



Durch die Nachbehandlung im Muffelofen konnten der Kristallisationsgrad und die mechanischen Kennwerte der Probekörper stark verbessert werden. © Dennis Prigann, PuK

## Nachbehandlung von 3D-gedruckten Hochleistungskunststoffen

# Höhere Kristallinität durch Wärme

Die Temperaturführung formgebender Verarbeitungsprozesse wirkt sich bei einigen teilkristallinen Thermoplasten signifikant auf die mechanischen Materialeigenschaften aus. Ausschlaggebend dafür ist der kunststoffspezifische Kristallisationsgrad. Bei im FFF-Druck hergestellten Bauteilen ist dieser relativ niedrig, was sich negativ auf die Eigenschaften auswirkt. Durch eine gezielte Wärmenachbehandlung lassen sich 3D-gedruckte Bauteile gezielt nachkristallisieren und somit festigkeitstechnisch optimieren.

In Bezug auf die Kristallinität können sich teilkristalline Thermoplaste grundlegend voneinander unterscheiden. Zum einen verfügen sie häufig über verschiedene maximale Kristallisationsgrade, die unter idealen Verarbeitungsbedingungen erreicht werden können. Zum anderen unterscheiden sie sich hinsichtlich des Temperaturbereichs oberhalb der Glasübergangs- und unterhalb der Schmelztemperatur, in dem die Kristallisation stattfindet. Diese beiden Merkmale sind bei teilkristallinen Thermoplasten in sehr unterschiedlichen Ausprägungen vorhanden. Außerdem besteht nicht zwingend eine Kausalität zwischen den Merkmalen. Beispielsweise können niedrigschmelzende Kunststoffe einen ebenso niedrigen als auch hohen Kristallisationsgrad im Vergleich zu hoch-

schmelzenden Kunststoffen besitzen. Umgekehrt ist das ebenfalls der Fall. Für die Verarbeitung ist es daher essenziell die materialspezifischen Werkstoffeigenschaften dieser Thermoplaste genau zu kennen.

Teilkristalline Thermoplaste besitzen gegenüber rein amorphen Thermoplasten einen kristallinen Anteil, innerhalb dessen sich die Makromoleküle unter bestimmten Voraussetzungen zu Kristalliten ausbilden. Notwendig ist etwa ein bestimmter Temperaturbereich. Bei der Kristallisation ordnen sich Moleküle aufgrund des energetisch günstigeren Materialzustandes und unter Berücksichtigung einer ausreichenden Zeitspanne zu regelmäßigen, dicht gepackten Kristallstrukturen an [1]. Der erreichbare Kristallisationsgrad ist dabei abhängig von der

molekularen Struktur des jeweiligen Kunststoffs und wird begrenzt durch die maximale Packungsdichte. Angaben zur Kristallinität benennen den prozentualen Anteil des kristallisierten Volumens (**Tabelle 1**) [2].

### *Hoher Kristallisationsgrad, hohe Festigkeit*

Die Steigerung des kristallisierten Volumens führt zu höheren Festigkeitswerten und einer ebenso höheren Temperaturbeständigkeit aufgrund zwischenmolekularer Kräfte [2, 6]. In Abhängigkeit der Glasübergangs- und Schmelztemperatur wird der Kristallisationsgrad teilkristalliner Thermoplaste durch den formgebenden Verarbeitungsprozess unterschiedlich stark beeinflusst. Polyoxymethylen (POM)

beispielsweise besitzt eine Glasübergangstemperatur von etwa  $-60\text{ °C}$  [7]. Somit kann dieser Kunststoff auch noch bei Raumtemperatur nachkristallisieren, sofern der theoretisch mögliche Kristallisationsgrad unter Verarbeitungsbedingungen noch nicht erreicht worden ist. Dieses Potenzial fehlt teilkristallinen Thermoplasten mit höheren Temperaturanforderungen, beispielsweise Polyamiden (PA). Da die Glasübergangstemperatur etwa bei PA6 im Bereich von  $50\text{ - }60\text{ °C}$  liegt, wird ein entsprechend höherer Temperaturbereich zur Kristallisation benötigt [9]. Die Nachkristallisation bei Raumtemperatur ist somit ausgeschlossen. In Abhängigkeit der Temperaturführung kann der Kristallisationsgrad variieren [8]. Sofern eine vollständige Kristallisation erreicht werden soll, ist diese entweder durch langsames Abkühlen im Verarbeitungsprozess oder nachträglich durchgeführte Wärmebehandlungsprozesse umzusetzen.

### Wärmebehandlung zur Erhöhung der Kristallinität

Zur Erhöhung des Kristallisationsgrads können teilkristalline Thermoplaste nachträglich wärmebehandelt werden. Verstanden wird darunter das Tempern oberhalb der Glasübergangs- und unterhalb der Schmelztemperatur. Ein erneutes Aufschmelzen kristalliner Bereiche ist dabei nicht vorgesehen. Aufgrund der molekularen Anregung durch Wärmeenergie steigt die Bewegungsfreiheit der Moleküle dabei soweit an, dass sowohl der Kristallisationsgrad als auch die

(teilkristalliner) Thermoplast	typischer Kristallisationsgrad
Polyamid (PA)	~ 35 - 60 %
Polyethylenterephthalat (PET)	~ 30 - 40 %
Polyetheretherketon (PEEK)	~ 30 - 50 %
Polyethylen hoher Dichte (PE-HD)	~ 60 - 80 %
Polyethylen niedriger Dichte (PE-LD)	~ 40 - 55 %
Polyoxymethylen (POM)	~ 70 - 80 %
Polypropylen (PP)	~ 50 - 80 %

**Tabelle 1.** Typische Kristallisationsgrade ausgewählter Thermoplaste

Quelle: [3, 4, 5, 8]

Kristallgröße weiter zunehmen können [10, 11].

Im Vergleich zur konventionellen Kunststoffverarbeitung sind beim Fused Filament Fabrication (FFF) nachfolgende Aspekte besonders kritisch:

- Die relativ hohen Abkühlraten, die den erreichbaren Kristallisationsgrad der gedruckten Erzeugnisse einschränken können.
- Die werkzeuglose Formgebung, mit der die Werkzeugtemperierung als eine der wichtigsten Funktionen konventioneller Fertigungsverfahren entfällt.

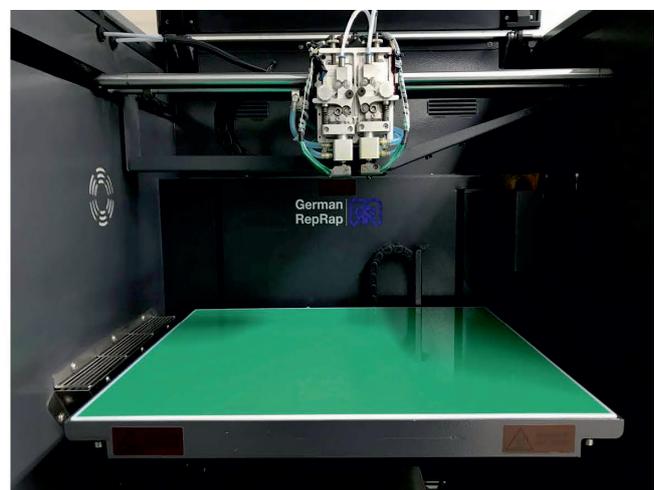
Sofern es sich um einen FFF-Drucker mit geschlossenem Bauraum handelt, ist das Material nach dem Austritt aus der Düse den Temperaturen in der Baukammer ausgesetzt. Neben der geschlossenen oder offenen Bauraumausführung differenzieren sich handelsübliche Drucker-Systeme durch die Heizleistung von Baukammer und -plattform. Bezogen auf die Masstemperatur der extrudierten Kunststoffschmelze ist deshalb in Abhängigkeit des jeweiligen FFF-Druckers mit hohen oder niedrigen Temperaturgradienten zu rechnen.

Im Rahmen einer Forschungsstudie am Institut für Polymerwerkstoffe und Kunststofftechnik (PuK) der Technischen Universität Clausthal wurde das Kristallisationsverhalten von Polyetheretherketon (PEEK) untersucht. PEEK ist eines der bekanntesten Hochleistungspolymere und wird insbesondere in der Automobil-, der Luft- und der Raumfahrtbranche verwendet. Es zählt zu den teilkristallinen Thermoplasten und besitzt einen Kristallisationsgrad von bis zu 48 % [8].

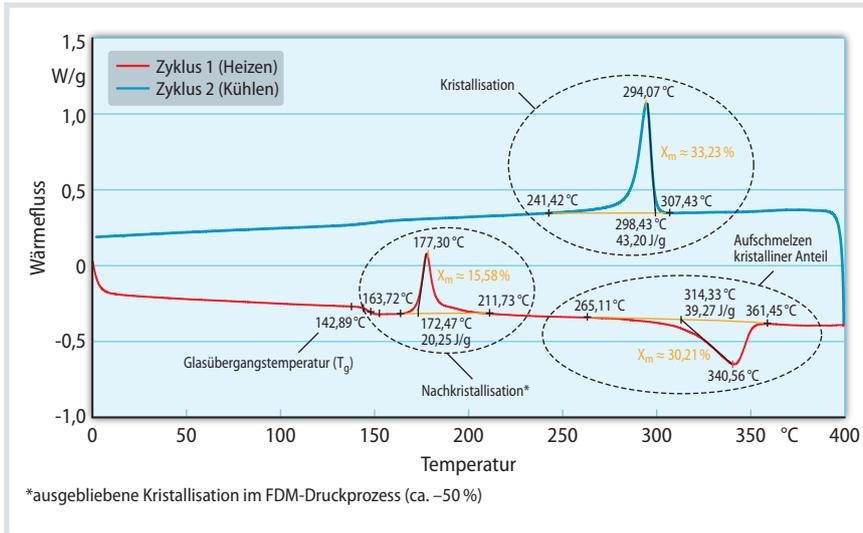
### Kristallisationsgrad von 3D-gedrucktem Polyetheretherketon

Besonders herausfordernd im FFF-Druck sind die hohen Verarbeitungstemperaturen. PEEK wird bei Temperaturen um  $400\text{ °C}$  verdrückt. Die herstellerseitigen Empfehlungen liegen für die Bauplattform bei  $130\text{ - }145\text{ °C}$  und für die Baukammer bei  $70\text{ - }140\text{ °C}$  [12]. Die Glasübergangstemperatur von PEEK beträgt circa  $145\text{ °C}$  [8]. Die Umgebungstemperaturen bei Drucken liegen somit unter der Glasübergangstemperatur des Materials. Der für diesen Kunststoff benötigte Temperaturbereich zum

»

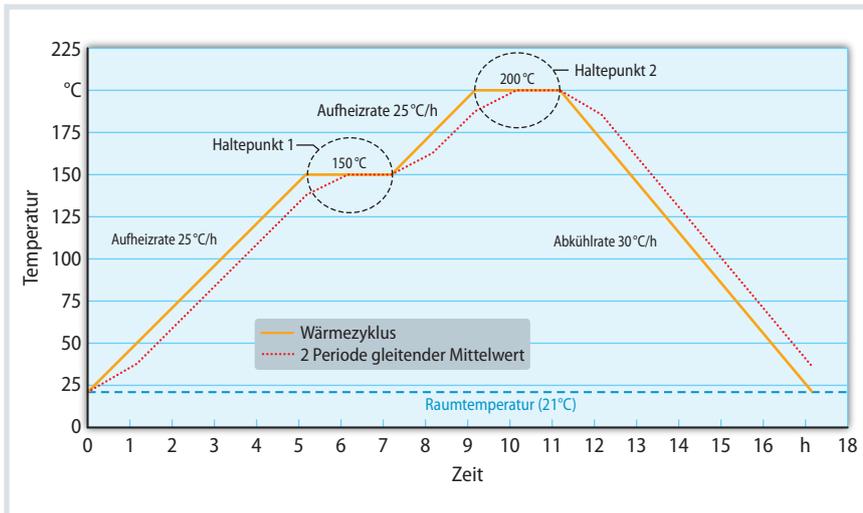


**Bild 1.** Für den Druck der untersuchten PEEK-Proben kam ein FFF-Drucker x500 von German RepRap zum Einsatz. © Dennis Prigann, PuK

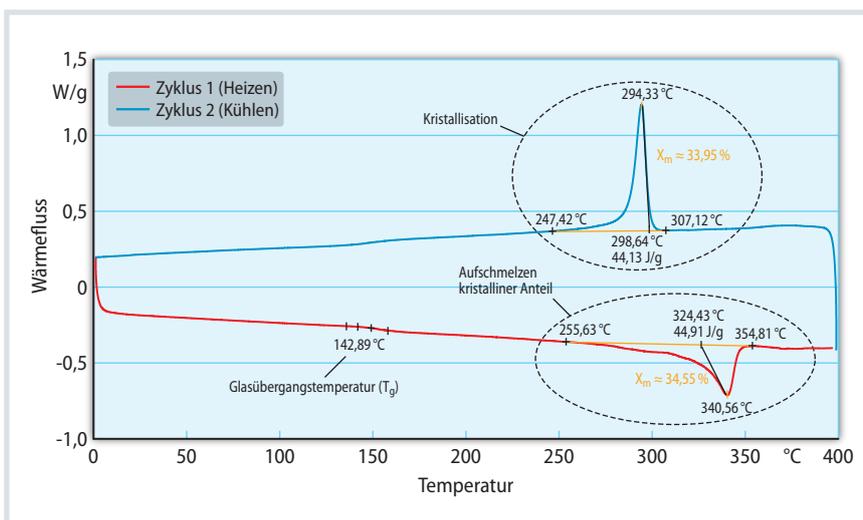


**Bild 2.** DSC-Analyse eines nach Herstellerempfehlungen 3D-gedruckten PEEK ( $X_m$  = Kristallisationsgrad): Im FFF-Druck kommt es nicht zu einer vollständigen Kristallisation des Materials.

Quelle: Dennis Prigann, PuK; Grafik: © Hanser



**Bild 3.** Wärmenachbehandlungsprozess für PEEK-Erzeugnisse aus dem FFF-Drucker: Bei dem Prozess wird das Material zunächst auf 150 °C erwärmt, auf dieser Temperatur für 2 h gehalten und anschließend auf 200 °C aufgeheizt. Quelle: Dennis Prigann, PuK; Grafik: © Hanser



**Bild 4.** DSC von FFF-gedrucktem und wärmenachbehandeltem PEEK: Durch die Nachbehandlung erhöht sich der Kristallisationsgrad. Quelle: Dennis Prigann, PuK; Grafik: © Hanser

Auskristallisieren wird demzufolge ausschließlich im Zuge der Abkühlung durchlaufen. Unklar ist bisher jedoch, ob die Abkühlgeschwindigkeit dafür ausreicht.

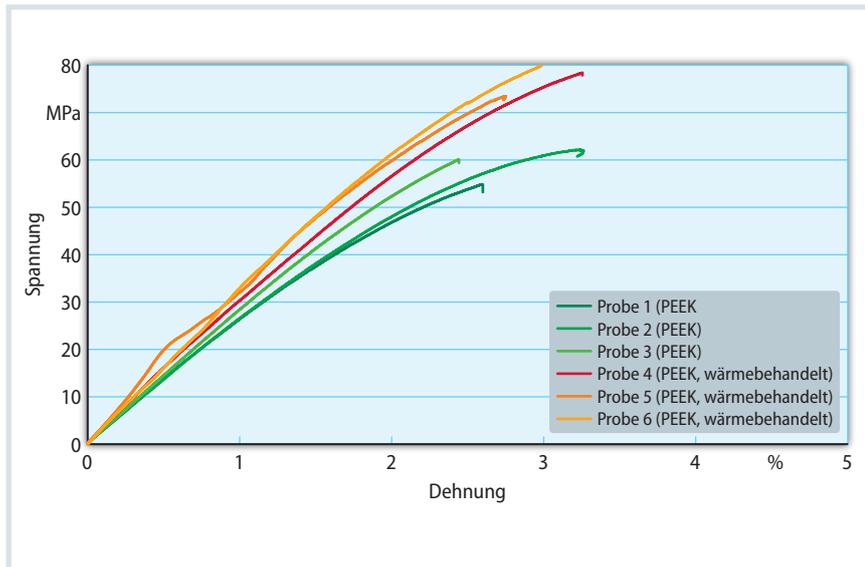
Mithilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie (engl. differential scanning calorimetry, DSC) wurde an der TU Clausthal PEEK unter idealer Temperaturführung und 3D-gedrucktes PEEK auf Basis temperatureseitiger Herstellerempfehlungen miteinander verglichen (Druckparameter **Tabelle 2**). Verdruckt wurde der Kunststoff mit dem FFF-Drucker x500 des Herstellers German RepRap (**Bild 1**). Die Ergebnisse zeigen, dass der FFF-Druckprozess unter den genannten Voraussetzungen unzureichend für eine vollständige Auskristallisation des Hochleistungspolymeres ist (**Bild 2**).

### Festigkeitswerte mit und ohne Wärmenachbehandlung

Zu Vergleichszwecken wurden weitere Erzeugnisse gedruckt und durch einen Wärmebehandlungsprozess im Muffelofen LT 15/12/B180 von Nabertherm nachgetempert (**Titelbild**). In diesem wird der Kunststoff mit einer Aufheizrate von 25 °C/h auf 150 °C erwärmt und für 2 h gehalten (Homogenisierung). Mit der gleichen Aufheizrate wurde das Material anschließend auf 200 °C erwärmt, wobei die Haltezeit dabei ebenfalls 2 h betrug. Abschließend kühlten die Druckerzeugnisse mit einer Abkühlrate von circa 30 °C/h bis auf Raumtemperatur ab (**Bild 3**). Die Ergebnisse der DSC verdeutlichen die Wirksamkeit der Wärmenachbehandlung (**Bild 4**). Der Kristallisationsgrad des 3D-gedruckten PEEK weist durch Nachkristallisation im Hochtemperaturofen vergleichbare Werte zu dem des Ausgangsmaterials auf.

### Elastizitätsmodul und Zugfestigkeit steigen durch Nachbehandlung

Der Kristallisationsgrad lässt sich somit erwiesenermaßen durch Wärmenachbehandlung steigern. Im nächsten Schritt wurde untersucht, wie sich die mechanische Festigkeit der verschiedenen 3D-gedruckten PEEK unterscheidet. Zu diesem Zweck wurden gedruckte Zugproben mittels einer Universalprüfmaschine 1445 von ZwickRoell unter



**Bild 5.** Gegenüberstellung der Festigkeitswerte FFF-gedruckter PEEK-Zugproben ohne und mit Wärmenachbehandlung: Die Dehnungswerte verbessern sich durch die Nachbehandlung um bis zu 29 %. Quelle: Dennis Prigann, PuK; Grafik: © Hanser

einachsiger Zugspannung entsprechend der Norm DIN EN ISO 527-1 geprüft. Die wärmenachbehandelten Zugproben weisen dabei gegenüber den nicht wärmenachbehandelten signifikante Festigkeitssteigerungen auf (**Bild 5**):

- Der Elastizitätsmodul steigt um bis zu 22 %.
- Die Zugfestigkeit steigt um bis zu 34 %.
- Die Dehnung reduziert sich um bis zu 29 %.

Da die Wärmenachbehandlung des 3D-gedruckten PEEK auf maximal 200 °C begrenzt war, kann die verbesserte Zugfestigkeit aufgrund optimierter Lagenhaftung durch Anschmelzen der Randbereiche ausgeschlossen werden. Somit steht die Steigerung des Kristallisationsgrads durch Wärmenachbehandlung im direkten Zusammenhang zur Festigkeitsoptimierung auf makromolekularer Ebene.

### Fazit

Durch materialspezifische Wärmenachbehandlung lassen sich die Festigkeitswerte bestimmter, im FFF-Druck verarbeiteter teilkristalliner Thermoplaste optimieren. Nachträgliches Tempern oberhalb der Glasübergangs- und unterhalb der Schmelztemperatur führt insbesondere bei Kunststoffen mit höherem kristallinen Anteil zu signifikanten Festigkeitssteigerungen, falls diese prozessseitig noch nicht erreicht werden konnten.

In diesem Zusammenhang ist es wichtig, die ideale Temperaturführung der verarbeiteten Thermoplaste zu kennen. Geringere Abkühlraten könnten beispielsweise durch weitaus höhere Baukammer- und Bauplattformtemperaturen erreicht werden. Nichtsdestotrotz ist auch dann der gezielte Abkühlprozess nach Fertigstellung jedes Druckauftrags zu prüfen. ■

### Info

#### Text

**Dennis Prigann, M.Sc. und MBA**, ist seit 2018 als externer Doktorand im Bereich Additiver Formeinsätze im Spritzgießen am Institut für Polymerwerkstoffe und Kunststofftechnik (PuK) der Technischen Universität Clausthal tätig; [dennis.prigann@tu-clausthal.de](mailto:dennis.prigann@tu-clausthal.de)

**Prof. Dr. Dieter Meiners** ist seit 2012 Institutsdirektor am Institut für Polymerwerkstoffe und Kunststofftechnik der Technischen Universität Clausthal; [dieter.meiners@tu-clausthal.de](mailto:dieter.meiners@tu-clausthal.de)

#### Dank

Die Autoren bedanken sich besonders bei Christoph Herden, Fabian Hartkopf, Dr. Leif Steuernagel und Martin Novotny für ihre Hilfe, den regelmäßigen Wissensaustausch und die fachliche Unterstützung, die signifikant zur Realisierung der Forschungsarbeit beigetragen haben. Darüber hinaus bedanken sich die Autoren auch bei den operativ tätigen Kollegen Markus Lenk, Dareck Imkhaimer, Petra Dröttboom und Peter König für ihre Unterstützung.

#### Literatur & Digitalversion

Das Literaturverzeichnis und ein PDF des Artikels finden Sie unter

[www.kunststoffe.de/onlinearchiv](http://www.kunststoffe.de/onlinearchiv)

#### English Version

Read the English version of the article in our magazine *Kunststoffe international* or at [www.kunststoffe-international.com](http://www.kunststoffe-international.com)

Druckparameter	Wert
Extrusionstemperatur	400 °C
Druckbetttemperatur	140 °C
Baukammertemperatur	80 °C
Düsendurchmesser	0,4 mm
Extrusionsmultiplikator	1,05
Schichthöhe	0,2 mm
Füllanteil	80 %
Druckgeschwindigkeit	1200 mm/min

**Tabelle 2.** Ange wandte Druckparameter für den FFF-Druck von PEEK.

Quelle: Dennis Prigann, PuK