

Az utóhőkezelés hatásai a hőre lágyuló műanyagokban

A viszonylag gyors hűtési sebesség a feldolgozás során belső feszültséget okoz, amelyből a termék használata során funkcionális problémák léphetnek fel, de az utólagos hőkezelés olyan szintre csökkentheti a belső feszültséget, amely a feldolgozás során esetleg nem érhető el.

A fémipar, pontosabban az acélipar régóta tudja, hogy az anyagokat ellenőrzött melegítésnek és hűtésnek kitéve olyan folyamatok játszódnak le, amelyek csökkenthetik az anyag keménységét, növelhetik a rugalmasságot, csökkenthetik a belső feszültségeket és az anyag mikroszerkezete is megváltozik. Ez más fémes anyagoknál, például réz és sárgaréz, is hasznos lehet.

A műanyagok utóhőkezelése nem része a legtöbb gyártási folyamatnak, de vannak kivételek. A jelentős vastagságú termékeket, például a tömör rudat, a vastag falú csöveket és a lemezeket gyakran a megmunkálás előkészítő lépéseként utólagosan hőkezelik. Ez az anyag szerkezetének stabilizálása és a belső feszültség csökkentése érdekében történik, ugyanazon okok miatt, mint a fémes anyagokban.

Az utóhőkezelés enyhítheti a feszültségeket az amorf anyagokban, és növelheti a kristályosságot a félkristályos anyagokban.

Tárgyszavak: amorf és félig kristályos anyagok, kristályosság, belső feszültség, környezeti feszültségrepedés, hőkezelés, feszültségmentesítés, utólagos hőkezelés

Az utóhőkezelésről

Az olvadékfeldolgozással előállított összes termékben a viszonylag gyors hűtési sebesség bizonyos szintű belső feszültséget és egyensúlyi állapottól való eltérést okoz. Azokban az esetekben, amikor ez olyan szintű belső feszültséget eredményez, amely működési problémákat okozhat a használat során, feszültségmentesítést lehet végezni, hogy a feszültséget olyan szintre csökkentsek, amely a feldolgozás során esetleg nem érhető el.

Az utóhőkezelés indokoltsága és az anyagra gyakorolt hatása nagymértékben függ a kezelendő polimertől. Az amorf polimereknél a belső feszültség csökkentése a cél. Azok az alkatrészek, amelyeket jól ellenőrzött eljárással gyártanak, és megfelelő figyelmet fordítanak a hűtési sebesség fontosságára, 70 bar alatti belső feszültséget tartalmazhatnak. A gyorsan lehűtött részek azonban kétszer-háromszor nagyobb belső feszültséget mutathatnak. Minél nagyobb a belső feszültség, annál kevésbé lesz képes a termék meghibásodás nélkül



1. ábra. Hőkezelő berendezés a Grieve Corp.-tól.

kezelné a külső feszültségeket. A nagy belső feszültséget tartalmazó alkatrészek meghibásodása nagy valószínűséggel a törés, repedés.

Még akkor is, ha az alkalmazás várhatóan nem jár magas szintű külső feszültséggel, a nagy belső feszültségek növelhetik az érzékenységet a környezeti feszültségrepedésre (ESC). Az amorf polimerek különösen nagy valószínűséggel mutatnak ESC-t, ha bizonyos vegyi anyagok hatásának vannak kitéve. Ezek a vegyi anyagok oldószerként, lágyítószerként, tisztítószerként, rozsdagátlóként és ragasztóként lehetnek jelen, és egy amorf polimernek ezekkel a folyadékokkal való hosszan tartó érintkezése környezeti feszültségrepedéshez (ESC) vezethet. Az ilyen típusú környezetben a hőkezeléstől függ a termék minősége.

A félig kristályos polimereknél az utóhőkezelés célja alapvetően más. A félig kristályos polimereket a kristályosságukból adódó mechanikai és termikus tulajdonságaik miatt használják. A kristályosság foka szabályozza az olyan tulajdonságokat, mint a szilárdság, a modulus, a mechanikai tulajdonságok üvegesedési hőmérséklet feletti megtartása, a kémiai ellenállás, a kifáradás és a kúszásállóság, valamint a tribológiai tulajdonságok. Ahogyan az amorf polimerek belső feszültségeit a lassabb hűtési sebesség minimálisra csökkenti, a félig kristályos polimerek kristályosságát az anyag hűtési sebességének lassítása maximalizálja.

Az olvadékfeldolgozás során a legjobb hűtési sebesség az elérhető kristályosság körülbelül 90%-át eredményezi. A legtöbb esetben ez elegendő, de azokban az esetekben, amikor nem, utóhőkezelést végeznek, hogy biztosítsák a további 10%-ot.

A kristályképződés lehetősége a polimer olvadáspontja alatti és üvegesedési hőmérséklete (T_g) feletti hőmérsékleti ablakban jelentkezik. Az optimális kristályosodási sebességet általában az olvadáspont és a T_g közötti felezőpont közelében érjük el. Például a poliamid 66, amelynek T_g -je $60\text{ }^\circ\text{C}$ és olvadáspontja $260\text{ }^\circ\text{C}$, a leghatékonyabban $160\text{ }^\circ\text{C}$ körül kristályosodik át.

A térhálósított anyagokban az utóhőkezelési eljárást azért hajtják végre, mivel a térhálósításnál általában nem érik el az optimális térhálósodási szintet. Ennek leggyakoribb oka az, hogy a térhálósodás során növekvő üvegesedési hőmérséklet eléri vagy megközelíti a térhálósodási hőmérsékletet, és ott a reakció a molekulamozgékonyosság csökkenése miatt rendkívül lelassul. Bár ezt a ciklusidő meghosszabbításával lehet elérni, a gazdaságossági megfontolások miatt, hatékonyabb sok alkatrész újra melegítése a formázás után, ugyanis ilyenkor megnő a molekulamozgékonyosság, a be nem fejeződött reakciók végbemehetnek. A hőre keményedő iparban ezt általában utósütésnek, utótérhálósításnak nevezik, és leggyakrabban fenoplasztokon és poliimideken hajtják végre.

Az iparban azonban számos szakember talált előnyt ennek a műveletnek a telítetlen poliésztereken, epoxikon és szilikonokon való végrehajtásában is. Annak érdekében, hogy az utósütési folyamat hatékonyan előmozdítsa az anyag térhálósodásának sűrűségét, a sütési folyamat hőmérsékletének meg kell haladnia a polimer T_g értékét. Természetesen az elérhető konverzióknak és üvegesedési hőmérsékletnek van egy maximuma, ahol már a melegítéssel nem lehet további tulajdonságjavulást elérni.

Egyes elasztomereknek az utósütési vagy utóhőkezelési eljárás szintén előnyös. A félig kristályos hőre lágyuló műanyagokhoz és a merev térhálós polimerekhez hasonlóan a cél nem a belső feszültség csökkentése, hanem a szerkezeti átrendeződés (amely a félig kristályos polimerek esetében fizikai, a térhálós polimerek esetében kémiai jellegű), amely javítja a mechanikai és hőteljesítményt. Ez az eljárás hasznos lehet hőre lágyuló elasztomereknél, például poliuretánoknál is. Az eljárás különösen hasznos az optimális teljesítmény biztosítására olyan alkalmazásokban,

amelyekben a termék hosszabb ideig tartó magas hőmérsékletnek van kitéve.

Annak érdekében, hogy bizonyos eljárások a kívánt eredményt elérjék, az utóhőkezelés vagy az utósütés sajátos körülményei, a hőmérséklet és az idő, kritikusak. Egyes esetekben ugyanolyan fontos a hűtés sebessége a fűtési folyamat befejezése után. Ennek az elmulasztása gyakran az oka annak, hogy az utóhőkezelés nem éri el a kívánt eredményt. Ez egy olyan paraméter, amelyet gyakran figyelmen kívül hagynak.

Utóhőkezelési tippek amorf polimerekhez

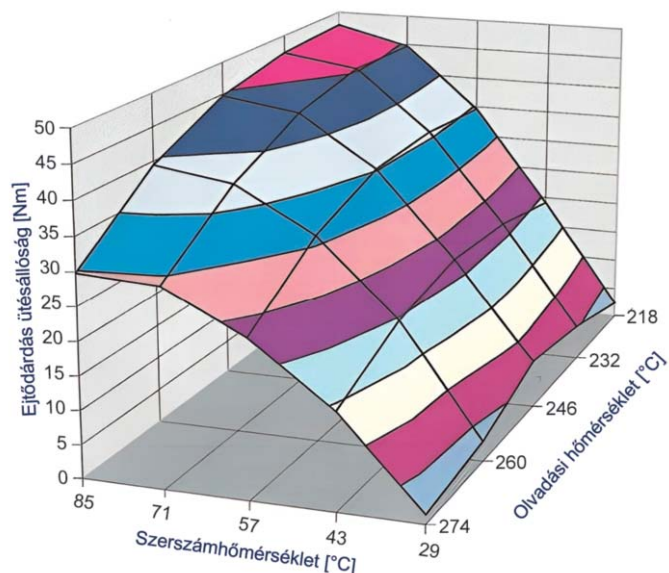
Az amorf polimerekben az utóhőkezelést azért hajtják végre, hogy a belső feszültségeket olyan szintre csökkentsék, amely egy normál formázási folyamat körülményei között nem érhető el. Néhány paraméter azonban fontos a kívánt eredmény eléréséhez.

Az amorf polimerek hajlamosak a környezeti feszültségrepedés (ESC) miatti tönkremenetre. Ezt a mechanizmust alapvetően mechanikai meghibásodásnak tekintjük, amelyet felgyorsít egy vegyi anyag jelenléte, amely helyileg gyengíti a polimert olyan területen, ahol egy kis hiba keletkezett.

A hiba lehet zárvány, például fémdarab vagy szenesedés, vagy lehet egy bevágás, amelyet véletlen sérülés okoz. Oka lehet tervezési hiba is, mint például egy éles sarok vagy az alkatrész falvastagságának gyors változása, amely helyileg megnövekedett feszültség szintet hoz létre, de elősegítheti a formázási körülmények által okozott megnövekedett belső feszültség. A nagy belső feszültséget a polimer gyors lehűlése okozza.

A gyors hűtést magában foglaló feldolgozási stratégia a rövid távú tulajdonságokat is befolyásolhatja, különösen a rugalmasságot. Ez aggodalomra ad okot, mivel sok amorf polimert, mint például az ABS-t (akrilnitril-butadién-sztirol kopolimer) és a PC-t (polikarbonát), nagyrészt kiváló szívósságuk miatt használják. A 2. ábra az olvadék- és szerszámhőmérsékletnek az ABS ütészállóságára gyakorolt hatását vizsgáló tanulmány eredményeit mutatja be. A fröccsöntött próbatestek nagyon alacsony törési energiát mutatnak, ha az öntőforma hőmérséklete viszonylag alacsonyra van állítva. A szerszám hőmérsékletének növelésével az ütészállóság drámaian megnő.

A fröccsöntési folyamat során a polimer hűtési sebessége azonban még magas szerszámhőmérséklet mellett is 150–300 °C/perc nagyságrendű. A hőmérséklet ilyen gyors változása mellett elkerülhetetlen bizonyos szintű belső feszültség. Azokban a helyzetekben, ahol az alkalmazási környezet magas hőmérséklet, meghosszabbított élettartam, az arányos határt meghaladó igénybevételek és bizonyos vegyi anyagoknak való kitétség valamilyen kombinációjával jár, még a viszonylag alacsony szintű belső feszültség is idő előtti meghibásodáshoz



2. ábra. Az olvadék- és formahőmérséklet hatása az ABS ütészállóságára.

vezethet az ESC miatt. A meghibásodás-elemzési tanulmányok kimutatták, hogy az ESC az egyik legfőbb oka a műanyag alkatrészek térbeli meghibásodásának, és ez a hiba elsősorban az amorf polimereket érinti.

Van néhány paraméter, amelyek fontosak a kívánt eredmény eléréséhez. Ezek közül az első az utóhőkezelési folyamat hőmérséklete. Általában az ajánlott utóhőkezelési hőmérsékletet a polimer üvegesedési hőmérsékletéhez (T_g) kell igazítani. Ez könnyen mérhető analitikai módszerekkel, például differenciális pásztázó kalorimetriával (DSC) vagy dinamikus mechanikai elemzéssel (DMA). A DMA előnye, hogy méri a polimer fizikai tulajdonságait, ezért több információt ad az alkatrészben fellépő belső feszültségek lazítására használható hőmérséklet-tartományról.

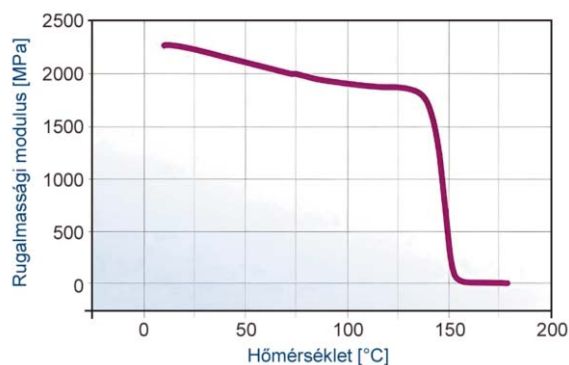
A 3. ábra a rugalmassági modulus görbéjét mutatja a hőmérséklet függvényében egy tipikus PC esetében. A T_g abban a hőmérsékleti tartományban található, ahol a polimer rugalmassági modulusa gyorsan csökken egy nagyon szűk, 140–155 °C hőmérséklet-tartományban.

A polikarbonát megfelelő utóhőkezelési hőmérsékletére vonatkozó ajánlások 121 és 135 °C között változnak. Ezek a hőmérsékletek közel vannak a T_g -hez, de a modulus gyors csökkenésének kezdete alatt maradnak, hogy megakadályozzák az alkatrészek deformálódását. A cél az, hogy ehhez a kezdethez a lehető legközelebb eső hőmérsékletet alkalmazzunk, amely még nem okozza az alkatrész torzulását vagy túlzott mértékű méretváltozását. Ez némileg függ az alkatrész geometriájától és a torzulásokra általában a legérzékenyebb gátak körüli területektől.

A második fontos paraméter a hőkezelési idő, amely az alkatrész vastagságától függ. A műanyagok viszonylag rosszul vezetik a hőt, és az alkatrészt végig egyenletes hőmérsékletre kell hagyni melegedni. A tipikus ajánlás legalább 30 perc, miután az alkatrészek elérték a kívánt hőmérsékletet, plusz 5 perc/mm falvastagság. A 6 mm-nél vastagabb részekkel rendelkező alkatrészek esetében a legjobb eredményt ennek az időnek a megduplázásával érik el. Ha nem biztosítunk elegendő időt az egyenletes hőmérséklet eléréséhez és megfelelő ideig történő fenntartásához, az a belső feszültség szintjének növekedéséhez vezethet.

Az utóhőkezelés talán legfontosabb feltétele a hőmérsékletváltozás sebessége, különösen a hűtési folyamat során fellépő változás sebessége. Ideális esetben az alkatrészeket szobahőmérsékletre az utóhőkezelési hőmérsékletre kell felmelegíteni legfeljebb 50 °C/óra sebességgel. De az utóhőkezelési folyamat hűtési része az, amely a legnagyobb hatással van az eredményre. A konkrét ajánlások itt is eltérőek.

Jó iránymutató azonban a 25 °C/óránál nem nagyobb hűtési sebesség, amíg az alkatrészek el nem érik a 60–65 °C hőmérsékletet. Egyes alkatrészeket akár 5 °C/óra sebességgel is le kell hűteni. A leggyakoribb hiba, amely nem kielégítő eredményt eredményez, a túl gyors hűtés. Az alkatrészeket gyakran kiveszik a melegítőből, amint az előírt utóhőkezelési idő lejárt. Az alkatrészek gyorsan lehűlnek az utóhőkezelési hőmérsékletre, így semmissé válik az utóhőkezelési folyamat során végzett munka.



3. ábra. Rugalmassági modulus a hőmérséklet függvényében.

Az utóhőkezelési folyamat hatékonyságának végső tesztje az oldószeres feszültség-repedés értékelése. Minden polimerhez van egy vegyi anyag vagy vegyszerek keveréke, amely a belső feszültség bizonyos küszöbértékét célozza meg. Vegyszerek keveréke esetében az egyik inert összetevőként működik, míg a másik az aktív összetevő, amely elősegíti a feszültségrepedést. E két összetevő arányának változtatásával a keverékben a célzott küszöbfeszültség beállítható úgy, hogy az alkatrész feszültsége pontosan mérhető legyen.

Az ABS-nél például acetát (etil-acetát) és alkohol (etanol) keverékét használják, polikarbonát esetén pedig n-propanol és toluol keverékét. Az alkatrészeket meghatározott ideig a keverékbe merítik, eltávolítják és leöblítik, majd megvizsgálják, hogy nem repednek-e. A megfigyelt repedés helye segít azonosítani az alkatrész azon területeit, amelyek érzékenyek a megnövekedett feszültség kialakulására.

Egy alternatív megközelítés egyetlen reagenst használ, és a feszültségrepedés kialakulásához szükséges merülési idő jellemzi az alkatrész belső feszültségének mértékét. Például a polikarbonát propilén-karbonáttal tesztelhető.

Utóhőkezelési tippek félig kristályos polimerekhez

Ezeknél a polimereknél az utóhőkezelést azért végezzük, hogy olyan kristályossági szintet hozunk létre, amely a szokásos formázási ciklus paraméterei között gyakorlatilag nem érhető el. Íme néhány útmutatás a hőkezelési idő és a hőmérséklet beállításához.

Mindegyik félig kristályos polimer képes bizonyos mértékig kristályosodni, ami a polimerlánc kémiai szerkezetétől függ. A HDPE (nagy sűrűségű polietilén) rugalmas, áramvonalas lánccal rendelkezik, amely lehetővé teszi a hatékony kristályosítást nagyon magas százalékban, míg egy olyan anyag, mint a PEEK (poliéter-éter-keton), még a leggondosabb módon ellenőrzött folyamatkörülmények között is szerény kristályossági szintet ér el.

A kristályosság optimális szintje a tulajdonságok széles skáláját javítja, beleértve a szilárdságot, a modulust, a kúszás- és kifáradásállóságot, valamint a méretstabilitást. Ez utóbbi tulajdonság nagyon fontos azokban az alkalmazásokban, ahol nagyon szűk tűréseket kell betartani azoknál az alkatrészeknél, amelyeket magas hőmérsékleten használnak. A kristályosodást a hűtési sebesség szabályozza, és a gyártási folyamat során nagy sebességgel megy végbe. Az optimálisnak tartott kristályosodási szint eléréséhez a forma hőmérsékletét a polimer üvegesedési hőmérséklete felett kell tartani. Ez elősegíti a molekuláris mobilitás szintjét, amely lehetővé teszi a kristályok kialakulását.

A kristályosodás csak a kristályos olvadáspont alatti és az üvegesedési hőmérséklet (T_g) feletti hőmérsékleti ablakban történhet. Tekintsük a PPS-t (poli(fenilén-szulfid)) példaként. A PPS olvadáspontja $280\text{ }^\circ\text{C}$, míg a T_g körülbelül $130\text{ }^\circ\text{C}$, ha egy adott dinamikus mechanikai tulajdonság alapján határozzuk meg. Ezért a megfelelő kristályosodást biztosító formahőmérséklet beállítására vonatkozó irányelv minimum $135\text{ }^\circ\text{C}$. Azok a feldolgozók, amelyek figyelnek erre a követelményre, általában $135\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékletet választanak. De még akkor is, ha ezt a paramétert megfelelően szabályozzák, az olvadékfeldolgozásban alkalmazott viszonylag gyors hűtési sebesség és a korlátozott idő, amelyet az alkatrész az öntőformában tölt, a kristályos szerkezet elérését az elméletileg elérhetőnek körülbelül 90%-ára korlátozza.

Az utóhőkezelési hőmérséklet kiválasztásánál az egyik meghatározó tényező az a maximális hőmérséklet, amelynek az alkatrész ki lesz téve az alkalmazás során.

Tudjuk, hogy a kristályosodás sebessége nem állandó a teljes T_g és T_m közötti hőmérséklet-tartományban. Sok polimerben a kristályok leggyorsabban e két szélsőség közötti hőmérsékleten körülbelül félúton képződnek. Ezért a leghatékonyabb sebesség elérése érdekében a PPS-ben történő kristályosításhoz 205°C szerszámhőmérsékletet használnánk. Ennek a magasabb formahőmérsékletnek a fenntartása nagyobb kihívást jelent, de viszonylag kicsi a különbség a mechanikai tulajdonságok között az ezen a magasabb formahőmérsékleten és az alacsonyabb hőmérsékleten előállított alkatrész között. Ezért a tipikus gyakorlat az alacsonyabb szerszámhőmérséklet alkalmazása.

Ha azonban a fröccsöntött alkatrésznek 200°C -on kell működnie, akkor ennek az alkalmazási hőmérsékletnek való kitétel további kristályosodást eredményez a termék használata közben. Tudjuk, hogy ahogy az anyagok kikristályosodnak, zsugorodnak. Tehát egy olyan alkatrész, amely a megfelelő méretre öntve kerül használatba, és nagyon magas alkalmazási hőmérsékletnek van kitéve, a használat közben megváltozhat. Ha ez a méretváltozás funkcionális problémát okoz a termékben, akkor használatbavétel előtt stabilizálni kell az alkatrész méreteit. Ez utóhőkezeléssel történik.

Amorf polimerekben az utóhőkezelési hőmérsékletnek meg kell közelítenie a polimer T_g -jét. Azonban a kívánt eredmény eléréséhez félig kristályos anyag hőkezelése során az utóhőkezelési hőmérsékletnek meg kell haladnia a polimer T_g -jét. A szükséges idő az alkatrész falvastagságától függ, mint az amorf polimerek esetében. De a másik tényező, amely befolyásolja a szükséges időt, az utóhőkezelési hőmérséklet.

Mint már említettük, a hőkezelés célhőmérséklete gyakran a T_g és T_m közötti felezőpont. Alacsonyabb hőmérséklet esetén hosszabb hőkezelési időre van szükség. Az utóhőkezelési hőmérséklet kiválasztásánál egy másik meghatározó tényező az a maximális hőmérséklet, amelynek az alkatrész ki lesz téve az alkalmazás során. Ha egy alkatrészt 200°C -on hőkezelnek, majd 225°C -on használnak fel, akkor a magasabb használati hőmérsékleten új kristályok képződnek, amelyek nem az utóhőkezelési folyamat során keletkeztek. Ez további méretváltozásokat eredményez, amelyek problémásak lehetnek. Ezért az utóhőkezelési hőmérsékletnek egyenlőnek vagy valamivel nagyobbaknak kell lennie annál a maximális hőmérsékletnél, amelyen az alkatrészt használni fogják. Ahogyan az amorf polimerek nem képesek ellenállni a T_g feletti hőkezelési hőmérsékletnek, a félig kristályos polimerek sem hőkezelhetők olyan hőmérsékleten, amely meghaladja a kristályos olvadáspontjukat.

Az utóhőkezelési időt a legjobb kísérleti úton meghatározni egy adott alkatrészgeometriához. Az amorf polimereknél az utóhőkezelés célja teljesülésének megállapítására használt teszt az oldószereszt, amely az alkatrész maradék feszültségét méri. A félig kristályos műanyagoknál



4. ábra. Hőkezelő berendezés.

a mérce a méretstabilitás. A félig kristályos anyagból öntött, megfelelően hőkezelt alkatrésznek ki kell bírnia a legrosszabb alkalmazási környezetet jellemző idő-hőmérséklet rutin hatását anélkül, hogy további méretváltozást mutatna.

Két alkatrészből, amelyeket 85 °C-os hőmérsékletnek legfeljebb 8 órán keresztül történő alkalmazásra terveztek, szerelvényt állítottak össze, de az alkatrészeket egyenként csak 70 °C-on 1 órán át hőkezelték. Így a magasabb használati hőfokon a nagyobb méretváltozások miatt az alkatrészek összetapadtak, nem működtek. A 110 °C-on, ugyanezen 1 órás időtartamon át végzett utóhőkezelés azt eredményezte, hogy az alkatrészek működése megfelelő lett az alkalmazási környezetnek való kitétség után is.

Van egy másik oka annak, hogy olyan utókezelési hőmérsékletet válasszunk, amely meghaladja a legmagasabb várható használati hőmérsékletet. Azok a kristályok, amelyek akkor keletkeznek, amikor egy anyag szilárd állapotban van, nem olyan nagyok vagy nem olyan tökéletesek, mint azok, amelyek akkor keletkeznek, amikor az anyag lehül az olvadékból. Következésképpen nem ugyanazokkal a tulajdonságokkal rendelkeznek, és nem biztosítják ugyanazokat a jellemzőket az anyag általános szerkezetében.

Mivel a félig kristályos anyag utóhőkezelése során a további zsugorodás elkerülhetetlen, az öntött alkatrész méreteinek nagyobboknak kell lenniük, mint a végső célméretek.

Számos félig kristályos polimer utóhőkezelési hőmérséklete elég magas ahhoz, hogy a polimeren más, potenciálisan károsító hatásokat fejtsen ki. Például a poliamid 66 T_g és T_m közötti felezőpontja 160 °C. Ezen a hőmérsékleten a poliamid gyorsan oxidálódhat. Ez az anyag színének megváltozását okozhatja, de ami még fontosabb, a mechanikai tulajdonságok tartós elvesztéséhez vezethet, különösen a hajlékonysághoz kapcsolódóan. Következésképpen az olyan anyagoknál, mint a poliamidok, az utóhőkezelést a legjobb inert atmoszférában, vákuumban vagy olyan folyadékban végezni, amely oxigéngátként működik, és nem változtatja meg az anyag tulajdonságait. Például a poliamid alkatrészeket forró ásványolajban hőkezeltethetjük, hogy megakadályozzuk az oxidációt és javítsuk a hőátadást. Mivel az ásványolaj nem poláris, a poliamid nem szívja fel az olajat, és nem figyelhető meg lágyító hatás.

A félig kristályos anyagok hőkezelése ideálisan azért történik, hogy az optimális eljárások szerint már megformázott alkatrész szerkezetét tökéletesítsék. Egyes eljárások azonban a hőkezelési stratégiát használják annak érdekében, hogy elkerüljék a nagy teljesítményű anyagok, például a PPS, a PEEK és a PPA megfelelő kristályosításához szükséges magas formázási hőmérsékletet. Ez komoly hiányosságokat okozhat az alkatrész teljesítményében.

További utóhőkezelési tippek félig kristályos polimerekhez

A nagy teljesítményű félig kristályos polimerek általában magas üvegesedési hőmérséklettel rendelkeznek. Ez azt eredményezi, hogy magas szerszámhőmérsékletre van szükség annak biztosítására, hogy az alkatrésznek megfelelő kristályossági szintje legyen. Az olyan polimerek, mint a PPS, PEEK, PPA (poliftálamid), SPS (szindiotaktikus polisztirol) és még néhány PET (poli(etilén-tereftalát)) poliészter is ebbe a nagy teljesítményű osztályba tartoznak, ahol legalább 120 és akár 200 °C hőmérséklet szükséges ahhoz, hogy elérjük a kívánt szerkezetet. Egyes PET-beszállítók olyan gócképző technológiákat fejlesztettek ki, amelyek lehetővé teszik a megfelelő kristályossági szint kialakítását, miközben a hagyományos vizes temperáló készülékekkel biztosítják a szerszámhőmérsékletet.

A PPA esetében az ebbe az anyagosztályba tartozó beszállítók szinte mindegyike kifejlesztett gyorsan kristályosodó minőséget az eredeti anyagok alternatívájaként, amelyek a magasabb formahőmérsékletet igényelték. A gyorsan kristályosodó anyagoknál az üvegesedési hőmérsékletet (T_g) csökkentették. Ezt az anyagszállítók figyelmen kívül hagyják, és bár a fröccsöntő nagyon örülhet annak, hogy extrém szerszámhőmérséklet nélkül tud alkatrészeket gyártani, a végfelhasználó nem biztos, hogy annyira lelkes.

Az 5. ábra a modulus görbéjét mutatja a hőmérséklet függvényében egy nagy teljesítményű PPA és egy gyorsan kristályosodó minőség esetében. A gyorsan kristályosodó minőség több mint 50 °C-os tartományban csökkenti a teljesítményt. Ez kiválóan szemlélteti a feldolgozhatóság és a teljesítmény közötti folyamatos kompromisszumot, amelyet a műanyagok világában látunk. Ha egy anyagon változtatnak, hogy megkönnyítsék a feldolgozó életét, az szinte biztosan a használati teljesítmény csökkenésével jár.

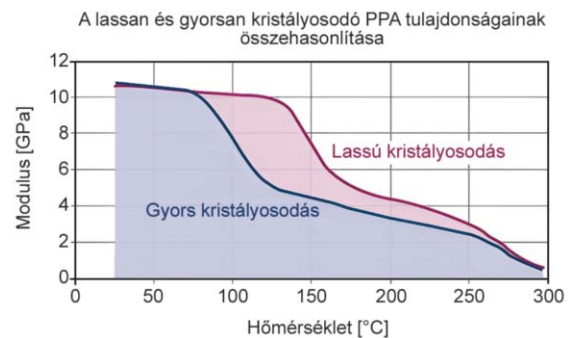
A legtöbb nagy teljesítményű félig kristályos anyagnál az optimális szerkezet eléréséhez olyan szerszámhőmérséklet alkalmazása szükséges, ami a hagyományos vizes temperáló készülékekkel nem érhető el. Helyettük túlnyomásos vizes, vagy olajos temperáló készülék vagy fűtőpatron szükséges. Ez egyes gyártók számára jelentős pénzügyi akadályt jelenthet. Ahelyett, hogy az utóhőkezelési eljárást alkalmaznák az elérhető kristályosság utolsó 10%-ának előállítására, alacsony formázási hőmérsékleten gyártanak, ami lényegében amorf szerkezetet eredményez, majd az alkatrészek formázása után „besütik” a kristályszerkezetet.

Bár ez bizonyos esetekben működhet, ez egy olyan megközelítés, amely tele van árnyoldakkal. A PEEK jó példa arra, hogy az anyag hűtési sebességétől függően amorf vagy félig kristályos szerkezetűvé alakítható. Egyes PEEK adatlapok sűrűséget adnak meg az anyag amorf és félig kristályos formájára egyaránt. Valójában a félig kristályos anyag sűrűsége $1,30 \text{ g/cm}^3$, amorf formában $1,26 \text{ g/cm}^3$.

Tudjuk, hogy a félig kristályos polimerek többet zsugorodnak, mint az amorf anyagok. A töltetlen amorf polimer tipikus formazsugorodási értéke körülbelül 0,5%. A félig kristályos formában lévő töltetlen PEEK körülbelül 1,5%-ot zsugorodik, a fröccsöntött alkatrész méretei körülbelül 1%-kal csökkennek az utóhőkezelési folyamat során. Az amorf és a félig kristályos forma közötti sűrűségkülönbség azonban 3% feletti térfogatváltozásra utal.

Miközben az anyag lehül a formában, továbbra is nyomást gyakorolnak, hogy kompenzálják azt a viszonylag nagy térfogatváltozást, amely akkor következne be, ha az alkatrész szabadon hűlné le. Az amorf polimerek jellemzően körülbelül 0,5%-os forma-zsugorodási értékeket mutatnak, de tudjuk, hogy az amorf polimer olvadáksűrűsége körülbelül 10%-kal kisebb, mint a szilárd anyagé.

Az utóhőkezelés szabadon történik. Ezért azok a méretváltozások, amelyeket az alkatrész a hőkezelés során mutat majd, sokkal nagyobbak lesznek, mint amit feldolgozóként tapasztalunk. Ezenkívül egy viszonylag alacsony formázási hőmérsékleten öntött alkatrész szerkezete sokkal nagyobb fokú orientációt fog tartalmazni. A felületet alkotó anyag szerkezete lényegesen



5. ábra. A modulus érték változása a kristályosodási sebesség függvényében.

eltér a magban lévő anyagtól, és az utóhőkezelési folyamat során a beleöntött feszültség oldódni fog. Ez gyakran vetemedéshez vezet.

A vetemedés problémáját lehet javítani a szerszámhőmérséklet csökkentésével, de a kristályosság, amelyet a vetemedési probléma kijavítása érdekében „elnyomtak”, az alkatrész üzemi hőmérsékletre melegedésekor még nagyobb vetemedést idézhet elő.

A kristályszerkezet nagy részének vagy egészének „beégetésével” kapcsolatos végső probléma oka az, hogy a hőkezelés során szilárd állapotban keletkezett kristályok nem olyan nagyok vagy olyan tökéletesek, mint az olvadékból képződött kristályok. Ismeretes, hogy a „beégetett” kristályok valamivel magasabb hőmérsékleten olvadnak meg, mint amelyen létrejöttek.

A PEEK általános hőkezelési rutinja a 2 órás expozíció 200 °C -on. Ez a hőmérséklet jóval a polimer T_g -je felett van, és hatékonyan biztosítja azt az utolsó kis kristályosságot, amelyet nem tudunk elérni a gyártási folyamat során. De vegyünk egy olyan alkatrészt, amelyet lényegében amorf állapotban formáltak. Ha 200 °C -on hőkezelik, és a formáját még megtartotta, akkor körülbelül 220 °C -on olvadó kristályokból áll majd. Ez nagyon messze van attól a tipikus 343 °C -os olvadásponttól, amelyet a polimertől várunk. Ez még az anyagnál megadott folyamatos használati hőmérséklet alatt is van, amely az UL sárga lapon akár 260 °C is lehet.

Ezért, bár technikailag lehetséges lemondani a magas teljesítményű félig kristályos anyagok feldolgozásának legjobb gyakorlataihoz fűződő megnövekedett szerszámhőmérsékletről, nagyon kockázatos és valószínű, hogy olyan alkatrészeket kapunk, amelyek drámaian alulmúlják az elvárásokat.

Összeállította: Garas Sándor

Michael Sepe: Materials Part 1: What Annealing Can Do for Your Process Published 4/2/2020
<https://www.ptonline.com/blog/post/materials-part-1-what-annealing-can-do-for-your-process>

Michael Sepe: Materials: Annealing Tips for Amorphous Polymers, Part 2 Published 5/11/2020
<https://www.ptonline.com/blog/post/materials-annealing-tips-for-amorphous-polymers-part-2>

Michael Sepe: Part 3 Materials: Annealing Tips for Semicrystalline Polymers Published 6/8/2020
<https://www.ptonline.com/blog/post/part-3-materials-annealing-tips-for-semicrystalline-polymers>

Michael Sepe: Materials: Annealing Tips for Semi-Crystalline Polymers: Part 4 Published 7/10/2020
<https://www.ptonline.com/blog/post/materials-annealing-tips-for-semi-crystalline-polymers-part-4>