

ACÉL ÉS PMMA ADHÉZIÓJA LÉZERSUGÁR HATÁSÁRA

Bauernhuber Andor¹, Markovits Tamás¹, Trif László², Bordácsné Bocz Katalin³ és Csanády Andrásné⁴

Bevezetés

A különböző műanyagok termelése és alkalmazási lehetőségei egyre növekednek. A műanyagok felhasználásának bővülését elsősorban az anyagcsalád könnyű megmunkálhatóságával, kedvező sűrűség-szilárdság arányával és kémiai ellenálló-képességével magyarázhatjuk. Vannak azonban a műanyagoknak olyan fizikai jellemzői, amelyek a régóta használt szerkezeti anyagok, mint a fémek és a kerámiák jellemzőitől elmaradnak. Ilyen például a hőállóság és a szilárdság, amely miatt a műanyagok gyakran nem alkalmazhatók önállóan szerkezeti elemekként. Az elvárt tulajdonságok biztosítása érdekében szükséges lehet kötésük pl. a fémekkel [1]. Megfelelő kialakítás esetén az így létrehozott alkatrészek egyszerre hordozzák mindkét anyag előnyeit, vagyis a kis tömeget és a nagy szilárdságot. Különösen nagy jelentősége lehet az ilyen *hibrid alkatrészeknek a járműgyártásban* a környezetvédelem és a fenntarthatósági törekvések erősödése miatt. A műanyagok alkalmazásának növekedése kihívások elé állítja a *kötéstechnológiák* fejlesztőit is. A tömegtermelés olyan feltételeket támaszt, amelyek az eddig alkalmazott eljárásokkal csak nehezen teljesíthetők. Ilyen feltételek pl. a nagy ismétlési pontosság és kis méretszórás, vagy a rendkívül rövid ütemidő, a hozzáadott anyag vagy elem kezelési idejének csökkentése. A felsorolt elvárásoknak megfelelnek a *lézersugaras eljárások*, amelyek ezért igen gyorsan terjednek az iparban [2].

A *lézersugaras kötéstechnológia* egy új és ígéretes változata a *fém és a lézeráteresztő polimer* kötése, amellyel hozzáadott anyag nélkül válik lehetővé fémek és műanyagok közvetlen kötése. A kötést legtöbbször lemezek között, átlapolt geometriával készítik. Az eljárás során a lézersugár a felső, lézeráteresztő műanyagrétegen áthalad, majd az alul lévő fémbe elnyelődve annak felületét felhevíti. A lemezek közt alkalmazott nyomóerő hatására a felhevített fém hőmennyisége egy részét átadja a műanyagnak, miközben az meglágyul. A folyamat során adhéziós kötés alakul ki. A kötése

¹ BME Gépjárművek és Járműgyártás Tanszék

² MTA Természettudományi Kutatóközpont, Anyag és Környezetkémiai Intézet, Funkcionális Határfelületek Csoport

³ BME Szerves Kémia és Technológia Tanszék

⁴ A témához kapcsolódó OTKA 109436 K pályázat közreműködője

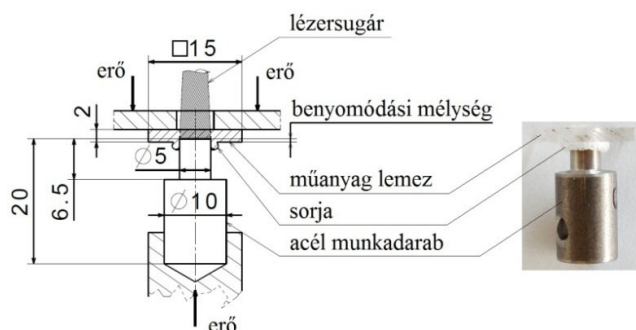
kialakulásában az *adhézió különböző típusai* játszhatnak szerepet, melyek együttesen felelősek a kötéserősséget. Ilyen a *kémiai és fizikai adhézió*, amely első- és másodrendű kémiai kötések kialakulásával magyarázza az adhéziós erőt. A kialakuló kölcsönhatás lehet kovalens kötés, hidrogénhíd és dipól-dipól kölcsönhatás, amelyek elsősorban a polimer poláros funkciós csoportjai, és a fémfelület atomjai, vagy gyakrabban a fémfelületen található oxidréteg között alakulhatnak ki. Lehet azonban egy megnövekedett adhéziós erő okozója a hevítési folyamat következtében megnövekedett határfelületi energia is.[3] A kötés létrehozásában fontos szerepet játszhat a *mechanikai adhézió*, amelyik során a meglágyult polimer kitölti a határfelületen a fémfelület pórusait és mikro üregeit, mikroszkopikus méretű alakzáró kapcsolatokat hozva ezzel létre. A felületek érintkezésében ezért fontos szerepet játszik a fémfelület morfológiai mikro és még annál is kisebb léptékű szerkezete.

Egy több éve folyó hazai kutatás [4, 5, 6] a „lézéráteresztő polimer-fém kötés” tulajdonságait befolyásoló jellemzőket és a kötés közben lejátszódó jelenségeket vizsgálta. A témával foglalkozó külföldi irodalom szerzői más fém-polimer párosokat vizsgáltak és az általuk vizsgált konkrét anyagokban lejátszódó változásokról és a kötés kialakulásának háttéréről csak kevés információt közölnek.

Jelen közlemény célja, hogy az általunk vizsgált acél-poli(metil-metakrilát) azaz PMMA kötés szilárdságát adó jelenségeit anyagtudományi vizsgálatok segítségével is jobban megismerjük. Ehhez azonban röviden ismertetni kell a kötési kísérleteket.

Kötési kísérletek

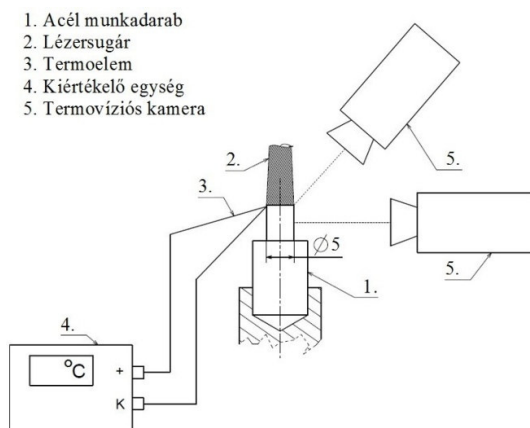
A kutatás során 5 mm átmérőjű acélcsap és különböző vastagságú PMMA lemez kötését készítettük el LASAG SLS 200 típusú impulzusüzemű Nd:YAG lézer segítségével. A kötés kialakításának körülményeit az **1. ábra** mutatja be. A lézernyaláb foltátmérője 5 mm volt, amely egybeesett az acélcsap homloklfelültének méretével. A csap és a lemez között alkalmazott nyomóerő hatására a csap a lemezbe nyomódik, majd a lehülés után kialakul a kötés. A folyamat mindössze néhány másodpercig tart. A sikeres kötéshez alkalmazott átlagos lézerteljesítmény 200 W, az impulzusenergia 2 J, az impulzusfrekvencia 100 Hz, a hevítési idő 4 s, a nyomóerő 3,2 N, a csapok átlagos felületi érdessége $R_a = 0,6-1,4 \mu\text{m}$ volt, a lézernyaláb módusa TEM_{00} típusú. A kísérletek során a lézerfej védelme érdekében 5 l/perc mennyiségű argon védőgázt használtunk.



1. ábra. A kötés készítésének vázlata, a felhasznált acélcsap és műanyaglemez geometriája, valamint az elkészült kötés [6]

A kísérletekhez „Acriplex XP” típusú, 2mm vastag polimetil-metakrilát (PMMA) lemezt, és S235 jelű, ötvözetlen szerkezeti acélt használtunk. Az acél hidegen húzott köracél, enyhén textúrált, 10 – 30 μm -es ferrit és kisebb részben perlit szövetelemekből épül fel.

A kötés készítése során tapasztalt jelenségek magyarázatára hőmérsékletmérést végeztünk: Mértük a csapok éle mellett kialakuló hőmérsékletet a műanyag felhasználása nélkül, valamint a kötés közben, és rögzítettük a felületen kialakuló hőmérséklet-eloszlást is. A hőmérsékletet K típusú termoelem felhegesztésével, míg a hőmérséklet-eloszlást FLIR A325sc típusú termovíziós kamerával rögzítettük, a **2. ábrának** megfelelő módon.



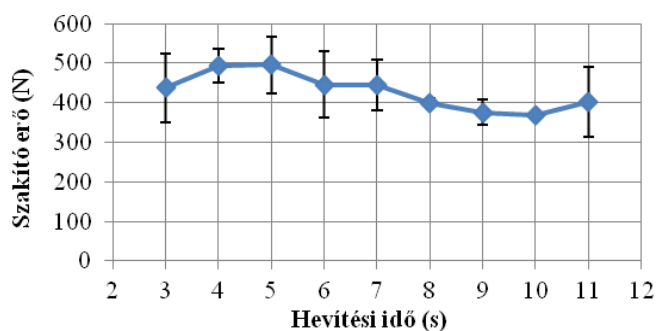
2. ábra. A kötés készítése során végzett hőmérséklet-és hőmérséklet eloszlás mérőrendszerének vázlata

A kutatás előző fázisaiban [4, 5, 6] vizsgálat tárgyát képezte: a hevítési idő, a nyomóerő, a lézerteljesítmény és a különböző lézerimpulzus-beállítások, a csap

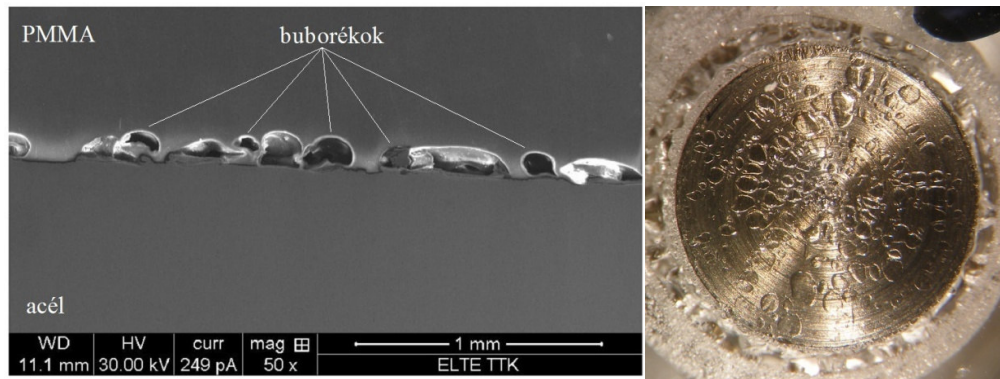
felületi érdességének és a csap geometriájának hatása a kialakuló kötés benyomódására és szilárdságára. A kötés 200 W lézerteljesítmény, 2 mm vastag PMMA lemez és 3,2 N nyomóerő esetén 3-7 s hevítési idő beállításával készíthető el. 3 s-nál rövidebb hevítéskor a műanyag nem lágyul meg, és nem jön létre a kötés, 7 s-nál hosszabb hevítés esetén pedig a csap a nyomóerő hatására átlukasztja a lemezt. A kapott eredmények alapján elmondható, hogy a vizsgált körülmények között a hevítési idő, a nyomóerő és a felületi érdesség növelése egyaránt nagyobbítja a szakítóerőt és a csap benyomódási mélységét is a műanyaglemezbe; a 2 mm vastag lemezekkel elért legnagyobb szakítóerő 400 N [5]. A lézerteljesítmény emelésével szintén növelhető a benyomódás és a szakítóerő [6]. Alakzáró geometriájú csappal a kötések szakítóereje igen hatékonyan fokozható: 5 mm vastag lemezek alkalmazásával akár 900 N szakítóerővel rendelkező kötés is készíthető [7]. A kötés készítése során azonban gázbuborékok jelennek meg az acél felülete mentén a műanyagban. A gázbuborékokat más szerzők is észlelték, de szerepüket a kötésekben nem elemezték [8, 9]

A gázbuborékokkal kapcsolatos megfigyelések és újabb vizsgálatok

A vizsgálatok során hamarosan világossá vált, hogy a **gázbuborékoknak fontos, de ellentmondásos szerepe van a kötészilárdság kialakításában**, ezért a továbbiakban kitüntetett figyelmet szenteltünk a gázbuborékoknak. Míg a buborékok egyrészt ronthatják a szilárdságot, hiszen a terhelhető keresztmetszetet csökkentik, és a szakítás során a szakítás kiindulópontjaként viselkedhetnek, másrészt a legnagyobb kötészilárdságot éppen egy bizonyos mennyiségű (területű) buborék keletkezése esetén lehetett elérni [4]. A buborékok területe a hevítési idő növelésével nagyobbá válik, ezért a kötés szilárdságának optimuma van a hevítési idő függvényében, amelyet a **3. ábra** mutat be. A műanyagban a határfelület mellett keletkező buborékok keresztmetszetben és felülről a **4. ábrán** láthatók.



3. ábra A kötés szilárdságának változása a hevítési idő függvényében [4]



a)

b)

4. ábra. A hibrid kötés keresztmetszetről FEI Quanta 3D készüléssel készített pásztázó elektronmikroszkópos, szekunder elektron felvétel (a), és a buborékokról a műanyaglemezen keresztül készített sztereo mikroszkópos felvétel (b)

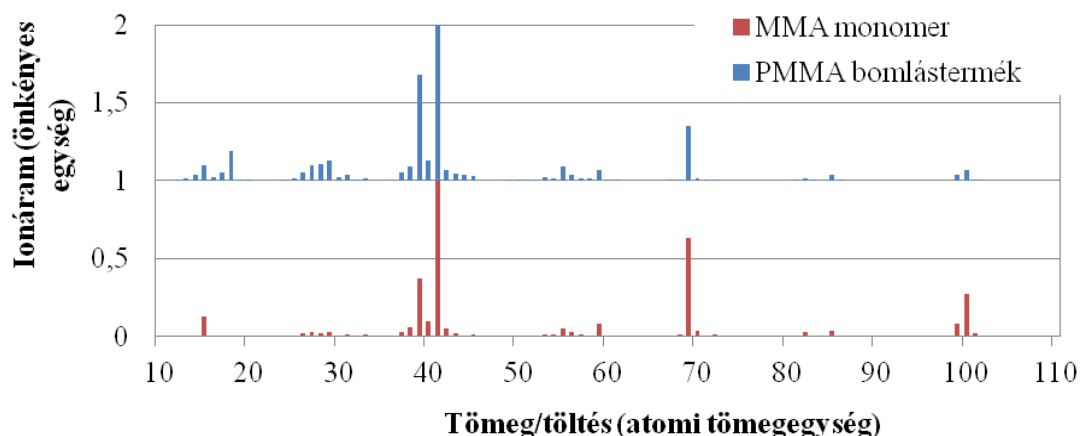
Nyilvánvaló, hogy a kötési folyamatban a meghatározó változások a műanyagban mennek végbe. A buborékok képződésére a műanyag bomlása adhat magyarázatot. Az irodalomban igen sok ismeret halmozódott fel elsősorban a különböző műanyagok égésével, ill. égésgátlásával kapcsolatosan. T. Kashiwagi japán kutató 1982-ben [10] figyelte meg optikai mikroszkóppal, hogy sugárzó hő hatására buborékok lépnek fel a PMMA-ban, majd a későbbiekben már modellezni is próbálta a bomlási folyamatokat [11]. A bomlási folyamatok legkézenfekvőbb vizsgálati módszerei a különböző termikus mérések, ezért az ipari minőségű PMMA alapanyagunkat mi is megvizsgáltuk. Az irodalom szerint [12] a PMMA előállítási technológiája befolyásolhatja az anyag termikus stabilitását.

1. A termikus vizsgálatok célja elsősorban a buborékok kialakulási folyamatának és az adhézió kialakításában betöltött szerepének tisztázása volt. Ám bár a lézersugár hatására bekövetkező felmelegedés sokkal gyorsabb, mint amit egy hagyományos termoanalitikai berendezésben modellezhetünk, de a buborékokban képződő reakciótermék(ek) ezúton is elemezhető(k).

A buborékképződés vizsgálatára SETARAM LabsysEvo típusú termoanalitikai műszer segítségével TGA méréseket végeztünk, illetve Pfeiffer Vacuum OmniStarTM típusú gázanalizátor segítségével vizsgáltuk a felszabaduló gázok

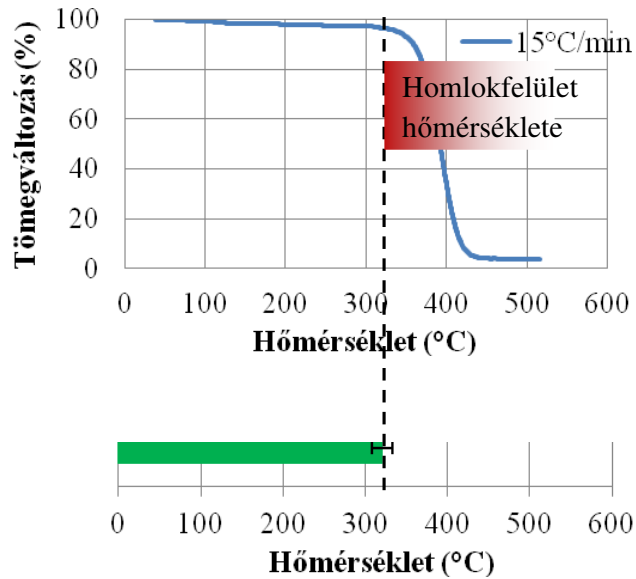
kémiai összetételét, a bomlástermékek beazonosítása céljából. A hevítés sebessége 15°C/perc volt, inert gáz atmoszférában.

A PMMA por bomlása során a termograviméterben szinte kizárólag metilmetakrilát (MMA) monomer keletkezett, amit a tömegspektrum segítségével azonosítottunk. A bomlástermékek tömegspektrumát és az MMA monomer referencia tömegspektrumát az 5. ábra mutatja be. A monomer forráspontja a polimer bomlási hőmérsékleténél alacsonyabb, 101°C [13], ezért a bomlás során közvetlenül gáz keletkezik. A gáz apró buborékokat alkot a műanyagban a fémfelület közelében, mivel a polimer hőmérséklete itt a legnagyobb [13]. A monomer diffúziója a PMMA olvadékban igen lassú, ezért csak a felület közelében képződött buborékokba jut el [14]. A buborékok mozgása is fékezett, mert a polimer viszkozitása nagy, azonban a viszkozitás szintén csökken, mert a bomlásban lévő felület közeli polimer molekulatömege lecsökken.



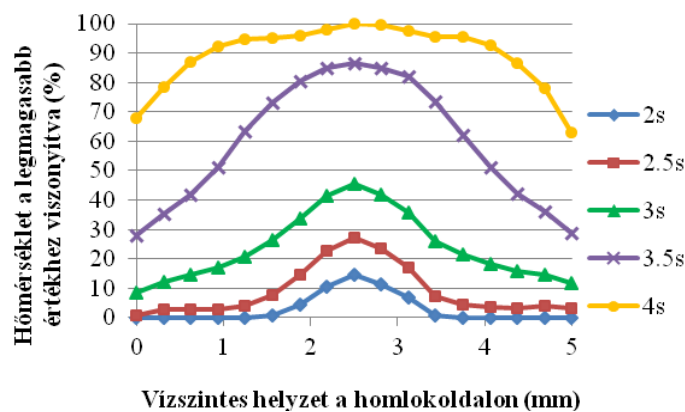
5. ábra. A kísérletekhez használt elbomlott polimer és az MMA monomer referencia tömegspektruma

A hőmérsékletmérések eredményei alapján elmondható, hogy az acélcsap hőmérséklete az él mellett megközelíti, vagy meg is haladja a kísérletekhez használt PMMA bomlási hőmérsékletét az 6. ábrának megfelelően.



6. ábra. A kötés készítése során kialakuló hőmérséklet és a műanyag bomlási hőmérsékletének (TG) viszonya

A jelenséget erősíti a homlokfelület felett tapasztalható hőmérséklet-eloszlás: az eloszlás jellege olyan, hogy a hőmérséklet a sugár mentén az éltől a középpontig monoton nő, és a középpontban éri el maximumát, ahogyan azt a 7. ábra mutatja. Az eloszlás oka a lézersugár teljesítményének Gauss eloszlása. Az elmondottakból következik, hogy a homlokfelület felett létrejövő hőmérséklet az él hőmérsékleténél magasabb, a bomlás pedig intenzívebb.



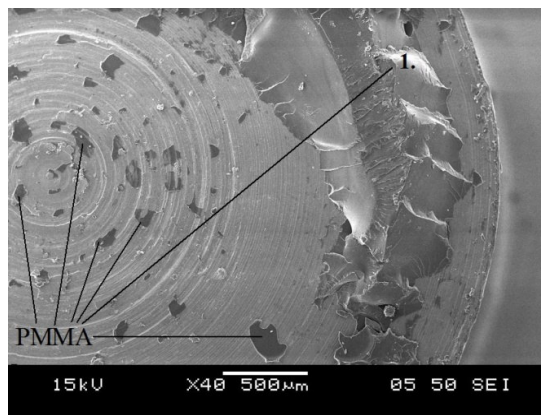
7. ábra. Hőmérséklet eloszlás a homlokfelületen különböző hevítési idők esetén.

A buborékok eloszlásának, méretének és alakjának összefüggése a szakítóerővel azt mutatja, hogy *a legnagyobb kötésszilárdságot egy bizonyos mértékű buborék keletkezés biztosítja.*

2. A legnagyobb kötési szilárdságot mutató minta szakadási helyének vizsgálata

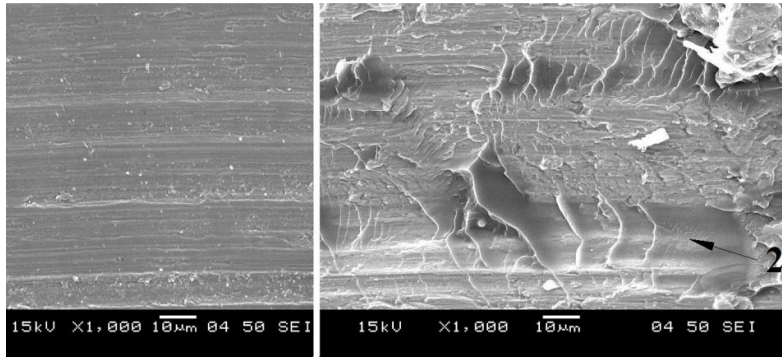
A szakítás után a fémcsapon maradt maradványokat JEOL JSM 6380LA típusú pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM-el) szekunder elektron üzemmódban 15 kV-al vizsgáltuk. A nagyobb polimer darabok tulajdonságait, ill. a csap felületén található műanyag szerkezetét Raman spektrométer segítségével hasonlítottuk össze. A Raman spektrum készítésekor LabRam (HORIBA Jobin Yvon) típusú berendezést használtunk. A vizsgálat során a gerjesztő lézer hullámhossza 532 nm, az objektív nagyítása 10-szeres, a kapott spektrum tartománya 250-3400 $1/\text{cm}$ volt. A mérések során 1800 $1/\text{cm}$ -es monokromátor szűrőt alkalmaztunk, a kapott spektrumok 3 mérés átlagának eredményei, a szórt fotonok gyűjtésének ideje 10 s és 20 s közt volt.

A szakítás után az acél felületén szinte minden esetben találhatunk kisebb-nagyobb polimer darabokat, amelyekre a **8. ábra** mutat példát.



8. ábra. SEM felvétel az acél felületéről a szakítás után.

Sok esetben nagy, szabad szemmel is jól látható darabok maradnak a felületen, azonban ezen kívül egy vékony, csak pásztázó elektronmikroszkóp segítségével észlelhető hártya is marad az acélon. (**9. ábra**)



(a)

(b)

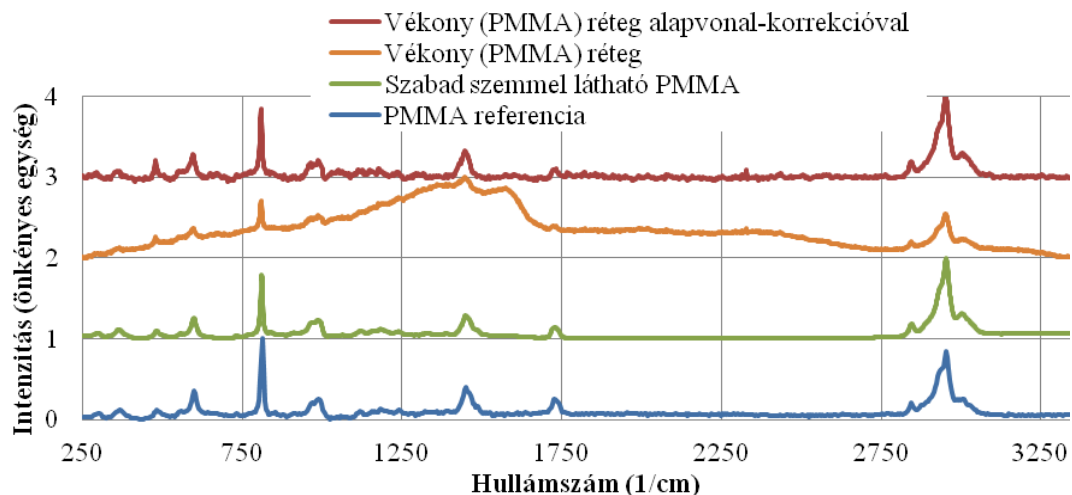
9. ábra. Az acél felületének SEM felvétele a kötés előtt (a) az acél felületére tapadt vékony műanyagréteg a szakítás után (b). A (b) ábrán a nyíllal a vékony rétegen végzett Raman spektroszkópos mérés (10. ábra/ 3-as és 4-es spektrum) helyét jelöltük.

A műanyag a szakítás közben, mint az ábrán látható, nem a határfelületen, hanem a polimer alapanyagban szakadt, ami jó adhéziót jelent.

A felületen SEM-mel észlelt vékony réteg is valóban PMMA, ezt a Raman spektrumok is igazolják.

A Raman spektrumokat a 10. ábra mutatja be.

A 8. ábrán 1-es számmal a szabad szemmel látható műanyag részecske Raman spektroszkópos mérésének helyét jelöltük.

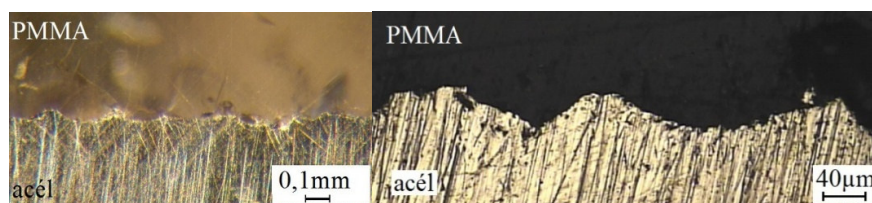


10. ábra. RAMAN spektrumok a minták különböző helyeiről.

Irodalmi források szerint az adhézió létrehozásában szerepet játszhatnak a fémfelület oxidjai is, ha vannak ilyenek a felületen, amelyekkel a polimer funkciós csoportjai kölcsönhatásba léphetnek. A kölcsönhatáshoz szintén szükséges az anyagok szoros, atomi szintű kapcsolata a határfelületen. A kísérletekben használt esztergált acélminta felülete nem ideális felület, de érdemleges mennyiségű oxiddal nem kell számolnunk.

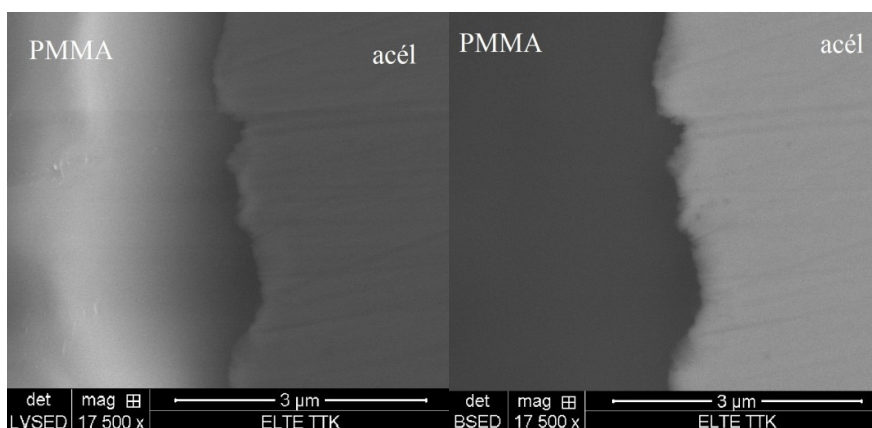
3. A kötések keresztmetszetének tanulmányozása, a „mechanikai adhézió”

A keresztmetszeti mintákat csiszolással és polírozással készítettük (nem ionmaratással), ezért csak részben adnak hiteles képet a határfelületről. A polírozás során ugyanis a határfelület megsérülhet, sőt a polírozó anyag is megjelenhet a hézagokban. (Így készült mintán mutattuk be a FEI Quanta 3D készülékkel készített felvételen (3.a ábra) a jellegzetes buborékokat is) A keresztmetszeti mintákat Olympus SZX7 sztereomikroszkóp, sztereo-, Nikon L-IM 0640329 típusú fénymikroszkóp és FEI Quanta 3D típusú pásztázó elektronmikroszkóp segítségével 30 kV-on, szekunder és visszaszórt elektron üzemmódban tanulmányoztuk különböző nagyításokat alkalmazva.



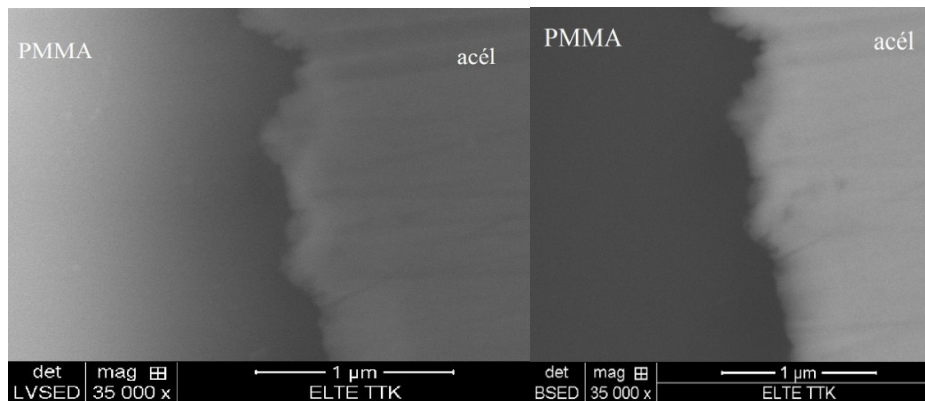
a)

b)



c)

d)



e)

f)

11. ábra. Sztereomikroszkóppal (a), fénymikroszkóppal (b) és pásztázó elektronmikroszkópban szekunder elektron üzemmóddal (c, e) és visszaszórt elektron üzemmóddal készített felvételek (d, f) a fém-műanyag határfelület egy-egy részletéről.

A fizikai és kémiai adhézió kívül a kötésben fontos szerepet játszik a *mechanikai adhézió* is, aminek feltétele, hogy a két komponens szoros érintkezésbe kerüljön. A fémcsap esztergálással készült, ezért a felület a megmunkálásra jellemző barázdáltság nyomait hordozza: Az esztergálás során különböző felületi egyenetlenségek és mikroüregek keletkeznek. A kötés során megolvadó műanyag az egyenetlenségeket és üregeket kitölti, a **11. ábrán** bemutatott kis és nagyobb nagyítású (a, b) metszeti képeknek megfelelően. A képen látható esetben a műanyag az igen nagy, közel 0,1 mm mély barázdákat is betölti. Az acél és a PMMA határfelületének keresztmetszetét egy buborékmentes területen pásztázó elektronmikroszkóppal nagy nagyítással vizsgálva látható, hogy szoros a kapcsolat a két anyag közt. A fém felület nagyobb egyenetlenségein belül μm -nél kisebb egyenetlenségekkel leírható finom struktúra (c, e) is megfigyelhető. A felületen az esztergálás hatására kialakuló szerkezet nagyobb fajlagos felületet eredményez, ami az adhézió egyéb formáinak hatását is erősítheti. Az érdekesség növelésével ezért a kötés szilárdsága hatékonyan javítható. Az esztergálással készített felület hátránya azonban, hogy az így kapott minta felszín meglehetősen *alkalmatlan a mélységfüggő felületanalitikai vizsgálatok* készítéséhez.

A hibrid alkatrész jó kötési szilárdságának feltételeihez további tényezőkkel járul hozzá a kötés „geometriája”, (pld. a csap alakja, a benyomódás következtében a csap műanyaggal bevonódó oldalainak szerepe, stb.). Ezek tárgyalására nem térünk ki, ezek azonban az adhézió változatait és a

buborékokkal kapcsolatosan elmondottakat nem cáfolják, és azokkal nem állnak ellentétben.

Összefoglalás

Az esztergált acélcsap és poli(metil-metakrilát) PMMA lemez között lézersugárral létrehozott kötés megvalósítása során vizsgáltuk a kötésszilárdság kialakulását és azon belül *különösen a polimerben képződő buborékok szerepét az adhézióban*. Megállapítottuk, hogy a PMMA meglágyult állapotban jól nedvesíti az acél felületét és mind mikro-, mind az annál kisebb léptékben is biztosítja a *mechanikai adhézióhoz* szükséges érintkezés feltételeit. Mivel a felhevülés mértékétől függő optimális buborékterület meghaladását követően a polimerben a határreteg feletti műanyag tartomány meggyengül, ez lerontja a kötésszilárdságot. Ezért *a technológiai beállításoknak csak egy szűkebb tartománya alkalmas* a maximális kötőerő és a megfelelő buborékterület beállításához. Az alkatrész gyártás további fejlesztése során megfontolandó lehet az acél fémcsap lézeres előkezelése, durvítása.

Köszönet

Köszönettel tartozunk Prof. Takács Jánosnak a kutatás támogatójának és az ELTE TTK Központi Kutató és Kutató Műszer Centrumában Havancsák Károlynak az elektronmikroszkópos vizsgálatok, továbbá a BME Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar Kémia Technológia Tanszékén Prof Marosi Györgynek a Raman vizsgálatok lehetőségéért. A munka az OTKA 109436 K pályázatának támogatásával készült.

Hivatkozások

1. J. Holtkamp, A. Roesner, A. Gillner: Advances in hybrid laser joining. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, Vol. 47, 2010, pp. 923–930.
2. A. Cenigaonaindia, F. Liébana, A. Lamikiz, Z. Echeгойen: Novel strategies for laser joining of polyamide and AISI 304. Physics Procedia, Vol. 39, 2012, pp. 92-99.
3. L.H. Lee: Fundamentals of Adhesion, Ch. 16: Metal-Polymer adhesion, pp 50-60, 1991 Springer Science & Business Media.

4. A. Bauernhuber, T. Markovits: Investigating the joining of PMMA plastic to steel by Nd:YAG laser. *Materialové Inžinierstvo-Materials Engineering*, Vol. 19 (4), 2012, pp. 164-174
5. A. Bauernhuber, T. Markovits: Hybrid joining of steel and plastic materials by laser beam. *Transport*, Vol. 28, Issue 3, 2013, pp. 1-6.
6. A. Bauernhuber, T. Markovits: Laser assisted joining of metal pins and thin plastic sheets. *Physics Procedia*, Vol. 39, 2014, pp. 108-116.
7. T. Markovits, A. Bauernhuber, M. Géczy: Investigating the shape locking phenomenon in case of LAMP joining technology. *Physics Procedia*, Vol. 39, 2014, pp. 100-107.
8. S. Katayama, Y. Kawahito: Laser direct joining of metal and plastic. *Scripta Materialia*, Vol. 59, 2008, pp. 1247–1250.
9. W. Tillmann, A. Elrefaey, L. Wojarski: Toward process optimization in laser welding of metal to polymer. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, Vol. 41, Issue 10, 2010, pp. 879–883.
10. T. Kashiwagi and T.J. Ohlemiller, A study of oxygen effects on nonflaming transient gasification of PMMA and PE during thermal irradiation, 19th Int. Symp. on Combustion, The Combustion Institute, 1982, pp. 815-823
11. T. Kashiwagi, A. Inabi and A. Hamius, Behaviour of Primary radicals during thermal Degradation of Poly (Methyl Methacrilat), *Polymer Degradation and Stability*, 26 (1989) 161-184
12. Ch. Cao, Z. Tan, S. Sun, Z. Liu és H. Zhang, Enhancing the thermal stability of poly (methyl methacrilat) by removing the chains with weak links in a contious polymerization, *Polymer Degradation amd Stability*, Vol. 96, 2011, pp. 2209-2214.
13. S. M. Dakka: TG/MS of Poly(Methyl Methacrylate). The effect of heating rate on the rate of production of evolved gases. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 75, 2004, pp. 765–772.
14. F. Pallikari, G. Chondrokoukis, M. Rebelakis, Y. Kotsalas: Raman spectroscopy: A technique for estimating extent of polymerization in PMMA. *Material Research Innovations*, Vol. 4, Issue 2-3, 2001, pp. 89-92.