

## Akustische Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften künstlich gealterter Polymere

Manuel Webersen<sup>1</sup>, Matthias Hüttner<sup>2</sup>, Fabian Woitschek<sup>1</sup>, Elmar Moritzer<sup>2</sup>, Bernd Henning<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Elektrische Messtechnik, Universität Paderborn, 33098 Paderborn, Deutschland, E-Mail: webersen@emt.uni-paderborn.de

<sup>2</sup> Kunststofftechnik Paderborn, Universität Paderborn, 33098 Paderborn, Deutschland

### Einleitung

Präzise Kenntnis der mechanischen Eigenschaften von polymeren Werkstoffen hat sowohl für die Konstruktion als auch für die Bewertung der Betriebssicherheit und Restlebensdauer mechanischer Komponenten in Leichtbauanwendungen eine große Bedeutung. Zur messtechnischen Bestimmung, aber auch zur Prädiktion werden dabei traditionell Verfahren wie die mechanische Zugprüfung eingesetzt, bei denen der Prüfling exemplarisch zerstört wird.

In diesem Beitrag wird ein Verfahren zur zerstörungsfreien Materialcharakterisierung mittels Ultraschall vorgestellt und exemplarisch auf unverstärkte und glasfaserverstärkte Polymer-Proben angewendet, die über Zeiträume von bis zu 3000 h hydrothermisch gealtert wurden. Die Ergebnisse werden im Vergleich zu klassisch (zerstörend) bestimmten Messdaten und bezüglich der Messunsicherheit diskutiert.

### Materialcharakterisierung

Ziel der Materialcharakterisierung ist es, das Verhalten der Probe möglichst vollständig und realitätsnah zu beschreiben und voraussagen zu können. Dazu werden die Parameter eines geeigneten Materialmodells identifiziert.

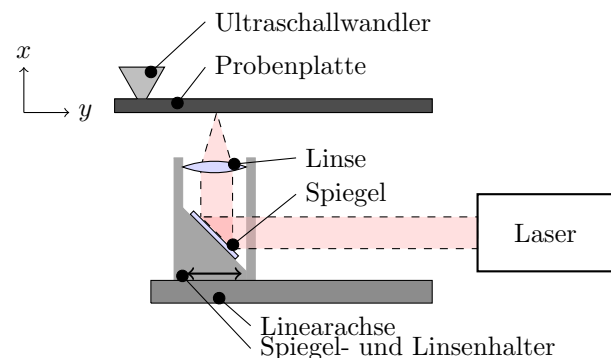
Sie unterscheidet sich damit von der zerstörungsfreien Werkstoffprüfung (ZfP, engl. „non-destructive testing“, NDT), bei der die Detektion und Charakterisierung örtlich begrenzter Inhomogenitäten angestrebt wird.

### Messsysteme

Es kommen zwei Messsysteme zum Einsatz, die die Materialabhängigkeit der dispersiven Eigenschaften von akustischen Wellenleitern als Basis für die Materialcharakterisierung nutzen. Ultraschallwellen werden im Medium angeregt und mit einem piezoelektrischen Ultraschallwandler detektiert. Anschließend werden die Parameter eines geeigneten Simulationsmodells so lange durch einen Optimierungsalgorithmus variiert, bis die Modellausgabe bestmöglich mit den Messdaten übereinstimmt (inverses Verfahren).

Für Messsystem 1, siehe Abbildung 1, kommen plattenförmige Proben (Dicke 1... 10 mm) zum Einsatz, die photoakustisch durch einen Puls laser (225  $\mu$ J, 3 ns pro Puls) breitbandig angeregt werden. Die Anregeposition wird mittels einer Linearachse verschoben, sodass örtlich aufgelöste Messdaten zur Verfügung stehen. Mithilfe der zweidimensionalen Fourier-Transformation wird daraus die Dispersionsabbildung berechnet, die analog zum Dispersionsdiagramm interpretiert werden kann. Das Simulationsmodell bestimmt mithilfe der semi-analytischen Finite Elemente Methode (SAFE) das Dispersionsdia-

gramm für gegebene Materialparameter. [2, 6]



**Abbildung 1:** Schematische Darstellung von Messsystem 1, nach [2].

Messsystem 2 verwendet eine klassische Transmissionsanordnung mit piezoelektrischen Ultraschallwandlern und hohlzylindrischen Probekörpern. Die Auswertung erfolgt im Zeitbereich mit einem Simulationsmodell auf Basis der „scaled boundary“-FEM (SBFEM). [1]

### Materialmodelle

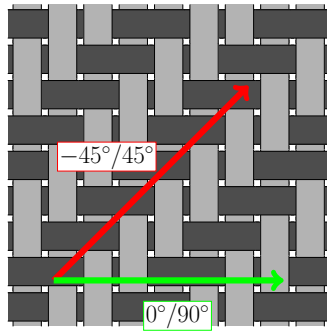
Für beide Messsysteme wird im Materialmodell Homogenität angenommen, da eine globale (nicht orts aufgelöste) Charakterisierung erfolgt. Dies gilt auch für Faserverbundwerkstoffe, da diese als makroskopisch homogen aufgefasst werden können [4]. Außerdem können unterschiedliche Materialsymmetrien, hier Isotropie, Transversalisotropie und Orthotropie, abgebildet werden. Das Modell für Messsystem 2 erlaubt darüber hinaus die Berücksichtigung viskoelastischer Materialeigenschaften [1]. Mechanische Vorspannungen und nichtlineares Materialverhalten werden nicht betrachtet (siehe dafür [5]).

Um den Rechenaufwand möglichst gering zu halten, wird das Materialmodell anhand des vorliegenden Probenmaterials gewählt, sodass z. B. für unverstärkte Polymere Isotropie, für verstärkte jedoch Orthotropie angenommen wird.

### Experimentelle Untersuchungen

#### Probenauswahl und Konditionierung

Als Probenmaterial werden Polyamid 6 (PA6) und Polypropylen (PP) sowie glasfaserverstärkte Varianten, sogenannte Organobleche, betrachtet (PA6+GF und PP+GF). Alle Probenvarianten liegen für die Untersuchung mit Messsystem 1 in Plattenform vor, wobei die Organobleche in zwei Schallausbreitungsrichtungen (entspricht mechanischen Belastungsrichtungen) untersucht werden, siehe Abbildung 2. Für die Verwendung von Messsystem 2 sind



**Abbildung 2:** Untersuchte Belastungs- bzw. Ausbreitungsrichtungen im Organoblech:  $0^\circ/90^\circ$  entlang der Faserrichtung,  $-45^\circ/45^\circ$  abseits davon.

außerdem hohlzylindrische Proben der unverstärkten Polymere im Einsatz. Pro Materialtyp, Geometrie und Alterungsstufe werden 10 Proben verwendet, sodass insgesamt 560 Datensätze entstehen.

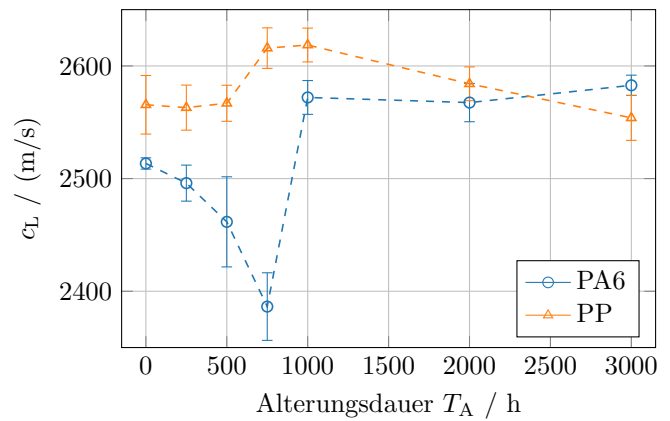
Für die experimentellen Untersuchungen wurden die Proben für Zeiträume von 0 h, 250 h, 500 h, 750 h, 1000 h, 2000 h und 3000 h bei  $90^\circ\text{C}$  im Salzwasserbad gelagert. Um vergleichbare Messbedingungen bezüglich der Materialfeuchte zu schaffen, wurden die Proben nach der Entnahme bei  $80^\circ\text{C}$  getrocknet.

Diese künstlichen Alterungsbedingungen simulieren, durch die erhöhte Temperatur beschleunigt, die Umgebungseinflüsse auf beispielsweise Teile von Kraftfahrzeugen. Bei Kondensationspolymerisaten wie Polyamid 6, bei deren Synthesereaktion Wasser als Nebenprodukt entsteht, führt die Lagerung in Wasser zur Hydrolyse, also zur Spaltung der Molekülketten, aus denen das Polymer besteht. In der Folge verschlechtern sich die mechanischen Eigenschaften, beispielsweise durch Erweichung des Materials. Für Polypropylen, das nicht zu den Kondensationspolymerisaten gehört, ist lediglich eine (deutlich kleinere) Eigenschaftsänderung durch den thermischen Einfluss zu erwarten. [3, 7]

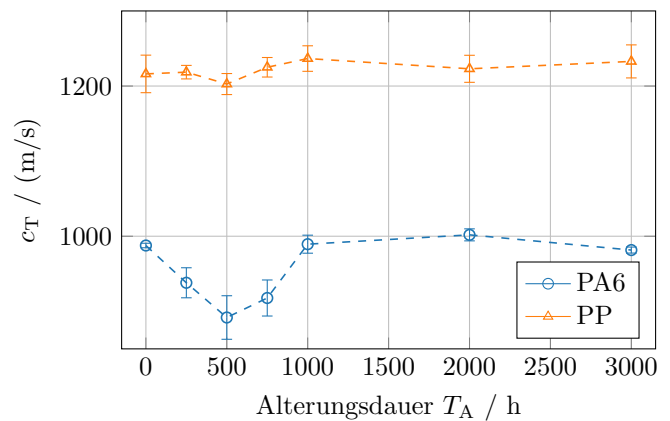
### Schallgeschwindigkeiten

Im ersten Schritt werden die Longitudinal- und Transversalwellengeschwindigkeiten  $c_L$  und  $c_T$  betrachtet, die durch Lösen des inversen Problems ermittelt werden können (siehe Abschnitt „Messsysteme“). Die mechanischen Kenngrößen, z. B. der Elastizitätsmodul, werden hiervon abgeleitet, siehe unten.

Für die unverstärkten Polymere ergeben sich die in den Abbildungen 3 und 4 dargestellten Verläufe in Abhängigkeit von der Alterungsdauer. Es wird deutlich, dass sowohl kleine ( $c_T$  für PP) als auch große ( $c_L$  für PA6) relative Änderungen der Parameter detektiert werden können. Dabei ist zu beachten, dass die angegebenen Fehlerintervalle sich auf die Streuung über alle zehn Proben der jeweiligen Alterungsstufe beziehen, siehe auch den folgenden Abschnitt. Physikalisch plausibel ist neben dem resultierenden Wertebereich, dass die relativen Änderungen für das nicht hydrolyseempfindliche Polypropylen deutlich geringer ausfallen.



**Abbildung 3:** Resultierende Longitudinalwellengeschwindigkeiten  $c_L$  für Polyamid 6 (PA6) und Polypropylen (PP).



**Abbildung 4:** Resultierende Transversalwellengeschwindigkeiten  $c_T$  für Polyamid 6 (PA6) und Polypropylen (PP).

### Messunsicherheitsbetrachtung

Die Streuungen (Stichprobenstandardabweichungen) für alle Proben einer Alterungsstufe liegen mit  $\sigma_{A,c_L} \approx 20 \text{ m s}^{-1}$  und  $\sigma_{A,c_T} \approx 10 \text{ m s}^{-1}$  relativ hoch. Zu zeigen ist somit, dass diese scheinbare Messunsicherheit primär auf Unterschiede in den realen Materialeigenschaften, nicht das Messverfahren selbst, zurückzuführen ist.

Für das Messverfahren können zwei wesentliche Beiträge zur Messunsicherheit identifiziert werden: Einerseits der Einfluss der Startwerte für den Optimierungsprozess, die durch einfache Abschätzungen aus den Rohdaten ermittelt werden [11], andererseits die nicht-ideale Reproduzierbarkeit der Messung.

### Einfluss der Startwerte

Zur Abschätzung des Einflusses der Startwerte wird die Parameteridentifikation für feste Messdaten mehrfach durchgeführt. Die Startwerte  $c_{L,0}$  und  $c_{T,0}$  werden dabei in einem Intervall von  $\pm 100 \text{ m s}^{-1}$  mit einer Schrittweite von  $10 \text{ m s}^{-1}$  variiert. Aus Gründen der Rechenzeit kann dieses Verfahren lediglich exemplarisch auf einzelne Datensätze angewendet werden. Für die Probe „D1P08“ liefert die Dispersionsabbildung eine scharfe Darstellung von ca. 20 Modenverläufen bis zu einer Frequenz von 2 MHz und

gehört damit zu den besten dieser Untersuchungsreihe. Das andere Extrem liegt für Probe „D4P06“ vor, bei der lediglich 6 Modenverläufe bis 1 MHz erkennbar sind, aber unscharf abgebildet werden.

Die resultierenden Streuungen sind für Longitudinal- und Transversalwellengeschwindigkeit annähernd gleich und belaufen sich auf

$$\sigma_{S,D1P08} = 0,4 \text{ m s}^{-1} \quad (1)$$

$$\sigma_{S,D4P06} = 8 \text{ m s}^{-1}. \quad (2)$$

Die Optimierung konvergiert also auch für stark vom Optimum abweichende Startwerte sehr gut, eine präzisere Schätzung der Startwerte ist nicht erforderlich. Erwartungsgemäß steigt die Unsicherheit für Messdaten mit geringem Informationsgehalt.

### Reproduzierbarkeit der Messung

Wie alle realen Prozesse liefert das vorliegende Messverfahren für wiederholte Messung an einer einzelnen Probe keine exakt identischen Werte. Zur Abschätzung dieses Einflusses wurden Wiederholmessungen für eine ausgewählte Probe durchgeführt, wobei die Probe jeweils vollständig aus dem Messsystem entfernt und wieder eingesetzt wird. Um den Einfluss der Startwerte für diese Betrachtung zu minimieren, wird erneut die Probe „D1P08“ verwendet.

Als Streuung für diese Wiederholmessungen (ohne Kompensation des Startwert-Einflusses) ergibt sich

$$\sigma_{W,D1P08} = 4 \text{ m s}^{-1}. \quad (3)$$

Auch dieser Wert liegt deutlich unter der Streuung für alle Proben innerhalb einer Alterungsstufe. Die Messunsicherheit des Verfahrens liefert also nur einen begrenzten Beitrag zu dieser Streuung, der allerdings von der Qualität der Dispersionsabbildung abhängt.

### Mechanische Kenngrößen

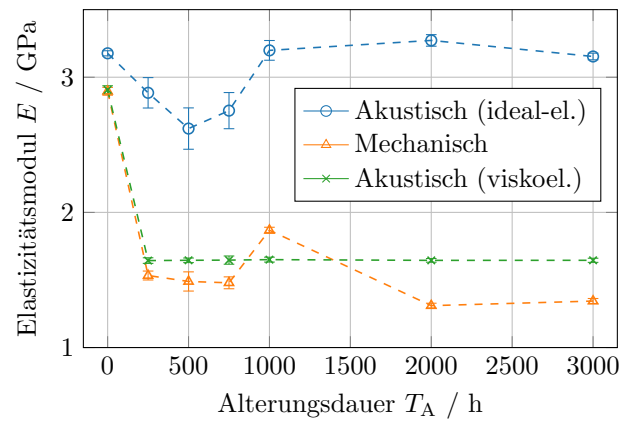
Unter Annahme ideal-elastischen Verhaltens kann ein Festkörper statt über die Schallgeschwindigkeiten  $c_L$  und  $c_T$  auch über mechanische Kenngrößen wie Elastizitätsmodul  $E$  und Poisson-Zahl  $\nu$  beschrieben werden. Beispielsweise gilt dann [8]

$$E = \frac{\rho c_T^2 (3c_L^2 - 4c_T^2)}{c_L^2 - c_T^2}. \quad (4)$$

In Abbildung 5 ist der so bestimmte Elastizitätsmodul im Vergleich zu mechanisch (durch Zugprüfung) bestimmten Werten dargestellt<sup>1</sup>. Es wird deutlich, dass hier keine gute Übereinstimmung zwischen akustisch und mechanisch bestimmten Werten vorliegt. Wird jedoch das viskoelastische Materialmodell auf Basis der Messung mit System 2 zugrunde gelegt, wird eine gute Übereinstimmung erreicht.

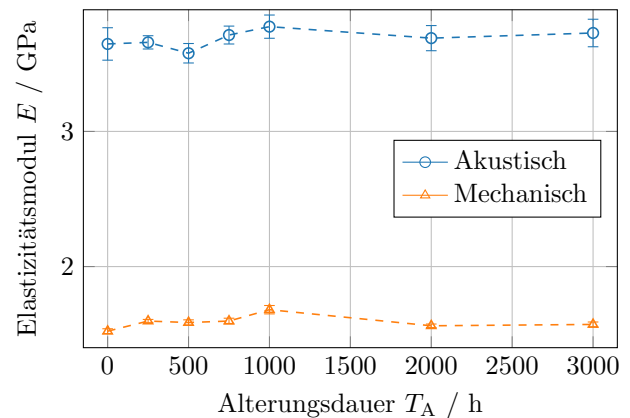
Für Polypropylen tritt unter Annahme von Idealelastizität zwar eine Verschiebung zu höheren Werten auf, die auf

<sup>1</sup>Der mechanisch bestimmte Wert für  $E(T_A = 1000 \text{ h})$  ist als Ausreißer zu betrachten, der durch fehlerhafte Probenkonditionierung verursacht wurde und rückwirkend nicht korrigiert werden kann.



**Abbildung 5:** Vergleich der akustisch (mit ideal-elastischem und viskoelastischem Materialmodell) und mechanisch bestimmten Elastizitätsmoduln von Polyamid 6.

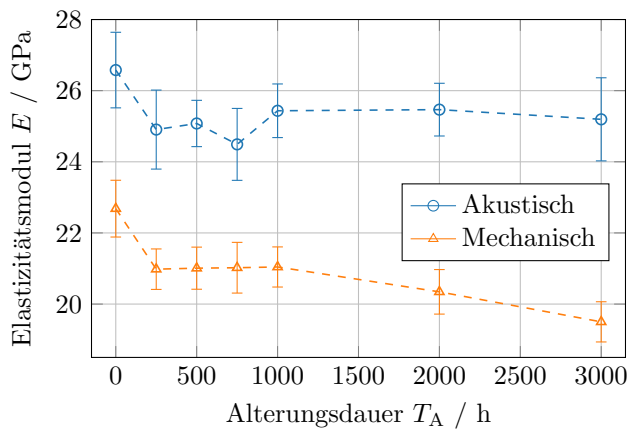
die hochfrequente Anregung (Ultraschall im MHz-Bereich gegenüber quasistatischer Zugprüfung) zurückzuführen ist. Dieser bekannte Effekt liegt dem Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip zugrunde [9], das häufig bei der dynamisch mechanischen Analyse (DMA) genutzt wird. Die relative Änderung des Elastizitätsmoduls über die Alterungsdauer zeigt jedoch eine hohe Übereinstimmung, siehe Abbildung 6.



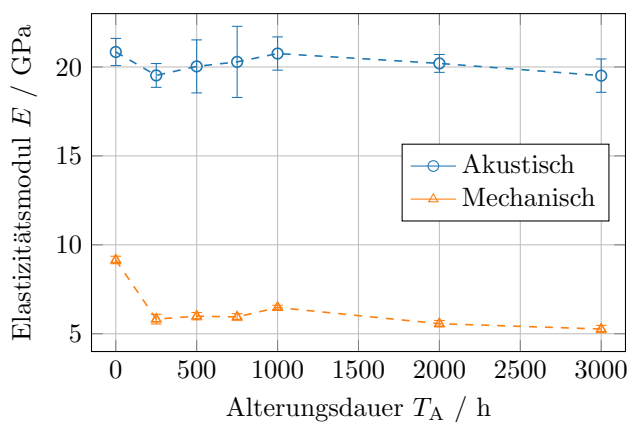
**Abbildung 6:** Vergleich der akustisch und mechanisch bestimmten Elastizitätsmoduln von Polypropylen unter Annahme idealer Elastizität.

Abbildung 7 stellt die Elastizitätsmoduln für PA6-Organobleche bei Belastung entlang der Faserrichtung dar. Wie beim unverstärkten Polypropylen ist der akustisch bestimmte Wert gegenüber dem mechanisch bestimmten erhöht, weist aber vergleichbare relative Änderungen auf. Eine größere Abweichung, bei dennoch vergleichbaren relativen Änderungen, tritt für die Betrachtung unter  $-45^\circ/45^\circ$  auf, siehe Abbildung 8. Dies ist wiederum durch die Vernachlässigung der Viskoelastizität zu erklären: In Faserrichtung dominieren die (in guter Näherung idealen) elastischen Eigenschaften der Glasfasern, abseits davon die viskoelastischen Eigenschaften des Matrixmaterials.

Für glasfaserverstärktes Polypropylen können diese Betrachtungen analog durchgeführt werden und liefern eine ähnliche Übereinstimmung mit den mechanisch bestimm-



**Abbildung 7:** Vergleich der akustisch und mechanisch bestimmten Elastizitätsmodul von glasfaserverstärktem Polyamid 6 bei Betrachtung in Faserrichtung ( $0^\circ/90^\circ$ ).



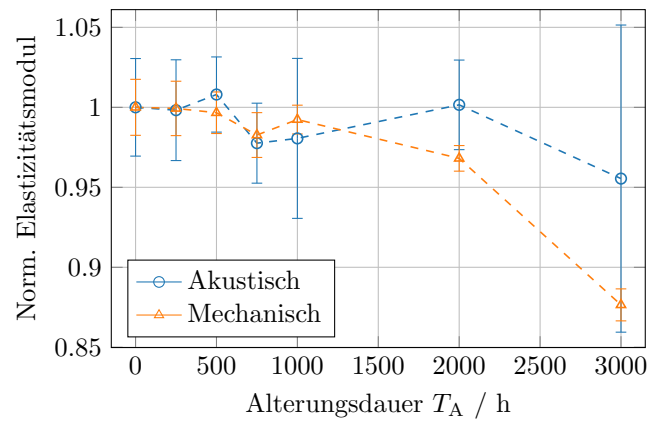
**Abbildung 8:** Vergleich der akustisch und mechanisch bestimmten Elastizitätsmodul von glasfaserverstärktem Polyamid 6 bei Betrachtung abseits der Faserrichtung ( $-45^\circ/45^\circ$ ).

ten Werten. Zur besseren Vergleichbarkeit sind die in Abbildung 9 dargestellten Elastizitätsmoduln auf den Ausgangswert (bei  $T_A = 0$  h) normiert. Sie zeigen ebenfalls eine gute Übereinstimmung.

### Zusammenfassung und Ausblick

Die Ergebnisse demonstrieren, dass mit dem vorgestellten Messverfahren die akustischen und mechanischen Eigenschaften von unverstärkten und verstärkten Polymeren charakterisiert werden können. Es können bereits kleine Änderungen in den Materialeigenschaften, etwa Schallgeschwindigkeitsunterschiede von wenigen  $\text{m s}^{-1}$ , detektiert und abgebildet werden. Bei der Bestimmung absoluter mechanischer Kenngrößen wie dem Elastizitätsmodul ist die Materialversteifung durch hochfrequente Anregung zu berücksichtigen. Für Materialien mit stark viskoelastischem Verhalten muss ein geeignetes Materialmodell gewählt werden. Richtungsabhängigkeiten in orthotropen Materialien können abgebildet und die jeweils dominanten Materialkomponenten identifiziert werden.

In weiteren Arbeiten soll Messsystem 1 um ein viskoelastisches Materialmodell und die zugehörige Parameteridentifikation erweitert werden. Weiterhin kann die Methode



**Abbildung 9:** Vergleich der normierten, akustisch und mechanisch bestimmten Elastizitätsmodul von glasfaserverstärktem Polypropylen bei Betrachtung in Faserrichtung ( $0^\circ/90^\circ$ ).

zur vollständigen richtungsabhängigen Charakterisierung aus [10] auf künstlich gealterte Organobleche übertragen werden. Die Ergebnisse der Untersuchungsreihe sollen außerdem für eine materialwissenschaftliche Analyse der detektierten Eigenschaftsänderungen genutzt werden.

### Literatur

- [1] F. Bause u. a. „Viskoelastizität und Anisotropie von Kunststoffen: Ultraschallbasierte Methoden zur Materialparameterbestimmung“. In: *Technisches Messen* 84.3 (2017).
- [2] L. Claes u. a. „Determination of the material properties of polymers using laser-generated broadband ultrasound“. In: *JSSS* 5.1 (2016).
- [3] G. W. Ehrenstein und S. Pongratz. *Beständigkeit von Kunststoffen*. Hanser, 2007.
- [4] P. Elsner, P. Eyerer und T. Hirth, Hrsg. *Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen*. 8. Aufl. Springer, 2012.
- [5] S. Johannesmann u. a. „Acoustic material characterization of prestressed, plate-shaped specimens“. In: *Sensoren und Messsysteme*. 2018.
- [6] S. Johannesmann u. a. „Inverser Ansatz zur akustischen Charakterisierung plattenförmiger Materialproben“. In: *DAGA*. 2017.
- [7] S. Koltzenburg u. a. *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*. Springer Spektrum, 2014.
- [8] R. Lerch, G. Sessler und D. Wolf. *Technische Akustik*. Springer, 2009.
- [9] B. Tieke. *Makromolekulare Chemie: Eine Einführung*. Wiley, 2012.
- [10] M. Webersen u. a. „Akustische Charakterisierung der richtungsabhängigen elastischen Eigenschaften faserverstärkter Kunststoffe“. In: *DAGA*. 2018.
- [11] M. Webersen u. a. „Guided ultrasonic waves for determining effective orthotropic material parameters of continuous-fiber reinforced thermoplastic plates“. In: *Ultrasonics* 84 (2018).