

A terhelés alatti hőállóság vizsgálata. HDT vagy DMA? 1. rész

A HDT a műanyagok terhelés alatti deformációjának kezdeti hőmérséklete, amelyet évtizedek óta alkalmaznak a műanyagok hőállóságának jellemzésére. Ez egy ún. egyponos érték, amely csak a vizsgálat körülményei között érvényes. A műanyagok tulajdonságait mélyebben tanulmányozó kutatók már hosszú évek óta igyekeznek az ipari szakembereket meggyőzni arról, hogy helyette inkább a dinamikus mechanikai elemzést (DMA) kellene alkalmazni, azonban a feldolgozó üzemek mérnökeinek többsége ezt az eljárást túl bonyolultnak tartja. Egy amerikai tanácsadó cég vezetője, M. Sepe cikksorozatában azt mutatja be, hogy a DMA görbékből bonyolult matematikai számítások nélkül is nagyon fontos információkat lehet kapni a műanyagok tulajdonságairól. Publikációnk 1. része azzal foglalkozik, hogy mennyivel többet árul el a DMA a vizsgált műanyag rugalmassági modulusáról, mint a HDT (amely lényegében az a hőmérséklet, amelynél a polimer rugalmassági modulusa hirtelen csökken); a következő számban megjelenő 2. rész pedig a DMA görbékből leolvasható további hasznos ismereteket tárja fel.

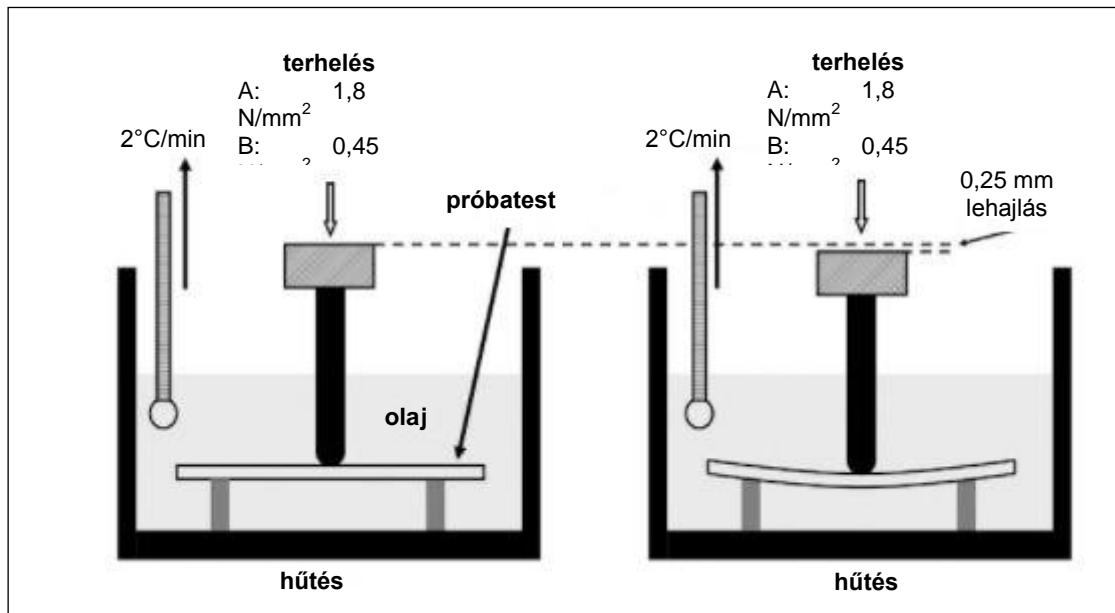
Tárgyszavak: műanyagok tulajdonságai; hőállóság; HDT; DMA; vizsgálati módszerek.

A terhelés alatti hőállóság vizsgálatának hagyományos eljárásai

A műanyagok terhelés alatti hőállóságának még ma is leggyakrabban alkalmazott mutatószáma a *HDT*, azaz a terhelés alatti behajlás hőmérséklete (heat deflection vagy distortion temperature), amelyet néha *DTUL*-nek (deflection temperature under load) vagy *HDTUL*-nek (heat deflection temperature under load) is neveznek. A vizsgálatot az *ASTM D 648* vagy a vele azonos *ISO 75* szabvány szerint kell elvégezni.

Lényege, hogy a szabvány szerinti próbatestet két végén alátámasztva olajfürdőbe helyezik, közepét 0,46 vagy 1,8 MPa-lal (ritkábban 5,0 vagy 8,0 MPa-lal) terhelik, az olaj hőmérsékletét pedig 2 °C/min sebességgel növelik. A HDT értéke az a hőmérséklet, amelynél a próbatest 0,25 mm-re lehajlik (*1. ábra*). A 0,25 mm-es lehajlás önkényesen választott érték, nincs speciális jelentősége. A HDT lényegében az a hőmérséklet, amelyen az anyag merevsége/keményése megváltozik.

Ez a mutatószám gyakorlatilag minden műanyag adatlapjában megtalálható, a feldolgozók többnyire ennek alapján választják ki azt a típust, amelyet fröccsöntéskor alkalmaznak, ha a gyártott termék hőállóságának jelentősége van, de tervezéskor is figyelembe szokták venni. A magasabb HDT értékű műanyagok fröccsöntéskor nagyobb sebességgel dolgozhatók fel.



1. ábra A HDT mérési elve

A műanyagok hőállóságának másik jellemzője a *Vicat* szerinti mérés hőmérséklete, ahol egy terhelés alatti tú hatol be meghatározott mélységig a próbatestbe. *A Vicat értéke azt a hőmérsékletet képviseli, ahol a polimer elveszti stabil formáját és lágyulni kezd; a HDT hőmérséklete azt kívánja jelezni, hogy az adott értéknél terhelést elviselő képessége szűnik meg.* A *Vicat* hőmérséklet közelebb áll a polimer olvadási vagy lágyulási hőmérsékletéhez, és legtöbbször magasabb a HDT értékénél.

A HDT azt tükrözi, hogy hogyan viselkedik a terhelés alatt álló műanyag magasabb hőmérsékleten. *Egy műanyagban azonban csak egyetlen HDT értéke van, amely erősen eltérhet a kérdéses anyag üvegesedési átmeneti hőmérsékletétől (T_g). A T_g az a hőmérséklet, ahol a részlegesen vagy erősen kristályos műanyagok kristályos fázisa olvadni kezd, ami által az addig rendezett szerkezet amorffá változik.* A T_g a polimer sajátossága, és azt kevésbé befolyásolja a töltőanyag, a lágyító vagy más adalék hozzáadása. Némely műanyagban két vagy több T_g értéke is lehet. A HDT ezzel szemben növekszik, ha a polimer szerkezete rendezettebb, ha erősebben kristályos vagy ha töltőanyagot kevernek hozzá.

Ma már a legtöbb adatlap vagy adatbázis figyelmezteti a használóját, hogy az ott található adatok tájékoztató jellegűek, és bár a közölt adatok hitelesek, azok nem szavatolják egy termék elvárt viselkedését és nem adnak alapot a belőlük készített termék jótállásához. Az utóbbiakért kizárólag a gyártó a felelős.

HDT helyett DMA?

Michael Sepe egy műanyagokkal és azok feldolgozásával foglalkozó független, globális arizoniai tanácsadó cég, a Michael P. Sepe, LLC. tulajdonosa (Sedon), aki 40 év alatt szerzett ismereteit és tapasztalatait olyan közérthető cikksorozataival osztja meg a *Plastics Technology* olvasóival, mintha a kisfiának mesélne elalvás előtt.

Húsz évvel ezelőtt, a Műanyag Mérnökök Egyesületének (SPE, Society of Plastics Engineers) éves konferenciáján (ANTEC) elhatározták, hogy felülvizsgálják azokat az akkor hatályos szabványokat és vizsgálati módszereket, amelyek alapján összeállították az egyes műanyagokhoz készített adatlapokat. A témát érintő önálló tanulmányokat az illetékes intézményekben körözték és véleményezték. M. Sepe is készített egy ilyen prezentációt, amelyben azt javasolta, hogy a HDT helyett inkább a dinamikus mechanikai elemzést (DMA, Dynamic Mechanical Analysis) kellene bevezetni a célnak megfelelő műanyag kiválasztásához.

Húsz évvel később, azaz napjainkban is folyik a vita, hogy nem kellene-e a HDT-t elfelejteni és a DMA-t alkalmazni. Sokan arra hivatkoznak, hogy nem járatosak a DMA kezelésében, kényelmetlennek, bonyolultnak találják. A HDT-t azóta használják, mióta az első műanyagok 40–50 évvel ezelőtt megjelentek. Ezt a mutatószámot könnyen lehetett értelmezni, jelezte, hogy hol az a hőmérsékletlátár, amely felett egy műanyag már nem alkalmazható, mert meglágyul, megolvad, tönkremegy.

20 évvel ezelőtt persze a műanyagoktól nem vártak túl sokat. A műszaki műanyagok első típusai éppen csak megjelentek, műanyagokból inkább gyerekjátékokat, rövid használatra szánt háztartási eszközöket készítettek. Időközben tömegműanyaggá váltak a poliamidok, a poliészterek; megszülettek a poliacetálok, a polikarbonátok és a poliszulfonok. A műanyagokból ma orvosi eszközöket, gépkocsikat, kamionokat, repülőgépeket készítenek. Fémeket már az 1960-as években is helyettesítettek műanyagokkal, pl. fogaskerek gyártásában, és kiderült, hogy ezek legalább olyan precízek, viszont sokkal könnyebbek, mint a korábbi termékek. Az ilyen alkalmazásokban azonban már sokkal pontosabban kellett tudni, hogy változnak a polimer tulajdonságai a hőmérséklet hatására.

M. Sepe egyik ügyfelétől egy tervrajzot kapott, amelyen feltüntették, hogy az égésgátlót tartalmazó ABS-ből készítendő terméknek tartósan el kell viselnie a 87 °C (190 F) hőmérsékletet. Furcsának találta, hogy a „tartós igénybevételt” nem definiálták pontosabban, még furcsább volt a megjelölt hőmérséklet. Kiderült, hogy ez az anyag adatlapján megadott HDT érték. A mérnökkel beszélgetve kiderült, hogy azok a HDT-t úgy értelmezték, hogy az egy hosszú igénybevételt is szavatolható hőmérséklet. Pedig a HDT az adatlapokon megadott más számok mellett – ilyen a húzó- és szakítószilárdság, a hajlítósilárdság, az ütésállóság is – semmiféle információt nem ad arról, hogy egy termék adott esetben hogyan fog viselkedni. A HDT semmi mást nem jelent, minthogy egy pontosan előírt formájú próbatest meghatározott terhelés alatt egy bizonyos hőmérsékleten néhány fokkal meg fog hajolni.

A HDT mérését előíró szabványokban megjelölt 0,45, ill. 1,82 MPa terhelés szinte nevetséges. M. Sepétől néhány hónapja egy egyetemi tanár kért segítséget, mert HDT vizsgálatot kellett végeznie, de járatlan volt benne, és azt gondolta, nem lehet igaz, hogy ilyen kis terhelést kell alkalmaznia. Terhelés alatti műanyag formadarabokban végeselemes vizsgálatokban 20–30 MPa maximális feszültségeket is mértek. Ugyan milyen következtetéseket levonni az olyan vizsgálatokból a műanyagok viselkedéséről, amelyeket a valódi terhelés 10%-ával végzik?

Erre rádöbbenve tették lehetővé a 8,0 MPa terheléssel végzett méréseket, de ilyenek eredményeit hiába keresik az adatlapokon. A nagyobb terhelés ugyanis alacsonyabb HDT értéket eredményez. Egy 15% üvegszállal erősített poliamid HDT értéke 1,82 MPa terheléssel pl. 205 °C, 8,00 MPa terheléssel 80 °C (ami igencsak meghökkenené a felhasználót, legtöbbje ugyanis a vizsgálati körülmények apró betűit nem veszi figyelembe...). Az erősítetlen műanyagok többségének HDT értéke pedig a valóságban előforduló terheléseket alkalmazva

szobahőmérséklet körül volna. Felmerül a kérdés, hogy mi haszna van egy ilyen mérésnek a gyakorlat számára?

Akkor miért csinálják? A legegyszerűbb válasz: mert eddig is így csinálták. Vagy, mert az ipar nem tudja, mivel helyettesíthetnék. És az adatlapok adatainak többségére is igaz ez.



2. ábra A TA Instruments DMA 850 típusú mérőkészüléke

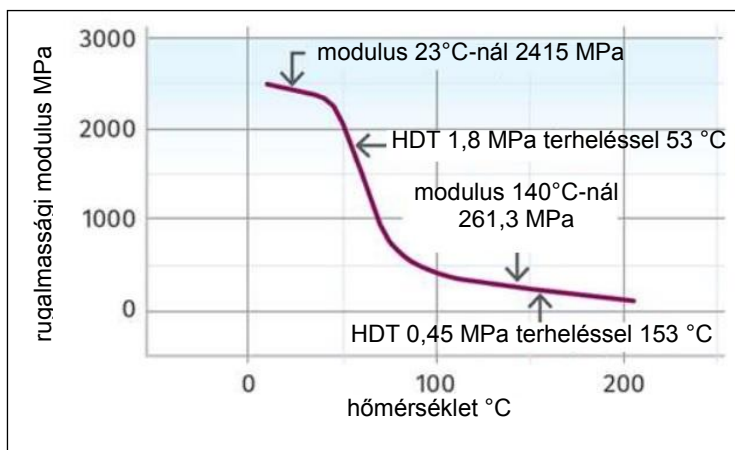
A HDT tulajdonképpen az a kritikus pont, ahol a vizsgálat körülményei között a polimer modulusa csökkenni kezd. És ma, amikor műanyagokkal az alumíniumot és az acélt akarják helyettesíteni, miért ne tudná a mérnök egy görbén megkeresni azt a pontot, amelynél a polimer tulajdonságai az ő igényeit volnának képesek kielégíteni?

Mennyivel többet nyújt a DMA a HDT-nél?

A DMA görbének számos előnye van a HDT értékhez képest. Mindenekelőtt teljes és kvantitatív képet ad arról, hogy hogyan változik a polimer terhelés alatti viselkedése a hőmérséklet hatására. Az is

leolvasható róla, hogy a változó hőmérséklet milyen mértékben módosítja a polimer modulusát.

A 2. ábra a TA Instruments (New Castle, Delaware, USA) egyik mérőberendezését mutatja, a 3. ábrán pedig egy töltetlen poli(butilén-tereftalát) (PBT) DMA-val mért rugalmassági modulusának változása látható a hőmérséklet függvényében, különböző terhelés mellett. A görbén bejelölték a polimer 0,45, ill. 1,80 MPa terheléssel mért HDT értékeit is.



3. ábra A vizsgált PBT DMA berendezésben mért rugalmassági modulusa a hőmérséklet függvényében. A görbén bejelölték a 0,45 és 1,80 MPa terheléssel mért HDT értékeknek megfelelő modulusértékeket is

Sok évvel ezelőtt egy mérnök ugyancsak meglepődött, amikor az ebből a 153 °C HDT értékű PBT-ből készített termék 140 °C-on erősen deformálódott. Ezt az esetet bemutatva a már a korábban említett ANTEC konferencián az egyik előadó – Michael Takemori – próbálta

megmagyarázni a hallgatóságnak, hogy ha egy polimer hőmérséklete emelkedik, modulusa – merevsége – csökken, emiatt kisebbé válik a terhelhetősége. A modulus konkrét értéke függ a próbatest geometriájától is. Különböző méretű próbatesteket alkalmazva kiderült, hogy a 0,45 MPa terheléssel mért HDT érték lényegében 190–240 MPa nagyságú rugalmassági modulusot jelent, amely hasonló a 0,916–0,919 sűrűségű lineáris polietilén (PE-LD) szobahőmérsékleten mért modulusával. A négyszer nagyobb, 1,80 MPa terheléssel mért 53 °C-os HDT négyszer nagyobb, 750–960 MPa modulusot képviselt, amely a 0,946–0,948 g/cm³ sűrűségű nagy sűrűségű polietilén (PE-HD) szobahőmérsékleten mért modulusával azonos. A HDT lényegében azt jelzi, hogy a polimer az adott terhelés alatt milyen hőmérsékleten éri el a kiválasztott modulusértéket. Takemori arra is rámutatott, hogy mivel a HDT csupán a hőemelkedés okozta lehajlás egyetlen pontját jelöli ki, a vizsgálat ilyen módon számos értékes információról lemond.

A szóban forgó PBT adatlapján csupán a 0,45 MPa terheléssel mért HDT-t adták meg. Amikor megszerezték egy részletesebb adatlapot, kiderült, hogy az 1,80 MPa terheléssel mért HDT 100 °C-kal volt alacsonyabb. A felhasználó ezen nagyon megdöbben, és tűnődött, hogy mi indokolhatja ezt a drasztikus különbséget. Akkor vette észre, hogy az apró betűs részben jelezték, hogy a próbatest vastagsága 6,4 mm, a deformálódott termék falvastagsága azonban csak 2,5 mm volt, és környezetében terhelés alatt 8–10 óra hosszat 140 °C-on tartották. A deformálódásban valószínűleg a kúszás is szerepet kapott. A HDT mérésekor a hőmérséklet percenként 2 °C-kal növekszik, és amikor a 0,25 mm-es behajlás bekövetkezik, a vizsgálat leáll. A HDT mérésekor a konstans terhelés alatt is van kúszás, de a vizsgálat időtartama ebben az esetben alig érte el az 1 órát, és a kúszás okozta deformáció aligha befolyásolta túlságosan a hőemelkedésből eredő elváltozást.

A 3. ábrán a PBT rugalmassági modulusának változása széles hőmérséklet-tartományban, szobahőmérséklettől 200 °C-ig látható. A legnagyobb meglepetést a modulus 45 és 100 °C közötti drasztikus, 80%-nál nagyobb csökkenése okozta, a próbatest szobahőmérsékleten mutatott merevségének 11%-át elvesztette.

A modulus ilyen hirtelen változását a valamennyi polimerre jellemző üvegesedési átmenet okozza. A polimerek üvegszerű amorf fázisa az üvegesedési átmeneti hőmérsékleten megolvad, és a polimer terhelése kizárólag a kristályos fázisra hárul. A töltőanyag nélküli részlegesen kristályos műanyagok az üvegesedési hőmérséklet felett legtöbbször modulusuk 80–90%-át veszítik el. A 0,45 MPa terheléssel mért HDT legtöbbször a modulusgörbe alsó, ellaposodó szakaszára esik, és viszonylag magas hőmérsékletértéket ad. Ez azt a téveszmét sugallja, hogy ezen a hőmérsékleten az anyag képes megőrizni stabil szerkezetét.

Számos töltőanyag nélküli részlegesen kristályos polimernél (PBT, különböző poliamidok, PPA, PPS, PEEK) számítani kell ilyen jelenségre, azaz arra, hogy a nagyobb terheléssel mért HDT értékét még az üvegesedési hőmérséklet alatti tartományban, a kisebb terheléssel végzett mérést viszont már az afeletti tartományban mérik.

A DMA görbének számos előnye van a HDT értékhez képest. Először is az alkalmazhatóság teljes hőmérséklet-tartományában bemutatja, hogy várhatóan hogyan viselkedik a terhelés alatti polimer. Ennek birtokában sokkal könnyebb kiválasztani a termékhez alkalmas műanyagot, mint ha ennek a görbének csak egy vagy két pontja alapján kell döntést hozni.

Másodszor, a modulus hőmérsékletfüggésének ismeretében a tervező előre meg tudja becsülni, hogy milyen hőmérséklet-tartományban lehet alkalmazni a tervezett terméket, és

milyen körülmények között kell azt megvédeni a kúszástól vagy a feszültségrelaxációtól. A viszkoelasztikus anyagokra jellemző, hogy terhelhetőségüket hasonló módon befolyásolja a növekedő hőmérséklet vagy a hosszabb időtartam. Erről gyakran megfigyelhetők a számítások elvégzésekor, pedig ezt jól tükrözik a görbe meredekségének változásai. Az üvegesedési hőmérséklet felett és alatt minden 5 °C hőmérséklet-emelkedés 12–24 MPa-lal csökkenti a modulus értékét. A folyamat lezajlása közben (a 3. ábrán 50–75 °C között) 5 °C hőmérséklet-emelkedés 210–310 MPa értékcsökkenést eredményez. Ha egy terméket ebben a hőmérséklet-tartományban terhelik, deformálódása rövid idő alatt bekövetkezik.

Harmadszor, egy DMA vizsgálat elvégezhető a HDT vizsgálatoknál előírt 2 °C/min sebességgel. Ilyenkor éppen annyi idő alatt tudják felvenni a teljes modulusgörbét, mint amennyi idő alatt megmérték az egyetlen pontra jellemző HDT értéket.

Összeállította: Pál Károlyné

Omnexus, the material selection platform: Heat Deflection Temperature of Plastics =

<https://omnexus.specialchem.com/polymer-properties/properties/heat-deflection-temperature-of-plastics?>

Sepe, M.: Part 1: Heat Deflection Temperature vs. Dynamic Mechanical Analysis = Plastics Technology, 2019. jan. www.ptonline.com

Sepe, M.: Part 2: Heat Deflection Temperature vs. Dynamic Mechanical Analysis = Plastics Technology, 2019. febr. www.ptonline.com