

# **Lasersintermaterialien – aktueller Stand und Entwicklungspotential**

Dr. M. Schmid, Prof. Dr. G. Levy

Inspire AG irpd, Lerchenfeldstrasse 5, CH-9014 St. Gallen

## **Einleitung**

Seit seiner Erfindung vor über 20 Jahren hat sich das schichtweise Sintern von pulverförmigen Materialien mit Lasern etabliert und es werden heutzutage viele Teile für die unterschiedlichsten Industriebereichen hergestellt /1-3/. Sowohl Kunststoff als auch Metallpulver sind diesen generativen Technologien zugänglich. Bei Kunststoffen spricht man von selektivem Lasersintern (SLS), bei Metallen von selektivem Laserschmelzen (SLM). Neben der Herstellung von Prototypen (rapid prototyping (RP)) rücken die „Additiven Prozess Technologien“ auch als Produktionstechniken für größere Bauteilserien (rapid manufacturing (RM)) immer mehr in den Fokus des Interesses und ein rasanter Fortschritt von RM wird prognostiziert /4,5/. Damit die RP/RM-Prozesse ihr erwartetes Potential zukünftig ausschöpfen können ist neben der technologischen Weiterentwicklung der Sinteranlagen und Prozesssteuerungen auch eine stetige Erweiterung des Materialspektrums erforderlich um immer spezifischere Kundenbedürfnisse abdecken zu können /6,7/. Welche SLS-Materialien mittlerweile gut etabliert sind, welche Materialeigenschaften dabei erzielt werden können und welches Entwicklungspotential im Materialbereich antizipiert werden kann, wird im Folgenden aufgezeigt.

## **SLS Materialien**

Thermoplastische polymere Werkstoffe werden nach Ihrer Morphologie in teilkristallin und amorph unterteilt. Im Prinzip können beide Werkstoffgruppen mittels SLS verarbeitet werden. Aller-

dings werden bis heute ausschließlich teilkristalline Polymere zur Herstellung von „echten“ SLS-Bauteilen verwendet, da mit Ihnen entsprechende mechanische Festigkeiten erzielt werden können. Amorphe Thermoplaste führen in der Regel zu porösen und mechanisch wenig belastbaren Teilen welche z.B. aber im Feinguss als „verloren Modelle“ dienen können /8/. Grundvoraussetzung damit ein Polymer im SLS-Prozess eingesetzt werden kann ist, dass der Werkstoff pulverförmig mit einer gewissen Korngrößenverteilung vorliegt (die Granulometrie ist typischerweise im Bereich von 20-80  $\mu\text{m}$ ). Daneben spielt für teilkristalline Thermoplaste auch das thermische Verhalten, Schmelzen ( $T_m$ ) und Kristallisieren ( $T_K$ ), eine herausragende Rolle. Das Prozessfenster für die SLS Verarbeitung liegt üblicherweise zwischen diesen beiden thermischen Übergängen ( $T_m$  und  $T_K$ ). Abbildung 1 zeigt dies exemplarisch für PA 12. Das Prozessfenster liegt im Bereich zwischen ca. 150°C – 175°C, wobei in der Praxis die Temperatur im Bauraum der SLS-Anlage eher am oberen Ende der Skala eingestellt wird.

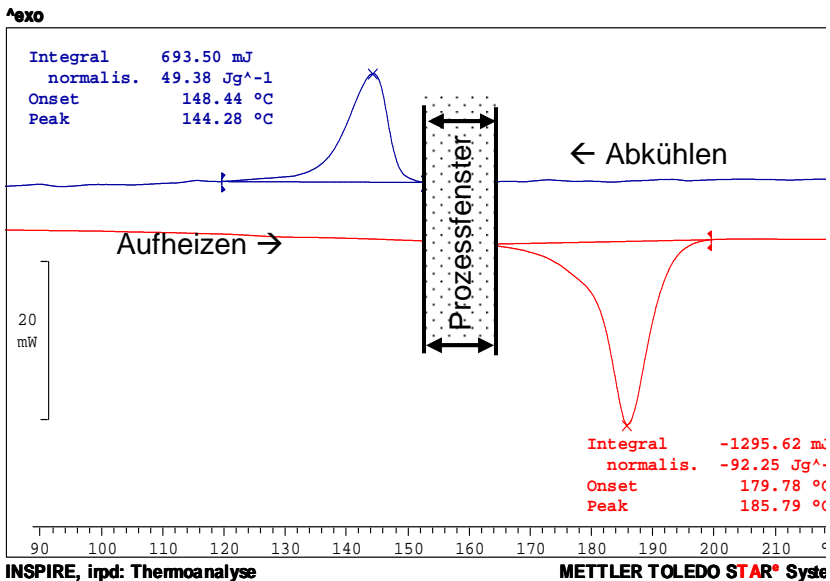


Abbildung 1: SLS-Prozessfenster zwischen Schmelzen (rote Kurve) und Kristallisieren (blaue Kurve) für Duraform PA12;

## SLS-Material ‚State of the Art‘

Der polymere Werkstoff mit der längsten „Tradition“ im SLS-Bereich ist Polyamid 12 (PA12). Bereits die grundlegenden SLS-Entwicklungen wurden mit PA12 durchgeführt und bis heute bestehen nach Schätzungen immer noch ca. 80-90% der weltweit mit SLS hergestellten Teile aus PA12. Neben dem unverstärkten PA12 Grundtypen wurde eine Reihe von Compounds zur Eigenschaftsanpassung entwickelt. Analog zu klassischen PA-Spritzgusswerkstoffen werden Typen mit Glas-, Russ- und Metallpulver kommerziell angeboten, welche direkt zu SLS-Bauteilen verarbeitet werden können. Allerdings ist die Vielfalt prozessbedingt bei weitem nicht so ausgeprägt. In Abbildung 2 sind die kommerziell für SLS-Anwendungen zur Verfügung stehenden Polyamid 12 Compounds zusammengefasst. Die Zugabe von anorganischen Zuschlagstoffen führt dabei tendenziell zu

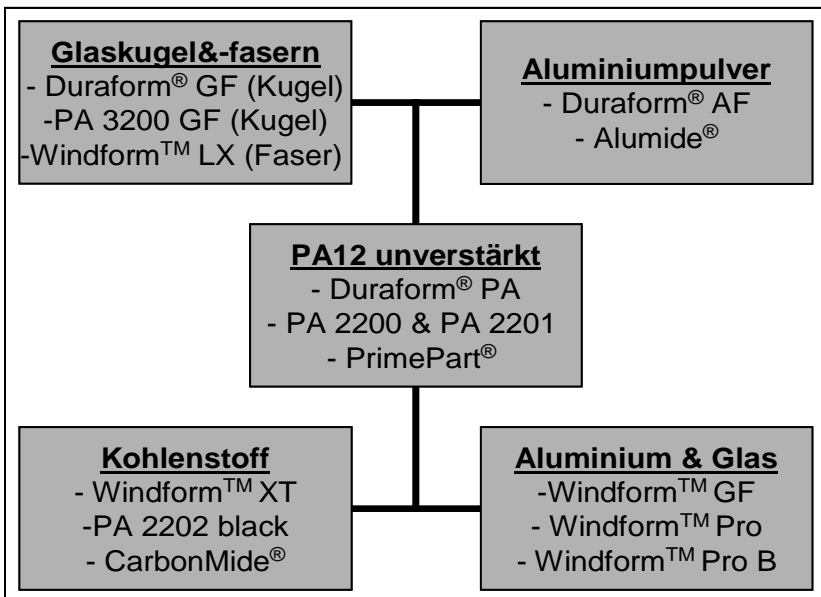


Abbildung 2: kommerzielle SLS-Materialien auf PA12-Basis (Fa. EOS ‚PA-Typen‘, PrimePart, Alumide&CarbonMide ; Fa. 3D-Systems ‚Duraform-Typen‘, Fa. CRP Technology ‚Windform-Typen‘)

einer Versteifung der gesinterten Teile, was in einer Erhöhung der Zugfestigkeit und des E-Moduls zum Ausdruck kommt. Un-erwünschte Begleiterscheinung ist allerdings in der Regel ein Absinken der Bruchdehnung und damit der Schlagzähigkeit (siehe Anhang für Details zu den mechanischen Eigenschaften).

Ein weiterer Grundwerkstoff der vermehrt in den SLS-Fokus rückt ist Polyamid 11 (PA11), ein naher Verwandter von PA12. Trotz einer nahezu chemischen Identität der beiden PA-Typen gibt es aufgrund des unterschiedlichen Kristallisationsverhaltes einige wesentliche Unterschiede (siehe Tabelle 1). Während der E-Modul sowie die Zugfestigkeit für beide Polyamide in der Grössenordnung vergleichbar sind, liegt speziell die Bruchdehnung bei PA11 mit fast 50% signifikant höher als bei PA12 (Bruchdehnung ca. 15%). Dies bedingt eine intrinsisch verbesserte Schlagzähigkeit von PA11-SLS-Teilen und rückt dessen Eigenschaften in die Nähe von ABS und Polypropylen (PP). Nachteilig sind allerdings die schwierigere Verarbeitbarkeit (kleines Prozessfenster) sowie die verminderte Recyclingfähigkeit von PA11 (Wiederverwendung von ungebrauchtem Pulver nach dem Sinterprozess). Aktuell werden 2 SLS-Werkstoffe auf PA11-Basis kommerziell angeboten: Duraform<sup>®</sup> EX, Windform<sup>™</sup> FX.

Chemische Formel	-(-HN-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -CO)-	
	PA12 (n=11)	PA11 (n=10)
Kristallstruktur	γ- monoklin	α-triklin
Schmelzpunkt	175-180°C	185-190°C
SLS Prozessfenster	gross (>10°C)	klein (<5°C)
Recyclierbarkeit	gut	eingeschränkt
E-modul (MPa)	ca. 1'500 MPa	ca. 1'500 MPa
Zugfestigkeit	43 MPa	37 MPa
Bruchdehnung	14%	47%
Schlagzähigkeit (Izod)	32 J/m	74 J/m

Tabelle 1: PA12 und PA11 für SLS im Vergleich

Neben den erwähnten Polyamid-Typen wird in deutlich geringerem Ausmass auch Polystyrolpulver mittels SLS verarbeitet. Wie aber bereits in der Einleitung dargelegt erhält man mit diesem amorphen Werkstoff mechanisch unbelastbare Bauteile die zur Weiterverarbeitung in Feingussverfahren dienen. Kommerziell werden in diesen Bereichen aktuell vier Materialien angeboten: Castform™ PS, Polystyrene 2000 sowie PrimeCast® 100 & 101.

Darüber hinaus gibt es hochgefüllte Metallabmischungen (LaserForm® Typen), welche bei der SLS-Verarbeitung ebenfalls lediglich poröse „Grünlinge“ ergeben, welche in einem zweiten Prozessschritt mit Bronze infiltriert und verdichtet werden müssen. Am Ende des Prozesses stehen hier dann allerdings Metall (Bronze)- und keine Kunststoffteile.

### **SLS-Material ‚Second Generation‘**

Im Bereich der Polyamide setzt sich vermehrt ein neuer Compound-Werkstoff durch, welcher durch die Zugabe von Mineralfasern bisher unerreichte mechanische und thermische Stabilitäten im SLS-Bereich aufweist. Dieser Compound wird unter dem Handelsnamen Duraform® HST vertrieben. Im Vergleich der mechanischen Eigenschaften mit PA natur und anderen PA-Compounds (GF und AF) zeigt Duraform HST generell deutlich bessere Kennwerte. Allerdings ist auch hier die Bruchdehnung reduziert. Die Verminderung ist aber bei weitem nicht so ausgeprägt wie im Falle anderer PA-Compounds. Abbildung 2 fasst die Ergebnisse zusammen. Herauszuheben ist dabei die deutlich gesteigerte Wärmeformbeständigkeit (HDT-A) von HST-Material, welche die Anwendung von SLS-Bauteilen in höheren Temperaturbereichen gestattet. Die Eigenschaftsoptimierung von HST fusst im Wesentlichen auf der ausgeprägten Einbindung der Mineralfasern in der Polyamidmatrix und deren günstigem Aspektverhältnis (Länge zu lateraler Ausdehnung). Abbildung 3 zeigt das Bruchbild von Duraform HST im Vergleich mit Glaskugel (GF) gefülltem Material. Es ist auch rein visuell gut zu erkennen, dass die Matrixhaftung im Falle der Mineralfaser deutlich ausgeprägter ist als beim glasgefüllten Material.

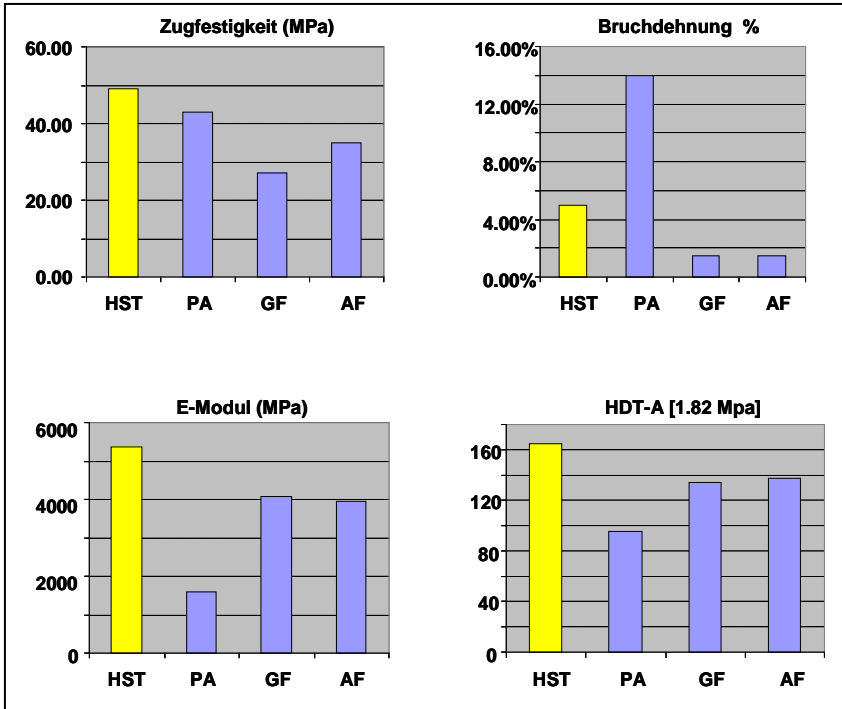


Abbildung 2: Mechanische und thermische Kenngrößen von Duraform HST im Vergleich zu anderen SLS-Werkstoffen;

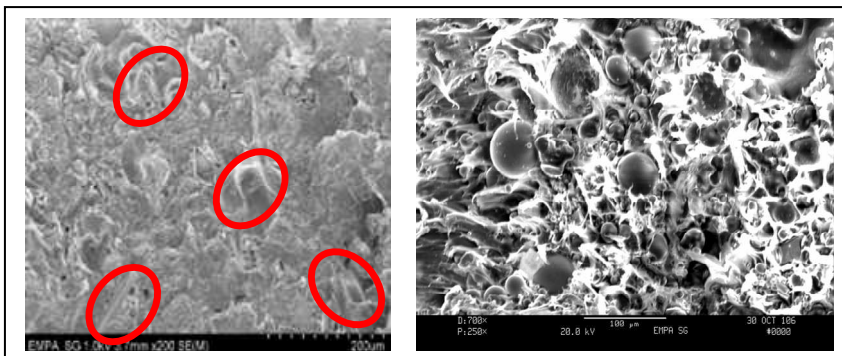


Abbildung 3: Vergleich Bruchbild von HST / Glaskugel Werkstoff

Ein weiteres Material welches den Anwendungsbereich der SLS-Technologie in jüngster Zeit deutlich erweitert hat ist ein thermoplastisches Elastomer auf Polyester-Basis (Handelsname ‚Duraform® FLEX‘). Mit diesem Material gelingt es gummiähnliche Teile herzustellen (siehe Abbildung 4), welche nach Infiltration mit Latex als Prototypen und in beschränkter Masse auch in Endanwendungen direkt eingesetzt werden können.

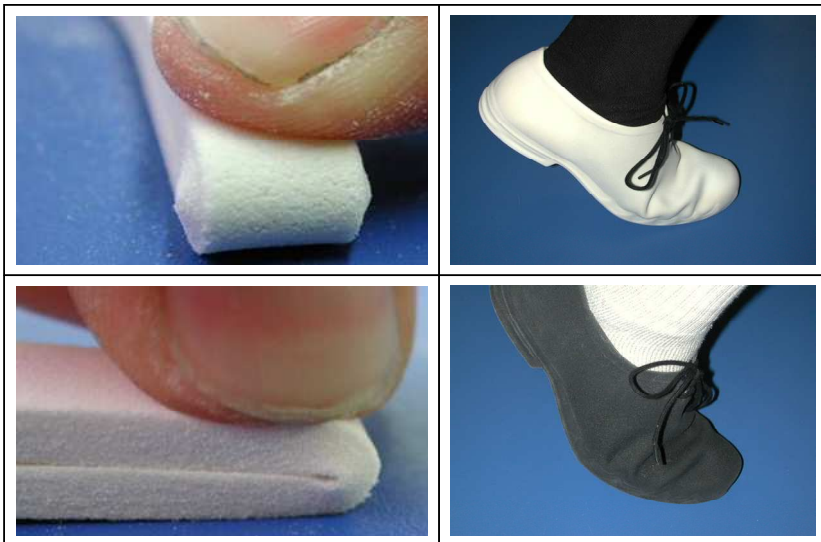


Abbildung 4: Beispiele von Teilen aus FLEX-Material

Hervorzuheben ist hier, dass die Bruchdehnung bzw. die Härtegrade des Materials (Shore-Härte A) über die Sinterbedingungen (Laser Power) in einem bestimmten Bereich gezielt gesteuert werden können. Abbildung 5 zeigt den Zusammenhang. Für infiltriertes FLEX-Material sind also Härtegrade von ca. 50-80 Shore über die Variation der Laser Power im Bereich 5-15 W einstellbar. Zudem sind durch die Infiltration sehr viele Farben über vorgefärbte Latexlösungen möglich. Für FLEX-Material sind analog zum Polyamid nahezu beliebig komplexe Bauteile realisierbar und die Detailtreue ist ebenfalls sehr hoch. Zudem ist der Materialverbrauch durch eine gute Recyclierbarkeit des Materials geringer als bei Polyamiden.

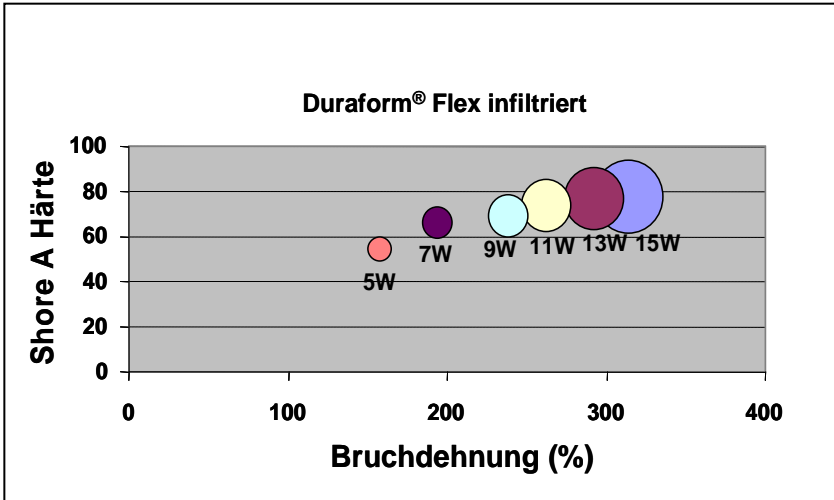


Abbildung 5: Zusammenhang zwischen den Sinterbedingungen (Laser Power) für Duraform® FLEX und der Dehnbarkeit/Härte des Materials;

### SLS-Materialien – Ausblick

Einige weitere Materialien stehen zurzeit an der Schwelle zur Kommerzialisierung im SLS Bereich. An erster Stelle sind hier flammgeschützte Polyamidtypen zu nennen. Ihnen wird erhebliches Potential im Flugzeugbau prognostiziert. Gerade die Flugzeugindustrie setzt in verstärktem Masse auf Rapid Technologien da hier kleine Stückzahlen hoch komplexer Bauteile benötigt werden. So werden z.B. viele Teile der Luftführung im neuen F/A18 Kampffjet (Boeing) mittels SLS hergestellt. Die Anforderungen an die eingesetzten Materialien sind hoch und speziell im Brandschutzbereich besonders anspruchsvoll. Luftfahrtspezifische Standards (FAR/CS 25 aus dem FAA Fire Testing Handbook) sind zu erfüllen. Tabelle 2 fasst die erforderlichen Tests für verschiedene Bauteilgruppen im Flugzeug zusammen. Aktuell werden im Bereich ‚Flammschutz‘ kommerzielle SLS-Materialien angeboten, welche auf PA11 basieren: Innov'PA FAR25 (Fa. Exceltec), FR-106 (Fa. ALM), PA 2210 FR (Fa. EOS) und Duraform FR 100 (Fa. 3D-Systems). Es ist abzusehen, dass hier weitere Entwicklungen folgen um diesen interessanten Markt mit Rapid Verfahren zu erobern.



	Burn Test	Heat Release	Smoke Emission	Stress	DO 160	Material Spec. MILSTD, ASTM
Decorative Parts	X	X	X	X	X	X
Functional Parts - Aircondition	X	X	X	X		X
Structural Parts - Plastic	X	X	X	X		X
Structural Parts - Metal				X		X

*Tabelle 2: Zusammenfassung der (Brand)Tests im Flugzeugbereich;*

Weitere Materialien die in naher Zukunft im Bereich SLS eine Rolle spielen werden sind voraussichtlich Polyetheretherketon (PEEK) und Polypropylen (PP). So erfolgte vor kurzem die Lancierung einer eigenen PEEK-Linie durch die Fa. EOS. Allerdings ist dieses ‚High Performance Polymer‘ zurzeit noch sehr teuer (ca. Faktor 10 zu Polyamid) und es benötigt eine spezifische SLS-Anlage (EOSint P 800) zur Bearbeitung.

Von der Fa. 3D-Systems wurde ebenfalls kürzlich sinterbares Polypropylen (PP) am Markt eingeführt. Von diesem Massenkunststoff erhofft man sich eine deutliche Erweiterung des Anwendungsspektrums für SLS-Teile im Automobil- und Haushaltsbereich sowie ein Absinken der hohen Materialpreise. Allerdings ist PP (noch) schwierig zu verarbeiten, so dass aktuell von 3D-Systems nur fertige PP-Teile, hergestellt im Technischen Zentrum, verkauft werden und kein PP-SLS-Pulver.

Die Kompensation fehlender Eigenschaften eines SLS-Materials erfordert aber nicht immer zwingend die Einführung eines neuen Werkstoffs. Bestimmte Funktionalitäten, z.B. die ungenügende Wasserdichtheit von PA12, kann durch funktionsgerechte Beschichtungen angepasst werden. Eigene Untersuchungen mit verschiedenen Beschichtungskemikalien haben diesbezüglich sehr vielversprechende Ergebnisse geliefert. Beschichtungen auf Silikon-, Acrylat- und Polyurethanbasis wurden auf gesinterter Probekörper appliziert und mit einem Wasserdichtheitsprüfgerät (Textest FX 3000) analysiert. Es konnte gezeigt werden, dass die Wasserdichtheit massiv gesteigert werden kann, was für bestimmte SLS-Anwendungen essentiell ist (z.B. Bauteile mit innen liegenden Wasserkühlkanälen). Abbildung 6 fasst die Er-

gebnisse zusammen. Aufgetragen ist der Wasserdruck bei dem der PA-Prüfkörper beschichtet mit den entsprechenden Chemikalie (codiert mit Labornummern) eine erste Undichtigkeit aufweist (in Anlehnung an ISO 13859). Es ist klar ersichtlich das 2 Beschichtungen (Nr. 15 (Silikonbeschichtung) und 16 (Vinyl-Acrylat-Beschichtung) die Wasserdichtigkeit von PA12 signifikant verbessern. Diese Beschichtungen werden für RM-Kundenbauteile, wo benötigt und sinnvoll, mittlerweile auch appliziert.

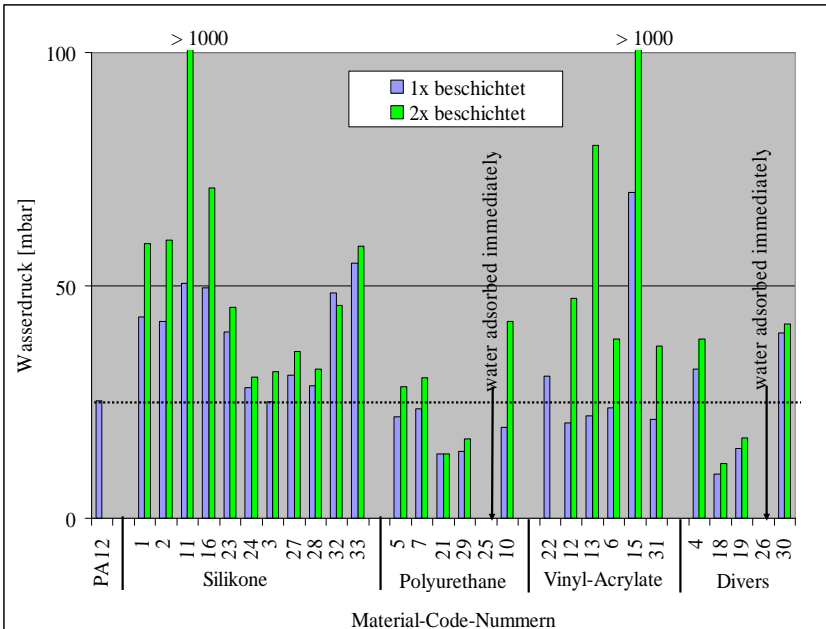


Abbildung 6: Ergebnisse zur Wasserdichtigkeit von PA12-Teilen mit verschiedenen Beschichtungschemikalien

Eine Reihe weiterer Beschichtungen zur Eigenschaftsoptimierung sind denkbar und Gegenstand von aktuellen Untersuchungen. Hier zu nennen sind z.B. Beschichtungen zur Optimierung der UV- und Abriebbeständigkeit, zur Vermeidung von Biofilmbildung an der Oberfläche, zur tribologischen Optimierung und einige mehr.

## Zusammenfassung

Im vorliegenden Beitrag wurde der aktuelle Stand im Bereich der SLS-Lasersintermaterialien sowie die aktuellen Materialtrends beleuchtet. Nach wie vor ist das Wesentliche im SLS-Bereich eingesetzte Grundmaterial Polyamid 12 (PA12) und seine diversen Compounds. PA11 ist an der Schwelle sich als weiteres Standardmaterial für SLS zu etablieren. Sinterfähige flexible Materialien auf Basis thermoplastischer Elastomere (Polyester) erweitern das Anwendungsspektrum für SLS erheblich. Polyetheretherketon (PEEK) und Polypropylen (PP) sind Werkstoffkandidaten bei welchen der Durchbruch im SLS-Bereich mittelfristig erwartet werden kann. Zusätzlich können Beschichtungen helfen Funktionalitäten welche durch die Grundmaterialien nicht gegeben sind in die Bauteile einzubringen.

## Anhang

Mechanische Kennzahlen von SLS-Material (Firmenangaben);

Polymergrundtyp: Handelsname	E-Modul [MPa]	Zugfestigkeit [MPa]	Bruchdehnung [%]
<b>Produkte der Fa. 3D-Systems</b>			
PA12: DuraForm <sup>®</sup> PA	1'586	43	14
PA12: DuraForm <sup>®</sup> GF	4'068	26	1.4
PA12: DuraForm <sup>®</sup> AF	3'960	35	1.5
PA12: DuraForm <sup>®</sup> HST	5'600	48-51	4.5
PA11: DuraForm <sup>®</sup> EX	1'517	37	47
PP: DuraForm <sup>®</sup> PP 100	890 - 1350	20-22	20-75
<b>Produkte der Fa. EOS</b>			
PA12: PA 2200	----	48	24

Polymergrundtyp: Handelsname	E-Modul [MPa]	Zugfestigkeit [MPa]	Bruchdehnung [%]
PA12: PA 3200 GF	----	51	9
PA12: PrimePart®	----	50	24
PA12: PA 2201	----	48	24
PA12: PA 2202 black	----	50 ± 2	12 ± 2
PEEK: EOS PEEK HP3	4'250 ± 150	90 ± 5	2.8 ± 0.2
<b>Produkte der Fa. CRP Technology</b>			
PA12: Windform GF	4'412	47.6	2.5
PA12: Windform PRO	4'965	52.6	2.9
PA12: Windform PRO B	3'612	47.1	3.8
PA12: Windform XT	7'320	77.9	2.6
PA11: Windform FX	1'357	49.0	43.9

## Literatur

- /1/ Chua, C.K. Rapid Prototyping: Principles and Applications  
 Leong, K.F.  
 Lim, C.-S. World Scientific Publishing, 2003
- /2/ Gibson, I. Advanced Manufacturing Technology for Medical Applications  
 (Editor)  
 Wiley & Sons, 2006
- /3/ Hopkinson, N. Rapid Manufacturing – An Industrial Revolution for the Digital Age  
 Hague, R.J.M. Wiley & Sons, 2006  
 Dickens,

- P.M.
- /4/ Kruth, J.-P. Consolidation phenomena in laser and powder-bed based layerd manufacturing  
Levy, G. CIRP Annals - Manufacturing Technology, 56(2), 2007, 730-759  
et al.
- /5/ Wohlers, T. Wohlers Report 2009, Chapter 2: Industry growth, Fort Collins, Colorado 80525 USA
- /6/ Wendel, B. Additive Processing of Polymers  
Rietzel, D. Macromol Mater. Eng. 293 2008, 799-809
- /7/ Rietzel, D. Neue Kunststoffpulver für das Selektive Lasersintern  
Schmachtenberg E. Kunststoffe 2, 2008, 65-68
- /8/ Exner, H. Selektives Lasersintern – Präzise Bauteile schnell generiert – ein Überblick  
Ebert, R. Laser Technik Journal 5(4), 2008, 51-53
- /9/ Schmid, M. Finishing of SLS-Parts for Rapid Manufacturing (RM)  
Levy, G. Proceedings of SFF'09, Austin USA 2009