

Neuburger Kieselerde

in 3D Filament-Druck (FFF)

von ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol)

Verfasser: Hubert Oggermüller
Petra Zehnder

Inhalt

- 1 Einleitung

- 2 Experimentelles
 - 2.1 Neuburger Kieselerde
 - 2.2 Mineraladditive
 - 2.3 Filamentherstellung und Druckparameter
 - 2.4 Probekörper

- 3 Ergebnisse
 - 3.1 Verzug (Warping)
 - 3.2 Mechanische Eigenschaften
 - 3.3 Schichtenhaftung
 - 3.4 Rückmeldung von Kunden

- 4 Zusammenfassung

1 Einleitung

ABS ist ein weit verbreiteter Kunststoff für die verschiedensten Anwendungen in der Automobil- und Elektroindustrie sowie im Modellbau/Hobbybereich.

Es hat viele wichtige positive Eigenschaften wie z.B. hohe Steifigkeit, Festigkeit und Schlagzähigkeit, lässt sich gut nachbearbeiten und ist kostengünstig.

Von entscheidendem Nachteil im 3D-Druck ist jedoch die Neigung zu Verzug (Warping), wodurch sich das Bauteil während des Druckvorgangs ganz oder teilweise vom Druckbett ablösen kann.

Der Einsatz geeigneter Füllstoffe kann diesen Verzug deutlich vermindern, wodurch ABS auch bei höherer Geschwindigkeit und/oder verringerter Temperatur und somit auch auf Druckern ohne beheizten Bauraum/Druckbett verarbeitet werden kann.

Neuburger Kieselerde bietet sich aufgrund der Morphologie für die Anwendung in 3D-Filamenten aus ABS an: durch die runde Kornform der korpuskularen Kieselsäure entsteht ein verringerter isotroper Schrumpfung und die Aggregatstruktur verbessert die Schichtenhaftung.

In der vorliegenden Untersuchung sollen die Einsatzmöglichkeiten der Neuburger Kieselerde als mineralischer Füllstoff für ABS in Filamenten für den 3D-Druck aufgezeigt werden.

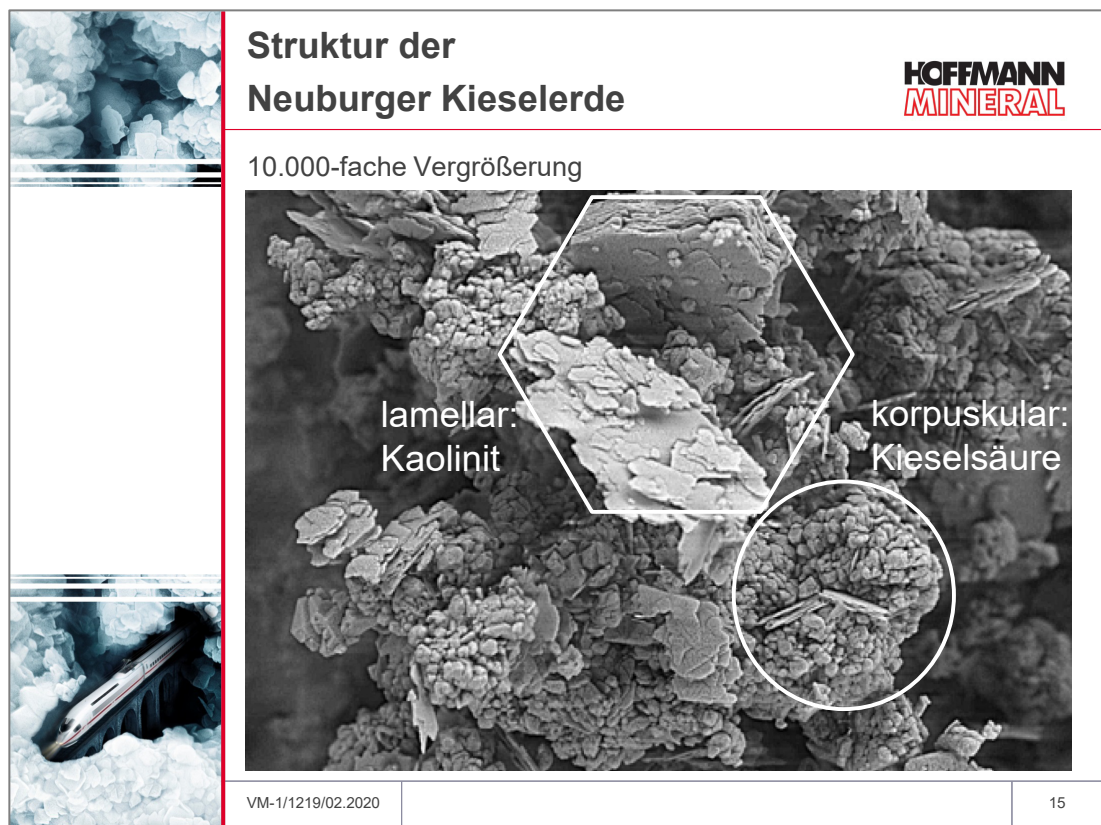
Geprüft wurden neben Verarbeitbarkeit und Verzug auch die mechanischen Eigenschaften sowie die Schichtenhaftung.

2 Experimentelles

2.1 Neuburger Kieselerde

Die klassische Neuburger Kieselerde ist ein in der Natur entstandenes Gemisch aus korpuskularer Neuburger Kieselsäure und lamellarem Kaolinit: ein loses Haufwerk, das durch physikalische Methoden nicht zu trennen ist. Der Kieselsäureanteil weist eine runde Kornform auf und besteht aus ca. 200 nm großen, aggregierten Primärpartikeln.

Die besondere morphologische Zusammensetzung der Neuburger Kieselerde, die eine eigene Mineralklasse darstellt, wird in einer REM-Aufnahme veranschaulicht.

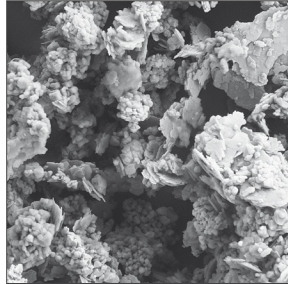




Kalzinierte Neuburger Kieselerte

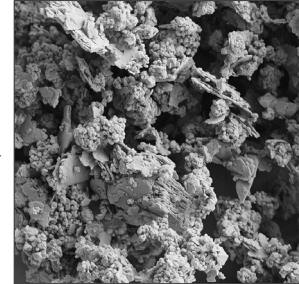
**HOFFMANN
MINERAL**

Durch einen nachgeschalteten thermischen Prozess entstehen die kalzinierten Produkte **SILFIT** und **AKTIFIT**, auf Basis von SILLITIN Z 86.



Neuburger Kieselerte

Thermischer
Prozess
→



Kalzinierte Neuburger
Kieselerte

Zusätzliche anwendungstechnischen Vorteile sowie Entfernung des enthaltenen Kristallwassers des Kaolinitanteils. Der Kieselsäureanteil bleibt unverändert.

VM-0/0820/08.2020

6

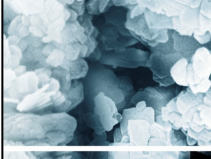

Als Basis für die kalzinierte Neuburger Kieselerte dient das Standardprodukt Sillitin Z 86. In einem thermischen Prozess wird das enthaltene Kristallwasser des Kaolinitanteils ausgetrieben und es bilden sich neue, weitestgehend amorphe Mineralphasen. Der Kieselsäureanteil bleibt bei der verwendeten Temperatur inert.

Das so entstandene Produkt Silfit Z 91 zeichnet sich durch einen hohen Weißgrad und Farbneutralität aus.

Die Aktifit-Typen sind spezielle Produkte, bei denen Silfit Z 91 mit funktionellen Additiven oberflächenbehandelt wurde.

2.2 Mineraladditive

Die Tabelle zeigt eine Übersicht über die verwendeten Füllstoffe und ihre wichtigsten Kennwerte.

		Kalzierte Neuburger Kieselerde			
		Silfit Z 91	Aktifit AM	Aktifit PF 115	
 EINLEITUNG <u>EXPERIMENTELLES</u> ERGEBNISSE ZUSAMMENFASSUNG 	Rückstand > 40 µm	[mg/kg]	10	10	10
	Korngröße d ₅₀	[µm]	2,0	2,0	2,0
	Korngröße d ₉₇	[µm]	10	10	10
	Ölzahl	[g/100g]	65	65	60
	Spezifische Oberfläche BET	[m ² /g]	10	9	9
	Funktionalisierung		keine	Amino	Amino
	Oberflächencharakter		hydrophil	hydrophil	hydrophob
	VM-0/0820/08.2020				

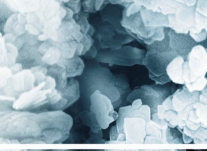


Aus der Produktreihe der Neuburger Kieselerde wurden ausschließlich kalzierte Typen verwendet.

Neben Silfit Z 91 als kosteneffektivem Standardprodukt kamen zwei mit unterschiedlichen amino-funktionellen Gruppen oberflächenbehandelte Produkte zum Einsatz. Aktifit AM hat einen hydrophilen Oberflächencharakter, wogegen Aktifit PF 115 hydrophob ist.

2.3 Filamentherstellung und Druckparameter

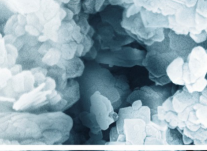

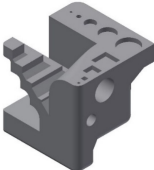
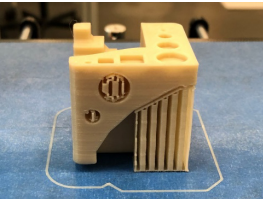



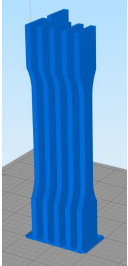

Zur Herstellung der Filamente wurde mit Elix 3D HI eine hochschlagzähe ABS-Type gewählt. Es wurden Compounds mit 10 % Füllstoffgehalt hergestellt und daraus Filamente mit 1,75 mm Zieldurchmesser extrudiert.

Der Druck mit 100 % Infill erfolgte auf einem Anycubic MEGA-S mit einer 0,4 mm Düse und 0,2 mm Schichtstärke. Zur besseren Haftung auf dem Drucktisch wurde Blue Tape eingesetzt. Für die gefüllten Compounds betrug die Temperatur des Druckbetts 100 °C und die Druckgeschwindigkeit 55 mm/min, bei reinem ABS mussten die Druckbedingungen zur Herstellung der Zugstäbe auf 120 °C und 45 mm/min angepasst werden.

 <h2 style="margin: 0;">Filamentherstellung</h2> <h3 style="margin: 0;">Druckparameter</h3>										
EINLEITUNG <u>EXPERIMENTELLES</u> ERGEBNISSE ZUSAMMENFASSUNG	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 20%;">Compound</td> <td>90 % ABS Elix 3D HI 10 % Füllstoff</td> </tr> <tr> <td>Compoundierung</td> <td>Thermo TSE 24 (Doppelschneckenextruder) Temperatur Masse: 250 °C</td> </tr> <tr> <td>Filament</td> <td>Horizontaldüse: 2 mm (Zieldurchmesser 1,75 mm) Spinnpumpe: 1,2 cm³ Temperaturzonen: 240-260 °C</td> </tr> <tr> <td>Druck</td> <td>Anycubic MEGA-S Düse: 0,4 mm Strangbreite Schichtstärke: 0,2 mm Temperatur Material: 260 °C Temperatur Druckbett: 100 °C (ABS: 120 °C) Druckgeschwindigkeit: 55 mm/s (ABS: 45 mm/s) Infill: 100 % Haftung: Blue Tape, teilweise Brim</td> </tr> </table>	Compound	90 % ABS Elix 3D HI 10 % Füllstoff	Compoundierung	Thermo TSE 24 (Doppelschneckenextruder) Temperatur Masse: 250 °C	Filament	Horizontaldüse: 2 mm (Zieldurchmesser 1,75 mm) Spinnpumpe: 1,2 cm ³ Temperaturzonen: 240-260 °C	Druck	Anycubic MEGA-S Düse: 0,4 mm Strangbreite Schichtstärke: 0,2 mm Temperatur Material: 260 °C Temperatur Druckbett: 100 °C (ABS: 120 °C) Druckgeschwindigkeit: 55 mm/s (ABS: 45 mm/s) Infill: 100 % Haftung: Blue Tape, teilweise Brim	
Compound	90 % ABS Elix 3D HI 10 % Füllstoff									
Compoundierung	Thermo TSE 24 (Doppelschneckenextruder) Temperatur Masse: 250 °C									
Filament	Horizontaldüse: 2 mm (Zieldurchmesser 1,75 mm) Spinnpumpe: 1,2 cm ³ Temperaturzonen: 240-260 °C									
Druck	Anycubic MEGA-S Düse: 0,4 mm Strangbreite Schichtstärke: 0,2 mm Temperatur Material: 260 °C Temperatur Druckbett: 100 °C (ABS: 120 °C) Druckgeschwindigkeit: 55 mm/s (ABS: 45 mm/s) Infill: 100 % Haftung: Blue Tape, teilweise Brim									
		VM-0/0820/08.2020 8								

2.4 Probekörper

Neben den Verzugswürfeln wurden liegend und aufrecht gedruckte Zugstäbe Typ 1B nach DIN EN ISO 527 für die Prüfung der Zugeigenschaften und der Schlagzähigkeit hergestellt. Zur Prüfung der Schichtenhaftung kamen aufrecht gedruckte, verkürzte Zugstäbe zum Einsatz. Hierbei wurde zusätzlich mit einem angedruckten Rand (Brim) gearbeitet.

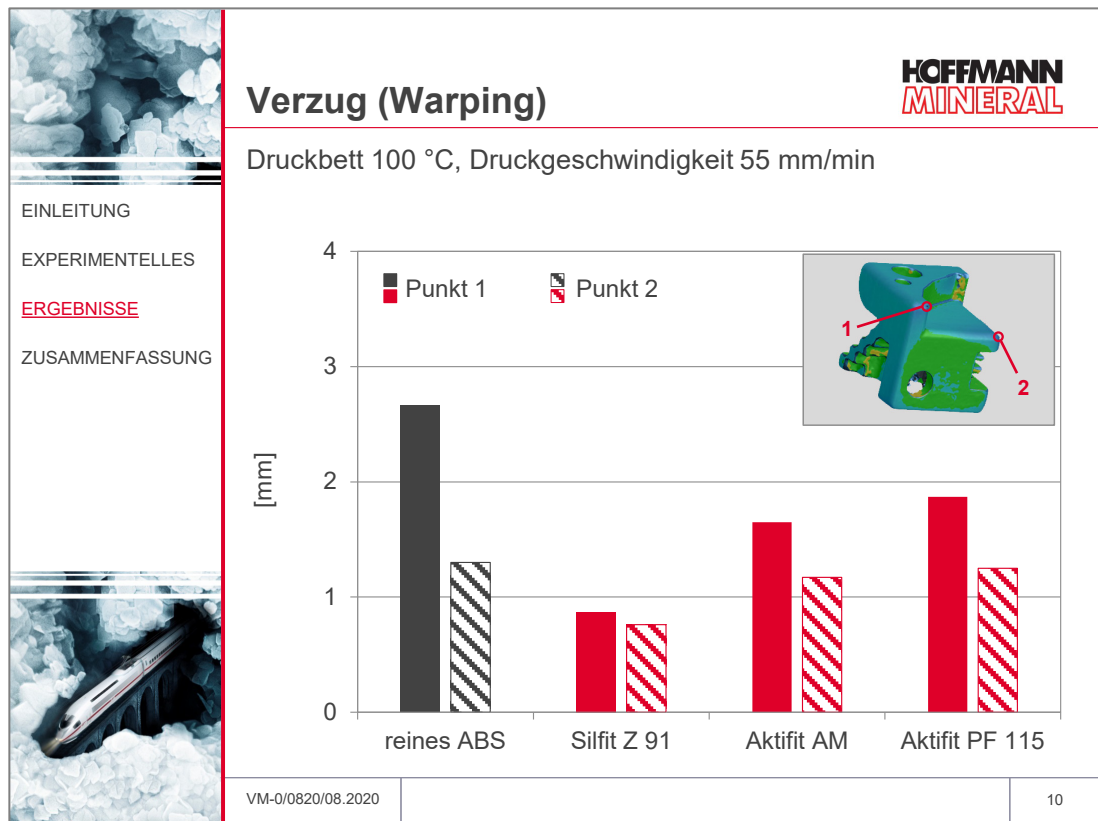
 <h2 style="margin: 0;">Probekörper</h2>		
EINLEITUNG <u>EXPERIMENTELLES</u> ERGEBNISSE ZUSAMMENFASSUNG	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>Verzugswürfel</p>   </div> <div style="text-align: center;"> <p>Zugstäbe</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>Typ 1B</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>Typ 1B kurz</p>  </div> </div>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>aufrecht (Z) mit Brim gedruckt</p>  </div> </div>	
		VM-0/0820/08.2020 9

3 Ergebnisse

3.1 Verzug (Warping)

Warping entsteht aufgrund von ungleichmäßig verteilten Eigenspannungen im gedruckten Produkt als Folge unterschiedlicher Abkühlgeschwindigkeiten und -temperaturen der einzelnen Schichten (layers). Der Verzug wird durch die ungleichmäßige Schrumpfung des Kunststoffes während des Abkühlvorgangs verursacht. ABS besitzt eine vergleichsweise ausgeprägte Schrumpfeigung.

Dieser thermisch bedingte Verzug wurde an den Verzugswürfeln gemessen. Dabei wurde mittels Scansystem die Oberfläche der gedruckten Teile erfasst und der virtuelle Körper mit dem CAD-Referenzmodell verschmolzen. Die Abweichung wurde für zwei ausgewählte Messpunkte berechnet, die erfahrungsgemäß starke Abweichungen aufweisen.



Der Verzug von reinem ABS ist unter den gegebenen Druckbedingungen deutlich stärker als mit den gefüllten Filamenten. Silfit Z 91 erzielt hier das beste Ergebnis mit dem geringstem Warping, aber auch die oberflächenbehandelten Produkte ergeben einen relativ geringen Verzug.

Das unterschiedliche Verzugsverhalten wirkt sich deutlich beim Drucken der Zugstäbe aus. Die gefüllten Filamente konnten bei einer Druckbetttemperatur von 100 °C mit 55 mm/min problemlos gedruckt werden. Das reine ABS hingegen zeigte deutlich mehr Verzug und löste sich vom Druckbett, so dass die Erhöhung der Druckbetttemperatur auf 120 °C und eine gleichzeitige Verringerung der Druckgeschwindigkeit auf 45 mm/min unbedingt erforderlich war.



EINLEITUNG

EXPERIMENTELLES

ERGEBNISSE

ZUSAMMENFASSUNG



HOFFMANN MINERAL

Druck der Zugstäbe

Druckbett 100 °C, Druckgeschwindigkeit 55 mm/min



reines ABS

**löst sich vom Druckbett
Anpassung Parameter nötig !**



mit 10 % **Neuburger Kieselerde**

keine Probleme

Anpassung für den Druck der Zugstäbe aus reinem ABS:

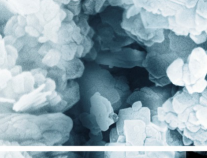
Druckbett: 120 °C
Geschwindigkeit: 45 mm/min

VM-0/0820/08.2020
11

3.2 Mechanische Eigenschaften

3.2.1 Zugmodul

Stellvertretend für die Steifigkeit des Materials wurde der Zugmodul an liegend gedruckten Probekörpern bei einer Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min ermittelt.




EINLEITUNG

EXPERIMENTELLES

ERGEBNISSE

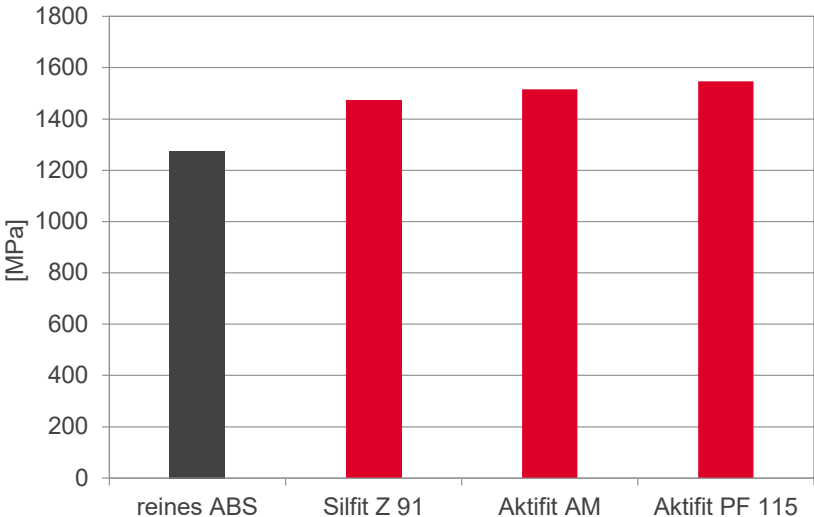
ZUSAMMENFASSUNG



HOFFMANN MINERAL

Zugmodul

DIN EN ISO 527-1,-2; 1 mm/min



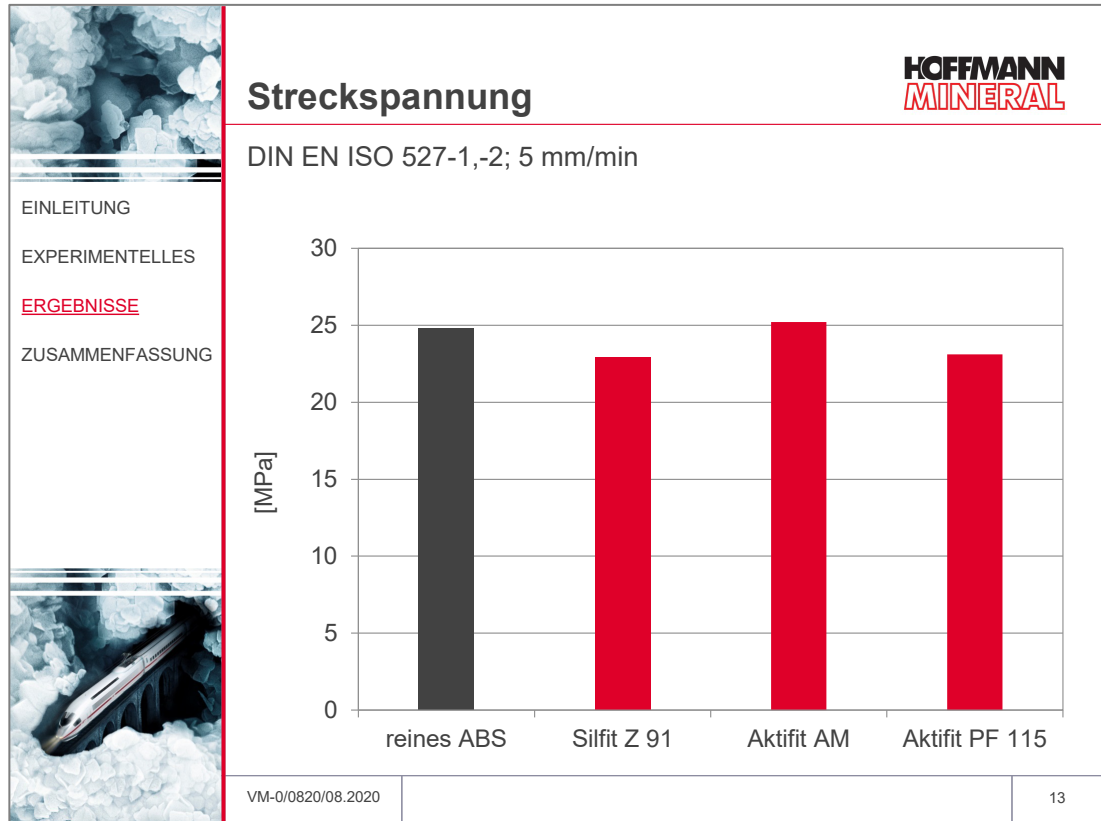
Material	Zugmodul [MPa]
reines ABS	~1280
Silfit Z 91	~1480
Aktifit AM	~1520
Aktifit PF 115	~1550

VM-0/0820/08.2020
12

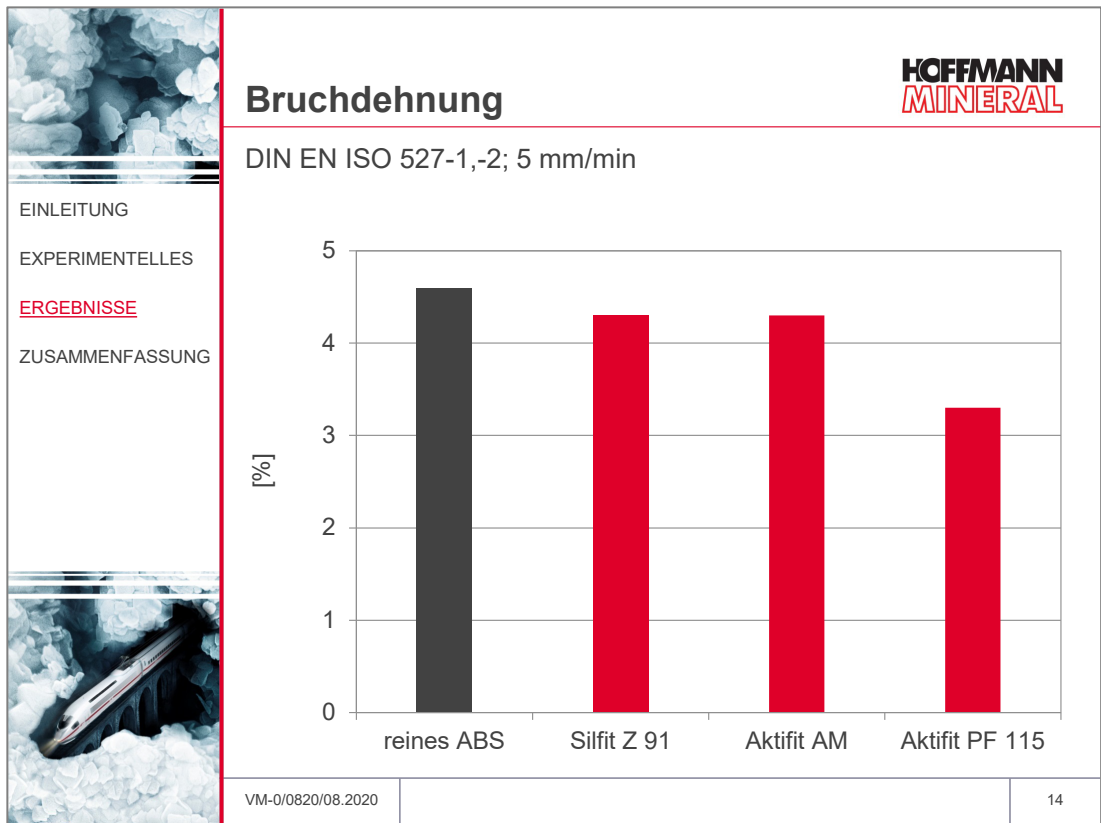
Wie erwartet, bewirkt die Zugabe von 10 % Neuburger Kieselerde eine Zunahme der Steifigkeit gegenüber dem reinen ABS.

3.2.2 Streckspannung und Bruchdehnung

Die Prüfung erfolgte an liegend gedruckten Probekörpern mit einer Prüfgeschwindigkeit von 5 mm/min bis zum Bruch der Proben.



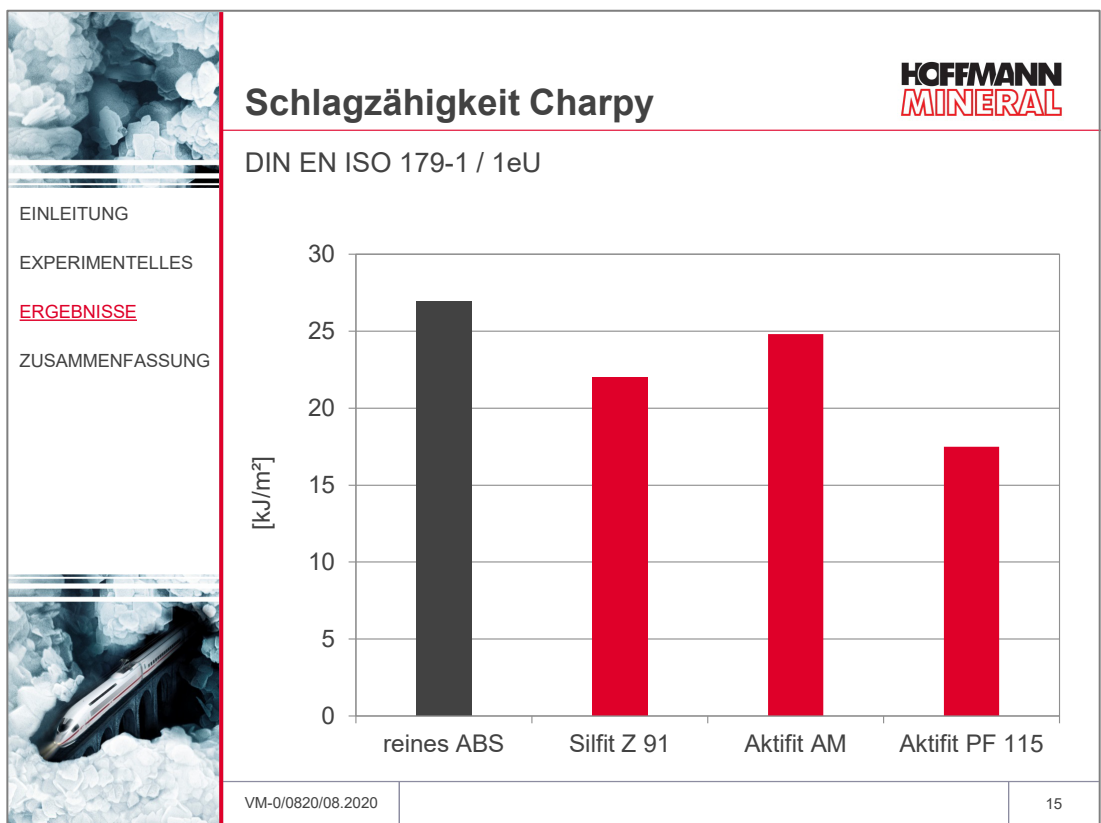
Auch nach der Zugabe von Füllstoff bleibt die Festigkeit im Zugversuch auf ähnlichem Niveau wie beim ungefüllten ABS.



Während Silfit Z 91 und Aktifit AM eine vergleichbare Bruchdehnung wie das ungefüllte ABS aufweisen, brechen die Proben mit Aktifit PF 115 etwas früher.

3.2.3 Schlagzähigkeit

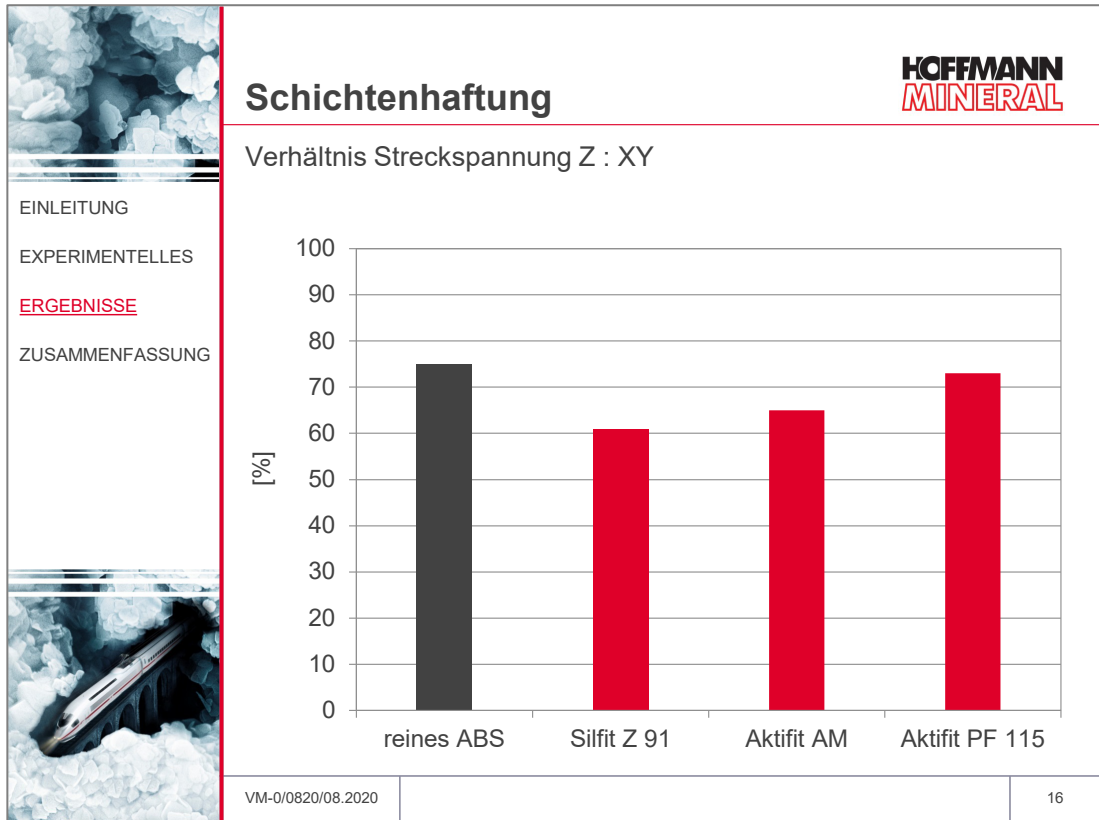
Die Probekörper für die Schlagzähigkeit wurden aus dem parallelen Mittelteil des liegend gedruckten Zugstabs entnommen. Die Prüfung wurde an ungekerbten Proben durchgeführt.



Die resultierende Schlagzähigkeit ist mit Silfit Z 91 und Aktifit PF 115 etwas niedriger als mit dem ungefüllten ABS. Dagegen verhält sich der mit Aktifit AM modifizierte Compound annähernd vergleichbar schlagzäh wie reines ABS.

3.3 Schichtenhaftung

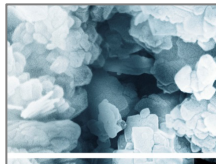
Für die Bewertung der Schichtenhaftung wird der Quotient aus den Messwerten der stehend und der liegend gedruckten Probekörper gebildet. Die Auswertung erfolgt für eine langsame Beanspruchung mit den Messwerten der Streckspannung.



Silfit Z 91 zeigt eine geringfügige Einbuße bei der Schichtenhaftung. Durch die Oberflächenbehandlung der Füllstoffe verbessert sich Schichtenhaftung jedoch und erreicht mit Aktifit PF 115 wieder nahezu das Niveau vom ungefüllten ABS.

3.4 Rückmeldung von Kunden

In der Tabelle dargestellt sind die Ergebnisse in einer anderen ABS-Type im Vergleich zu anderen mineralischen Füllstoffen. Das verwendete ABS Novodur HD M203 FC ist eine Standardtype für den Spritzguss, also nicht auf den 3D-Druck-Prozess angepasst. Im Gegensatz zu den vorangegangenen Ergebnissen ist die Schichtenhaftung nicht in Prozent dargestellt, sondern als Absolutwert der Zugfestigkeit in Z-Richtung.



Rückmeldung von Kunden

HOFFMANN
MINERAL

EINLEITUNG

EXPERIMENTELLES

ERGEBNISSE

ZUSAMMENFASSUNG

Compound	Schichtenhaftung [MPa]	Verzug Bauteil [mm]
reines ABS Novodur HD M203 FC	30	11
+ 2 % Glasfasern	15	8
+ 5 % Wollastonit (L/D 7:1)	21	6
+ 5 % Silfit Z 91	23	3



VM-0/0820/08.2020

17

Silfit Z 91 zeigt dabei einen deutlich geringeren Verzug in Kombination mit einer teilweise signifikant besseren Schichtenhaftung im Vergleich zu den Wettbewerbsfüllstoffen.

4 Zusammenfassung

Kalzinierte Neuburger Kieselerde eignet sich sehr gut als funktioneller, mineralischer Füllstoff für Filamente aus ABS für den 3D Druck im FFF-Verfahren.

Bei der Compoundierung lässt sich kalzinierte Neuburger Kieselerde als mineralischer Füllstoff leicht einarbeiten und dispergieren.

Die mechanischen Eigenschaften der gedruckten Bauteile bleiben auf sehr gutem Niveau und auch die Schichtenhaftung ist bei Verwendung von amino-funktionalisierten Aktifit-Typen mit der von reinem ABS nahezu vergleichbar.

Durch den deutlich verringerten Verzug genügt eine niedrigere Drucktemperatur und die Verarbeitung ist auch auf Druckern ohne beheizten Bauraum oder Druckbett möglich. Zudem können Bauteile mit schnellerer Geschwindigkeit gedruckt werden.

Produktsempfehlungen:

Silfit Z 91	kosteneffektives Standardprodukt geringster Verzug gute mechanische Eigenschaften
Aktifit AM	geringer Verzug gute mechanische Eigenschaften höhere Anforderung an die Schlagzähigkeit
Aktifit PF 115	geringer Verzug sehr gute Schichtenhaftung

Unsere anwendungstechnische Beratung und die Informationen in diesem Bericht beruhen auf Erfahrung und erfolgen nach bestem Wissen und Gewissen, gelten jedoch nur als unverbindlicher Hinweis ohne jede Garantie. Außerhalb unseres Einflusses liegende Arbeits- und Einsatzbedingungen schließen einen Anspruch aus der Anwendung unserer Daten und Empfehlungen aus. Außerdem können wir keinerlei Verantwortung für Patentverletzungen übernehmen, die möglicherweise aus der Anwendung unserer Angaben resultieren.