

Bestimmung der Mikrostruktur und Simulation des Schädigungsverhaltens von lasergesintertem Polyamid 12 unter quasistatischer Zugbelastung

Andreas KUPSCH¹, Daniela SCHOB², Fabien LÉONARD^{1,3}, Bernd R. MÜLLER¹, Ilja SAGRADOV², Robert ROSZAK^{2,4}, Holger SPARR², Rainer FRANKE², Matthias ZIEGENHORN², Giovanni BRUNO^{1,5}

¹ BAM, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, 12200 Berlin
² Brandenburgische Technische Universität Cottbus-Senftenberg, 01968 Senftenberg
³ University of Manchester, Didcot, Oxfordshire OX11 0DE, UK
⁴ Poznan University of Technology, 60-965 Poznan, Polen
⁵ Universität Potsdam, Institut für Physik und Astronomie, 14476 Potsdam

Kontakt E-Mail: andreas.kupsch@bam.de

Kurzfassung. Um das Material- und Schädigungsverhalten von additiv gefertigtem Polyamid 12 (PA12) unter quasistatischer Belastung zu charakterisieren, wurden mechanische Tests und Röntgenverfahren zur Bestimmung der Mikrostruktur eingesetzt. Die Proben wurden nach dem Prinzip des Selektiven Lasersinterns (SLS) hergestellt. Unter quasistatischer Belastung mit Haltezeiten ergab sich ein viskoplastisches Materialverhalten. Im Zugversuch wurde eine maximale Zugfestigkeit von 40.6 MPa und eine Bruchdehnung von 7.4% beobachtet. Mittels Röntgenrefraktion wurde eine Erhöhung von inneren Oberflächen beobachtet, die senkrecht zur der Zugrichtung orientiert sind. Die Analyse Gesamtporosität aus Computertomographie-Messungen ergab keine Änderung infolge der Zugbelastung. Jedoch wurde eine bimodale Porengrößenverteilung und eine steigende Sphärizität festgestellt. Das Materialverhalten wurde mit dem Chaboche-Modell simuliert und ergab eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Allerdings gestattet dieses Modell nicht, das Schädigungsverhalten abzubilden. Daher wurde zur Simulation des Schädigungsverhaltens das Modell gemäß dem Ansatz von Gurson, Tvergaard und Needleman unter Berücksichtigung der mikrostrukturellen Parameter erweitert. Der Schwerpunkt des Beitrags liegt auf den Röntgenverfahren zur experimentellen Bestimmung der Mikrostruktur.



1. Einführung

Der technologische Fortschritt erfordert die Entwicklung neuer Materialien. Dazu gehört auch die Bewertung ihrer Leistungsfähigkeit. Immer häufiger werden Designmaterialien, Kunststoffe und Metalle mit AM-Technologien (Additive Manufacturing) hergestellt. Für praktische Anwendungen sollen die 3D-gedruckten Teile während ihrer Lebensdauer verschiedenen mechanischen und umweltbedingten Belastungen standhalten. Es ist wichtig, die mechanischen Eigenschaften für Anwendungen unter verschiedenen Belastungsbedingungen zu kennen, die zu konventionell hergestellten Teilen (z.B. durch Spritzgießen). Vergleichbar sind. Während AM die Möglichkeit bietet, einen schnellen Schritt vom Design zum Produkt zu machen, insbesondere für Teile, die schwer oder gar nicht maschinell zu bearbeiten sind, bleiben Herausforderungen für die Vorhersage der mechanischen Eigenschaften bestehen [1]. Da AM-Bauteile schichtweise hergestellt werden, weisen sie anisotrope Eigenschaften und Eigenspannungen auf. Bislang existieren keine standardisierten Methoden zur Bestimmung der Materialeigenschaften aus der AM-Bearbeitung. Nur sehr wenige Arbeiten in der Literatur (z.B. [2]) beleuchten die Komplexität in Bezug auf Materialeigenschaften, AM-Mesostruktur und Bauteildesign für standardisierte Tests. Untersuchungen an konventionell und additiv hergestellten metallischen Werkstoffen haben gezeigt, dass es möglich ist, einerseits Materialmodelle für quasistatische Belastung zu entwickeln und andererseits Informationen über die inhomogenen Materialstrukturen, die aus Röntgenbeugung und CT-Analyse gewonnen werden, in ein numerisches Modell umzusetzen [3-5]. Daher ist der Ansatz dieser Arbeit, bestehende Material- und Schädigungsmodelle von Metallen zu untersuchen und auf additiv gefertigtes PA12 zu übertragen. Zur Beschreibung des Materialverhaltens wurden quasistatische Zyklustests mit implementierten Haltezeiten sowie Zugversuche durchgeführt. Für die Beschreibung des Schädigungsverhaltens wurden Röntgenrefraktion und Computertomographie durchgeführt. Mit den experimentellen Ergebnissen konnten die Material- und Schädigungsparameter der ausgewählten numerischen Modelle ermittelt und verifiziert werden. Für die numerische Beschreibung des Materialverhaltens wurde das Chaboche-Modell [6] verwendet, das bereits für metallische Werkstoffe unter thermomechanischer Belastung eingesetzt wurde. Zur Simulation der Schädigung diente das Gurson-Tvergaard-Needleman-Modell (GTN) [7], das für poröse metallische Werkstoffe verwendet wurde. Durch die Kopplung des Chaboche- und GTN-Modells ist es möglich, das Material- und Schädigungsverhalten des 3D-gedruckten PA12 unter Berücksichtigung der Mikrostruktur numerisch zu beschreiben.

2. Material und Methoden

2.1 Probenherstellung

Die PA12-Zugproben wurden nach dem Prinzip des selektiven Lasersinterns (SLS) auf einem sPro 230-Drucker (3D Systems) hergestellt. Er wurde mit einer Laserleistung von 70 W, einer Scangeschwindigkeit von 10 m/s für das Volumen und 5 m/s für die Kontur und einer Schichtdicke von 80 bis 150 µm betrieben. Der Bauraum wurde auf 170°C vorgeheizt, durch den Laser wird das Pulver (Duraform PA) lokal bei 200°C aufgeschmolzen. Für AM-Polymere existiert keine Norm für Zugstäbe. In dieser Arbeit wurde die Geometrie der Probekörper in Anlehnung an die DIN EN ISO 527-2 [8] gewählt, Abb. 1, links. Alle Proben wurden, wie in Abb. 1, rechts dargestellt, gedruckt.



Abb. 1: Abmessungen der Zugproben (links) und SLS-Prinzip (rechts); einzelne Druckschichten in der *xy*-Ebene, *z* gibt die Aufbaurichtung an (aus [9]).

2.2 Charakterisierung des Materialverhaltens und Zugversuche

Die Charakterisierung des Materialverhaltens wurde nach Haupt [10] durchgeführt, mit quasistatischer zyklischer Belastung und Haltezeiten von 1000 s.

Es wurden sieben Zugversuche mit einer Prüfgeschwindigkeit von 5 mm/min mit einer Prüfmaschine von Hegewald & Peschke - InspektTable 10 kN bei 23°C, gemäß DIN EN ISO 527-2 [9] durchgeführt. Die Verformung der Proben wurde zusätzlich mit einem digitalen Bildkorrelationsverfahren - (ARAMIS 3D Kamera) gemessen.

2.3 Röntgenrefraktion

Die Röntgenrefraktion [11] wird hier als rasternde Technik (Topographie) eingesetzt, um die örtlich aufgelöste interne relative spezifische Oberfläche zu extrahieren [12]. Sie basiert auf der Ablenkung von Röntgenstrahlen an inneren Oberflächen in völliger Analogie zur Brechung von sichtbarem Licht an Grenzflächen von Medien mit unterschiedlichen Brechungsindizes *n*, ausgedrückt durch das Snelliussche Brechungsgesetz. Da die Brechungsdekremente δ ($n = 1 - \delta$) sehr klein sind (10^{-7} bis 10^{-6}), sind die Streuwinkel ebenfalls sehr klein (einige Bogensekunden bis -minuten). Im Fall des untersuchten Polyamids beträgt δ bei Verwendung von Mo-K α -Strahlung (17.4 keV) 7.72×10^{-7} . Obwohl die räumliche Auflösung der Rastermessung durch den einfallenden Strahlquerschnitt ($500 \times 40 \ \mu\text{m}^2$) begrenzt ist, ist das Verfahren empfindlich für Oberflächen von Poren, Rissen oder Materialgrenzflächen bis in den Nanometerbereich. Das Ergebnis der Messung ist nicht die Abbildung von Individuen, sondern die spezifische Oberfläche, d. h. die Dichte der (orientierten) Oberflächen integriert über das Messvolumen ($500 \ \mu\text{m} \times 40 \ \mu\text{m} \times$ Dicke der Probe).

Für die Röntgen-Refraktionsmessungen wurden ca. 25 mm langes Proben aus der Messlänge eines unbelasteten Zugstabs (Probe V) und einer zugbelasteten Probe (Probe T) geschnitten. Der Brechungseffekt wurde mit einer modifizierten Kleinwinkelstreuungs-Röntgenkamera (mit Kratky-Kollimation, Mo-Feinstrukturröhre, U = 40 kV, I = 0.8 mA) mit nahezu monochromatischer Strahlung (Mo-K α) gemessen [13]. Dabei werden gleichzeitig die Röntgen-Refraktionsintensität $I_{\rm R}$ und der Transmissionsintensität $I_{\rm T}$ mit Szintillationsdetektoren erfasst. Durch Messung der beiden Intensitäten mit und ohne (Index 0) einer Probe erhält man den sogenannten Refraktionswert $C_{\rm m}D$:

$$C_m D = \frac{I_R \cdot I_{T0}}{I_{R0} \cdot I_T} - 1$$
 (1)

mit der Probendicke *D*. Zur Herleitung von Gl. (1) sei auf [14] verwiesen. Aus I_T und I_{T0} ergibt sich die Absorption $\mu D = -\ln (I_T/I_{T0})$ mit dem lineare Schwächungskoeffizienten μ . Mit bekanntem μ_0 (tabellierte oder Referenzdaten) und makroskopischer Dicke *D* wird die Porosität *p* wie folgt abgeschätzt:

$$p = 1 + \ln \left(I_T / I_{T0} \right) / (\mu_0 D) \tag{2}$$

Da die Röntgenbrechung stark von der Orientierung der Oberflächen abhängt (siehe z.B. [15-18]), wurden die Messungen in zwei Probenorientierungen durchgeführt. Die Position des Detektors gibt den Streuvektor Q der detektierten abgelenkten Strahlung vor. Werden die Proben derart angeordnet, dass die Zugrichtung Td (d.h. die Längsachse des Zugstabes, x in Abb. 1, rechts) parallel zu Q ist, wird der Refraktionswert $C_m D_{par}$ von transversalen Grenzflächen detektiert. Stehen Q und Td senkrecht aufeinander, entspricht der Refraktionswert $C_m D_{perp}$ axialen Grenzflächen.

2.4 Computertomographie

Zur Charakterisierung der Porengröße und -verteilung wurden computertomographische Messungen und Analysen (CT) durchgeführt. Dazu wurden annähernd würfelförmige Proben (Kantenlänge 5 mm) vom Rand der Messlänge präpariert. Eine GE v|tome|x L 180/300 – Anlage wurde mit 50 kV und 150 μ A betrieben. Die Voxelgröße betrug 8 μ m, die Integrationszeit betrug 2 s pro Projektion, mit 3142 Projektionen über 360°. Zur Rekonstruktion wurde eine GE-eigene Software eingesetzt. Zur Datenanalyse und Visualisierung wurde Avizo (Version 9.4, Thermo Fischer Scientific) benutzt [19]. Die Poren wurden anhand ihres Grauwerts im rekonstruierten CT-Volumen in der Polymermatrix segmentiert (nach Otsu [20]).

3. Ergebnisse

3.1 Materialcharakterisierung und Zugversuch

Die quasistatischen zyklischen Tests mit Haltezeiten zeigten eine Gleichgewichtshysterese im Spannungs-Dehnungs-Diagramm, die ein *viskoplastisches* Materialverhalten ausweist. Als Mittel aus 4 gültigen Zugversuchen ergab sich ein Elastizitätsmodul von (1600 \pm 30) MPa, eine Bruchdehnung von (7.4 \pm 0.3) % und eine Streckgrenze von (40.6 \pm 1.4) MPa. Während die Streckgrenze vergleichbar zu konventionell durch Spritzgießen hergestelltem Polyamid ist, ist der E-Modul ca. 25% größer, die Bruchdehnung um 85% geringer. Die Kurven zeigen ein sprödes Materialverhalten ohne ausgeprägte Streckgrenze (Abb. 2). Die rauen Bruchflächen zeigen das inhomogene Materialgefüge mit eingeschlossenen Poren und kleine Kerben im Randbereich.



Abb. 2: Typische Spannungs-Dehnungs-Kurven des Zugversuchs an vier SLS-PA12-Proben (Dehnrate 5 mm/s, T = 23°C) (aus [9]).

3.2 Röntgenrefraktion

Abbildung 3 fasst die Ergebnisse der Refraktionsmessung zusammen. Die Topogramme (Abb. 3 a, b) weisen auf keinerlei lokale Häufung von Poren oder inneren Oberflächen hin. Die Transmission beider Proben weist ähnliche Werte auf. Aus dem Vergleich mit porenfreien, spritzgegossenen Referenzproben identischer Dicke ergibt sich für Probe V eine Porosität von 5 %, für Probe T 4%. Dagegen zeigen sich deutliche Unterschiede in den Brechungssignalen: in der belasteten Probe T wird in beiden Orientierungen eine deutlich höhere Oberflächendichte beobachtet (Abb. 3 b, d). Im Vergleich der Orientierungen zeigt sich, dass in beiden Proben eine deutliche Anisotropie der Grenzflächenorientierungen vorliegt, die in Probe T stärker ausgeprägt ist. Während Probe V eine schwache Bevorzugung von axialen Grenzflächen zeigt ($C_m D_{perp} = 0.27 > C_m D_{par} = 0.23$), werden in der belasteten Probe T mehr transversale Grenzflächen beobachtet ($C_m D_{par} = 0.54 > C_m D_{perp} = 0.47$). Da sich die Porosität nicht ändert, ist die zusätzliche innere Oberfläche auf Risse oder kleinere Poren zurückzuführen.



Abb. 3: Topogramme der Transmission (a) und des Refraktionswertes $C_m D$ (b) der Proben T und V in zwei Orientierungen. Die relative Orientierung des Streuvektors (Q) und der Zugrichtung (Td) ist angegeben. Kumulative Profile der Transmission, μD , (c) und des Refraktionswertes (d), welche die deutlich höhere spezifische Oberfläche in Probe T verdeutlichen (aus [9]).

3.3 Computertomographie

Abbildung 4 (links) zeigt als Ergebnis der CT die gerenderten Poren in den Proben V und T. Die Porosität wurde zu 3.7 % (Probe V) bzw. 3.6 % (Probe T) bestimmt. Die Verteilung der Poren über den Probekörper ist sehr gleichmäßig, in Einklang mit den Refraktionsergebnissen.

In den untersuchten Volumina traten Poren unterschiedlicher Form auf. Diese wurden nach ihrer Sphärizität klassifiziert. Poren mit einer annähernd sphärischen Form haben einen kleinen Formfaktor. Ein großes Aspektverhältnis oder zerklüftete Oberflächen ergeben große Formfaktoren. Abbildung 4 (rechts) zeigt eine Auswahl der gemessenen Porenformen mit zugehörigem Formfaktor. Die Analyse der Formfaktoren ergibt im Vergleich der Proben einen höheren Mittelwert für die unbelastete Probe V.

Darüber hinaus wird eine bimodale Porengrößenverteilung beobachtet. Die Analyse zeigt ein Minimum bei einem Äquivalentdurchmesser *d* von 100 µm. Bezogen auf die Gesamtzahl enthält Probe T einen größeren Anteil an kleinen Poren ($d < 100 \mu$ m). Diese Tendenz steht im Einklang mit den Refraktionsergebnissen. Wird ausschließlich die Porenfraktion d > 100µm betrachtet, verschiebt sich der Schwerpunkt von 191 µm (für V) auf 171 µm (für T). Die aus der CT-Analyse gewonnenen Werte für die Porosität sind kleiner als die aus der Röntgentransmission ermittelten. Sie sind jedoch vergleichbar mit den Werten für die geschlossene Porosität, die von Dupin *et al.* [21] für lasergesinterte Bauteile aus Duraform PA 12 ermittelt wurden. Während der CT-Wert durch die räumliche Auflösung (Voxelgröße 8 µm) begrenzt ist, erfasst der Mittelwert der Röntgentransmission alle Porengrößen, sowohl offene als auch geschlossene Poren.



Abb. 4: Links: 3D -Rendering der Porosität für die unbelastete (V) und zugbelastete (T) Probe. Rechts: Auswahl einzelner Porenformen: große Formfaktoren entsprechen einer starken Abweichung von der Kugelform (aus [9]).

3.4 Numerische Simulation

Die experimentellen Ergebnisse dienten als Grundlage für die numerische Simulation. Dabei wurde das viskoplastische Materialmodell nach Chaboche [6] verwendet. Der Ursprung des Modells besteht in der Unterteilung der Gesamtdehnrate in einen elastischen und viskoplastischen Anteil. Die viskoplastische Dehnrate ist das Produkt aus dem plastischen Multiplikator und der Fließrichtung. Die Simulationen geben die experimentell ermittelten Spannungs-Dehnungs-Kurven in guter Näherung mit einer Maximalabweichung von 1.6 MPa wieder (Abb. 5, blaue Kurve), können aber nicht den Versagenszeitpunkt vorhersagen.

Die Schädigung wird durch eine Kopplung des Materialmodells mit dem Gurson-Tvergaard-Needleman-Modell (GTN) [7] einbezogen. Dieses Modell berücksichtigt den Einfluss von Poren (genähert als sphärische Poren), ihre Nukleation, Wachstum und Koaleszenz. Aus den Refraktions- und CT-Ergebnissen wurde die Porosität im Ausgangszustand (Probe V) verwendet. Abb. 5 (rote Kurve) zeigt, dass sowohl die Spannungs-Dehnungs-Kurven (Maximalabweichung 1.4 MPa) als auch die Bruchdehnung den experimentellen Werten entspricht.

Für eine ausführliche Beschreibung der verwendeten Modelle und der Fitparameter sei auf [9] verwiesen.



Abb. 5: Ergebnisse der numerischen Simulation im Vergleich zu experimentellen Daten. Die maximale Abweichung beträgt 1.6 MPa für das Chaboche- und 1.4 MPa für das gekoppelte Chaboche+GTN-Modell (aus [9]).

3. Zusammenfassung

Für additiv gefertigtes PA12 unter quasistatischer Belastung wurde ein Material- und Schädigungsmodell entwickelt, das auf experimentellen Untersuchungen der Mikrostruktur basiert. Das viskoplastische Materialverhalten konnte numerisch sehr gut mit dem Chaboche-Modell abgebildet werden. Die Kopplung mit dem Schädigungsmodell von Gurson-Tvergaard-Needleman konnte zusätzlich der Versagenszeitpunkt sehr gut wiedergeben werden. Röntgenrefraktion und CT-Analyse haben gezeigt, dass 3D-gedruckte Materialien bereits im Herstellungszustand eine nennenswerte Porosität (ca. 4%) aufweisen. Die Poren sind homogen verteilt. Für die Simulation der Schädigung wurden kugelförmige Poren angenommen. Die Validierung der experimentellen Ergebnisse und die Anpassung des Material- und Schädigungsmodells zeigen, dass das Material- und Schädigungsverhalten von 3D-gedrucktem PA12 durch das Chaboche- und GTN-Modell unter quasistatischer Belastung hinreichend gut abgebildet werden kann.

Referenzen

- [1] J.R. Dizon, A.H. Espera, Q.Chien, R.C. Advincula, Mechanical characterization of 3D-printed polymers, Additive Manufacturing, **20**, 44–67, 2018.
- [2] A. M. Forster, Materials Testing Standards for Additive Manufacturing of Polymer Materials: State of the Art and Standards Applicability, 2015.
- [3] C. Landron, E. Maire, O. Bouaziz, J. Adrien, L. Lecarme, A. Bareggi, Validation of void growth models using x-ray microtomography characterization of damage in dual phase steels, Acta Materialia, 59, 7564– 7573, 2011.
- [4] C. Angermeier A.M. Horr, An innovative use of CT method in light metals development, ICT Conference Proceedings, 149–157, 2014.
- [5] G. Ziółkowski, E. Chlebus, P. Szymczyk, J. Kurzac, Application of X-ray CT method for discontinuity and porosity detection in 316l stainless steel parts produced with SLM technology, Archives of Civil and Mechanical Engineering, 14, 608–614, 2014.
- [6] J.-L. Chaboche, Constitutive equations for cyclic plasticity and cyclic viscoplasticity, International Journal of Plasticity, **5**, 247–302, 1989.
- [7] V. Tvergaard, A. Needleman, Analysis of the cup cone fracture in a round tensile bar, Acta Metallurgica, 32, 157-169, 1984.
- [8] DIN Deutsches Institut für Normung e.V., DIN EN ISO 527-2: Kunststoffe Bestimmung der Zugeigenschaften, Teil 2: Prüfbedingungen für Form- und Extrusionsmassen, 2012.
- [9] D. Schob, R. Roszak, I. Sagradov, H. Sparr, M. Ziegenhorn, A. Kupsch, F. Léonard, B.R. Müller, G. Bruno, Experimental Determination and Numerical Simulation of Material and Damage Behaviour of 3D Printed Polyamide 12 under Quasi-Static Load, Archives of Mechanics, 71, 507-526, 2019.
- [10] P. Haupt: Continuum Mechanics and Theory of Materials, Springer, Berlin, Heidelberg, 2002.

- [11] M.P. Hentschel, R. Hosemann, A. Lange, B. Uther, R. Brückner, Röntgenkleinwinkelbrechung an Metalldrähten, Glasfäden und hartelastischem Polypropylen, Acta Crystallographica, A 43, 506–513, 1987.
- [12] M.P. Hentschel, K.-W. Harbich, D. Ekenhorst, J. Schors, Röntgentopographie der Faser- und Polymerorientierung. Materialprüfung, 39, 121–123, 1997.
- [13] A. Kupsch, B.R. Müller, A. Lange, G. Bruno, Microstructure characterization of ceramics via 2D and 3D X-ray refraction techniques, Journal of the European Ceramic Society, 37, 1879–1889, 2017.
- [14] F.E. Fensch-Kleemann, K.W. Harbich, M.P. Hentschel, Microstructural characterisation of porous ceramics by X-ray refraction topography, cfi/Ber. DKG, **79**, 11, 35–38, 2002.
- [15] B.R. Müller, R.C. Cooper, A. Lange, A. Kupsch, M. Wheeler, M.P. Hentschel, A. Staude, A. Pandey, A. Shyam, G. Bruno, Stress-induced microcrack density evolution in β-eucryptite ceramics: experimental observations and possible route to strain hardening, Acta Materialia, 144, 627–641, 2018.
- [16] B.R. Müller, A. Lange, M. Harwardt, M.P. Hentschel, Synchrotron-based micro-CT and refractionenhanced micro-CT for non-destructive materials characterisation, Adv. Eng. Mater., **11**, 435–440, 2009.
- [17] R. Laquai, B. R. Müller, G. Kasperovich, J. Haubrich, G. Requena, and G. Bruno, X-ray refraction distinguishes unprocessed powder from empty pores in selective laser melting Ti-6Al-4V, Mater. Res. Lett. 6, 130–135, 2018.
- [18] M. Erdmann, A. Kupsch, B.R. Müller, M.P. Hentschel, U. Niebergall, M. Böhning, G. Bruno., Dieselinduced transparency of plastically deformed high-density polyethylene, J. Mater. Sci., 54, 11739–11755, 2019.
- [19] Thermo Fischer Scientific. Thermo Fischer scientific avizo software (version 9.4).
- [20] N. Otsu, A thresholding selection method from grayscale histogram, IEEE Transactions on Systems, Man and Cybernetics, 9, 1, 62–66, 1979.
- [21] S. Dupin, O. Lame, C. Barres, J.-Y. Charmeau, Microstructural origin of physical and mechanical properties of polyamide 12 processed by laser sintering, European Polymer Journal, **48**, 1611–1621, 2012.