

Mélységérzékeny benyomódásmérés hőmérsékletfüggésének vizsgálata DMA berendezésben

Kotrocza Luca, Dr. Bakonyi Péter
Budapesti Műszaki és Gazdaságtudomány Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Polimertechnika
Tanszék

Absztrakt

A roncsolásmentes anyagvizsgálat egyik legfontosabb eljárása a keménységmérés. Ez az eljárás jól alkalmazható mind fém, mind kerámia és polimer anyagok esetén. A keménységmérésből továbbfejlesztett mérési eljárás a mélységérzékeny keménység-, vagy benyomódásmérés (*Depth Sensing Indentation*, DSI). Az eljárással információt kaphatunk az anyagok rugalmas tulajdonságairól, vagy akár azok időfüggő viselkedése (kúszása) is feltárható a segítségével. A hőmérsékletfüggés ezeknél a méréseknél fémek és kerámiák esetén kevésbé vizsgált, ugyanakkor polimerek esetén a vizsgálati hőmérséklet megváltozásának hatása az anyag viselkedésére közel sem elhanyagolható.

Munkánkban a mélységérzékeny benyomódásmérés lehetőségeit, eddigi kutatási eredményeit foglaljuk össze, kitérve a polimer anyagokon végzett mérések befolyásoló tényezőire, azok hatására. Továbbá kitérünk az általunk tervezett mérőfeltételre, amelyet egy dinamikus mechanikai analizátor (DMA) berendezésbe építettünk, így biztosítva lehetőséget mérések végzésére széles hőmérsékleti tartományban. A berendezésnek köszönhetően végezhetünk különböző vizsgálatokat, akár statikus, akár ciklikus, ismétlődő terhelés mellett. Bemutatjuk a módszer alkalmazhatóságát, és a hőmérsékletváltozás keménységre gyakorolt hatását 3D nyomtatott, fotopolimer anyag esetén.

Kulcsszavak: DSI, DMA, hőmérsékletfüggés, polimer

1. Bevezetés

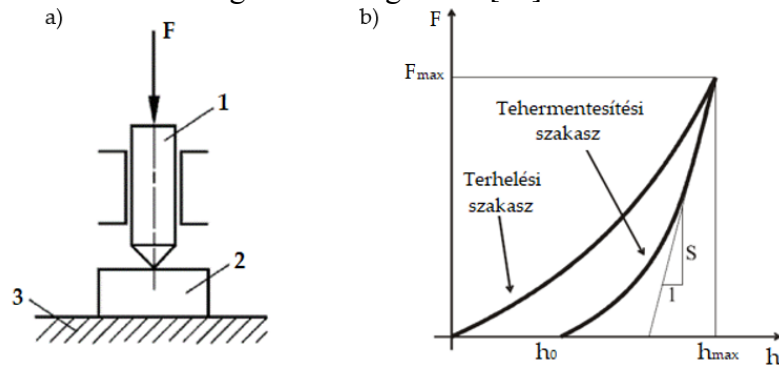
Polimer anyagok fejlesztése az elmúlt évtizedekben egyre nagyobb hangsúlyt kap. Ezek az anyagok a fémekhez hasonlóan szerkezeti elemek alapanyagaként is szolgálhatnak (pl.: csavarok, csapágyak, ablakkeret), ugyanakkor számos hétköznapi eszközünk is ezekből készül (pl.: toll, pohár, csipesz). Az anyag alkalmazhatóság szempontjából legfontosabb mechanikai tulajdonságait mérésekkel kell meghatározni, a leggyakrabban alkalmazott eljárások lehetnek statikusak (szakítás, hajlítás), vagy dinamikusak (Charpy-féle ütvehajlítás, erjtödárdás ütőmű). Ezen eljárásokra alapvetően elmondható, hogy segítségükkel rövidtávú mechanikai tulajdonságokat tudunk mérni, azonban meg kell jegyezni, hogy polimer anyagok esetében ez nem elegendő, hiszen jelentős időfüggő viselkedéssel is rendelkeznek (kúszás, feszültségrelaxáció, ciklikus terhelésre adott válasz). Míg fémek esetén a kúszási viselkedés csak emelt hőmérsékleten jelenik meg, addig a polimer anyagoknál már szobahőmérsékleten is nagymértékű változást tapasztalhatunk [1-3].

A húzó- és hajlító igénybevételeken kívül, kiemelten fontos a nyomó igénybevétel. Beszélhetünk felületi, vagy pontszerű nyomó terhelésekről is. A pontszerű igénybevétel vizsgálatának legjobb módja a keménységmérésből továbbfejlesztett mélységérzékeny benyomódásmérés (DSI) [4-7]. A mérésre kidolgozott szabvány [8] alapvetően fémekre vonatkozik, de alkalmazhatjuk polimerekre is, ugyanakkor a vizsgálati hőmérséklet 10-35 °C között került meghatározásra, amely elég szűk a polimer anyagok esetén. A terhelőerő-tartomány és benyomódási mélység tartománya is meghatározásra kerül, négy szintet tudunk elkülöníteni, ezt az 1. táblázat mutatja be.

1. táblázat Keménységméréseknél alkalmazott terhelések és benyomódási mélységek fémekre vonatkoztatva [8]

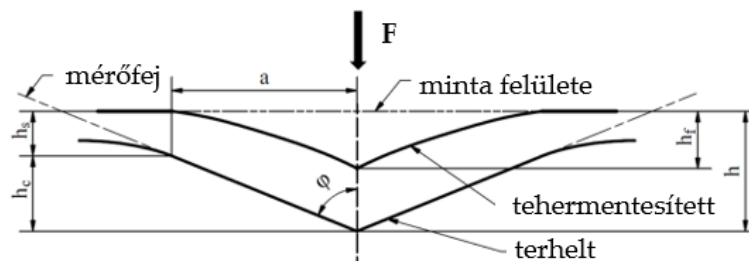
	Erőtartomány	Benyomódási mélység
Keménységmérés	2 N – 30000 N	> 0,02 μm
Mikro-keménységmérés	< 2 N	< 0,02 μm
Ultramikro- keménységmérés	1 mN – 500 mN	10 nm
Nano-keménységmérés	0,01 mN – 30 mN	0,1 nm

A mérés elvi vázlatát az 1./a ábra mutatja be. Az 1-es tételszámú mérőfejet állandó benyomódási, vagy terhelési sebességgel a mintába nyomja a mérőeszköz, majd ha elért egy előre meghatározott maximális erőt, vagy deformációt, akkor megegyező sebességgel kiemeli. A mérőberendezés a terhelőerőt a benyomódási mélység függvényében regisztrálja, és felveszi a benyomódási görbét (1./b ábra). Nagy előnye az eljárásnak, hogy a benyomódási mélység rögzítésével az optikai vizsgálatok kiválthatók, és a kiértékelés akár teljesen automatizálható. A mérések elvégzéséhez a különböző mérőfejeket alkalmazhatunk, akár a klasszikus keménységmérőfejeket (Vickers, Berkovich), vagy nem szabványos geometriájú mérőfejeket (kúp, gömb, piramis, laposvégű) [9]. Nano-tartományban végzett mérések esetén, atomerő-mikroszkóp is alkalmazható a vizsgálatok elvégzésére [10].



1. ábra A mérés elvi vázlata, 1 – mérőfej, 2 – minta, 3 – alátámasztás (a) és a jellegzetes benyomódási görbe (b) [4]

A méréssel meghatározható a dinamikus keménység, azaz a felterhelési szakasz bármely pontjában, az adott erő és mélység adatok alapján kiszámítható. Megjegyzendő, hogy a lenyomat átlójából számított, illetve a benyomódási mélységből meghatározott értékek között eltérés tapasztalható, hiszen a lenyomat a leterhelést követően sekélyesedik, de a lenyomat átlója változatlan marad. Emellett érdemes figyelembe venni az anyag mérőfej alatti lehajlását (h_s) is a mérések kiértékelésekor.



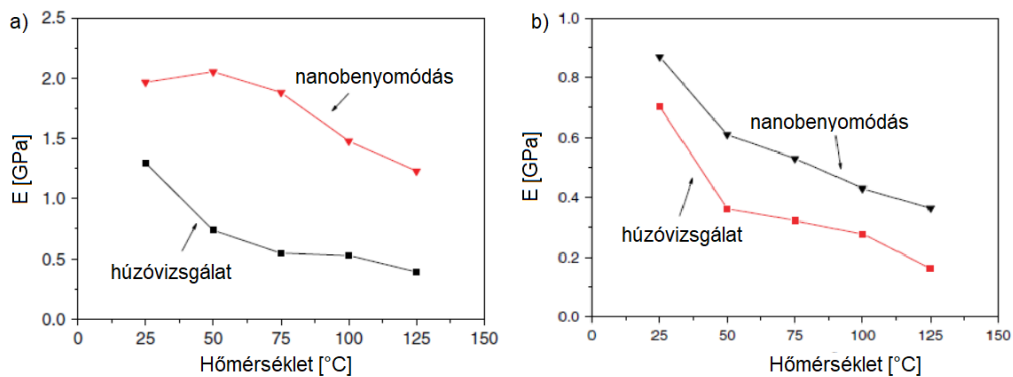
2. ábra Az anyag deformációja Vickers-fej esetén terhelt, illetve terheletlen állapotban [5]

A leterhelési görbe maximális benyomódási pontjához tartozó meredeksége alapján az anyag benyomódási rugalmassági modulusa is kiszámítható. Továbbá a képlékeny alakváltozásra fordított munka ($W_{képl}$, [J]) és a rugalmas feszültségtér energiája (W_{rug} , [J]) is

meghatározható a görbe alatti területből [5, 7]. Rideg anyagok esetén pedig meghatározható a törési szívósság közelítő értéke a lenyomat sarkaiból kiinduló repedés hosszából [11].

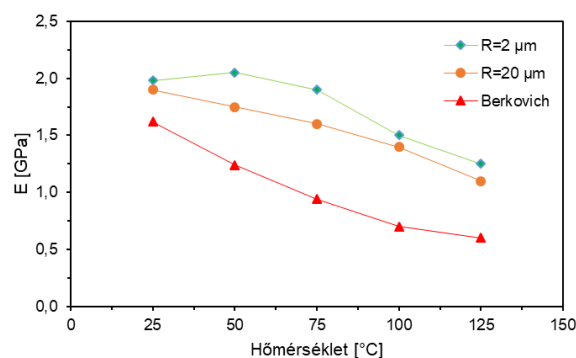
Az eljárás egyre jobban elterjedt fémek [12, 13] és polimer anyagok [6, 9] esetén is. A kis benyomódási mélységeknek köszönhetően vékony minták, mint például vékonyfilmek [14-15] és bevonatok [16] is eredményesen vizsgálhatók ezzel az eljárással. Kiemelten hasznos az eljárás a nanokompozitok [17] területén is, segítségével a nanoméretű töltőanyagok eloszlása is feltérképezhető. A mérés jól kombinálható kúszásvizsgálatokkal is [6, 18].

Polimer anyagok vizsgálatánál, az időfüggő viselkedés mellett kiemelten fontos a hőmérsékletfüggést is elemezni, hiszen már kis hőmérsékletváltozás is nagy hatással lehet az anyagviselkedésre [1-3, 19]. Ennek ellenére a benyomódásmérés hőmérsékletfüggésével csak kevés kutatás foglalkozik. Alapvetően elmondható, hogy a hőmérséklet növekedésével mind a keménység, mind a benyomódási rugalmassági modulus változik [20-22], és az üvegesedési átmeneti hőmérsékletnél ugrás tapasztalható. Seltzer és társai [23] nano-benyomódásméréssel kapott eredményeiket vetették össze húzóvizsgálatból származó eredményekkel. A rugalmassági modulus változását elemezték növelt hőmérsékleteken, poliamid6 (PA6) és poli(tetrafluoretilén) (PTFE) anyagokon. Látható, hogy a két méréssel kapott eredmények összhangban vannak, mindkét esetben az anyag mechanikai tulajdonságai romlottak a hőmérséklet növekedésével.



3. ábra PA6 (a) és PTFE (b) rugalmassági modulus összehasonlítása benyomódási mérésből, illetve szakítóvizsgálatból számítva [23]

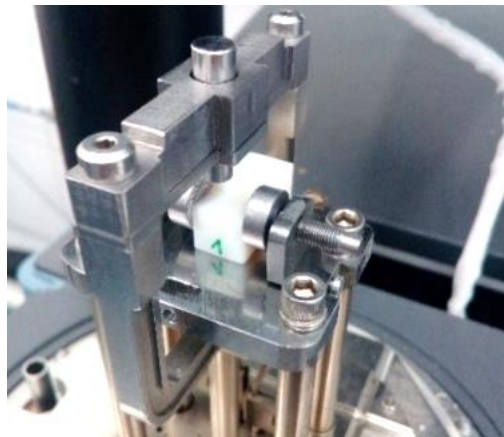
A szerzők a benyomófej geometriájának, a benyomódási rugalmassági modulusra gyakorolt hatását is elemezték PA6 anyagon. Azt tapasztalták, hogy a gömb mérőfejjel nagyobb rugalmassági moduluszt kaptak ugyanazon paraméterek mellett, ami várható eredmény, hiszen eltérő kontaktfelületek keletkeznek ezekben az esetekben. Ami érdekes, hogy emelve a hőmérsékletet az eltérő geometriájú (Berkovich és gömb) mérőfejek közötti különbség, fokozatosan növekedett.



4. ábra A benyomófej geometriájának vizsgálata eltérő hőmérsékletek mellett, PA6 anyag esetén [23]

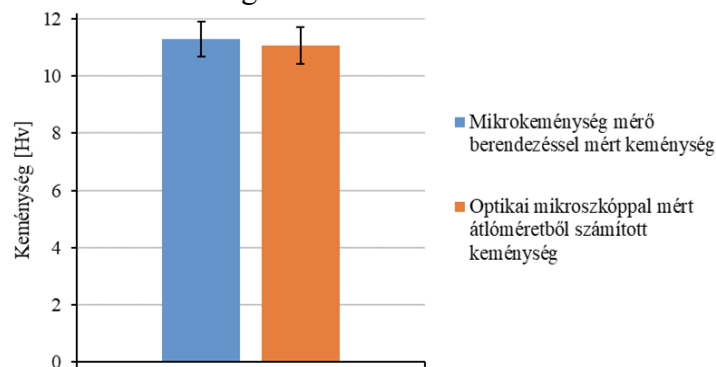
Látható, hogy a benyomódásmérés rengeteg lehetőséget tartogat magában, jól alkalmazható pontszerű terhelések elemzéséhez, valamint anyagfejlesztésben is nagy jelentőséggel bír, mint vizsgálati módszer. Előnye, hogy magában hordozza a keménységmérés egyszerűségét, kis anyagszükségletét, valamint kiváltható az optikai vizsgálat, amellyel az emberi hiba kiszűrhető és pontosabb eredményeket kaphatunk. A mérési eljárással hosszútávú tulajdonságok is vizsgálhatók, elemezhető a kúszás, vagy akár a feszültségrelaxáció. Ugyanakkor polimer anyagok esetén a hőmérsékletfüggés kevésbé vizsgált, holott ennek kiemelt jelentősége van.

Feltárva ezt a hiányosságot, jutottunk arra, hogy érdemes a hőmérsékletfüggést részletesebben elemezni. Ennek érdekében egy Dinamikus Mechanikai Analizátorhoz (DMA) készülékhez terveztünk egy mérőfeltétet (5. ábra), amellyel lehetőség nyílik széles hőmérséklet-tartományban vizsgálatokat végezni statikus, vagy ciklikus terhelés mellett. A mérőfeltét úgy lett kialakítva, hogy a mérőfejek cserélhetők legyenek, így azok összehasonlítása is megoldható [24].



5. ábra Saját tervezésű mérőfeltét, benyomódásmérés végzésére DMA berendezésben

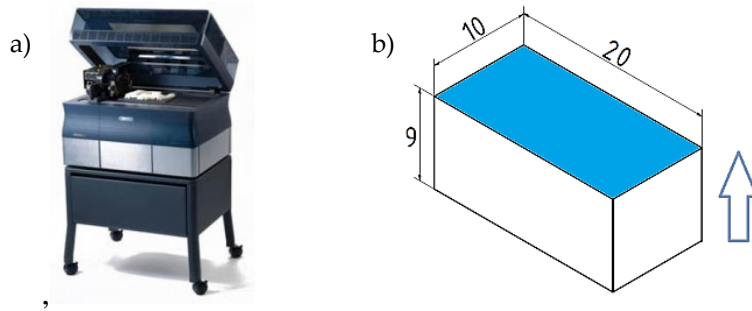
A validáláshoz Vickers-típusú mérőfejet alkalmaztunk, a terhelőerő-tartományt 0,5 N és 18 N között állítottuk be, ezzel a DMA terhelhetőségi tartományát lefedtük. A lenyomatokat optikai mikroszkóppal elemeztük, vizsgáltuk, hogy azok szimmetrikusak-e. Emellett Beuhler típusú mikrokeménységmérő berendezésen végeztünk méréseket, majd összehasonlítottuk az eredményt a DMA feltéttel végzett mérések eredményeivel. Ebben az esetben a terhelőerő 0,981 N volt, és a terhelést 5 másodpercig tartottuk fent, majd a lenyomatot optikai mikroszkóppal mértük meg. Az eredmények azt mutatták, hogy a mérőfeltét jól alkalmazható, a mért keménység értékek közel azonosak lettek (6. ábra). Előmérések során azt tapasztaltuk, hogy a hőmérséklet illetve a nedvességtartalom növelésével csökken a keménység [25].



6. ábra Mikrokeménység értékek összehasonlítása

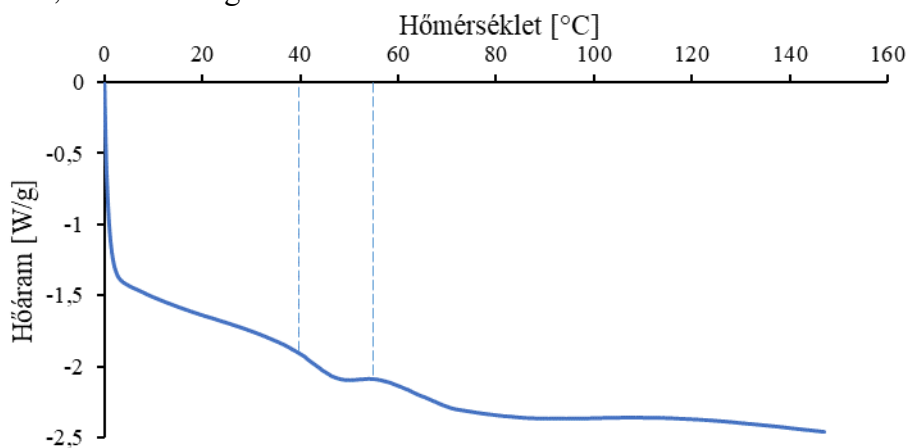
2. Mérések bemutatása

A méréseket PolyJet technológiával előállított, epoxi alapú fotopolimer (FullCure, RGD720) próbatesteken végeztük. A próbatestek gyártásához Alaris 30 típusú PolyJet (Objet Geometries Ltd., Izrael) berendezést használtunk (7./a ábra). A próbatestek geometriáját a 7./b ábra mutatja be. A méréseket a kék színnel jelölt felületen végeztük, amely az építési irányt tekintve a legfelső réteg volt.



7. ábra A berendezés (Alaris 30) (a) és a 3D nyomtatott próbatestek geometriája (b)

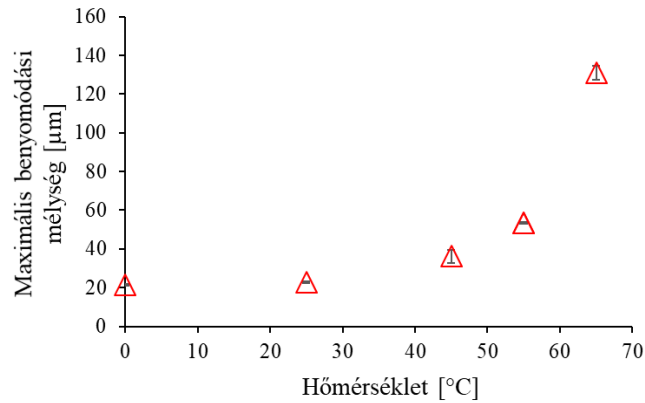
A hőmérsékletfüggés elemzéséhez az előméréseinket kiegészítettük, a keménységmérés meghatározásához 1 N terhelőerőt alkalmaztunk, amelyet 5 s-ig tartottunk fenn. Különböző hőmérsékleten végeztünk méréseket, majd a benyomódási mélységből határoztuk meg a keménység értékeit. A méréseket szobahőmérsékleten (25 °C), illetve 0 °C-on végeztük, ezeket a hőmérsékleteket folyékony nitrogén segítségével lehet DMA berendezésben fenntartani. A szobahőmérséklet feletti mérési pontokat az alapanyag üvegesedési átmeneti hőmérsékletéhez (T_g) képest választottuk ki. A T_g hőmérsékletet differenciális pásztázó kalorimetria (DSC) méréssel határoztuk meg, ennek tartománya: 40-55 °C (8. ábra). Ezen tartományon belül (45 °C), a felső határértékén (55 °C) illetve az üvegesedési átmeneti tartomány felett, 65 °C-on végeztünk méréseket.



8. ábra DSC görbe a T_g üvegesedési átmeneti hőmérséklet meghatározásához

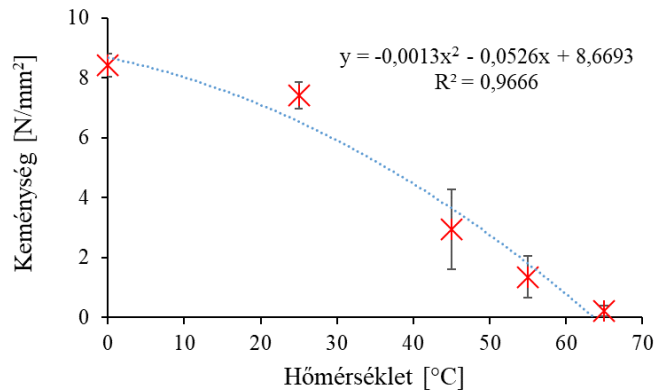
3. Eredmények

A mérések során megvizsgáltuk, hogy 1 N terhelőerő mellett mekkora maximális benyomódási mélységet kapunk. A 9. ábrán jól látható, hogy 0 és 25 °C között szinte alig van változás, majd azt egy fokozatos növekedés követi. T_g felett pedig nagy ugrás tapasztalható a benyomódási mélység értékében.



9. ábra Maximális benyomódási mélységek eltérő hőmérsékleten

A benyomódási mélységből számított keménység értékeken is jól látható ez a tendencia (10. ábra). A hőmérséklet növekedésével a keménység fokozatosan, majd ugrásszerűen lecsökken T_g felett. Meg kell jegyezni, hogy míg a benyomódási mélységeknél nem számottevő a szórás, addig a keménységértékeknél ez jóval nagyobb. Ezzel is alátámasztható, hogy ehhez a mérési eljáráshoz kiemelten fontos a mérések számának megfelelő megválasztása. Az is látható, hogy a legnagyobb szórásértékek az üvegesedési átmeneti tartományban születtek. A mérési eredményeink alátámasztják, hogy a hőmérsékletváltozás polimer anyagok esetében már akár 10 °C esetén is jelentős eltérést eredményezhet.



10. ábra A keménység változása a hőmérséklet függvényében

4. Összefoglalás

A benyomódásmérés egyre szélesebb körben terjed el polimer anyagok vizsgálatához is. Előnye a klasszikus keménységméréssel szemben, hogy az optikai vizsgálat elhagyható, a benyomódási mélységből kiszámítható a keménység, a benyomódási görbe leterhelési szakaszából pedig az anyag rugalmassági tulajdonságairól is visszajelzést kaphatunk. Bár a hőmérsékletfüggés kevésbé vizsgált, az eredményeink alapján látható, hogy már kis különbségek is jelentősen befolyásolhatják a mérési eredményeket. Az üvegesedési átmeneti hőmérséklet-tartományban kifejezetten nagy jelentősége van, hiszen ez egyes polimerek esetében akár az alkalmazási hőmérsékleti-tartományba eshet.

Kutatásunk célja ennek a viselkedésnek a széleskörű feltárása, valamint az időfüggő viselkedéssel való összevetése.

5. Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnénk köszönetet mondani a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatalnak, amely munkánkat támogatta az NKFIH Alapból, az „Egyénre szabott orvosi-biológiai implantátumok és segédeszközök új generációs gyártási folyamatának kidolgozása additív technológiákra” (NVKP_16-1-2016-0022) című projekt keretében.

6. Források

- [1] Urzsumcev, Ju. Sz., Makszimov, R. D., 1982. A Műanyagok Alakváltozása. Budapest: Műszaki Könyvkiadó
- [2] Szakács, H., Varga, Cs., Nagy R., 2002. Polimerek Méréstechnikája. Veszprém: Pannon Egyetem
- [3] Bodor, G., Vas, L. M., 2005. Polimer Anyagszerkezettan. Budapest: Műegyetemi Kiadó
- [4] Oliver, W.C., Pharr, G.M., 1992. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mater. Res.* 7, 1564–1583. <https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564>
- [5] Oliver, W.C., Pharr, G.M., 2004. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *Journal of Materials Research* 19, 3–20. <https://doi.org/10.1557/jmr.2004.19.1.3>
- [6] Nagy, P. M., 2007. "Viszkoelasztikus Szerkezeti Polimerek Tömbi És Felületi Mechanikai Tulajdonságainak Vizsgálata Benyomódási Méréstechnikával." PhD értekezés, Budapest
- [7] Gubicza, J., Juhász, A. 1997. Mechanikai Tulajdonságok Meghatározása a Mélységérzékeny Vickers-Keménységmérés Módszerével. *Bányászati és kohászati lapok. Kohászat* 130, 315-18.
- [8] MSZ EN ISO 14577 , 2015. Fémek. A keménység és az anyagjellemzők műszeres, benyomódásos rendszerű mérése.
- [9] Alisafaei, F., Han, C.-S., 2015. Indentation Depth Dependent Mechanical Behavior in Polymers. *Advances in Condensed Matter Physics* 2015, 1–20. <https://doi.org/10.1155/2015/391579>
- [10] Chen, J., 2014. Nanobiomechanics of living cells: a review. *Interface Focus*. 4, 20130055. <https://doi.org/10.1098/rsfs.2013.0055>
- [11] Lach, R., Antonova Gyurova, L., Grellmann, W., 2007. Application of indentation fracture mechanics approach for determination of fracture toughness of brittle polymer systems. *Polymer Testing* 26, 51–59. <https://doi.org/10.1016/j.polymeresting.2006.08.006>
- [12] Riccardi, B., Montanari, R., 2004. Indentation of metals by a flat-ended cylindrical punch. *Materials Science and Engineering: A* 381, 281–291. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.04.041>
- [13] Xiao, X., Yu, L., 2020. Nano-indentation of ion-irradiated nuclear structural materials: A review. *Nuclear Materials and Energy* 22, 100721. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2019.100721>
- [14] Tsui, T.Y., Oliver, W.C., Pharr, G.M., 1996. Nanoindentation of Soft Films on Hard Substrates: The Importance of Pile-Up. *MRS Proc.* 436, 207.
- [15] Tang, X., El-Hami, A., El-Hami, K., Eid, M., Si, C., 2017. Elastic properties of single-walled carbon nanotube thin film by nanoindentation test. *Sci Rep* 7, 11438. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-11722-y>

- [16] Kumar, A., Nayak, S.K., Banerjee, A., Laha, T., 2021. Multi-scale indentation creep behavior in Fe-based amorphous/nanocrystalline coating at room temperature. *Materials Letters* 283, 128768. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128768>
- [17] Chen, J., Beake, B.D., Bell, G.A., Tait, Y., Gao, F., 2016. Investigation of the nanomechanical properties of nylon 6 and nylon 6/clay nanocomposites at sub-ambient temperatures. *Journal of Experimental Nanoscience* 11, 695–706. <https://doi.org/10.1080/17458080.2015.1136847>
- [18] Oyen, M.L., Cook, R.F., Emerson, J.A., Moody, N.R., 2004. Indentation responses of time-dependent films on stiff substrates. *J. Mater. Res.* 19, 2487–2497. <https://doi.org/10.1557/JMR.2004.0308>
- [19] Richeton, J., Ahzi, S., Vecchio, K.S., Jiang, F.C., Adharapurapu, R.R., 2006. Influence of temperature and strain rate on the mechanical behavior of three amorphous polymers: Characterization and modeling of the compressive yield stress. *International Journal of Solids and Structures* 43, 2318–2335. <https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2005.06.040>
- [20] Rettler, E., Kranenburg, J.M., Hoepfner, S., Hoogenboom, R., Schubert, U.S., 2013. Verification of Selected Key Assumptions for the Analysis of Depth-Sensing Indentation Data. *Macromol. Mater. Eng.* 298, 78–88. <https://doi.org/10.1002/mame.201200094>
- [21] Calleja, F. J. B., Cruz, C. S., Arche, A. G., Cabarcos, E. L., 1992. Temperature Dependence of Microhardness and Structure of Ferroelectric Copolymers of Vinylidene Fluoride. *J Mater Sci* 27, 2124-30.
- [22] Dikencik, G., Gündüz, G., 2006. Temperature Dependence of Hardness of Weakly Cross-Linked Poly(Methyl Methacrylate) Network Formed by Late Addition of the Cross-Linker. *Chemical Engineering Communications* 193, 526–535. <https://doi.org/10.1080/00986440500192170>
- [23] Seltzer, R., Kim, J.-K., Mai, Y.-W., 2011. Elevated temperature nanoindentation behaviour of polyamide 6: Nanoindentation behaviour of polyamide 6. *Polym. Int.* 60, 1753–1761. <https://doi.org/10.1002/pi.3146>
- [24] Kotrocz L., Bakonyi P.: Pontszerű terhelésre alkalmas mérőfeltét tervezése DMA berendezéshez. in 'OGÉT 2018, XXVI. Nemzetközi Gépészeti Konferencia Marosvásárhely, Románia. 2018.04.26-2018.04.29,5 (2018)
- [25] Kotrocz L., Bakonyi P.: Pontszerű terhelés vizsgálata egyedi mérőfeltéttel DMA berendezésben. in 'XXVII. Nemzetközi Gépészeti Konferencia Nagyvárad, Románia. 2019.04.25-2019.04.28.',292-295 (2019)