

Beinahe unzertrennlich

Hohe Festigkeit durch nanoporöse Haftschicht für Metall-Kunststoff-Verbunde

Die Grenzfläche zwischen Metall und Polymer zeigt sich oftmals als Schwachstelle in Hybridbauteilen. Dabei ist der Einsatz unterschiedlicher Materialien eine Grundvoraussetzung für leichte und leistungsfähige Bauteile. Nun konnte gezeigt werden, dass durch nanoporöse Haftschichten dauerhafte, zuverlässige und praktische Verbindungen möglich sind.

Ein Kunststoff direkt auf ein Metallbauteil zu applizieren ohne aufwendige und ggf. unter Umweltgesichtspunkten problematische Oberflächenvorbehandlung und ohne zusätzlichen Klebstoff wäre technisch, ökonomisch und auch ökologisch wünschenswert. Ein solches Verfahren hat das Fraunhofer-Institut für Chemische Technologien (ICT), Pfinztal, entwickelt. Der Prozess nutzt das Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD)-Verfahren, um eine dünne poröse Haftschicht

in einem einfachen und schnellen Prozessschritt auf der Metalloberfläche abzuscheiden. Die Haftwirkung der nanoporösen Schicht beruht auf der Infiltration flüssiger Polymere in die Poren. Erstarrt das Polymer durch Abkühlung oder Vernetzung in den Poren, führt die daraus resultierende Verzahnung zu sehr hohen Haftwerten. Untersuchungen zur Grenzflächenfestigkeit von PPS-Metall-Hybriden zeigten im besten Fall eine um bis zu 400% gesteigerte Haftzugfestigkeit durch den Einsatz der

nanoporösen Beschichtung gegenüber einem mechanischen und etwa 200% gegenüber einem chemischen Vorbehandlungsverfahren.

Die Haftung wird im Wesentlichen durch eine mechanische Verzahnung des Kunststoffs in den Poren der Schicht erzeugt. Deshalb verliert die nanoporöse Schicht im Gegensatz zur chemischen Aktivierung ihre Wirkung auch nicht mit der Zeit, d.h. die Schichten können mehrere Wochen ohne Beeinträchtigung gelagert werden.

Auch ökonomisch ist dieses Verfahren konkurrenzfähig zu etablierten Vorbehandlungsmethoden. Die Gründe hierfür sind sehr kurze Prozesszeiten von etwa 10s und die Möglichkeit, sehr große Flächen instant zu beschichten. Beides kompensiert die höheren Investitionskosten für die Plasmaanlage. Die preisgünstigen Verbrauchsmaterialien Silikonöl und Sauerstoff verbessern die Wirtschaftlichkeit zusätzlich. Auch müssen die beschichteten Bereiche nicht nachgearbeitet werden.

Wie funktioniert die Plasmatechnologie?

Plasma besteht aus einem Gas oder einer Gas Mischung mit einer Vielzahl von neutralen und geladenen Teilchen in unterschiedlichen Anregungszuständen. Die Lebensdauer der geladenen Teilchen im Plasma hängt von der Zahl der Stöße untereinander ab. Deshalb sind für viele Plasmaprozesse Niederdruckbedingungen zur Verringerung der Stoßfrequenz vorteilhaft. Auch herrschen im Niederdruck meist sehr reproduzierbare Bedingungen, die die Abscheidung qualitativ



Das Plasmaarray (links) erzeugt ein flächiges Plasma sowie eine homogene Plasmadichte. Rechts ist die Probenhalterung der 50x100 mm² großen Probekörper zu sehen (© Fraunhofer ICT)

hochwertiger Schichten erst ermöglicht. Werden Mikrowellen als Energiequelle verwendet, erzeugt man Plasmen mit sehr geringer Ionen- und hoher Elektronenenergie. Solche Plasmen sind kalt und haben eine hohe Reaktivität, was eine hohe Beschichtungsrate von bis zu 20 µm/min ohne Oberflächenschädigung ermöglicht.

Plasmaanlagen bestehen im Wesentlichen aus einem evakuierten Gefäß, dem sogenannten Rezipienten, einer Vakuumpumpe und einem Gaszufluss. Durch die Vakuumpumpe und den Gaszufluss werden der erforderliche Arbeitsdruck und die Gaszusammensetzung eingestellt. Das Plasma wird durch Mikrowellen gezündet und aufrechterhalten. Durch eine koaxiale Führung der Mikrowellen können lineare Plasmaquellen von mehreren Metern Länge aufgebaut werden, die eine homogene Plasmadichte über ihre gesamte Länge garantieren. Werden mehrere Quellen parallel angeordnet, so entstehen flächige Quellen, die ein homogenes Plasma erzeugen (**Titelbild**).

Beim PECVD werden durch Verdampfen in den gasförmigen Zustand überführte komplexe Moleküle (Prekursoren) und Arbeitsgase, z.B. Sauerstoff, in die Plasmakammer eingebracht. Durch das Plasma angeregt, scheiden sich die Moleküle und Gase chemisch reagierend auf einer Substratoberfläche ab. Dadurch entstehen dort chemisch angebundene Gruppen, die weitere chemisch reaktive Moleküle und Gase einbinden und polymerisieren. Die Vielfalt möglicher Schichten soll am Beispiel der Umsetzung des

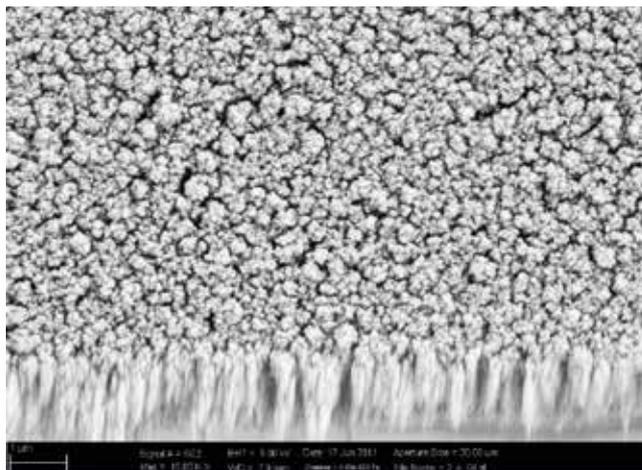
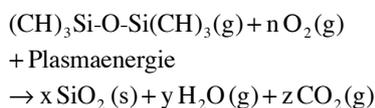


Bild 1. REM-Aufnahme der Bruchkante von Substrat mit nanoporöser Schicht

(© Fraunhofer ICT)

Prekursors Hexamethyldisiloxan (HMDSO) mit Sauerstoff aufgezeigt werden.



Aus dem Prekursor HMDSO und dem Arbeitsgas Sauerstoff scheidet sich unter Plasmaeinwirkung auf der Substratoberfläche entsprechend der oben gezeigten chemischen Reaktionsgleichung eine transparente Glasschicht ab. Wird nur der Prekursor HMDSO einem Plasma ausgesetzt, so polymerisieren die erzeugten Monomere auf dem Substrat zu einer silikonartigen Schicht. Durch diese flexible Prozessgestaltung können Schichten mit sehr unterschiedlichen Merkmalen z.B. hart/weich, hydrophil/hydrophob zu komplexen Schichtsystemen abgeschieden werden. Solche Schichtsysteme sind notwendig, um die Adhäsion zu steigern und unterschiedliche Eigenschaf-

ten zwischen Metallsubstrat und Glasschicht anzupassen, z.B. thermische Ausdehnungskoeffizienten.

Im Plasmaverfahren erzeugte nanoporöse Haftschrift

Durch Variation der Plasmaparameter (Arbeitsdruck, Mikrowellenleistung, Gasfluss etc.) kann die glasartige Schicht auch porös abgeschieden werden. Die poröse Schichtstruktur bildet sich unabhängig vom Substratmaterial aus und haftet sehr gut auf Metall-, Glas-, Keramik- sowie sehr vielen polymeren Oberflächen. **Bild 1** zeigt eine Raster-Elektronen-Aufnahme (REM) der porösen Schicht. Diese wächst säulenförmig, wobei einzelne Säulen einen Abstand im Nanometerbereich haben. Die einzelnen Säulen sind ebenfalls porös aufgebaut. Bedingt durch die hohen Abscheideraten, dauert der Beschichtungsprozess nur wenige Sekunden. »

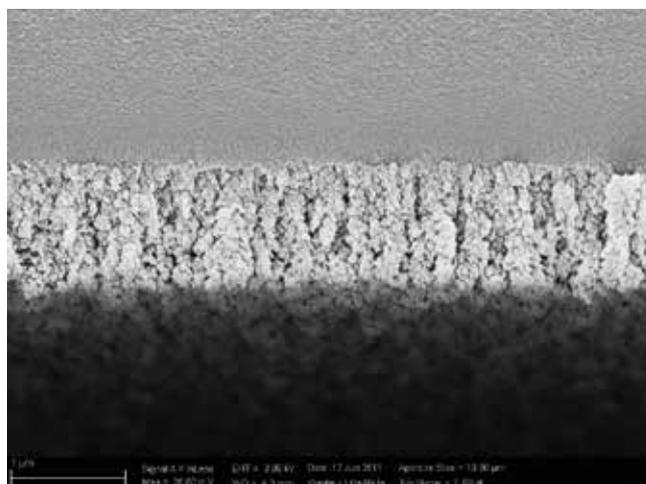
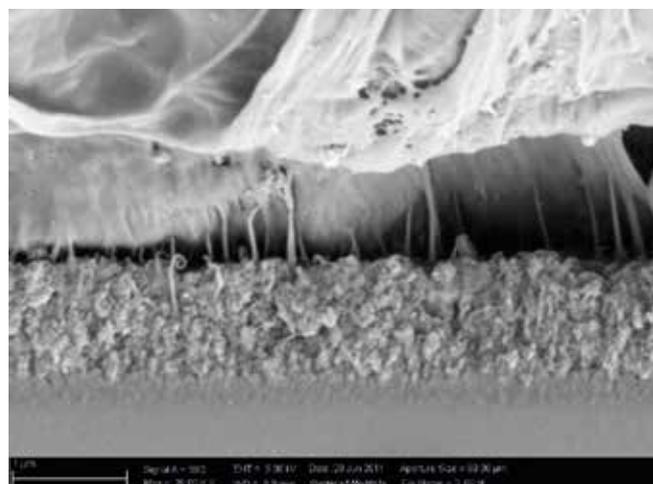


Bild 2. REM-Aufnahmen: Links die Bruchkante eines Glassubstrats (unten) mit nanoporöser Haftschriftschicht (Mitte) und Polypropylen (oben). Rechts ist die nanoporöse Haftschriftschicht (Mitte) auf Glas (oben) nach Abzug des aufgetragenen PP zu sehen (© Fraunhofer ICT)

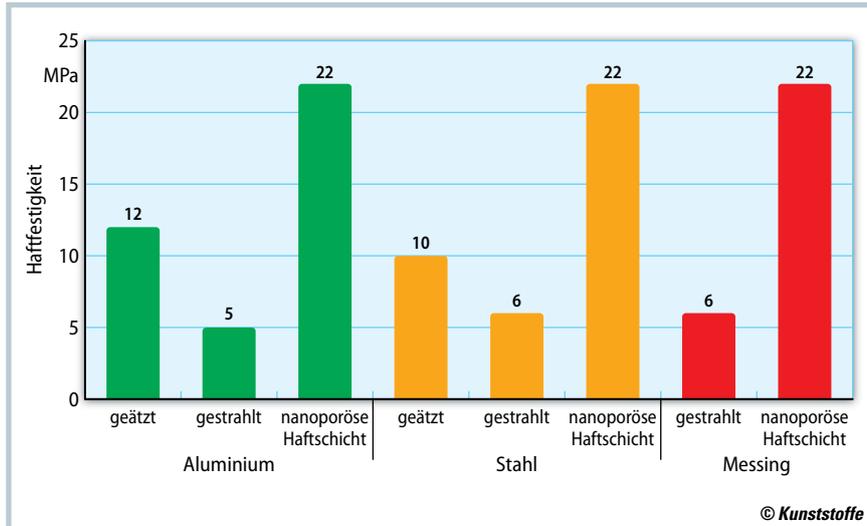


Bild 3. Die Ergebnisse der Zughaftungstests im Vergleich zu geätzter oder gestrahlter Vorbehandlung (Quelle: Fraunhofer ICT)

Bringt man nun ein flüssiges Polymer, z. B. einen geschmolzenen Thermoplast oder reaktionsfähige Harzmischungen, auf die Oberfläche, so dringt das flüssige Polymer in die Poren ein, erstarrt und verhakt sich. Das Verhaken des Polymers in der porösen Struktur erhöht drastisch die Adhäsionskräfte der Verbindung. Getestet wurde die Haftwirkung der nanoporösen Schicht unter anderem auf Polypropylen, Polyamid und Polyphenylsulfid sowie auf Polyurethan, Epoxidharz und Silikon. Diese Polymere waren auch mit Glasfasern oder Ruß gefüllt. Ein Einfluss der Füllstoffe konnte nicht detektiert werden. Die Füllstoffe scheinen die Infiltration wenig zu behindern, da Kapillarkräfte die Viskosität der Polymere erniedrigen und so einen möglich hemmenden Einfluss der Füllstoffe auf die Infiltration kompensieren.

So zeigt eine Glasprobe, die mit dieser nanoporösen Haftschrift beschichtet und anschließend mit flüssigem Polypropylen infiltriert wurde, ein kohäsives Bruchverhalten (**Bild 2**).

Anwendung zur direkten Verbindung von Metallen mit PPS

Eine Studie konnte die sehr gute Adhäsionswirkung der nanoporösen Schicht im Vergleich zu anderen Oberflächenvorbereitungsmethoden bestätigen. Dazu wurden Aluminium-, Stahl- und Messingplättchen in einer Größe von 100 x 100 mm² und einer Dicke von 3 mm gefertigt. Alle Metalloberflächen wurden gestrahlt oder mit nanoporöser Haftschrift beschichtet.

Zum Strahlen kamen 70 µm große Glaskugeln, beschleunigt mit einem Luftdruck von 6 bar (~ 340 l/min), zum Einsatz. Zusätzlich wurden die Aluminiumplättchen gemäß DTD915B und die Stahloberfläche bei 65 °C mit Phosphorsäure geätzt. Der sich auf der Stahloberfläche gebildete Belag wurde unter klarem Wasser abgebürstet und die Probe anschließend bei 120 °C im Ofen eine Stunde getrocknet. Die Messingoberfläche wurde nicht geätzt, da zum Ätzen üblicherweise giftiges Natriumdichromat Anwendung findet.

Auf die so vorbereiteten Proben wurde Polyphenylsulfid (PPS)-Plättchen direkt ohne weiteren Haftvermittler aufgeschweißt und anschließend die Zughaftfestigkeit gemäß DIN EN 24624 bestimmt.

Bild 3 zeigt die Ergebnisse der Zughaftungstests für die verschiedenen Oberflächen und Vorbehandlungen.

Wie **Bild 3** zeigt, können mit der nanoporösen Haftschrift Haftfestigkeiten von etwa 22 MPa erzielt werden. Dies übertrifft die Werte der anderen Vorbehandlungsverfahren deutlich. So wurden beispielsweise für Aluminium geätzt 12 MPa und für Stahl 10 MPa gemessen. Strahlen führt zu Haftfestigkeiten von 5 bis 6 MPa. Besonders interessant ist, dass diese hohen Haftfestigkeiten unabhängig von der Metallart sind. Dies legt den Schluss nahe, dass die Haftfestigkeit im Wesentlichen auf dem mechanischen Verzahnen des Kunststoffs in den Poren beruht und weniger auf chemischen Wechselwirkungen zwischen den Oberflächen.

Fazit

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen deutlich, dass die nanoporöse Haftschrift sich hervorragend eignet, um hochfeste Metall-Kunststoff-Hybridbauteile herzustellen. Sie verliert ihre Wirkung nicht mit der Zeit, d. h. die Schichten können ohne Qualitätseinbußen mehrere Wochen gelagert werden. Das Verfahren zum Aufbringen der nanoporösen Haftschrift verwendet keine giftigen oder gefährlichen Stoffe und ist deshalb umweltfreundlich. Insbesondere die kurzen Prozesszeiten und die Möglichkeit, sehr große Flächen gleichzeitig zu beschichten, egalieren die höheren Investitionskosten der Plasmaanlage. So wird dieses Verfahren für Großserien und für die Fertigung großer Bauteile wirtschaftlich sehr attraktiv. ■

Die Autoren

Dr. Rudolf Emmerich ist seit 1994 Gruppenleiter für Mikrowellen- und Plasma-Prozesse am Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie (ICT), Pfinztal; rudolf.emmerich@ict.fraunhofer.de

Marcel Laux ist wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Fachgruppe Thermoplastverarbeitung am Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie (ICT), Pfinztal; marcel.laux@ict.fraunhofer.de

Ralf Dreher ist seit 2010 Projektleiter für Plasmaprozesse am Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie (ICT), Pfinztal; ralf.dreher@ict.fraunhofer.de

Service

Digitalversion

- Ein PDF des Artikels finden Sie unter www.kunststoffe.de/5860056

English Version

- Read the English version of the article in our magazine *Kunststoffe international* or at www.kunststoffe-international.com