

Heterogén polimerrendszerek akusztikus emissziós vizsgálata

Tárgyszavak: műanyag kompozit; társítóanyag; töltőanyag, polipropilén; akusztikus emisszió; mikromechanikai deformáció; pásztázó elektronmikroszkópia.

Renner Károly, PhD hallgató,
MTA Kémiai Kutató Központ Anyag- és Környezetkémiai Intézet

Témavezető: **Dr. Pukánszky Béla** DSc, MTA levelező tag,
tanszékvezető egyetemtanár

Bevezető

A társítóanyagot tartalmazó polimerek előállítása, felhasználása és vizsgálata nagy múltra tekint vissza. Kezdetben a töltőanyagokat a drágább polimerek helyettesítésére, a termékek árának csökkentésére használták. Napjainkban azonban elsősorban előnyös tulajdonságaik miatt alkalmazzák ezeket az anyagokat. Társítóanyagok (polimer, töltő- vagy erősítőanyag) hozzáadása a polimerhez többnyire heterogén szerkezetet eredményez. Ilyen heterogén szerkezetű műanyagokkal az élet szinte minden területén találkozhatunk: kréta/ CaCO_3 töltőanyagot tartalmaznak műanyag ablakaink, kerti székeink, különféle szálal erősítőanyagokat tartalmazhatnak az autók lökhárítói és a repülőgépek kompozitelemeinek is fontos alkotórészei. A felhasználás területétől függetlenül ezeknek a rendszereknek más-más mechanikai igénybevétel kell kibírniuk, ezért fontos a mechanikai tulajdonságok és a szerkezet kapcsolatának ismerete. Külső terhelés hatására a heterogenitások környezetében feszültségkoncentráció alakul ki, a koncentráció nagysága függ a társítóanyag szemcséinek alakjától, a komponensek rugalmasság jellemzőinek arányától és a két komponens kölcsönhatásától [1, 2]. A feszültségmaximumok hatására különböző mikromechanikai deformációs folyamatok léphetnek fel, ezek befolyásolják az anyag deformációs viselkedését és tönkremenetelét, ezáltal makroszkopikus jellemzőit is.

Régóta ismert, hogy a terhelt szerkezetek hangot adnak ki. A fák és a kőzetek különféle, az ember által is hallható hangokat bocsátanak ki, amikor repedni vagy törni kezdenek. Josef Kaiser [3] elsőként mutatta ki, hogy *a műszaki anyagok általában alacsony amplitúdójú hangjeleket bocsátanak ki feszültség hatására*. Ezek a hangok az emberi fül számára már legtöbbször hallhatatlanok, frekvenciájuk műanyagok és fé-

mek esetén az ultrahang tartományába (>20 kHz) esik, ezért észlelésük csak az elektronika fejlődésével, és a piezoelektromos elven működő detektorok megjelenésével vált lehetővé. A kibocsátott hang – vagy más néven akusztikus emisszió – forrásai eltérőek lehetnek: hangot bocsátanak ki az egymáson súrlódó felületek, a törés, a repedésterjedés, továbbá emisszió forrásai lehetnek a már említett mikromechanikai deformációs folyamatok. Az akusztikus emisszió (AE) jelenségét napjainkban előszeretettel alkalmazzák anyagvizsgálati célokra [4, 5]. Nagy előnye, hogy a detektált jel magában az anyagban jön létre, így a jelek jellemzői segítségével lehetővé válhat a kiváltó mechanizmus megállapítása, illetve jellemzése is.

Munkánk célja a különböző heterogén polimerrendszerekben a lejátszódó mikromechanikai deformációs folyamatok feltárása. Három különböző töltőanyagot tartalmazó rendszert vizsgáltunk: kereskedelmi krétát, kontrollált szemcseméretű térhálós PMMA-t és falisztet tartalmazó polipropilén kompozitokat.

Kísérleti rész

A kréta és a PMMA kompozitok esetén a mátrix anyaga Tipplen H543 polipropilén volt. A kontrollált szemcseméretű térhálós PMMA töltőanyag előállítását nem részletezzük [6], átlagos szemcsemérete 10 μm , szemcseméret-eloszlása lényegesen szűkebb, mint a kereskedelmi forgalomban lévő töltőanyagoké. Referencia töltőanyagként kereskedelmi forgalomban kapható CaCO_3 -ot használtunk (Omyacarb 15 GU, átlagos szemcseméret 15 μm). A töltőanyag-tartalmat 0 és 30 térfogatszázalék között változtattuk 5%-os lépésekkel. A komponenseket egy Brabender W50 EHT belső keverőben 10 percig homogenizáltuk (190 °C hőmérsékleten, 50 1/perc fordulatszám mellett), majd 1 mm-es lapokat préseltünk belőle a homogenizálással azonos hőmérsékleten.

Faliszt kompozitoknál mátrixnak a **TVK Rt.** által gyártott Tipplen K948 típusú polipropilént választottuk. A faliszt alapanyaga puhafa volt (**J. Rettenmaier and Söhne GmbH. Co.**, Németország), jellemző szemcsemérete 70–150 μm közötti. A komponensek jobb kölcsönhatása érdekében kétféle maleinsavval módosított polipropilént (MAPP) adtunk a kompozitához. A kompozit töltőanyag-tartalmát 0 és 60 térfogatszázalék között változtattuk. A komponensek belső keverőben (**Werner & Pfleiderer** LDUK IKRPV) 180 °C-on történő homogenizálása után, 190 °C-on 4 mm-es próbatesteket fröccsöntöttünk (**Engel** ES 330/75, HL-V).

A mintákat INSTRON 5566 típusú szakítógépen 10 mm/perc keresztfejsebességgel vizsgáltuk, a befogási hossz 80 mm volt.

Az akusztikus emissziós aktivitást szabványos szakítóvizsgálat közben mértük egy SENSOPHONE AED 40/4 típusú készülékkel, a szakítópróbatestre helyezett detektor segítségével. A mérések közben zaj mindig fellép, ezért a vizsgálat során az alkalmazott küszöbszintet 13 dB-re állítottuk. Lejátszódó mikromechanikai deformációs folyamat hatására az anyagban feszültség hullám keletkezhet, ezt a detektor egyedi eseménynek regisztrálja. Sok esemény esetén ez nehezen kiértékelhető, a lejátszódó folyamatok jellemzőit – milyen mértékű deformációnál, milyen feszültség hatására

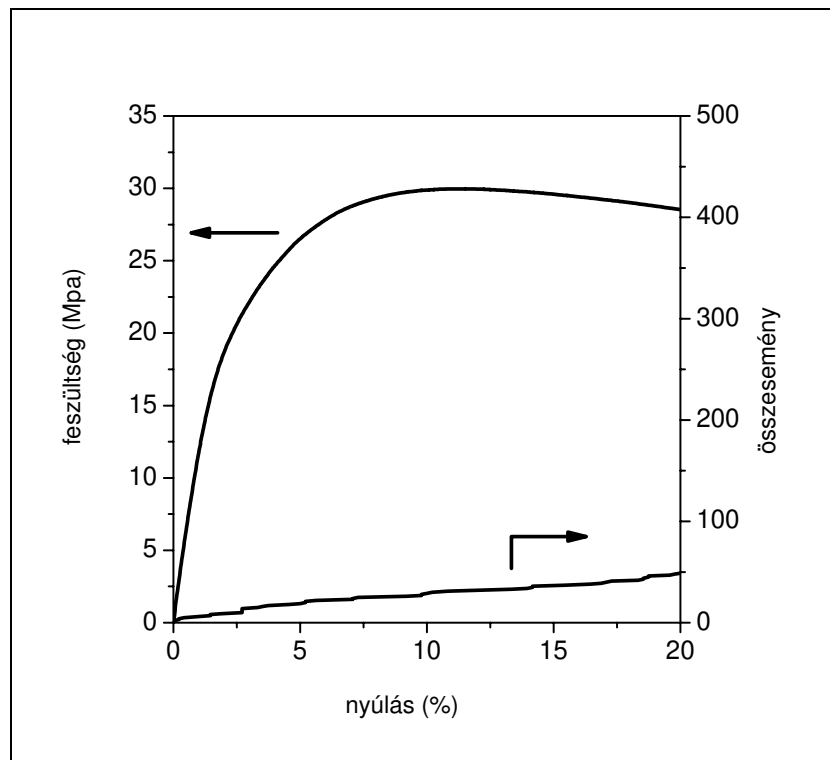
játszódnak le – jobban nyomon lehet követni, ha nem egyedi eseményeket ábrázolunk a deformáció függvényében, hanem a bekövetkező események összegét, az általunk összeseménynek nevezett görbét.

A kompozitok szerkezetét pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételek segítségével vizsgáltuk. A felvételeket a törési felületekről egy JEOL 5500 LV típusú készüléken készítettük.

Eredmények

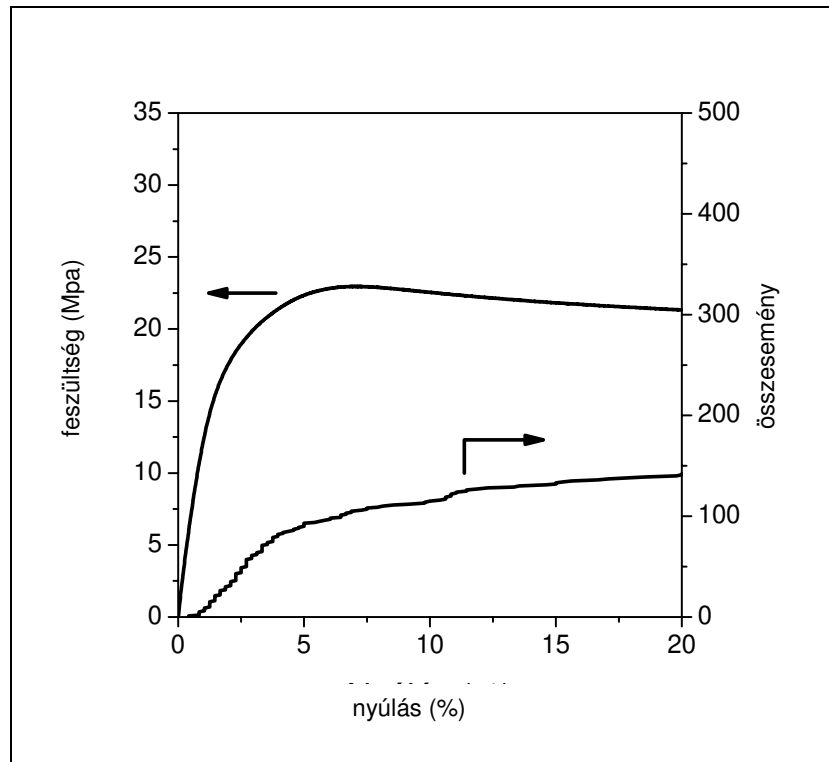
A helyi feszültségmaximumok által létrehozott mikromechanikai deformációs folyamatok közül négyet kell megemlítenünk: a nyírási folyást, a mikrorepedezést, a határfelületek elválását és a kavitációt. Az első kettő társítóanyagot nem tartalmazó rendszerek esetén is felléphet, míg az utóbbi kettő kifejezetten heterogén rendszerekre jellemző deformációs folyamat. Szálerősítésű rendszerekben további folyamatok is lejátszódhatnak: száltördelődés, behajlás, száلكihúzóadás.

A polipropilén mátrix akusztikus emissziós és feszültség-deformációs összefüggését ábrázoltuk az 1. ábrán. Az összesemény görbe az egyedi akusztikus események kumulatív számát mutatja. Kis akusztikus aktivitás esetén lassan emelkedő görbét kapunk, míg nagy aktivitás esetén hirtelen emelkedő összesemény görbe figyelhető meg. Tiszta polipropilén esetén a jellemző mikromechanikai deformációs folyamat a nyírási folyás, ami akusztikus emisszióval gyakorlatilag nem jár.



1. ábra. Polipropilén feszültség–nyúlás és összesemény–nyúlás diagrammja

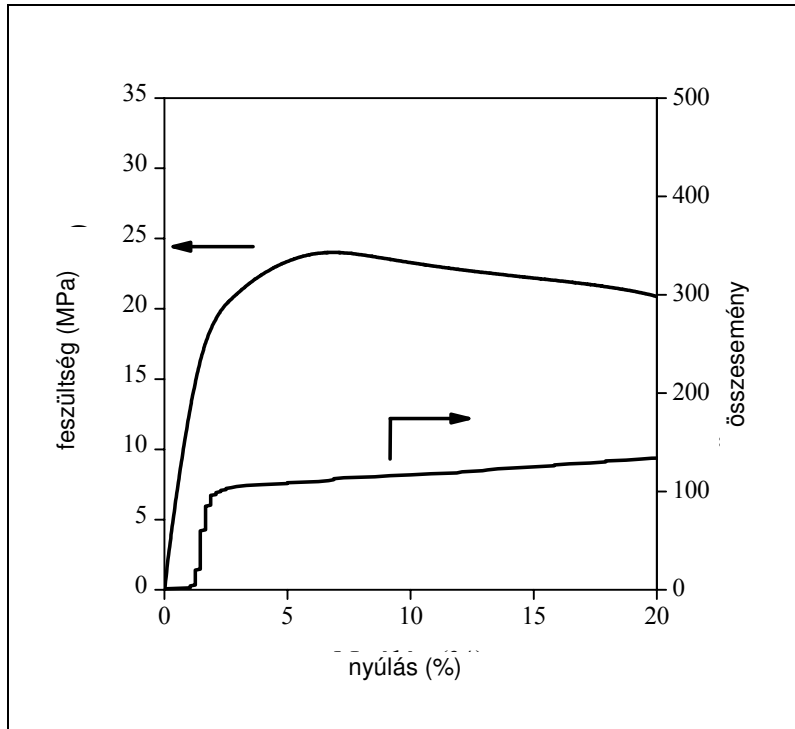
Töltőanyag hozzáadásával jelentősen változik az akusztikus aktivitás. A CaCO_3 tartalmú kompozit deformációja során lényegesen több esemény játszódik le (2. ábra), és az összesemény görbe lefutása is jellemző alakot ölt. A görbe egy kezdeti szakasz után lépcsőszerűen emelkedni kezd, az események széles deformációtartományban mennek végbe, majd a tiszta polipropilénhez hasonlóan a deformáció további részében nem megy végbe akusztikus emisszióval járó folyamat.



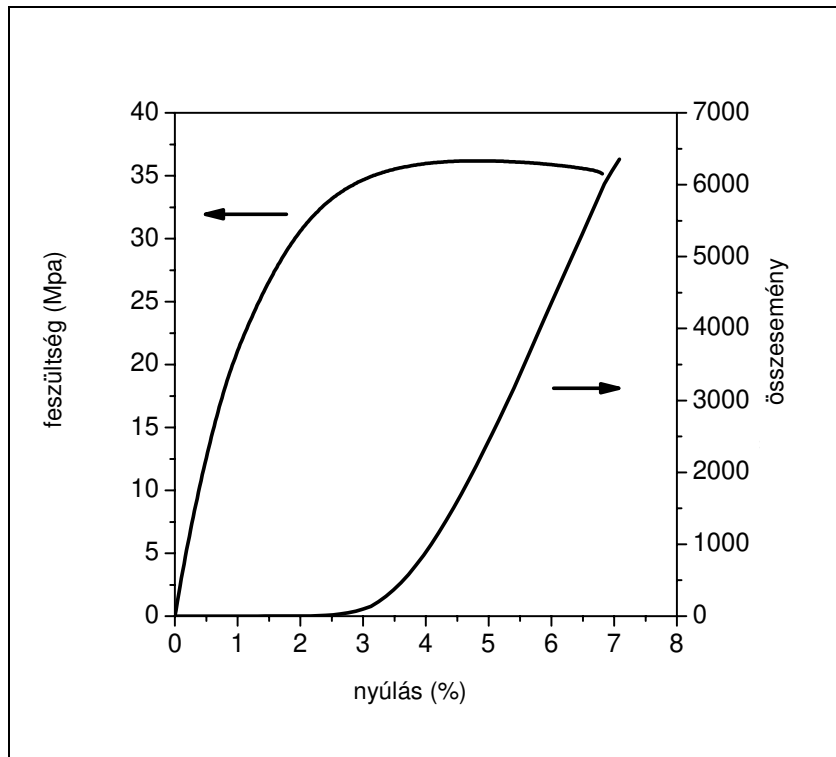
2. ábra. 10 tf% Omyacarb 15GU tartalmú kompozit feszültség–nyúlás és összesemény–nyúlás diagrammja

Térhálós PMMA-ot tartalmazó kompozit esetében az akusztikus aktivitás nem változik számottevően (3. ábra) a CaCO_3 tartalmú kompozitnál tapasztalttól, viszont az összesemény görbe alakja némileg eltérő. A görbén nem egy diffúz lépcső figyelhető meg, az akusztikus emisszióval járó események gyorsan és közel azonos mértékű deformációnál játszódnak le. Az ilyen töltőanyagot tartalmazó kompozitok domináló deformációs mechanizmusa a határfelületek elválása és a nyírási folyás.

Faliszttartalmú kompozitok vizsgálata során az eddig megfigyeltékhez képest más jellegű összesemény görbéket kaptunk (4. ábra). Az ilyen görbék – ahol egy bizonyos deformáció elérése után hirtelen nagyszámú akusztikus esemény detektálható, majd ezek száma a teljes tönkremenetelig folyamatosan növekszik – a szálerősítésű anyagokat jellemzik. Az akusztikus aktivitás a hagyományos töltőanyagoknál mért aktivitásnál nagyobb, több emisszióval járó esemény játszódik le. Ennek lehetséges



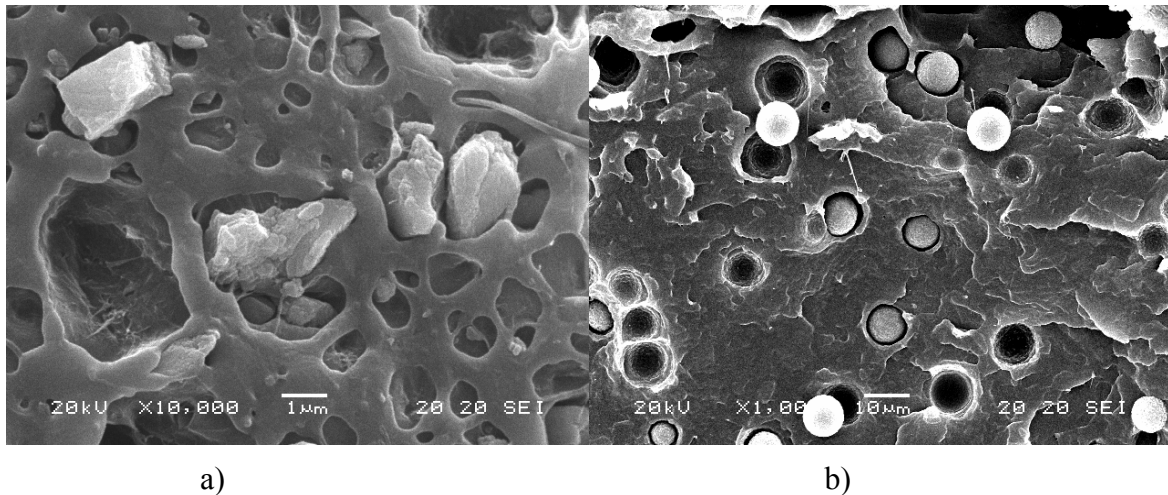
3. ábra. 10 tf% térhálós PMMA tartalmú kompozit feszültség–nyúlás és összesemény–nyúlás diagrammja



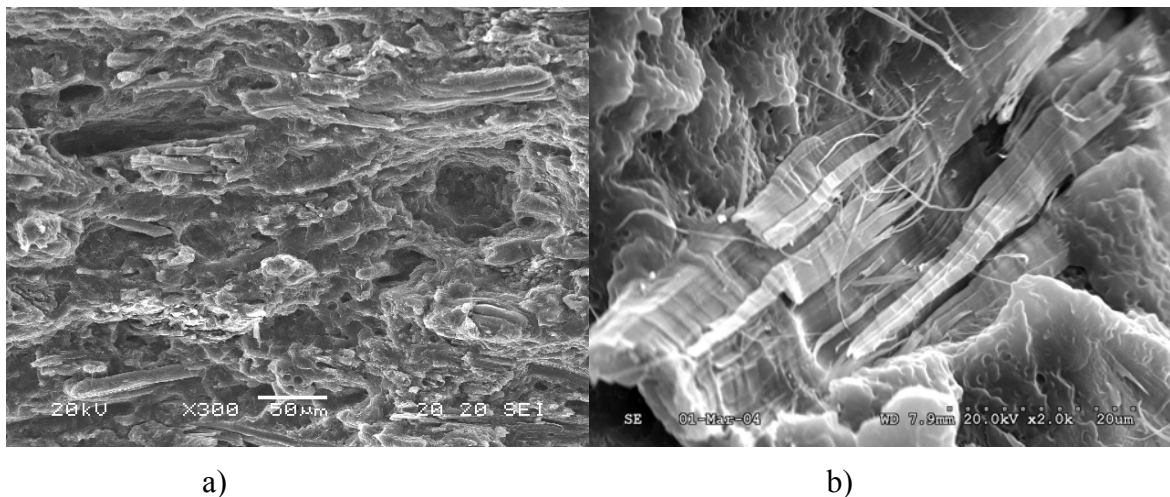
4. ábra. 40 tömeg% falisztet és 4 tömeg% MAPP-t tartalmazó kompozit feszültség–nyúlás és összesemény–nyúlás diagrammja

magyarázata, hogy a faliszt töltőanyag miatt lényegesen több deformációs folyamat léphet fel, a határfelületek elválása mellett egyaránt lejátszódhat például a töltőanyag tördelődése, száلكihúzódás is.

Akusztikus emissziós eredmények alátámasztására SEM felvételeket készítettünk a kompozitok törési felületeiről. Kréta és térhálós PMMA töltőanyagot tartalmazó kompozitoknál (5. ábra) jól látható a határfelületek elválása, amely mellett nagymértékű plasztikus deformáció is lejátszódik. A faliszttartalmú kompozitoknál (6. ábra), mint már említettük, a folyamatok lényegesen összetettebbek. A felvételeken jól látszik a faliszt töltőanyag törése, valamint a kihúzódt szálak helye a mátrixban.



5. ábra. Kereskedelmi kréta (a) és térhálós PMMA (b) tartalmú kompozitok törési felületének SEM felvételei – határfelületek elválása



6. ábra. Faliszttartalmú kompozit törési felületének SEM felvételei:
(a) száلكihúzódás, (b) töltőanyag törése

Konklúzió

Kereskedelmi kréta és térhálós PMMA töltőanyagot tartalmazó kompozitokban a jellemző deformációs mechanizmus a határfelületek elválása. Az elválás mellett plasztikus deformáció is lejátszódik, az akusztikus emisszió forrása egyértelműen a határfelületek elválása.

Faliszt tartalmú kompozitok esetén lényegesen összetettebbek a lejátszódó folyamatok. Nem az elválás a jellemző elsősorban, hanem a nagyméretű faliszt töltőanyag törése, a szálak kihúzódása.

Irodalom:

1. Goodier, J. N.: Journal Appl. Mech., 55. k. 1933. p. 39.
2. Kowalewski, T.; Galeski, A.; Kryszewski, M.: Polymer Blends. Processing, Morphology and Properties, eds. Kryszewski, M.; Galeski, A.; Martuscelli, E., Plenum, New York, 1984. vol. 2. p. 223.
3. Kaiser, J.: Untersuchungen über das Auftreten Grauschen beim Zugversuch, PhD Thesis, München, Technische Hochschule, 1950.
4. Karger-Kocsis, J.; Harmia, T.; Czigány, T.: Comp. Sci. Tech., 54. k. 1995. p. 287–298.
5. Szabó, J. S.; Czigány, T.: Polym. Test., 22. k. 2003. p. 711–719.
6. Renner, K.; Yang, M. S.; Móczó, J.; Choi, H.J.; Pukánszky, B.: Eur. Polym. J., 41. k. 2005. p.2520–2529.

Olvasói levél

Rendszeres olvasója vagyok a korábbi BME-OMIKK kiadvány hagyományain is építkező, de az új szerkesztési elveket visszatükröző, a megújult külsővel immár harmadik éve megjelenő Műanyagipari Szemlének.

A kiadvány a műanyagok előállításával, feldolgozásával és alkalmazásával kapcsolatos újdonságokat szakmailag igényesen, ugyanakkor lényegre törően, már feldolgozott formában ismerteti. A szemlézések értékét növeli az ipar területén dolgozó szakemberek számára a nem vagy csak nehezen hozzáférhető publikációs források felhasználása. Az egyik legutóbbi számukban egy ilyen folyóiratból közölt információ adott a jelenlegi munkámhoz, a polimerek és a mikro- és nanoméretű töltőanyagok közötti kölcsönhatás javításához használható ötletet.

Üdvözlettel
Dr. Tóth András
tanácsos
BorsodChem Rt., Kazincbarcika

HELYREIGAZÍTÁS

A Műanyagipari Szemle 2006. 1. számának 87. oldalán lévő ábrán a görbékhez tartozó anyagjelöléseket tévedésből felcseréltük. Olvasóink és a cikk szerzőjének elnézését kérjük.

A szerkesztők