

Degradation und Erholung der Verformungsmoduli von Polycarbonat unter mechanischer Last

Rainer Tilgner

Infineon Technologies , München

Corporate Backend, Montagetechnik/Zuverlässigkeit

Zusammenfassung

Am Beispiel der Veränderung der Verformungsmoduli von Polycarbonat unter mechanischer Last wird die Notwendigkeit einer derartigen Bestimmung für eine moderne Konstruktionstechnik verdeutlicht. Dazu wird neben einfachen statischen Belastungstests eine dynamische Meßmethode, die das Schwingungsverhalten von Probekörpern verfolgt, beschrieben. Gerade der zeitliche Verlauf von Degradation und Erholung verdeutlicht deren Bedeutung für Sicherheits- und Zuverlässigkeitsaspekte moderner Aufbautechnik

Einleitung

Der Trend zu zunehmend komplexeren Mikrosystemen bedeutet auch für die Montage- und Verbindungstechnik immer neue Herausforderungen. Mit dem Wunsch nach mehr eingebauter Intelligenz gehen zunehmende Anforderungen an einen entsprechenden Einsatz mikroelektronischer Komponenten in sehr unterschiedlichen Umgebungen einher. Die derzeit wichtigsten Anwendungsbereiche sind Automobil-, Informations- sowie Luft- und Raumfahrttechnik. Anwendungen in der Konsumgüterindustrie (wozu hier Geräte von der Medizintechnik bis hin zur Hausgerätetechnik zählen sollen) erscheinen dagegen nicht sofort als besondere Herausforderungen. Tatsächlich erfordern aber auch hier moderne Konzepte der

Zuverlässigkeitstechnik und der Alterungsprognostik wie „Fracture electronics“[1] in zunehmendem Maß Daten über das Verformungs- und Relaxationsverhalten der beteiligten Werkstoffe.

Ein seit langem eingeführter Gehäusewerkstoff für Geräte der Medizintechnik ebenso wie für Hausgeräte ist Polycarbonat (PC), das seit Jahrzehnten unter Markennamen wie Makrolon® (Bayer) oder Lexan® (General Electric) auf dem Markt ist.

Die moderne Konstruktionstechnik, die heute mit Simulationsrechnungen Zuverlässigkeit und Alterungsverhalten voraussagt, benötigt dafür unter anderem experimentelle Daten über das mechanische Verhalten der beteiligten Materialien unter Stress. Zusammen mit modernen bruchmechanischen Konzepten sind so in iterativen Prozeduren sehr genaue Aussagen über mechanische Werkstoffdegradation möglich[2]. In der vorliegenden Arbeit wird über Ergebnisse der Untersuchung von Zug- und Druckverformungsverhalten von PC berichtet. Neben einfachen Biegungsexperimenten zur Bestimmung von Verformung und Erholung wurde dabei eine dynamische Meßmethode verwendet, die einfach und rasch Verformungsmoduli von Kunststoffen unter mechanischem Stress ermittelt.

Mikroanalytik von PC.

Das mikroskopische Verformungsverhalten von Polycarbonat ist seit langem sehr ausführlich untersucht worden (s. z.B.[3]) Eine zentrale Rolle spielen bei diesem Prozeß sog. „crazes“. Dabei handelt es sich um Moleküle, die Risse im Bulkmaterial in gestreckter Form überbrücken[3]. Diese Strukturen sind offenbar für das stark duktile Verhalten von PC beim einachsigen Verstrecken mit verantwortlich. Diese plastische Verformbarkeit der crazes heilt nach Tagen wieder aus[3].

Diese Arbeiten bildeten in der Vergangenheit die Voraussetzung für Eigenschaftsverbesserungen wie Erhöhung von E-Modul und Fließgrenze durch geeignete Additive wie Aromaten mit höheren Glasübergangstemperaturen [4] oder Polymethylmethacrylat (PMMA)[5]

Auf der Suche nach dem Ausmaß stressinduzierter Veränderungen im Material dürfte der Nachweis von nur etwa 0,5-1 nm großen Hohlräumen durch Positron Anihilation Lifetime Spectroscopy (PALS)[6] die bisher detailliertesten Informationen über die Auswirkungen von thermischem und mechanischem Stress darstellen.

Dynamische Bestimmung von Verformungsmoduli.

Neben der Festigkeit und der Bruchzähigkeit bzw. den K_c -Faktoren ist der Verformungsmodul unter vorgegebener mechanischer Belastung eine der wichtigsten Materialkonstanten, die das mechanische Verhalten eines Werkstoffs kennzeichnen. Während z.B. die Stahlsaiten eines Violoncellos, mit der richtigen Last gespannt („gestimmt“), beim Anstreichen einen Ton gleichbleibender Höhe erzeugen, verformen sich Kunststoffsaiten im allgemeinen plastisch, sie relaxieren; das mit neuen Kunststoffsaiten bespannte Cello verstimmt sich zumindest anfänglich, d.h. der Verformungsmodul der Saiten unter einachsigen Stress („E-Modul“) nimmt ab. Die Bestimmung des E-Moduls von Stählen ist bis heute in den Normen noch nicht eindeutig geregelt[7,8], während die Kennzeichnung viskoelastischer Materialien wie Kunststoffen von diesen Normen überhaupt nicht berührt wird. Hier deutet sich bereits an, daß die Messung des Verformungsmoduls von Thermoplasten im einachsigen Zugversuch im allgemeinen einen nicht unerheblichen Aufwand bedeutet. Als Beispiel für moderne Verfahren sei die Laserextensiometrie[9] erwähnt, die erfolgreich mit etablierten komplementären Verfahren wie Rasterelektronenmikroskopie oder Schallemissionsanalyse[9,10] gekoppelt werden kann. Die

Frage nach den Auswirkungen von Umgebungseinflüssen wie mechanischer Stress, Temperatur, Feuchte oder anderen physikochemischen Einflüssen kann mit derartigen Verfahren sehr detailliert beantwortet werden. Der Aufwand dafür kann allerdings sehr umfangreich sein. Einen Ausweg bietet u.U. eine dynamische Prüfung, die sich auf eine rasch wiederholbare Messung der Eigenfrequenz eines Probekörpers unter dem fraglichen Einfluß stützt. Verfahren, die mechanische Resonanzfrequenzen eines Probekörpers zur Bestimmung eines Verformungsmoduls benutzen, sind in der Literatur seit langem bekannt (s. z.B. [11,12]). Im folgenden wird die Relaxation von Polycarbonat-Stäben unter einachsigem Stress beschrieben und ihre teilweise erhebliche Auswirkung auf zwei verschiedene Verformungsmoduli dargestellt.

Relaxation von Polycarbonat unter einachsiger Zugbeanspruchung.

Spritzgegossene Normkleinstäbe wurden in einem konventionellen Zugversuch belastet und über einen instrumentierten Hammerschlag reproduzierbar in Transversalschwingungen versetzt. Die Schwingungsfrequenz der Grundmode wurde mit einem Gerät vom Typ Grindosonic® der Fa. Lemmens Elektronik, Leuven, Belgien, bestimmt, das bereits an einer breiten Palette von Materialien für diese Zwecke mit Erfolg eingesetzt worden ist [13-15]. Der beidseitig eingespannte Stab (freie Einspannlänge l) mit dem Querschnitt $b \times h$ wird von einer Last S gespannt und parallel zur kleineren Querschnittsabmessung b in Transversalschwingungen versetzt. Die Masse des Stabes pro Längeneinheit ist m , sein Verformungs- (hier Biege-)modul E . Bezeichnet man das Flächenträgheitsmoment bezüglich der zur Auslenkungsrichtung senkrechten Achse mit $I = hb^3/12$, dann ergibt sich folgende Differentialgleichung für die Bewegung der Stabachse $w = w(x,t)$ [16]:

$$m \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = S \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} - EI \frac{\partial^4 w}{\partial x^4} \quad (1)$$

Durch den Ansatz

$$w(x,t) = X(x)T(t) \quad (2)$$

läßt sich (1) in zwei Gleichungen für den orts- und den zeitabhängigen Anteil von w separieren. Damit lautet die zur Bestimmung der Eigenkreisfrequenzen ω nötige Gleichung für $X(x)$:

$$\frac{\partial^4 X}{\partial x^4} - \frac{S}{EI} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} - \frac{m\omega^2}{EI} X = 0 \quad (3)$$

Unter den experimentellen Randbedingungen:

$$X(0) = X(l) = 0 \quad (4a)$$

und

$$X'(0) = X'(l) = 0 \quad (4b)$$

ergibt sich folgende implizite, transzendente Gleichung für die Eigenkreisfrequenzen:

$$\cos al \cosh bl + \frac{a^2 - b^2}{2ab} \sin al \sinh bl = 1 \quad (5)$$

wobei

$$a = \sqrt{\sqrt{\left(\frac{S}{2EI}\right)^2 + \omega^2 \frac{m}{EI}} + \frac{S}{2EI}} \quad (6a)$$

und

$$b = \sqrt{\sqrt{\left(\frac{S}{2EI}\right)^2 + \omega^2 \frac{m}{EI}} - \frac{S}{2EI}} \quad (6b)$$

Experimente

Eine schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zeigt Bild 1: Ein Normkleinstab aus Makrolon 2800 wurde in einer Zugprüfmaschine eingespannt (Einspannlänge $l = 69,4$ mm) und verstreckt. Der Stab wurde mit einem instrumentierten Hammer in Transversalschwingungen versetzt und seine Eigenfrequenz ν_0 mit einem

Schwingungsaufnehmer vom Typ Grindosonic®, dessen Taststift mit einem Piezoelement gekoppelt ist, bestimmt. Der Ausgangswert der Eigenfrequenz im lastfreien Fall wurde dabei für die Bestimmung des entsprechenden Biegemoduls E verwendet. Dabei ergab sich aus

$$v_0(0) = 1,2075 \text{ kHz}$$

ein Biegemodul

$$E = 2330 \text{ N/mm}^2$$

wobei folgende Werte gegeben waren: $b = 4\text{mm}$; $h = 6\text{mm}$; Stabmasse: $1,945\text{g}$.

Im folgenden sind nur relative Änderungen der Verformungseigenschaften von Belang und daher keine hohe absolute Genauigkeit der Modulbestimmung notwendig, d.h. der Einfluß der Einspannung wird im folgenden nicht als materialspezifisch angesehen.

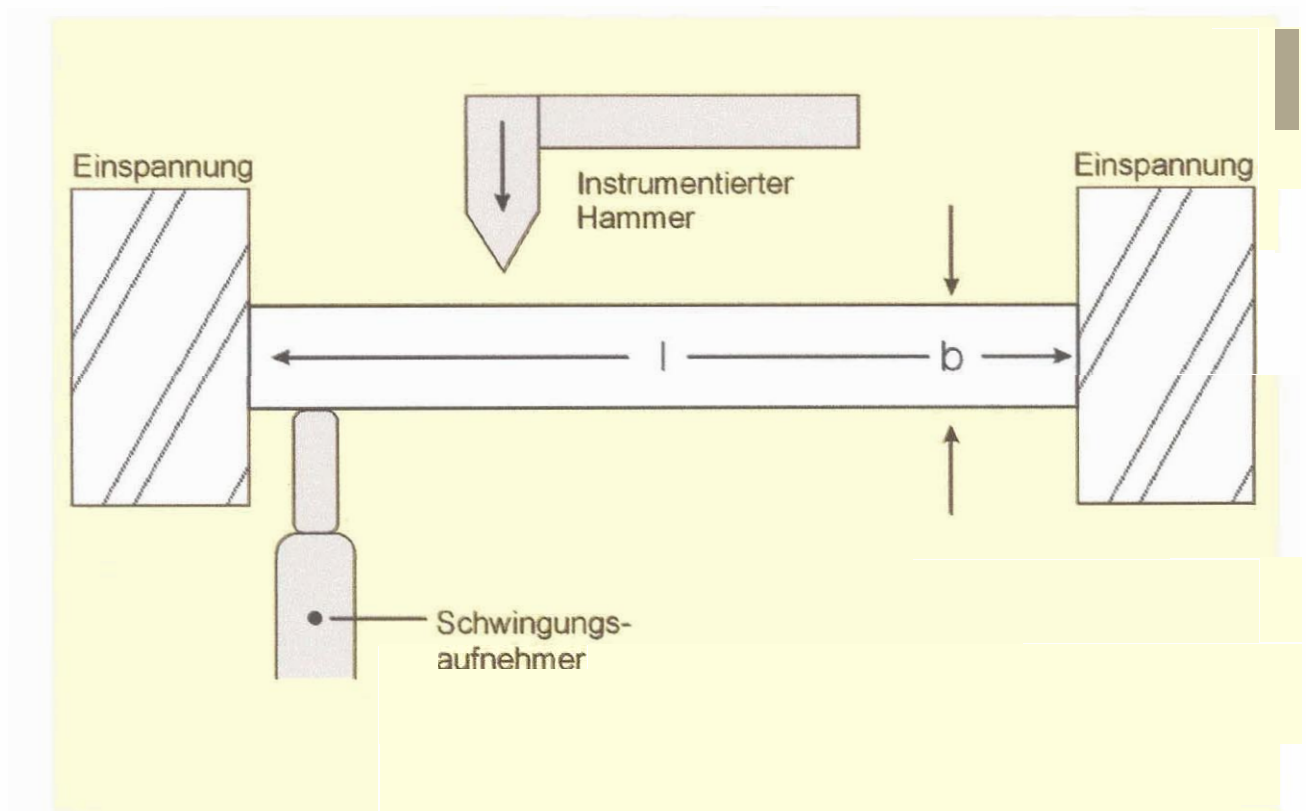


Bild 1: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus

a) Messung der Eigenfrequenz eines kontinuierlich gedehnten Stabes.

Ein Normkleinstab wurde in einer Zugprüfmaschine mit kontinuierlicher Geschwindigkeit von 0,2 mm/Min. (0,3 % der Einspannlänge/Min.) um 5 % der Einspannlänge (Endwert) gedehnt, wobei der Verstreckvorgang während des Meßvorgangs zur Ermittlung der Eigenfrequenzen für jeweils 30 s angehalten wurde. Das Grindosonic-Gerät erlaubte in diesem Zeitraum 10 Einzelmessungen. Die Streuung der Meßwerte lag bei $\pm 0,3\%$.

Das Ergebnis der Messungen zeigt Bild 2

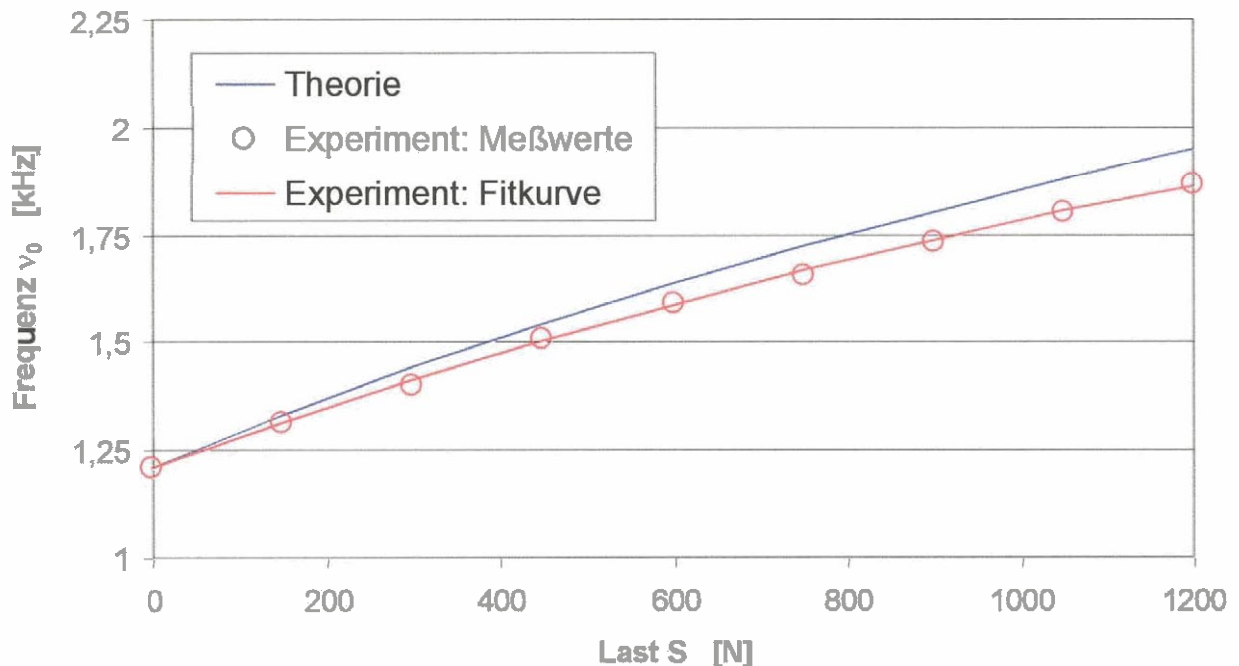


Bild 2: Gemessene und berechnete Eigenfrequenz v_0 eines beidseitig eingespannten PC-Stabes unter mechanischer Last S

b) Messung der Relaxation eines gedehnten Stabes.

Ein Normkleinstab wurde wie unter *a)* in einer Zugprüfmaschine um 5% gedehnt und seine Relaxation durch Messung seiner Eigenfrequenz über 90 Stunden verfolgt. Bild 3 zeigt den Verlauf der Stabrelaxation.

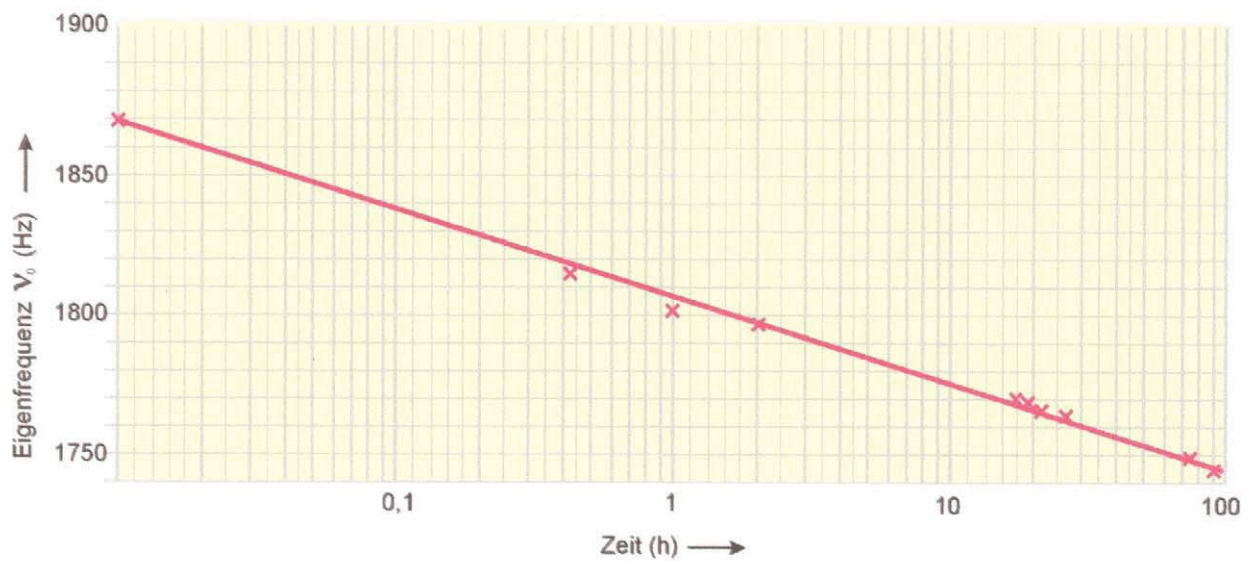


Bild 3: Relaxation eines um 5% gedehnten PC-Stabes, beobachtet über 90 Stunden durch Messung seiner Eigenfrequenz v_0

c) Messung mechanischer Eigenschaften von Normkleinstäben nach mechanischer Belastung

- 1) Zur Feststellung einer möglichen Änderung des Moduls unter einachsiger Verstreckung wurde ein wie unter *a)* gedehnter Stab entlastet und sofort ein zweites Mal unter den gleichen Bedingungen belastet. Das Ergebnis zeigt Bild 4. Im gesamten Verformungsbereich ändert sich der Zugmodul um maximal 14%.

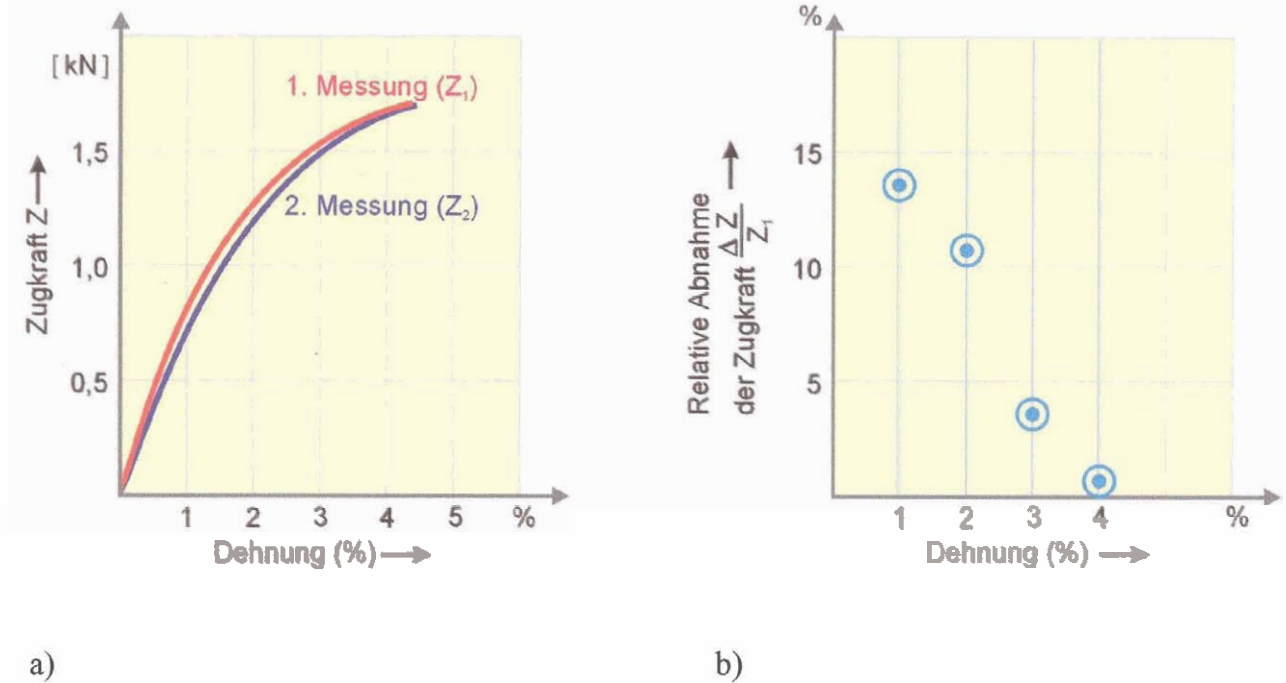


Bild 4: Verformungsverhalten eines zweimal in unmittelbar aufeinander folgenden Lastzyklen um jeweils 5% verstreckten Stabes:

- a) Kraft-Weg-Diagramme: ($Z_{1,2}$: Zugkraft bei der 1. bzw 2. Verstreckung)
 b) Relative Abnahme der Zugkraft $(Z_1 - Z_2)/Z_1$ bei der 2. Verstreckung;

$$\Delta Z = Z_1 - Z_2$$

2) Zur Feststellung der Auswirkung der einachsigen Verstreckung auf eine Verformbarkeit als Kragbalken wurden Stäbe wie unter a) durch axiale Verstreckung um 5% vorbelastet. Nach unterschiedlichen Intervallen τ zwischen Zugentlastung und Aufbringen einer Biegelast G wurde die Verformung der Kragbalken gemessen. Einen schematischen Aufbau zeigt Bild 5. Für die Auslenkung f gilt:

$$f = \frac{4l^3}{hb^3} \frac{1}{E} \quad (7)$$

wobei E den Verformungsmodul des Kragbalkens unter der dargestellten Biegebelastung bedeutet. Masse der Biegelast: $G = 500\text{g}$.

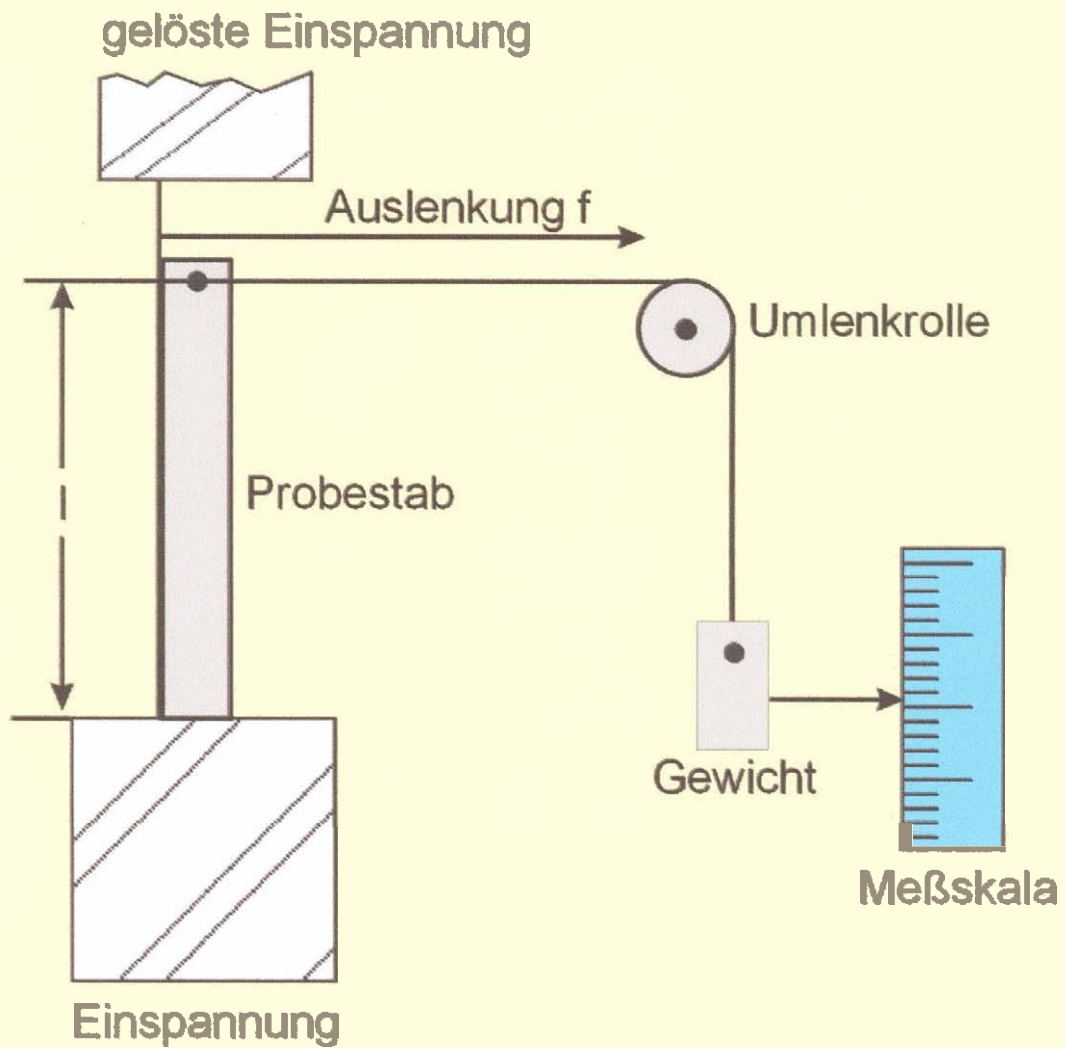


Bild 5: Schematischer Aufbau einer Belastungseinrichtung für verstreckte Stäbe als Kragbalken

Das Ergebnis der Biegeprüfung nach unterschiedlichen Entlastungsdauern τ zeigt Bild 6

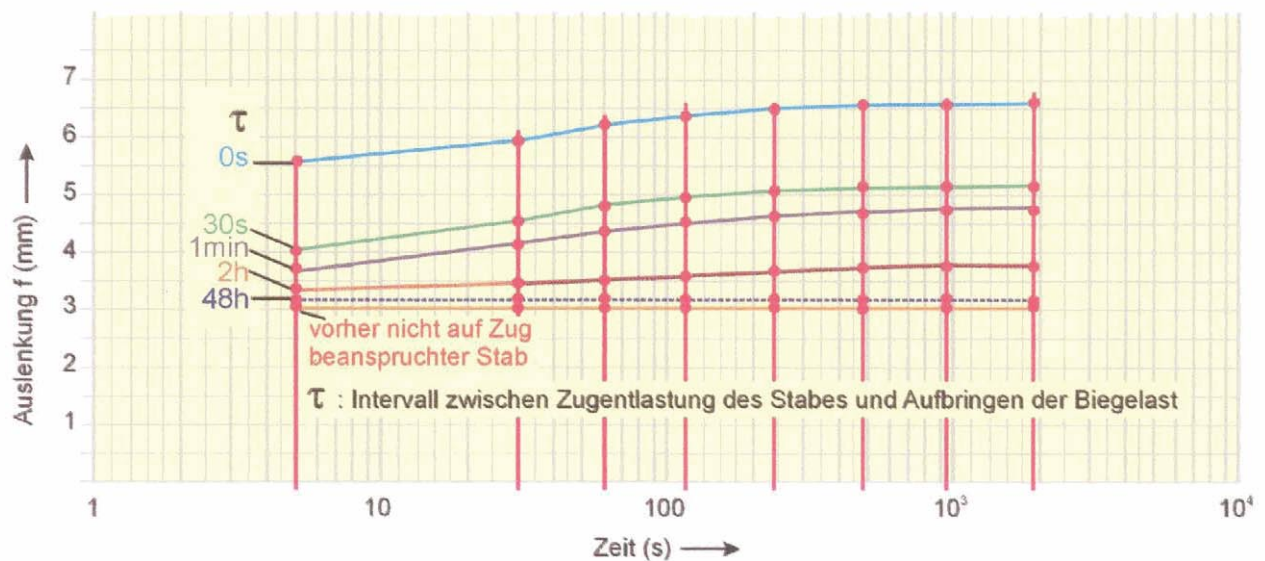


Bild 6: Auslenkung eines auf Zug vorbelasteten Kragbalkens für unterschiedliche Zeitspannen τ bis zum Einsetzen der Biegebelastung; die Balken verformen sich deutlich bis etwa 2000 s.

Die Auslenkung f beträgt bei Einsetzen der Biegebelastung unmittelbar nach ($\tau = 0$) der Zugentlastung des Stabes 5,6 mm. Dieser Wert erhöht sich bei gleichbleibender Biegebelastung innerhalb von 1000s noch bis auf $\sim 6,6$ mm. Wartet man mit der Biegebelastung 30s nach der Zugentlastung ($\tau = 30$ s), so geht die Auslenkung bis auf ~ 4 mm zurück, wobei sich dieser Wert innerhalb von 1000s noch auf 5,2 mm erhöht. Nach 2 Tagen ist die Auslenkbarkeit auf ~ 3 mm, d.h. etwa die Hälfte des Ausgangswertes weiter zurückgegangen und entspricht wieder dem nicht vorher auf Zug beanspruchten Stab. Nach Gleichung (7) hat sich der Biegemodul des mechanisch vorbelasteten Stabes in dieser Zeit verdoppelt.

Diskussion

Die Relaxation der Stäbe unter Zugbelastung, wie sie oben über Tage verfolgt wurde, erfolgt bereits während des Verstreckens, also innerhalb von rund 21 Minuten, in erheblichem Ausmaß. Das wird deutlich, wenn man die gemessene Eigenfrequenz des

gedehnten Stabes mit der berechneten vergleicht: die Berechnung geht von einem konstanten Dehnungsmodul aus und liefert eine um etwa 4,5 % höhere Eigenfrequenz eines ohne Relaxation verstreckten Stabes. (s. Bild 2). Daraus läßt sich mit Gleichung (5) numerisch eine Abnahme des für die Transversalschwingung relevanten Biegemoduls um rund 24 % errechnen (Bild 7).

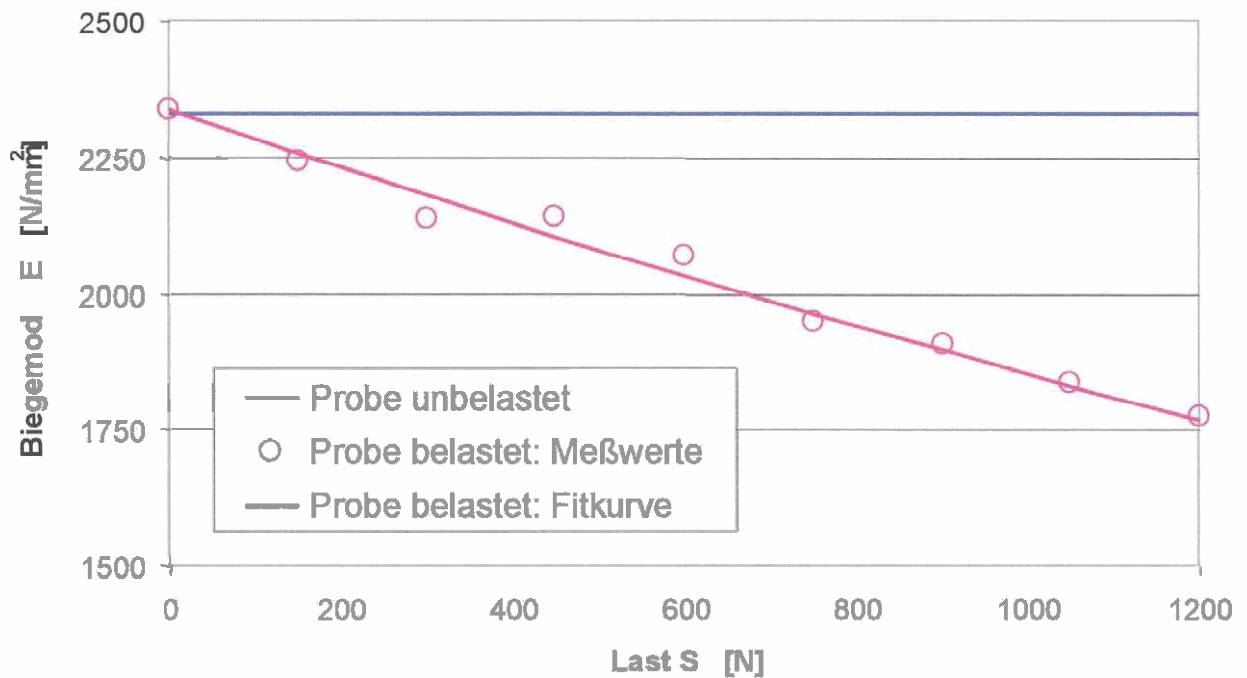


Bild 7: Abnahme des Biegemoduls E bei zunehmender Last S

Die Auswirkung einer derartigen Degradation auf die Zuverlässigkeit einer auf Zug belasteten Konstruktion erscheint in ihrem Ausmaß von ~10% (s. Bild 4b) noch überschaubar. Indes erweist sich die erheblich deutlichere Abnahme des Biegemoduls, wie sie sich in der dynamischen Klangprüfung andeutet, noch als wesentlich bedeutungsvoller, wenn bei der Verwendung des Stabes als Kragbalken die Zunahme der Verformung unter einer Biegelast um einen Faktor 2 sicherheitsrelevant wird.

Die im Lauf von zwei Tagen ausheilende Verformbarkeit von PC nach mechanischem Stress wird für Zuverlässigkeitsprognosen von erheblicher Bedeutung sein. Sie spiegelt die

anisotrope Festigkeit orientierter Thermoplasten wieder. Diese Anisotropie ist u.a. durch die (Spritzguß-) prozessbedingte Orientierung der Molekülketten gegeben: parallel und senkrecht zur Kette unterscheiden sich die Bindungsenergien um zwei Größenordnungen: in Richtung der Ketten liegen kovalente Bindungen mit Energien im eV-Bereich, senkrecht dazu von der Waalssche Dipol-Dipol Wechselwirkungen im Bereich von nur etwa 0,01 eV vor.

Diese Temperatur-, Zeit- und Richtungsabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften mechanisch vorbelasteter Thermoplaste wie PC werden in moderne Reiß- und Schadenskonzepte zur Zuverlässigkeitsprognostik einfließen müssen. Dynamische Meßmethoden können dabei mit relativ geringem Aufwand Auswirkungen von Stress- und/oder Prozesseinflüssen bewerten.

Herrn M. Rothenfußler danke ich für die Überprüfung meiner Rechnungen, Herrn J. Baumann für Durchsicht des Manuskripts und Gespräche zum Thema. Der Firma Lemmens Elektronika, Leuven, Belgien danke ich für die leihweise Überlassung eines Grindosonic Gerätes.

Literatur

- [1] B. Michel; „Fracture Electronics-Concepts of Fracture Mechanics for Reliability Estimation in Microelectronics and Microsystem Technology“ in Advances in Fracture Research (ed. H. I. Karihalo) Pergamon Press 1997, vol.6. pp. 3107-3112
- [2] B. Michel et al.; „Werkstoffprüfung und Zuverlässigkeitsbewertung in der Mikrosystemtechnik“
Tagung Werkstoffprüfung 1999, 2./3. Dez. 1999 in Bad Nauheim
Tagungsband, pp.45-49,DVM, Berlin ISSN 0941-5300
- [3] R. P. Kambour and R.W. Kopp; „Cyclic Stress-Strain Behavior of the Dry Polycarbonate Craze“,

- J. Polym. Sci. Part A.2, vol 7, pp.183-200 (1969)
- [4] R. P. Kambour et al.; „Rheological and Mechanical Properties of Antiplasticized and Rubber-Toughened Bisphenol A Polycarbonate“;
J. Polym. Sci. Part B: Polymer Physics, vol 33, pp.425-431 (1995)
- [5] S.C. Tjong and S.A. Xu; „Toughening blends of polycarbonate with poly(methylmethacrylate)“
Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications, vol.26(4)pp.184-191(1997)
- [6] L. Xie et al.; „Evolution of Nanometer Voids in Polycarbonate Under Mechanical Stress and Thermal Expansion Using Positron Spectroscopy“,
J. Polym. Sci. Part B: Polymer Physics, vol. 33, pp. 77-84 (1995)
- [7] H.-M. Sonne; „Bestimmung des Elastizitätsmoduls im Zugversuch“ ,
Werkstoffprüfung 1999, Tagungsband, pp.219-230
- [8] S. Ledworunski et al.; „Zur Problematik der sicheren Bestimmung des E-Moduls in der mechanischen Werkstoffprüfung“ ,
Werkstoffprüfung 1999, Tagungsband, pp. 231-240
- [9] C. Bierögel et al.; „Bewertung des Deformationverhaltens von Polyamidwerkstoffen unter Zugbelastung mittels Laserextensiometrie“ ,
Werkstoffprüfung 1999, Tagungsband pp. 365-374
- [10] R. Tilgner; „Schallemissionsanalyse an kurzglasfaserverstärkten Thermoplasten: Einfluß der Glasfaserlängenverteilung“ ,
Z. Werkstofftechnik, 9, pp. 302-305 (1978)
- [11] S. Spinner and W. E. Tefft; „A Method for Determining Mechanical Resonance Frequencies and for Calculating Elastic Moduli from these Frequencies“ ,
Proc. ASTM; 61, pp1221-1238, (1961)

- [12] K. Heritage et al.; „Impulse excitation technique for dynamic flexural measurements at moderate temperatures“,
Rev. Sci. Instr. **59**(6), pp. 973-974 (June 1988)
- [13] R. Görlacher; „Ein neues Meßverfahren zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls von Holz“,
Holz als Roh- und Werkstoff, **42**,pp 219-222 (1984)
- [14] Fawzy Aly and C. E. Semler; „Prediction of Refractory Strength Using Nondestructive Sonic Measurements“;
Am. Ceram. Soc. Bull., **64**(12), pp. 1555-1558 (1985)
- [15] M. Braem et al.; „Determination of Young's modulus of dental composites: a phenomenological model“,
J. Mat, Sci., **22**, pp. 2037-2042 (1987)
- [16] I. Szabo; „Höhere Technische Mechanik“, Springer, Berlin Heidelberg NewYork, 5. Auflage 1985