

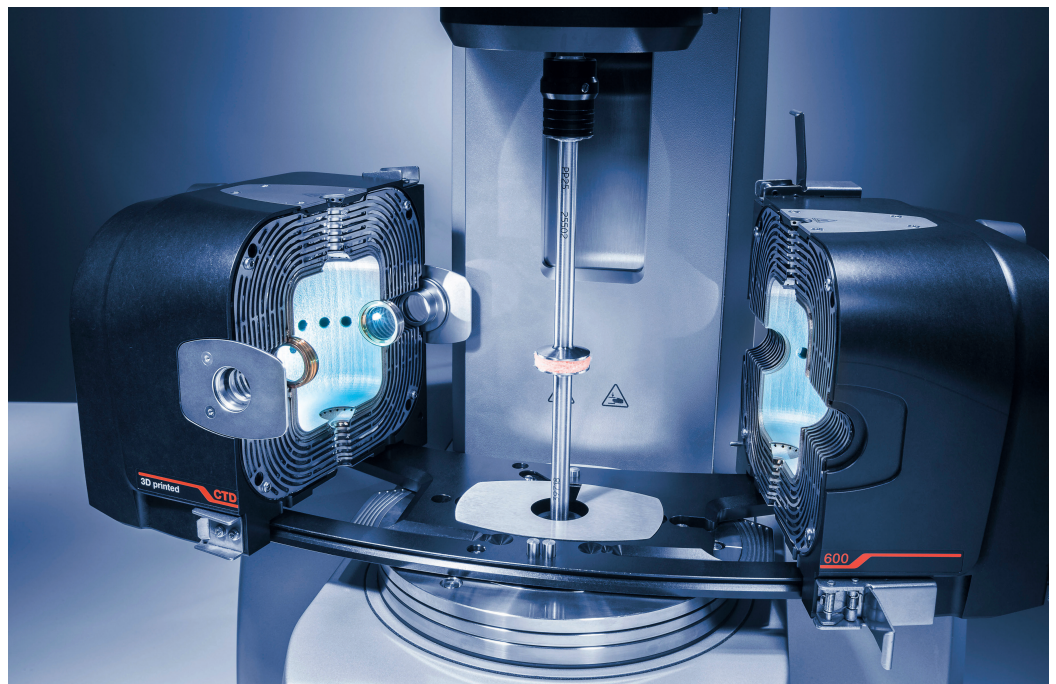
# Multifunktionale Werkstoffanalyse

## *Von der Schmelzrheologie bis zu den mechanischen Eigenschaften gedruckter Bauteile*

Ein multifunktionales Messgerät kombiniert die rheologische Charakterisierung mit einer dynamisch-mechanischen Analyse. Dadurch sind umfangreiche Materialcharakterisierungen mit nur einem Messgerät möglich. Am Beispiel der additiven Verarbeitung von PEEK durch Schmelzschichtung wird damit die Werkstoffcharakterisierung von Filament, Schmelze und Bauteil demonstriert.

Platte-Platte-Aufbau mit 25 mm Durchmesser für die rheologische Messung einer Polymerschmelze am MCR-702-MultiDrive-Rheometer mit einem Konvektionsofen (CTD 600 MultiDrive ready)

(© Anton Paar)



**F**ür die Prototypenherstellung in der Forschung und Entwicklung sowie die Serienproduktion spezieller Bauteile gewinnt die additive Fertigung an Bedeutung. Durch die flexiblen Verfahren können Bauteile mit sehr komplexen Formen einfach und schnell hergestellt werden. Selbst in modernen Flugzeugmotoren kommen mittlerweile 3D-gedruckte Bauteile zum Einsatz. Zukünftig werden die oftmals auch als 3D-Druck bezeichneten Verfahren in verschiedenen Branchen immer häufiger eingesetzt werden und weiter an Bedeutung gewinnen [1].

Es gibt verschiedene additive Fertigungstechniken, die je nach Material und Anwendung eingesetzt werden [2]. Ein weit verbreitetes Verfahren für Polymere

ist die Schmelzschichtung (Fused Deposition Modeling, FDM). Dabei wird ein thermoplastisches Filament aufgeschmolzen und mittels Extruder das gewünschte Bauteil schichtweise aufgebaut [2]. Durch den schichtweisen Aufbau haben derartig gefertigte Bauteile richtungsabhängige (anisotrope) mechanische Eigenschaften. Es ist daher von großer Bedeutung, dass das verwendete Material hinsichtlich seiner Eigenschaften charakterisiert wird. So ist beispielsweise wichtig, wie der Werkstoff auf eine Belastung auf Zug oder Torsion reagiert. Ebenfalls spielen die Eigenschaften des Materials bei Temperaturänderungen eine große Rolle. Da additiv gefertigte Bauteile teilweise herkömmlich spritzgegossene Komponenten

ersetzen, sind Untersuchungen zu richtungsabhängigen mechanischen Eigenschaften umso wichtiger.

Mechanische Eigenschaften wie die Glasübergangstemperatur  $T_g$  oder der Speicher- und Verlustmodul in Dehnung ( $E'$  bzw.  $E''$ ) werden maßgeblich durch den Herstellungsprozess und die Druckparameter beeinflusst [3]. Deshalb sind Erkenntnisse zu den Auswirkungen solcher Parameter und Prozesse auf die mechanischen Eigenschaften von Materialien unerlässlich. Nur so kann der Produktionsprozess möglichst genau auf das verwendete Material bzw. die Anwendung eingestellt werden.

Polyetheretherketon (PEEK) ist ein Thermoplast, der als technischer Kunst-

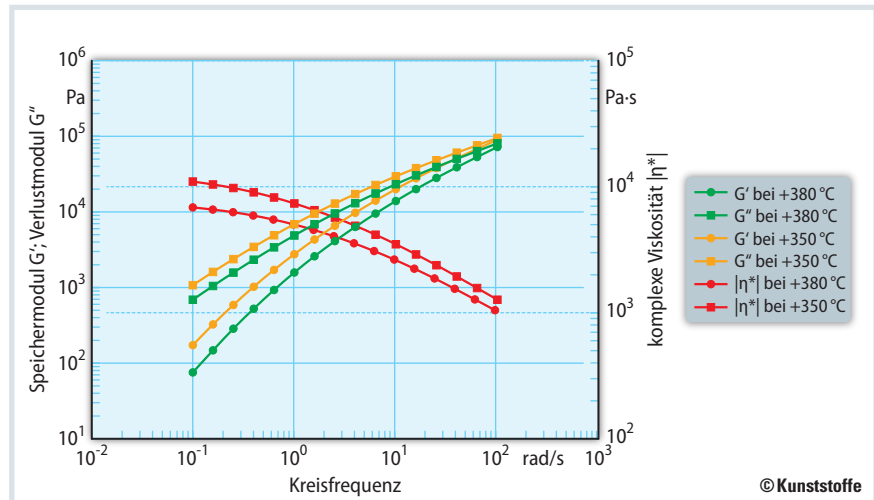
stoff für verschiedene anspruchsvolle Anwendungen eingesetzt wird. Dieser hochtemperaturbeständige Kunststoff weist hervorragende mechanische Eigenschaften sowie eine sehr gute chemische Beständigkeit auf. Daher wird PEEK vor allem in der chemischen Industrie, in der Automobil- sowie in der Luft- und Raumfahrtbranche angewendet.

### Einsatz von Rheometern zur Charakterisierung von PEEK

Mit den modularen und präzisen Rheometern der MCR-Serie der Anton Paar GmbH, Graz/Österreich, sind dynamisch-mechanische Analysen (DMA) von Festkörpern in Torsion, Biegung, Kompression und Zug möglich. Darüber hinaus sind auch alle Arten von rheologischen Messungen an Lösungen, Schmelzen, Festkörpern, Filmen, Folien, Fasern oder reaktiven Harzen mit ein und demselben Gerät möglich. Es deckt einen Temperaturbereich zwischen  $-160\text{ °C}$  bis  $1000\text{ °C}$  ab. Hintergrund dafür ist die erstmalige Kombination eines Linear- und Rotationsmessantriebs sowie einer großen Bandbreite an verfügbaren Messsystemen und Temperierkammern.

Der Rotationsmotor basiert auf technischen Highlights wie dem luftgelagerten EC-Synchronmotor, dem im Luftlager integrierten Normkraftsensor, der probenadaptiven Motorregelung für Rotationsversuche TruRate sowie der Echtzeitpositionsregelung für Oszillationsversuche TruStrain. Die schnelle Datenerfassung von TruStrain erlaubt die präzise Verfolgung von Reaktionskinetiken für schnelle Vernetzungsprozesse. Der optionale Linear-motor ist ebenfalls luftgelagert und arbeitet nach dem Moving-Magnet-Prinzip. Dies verhindert auch bei großen Kräften, dass sich der Motor erwärmt und temperaturinduzierte Signaldrifts entstehen. Zur Bestimmung und Kontrolle von Position und Auslenkung wird ein hochpräziser optischer Wegaufnehmer verwendet.

Am Beispiel von PEEK können durch den Einsatz eines luftgelagerten MCR-702-MultiDrive-Rheometers von Anton Paar in Kombination mit einem Linearmotor die Vorteile eines solchen Aufbaus gezeigt werden. Das Gerät erfasst sowohl die rheologischen Eigenschaften des PEEK-Filaments (Schmelze) als auch die dynamisch-mechanischen Eigenschaften der daraus gedruckten PEEK-Stäbe.



**Bild 1.** Frequenzsweep-Messungen einer PEEK-Schmelze. Bei  $+380\text{ °C}$  weist die PEEK-Schmelze eine etwa 30% niedrigere Viskosität auf als bei  $+350\text{ °C}$  und ist somit besser für das FDM geeignet (Quelle: Anton Paar)

### Rheologische Messung der PEEK-Schmelze

Um die Fließeigenschaften des Materials während der additiven Fertigung mittels Schmelzschiichtung besser beurteilen zu können, werden in der Regel rheologische Messungen an Polymerschmelzen durchgeführt. Rheologische Messungen an einer PEEK-Schmelze in einer Platte-Platte-Konfiguration dienen somit einem besseren Verständnis des Materialverhaltens in der Düse während des Druckprozesses (Titelbild).

Frequenzsweep-Messungen der PEEK-Schmelze bei den möglichen Verarbeitungstemperaturen von  $+350\text{ °C}$  und  $+380\text{ °C}$  mit einer Deformation innerhalb des linearviskoelastischen Bereichs (LVE) der Probe zeigen, dass die Schmelze mit zunehmender Kreisfrequenz niederviskoser wird (Bild 1). Mit der für Polymerschmelzen bekannten Cox-Merz-Beziehung können die mittels Oszillation gewonnenen Daten umgerechnet werden:

$$|\eta^*(\omega)| = \eta(\dot{\gamma})$$

Dadurch kann die im Frequenzsweep gemessene komplexe Viskosität mit einer scherratenabhängigen Viskosität korreliert werden. Als relevante Scherrate wurde ein Wert von  $10\text{ s}^{-1}$  berechnet, aus dem Durchmesser von  $0,4\text{ mm}$  der für den 3D-Druck verwendeten Düse und der Durchsatzmenge an Filament. Bei einer Temperatur von  $+380\text{ °C}$  und einer Scherrate bzw. Kreisfrequenz von  $10\text{ s}^{-1}$

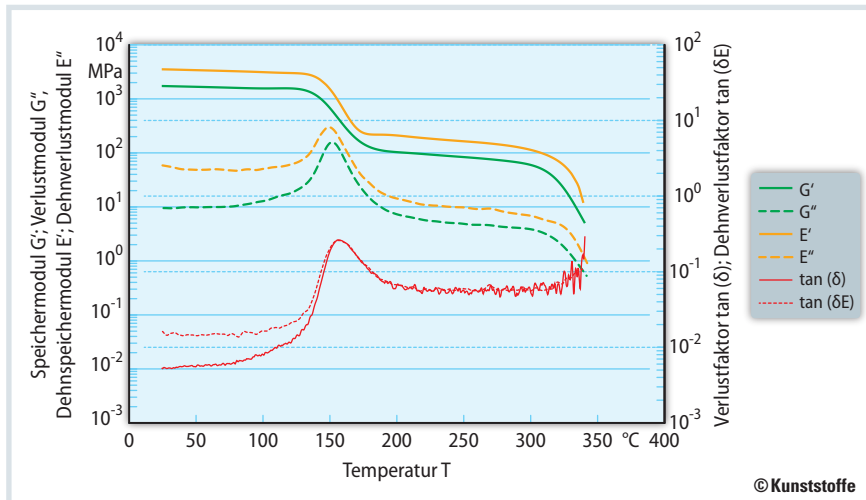
weist die PEEK-Schmelze eine Viskosität um die  $2600\text{ Pa}\cdot\text{s}$  auf; diese ist ca. 30% niedriger als bei  $+350\text{ °C}$  und somit besser für den FDM-Prozess geeignet.

### DMA-Messung der additiv gefertigten PEEK-Stäbe

Mittels einer Festkörpereinspannung (Solid Rectangular Fixture; SRF) können am Rheometer MCR 702 MultiDrive die DMA-Analysen durchgeführt werden (Bild 2). Somit kann das viskoelastische Ver- ➤



**Bild 2.** Festkörpereinspannvorrichtung (Solid Rectangular Fixture; SRF) für die temperaturabhängige DMA von additiv gefertigten PEEK-Stäben am MCR 702 MultiDrive Rheometer mit einem Konvektionsofen (CTD 600 MultiDrive ready) (© Anton Paar)



**Bild 3.** Temperaturabhängige DMA-Messungen eines FDM-gedruckten PEEK-Filaments. Dargestellt sind Schubmodul  $G'$  in Rot und Zugmodul  $E'$  in Grün sowie Tension in durchgezogenen Linien und Torsion in gestrichelten Linien (Quelle: Anton Paar)

halten der im FDM-Verfahren gefertigten PEEK-Stäbe in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht werden. Vor allem die Glasübergangstemperatur  $T_g$  und die Schmelztemperatur  $T_m$  eines Materials sind wichtige Eigenschaften, die mit einer temperaturabhängigen DMA-Messung untersuchbar sind.

Mit den verarbeiteten PEEK-Filamenten wurden DMA-Messungen sowohl in Torsion als auch in Zug durchgeführt, jeweils mit einer Spannung innerhalb

des LVE-Bereichs der Festkörperprobe. Die temperaturabhängigen Messungen der Schubmodule ( $G$ ) und Zugmodule ( $E$ ) ergeben dabei ähnliche Kurvenverläufe (**Bild 3**). Beide Größen  $E$  und  $G$  werden mit nur einem Gerät gemessen. Mittels dem in Torsion ermittelten Verlustmodul  $G''$  kann eine Glasübergangstemperatur  $T_g$  von etwa  $+148$  °C aus dem  $G''$ -Maximum berechnet werden. Laut Datenblatt des verwendeten PEEK-Filaments liegt die Glasübergangstemperatur bei ca.  $+146$  °C. Diese wurde vom Hersteller allerdings mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) ermittelt und ist somit nicht direkt mit dem über DMA bestimmten Wert zu vergleichen.

Zusätzlich kann der Glasübergangsbereich durch den in Tension bzw. Zug bestimmten Speichermodul  $E'$  nach ISO 11357 direkt in der Software ermittelt werden (**Bild 4**). Für das verwendete PEEK-Filament ergibt sich eine  $T_g$  Onset-Temperatur von  $+142,1$  °C, ein Mittelpunkt von  $+155,3$  °C und eine  $T_g$  Endset-Temperatur von  $+168,3$  °C. Am Ende des Glasübergangs ( $T_g$  Endset), und somit am Anfang des gummielastischen Bereichs, konnte ein relativ hoher  $E'$ -Wert von etwa  $242,4$  MPa beobachtet werden. Dieser resultiert aus der hohen Kristallinität des Polymers. Bei einer Temperatur um die  $+300$  °C beginnt das gemessene PEEK zu schmelzen, wobei der Speichermodul  $E'$  deutlich abnimmt (**Bild 4**).

### Fazit

Das multifunktionale Messgerät MCR 702 MultiDrive kann PEEK rheologisch als Schmelze sowie als Festkörper mittels dynamisch-mechanischer Analyse charakterisieren. Es kombiniert damit ein Rheometer mit einem dynamisch-mechanischen Analysegerät in einem einzigen Messgerät. Erkenntnisse rheologischer Messungen der Kunststoffschmelze können beispielsweise dafür verwendet werden, um geeignetere Verarbeitungstemperaturen im FDM-Prozess zu ermitteln. Die dynamisch-mechanische Analyse liefert hingegen wichtige Erkenntnisse bezüglich der Eigenschaften des Polymers in Abhängigkeit der Temperatur, wie z.B. der Glasübergangstemperatur oder dem Schmelzpunkt. ■

## Die Autoren

**Xandra Puntigam, MSc.**, ist Produktmanagerin Rheometer in Deutschland und seit 2013 für die Anton Paar Germany GmbH in Ostfildern tätig; xandra.puntigam@anton-paar.com

**Dipl.-Ing. Alexander Troiss** ist seit Mai 2017 Produktspezialist für Thermische Analyse bei Anton Paar GmbH in Graz/Österreich; alexander.troiss@anton-paar.com

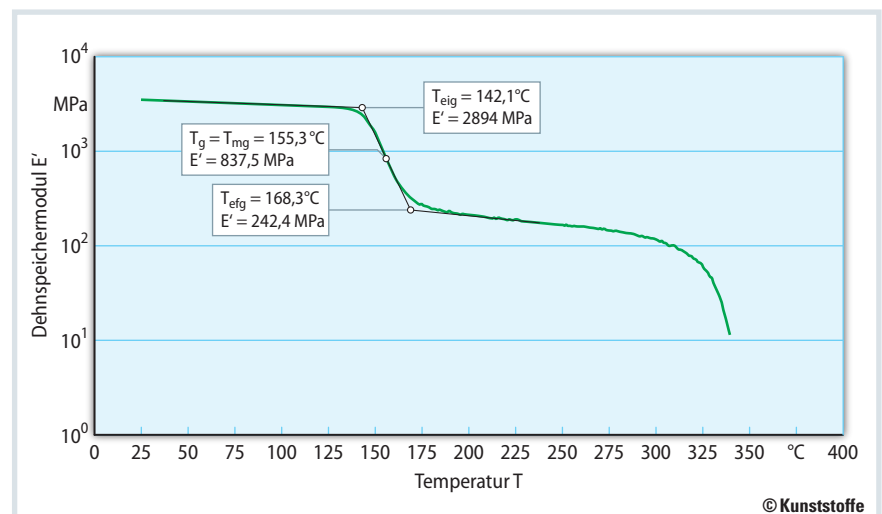
## Service

### Literatur & Digitalversion

➤ Das Literaturverzeichnis und ein PDF des Artikels finden Sie unter [www.kunststoffe.de/2019-06](http://www.kunststoffe.de/2019-06)

### 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)



**Bild 4.** Glasübergangstemperatur von PEEK nach ISO 11357, die mithilfe der Software direkt errechnet werden kann (Quelle: Anton Paar)