

Štúdium povrchovej úpravy hliníka s využitím dvoch rôznych zdrojov neizotermickej plazmy

Jakub Maxa^{1*}

Školiteľ: Dušan Kováčik^{1‡}

¹ FMFI UK, Mlynská dolina, 842 48 Bratislava

Abstrakt

Práca porovnáva vplyv neizotermickej plazmy, generovanej pri atmosférickom tlaku pomocou dvoch rôznych zdrojov, na zmeny povrchových vlastností hliníka: kontaktného uhla, povrchovej energie, permanentnosti úpravy, adhézie lepeného spoja a zmeny topografie.

Kľúčové slová: DCSBD, plazma jet, hliník, povrchová úprava, povrchová energia, AFM, adhézia

1 Úvod

Pri výrobe plechov a kovových fólií sa používajú rôzne mazacie a ochranné oleje, ktoré však nie sú žiaduce pri ďalšom využití. Na ich odstraňovanie sa bežne používajú chemické metódy, avšak kvôli novej európskej legislatíve Regulating the Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals (REACH) [1], ktorá obmedzuje použitie chemikálií vo výrobe, hľadajú sa náhrady zaužívaných spôsobov úpravy. Vzhľadom na nové pravidlá narastá záujem o využitie plazmových zdrojov v procese povrchovej úpravy hliníka a jeho zliatin. Hliník a hliníkové zliatiny si vďaka svojej nízkej hmotnosti našli stabilné uplatnenie v leteckom a automobilovom priemysle (karosérie áut, rôzne komponenty lietadiel). Hliník treba po vyrobení ešte dodatočne čistiť od mazacích olejov, ktoré sa pri výrobe tenkých plechov a hliníkových fólií bežne používajú. Homogénnu povrchovú úpravu vysokej kvality je možné dosiahnuť použitím plazmy generovanej pri nízkych tlakoch, napr. [Polini and Sorrentino, 2003]. Používanie vákuových aparátúr však predražuje celý proces povrchovej úpravy, preto sa hľadajú vhodné alternatívy pracujúce pri tlaku jednej atmosféry. Ako jedna z možností sa javia dielektrické bariérové výboje [Speradio et al., 2010],[Bónová et al., 2015].

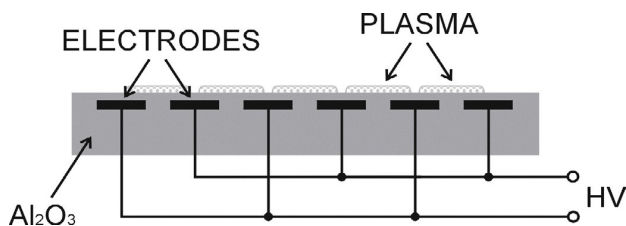
2 DCSBD

Dielektrické bariérové výboje (DBD) generujú neizotermickú atmosférickú plazmu na nasledovnom princípe: medzi elektródami je umiestnená dielektrická bariéra, ktorá zabraňuje presunu náboja medzi elektródami. Po privedení vysokého napätia na elektródy vzniká sled mikrofilamentárnych výbojov, ktoré majú za následok nabitie dielektrickej bariéry elektrickým nábojom zoslabujúcim elektrické pole elektród, a tým spôsobí zánik výboja. Zmenou polaritý napätia na elektródach dochádza k zopakovaniu predchádzajúceho procesu v opačnom režime, pretože akumulovaný náboj na dielektrickej bariére zosilňuje el. pole elektród, čím napomáha zapáľovaniu mikrofilamentov. Umiestnením elektród v podobe niekoľkých tenkých rovnobežných pásikov do objemu dielektrika (Obr. 1), napr. keramiky spôsobíme, že mikrovýboje nehoria priamo medzi elektródami, ale práve na povrchu dielektrika. Optimalizáciou takéhoto elektródového systému, ktorý umožňuje generovať koplanárny výboj, je možné dosiahnuť generovanie makroskopicky homogénnej (difúznej) plazmy v obyčajnom vzduchu, čo sa podarilo výskumnej skupine Prof. Černáka [Černák et al., 2009]. Tento typ výboja bol nazvaný ako diffuse coplanar surface barrier discharge (DCSBD). Pri experimente sme použili výbojku, ktorej dielektrikum bolo Al_2O_3 96%, elektródy boli široké 1,5 mm, medzielektródová vzdialenosť bola 1 mm a boli vzdialené 0,6 mm od povrchu dielektrika. Po privedení dostatočného napätia sa začínajú zapáľovať mikrovýboje tvaru písmena H na povrchu dielektrika. Tento typ výboja bol už úspešne použitý v procese povrchovej úpravy hliníka [Bónová et al., 2015].

Za účelom experimentov sme vzorky hliníka opracovali DCSBD plazmou generovanou vo vzduchu s expozičným časom 1, 3, 5 a 10 s pri použití plošného výkonu $2,6 \text{ W/cm}^2$, ktorý zodpovedá celkovému výkonu 400 W dodávanému do výboja.

*kubodubo@gmail.com

‡kovacik@fmph.uniba.sk



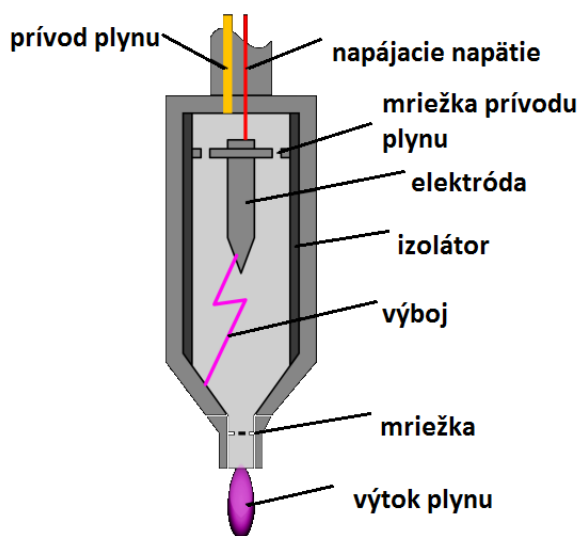
Obr. 1: Schéma elektródového systému DCSBD výboja.

3 Plazma jet

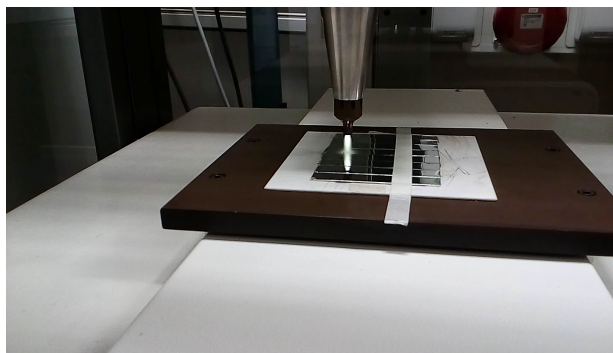
Plazma jet je zariadenie generujúce neizotermickú atmosférickú plazmu slúžiacu na povrchovú úpravu tepelne odolných materiálov, nakoľko generuje prúd horúceho vzduchu, ktorý by mohol poškodiť teplocitlivé materiály.

Plazma jet (Obr. 2) je skonštruovaný z elektródy, ktorá je umiestnená vo vnútri cylindrického puzdra. Horná časť vnútornej steny puzdra je pokrytá izolátorom a dolná slúži ako druhá elektróda. Do puzdra je vháňaný pracovný plyn tak, že obteká okolo elektródy. Medzi elektródou a spodnou časťou horí atmosférický výboj, ktorý generuje tok neizotermickej plazmy. Plyn prúdi von z trysky, v ktorej je vodivá sieťka zabraňujúca preskočeniu výboja na opracovávanú vzorku. Prúd plynu vyteká von z trysky za svetelného efektu, ktorý je spôsobený prevažne metastabilne excitovanými molekulami.

Pri experimentoch sme použili plazma jet od firmy Diener electronic GmbH Co [2], ktorý nám umožňoval opracovanie pri príkone 300 W, frekvencii 20 kHz, bol napájaný napätím s amplitúdou 10 kV a prietok vzduchu bol 2 m³/h. Plazma jet sa pomocou robotického ramena



Obr. 2: Schéma výbojového systému plazma jetu [3].



Obr. 3: Fotografia zachytávajúca plazma jet počas povrchovej aktivácie hliníkových vzoriek.

pohyboval vo výške 50 mm ponad opracovávanú vzorku hliníka, ktorá bola prilepená obojstrannou lepiacou páskou k podkladu. Za oblasť účinného opracovania sme považovali kruh o priemere 5 mm. Preto sme naprogramovali pohyb ramena tak, aby sa pohyboval rýchlosťou 5 mm/s. Takýmto pohybom sme postupne oskenovali celú vzorku (Obr. 3). Celý proces sme zopakovali podľa požadovanej doby plazmovej expozície (jeden, tri, päť a desaťkrát).

4 Povrchové analýzy

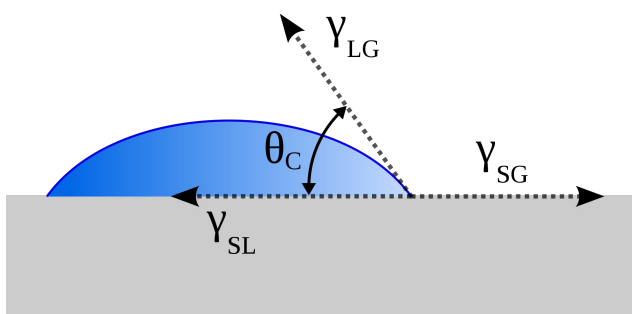
4.1 Meranie kontaktného uhla, určenie povrchovej energie

Zmenu povrchových vlastností, najmä povrchovej energie možno najrýchlejšie sledovať meraním kontaktného uhla vody. Pod kontaktným uhlom rozumieme uhol medzi rozhraním tuhej látky a kvapky a dotyčnicou ku kvapke vedenou bodom rozhrania tuhej látky kvapaliny a vzduchu (Obr. 4). Na Obr. 4 sú znázornené povrchové energie: Y_{SG} energia rozhrania tuhej a plynnej zložky, Y_{SL} energia rozhrania tuhej a kvapalnej zložky a Y_{LG} energia rozhrania kvapalnej a plynnej zložky. Tieto energie musia spĺňať rovnicu

$$(1) \quad Y_{SG} = Y_{SL} + \cos(\Theta) \cdot Y_{LG} \quad .$$

Na určenie povrchovej energie sme použili Owens-Wendtovu metódu, ktorá vychádza z rovnice (2), pričom horné indexy d a p vyjadrujú disperznú a polárnu zložku. Ako testovacie kvapaliny sme použili vodu a diiódometán, ktorých disperzná a polárna zložka povrchového napätia je známa. Táto metóda nám okrem presnejšieho určenia povrchovej energie umožnila určiť aj jej polárnu a disperznú zložku.

$$(2) \quad Y_{SL} = Y_{SG} + Y_{LG} - 2(\sqrt{Y_{LG}^d Y_{SG}^d} + \sqrt{Y_{LG}^p Y_{SG}^p})$$

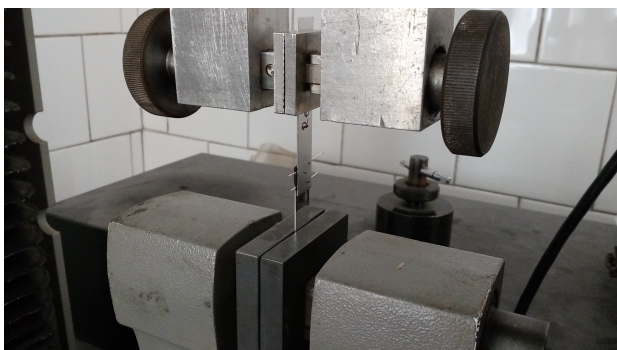


Obr. 4: Obrázok znázorňujúci kontaktný uhol.

Pri meraniach bolo použité zariadenie SEE System od firmy Advex Instruments. Toto zariadenie nasníma kvapku kvapnutú na vzorku a následnou počítačovou analýzou určí kontaktný uhol. Prístrojom sme nasníмали kontaktný uhol destilovanej vody a diiódometánu. Objem kvapiek bol 2 μl . Na určenie hodnoty kontaktného uhlu sme odmerali dvanásť kvapiek. Potom sme z merania vyradili najväčšiu a najmenšiu hodnotu a zo zvyšných hodnôt sme určili aritmetický priemer a priemernú odchýlku.

4.2 Test adhézie permanentne lepeného spoja

Ďalšou dôležitou veličinou okrem zmien povrchovej energie je aj zmena adhézie. Nakoľko pre aplikačné účely je potrebná vysoká pevnosť lepených spojov, rozhodli sme sa ju odmerať. Pripravili sme si vzorky hliníka s dĺžkou 6 cm a šírkou 1 cm, na jednu z nich sme naniesli na plochu 1 cm x 1 cm štvorček dvojzložkového lepidla TERMOPOL a pomocou drôtika sme vytvorili spoj hrúbky 0,36 mm. Takto zlepený spoj sme pritlačili a dali vytvrdnúť do sušičky na 6 hodín, v ktorej sa udržiavala teplota 60 °C. Následne sme zlepené spoje umiestnili do čelustí „trhačky“ Instron 4301



Obr. 5: Meranie adhézie lepeného spoja hliníka pomocou trhačky Instron 4301.

(Obr. 5), pomocou ktorej sme odmerali silu potrebnú na oddelenie hliníkových spojov od seba.

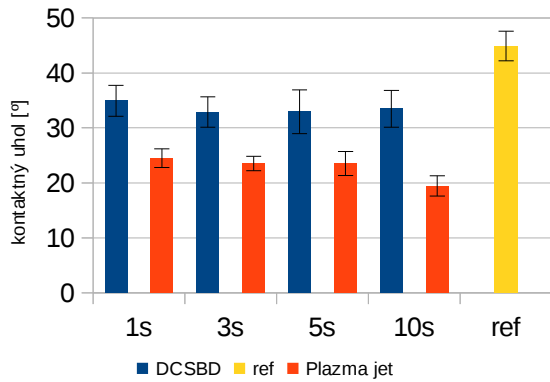
4.3 AFM

Pre zistenie topografických zmien v povrchovej štruktúre sme použili atómový silový mikroskop (AFM). AFM skenuje povrch materiálu pomocou sondy pozostávajúcej z ostrého rohu veľmi malého priemeru desiatky nm, a výšky rádovo μm . Pri posúvaní hrotu sa meria sila naň pôsobiaca, a tak ho dokážeme pohybovať priamo po povrchu materiálu. Z celého merania sa zaznamenáva presná poloha hrotu, ktorá je meraná pomocou laserového zariadenia. Povrchová morfológia bola vyhodnotená použitím AFM Ntegra Prima NT-MDT. Maximálna škála rozsahu je 100 x 100 mikrónov a citlivosť lepšia ako 2 μm . Hliníkové vzorky boli merané v bežnom vzduchu v semi-kontaktnom móde a dáta boli analyzované pomocou Gwiddion 2.40 software. Merania AFM snímok hliníkových vzoriek sme uskutočnili na hliníkových vzorkách tvaru štvorca s rozmermi 10 mm x 10 mm, na ktorých sme zaznamenali topografický a fázový obraz.

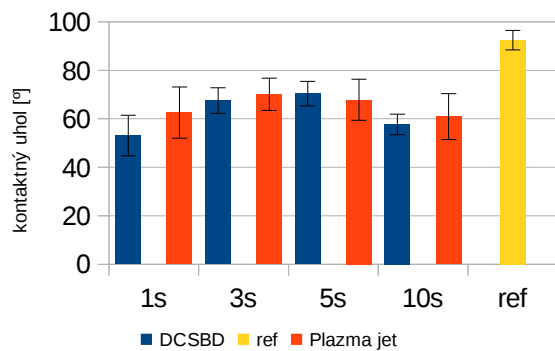
5 Diskusia

Merania kontaktného uhla vody hneď po úprave preukázali výrazné zvýšenie polárnej zložky povrchovej energie, ktoré bolo až také veľké, že voda sa po úprave oboma plazmovými zdrojmi úplne rozpíjala, a tak sme odmerali len kontaktný uhol diiódometánu. Hodnoty kontaktného uhla diiódometánu po opracovaní boli pre plazma jet približne o 10° nižšie ako po aktivácii DCSBD (Obr. 6). Po týždennej starosti sme namerali približne rovnako veľké zníženia kontaktného uhla vody, pri použití oboch plazmových zdrojov sme dosiahli hodnoty rádovo 60° až 70° (Obr. 7), pričom najlepšiu hodnotu 53° sme dosiahli 1 s expozíciou hliníka v DCSBD plazme. Povrchová energia po týždni od úpravy bola porovnateľne veľká u oboch plazmových úprav. S predlžujúcou sa plazmovou expozíciou sa zväčšuje aj nárast povrchovej energie (Obr. 8). Rozdiel v úpravách sa prejavil tým, že po povrchovej aktivácii DCSBD výbojom sme pozorovali väčšiu polárnu zložku povrchovej energie, a pri plazma jete väčšiu disperznú zložku, čo odpovedá rozdielom v meraniach kontaktného uhla diiódometánu.

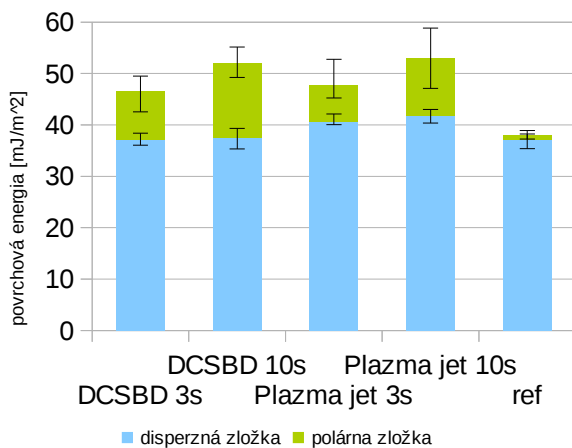
Meranie adhézie permanentne lepeného spoja vzoriek hliníka (Obr. 9) preukázalo značné zvýšenie sily potrebnej na roztrhnutie zlepených častí po každej z vykonaných povrchových úprav. Najväčšia



Obr. 6: Graf kontaktného uhla diiódometánu bezprostredne po plazmovej úprave.

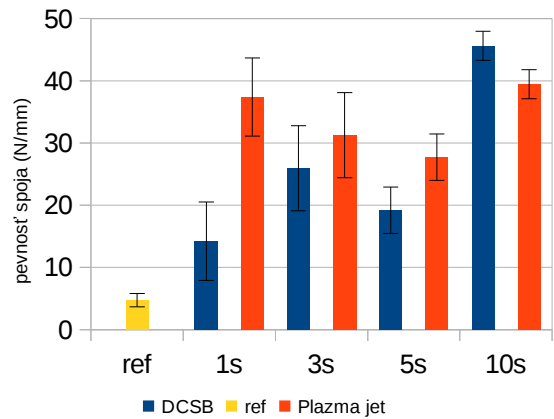


Obr. 7: Graf kontaktného uhla vody po týždňovom starnutí plazmovej úpravy.



Obr. 8: Graf povrchovej energie po týždňovom starnutí úpravy pre jednotlivé časy expozície 3s a 10 s pre obidva plazmové zdroje.

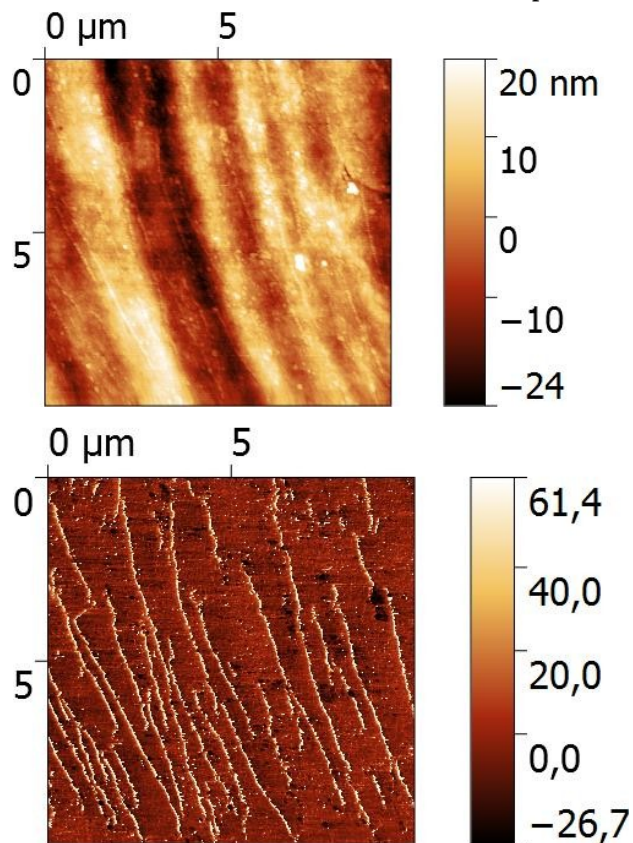
pevnosť bola nameraná na vzorkách hliníka opracovaných 10 s DCSBD plazmou. Pri úprave hliníkových vzoriek pomocou plazma jetu sme dosiahli vysokú pevnosť už pri krátkych expozičných časoch, avšak s predlžovaním úpravy sa pevnosť lepeného spoja už výrazne nemenila. Obr. 10 zobrazuje AFM obraz zrkadlovo lešteného hliníkového povrchu. Po vyleštení hliníka boli pozorované zbytkové praskliny a nerovnosti.



Obr. 9: Graf sily potrebnej na odlepenie lepeného hliníkového spoja širokého 1 mm.

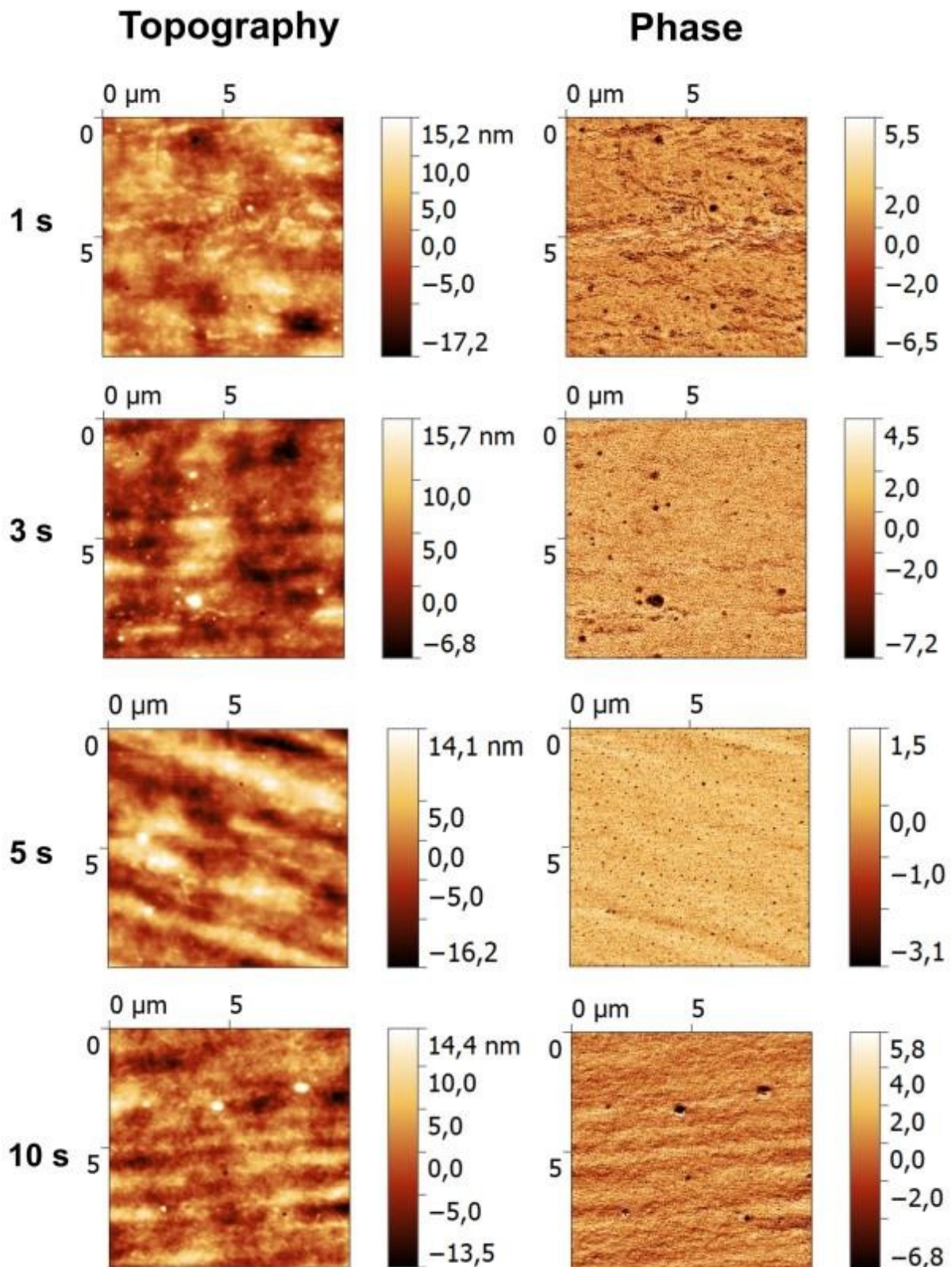
Povrch lešteného hliníka je charakterizovaný zrnitou štruktúrou v smere leštenia.

Po úprave DCSBD plazmou (Obr. 11) bola drsnosť povrchu značne ovplyvnená parazitnými mikrovýbojmi filamentárneho charakteru, ktoré horia voči vodivej vzorke podobne ako v prípade objemového DBD. Topografia povrchu ukazuje zrnitú alebo čiarovú štruktúru, ktorá bola spôsobená



Obr. 10: AFM snímka referenčnej vzorky hliníka: topografický (hore) a fázový (dole) obraz.

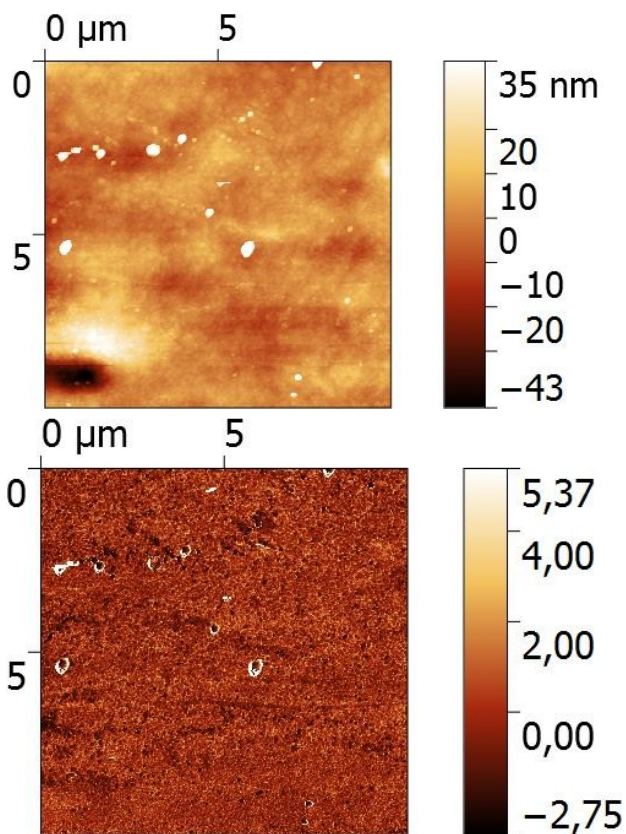
hlavne leštením. Avšak fázový kontrast odhalil detailne štruktúru a chyby. Hliníkový povrch po úprave DCSBD plazmou bol typický náhodne rozmiestnenými bodkami. Ako ukázali výskumy, umiestnením vodivého materiálu do správnej



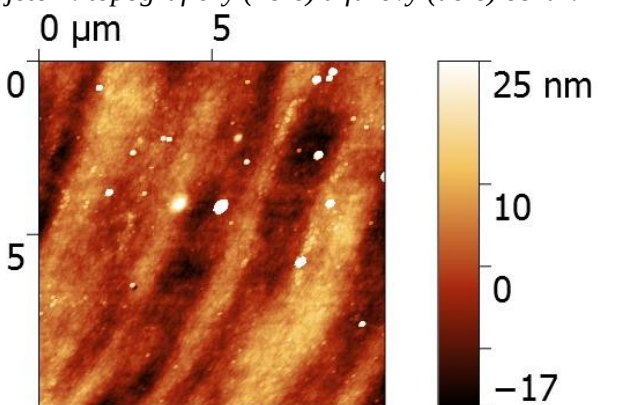
Obr. 11: AFM snímky vzoriek hliníka po povrchovej úprave DCSBD plazmou, topografické a fázové obrázky pre časy expozície 1 , 3 , 5 a 10 s.

vzdialenosti od DCSBD plazmy je možné výrazne potlačiť plazmovú filamentáciu [Homola et al., 2012] kolmú na povrch vodivého materiálu. Tomuto javu práve odpovedajú pozorované body na povrchu

upravovaného hliníka. Počet týchto bodov narastá s časom úpravy, avšak ich priemer s narastajúcim časom klesá. Okrem vzniku bodiek je po úprave DCSBD plazmou badateľné vyhladenie povrchu v



Obr. 12: AFM snímky hliníka po 3 s úprave plazma jetom: topografický (hore) a fázový (dole) obraz.



Obr. 13: AFM snímky hliníka po 10 s úprave plazma jetom: topografický (hore) a fázový (dole) obraz.

porovnaní s referenčnou vzorkou.

Na vzorkách opracovaných pomocou plazma jetu je pozorovateľný vznik „hubovitej“ štruktúry (Obr. 12, Obr. 13). Podobne ako pri DCSBD úprave je možné pozorovať vyhladenie drážok, ale toto vyhladenie už nie je také výrazné.

6 Záver

Povrchová úprava zrkadlovo lešteného hliníka plazma jetom ako aj DCSBD plazmou dosahuje značné zväčšenie povrchovej energie ako aj adhéznej sily permanentne lepeného spoja. Pokles kontaktného uhla vody je po úprave taký veľký, že sa kvapka vody kvapnutá na vzorky už po jednosekundovej úprave, pri využití oboch zdrojov plazmy, úplne rozpila. Starnutie tejto úpravy však bolo dosť značné, keďže po týždni od úpravy sme už dosiahli hodnoty aj viac ako 60°. V meraniach povrchovej energie neboli väčšie rozdiely pre jednotlivé plazmové úpravy, akurát aktivácia DCSBD plazmou má za následok väčší podiel polárnej časti povrchovej energie v porovnaní s plazma jetom, ktorý dosiahol zase väčšiu hodnotu disperznej zložky. Merania medze pevnosti permanentne lepeného spoja ukázali jej rýchlejší nárast pri použití plazma jetu, avšak po 10 s trvajúcej expozícii v DCSBD plazme sme potrebovali najväčšiu silu na roztrhnutie lepeného spoja. Snímky z AFM poukázali na vznik mikrovýbojov kolmých na povrch vodivej vzorky v DCSBD výboji a taktiež na to, že po plazmovej úprave bol povrch hliníka hladší ako pred ňou. DCSBD výboj sa ukázal ako vhodnejší na povrchovú úpravu hliníka, nie však pre dosiahnutie lepších porovnávaných vlastností, ale hlavne pre väčšiu rýchlosť opracovania, kde v porovnaní s plazma jetom je schopný oveľa rýchlejšie a pri nižšej spotrebe elektrickej energie opracovať ploché hliníkové materiály.

Pod'akovanie

Chcel by som poďakovať môjmu školiteľovi Dušanovi Kováčikovi za vedenie a odbornú pomoc pri vypracovávaní tohto príspevku. Ďalej chcem poďakovať Ústavu polymérov Slovenskej akadémie vied v Bratislave a laboratóriu CEPLANT na Masarykovej univerzite v Brne za umožnenie niektorých čiastkových experimentov a analýz.

Literatúra

- [1]<http://echa.europa.eu/web/guest/regulations/reach/understanding-reach>
- [2]http://www.plasma.de/pdfs/brochure_Plasmabeam.pdf

- [3]http://www.ieap.uni-kiel.de/plasma/ag-kersten/_old/experiments/plasmajet/index_plasmajet.html
- [Polini and Sorrentino, 2003] Polini, W. and Sorrentino, L. (2003). Improving the wettability of 2024 aluminium alloy by means of cold plasma treatment. *Applied Surface Science* 214:232–242.
- [Speradio et al., 2010] Sperandio, C., Bardou, J., Laachachi, A., Aubriet, H., Ruch, D. (2010). Influence of plasma surface treatment on bond strength behaviour of an adhesively bonded aluminium-epoxy system. *International Journal of Adhesion & Adhesives* 30:720–728.
- [Bónová et al., 2015] Bónová, L., Zahoranová, A., Kováčik, D., Zahoran, M., Mičušík, M., Černák, M. (2015). Atmospheric pressure plasma treatment of flat aluminum surface. *Applied Surface Science* 331:79–86.
- [Černák et al., 2009] Černák, M., Černáková, L., Hudec, I., Kováčik, D., Zahoranová, A. (2009). Diffuse Coplanar Surface Barrier Discharge and its applications for in-line processing of low-added-value materials. *The European Physical Journal Applied Physics* 47, 22806 .
- [Homola et al., 2012] Homola, T., Matoušek, J., Medvecká, V., Zahoranová, A., Kormunda, M., Kováčik, D., Černák, M. (2012). *Applied Surface Science* 258:7135