

Műanyag-fém kompozitok és hibridek

A fémek és a műanyagok összeépítését már számos alkalmazásnál megoldották. A betétes fröccsöntésnél a tapadás növelésére új módszereket dolgoztak ki, amelyek tovább növelik ennek a technológiának az alkalmazhatóságát. Újdonság a műanyagok és az alacsony olvadáspontú fémötvözetek együttes feldolgozása is.

Tárgyszavak: kutatás-fejlesztés; betétes fröccsöntés; tapadásnövelés; felületkezelés; tömítés; vezetőképesség; műanyag-fém hibrid; fémötvözet; kompozit.

Új módszer az alumínium és műanyag közötti tapadás növelésére

Ha egy alumíniumötvözetet vizes aminoldattal kezelnek, annak felületén nanométer nagyságú üregek képződnek. Ha egy ilyen módon előkezelt alumíniumötvözetből készített darabot helyeznek el betétként egy fröccsszerszámba, és körülöntik például poli(butilén-tereftaláttal) (PBT) vagy poli(fenilén-szulfiddal) (PPS), olyan erős kötés alakul ki közöttük, hogy a módszert kifejlesztői a **Taseiplas** cégnél „nano-fröccsöntésnek” nevezték el. A módszer 3 év alatt jutott el a piaci érettségig, és 2004 tavasza óta alkalmazzák rendszeresen. A maratókád mellett a technológiához szükség volt a szerszámtechnológia fejlesztésére és egy eloxálási eljárásra is.

A fejlesztés előzménye az volt, hogy a **JSR Corporation** olyan technológiát hozott a **Taseiplas** céghez, amelyben a betétet egy bevonattal kezelték annak érdekében, hogy kémiai kötés alakuljon ki a TPE (termoplasztikus elasztomer) és egy másik műanyag között. A Taseiplas úgy fejlesztette tovább az eljárást, hogy a műanyagot fémmel próbálta helyettesíteni. Nemesacél betéteknél megfigyelték, hogy a felületkezelés után a ráöntött TPE igen erősen hozzáköt a fémfelülethez. Az eljárást LCD monitorok tömítéséhez használták. A fejlesztés következő lépésében megpróbálták tartós kötést kialakítani a fém és egy hőre lágyuló műanyag között, de ebben az esetben az addig sikerrel alkalmazott bevonat nem működött. Volt azonban egy értékes megfigyelés, amely további fejlesztésre adott lehetőséget: bizonyos Al ötvözetek alkalmazásánál a felszórt PBT vagy PPS igen erős kapcsolatot alakított ki – ha előzőleg az alumínium felületét aminos oldattal kezelték, de a bevonatot nem vitték fel rá. Ez meglepő volt, mert korábban ezt az oldatot csak a bevonatkészítés bevezető lépésének gondolták.

Különösen jó tapadási és lefejtési szilárdság alakul ki akkor, ha a hőre lágyuló műanyagkomponens 20–40% üvegszálat is tartalmazott, ami azzal magyarázható,

hogy csökkent a zsugorodás, és közelebb került egymáshoz a fém és a műanyag hőtágulási együtthatója. Megfelelően kezelt PBT-alumíniumötvözetnél pl. egy 200-szoros hűtés-fűtési ciklus (-40 és $+85$ °C között) sem csökkentette a tapadási szilárdságot.

A jó tapadás hatásmechanizmusa

Az alumínium előkezelése több lépésben történik. Először zsírmentesítik a felületet, majd vízzel leöblítik és híg savakkal lemaratják a felületi oxidréteget, végül *egy szabadalommal védett, aminokat tartalmazó eleggyel maratják*, aztán ismét öblítik és szárítják. *A kezelés hatására az ötvözet felületén 20–40 nm méretű kráterek és marási nyomok képződnek.* A gyengén bázikus amin megmarja a felszínt, sőt még öblítés után is kimutatható a N-atomok jelenléte a felszínen fotoelektron-spektroszkópiával. Az így előkezelt fémet betétként használva, PBT-vel vagy PPS-sel körülöntve jön létre a végtermék, amelynek metszeteit elektronmikroszkóppal megvizsgálva kiderült, hogy noha a műanyag igazán csak az 1 μm -nél nagyobb résekbe tud behatolni, a pontosabb vizsgálatok szerint akár 100 nm nagyságrendű résekbe is részleges behatolás történik. Ez magyarázza a kialakuló erős adhéziót, mert a megszilárduló műanyagömladék mintegy „lehorgonyozza” a két felületet, megnehezítve azok elmozdulását egymáshoz képest. Az azonban külön magyarázatot igényel, hogy miként hatol be az amúgy elég gyorsan megszilárduló ömladék a finom repedésekbe.

A feltalálók a következőképpen magyarázzák a jelenséget. Feltételezik, hogy az adszorbeált amin reagál a PBT-vel (amely észtercsoportokat tartalmaz), és az exoterm reakció során amid és alkohol képződik. Ezt igazolja az is, hogy ha elválasztják egymástól a PBT-t és a fémet, akkor a felületen visszamaradó szerves vegyületek IR-spektrumának vizsgálata savamidok jelenlétét mutatja ki. Azt is feltételezik, hogy a lokálisan felszabaduló reakcióhő lassítja az ömladék megszilárdulását, ezért az a szokottnál mélyebbre tud hatolni a felületi egyenetlenségekbe. A PPS-nél hasonló jelenségre gyanakszanak, mert ott az előállítás során diklór-benzolt használnak, és a maradék kloridcsoportok aminnal történő reakciója ugyancsak hőfelszabadulást eredményezhet. Különböző, a piacon elérhető PPS típusokat vizsgáltak, amelyek mindegyikének voltak ugyan előnyei és hátrányai, de mindegyik tartós kötést alakított ki az alumíniumötvözetekkel. A felszabaduló reakcióhőt ugyan nem sikerült kísérletileg igazolni a fröccsöntés körülményei között, de a feltételezés megalapozottnak tűnik.

A típusvizsgálatok eredményei

Olyan erős adhéziót, mint amekkorát az alumíniumötvözetek és a PBT, ill. a PPS között megfigyeltek, rendszerint csak úgynevezett *tapadásközvetítő szerek* segítségével lehet elérni, amelyek mindkét fázissal kémiai kötést alakítanak ki. Itt azonban maga a műanyag a tapadásközvetítő, ezért is mérhető össze a határfelületi szakítószilárdság a műanyagéval. A feltételezést az is megerősíti, hogy a határfelület szilárdságának csökkenése a hőmérséklettel pontosan ugyanolyan függvénnyel írható le, mint a poli-

mer nyírószilárdságáé. *A PPS-sel készült kompozit szilárdsága ugyanezen okból nagyobb, mint a PBT-vel készült kompozit.* A magas üvegesedési hőmérsékletű, hőálló PPS-nél a fejlesztők attól tartottak, hogy a polimer és a fém eltérő hőtágulási együtthatója lerontja a polimeres „lehorgonyzásból” adódó erős kötést, ezért megpróbálták üvegszálak hozzáadásával csökkenteni a hőtágulási együtthatót. Igen ám, de a határfelület közelében, a mikrométeres-nanométeres tartományban a polimermátrix nem tartalmaz üvegszálakat, ezért lokálisan nem érvényesülhet a hőtágulást csökkentő hatás sem. Hogy mégsem születtek kiábrándító eredmények, valószínűleg a kúszás (hidegfolyás) jelenségével magyarázható. *A hőszokkvizsgálatok mindenesetre azt mutatták, hogy az alumíniumötvözet és a PPS közti kapcsolat még 180 °C-on is meglehetősen stabil.* A –55 °C és +150 °C között végzett 3000 ciklikus hőterhelési vizsgálatban sem csökkent lényegesen a kötés erőssége, mint ahogyan a mechanikus vibráció sem okozott komoly károkat. Ugyanilyen kevésbé károsította a kötést a forró/nedves klíma (85 °C, 85% relatív légnedvesség, 1000 h), a forró vizes, vagy a forró sós vizes (70 °C, 200 h) kezelés. A forró sós vizes kezelésnél a határfelület peremét kellett egy bevonattal védeni, mert a közeg magát a fémet támadta meg. A módszert a benyújtott szabadalom elbírálásával párhuzamosan optimalizálják.

A fémbetétes fröccsöntés nehézsége

Ha alumíniumbetétet öntenek körül műanyaggal, felléphet egy kellemetlenség: mivel az alumínium hőtágulási együtthatója kb. kétszer akkora, mint az acélszerszámé, szerszámnyitás után a körülöntött próbatest gyakran „bennragad” a szerszámokban. Mivel a műanyag alkatrésznek hozzá kell tapadnia a fémbetéthez, a nyitáskor fellépő húzóerők károsíthatják a határfelületet. Az is előfordulhat, hogy a hibrid termék a szerszámából való kivétel során deformálódik. *Az optimális szerszámnyitási időket és a megfelelő termékeltávolítási paramétereket többnyire empirikus úton, „próba-hiba” módszerrel lehet meghatározni.*

A „nanofröccs” technológiának volt még egy járulékos problémája, amelyet meg kellett oldani. *Mivel az aminos kezelés vegyileg érzékennyé teszi a felületet, kültéren, nedves körülmények között gyorsan oxidálódik, ezért külön kell gondoskodni a felületvédelemről, amely egyben a felületi dekorációt is megóvjá.* Annak ellenére, hogy általában a műanyag és a fém közti kötés rendkívül jó, a részletes vizsgálat megmutatja, hogy azokon a helyeken, ahol az ömledék hőmérséklete nem elég magas, helyileg kialakulhatnak apró repedések a két anyag között. A megoldást az alumínium felületkezelésénél általánosan alkalmazott *eloxálás* jelenti. A folyamat két lépésből tevődik össze: az első az alkalikus vegyi kezelés, a második az elektrokémiai maratás/polírozás. Ennek során az alumíniumtárgyakat forró lúgba vagy koncentrált savfürdőbe merítik. Ezek az agresszív vegyszerek a résekbe bejutva nagy kárt tudnak tenni, ezért a határfelületeket olyan réteggel kell védeni, amelyek mindkét lépésben stabilnak bizonyulnak. Egy évbe tellett, mire a megfelelő védőbevonatot megtalálták. A védelemre különben is csak a PBT-alumíniumötvözet kombináció esetében van szükség, a PPS-alumíniumötvözet hibridek kibírják a hagyományos eloxálást is. A védőlakkok

kiválasztásánál problémát jelenthet a lakkréteg és a PBT, ill. a PPS fázis tapadása, de itt is sikerült a megfelelő kombinációkat megtalálni, és a 400 órán át esőztetett és napfénynek kitett minták megőrizték a stabilitásukat.

A szabadalmaztatás alatt álló megoldást eddig elsősorban mobil elektronikai berendezésekben (pl. laptopokban, digitális kamerákban stb.) alkalmazták. A külső alumíniumfelületeket eloxálással, lakkevonással színezni, díszíteni lehet. Az alumíniumötvözetek megfelelő megválasztásával lágyabb vagy szívósabb alkatrészeket lehet beültetni. A hibrid alkatrészeket az autóiparban, a robotok gyártásánál vagy akár a bútortiparban is lehet alkalmazni. Az elektronikai berendezéseknél az is pozitívum, hogy a feketére eloxált alumíniumbetétek a készülék belsejében elnyelik a hőt és jó hővezető képességük révén azt a készülék környezetébe vezetik és ott szétszórják.

Szerszámtömítés betétes fröccsöntésnél

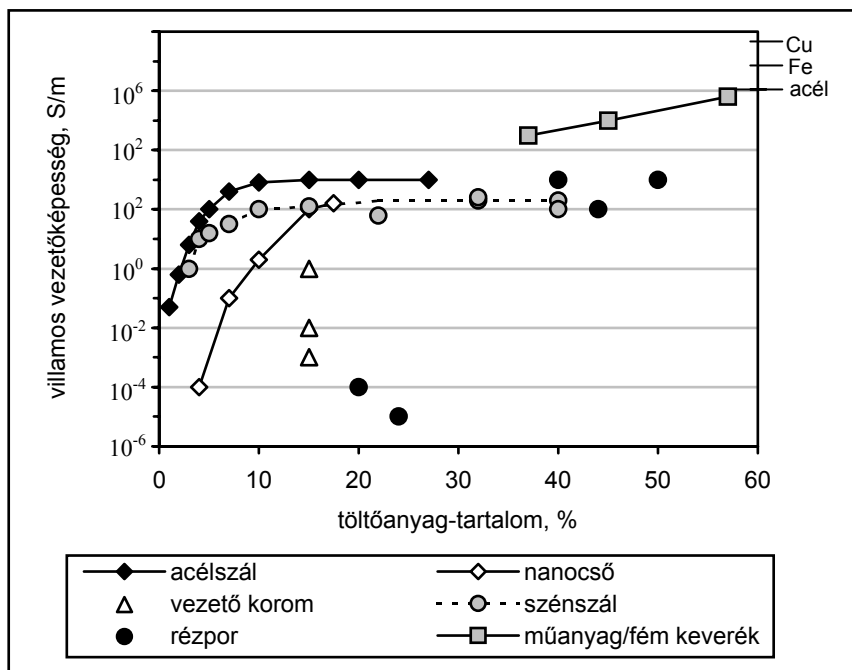
A betétes öntéshez általában precíz hőmérséklet-szabályozás és jó tömítések szükségesek. A műanyagömladék viszkózus folyása miatt a betét és a tömítendő felületek mérettűrésére vonatkozó követelmények szigorúak. A préselt vagy stancolt betétek különösen kritikusak a tömítés szempontjából, mivel ezek méretpontossága nem megfelelő. Ugyanez érvényes a berendezésekben hajlított csövekre, rudakra vagy lemezekből préselt alkatrészekre. Körülöntéskor ezek gyakran nem kívánatos sorjaképződést eredményeznek. A lakkozott, galvanizált, mattított felületeken gyakran maradnak különféle felülethibák, amelyek a szerszámozáskor megmutatkoznak, ezért mindmáig nehéz volt körülöntött műanyagok esetében optikailag tökéletes felületű termékeket kialakítani. Ezen próbál segíteni a **Hasco** cég *MurSeal* márkanévű rugalmas tömítése, amely különösen az ipari méretű kis sorozatoknál bizonyult hasznosnak. Ez kiküszöbölhetővé teszi az eddig alkalmazott rendkívül szigorú minőségellenőrzést és/vagy a kézi utómunkálást. A rugalmas polimerbetétekkel viszonylag nagy méretelés is elfogadható és kiegyenlíthető.

A módszer alkalmazható különböző műanyagok (erősítetlen polimerek, TPE, erősített PBT, PA, PPS stb.), kerek, szögletes vagy tetszőleges betétalakzatoknál is. A betétek lehetnek lakkozottak, eloxáltak, galvanizáltak vagy más módszerekkel bevonatok. *A rugalmas betételek alkalmazása jelentősen csökkenti a selejtet, különösen 4 mm-nél vastagabb betétekkel.* Ennél vékonyabb betétekkel jelenleg folynak kísérletek. A selejtszázalék csökkenése és a kézi utómunkálatok elhagyása az egy darabra jutó költségek csökkenésében is jelentkeznek.

Alacsony olvadáspontú fémötvözetrel töltött műanyag-fém hibrid

A modern elektronikában egyre gyakrabban van szükség különleges villamos és hőtechnikai tulajdonságokkal rendelkező, ugyanakkor termelékeny módszerekkel feldolgozható anyagokra. A **Siemens AG** az **aacheni Műanyag-feldolgozási Kutatóintézet (IKV)** három évig tartó fejlesztéssel hozott létre egy új anyagcsoportot, amely hagyományos műanyag-technológiákkal feldolgozható, *műanyagot és alacsony olva-*

dáspontú fémötvözeteket tartalmaz. Az új anyagok a nagy töltöttségi fok ellenére jó folyóképességgel rendelkeznek, tehát fröccsöntéssel könnyen feldolgozhatók, és vilamos vezetőképességük több nagyságrenddel haladja meg a megszokott fémmel töltött műanyagkompozitokét (1. ábra). Eddig az volt a gyakorlat, hogy különböző vezető töltőanyagokat kevertek a hőre lágyuló műanyagokhoz. A fő alkalmazási terület a sztatikus töltések elvezetése vagy az elektromágneses árnyékolás volt. Jól ismert vezetőképes adalékanyagok a vezető korom és grafit, a fém- és szénszálak, a fémporok és lemezkék, valamint a fémmel bevont üvegszálak és gyöngyök. A vezetőképesség akkor alakul ki, ha eléri az ún. perkolációs küszöböt, ahol az érintkező vezető részecskékből folyamatos hálózat alakul ki. A töltőanyag azonban befolyásolja (többnyire rontja) a műanyag reológiai tulajdonságait, feldolgozhatóságát, növeli a műanyag merevségét, és a töltött műanyagömlék jobban koptatja a feldolgozó berendezéseket is. Mindezek miatt a műanyagokhoz hozzáadható hagyományos vezető adalékok mennyisége korlátozott. Az újfajta fém-műanyag hibridek úgy növelik (nagyságrendekkel) a vezetőképességet, hogy közben nem romlik a feldolgozhatóság. Elérhető akár 10^6 S/m vezetőképesség is, vagyis valódi vezető szerkezetek alakíthatók ki. A nagy vezetőképesség nagy árnyékolóképességet is jelent, pl. egy 1,5 mm vastag lemez 1,2 GHz frekvencián 80 dB-nél nagyobb árnyékolóképességet mutat.



1. ábra
Különböző vezető műanyagkompozitok vezetőképessége a töltőanyag tartalom függvényében

Környezetvédelmi megfontolásokból ólomtartalmú ötvözetek nem jöttek számításba, a legjobbnak a cink- és ónövözetek bizonyultak, amelyek között 200 °C-os olvadáspontúak is vannak. A fémolvadékok viszkozitása jóval kisebb a műanyagokénál, ezért a nagy töltőanyag-tartalom mellett sem nő a rendszer viszkozitása. A hibridek műanyagkomponense szinte bármilyen hőre lágyuló műanyag vagy elasztomer lehet, tehát a rendszer mechanikai tulajdonságait hozzá lehet igazítani az adott alkalmazás-

hoz. Megvizsgáltak tömegműanyagokat (polipropilén, polisztirol), műszaki műanyagokat (poliamid, ABS, polikarbonát) és nagy teljesítményű műszaki műanyagokat, pl. poli(fenilén-szulfid)-ot, poli(éter-szulfon)-t, folyadékkristályos polimert. A részben kristályos műanyagok teszik lehetővé a legnagyobb töltöttségi fokot és a legjobb villamos tulajdonságokat. A hibridrendszereket egy azonos irányban forgó kétszigás extruderrel állítják elő, az extrudátumot granulálják, majd fröccsöntéssel dolgozzák fel. A hibridek az alacsonyan olvadó ötvözet mellett rézszálakat is tartalmaznak. *A fémek jelenléte miatt természetesen a hibridrendszerek merevsége is megnő, egy PA 6 alapú rendszer merevsége pl. egy 30%-os üvegszálal poliamidéval vethető össze.* A húzó- és hajlítószilárdság viszont legfeljebb a tiszta poliamidét éri el, ezért a rendszer elsősorban a kisebb mechanikai terhelésnek kitett készülékházak gyártására alkalmas. A villamos vezetőképesség mellett a hővezető képesség is nagy, ami lerövidíti a fröccsöntés ciklusidejét.

A felsorolt példák is azt mutatják, hogy a fémek és műanyagok kombinációja sok új megoldást tesz lehetővé, de sok új problémát is felvet.

Összeállította: Dr. Bánhegyi György
www.polygon-consulting.ini.hu

Andoh, N.; Osumi, K.: Dauerhafter Verbund zwischen Aluminium und Kunststoff. = Kunststoffe, 95. k. 9. sz.. 2005. p. 106–111.

Hauser, M.: Metallteile mit Kunststoff perfekt umspritzen. = Kunststoff Berater, 51. k. 11. sz. 2006. p. 33–35.

Michaeli, W.; Haberstroh, E. stb.: Hoch gefüllt und gut fließfähig. = Plastverarbeiter, 57. k. 1. sz. 2006. p. 56–57.