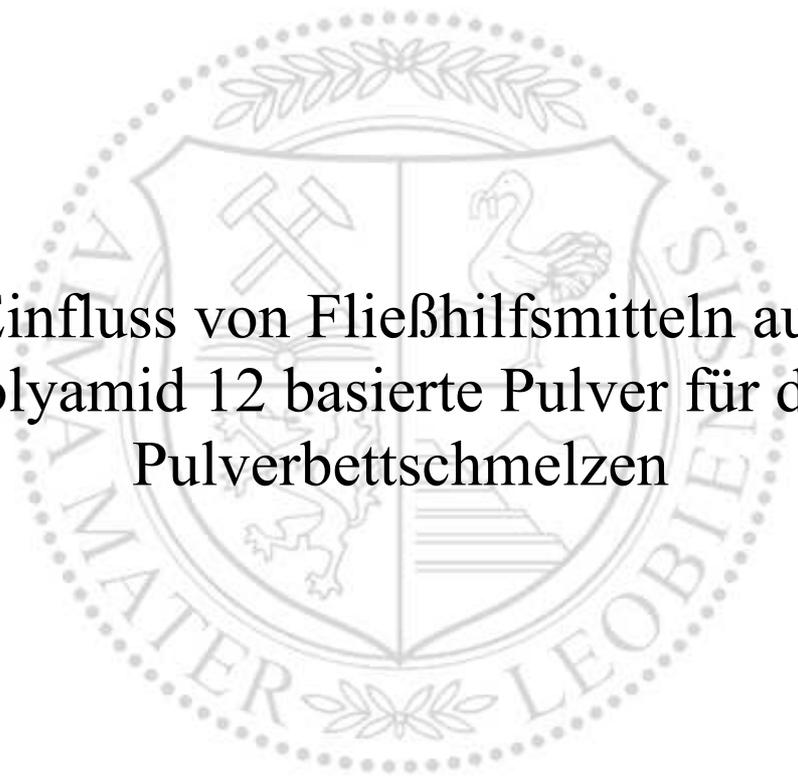




Lehrstuhl für Kunststoffverarbeitung

Masterarbeit



Einfluss von Fließhilfsmitteln auf  
Polyamid 12 basierte Pulver für das  
Pulverbettssmelzen

Marcel Staniszewski, BSc

September 2023



**EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Ich erkläre, dass ich die Richtlinien des Senats der Montanuniversität Leoben zu "Gute wissenschaftliche Praxis" gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

Datum 24.08.2023

---

Unterschrift Verfasser/in  
Marcel Staniszewski

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei all denjenigen bedanken, die mich während meiner Masterarbeit unterstützt haben. Ohne ihre Hilfe wäre dieses Projekt nicht möglich gewesen.

Ein besonderer Dank gebührt Prof. Holzer, der nicht nur meine Arbeit sorgfältig korrigiert hat und mir die Gelegenheit gab, dieses spannende Thema zu bearbeiten, sondern vor allem auch für die inspirierende Vorlesung zur Additiven Fertigung mit Kunststoffen, die mein ursprüngliches Interesse an diesem Fachgebiet entfachte.

Ein weiterer Dank gebührt meinem Betreuer, DI Stephan Schuschnigg. Seine kritischen und lehrreichen Gespräche haben maßgeblich dazu beigetragen, meine Forschung voranzutreiben und die Qualität meiner Arbeit zu steigern. Vor allem aber schätze ich und danke für seinen außergewöhnlichen Einsatz, trotz anderer Verpflichtungen immer Zeit für seine Studierenden zu finden.

Ebenso möchte ich mich bei Dr. Manfred Schmid und Raphael Steffen der Inspire AG herzlich bedanken, die mir nicht nur ermöglicht haben, den praktischen Teil meiner Masterarbeit in ihren Räumlichkeiten durchzuführen, sondern mich laufend im Labor und in kritischen Diskussionen mit Denkanstößen unterstützt haben. Ihre Gastfreundschaft und die Bereitschaft, ihr jahrelanges Fachwissen zu teilen, haben meine Forschung maßgeblich bereichert.

Abschließend möchte ich mich von Herzen bei meiner Freundin und meiner Familie bedanken. Ihr unerschütterlicher Glaube an mich und die stetige Ermutigung haben mir die Zuversicht gegeben, auch in schwierigen Zeiten durchzuhalten.

## Kurzfassung

Für die Bauteilqualität von Produkten beim laserbasierte Pulverbettssmelzen mit Polymeren (PBF / LB/P) (meist als Selektives Lasersintern, SLS bekannt) spielt die Fließfähigkeit des Pulvers eine maßgebliche Rolle [1, 8, 16]. Für deren Messung ist eine Vielzahl an Messmethoden verbreitet, wobei die Messung des Hausner-Faktors und des Lawinenwinkels zu den gängigsten zählen. Probleme der heutigen Messpraxis sind zum einen, dass keine bekannten Korrelationen zwischen den Messmethoden bestehen und zum anderen, dass die Methoden nicht die tatsächlichen Bedingungen im PBF abbilden. In dieser Arbeit wurden diese Aspekte im Zusammenhang mit der Verwendung von Fließhilfsmitteln untersucht. Dafür wurde ein Polyamid 12-basiertes Copolymer als Basispulver analysiert. Untersucht wurde dabei der Einfluss unterschiedlicher Fließhilfsmittel unter Variation der Konzentrationen, wobei sich die Analyse auf die Auswirkungen der Fließhilfsmittel auf thermische Eigenschaften, die Pulverform und Größenverteilung, sowie die Fließfähigkeit gemäß unterschiedlicher Messmethoden konzentrierte.

Die Messungen zeigen, dass die Fließhilfsmittel weder Auswirkungen auf die thermischen noch geometrische Messgrößen hatten, während für alle Fließhilfsmittel eine deutliche Verbesserung der Fließfähigkeit erreicht werden konnte. Um den Einfluss von Druckzustand und Temperatur zu untersuchen, wurde zudem die Anwendung eines Rheometers für die Pulvercharakterisierung erprobt und dabei auftretende Schwierigkeiten dokumentiert. Eine abschließende Korrelationsanalyse zeigt starke Korrelationen zwischen Partikelparametern (Zirkularität, Fließhilfsmittel, -konzentration) und den Fließfähigkeiten (Hausner-Faktor und Lawinenwinkel), sowie eine ebenfalls starke Korrelation der Ergebnisse für die Fließfähigkeiten unter den verschiedenen Messmethoden.

## **Abstract**

The powder's flowability plays a significant role in the quality of products manufactured using laser-based powder bed fusion (PBF / LB/P) (commonly known as Selective Laser Sintering or SLS) [1, 8, 16]. A variety of measurement methods are commonly used for its assessment, with the measurement of the Hausner ratio and the avalanche angle being among the most prevalent. Issues in current measurement practices include the lack of known correlations between the measurement methods and the fact that they do not accurately represent the actual conditions in the PBF process. This study investigated these aspects in connection with the use of flow additives. For the analysis in this study a polyamide 12-based copolymer as the base powder was used. The influence of different flow additives was examined with different concentrations, focusing on their effects on thermal properties, particles' geometry and size distribution, as well as flowability according to various measurement methods.

The measurements reveal that the impact of the flow additives had no effects on neither thermal nor geometrical measurement parameters, while a significant enhancement in flowability was achieved for all flow additives. To investigate the influence of pressure and temperature, the application of a rheometer for powder characterization was also attempted, and the encountered challenges were documented. A concluding correlation analysis reveals strong connections between particle parameters (circularity, flow additives, -concentration) and the flowabilities (Hausner ratio and avalanche angle), as well as a strong correlation of the results obtained for the flowabilities under the different measurement methods.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>STAND DER TECHNIK</b> .....	<b>2</b>
2.1	PULVERBETTSCHEMELZEN .....	2
2.1.1	Aufbau eines PBF-Systems.....	2
2.1.2	Prinzip .....	2
2.1.3	Kunststoffe im PBF.....	4
2.1.4	Polyamid 12 .....	5
2.1.5	Charakterisierung von PBF-Pulvern.....	5
2.1.5.1	Kristallisation und Schmelzen (Sinterfenster).....	6
2.1.5.2	Partikelform und Partikelgrößenverteilung .....	8
2.1.5.3	Funktionsweise von Fließhilfsmitteln .....	11
2.1.5.4	Fluidisierbarkeit.....	11
2.1.5.5	Fließfähigkeit.....	12
2.1.5.5.1	Grundlagen Pulverrheologie .....	12
2.1.5.5.2	Messprozedur mit Schergeräten.....	15
2.1.5.5.3	Auswertung und Rückschluss auf Fließfähigkeit.....	18
2.1.6	Messmethoden für Bewertung des Pulverzustandes .....	20
2.1.6.1	Differential Scanning Calorimetry.....	20
2.1.6.2	Laserbeugungsverfahren.....	21
2.1.6.3	Fließfähigkeit von Pulvern .....	22
2.1.6.4	Kohäsionsstärke von Pulvern .....	25
<b>3</b>	<b>UNTERSUCHTES MATERIAL</b> .....	<b>26</b>
<b>4</b>	<b>ERGEBNISSE</b> .....	<b>28</b>
4.1	THERMISCHE EIGENSCHAFTEN .....	28
4.1.1	Auswertung .....	28
4.1.2	Ergebnisse.....	29
4.1.2.1	Einfluss steigender Konzentrationen an Fließhilfsmitteln .....	30

4.1.2.2	Einfluss unterschiedlicher Fließhilfsmittel .....	31
4.2	PARTIKELFORM UND -GRÖßENVERTEILUNG .....	32
4.2.1.1	Partikelgrößenverteilung .....	33
4.2.1.1.1	Vergleich unterschiedlicher Konzentrationen.....	33
4.2.1.1.2	Vergleich unterschiedlicher Fließhilfsmittel.....	34
4.2.1.2	Partikelform .....	36
4.3	FLIEßFÄHIGKEIT .....	41
4.3.1	Revolution Powder Analyzer (RPA).....	41
4.3.2	Hausner-Faktor (HF).....	42
4.3.3	Rheometer .....	44
4.3.3.1	Probenvorbereitung .....	44
4.3.3.2	Messablauf und Auswertung .....	45
4.3.3.2.1	Zeitlicher Messgrößenverlauf.....	46
4.3.3.2.2	Mathematische Auswertung .....	47
4.3.3.3	Methodenentwicklung .....	50
4.3.3.3.1	Ermittlung geeigneter Normalspannungsniveaus .....	51
4.3.3.4	Diskrepanzen zwischen Theorie und Praxis.....	53
4.3.3.4.1	Schubspannungs- und Spaltabstandsverlauf.....	53
4.3.3.4.2	Negativer Ordinatenabschnitt der Regressionsgeraden.....	55
4.3.3.4.3	Steigende Anscherspannungs-Maxima .....	56
4.3.3.5	Reproduzierbarkeit der Messergebnisse.....	57
4.3.3.5.1	Erster Anschervorgang.....	57
4.3.3.5.2	Fließfunktion .....	59
4.3.3.6	Ergebnisse .....	62
4.3.3.6.1	Messungen bei Raumtemperatur .....	63
4.3.3.6.2	Messungen bei höheren Temperaturen.....	64
4.4	KOHÄSIONSSTÄRKE .....	66
4.5	KORRELATIONSANALYSE DER MESSERGEBNISSE .....	67
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>69</b>

<b>6</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS.....</b>	<b>71</b>
<b>7</b>	<b>ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE.....</b>	<b>75</b>
<b>8</b>	<b>TABELLENVERZEICHNIS.....</b>	<b>76</b>
<b>9</b>	<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....</b>	<b>77</b>
<b>10</b>	<b>ANHANG.....</b>	<b>82</b>
10.1	ANHANG A.....	82
10.2	ANHANG B.....	85
10.3	ANHANG C.....	89
10.4	ANHANG D.....	90
10.5	ANHANG E.....	92

# 1 Einleitung

Das laserbasierte Pulverbettsschmelzen mit Polymeren (PBF / LB/P) (meist als Selektives Lasersintern, SLS bekannt) ist ein additives Fertigungsverfahren, das in der Industrie bereits weit verbreitet ist, aber immer noch auf sehr wenige Basismaterialien zurückgreift. Das Design neuartiger PBF-Pulver ist sehr anspruchsvoll, da eine große Anzahl spezifischer Kriterien gleichzeitig erfüllt werden muss. Die intrinsischen Eigenschaften des Basispolymers, wie z. B. das korrekte thermische, rheologische und optische Verhalten (intrinsische Eigenschaften) einerseits und die Verteilung, die Partikelform und -struktur (extrinsische Eigenschaften) andererseits, sind für eine erfolgreiche PBF-Verarbeitung entscheidend.

Insbesondere sind die Fließfähigkeit und Fluidisierung von Pulvern auf der Grundlage von Partikelparametern wichtige Faktoren. Diese tragen einerseits zu einer besseren Schichtauftragung und demnach zur Prozessstabilität und andererseits durch dichtere Anordnung der Partikel zu einer höheren Bauteildichte, geringeren Schwindung und demnach zur Bauteilqualität bei [1, 16].

Heute gibt es mehrere laborgestützte Methoden zur Untersuchung der Fließfähigkeit und Fluidisierung von Pulvern [29]. Die Methoden belasten die Materialien jedoch auf unterschiedliche Art und können nicht ineinander überführt werden. Darüber hinaus werden die Methoden und Untersuchungen in der Regel bei Raumtemperatur und atmosphärischem Druck durchgeführt, während der eigentliche PBF-Prozess oberhalb der Kristallisationstemperatur und unter Kraffteinfluss des Beschichtungswerkzeuges abläuft.

Das Ziel dieser Arbeit war es, anhand eines PA12-basierten Copolymers, welches mit vier unterschiedlichen Fließhilfsmitteln (FHM) und unterschiedlichen Konzentrationen gemischt wurde, zu untersuchen, welche Korrelationen zwischen den Fließhilfsmitteln und deren Konzentrationen zu den thermischen Eigenschaften, Partikelgrößenverteilung und -geometrie sowie der Fließfähigkeit gemäß Hausner-Faktor und Lawinenwinkel bestehen. Zudem sollte die vorliegende Arbeit eine systematische Erweiterung durch die Anwendung eines Rheometers für die Erforschung der Fließfähigkeit unter definierten Druck- und Temperaturzuständen behandeln.

## 2 Stand der Technik

### 2.1 Pulverbettsschmelzen

#### 2.1.1 Aufbau eines PBF-Systems

Ein PBF-System kann grob in ein Optikmodul, eine Prozesskammer mit Baufeld und einen Pulverbereich unterteilt werden (Abbildung 1). Das Optikmodul besteht aus einem Laser, dem Strahlengang inklusive Umlenkspiegel, einer Korrekturlinse zur Fokuskorrektur und dem Scankopf. Dieser Bereich ist luftdicht vom Rest des Systems abgekoppelt und sollte möglichst staubfrei bleiben, da Staubpartikel an den optischen Komponenten zu Streuverlusten führen und damit die Qualität des Bauteils erheblich beeinträchtigen würden. In der Prozesskammer befindet sich eine Komponente, die für die Auftragung des Pulvers zuständig ist (Beschichter), sowie ein Heizelement, welches die Kammer temperiert. Das Baufeld verbindet die Prozesskammer mit dem Pulverbereich, in dem sich das entstehende Produkt (von nicht-verschmolzenem Pulver im Pulverkuchen verborgen) und das Rohmaterial befinden [10, 29].

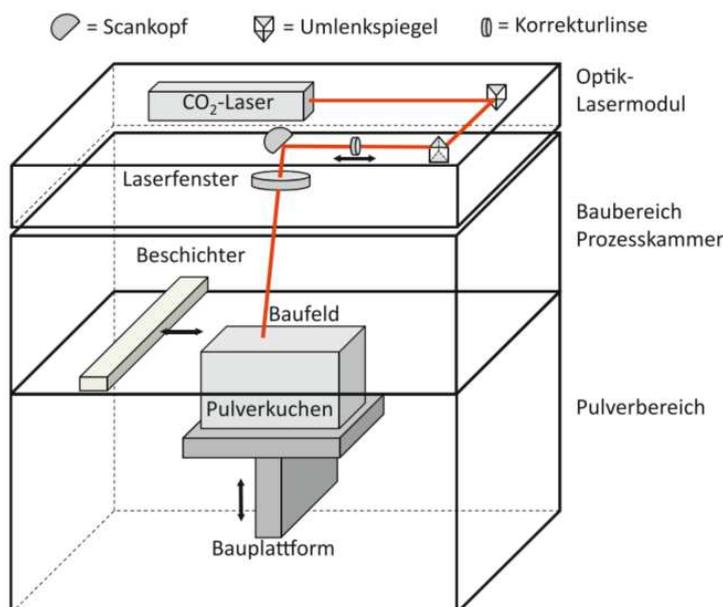


Abbildung 1: Unterteilung eines PBF-Systems in drei Bereiche. [29]

#### 2.1.2 Prinzip

Im PBF für Polymere entsteht, ausgehend von einem pulverförmigen Rohstoff, ein dreidimensionales Bauteil, indem die Pulverpartikel durch einen  $\text{CO}_2$ -Laser schichtweise verschmolzen werden. Der Prozess beginnt mit dem vollflächigen Auftragen des Kunststoffpulvers auf ein Baufeld. Dieses wird zusätzlich mit Hilfe einer Oberflächenheizung

auf eine Prozesstemperatur erhitzt und mit Stickstoff umspült, um die Oxidation des Pulvers zu verhindern [10, 29].

In einem Laser-Scan-Modul wird durch genaue Positionierung und Bewegung von Ablenkspiegeln und durch Ein- bzw. Ausschalten des Lasers jener Bereich vom Pulver bestrahlt, der einen Teil der Schicht des Bauteils darstellt. Das Pulver wird durch den Laser aufgeschmolzen und nach der Abkühlung als Teil des Gesamtproduktes verfestigt. Für das Entstehen des Gesamtbauteils ist auf eine Prozessführung zu achten, die das Verschmelzen der Schichten untereinander ermöglicht. Damit lässt sich der Prozesszyklus in folgende vier Schritte zusammenfassen (Abbildung 2) [29]:

1. Absenken der Bauplattform um die Höhe einer Schichtdicke
2. Auftragen einer dünnen Schicht frischen Pulvers
3. Temperierung der neuen Pulverschicht
4. Verschmelzen der Pulverpartikel entsprechend der Schichtgeometrie mittels CO<sub>2</sub>-Laser

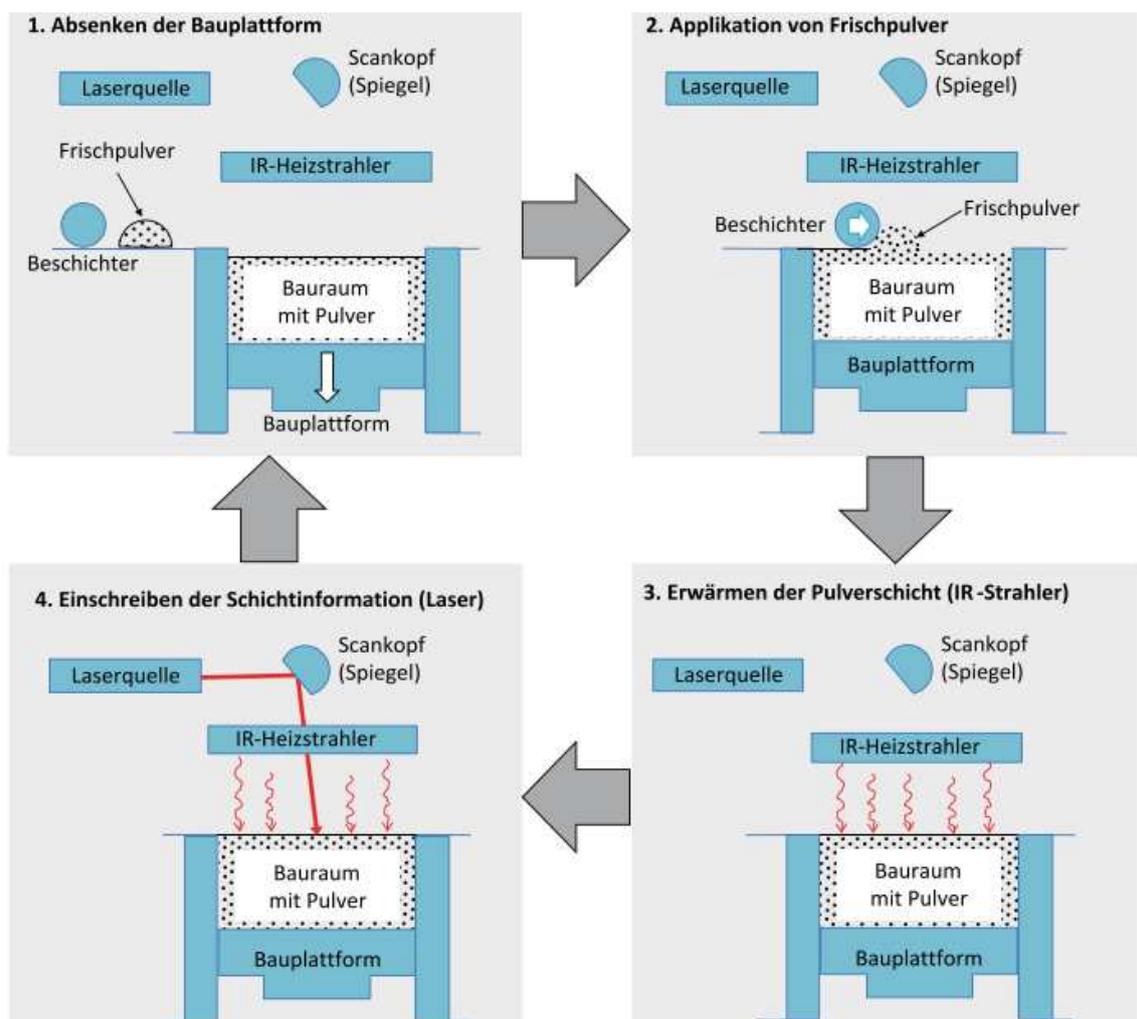


Abbildung 2: Prozesszyklus im PBF [28].

### 2.1.3 Kunststoffe im PBF

Am Markt erhältliche Kunststoffe können nach deren üblichen Anwendungstemperaturen in die drei Kategorien: Commodities, Engineering- und Hochtemperaturpolymere unterteilt werden (Abbildung 3, links). Etwa 90 % der hergestellten Kunststoffe entfallen auf Standardkunststoffe (Commodities), wobei LDPE, HDPE und PP mit mehr als 40 % den mit Abstand größten Anteil darstellen. Engineering- und Hochtemperaturpolymere beschränken sich auf jeweils etwa 8 % und 2 %, was vor allem auf deren wesentlich höheren Herstellungskosten zurückzuführen ist [29].

Die Unterteilung der Kunststoffe im PBF-Markt (Abbildung 3, rechts), umfasst hingegen mit 1500 t/Jahr einen kleinen Bruchteil des Gesamtmarktes. Hier finden vor allem Kunststoffe aus der Kategorie der Engineeringpolymere Anwendung, wobei das darunter befindliche Polyamid 12 (PA12) eine zentrale Rolle spielt. Trotz der Entwicklung neuer Werkstoffe in den vergangenen Jahren [21], bleibt deren Anteil wegen einerseits spezieller Temperaturanforderungen im PBF-Prozess oder sehr hoher Preise (im Falle des Polyetherketons bis zu 10-fach höher) sehr gering [29]. Neben speziellen Temperaturanforderungen und hohen Preisen, gibt es weitere wichtige Anforderungen an das Material, welche nicht mit anderen Verarbeitungsmethoden (Spritzguss, Extrusion, ...) kompatibel sind [29].

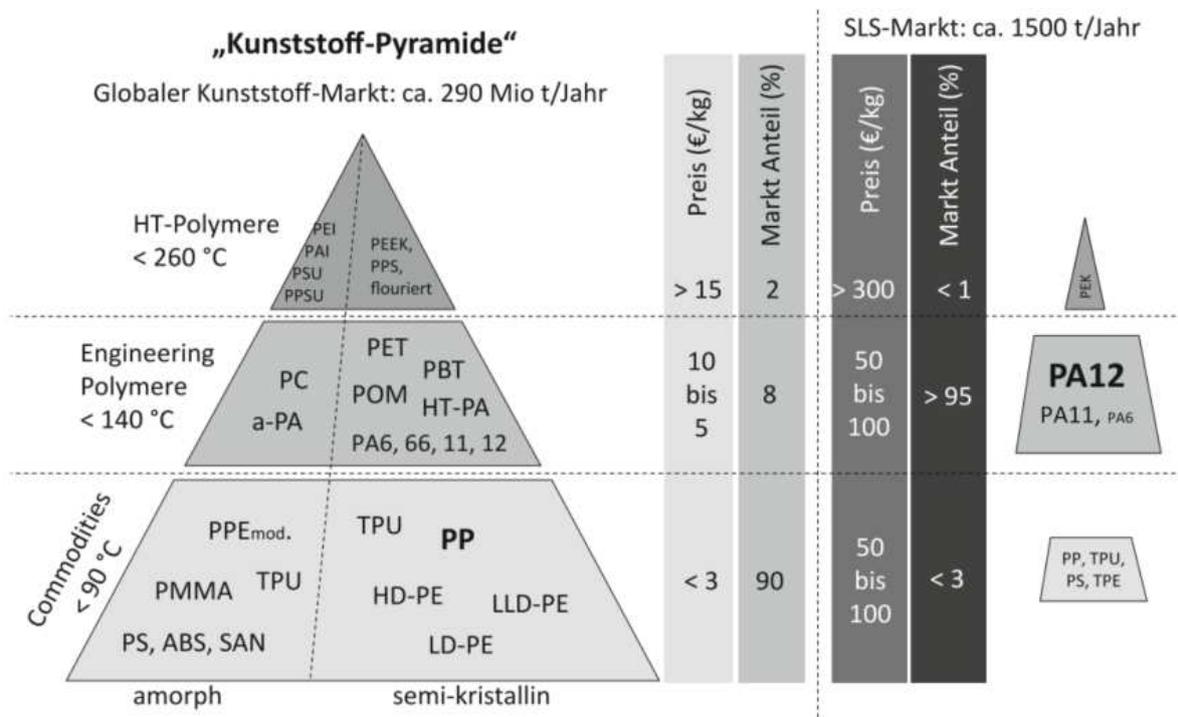


Abbildung 3: Gesamter Kunststoffmarkt (links) im Vergleich zum PBF-Kunststoffmarkt (rechts) (Stand 2013) [29].

### 2.1.4 Polyamid 12

Polyamide wurden bereits zu Beginn der Entwicklung der PBF-Technologie als Material untersucht. Dabei handelte es sich anfangs speziell um das Polyamid 11, welches sich wegen Neigung zu starkem Verzug und wegen schwieriger Prozesskontrolle nicht ausreichend behaupten konnte. Im Laufe der Entwicklung wurde erkannt, dass PA12, welches Anfangs als Beschichtungspulver vorgesehen war, die besten Ergebnisse im Zusammenhang mit dem PBF-Druck erzielte [21, 29].

Polyamide werden durch Polykondensation oder -addition hergestellt, wobei je nach Anordnung der vorkommenden funktionellen Gruppen zwischen A-A-/B-B- oder A-B-Polyamiden unterschieden wird. Das PA12 das im Rahmen der PBF-Technologie verwendet wird, wird meistens durch eine ringöffnende Polyaddition des Monomers Laurinlactam polymerisiert. Damit handelt es sich um ein A-B-Polyamid mit 12 Kohlenstoffatomen [5, 29].

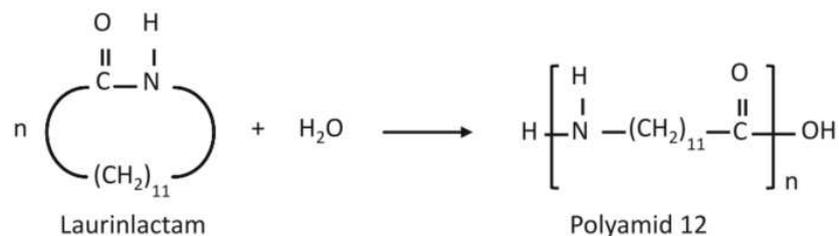


Abbildung 4: Herstellung von PA12 durch ringöffnende Polyaddition des Monomers Laurinlactam [29].

### 2.1.5 Charakterisierung von PBF-Pulvern

Für eine erfolgreiche Verarbeitung von teilkristallinen Thermoplasten im PBF-Verfahren muss eine Kombination mehrerer spezieller Eigenschaften durch das Material gegeben sein. Neben intrinsischen Eigenschaften wie dem thermischen und rheologischen Verhalten kommen ebenso wichtige Ausprägungen extrinsischer Eigenschaften wie der Pulverform und -größenverteilung hinzu. Weiters spielen optische Eigenschaften wie das Absorptionsvermögen für die Laserstrahlung während des Prozesses eine übergeordnete Rolle [29, 38].

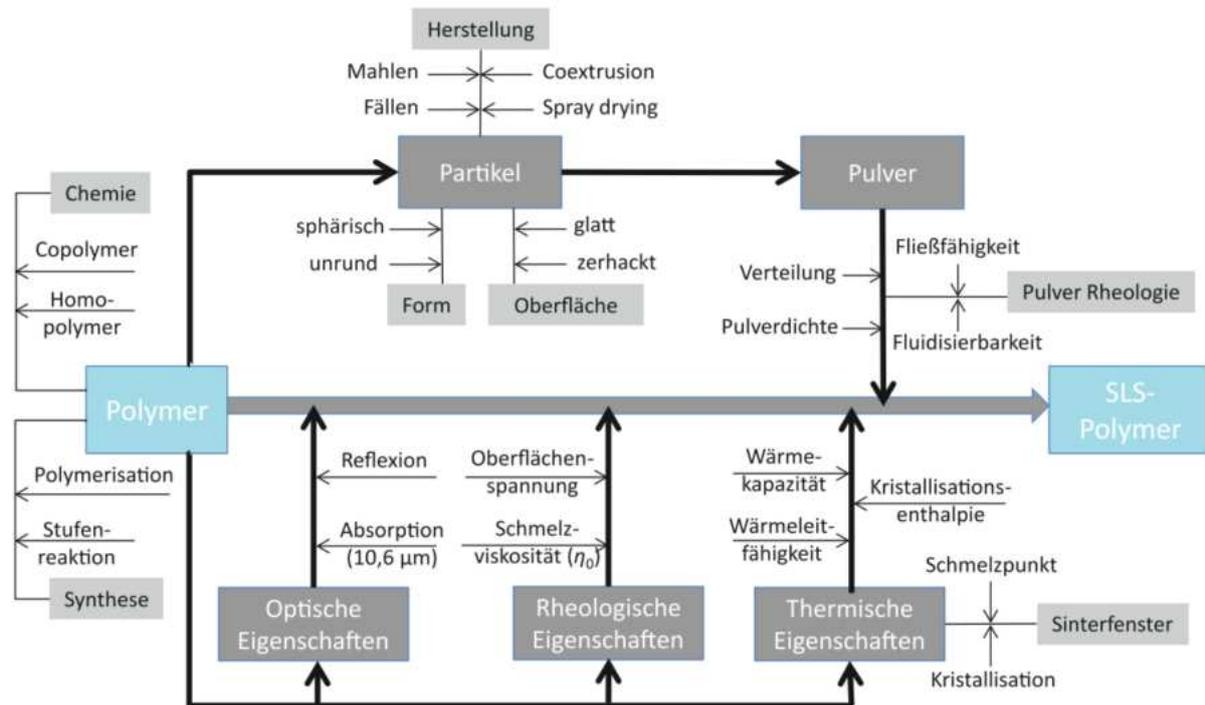


Abbildung 5: Schlüsseleigenschaften von PBF-Pulvern [29].

### 2.1.5.1 Kristallisation und Schmelzen (Sinterfenster)

Im PBF-Prozess werden typischerweise teilkristalline Kunststoffe verwendet, die im Übergang aus der flüssigen in die feste Phase eine Kristallisation durchlaufen. Im Laufe des Prozesses verringert sich das spezifische Volumen (Abbildung 6), was eine damit einhergehende Volumenkontraktion und damit Schwindung oder Verzug bedeutet [5]. Deswegen ist es wichtig bei der Einstellung des Prozesses auf eine Temperaturführung im Bauraum zu achten, die möglichst lange das Kristallisieren des Polymers unterdrückt. Ein weiterer Grund für die Unterdrückung der Kristallisation ist die Notwendigkeit einer Schichtanbindung zwischen der Schmelze und der darunterliegenden Schicht. Diese geschieht durch Interdiffusion und kann nur in der Schmelze stattfinden [16, 29].

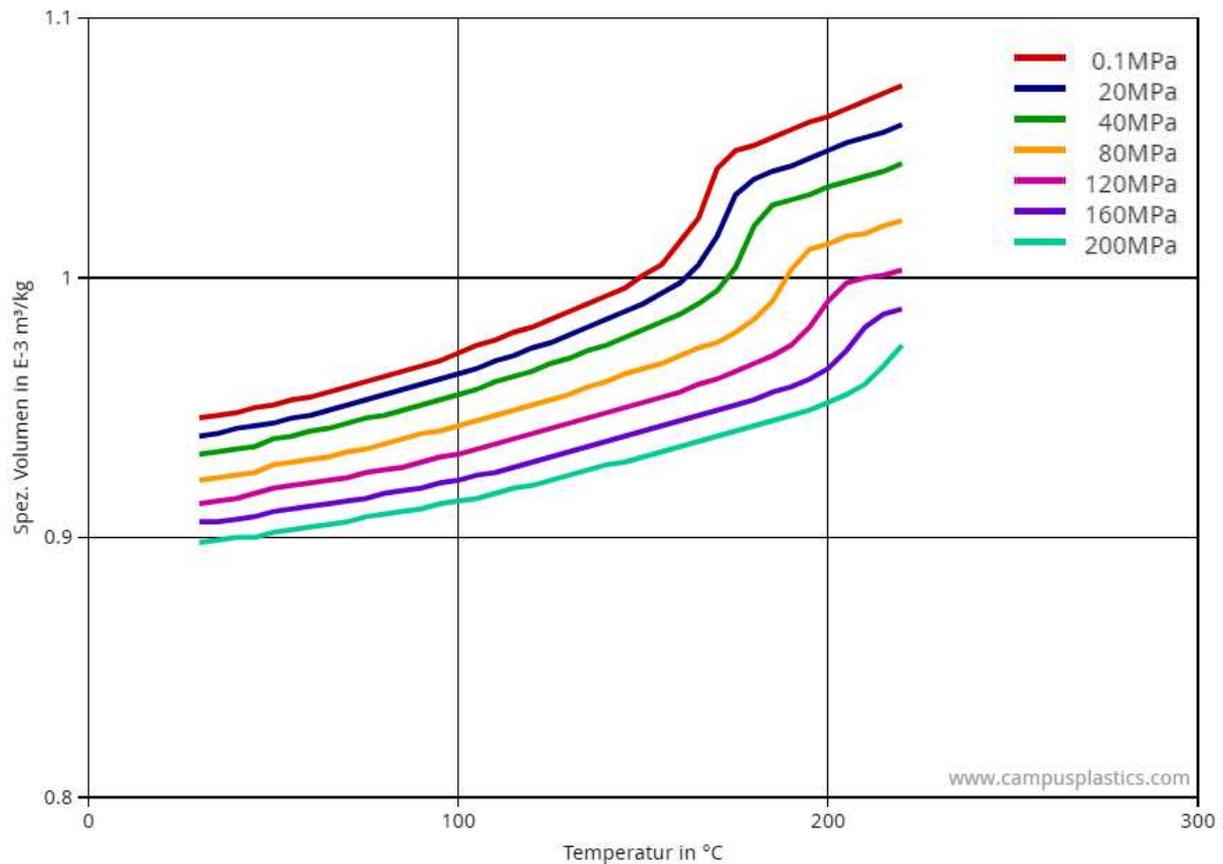


Abbildung 6: Beispiel für das pvT-Diagramm eines PA12 (VESTAMID® X7166) [4].

Gleichzeitig ist die Temperaturführung nach oben hin mit der Schmelztemperatur des Kunststoffes begrenzt, da sonst der gesamte Pulverkuchen im Bauraum aufschmelzen würde. Der Bereich zwischen Kristallisations- und Schmelztemperatur wird oft Sinterfenster genannt. Hier befindet sich das Material im metastabilen Bereich der unterkühlten Schmelze, in dem der Kunststoff sowohl in der festen als auch flüssigen Phase vorliegt. Passiert es bei einem Kunststoff, dass der Kristallisations- und Schmelzbereich auf der Temperaturachse einander überlappen, so ist das Material im PBF-Prozess mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht geeignet. Ist das Sinterfenster groß, so ist dies ein starker Indikator für eine gute Prozessstabilität des Materials [16, 29].

Mittels DSC-Messung (Abbildung 7) kann das Sinterfenster eines Kunststoffes analysiert werden. In der Regel ist es durch die Onset-Temperaturen des Schmelzens ( $T_{M,onset}$ ) und des Kristallisierens ( $T_{K,onset}$ ) festgelegt. Im Beispiel anhand Abbildung 7 beträgt das Sinterfenster für ein PA12 etwa  $\Delta T = 30\text{ K}$ . Hier muss jedoch bedacht werden, dass die Bedingungen bei DSC-Messungen mit konstanten Heiz- und Kühlraten nicht den realen Bedingungen im PBF-Prozess entsprechen, wo sich Temperaturänderungsraten nur schwer steuern lassen und durch den Laser Temperatursprünge von  $\Delta T \geq 100\text{ K}$  vorkommen [29].

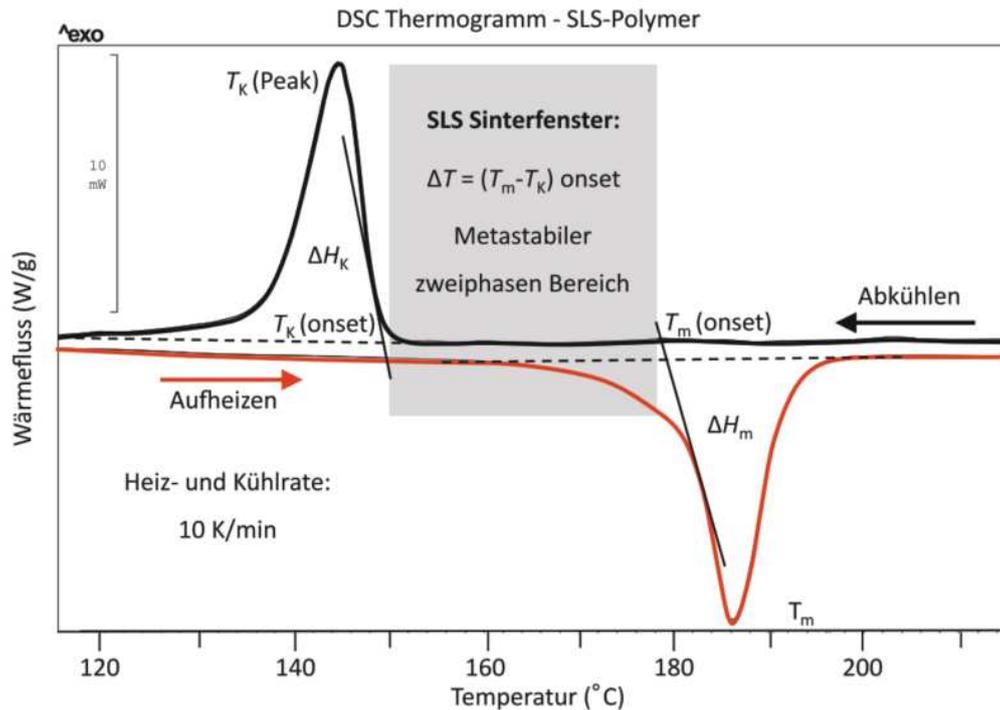


Abbildung 7: Beispiel für das Sinterfenster eines PA12 [29].

### 2.1.5.2 Partikelform und Partikelgrößenverteilung

Die Größe, Oberflächenbeschaffenheit und Form der Pulverpartikel werden durch den Herstellungsprozess des Pulvers bestimmt und sind von entscheidender Bedeutung für das Pulververhalten im Prozess. Je mehr die Partikel von runden Formen und glatten Oberflächen abweichen, desto schwieriger wird die Ausbildung eines homogenen Pulverbetts [27, 29, 34].

Für den Pulvertransport in der Baukammer haben sich durch zwei Maschinenhersteller bedingt zwei unterschiedliche Systeme etabliert (Abbildung 8). Einerseits sind Systeme mit einer Rolle oder andererseits mit einer Klinge ausgestattet. Unabhängig vom verwendeten System wird das Pulver durch einen Vorschub des Werkzeuges bewegt, wodurch das lose Pulver rotiert und lawinenartig auf das Baufeld appliziert wird [29].

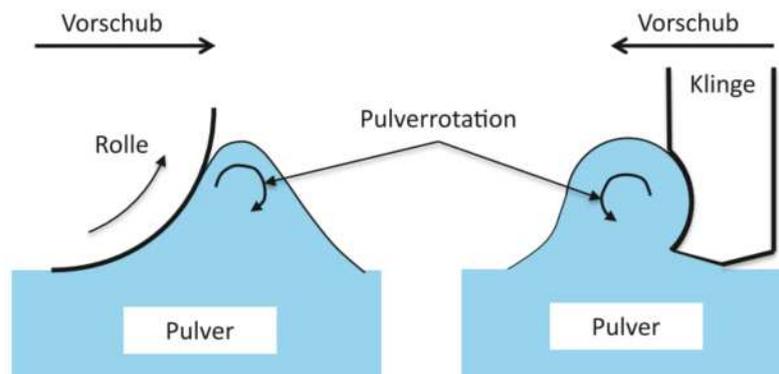


Abbildung 8: Schematische Gegenüberstellung der Pulver-Auftragstechnologien durch Rolle (links) und Klinge (rechts) [29].

Jedes Partikel kann als einzelner dreidimensionaler Körper betrachtet werden. Hinsichtlich des PBF wären kugelförmige Partikel perfekt, wodurch es Sinn macht, die Sphärität eines Partikels zu bewerten. Diese ist als Verhältnis zwischen Oberfläche einer Kugel gleichen Volumens zur Oberfläche des zu untersuchenden Partikels definiert und ist bei jeder Abweichung von der Kugelform kleiner 1. Da die Messung der dreidimensionalen Form eines Partikels jedoch schwierig ist, wird auf die zweidimensionalen Größen Zirkularität, Aspektverhältnis und Flächendeckung zurückgegriffen (Abbildung 9). Je näher diese am Wert 1 liegen, desto eher entspricht die Form einem kugelförmigen Teilchen und desto besser eignet sich das Pulver für die Verarbeitung im PBF, da sie einerseits für eine hohe Fließfähigkeit, aber auch die maximale Pulverdichte gewährleistet [29].

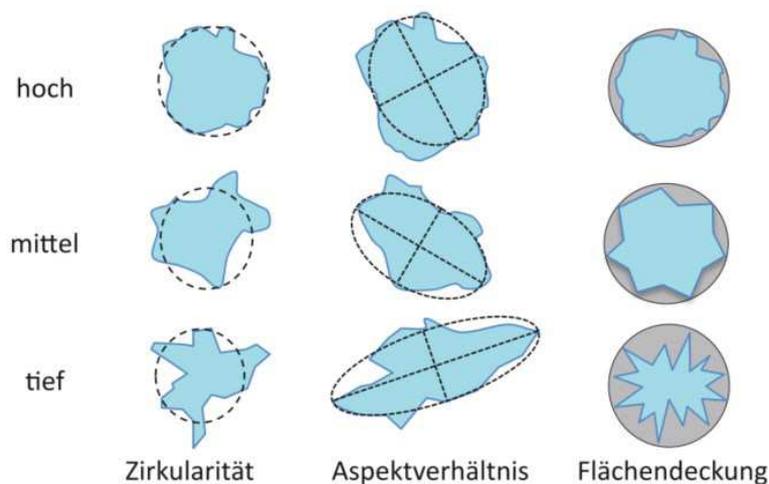


Abbildung 9: Größen zur Beschreibung von Partikeln im zweidimensionalen Raum [29].

Auch die Größenverteilung der Partikel hat eine wichtige Bedeutung, da sie die Verarbeitbarkeit im Prozess, die Oberflächenbeschaffenheit, sowie speziell die Packungsdichte im Bauraum beeinflusst. Die logische obere Grenze für die größten Partikel

ist der Abstand zwischen Pulverbett und dem Werkzeug zum Pulverauftrag, also der Schichtdicke. Weiters muss eine ausreichende Detailauflösung der Endbauteile möglich sein, wobei zu feine Teilchen wegen dominierender Van-der-Wals-Wechselwirkungen (VdW) negative Auswirkungen auf die Fließfähigkeit haben können. Um die Verteilung zu beurteilen werden Pulver auf die Breite der Verteilung, die Symmetrie sowie das Vorkommen von Spitzen, also eine mono-, bi- oder höher modale Verteilung, untersucht (Abbildung 10) [19, 29].

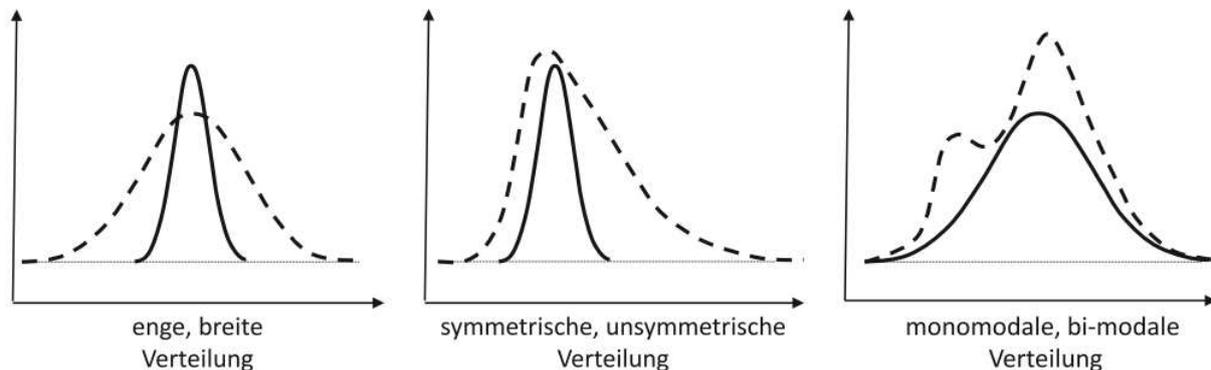


Abbildung 10: Kriterien für Beurteilung der Größenverteilung eines Pulvers [29].

Für das PBF ist eine hohe Packungsdichte wünschenswert. Diese kann bei einer kubisch-flächenzentrierten Struktur einen Maximalwert von 74 % Raumfüllung erreichen. Dieser Wert wird bei sphärischen Partikeln und einer idealen monomodalen Verteilung erreicht und kann theoretisch unter Zugabe von passenden kleineren Teilchen in den Hohlräumen um wenige Prozent gesteigert werden. In der Realität lassen sich diese Optima durch die Hinzugabe verschiedener Fraktionen kaum erreichen, da einerseits keine ideal sphärischen monomodalen verteilten Pulver in beliebiger Größe vorliegen und eine Platzierung der kleinen Teilchen in den Hohlräumen Voraussetzung wäre. Dies zeigen auch kommerziell erhältliche Pulver, bei denen Pulverdichten von 45 bis 50 % üblich sind [19, 29].

Ist die Pulverdichte wegen inhomogener Partikelformen zu gering, so wird bei der Applikation der Schichten zu wenig Material je Volumenanteil aufgetragen, sodass beim Schmelzen durch den Laser das Material zwar zusammenfließt, es jedoch nicht ausreicht, um Bauteile mit ausreichender Dichte herzustellen. Dies wird in Abbildung 11 anhand des Schulterbereiches von Zugstäben gezeigt, wo es wegen zu geringer Pulverdichte (links) zur Ausbildung von Hohlräumen und einer rauen Oberfläche kommt [29].

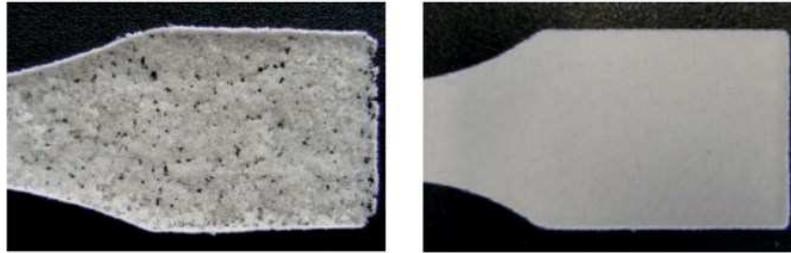


Abbildung 11: Optischer Vergleich von Zugprüfstäben basierend auf Pulvern mit zu geringer (links) und ausreichender (rechts) Pulverdichte.

### 2.1.5.3 Funktionsweise von Fließhilfsmitteln

Fließhilfsmittel dienen dazu die Fließfähigkeit des Pulvers zu erhöhen, indem sie hindernde Kräfte zwischen den einzelnen Partikeln reduzieren. Sie entfalten deren Wirkung indem sie den Abstand zwischen Partikeln erhöhen und weiters als Rauigkeiten fungieren, welche die Kontaktflächen und damit verbundene Haftkräfte reduzieren [25, 26]. Durch das Zumischen von Fließhilfsmitteln (mit Teilchengrößen von üblicherweise  $d < 1 \mu\text{m}$  [17]) zu kohäsiven Schüttgütern, werden die Agglomerate an den Oberflächen der Kunststoffpartikel adsorbiert und fungieren dort als „Abstandshalter“ (Abbildung 12) [7, 12, 26].

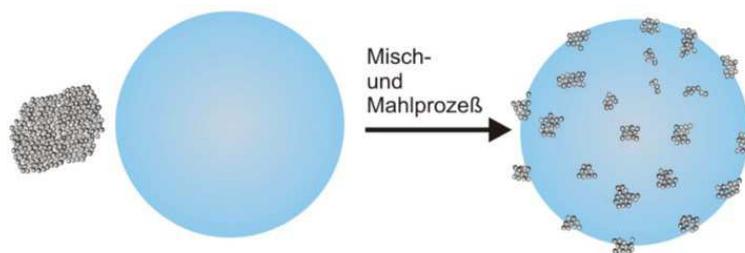


Abbildung 12: Schema der Adsorption eines Fließhilfsmittels an ein Trägerpartikel [26].

### 2.1.5.4 Fluidisierbarkeit

Die Fluidisierbarkeit eines Pulvers gibt Aufschluss darüber, unter welchen Umständen sich die Fließfähigkeit eines Pulvers aus dem kohäsiven in den nicht-kohäsiven Zustand überführen lässt. Dafür müssen die Kräfte, die das Pulver zusammenhalten, überwunden werden. Diese sind im Wesentlichen die Gravitationskraft, VdW-Kräfte, sowie mechanische Wechselwirkungen zwischen den Partikeln. Welche dieser Kräfte überwiegen, hängt von Merkmalen wie der chemischen Zusammensetzung und den Umgebungsbedingungen des Pulvers ab. Beispielsweise werden VdW-Kräfte bei zunehmendem Oberfläche-zu-Volumen Verhältnis bei kleinen Partikeln ( $d \leq 5 \mu\text{m}$ ) dominant [26, 29].

### 2.1.5.5 Fließfähigkeit

Die Fließfähigkeit eines Pulvers wird durch die Belastung, die für die plastische Verformung des Pulvers notwendig ist, charakterisiert. Sie wird wesentlich durch die Größenverteilung, die Geometrie und die Oberflächenbeschaffenheit der Partikel bestimmt. Auch externe Einflüsse wie Feuchtigkeit, Gasanteil, Temperatur, Bewegungszustand (Vibrationen) oder Wechselwirkungen durch Additive oder chemische Zusätze können eine wichtige Rolle spielen. In der Pulverrheologie wird bei der Betrachtung des Fließverhaltens zwischen kohäsiven und nicht-kohäsiven Pulvern unterschieden. Kohäsive Pulver sind jene, bei denen die Partikel untereinander wechselwirken, wodurch äußere mechanische Kräfte notwendig sind, um einen fließähnlichen Zustand herzustellen. Bei nicht-kohäsiven Pulvern hingegen, kommt es zu keiner Wechselwirkung zwischen den Partikeln. Die Partikel sind meistens nahezu sphärisch, monodispers verteilt und unipolar [29].

#### 2.1.5.5.1 Grundlagen Pulverrheologie

Für die quantitative Untersuchung der Fließfähigkeit muss ein Kennwert herangezogen werden, der durch jene Eigenschaften beeinflusst wird, die die Fließfähigkeit eines Pulvers bestimmen. Die Bestimmung eines solchen Kennwertes kann aus einem einachsigen Druckversuch hergeleitet werden. Wird ein pulvergefüllter Hohlzylinder (mit Querschnittsfläche  $A$  und reibungslosen Wänden) in vertikaler Richtung mit einer Verfestigungsspannung  $\sigma_1$  belastet, so wird das Pulver unter einer Volumenabnahme verdichtet und verfestigt (Abbildung 13) [31].

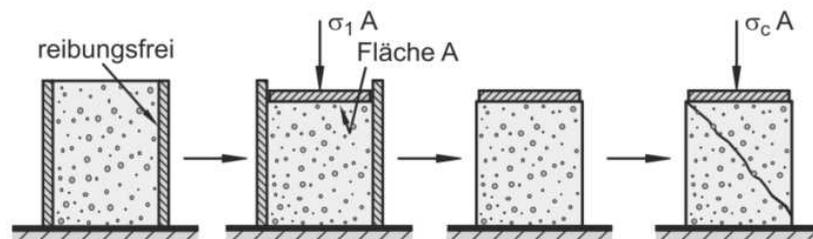


Abbildung 13: Druckversuch an einer Pulverprobe [31].

Die Verfestigung des Pulvers wird sichtbar, wenn die Verfestigungsspannung aufgehoben wird und die Wände des Hohlzylinders entfernt werden. Wird der nun freistehende Pulverkuchen erneut mit einer vertikalen Last beaufschlagt, so bricht die Probe bei einer kritischen Last die Schüttgutfestigkeit bzw. Druckfestigkeit  $\sigma_c$  genannt wird. In der Pulverrheologie wird der Bruch der Probe als „Fließbeginn“ bezeichnet, da eine zuvor feste Probe zum Fließen gebracht wird. Die Partikel im Bereich der Bruchfläche lockern sich dabei auf, da die Abstände zwischen den Partikeln größer werden, bis es schlussendlich zum

Fließen unter einer Dichteabnahme kommt. Im Gegensatz zu werkstoffabhängigen Kennwerten aus der Festkörpermechanik, ist die Fließgrenze eines Schüttgutes von seiner Vorgeschichte abhängig. Hier gilt, dass eine höhere Verfestigungsspannung mit einer höheren Druckfestigkeit  $\sigma_c$  und Schüttdichte  $\rho_b$  einhergeht. Werden die beiden Größen gegen die Verfestigungsspannung aufgetragen, ergeben sich die in Abbildung 14 ersichtlichen Kurvenverläufe. Typischerweise verhalten sich Schüttgüter wie Pulver A und nur in seltenen Fällen wird in einem begrenzten Bereich ein progressiv steigender Verlauf  $\sigma_c(\sigma_1)$ , wie für Pulver B beobachtet. Der Kurvenverlauf  $\sigma_c(\sigma_1)$  wird in der Literatur „Fließfunktion“ genannt [31].

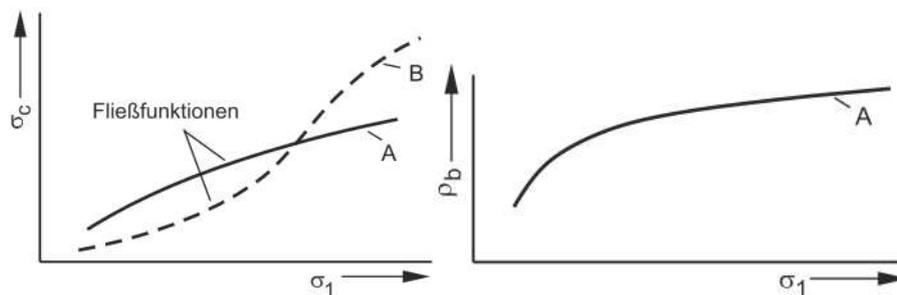


Abbildung 14: Verlauf der Druckfestigkeit  $\sigma_c$  und Schüttgutdichte  $\rho_b$  abhängig von der Verfestigungsspannung  $\sigma_1$  [31].

Für die Bestimmung der Fließfähigkeit  $ffc$ , wird in der Regel das Verhältnis von Druckfestigkeit zu Verfestigungsspannung verwendet (Glg. 1). Je größer die Fließfähigkeit, desto kleiner ist der Kraffteintrag der notwendig ist, um das Schüttgut zum Fließen zu bringen.

$$ffc = \frac{\sigma_1}{\sigma_c} \quad (1)$$

Die in Abbildung 13 markierte Fließebene ergibt sich aus den im Schüttgut wirkenden Spannungen. Die Spannungskomponenten können vereinfacht entsprechend Abbildung 15 dargestellt werden. Dabei sind zwei gefüllte Hohlzylinder aufeinander angeordnet, die mit einer Normalkraft  $F_N$  belastet werden. Um den oberen Zylinder horizontal zu bewegen, ist eine horizontal wirkende Kraft  $F_S$  erforderlich, die unter Annahme Coulombscher Reibung proportional zur Normalkraft ist. Durch das Freischneiden des oberen Hohlzylinders und Berücksichtigung der Querschnittsfläche werden die Spannungskomponenten sichtbar (Abbildung 15, Mitte). In Analogie zur Festkörpermechanik ist für die Bewegung aus dem Ruhestand eine Haftung zu überwinden, was bedeutet, dass auch bei  $\sigma = 0$  eine Schubspannung  $\tau > 0$  erforderlich ist. Ähnlich wie im Druckversuch entstehen in den Wertepaaren  $(\sigma, \tau)$  einzelne Fließgrenzen, die aufgrund der wirkenden Haftkräfte zwischen den Partikeln überwunden werden müssen. Unendlich viele dieser Wertepaare ergeben

gemeinsam den sogenannten Fließort (Abbildung 15, rechts). Mit steigender Vorverfestigung des Pulvers, verschiebt sich der Fließort im Diagramm in Richtung höherer Schubspannungen, was auf die erhöhte Haftung der Partikel im Ausgangszustand zurückzuführen ist [31].

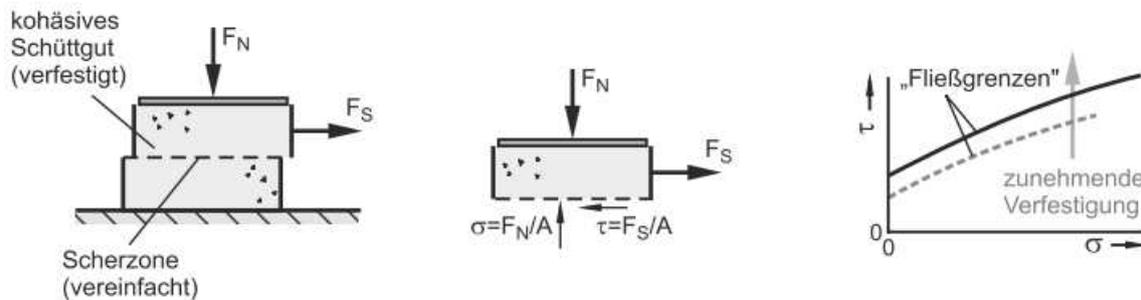


Abbildung 15: Vereinfachte Darstellung eines verfestigten Schüttguts [31].

Werden bei dem in Abbildung 13 dargestellten Druckversuch die Reibung und das Eigengewicht des Pulvers vernachlässigt, so herrscht im gesamten Pulver derselbe Spannungszustand, der im Mohrschen Spannungskreis beschrieben werden kann. Während der Verfestigung wirken die Normalspannung  $\sigma_1$  und die Horizontalspannung  $\sigma_2$ . Da die Wände reibungsfrei sind, ist die Schubspannung  $\tau = 0$ . Damit ergeben sich im  $\sigma, \tau$ -Diagramm zwei Punkte auf der horizontalen Achse, die gemeinsam den Spannungskreis zum Zeitpunkt der Verfestigung eindeutig bestimmen (Abbildung 16, Spannungskreis A).

Werden nach der Verfestigung die Zylinderwände entfernt und das verfestigte Pulver normal belastet, so wirkt nur mehr die Normalspannung, da ohne der Zylinderwände keine Horizontalspannung wirken kann ( $\sigma_2 = 0$ ). Es ergibt sich wiederum ein Spannungskreis (B<sub>1</sub>), der durch den Ursprung und die Höhe der Normalspannung definiert wird. Bei stetiger Erhöhung der Normalspannung, ergeben sich weitere Spannungskreise (B<sub>2</sub>). Solange die Spannungskreise unter dem Fließort liegen, verformt sich die Pulverprobe elastisch. Sobald die Probe mit einer Normalspannung gleich der Druckfestigkeit  $\sigma_c$  belastet wird, berührt der Spannungskreis die Fließgrenze und die Probe bricht. Somit sind Spannungskreise oberhalb des Fließorts nicht möglich. Durch das Auftragen einer konstanten horizontalen Spannung  $\sigma_2$  Probe (C), könnten weitere Spannungskreise gefunden werden, die bei einer gegebenen Normalspannung den Bruch der Probe definieren. Diese würden ebenso den Fließort tangieren, womit dieser als umhüllende Kurve für alle Spannungskreise gilt, die das Pulver zum Fließen bringen [31].

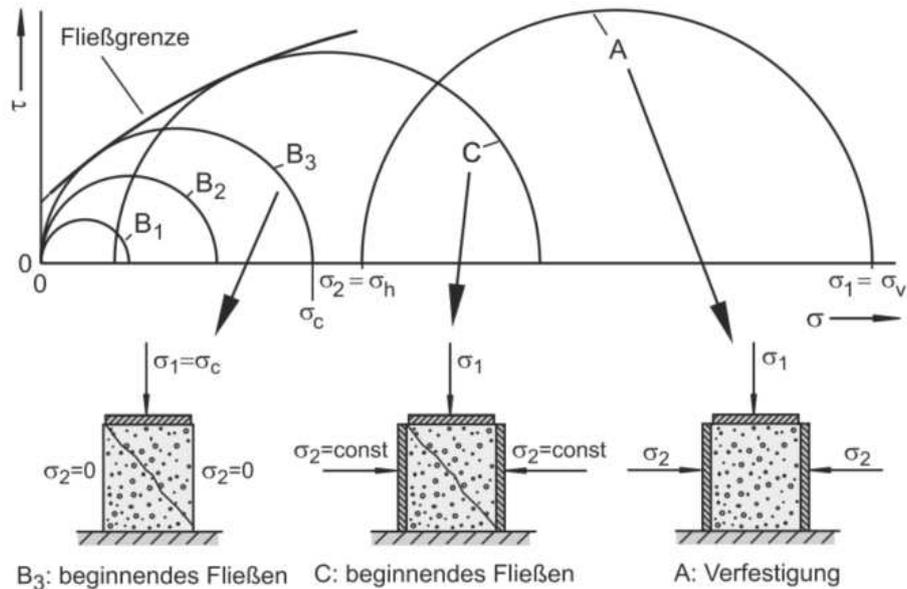


Abbildung 16: Darstellung des Spannungszustandes einer Pulverprobe im Druckversuch anhand Mohrscher Spannungskreise [31].

#### 2.1.5.5.2 Messprozedur mit Schergeräten

Da die Anwendung des einachsigen Druckversuches für feinkörnige Schüttgüter problematisch ist [31], haben sich seit den 1960er Jahren Schergeräte durchgesetzt [15]. Die folgende Theorie wird anhand von Translationsschergeräten erläutert, gilt aber prinzipiell analog für Ringschergeräte, die in der Praxis einen großen Vorteil bringen, da deren Schwerweg nicht apparativ begrenzt ist.

Die Messung erfolgt prinzipiell wie im Druckversuch in zwei Schritten: die Pulverprobe wird verfestigt (sog. „Anscheren“) und anschließend bis zur Fließgrenze belastet (sog. „Abscheren“). Für den ersten Schritt wird eine Pulverprobe durch eine Normalspannung  $\sigma$  mit einer einhergehenden Verdichtung belastet. Die Ober- und Unterseite der Probe werden danach mit einer konstanten Geschwindigkeit  $v$  relativ zueinander bewegt. Die dabei auftretende Schubspannung  $\tau$  wird gemessen. Durch die Einführung einer Schublast, nimmt die resultierende Kraft zu, die zu einer weiteren Verdichtung des Pulvers führt (Abbildung 17).

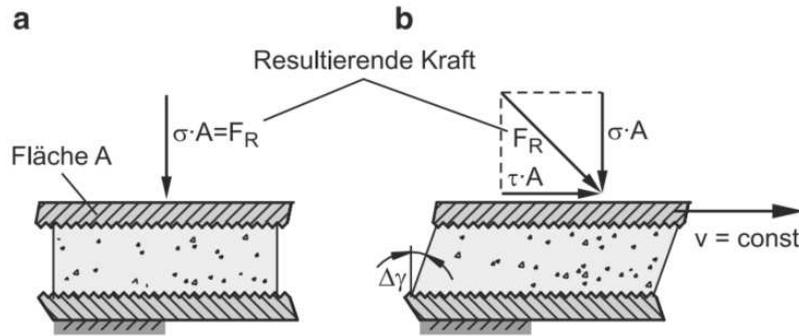


Abbildung 17: Belastung einer Probe mit einer Normallast (a) und einer zusätzlichen Schublast (b) [31].

Zu Beginn der Bewegung liegen die Partikel in lockerer Packung in großen Abständen zueinander, wodurch die Ebenen unter geringeren Haftkräften zueinander bewegt werden können. Im Laufe der Bewegung können sich die Partikel durch Umlagerung zu einer dichteren Packung verschieben, wodurch die Dichte weiter ansteigt und die Haftkräfte stetig zunehmen. Diese plastische Verformung des Pulvers kann durchgeführt werden, bis ein Plateau der notwendigen Schubspannung erreicht wird. Ab dieser Schubspannung findet keine weitere Dichtezunahme statt und es wird unter konstanter Normal- und Schubspannung stationäres Fließen erreicht (Abbildung 18 a).

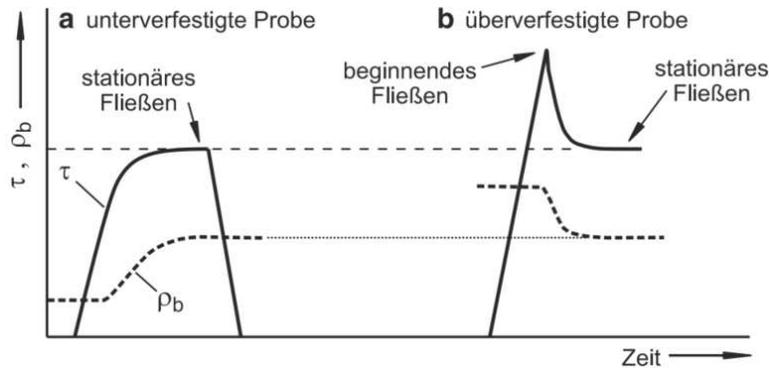


Abbildung 18: Zeitlicher Verlauf der Schubspannung und Schüttgutedichte einer unverfestigten (a) und überverfestigten Probe (b) [31].

Wird selbiges Experiment statt an einer lockeren (unverfestigten) Probe an einer zuvor stark verfestigten (überverfestigten) Probe durchgeführt, wird ein anderes Verhalten beobachtet. Diese wurde zuvor beispielsweise bei einer wesentlich höheren Normalspannung gesichert und wird nun derselben Normalspannung  $\sigma$  und Relativgeschwindigkeit  $v$  ausgesetzt. Da die Probe zuvor stark verfestigt wurde, wird von einer höheren Anfangsdichte und stärkeren Haftkräften ausgegangen. Die Scherspannung muss im Versuch nun so weit steigen, dass im Pulver die Fließgrenze erreicht wird (Abbildung 18 b). Durch das Fließen des Pulvers, können sich die Partikel wieder voneinander entfernen und es kann sich die für die wirkende

Normalspannung charakteristische Schubspannung und Dichte im stationären Fließen einstellen [15, 35]. Damit ist das stationäre Fließen ein hinsichtlich Dichte und Spannungen definierter Zustand des Pulvers, der sich reproduzierbar einstellen lässt und deswegen im Rahmen der Messungen verwendet wird.

Für die Messung wird von einer unverfestigten Probe ausgegangen, die zuerst mit einer Anschernormalspannung  $\sigma_{an}$  belastet und gleichzeitig geschert wird, bis sie den Zustand des stationären Fließens erreicht hat (vgl. Abbildung 18 a). Die dabei erreichte Schubspannung  $\tau_{an}$  wird gemessen. Diese Vorgehensweise hat den messtechnischen Vorteil, dass Inhomogenitäten (Hohlräume, Bereiche geringer Dichte), die der Probenpräparation entstammen, weitgehend ausgeglichen werden können [3, 32, 33]. Nach dem Anschern wird die Probe entlastet. Das Wertepaar  $(\sigma_{an}, \tau_{an})$  bildet eine wichtige Grundlage für die Folgeschritte und wird in einem  $\sigma, \tau$ -Diagramm aufgetragen und als Anscherpunkt bezeichnet [31].

Zunächst wird die verfestigte Probe mit einer geringeren Abschersnormalspannung  $\sigma_{ab} < \sigma_{an}$  beaufschlagt und geschert. Die Probe wird geschert, bis die Fließgrenze erreicht wird und die Probe unter der Abscherschubspannung  $\tau_{ab}$  bricht (vgl. Abbildung 18 b). Dieses Wertepaar  $(\sigma_{ab}, \tau_{ab})$  bildet einen weiteren Punkt im  $\sigma, \tau$ -Diagramm und wird Abscherpunkt genannt. Für die Bestimmung des Fließsorts müssen mehrere Abscherpunkte gemessen werden, wobei die Proben immer zuerst bei derselben Normalspannung  $\sigma_{an}$  verfestigt (Anschern), aber unter variierenden Abscherspannungen  $\sigma_{ab} < \sigma_{an}$  abgeschert werden müssen (Abbildung 19). Da der Anscherpunkt keinen Bruch des Pulvers darstellt, ist er nicht Teil des Fließsorts und liegt entsprechend unter der Kurve.

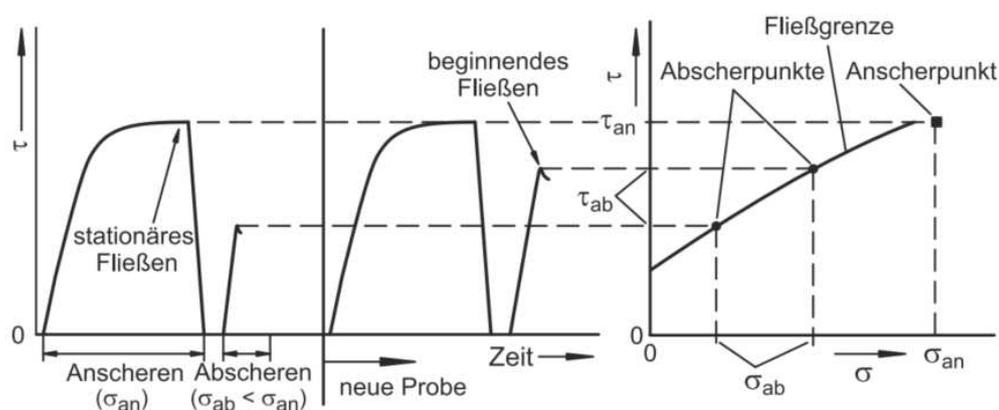


Abbildung 19: Zeitlicher Verlauf der Spannungen im Scherversuch [31].

Bisher wurde angenommen, dass eine Erhöhung der Verfestigungsspannung mit höheren Haftkräften einhergeht. In sogenannten kohäsionslosen Pulvern herrschen zwischen den Partikeln keine oder vernachlässigbare Haftkräfte. Dies führt zu jenem Verhalten, dass die

Partikel trotz steigender Verfestigungsspannung keine Erhöhung der Haftkräfte erfahren und der Fließort nicht in Richtung höherer Schubspannungen verschoben wird. In diesem Fall liegt der Anscherpunkt auf dem Fließort, der wiederum eine Gerade durch den Ursprung bildet (Abbildung 20 b).

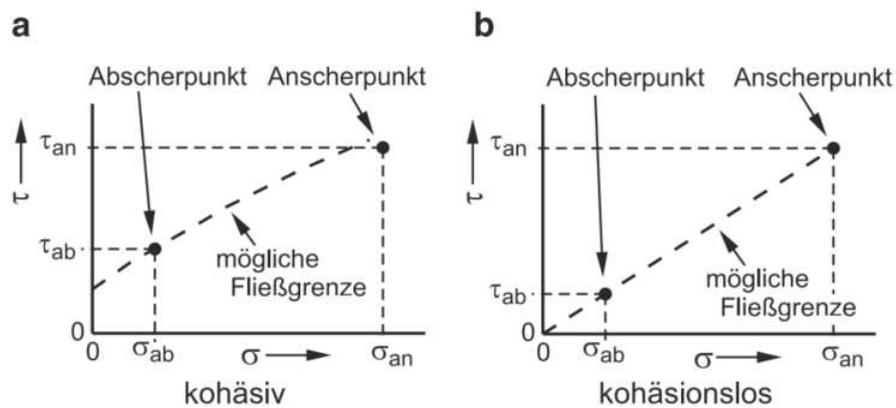


Abbildung 20: Einteilung von Schüttgütern nach Tendenz zur Ausprägung von Haftkräften [31].

#### 2.1.5.5.3 Auswertung und Rückschluss auf Fließfähigkeit

Durch das Anscheren wird das stationäre Fließen eingestellt und es resultiert daraus das Wertepaar  $(\sigma_{an}, \tau_{an})$ . Dieses definiert den Spannungszustand des Pulvers in der horizontalen Schnittebene der Probe und ist ein Teil des Mohrschen Spannungskreises, der den Spannungszustand im stationären Fließen beschreibt. Um die Lage dieses Spannungskreises weiter bestimmen zu können, sind jedoch weitere Randbedingungen notwendig. Dafür wird die Annahme getroffen, dass der Spannungskreis bei einer Normalspannung  $\sigma \leq \sigma_{an}$  den Fließort tangiert. Diese Näherung führt zu praktisch brauchbaren Ergebnissen [30] und kann in der Literatur nachgeschlagen werden [20, 33]. Weiters gilt, wie für alle anderen Spannungskreise, dass der Mittelpunkt auf der  $\sigma$ -Achse liegen muss. Gemeinsam kann unter den Randbedingungen:

- Anscherpunkt liegt auf dem Spannungskreis,
- Spannungskreis tangiert den Fließort
- Mittelpunkt des Spannungskreises liegt auf  $\sigma$ -Achse,

der vollständige Spannungskreis konstruiert werden, der das Pulver im stationären Fließen beschreibt (Abbildung 21). Da der Berührungspunkt (in Abbildung 21 als „e“ bezeichnet) als Endpunkt des Fließorts definiert ist und bei einer Normalspannung größer der gemessenen Abscherspannungen liegt, muss der Fließort extrapoliert werden (strichlierte Linie in Abbildung 21). Der rechte Schnittpunkt des Spannungskreises mit der  $\sigma$ -Achse ergibt die

erste Hauptnormalspannung und entspricht, in Analogie zum Druckversuch, der Verfestigungsspannung  $\sigma_1$ .

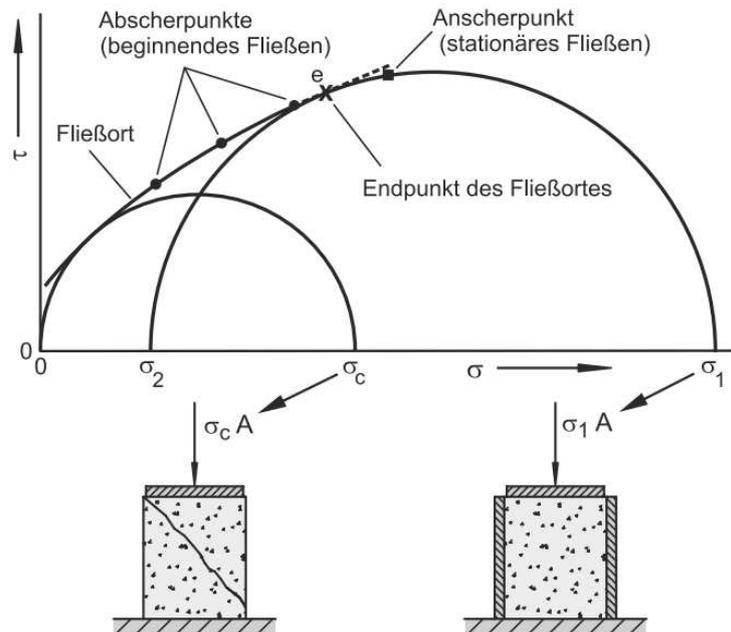


Abbildung 21: Ermittlung der Druckfestigkeit  $\sigma_c$  und der Verfestigungsspannung  $\sigma_1$  anhand Mohrscher Spannungskreise [30].

Für die Ermittlung der Druckfestigkeit, muss jener Mohrsche Spannungskreis konstruiert werden, der in Analogie zum Druckversuch, der Pulverprobe ohne Zylinderwände entspricht. Für die horizontale Schnittebene gilt dabei, dass lediglich die vertikale Normalspannung in Höhe der Druckfestigkeit  $\sigma_c$  wirkt. Dies bedeutet, dass sowohl die zweite Hauptnormalspannung als auch Schubspannungen gleich null sind, wodurch der Ursprung ein Punkt des gesuchten Spannungskreises ist. Unter zwei weiteren Randbedingungen in Analogie zum vorherigen Spannungskreis, ergeben sich die folgenden drei Bedingungen mit denen sich die Druckfestigkeit  $\sigma_c$  als zweiter Schnittpunkt des Spannungskreises mit der  $\sigma$ -Achse ermitteln lässt (Abbildung 21):

- Spannungskreis geht durch den Ursprung,
- Spannungskreis tangiert den Fließort,
- Mittelpunkt des Spannungskreises liegt auf  $\sigma$ -Achse.

Die Ermittlung der Druckfestigkeit  $\sigma_c$  und der Verfestigungsspannung  $\sigma_1$  auf Basis der konstruierten Spannungskreise aus den Scherversuchen, ermöglicht es nach Glg. (1) einen Wert für die Fließfähigkeit des Pulvers zu ermitteln. Wird die gesamte Prozedur für unterschiedliche Anscherspannungen wiederholt, so ergeben sich weitere Punkte, die in einem gemeinsamen Diagramm als Kurve dargestellt werden können (Kurve A in

Abbildung 22). Eine mit zusätzlich Worten charakterisierte Einteilung der Bereiche entstammt aus praktischen Erfahrungen mit Schüttgütern [14, 15].

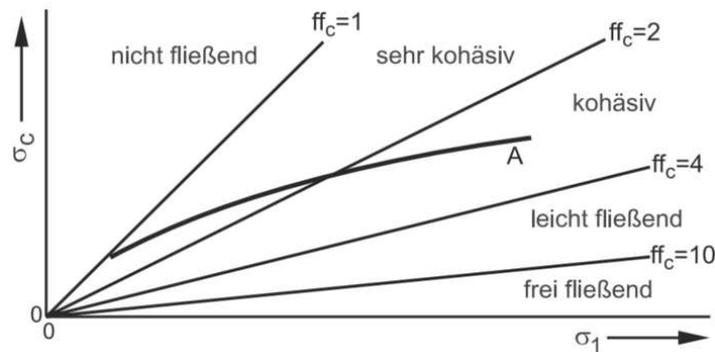


Abbildung 22: Darstellung der Fließfähigkeit  $ffc$  in Diagramm mit charakteristischen Bereichen [31].

## 2.1.6 Messmethoden für Bewertung des Pulverzustandes

### 2.1.6.1 Differential Scanning Calorimetry

Die Differential Scanning Calorimetry (DSC) stellt für PBF-Materialien insofern eine sehr wichtige Messmethode dar, als dass sie für die Ermittlung des in Abschnitt 2.1.5.1 besprochenen Sinterfensters herangezogen werden kann. Bei der Entwicklung neuer Werkstoffe wird es als erstes Kriterium für die Bewertung der Tauglichkeit im PBF herangezogen [29].

Grundsätzlich werden bei DSC-Messungen zwei linsengroße Tiegel mit einem definierten Temperaturprogramm erhitzt. Dabei befindet sich in einem der Tiegel das Material, das untersucht werden soll, und im anderen, dem Referenztiegel, ein Referenzmaterial oder häufig kein Material, falls Luft als Referenz verwendet wird (Abbildung 23). Beim Erhitzen des Ofens tritt bei thermischer Symmetrie der Anordnung keine Temperaturdifferenz auf. Wenn jedoch die Probe eine andere Wärmekapazität aufweist, wird eine Temperaturdifferenz zwischen den Tiegeln messbar, die idealerweise der Änderung der spezifischen Wärmekapazität entspricht [11].

Kommt es beispielsweise zu einer Phasenumwandlung, so zeigen die Enthalpie  $H$  und die spezifische Wärmekapazität  $c_p$  charakteristische Änderungen im Kurvenverlauf über die Temperatur (für Schmelzvorgang schematisch in Abbildung 23 dargestellt). Die Bedingungen für DSC-Messungen an Kunststoffen sind in einer Reihe an Normen genau definiert (z.B. DIN 53765) [11, 29].

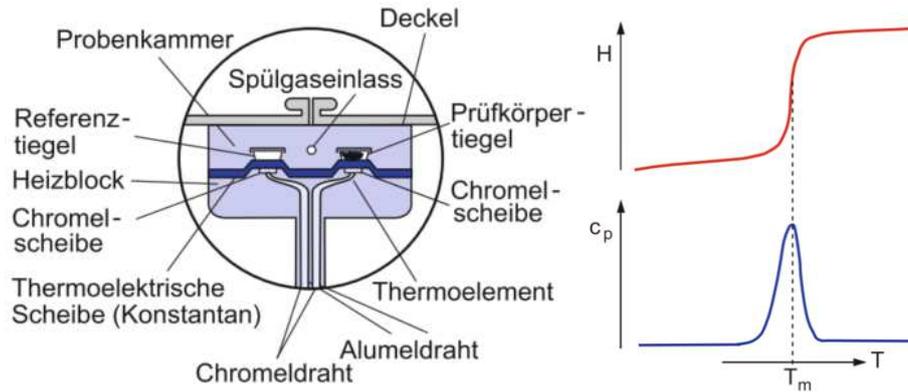


Abbildung 23: Schematische Darstellung einer Messzelle im DSC-Versuch (links) und des Kurvenverlaufs der Enthalpie  $H$  und der spezifischen Wärmekapazität  $c_p$  im Schmelzvorgang (rechts) [11].

### 2.1.6.2 Laserbeugungsverfahren

Das Laserbeugungsverfahren kann für die Analyse der Teilchengrößenverteilung von Feststoffen und Flüssigkeiten angewandt werden. In der Regel werden HeNe-Laser verwendet, die durch eine optische Vorrichtung aufgeweitet werden (Abbildung 24). Dieser Strahl bildet das Messvolumen, durch welches der zu messende Partikelschwarm bewegt wird. Dabei wird der Laserstrahl durch die Partikel abgeschwächt und gebeugt, wodurch sich aus der Summe der Intensitäten der Strahlen eine Beugungslichtverteilung ergibt. Diese wird weiter in einer Linse gesammelt und durch ringförmige Detektoren erfasst. Die Lagen und Größen der Intensitätsmaxima sind auf die Teilchengrößenverteilung zurückzuführen. Für die Auswertung werden Beugungslichtverteilungen von angenommenen Teilchengrößenverteilungen berechnet und mit der gemessenen Verteilung verglichen. Das Ergebnis bildet jene berechnete Verteilung, die im Vergleich zur gemessenen Verteilung die kleinste Abweichung hat [18, 37, 39].

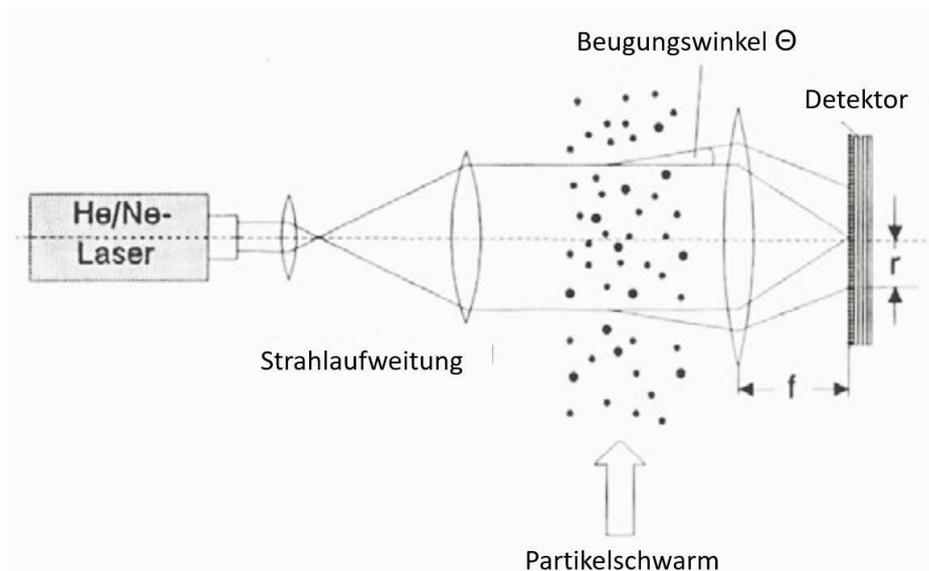
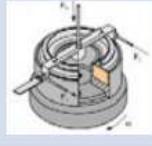
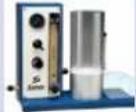


Abbildung 24: Prinzipieller Aufbau eines Laserbeugungsverfahrens (Grafik überarbeitet aus [18]).

### 2.1.6.3 Fließfähigkeit von Pulvern

Die Pulverfließfähigkeit ist essenziell für die Ausbildung eines homogenen und dichten Baufeldes, das wiederum direkt mit den Oberflächen und Dichten von Bauteilen verbunden ist [1, 2, 38]. Zur Bestimmung der Fließfähigkeit stehen nun eine Reihe verschiedener Messmethoden zur Verfügung (Tabelle 1), die sich im Bewegungszustand (statisch oder dynamisch) bzw. dem Belastungszustand unterscheiden. Zwischen den einzelnen Messmethoden besteht bis heute keine eindeutige Korrelation und die Ergebnisse können kaum sinnvoll miteinander verglichen werden [29].

Tabelle 1: Überblick verbreiteter Messmethoden für die Bestimmung der Pulverfließfähigkeit [29].

Methode		Stress-Zustand	Ergebnis
Schütt- und Stampfvolumen		ASTM D7481 Statisch (mechanische Verdichtung)	Volumen des losen und gestampften Pulvers: „Hausner Faktor“
Auslauftrichter		DIN ISO 4324 Statisch (Gravitation)	Schüttwinkel
Ringscher-Zelle		ASTM D 6773 Quasi-Statisch Pulver unter Druck	Scherkraft als Funktion von Druck und Kompression
„Revolution Powder Analyzer (RPA)“ (Fa. Mercury Scientific)		nicht genormt	Lawinenwinkel; Geometrie der Pulveroberfläche; Fluidisierbarkeit;
Expansion mit Gasfluss			Höhe der Fluidisierung bei konstantem Gasfluss; Konsolidierungsdauer
Pulver Rheometer (Fa. Freemantech)			Dynamisch mit Propeller Rotation Drehmoment in Abhängigkeit des Pulverzustands

### Revolution Powder Analyzer

Das Revolution Powder Analyzer (RPA) kann zur Analyse der Fließfähigkeit, Fluidisierung, Vermischung oder Packung von pulverförmigem Material eingesetzt werden. Dafür wird das Probematerial in einen Zylinder mit transparenten Grundflächen eingefüllt, der während des Versuchs im RPA von einem Schrittmotor rotiert wird (Abbildung 25). Eine Digitalkamera nimmt unter Hintergrundbeleuchtung während der Rotation Bilder des Pulvers auf. Auf Basis der gesammelten Bilder können unterschiedliche Parameter des Pulvers wie z.B. Lawinenleistung, Zeit zwischen den Lawinen, Lawinen- und Ruhewinkel, Oberflächenrauheit, Standardabweichung und zeitliche Veränderungen dieser Werte berechnet werden.

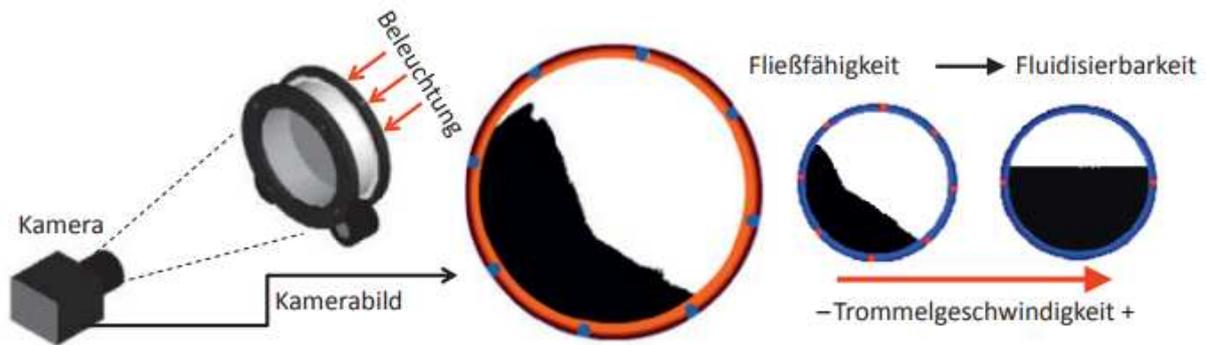


Abbildung 25: Schematisches Messsystem eines RPA [29].

### Hausner-Faktor

Die Bestimmung des Hausner-Faktors ( $HF$ ) ist eine einfache Methode, um Aussage über die Kohäsion im Pulver zu treffen. Er ergibt sich aus dem Verhältnis von Schütt- und Stampfvolumen nach Glg. (2):

$$HF = \frac{\rho_{\text{Stampf}}}{\rho_{\text{Schütt}}} \geq 1 \quad (2)$$

Basierend auf diesem werden die Pulver in Bereiche unterteilt, deren Grenzen meist auf einen bestimmten Prozess zugeschnitten sind. Für das PBF haben sich folgende Grenzen etabliert:

- $HF < 1,25$  → hohe Fließfähigkeit,
- $1,25 \leq HF < 1,4$  → reduzierte Fließfähigkeit,
- $1,4 \leq HF$  → kohäsiv.

Pulver, die als kohäsiv eingestuft werden, können in der Regel nicht mehr im PBF verarbeitet werden. Eine zu geringe Fließfähigkeit könnte unerwünschte Effekte wie Streifenbildung auf dem Pulverbett, schlechte Pulverdichte, Risse im Pulverbett und Partikelhaftung am Beschichtungswerkzeug bedeuten [29].

### Scherversuch für Pulver

Im Scherversuch wird in einer Scherzelle eine Pulverprobe zwischen zwei Platten eingeschlossen und einem Zyklus von vordefinierten Normal- und Scherspannungen ausgesetzt. Zu Beginn wird die Pulverprobe bis zu einer bestimmten Vorverdichtungsnormalspannung verdichtet und anschließend, bei verschiedenen Druckspannungen, unterhalb der Verdichtungsspannung geschert. Dabei bewegt sich ein Teil der Pulverteilchen mit der beweglichen Platte, während andere die Geschwindigkeit der zweiten Platte annehmen, die in der Regel feststeht. In einem Bereich, in dem die Teilchen von der Bewegung der einen Platte zu der Bewegung der anderen übergehen, bewegen sie

sich unter einer gemessenen Scherspannung aneinander vorbei. Die Scherspannung, die erforderlich ist, um die Strömung zu initiieren, wird bei verschiedenen Druckspannungen erfasst und paarweise in einem Mohrschen Kreis verwendet, um den Spannungszustand des Pulvers zu beschreiben, bei dem das Fließen bei der eingestellten Druckspannung einsetzt. Aus diesen Ergebnissen lassen sich Parameter wie die Kohäsion, die monoaxiale Streckgrenze, die erste Hauptnormalspannung, der innere Reibungswinkel und der Fließfunktionskoeffizient ableiten [9, 30, 33].

### 2.1.6.4 Kohäsionsstärke von Pulvern

Für die Beschreibung des internen Fließwiderstandes eines Pulvers kann die Kohäsionsstärke ermittelt werden. Die Messung beruht auf der Ermittlung der Stärke der Haftkräfte zwischen den einzelnen Partikeln und besteht im Wesentlichen aus zwei Teilen. Das Pulver wird in einem luftdicht abgeschlossenen Behälter platziert und im ersten Schritt durch einen Luftstrom durch den Boden des Behälters vollständig fluidisiert, damit die Vorgeschichte des Pulvers keinen Einfluss auf die Folgemessung hat. Im zweiten Schritt wird ohne Luftstrom ein Rührer auf konstanter Höhe mit konstanter Geschwindigkeit im Pulver rotiert und das Drehmoment aufgezeichnet. Das Drehmoment ergibt unter Berücksichtigung eines vom Rührer abhängigen Kalibrierfaktor die Kohäsionsstärke.

### 3 Untersuchtes Material

Bei den folgenden Untersuchungen handelt es sich um ein Polymerpulver der Fa. EMS Chemie (Domat/Ems, Schweiz), welches sich im Entwicklungsstadium befindet und dessen Anwendung speziell im PBF stattfinden soll. Es ist nicht kommerziell erhältlich und wurde im Labormaßstab durch kryogenes Mahlen hergestellt. Die Pulverproben basieren auf demselben PA12-basierten Copolymer und unterscheiden sich lediglich in der Konzentration der beigemengten Fließhilfsmittel. In weiterer Folge werden die Proben durch die in Tabelle 2 zusammengefassten Abkürzungen bezeichnet. Die Nomenklatur setzt sich aus der Bezeichnung der Aerosiltype (z.B. A200) und der Konzentration (z.B. K0025) zusammen.

Tabelle 2: Fließhilfsmittelkonzentrationen und Bezeichnung aller Proben.

<b>Konzentration</b>  <i>in gew.-%</i>	<b>Fließhilfsmittel</b>				
	keines	Aerosil 200	Aerosil R 805	Aerosil R 812	Aerosil R 972
0,025		A200K0025	A805K0025	A812K0025	A972K0025
0,050		A200K0050	A805K0050	A812K0050	A972K0050
0,075		A200K0075	A805K0075	A812K0075	A972K0075
0,100	Basispulver	A200K0100	A805K0100	A812K0100	A972K0100
0,125		A200K0125	A805K0125	A812K0125	A972K0125

#### Polymer

Das Polymer ist ein Copolymer mit einem bedeutenden Anteil an PA12, was durch, mit der Literatur übereinstimmende Werte aus DSC-Messungen, in Kapitel 4.1 belegt wird. Die genaue Rezeptur des Polymers ist nicht bekannt [13].

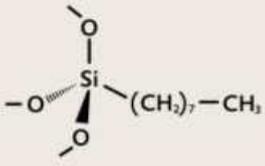
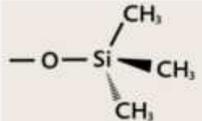
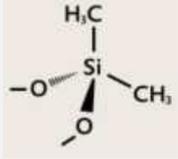
#### Fließhilfsmittel

Die verwendeten Fließhilfsmittel sind kommerziell erhältliche Produkte der Fa. Evonik (Essen, Deutschland) der Marke AEROSIL®. Diese Fließhilfsmittel basieren auf pyrogen hergestellter Kieselsäure (SiO<sub>2</sub>) und werden in unterschiedlichen Industrien angewandt. Die hier verwendeten Produkte unterscheiden sich vor allem in deren Stampfdichte,

### 3. Untersuchtes Material

hygroskopischem Verhalten, spezifischer Oberfläche und chemischen Oberflächen (Tabelle 3) [6].

Tabelle 3: Eigenschaften verwendeter Fließhilfsmittel [6].

<b>Fließhilfsmittel</b>				
<i>Merkmal</i>	Aerosil 200	Aerosil R 805	Aerosil R 812	Aerosil R 972
<i>Mittlere Primärteilchengröße in nm</i>	5 - 50			
<i>Agglomeratgröße in <math>\mu\text{m}</math></i>	4 - 200			
<i>Mittlere Agglomeratgröße in <math>\mu\text{m}</math></i>	40*			
<i>Verteilungsform der Agglomeratgrößen</i>	monomodal*			
<i>Hygroskopie</i>	hydrophil	hydrophob	hydrophob	hydrophob
<i>spez. Oberfläche in <math>\text{m}^2/\text{g}</math></i>	175 - 225	125 - 175	230 - 290	90 - 130
<i>Stampfdichte in g/l</i>	50	60	60	50
<i>Modifizierte chemische Endgruppen Oberfläche</i>	keine			

\* gemessen mittels Laserbeugungsverfahren (in Luftstrom dispergiert)

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Thermische Eigenschaften

Die thermischen Eigenschaften wurden mittels DSC-Messungen anhand eines DSC 25 der Fa. TriOS (Rastede, Deutschland) durchgeführt. Die Messtiegel wurden mit 4 - 7 mg der Pulverprobe befüllt und vor der Messung mit einem Tiegeldeckel luftdicht verschlossen. Es wurden keine Maßnahmen zur Probenvorbereitung (Trocknung, Sieben, ...) getroffen, die Pulver waren bis zur Messung durchgehend dem Laborklima ausgesetzt. Für alle Proben wurde dasselbe Messprogramm verwendet (Tabelle 4) und jeweils eine Messung durchgeführt.

Tabelle 4: Verwendeter Messablauf am DSC.

<i>Schritt</i>	<i>Temperaturrate</i>
1	Äquilibrieren auf -50 °C (Starttemperatur)
2	1. Aufheizen auf 250 °C 10 K/min
3	Temperatur für 1 Minute auf 250°C halten
4	Abkühlen auf -50 °C -10 K/min
5	Temperatur für 1 Minute auf -50°C halten
6	2. Aufheizen auf 250 °C 10 K/min
7	Temperatur für 1 Minute auf 250 °C halten

#### 4.1.1 Auswertung

Für die Auswertung wurde die Software des Geräteherstellers (TA Instruments TriOS v5.1.1.46572) verwendet. Mit Hilfe der Software wurden die Einsatztemperaturen (Onset-Temperaturen), Spitzentemperaturen und Enthalpien im Schmelz- sowie Kristallisationsvorgang für alle Pulver aus den Wärmestromverläufen ausgewertet. Als Referenz wird im Folgenden die Auswertung anhand der Probe A200K0025 für das 1. Aufheizen, Abkühlen und 2. Aufheizen dargestellt (Abbildung 26).

Da bei manchen Proben die Wärmestromverläufe vor bzw. nach den Schmelz- bzw. Kristallisationsvorgängen mehr oder weniger von der Basislinie abwichen, wurden feste Werte als Grenzen festgelegt (Tabelle 5), die für die Auswertung der Spitzentemperaturen

## 4. Ergebnisse

und Enthalpien angewandt wurden. Dabei wurde bei der Wahl der Grenzen darauf geachtet, dass sie für alle Pulver außerhalb der jeweiligen Schmelz- bzw. Kristallisationsvorgänge liegen.

Tabelle 5: Temperaturgrenzen für Auswertung der Pulvereigenschaften.

Abschnitt	Untere Grenze in °C	Obere Grenze in °C
1. Aufheizen	135	185
Abkühlen	125	155
2. Aufheizen	150	180

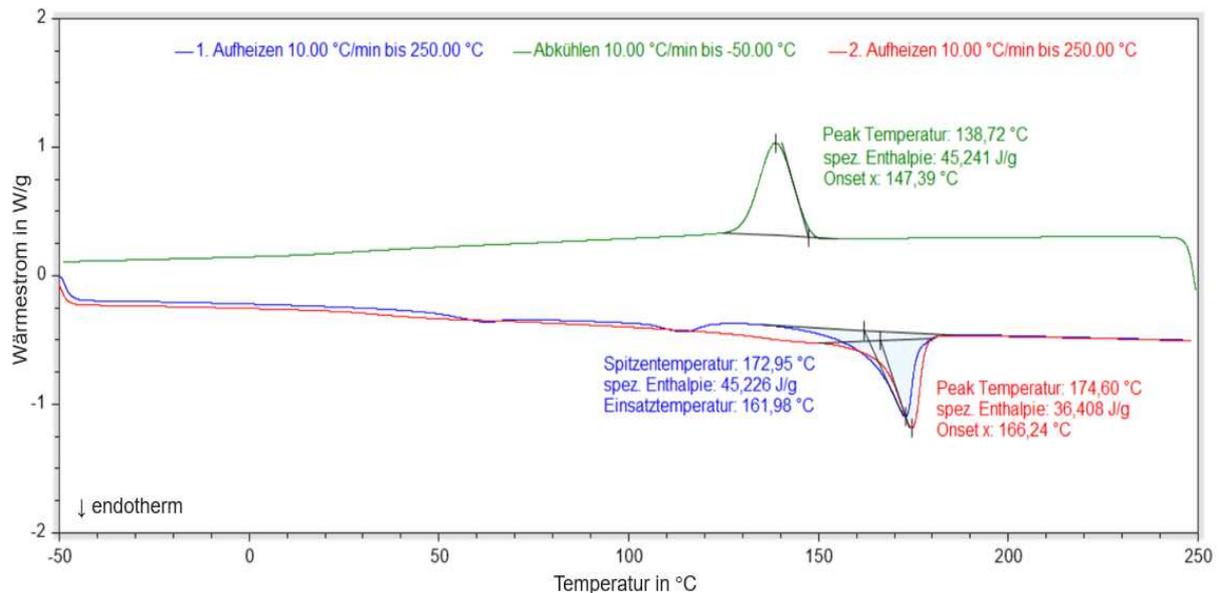


Abbildung 26: Referenzbeispiel für die Auswertung der Wärmestromkurven mittels Software des Geräteherstellers. (Probe: A805K0025)

### 4.1.2 Ergebnisse

Wird berücksichtigt, dass die hier verwendeten Pulver eine Höchstkonzentration von 0,125 gew.-% an Fließhilfsmittel besitzen, wird selbst bei der höchsten Konzentration ein sehr geringer Einfluss auf die thermischen Eigenschaften erwartet. Da Effekte des Fließhilfsmittels, wie das Verbrennen von Additiven oder die Umwandlung der Kristallstruktur beim Abkühlen, erst jeweils oberhalb von 300 °C bzw. 250 °C stattfinden, kann auch deren Einfluss auf die hier durchgeführten Messungen vernachlässigt werden [7].

Als Beispiel zeigt die Messung in Abbildung 26 Ergebnisse, die den Anteil des PA12 im Copolymer verdeutlichen. So liegen die Glasübergangs- sowie die Schmelztemperatur im Bereich der erwarteten Literaturwerte von jeweils 49 °C bzw. 170 – 180 °C [5]. Ein schwaches endothermes Phänomen im Bereich von 110 °C ist vermutlich auf andere polymere Anteile des Copolymer zurückzuführen.

#### 4.1.2.1 Einfluss steigender Konzentrationen an Fließhilfsmitteln

In Abbildung 27 werden die 1. Aufheizvorgänge für alle Konzentrationen des Fließhilfsmittels A805 einschließlich des Basispulvers gegenübergestellt. Trotz unterschiedlicher Konzentrationen bleiben die Kurvenverläufe weitestgehend gleich und besitzen unter geringen Schwankungen ähnliche Schmelzeinsatz- und Spitzentemperaturen.

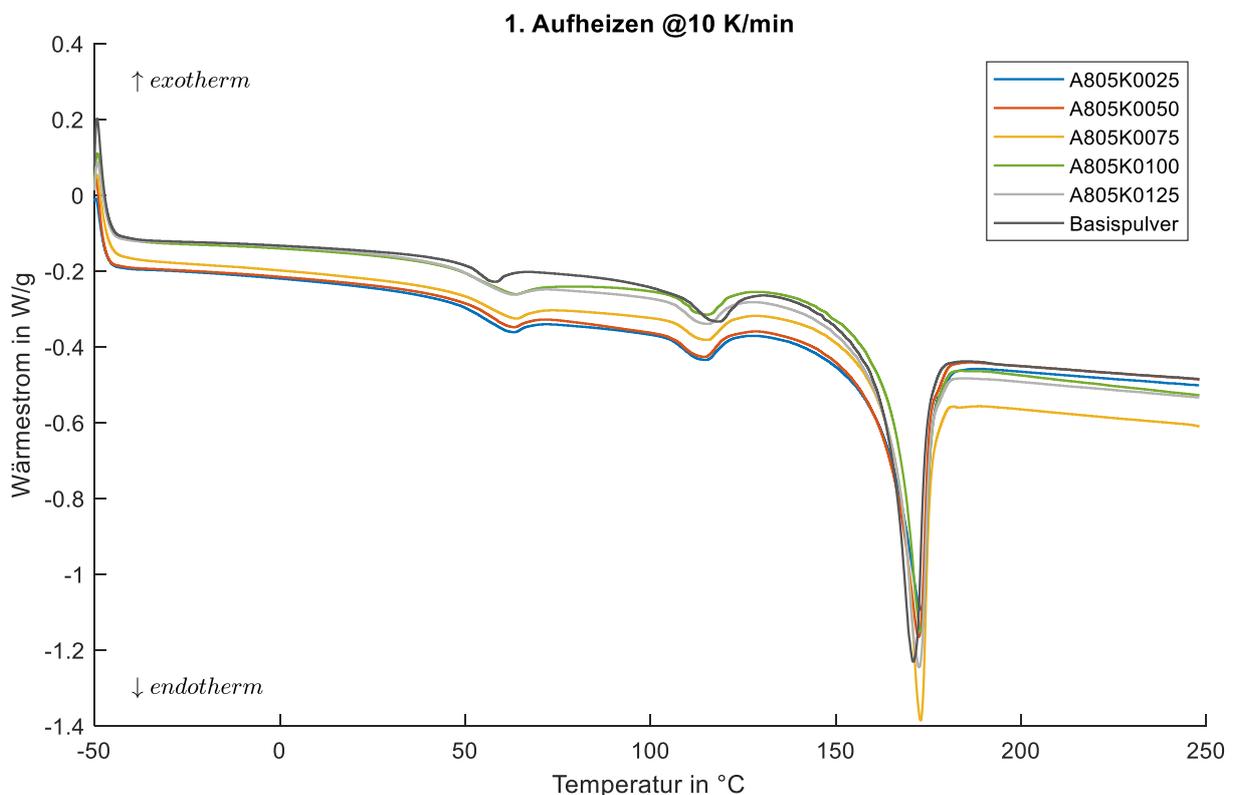


Abbildung 27: Gegenüberstellung des ersten Aufheizvorganges anhand des Basispulvers und aller Konzentrationen des Fließhilfsmittels A805 im DSC-Versuch.

Den fehlenden Einfluss der Konzentration verdeutlicht Abbildung 28, welche den Verlauf der Temperaturen und der Enthalpie gegenüber der Konzentration darstellt. Für keine der drei Größen lässt sich ein Trend mit steigender Konzentration erkennen und die Schwankungen liegen im Bereich der Streuung ( $\pm 2$  K). Einzig der Verlauf der Schmelzspitzentemperatur suggeriert einen Anstieg von etwa 1 K im Schritt von 0 zu 0,0025 gew.-% Fließhilfsmittel. Dieser Effekt ist jedoch hinsichtlich der Tatsache, dass für das Basispulver nur eine Messung

zur Verfügung steht, möglicherweise auf die systematische Streuung zurückzuführen, die wiederum durch die festen Grenzen (Tabelle 5) für die Auswertung der DSC-Kurven zurückzuführen sein könnte. Die Werte ergeben sich aus den Mittelwerten der vier unterschiedlichen Fließhilfsmittel bei jeweils denselben Konzentrationen und den zugehörigen Standardabweichungen.

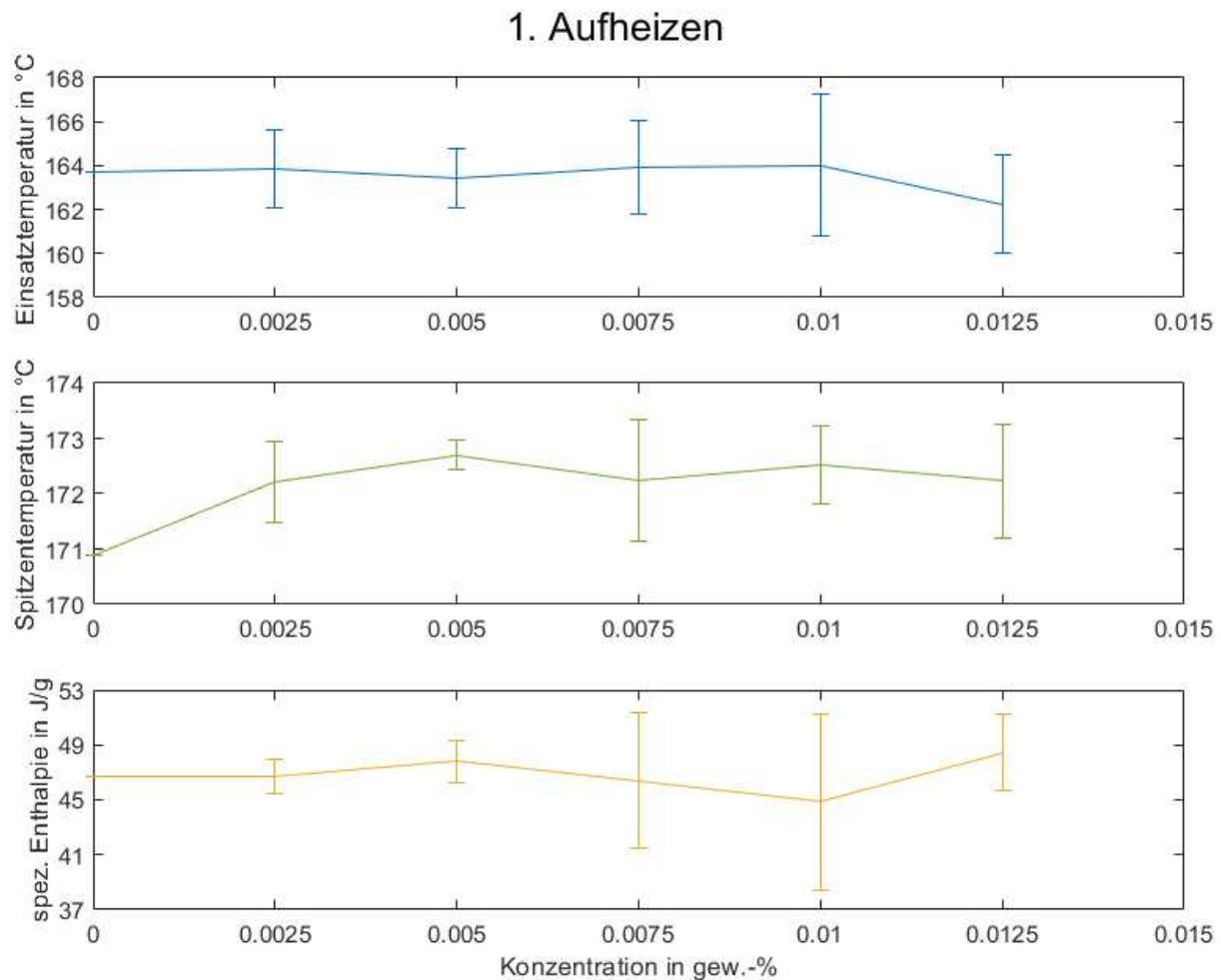


Abbildung 28: Verlauf der Schmelzeinsatz- und -spitzen-Temperaturen, sowie der spez. Schmelzenthalpie gegenüber der Fließhilfsmittelkonzentration im ersten Aufheizvorgang für alle vier Fließhilfsmittel.

#### 4.1.2.2 Einfluss unterschiedlicher Fließhilfsmittel

Um potenzielle Unterschiede zwischen dem Einfluss einzelner Fließhilfsmittel zu untersuchen, werden in Abbildung 29 die unterschiedlichen Fließhilfsmittel bei der höchsten Konzentration für den ersten Aufheizvorgang gegenübergestellt. Wiederum lassen sich tendenziell gleiche Kurvenverläufe und Schmelzeinsatz- und -spizentemperaturen feststellen.

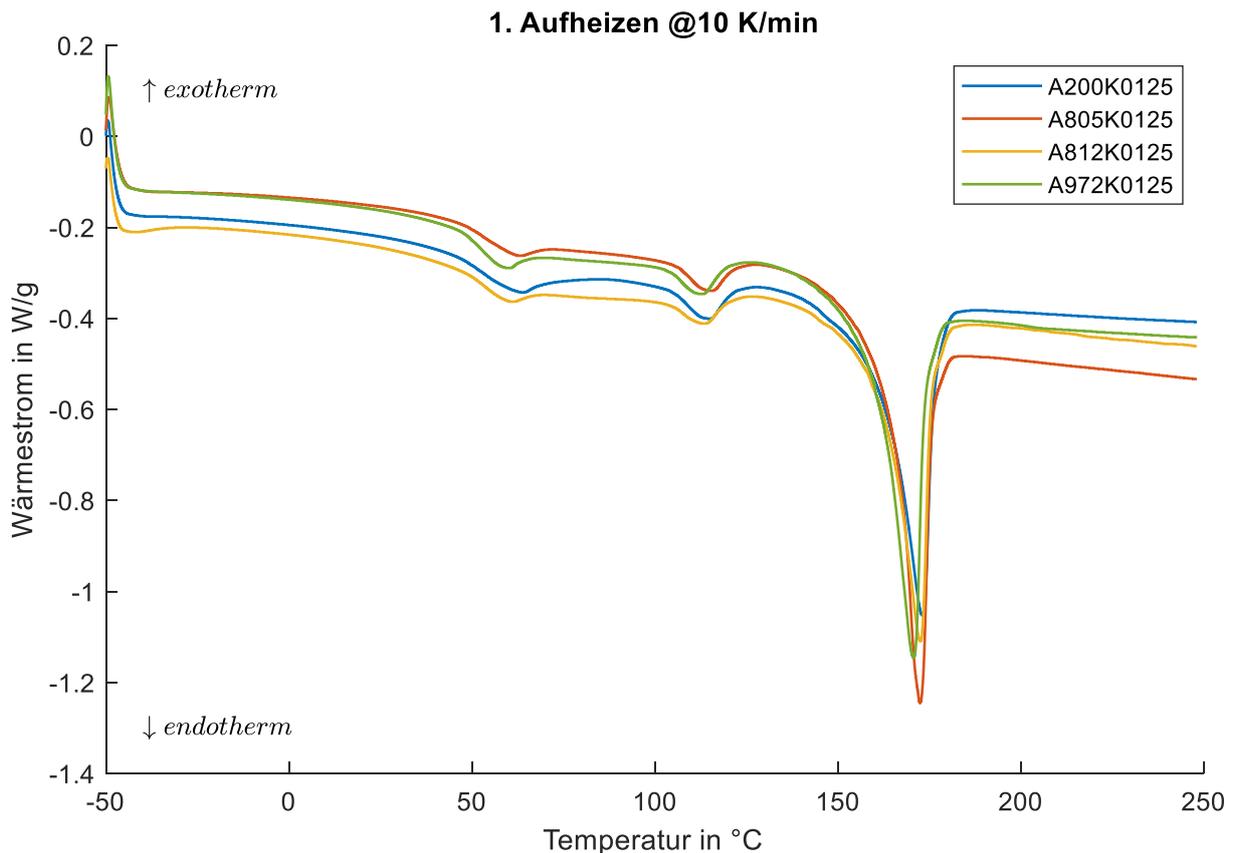


Abbildung 29: Gegenüberstellung von Pulvern unterschiedlicher Fließhilfsmittel bei höchster Konzentration für den ersten Aufheizvorgang.

Zusammenfassend kann aus den Ergebnissen der DSC-Messungen geschlossen werden, dass weder für Konzentrationen bis zu 0,125 gew.-% Unterschiede gegenüber dem Basispulver noch die Unterschiede zwischen den einzelnen Fließhilfsmitteln erkannt werden konnten. Die Unterschiede in den Einzelwerten könnten neben der geringen Anzahl an Versuchswiederholungen vor allem auf die festen Grenzen für die Auswertung zurückzuführen sein. Schließlich ergibt sich über alle Versuche ein Sinterfenster in den Grenzen von  $(147,63 \pm 0,91) \text{ }^\circ\text{C}$  (Einsatztemperatur Kristallisation) und  $(163,50 \pm 2,05) \text{ }^\circ\text{C}$  (Einsatztemperatur 1. Aufschmelzen).

Ähnliche Ergebnisse für die Kurvenformen, die Einzelwerte, sowie deren Konzentrationsabhängigkeiten, konnten für den Abkühl- und 2. Aufheizvorgang festgestellt werden (Anhang A).

## 4.2 Partikelform und -größenverteilung

Für die Messungen wurde das Gerät Bettersizer S3 Plus der Fa. Bettersize Instruments (Dandong, China) verwendet. Dieses behaut zwei Messmethoden, das Laserbeugungsverfahren und die Mikroskopie, die jeweils die Messung der

Partikelgrößenverteilung und der Partikelform anhand derselben Pulverprobe ermöglichen. Für jede Messung wurden etwa 0,5 g Pulver verwendet, welches im Gerät in Ethanol suspendiert wurde. Die Bestimmung der Größenverteilung mittels Laserbeugungsverfahren erfolgte durch die Ermittlung des Mittelwertes aus 10 Einzelmessungen und unter Verwendung des Mie-Modells. Für die Bestimmung der Partikelform wurde im Mikroskop eine 10-fach vergrößernde Linse verwendet, mit der je Probe zwischen 10000 und 19000 Einzelaufnahmen von Pulverpartikeln aufgenommen wurden.

### 4.2.1.1 Partikelgrößenverteilung

#### 4.2.1.1.1 Vergleich unterschiedlicher Konzentrationen

In Abbildung 30 wird die Partikelgrößenverteilung in Pulvern mit unterschiedlichen Fließhilfsmittelkonzentrationen an A200 dargestellt. Dabei werden einerseits deutliche Unterschiede zwischen dem Basispulver und Pulvern mit Fließhilfsmittel jeglicher Konzentrationen festgestellt, sowie ein Trend erkenntlich, der eine Verschiebung der Verteilungen zu größeren Partikeldurchmessern mit steigender Fließhilfsmittelkonzentration nahelegt (Abbildung 32). Ähnliche Ergebnisse lassen sich auch für die drei anderen Fließhilfsmittel feststellen (Anhang B).

Der hier beobachtete Trend ist vermutlich auf den Vorgang des Mischprozesses von Polymer und Fließhilfsmittel zurückzuführen. Dieser beruhte darauf einem Ausgangspulver in Schritten von 0,025 gew.-% schrittweise Fließhilfsmittel hinzuzufügen, wobei das Pulver nach jedem Hinzufügen des Fließhilfsmittels gesiebt wurde. Der Siebvorgang soll dabei zum Verlust kleinerer Bestandteile geführt haben.

## 4. Ergebnisse

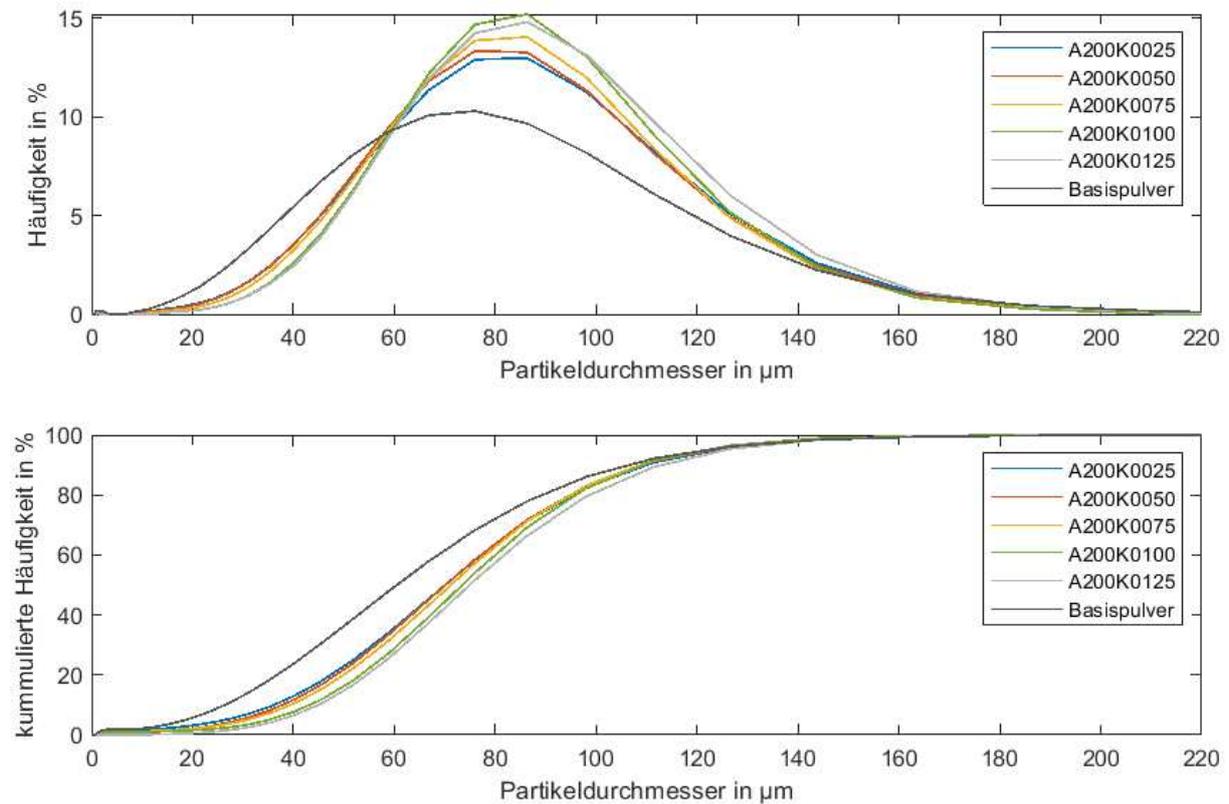


Abbildung 30: Partikelgrößenverteilungen unterschiedlicher Konzentrationen von A200.

### 4.2.1.1.2 Vergleich unterschiedlicher Fließhilfsmittel

Eine Gegenüberstellung der Partikelgrößenverteilungen der unterschiedlichen Fließhilfsmittel mit gleichen Konzentrationen und dem Basispulver (Abbildung 31), zeigt die Verschiebung der Verteilungen für alle Fließhilfsmittel in etwa gleichem Maße. Zusätzlich ist für das Pulver mit Fließhilfsmittel A812 (gelbe Kurven in Abbildung 31) eine etwas schmalere Verteilung zu bemerken. Mögliche Gründe dafür könnten auf Verarbeitungsparameter im Mischprozess oder auf Effekte des Fließhilfsmittels selbst zurückzuführen sein.

#### 4. Ergebnisse

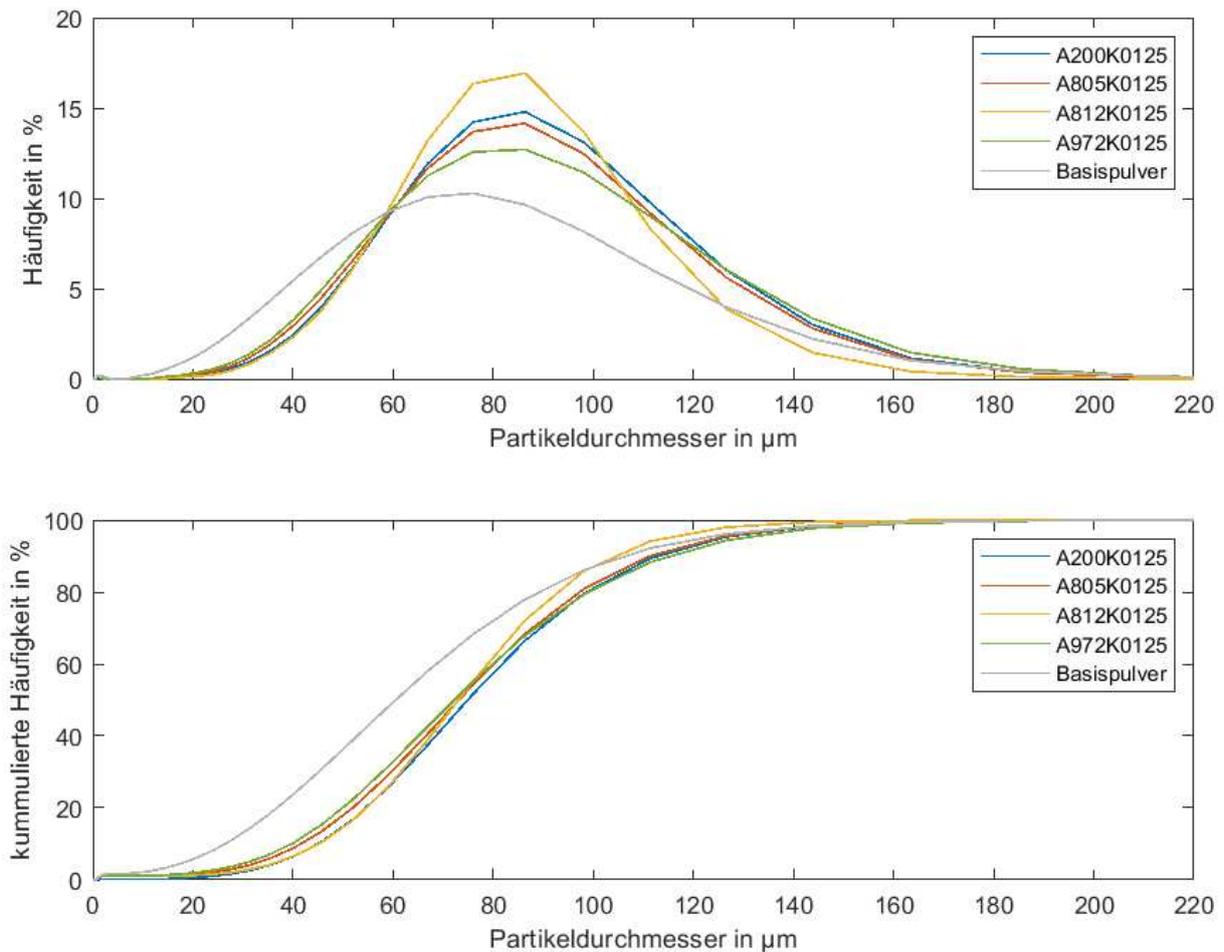


Abbildung 31: Partikelgrößenverteilungen mit 0,125 gew.-% unterschiedlicher Fließhilfsmittel.

Die oben genannten Ergebnisse lassen sich zusammenfassend auch anhand der D10, D50 und D90 Werte der Pulverproben darstellen (Abbildung 32). Die Verschiebung der Kurven zu größeren Durchmessern mit steigenden Konzentrationen sind für alle Fließhilfsmittel vor allem anhand der D10 und D50 Werte erkenntlich. Auch der anhand Abbildung 31 erläuterte Unterschied zu A812 lässt sich anhand der niedrigeren D90 Werte erkennen. Eine mögliche Begründung, die genauer unter dem Mikroskop untersucht werden müsste, ist, dass speziell das Fließhilfsmittel A812 der Bildung von Agglomeraten aus Kunststoffpartikeln vorbeugt und deswegen eine größere Fraktion an kleineren Durchmessern besitzt, die bei der Anwendung der anderen Fließhilfsmittel eventuell zu scheinbar größeren Partikeln agglomerieren.

#### 4. Ergebnisse

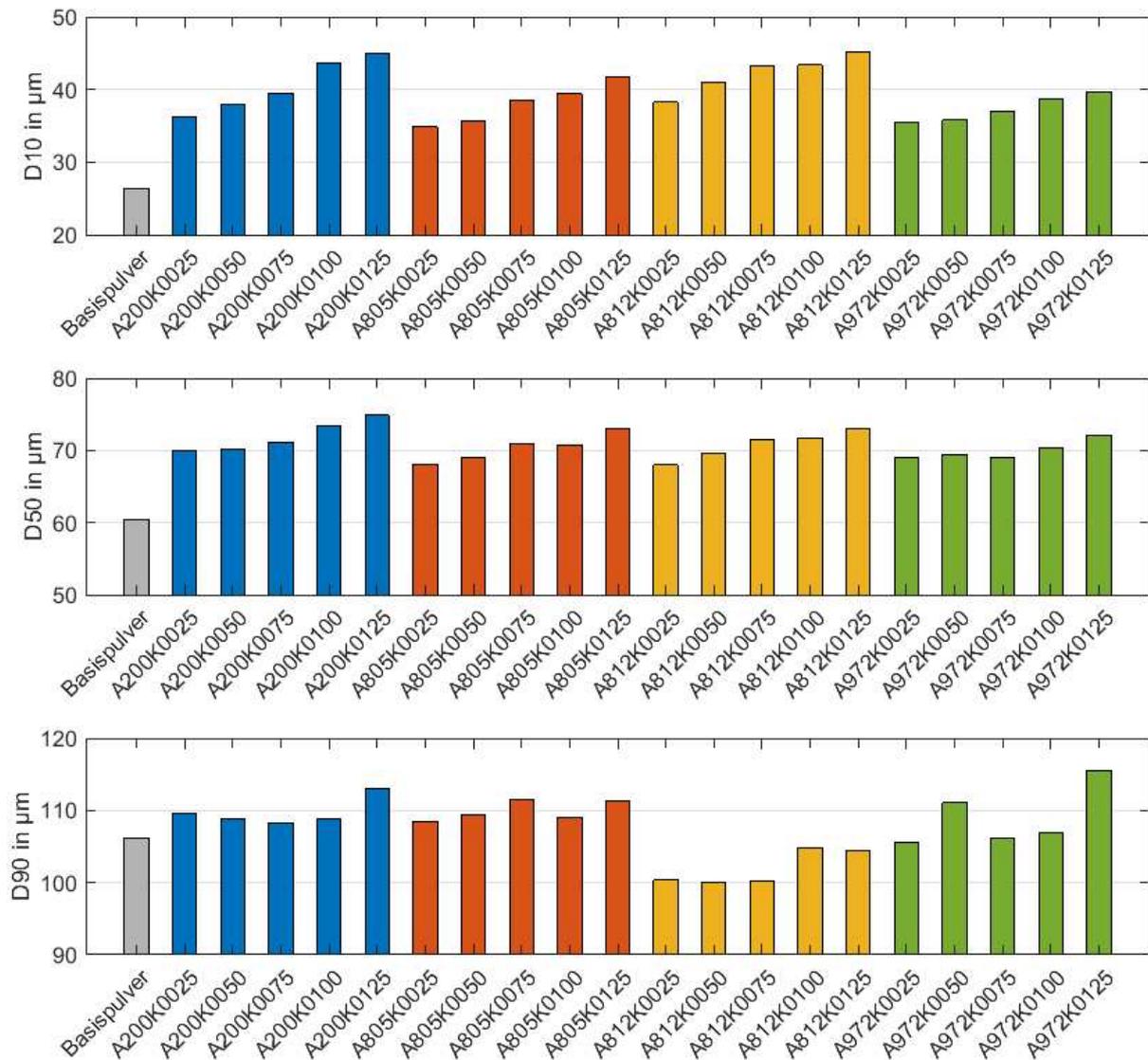


Abbildung 32: Ergebnisse für D10, D50 und D90 aller Pulverproben.

#### 4.2.1.2 Partikelform

In Abbildung 33 werden die Mediane einiger Partikelgeometrieparameter der Pulverproben (je Probe:  $10000 < n < 19000$ ) gegenübergestellt. Werden die Ergebnisse für die Zirkularität betrachtet, ist besonders auffällig, dass alle Pulver mit A812 eine um etwa 0,01 größere Zirkularität im Vergleich zu Pulvern mit anderen Fließhilfsmitteln haben, die im Vergleich untereinander ähnlich sind. Für das Aspektverhältnis und die Flächendeckung sind ebenso höhere Niveaus für Pulver mit A812 zu beobachten. Zusätzlich sind für alle Fließhilfsmittel deutliche Tendenzen für eine Zunahme der Werte mit steigender Fließhilfsmittelkonzentration zu beobachten.

#### 4. Ergebnisse

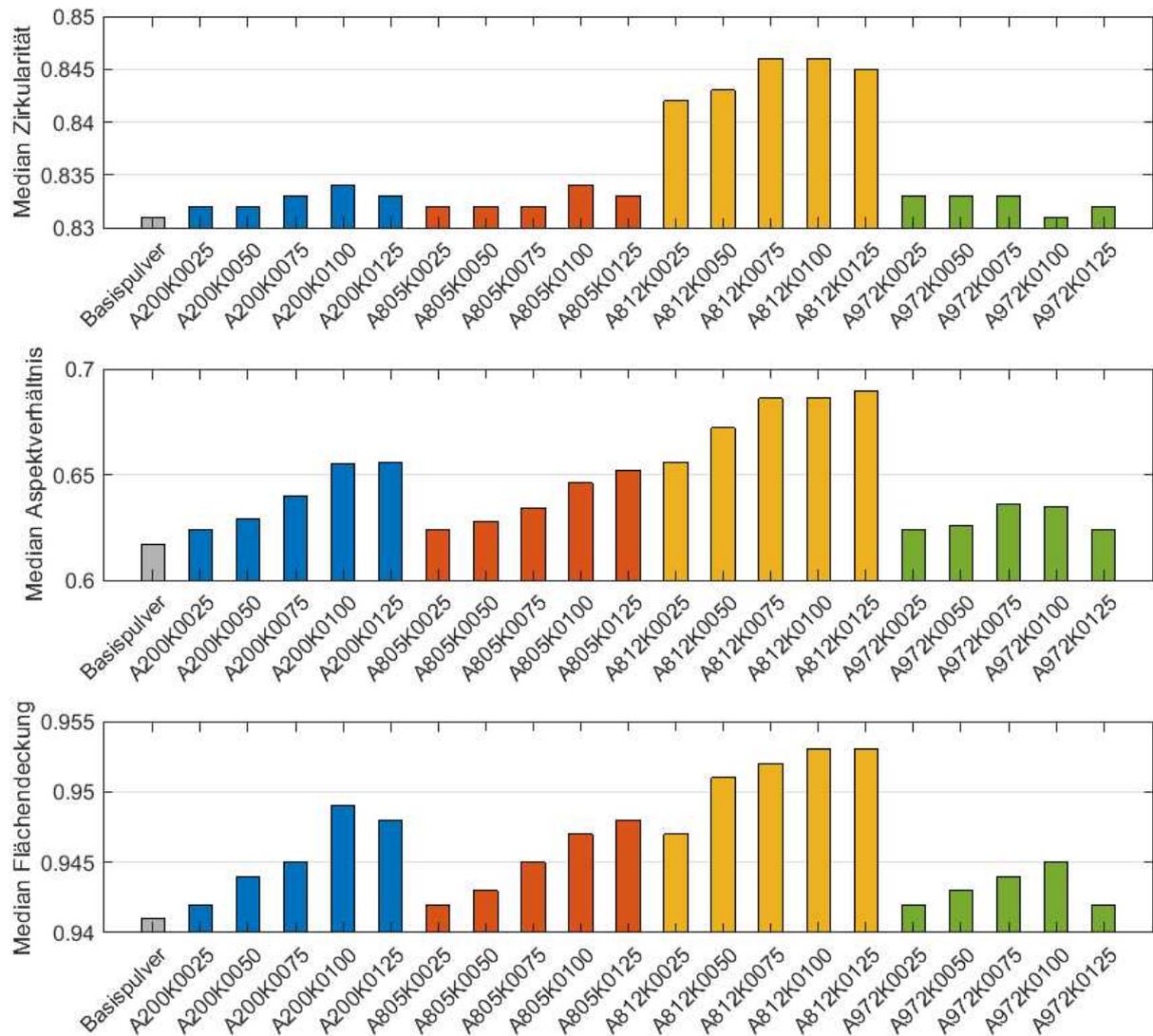


Abbildung 33: Mediane der Zirkularitäten, Aspektverhältnisse und Flächendeckungen der Pulverproben (je Probe:  $10000 < n < 19000$ ).

Wie sich die Verteilungen der Geometrieparameter für die unterschiedlichen Fließhilfsmittelkonzentrationen unterscheiden, stellen die Histogramme in Abbildung 34 für A812K0125 und das Basispulver dar. Für die Zirkularität scheint die Verteilung des A812K0125 schmaler zu sein und sich in der Lage des Maximums kaum zu unterscheiden. Ein Teil der Partikel mit Zirkularitäten im Bereich von 0,6 bis 0,8 ist jedoch zu Zirkularitäten im Bereich von 0,8 bis 0,9 verlagert, was auch einen deutlichen Unterschied im Wert des Medians bewirkt. Die Verteilungen der Aspektverhältnisse und Flächendeckungen hingegen sind für A812K0125 zu größeren Werten verschoben, was mit den größeren Werten für die Mediane (vgl. Abbildung 33) einhergeht.

#### 4. Ergebnisse

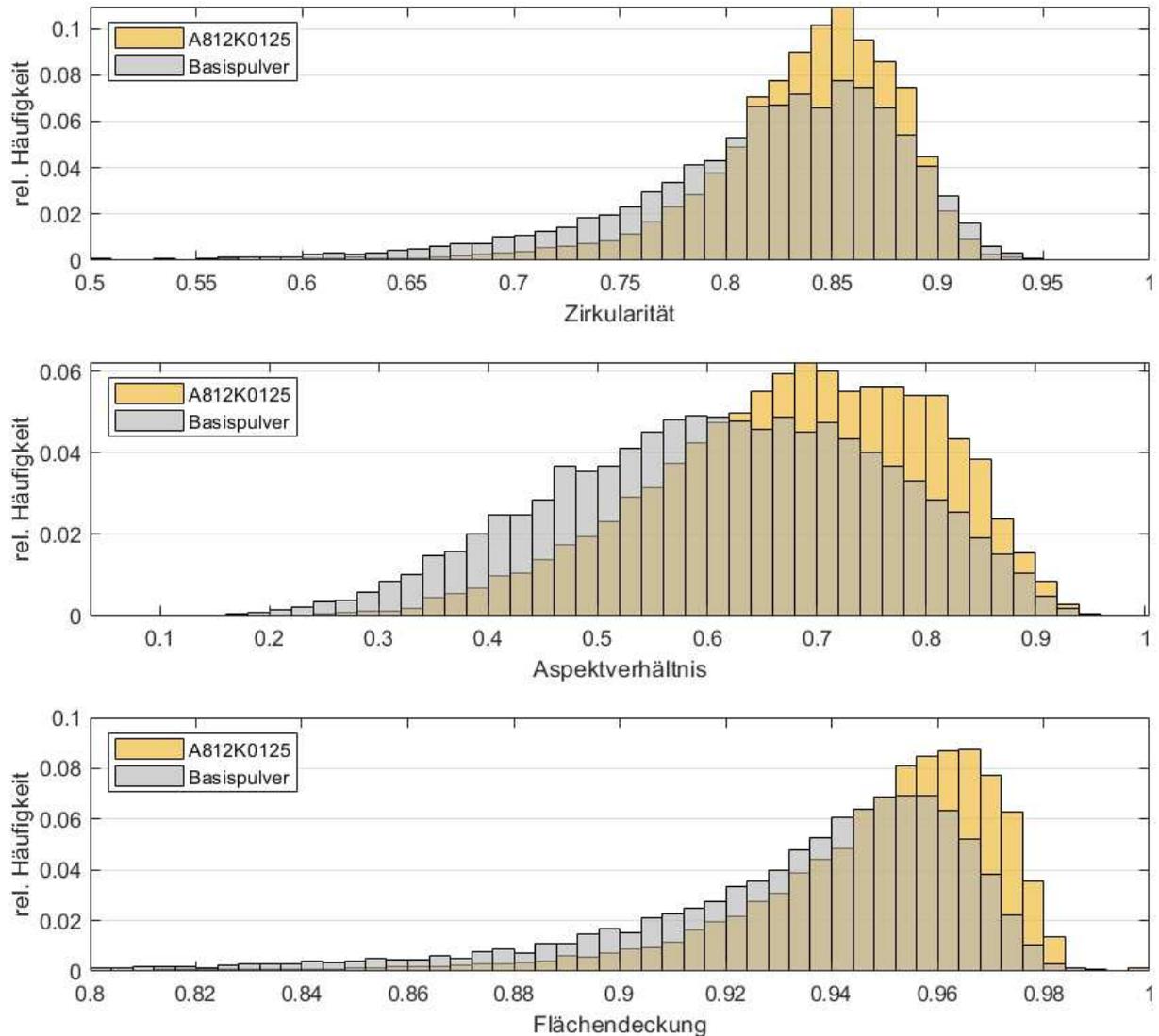


Abbildung 34: Gegenüberstellung normalisierter Histogramme für Zirkularität, Aspektverhältnis und Flächendeckung für A812K0125 (n = 12172) und das Basispulver (n = 18956).

Um den Unterschied der Pulver mit Fließhilfsmittel A812 zu beleuchten, sind in Abbildung 35 die Verteilungen von A812K0125 jenen von A200K0125 gegenübergestellt. Die Unterschiede fallen in geringerem Ausmaß analog zum Vergleich mit dem Basispulver aus.

#### 4. Ergebnisse

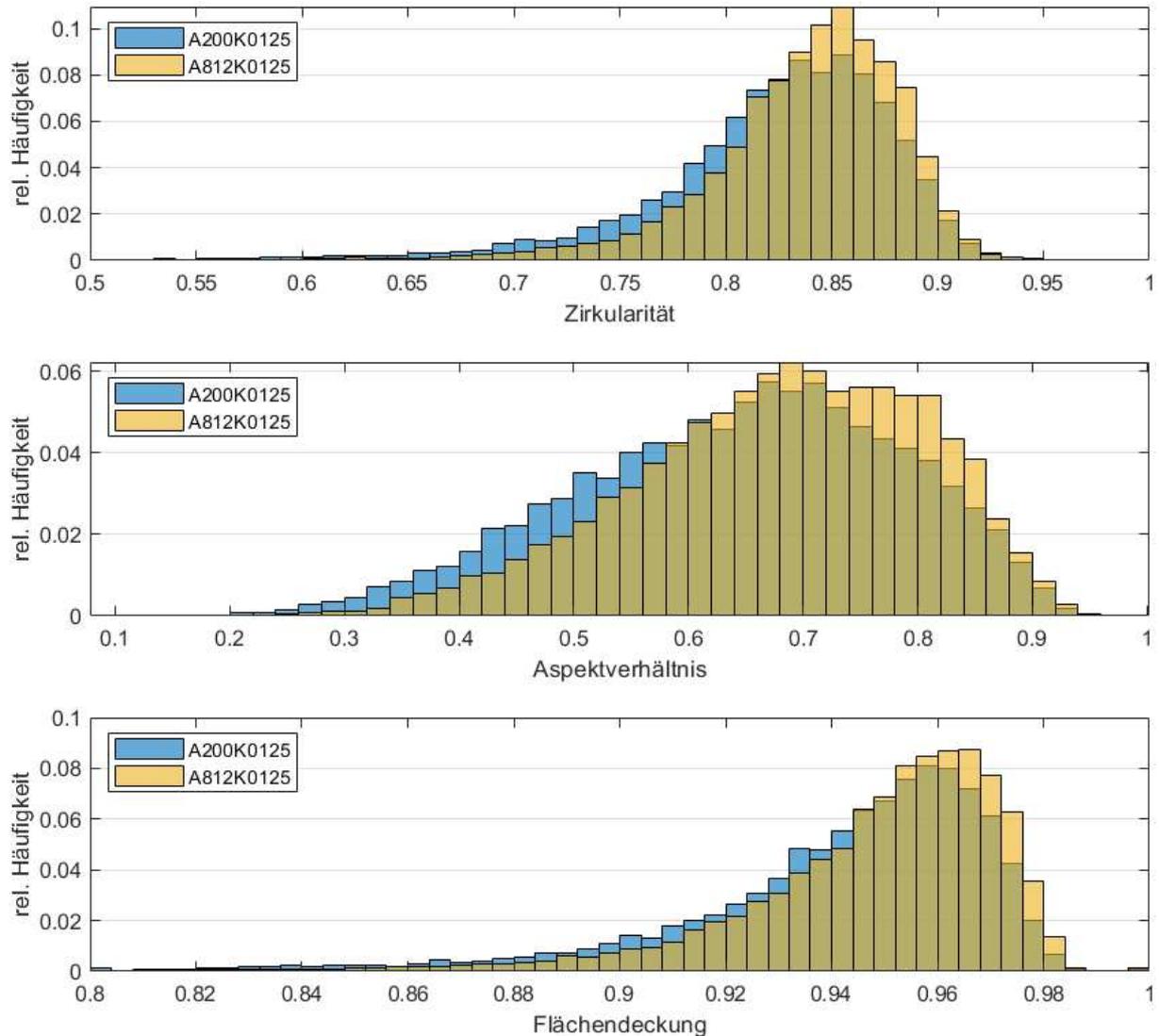


Abbildung 35: Gegenüberstellung normalisierter Histogramme für Zirkularität, Aspektverhältnis und Flächendeckung für A200K0125 ( $n = 12119$ ) und A812K0125 ( $n = 12172$ ).

Da die in Abbildung 33 gefundenen Trends an die Partikelgrößenverteilungen erinnern, wurden für die Untersuchung eines potenziellen Zusammenhanges die Korrelationskoeffizienten für den Durchmesser (lt. Mikroskop) und die zuvor untersuchten Geometrieparameter berechnet (Tabelle 6).

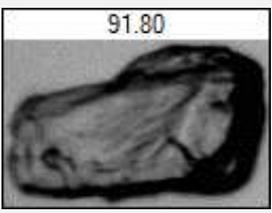
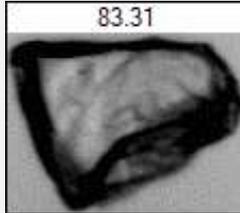
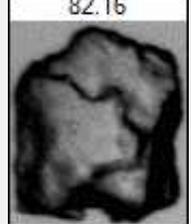
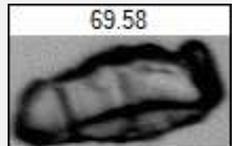
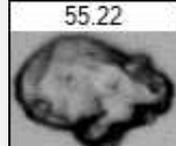
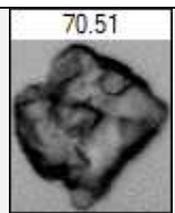
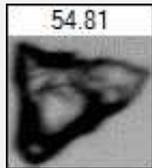
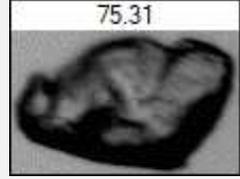
Tabelle 6: Korrelationskoeffizienten zwischen Durchmesser (lt. Mikroskop) und Zirkularität, Aspektverhältnis und Flächendeckung basierend auf allen untersuchten Partikeln ( $n = 266430$ ).

	<i>Zirkularität</i>	<i>Aspektverhältnis</i>	<i>Flächendeckung</i>
<i>Durchmesser</i>	0,0333	0,2121	0,2264

#### 4. Ergebnisse

Nachdem durch die Untersuchung der Korrelationsparameter eine Korrelation zwischen den Durchmessern und den Geometrieparametern ausgeschlossen werden kann, werden in Mikroskop-Aufnahmen einzelner Partikel des Basispulvers, A200K0125 und A812K0125 gegenübergestellt (Tabelle 7). Doch auch in diesen lassen sich auf den ersten Blick keine Agglomerate aus PA12- und Fließhilfsmittel-Partikeln erkennen, die die oben beschriebenen Effekte erklären könnten. Für eine zukünftige genauere Untersuchung der Ursache, könnten beispielsweise Mikroskop-Aufnahmen höherer Auflösung beitragen.

Tabelle 7: Beispiele zufällig ausgewählter Mikroskop-Aufnahmen von Partikeln des Basispulvers, A200K0125 und A812K0125. (Durchmesser lt. Zahl oberhalb Partikel Aufnahme in  $\mu\text{m}$ )

	<i>Basispulver</i>	<i>A200K0125</i>	<i>A812K0125</i>
<i>Beispiel 1</i>			
<i>Zirkularität</i>	0,833	0,868	0,866
<i>Aspektverhältnis</i>	0,564	0,72	0,764
<i>Flächendeckung</i>	0,946	0,97	0,955
<i>Beispiel 2</i>			
<i>Zirkularität</i>	0,796	0,87	0,758
<i>Aspektverhältnis</i>	0,46	0,679	0,806
<i>Flächendeckung</i>	0,949	0,952	0,93
<i>Beispiel 3</i>			
<i>Zirkularität</i>	0,797	0,85	0,876
<i>Aspektverhältnis</i>	0,757	0,793	0,769
<i>Flächendeckung</i>	0,925	0,941	0,958

## 4.3 Fließfähigkeit

### 4.3.1 Revolution Powder Analyzer (RPA)

Der wohl in der Literatur meistverwendete Messwert des RPA ist der sogenannte Lawinenwinkel (engl. „Avalanche Angle“), der den größten Neigungswinkel des Pulverbetts im rotierenden Zylinder beschreibt, bevor dieses unter der Einwirkung der Gravitation in Form einer „Lawine“ zusammenfällt. Diese Messung erfolgte mit dem Revolution Powder Analyzer der Fa. Mercury Scientific (Newton, CT, USA). Je Probe wurden drei Versuche mit jeweils 128 Lawinen, unter einer Rotationsgeschwindigkeit von 0,6 U/min und einer Bildrate von 15 FPS, durchgeführt.

Aus den Ergebnissen für die Mittelwert aus allen Lawinenwinkeln (Abbildung 36) lassen sich folgende Beobachtungen feststellen:

1. Jedes Fließhilfsmittel bewirkt mit bereits niedrigster Konzentration eine Verbesserung des Fließverhaltens.
2. Für jedes der vier Fließhilfsmittel lässt sich von der niedrigsten bis zur höchsten Konzentration ein Trend verbessernden Fließverhaltens feststellen. Einzig die Lawinenwinkel für A200K0100 fallen unerwartet geringer aus als jene für A200K0125.
3. Das Fließhilfsmittel A812 scheint im Vergleich für alle Konzentrationsstufen die besten Ergebnisse zu erzielen.

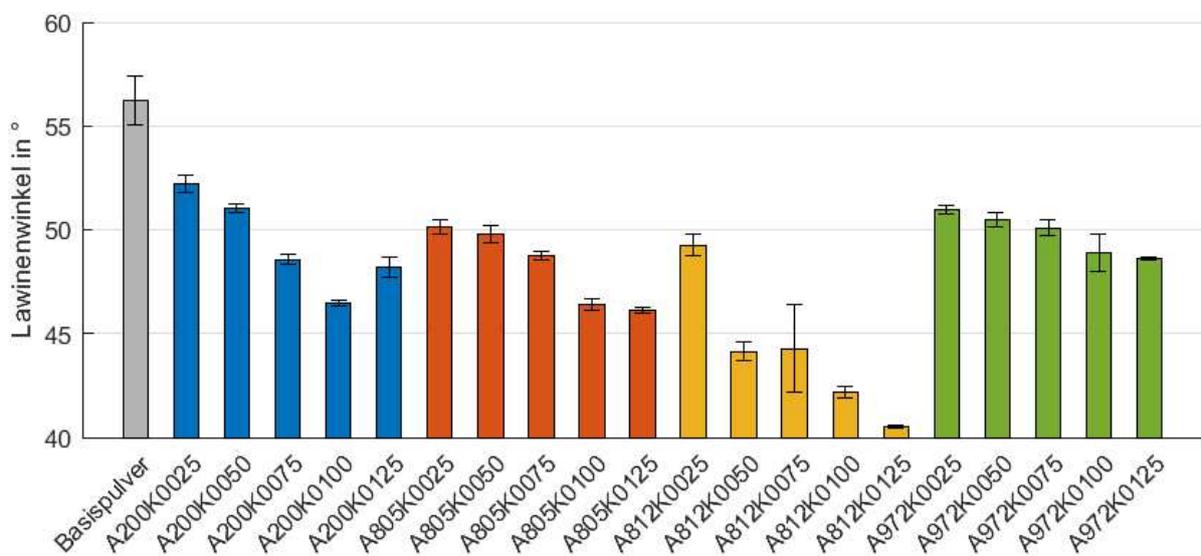


Abbildung 36: Mittelwerte der Lawinenwinkel aus jeweils insgesamt 3 mal 128 Lawinen für alle Pulverproben. Die Fehlerbalken stellen den Standardfehler des Mittelwertes aus den drei Teilversuchen dar.

Da der Zusammenhang zwischen der Fließfähigkeit des Pulvers und dem gemessenen Lawinenwinkel nicht indirekt proportional ist (halber Lawinenwinkel bedeutet doppelte Fließfähigkeit) und damit der quantitative Vergleich der Messwerte nicht intuitiv ist, wird zusätzlich der Tangens der Lawinenwinkel verglichen (Abbildung 37), der in Analogie zur Festkörpermechanik dem Haftreibungswinkel entsprechen würde. Diese Darstellung verdeutlicht, dass für das Abrutschen eines Partikels und damit dem Auslösen einer Lawine des Basispulvers etwa 73,3 % ( $1,49 / 0,86 = 1,733$ ) mehr Kraft notwendig wäre, als es bei A812K0125 der Fall wäre.

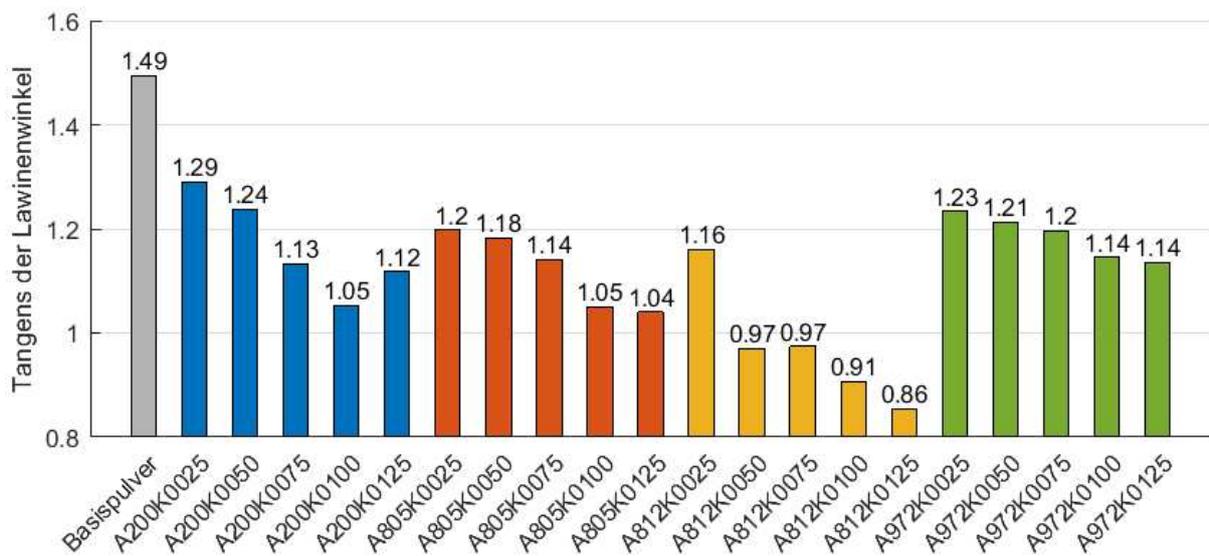


Abbildung 37: Tangens der mittleren Lawinenwinkel.

#### 4.3.2 Hausner-Faktor (HF)

Der Hausner-Faktor bildet einen weiteren in der Literatur sehr häufig vorkommenden Messwert für die Pulverfließfähigkeit. Die Messungen der Schütt- und Stampfdichten erfolgten gemäß ASTM D 7481, wobei für die Bestimmung der Schüttdichte ein normgerechter Dosierapparat (Abbildung 38) verwendet und der Stampfvorgang durch das Gerät BeDensi T3 der Fa. Battersize Instruments (Dandong, China) ausgeführt wurde.

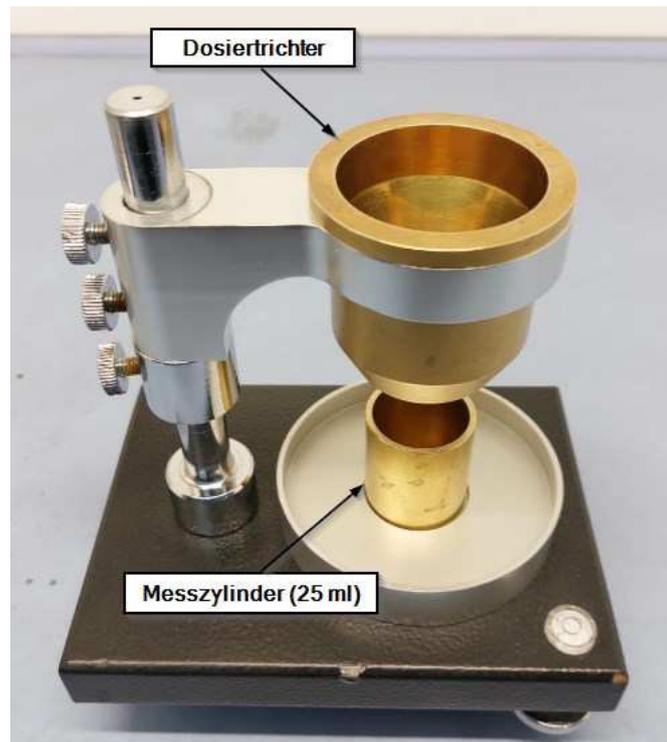


Abbildung 38: Dosierapparat für Messung der Schüttdichte nach ASTM D 7481.

Die Ergebnisse für den Hausner-Faktor (Abbildung 39) erlauben dieselben Beobachtungen wie die zuvor erläuterten Ergebnisse für den Lawinenwinkel (Abschn. 4.3.1). Zudem besitzen nur Pulver mit A812 und Konzentrationen von 0,05 gew.-% aufwärts ausreichend gute Fließfähigkeiten, um als Pulver hoher Fließfähigkeit (grüner Bereich) kategorisiert zu werden. Einzig das Basispulver befindet sich im Bereich kohäsiver Pulver (roter Bereich), während der Rest im Bereich von Pulvern mit reduzierter Fließfähigkeit (gelber Bereich) verteilt sind.

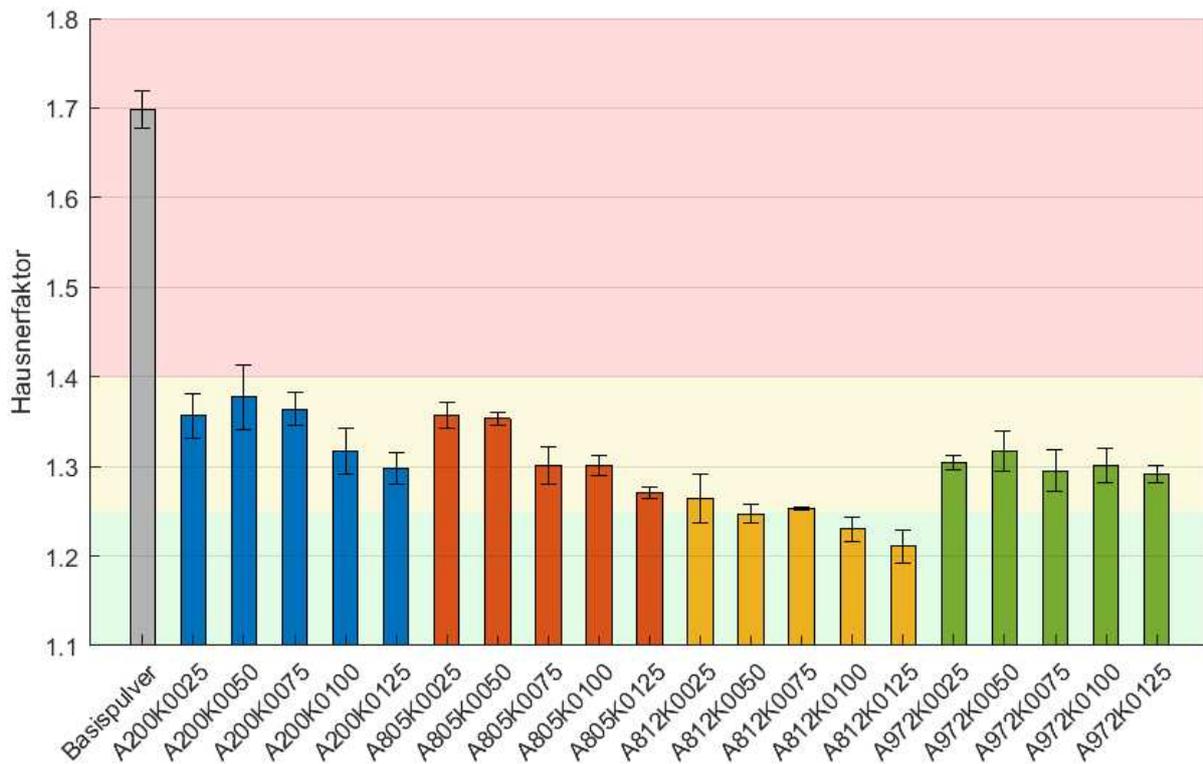


Abbildung 39: Ergebnisse für Hausner-Faktor aller Pulverproben. Hintergrundfarbe repräsentiert empirische Kategorien des Fließverhaltens (grün: hohe Fließfähigkeit, gelb: reduzierte Fließfähigkeit, rot: kohäsiv).

### 4.3.3 Rheometer

Die Schertests wurden an einem MCR 102 der Fa. Anton Paar (Graz, Österreich) durchgeführt. Als Pulveraufnahme wurde ein Hohlzylinder mit einem Füllvolumen von 18,9 ml mit einem Scherwerkzeug (Bez. PSC43-21-12) in Form eines Kreisringes mit gezahnter Stirnfläche verwendet. Für temperierte Versuche wurde das Pulver durch einen dazugehörigen Konvektionsofen (Bezeichnung: CTD 600 MDR) vorgeheizt und während der Messung temperiert.

#### 4.3.3.1 Probenvorbereitung

Für die Probenvorbereitung wurde die vom Hersteller vorgesehene Vorrichtung für die Befüllung des Probenbehälters verwendet. Der Vorgang lief wie folgt ab:

1. Auflockerung des Pulvers im Vorratsbehälter durch Mischbewegungen mit Löffel
2. Dosieren des Pulvers in Probenbehälter, bis es an allen Kanten überfließt (Abbildung 40a)

#### 4. Ergebnisse

---

3. Überschüssiges Pulver schichtweise mit Spatel abstreifen, bis es plan mit den Wänden des Probenbehälters abschließt (Abbildung 40b)
4. Abwiegen der Pulverprobe
5. Manueller Transport von Dunstabzug bis Messgerät (ca. 7 Gehschritte)

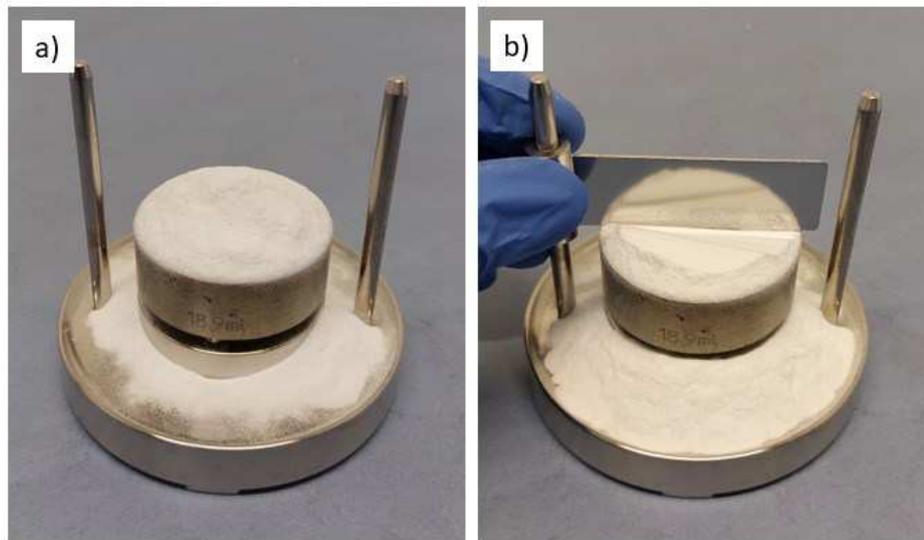


Abbildung 40: Teilschritte der Probenvorbereitung für den Versuch am Rheometer. (a) überfüllter Probenbehälter, (b) Abstreifen des überschüssigen Pulvers

#### 4.3.3.2 Messablauf und Auswertung

Nach dem Platzieren und eventuellem Vorheizen der Probe im Messgerät wird die Messprozedur gestartet. Im Rahmen eines Messablaufs wird eine definierte Anzahl von Fließortskurven reihenweise durch Geraden approximiert, indem jeweils eine Reihe von Scherversuchen durchgeführt wird. Für die Ermittlung einer Fließortskurve muss die Probe mehrmals vorkonditioniert (Erreichen des stationären Fließzustandes unter einer Anschernormalspannung  $\sigma_{an}$ ) und abgeschert werden. Dafür wird sie unter einer, für die Fließortskurve charakteristischen, Anschernormalspannung  $\sigma_{an}$  vorkonditioniert und unter unterschiedlichen Abschernormalspannung  $\sigma_{ab}$  abgeschert. Die Folge aus Vorkonditionierung und anschließender Abscherung wird mit der geringsten Abschernormalspannung begonnen und bis zur höchsten Abschernormalspannung wiederholt, bis alle Approximationspunkte für die Fließortskurve aufgenommen wurden (siehe Abschn. 2.1.5.5.2). Die Approximationspunkte ergeben sich aus den Wertepaaren  $(\sigma_{ab}, \tau_{ab})$  der Maxima für die Abscherschubspannung innerhalb der einzelnen Abschervorgänge. Anschließend wird die Prozedur für die nächste Fließortskurve mit einer höheren Anschernormalspannung wiederholt, bis alle Fließortskurven approximiert wurden und daraus Punkte für die Fließfunktion berechnet werden können (Abbildung 41).

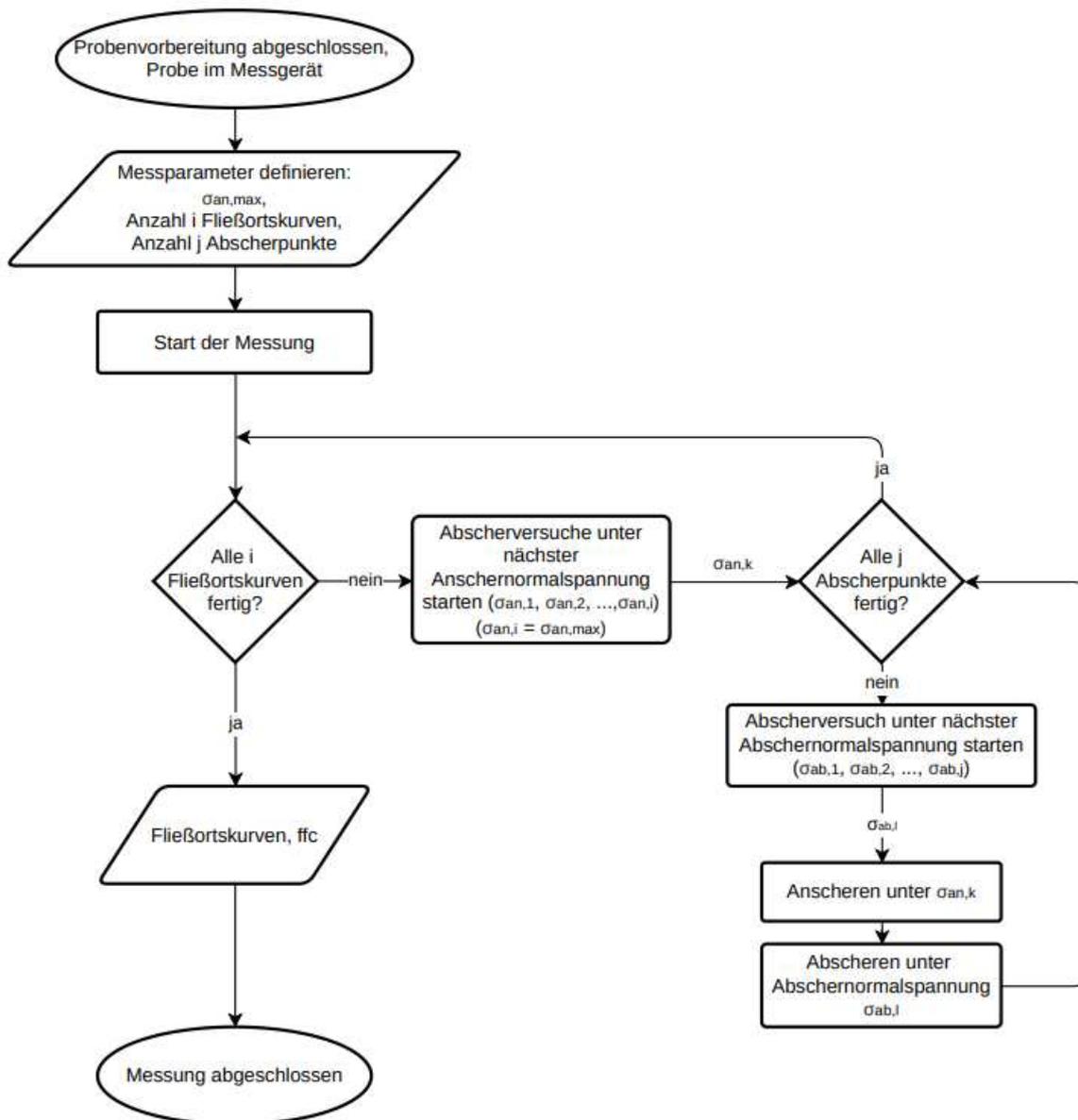


Abbildung 41: Flussdiagramm des Messprogramms am Rheometer. (Mit  $k$  und  $l$  als Laufvariablen von 1 bis  $i$  bzw.  $j$ .)

#### 4.3.3.2.1 Zeitlicher Messgrößenverlauf

Für eine Betrachtung der gemessenen Größen wird in Abbildung 42 der zeitliche Verlauf der Normalspannung, der Schubspannung, sowie der Spaltabstand (vertikaler Abstand zwischen dem Boden des Messzylinders und dem Scherwerkzeug) dargestellt. Da der Spaltabstand die einzige Variable bezüglich des Probenvolumens ist, steht er in indirekt proportionalem Verhältnis zur Pulverdichte. Als Kriterium für das Erreichen des stationären Fließzustandes während des Anschervorganges bzw. für das Erreichen des Schubspannungs-Maximums während des Abschervorganges, wurde im Messprogramm die Bedingung hinterlegt, dass zwei Mittelwerte der Schubspannungen von jeweils 16 aufeinander folgenden Einzelwerten

um weniger als 0,2 % voneinander abweichen dürfen. Wurde diese Bedingung erfüllt, so wurde die Rotation angehalten und die Probe von der Normalkraft entlastet. Folgend wurde der nächste Abscher- bzw. Anschervorgang gestartet, indem die entsprechende Normallast über 20 Sekunden angelegt wurde, bevor der Schervorgang begonnen hat.

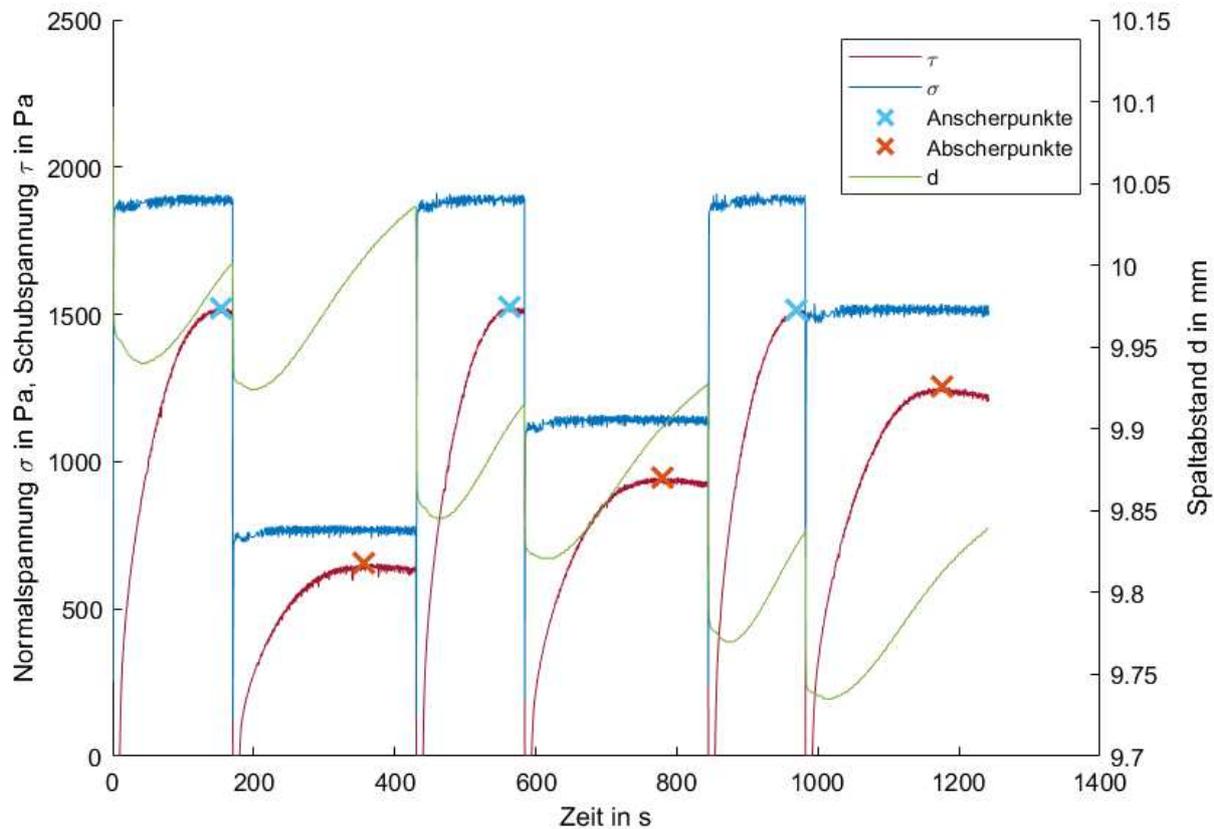


Abbildung 42: Beispiel für Messgrößenverlauf im Rahmen der Ermittlung einer Fließortskurve anhand von drei Abschervvorgängen (Messung der dritten Fließortskurve von A200K0025).

#### 4.3.3.2.2 Mathematische Auswertung

Die lineare Approximation der Fließortskurve erfolgt mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate und liefert die Steigung  $k$  und den Ordinatenabschnitt  $d$  der Gerade t Glg. (3). Weiters kann die gewonnene Gerade verwendet werden, um die Mohrschen Spannungskreise für die Ermittlung der Verfestigungsspannung  $\sigma_1$  und Druckfestigkeit  $\sigma_c$  zu berechnen. Um die Kreisgleichungen zu bestimmen, werden folgende mathematische Definitionen eingeführt (siehe Abschn. 2.1.5.5.3):

Fließort als Geradengleichung:

$$t: \tau = k * \sigma + d \quad (3)$$

Mohrscher Spannungskreis Druckfestigkeit:

$$B: r_B^2 = (\sigma - \sigma_{m,B})^2 + (\tau - \tau_{m,B})^2 \quad (4)$$

$$\text{mit } (\sigma_C, 0) \in B \quad (5)$$

Mohrscher Spannungskreis Verfestigungsspannung:

$$A: r_A^2 = (\sigma - \sigma_{m,A})^2 + (\tau - \tau_{m,A})^2 \quad (6)$$

$$\text{mit } (\sigma_1, 0) \in A \quad (7)$$

Für beide Mohrschen Spannungskreise gelten die Bedingungen, dass deren Mittelpunkte auf der Abszisse liegen ( $\tau_{m,B} = 0, \tau_{m,A} = 0$ ), sowie, dass sie den Fließort tangieren. Letztere Bedingung kann mathematisch erfasst werden, indem die Steigungen der Kreise (folgend als Beispiel anhand Kreis A, analog für Kreis B) an einer Stelle  $(\sigma_{T,A}, \tau_{T,A}) = A \cap t$  gleich der Tangentensteigung  $k$  gesetzt wird:

$$\tau = \sqrt{r_A^2 - (\sigma - \sigma_{m,A})^2} \quad (8)$$

$$\left. \frac{d\tau}{d\sigma} \right|_{\sigma_{T,A}} = \frac{-\sigma_{T,A} + \sigma_{m,A}}{\sqrt{r_A^2 - (\sigma_{T,A} - \sigma_{m,A})^2}} \quad (9)$$

Abschließend gelten für die Spannungskreise separate Bedingungen. Einerseits für Spannungskreis B, dass er durch den Ursprung gehen muss ( $(0,0) \in B$ ), sowie für den Spannungskreis A, dass der Punkt bestimmt durch die Anscherspannungen, einen Punkt des Kreises bildet ( $(\sigma_{an}, \tau_{an}) \in A$ ). Damit sind für beide Kreise ausreichend viele Punkte gegeben, um sie zu definieren. Folgend wird die Lösung anhand Kreis A erläutert und kann analog für Kreis B durchgeführt werden.

Mit Hilfe der bekannten Beziehungen, lassen sich die folgenden Gleichungen aufstellen:

$$\tau_{T,A} = k * \sigma_{T,A} + d \quad (10)$$

$$\tau_{T,A} = \sqrt{r_A^2 - (\sigma_{T,A} - \sigma_m)^2} \quad (11)$$

$$\tau_{an} = \sqrt{r_A^2 - (\sigma_{an} - \sigma_m)^2} \quad (12)$$

$$k = \frac{-\sigma_{T,A} + \sigma_{m,A}}{\sqrt{r_A^2 - (\sigma_{T,A} - \sigma_{m,A})^2}} \quad (13)$$

Die Lösung des Gleichungssystems bestehend aus den Gleichungen (10) bis (13) liefert analytische Lösungen für  $r_{A,B}$  und  $\sigma_{m,A,B}$ :

$$r_{A,B} = \frac{d^2 + 2d^2k^2 + 2dk\sigma_{an} + 4dk^3\sigma_{an} + k^2\sigma_{an}^2 + 2k^4\sigma_{an}^2 - k^2\tau_{an}^2 \mp (dk + k^2\sigma_{an}) *}{\sqrt{(-2dk - 2\sigma_{an} - 2k^2\sigma_{an})^2 - 4(-d^2 + \sigma_{an}^2 + k^2\sigma_{an}^2 + \tau_{an}^2 + k^2\tau_{an}^2)}} \quad (14)$$

$$\sigma_{m,A,B} = \frac{1}{2} \left( 2dk + 2\sigma_{an} + 2k^2\sigma_{an} \mp \sqrt{(-2dk - 2\sigma_{an} - 2k^2\sigma_{an})^2 - 4(-d^2 + \sigma_{an}^2)} \right) \quad (15)$$

Die Berechnung der Kreisparameter ermöglicht die Ermittlung der Druckfestigkeit (Glg. (16)), der Verfestigungsspannung (Glg. (17)) und der  $ffc$  (Glg. 1):

$$\sigma_c = \sigma_{m,B} + r_B \quad (16)$$

$$\sigma_1 = \sigma_{m,A} + r_A \quad (17)$$

Unter Anwendung der oben beschriebenen mathematischen Beziehung, können auf Basis der in Abbildung 42 ermittelten Werte, der Fließort und damit die Spannungskreise approximiert werden (Abbildung 43). Das Wertepaar  $(\sigma_1, \sigma_c)$  bildet nun einen Punkt der Fließfunktion (Abbildung 22).

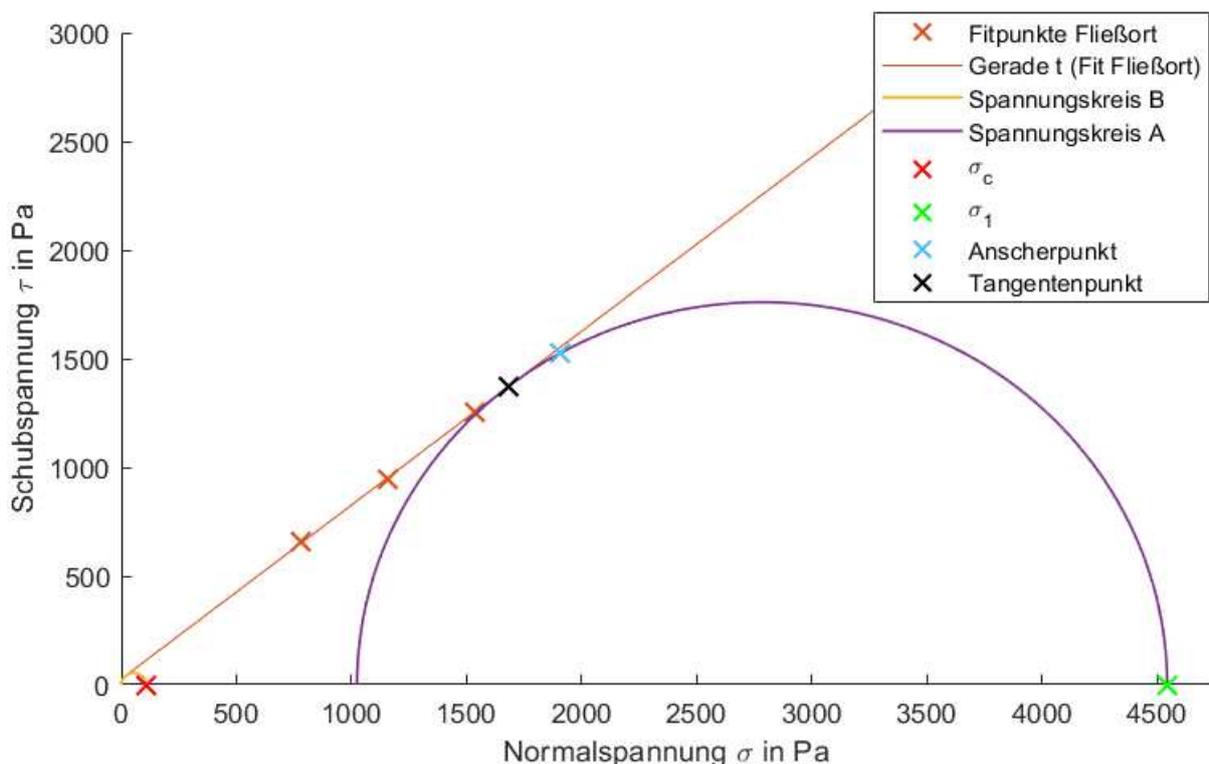


Abbildung 43: Approximation des Fließorts, sowie der Spannungskreise. Die durch orange Kreuze gekennzeichneten Fitpunkte, entsprechen den Messpunkten in Abbildung 42.

4.3.3.3 Methodenentwicklung

Die Messung lässt sich durch eine Reihe von Parametern einstellen. Zu diesen zählen vor allem die Anzahl der Punkte im *ffc*-Diagramm (entspricht der Anzahl der Fließortskurven), die Anzahl der Abschervorgänge je Fließortskurve, die Normalspannungsniveaus, sowie die Rotationsgeschwindigkeit des Scherwerkzeuges. Theoretisch führt eine höhere Anzahl der Fließortskurven und Abschervorgänge einerseits zu einer besseren Auflösung der *ffc*-Kurve, sowie zu genaueren Approximationen der Fließortskurven. Da jedoch mit einer Erhöhung der Abschervorgänge eine deutlich höhere Messdauer einhergeht, wurden für den Großteil der Messungen eine Kombination von Einstellungen gemäß Tabelle 8 gewählt, mit welcher ein Messablauf inklusive Probenvorbereitung etwa 80 bis 130 Minuten dauerte. Diese Einstellung ergab die in Tabelle 9 ersichtlichen Normalspannungen für alle An- bzw. Abschervorgänge.

Tabelle 8: Parameter des Messprogramms am Rheometer.

<i>Parameter</i>	<i>Wert</i>
<i>Max. Normalspannung in Pa</i>	2500
<i>Anzahl Punkte ffc</i>	4
<i>Anzahl Abschervorgänge je Fließortskurve</i>	3
<i>Rotationsgeschwindigkeit in 1/min</i>	0,003

Tabelle 9: An- und Abschernormalspannungen des gesamten Messprogramms in Pa.

Anscherspannung	Abscherspannung 1	Abscherspannung 2	Abscherspannung 3
625	250	375	500
1250	500	750	1000
1875	750	1125	1500
2500	1000	1500	2000

### 4.3.3.3.1 Ermittlung geeigneter Normalspannungsniveaus

Die Literatur stellt wenige vergleichbare Versuche mit Polymerpulvern zur Verfügung. Ein Anhaltspunkt sind die Arbeiten von Ruggi et al. [23, 24] bei denen Fließeigenschaften von PBF-Pulvern aus Polyamid 6 und Polyamid 12 untersucht wurden, im Rahmen dessen Schertests mit Anschernormalspannungen in einem Bereich von 100 bis 900 Pa durchgeführt wurden. Gleichzeitig weist die Arbeit von Stavrou et al. [36] mit Glasperlen darauf hin, dass bei der Extrapolation von Ergebnissen vor allem bei niedrigen Verfestigungsspannungen problematisch sein kann, da der Änderung der Druckfestigkeit mit der Verfestigungsspannung größer ist, als jene bei höheren Verfestigungsspannungen.

Um somit einen sinnvollen Bereich für die Normalspannungen zu finden, wurden zwei Ansätze gewählt. Einerseits wurde mit Hilfe von Simulationsergebnissen eine Schätzung für den Spannungszustand des Pulvers in der PBF-Anlage während der Schichtauftragung durchgeführt, als auch experimentell eruiert, welche Spannungsniveaus sich unter der verwendeten Messkonfiguration anhand der gegebenen Pulver realisieren lassen.

#### **Rechnerische Approximation des Spannungszustandes im Praxisfall**

Eine wichtige Grundlage für die Abschätzung bieten Ergebnisse aus Discrete Element Method (DEM) Simulationen, die Zahlenwerte für die Kraftwirkung einer Beschichtungsrolle auf Pulverpartikel liefern [22]. Um die Kraftkomponenten der einzelnen Partikel auf die Drucklast der Rolle bzw. des Scherrings im Versuch umzulegen, wird über die Stirnfläche der Partikel  $A_P$  und die Fläche des Scherringes  $A_{SR}$  und über die Anzahl der dabei in Kontakt tretenden Partikel  $n_P$  auf die Normalspannung  $\sigma_{SR}$  umgerechnet. Für diese Umrechnung wird die Verteilung der Partikelgrößen durch eine monodisperse Verteilung mit einem Durchmesser gleich  $d_{50}$  ersetzt, sowie angenommen, dass nur etwa 80 % Flächendeckung des Scherringes erreicht werden.

$$F_{SR} = \sigma_{SR} * A_{SR} \quad (18)$$

$$n_P = \frac{A_{SR} * 80\%}{A_P} = \frac{A_{SR} * 80\%}{\left(\frac{d_{50}}{2}\right)^2 \pi} \quad (19)$$

$$F_P = \frac{F_{SR}}{n_P} \quad (20)$$

Aus den obigen Beziehungen (Glg.18 - 20) ergibt sich Gleichung (21) und es kann durch Einsetzen des Simulationsergebnisses (etwa 20  $\mu$ N Normalkraft je Partikel [22]) und der Verwendung eines repräsentativen  $d_{50}$ -Wertes auf Basis der gemessenen Partikelgrößen ( $d_{50} = 70 \mu$ m, Abbildung 32) eine Normalspannung von etwa 1040 Pa berechnet werden.

$$\sigma_{SR} = \frac{3,2F_P}{d_{50}^2\pi} \quad (21)$$

### Überprüfung verschiedener Normalspannungen im Experiment

Um sicher zu stellen, dass die Pulver trotz unterschiedlicher Fließeigenschaften bei gleichen Messparametern charakterisiert werden können, wurden Messungen mit einigen Pulvern und Anschernormalspannungen bis maximal 8000 Pa durchgeführt. Experimente zeigten, dass nahezu alle Pulver bei steigenden Normalspannungen eine scheinbare Grenze erreichen, ab welcher eine Erhöhung der Normalspannung keine einhergehende Erhöhung der Schubspannung bewirken (Beispiel in Anhang C). Dies verdeutlicht Abbildung 44, in der die maximalen gemessenen Schubspannungen über die dabei wirkenden Normalspannungen für Pulver aller Fließhilfsmittel niedrigster sowie höchster Konzentration aufgetragen werden. Ab einer Normalspannung von etwa 2500 Pa scheinen die Schubspannungswerte einerseits mehr zu streuen, aber auch aufzuhören einem steigenden Trend zu folgen.

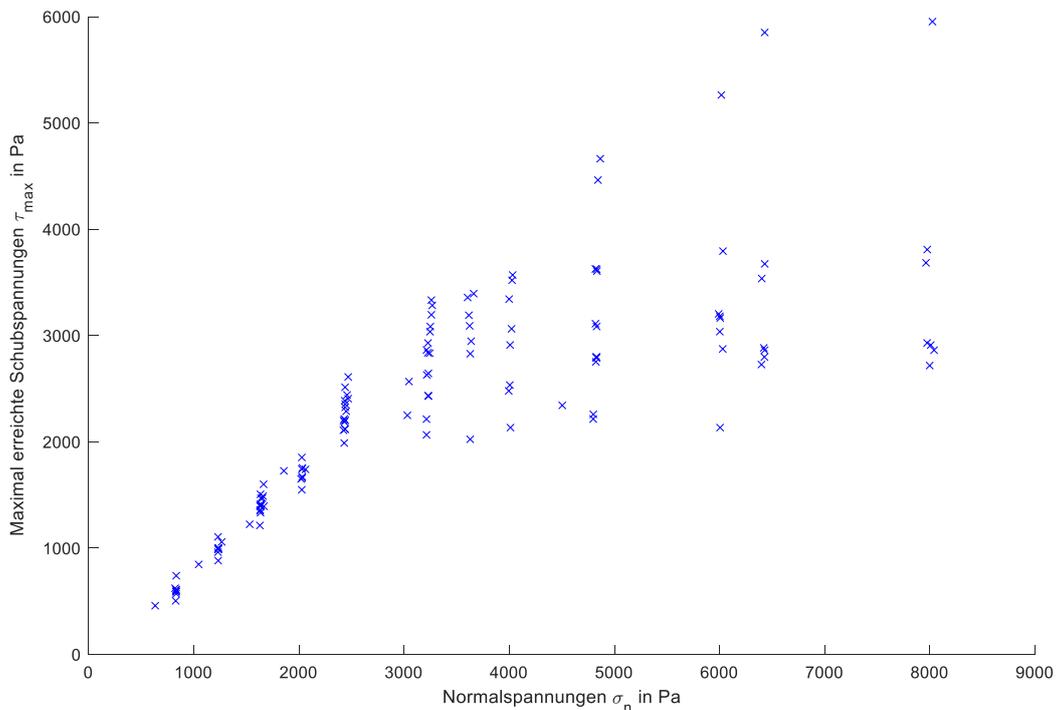


Abbildung 44: Maximale erreichte Schubspannungen unter verschiedenen Normalspannungen, gemessen während An- und Abschervorgängen anhand acht unterschiedlicher Pulver.

### 4.3.3.4 Diskrepanzen zwischen Theorie und Praxis

#### 4.3.3.4.1 Schubspannungs- und Spaltabstandsverlauf

Unter genauerer Betrachtung einer Folge bestehend aus Anscheren und Abscheren (Abbildung 45), wird ersichtlich wie die Schubspannung im Anschervorgang (Abschn. 2.1.5.5.2) steigt, bis sie einen Maximalwert erreicht, danach jedoch (abweichend von der Theorie) mit einem leichten Abfall mit fortschreitender Zeit fortsetzt. Ebenso weicht der Verlauf des Spaltabstandes ab, der theoretisch gemeinsam mit der Schubspannung in einem Plateau (stationärer Zustand) enden sollte. Für das Verständnis des Spaltabstandes und damit dessen, was im Pulver vorgeht, können vier Beobachtungen diskutiert werden:

1. Kurz nach Beginn der Scherbewegung erreicht der Spaltabstand ein lokales Minimum. Anschließend zeigt sich ein Anstieg, welcher beim Erreichen des Abbruchkriteriums noch kein Plateau erreicht hat. Wird berücksichtigt, dass das Messgerät während der gesamten Messung die Normalspannung über den Spaltabstand regelt, so bedeutet das, dass der Spaltabstand wegen der Scherbewegung insgesamt vergrößert werden musste, um das Normalspannungsniveau zu halten. Eine mögliche Erklärung dafür könnte sein, dass die Scherbewegung den Partikeln erlaubt sich in eine dichtere Anordnung zu verlagern, was der Grund für das Entstehen des lokalen Minimums sein könnte. Jede Bewegung darüber hinaus würde erfordern, dass die Partikel aus dieser Anordnung versetzt und damit der Spaltabstand vergrößert werden müsste, was den gemessenen Verlauf des Spaltabstandes widerspiegelt. Wie weit die Vergrößerung des Spaltabstandes gehen würde, wenn das An- bzw. Abscheren nicht abgebrochen werden würde, und ob das Ausmaß der Vergrößerung mit dieser Erklärung gerechtfertigt werden kann, könnten Gegenstand zukünftiger Untersuchungen werden.
2. Wenn das Pulver nach dem Abschluss eines An- oder Abschervorganges entlastet und anschließend mit der folgenden Normalkraft belastet wird, kommt es zu einem Sprung des Spaltabstandes (z.B. bei  $t = 170s$  in Abbildung 45). Womöglich hängt das mit dem Wegfallen der Schubspannung zusammen, wodurch für die Partikel weniger Einschränkungen für eine Neuordnung der Partikel herrschen.

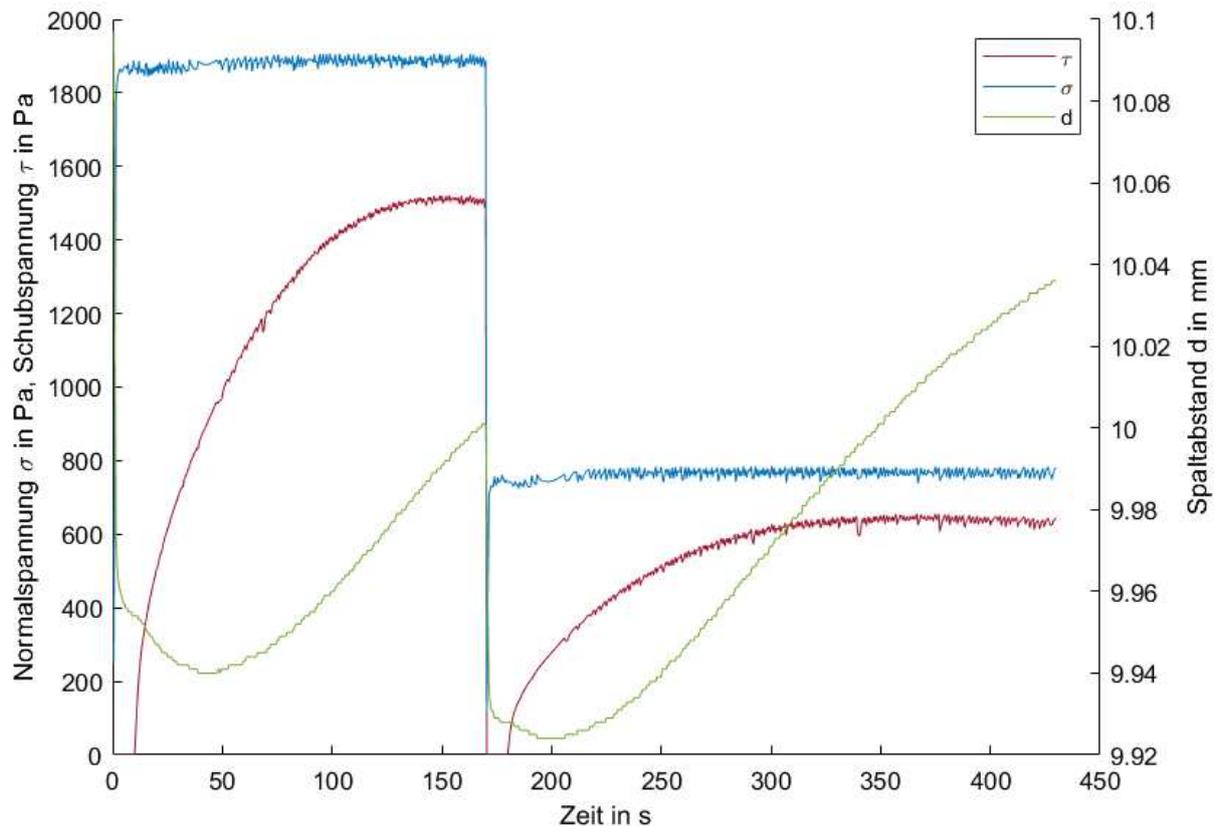


Abbildung 45: Vergrößerte Betrachtung des ersten An- und Abschervorganges aus Abbildung 42.

3. Bei der qualitativen Betrachtung der Niveaus des Spaltabstandes am Ende des An- bzw. Abschervorganges, ist das Verhalten zumindest mit der Annahme, dass größere Spannungen eine größere Pulverdichte bewirken, konsistent. Dieses Verhalten kann jedoch nicht immer beobachtet werden. Speziell bei der Messung des ersten Fließortes ist dies oftmals nicht der Fall, was möglicherweise mit einem verstärkten Ausmaß des in 4. besprochenen Effektes liegt.
4. Abbildung 43 zeigt wie sich die Spaltabstände im Rahmen der Messung eines Fließortes, trotz gleicher Anscherspannungen, von Anschervorgang zu Anschervorgang bereits verkleinern. Wird der Verlauf der Messdaten für das gesamte Messprogramm betrachtet (Abbildung 46), so wird ersichtlich, dass sich dieses Verhalten über die gesamte Messung erstreckt. Dies ist vermutlich dem Zustand des Pulvers geschuldet, welches aufgelockert in den Probenbehälter dosiert wurde und durch die auftretenden Kräfte und Bewegungen laufend verdichtet wird, was auch den Abfall des Spaltabstandes erklären würde. Die Verdichtung ist nicht nur hinsichtlich des Spaltabstandes interessant, sondern wirft auch die Frage auf, inwiefern der Verdichtungszustand über den Fortschritt des Messprogramms reproduzierbar ist und wie dieser den Zustand der Probe und damit die Fließfähigkeit

beeinflusst. Für den Aufschluss über den Einfluss dieses und weiterer Effekte, wie dem Entstehen komprimierter Zonen außerhalb der Scherebene oder dem Verdrängen von Partikeln nach außerhalb des Probenbehälters, sind zukünftige Untersuchungen notwendig.

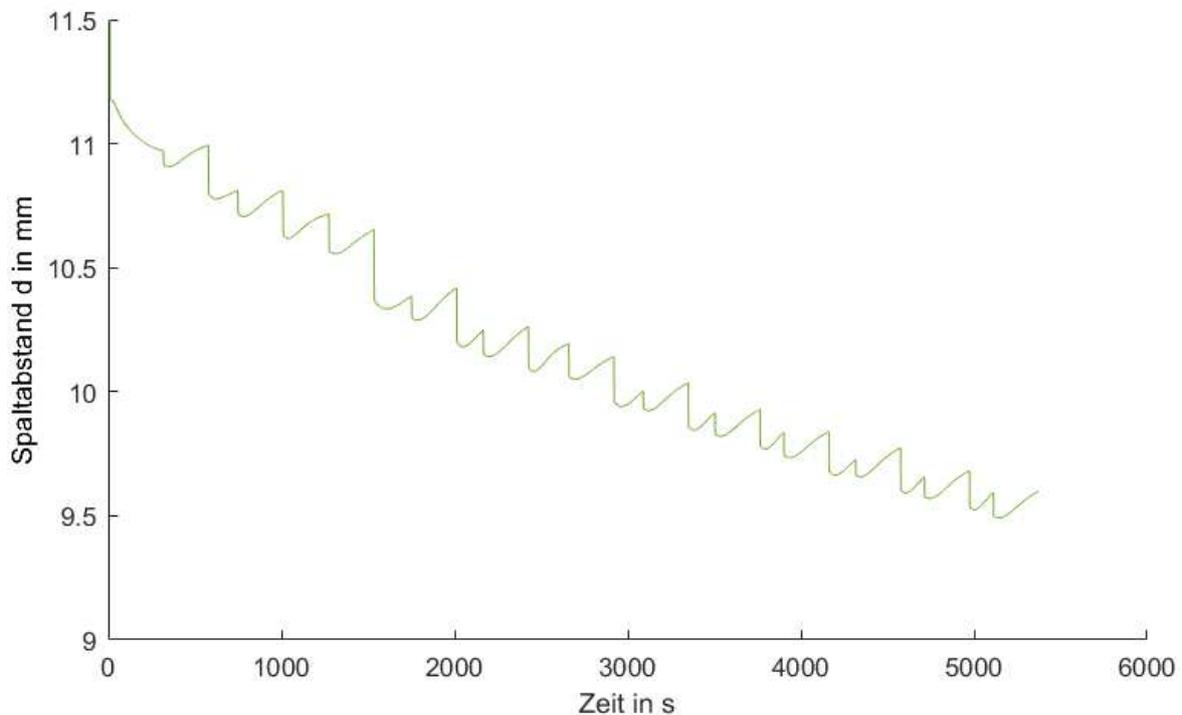


Abbildung 46: Verlauf des Spaltabstandes für die Messung der gesamten Fließfunktion von A200K0025 (4 Fließorte).

#### 4.3.3.4.2 Negativer Ordinatenabschnitt der Regressionsgeraden

In manchen Fällen liefern die Regressionsanalysen im Rahmen der Fließortsbestimmung negative Ordinatenabschnitte ( $d < 0$ , Glg. (3)). Da der Fit des Spannungskreises für die Bestimmung der Druckfestigkeit  $\sigma_c$  für solche Geraden nicht möglich ist, wird in diesen Fällen die Gerade parallel verschoben, bis sie durch den Ursprung geht ( $d = 0$ ). Damit ergibt sich für die Druckfestigkeit  $\sigma_c = 0$  und demnach für die Fließfunktion  $ffc = 0$ .

Dieses Ergebnis konnte vorwiegend bei der Bestimmung des ersten Fließorts beobachtet werden. Dies hängt möglicherweise wieder mit dem aufgelockerten Zustand des Pulvers zusammen (Abschn. 4.3.3.4.1, Punkt 4), da bei einem dichteren Pulverzustand intuitiv höhere Schubspannungen erwartet werden und diese (bei gleichbleibender Steigung der Geraden) zu größeren  $d$ -Werten führen würden, wodurch die oben beschriebene Korrektur nicht notwendig wäre.

## 4.3.3.4.3 Steigende Anscherspannungs-Maxima

Ein weiteres experimentelles Phänomen sind steigende Schubspannungs-Maxima trotz gleicher Normalspannungen. Abbildung 47 zeigt wie im Zuge einer Fließortskurven-Bestimmung die Anscherspannungs-Maxima im Laufe dreier Anschervorgänge steigen. Dies ist insofern problematisch, als dass dadurch von unterschiedlichen Vorkonditionierungen im Rahmen der Ermittlung derselben Fließortskurve ausgegangen wird. Streng genommen würde jedes Paar aus Anscher- und Abschervorgang die Datengrundlagen für jeweils andere Fließorte darstellen, was vor allem aus Gründen zu weniger Punkte für die Konstruktion einer Regressionsgeraden nicht möglich wäre.

Wiederum erscheint die Erklärung, dass das Pulver im Zuge des Messverlaufs verdichtet wird, insofern als plausibel, als dadurch höhere Schubspannungen zu erwarten wären. Diese These unterstützend, kann dieser Effekt nicht nur bei der Bestimmung des ersten Fließorts, sondern auch für alle anderen beobachtet werden. Trotz der unterschiedlichen Anscherspannungen ist für die Bestimmung des Fließortes ein einziger Anscherpunkt notwendig. Um diesen festzulegen, wurde die Konvention getroffen den größten Wert der drei Anscherschubspannungsmaxima zu wählen (Abbildung 48).

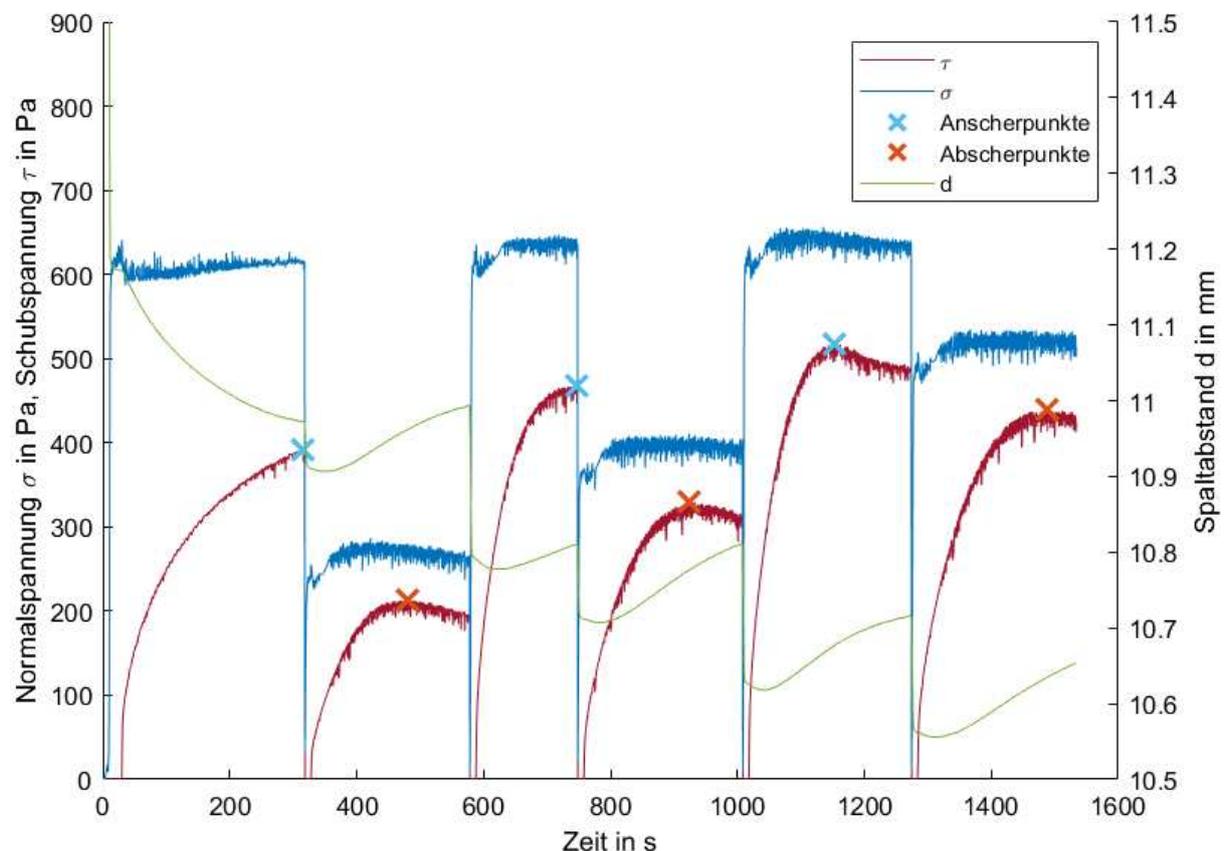


Abbildung 47: Messgrößenverlauf für Messung des ersten Fließorts von A200K0025.

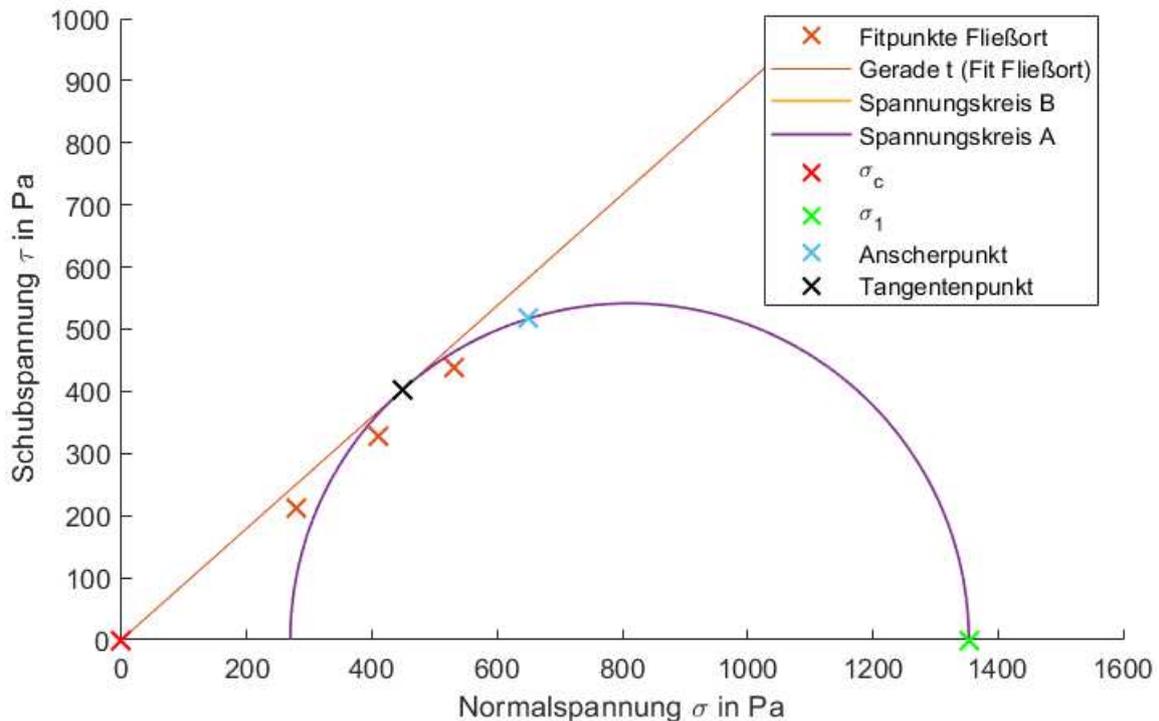


Abbildung 48: Approximation des ersten Fließorts, sowie der Spannungskreise für die Messdaten aus Abbildung 47.

#### 4.3.3.5 Reproduzierbarkeit der Messergebnisse

Da die ermittelten An- und Abscherpunkte als Messdatengrundlage für die Bestimmung des Fließorts und schlussendlich der Fließfunktion dienen, wird im Folgenden deren Reproduzierbarkeit anhand eines Pulvers (A200K0025) untersucht. Es werden zwei Versuchsreihen erläutert, bei denen einerseits der erste Anschervorgang in neun Versuchen und andererseits die Messgrößenverläufe für die An- bzw. Abschervorgänge mit den Fließfunktion von vier Versuchen gegenübergestellt werden.

##### 4.3.3.5.1 Erster Anschervorgang

Eine der grundlegenden Annahmen für den Scherversuch am Rheometer ist, dass sich nach ausreichender Rotation ein für die angelegte Normalspannung charakteristischer stationärer Zustand einstellen soll, der durch das Erreichen eines charakteristischen Plateaus für die Dichte und Scherspannung gekennzeichnet ist. Um zu untersuchen, ob sich diese Annahme experimentell nachbilden lässt, wurden neun individuell vorbereitete Proben für unterschiedliche Dauern von 5 bis 25 Minuten geschert.

Abbildung 49 zeigt den Verlauf der Schubspannungen bei einer Normalspannung von 833 Pa. Werden die Schubspannungsverläufe der neun Proben bei etwa 300 s (typischer

Zeitpunkt für das Erreichen des Abbruchkriteriums wie bspw. in Abbildung 47 betrachtet, wird ersichtlich, dass diese über einen Wertebereich von 550 bis 630 Pa gleichmäßig verteilt sind. Wird der Verlauf der Schubspannung über einen noch längeren Zeitraum betrachtet (V7, V8 und V9 in Abbildung 49), so wird erkenntlich, dass auch nach 600 s (V7, V8 und V9) und 1500 s (V8 und V9) die Verläufe zu keinem gemeinsamen Verlauf zusammengelaufen sind und entsprechend kein gemeinsames Plateau erreicht wurde.

Bei der Gegenüberstellung der obigen Ergebnisse und dem Verlauf des Spaltabstandes (Abbildung 49), sind auch hier deutliche Streuungen und das Fehlen eines charakteristischen Plateaus erkennbar. Zudem unterstützt der stetig fallende Verlauf des Spaltabstandes die in Abschnitt 4.3.3.4.1 erläuterte Vermutung einer laufenden Verdichtung des Pulvers, die mit einem Anstieg der gemessenen Schubspannungen einhergeht.

Auf Basis dieser Versuchsreihe kann zumindest für den ersten Anschervorgang erkannt werden, dass die gemessene Streuung auf eine potenzielle Schwäche in der Versuchsmethodik hinweist, die sowohl in der Probenvorbereitung als auch dem Messsystem ihre Ursache haben könnte, und spricht gegen eine genaue Reproduzierbarkeit des theoretischen Plateaus für die Schubspannung. Wie sich die Streuung im Laufe der restlichen Messung entwickelt, zeigt die Versuchsreihe im folgenden Abschnitt.

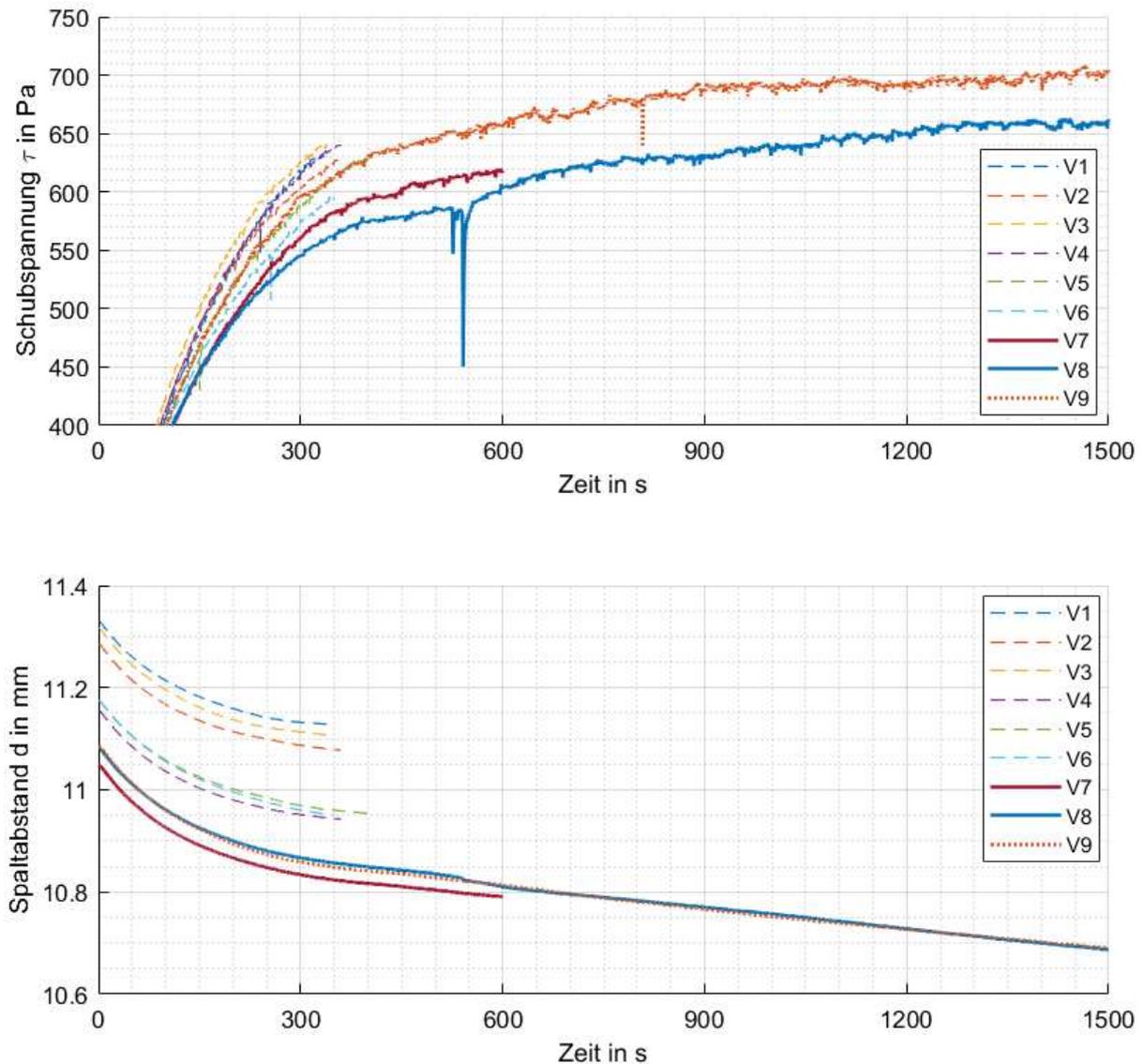


Abbildung 49: Verlauf der Schubspannung und des Spaltabstandes. Proben vor Scherung für 20 Sekunden unter Normalspannung (833 Pa) vorbelastet.

#### 4.3.3.5.2 Fließfunktion

Anhand von vier Proben, soll hier gezeigt werden, wie die zuvor beschriebenen Schwierigkeiten sich im Endeffekt auf das Endergebnis auswirken. Dafür werden zunächst die Schubspannungsverläufe für die Ermittlung des zweiten Fließortes bei einer Anschernormalspannung von 1250 Pa gegenübergestellt (Abbildung 50). Neben den steigenden Anscherschubspannungsmaxima (wie in Abschn. 4.3.3.4.3 erläutert) zeigen die vier Versuche wieder relativ unterschiedliche Verläufe und entsprechend unterschiedliche Werte für die Schubspannungsmaxima der An- und Abschervorgänge (Markierungen in Abbildung 50 und Werte in Tabelle 10).

#### 4. Ergebnisse

Während V1 und V2 über den gesamten Versuch verhältnismäßig ähnlich verlaufen, weicht V3 im Laufe des Versuches mehr und mehr und V4 von Beginn an von V1 und V2 ab. Ganz besonders fällt beim 3. Anschervorgang auf, dass V3 und V4 über das Maximum der Schubspannung hinaus geschert wurden, da das Abbruchkriterium nicht erfüllt wurde, was auf das lokale „Rauschen“ zurückzuführen ist. Die Folge davon ist, dass sich das Pulver am Ende des Abschervorganges, trotz derselben Normalspannung wie für V1 und V2, in einem anderen Verfestigungszustand befand. Die Schubspannungsverläufe für den 3. Abschervorgang verdeutlichen diesen Einfluss, indem die Schubspannungsmaxima für V3 und V4 deutlich geringer ausfallen als jene für V1 und V2.

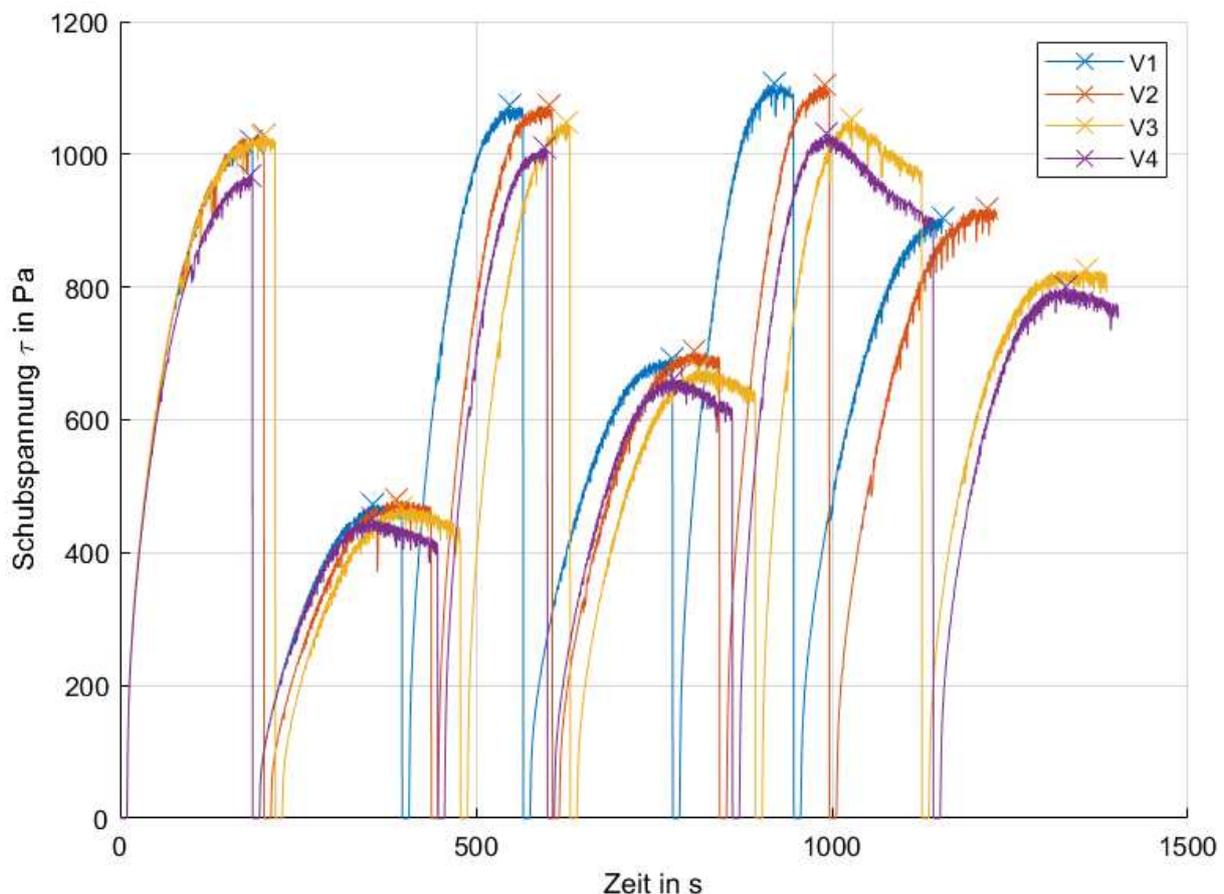


Abbildung 50: Schubspannungsverläufe für die Ermittlung des zweiten Fließortes (bei einer Anschernormalspannung von 1250 Pa) von vier Proben des A200K0025. Die Markierungen kennzeichnen die Maxima der jeweiligen An- bzw. Abschervorgänge.

Obwohl V3 und V4 bereits als fehlerhaft angesehen werden können, werden sie in weiterer Folge für die Beurteilung der Auswirkung der Wiederholgenauigkeit auf die Folgeergebnisse herangezogen. Beim Vergleich der Ergebnisse der jeweils ähnlichen V1 und V2 mit jenen von V3 und V4, sind bereits Unterschiede von 23,3 % für  $k$  und 86,2 % für  $d$  erkennbar. Bei

#### 4. Ergebnisse

der weiteren Berechnung der  $ffc$  wird deutlich, dass der durch die Messsystematik bedingte Fehler einen Unterschied von 601,2 % bewirkt hat. Doch auch im Vergleich von V1 und V2 untereinander, die Differenzen von nur rund 1 % für die Schubspannungsmaxima aufweisen, kann eine Differenz von 90,4 % für das Endergebnis festgestellt werden. Denn bereits nur gering größere Werte für V2 bewirken eine Verschiebung der Geraden zu größeren  $d$ -Werten, die in weiterer Folge enormen Einfluss auf den Wert der Druckfestigkeit  $\sigma_c$  und somit der Fließfunktion haben.

Tabelle 10: Messwerte und Statistik zu Schubspannungsmaxima, Ergebnissen der linearen Approximation und der Fließfunktion für den zweiten Fließort von vier Proben (V1 bis V4) des A200K0025.

	V1	V2	V3	V4	MW V1V2	MW V3V4	Delta V1V2/V3V4	Delta V1/V2
$T_{max,an1}$ in Pa	1019	1029	1026	968	1024	997	2,7%	0,9%
$T_{max,ab1}$ in Pa	473	479	469	451	476	460	3,6%	1,2%
$T_{max,an2}$ in Pa	1073	1074	1048	1011	1074	1030	4,3%	0,1%
$T_{max,ab2}$ in Pa	693	704	677	662	698	670	4,2%	1,6%
$T_{max,an3}$ in Pa	1107	1105	1053	1031	1106	1042	6,2%	0,2%
$T_{max,ab3}$ in Pa	905	919	827	800	912	813	12,1%	1,5%
<b>Lineare Approximation</b>								
$k$	0,870	0,875	0,717	0,698	0,872	0,707	23,3%	0,5%
$d$	9,1	16,6	95,0	90,8	12,8	92,9	86,2%	45,1%
<b>Fließfunktion</b>								
$\sigma_c$ in Pa	40	73	370	348	56	359	84,3%	45,3%
$\sigma_1$ in Pa	3323	3191	3326	3171	3257	3248	0,3%	4,2%
$ffc$	83,2	43,7	8,983	9,107	63,430	9,045	601,2%	90,4%

#### 4. Ergebnisse

Bei der Gegenüberstellung der Fließfunktionen aller Proben über die gesamte Messung (Abbildung 51) wird nochmals deutlich, welchen Effekt die zuvor erwähnten Schwierigkeiten auf das Endergebnis haben. Der erste Messpunkt scheint für alle Versuche dasselbe Ergebnis erzielt zu haben, ist jedoch dem in Abschnitt 4.3.3.4.2 erläuterten Effekt (negativer Ordinatenabschnitt) geschuldet und somit kein guter Punkt, um die Übereinstimmung der Ergebnisse zu beurteilen. Im zweiten Punkt machen sich die in diesem Kapitel besprochenen Fehler deutlich bemerkbar und können erst nach Inspektion der zugrunde liegenden Daten für richtig oder fehlerbehaftet erklärt werden. Mit dem dritten Punkt beginnt theoretisch eine von der Vorgeschichte unabhängige Messung, die jedoch wiederum mit einer breiten Streuung, diesmal auch in x-Richtung, einhergeht. Diese beruhen auf unterschiedlichen bereits besprochenen Effekten, die während der Messung der Schubspannungsverläufe (Anhang D) aufgetreten sind.

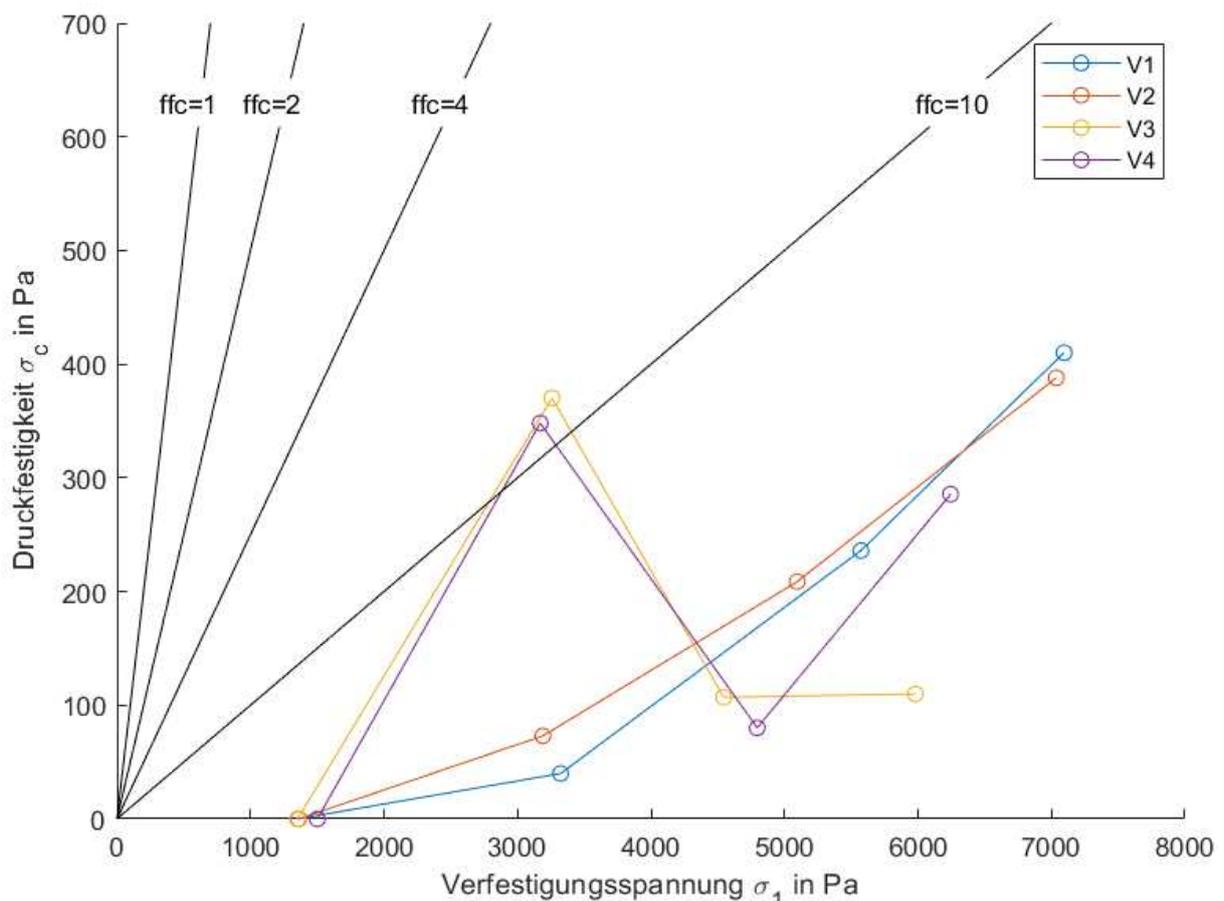


Abbildung 51: Gegenüberstellung der Fließfunktionen von vier Proben des A200K0025.

#### 4.3.3.6 Ergebnisse

Trotz der zuvor genannten Schwierigkeiten sollen im Folgenden die Messergebnisse unterschiedlicher Pulver miteinander verglichen werden. Für den Vergleich wird eine

Auswahl von Pulvern herangezogen, die gemäß den Ergebnissen für den Hausner-Faktor schlecht bis gut fließende Pulver vertreten. Dabei lautet die Abstufung von best- bis am schlechtesten fließenden Pulver wie folgt: A812K0125 > A812K0075 > A805K0125 > A972K0025 > A805K0025 > A200K0025.

### 4.3.3.6.1 Messungen bei Raumtemperatur

Abbildung 52 zeigt wie sich die Fließfunktionen an vielen Orten kreuzen und trotz der Verwendung eines großen Spektrums an Fließfähigkeiten (gemäß HF), keine einfache Unterscheidung der Pulver zulassen. Für den Vergleich der Ergebnisse des Rheometers mit jenen des HF und RPA ist es wichtig zu beachten, dass während der Messungen unterschiedliche Spannungszustände hervorgerufen werden. Ob der Spannungszustand einen Effekt auf die Wirkung der einzelnen Typen an Fließhilfsmittel und deren Konzentrationen hat und wie groß dieser ist, wird im direkten Vergleich nicht berücksichtigt und ist in dieser Hinsicht kritisch zu hinterfragen. Trotzdem können einige Beobachtungen und Interpretationen angestellt werden:

- Die Ergebnisse des Rheometers widersprechen in einigen Fällen jenen des HF und RPA. Darunter fällt beispielsweise die Einstufung der Pulver A805K0025 und A972K0025 als schlechter fließend als A200K0025.
- Obwohl der quantitative Vergleich widersprüchliche Ergebnisse hervorbringt, können teilweise tendenzielle Übereinstimmungen mit dem HF und RPA gefunden werden. So sind die Pulver A805K0125 und A812K0075 bei niedrigeren ffc-Werten als A972K0025, A805K0025 & A200K0025 angesiedelt.
- Der erste Punkt von A812K0125 liegt über jenem aller anderer Pulver und scheint damit bei der gemessenen Verfestigungsspannung die höchste Druckfestigkeit und damit schlechteste Fließfähigkeit aufzuweisen, obwohl es laut HF und RPA das bestfließende Pulver ist. Dieser Ausreißer ist jedoch auf einen der zuvor besprochenen Fehler zurückzuführen. Der dritte Punkt dagegen liegt ebenso über den Kurven aller anderen Pulver weist jedoch bei der Inspektion des Schubspannungsverlaufes keine Anomalien auf, was die Notwendigkeit zusätzlicher Vorsicht bei der Auswertung und eventuell Messwiederholungen verlangt.
- Eine interessante Erkenntnis, die das Rheometer aufgrund des definierten Spannungszustandes erstmalig zulässt, ist die Eigenschaft von Pulvern höherer Fließfähigkeiten (gem. HF) sich auch bei höheren Verfestigungsspannungen nicht verfestigen zu lassen (Druckfestigkeit = 0). Dies lässt sich anhand der Anzahl der auf der x-Achse liegenden Messpunkte erkennen. So sind es für A200K0025 nur einer, für A805K0125 zwei, für A812K0075 drei und bei A812K0125 sogar der vierte.

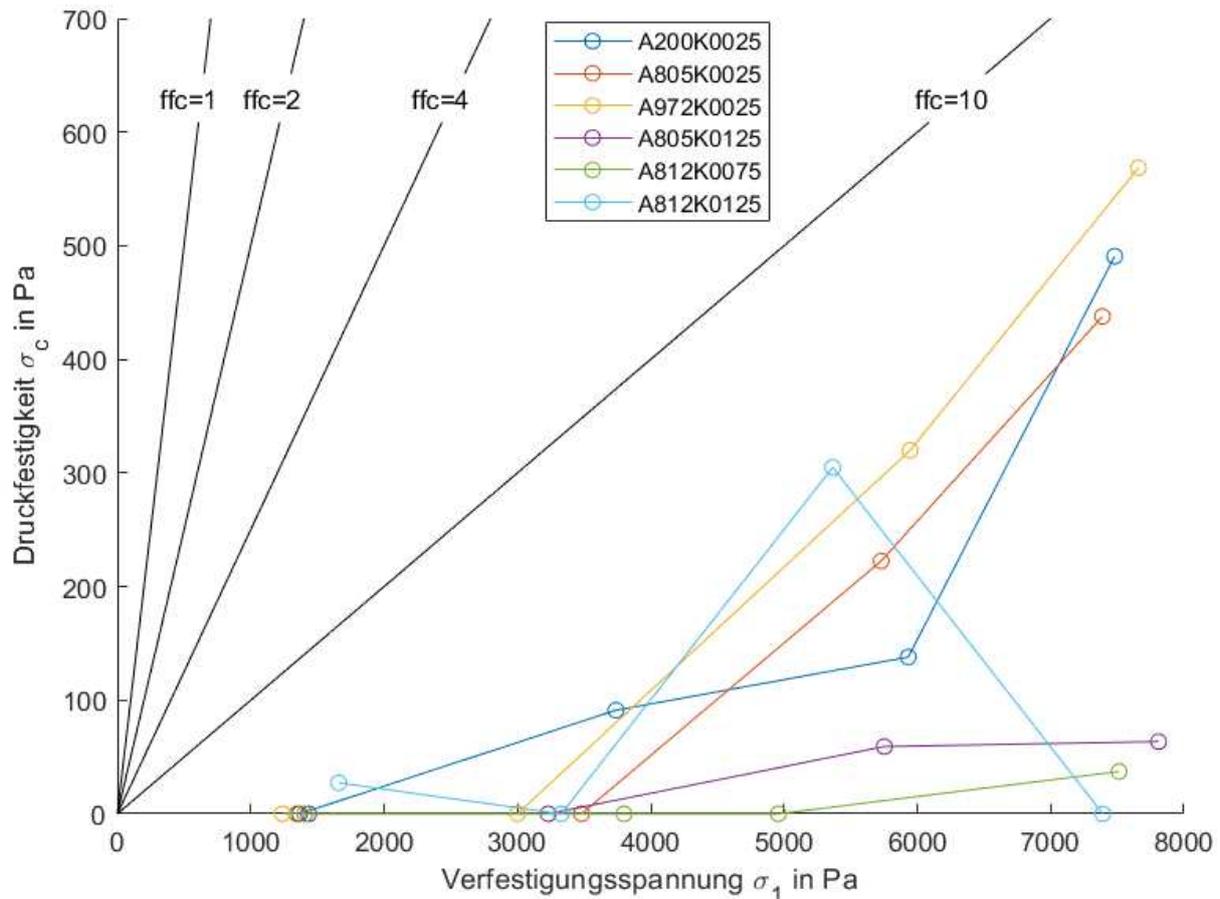


Abbildung 52: Gegenüberstellung der Fließfunktionen von sechs Pulvern.

#### 4.3.3.6.2 Messungen bei höheren Temperaturen

Für das Auftragen neuer Schichten im PBF-Prozess sind zwei Temperaturen für das Pulver von besonderer Bedeutung. Einerseits die Temperatur bei der das Pulver in den Vorratsbehältern  $T_V$  gelagert wird ( $T_V = 75 \text{ °C}$ ) und andererseits die Temperatur, die das Pulver in der Baukammer annimmt  $T_B$  ( $T_B = 163 \text{ °C}$ ). Für die Messungen über Raumtemperatur wurden statt vier nur drei Fließorte ermittelt, die dafür mit jeweils vier Abschervorgängen approximiert wurden. Dabei wurden Anschernormalspannungen von 833 Pa, 1667 Pa und 2500 Pa und Anschernormalspannungen von jeweils 20 %, 40 %, 60 % und 80 % der Anschernormalspannungen verwendet. Folgend werden die Ergebnisse des am besten (A812K0125) und am schlechtesten (A200K0025) fließenden Pulvers für die Temperaturstufen Raumtemperatur (RT),  $T_V$  und  $T_B$  gegenübergestellt.

Die Messungen bei höheren Temperaturen brachten neben den zuvor vorgestellten Schwierigkeiten einige neue Komplikationen mit sich. Eine technische Komplikation stellte die Temperaturregelung des Messgerätes dar, welche trotz langsamer inkrementeller Erhöhung der Solltemperatur aus unerklärlichen Gründen oft um etwa 1,5 K überschossen

hat, was bei den Messungen bei  $T_B$  kritisch ist, da diese über der Schmelz-Einsatztemperatur des Pulvers liegen. Zudem kam es bei den Messungen oft zu instabilen und inkonsistenten Schubspannungsverläufen im Anschervorgang (Anhang E).

Unter Vernachlässigung aller Anomalien in den Schubspannungsverläufen, ergibt sich durch die Auswertung in Abbildung 53 eine Gegenüberstellung, in der die Messpunkte zwar quantitativ wenig Sicherheit bieten, bei Betrachtung der Niveaus jedoch qualitativ gewisse Erkenntnisse zulassen. Nämlich einerseits, dass die Niveaus der Fließfunktionen mit steigenden Temperaturen zu höheren Niveaus verschoben werden und weiters, dass das Pulver A812K0125 bei allen Temperaturen als besser-fließend abschneidet als A200K0025. Somit stellen die Messungen zwar erwartungsgemäße Tendenzen her, ein quantitativer Vergleich der Pulver kann jedoch ohne Änderungen nicht mit dem angewandten Messsystem ermittelt werden.

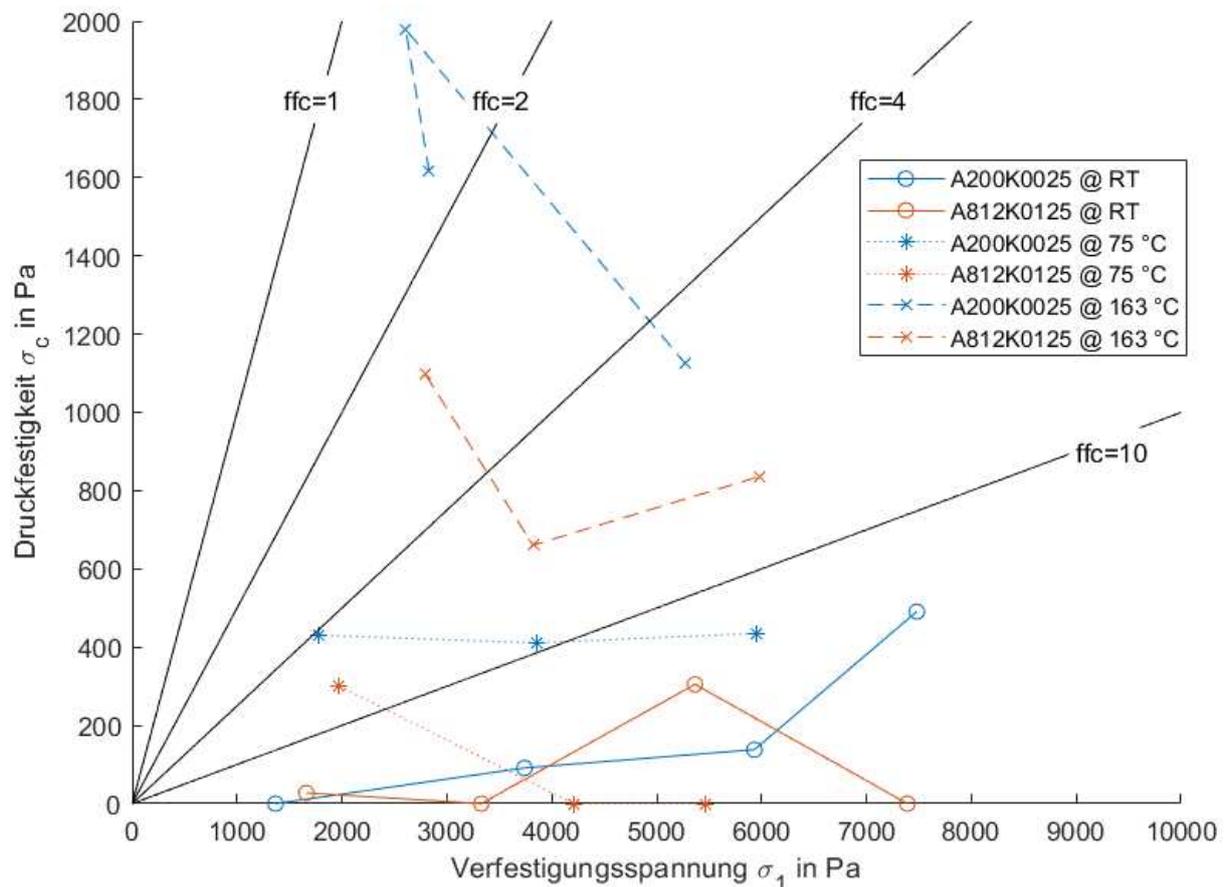


Abbildung 53: Gegenüberstellung der Fließfunktionen von A200K0025 und A812K0125 bei jeweils RT, 75 °C und 163 °C.

## 4.4 Kohäsionsstärke

Die Ermittlung der Kohäsionsstärke fand an einem MCR 102 der Fa. Anton Paar (Graz, Österreich) unter Verwendung einer Fluidisierungszelle (Bez. PCC SN82533977) und eines Zweiblattrührers (ST36-2V-10/PFC SN69138) des gleichen Herstellers statt. Der Behälter wurde für die Messungen mit jeweils etwa 100 ml Pulver befüllt. Für die Fluidisierung wurden 60 s lang Luft eingeströmt. Die Drehmomentmessung erfolgte weitere 60 s unter einer Drehzahl von 8 U/min. Die Ergebnisse für die Kohäsionsstärke ergeben sich aus dem Mittelwert der letzten 20 s (=Messwerte).

Die Kohäsionsstärken der Pulver in Abbildung 54 zeigen ein auf den ersten Blick widersprüchliches Bild, da in vielen Fällen Pulver besserer Fließfähigkeiten höhere Kohäsionsstärken aufweisen. Wird der Verlauf der Kohäsionsstärke über die Messdauer betrachtet (Abbildung 55) und bedacht, dass diese in direkt proportionalem Verhältnis zum gemessenen Drehmoment steht, könnte eine mögliche Erklärung dafür sein, dass besser fließende Pulver durch die Einwirkung des Rührers schneller zu höheren Dichten kompaktieren und entsprechend höhere Drehmomente erfordern.

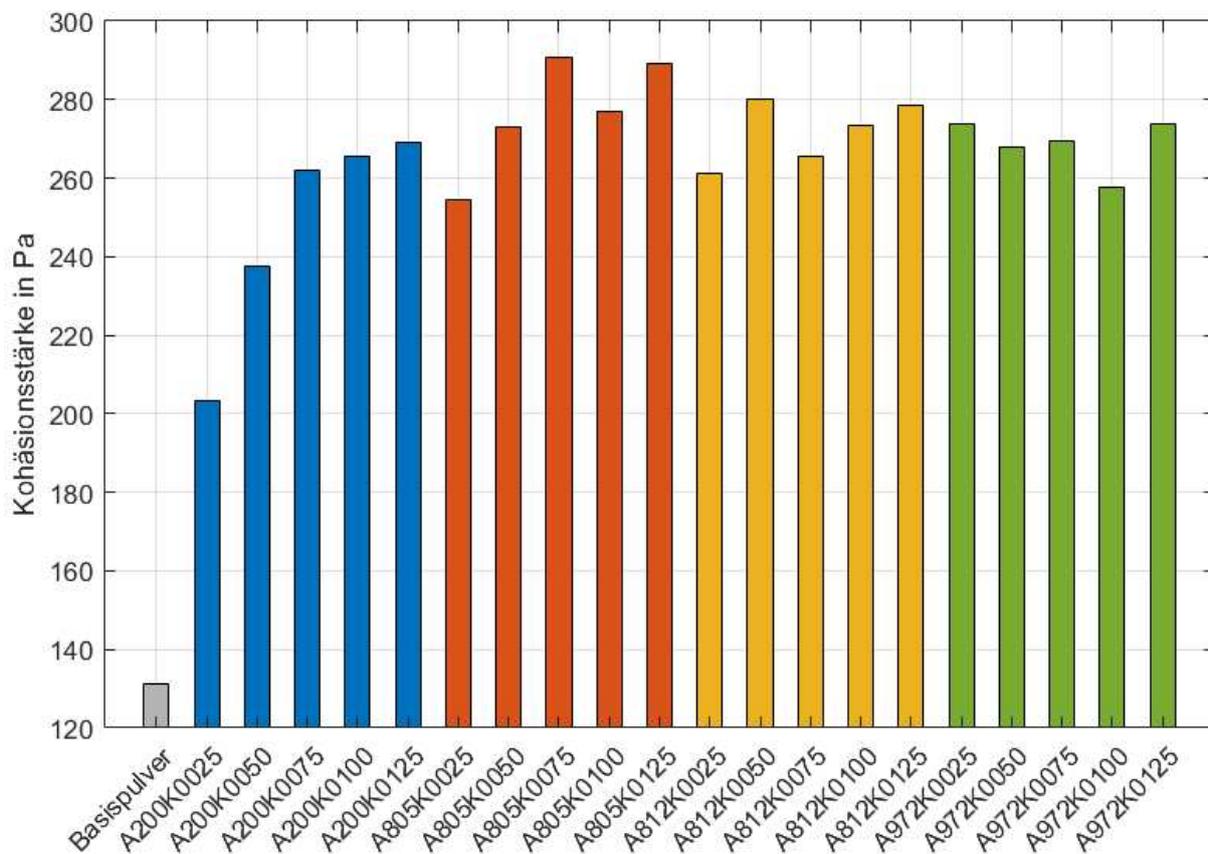


Abbildung 54: Kohäsionsstärken aller Pulverproben.

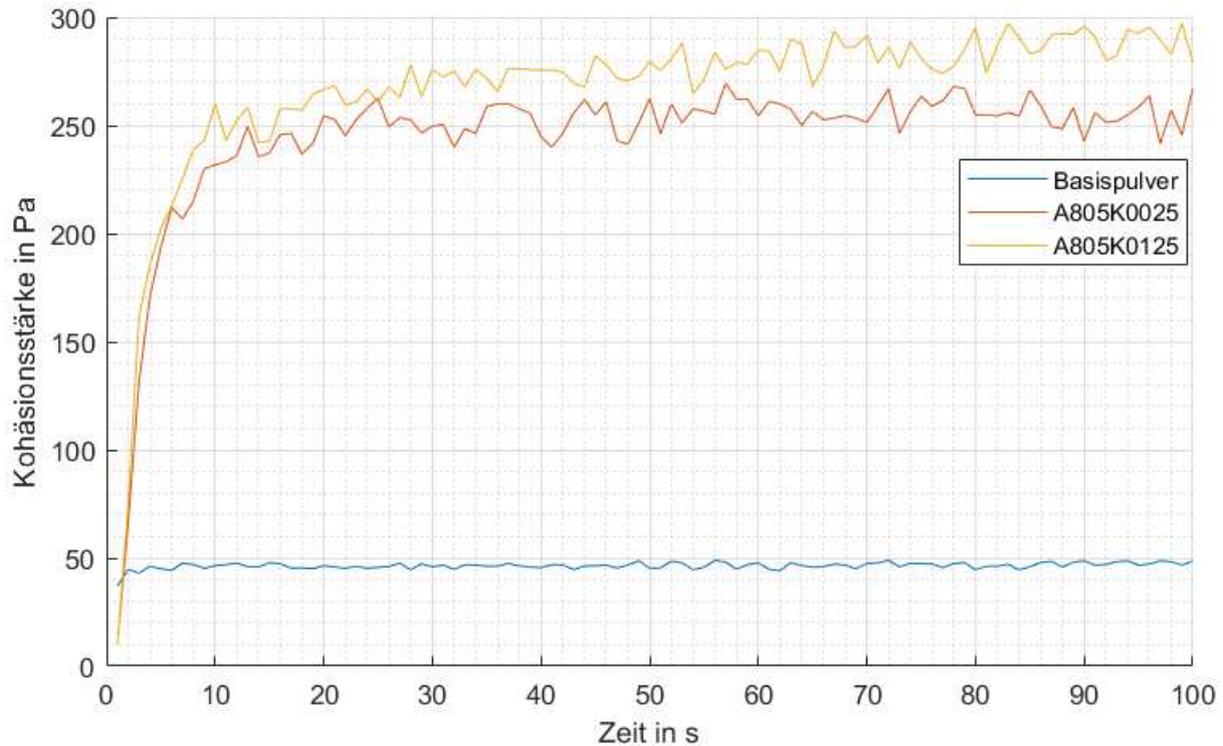


Abbildung 55: Verlauf der Kohäsionsstärke des Basispulvers, A805K0025 und A805K0125.

#### 4.5 Korrelationsanalyse der Messergebnisse

Die folgende Korrelationsmatrix ergibt sich aus den Messwerten quer über alle Modifizierungen des Pulvers, abgesehen vom Basispulver, da dieses in vielen Messungen als einziges weit außerhalb der anderen Messpunkte lag und bei der Berechnung der Koeffizienten entsprechend stark ins Gewicht gefallen ist. Die in der Korrelationsmatrix (Abbildung 56) rot dargestellten Werte, sind Korrelationskoeffizienten, die gemäß dem Kendall-Test mit  $\alpha = 0,05$  signifikant sind.

Die Korrelationsanalyse bringt für den untersuchten Datensatz besonders zwei wichtige Korrelationen hervor. Einerseits zeigt sie, dass die Messergebnisse für den HF und Lawinenwinkel stark miteinander korrelieren und andererseits, dass die Fließfähigkeit gemäß HF und Lawinenwinkel stark mit dem Pulverparameter Zirkularität korrelieren.

#### 4. Ergebnisse

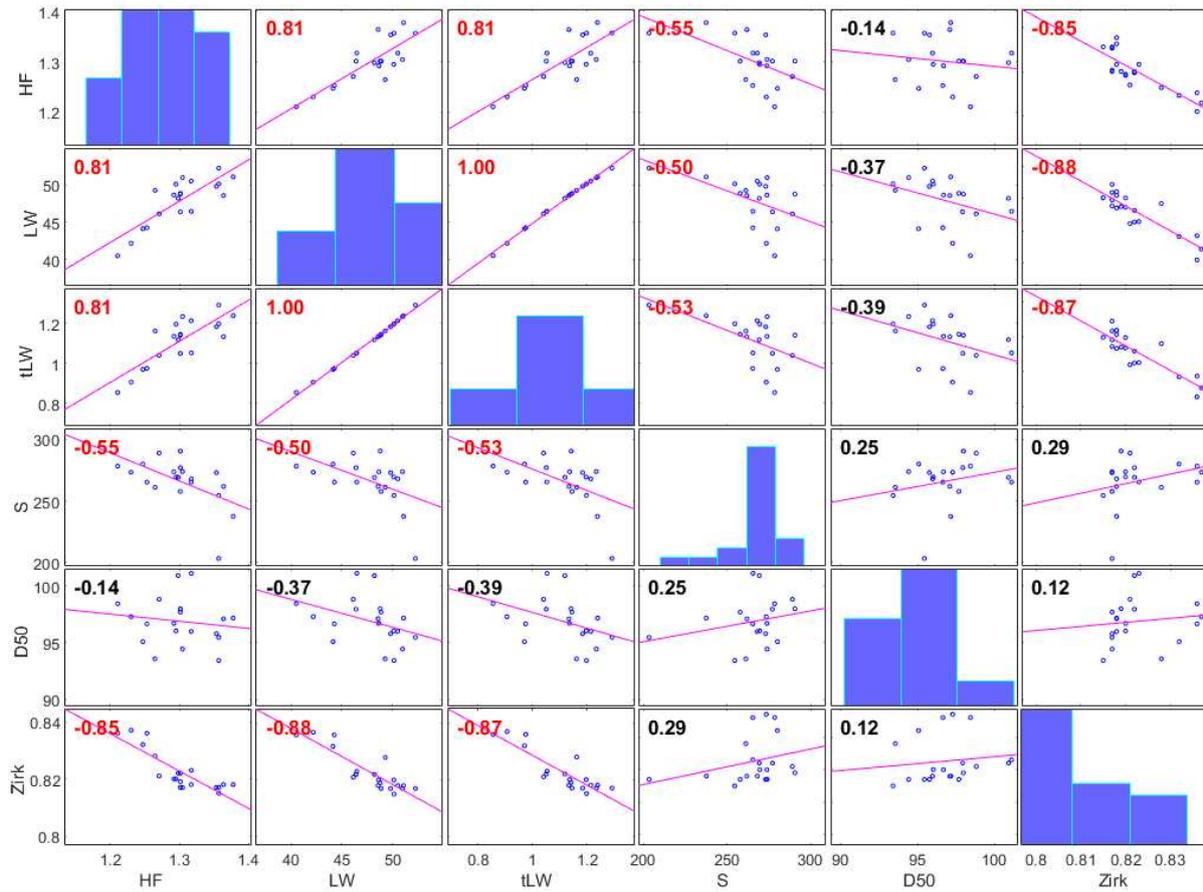


Abbildung 56: Korrelationsmatrix für die ermittelten Werte im Rahmen der Pulverfließfähigkeit (Hausner-Faktor HF, Lawinenwinkel LW, Tangens des Lawinenwinkels tLW und der Kohäsionsstärke S) sowie den Pulvergeometrie- und -größen-Parametern D50 bzw. der Zirkularität.

## 5 Zusammenfassung

Die Untersuchungen dieser Arbeit geben eine umfangreiche Übersicht bezüglich des Einflusses von Fließhilfsmitteln auf PBF-Pulver. Beginnend mit den thermischen Eigenschaften zeigen die DSC-Messungen keinen signifikanten Einfluss der Fließhilfsmittel bei den hier untersuchten Konzentrationen. Auch der vermeintliche Einfluss auf die Partikelgrößenverteilung ist nur unwahrscheinlich den Fließhilfsmitteln zuzuschreiben und mit großer Wahrscheinlichkeit dem Mischprozess mit dem Polymer geschuldet. Für die Partikelformen wurden Trends mit steigenden Fließhilfsmittelkonzentrationen entdeckt, deren genauer Hintergrund mit den vorliegenden Daten nicht sicher geklärt werden konnte. Inwiefern die einzelnen Fließhilfsmittel Einfluss auf die Geometrie und Agglomeration von Kunststoff mit Kunststoff bzw. Kunststoff mit Fließhilfsmittel nehmen, könnte mikroskopisch genauer untersucht werden.

Die Verbesserung der Fließfähigkeit durch die Anwendung von Fließhilfsmitteln konnte für alle Pulver und mit allen Messsystemen nachgewiesen werden. Für Messungen des Hausner Faktors (HF) und Lawinenwinkels konnten Reihungen bezüglich der Effektivität der Fließhilfsmittel-Typen, sowie mehr oder weniger steigende Verbesserungen der Fließfähigkeit mit der Konzentration gezeigt werden. Dabei ist festzuhalten, dass auch bei den hier höchsten untersuchten Konzentrationen von 0,125 gew.-% noch kein Plateau entdeckt wurde.

Mit dem Rheometer wurde versucht möglichst prozessnahe Bedingungen nachzustellen. Bereits im Rahmen der Methodenentwicklung und Messungen bei Raumtemperatur kam jedoch hervor, dass die Messungen viele Anomalien aufwiesen und nur näherungsweise richtige Ergebnisse hervorbringen konnten. Bei genaueren Untersuchungen der Abweichungen von fundamentalen theoretischen Annahmen, ist vor allem eine im Laufe der Messung steigende Pulverdichte aufgefallen. Dieser sich ständig veränderliche Pulverzustand könnte einen Ansatzpunkt für die Verbesserung der Messmethode liefern. Andernfalls waren bei Raumtemperatur sowie höheren Temperaturen nur qualitative Vergleiche möglich, die jedoch im Einklang mit den Messungen des HF und Lawinenwinkels waren.

Die Messung der Kohäsionsstärke erwies sich unter der verwendeten Konfiguration als wenig nützlich, da vermutet wird, dass die bessere Fließfähigkeit einiger Pulver zu einem höheren Widerstand gegen die Rotation des Rührers geführt hatte und die Ergebnisse entsprechend kein Maß für interne Kräfte zwischen den Partikeln darstellt. Dies spiegelt auch die Korrelationsanalyse wider, die hervorbrachte, dass die vermeintliche Kohäsionsstärke

(mit Korrelationsfaktoren von etwa -0,5 bzgl. HF und Lawinenwinkel) mit steigender Fließfähigkeit zunimmt.

Abschließend ergab die Korrelationsanalyse zwei starke Korrelationen. Einerseits zwischen den Ergebnissen des HF und Lawinenwinkels und andererseits zwischen den Ergebnissen des HF bzw. des Lawinenwinkels und dem Partikelgeometrieparameter Zirkularität hervor. Während letztere bereits bekannt ist, konnte diese Arbeit zeigen, dass in diesem Anwendungsfall sowohl der HF als auch der Lawinenwinkel dieselben Erkenntnisse und Reihungen der Pulverproben erlauben.

Diese Publikation konnte einen umfassenden Einblick in den Einfluss von Fließhilfsmitteln auf PBF-Pulver und wichtige Erkenntnisse über die Verbesserung der Fließfähigkeit durch Fließhilfsmittel-Typen und Konzentrationen liefern. Die identifizierten Trends und Korrelationen zwischen verschiedenen Messsystemen bieten wertvolle Informationen für die Optimierung von Pulvermischungen in der additiven Fertigung und legen den Grundstein für zukünftige mikroskopische Untersuchungen, sowie für die Erforschung von Verbesserungsmaßnahmen für die Anwendung des Pulver-Rheometers, um das Verständnis der Partikelinteraktionen weiter zu vertiefen.

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] Amado Becker A.F.: Characterization and prediction of SLS processability of polymer powders with respect to powder flow and part warpage, ETH Zurich, 2016
- [2] Baserinia R., Brockbank K., Dattani R.: Correlating polyamide powder flowability to mechanical properties of parts fabricated by additive manufacturing, Powder Technology 398, 2022, S. 117147
- [3] Brown C.J., Nielsen J.: Silos, Fundamentals of theory, behaviour, and design, E & FN Spon, London, New York, 1998
- [4] CAMPUS Online Datasheets: Material Datasheet VESTAMID® X7166, 2023, <https://www.campusplastics.com/campus/de/datasheet/VESTAMID%C2%AE+X7166/Evonik+Operations+GmbH/66/6268601d> (Zuletzt abgerufen: 17.08.2023)
- [5] Ehrenstein G.W.: Polymer Werkstoffe, Struktur Eigenschaften Anwendung, Onleihe, 3. Aufl., Hanser Verlag, München, 2011
- [6] Evonik Industries AG: AEROSIL® – Pyrogene Kieselsäure, Technical Overview
- [7] Evonik Resource Efficiency GmbH: Aerosil-Fumed Silica EVONIK, Technical Overview, 2022, <https://docplayer.org/21966153-Aerosil-pyrogene-kieselsaeure-technical-overview.html> (Zuletzt abgerufen: 22.11.2022)
- [8] Florio K.: Powder Bed Fusion of Ceramic Oxides: Process Development and Process Understanding, ETH Zurich, 2021
- [9] Freeman R.: Measuring the flow properties of consolidated, conditioned and aerated powders — A comparative study using a powder rheometer and a rotational shear cell, Powder Technology 174 (1-2), 2007, S. 25–33
- [10] Gibson I.: Additive Manufacturing Technologies, 3D Printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing, Springer eBook Collection Engineering, 2. Aufl., Springer New York, New York, NY, 2015
- [11] Grellmann W.: Kunststoffprüfung, 2. Aufl., Hanser, Carl, München, 2011
- [12] Huber G., Wirth K.-E.: Electrostatically supported surface coating of solid particles in liquid nitrogen for use in Dry-Powder-Inhalers, Powder Technology 134 (3), 2003, S. 181–192
- [13] Inspire AG: Firmeninternes Sitzungsprotokoll (Zuletzt abgerufen: 08.02.2023)

- [14] Jenike A.W.: Gravity flow of bulk solids, Bulletin of the Utah Engineering Experiment Station (108), 1961, S. 307–309
- [15] Jenike A.W.: Storage and Flow of Solids, Bulletin No. 123, Utah State University, 1964
- [16] Kleijnen R.G.: New Materials and Processes for Selective Laser Sintering, ETH Zurich, 2022
- [17] Lexow M.M., Drummer D.: New Materials for SLS: The Use of Antistatic and Flow Agents, Journal of Powder Technology 2016, 2016, S. 1–9
- [18] Löffler-Mang M.: Optische Sensorik, Lasertechnik, Experimente, Light Barriers, SpringerLink Bücher, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 2012
- [19] Masuda H., Higashitani K., Yoshida H.: Powder technology, Fundamentals of particles, powder beds, and particle generation, CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton, 2007
- [20] Molerus, O., Hampe, E.: Schüttgutmechanik, Grundlagen und Anwendungen in der Verfahrenstechnik. Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo, Springer-Verlag 1985. XI, 310 S., 157 Abb., DM 98,—. ISBN 3-540-15428-0, ZAMM - Journal of Applied Mathematics and Mechanics / Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik 66 (12), 1986, S. 633
- [21] Paesano A.: Handbook of sustainable polymers for additive manufacturing, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, London, New York, 2022
- [22] Parteli E.J., Pöschel T.: Particle-based simulation of powder application in additive manufacturing, Powder Technology 288, 2016, S. 96–102
- [23] Ruggi D., Barrès C., Charneau J.-Y., Fulchiron R., Barletta D., Poletto M.: A quantitative approach to assess high temperature flow properties of a PA 12 powder for laser sintering, Additive Manufacturing 33, 2020, S. 101143
- [24] Ruggi D., Lupo M., Sofia D., Barrès C., Barletta D., Poletto M.: Flow properties of polymeric powders for selective laser sintering, Powder Technology 370, 2020, S. 288–297
- [25] Rumpf H.: Die Wissenschaft des Agglomerierens, Chemie Ingenieur Technik - CIT 46 (1), 1974, S. 1–11
- [26] Ruppel J.: Vergleich unterschiedlicher Messmethoden zur Beurteilung der Potenz nanostrukturierter Fließregulierungsmittel, Würzburg, Univ., Diss., 2008

- [27] Schmid M., Kleijnen R., Vetterli M., Wegener K.: Influence of the Origin of Polyamide 12 Powder on the Laser Sintering Process and Laser Sintered Parts, *Applied Sciences* 7 (5), 2017, S. 462
- [28] Schmid M.: Additive Fertigung mit Selektivem Lasersintern (SLS), Prozess- und Werkstoffüberblick, *Essentials*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, 2016
- [29] Schmid M.: Selektives Lasersintern (SLS) mit Kunststoffen, *Technologie, Prozesse und Werkstoffe*, Carl Hanser, München, 2015
- [30] Schulze D.: *Powders and Bulk Solids, Behavior, Characterization, Storage and Flow*, 2. Aufl., Springer International Publishing, Cham, 2021
- [31] Schulze D.: *Pulver und Schüttgüter, Fließeigenschaften und Handhabung*, VDI-Buch, 4. Aufl., Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2019
- [32] Schulze D.: Zur Fließfähigkeit von Schüttgütern - Definition und Meßverfahren, *Chemie Ingenieur Technik - CIT* 67 (1), 1995, S. 60–68
- [33] Schwedes J.: Review on testers for measuring flow properties of bulk solids, *Granular Matter* 5 (1), 2003, S. 1–43
- [34] Sillani F., Wagner D., Spurek M.A., Haferkamp L., Spierings A.B., Schmid M., Wegener K.: Compaction behavior of powder bed fusion feedstock for metal and polymer additive manufacturing, *Rapid Prototyping Journal* 27 (11), 2021, S. 58–66
- [35] Solids, EFCE Working Party on the Mechanics of Particulate: Standard shear testing technique for particulate solids using the Jenike Shear Cell, A report of the the EFCE Working Party on the Mechanics of Particulate Solids, Institution of Chemical Engineers; European Federation of Chemical Engineers, Rugby, Warwickshire, England, 1989
- [36] Stavrou A.G., Hare C., Hassanpour A., Wu C.-Y.: Investigation of powder flowability at low stresses: Influence of particle size and size distribution, *Powder Technology* 364, 2020, S. 98–114
- [37] Stieß M.: *Mechanische Verfahrenstechnik* 1, Springer-Lehrbuch, 2. Aufl., Springer, Berlin [u.a.], 1995
- [38] Vetterli M.: *Powder Optimization for Laser Sintering: An Insight in Powder Intrinsic and Extrinsic Properties*, ETH Zurich, 2019
- [39] Witt W., Stübinger T., Köhler U., List J., Jordan J.: Partikelgrößenanalyse mit absoluter Genauigkeit, *Chemie Ingenieur Technik - CIT* 84 (3), 2012, S. 211–222



## 7 Abkürzungen und Symbole

<b>Abkürzung</b>	<b>Bedeutung</b>	
PA12	Polyamid 12	
PBF	Pulverbettschmelzen (engl. Powder Bed Fusion)	
PBF-LB/P	Laserbasierte (Laser-Based) Pulverbettschmelzen mit Polymeren (P)	
RPA	Revolution Powder Analyzer	
SLS	Selektive Lasersintern	
VdW	Van-der-Wals-Wechselwirkungen	

<b>Symbol</b>	<b>Bedeutung</b>	<b>Einheit</b>
$ffc$	Fließfunktion (engl. Flow function)	1
HF	Hausner Faktor	1
$T_{K,onset}$	Einsatztemperatur des Kristallisierens	°C
$T_{M,onset}$	Einsatztemperatur des Schmelzens	°C
$\sigma_c$	Druckfestigkeit	Pa
$\sigma_1$	Verfestigungsspannung	Pa
$\sigma_{an}$	Anschnormalspannung	Pa
$\sigma_{ab}$	Abschnormalspannung	Pa
$\tau_{an}$	Anscherschubspannung	Pa
$\tau_{ab}$	Abscherschubspannung	Pa

---

## 8 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Überblick verbreiteter Messmethoden für die Bestimmung der Pulverfließfähigkeit [29].....	23
Tabelle 2:	Fließhilfsmittelkonzentrationen und Bezeichnung aller Proben. ....	26
Tabelle 3:	Eigenschaften verwendeter Fließhilfsmittel [6]. ....	27
Tabelle 4:	Verwendeter Messablauf am DSC. ....	28
Tabelle 5:	Temperaturgrenzen für Auswertung der Pulvereigenschaften.....	29
Tabelle 6:	Korrelationskoeffizienten zwischen Durchmesser (lt. Mikroskop) und Zirkularität, Aspektverhältnis und Flächendeckung basierend auf allen untersuchten Partikeln (n = 266430).....	39
Tabelle 7:	Beispiele zufällig ausgewählter Mikroskop-Aufnahmen von Partikeln des Basispulvers, A200K0125 und A812K0125. (Durchmesser lt. Zahl oberhalb Partikel Aufnahme in $\mu\text{m}$ ) .....	40
Tabelle 8:	Parameter des Messprogramms am Rheometer.....	50
Tabelle 9:	An- und Abschernormalspannungen des gesamten Messprogramms in Pa. ....	50
Tabelle 10:	Messwerte und Statistik zu Schubspannungsmaxima, Ergebnissen der linearen Approximation und der Fließfunktion für den zweiten Fließort von vier Proben (V1 bis V4) des A200K0025. ....	61
Tabelle 11:	Einzelwerte aus DSC-Ergebnissen mit statistischer Auswertung. Mittelwerte und Standardabweichungen aus Einzelwerten gleicher Konzentrationen und unterschiedlicher Fließhilfsmittel. ....	84

## 9 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Unterteilung eines PBF-Systems in drei Bereiche. [29] .....	2
Abbildung 2:	Prozesszyklus im PBF [28]. .....	3
Abbildung 3:	Gesamter Kunststoffmarkt (links) im Vergleich zum PBF-Kunststoffmarkt (rechts) (Stand 2013) [29]. .....	4
Abbildung 4:	Herstellung von PA12 durch ringöffnende Polyaddition des Monomers Laurinlactam [29]. .....	5
Abbildung 5:	Schlüsseigenschaften von PBF-Pulvern [29]. .....	6
Abbildung 6:	Beispiel für das pvT-Diagramm eines PA12 (VESTAMID® X7166) [4]. .....	7
Abbildung 7:	Beispiel für das Sinterfenster eines PA12 [29]. .....	8
Abbildung 8:	Schematische Gegenüberstellung der Pulver-Auftragstechnologien durch Rolle (links) und Klinge (rechts) [29]. .....	9
Abbildung 9:	Größen zur Beschreibung von Partikeln im zweidimensionalen Raum [29]. ...	9
Abbildung 10:	Kriterien für Beurteilung der Größenverteilung eines Pulvers [29]. .....	10
Abbildung 11:	Optischer Vergleich von Zugprüfstäben basierend auf Pulvern mit zu geringer (links) und ausreichender (rechts) Pulverdichte. ....	11
Abbildung 12:	Schema der Adsorption eines Fließhilfsmittels an ein Trägerpartikel [26]. ...	11
Abbildung 13:	Druckversuch an einer Pulverprobe [31]. .....	12
Abbildung 14:	Verlauf der Druckfestigkeit $\sigma_c$ und Schüttgutedichte $\rho_b$ abhängig von der Verfestigungsspannung $\sigma_1$ [31]. .....	13
Abbildung 15:	Vereinfachte Darstellung eines verfestigten Schüttguts [31]. .....	14
Abbildung 16:	Darstellung des Spannungszustandes einer Pulverprobe im Druckversuch anhand Mohrscher Spannungskreise [31]. .....	15
Abbildung 17:	Belastung einer Probe mit einer Normallast (a) und einer zusätzlichen Schublast (b) [31]. .....	16
Abbildung 18:	Zeitlicher Verlauf der Schubspannung und Schüttgutedichte einer unverfestigten (a) und überverfestigten Probe (b) [31]. .....	16
Abbildung 19:	Zeitlicher Verlauf der Spannungen im Scherversuch [31]. .....	17

Abbildung 20:	Einteilung von Schüttgütern nach Tendenz zur Ausprägung von Haftkräften [31].	18
Abbildung 21:	Ermittlung der Druckfestigkeit $\sigma_c$ und der Verfestigungsspannung $\sigma_1$ anhand Mohrscher Spannungskreise [30].	19
Abbildung 22:	Darstellung der Fließfähigkeit $ffc$ in Diagramm mit charakteristischen Bereichen [31].	20
Abbildung 23:	Schematische Darstellung einer Messzelle im DSC-Versuch (links) und des Kurvenverlaufs der Enthalpie $H$ und der spezifischen Wärmekapazität $c_p$ im Schmelzvorgang (rechts) [11].	21
Abbildung 24:	Prinzipieller Aufbau eines Laserbeugungsverfahrens (Grafik überarbeitet aus [18]).	22
Abbildung 25:	Schematisches Messsystem eines RPA [29].	24
Abbildung 26:	Referenzbeispiel für die Auswertung der Wärmestromkurven mittels Software des Geräteherstellers. (Probe: A805K0025)	29
Abbildung 27:	Gegenüberstellung des ersten Aufheizvorganges anhand des Basispulvers und aller Konzentrationen des Fließhilfsmittels A805 im DSC-Versuch.	30
Abbildung 28:	Verlauf der Schmelzeinsatz- und -spitzen-Temperaturen, sowie der spez. Schmelzenthalpie gegenüber der Fließhilfsmittelkonzentration im ersten Aufheizvorgang für alle vier Fließhilfsmittel.	31
Abbildung 29:	Gegenüberstellung von Pulvern unterschiedlicher Fließhilfsmittel bei höchster Konzentration für den ersten Aufheizvorgang.	32
Abbildung 30:	Partikelgrößenverteilungen unterschiedlicher Konzentrationen von A200.	34
Abbildung 31:	Partikelgrößenverteilungen mit 0,125 gew.-% unterschiedlicher Fließhilfsmittel.	35
Abbildung 32:	Ergebnisse für D10, D50 und D90 aller Pulverproben.	36
Abbildung 33:	Mediane der Zirkularitäten, Aspektverhältnisse und Flächendeckungen der Pulverproben (je Probe: 10000 < n < 19000).	37
Abbildung 34:	Gegenüberstellung normalisierter Histogramme für Zirkularität, Aspektverhältnis und Flächendeckung für A812K0125 (n = 12172) und das Basispulver (n = 18956).	38

Abbildung 35: Gegenüberstellung normalisierter Histogramme für Zirkularität, Aspektverhältnis und Flächendeckung für A200K0125 (n = 12119) und A812K0125 (n = 12172).....	39
Abbildung 36: Mittelwerte der Lawinenwinkel aus jeweils insgesamt 3 mal 128 Lawinen für alle Pulverproben. Die Fehlerbalken stellen den Standardfehler des Mittelwertes aus den drei Teilversuchen dar.....	41
Abbildung 37: Tangens der mittleren Lawinenwinkel.....	42
Abbildung 38: Dosierapparat für Messung der Schüttdichte nach ASTM D 7481.....	43
Abbildung 39: Ergebnisse für Hausner-Faktor aller Pulverproben. Hintergrundfarbe repräsentiert empirische Kategorien des Fließverhaltens (grün: hohe Fließfähigkeit, gelb: reduzierte Fließfähigkeit, rot: kohäsiv).....	44
Abbildung 40: Teilschritte der Probenvorbereitung für den Versuch am Rheometer. (a) überfüllter Probenbehälter, (b) Abstreichen des überschüssigen Pulvers .....	45
Abbildung 41: Flussdiagramm des Messprogramms am Rheometer. (Mit k und l als Laufvariablen von 1 bis i bzw. j.).....	46
Abbildung 42: Beispiel für Messgrößenverlauf im Rahmen der Ermittlung einer Fließortskurve anhand von drei Abschervorgängen (Messung der dritten Fließortskurve von A200K0025). .....	47
Abbildung 43: Approximation des Fließorts, sowie der Spannungskreise. Die durch orange Kreuze gekennzeichneten Fitpunkte, entsprechen den Messpunkten in Abbildung 42. ....	49
Abbildung 44: Maximale erreichte Schubspannungen unter verschiedenen Normalspannungen, gemessen während An- und Abschervorgängen anhand acht unterschiedlicher Pulver.....	52
Abbildung 45: Vergrößerte Betrachtung des ersten An- und Abschervorganges aus Abbildung 42. ....	54
Abbildung 46: Verlauf des Spaltabstandes für die Messung der gesamten Fließfunktion von A200K0025 (4 Fließorte).....	55
Abbildung 47: Messgrößenverlauf für Messung des ersten Fließorts von A200K0025. ....	56
Abbildung 48: Approximation des ersten Fließorts, sowie der Spannungskreise für die Messdaten aus Abbildung 47. ....	57

Abbildung 49: Verlauf der Schubspannung und des Spaltabstandes. Proben vor Scherung für 20 Sekunden unter Normalspannung (833 Pa) vorbelastet. ....	59
Abbildung 50: Schubspannungsverläufe für die Ermittlung des zweiten Fließortes (bei einer Anschernormalspannung von 1250 Pa) von vier Proben des A200K0025. Die Markierungen kennzeichnen die Maxima der jeweiligen An- bzw. Abschervorgänge.....	60
Abbildung 51: Gegenüberstellung der Fließfunktionen von vier Proben des A200K0025.....	62
Abbildung 52: Gegenüberstellung der Fließfunktionen von sechs Pulvern.....	64
Abbildung 53: Gegenüberstellung der Fließfunktionen von A200K0025 und A812K0125 bei jeweils RT, 75 °C und 163 °C. ....	65
Abbildung 54: Kohäsionsstärken aller Pulverproben. ....	66
Abbildung 55: Verlauf der Kohäsionsstärke des Basispulvers, A805K0025 und A805K0125.	67
Abbildung 56: Korrelationsmatrix für die ermittelten Werte im Rahmen der Pulverfließfähigkeit (Hausner-Faktor HF, Lawinenwinkel LW, Tangens des Lawinenwinkels tLW und der Kohäsionsstärke S) sowie den Pulvergeometrie- und -größen-Parametern D50 bzw. der Zirkularität.....	68
Abbildung 57: Partikelgrößenverteilungen unterschiedlicher Konzentrationen von A805.....	85
Abbildung 58: Partikelgrößenverteilungen unterschiedlicher Konzentrationen von A812.....	85
Abbildung 59: Partikelgrößenverteilungen unterschiedlicher Konzentrationen von A972.....	86
Abbildung 60: Partikelgrößenverteilungen mit 0,025 gew.-% unterschiedlicher Fließhilfsmittel.	86
Abbildung 61: Partikelgrößenverteilungen mit 0,05 gew.-% unterschiedlicher Fließhilfsmittel.	87
Abbildung 62: Partikelgrößenverteilungen mit 0,075 gew.-% unterschiedlicher Fließhilfsmittel. ....	87
Abbildung 63: Partikelgrößenverteilungen mit 0,1 gew.-% unterschiedlicher Fließhilfsmittel.	88
Abbildung 64: Beispiel für das Abbrechen des Schubspannungsanstiegs bei hohen Normalspannungen anhand A972K0125 bei einer Anschernormalspannung von 8 kPa. ....	89
Abbildung 65: Schubspannungsverläufe für die Ermittlung des ersten Fließortes (bei einer Anschernormalspannung von 625 Pa) von vier Proben des A200K0025.....	90

Abbildung 66: Schubspannungsverläufe für die Ermittlung des ersten Fließortes (bei einer Anschernormalspannung von 1875 Pa) von vier Proben des A200K0025.....90

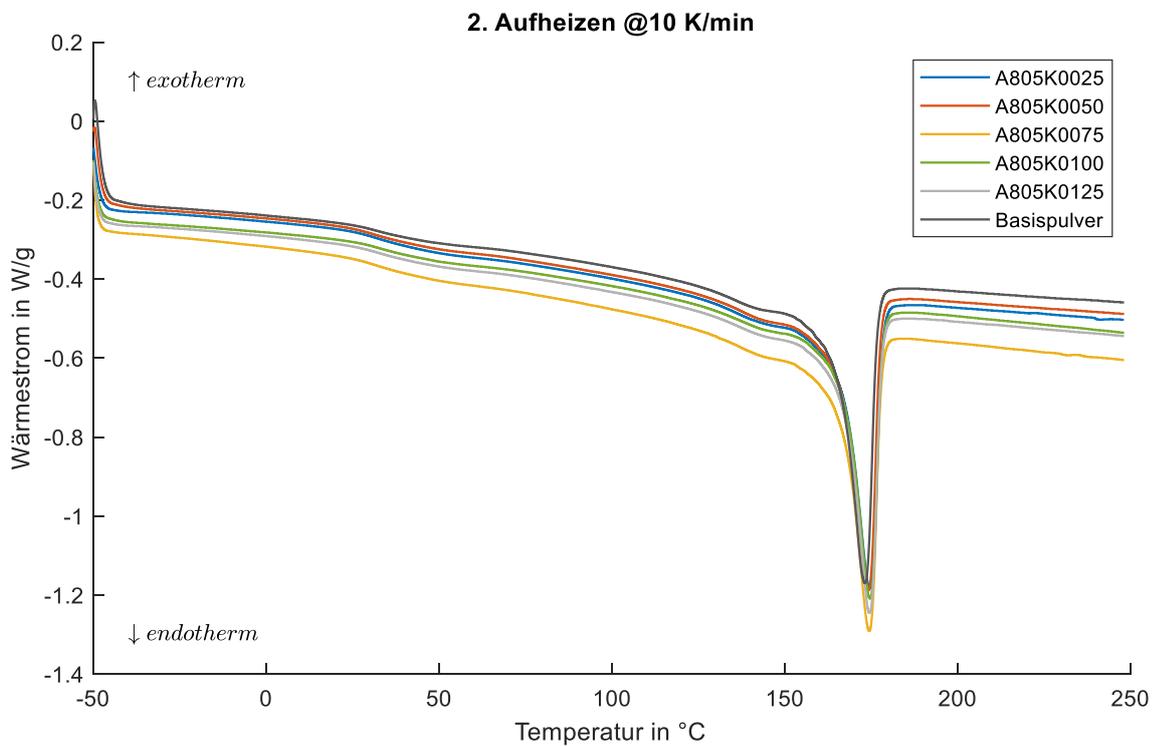
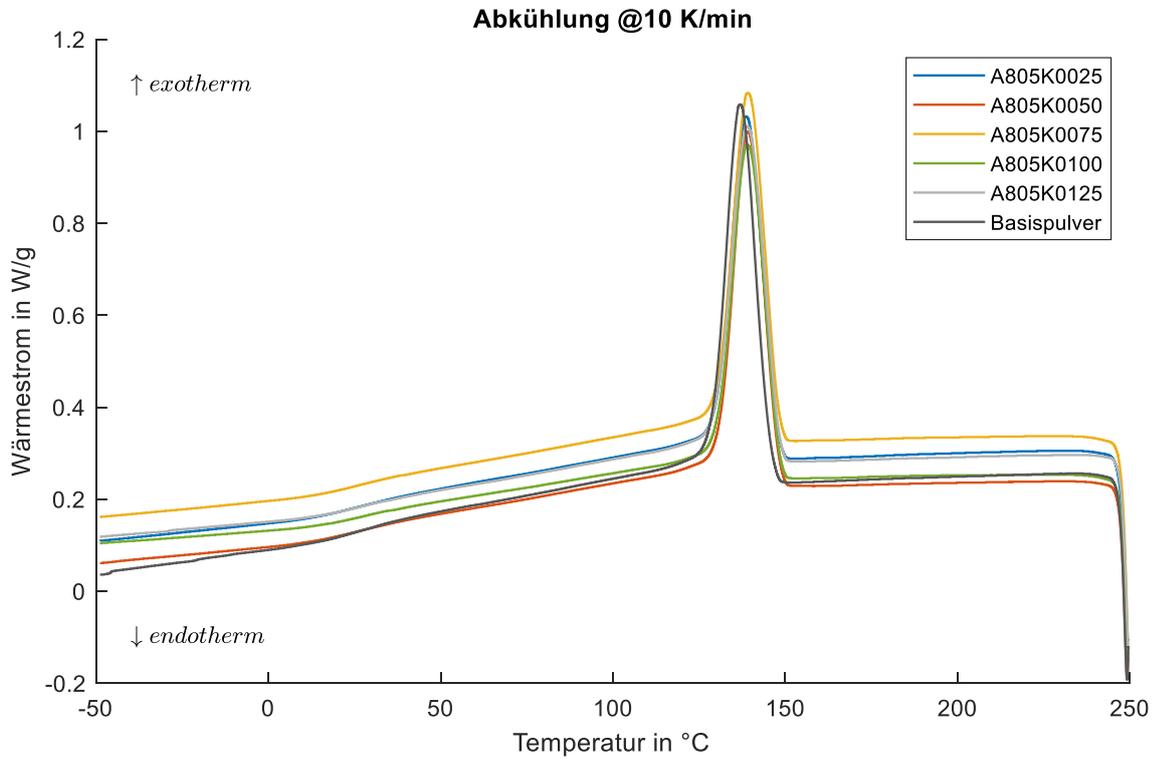
Abbildung 67: Schubspannungsverläufe für die Ermittlung des ersten Fließortes (bei einer Anschernormalspannung von 2500 Pa) von vier Proben des A200K0025.....91

Abbildung 68: Beispiel für den Messgrößenverlauf für die Ermittlung des ersten Fließortes bei einer Temperatur von 163 °C und einer Anschernormalspannung von 833 Pa anhand von A200K0025.....92

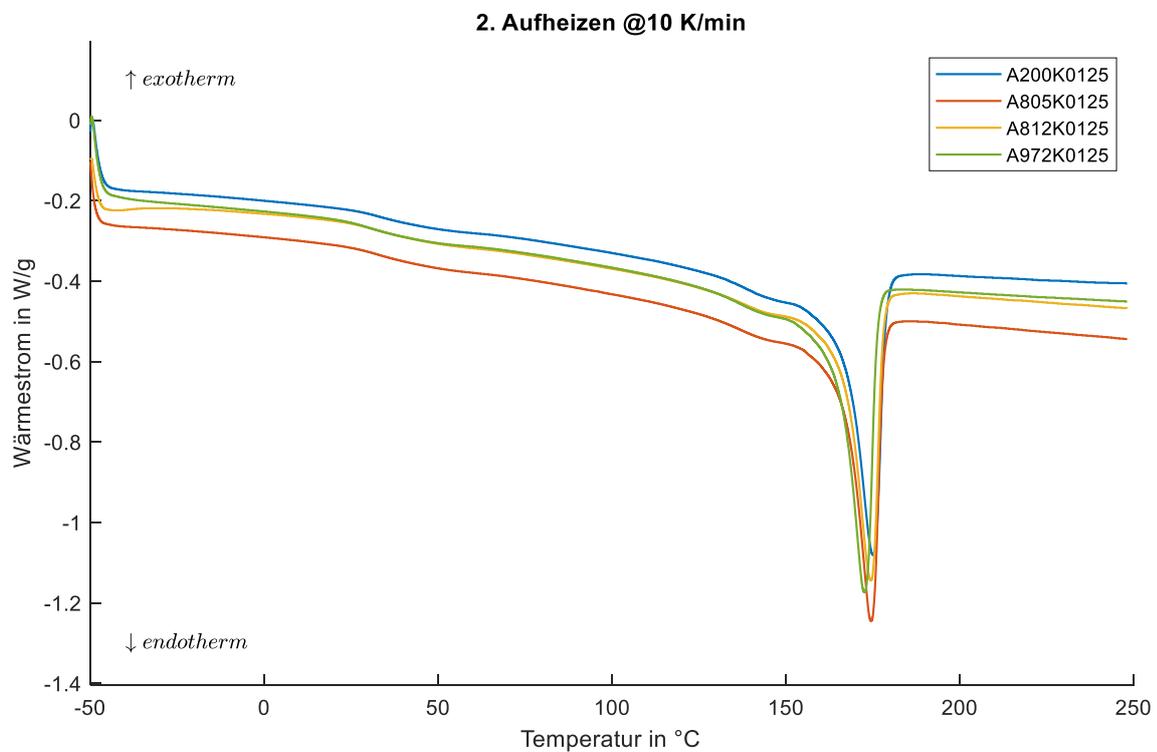
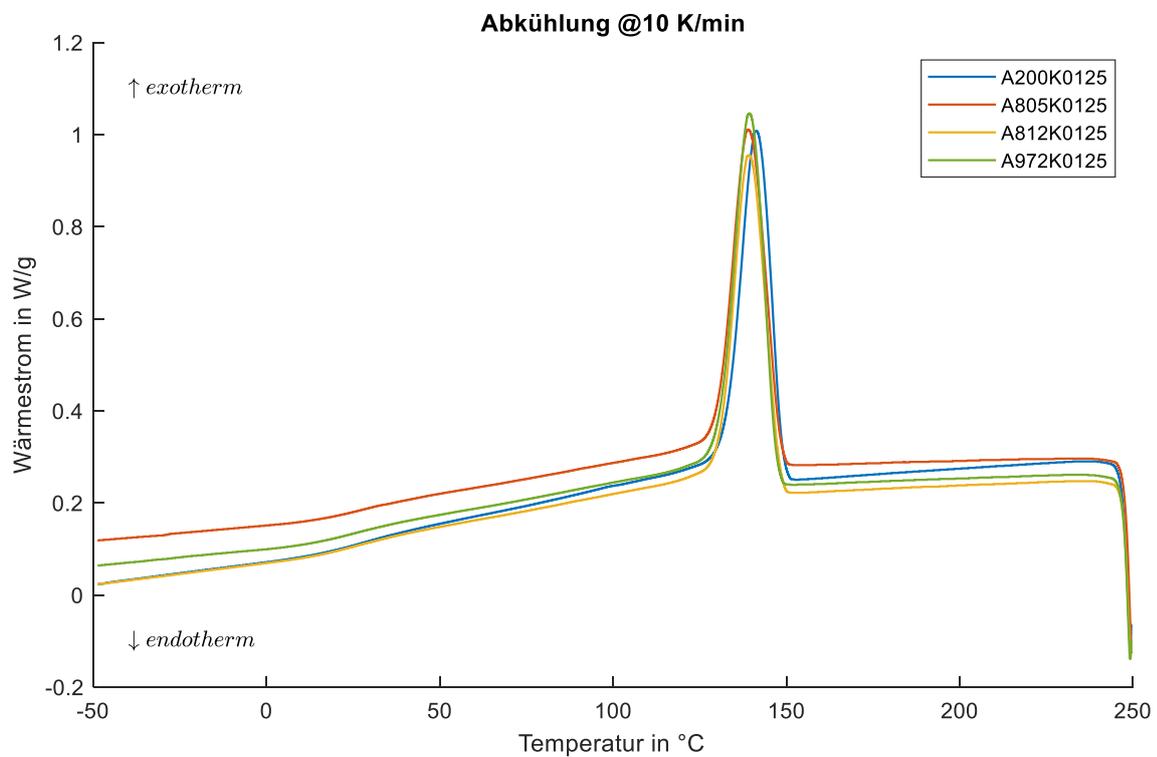
# 10 Anhang

## 10.1 Anhang A

### Abkühlvorgang und 2. Aufheizvorgang für alle Konzentrationen von A805



**Abkühlvorgang und 2. Aufheizvorgang für alle Fließhilfsmittel mit Konzentrationen von jeweils 0,125 gew.-%**



## Einzelwerte aus DSC-Ergebnissen, Mittelwert und Standardabweichungen

Tabelle 11: Einzelwerte aus DSC-Ergebnissen mit statistischer Auswertung. Mittelwerte und Standardabweichungen aus Einzelwerten gleicher Konzentrationen und unterschiedlicher Fließhilfsmittel.

	Einzelwerte								
	1. Aufschmelzen			Abkühlen			2. Aufschmelzen		
	Enthalpie in J/W	Einsatztemp. In °C	Spitzentemp. In °C	Enthalpie in J/W	Einsatztemp. In °C	Spitzentemp. In °C	Enthalpie in J/W	Einsatztemp. In °C	Spitzentemp. In °C
Basispulver	46,70	163,68	170,89	46,62	145,25	137,01	38,01	165,16	173,27
A200K0025	47,77	163,20	172,28	46,01	148,04	139,99	36,88	166,30	174,42
A200K0050	49,51	162,65	172,74	46,89	148,46	140,51	37,21	166,60	174,49
A200K0075	48,85	164,40	170,63	47,94	146,55	138,81	39,72	164,25	172,73
A200K0100	50,96	160,74	171,49	46,12	146,91	138,91	38,51	164,79	173,21
A200K0125	50,28	161,64	173,13	45,50	148,77	141,37	34,57	166,78	175,09
A805K0025	45,27	161,98	172,95	45,24	147,39	138,72	36,41	166,24	174,60
A805K0050	46,03	162,95	172,40	46,03	147,88	139,17	37,77	165,91	174,20
A805K0075	39,22	166,64	172,94	46,70	148,04	139,25	37,77	166,19	174,48
A805K0100	37,99	165,85	173,10	44,84	148,09	139,12	35,70	166,63	174,69
A805K0125	44,61	165,39	172,49	46,00	148,21	139,08	37,01	166,50	174,54
A812K0025	47,75	163,98	171,20	46,78	145,81	137,12	38,22	164,96	172,99
A812K0050	47,20	165,46	173,05	45,73	147,53	139,34	36,54	166,21	174,53
A812K0075	47,30	162,90	172,55	45,03	147,65	139,33	35,81	166,41	174,59
A812K0100	40,86	167,61	172,83	44,77	147,45	138,95	34,39	166,57	174,80
A812K0125	48,28	161,81	172,55	44,41	147,91	139,22	35,88	166,32	174,47
A972K0025	45,92	166,17	172,37	45,47	147,95	139,52	36,76	165,94	174,39
A972K0050	48,52	162,70	172,61	47,00	148,37	140,53	37,58	166,25	174,52
A972K0075	50,21	161,69	172,84	45,12	148,40	140,66	35,95	166,14	174,72
A972K0100	49,55	161,86	172,68	45,81	148,64	140,69	36,17	166,32	174,65
A972K0125	50,58	160,11	170,74	46,74	146,88	139,35	38,31	164,75	172,59
Statistische Auswertung									
Mittelwerte									
Basispulver	46,70	163,68	170,89	46,62	145,25	137,01	38,01	165,16	173,27
K0025	46,68	163,83	172,20	45,88	147,30	138,84	37,07	165,86	174,10
K0050	47,82	163,44	172,70	46,41	148,06	139,89	37,28	166,24	174,44
K0075	46,39	163,91	172,24	46,19	147,66	139,51	37,31	165,75	174,13
K0100	44,84	164,02	172,53	45,39	147,77	139,42	36,19	166,08	174,34
K0125	48,44	162,24	172,23	45,66	147,94	139,76	36,44	166,09	174,17
gesamt	46,83	163,50	172,31	45,94	147,63	139,36	36,91	165,96	174,19
Standardabweichungen									
Basispulver	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K0025	1,28	1,76	0,73	0,68	1,03	1,26	0,79	0,62	0,75
K0050	1,52	1,35	0,27	0,63	0,44	0,73	0,54	0,28	0,16
K0075	4,93	2,13	1,09	1,39	0,80	0,80	1,84	1,01	0,94
K0100	6,39	3,25	0,71	0,68	0,75	0,85	1,72	0,87	0,75
K0125	2,75	2,24	1,03	0,98	0,79	1,08	1,59	0,91	1,09
gesamt	3,61	2,05	0,81	0,89	0,91	1,06	1,32	0,72	0,74

## 10.2 Anhang B

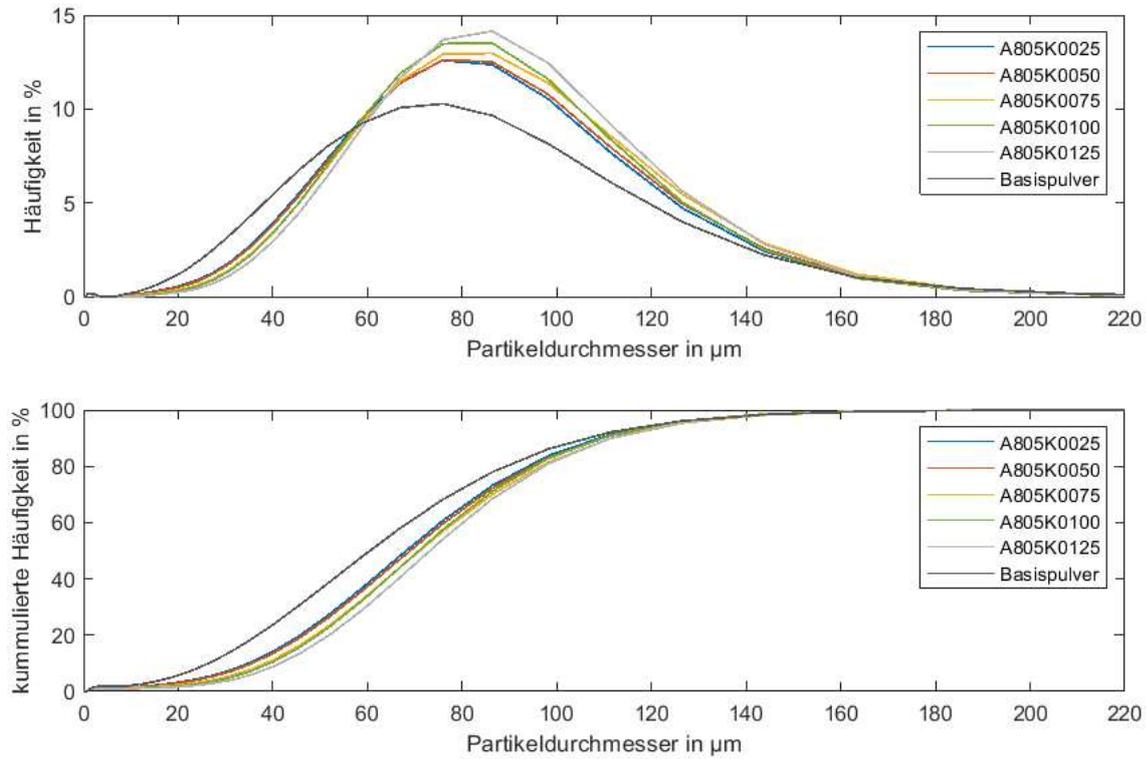


Abbildung 57: Partikelgrößenverteilungen unterschiedlicher Konzentrationen von A805.

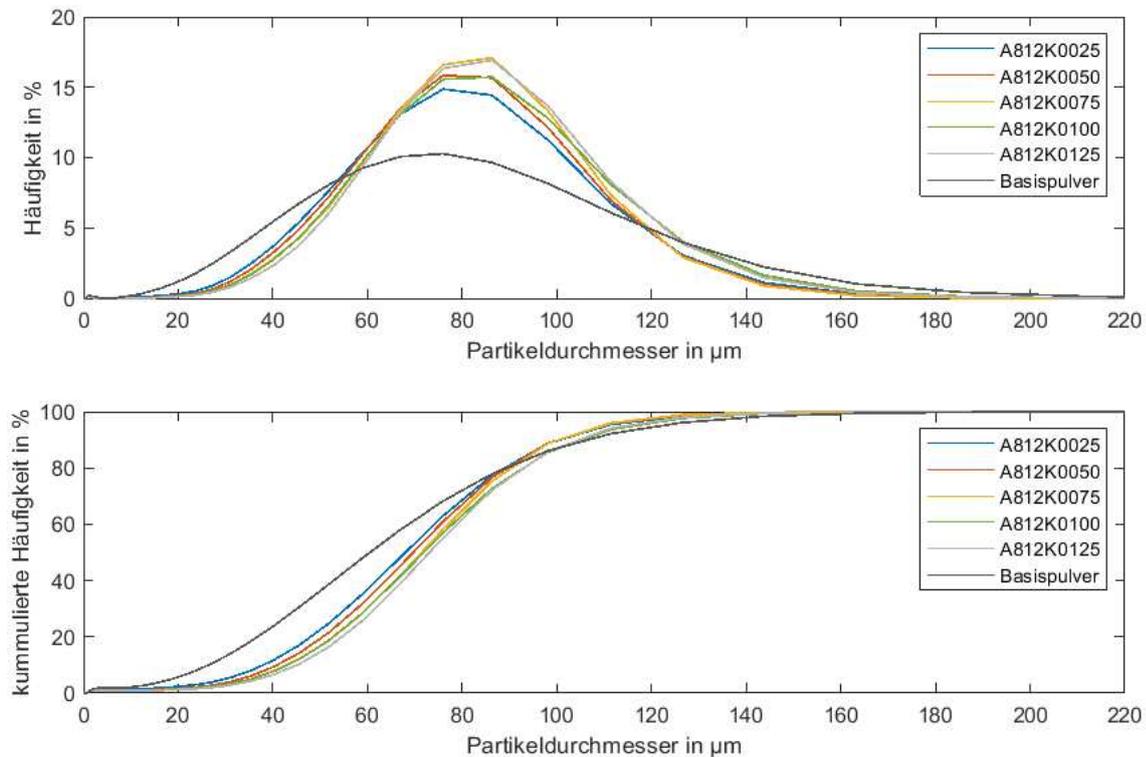


Abbildung 58: Partikelgrößenverteilungen unterschiedlicher Konzentrationen von A812.

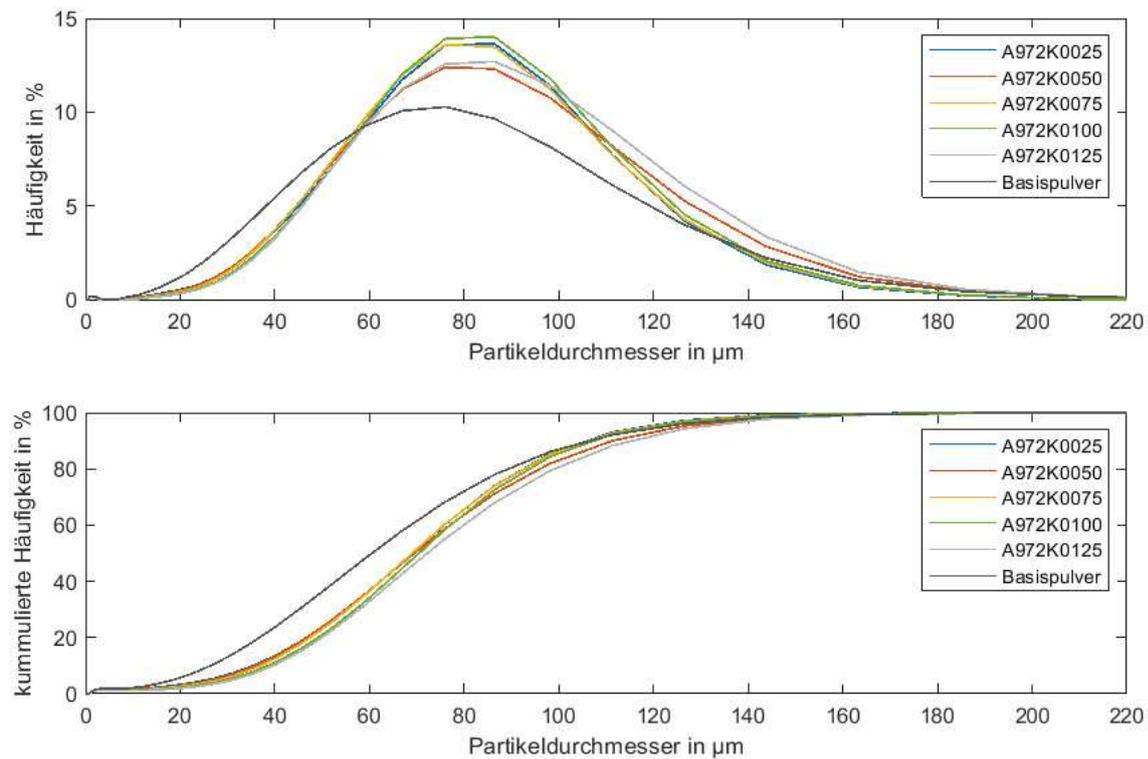


Abbildung 59: Partikelgrößenverteilungen unterschiedlicher Konzentrationen von A972.

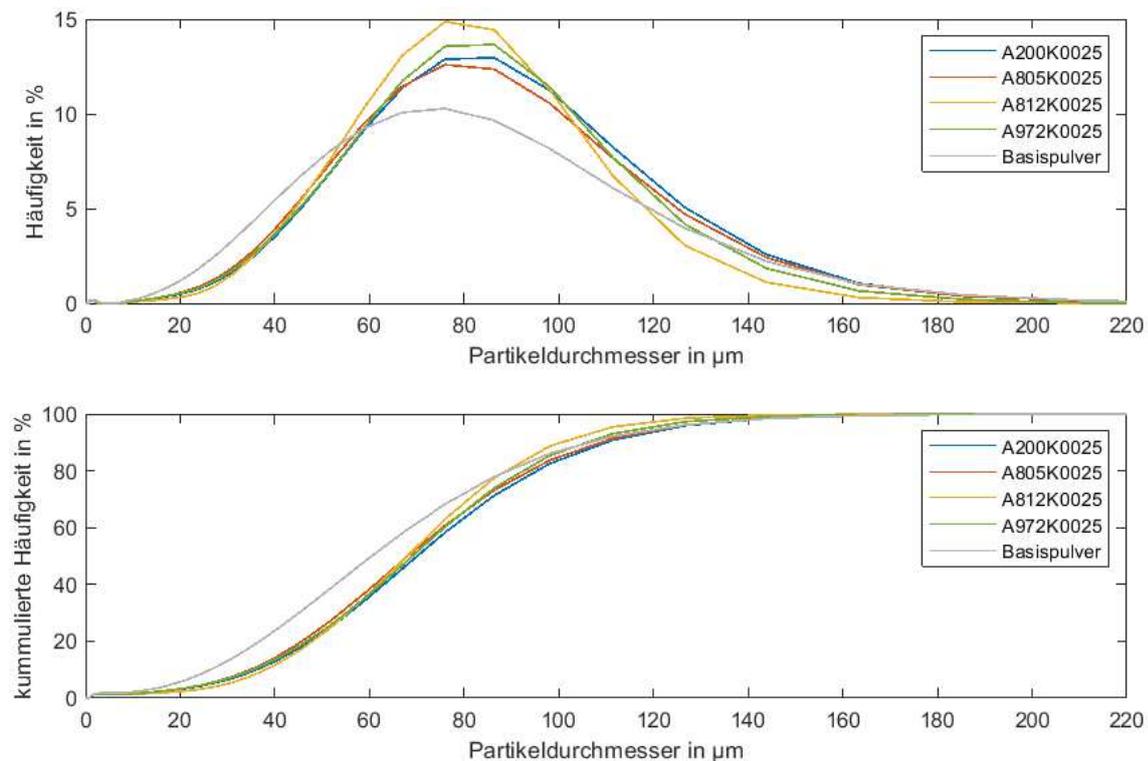


Abbildung 60 Partikelgrößenverteilungen mit 0,025 gew.-% unterschiedlicher Fließhilfsmittel.

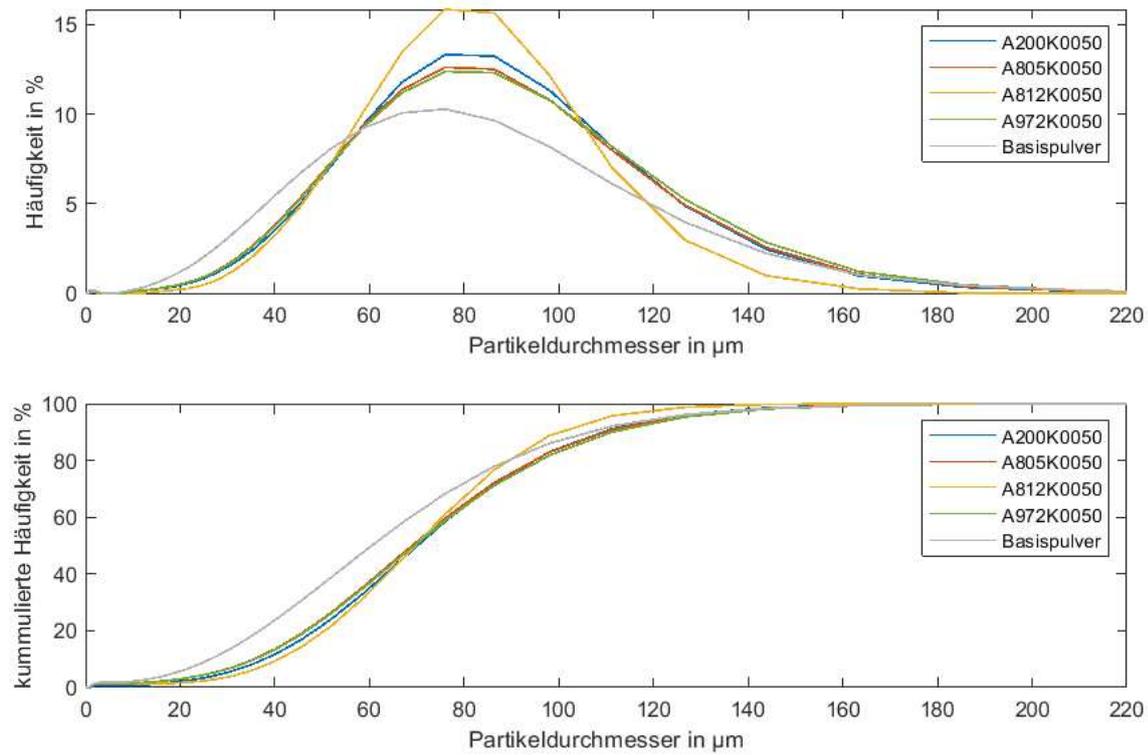


Abbildung 61: Partikelgrößenverteilungen mit 0,05 gew.-% unterschiedlicher Fließhilfsmittel.

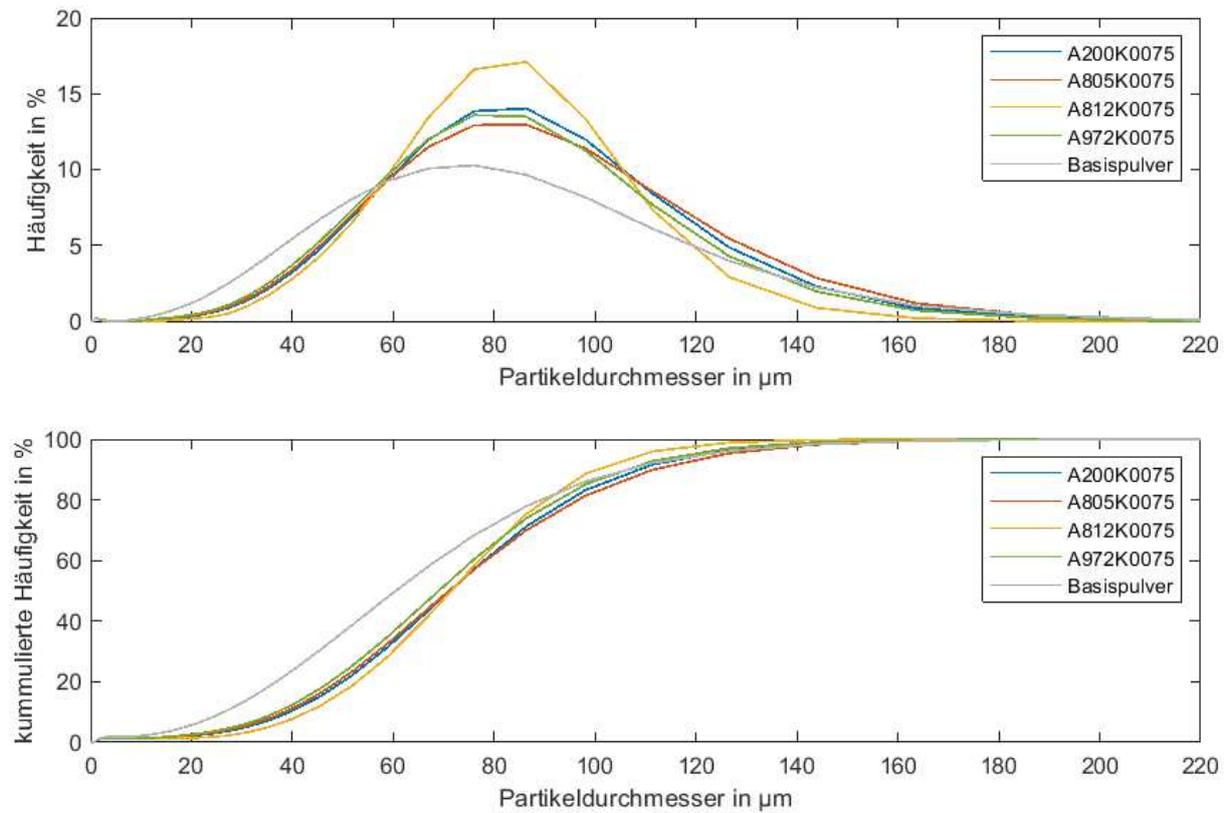


Abbildung 62: Partikelgrößenverteilungen mit 0,075 gew.-% unterschiedlicher Fließhilfsmittel.

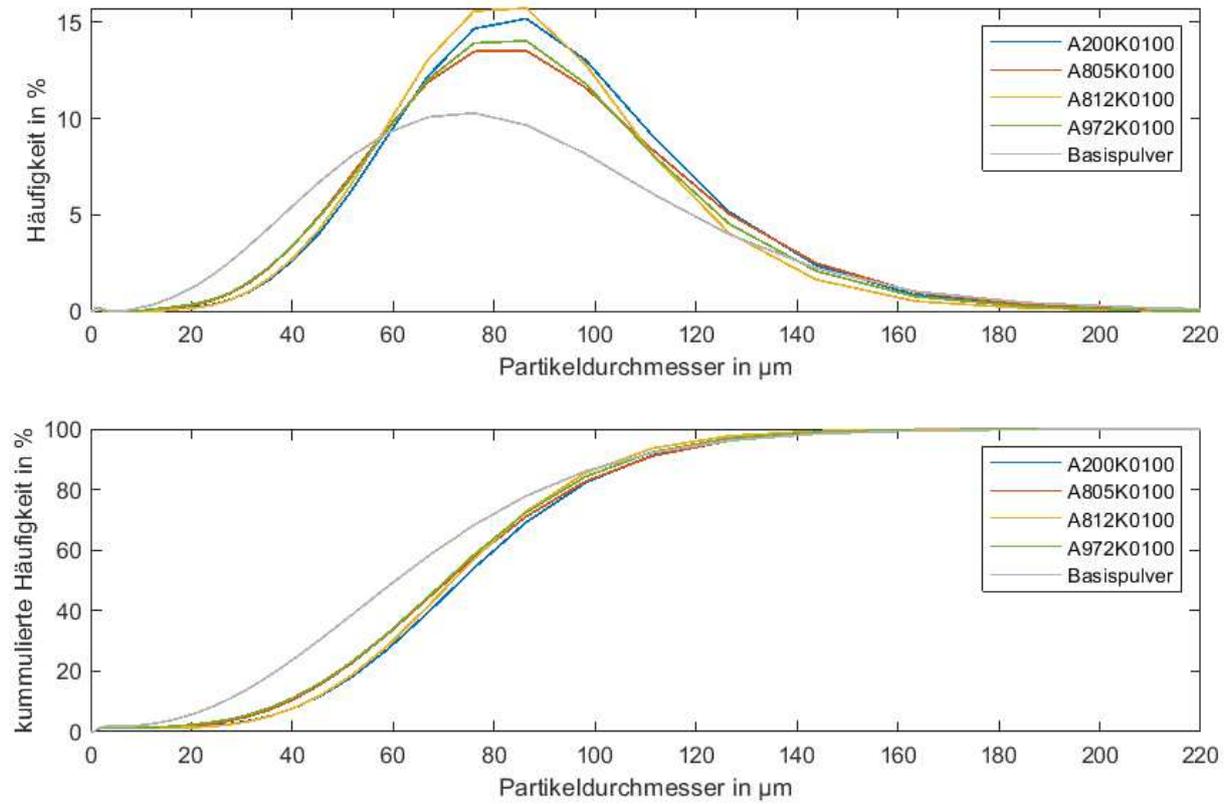


Abbildung 63: Partikelgrößenverteilungen mit 0,1 gew.-% unterschiedlicher Fließhilfsmittel.

### 10.3 Anhang C

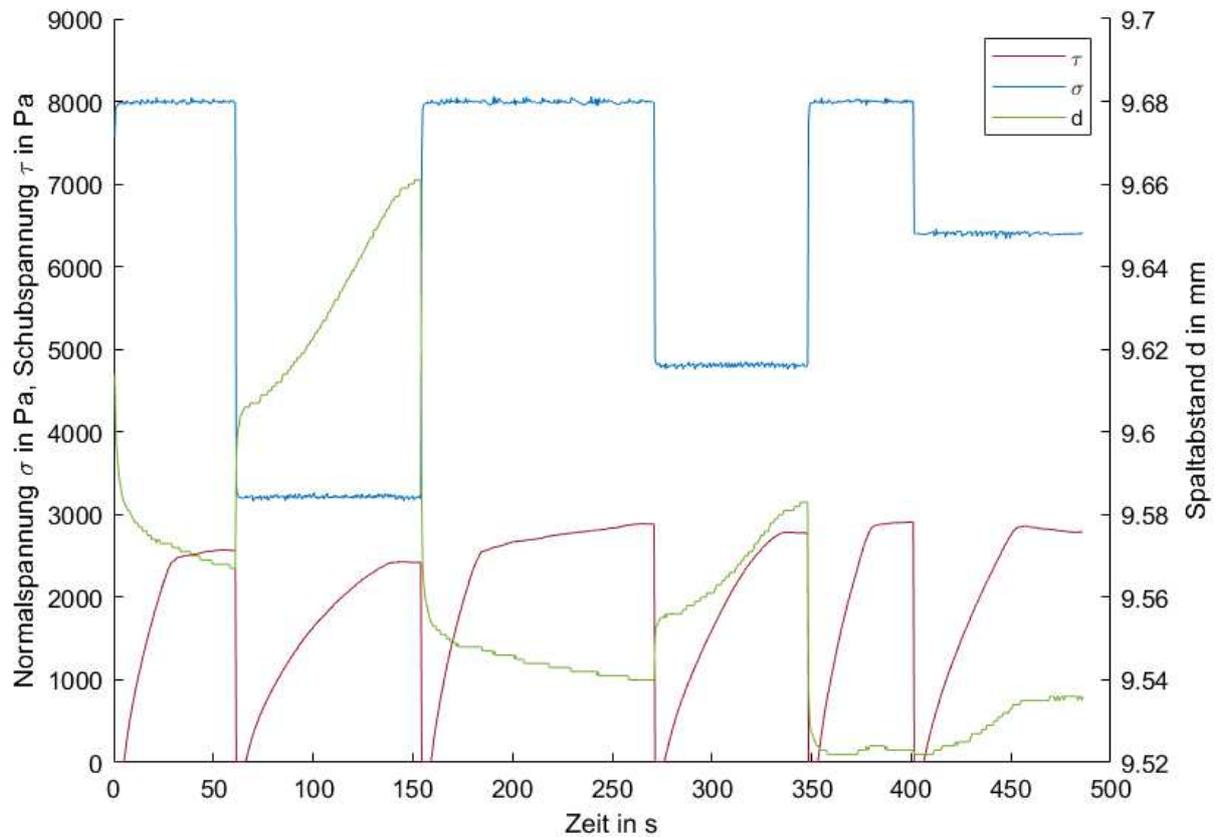


Abbildung 64: Beispiel für das Abbrechen des Schubspannungsanstiegs bei hohen Normalspannungen anhand A972K0125 bei einer Anschernormalspannung von 8 kPa.

## 10.4 Anhang D

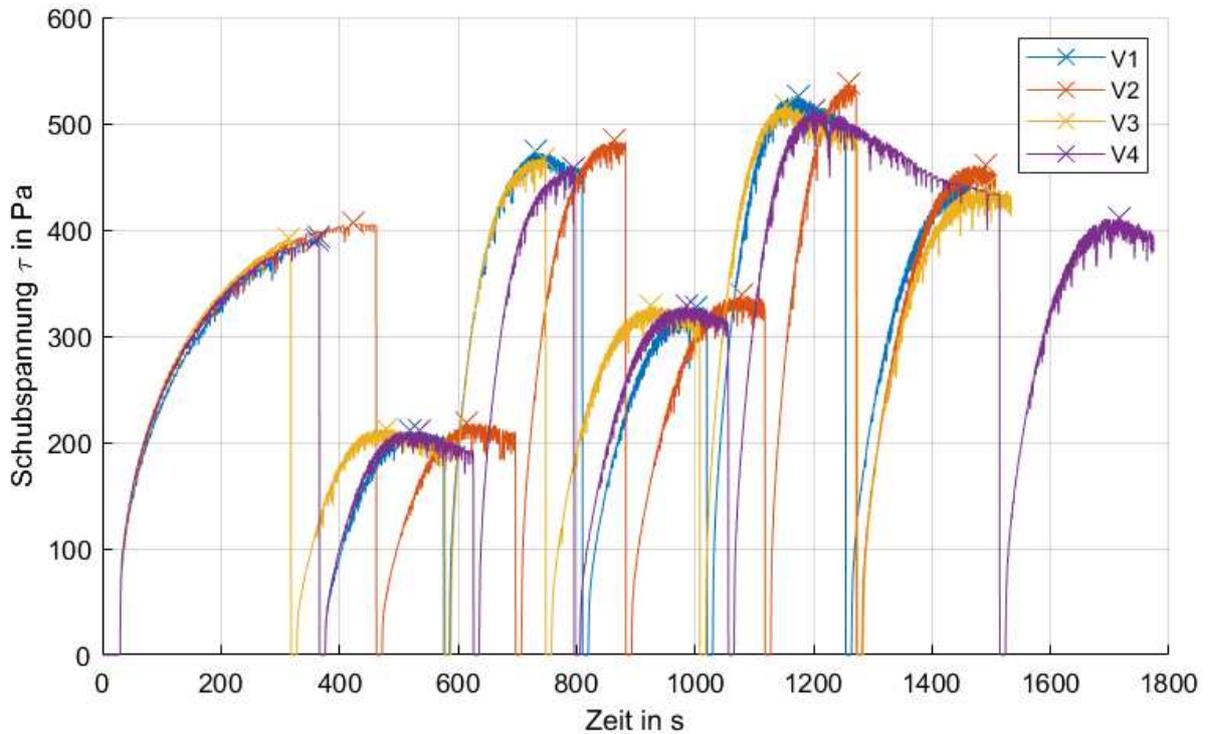


Abbildung 65: Schubspannungsverläufe für die Ermittlung des ersten Fließortes (bei einer Anschernormalspannung von 625 Pa) von vier Proben des A200K0025.

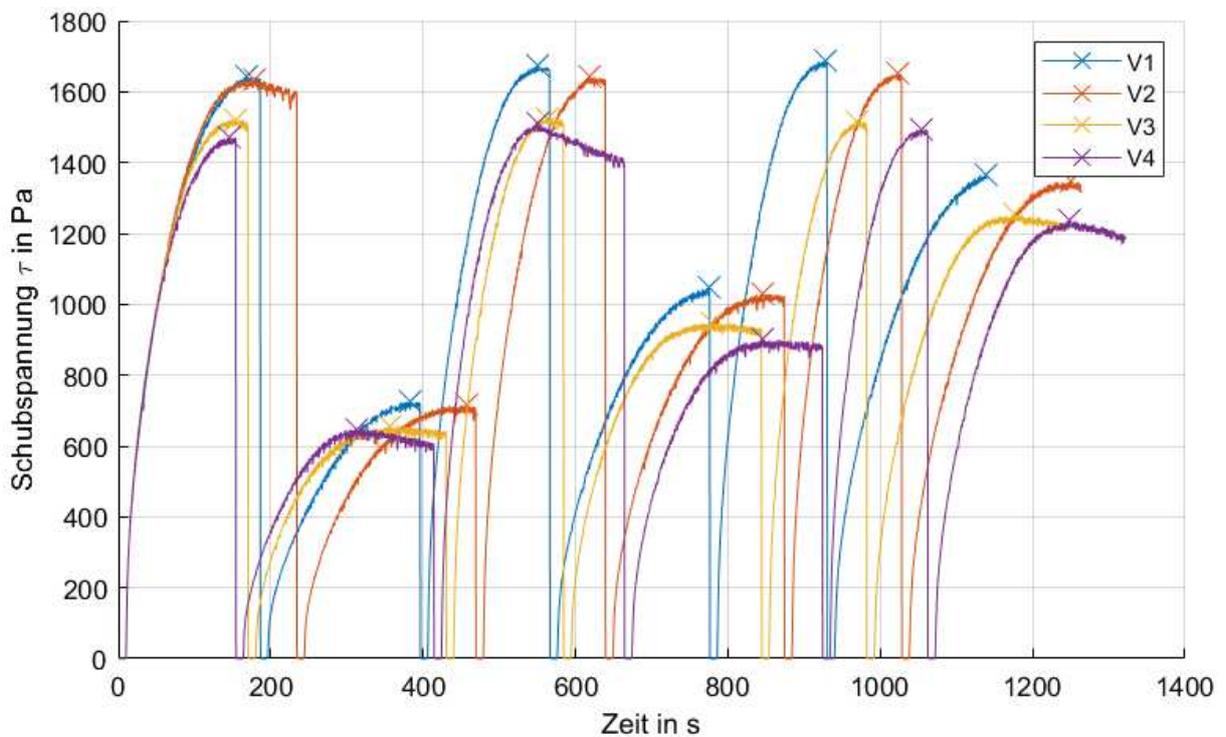


Abbildung 66: Schubspannungsverläufe für die Ermittlung des ersten Fließortes (bei einer Anschernormalspannung von 1875 Pa) von vier Proben des A200K0025.

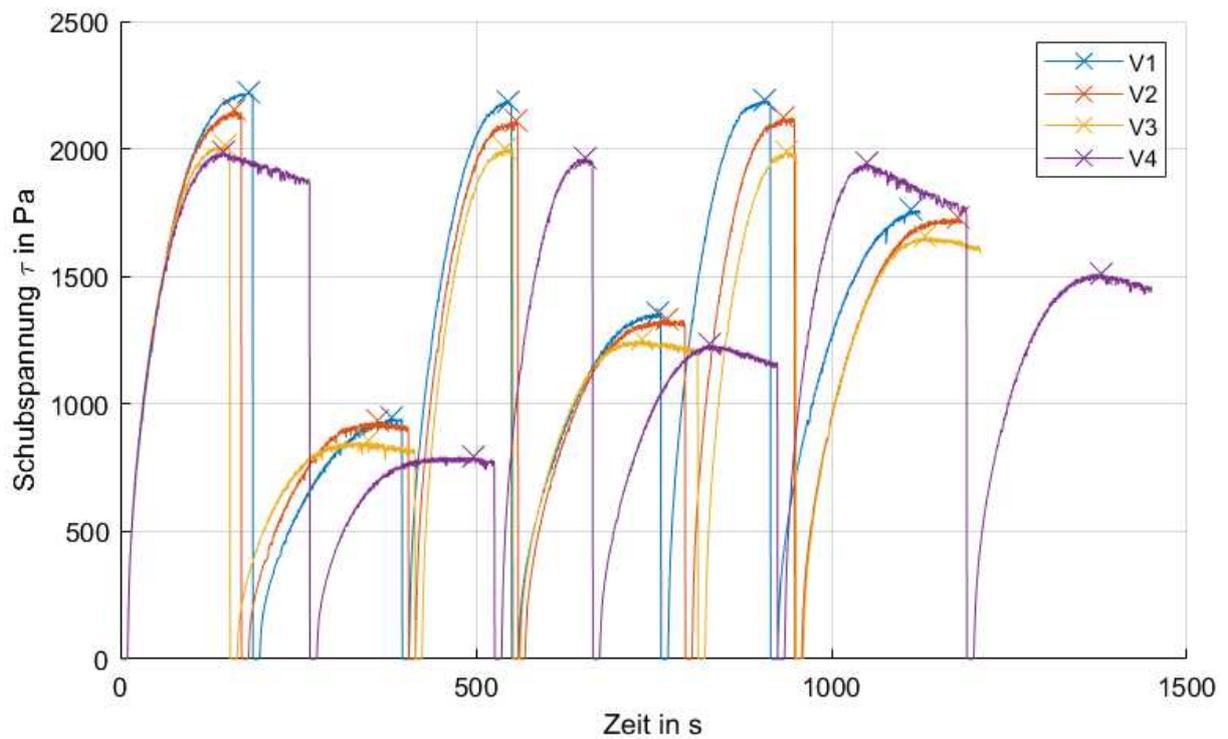


Abbildung 67: Schubspannungsverläufe für die Ermittlung des ersten Fließortes (bei einer Anschernormalspannung von 2500 Pa) von vier Proben des A200K0025.

## 10.5 Anhang E

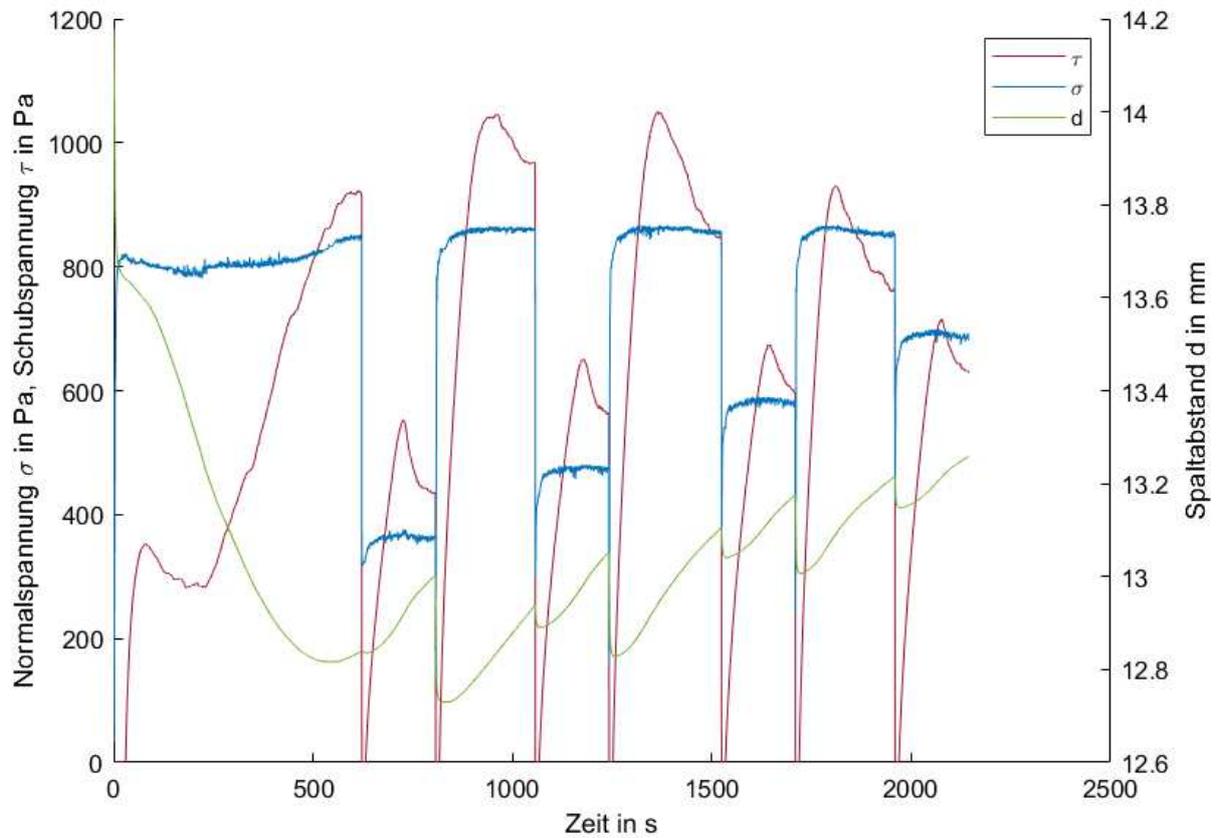


Abbildung 68: Beispiel für den Messgrößenverlauf für die Ermittlung des ersten Fließortes bei einer Temperatur von 163 °C und einer Anschernormalspannung von 833 Pa anhand von A200K0025.