

Entwicklung eines elektrisch leitfähigen Filaments für das FFF-Verfahren auf Basis eines niedrigschmelzenden Metalls

Joshua Voll, Hochschule Schmalkalden, j.voll@hs-sm.de, Stefan Roth, Hochschule Schmalkalden, s.roth@hs-sm.de

Zusammenfassung

In diesem Beitrag wird die Entwicklung eines elektrisch leitfähigen Filaments auf Basis eines niedrigschmelzenden Metalls (Zinn) vorgestellt. Mit steigendem Zinnanteil sinkt der Widerstand und es bildet sich eine Zinnrandschicht aus. Der Widerstand steht im Zusammenhang mit dem Füllstoffanteil und der damit verbundenen ausgeprägteren Netzwerkstruktur. Es konnten Filamente mit einem spezifischen elektrischen Widerstand von $2,81 \text{ E-5 } \Omega \text{ m}$ entwickelt werden.

Stichworte: Additive Fertigung, Fused Filament Fabrication, elektrische leitfähige Kunststoffe, niedrigschmelzendes Metall, Morphologie

1 Einleitung

Fused filament fabrication (FFF) ist eine weit verbreitete additive Fertigungstechnologie zum schichtweisen Aufbau komplexer Bauteile aus thermoplastischen Kunststoffen. Elektrisch leitfähige Kunststoffe spielen bei diesem Verfahren eine zunehmend wichtige Rolle bei der Herstellung von elektrischen Bauteilen wie Sensoren oder im Bereich Smart Textiles [1-3]. Unter elektrisch leitfähigen Kunststoffen wird die Kombination eines nichtleitenden Kunststoffs mit elektrisch leitfähigen Füllstoffen verstanden. Häufig werden leitfähige Füllstoffe wie Graphen [4, 5], Carbon-Nanotubes [6-9] oder Metallpulver [10, 11] verwendet. Dazu werden diese in eine Kunststoffmatrix eingearbeitet und daraus ein sogenanntes Filament zur Additiven Fertigung im FFF-Verfahren hergestellt. Die eingearbeiteten Füllstoffe sind für die elektrische Leitfähigkeit des Materialverbundes verantwortlich. Niedrigschmelzende Metalle werden bisher nur in Kombination mit Metallpulvern als Füllstoff im FFF-Verfahren eingesetzt [11]. Voruntersuchungen an der Hochschule Schmalkalden zur Verarbeitung eines elektrisch leitfähigen Kunststoffs auf Basis eines niedrigschmelzenden Metalls und Kupferfasern zeigen ein hohes Potenzial hinsichtlich der erreichbaren elektrischen Leitfähigkeit [12]. Aufgrund des ähnlichen Schmelzbereichs von Kunststoff und Zinn kann das Zinn in Abhängigkeit von der Verarbeitungstemperatur aufgeschmolzen werden. Dadurch besteht die Möglichkeit, die Struktur des Zinns durch den Verarbeitungsprozess anzupassen. In [12] wurden bereits faserartige Zinnstrukturen in Verarbeitungsrichtung identifiziert, die die elektrische Leitfähigkeit begünstigen. Die Füllstoffgeometrie hat einen wesentlichen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit. Dabei zeigen faserförmige Füllstoffe eine stärkere Leitfähigkeit als pulverförmige [13]. Eine umfassende Analyse von reinen zinngefüllten Materialien steht jedoch noch aus. Ziel dieser wissenschaftlichen Arbeit ist es daher, ein elektrisch leitfähiges Filament

ment auf Basis eines niedrigschmelzenden Metalls (Zinn) für das FFF-Verfahren zu entwickeln. Dabei sollen insbesondere Struktur-Eigenschafts-Beziehungen mittels Morphologie hergestellt werden, um über die Morphologie der Materialien Rückschlüsse auf die elektrischen Eigenschaften ziehen zu können.

2 Material und Methoden

2.1 Herstellung der Filamente

Zur Herstellung des Filaments wird High Density Polyethylen (PE-HD) mit einem MFR (190° C/2,16 kg) von 4 g/10 min als Matrixkunststoff und Zinnpulver mit einem Schmelzpunkt von 232 °C und einer Korngröße von 30 bis 57 µm als niedrigschmelzendes Metall verwendet. Die Materialien werden mit dem gleichläufigen Doppelschneckenextruder DSE 20/40, Hersteller Brabender, mit einem Schneckendurchmesser von 20 mm zu Filament verarbeitet. Abbildung 1 zeigt die Schneckenkonfiguration und die Materialdosierung. Die verwendeten Verarbeitungsparameter sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

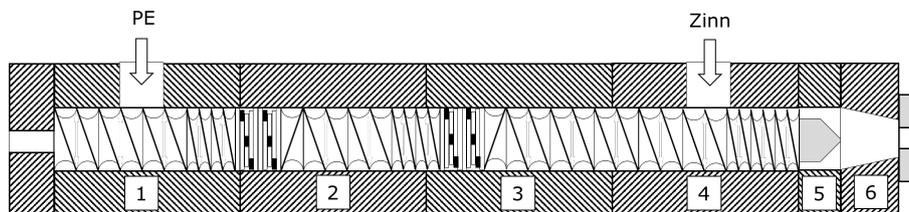


Abbildung 1: Schneckenkonfiguration, eingesetzte Parameter und Dosierung der Materialien beim gleichläufigen DSE 20/40.

Der Matrixkunststoff wird zu Beginn über den Haupttrichter dosiert. Dieser durchläuft zwei Knetblöcke und wird dabei aufgeschmolzen. Das Zinnpulver wird in Heizzone vier zugegeben. Der Kunststoff und das Zinnpulver werden mit volumetrischen Dosierern zugeführt. Anschließend werden die Komponenten im DSE homogenisiert und extrudiert. Zinn neigt beim Aufschmelzen zur Bildung großer Agglomerate und einer inhomogenen Füllstoffverteilung. Daher werden die Verarbeitungstemperaturen unterhalb der Schmelztemperatur des Zinns gewählt, um eine feine Verteilung des Zinnpulvers in der Kunststoffmatrix zu ermöglichen. Die Drehzahl wird aus Erfahrungen aus Voruntersuchungen [12] auf 200 U/min eingestellt. Durch die hohe Schneckendrehzahl wird die kontinuierliche Einarbeitung des Zinnpulvers in den Matrixkunststoff gewährleistet. Der finale Durchmesser des Filaments von ca. 2,85 mm wird mittels Abzugsband realisiert. Eine Messung des Extrusionsdrucks in der Düse wurde nicht durchgeführt. Bei der Herstellung der Filamente wird eine Maximierung des Füllstoffanteils des Zinnpulvers angestrebt, um einen möglichst niedrigen elektrischen Widerstand zu erreichen. Es konnte ein maximaler Füllstoffanteil von 26 Vol.-% Zinn erreicht werden. Die darunter liegenden Abstufungen 24 und 25 Vol.-% werden in der folgenden Untersuchung ebenfalls betrachtet. Die Füllgrade der Versuchsreihen wurden anschließend durch Veraschungsversuche verifiziert.

Tabelle 2: Eingesetzte Verarbeitungsparameter zur Herstellung der Filamente

Drehzahl-in- 1/min [□]	Temperatur-in-°C-der-Heizzonen [□]					
	1 [□]	2 [□]	3 [□]	4 [□]	5 [□]	6 [□]
200 [□]	210 [□]	210 [□]	190 [□]	170 [□]	170 [□]	180 [□]

2.2 Messung des elektrischen Widerstands

Die Messung des elektrischen Widerstandes der Filamente wird mit der Vierleitertechnik unter Zuhilfenahme eines digitalen Multimeters DMM6500, Hersteller Keithley, durchgeführt. Das Gerät verfügt über einen Messbereich von 0,1 $\mu\Omega$ bis 120 M Ω . Zur Bestimmung des Widerstands der Filamente werden diese in ca. 30 cm lange Stücke geschnitten. Die beiden Stirnflächen des Filamentsabschnitts werden mit Leitsilber Loctite MR 3863, Hersteller Henkel, bestrichen. Dadurch wird der Übergangswiderstand zwischen den Messelektroden und dem Filament signifikant reduziert. Zunächst werden die Filamentabschnitte mit einem digitalen Messschieber, Hersteller Hoxel, vermessen. Anschließend werden die Filamentabschnitte in eine Vorrichtung eingelegt und durch zwei Messelektroden kontaktiert. Dabei werden die Messelektroden mit einem definierten Druck von 2 N/mm² gegen die Stirnflächen der Filamente gedrückt. Der hier beschriebene Druck erlaubt die Reproduktion der Messung des Widerstands und wurde experimentell ermittelt. Die Vorrichtung enthält zudem einen Niederhalter, um ein Abknicken des Filaments zu verhindern. Abbildung 2 zeigt den Aufbau des Prüfstands. Im Rahmen der Untersuchung werden an jedem Filamentabschnitt zwei Widerstandsmessungen durchgeführt, deren Ergebnisse anschließend zu einem Mittelwert zusammengefasst werden. Dabei wird die Probe einmal um 180° gedreht. Die Berechnung des spezifischen elektrischen Widerstands erfolgt nach Formel (1). Pro Füllgrad wird der Widerstand von zehn Filamentabschnitten gemessen und daraus der Mittelwert gebildet.

$$\rho = R \cdot \frac{A}{l} \quad (1)$$

Hierbei steht:

- ρ für den spezifischen Widerstand in Ohm-Meter ($\Omega \cdot m$)
- R für den elektrischen Widerstand in Ohm (Ω)
- A für die Querschnittsfläche des Leiters in Quadratmetern (m²).
- l für die Länge des Leiters in Metern (m)

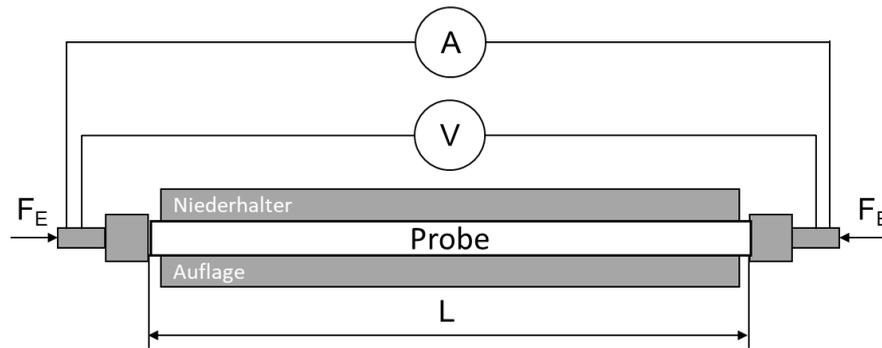


Abbildung 2: Prinzipieller Aufbau des eingesetzten Prüfstands zur Messung des elektrischen Widerstands

2.3 Untersuchung der Morphologie

Die Analyse der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen erfolgt mit dem Computertomographen (CT) Zeiss Metronom 800, Hersteller Carl Zeiss. Pro Versuchsreihe wird eine Probe gemessen. Die Messung erfolgt bei 200 kV mit einer Auflösung von 7 μm . Die Auswertung erfolgt mit der Software VGSTUDIO MAX 2023.4.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Elektrischer Widerstand und Morphologie

Um elektrische Leitfähigkeit zu erreichen, muss ein Kunststoff mit leitfähigen Füllstoffen ausgerüstet werden. Der Füllstoff bildet dabei ein leitfähiges Netzwerk in der Kunststoffmatrix aus. Die Ausbildung der Netzwerkstruktur korreliert dabei mit dem Widerstand des Kunststoffcompounds, d.h. je ausgeprägter die Netzwerkstruktur, desto geringer ist der Widerstand. Es besteht jedoch kein linearer Zusammenhang zwischen Widerstand und Füllstoffgehalt, sondern das für leitfähig ausgerüstete Kunststoffe typische Perkulationsverhalten. Bei geringen Füllgraden dominiert die isolierende Wirkung des Matrixkunststoffs, da die Füllstoffe nur punktuell miteinander in Kontakt stehen. Mit zunehmender Zugabe von leitfähigen Füllstoffen nimmt die Anzahl der Kontaktstellen zu, und es bilden sich durchgehend leitfähige Strompfade aus. Dadurch verringert sich der spezifische elektrische Widerstand sprunghaft um mehrere Zehnerpotenzen. Die dafür notwendige Füllstoffmenge wird als Perkolationsschwelle bezeichnet. Nach Überschreitung der Perkolationsschwelle steigt die Leitfähigkeit nur noch geringfügig an [13]. Abbildung 3 zeigt die Abhängigkeit des spezifischen Widerstands vom Füllstoffvolumen der hergestellten Filamente.

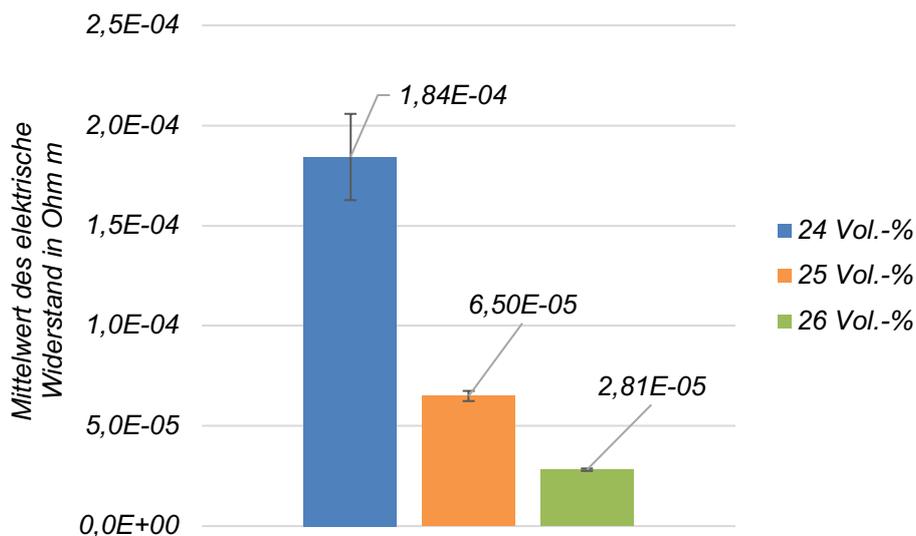


Abbildung 3: Abhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstands vom Füllstoffvolumen der hergestellten Filamente, Blau Filament mit 24 Vol.-% Zinn, Orange Filament mit 25 Vol.-% Zinn, Grün Filament mit 26 Vol.-% Zinn

Das Filament mit 24 Vol.-% Zinn weist einen spezifischen elektrischen Widerstand von $1,84 \text{ E-}4 \text{ } \Omega \text{ m}$ auf. Die morphologische Betrachtung zeigt bei diesem Filament einzelne Zinnagglomerate unterschiedlicher Größe im Zentrum und eine angedeutete Randschicht aus Zinn. Das Filament mit einem Füllstoffanteil von 25 Vol.-% zeigt einen spezifischen elektrischen Widerstand von $6,5 \text{ E-}5 \text{ } \Omega \text{ m}$. Die Erhöhung des Füllstoffanteils führt zur

Bildung größerer Zinnagglomerate im Zentrum und zu einer stärker ausgeprägten Randschicht. Das Filament mit einem Füllstoffanteil von 26 Vol.-% weist einen spez. el. Widerstand von $2,81 \text{ E-5 } \Omega \text{ m}$ auf. Es ist eine Agglomeratbildung im Zentrum und eine stark ausgeprägte Randschicht aus Zinn erkennbar (vgl. Abbildung 4).

Eine Erhöhung des Zinnanteils führt zu einer Abnahme des spez. elektrischen Widerstandes und zur Bildung größerer Zinnagglomerate und einer kontinuierlich stärker ausgeprägten Randschicht. Der Widerstand hängt in erster Linie vom Füllstoffgehalt und der damit verbundenen ausgeprägteren Netzwerkstruktur ab. Hinsichtlich der Standardabweichung zeigen die Filamente mit steigendem Zinngehalt eine geringere Streuung der Widerstände. Dies ist vor allem auf das Perkolationsverhalten elektrisch leitfähiger Kunststoffe zurückzuführen. Nach Überschreiten der Perkolationschwelle nimmt der elektrische Widerstand nur noch geringfügig ab. Aufgrund dieser Gegebenheit wirkt sich die Streuung der Materialdosierung bei Füllgraden, die näher an der Perkolationschwelle liegen, deutlich stärker auf die ermittelten spezifischen elektrischen Widerstände aus. Daher weisen Füllgrade, die näher an der Perkolationschwelle liegen, eine höhere Standardabweichung des elektrischen Widerstandes auf.

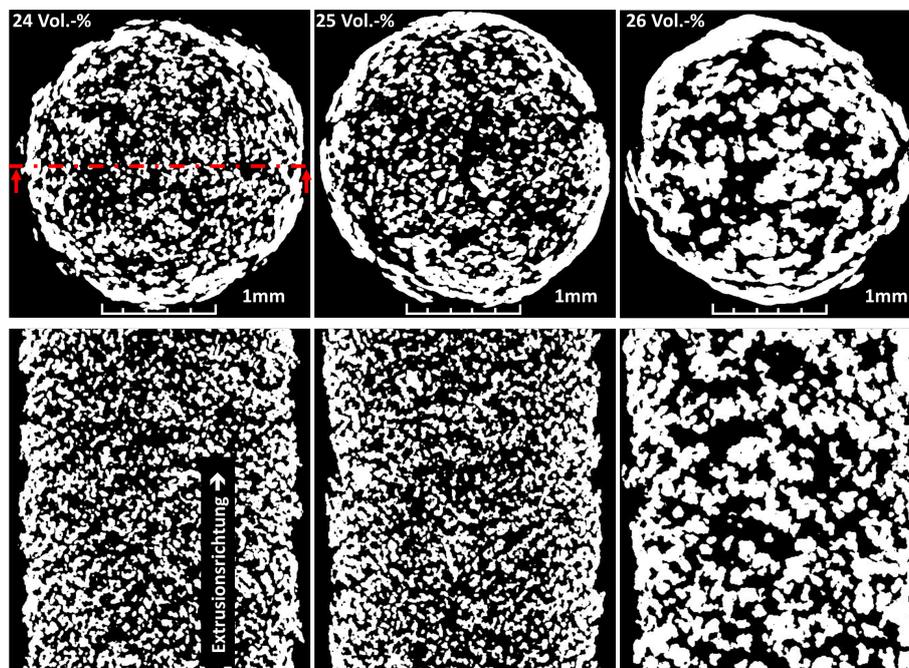


Abbildung 4: CT-Scans der Filamente, obere Reihe zeigt den Querschnitt des Filaments, untere Reihe zeigt Schnitt des Filaments in Extrusionsrichtung, Zinn ist in weiß dargestellt, Spalte links: Filament mit 24 Vol.-% Zinn, Spalte Mitte: Filament mit 25 Vol.-% Zinn, Spalte rechts: Filament mit 26 Vol.-% Zinn

4 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der Untersuchungen war die Entwicklung eines elektrisch leitfähigen Kunststoffes auf Basis eines niedrigschmelzenden Metalls (Zinn). Mit steigendem Zinnanteil sinkt der elektrische Widerstand, während die Bildung von Zinnagglomeraten im Randbereich zunimmt. Dies ist auf die hohe Scherung zwischen Matrixkunststoff und Zinnpulver zurückzuführen, durch die das Zinn aufschmilzt und die Agglomeratbildung begünstigt wird. Der Widerstand hängt in erster Linie mit dem Füllstoffanteil und der damit verbundenen ausgeprägteren Netzwerkstruktur zusammen. Es konnten Filamente mit einem Füllstoffanteil von bis zu 26 Vol.-% Zinn hergestellt werden. Mit diesem Füllgrad konnte ein spezifischer elektrischer Widerstand von $2,81 \text{ E-5 } \Omega \text{ m}$ erreicht werden.

Im nächsten Schritt soll zudem die Untersuchung der hergestellten Zinn-Filamente im FFF-Verfahren erfolgen, um den Einfluss der Verarbeitung auf den elektrischen Widerstand zu beurteilen. Dazu werden die Prozessparameter (Temperatur, Druckgeschwindigkeit und Schichtdicke) variiert werden, um optimale Druckparameter zur Erzielung niedriger Widerstände zu ermitteln. Die Wechselwirkung zwischen Morphologie, Verarbeitungsparametern und elektrischem Widerstand soll ebenfalls näher untersucht werden. Basierend auf den erarbeiteten Erkenntnissen soll ein mehrdimensionaler Demonstrator durch einen mehrlagigen Schichtaufbau im FFF-Verfahren hergestellt werden, um die Leitfähigkeit solcher Compounds in komplexen Geometrien zu verifizieren.

Literatur

- [1] Joshi, A.; Goh, J. K.; Goh, K. E. J.; Processes, Applications, and Challenges, in: 3D and 4D Printing of Polymer Nanocomposite Materials, Elsevier, s. 45–83, Amsterdam, 2019.
- [2] Kwok, S.W.; Goh, K.H.H.; Tan, Z.D.; Tan, S.T.M.; Tjiu, W.W.; Soh, J.Y.; Goh, K.E.J.; et al.; Electrically conductive filament for 3D-printed circuits and sensors, in *Appl. Mater. Today* 9, 167–175, 2017.
- [3] Leigh, S.J.; Bradley, R.J.; Pursell, C.P.; Billson, D.R.; Hutchins, D.A.; A simple low-cost conductive composite material for 3D printing of electronic sensors, in: *PLoS One* 7, 1–6, 2012.
- [4] Wei, X.; Li, D.; Jiang, W.; Gu, Z.; Wang, X.; Zhang, Z.; Sun, Z.; 3D printable graphene composite, in: *Sci. Rep.* 5, 2015.
- [5] Krassenstein, B.; Graphene 3D Lab Launches BlackMagic3D Filament Brand & New Graphene 3D Printing Material [Online], Available: <https://3dprint.com/51502/black-magic-3d-graphene/> [visited 2024 05 Mai].
- [6] Agarwala, S.; Goh, G. L.; Goh, G. D.; Dikshit, V.; Yeong, W. Y.; Process. Appl. Challenges, in: 3D 4D Print. Polym. Nanocomposite Mater., Elsevier, s. 297–324, Amsterdam, 2019.
- [7] Podsiadły, B.; Matuszewski, P.; Skalski, A.; Słoma, M.; Carbon Nanotube-Based Composite Filaments for 3D Printing of Structural and Conductive Elements, In: *Appl. Sci.*, 2021, 11, 1272, <https://doi.org/10.3390/app11031272F>.
- [8] Horst, D. J.; Andrade Junior, P. P.; Duvoisin, C. A.; Vieira, R. A.; Fabrication of Conductive Filaments for 3D-printing, Polymer Nanocomposites, In: *Biointerface Research in Applied Chemistry*, Volume 10, Issue 6, 6577 – 6586, 2020, DOI: 10.33263/BRIAC106.65776586
- [9] Ning, W.; Cong, J.; Qiu, J.; Wei, S.; Wang, S.; Additive manufacturing of carbon fiber reinforced thermoplastic composites using fused deposition modeling, *Compos. Part B-Eng.* 80, 369–378, 2015.
- [10] Lazarus, N.; Bedair, S. S.; Hawasli, S. H.; Kim, M. J.; Wiley, B. J.; Smith; G. L.; Selective Electroplating for 3D-Printed Electronics, in: *Adv. Mater. Technol.*, s. 4, 2019, <https://doi.org/10.1002/admt.201900126>.
- [11] Tan, J. C.; Low, H. Y.; Embedded electrical tracks in 3D printed objects by fused filament fabrication of highly conductive composites, In: *Additive Manufacturing*, 294–302, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.06.009>.

- [12] Voll, J.; Roth, S.; Untersuchung von elektrisch modifizierten Kunststoffen auf Basis niedrigschmelzender Metalle und Kupferfasern im FDM-Verfahren mit Anwendungsbezug im Bereich Smart Textiles, In: Tagungsband Technomer 2023, Fachtagung über Verarbeitung und Anwendung von Polymeren, 28, Chemnitz, Deutschland, 2023, ISBN: 978-3-939382-16-4.
- [13] Voll, J.; Roth, S.; Additive Herstellung leitfähiger Strukturen auf Basis niedrigschmelzender Metalle mittels FDM-Verfahren, In: Tag der Forschung Hochschule Schmalkalden, Tagungsband, Schriftreihe HSM-Prints 1/2022, Deutschland, 2022, ISSN 0949-1767 Schmalkalden.