Universität für Bodenkultur Wien

Institut für Naturstofftechnik

University of Natural Resources and Life Sciences, Vienna

Institute of Natural Materials Technology

Masterarbeit

Entwicklung eines FDM-3D-Druckfilaments auf Basis biobasierter Kunststoffe und Naturstoffen

Eingereicht von: Schönhammer, Sebastian, B.Sc.

Matrikelnummer: 1341978

Betreuer: Wimmer, Rupert, Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.nat.techn.

Mitbetreuer: Mundigler, Norbert, Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.nat.techn.

Juni 2016

Kurzzusammenfassung

Der 3D-Druck erfreut sich sowohl in der Industrie als auch im Hobbybereich steigender Beliebtheit. Deshalb und wegen unterschiedlicher Vorteile, welche dieses Verfahren gegenüber konventionellen Produktionsverfahren bietet, wurde der 3D-Druck von einem Marktforschungsinstitut zum Techniktrend 2016 benannt. Es wird prognostiziert, dass Produkte rund um dieses Verfahren in den nächsten Jahren immer größeren Absatz haben werden. Deshalb ist es notwendig, bereits auf dem Markt befindliche Materialien weiterzuentwickeln und neue Materialien auf den Markt zu bringen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein FDM-3D-Druck-Filament, produziert und auf seine Eigenschaften hin untersucht. Das Filament wurde aus thermoplastischen Kunststoffen und Naturstoffen hergestellt. Als Basispolymer wurde ein Blend aus 90 wt% PLA „Ingeo 4043D“ und 10 wt% PHA „Mirel 1005“ verwendet. Zu diesem Basispolymer wurde ausgehend von 10 wt% der Naturstoffgehalt in 5% Schritten bis 30 wt% erhöht. Als Naturstoffe wurden Holzmehl aus Thermoholz und die Rohcellulose „Arbocel C100“ verwendet. Mit den beiden Holzmehlvarianten wurde zunächst eine Größencharakterisierung durchgeführt. Mit den verschiedenen Filamentvarianten wurden Testobjekte gedruckt und auf ihre Druckeigenschaften hin untersucht. Außerdem wurden die mechanischen Eigenschaften von Biegestäben verglichen, welche mit Spritzguss und dem 3D-Drucker produziert wurden. Von den Bruchflächen wurden REM-Aufnahmen gemacht.

Ein steigender Holzmehlgehalt wirkt sich sowohl positiv, als auch negativ auf die Druckeigenschaften aus. Positiv wird das Warping, negativ wird die Druckgeschwindigkeit und die Viskosität des Compounds beeinflusst. Die mechanischen Eigenschaften sind grundsätzlich bei den gedruckten Biegestäben etwas schlechter als bei den spritzgegossenen. Die REM-Bilder lassen auf eine bessere Faser-Matrix-Haftung bei den spritzgegossenen Biegestäben als bei den 3D-gedruckten schließen.

Abstract

3D-printing is a technology which has different benefits compared to traditional production techniques. Hence, this technique will increase in popularity in the next few years. A market research institution named the technology of 3D-priniting the technique trend of the year 2016. So, the market will ask for more and especially new products in this sector. One important material for 3D-printing is the raw material which is needed for printing.

In scope of this work the 3D-printing technology of fused deposition modeling was used. Printing filaments, based on polymers produced from natural resources blended with two different types of wood flour, were produced and tested. The polymer was made from 90 wt% PLA “Ingeo 4043D“ and 10 wt% PHB “Mirel 1005“. The ratio of wood flour was increased from 10 wt% to 30 wt% in 5 percent steps. Wood flour “Arbocel C100“ and thermowood flour were used as raw material. A particle size characterization was made with both wood flour types. Test objects were printed with the different filament types to analyze the printing characteristics with an increasing wood flour ratio. Especially oozing and warping were tested. The melt volume flow rate (MVR) of the filament variants were measured. Moreover, the mechanical characteristics of printed and injection molded test bars of the different polymers were analyzed. SEM-pictures were made from the break area of the test bars to analyze the differences between 3D-prinitng and injection molding. In the end, TGA and DSC measurements of three different filament types were made to analyze the thermal properties.

In summary, a rising wood flour ratio is positive for warping but negative for printing speed and MVR. The mechanical properties with 3D-printing are not as good as the one injection molded. The fiber-polymer-adhesion of 3D-printed test bars seems to be worse than injection molded.

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Mischungsplan 10

Tabelle 2: Reduzierung der Schichtdicke mit zunehmender Bauhöhe 17

Tabelle 3: Ergebnisse der Siebanalyse des Thermoholzes 22

Tabelle 4: Übersicht der Ergebnisse der Partikelmessung mit „imagej" 23

Tabelle 5: Vergleich der Partikellängen des C100 laut dem Datenblatt und der Messungen mit HELOS und imagej 25

Tabelle 6: Wärmeeintrag und deren Temperaturbereich des Filaments WF 53

Tabelle 7: Wärmeeintrag und deren Temperaturbereiche des Filaments BP 53

Tabelle 8: Wärmeeintrag und Temperaturbereiche des Filaments TH30 53

Tabelle 9: Feuchtegehalt der Filamente 61

Tabelle 10: Übersicht über die Massenverluste in Prozent und in Milligramm für die jeweiligen Temperaturstufen und Filamentvarianten 68

Tabelle 11: Übersicht über die Ergebnisse der Drucktests nach dem Beurteilungsschema von Steyrer und der Messung der Schmelze-Volumen-Fließrate 69

Tabelle 12: Übersicht über die Ergebnisse der mechanischen Prüfungen 70

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Prinzip des FDM-Verfahrens (KALWEIT et al., 2012) 3

Abbildung 2: Versuchsablauf.....12

Abbildung 3: Aufbau zur Herstellung der Filamente 15

Abbildung 4: Twisted polygon vase 18

Abbildung 5: 3D-Modelle des Captive Balls (links) und des Bootes (rechts).....18

Abbildung 6: Relative Häufigkeitsverteilung der Partikel gemessen mit imagej (gepunktete Linie) und HELOS (durchgezogene Linie) 24

Abbildung 7: Schmelze-Volumenfließrate in cm³ pro 10 Minuten für die verschiedenen Varianten 26

Abbildung 8: Zur Darstellung der Druckgeschwindigkeit ausgewählter Bereich auf den Karten 27

Abbildung 9: Karten gedruckt mit dem käuflichen Filament Woodfill und einer Temperatur von 195°C 27

Abbildung 10: Karten gedruckt mit dem Filament des Basispolymers mit einer Drucktemperatur von 195°C 28

Abbildung 11: Karten gedruckt mit dem Filament aus dem Basispolymer mit einer Drucktemperatur von 210°C 29

Abbildung 12: Karten gedruckt mit C10 bei einer Temperatur von 195°C.....30

Abbildung 13: Karten gedruckt mit C20 bei einer Temperatur von 205°C.....31

Abbildung 14: Karten gedruckt mit C30 bei einer Temperatur von 210°C.....31

Abbildung 15: Karten gedruckt mit TH10 bei einer Temperatur von 195°C.....32

Abbildung 16: Karten gedruckt mit TH20 bei einer Temperatur von 210°C.....33

Abbildung 17: Karten gedruckt mit TH30 bei einer Temperatur von 210°C.....33

Abbildung 18: Vase mit abnehmender Schichtdicke gedruckt mit dem Filament Woodfill.....34

Abbildung 19: Captive Ball gedruckt mit Woodfill (links) und Basispolymer (rechts) 35

Abbildung 20: Captive Balls gedruckt mit den Filamentvarianten mit steigendem Holzmehlanteil 36

Abbildung 21: Schiffe gedruckt mit Woodfill (links) und Basispolymer (rechts) 37

Abbildung 22: Verbesserung des Warping mit zunehmendem Holzanteil 37

Abbildung 23: Biegemodul und deren Standardabweichung in MPa der Biegestäbe in Abhängigkeit des Herstellungsverfahrens und der Filamentvariante 39

Abbildung 24: Biegemodul in Abhängigkeit von Druckgeschwindigkeit und Filamentvariante 40

Abbildung 25: Biegefestigkeit und deren Standardabweichung in MPa der Biegestäbe in Abhängigkeit des Herstellungsverfahrens und der Filamentvariante 41

Abbildung 26: Biegefestigkeit in MPa in Abhängigkeit der Druckgeschwindigkeit in mm/s und der Filamentvariante 42

Abbildung 27: Dehnung bei Biegefestigkeit und deren Standardabweichung in Prozent der Biegestäbe in Abhängigkeit des Herstellungsverfahrens und der Filamentvariante 43

Abbildung 28: Dehnung bei Biegefestigkeit in Prozent in Abhängigkeit der Druckgeschwindigkeit in mm/s und der Filamentvariante 44

Abbildung 29: Schlagzähigkeit in kJ/m² und deren Standardabweichung der Biegestäbe in Abhängigkeit des Herstellungsverfahrens und der Filamentvariante 44

Abbildung 30: Schlagzähigkeit in kJ/m² in Abhängigkeit der Druckgeschwindigkeit in mm/s und der Filamentvariante 45

Abbildung 31: REM-Aufnahmen der Filamentvariante Basispolymer bei 100-facher Vergrößerung (links die Bruchfläche des Biegestabes aus dem 3D-Druck; rechts die Bruchfläche des Biegestabes aus dem Spritzguss) 46

Abbildung 32: REM-Aufnahmen der Bruchflächen der 3D gedruckten Biegestäbe des Filaments C10 (links) und C30 (rechts) bei 50-facher Vergrößerung.....47

Abbildung 33: REM-Aufnahmen der Bruchflächen der Filamente TH10 (links) und TH30 (rechts) aus dem 3D-Druck.....48

Abbildung 34: REM-Aufnahmen der Bruchflächen der Biegestäbe bei 100-facher Vergrößerung (oben die Bruchflächen der Biegestäbe aus dem Spritzguss der Varianten C30 und TH30; unten die Bruchflächen der Biegestäbe aus dem 3D-Druck der Varianten C30 und TH30) 49

Abbildung 35: Massenverlustkurve des Filaments Woodfill 51

Abbildung 36: Massenverlustkurve des Filaments Basispolymer.....51

Abbildung 37: Massenverlustkurve des Filaments TH30 51

Abbildung 38: Wärmefluss in mW/mg in Abhängigkeit der Temperatur in °C für die jeweiligen Filamentvarianten 52

Abbildung 39: Oberseite der Biegestäbe (oben: Biegestab der Variante TH10; unten Biegestab der Variante TH30) 58

Abbildung 40: Biegestäbe nach dem Biegeversuch (oben: Biegestab der Variante TH10; unten: Biegestab der Variante TH30).....59

Abbildung 41: Biegestäbe nach dem Schlagzähigkeitsversuch (oben links und unten Biegestäbe der Variante TH10; oben rechts ein Biegestab der Variante TH30).....59

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung 1
1.1 Vorteile des 3D-Drucks 1
1.2 Verfahren des 3D-Drucks 2
1.3 Anforderungen an Filamente für Fused Deposition Modeling (FDM) 3
1.4 Forschungsfragen 5
2. Material 7
2.1 Thermoplastische Kunststoffe 7
2.1.1 Polylactid 7
2.1.2 Polyhydroxyalkanoat 8
2.2 Naturstoffe 9
2.2.1 Thermoholzmehl 9
2.2.2 Arbocel C 100 10
2.3 Mischungsplan 10
2.4 Drucker und Software 11
3. Methodik 12
3.1 Größenfragmentierung der Partikel 13
3.1.1 Siebanalyse 13
3.1.2 Ultrazentrifugalmühle 13
3.2 Größencharakterisierung der Partikel 13
3.3 Herstellung der Druckfilamente 14
3.4 Bestimmung des MVR 16
3.5 Test der Druckbarkeit 16
3.5.1 Geschwindigkeit 16
3.5.2 Schichtdicke 17
3.5.3 Oozing und Warping 18

3.5.4 Druck der Normprüfkörper 19
3.6 Prüfung der mechanischen Eigenschaften 19
3.6.1 Schlagzähigkeitsprüfung 19
3.6.2 Biegeprüfung 20
3.7 REM-Aufnahmen der Bruchflächen 20
3.8 Thermoanalyse 20
4. Ergebnisse 22
4.1 Größenfragmentierung 22
4.2 Größencharakterisierung 23
4.3 Schmelze-Volumenfließrate (MVR) 25
4.4 Druckeigenschaften der Filamente 26
4.4.1 Geschwindigkeit 26
4.4.2 Schichtdicke 34
4.4.3 Oozing und Warping 35
4.5 Mechanische Eigenschaften 38
4.5.1 Biege-Elastizitätsmodul 38
4.5.2 Biegefestigkeit 40
4.5.3 Dehnung bei Biegefestigkeit 42
4.5.4 Schlagzähigkeit 44
4.6 REM-Aufnahmen 46
4.7 Thermische Eigenschaften 50
4.7.1 Thermogravimetrische Analyse 50
4.7.2 Differential Scanning Calorimetry (DSC) 52
5. Diskussion 54
5.1 Größenfragmentierung und -charakterisierung 54
5.2 Filamentherstellung 55

5.3 Bestimmung des MVR 56
5.4 Test der Druckeigenschaften 56
5.5 Mechanische Eigenschaften 57
5.6 REM-Bilder 60
5.7 Thermische Eigenschaften 61
6. Schlussfolgerung 63
Literaturverzeichnis 65
Anhang 68
Eidesstattliche Erklärung 71
Danksagung 72

1. Einleitung

1.1 Vorteile des 3D-Drucks

Der 3D-Druck erfreut sich in den letzten Jahren steigender Beliebtheit und wurde vom Marktforschungsunternehmen Gartner zum Techniktrend 2016 erklärt (KRÄMER, 2015). Dieses Unternehmen begründet ihre Einschätzung damit, dass das Angebot an einsetzbaren Filamenten immer breiter und die Adaption einfacher wird, sowie weitere Einsatzbereiche erschlossen werden können (KRÄMER, 2015). Auch die wirtschaftliche Bedeutung von 3D-Druck steigt rasant. Dies belegen Zahlen des amerikanischen Marktforschungsinstituts „Canalys“: Nach deren Schätzung steigt das Marktvolumen für den Verkauf von Druckern und Dienstleistungen auf 16,2 Milliarden US Dollar bis 2018. Dies entspricht ausgehend von 2013 einem jährlichen Marktwachstum um 46 Prozent (CANALYS, 2014).

Der 3D-Druck fällt unter das Urformungsverfahren und stellt ein generatives Verfahren dar: *„Generative Verfahren wurden entwickelt, um in den frühen Phasen der Produktentwicklung eine schnelle Erstellung von Modellen, Prototypen und Vorserien für Designreviews, Funktions- sowie Ergonomietests zu ermöglichen“* (KALWEIT et al., 2012). Oft werden für generative Verfahren auch die Begriffe „Rapid Prototyping“ oder „Rapid Manufacturing“ verwendet. Nach TEKINALP et al. (2014) fallen darunter Verfahren, bei denen das Objekt Schicht für Schicht auf Basis eines computerbasierten Models (CAD-Model) aufgebaut wird. Somit können komplizierte Geometrien innerhalb relativ kurzer Zeit erstellt werden. Laut KALWEIT et al. (2012) werden diese Modelle oft zur Präsentation von Entwicklungsergebnissen genutzt, aber es können auch Konstruktionsfehler oder andere Fehler frühzeitig erkannt werden. Ein weiterer Vorteil besteht nach KALWEIT et al. (2012) darin, dass keine Formen benötigt werden und es dadurch eine mit keiner anderen Technik vergleichbare Flexibilität in der Formgebung gibt. Dadurch können sich Produktentwicklungszyklen erheblich reduzieren und Unternehmen bleiben konkurrenzfähig (SOOD et al., 2010). CANALYS (2014) sieht drei große Vorteile des 3D-Drucks. Zum einen können die Objekte vor Ort gedruckt werden und müssen nicht um den gesamten Globus geschickt werden. Ein zweiter Grund ist, dass Objekte je nach Auftrag personalisiert werden können. Außerdem ist das Verfahren

ressourcensparend, da weniger Material zum Einsatz kommt und oft weniger Energie zur Produktion im Vergleich zu herkömmlichen Verfahren benötigt wird. Laut SOOD et al. (2010) besteht allerdings noch Bedarf in der Entwicklung neuer Materialien, die sich für die Verwendung für generative Verfahren eignen, da daran die Marktdurchdringung der Verfahren in der Praxis trotz der vielen Vorteile bisher gescheitert ist.

1.2 Verfahren des 3D-Drucks

Es kann beim Rapid Prototyping zwischen den Verfahrensprinzipien Stereolithographie, Lasersintern, laminate Verfahren (Laminated Object Modeling, LOM) und dem Fused Deposition Modeling (FDM) unterschieden werden. Bei der Stereolithographie werden flüssige, lichtempfindliche Kunstharze mit einem Laserstrahl ausgehärtet. Beim Lasersintern handelt es sich um ein ähnliches Verfahren, bei dem aber nicht flüssige, sondern pulverförmige Materialien mit Hilfe eines Laserstrahls ausgehärtet werden. Vorteil bei letzterem Verfahren ist, dass der Bauteil immer von pulverförmigen Material umgeben ist und somit keine Stützstrukturen für komplizierte Geometrien notwendig sind. Laminate Verfahren zeichnen sich dadurch aus, dass Folien zusammengeklebt werden, die dann mit einem Laser oder einem anderen Schneidwerkzeug zugeschnitten werden (KALWEIT et al., 2012).

KALWEIT et al. (2012) schreiben für FDM: *„schmelzbare Werkstoffe (z. B. Wachs, Kunststoff) werden zunächst auf eine Temperatur knapp über dem Schmelzpunkt aufgeschmolzen und dann über eine durch einen Plottermechanismus geführte Düse linienartig (…) auf eine Bauteilplattform aufgebracht (…). Nach Abkühlung erstarrt der Werkstoff dort unmittelbar. Das Bauteil entsteht sukzessive durch Verschmelzung der jeweiligen Schichten. Die Schichtdicke wird durch die Glättung mit der Düse bestimmt“*. In Abbildung 1 ist das Prinzip des FDM-Verfahrens dargestellt. Der meist thermoplastische Kunststoff wird als Filament zugeführt. Als Filament bezeichnet man einen 1,75 bzw. 2,85 Millimeter dicken Kunststoffdraht, je nach Ausführung und verwendetem Drucker, der in der Extrusionseinheit (Auftragsdüse) knapp über den Schmelzpunkt erhitzt, zähflüssig und dadurch Schicht für Schicht aufgetragen wird. In X- und Y-Richtung wird die Auftragsdüse in die zuvor vom Computerprogramm (Slicer) berechneten Positionen bewegt. Um

einen dreidimensionalen Aufbau zu ermöglichen, bewegt sich die Bauplattform in Z-Richtung.

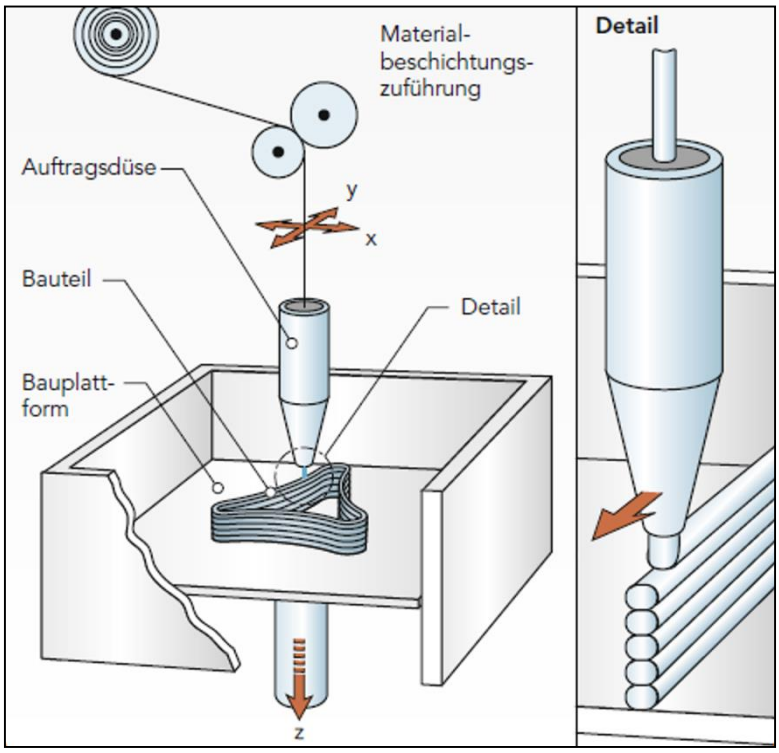

Abbildung 1: Prinzip des FDM-Verfahrens (KALWEIT et al., 2012)

Im Rahmen dieser Arbeit wird das Verfahren des Fused Deposition Modeling (FDM) verwendet.

1.3 Anforderungen an Filamente für Fused Deposition Modeling (FDM)

FDM-3D-Drucker erfreuen sich vor allem im Heimanwender- und Hobbybereich wachsender Beliebtheit. FDM ist ein Verfahren, mit welchem Kunststoffteile mit geringen Kosten, minimaler Abfallproduktion sowie einfachen Materialwechseln hergestellt werden kann (NING et al., 2015). Seit einigen Jahren ist deshalb eine steigende Nachfrage nach Filamenten zu beobachten und mehrere Unternehmen haben darauf mit entsprechenden Produkten reagiert. Die verwendeten Materialien für den 3D-Druck müssen bestimmten Anforderungen gerecht werden. Laut ZHONG et al. (2001) sollen die Materialien für FDM bestimmten thermo-physikalischen, mechanischen und klebenden Eigenschaften entsprechen. Auf der einen Seite soll der Schmelzpunkt nicht zu niedrig liegen, damit die Erweichungstemperatur hoch ist und somit das aufgeschmolzene Material durch das nachkommende Filament durch die Druckerdüse gedrückt werden kann. Auf der anderen Seite soll er nicht

zu hoch sein, um hohe Verarbeitungstemperaturen zu vermeiden (ZHONG et al., 2001). Da das in der Extrusionseinheit aufgeschmolzene Material mit Hilfe des nachkommenden festen Filaments durch die Druckerdüse gedrückt wird, ist es laut ZHONG et al. (2001) erforderlich, dass das Filament Druckspannung aufnehmen kann, Dehnfestigkeit aufweist und flexibel ist. Außerdem soll der Werkstoff nach der Abkühlung dimensionsstabil und möglichst schwindungsarm sein, damit eine möglichst gute Oberflächenbeschaffenheit des Bauteils erreicht wird.

Es sind vor allem zwei Kriterien bekannt, welche die Oberflächeneigenschaften des späteren Bauteils beeinflussen. Ein Kriterium ist das sogenannte Oozing. Dies *„bezeichnet das unkontrollierte Austreten von Material aus der Druckerdüse, wodurch es zu unerwünschten Fäden innerhalb komplexer Bauteile kommt“* (STEYRER, 2015b). Das Oozing ist nach eigenen Beobachtungen sowohl abhängig vom verwendeten Filament, als auch von den spezifischen Druckeinstellungen, wie Drucktemperatur und Schichtdicke. Das zweite Kriterium ist Warping. Steyrer (2015b) meint dazu: *„von Warping wird gesprochen, wenn während des Druckvorganges ein Verzug des Bauteils auftritt. Dies führt zu unschönen Oberflächen und im schlimmsten Fall zu einer Kollision mit der Druckerdüse, wodurch der Bauteil zerstört wird“*. Nach SOOD et al. (2010) ist Warping vor allem auf die unterschiedliche Abkühlung des Druckmaterials innerhalb einer Schicht und zwischen mehreren Schichten zurückzuführen. Laut DRUMMER et al. (2012) hat des Weiteren die Abnahme des Volumens des Kunststoffes beim Abkühlen einen Einfluss auf das Warping. So ist die Dimensionsstabilität eines Bauteils dann nicht gegeben, wenn das Material beim Abkühlen stark schwindet. *„Unter Schwindung versteht man die Verkleinerung des Volumens durch beispielsweise höhere Packungsdichte der Makromoleküle infolge Kristallisation oder Vernetzung“* (DOMININGHAUS et al., 2012). Deshalb werden nach DRUMMER et al. (2012) hauptsächlich amorphe Materialien für den FDM-3D-Druck verwendet. Das Phänomen Warping wird vor allem in den unteren Schichten eines Bauteils beobachtet. Möglichkeiten zur Bekämpfung dieses Problems sind laut SOOD et al. (2010) die Erhöhung der Temperatur der Druckerkammer und die Geringhaltung der Länge der Füllstofffasern.

Um die erforderlichen Eigenschaften zu erreichen, können Mischungen aus verschiedenen Kunststoffen, sogenannte Blends, hergestellt werden. Außerdem können diese Blends mit verschiedenen Füllstoffen, wie zum Beispiel Glasfaser, Karbonfaser oder Holz, verstärkt werden, um die gewünschten thermischen, rheologischen und mechanischen Eigenschaften zu erreichen. So kann nach GEORGIOPOULOS & KONTOU (2015) die thermische und mechanische Widerstandsfähigkeit von Kunststoffen durch die Zugabe von Füllstoffen im Nano- oder Mikrogrößenbereich verbessert werden. So führte zum Beispiel nach GEORGIOPOULOS & KONTOU (2015) die Zugabe von 20 wt% Holzmehl zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften. IBRAHIM et al. (2014) hat herausgefunden, dass die Zugfestigkeit von sog. Wood Plastic Composites (WPC) mit abnehmenden Holzmehlanteil zunimmt. Die Biegefestigkeit von WPC nimmt dann zu, wenn Holzfasern dazugemischt werden. Außerdem wurde der Grad der Kristallinität des Kunststoffs erhöht, da das Holzmehl als Nukleierungsmittel agiert (GEORGIOPOULOS et al., 2013). Die Kristallinität wird nach DRUMMER et al. (2012) auch von der Drucktemperatur beeinflusst. Bauteile, die mit höherer Temperatur gedruckt wurden, haben eine höherer Kristallinität als Bauteile bei niedrigerer Drucktemperatur. Dies wird mit der länger geführten Rekristallisation begründet, indem bereits abgekühlte Schichten erneut durch das Ablegen eines benachbarten Stranges erwärmt werden.

Die Verwendung von organischen Füllstoffen wie Holz hat im Gegensatz zu anorganischen Füllstoffen mehrere Vorteile. So sind holzbasierte Materialien nachhaltig, in der Regel leichter und verursachen weniger Abrieb an den Werkzeugen (FOREST PRODUCTS LABORATORY, 2010). Für die Herstellung von Filamenten für den 3D-Druck werden Reststoffe aus der Holzindustrie verwendet.

1.4 Forschungsfragen

Ziel dieser Arbeit ist die Herstellung eines 3D-Druckfilaments, welches auf biobasierten Kunststoffen und Holzmehl basiert. Folgende Forschungsfragen werden gestellt:

1. Welcher Holzanteil im Druckfilament gewährleistet noch gute Druckeigenschaften?

2. Können Schichtdicken kleiner als 0,2 Millimeter gedruckt werden?
3. Welche mechanischen Eigenschaften können mit hoch-holzgefüllten Druckfilamenten erreicht werden?
4. Welche Eigenschaften ergeben sich bei einem Vergleich zwischen gedruckten und gespritzten Prüfkörpern?
5. Können Eigenschaftsunterschiede durch eine mikroskopische Analyse von Bruchflächen besser erklärt werden?
6. Welche Unterschiede ergeben sich in den thermischen Eigenschaften?

2. Material

Im Folgenden werden die Eigenschaften, die Herstellung und sonstige Merkmale der verwendeten Materialien Polylactid (PLA), Polyhydroxyalkanoat (PHA) sowie der beiden Naturstoffe Thermoholzmehl und Rohcellulose beschrieben.

2.1 Thermoplastische Kunststoffe

Wie in der Einleitung bereits erwähnt, werden für das FDM-3D-Druckverfahren thermoplastische Kunststoffe benötigt: „*Thermoplaste sind Makromoleküle mit einer fadenförmig verschlungenen, aber unvernetzten Polymerstruktur. Sie sind bei Raumtemperatur hart und meist spröde, lassen sich aber nach Erwärmung plastisch verformen*“ (KALWEIT et al., 2012). In dieser Arbeit wurden biobasierte Thermoplaste eingesetzt. Laut IWATA (2015) sind biobasierte Kunststoffe Materialien, die aus erneuerbaren Kohlenstoffressourcen hergestellt werden. Dies sind *„extrahierte Bestandteile aus Pflanzen oder Holzbiomasse, wie Stärke, Cellulose, Hemicellulose, Lignin oder Pflanzenöl, die durch Photosynthese aus atmosphärischem Kohlendioxid hervorgehen“* (IWATA, 2015). Die Kunststoffe können entweder *„direkt durch biologische Polymerisationsprozesse in pflanzlichen oder tierischen Zellen hergestellt [werden] oder über chemische Polymerisationsprozesse aus Monomeren [produziert werden], die entweder über biologische oder chemische Prozesse aus biobasierten Rohstoffen hergestellt werden. Der letztere Weg wird insbesondere in Zukunft größere Bedeutung bekommen“* (DOMININGHAUS et al., 2012). Im Rahmen der Arbeit wurden die Kunststoffe Polylactid (PLA) und Polyhydroxyalkanoat (PHA) verwendet. Nach QIANG et al. (2012) können Polyhydroxyalkanoate bevorzugte Mischungspartner für Polylactide sein. Es wurde herausgefunden, dass PHA die Schlagzähigkeit erhöht und beiden Kunststoffe im amorphen Zustand nicht mischbar sind. LOUREIRO et al. (2015) berichten, dass mit steigendem Anteil an Polyhydroxyalkanoat der Biegemodul reduziert wird, während der Zugmodul ansteigt.

2.1.1 Polylactid

Polylactid, abgekürzt PLA, bzw. Polymilchsäure, ist ein thermoplastischer, biobasierter und abbaubarer Kunststoff. Laut GURUNATHAN et al. (2015) kann das Monomer Milchsäure mit mikrobieller Fermentation aus kohlenhydratreichen

landwirtschaftlichen Nebenprodukten, also hauptsächlich aus zucker- und stärkehaltigen Produkten, gewonnen werden. Die Polymerisation erfolgt durch Ringöffnungsreaktionen des Monomers. PLA hat eine Glasübergangstemperatur zwischen 50 und 65°C und eine Schmelztemperatur zwischen 173 und 178°C (GURUNATHAN et al., 2015). Auf Grund der Sprödigkeit und geringen Belastbarkeit (GURUNATHAN et al., 2015) eignet sich PLA nur bedingt als alleiniger Rohstoff für die Herstellung eines Filaments für den 3D-Druck.

In dieser Arbeit wurde das PLA „Ingeo 4043D“ der Firma Natureworks verwendet. Hierbei handelt es sich um einen sogenannten Extrusionstypen, der sich durch eine relativ hohe Viskosität oberhalb der Schmelztemperatur auszeichnet. Der Schmelzpunkt liegt laut dem technischen Datenblatt (NATURE WORKS, 2015) zwischen 145 und 160°C. Außerdem hat STEYRER (2015b) für diesen PLA-Typen gute Druckeigenschaften festgestellt.

2.1.2 Polyhydroxyalkanoat

Polyhydroxyalkanoate, abgekürzt PHA, sind lineare Polyester, die in der Natur durch bakterielle Gärung von Kohlehydraten oder Lipiden hergestellt werden (DOMININGHAUS et al., 2012). Nach DOMININGHAUS et al. (2012) handelt es sich hierbei um Fettsäuren, die in Bakterien als Energiespeicherstoff hergestellt werden. Am Ende eines Gärungsprozesses besteht 80 % der Masse eines Bakterienkörpers aus dem Polyester. Um das reine PHA zu erhalten, muss es aus den Bakterien extrahiert und gereinigt werden. Eine Alternative zur Gewinnung aus Bakterien stellt die Nutzung von genetisch modifizierten Pflanzen dar. Hierbei werden Gene von Pflanzen so modifiziert, dass PHA in den Pflanzen synthetisiert werden kann (DOMININGHAUS et al., 2012).

Für die Versuche wird das Polyhydroxyalkanoat „Mirel 1005“ der Firma Metabolix verwendet. Laut dem technischen Datenblatt (METABOLIX, 2012) handelt es sich um einen Spritzgusstyp mit guten mechanischen Eigenschaften. Der Kunststoff weist eine Biegefestigkeit von 40 MPa und einen E-Modul von 2.000 MPa auf. Die Schmelztemperatur liegt zwischen 160 und 165°C.

2.2 Naturstoffe

Die Beimischung von Verstärkungsmaterialien zu Kunststoffen hat verschiedene Einflüsse auf die Eigenschaften der Komposite. So steigt laut KALWEIT et al. (2012) mit zunehmendem Fasergehalt die Steifigkeit, Festigkeit, Kerbempfindlichkeit und Wärmeformbeständigkeit. Gleichzeitig sinkt allerdings sinkt die Kriechneigung, Zähigkeit, Wärmeausdehnung und Schwindungsneigung mit zunehmendem Fasergehalt. Zudem hat die Verwendung von holzbasierten Materialien gegenüber anorganischen Materialien den Vorteil, dass sie leichter, erneuerbar und abbaubar sind (FOREST PRODUCTS LABORATORY, 2010).

2.2.1 Thermoholzmehl

Für die Versuche werden Thermoholzabfälle einer skandinavischen Firma verwendet. Als Thermoholz, oder auch ThermoWood, versteht man thermisch behandeltes Holz. Der Begriff „ThermoWood“ wurde von der „Finnish ThermoWood Association“ geschützt. Dieser Verband übernimmt auch die Zertifizierung und die Qualitätskontrolle, denn nur die in einem Verzeichnis eingetragenen Firmen dürfen den Begriff „ThermoWood“ für ihr behandeltes Holz verwenden. Das Holz wird unter Schutz von Wasserdampf auf eine Temperatur von über 180°C, je nachdem, welche Holzart behandelt wird und welche Qualität erreicht werden soll, erhitzt. Der Wasserdampf schützt dabei das Holz und trägt gleichzeitig zur chemischen Veränderung bei. *„Im Vergleich zum unbehandelten Holz ist die Farbe des Holzes dunkler, es verhält sich stabiler in Bezug auf die Veränderungen des Niveaus der Feuchtigkeit, und die Wärmeisolationseigenschaften sind wesentlich verbessert. Dank den hohen Temperaturen, wird auch die Widerstandsfähigkeit gegen Fäulnis verbessert. Andererseits sinkt bei der Behandlung die Biegefestigkeit des Holzes“* (FINNISCHER VERBAND FÜR WÄRMEBEHANDELTES HOLZ, 2004). Großer Vorteil für die weitere Bearbeitung des Holzes ist, dass es nach der Behandlung frei von Harz ist. Die chemische Veränderung beruht vor allem auf der thermischen Zerstörung der Hemicellulose. Hierbei handelt es sich um einen umweltfreundlichen Prozess, da keine Chemikalien eingesetzt werden. Für den Versuch wurden Abfälle aus der Weiterverarbeitung des Thermoholzes verwendet, wie zum Beispiel Sägemehl. Dieses Ausgangsmaterial wurde in Mühlen weiter zerkleinert.

2.2.2 Arbocel C 100

Als zweiter Füllstoff wird das „Arbocel C 100“ (J. Rettenmaier und Söhne) verwendet, eine Rohcellulose. Mit diesem Füllstoff wird im Vergleich zum Füllstoff Thermoholz eine hellbraune Farbe des Filaments und des späteren Bauteils erreicht. Damit ist die Farbgebung ähnlich zu normalem Holz. Die durchschnittliche Partikelgröße liegt laut RETTENMAIER (2013) zwischen 70 und 150 µm. Nach dem Datenblatt liegt der Anteil an Partikeln größer als 250 µm bei maximal 0,5 %. Bei Partikeln größer als 100 µm beträgt der Anteil maximal 45 % und bei Partikeln größer als 32 µm lag der Anteil bei 95 %. Diese Werte wurden durch eine Siebanalyse in Anlehnung an DIN EN ISO 4610/Luftstrahlsieb ermittelt und sind so im Datenblatt (RETTENMAIER, 2013) vermerkt.

2.3 Mischungsplan

Aus den oben genannten Materialien wurden die Filamente nach dem in Tabelle 1 dargestellten Mischungsplan hergestellt. Das Basispolymer (abgekürzt BP) ohne Beimischung eines Füllstoffes besteht aus 90 wt% PLA 4043D und 10 wt% PHB Mirel 1005. Zu diesem Basispolymer wurden die beiden Holzmehltypen gemischt. Die Abkürzung TH steht in Folge für Thermoholz, C für das Arbocel C100. Die Zahlen 10 bis 30 hinter den Abkürzungen stehen für den steigenden Holzmehlanteil an den Mischungen von 10 bis 30 wt%. Es wurde pro Variante eine Mischung mit einer Masse von einem Kilogramm gemacht.

Tabelle 1: Mischungsplan

Abkürzungen		Anteil in %			Anteil in Gramm TM		
Thermo holz	C100	Holz	PLA	PHB	Holz	PLA	PHB
TH10	C10	10,0	81,0	9,0	100	810	90
TH15	C15	15,0	76,5	8,5	150	765	85
TH20	C20	20,0	72,0	8,0	200	720	80
TH25	C25	25,0	67,5	7,5	250	675	75
TH30	C30	30,0	63,0	7,0	300	630	70

2.4 Drucker und Software

Als 3D-Drucker dient der „X400“ der Firma „German RepRap“. Dieser ist mit einem beheizbarem, 300x300 mm großem Druckbett ausgestattet, welches mit einem PET-Band beschichtet ist. Zur Bedienung des Druckers wird die Version „V1.0.6“ des „Repetier-Host“ benutzt. Zur Bereitstellung des G-Codes dient zum einen der in den „Repetier-Host“ eingebettete „Slic3r“, Version 1.1.7. Für die Generierung des G-Codes für die Vase mit den verschiedenen Schichtdicken (Kapitel 3.5.2) wird zum anderen der „Slic3r“ extern benutzt und der G-Code später in den „Repetier-Host“ geladen. Hierfür wird die Version 1.2.9 des „Slic3rs“ verwendet.

3. Methodik

In den folgenden Kapiteln wird die Vorgehensweise während der einzelnen Versuchsschritte beschrieben. Abbildung 2 zeigt eine Übersicht über den Versuchsablauf.

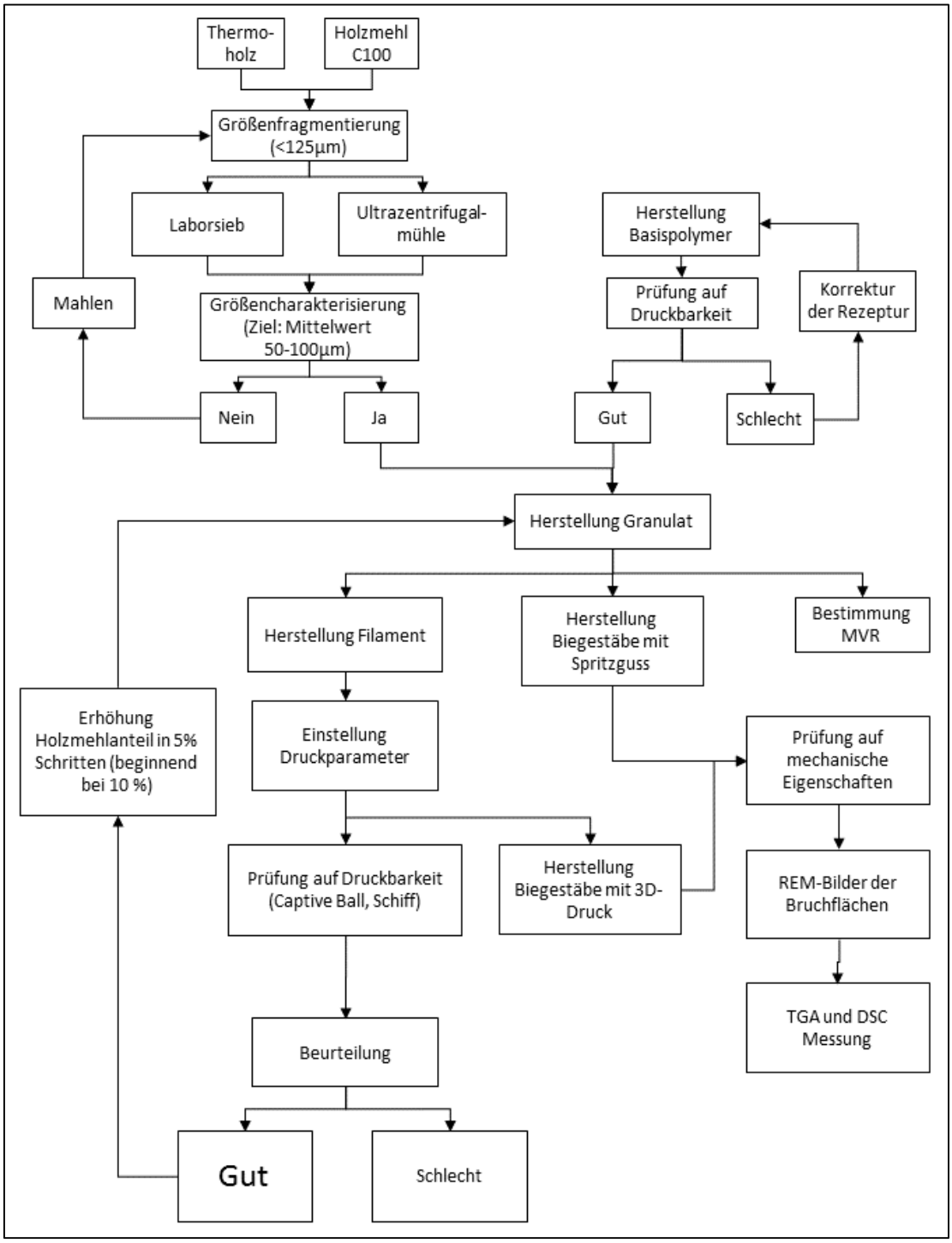

Abbildung 2: Versuchsablauf

3.1 Größenfragmentierung der Partikel

Zur Größenfragmentierung wurden zwei verschiedene Verfahren getestet. Zum einen soll herausgefunden werden, mit welchem Verfahren man den höheren Durchsatz erreichen kann und zum anderen, welches Verfahren kleinere Partikel liefert. Hierzu wurde eine Größencharakterisierung (Kapitel 3.2) der Partikel durchgeführt.

3.1.1 Siebanalyse

Die Siebanalyse wurde mit dem Laborsieb „Retsch VE1000“ durchgeführt. Die Siebzeit wurde auf 30 Minuten und die Amplitude auf zwei Millimeter eingestellt. Der Siebturm wurde mit Sieben mit einer Maschenweite von 750, 450, 250 und 125 µm aufgebaut. Die großen Siebgrößen (750 und 450 µm) wurden verwendet, damit das Material etwas langsamer auf die Siebe mit den kleineren Maschenweiten kommt und die Belastung auf diesen Sieben nicht so groß ist. Außerdem wurde mit dem Thermoholzmehl getestet, wie viel Ausbeute man mit einem 100 µm Sieb erreicht und wie es sich auswirkt, wenn man die Zeit auf 20 Minuten reduziert.

3.1.2 Ultrazentrifugalmühle

Als Alternative wurde der Durchsatz und die spätere Partikelgrößenverteilung von einer Ultrazentrifugalmühle getestet. Dazu wurde die Ultrazentrifugalmühle „Retsch ZM1000“ verwendet. Die Mühle wurde mit 10.000 Umdrehungen pro Minute betrieben. Ein Zeitwert wurde nicht eingestellt. Ein 125 µm Mühleneinsatz wurde verwendet. Im Gegensatz zum Sieb kann die Mühle kontinuierlich betrieben werden, wodurch ein höherer Durchsatz pro Zeiteinheit erwartet werden kann. Die Ultrazentrifugalmühle wurde nur zur Größenfragmentierung des Thermoholzes verwendet, da hier noch keine ausreichend geringen Partikelgrößen vorhanden waren. Für das Arbocel C100 gibt es ein Datenblatt mit definierten Partikelgrößen. Aus diesem ging hervor, dass keine weitere Zerkleinerung des Materials nötig ist.

3.2 Größencharakterisierung der Partikel

Die Partikelgrößen von Stichproben aus dem Material, welches aus der Siebanalyse und der Ultrazentrifugalmühle erhalten wurde, wurde mit Hilfe von lichtmikroskopischen Aufnahmen und dem Bildverarbeitungsprogramm „imagej“

ermittelt. Mit dem Lichtmikroskop „Olympus CKX41“ und einer auf dem Mikroskop installierten Zellkamera der Firma „MMI“ wurden die Aufnahmen gemacht. Es wurde die zum Mikroskop und Kamera gehörige Software „mmiSmartCut“ Version 3.47 verwendet. Die Bilder wurden mit 40-facher Vergrößerung aufgenommen.

Die Länge der Partikel wurde mit dem sogenannten „ROI-Manager“ mit „imagej“ gemessen. Die Auswahl der Partikel erfolgte dabei nicht automatisch, sondern per Hand, da es schwierig ist, Aufnahmen zu erhalten, bei denen sich keine Partikel überlagern, was für eine automatische Partikellängenmessung sehr wichtig ist. Auch wenn es etwas zeitaufwändiger ist, wurde es als einfacher erachtet, die Messungen nicht automatisiert durchzuführen. Wichtig zu beachten ist, dass es sich hierbei nur um eine stichprobenartige Messung handelt. Anhand der Messungen kann die ungefähre Partikelgrößenverteilung dargestellt werden, was das Ziel in dieser Arbeit ist.

Um die Genauigkeit der eigenen Messungen zu verifizieren, wurden Stichproben der Partikel an die Firma „SympaTec“ gesendet, welche eine Partikelgrößenmessung mit dem Laserbeugungssensor „HELOS“ durchgeführt hat. Das Holzmehl wurde dem Sensor mit einer Trockendispergierung zugeführt. Zur Auswertung der Ergebnisse wurde die Software „Windox5“ verwendet.

3.3 Herstellung der Druckfilamente

Sehr wichtig bei der Herstellung der Filamente ist, dass alle verwendeten Materialien absolut trocken sind, da das Wasser sonst während der Extrusion verdampft und zu Blasen im Filament führt. Dadurch wäre es nicht möglich einen kontinuierlichen Strang zu bilden. Deshalb wurden die Kunststoffe über Nacht bei 70°C und die Naturstoffe bei 130°C in den Trockenschrank gegeben.

Das Druckfilament wurde in einem zweistufigen Verfahren hergestellt, um eine gleichmäßige Durchmischung und Verteilung der Holzpartikel im Filament zu erreichen. Die Filamente wurden an zwei verschiedenen Terminen hergestellt. Beim ersten Termin wurden die Varianten TH10, TH15 und TH20 hergestellt, wobei das PLA-Granulat so verwendet wurde, wie es angeliefert wurde. Bei allen anderen Varianten, die zum zweiten Termin gemacht wurden, wurde das PLA Grundmaterial vor der Compoundierung mit der Schneidmühle Typ „SM1“ der Firma „Retsch“ mit

einem zwei Millimeter Sieb gemahlen. Dadurch sollte schon vor der Compoundierung eine gute Verteilung der Holzpartikel in der Mischung erreicht werden. Ein weiteres Ziel dieser Maßnahme war, dass die Holzpartikel besser an der kantigen Oberfläche des gemahlenen Materials haftet. Außerdem sollte dadurch die Dosierung des Rohmaterials in den Extruder durch die kleineren mit Holzmehl überzogenen Partikel gleichmäßiger sein. Die Dosierung in den Extruder erfolgte volumetrisch mit einer Dosierung des Typs „K2-MV-S60/DR“ der Firma „K-Tron Soder“. Zuerst wurden alle Mischungskomponenten compoundiert und anschließend mit dem Granulator des Typs „Primo 100“ der Firma „Rieter“ granuliert. Erst in einem zweiten Extrusionsschritt erfolgte die Herstellung des Filaments. Die Extrusion wurde mit dem gegenläufigen, parallelen Doppelschneckenextruder „Collin ZK 25“ durchgeführt. Es wurde das Strangdüsenwerkzeug mit zwei Löchern, die jeweils einen Durchmesser von drei Millimeter haben, verwendet. Bei allen Varianten wurde versucht mit den gleichen Einstellungen zu fahren, manchmal waren allerdings Anpassungen notwendig. Die jeweiligen Einstellungen wurden in Protokollen festgehalten.

Abbildung 3: Aufbau zur Herstellung der Filamente

In Abbildung 3 ist der Versuchsaufbau zur Herstellung der Filamente gezeigt. Im Hintergrund ist der Extruder zu sehen, dann zwei Förderbänder. Auf den Förderbändern konnte das Filament abkühlen. Im ersten Extrusionsdurchgang

wurden die Stränge nach den zwei Förderbändern granuliert. Bei der Herstellung der Filamente wurden die Stränge in Schleifen am Boden abgelegt. Die Geschwindigkeit der Förderbänder wurde im zweiten Extrusionsdurchgang so eingestellt, dass die Stränge möglichst einen Durchmesser von 2,85 mm hatten. Eine Toleranz von 0,1 mm wurde akzeptiert, so lange ein Strang einen nahezu konstanten Durchmesser hatte. Der Durchmesser wurde mit einer Bügelmessschraube, welche eine Toleranz von 0,001 mm hatte, gemessen. Es konnten Filamente mit nahezu konstantem Durchmesser hergestellt werden.

3.4 Bestimmung des MVR

Um die Viskosität der Filamente mit den verschiedenen Füllstoffanteilen vergleichen zu können, wurde die Schmelze-Volumenfließrate der verschiedenen Mischungen nach der Norm DIN EN ISO 1133F durchgeführt. Durch die Schmelze-Volumenfließrate kann auch auf die später mögliche Druckgeschwindigkeit der Filamente geschlossen werden. Je höher die Schmelze-Volumenfließrate ist, desto höher ist die mögliche Druckgeschwindigkeit. Die Messung wurde mit dem Gerät „Instron Ceast MF20“ gemacht. Die Prüfung wurde bei einer Temperatur von 190°C, mit einem Prüfgewicht von 10 kg und einer Vorheizzeit von 240 Sekunden durchgeführt. Vor der Prüfung wurden etwa 7 g der Probe im Feuchtebestimmungsgerät „Mettler Toledo HS 153 Moisture Analyzer“ getrocknet. Pro Mischungsvariante wurden zwei Messungen gemacht, wobei pro Messung 40 Werte erfasst und daraus der Mittelwert und die Standardabweichung gebildet wurden. Aus den beiden Messungen pro Variante wurde wiederum der Mittelwert gebildet und die mittlere Standardabweichung berechnet.

3.5 Test der Druckbarkeit

Um die Druckbarkeit der Filamente zu testen, wurden verschiedene 3D-Modelle ausgewählt, anhand derer die Filamente verglichen werden.

3.5.1 Geschwindigkeit

Um herauszufinden bis zu welcher Geschwindigkeit mit den Filamenten gute Druckergebnisse zu erreichen sind, wurden Karten ausgedruckt, die aus zwei Layern bestehen. Die erste Schicht wurde mit einer Geschwindigkeit von 10 mm/s und einer Schichtdicke von 0,35 mm gedruckt. Für die zweite Schicht wurde die

Geschwindigkeit in 10-er Schritten von 20 mm/s ausgehend bis zur maximal möglichen Druckgeschwindigkeit erhöht. Die Schichtdicke in der zweiten Schicht betrug 0,3 mm. Als weitere Einstellungen wurden 2 Perimeter und ein rectilineares Füllmuster gewählt. Die Karten haben Abmessungen von 6,5 cm mal 4,1 cm. Durch die Größe der Karte ist auch sichergestellt, dass die Druckerdüse die Geschwindigkeit erreicht und nicht durch das Autocooling beschränkt wird.

3.5.2 Schichtdicke

Ein Ziel der Arbeit ist es, ein Filament herzustellen, mit dem möglichst Schichtdicken kleiner 0,2 mm gedruckt werden können. Um diese Eigenschaft zu testen, wurde mit Hilfe des Slicers ein G-Code erstellt, bei dem die Schichtdicke alle 5 mm Bauhöhe um 0,05 mm abnimmt. Die Schichtdicke zur jeweiligen Bauhöhe des Objekts ist in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Reduzierung der Schichtdicke mit zunehmender Bauhöhe

Bauhöhe (in mm)		**Schichtdicke (in mm)**
von …	**bis …**	
0	5	0,35
5	10	0,30
10	15	0,25
15	20	0,20
20	25	0,15
25	30	0,10
30	48	0,30

Als Objekt wurde die in Abbildung 4 dargestellte Vase gewählt, die mit drei Bottom Layers, null Top Layers, mit einem Perimeter und einer Geschwindigkeit von 40 mm/s gedruckt wurde. Die Druckgeschwindigkeit wurde allerdings durch das Autocooling beschränkt, da im Slicer eingestellt wurde, dass die Druckgeschwindigkeit verringert wird, wenn der Druck einer Schicht weniger als 30 Sekunden beträgt. Dadurch soll sichergestellt werden, dass das Polymer genügend Zeit zum Abkühlen hat, bevor die nächste Schicht aufgetragen wird. Der Druck wurde abgebrochen, wenn er wegen der geringen Schichtdicke nicht beendet werden konnte.

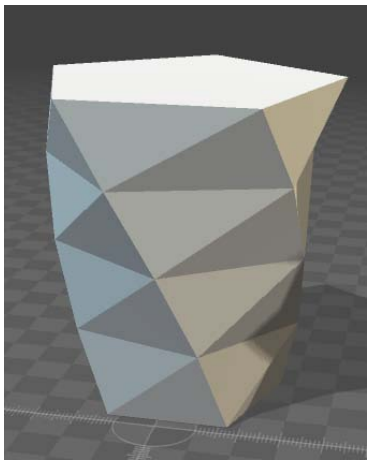

Abbildung 4: Twisted polygon vase

3.5.3 Oozing und Warping

Die Eigenschaften Oozing und Warping wurden mit Hilfe des Schemas beurteilt, das STEYRER, 2015a in seiner Projektarbeit entwickelt hat. Hierzu wurde der sogenannte Captive Ball (Abbildung 5, links) mit zwei Perimetern und einer 25 prozentigen honeycomb Füllung gedruckt. Die Druckgeschwindigkeit betrug 40 mm/s bei einer Schichtdicke von 0,3 mm.

Als weiteres Modell zum Test der Filamente auf Oozing und Warping wurde ein kleines Boot gewählt (Abbildung 5, rechts). Es wurde mit einer Schichtdicke von 0,3 mm, drei top und solid layers, 15 % honeycomb infill und einer Geschwindigkeit von 30 mm/s gedruckt. Hier kann am Bug gut das Warping beurteilt werden. Außerdem bietet das Boot an der Kabine gute Beurteilungsmöglichkeiten für das Oozing.

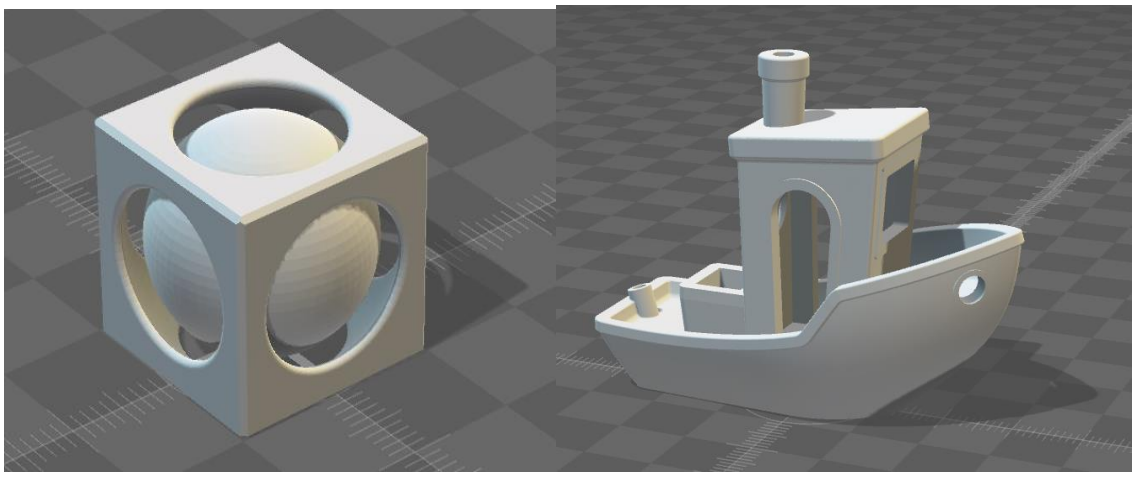

Abbildung 5: 3D-Modelle des Captive Balls (links) und des Bootes (rechts)

3.5.4 Druck der Normprüfkörper

Um die mechanischen Eigenschaften der verschiedenen Varianten zu vergleichen, wurden Normprüfkörper für die Biegeprüfung gedruckt. Zur Prüfung der mechanischen Eigenschaften wurde die 3-Punkt-Biegeprüfung gewählt, weil der Druck der Prüfkörper für diesen Versuch weniger Zeit in Anspruch nimmt als der Druck der Prüfkörper für den Zugversuch. So können in kürzerer Zeit und mit weniger Materialaufwand mehr Prüfkörper hergestellt werden. Von jeder Filamentvariante wurden vier Druckaufträge mit jeweils fünf Biegestäben erstellt. Somit standen pro Variante vier Biegestabserien zu Verfügung. Dabei wurden jeweils zwei Biegestabserien mit einer Geschwindigkeit von 40 mm/s und zwei mit einer Geschwindigkeit von 30 mm/s erstellt, um herauszufinden, ob die Druckgeschwindigkeit einen Einfluss auf die Festigkeit hat. Bei den Biegestäben mit hohen Füllstoffanteil (bei Thermoholz ab 25 % und bei C100 ab 20 %) konnte das Geschwindigkeitsschema nicht mehr eingehalten werden. Die Druckgeschwindigkeit wurde auf 20 mm/s reduziert. Es wurde mit 100 prozentiger Füllung und konzentrischem Füllmuster gedruckt. Als Schichthöhe wurden 0,3 mm gewählt.

Um die mechanischen Eigenschaften zwischen gedruckten und gespritzten Körpern zu vergleichen, wurden mit der Spritzgussmaschine aus dem Ausschussmaterial der Filamentherstellung Biegestäbe gespritzt.

3.6 Prüfung der mechanischen Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften der gedruckten und gespritzten Biegestäbe wurden nach mindestens zweiwöchiger Lagerung bei Normklima (DIN EN ISO 291) getestet. Die Prüfungen fanden ebenfalls bei Normklima statt.

3.6.1 Schlagzähigkeitsprüfung

Die Schlagzähigkeit der Biegestäbe wurde mit einem „Schlagpendel 53303“ der Firma Frank nach DIN EN ISO 179/1eU geprüft. Von den gedruckten Biegestäben wurden jeweils zwei Stäbe der einzelnen Biegestabserien geprüft. Sie wurden zufällig ausgewählt. Damit wurden pro Geschwindigkeitsstufe vier Stäbe und pro Filamentvariante acht Stäbe geprüft. Zur Auswertung wurden die Mittelwerte und Standardabweichungen der Geschwindigkeitsstufen aus jeweils vier Messungen

und der Filamentvarianten aus acht Messungen gebildet. Von den gespritzten Biegestäben waren pro Variante eine unterschiedliche Anzahl von Biegestäben vorhanden. Für die Schlagzähigkeitsprüfung wurde je Variante die Hälfte der nicht gekerbten Biegestäbe verwendet.

3.6.2 Biegeprüfung

Die Biegeprüfung wurde mit der Universalprüfmaschine „Frank Type 81816“ nach der Norm DIN EN ISO 178 mit einem Widerlagerabstand von 64 mm, einer Vorkraft von 0,1 MPa und einer Prüfgeschwindigkeit von 2 mm/min durchgeführt. Von den gedruckten Biegestäben wurden pro Biegestabserie zwei Biegestäbe zufällig ausgewählt, so dass pro Filamentvariante acht Biegestäbe und pro Geschwindigkeitsvariante vier Biegestäbe geprüft wurden. Hieraus wurden analog zur Schlagzähigkeitsprüfung die Mittelwerte und Standardabweichungen berechnet. Von den gespritzten Biegestäben wurden zufällig fünf von den nicht Gekerbten ausgewählt. Mit Hilfe der Biegeprüfung wurden die Biegefestigkeit, der Biege-E-Modul und die Dehnung bei Biegefestigkeit bestimmt.

3.7 REM-Aufnahmen der Bruchflächen

Von den Bruchflächen der Biegestäbe der Varianten BP, TH10, TH30, C10 und C30 aus der Schlagzähigkeits- und Biegeprüfung aus den Herstellungsverfahren Spritzguss und 3D-Druck wurden Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop gemacht. Es wurde das Rasterelektronenmikroskop „DSM 940 A“ der Firma Zeiss verwendet. Die Proben wurden auf die Probenhalter geklebt und mit einer dünnen Goldschicht überzogen. Die Bilder wurden mit 50- und 100-facher Vergrößerung und bei einer Spannung von 10kV aufgenommen. Hiermit konnte die Faser-Matrix-Haftung und -Mischung kontrolliert werden. Außerdem wurde bei STEYRER, 2015b beobachtet, dass sich nach dem Druck in den Strängen Bläschen bilden. Es wurde geprüft, ob dies auch bei den im Rahmen dieser Arbeit produzierten Filamenten auftritt.

3.8 Thermoanalyse

Es wurde eine kombinierte TGA und DSC Messung durchgeführt. Mit dem Gerät „STA PT 1600“ der Firma Linseis wurde die Messung gemacht. Folgendes Temperaturprofil wurde eingestellt: Bis zu einer Temperatur von 30°C wurde eine

Aufheizrate von 5°C pro Minute gewählt. Die Temperatur von 30°C wurde 30 Minuten lang konstant gehalten. Danach wurde eine Aufheizrate von 20°C pro Minute bis zu einer Temperatur von 700°C eingestellt. Diese Temperatur wurde für 60 Minuten konstant gehalten. Danach wird die Kammer mit 5°C/min abgekühlt bis eine Temperatur von 30°C erreicht wird. Während der Aufheizphase wird die Kammer mit Luft gespült, damit das Probenmaterial vollständig oxidieren kann.

Ziel der Thermogravimetrischen Analyse (TGA) war es vorrangig herauszufinden, wie viele Inhaltstoffe das käufliche Filament Woodfill beinhaltet und wie hoch der Holzanteil im Filament ist. Dazu wurden die Ergebnisse aus den Messungen der Varianten Woodfill, BP und TH30 verglichen. Aus den Messungen der selbsthergestellten Filamente sollte auf die Inhaltsstoffe des käuflichen Filaments geschlossen werden können.

Ziel der Differential Scanning Calorimetry (DSC) war es, den Kristallisationsgrad der verschiedenen Filamentvarianten herauszufinden, da dieser Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften hat.

4. Ergebnisse

4.1 Größenfragmentierung

Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse der Größenfragmentierung des Thermoholzes mit dem 125 µm Sieb. Es ist zu sehen, dass der Anteil der Fraktion, die kleiner als 125 µm ist, im Schnitt bei 53 % liegt. Ein großer Nachteil der Größenfragmentierung mit dem Sieb ist, dass es sich um einen Batch-Prozess handelt. Das verwendete Sieb kann nicht kontinuierlich betrieben werden, da der Behälter in dem das Material aufgefangen wird, immer wieder ausgeleert werden muss. Die Verluste entstehen durch Anhaftungen an den Sieben und den Behältern, da der Partikelstaub sehr elektrostatisch ist und stark an den metallischen Oberflächen der Siebe und Siebbehälter haftet.

Tabelle 3: Ergebnisse der Siebanalyse des Thermoholzes

		Masse (in g)				Anteil (in %)
Einwaage		88,0	100,2	89,3	102,8	
Siebgröße (in µm)	**<125**	51,7	59,6	42,8	48,1	**53,24**
	125-250	31,9	33,6	39,9	43,5	**39,19**
	>250	2,1	3,1	4,3	9,2	**4,81**
SUMME		85,7	96,3	87,0	100,8	**97,24**
Verlust		2,3	3,9	2,3	2,0	**2,76**

Der Versuch mit dem Siebeinsatz mit 100 µm Maschenweite und 30 Minuten Siebzeit hat ergeben, dass die Ausbeute an Material auf 35 % sinkt. Diese Ausbeute wurde für zu gering beachtet. Auch durch die Reduzierung der Zeit auf 20 Minuten bei dem 125 µm Sieb führt zu einer Verringerung der Ausbeute auf etwa 40 %. Somit wäre für die Produktion einer größeren Menge an Holzmehl das Sieb mit 125 µm und eine Siebzeit von 30 Minuten zu bevorzugen.

Durch die Verwendung der Ultrazentrifugalmühle konnte der Durchsatz, wie erwartet, gesteigert werden. In 30 Minuten konnten bei kontinuierlichem Betrieb etwa 800 g Thermoholzmehl hergestellt werden. Somit konnte der Durchsatz im Gegensatz zum Sieb um ein Vielfaches gesteigert werden, wobei die Mühle nicht maximal ausgelastet war. Ein weiterer großer Vorteil der Ultrazentrifugalmühle ist,

dass so gut wie keine Abfälle und Verluste entstehen, da im Gegensatz zum Sieb, das komplette Material durch die Mühle geschickt wird und keine Fraktionen abgesiebt werden, welche nicht weiterverwendet werden können.

4.2 Größencharakterisierung

In Tabelle 4 sind die Ergebnisse der Größencharakterisierung mit „imagej“ zu sehen. Pro Verfahren wurden zehn mikroskopische Aufnahmen ausgewertet. In der dritten Spalte ist die Anzahl der gemessenen Partikel dargestellt. Die höchste Anzahl an gemessenen Partikeln hat das Verfahren C100-Ausgangsmaterial. Hier waren auf den Bildern sehr viele kleine Partikel zu sehen, woraus sich auch der geringe Mittelwert von 43 µm ergibt. Die vierte Spalte zeigt die maximale Partikellänge. Wie zu erwarten, hat das Thermoholz-Ausgangsmaterial die Partikel mit der größten Länge. Nach den Messungen mit „imagej“ hat das Arbocel C100 die Partikel mit dem geringsten Mittelwert. Alle drei Varianten haben einen Mittelwert, der kleiner als 100 µm ist. Die beiden Varianten „Thermoholz-Ultrazentrifugalmühle“ und „C100-Ausgangsmaterial“, die später zur Herstellung der Filamente hergenommen wurden, haben einen Mittelwert weit unter 100 µm, was auch das Ziel war.

Tabelle 4: Übersicht der Ergebnisse der Partikelmessung mit imagej

		Anzahl Partikel	Maximal-wert in µm	Mittelwert in µm
Thermoholz	**Ausgangsmaterial**	3.086	1.183	89
	Ultrazentrifugalmühle	3.834	899	57
C100	**Ausgangsmaterial**	8.718	713	43

Abbildung 6 zeigt die relative Häufigkeitsverteilung der Partikel der verschiedenen Holzmehlvarianten und den sehr hohen Unterschied zwischen den Messverfahren mit imagej (gestrichelte Linien) und der automatischen Messung mit HELOS (durchgezogene Linie). Auffällig ist, dass mit imagej die meisten Partikel in einem Bereich zwischen 10 und 60 µm gemessen wurden, mit der automatisch durchgeführten Messung die meisten Partikel allerdings im Bereich zwischen 150 und 300 µm liegen. Außerdem zeigen die Kurven für die automatische Messung mit dem Laserbeugungssensor für die drei verschiedenen Holzmehlvarianten sehr

ähnliche Verläufe auf. Zu beachten ist, dass die Anzahl der gemessenen Partikel und die daraus berechnete relative Häufigkeit in unterschiedlichen Gruppengrößen zusammengefasst sind. Im kleinen Mikrometerbereich in 1,5 µm-Schritten, im größeren Partikellängenbereich steigt der Gruppengrößenbereich. Diese Einteilung wurde von der automatischen Messung mit HELOS übernommen.

Zu sehen ist auch, dass nach den Messungen mit imagej die Verteilung der Partikellänge des Thermoholzes durch das Mahlen in der Ultrazentrifugalmühle vom hohen Partikellängenbereich in den niedrigen Partikellängenbereich verschoben werden konnte.

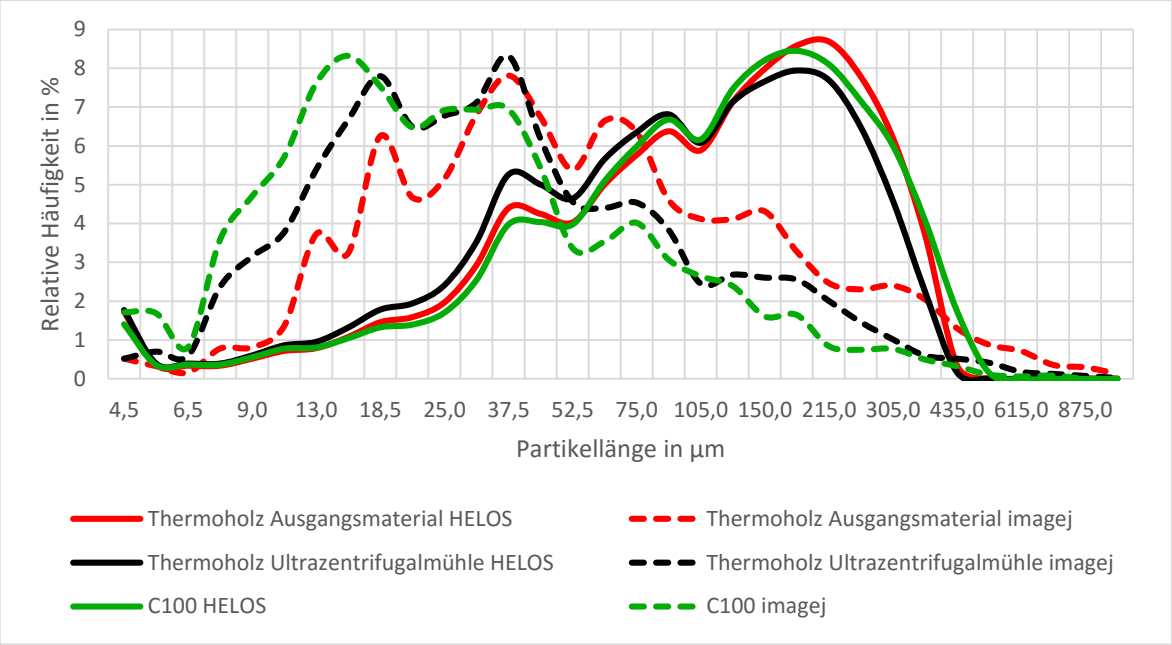

Abbildung 6: Relative Häufigkeitsverteilung der Partikel gemessen mit imagej (gepunktete Linie) und HELOS (durchgezogene Linie)

Der Vergleich zwischen den auf dem Datenblatt (RETTENMAIER, 2013) angegebenen und den eigenen Messungen in Tabelle 5 zeigt, dass es eine relativ große Diskrepanz zwischen den angegebenen Daten und den Messungen gibt. Laut dem Datenblatt sollen maximal 95 % der Partikel länger als 32 µm sein. Die Messung durch HELOS ergibt einen Wert von etwa 87 %, jene mit imagej ergibt, dass etwa 40 % der Partikel größer als 32 µm sind. Maximal 0,5 % der Partikel sollen laut dem Datenblatt größer als 250 µm sein. Die externe Messung mit HELOS hat ergeben, dass etwa 14 % der Partikel größer als 250 µm sind. Die Messung mit imagej ergibt, dass etwa 2 % der Partikel größer als 250 µm sind. Die Messungen bestätigen

damit zwar die Angaben am Datenblatt, allerdings ist der große Unterschied auffallend.

Tabelle 5: Vergleich der Partikellängen des C100 laut dem Datenblatt und der Messungen mit HELOS und imagej

	Datenblatt	HELOS	imagej
>32 µm	max. 95 %	ca. 87 %	ca. 40 %
>100 µm	max. 45 %	ca. 55 %	ca.10 %
>250 µm	max. 0,5 %	ca. 14 %	ca. 2 %

Festzuhalten bleibt, dass die gewünschte mittlere Partikellänge, welche zwischen 75 und 100 µm liegen sollte, erreicht und sogar unterschritten wurde. Allerdings weist der große Unterschied zwischen den Messungen mit imagej und dem Laserbeugungssensor Rätsel auf.

Für die Herstellung der Filamente wurde das mit der Ultrazentrifugalmühle gemahlene Thermoholz und das unbehandelte Arbocel C100 verwendet.

4.3 Schmelze-Volumenfließrate (MVR)

Die Ergebnisse der Messung des MVR zeigen, dass, wie zu erwarten war, die Viskosität des Holz-Polymergemisches mit zunehmendem Holzmehlanteil abnimmt. In Abbildung 7 sind die Ergebnisse der MVR-Messung graphisch dargestellt. Die roten Balken zeigen die Schmelze-Volumenfließrate für das Basispolymer und die beiden PLA-Varianten. Die Thermoholzvarianten sind in schwarz, die C100-Varianten in grün dargestellt. Überraschend ist der deutliche Unterschied von 4 cm^3/10 min des MVRs zwischen dem PLA-Granulat und dem mit der Schneidmühle gemahlenem PLA. Hierdurch lässt sich auch der relativ große Sprung von TH20 (17,62 cm^3/10 min) auf TH25 (10,62 cm^3/10 min) erklären, da, wie im Kapitel 3.3 bereits erwähnt, die Filamente bis zu einem Thermoholzanteil von 20 % mit dem PLA-Granulat hergestellt wurden, ab 25 % allerdings mit dem gemahlenem PLA, um die Verteilung des Holzmehls im Polymer und die Dosierung in den Extruder zu verbessern. Auch bei allen C100-Varianten wurde das gemahlene PLA verwendet. Hier sinkt der MVR von 17,44 cm^3/10 min beim 10 prozentigem Anteil des C100 auf 10,14 cm^3/10 min bei 30 prozentigem Anteil.

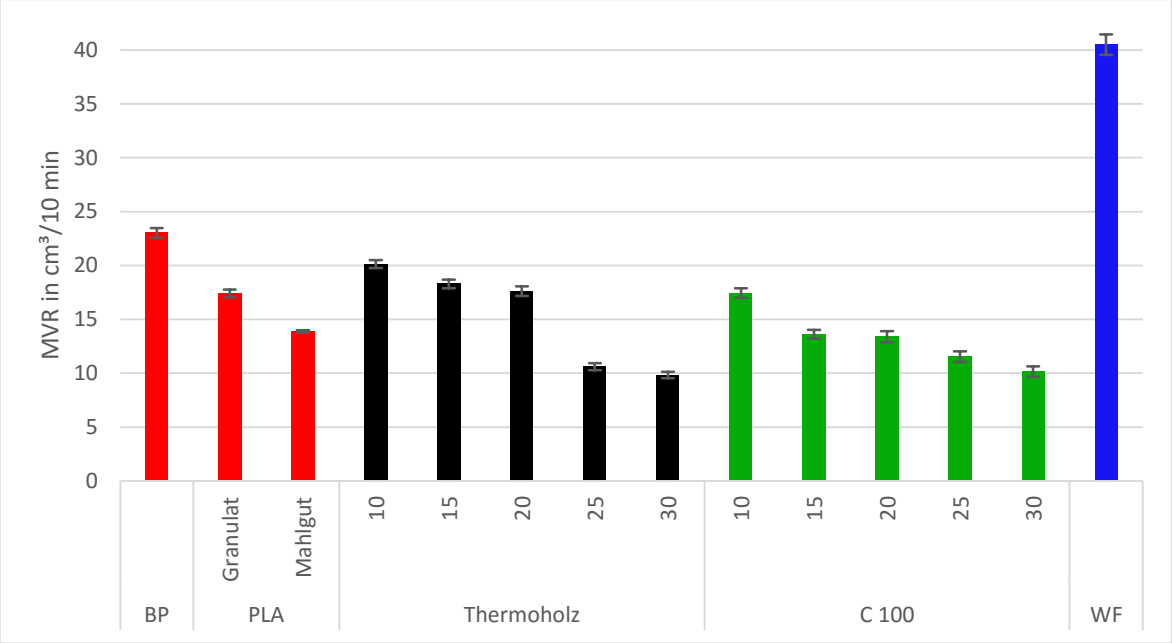

Abbildung 7: Schmelze-Volumenfließrate in cm³ pro 10 Minuten für die verschiedenen Varianten

Um die selbst hergestellten Filamente mit einem auf dem Markt erhältlichen zu vergleichen, wurde noch der MVR von dem Filament „Woodfill“ der Firma Colorfabb gemessen (blauer Balken). Dieses Filament hat mit knapp über 40 cm³/10 min einen fast doppelt so hohen MVR wie das Basispolymer.

4.4 Druckeigenschaften der Filamente

Wie im Kapitel 3.5 bereits erläutert, wurden die Filamente anhand verschiedener Tests auf ihre Druckeigenschaften hin untersucht. Im Folgenden werden die Ergebnisse dieser Drucktests erläutert und mit Bildern dargestellt.

4.4.1 Geschwindigkeit

Zur Überprüfung der maximalen Druckgeschwindigkeit wurden, wie in Kapitel 3.5.1 erwähnt, Karten mit zwei Schichten gedruckt. In den folgenden Absätzen sind die Ergebnisse anhand von Bildern und kurzen Erläuterungen dargestellt. Die Zahlen in den jeweiligen Bildern zeigen die Druckgeschwindigkeit der zweiten Schicht in Millimeter pro Sekunde. Um die Ergebnisse besser darstellen zu können, wurde in die Bilder der Karten gezoomt. Abbildung 8 zeigt ein Bild einer ganzen Karte. Der rot umrandete Bereich ist in den nächsten Abschnitten zur Darstellung der Ergebnisse aus den Bildern geschnitten worden.

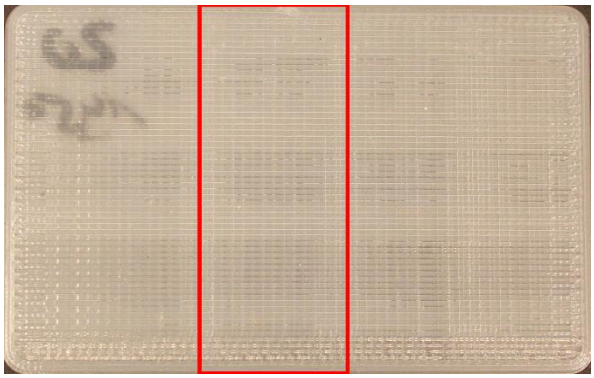

Abbildung 8: Zur Darstellung der Druckgeschwindigkeit ausgewählter Bereich auf den Karten

4.4.1.1 Woodfill

Das käufliche Filament Woodfill hat, wie bereits in Kapitel 4.3 erläutert, eine sehr hohe Schmelze-Volumenfließrate. Obwohl die Karten bei einer relativ geringen Temperatur von 195°C gedruckt wurden, ist mit diesem Filament eine sehr hohe Druckgeschwindigkeit möglich.

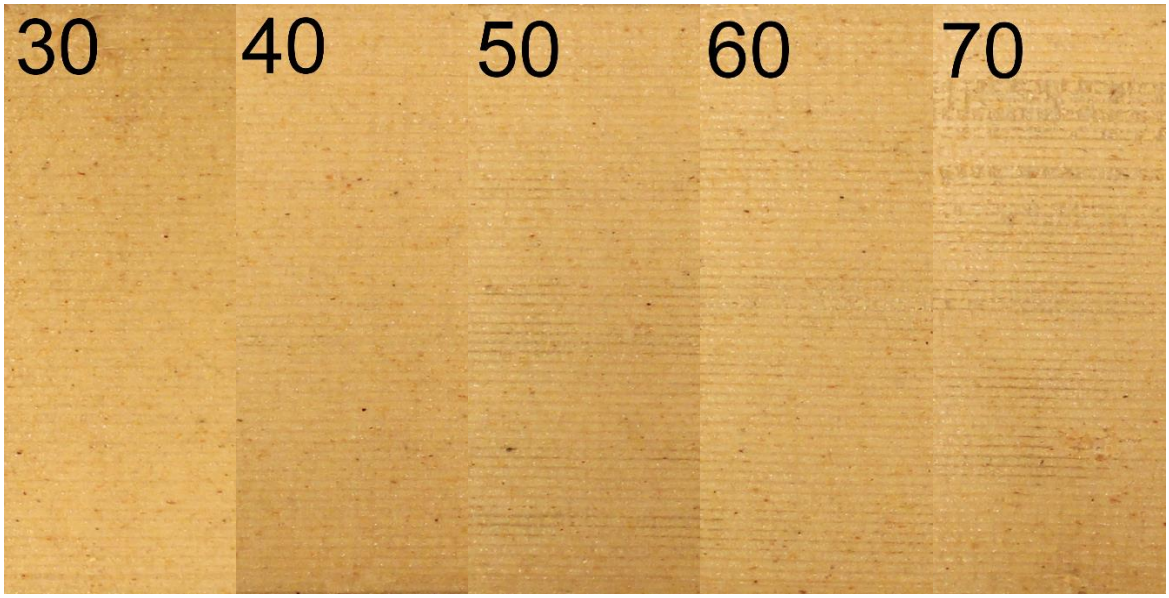

Abbildung 9: Karten gedruckt mit dem käuflichen Filament Woodfill und einer Temperatur von 195°C

Wie Abbildung 9 zeigt, ist eine Druckgeschwindigkeit bis zu 60 mm/s ohne Probleme möglich. Die einzelnen Stränge sind bis zu einer Geschwindigkeit von 40 mm/s kaum unterscheidbar. Erst ab 50 mm/s sind die einzelnen Stränge deutlich erkennbar, allerdings sind sie noch durchgängig und es treten keine Fehler auf. Erst bei 70 mm/s sind erste Fehler sichtbar.

4.4.1.2 Basispolymer

Abbildung 10 zeigt die Ausschnitte der Karten, die mit dem Basispolymer bei einer Temperatur von 195°C gedruckt wurden. Man sieht, dass die Oberflächenbeschaffenheit mit steigender Druckgeschwindigkeit schlechter wird. Während bei einer Druckgeschwindigkeit von 20 mm/s die Stränge die Oberfläche noch gut schließen, ist dies bei einer Druckgeschwindigkeit von 30 und 40 mm/s nicht mehr der Fall. Bei 30 mm/s sind einzelne Stränge nicht mehr durchgängig gefüllt. Dies ist bei 40 mm/s noch häufiger der Fall.

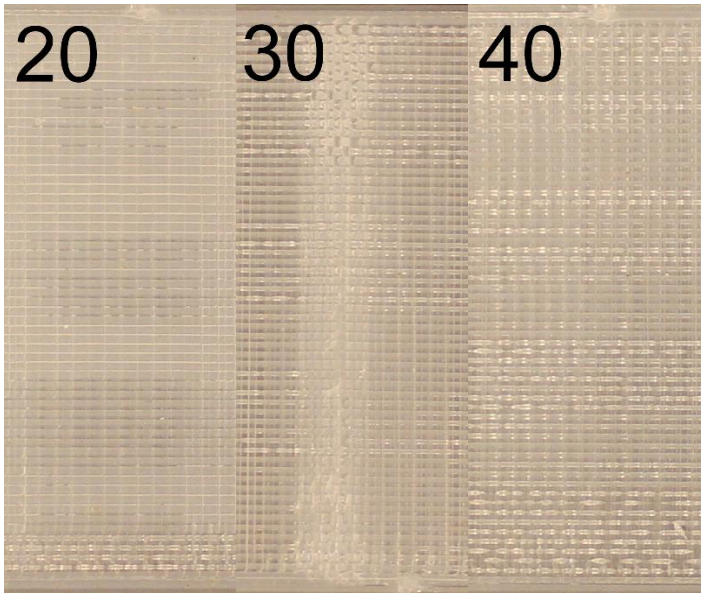

Abbildung 10: Karten gedruckt mit dem Filament des Basispolymers mit einer Drucktemperatur von 195°C

Um die Auswirkungen einer höheren Drucktemperatur zu zeigen, wurden bei diesem Filament zum Vergleich noch Karten mit einer erhöhten Drucktemperatur von 210°C gemacht. Abbildung 11 zeigt die Bilder dieser Karten. Es ist zu erkennen, dass bei einer Geschwindigkeit von 40 mm/s und einer Temperatur von 210°C ohne Probleme gedruckt werden kann, im Gegensatz zu einer Temperatur von 195°C in Abbildung 10.

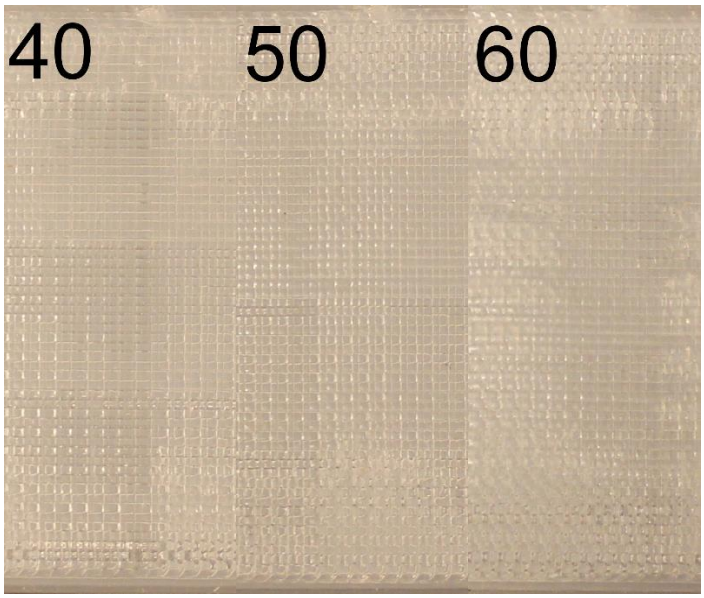

Abbildung 11: Karten gedruckt mit dem Filament aus dem Basispolymer mit einer Drucktemperatur von 210°C

Außerdem kann die Druckgeschwindigkeit bis zu 60 mm/s erhöht werden. Hier wird die Oberfläche rau und es treten ähnliche Probleme auf, wie bei einer Temperatur von 195°C und einer Geschwindigkeit von 40 mm/s. Damit ist gezeigt, dass durch Erhöhung der Extrudertemperatur die Druckgeschwindigkeit erhöht werden kann.

4.4.1.3 Arbocel C100

Abbildung 12 zeigt Ausschnitte der Karten die mit dem Filament C10 gedruckt wurden. Zum Druck der Karten wurde eine Temperatur von 195°C gewählt. Wie die Bilder zeigen, nimmt die Druckqualität nicht konstant mit zunehmender Druckgeschwindigkeit ab. Die Karte, die mit 30 mm/s gedruckt wurde, hat ein besseres Oberflächenbild als die Karte die mit 20 mm/s gedruckt wurde.

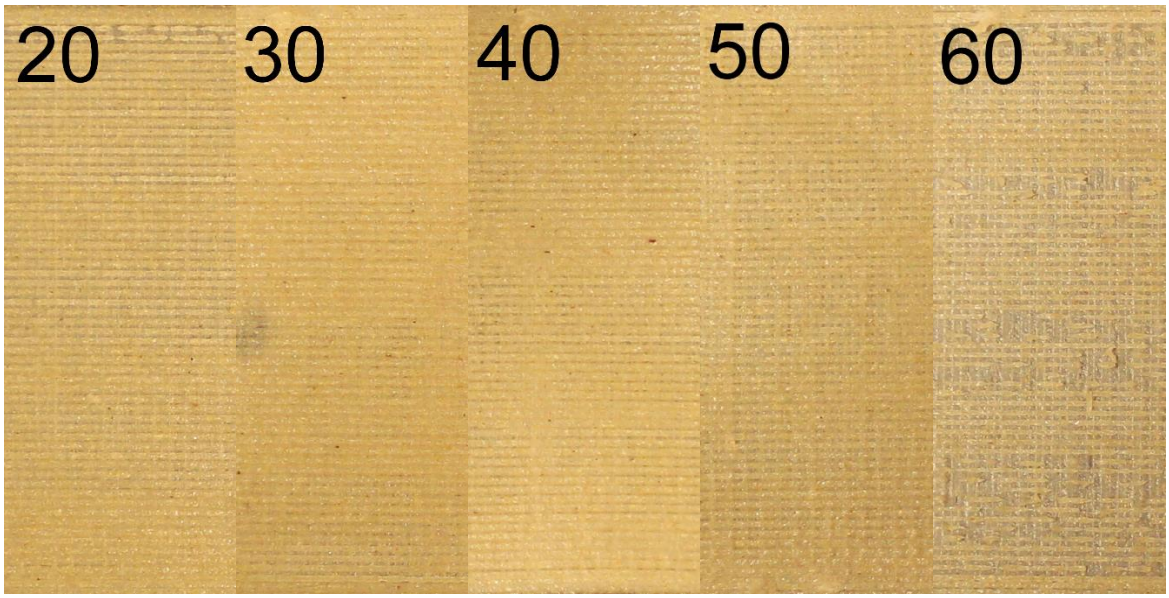

Abbildung 12: Karten gedruckt mit C10 bei einer Temperatur von 195°C

Die 30 mm/s Karte hat ein gleichmäßiges Oberflächenbild, bei dem keine großen Abstände zwischen den einzelnen Strängen erkennbar sind. Bis zu einer Geschwindigkeit von 50 mm/s nehmen die Abstände zu. Allerdings ist kein großer Unterschied zwischen den Geschwindigkeiten 40 und 50 mm/s erkennbar. Bei einer Geschwindigkeit von 60 mm/s scheint die obere Fahnenstange bei dieser Drucktemperatur erreicht zu sein. Die Oberfläche ist nicht einheitlich und die Stränge sind nicht durchgängig.

Der Geschwindigkeitstest bei 20 prozentigem Arbocel C100 Anteil und einer Drucktemperatur von 205°C (Abbildung 13) hat ergeben, dass eine Geschwindigkeit von 20 mm/s gewählt werden sollte, um ein schönes und einheitliches Oberflächenbild zu erhalten. Bei einer Druckgeschwindigkeit von 30 mm/s sind bereits Lücken zwischen den einzelnen Strängen erkennbar. Diese Lücken werden bei 40 mm/s noch größer, beziehungsweise der Durchmesser der einzelnen Stränge wird kleiner. Bei einer Geschwindigkeit von 50 mm/s ist kein einheitliches Oberflächenbild erreichbar. Nur einzelne Stränge sind durchgängig.

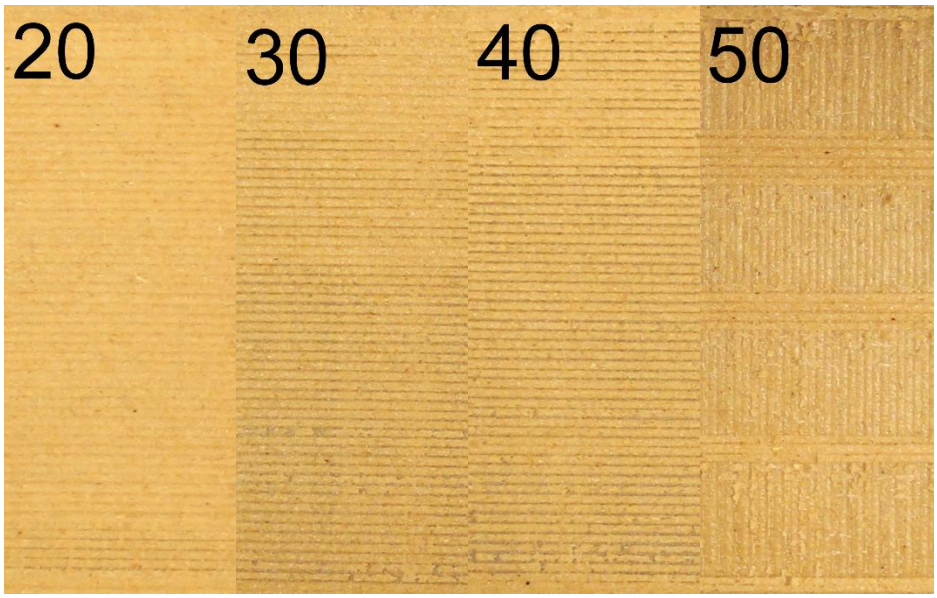

Abbildung 13: Karten gedruckt mit C20 bei einer Temperatur von 205°C

Bei weiterer Steigerung des Holzmehlanteils um 10 % auf letztendlich 30 % ergibt sich mit Steigerung der Geschwindigkeit die in Abbildung 14 dargestellten Oberflächenbeschaffenheiten der Karten.

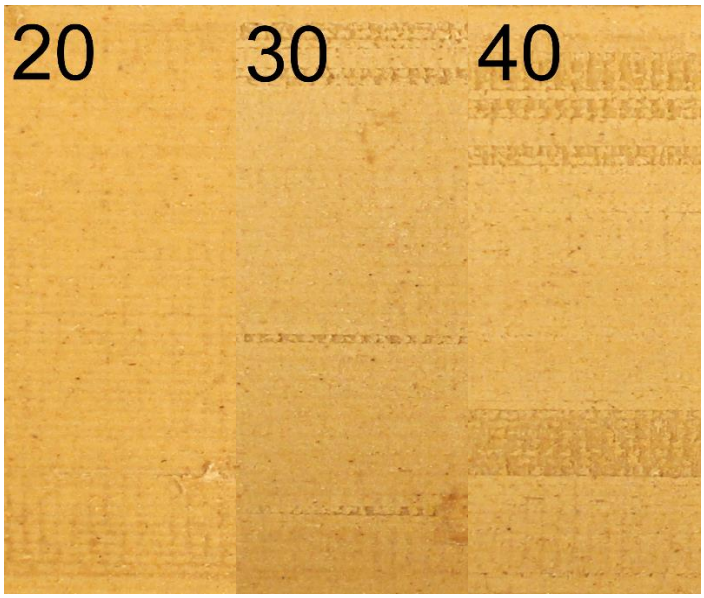

Abbildung 14: Karten gedruckt mit C30 bei einer Temperatur von 210°C

Zum Druck der Karten mit dem Filament C30 musste eine Temperatur von 210°C gewählt werden. Wie Abbildung 14 zeigt ergibt sich mit einer Geschwindigkeit von 20 mm/s ein schönes und einheitliches Oberflächenbild. Bei 30 mm/s fallen bereits einzelne Stränge aus. Ein Großteil der Fläche weist allerdings noch ein

geschlossenes Bild auf. Bei 40 mm/s setzt sich der verschlechternde Trend von der vorherigen Geschwindigkeitsstufe fort. Hier fallen bereits mehrere Stränge aus.

4.4.1.4 Thermoholz

Abbildung 15 zeigt die Karten für das Filament TH10. Diese Karten wurden bei einer Temperatur von 195°C gedruckt. Zu sehen ist, dass bei einer Geschwindigkeit von 20 mm/s die einzelnen Stränge kaum zu unterscheiden sind und sich ein schönes und geschlossenes Oberflächenbild ergibt. Zwischen 30 und 40 mm/s ist kein gravierender Qualitätsunterschied erkennbar. Bei einer Geschwindigkeit von 50 mm/s treten große Fehler im Oberflächenbild auf. Die Distanz zwischen den einzelnen Strängen ist groß und die Stränge sind nicht durchgängig.

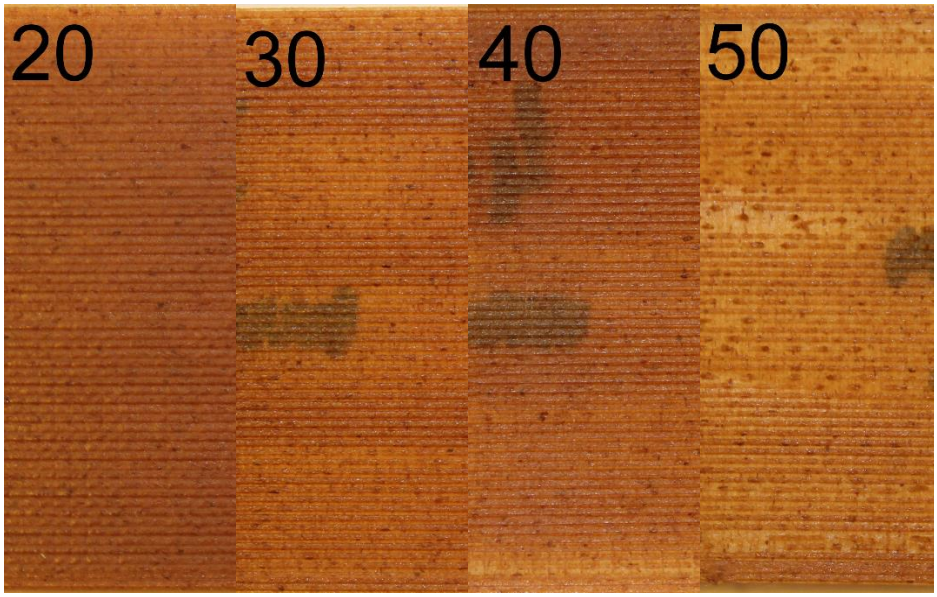

Abbildung 15: Karten gedruckt mit TH10 bei einer Temperatur von 195°C

Für den Druck der weiteren Thermoholzvarianten wurde die Drucktemperatur auf 210°C erhöht. Durch die höhere Drucktemperatur war es möglich, trotz höherem Holzmehlanteil bei TH20 (Abbildung 16) schneller zu drucken als mit dem Filament TH10. Wie Abbildung 16 zeigt, ließen sich die Karten mit einer Geschwindigkeit von 20 und 30 mm/s ohne Probleme und ohne große Qualitätsunterschiede drucken. Ab einer Geschwindigkeit von 40 mm/s sind die Stränge leicht distanziert und die Oberfläche ist nicht homogen. Bei 50 mm/s sind die Stränge über den Querschnitt der Karte gleich verteilt und die Abstände zwischen den Strängen sind gleich. Bei einer Geschwindigkeit von 60 mm/s sind die Oberflächeneigenschaften nicht mehr akzeptabel. Die Lücken zwischen den Strängen sind groß und die einzelnen

Stränge sind nicht mehr durchgängig. So entstehen große Lücken in der Oberfläche.

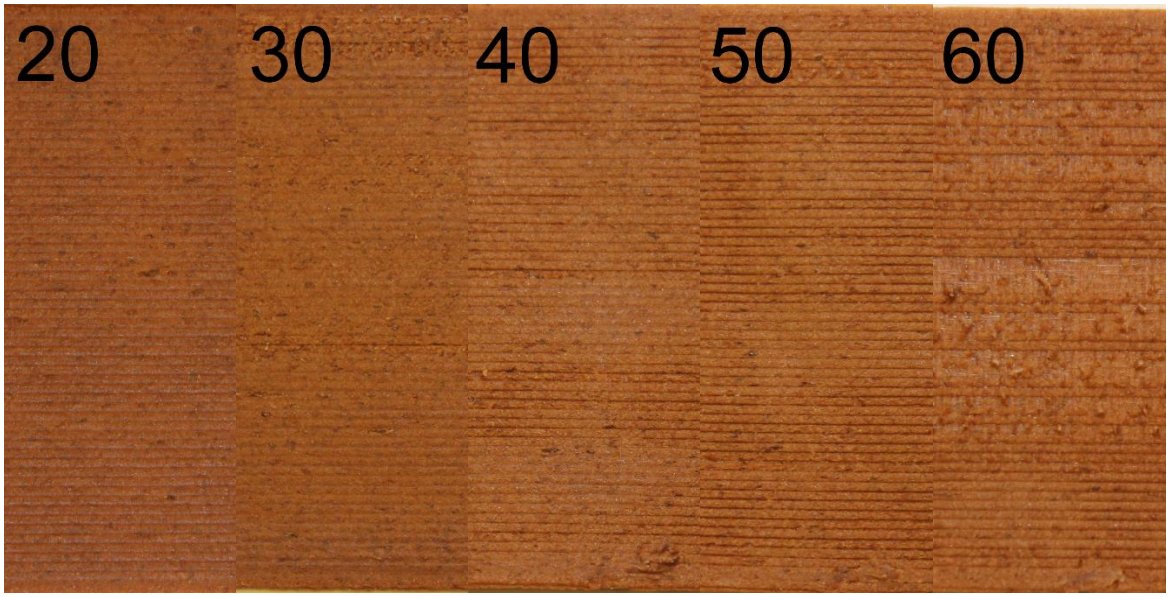

Abbildung 16: Karten gedruckt mit TH20 bei einer Temperatur von 210°C

In Abbildung 17 sind die Karten, die mit dem Filament TH30 und einer Temperatur von 210°C gedruckt wurden, dargestellt. Zwischen den Geschwindigkeiten 20 und 30 mm/s sind fast keine Qualitätsunterschiede erkennbar. Bei der 30 mm/s Karte sind zwischen einzelnen Strängen kleine Lücken. Ab einer Geschwindigkeit von 40 mm/s kann vom Extruder das Material nicht mehr schnell genug aufgeschmolzen werden, um eine Karte mit einheitlicher und geschlossener Oberfläche zu drucken.

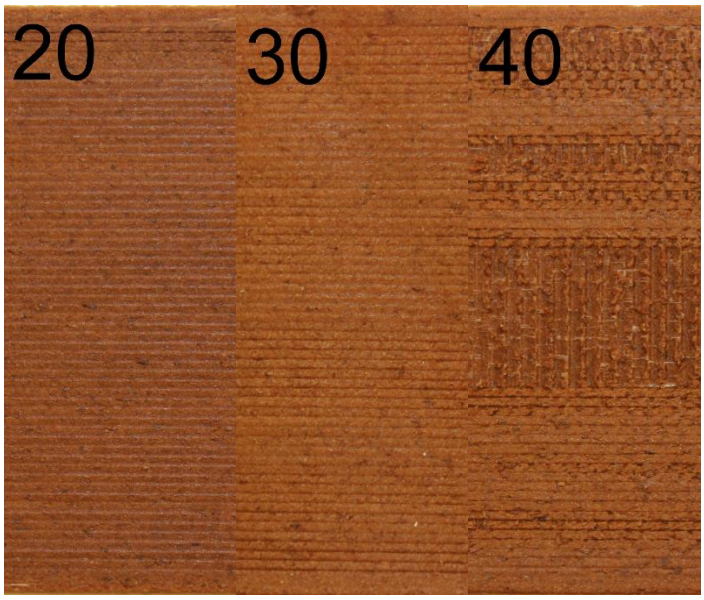

Abbildung 17: Karten gedruckt mit TH30 bei einer Temperatur von 210°C

4.4.2 Schichtdicke

Abbildung 18 zeigt exemplarisch eine mit dem Filament Woodfill gedruckte Vase mit abnehmender Schichtdicke. Am rechten Bildrand sind die Schichtdicken in der jeweiligen Höhe vermerkt. Die Stellen, welche beim Druck Probleme bereitet haben, sind rot eingekreist. Es ist zu sehen, dass man mit diesem Filament fast ohne Probleme bis zu einer Schichtdicke von 0,1 mm drucken kann. Am Übergang zwischen 0,15 und 0,1 mm ist ein kleines Loch. Dies kann durch eine kurze Verstopfung der Druckerdüse entstanden sein, die sich von selbst wieder gelöst hat. Im oberen Bereich, in den ersten Schichten in denen wieder mit einer größeren Schichtdicke von 0,3 mm gedruckt wurde, ist zu sehen, dass große Lücken entstanden sind. Dies hängt vermutlich damit zusammen, dass das Polymer während des Drucks der 0,1 mm Schichten durch die lange Temperatureinwirkung abgebaut wurde oder das Polymer aus der Düse austrat, ohne die dazugehörigen Holzpartikel mitzunehmen. Durch die höhere Durchsatzgeschwindigkeit an Filament in der 0,3 mm Schicht wird dieser Rückstau nach und nach aufgelöst, bis wieder komplett durchgängige Schichten gedruckt werden und das Verhältnis Polymer zu Holz wieder im Gleichgewicht ist.

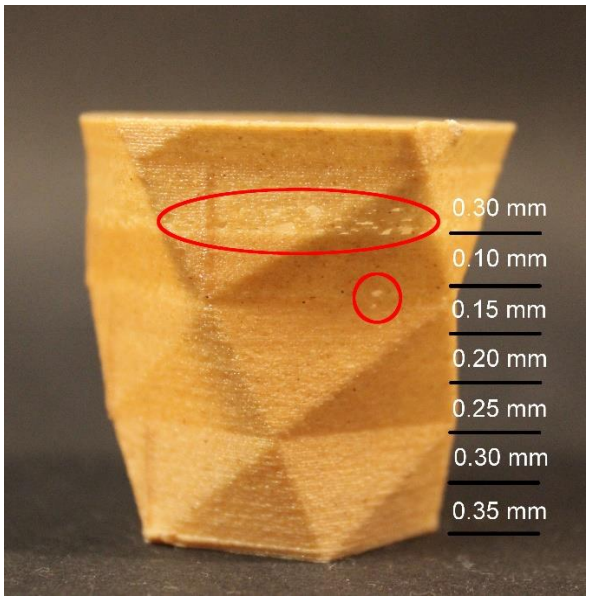

Abbildung 18: Vase mit abnehmender Schichtdicke gedruckt mit dem Filament Woodfill

Das gewählte Objekt war für diesen Test allerdings nicht optimal, da diese Vase nur aus einer einzelnen Außenschicht aufgebaut ist. Außerdem wurde durch die geringe Objektgröße die Druckgeschwindigkeit durch das bereits erwähnte Autocooling

stark heruntergeregelt. Die Schichtdicke von 0,1 mm stellte unter diesen Bedingungen und einer 0,5 mm Druckerdüse die Geringstmögliche dar, da sonst das Material zu lange in der Düse hohen Temperaturen ausgesetzt ist und es zu Verklumpungen des Holzmehls und zum Abbau des Polymers kommen kann. Wenn mit so geringer Schichtdicke gedruckt wird, wird empfohlen Objekte zu drucken, bei denen eine etwas höhere Druckgeschwindigkeit erreicht wird und diese nicht durch das Autocooling beschränkt wird.

4.4.3 Oozing und Warping

Die folgenden zwei Abschnitte zeigen die Ergebnisse der Drucktests auf Oozing und Warping. Wie in Kapitel 3.5.3 erläutert, wurden zum Test dieser Eigenschaften die Objekte Captive Ball (Kapitel 4.4.3.1) und Schiff (Kapitel 4.4.3.2) ausgewählt, da an diesen Objekten besonders gut das Warping, aber auch das Oozing beurteilt werden kann. Die Bilder sind jeweils oben links mit den Abkürzungen für die Filamentvariante, mit der die jeweiligen Objekte gedruckt wurden, vermerkt.

4.4.3.1 Captive Ball

Abbildung 19 zeigt am linken Bild den Captive Ball, der mit dem käuflichen Filament Woodfill gedruckt wurde. Am rechten Bild ist der Captive Ball dargestellt, der mit dem Basispolymer gedruckt wurde.

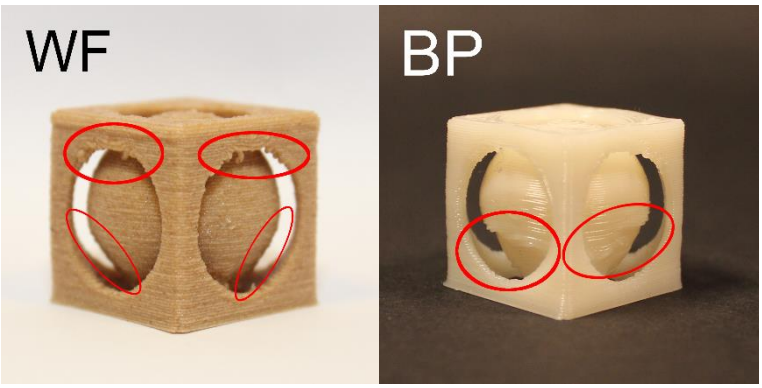

Abbildung 19: Captive Ball gedruckt mit Woodfill (links) und Basispolymer (rechts)

Die rot eingekreisten Flächen zeigen die Bereiche, in denen beim Druck Fehler aufgetreten sind. Beim Druck der Kugel gab es mit Woodfill leichte Probleme mit Warping, die aber nicht gravierend und auf den Bildern nur schwer erkennbar sind. Außerdem sind auf den Bildern Bereiche gekennzeichnet, die bei allen Filamentvarianten zu Problemen führten. Durch den Schluss der Lücke am oberen

Teil der kreisrunden Öffnung fielen einzelne Stränge nach unten. Wie Abbildung 19 zeigt, stellt das Warping beim Basispolymer ein großes Problem dar. Die Oberfläche der Kugel wurde stark nach innen gezogen. Das Oozing war bei beiden Filamentvarianten kein Problem.

In Abbildung 20 sind oben die Captive Balls dargestellt, die mit den Filamentvarianten C10 bis C30 gedruckt wurden. Die untere Reihe zeigt die Captive Balls für die Filamentvarianten, die mit dem Thermoholzmehl aufgebaut wurden. Es ist zu sehen, dass bis zu einem 15 prozentigen Holzmehlanteil das Warping bei beiden Holzmehltypen auftritt. Ab einem Holzmehlanteil von 20 % ist dieses Problem nicht mehr erkennbar, was zeigt, dass mit steigendem Füllstoffanteil das Warping abnimmt.

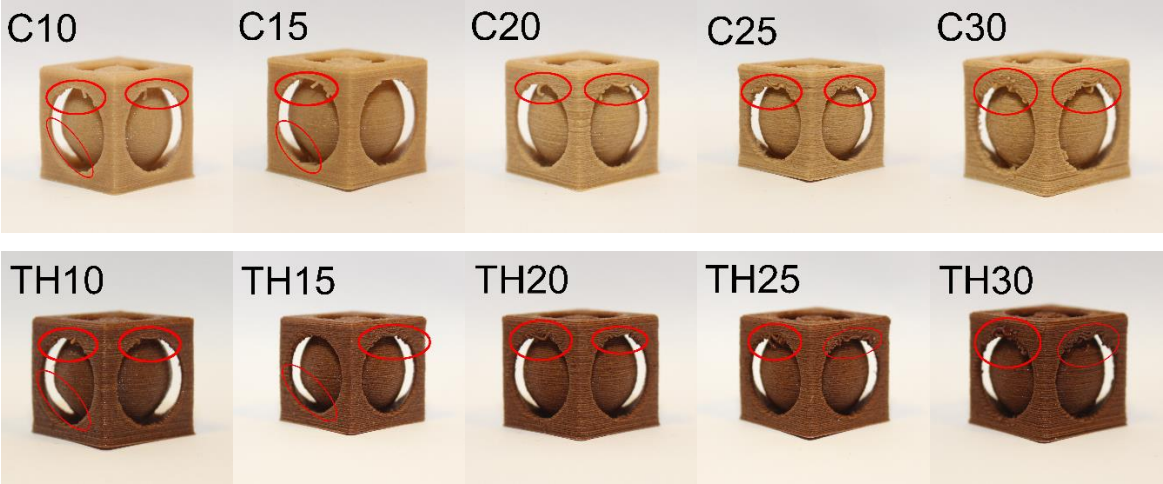

Abbildung 20: Captive Balls gedruckt mit den Filamentvarianten mit steigendem Holzmehlanteil

Das bereits bei Abbildung 19 erläuterte Problem beim Lückenschluss zwischen den beiden Säulen bleibt mit zunehmendem Holzmehlanteil in etwa gleich. Es ist eine leichte Tendenz zu erkennen, dass es mit zunehmendem Holzanteil schlechter wird. Die rot gekennzeichneten Bereiche im oberen Bereich der Bilder heben die betroffenen Stellen hervor.

4.4.3.2 Schiff

Anhand des Schiffes ist es besonders gut möglich, das Warping zu beurteilen. In Abbildung 21 und Abbildung 22 sind die betreffenden Bereiche am Bug des Schiffes mit den roten Kreisen gekennzeichnet.

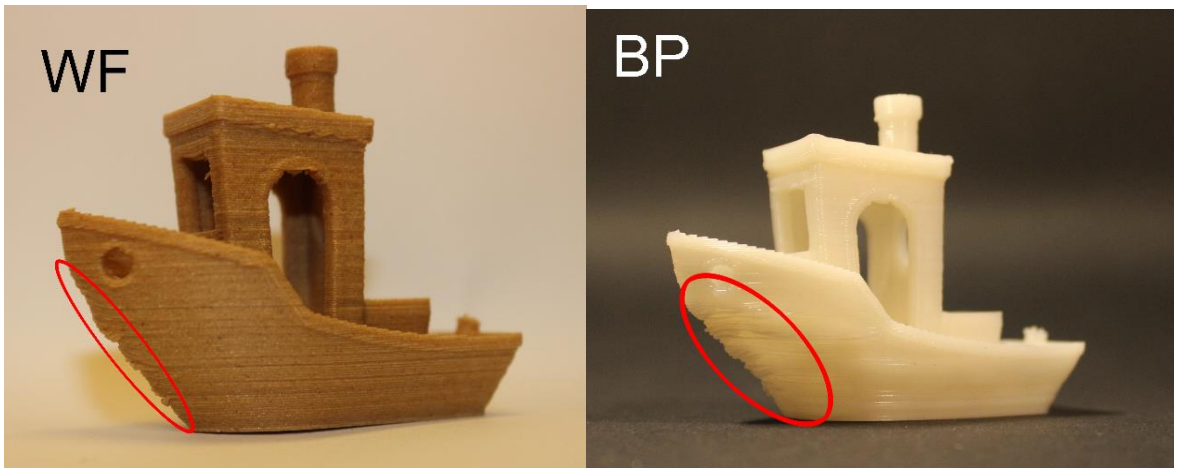

Abbildung 21: Schiffe gedruckt mit Woodfill (links) und Basispolymer (rechts)

Abbildung 21 zeigt die Schiffe, die mit den Filamentvarianten Woodfill und Basispolymer gedruckt wurden. Bei dem Schiff, welches mit dem Filament Woodfill gedruckt wurde, ist zu sehen, dass am Bug leichtes Warping auftritt. Im Vergleich zu dem mit dem Basispolymer gedruckten Schiff ist das Warping allerdings nicht gravierend, da es hier sehr stark auftritt.

Wie Abbildung 22 zeigt, verbessert sich das Warping am Bug mit steigendem Holzanteil. Die betreffenden Flächen sind in den Bildern rot eingekreist. Während bei den Booten, welche mit den Filamenten mit 10 % Holzanteil gedruckt wurden (C10 und TH10), noch ein relativ starker Verzug der Bugfläche auftritt, ist dieser bei den Booten mit 30 prozentigem Holzanteil (C30 und TH30) nicht mehr erkennbar. In den Zwischenstufen verbessert sich das Warping kontinuierlich. Damit bestätigt sich der bei den Captive Balls beobachtete Trend, dass mit steigendem Füllstoffanteil das Warping abnimmt.

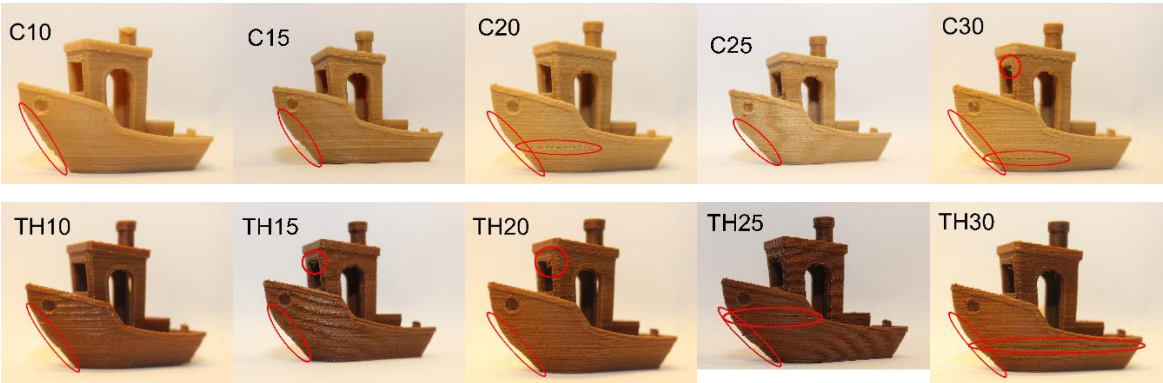

Abbildung 22: Verbesserung des Warping mit zunehmendem Holzanteil

Bei den Booten, die mit den Filamenten C20, C30 und TH30 gedruckt wurden, sind Fehler in einer einzelnen Schicht an der Außenfläche des Bootes erkennbar. In dieser Schicht konnte nicht genug Material extrudiert werden, da wegen der zu hohen Druckgeschwindigkeit nicht genug Material aufgeschmolzen werden konnte oder es zu einer kurzen Verstopfung in der Düse gekommen ist.

Bei allen Booten können kleine Fehler beim Druck des Fensters beobachtet werden (bei C30 und TH20 rot eingekreist). Diese Fehler hätten eventuell durch andere Einstellungen beim Slicen verhindert werden können. Dies ist ein ähnliches Problem wie das bereits oben beschriebene beim Lückenschluss beim Captive Ball.

4.5 Mechanische Eigenschaften

In den folgenden Abschnitten und Abbildungen sind die Ergebnisse der mechanischen Prüfungen der Biegestäbe aus dem 3D-Drucker und dem Spritzguss dargestellt. Es wurde mit einer 3-Punkt-Biegeprüfung der Biege-Elastizitätsmodul, die Biegefestigkeit und die Dehnung bei Biegefestigkeit ermittelt. Außerdem wurde mit einem Schlagpendel die Schlagzähigkeit der Biegestäbe gemessen.

4.5.1 Biege-Elastizitätsmodul

Der Biege-Elastizitätsmodul ist eine Kennzahl für die Widerstandsfähigkeit eines Körpers gegen Biegebeanspruchung im elastischen Bereich. In Abbildung 23 ist der Biegemodul der verschiedenen Filamentvarianten dargestellt. Die grünen Säulen zeigen den Biegemodul der mit dem 3D-Drucker hergestellten Biegestäbe und die roten Säulen zeigen den Modul der gespritzten Biegestäbe. Außerdem ist noch die jeweilige Standardabweichung der Messungen dargestellt.

Die Grafik zeigt, dass bei den gespritzten Biegestäben der Elastizitätsmodul mit zunehmendem Holzmehlanteil steigt. Die gespritzten Biegestäbe des Basispolymers haben einen E-Modul von 3.200 MPa. Mit steigendem Holzanteil nimmt er auf 6.210 MPa bei 30 prozentigem Thermoholzanteil beziehungsweise auf 5.860 MPa bei 30 prozentigem C100-Anteil zu. Die Biegestäbe der Varianten TH30, C20 und C25 weisen im Gegensatz zu den anderen Varianten eine relativ hohe Standardabweichung auf, was auf Messungenauigkeiten zurückgeführt werden kann. Beim Vergleich der beiden Holzmehlarten fällt auf, dass die Varianten mit

C100 tendenziell einen etwas geringeren Biegemodul haben als die Varianten mit Thermoholzmehl.

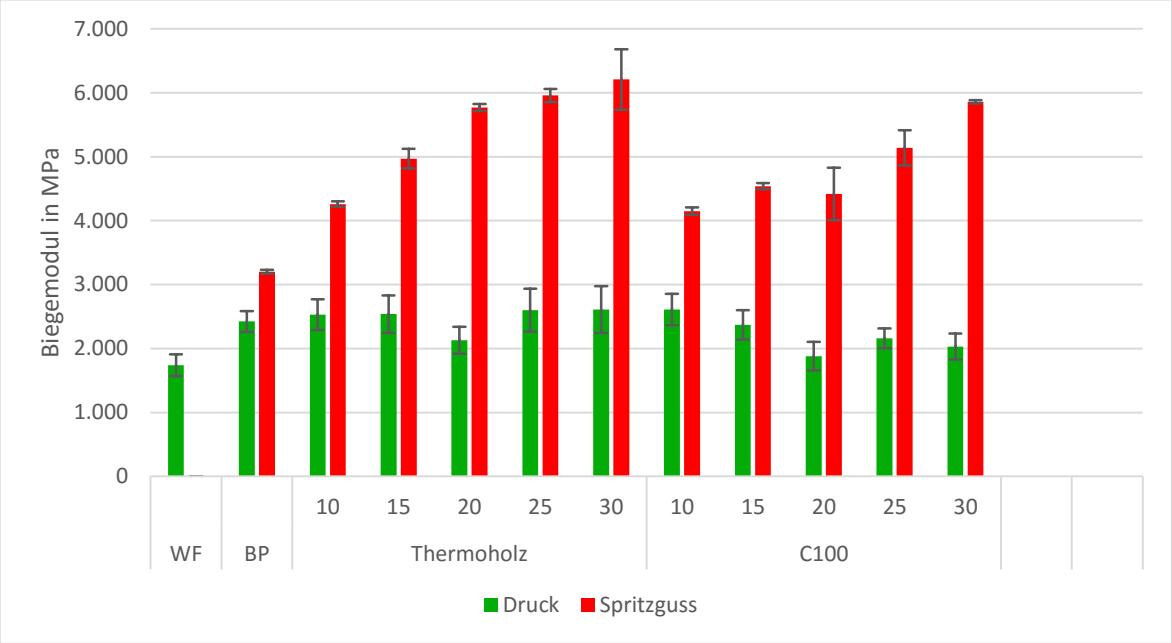

Abbildung 23: Biegemodul und deren Standardabweichung in MPa der Biegestäbe in Abhängigkeit des Herstellungsverfahrens und der Filamentvariante

Bei den gedruckten Biegestäben (grüne Säulen) ist zu sehen, dass kein eindeutiger Trend mit steigendem Holzanteil zu erkennen ist. Mit Ausnahme der Varianten Woodfill und C20 bewegen sich alle Filamente in einem Bereich zwischen 2.000 und 3.000 MPa. Die Standardabweichung ist bei allen Messungen ungefähr gleich. Den absolut niedrigsten E-Modul hat das auf dem Markt erhältliche Filament Woodfill (WF) mit 1.740 MPa.

In Abbildung 24 ist der Biege-E-Modul in Abhängigkeit der Druckgeschwindigkeit und der verwendeten Filamentvariante dargestellt. Die blauen Säulen zeigen den E-Modul bei einer Druckgeschwindigkeit von 40 mm/s und die gelben Säulen den Biegemodul bei einer Druckgeschwindigkeit von 30 mm/s. Außerdem ist auch hier die Standardabweichung der jeweiligen Messungen dargestellt. Es ist zu sehen, dass mit langsamerer Druckgeschwindigkeit der Biegemodul tendenziell etwas höher ausfällt. Dies kann auf den etwas besseren Zusammenhalt der einzelnen Stränge bei langsamerer Druckgeschwindigkeit zurückgeführt werden. Der Unterschied zwischen den beiden Geschwindigkeitsstufen ist allerdings nicht sehr groß.

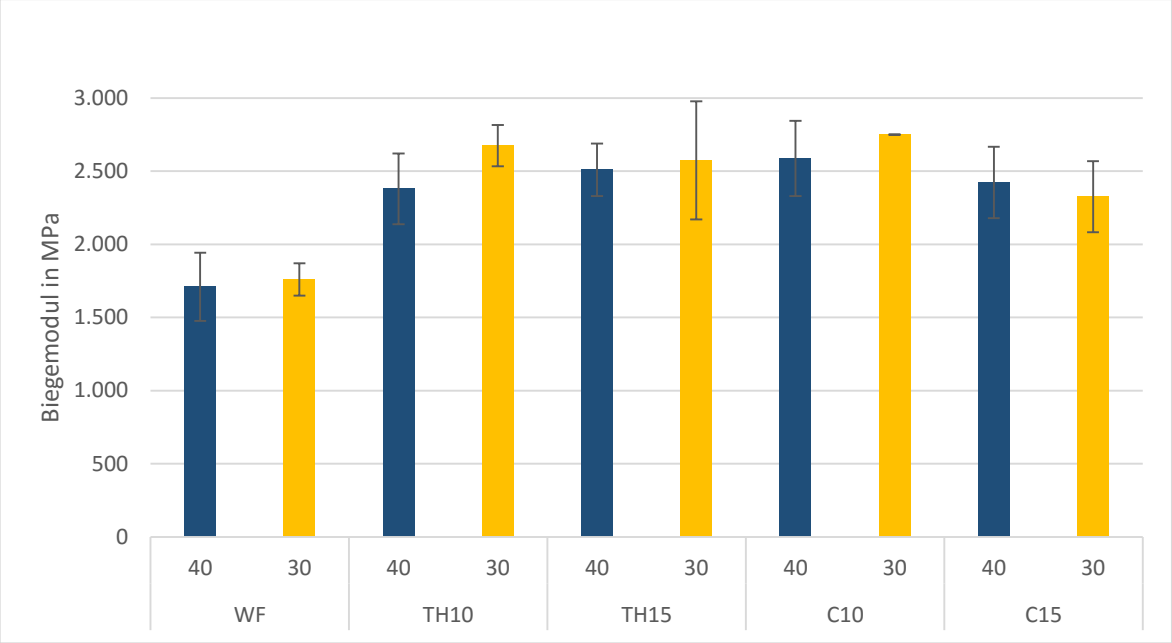

Abbildung 24: Biegemodul in Abhängigkeit von Druckgeschwindigkeit und Filamentvariante

Einzige Abweichung von der Tendenz stellt hier die Variante C15 dar. Hier ist der Biegemodul bei langsamerer Druckgeschwindigkeit niedriger als bei höherer.

4.5.2 Biegefestigkeit

Die Biegefestigkeit kennzeichnet den Widerstand eines Werkstoffs gegen Bruch bei einer Biegebeanspruchung. Abbildung 25 zeigt die Biegefestigkeit der gedruckten (grüne Säulen) und gespritzten (rote Säulen) Biegestäbe. Es ist zu sehen, dass die Biegefestigkeit mit steigendem Holzanteil sowohl bei den gespritzten, als auch bei den gedruckten Biegestäben abnimmt. Allerdings ist die Biegefestigkeit der gespritzten Biegestäbe deutlich höher als jene der Gedruckten. Der Unterschied wird mit zunehmendem Holzanteil größer.

Bemerkenswert ist, dass die Biegefestigkeit bei den gedruckten Biegestäben der Varianten C20/TH20 auf C25/TH25 steigt, dann allerdings wieder fällt. Dies kann auf die unterschiedlichen Druckgeschwindigkeiten zurückgeführt werden, da die Druckgeschwindigkeit ab 25 % Holzmehlanteil auf 20 mm/s reduziert wurde.

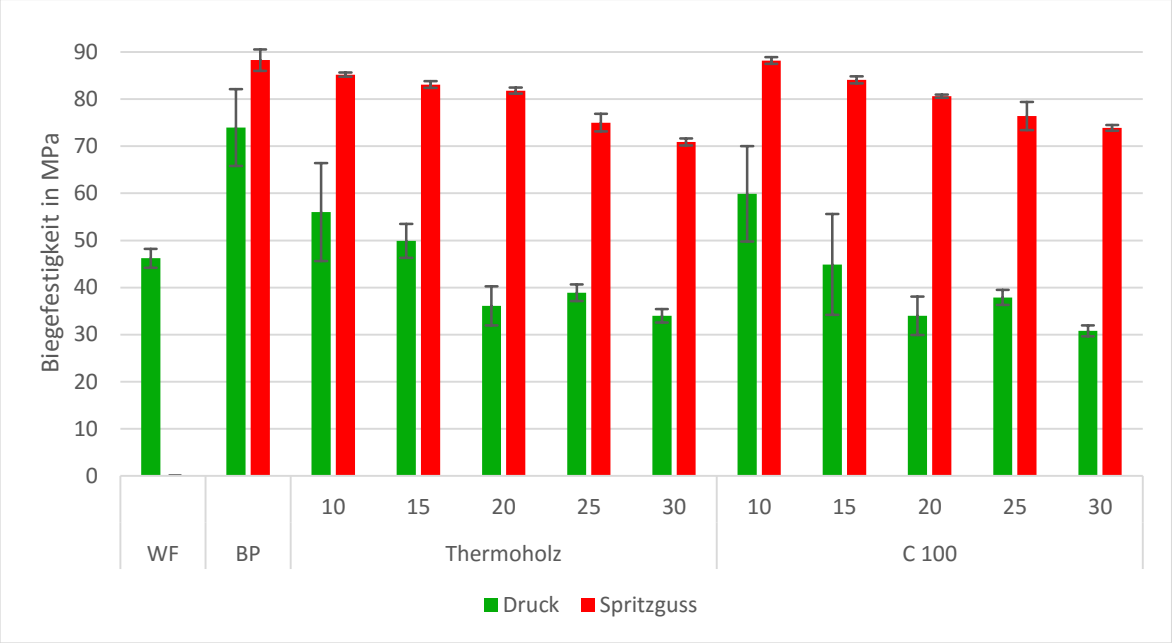

Abbildung 25: Biegefestigkeit und deren Standardabweichung in MPa der Biegestäbe in Abhängigkeit des Herstellungsverfahrens und der Filamentvariante

Das am Markt erhältliche Filament Woodfill hat eine Biegefestigkeit von 46 MPa. Im Vergleich zu den selbst hergestellten Filamenten liegt Woodfill etwa im Bereich der Filamente mit 15 % Holzanteil.

Aus Abbildung 26 lässt sich ableiten, dass die Biegefestigkeit mit abnehmender Druckgeschwindigkeit zunimmt. Die blauen Balken stellen die Biegefestigkeit bei einer Druckgeschwindigkeit von 40 mm/s dar und die gelben Balken die Biegefestigkeit bei einer Druckgeschwindigkeit von 30 mm/s. Die Biegefestigkeit liegt bei allen Filamentvarianten bei jenen Stäben höher, welche mit der geringeren Geschwindigkeit gedruckt worden sind. Die Filamentvarianten BP und C15 stellen hier Ausnahmen dar.

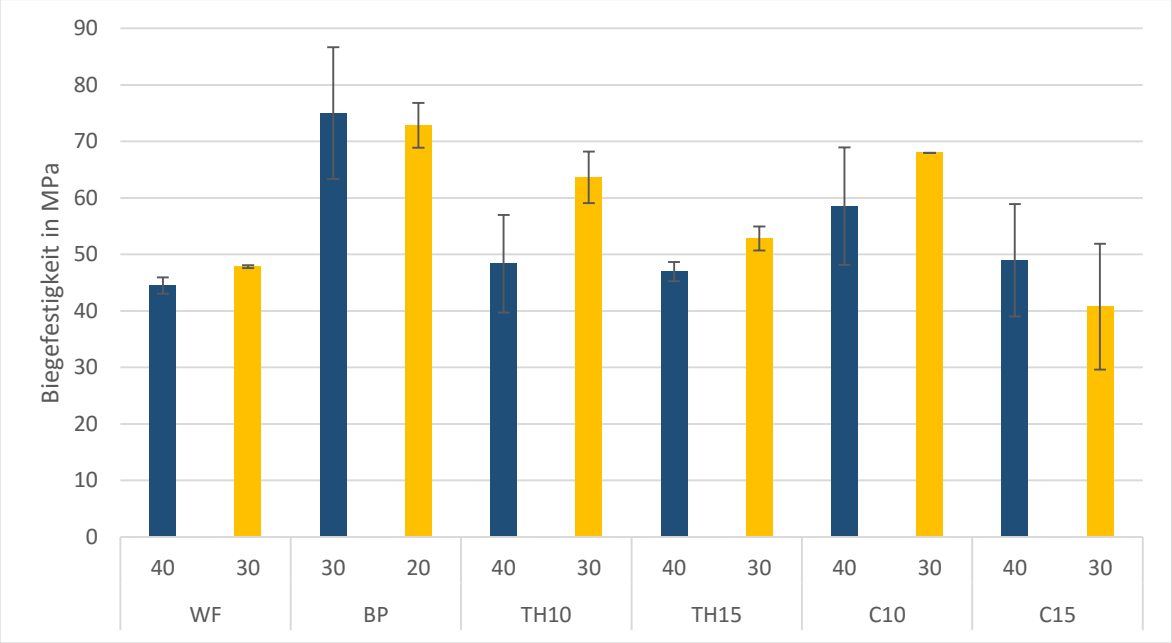

Abbildung 26: Biegefestigkeit in MPa in Abhängigkeit der Druckgeschwindigkeit in mm/s und der Filamentvariante

4.5.3 Dehnung bei Biegefestigkeit

Die Auswertung der Messdaten für die Dehnung bei Biegefestigkeit in Abbildung 27 zeigt, dass die maximal mögliche Dehnung mit zunehmendem Füllstoffanteil abnimmt. In Abbildung 27 sind die Werte für die gedruckten Biegestäbe als grüne Säulen dargestellt, jene der gespritzten Biegestäbe als rote Säulen. Während sich die Biegestäbe des Basispolymers um knapp 4 % dehnen lassen bis die maximale Biegefestigkeit erreicht ist, ist dieser Wert bei den mit 30 % Holzmehl gefüllten Varianten bereits bei knapp 2 % Dehnung erreicht. Außerdem zeigt das Diagramm, dass die gedruckten Biegestäbe sich etwas stärker dehnen lassen als die Biegestäbe, welche mit der Spritzgussmaschine hergestellt wurden. Der Unterschied zwischen den beiden Herstellungsverfahren ist allerdings nicht so groß wie bei den anderen mechanischen Kennzahlen. Das Filament Woodfill lässt sich bei maximaler Biegefestigkeit um 3,8 % dehnen. Im Vergleich zu den selbst hergestellten Filamenten ist dieser Wert sehr hoch, in etwa im Bereich des Basispolymers. Bei den Varianten C10 und C15 lassen sich die gespritzten Biegestäbe stärker dehnen als die Gedruckten.

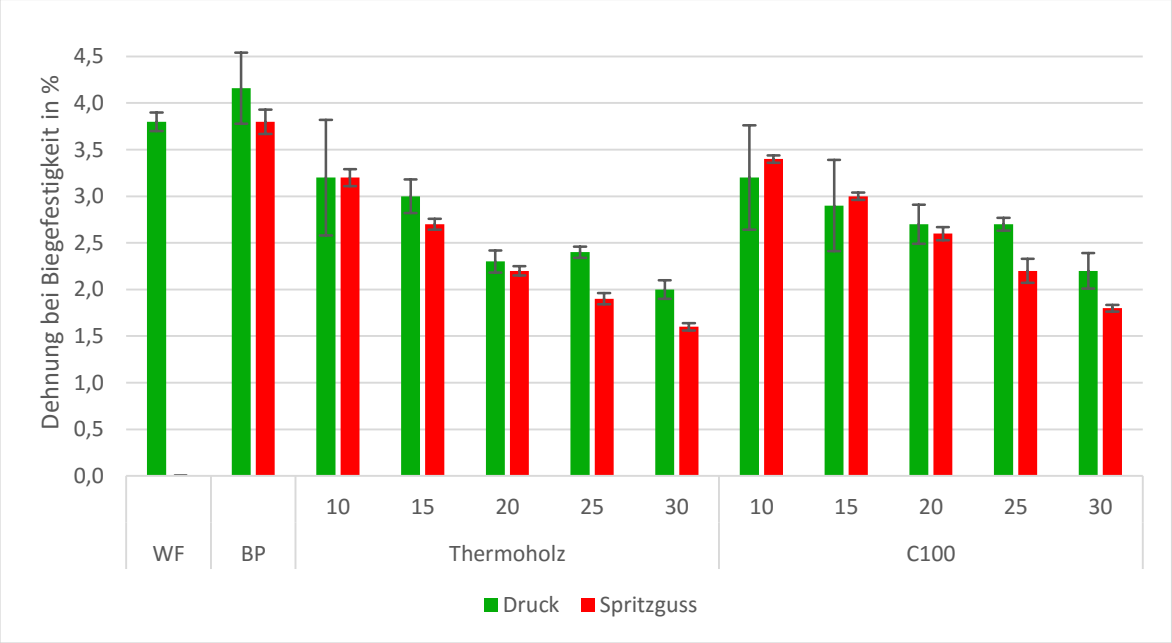

Abbildung 27: Dehnung bei Biegefestigkeit und deren Standardabweichung in Prozent der Biegestäbe in Abhängigkeit des Herstellungsverfahrens und der Filamentvariante

Abbildung 28 zeigt die Dehnung für verschiedene Filamentvarianten und unterschiedliche Druckgeschwindigkeiten. Allerdings kann man aus den Werten keinen eindeutigen Trend ableiten. Bei vier von sechs Filamentvarianten ist die Dehnung bei Biegefestigkeit bei jenen Biegestäben etwas höher, welche mit niedrigerer Druckgeschwindigkeit hergestellt wurden. Nur die Varianten BP und C15 zeigen einen umgekehrten Trend.

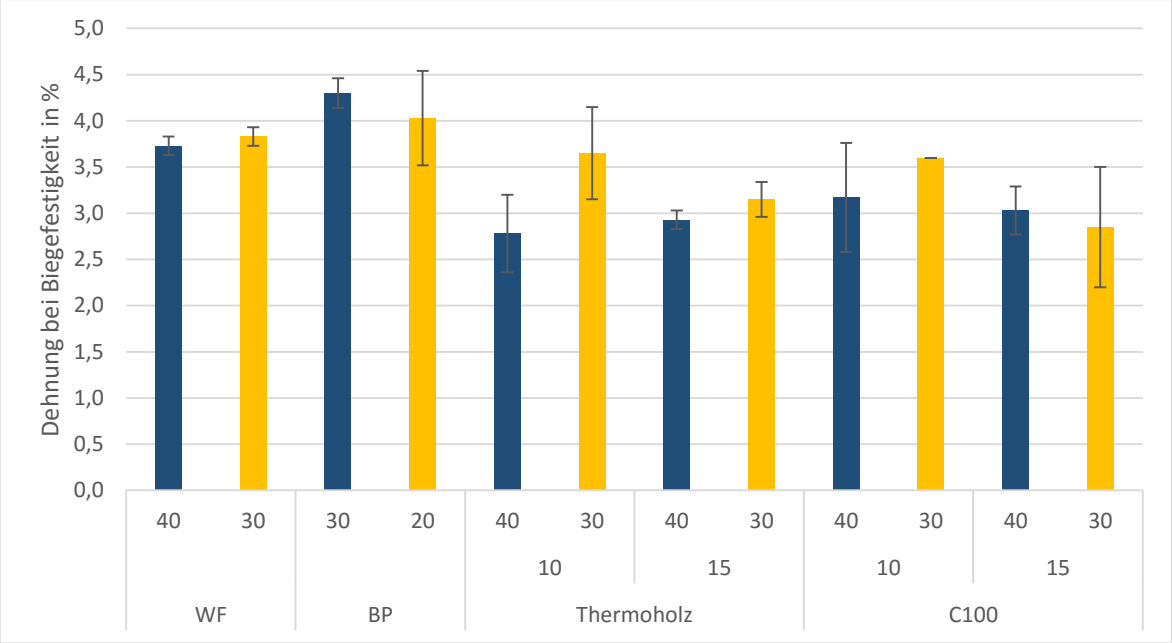

Abbildung 28: Dehnung bei Biegefestigkeit in Prozent in Abhängigkeit der Druckgeschwindigkeit in mm/s und der Filamentvariante

4.5.4 Schlagzähigkeit

Abbildung 29 zeigt die Schlagzähigkeit und deren Standardabweichung der Biegestäbe in Kilojoule pro Quadratmeter für die verschiedenen Filamentvarianten. Die grünen Säulen geben die Schlagzähigkeit der gedruckten Biegestäbe und die roten Säulen jene der gespritzten Biegestäbe wieder.

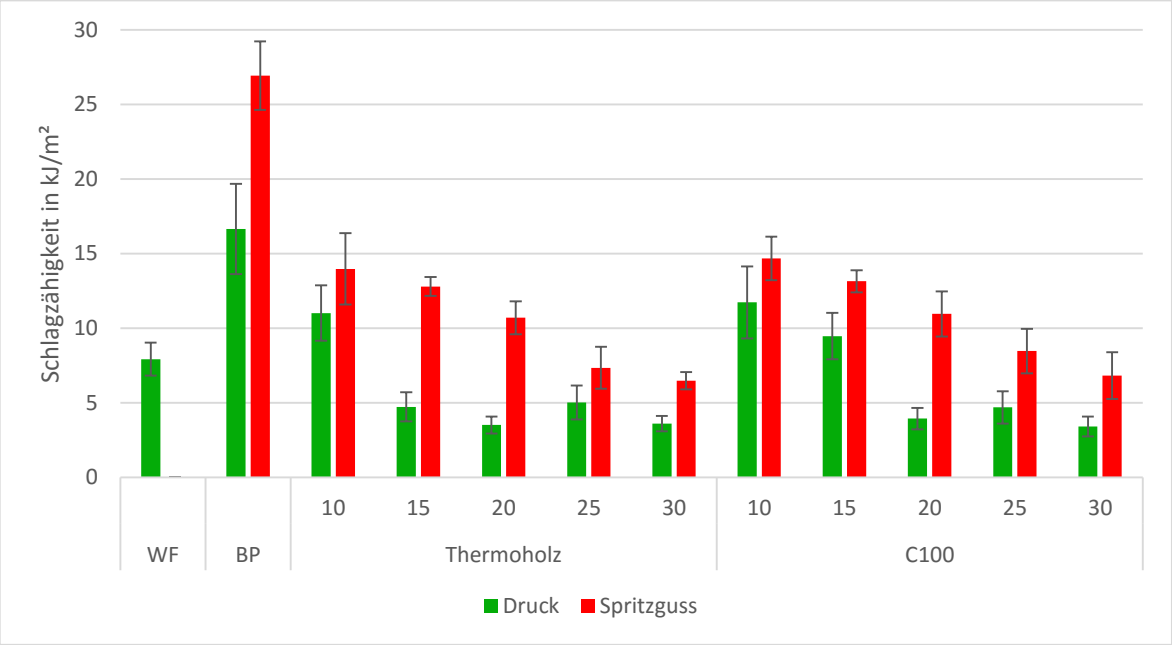

Abbildung 29: Schlagzähigkeit in kJ/m² und deren Standardabweichung der Biegestäbe in Abhängigkeit des Herstellungsverfahrens und der Filamentvariante

Es ist zu erkennen, dass die Schlagzähigkeit mit zunehmenden Holzmehlanteil bei beiden Herstellungsvarianten abnimmt. Die Schlagzähigkeit ist bei den spritzgegossenen Biegestäben deutlich höher. Hier sind alle Biegestäbe bei allen Varianten vollständig gebrochen. Bei jenen Biegestäben, welche mit dem 3D-Drucker hergestellt wurden, trat hingegen vor allem bei den Varianten mit niedrigem Holzmehlanteil ein Scharnierbruch auf. Beim Vergleich der Säulen mit gleichem Füllstoffanteil in Abbildung 29 sieht man, dass der Holzmehltyp keinen Einfluss auf die Schlagzähigkeit hat. Die Schlagzähigkeit bei den gedruckten Biegestäben steigt bei den Filamenten von 20 auf 25 prozentigem Holzmehlanteil, da die Druckgeschwindigkeit bei den Varianten mit 25 und 30 % Füllstoffanteil auf 20 mm/s reduziert wurde.

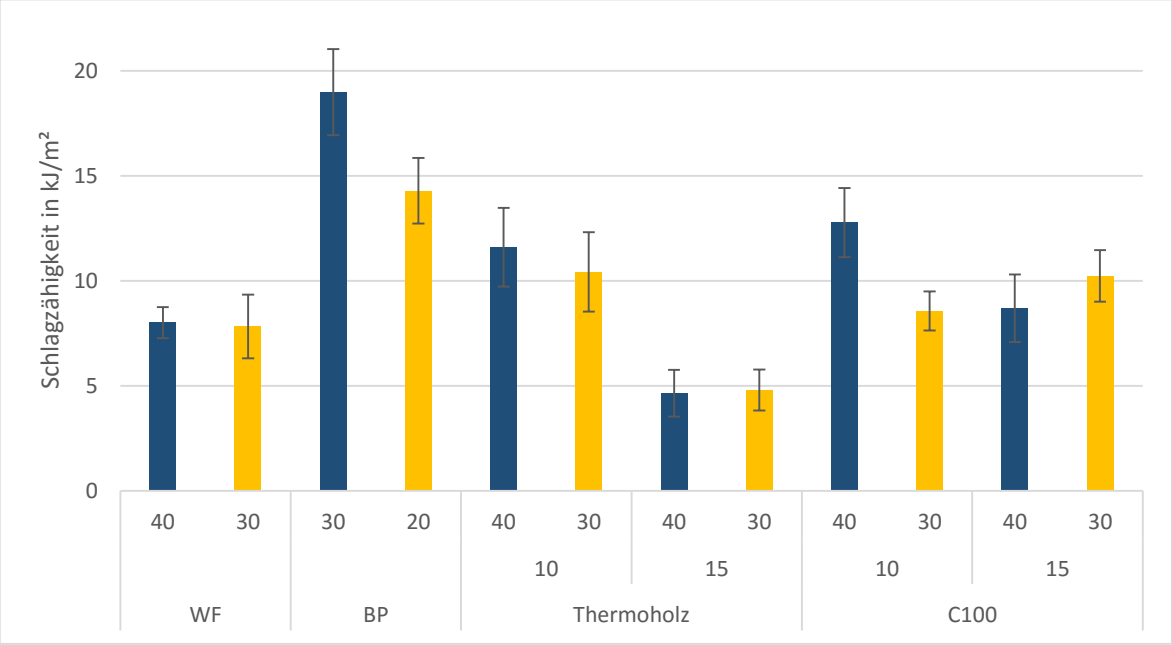

Abbildung 30: Schlagzähigkeit in kJ/m² in Abhängigkeit der Druckgeschwindigkeit in mm/s und der Filamentvariante

Der Vergleich der Druckgeschwindigkeiten in Abbildung 30 zeigt, dass die Schlagzähigkeit mit niedrigerer Druckgeschwindigkeit tendenziell etwas geringer ist als mit höherer Druckgeschwindigkeit. Bei den Biegestäben mit 15 % Holzmehlanteil ist die Schlagzähigkeit hingegen bei niedriger Druckgeschwindigkeit höher als bei hoher Druckgeschwindigkeit.

4.6 REM-Aufnahmen

Abbildung 31 zeigt die REM-Aufnahmen der Variante Basispolymer bei 100-facher Vergrößerung. Auf dem linken Bild ist die Bruchfläche eines Biegestabes aus dem 3D-Druck zu sehen. Hier sind die einzelnen Stränge (graue Flächen) deutlich erkennbar. Es sind keine Einschlüsse oder sonstige Fehler in dem Polymer erkennbar. Die Bruchflächen der einzelnen Stränge sind sehr glatt. Als Kontrast dazu ist am rechten Bild der Abbildung 31 eine Bruchfläche eines Biegestabes aus dem Spritzguss abgebildet. Deutlich zu erkennen ist hier, dass die Fläche komplett mit dem Polymer gefüllt ist und keine Stränge zu sehen sind. Auch hier ist die Bruchfläche sehr glatt.

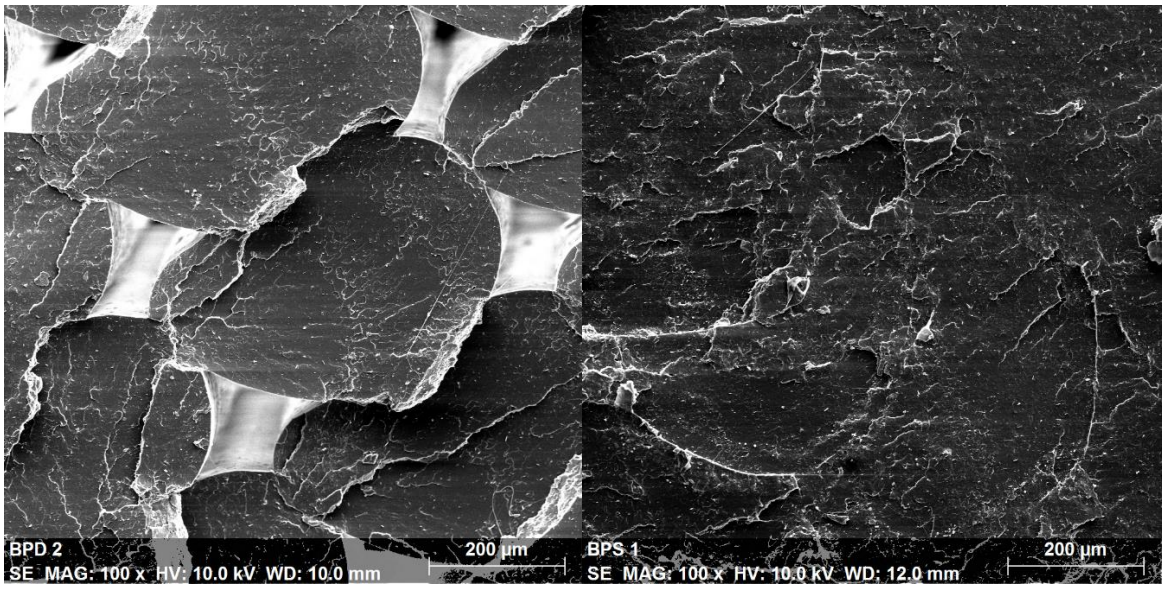

Abbildung 31: REM-Aufnahmen der Filamentvariante Basispolymer bei 100-facher Vergrößerung (links die Bruchfläche des Biegestabes aus dem 3D-Druck; rechts die Bruchfläche des Biegestabes aus dem Spritzguss)

In Abbildung 32 sollen zwei Filamentvarianten bei 50-facher Vergrößerung verglichen werden. Beide Bilder wurden von Bruchflächen von Biegestäben gemacht, die mit dem 3D-Drucker hergestellt wurden. Das linke Bild zeigt eine Bruchfläche eines Biegestabes, welcher mit dem Filament C10 gedruckt wurde. Hier sind die einzelnen Stränge deutlich erkennbar. Die Bruchflächen der einzelnen Stränge sind zerklüfteter als beim Basispolymer (Abbildung 31), was auf die im Filament enthaltenen Holzpartikel zurückgeführt werden kann.

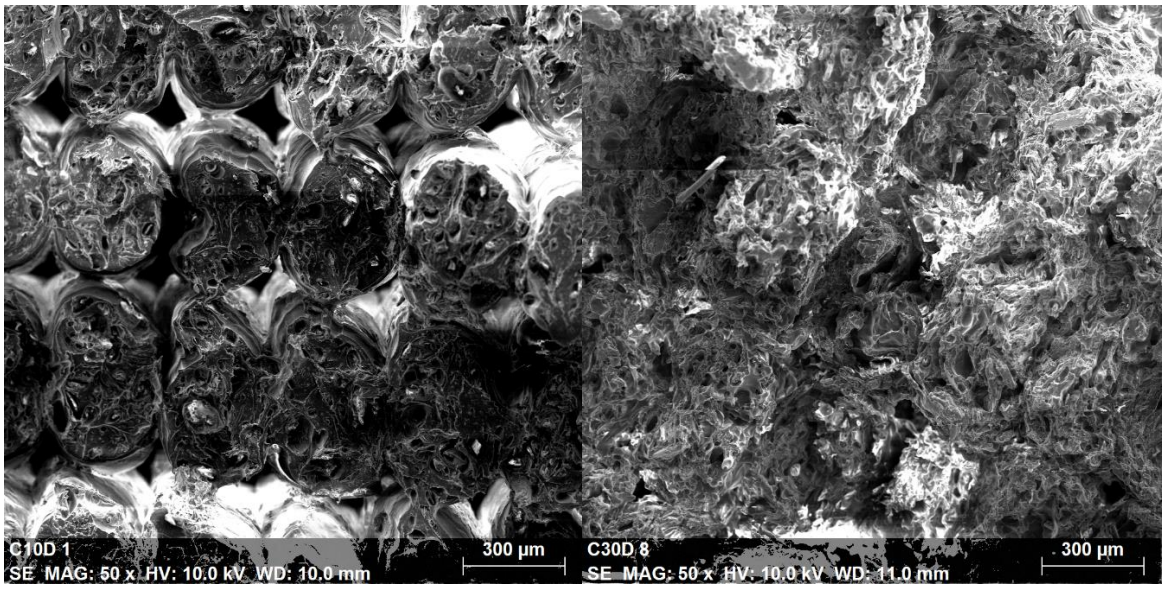

Abbildung 32: REM-Aufnahmen der Bruchflächen der 3D gedruckten Biegestäbe des Filaments C10 (links) und C30 (rechts) bei 50-facher Vergrößerung

Die in Abbildung 32 auf dem rechten Bild dargestellte Bruchfläche wurde von einem Biegestab der Filamentvariante C30 aufgenommen. Die einzelnen Stränge sind hier im Gegensatz zur Variante C10 nicht erkennbar. Deutlich zu sehen ist die sehr zerklüftete Oberfläche mit vielen Löchern. Die Löcher können auf den 30 prozentigen Holzmehlanteil und die aus dem Polymer gezogenen Holzpartikel zurückgeführt werden.

Um die Bruchflächen der beiden Holzmehltypen zu vergleichen und um einen genaueren Blick auf die Bruchflächen zu werfen, sind in Abbildung 33 die Bruchflächen der Varianten mit 10 prozentigem Holzmehlanteil bei 100-facher Vergrößerung gezeigt. Auf dem linken Bild ist die Bruchfläche des Filaments, das mit 10 % Thermoholz gefüllt ist, gezeigt. Das rechte Bild zeigt das mit 10 % Arbocel C100 gefüllte Filament. Im Vergleich ist zu sehen, dass die Bruchfläche der Variante TH10 etwas zerklüfteter ist und größere Löcher aufweist, als die Bruchfläche der Variante C10.

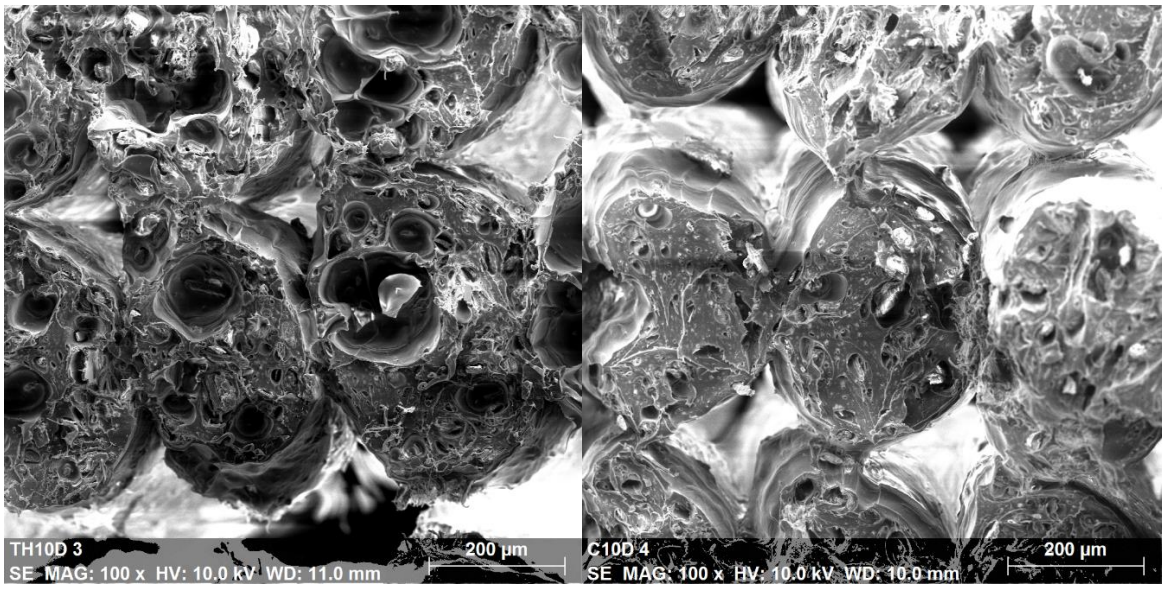

Abbildung 33: REM-Aufnahmen der Bruchflächen der Filamente TH10 (links) und TH30 (rechts) aus dem 3D-Druck

Abbildung 34 zeigt die Bruchflächen der Varianten C30 (links) und TH30 (rechts) aus dem Spritzguss (oben) und dem 3D-Druck (unten) bei 100-facher Vergrößerung. Beim Vergleich der beiden Holzmehltypen Arbocel C100 und Thermoholz bei gleichem Verfahren, also Spritzguss oder 3D-Druck ist kein großer Unterschied bei den Varianten mit 30 prozentigem Holzanteil zu sehen. Bei beiden Holzmehltypen sind beim Verfahren Spritzguss einzelne Holzfasern erkennbar. Durch die nicht sehr zerklüftete Oberfläche lässt sich auf eine gute Faser-Matrix-Haftung schließen. Auch beim Verfahren 3D-Druck ist zwischen den beiden Verfahren kein gravierender Unterschied erkennbar. Die Löcher, wie sie bei dem Filament TH10 in Abbildung 33 zu sehen sind, sind beim Filament TH30 nicht erkennbar.

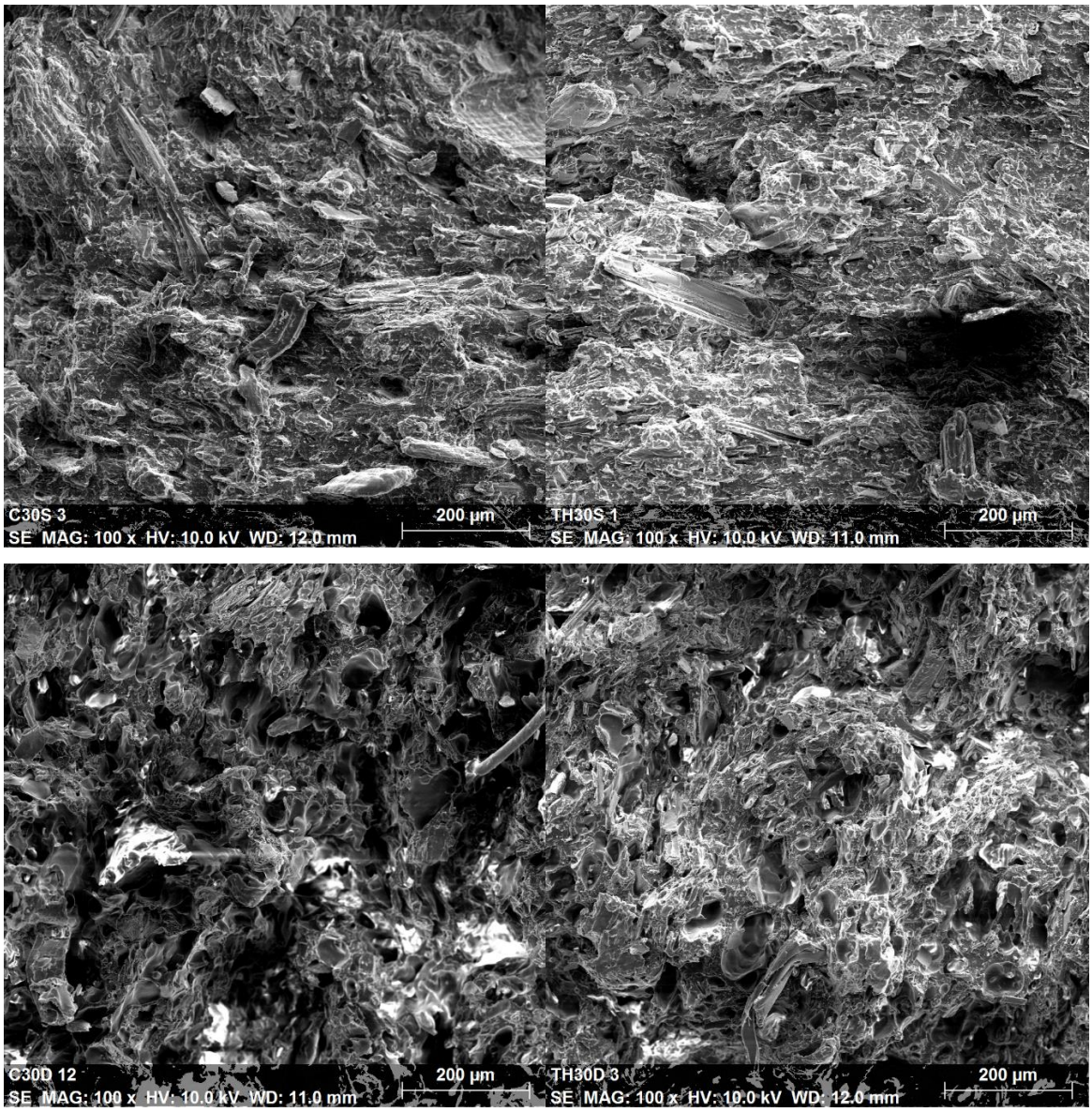

Abbildung 34: REM-Aufnahmen der Bruchflächen der Biegestäbe bei 100-facher Vergrößerung (oben die Bruchflächen der Biegestäbe aus dem Spritzguss der Varianten C30 und TH30; unten die Bruchflächen der Biegestäbe aus dem 3D-Druck der Varianten C30 und TH30)

Beim Vergleich der Herstellungsverfahren Spritzguss und 3D-Druck ist auffällig, dass die Bruchfläche beim 3D-Druck zerklüfteter und rauer ist als beim Spritzguss. Beim 3D-Druck scheint es so, als ob einzelne Fasern aus der Matrix gezogen wurden. Dadurch entsteht die zerklüftete Oberfläche mit vielen Löchern. Beim Spritzguss wird der Compound mit hohem Druck in die Kavitäten gepresst. Dadurch entsteht eine bessere Faser-Matrix-Haftung und das Holz-Polymer-Gemisch wird verdichtet. Beim 3D-Druck hingegen werden die Stränge einzeln abgelegt, ohne dass Druck auf das Material ausgeübt wird. Dadurch ist die Faser-Matrix Haftung

bei diesem Herstellungsverfahren nicht so groß. Deshalb erscheint die Bruchfläche nach dem Spritzguss nicht so zerklüftet wie nach dem 3D-Druck.

4.7 Thermische Eigenschaften

4.7.1 Thermogravimetrische Analyse

Die thermogravimetrische Analyse der Filamentvarianten Woodfill, BP und TH30 hat gezeigt, dass das käufliche Filament Woodfill drei Massenverluststufen hat, während die selbstproduzierten Filamente BP und TH30 nur zwei Massenverluststufen haben. Die Massenverluste sind in den folgenden Abbildungen mit den Massenverlustkurven und im Anhang in Tabelle 10 dargestellt.

In Abbildung 35 ist die Massenverlustkurve des Filaments Woodfill und deren Verluststufen zu sehen. Insgesamt wurden von dieser Variante 7,641 mg Material eingewogen. Im Temperaturbereich zwischen 31°C und 330°C wurden 12 % des Materials umgesetzt. In der zweiten Stufe gingen 74 % des Materials verloren. Dieser Prozess spielte sich in dem Temperaturfenster zwischen 330 und 400°C ab. Eine weitere Stufe ist zwischen 400 und 440°C zu beobachten. Hier gingen etwa 8 % des eingewogenen Filaments verloren. Der Restaschegehalt beläuft sich auf 0,46 %.

Bei den beiden anderen getesteten Filamenten sind nur zwei Massenverluste zu identifizieren. Beim Filament Basispolymer (Abbildung 36) findet zwischen 31 und etwa 320°C ein Massenverlust von 0,74 mg statt, was 10 % der eingewogenen Masse entspricht. Der größte Massenverlust ist im Temperaturbereich zwischen 320 und 390°C zu verzeichnen. Hier gehen 87 % der eingewogenen Masse verloren. Dieser große Massenverlust wird durch die Oxidation des Polymers verursacht. Der weitere Massenverlust bis zur maximalen Temperatur von 720°C beträgt 1,34 %. Als Restasche bleiben 1,24 % des eingewogenen Materials übrig. Zur Durchführung der Messung wurden insgesamt 7,525 mg eingewogen.

Die Massenverlustkurve des Filaments TH30 ist in Abbildung 37 dargestellt. Hier beträgt der Verlust im Bereich zwischen 30 und 320°C 14 % der eingewogenen Masse. Durch die Oxidation im Temperaturbereich von 320 bis 415°C gehen 73 % der Masse verloren. Der weitere Verlust bis 720°C beträgt 5 %. Der

Restaschegehalt ist mit 8 % sehr hoch. Die Gesamtmasse der Probe betrug vor der Messung 7,561 mg.

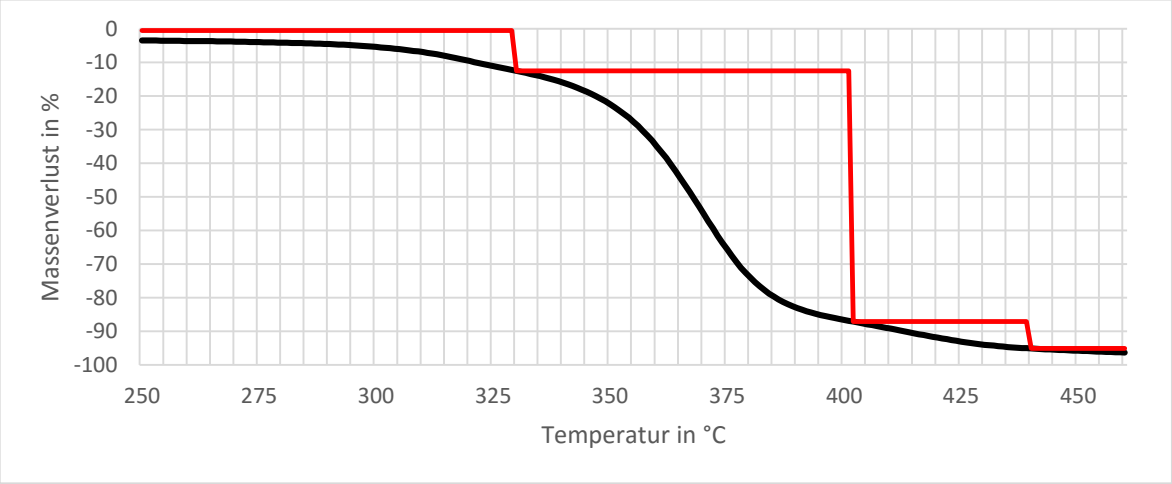

Abbildung 35: Massenverlustkurve des Filaments Woodfill

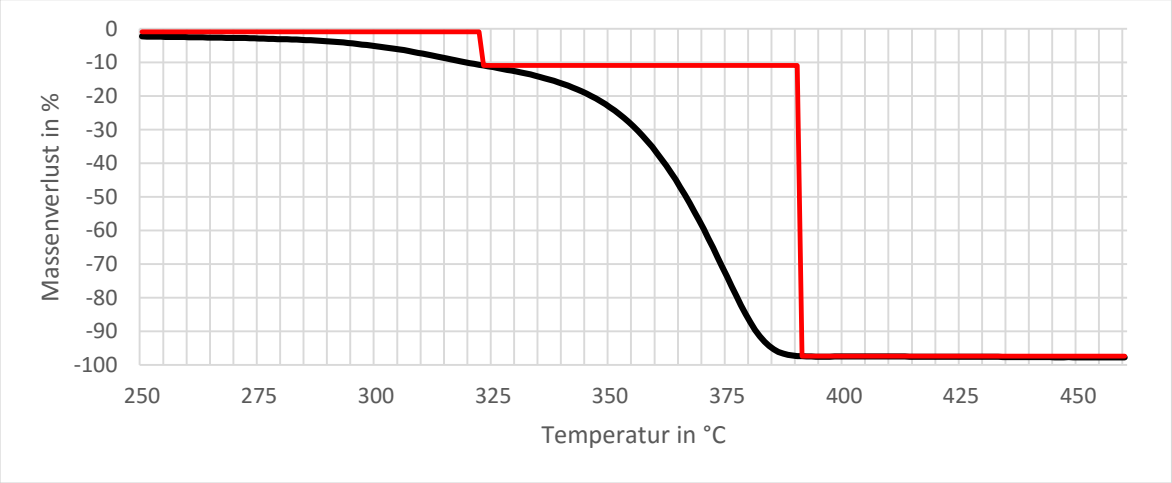

Abbildung 36: Massenverlustkurve des Filaments Basispolymer

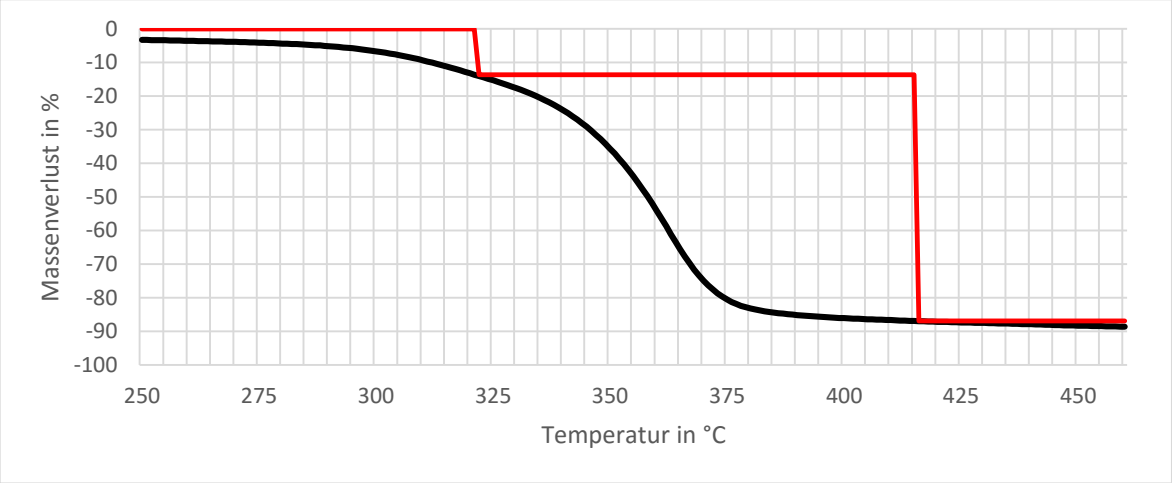

Abbildung 37: Massenverlustkurve des Filaments TH30

4.7.2 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Die Auswertung der Daten der Differential Scanning Calorimetry war teilweise nicht eindeutig, da sich Prozesse überlagert haben. Abbildung 38 zeigt die Wärmekurve für die gemessenen Filamente. Bei allen drei Varianten gibt es im Bereich zwischen etwa 130 und 145°C einen endothermen Ausschlag ohne Massenverlust. Dieser Ausschlag kann mit dem Schmelzpunkt des Polymers erklärt werden. Beim Filament Woodfill (grüne Kurve) sind außerdem in den Bereichen um die 300°C und 345°C exotherme Ausschläge der Wärmekurve zu sehen. Der Ausschlag bei 345°C findet mit Massenverlust statt. Deshalb kann dieser Ausschlag auf die Oxidation des Materials zurückgeführt werden. In Tabelle 6 sind die Ergebnisse der DSC-Messung für das Filament Woodfill zusammengefasst.

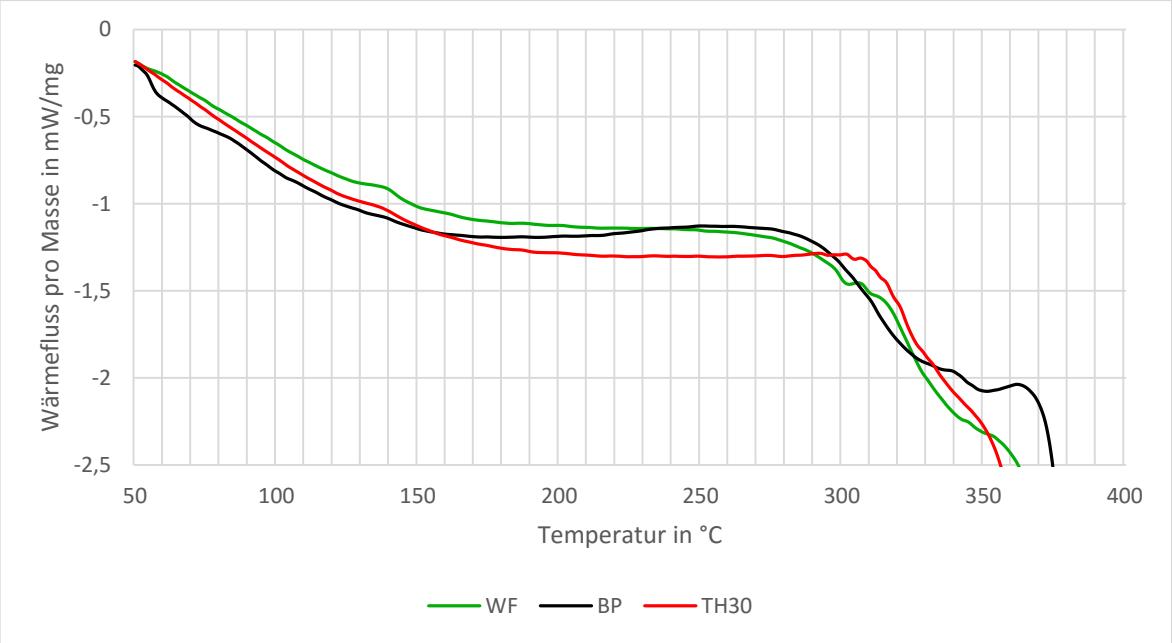

Abbildung 38: Wärmefluss in mW/mg in Abhängigkeit der Temperatur in °C für die jeweiligen Filamentvarianten

Wie in Abbildung 38 an der schwarzen Linie ersichtlich ist, kann beim Filament Basispolymer neben dem endothermen Peak bei 130°C nur ein weiterer Ausschlag der Wärmekurve beobachtet werden. Dieser liegt im Gegensatz zum Filament Woodfill in einem etwa 10°C höheren Temperaturbereich. Es handelt sich um einen exothermen Ausschlag mit Massenverlust. Diese Wärmefreisetzung kann auf die Oxidation des Materials zurückgeführt werden. Der Temperaturbereich und der dazugehörige Wärmeeintrag sind in Tabelle 7 ersichtlich.

Tabelle 6: Wärmeeintrag und deren Temperaturbereich des Filaments WF

Temperatur-bereich in °C	Reaktionsart	Massen-verlust	Art des Prozesses	Wärme-eintrag in J/g
127 – 146	endotherm	ohne	Schmelzpunkt	12,06
296 – 306	exotherm	ohne	---	-4,80
340 – 353	exotherm	mit	Oxidation	-2,52

Tabelle 7: Wärmeeintrag und deren Temperaturbereiche des Filaments BP

Temperatur-bereich in °C	Reaktionsart	Massen-verlust	Art des Prozesses	Wärme-eintrag in J/g
132 – 145	endotherm	ohne	Schmelzpunkt	1,20
340 – 361	exotherm	mit	Oxidation	-44,85

Tabelle 8: Wärmeeintrag und Temperaturbereiche des Filaments TH30

Temperatur-bereich in °C	Reaktionsart	Massen-verlust	Art des Prozesses	Wärme-eintrag in J/g
125 – 145	endotherm	ohne	Schmelzpunkt	7,28
285 – 315	endotherm	ohne	---	89,81
325 – 350	exotherm	mit	Oxidation	-5,72

Tabelle 8 zeigt die Auswertung der Ergebnisse der DSC-Messung für das Filament TH30. Die dazugehörige Wärmekurve ist in Abbildung 38 in roter Farbe dargestellt. Hier können neben dem endothermen Ausschlag bei 130°C zwei weitere Peaks in der Wärmekurve identifiziert werden. Zum einen ein endothermer Ausschlag ohne Massenverlust im Temperaturbereich zwischen 285 und 315°C. Des Weiteren ein exothermer Ausschlag mit Massenverlust zwischen 325 und 350°C, welcher auf die Oxidation des Probenmaterials zurückzuführen ist.

5. Diskussion

5.1 Größenfragmentierung und -charakterisierung

Eine Herausforderung dieser Arbeit war, die Naturstoffe in möglichst kleinen Partikeln zur Verfügung zu stellen, damit beim späteren 3D-Druck mit den Filamenten keine Probleme auftreten. Je kleiner die Partikel sind, desto unwahrscheinlicher ist es, dass die Druckerdüse mit 0,5 mm Durchmesser verstopft. Vor Beginn der Arbeit wurde deshalb ein Partikellängenzielwert festgelegt. Die Partikel sollten weniger als 100 µm lang sein. Wie die Versuche gezeigt haben, eignet sich zur Zerkleinerung der Holzpartikel eine Ultrazentrifugalmühle gut, da hiermit ein großer Durchsatz erreicht wird und es mit dieser Mühle möglich ist, Partikel mit der erforderlichen Größe zu erhalten. Die Fraktionierung des Holzmehls mit einem Laborsieb erwies sich als zu ineffizient. Das Arbocel C100 weist bereits eine passende Partikelgrößenverteilung auf und musste nicht weiter zerkleinert werden. Um die Partikelgrößenverteilung zu verifizieren wurde eine Partikelgrößenbestimmung durchgeführt.

Die Ergebnisse der Partikelgrößenbestimmung waren bei den beiden verwendeten Verfahren sehr unterschiedlich. Die Messung der Partikellänge mit imagej war zwar sehr aufwändig, allerdings kann mit diesem Verfahren nachvollzogen werden, wie gemessen wird. Man kann mit ziemlicher Sicherheit davon ausgehen, dass bei den Messungen keine Fehler gemacht wurden und wenn, dann wurde bei den verschiedenen Varianten überall der gleiche Fehler gemacht. Die Messung mit imagej ist nicht absolut genau, allerdings liefert sie einen Richtwert und die einzelnen Varianten können miteinander verglichen werden. Fehlerquellen bei der Messung mit imagej sind die Festlegung des Maßstabs und die Messung der Partikel selbst. Der Fehler bei der Messung der Partikel liegt im einstelligen µm-Bereich.

Bei der automatischen Messung mit dem Laserbeugungssensor HELOS kann hingegen nicht nachvollzogen werden, ob ein Fehler gemacht wurde. Es kann nur spekuliert werden, an welcher Stelle ein Fehler passiert sein könnte. Auffällig ist jedenfalls, dass bei diesem Verfahren alle drei Varianten einen sehr ähnlichen Verlauf aufweisen. Es ist zu sehen, dass es einen Unterschied zwischen dem

Thermoholz Ausgangsmaterial und dem in der Ultrazentrifugalmühle gemahlenen Thermoholz gibt und dass es eine Verschiebung der Partikelgröße vom großen in den kleinen Partikellängenbereich gibt. Allerdings haben auch die Kurven von Thermoholz- und C100-Varianten einen sehr ähnlichen Verlauf. Es könnte sein, dass es bei dem automatisch durchgeführten Verfahren zu Partikelagglomerationen in dem Luftstrom, welcher die Partikel der Messung zugeführt hat, gekommen ist und deshalb vermehrt lange Partikel gemessen wurden und es dadurch zu ähnlichen Kurvenverläufen gekommen ist. Deshalb scheinen die eigenen Messungen mit dem Bildverarbeitungsprogramm imagej vertrauenswürdiger als die in Auftrag gegebenen Messungen mit dem Laserbeugungssensor HELOS.

5.2 Filamentherstellung

Die Herstellung des Filaments erfolgte relativ problemlos. Sehr wichtig ist es darauf zu achten, dass das Material vor den Extrusionsschritten zur Filamentherstellung absolut trocken ist, da es sonst nicht möglich ist, ein durchgängiges Filament zu produzieren. Durch die hohen Temperaturen und dem hohen Druck auf das Material während der Extrusion verdampft das im Material enthaltene Wasser. Das Wasser kann in der Schneckenkammer nicht entweichen. Erst beim Austritt aus der Schneckenkammer kann es entweichen. Dies wird durch ein Explosionsgeräusch begleitet. Durch diesen Prozess kann kein durchgängiges und gleichmäßiges Filament hergestellt werden.

Trotz des einfachen Aufbaus zur Produktion des Filaments war es möglich den Durchmesser mit einer Abweichung von 0,1 mm relativ konstant zu halten. Allerdings wurde dies mit zunehmendem Holzgehalt immer schwieriger, da das Material ungleichmäßiger aus der Extruderdüse austrat und dadurch die Abzugsgeschwindigkeit des Förderbandes ständig angepasst werden musste. Ein konstanter Durchmesser des Filaments ist erforderlich, da mit dem Durchmesser des Filaments die Extrusionsgeschwindigkeit der Druckerdüse des 3D-Druckers berechnet wird. Ist der Durchmesser nicht konstant, wird die Geschwindigkeit nicht korrekt berechnet und es wird mal zu wenig und mal zu viel Material während des 3D-Drucks extrudiert. Dadurch kann es zu Fehlern im Druckobjekt kommen. Abhilfe würde eine automatische Messung des Filamentdurchmessers nach dem Austritt aus der Düse während der Herstellung des Filaments und eine damit

einhergehende automatische Regelung der Abzugsgeschwindigkeit des Filaments schaffen.

5.3 Bestimmung des MVR

Die Messung der Schmelze-Volumenfließrate hat gezeigt, dass mit zunehmendem Holzgehalt die Fließrate abnimmt, was auch so erwartet wurde. Überraschend war, dass sich das Mahlen des PLAs so stark auf den MVR auswirkt. Allerdings kann der Grund für diesen Unterschied nicht genannt werden, da hiermit noch keine Erfahrungen gemacht wurden. Auch in der Literatur ist hierzu nichts zu finden. Vermutet wird eine chemische Veränderung des Materials durch den Mahlvorgang. Ziel der Zerkleinerung des PLA-Granulats war, dass die Holzpartikel vor der Extrusion besser an dem nach dem Mahlen kantigen PLA haften, eine gleichmäßigere Zuführung der Ausgangsmaterialmischung in den Extruder möglich ist und das Material in der Dosierung nicht so stark entmischt wird. Letztendlich kann man sagen, dass alle drei Ziele durch diese Maßnahme erreicht wurden. Allerdings hätten alle Filamentvarianten mit dem gemahlenen PLA hergestellt werden sollen, um eine konsistente Versuchsdurchführung und -auswertung zu erreichen. Außerdem wäre es hilfreich gewesen, wenn die Messung der Schmelze-Volumenfließrate vor Beginn des Drucks mit den Filamenten durchgeführt worden wäre, da es dadurch bereits Hinweise auf die schlechtere Fließfähigkeit der Filamente mit hohem Holzmehlanteil gegeben hätte. Damit hätte die Drucktemperatur und -geschwindigkeit an die schlechter fließfähigen Filamente angepasst werden können. Somit hätte die Versuchsdurchführung konsistenter gestaltet werden können.

5.4 Test der Druckeigenschaften

Die Auswahl der Objekte zum Test der Druckeigenschaften hat sich als gut erwiesen. Die möglichen Druckgeschwindigkeiten konnten anhand der zweischichtigen Karten beurteilt werden. Beim Druck traten so gut wie keine Probleme auf. Wichtig war lediglich, dass die erste Schicht eine gute Druckbetthaftung hatte und es in dieser Schicht zu keinen Fehlern gekommen ist. Allerdings wäre es zum Vergleich der verschiedenen Filamentvarianten besser gewesen, wenn alle Karten mit der gleichen Temperatur gedruckt worden wären.

Die Auswahl des Bootes zur Beurteilung des Oozing und Warpings erwies sich ebenfalls als gut. Vor allem das Warping konnte sehr gut beurteilt werden, da es hier besser sichtbar ist, als beispielsweise beim Captive Ball. Die Tests haben ergeben, dass das Warping mit zunehmendem Füllstoffanteil abnimmt. Dies ist auch auf die geringere Schwindung des Compounds mit zunehmendem Holzanteil zurückzuführen. Damit konnten in der Literatur erwähnte Ergebnisse bestätigt werden (KALWEIT et al., 2012). Das Oozing stellte schon beim Basispolymer ohne Füllstoffe kein Problem dar. Deshalb spielte es bei den Betrachtungen im Rahmen dieser Arbeit so gut wie keine Rolle.

Das Objekt zum Test der minimal möglichen Schichtdicke war nicht gut gewählt, da die Druckgeschwindigkeit durch das Autocooling beschränkt wurde. Hier wäre es besser gewesen, ein Objekt mit mehreren äußeren vertikalen Schichten oder ein größeres Objekt zu wählen. Auf jeden Fall sollte die Druckgeschwindigkeit nicht durch das Autocooling beschränkt werden. Bei weiteren Arbeiten sollte ein anderes Objekt zu Beurteilung dieser Eigenschaft gewählt werden. Durch die geringe Druckgeschwindigkeit besteht große Gefahr, dass die Druckerdüse verstopft, da wenig Filament nachgeschoben wird. Ausgehend von der Druckerdüse steigt die Hitze im Filament nach oben, trotz der eingebauten Thermalbarriere, wodurch das Filament, das nachgeschoben wird, weich wird und dieses durch das Extruderrad nicht mehr nachgeschoben werden kann. Dadurch kann es zu einer Verstopfung der Druckerdüse kommen.

5.5 Mechanische Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften der Varianten werden stark vom Herstellungsverfahren beeinflusst. Der Unterschied zwischen den beiden Produktionsverfahren der Biegestäbe ist allerdings davon abhängig, auf welche Eigenschaft hin getestet wird. Der Biegemodul nimmt zum Beispiel beim Verfahren Spritzguss linear mit zunehmendem Holzanteil zu, während er beim Verfahren 3D-Druck mit zunehmendem Holzanteil in etwa konstant bleibt. Die Biegefestigkeit nimmt bei beiden Verfahren mit zunehmendem Holzanteil ab. Allerdings ist der Abstand zwischen den Verfahren bei hohem Holzanteil größer als bei niedrigem Holzanteil. Die Dehnung bei Biegefestigkeit ist beim Verfahren 3D-Druck teilweise besser als beim Spritzguss. Hier ist kein großer Unterschied zwischen den beiden

Verfahren zu erkennen. Sie nimmt mit zunehmendem Holzanteil ab. Auch die Schlagzähigkeit wird mit steigendem Holzanteil geringer. Hier ist wieder ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Verfahren zu erkennen. Die spritzgegossenen Biegestäbe sind deutlich schlagzäher, als jene Biegestäbe welche mit dem 3D-Drucker gefertigt wurden.

Die schlechteren mechanischen Eigenschaften der Biegestäbe aus dem 3D-Druck können auch mit der unterschiedlich starken Zusammenhaftung der einzelnen Stränge erklärt werden. Abbildung 39 zeigt die Oberseiten der Biegestäbe der Varianten TH10 (oben) und TH30 (unten). Beim Vergleich der beiden Bilder fällt auf, dass bei der Variante TH10 die einzelnen Stränge, aus denen der Biegestab in horizontaler Richtung aufgebaut ist, deutlich zu erkennen sind, während sie bei der Variante TH30 gut verschmolzen und einzelne Stränge nicht erkennbar sind. Dies kann zum einen auf unterschiedliches Schwindungsverhalten beim Abkühlen zurückzuführen sein. Je höher der Füllstoffanteil, desto schwindungsärmer ist das Polymer. Zum anderen kann es auf die unterschiedlichen Druckgeschwindigkeiten zurückgeführt werden. Die Variante TH10 wurde mit 30 oder 40 mm/s gedruckt, während Variante TH30 nur mit 20 mm/s gedruckt wurde.

Abbildung 39: Oberseite der Biegestäbe (oben: Biegestab der Variante TH10; unten Biegestab der Variante TH30)

Um die Auswirkungen dessen zu zeigen, sind in Abbildung 40 Biegestäbe nach dem Biegeversuch dargestellt. Das obere Bild zeigt einen Biegestab der Variante TH10. Deutlich zu sehen ist, dass sich die einzelnen Schichten voneinander lösen. Dadurch werden die Kräfte nur bis zu einem gewissen Grad von Strang zu Strang weitergegeben, bis sich die einzelnen Schichten voneinander lösen. Das untere Bild in Abbildung 40 zeigt einen Biegestab der Variante TH30 nach dem Biegeversuch. Es ist zu sehen, dass der Biegestab auch nach dem Versuch eine kompakte Einheit darstellt. Die einwirkenden Kräfte können hier aufgenommen und gleichmäßig im Stab verteilt werden.

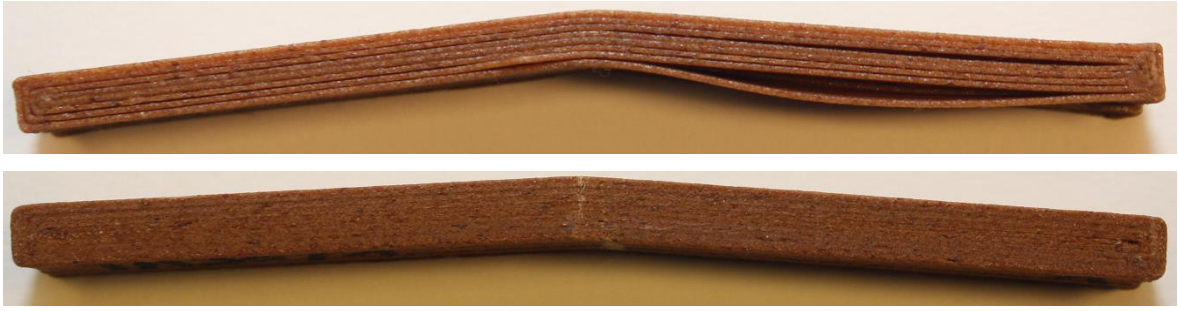

Abbildung 40: Biegestäbe nach dem Biegeversuch (oben: Biegestab der Variante TH10; unten: Biegestab der Variante TH30)

Auch auf die Schlagzähigkeit hat der Zusammenhalt der einzelnen Stränge einen Einfluss. Abbildung 41 zeigt Biegestäbe verschiedener Filamentvarianten nach dem Schlagzähigkeitsversuch. In der Abbildung sind oben links und unten Bilder von Biegestäben der Variante TH10. Das Bild oben rechts zeigt einen Biegestab der Variante TH30 mit einem glatten Bruch. Bei der Variante TH10 sind unterschiedliche Brucharten aufgetreten, da die einzelnen Stränge, wie bereits oben erwähnt, aus verschiedenen Gründen nicht zusammengehalten haben. Dadurch haben sie sich teilweise aus dem Verbund gelöst (oben links) oder Schichten sind auseinandergebrochen (unten).

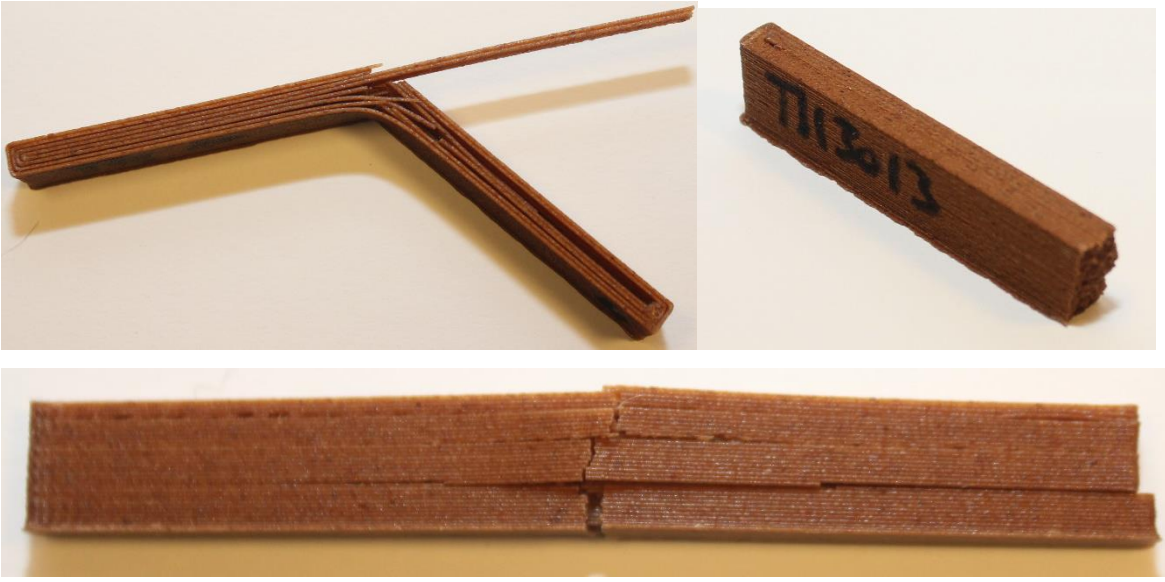

Abbildung 41: Biegestäbe nach dem Schlagzähigkeitsversuch (oben links und unten Biegestäbe der Variante TH10; oben rechts ein Biegestab der Variante TH30)

Der Vergleich der verschiedenen Druckgeschwindigkeiten hat keine deutlichen Ergebnisse gebracht. Hier war der Unterschied zwischen den beiden Geschwindigkeitsstufen in Höhe von 10 mm/s zu gering, um deutliche Ergebnisse zu erzielen. Um die Vergleichbarkeit und Auswertung der verschiedenen Varianten

zu verbessern, wäre es empfehlenswert gewesen, alle Biegestäbe mit der gleichen Geschwindigkeit und der gleichen Temperatur zu drucken. Anhand der Ergebnisse kann nicht eindeutig festgestellt werden, ob und welchen Einfluss die Drucktemperatur oder Druckgeschwindigkeit auf die mechanischen Eigenschaften hat.

5.6 REM-Bilder

Die REM-Aufnahmen der Bruchflächen der Biegestäbe haben deutliche Unterschiede zwischen den verschiedenen Varianten gezeigt. Mit zunehmendem Holzgehalt wird die Bruchfläche rauer und zerklüfteter. Außerdem bewirkt der zunehmende Holzgehalt, dass die einzelnen Stränge bei den mit dem 3D-Drucker hergestellten Biegestäbe nicht mehr erkennbar sind. Dies kann auf die geringere Schwindung bei zunehmendem Füllstoffgehalt zurückgeführt werden. Welchen Einfluss die unterschiedlichen Druckgeschwindigkeiten haben, kann nicht gesagt werden.

Der Grund für die Löcher in den Strängen, die vor allem beim Filament TH10 (Abbildung 33) auftreten und die bereits bei der Arbeit von STEYRER, 2015b beobachtet worden sind, kann nicht genauer verifiziert werden. Die Vermutung, dass die Löcher durch Verdampfung von Wasser während der Extrusion stammen, wurde durch eine Feuchtemessung der Filamente nicht bestätigt. Das Filament C10 weist einen Wassergehalt von 0,31 % auf, während das Filament TH10 einen Wassergehalt von 0,24 % hat. Würden die Löcher von der Verdampfung von Wasser kommen, müssten auf den REM-Bildern beim Filament C10 mindestens die gleiche Art und Anzahl an Löchern zu sehen sein. Dies ist allerdings nicht der Fall. Die weiteren Ergebnisse der Feuchtemessung der Filamente sind in Tabelle 9 dargestellt.

Tabelle 9: Feuchtegehalt der Filamente

Filament-variante	Feuchtegehalt in %
BP	0,06
C10	0,31
C30	0,70
TH10	0,24
TH30	0,51

Der Vergleich zwischen den Herstellungsverfahren hat gezeigt, dass das Compound beim Spritzguss deutlich verdichteter erscheint als beim 3D-Druck. Darauf lässt die weniger zerklüftete Bruchfläche der Biegestäbe schließen. Auch eine bessere Faser-Matrix-Haftung beim Spritzguss lässt sich aus den Bildern ableiten. Dies kann auf den hohen Verarbeitungsdruck, der beim Spritzguss herrscht, zurückgeführt werden.

5.7 Thermische Eigenschaften

Die Messungen und Auswertungen der TGA und DSC erbrachten leider keine konkreten Ergebnisse. Für eine bessere Auswertung wären Vergleichsdaten aus der Literatur notwendig gewesen. Allerdings konnten hier keine entsprechenden Stellen gefunden werden.

Die thermogravimetrische Analyse der Filamente hat ergeben, dass die erste Massenverluststufe bei den drei gemessenen Filamenten im Bereich um die 325°C liegt. Die zweite Stufe liegt in unterschiedlichen Temperaturbereichen. Beim Filament Woodfill bei knapp 400°C, beim Filament Basispolymer bei etwa 390°C und beim Filament TH30 bei 420°C. Vermutlich verschiebt sich die zweite Massenverluststufe durch den Holzmehlgehalt im Filament. Bei der TGA-Messung des Filaments TH30 war auffällig, dass ein sehr hoher Restaschegehalt von 8 % übriggeblieben ist. Dieser hohe Gehalt könnte auf den hohen Holzmehlgehalt von 30 % im Filament hinweisen.

Die Auswertung der DSC-Kurven stellte sich als sehr schwierig dar, da sich vermutlich verschiedene Prozesse überlagert haben und somit teilweise keine eindeutige Abweichung von der Basislinie festzustellen war, da sehr breite Signale

entstanden sind. Deshalb war eine eindeutige Festlegung der Grenzen nicht möglich. Hierfür war auch nicht hilfreich, dass es sich bei der Messung um eine kombinierte DSC und TGA-Messung handelte. Bei dieser Art der DSC-Messung ist die Basislinie eine polynomische Kurve und nicht eine Gerade wie bei einer reinen DSC-Messung.

Um genauere Aussagen über den Holzmehlgehalt und die Kristallinität der Filamente machen zu können, wären mehrere Vergleichsmessungen nötig gewesen, wie sie bei ABDELWAHAB et al. (2012) gemacht wurden.

6. Schlussfolgerung

Grundsätzlich wurde im Rahmen dieser Arbeit gezeigt, dass es am Institut für Naturstofftechnik am IFA Tulln möglich ist Filamente herzustellen, die als Füllmaterial Holz enthalten und dass es mit diesen Filamenten möglich ist, Objekte zu drucken, die eine holzähnliche Haptik aufweisen. Es wurde herausgefunden, dass der Füllstoff Holzmehl sowohl positive als auch negative Auswirkungen auf die Druckeigenschaften hat. Positiv wirkt er sich auf das Warping aus, welches unter anderem durch die Schwindung des Polymers beim Abkühlen verursacht wird. Negativ wirkt sich ein zunehmender Holzgehalt auf die Viskosität des Compounds und damit die mögliche Druckgeschwindigkeit aus.

Zusammenfassend kann man sagen, dass bei der Versuchsdurchführung zu viele Parameter variiert wurden und so die Interpretation und Darstellung der Ergebnisse relativ schwierig ist. Besonders der starke Einfluss des Mahlens des PLAs auf den MVR wurde in dieser Weise nicht erwartet. Vor Beginn der Versuche war es das Ziel die Drucktemperatur und -geschwindigkeit bei allen Varianten konstant zu halten. Dies war allerdings leider nicht möglich, da sonst der Druck der Testobjekte mit hohen Holzmehlgehalten nicht möglich gewesen wäre. Es wäre besser gewesen, diese Parameter an die Varianten anzupassen, bei denen erwartet wird, dass sie die höchste Drucktemperatur und die geringste Druckgeschwindigkeit benötigen.

Die Etablierung einer international gültigen Norm zum Test von Druckeigenschaften für FDM-3D-Druckfilamente wäre zur Entwicklung von Filamenten hilfreich. Gerade weil man beim 3D-Druck so viele verschiedene Einstellmöglichkeiten hat, sollten Richtlinien festgelegt werden, an die man sich halten kann. Auch die Einführung eines einheitlichen Testobjektes mit dazugehörigem Beurteilungsschema wäre hilfreich.

Das Ziel der Arbeit, ein Filament mit hohem Holzgehalt und guten Druckeigenschaften herzustellen, wurde erreicht. Es wurden Ergebnisse erzielt, auf denen in Zukunft aufgebaut werden kann. Auf dieser Arbeit aufbauend, sollte es das Ziel sein, die Fließfähigkeit des Compounds durch Zusatzstoffe oder durch die Verwendung anderer Polymere zu erhöhen, um höhere Druckgeschwindigkeiten zu erreichen. Vielleicht kann dadurch der Holzmehlanteil noch weiter erhöht werden.

Des Weiteren könnten die Filamente eingefärbt werden, um ein Alleinstellungsmerkmal gegenüber käuflichen Filamenten zu erreichen. Außerdem wäre es interessant herauszufinden, welchen Einfluss die Drucktemperatur und Druckgeschwindigkeit zum einen auf die Druckeigenschaften wie Warping und Oozing und zum anderem auf die mechanischen Eigenschaften hat.

Literaturverzeichnis

ABDELWAHAB, M. A.; FLYNN, A.; CHIOU, B.-S.; IMAM, S.; ORTS, W.; CHIELLINI, E. (2012): Thermal, mechanical and morphological characterization of plasticized PLA–PHB blends. Polymer Degradation and Stability 97 (9): Seiten 1822–1828.

CANALYS (2014): 3D printing market to grow to US $ 16.2 billion in 2018. Technology advances and decreasing expense will enable the market to expand from a value of US$ 2.5 billion in 2013. Online im Internet: http://www.canalys.com/static/press_release/2014/canalys-press-release-310314-3d-printing-market-grow-us162-billion-2018_0.pdf.

DOMININGHAUS, H.; ELSNER, P.; EYERER, P.; HIRTH, T. (2012): Kunststoffe. Eigenschaften und Anwendungen. Mit 275 Tabellen. 8. Aufl. Springer, Heidelberg [u.a]. XXXI, 1494 S.

DRUMMER, D.; CIFUENTES-CUÉLLAR, S.; RIETZEL, D. (2012): Suitability of PLA/TCP for fused deposition modeling. Rapid Prototyping Journal 18 (6): Seiten 500–507.

FINNISCHER VERBAND FÜR WÄRMEBEHANDELTES HOLZ (2004): ThermoWood Handbuch. Online im Internet: https://asiakas.kotisivukone.com/files/de.thermowood.kotisivukone.com/tiedostot/Saksa/057109200611071019_twhandbuch.pdf.

FOREST PRODUCTS LABORATORY (2010): Wood Handbook. Wood as an Engineering Material. General Technical Report FPL-GTR-190. Madison, WI.

GEORGIOPOULOS, P.; KONTOU, E. (2015): The effect of wood-fiber type on the thermomechanical performance of a biodegradable polymer matrix. J. Appl. Polym. Sci. 132 (27): Seiten n/a.

GEORGIOPOULOS, P.; KONTOU, E.; NIAOUNAKIS, M. (2013): Thermomechanical properties and rheological behavior of biodegradable composites. Polym. Compos.: Seiten n/a.

GURUNATHAN, T.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. (2015): A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 77: Seiten 1–25.

IBRAHIM, M.; BADRISHAH, N.; SAUDE, N.; IBRAHIM, M. (2014): Sustainable natural bio composite for FDM feedstocks. Machine design and manufacturing engineering III: Seiten 65–69.

IWATA, T. (2015): Biologisch abbaubare und biobasierte Polymere: die Perspektiven umweltfreundlicher Kunststoffe. Angewandte Chemie 127 (11): Seiten 3254–3260.

J. RETTENMAIER & SÖHNE GMBH + CO KG (2013): Typenbeschreibung Arbocel Type C 100. Natürliche Rohcellulose.

KALWEIT, A.; PAUL, C.; PETERS, S.; WALLBAUM, R. (Edit.) (2012): Handbuch für technisches Produktdesign. Material und Fertigung; Entscheidungsgrundlagen für Designer und Ingenieure. 2., bearb. Aufl. Springer, Berlin, Heidelberg. 635 S.

KRÄMER, A. (2015): Gartner sieht 3D-Druck als Techniktrend 2016. Online im Internet: http://www.3d-grenzenlos.de/magazin/zukunft-visionen/3d-druck-ist-techniktrend-2016-27132953.html.

LOUREIRO, N.; ESTEVES, J.; VIANA, J.; GHOSH, S. (2015): Mechanical characterization of polyhydroxyalkanoate and poly(lactic acid) blends. Journal of Thermoplastic Composite Materials 28 (2): Seiten 195–213.

METABOLIX, I. (2012): Provisional Product Data Sheet. Mirel P1003/F1005. Injection Molding Grade. Online im Internet: http://www.metabolix.com/sites/default/files/MirelP1003_F1005Datasheet042012.pdf.

NATURE WORKS (2015): Ingeo Biopolymer 4043D Technical Data Sheet. Online im Internet: http://www.natureworksllc.com/~/media/Technical_Resources/Technical_Data_Sheets/TechnicalDataSheet_4043D_films_pdf.pdf.

NING, F.; CONG, W.; QIU, J.; WEI, J.; WANG, S. (2015): Additive manufacturing of carbon fiber reinforced thermoplastic composites using fused deposition modeling. Composites Part B (80): Seiten 369–378.

QIANG, T.; YU, D.; GAO, H. (2012): Wood flour/polylactide biocomposites toughened with polyhydroxyalkanoates. J. Appl. Polym. Sci. 124 (3): Seiten 1831–1839.

SOOD, A. K.; OHDAR, R.; MAHAPATRA, S. (2010): Parametric appraisal of mechanical property of fused deposition modelling processed parts. Materials & Design 31 (1): Seiten 287–295.

STEYRER, B. (2015a): Beurteilung von Kunststoffen für FDM Drucker. Projektstudie. Tulln.

STEYRER, B. (2015b): Entwicklung naturstoffbasierter Filamente für FDM 3D Drucker. Masterarbeit. Tulln.

TEKINALP, H. L.; KUNC, V.; VELEZ-GARCIA, G. M.; DUTY, C. E.; LOVE, L. J.; NASKAR, A. K.; BLUE, C. A.; OZCAN, S. (2014): Highly oriented carbon fiber–polymer composites via additive manufacturing. Composites Science and Technology 105: Seiten 144–150.

ZHONG, W.; LI, F.; ZHANG, Z.; SONG, L.; LI, Z. (2001): Short fiber reinforced composites for fused deposition modeling. Material Science and Engineering (A301): Seiten 125–130.

Anhang

Tabelle 10: Übersicht über die Massenverluste in Prozent und in Milligramm für die jeweiligen Temperaturstufen und Filamentvarianten

		1		2		3		4		Restasche	Gesamt
WF	Temperatur in °C	31	330	330	401	401	439	439	720	---	---
	Massen-verlust in %	12,0293		74,3244		8,1688		4,5437		0,455	100
	Massen-verlust in mg	0,9192		5,6791		0,6242		0,3472		0,0348	7,641
BP	Temperatur in °C	31	322	322	391	391	720	---	---	---	---
	Massen-verlust in %	9,7524		86,7283		1,3418		---		1,2365	100
	Massen-verlust in mg	0,7339		6,5263		0,101		---		0,093	7,525
TH30	Temperatur in °C	31	321	321	415	415	720	---	---	---	---
	Massen-verlust in %	13,5787		73,3192		4,816		---		8,1993	100
	Massen-verlust in mg	1,0267		5,5437		0,3641		---		0,6199	7,561

Tabelle 11: Übersicht über die Ergebnisse der Drucktests nach dem Beurteilungsschema von Steyrer und der Messung der Schmelze-Volumen-Fließrate

Rezeptur		Holz-anteil (wt%)	Drucktem-peratur (°C) (Extruder/ Bett)	Druckge-schwindig-keit (mm/s)	Schichtdicke (bis … mm)	Druckbett-haftung	Oozing	Warping	MVR (cm³/10min)
Woodfill	WF	?	195/45		0,1	0,75	1	0,25	40,50
Basispolymer	BP	0	195/45		0,1	1	0,5	0,25	23,02
Thermoholz	TH 10	10	195/45	40	0,1	0,75	1	0,75	20,13
	TH 15	15	195/45	40	0,1	1	1	1	18,29
	TH 20	20	195/45	30	0,1	1	1	1	17,62
	TH 25	25	210/45	20	0,1	1	1	1	10,62
	TH 30	30	210/45	20	0,1	1	1	1	9,84
C100	C 10	10	195/45	40	0,1	1	1	0,75	17,44
	C 15	15	200/45	35	0,1	0,75	1	0,75	13,63
	C 20	20	205/45	30	0,15	1	1	0,9	13,38
	C 25	25	210/45	30	0,15	1	1	0,9	11,54
	C 30	30	210/45	30	0,15	1	0,75	1	10,15

Tabelle 12: Übersicht über die Ergebnisse der mechanischen Prüfungen

Rezeptur		Holz-anteil (%)	Biege-stab-serie	Druckge-schwindig-keit (mm/s)	Biegefestigkeit (MPa)				Biegemodul (MPa)				Dehnung (%)				Schlagzähigkeit (kJ/m²)			
					Druck		Spritzguss		Druck		Spritzguss		Druck		Spritzguss		Druck		Spritzguss	
					MW	Std	MW	Std	MW	Std	MW	Std	MW	Std	MW	Std	MW	Std	MW	Std
Woodfill	WF	?	1+2	40	44,50	1,45			1710	233			3,73	0,10			8,01	0,74		
			3+4	30	47,85	0,24			1760	110			3,83	0,10			7,83	1,52		
			Mittelwert		**46,20**	**2,03**			**1740**	**171**			**3,80**	**0,10**			**7,92**	**1,11**		
Basispolymer	BP	0	1+2	30	75,03	11,67			2540	127			4,30	0,16			18,99	2,05		
			3+4	20	72,85	3,97	88,30	2,28	2305	88	3200	30	4,03	0,51	3,80	0,13	14,29	1,56	26,92	2,3
			Mittelwert		73,94	8,16			**2423**	**161**			**4,16**	**0,38**			**16,64**	**3,03**		
Thermoholz	TH 10	10	1+2	40	48,33	8,64			2380	242			2,78	0,42			11,60	1,88		
			3+4	30	63,65	4,55	85,20	0,43	2675	142	4260	44	3,65	0,50	3,20	0,09	10,42	1,89	13,97	2,4
			Mittelwert		**56,00**	**10,40**			**2530**	**241**			**3,20**	**0,62**			**11,01**	**1,85**		
	TH 15	15	1+2	40	46,95	1,71			2510	179			2,93	0,10			4,65	1,11		
			3+4	30	52,83	2,12	83,10	0,69	2575	404	4970	152	3,15	0,19	2,70	0,06	4,80	0,97	12,79	0,63
			Mittelwert		**49,90**	**3,61**			**2540**	**293**			**3,00**	**0,18**			**4,72**	**0,97**		
	TH 20	20	1+2	40	32,28	0,28			1975	111			2,23	0,05			3,61	0,78		
			3+4	30	40,00	0,80	81,80	0,64	2295	152	5770	55	2,43	0,10	2,20	0,05	3,38	0,36	10,69	1,1
			Mittelwert		**36,10**	**4,14**			**2130**	**209**			**2,30**	**0,12**			**3,50**	**0,57**		
	TH 25	25	1+2	20	39,93	1,60			2725	168			2,38	0,10			5,62	0,92		
			3+4	20	37,80	1,34	75,00	1,87	2473	437	5960	102	2,35	0,06	1,90	0,06	4,41	1,09	7,34	1,41
			Mittelwert		**38,90**	**1,79**			**2600**	**334**			**2,40**	**0,06**			**5,02**	**1,14**		
	TH 30	30	1+2	20	33,83	1,52			2748	324			1,95	0,10			3,48	0,10		
			3+4	20	34,25	1,48	70,90	0,74	2463	387	6210	474	2,03	0,05	1,60	0,04	3,72	0,74	6,47	0,58
			Mittelwert		**34,00**	**1,41**			**2610**	**365**			**2,00**	**0,10**			**3,60**	**0,51**		
C100	C 10	10	1+2+3	40	58,55	10,42			2587	257			3,17	0,59			12,77	1,65		
			4	30	68,00		88,20	0,74	2750		4150	57	3,60		3,40	0,04	8,56	0,93	14,68	1,46
			Mittelwert		**59,90**	**10,10**			**2610**	**245**			**3,20**	**0,56**			**11,72**	**2,42**		
	C 15	15	1+2	40	48,98	9,93			2423	244			3,03	0,26			8,69	1,61		
			3+4	30	40,75	11,15	84,10	0,77	2325	243	4540	49	2,85	0,65	3,00	0,04	10,23	1,23	13,14	0,74
			Mittelwert		**44,90**	**10,70**			**2370**	**231**			**2,90**	**0,49**			**9,46**	**1,56**		
	C 20	20	1+2	20	33,45	3,59			1825	271			2,80	0,22			3,92	1,04		
			3+4	20	34,63	5,02	80,60	0,34	1938	182	4420	410	2,65	0,17	2,60	0,07	3,94	0,35	10,95	1,51
			Mittelwert		**34,00**	**4,07**			**1880**	**222**			**2,70**	**0,21**			**3,93**	**0,72**		
	C 25	25	1+2	20	38,80	1,49			2215	133			2,65	0,06			4,64	1,33		
			3+4	20	36,98	1,17	76,40	3,01	2108	174	5140	275	2,73	0,05	2,20	0,13	4,73	0,98	8,46	1,49
			Mittelwert		**37,90**	**1,58**			**2160**	**156**			**2,70**	**0,07**			**4,68**	**1,08**		
	C 30	30	1+2	20	30,90	1,73			2035	246			2,23	0,28			3,31	0,32		
			3+4	20	30,70	0,36	73,90	0,59	2020	194	5860	24,6	2,25	0,17	1,80	0,04	3,48	0,97	6,81	1,57
			Mittelwert		**30,80**	**1,17**			**2030**	**203**			**2,20**	**0,19**			**3,40**	**0,67**		

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Masterarbeit ohne fremde Hilfe und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt und die den benutzten Quellen wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Diese Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form noch bei keiner anderen Prüferin/keinem anderen Prüfer als Prüfungsleistung eingereicht.

Mir ist bekannt, dass Zuwiderhandeln geahndet wird („Verwendung unerlaubter Hilfsmittel“) und weitere rechtliche Schritte nach sich ziehen kann.

Diese Arbeit wurde neben der gedruckten Version auch auf CD-Rom zur Prüfung der o.g. Erklärung bei der zuständigen Prüferin/dem zuständigen Prüfer hinterlegt.

_____ _____

Wien, den 01.06.2016 Sebastian Schönhammer

Danksagung

Ich möchte mich beim Institut für Naturstofftechnik am IFA Tulln recht herzlich für die freundliche Aufnahme und stete Hilfsbereitschaft bei Fragen oder Problemen bedanken. Hier besonders bei meinem Betreuer Prof. Rupert Wimmer und bei meinem Bürokollegen Hannes Frech.

Außerdem ergeht ein herzlicher Dank an das Fachgebiet Biopolymere der TU München am Wissenschaftszentrum Straubing unter der Leitung von Herrn Prof. Cordt Zollfrank. Das Fachgebiet hat für mich die TGA/DSC-Messungen gemacht und mich bei der Aufnahme der REM-Bilder unterstützt.

Außerdem möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die mich während meines gesamten Studiums finanziell und moralisch unterstützt haben und mir keinen Wunsch ausgeschlagen haben.