

HATÁRFELÜLETEK RAGASZTÁSI TULAJDONSÁGAINAK VÁLTOZÁSA LÉGKÖRI NYOMÁSÚ PLAZMA FELÜLETKEZELÉS HATÁSÁRA

CHANGE OF INTERFACES ADHESIVE PROPERTIES BY EFFECTS OF ATMOSPHERIC PRESSURE PLASMA SURFACE TREATMENT

Juhász Gergely ^{1*}, Berczeli Miklós ¹, Barna Gábor ², Weltsch Zoltán ¹

¹ Anyagtechnológia Tanszék, Műszaki és Informatikai Kar, Neumann János Egyetem, Magyarország

² PlasmaTreat GmbH, Kecskemét, Magyarország

Kulcsszavak:

Ragasztás
Felület kezelés
Felületi feszültség
Nedvesítés
Plazma

Keywords:

Adhesive
Surface treatment
Surface tension
Wetting
Plasma

Cikktörténet:

Beérkezett 2018. szeptember
20.
Átdolgozva 2018. október 27.
Elfogadva 2019. március 5.

Összefoglalás

Az utóbbi évtizedben a kutatások száma megnőtt a kötéstechológiák javítása terén. A kutatók felület kezelésekkel próbálják javítani a felületek tapadási tulajdonságait. A ragasztás az egyik ilyen kötéstechológia, aminél fontos, hogy a ragasztás szempontjából milyen felületek lesznek összekötve. Az egyik ilyen felületi tulajdonság a nedvesedés, amelyet több fajta felületkezeléssel lehet javítani. Az utóbbi időszakban megjelentek a légköri nyomású plazmák, amelyekkel kutatások folynak a felületkezelések terén. Jövőbeli kutatásunkban légköri nyomású plazma felületkezelés hatásával, illetve ennek mérésével fogunk foglalkozni. Célunk, hogy javítsuk a tapadási tulajdonságot, és így a ragasztás minőségét. Ez a cikk a ragasztás, a felületi feszültség és a légköri nyomású plazmákkal történő felületkezelés elméleti hátterét foglalja össze.

Abstract

Over the last decade, the number of researches has increased in the field of bonding technologies. Researchers attempt to improve surface adhesion properties by surface treatments. Adhesive bonding is one of these bonding techniques, where it is important to see what surfaces will be bonded. One such surface property is wetting, which can be improved by several types of surface treatment. In recent years, atmospheric pressure plasmas have appeared, with which research is ongoing on surface treatments. In our research, we will deal with the effects of plasma surface treatment at atmospheric pressure and its measurement. In addition, we summarize the theoretical background of adhesion, surface tension and surface treatment with atmospheric pressure plasma. Our goal is to improve adhesion properties and thus the adhesion quality.

* Kapcsolattartó szerző. Tel.: +36 70 668 4835
E-mail cím: gregoryshepard.95@gmail.com

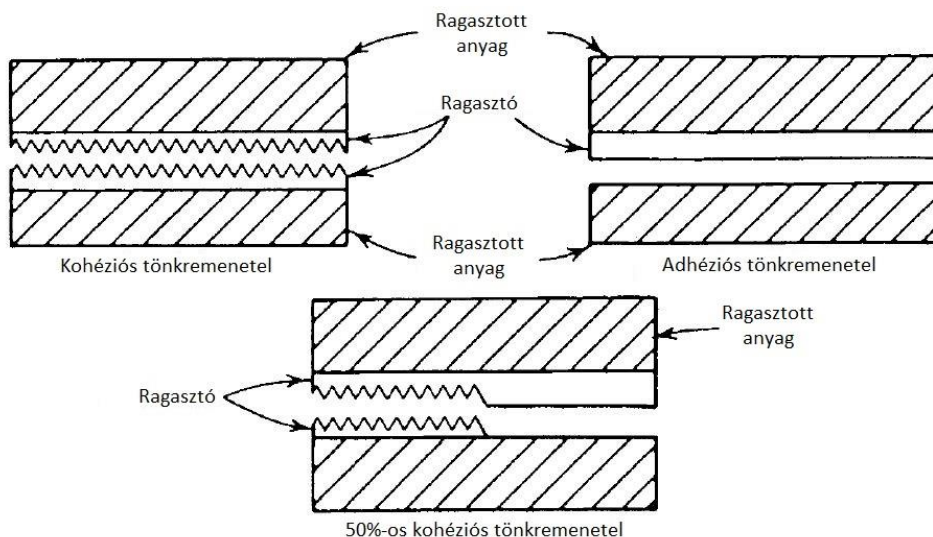
1. Bevezetés

A mai világban mindenhol körbevesz minket a ragasztás technológiája. A ragasztást alkalmazzák például az űrtechnikában, az autópárhuzban és a mindennapi életben. Lassan nincs olyan háztartás, ipar, vagy berendezés amiben ne lenne alkalmazva ragasztás, mint kötési forma. A ragasztás iparága évezrednyi kihívással találkozott, de továbbra is fejlődik [1]. A ragasztások vizsgálatának és az ezt körülvevő tudományoknak soha nem volt ennyire fontos szerepe, mint manapság. A ragasztások minőségét számos kutatás [7 - 9] próbálja javítani különböző felületi kezelésekkel, mint például bevonatolás, lézeres felületmódosítás, ionimplantáció, mechanikus érdesítés. Az utóbbi évtizedben megjelentek a légekri nyomású plazmák, amelyek képesek voltak leváltani a vákuumban működő plazmákat. Ez gyakorlati szempontból hatalmas jelentőséggel bír, mivel ezek a légekri nyomáson működő plazmák könnyen integrálhatóak a gyártósorokba [2].

A mi jövőbeli kutatásunk célja a ragasztási kötéstechnológia javítása légekri nyomású, sűrített levegővel működő plazma felületkezeléssel.

2. Ragasztás technológiája

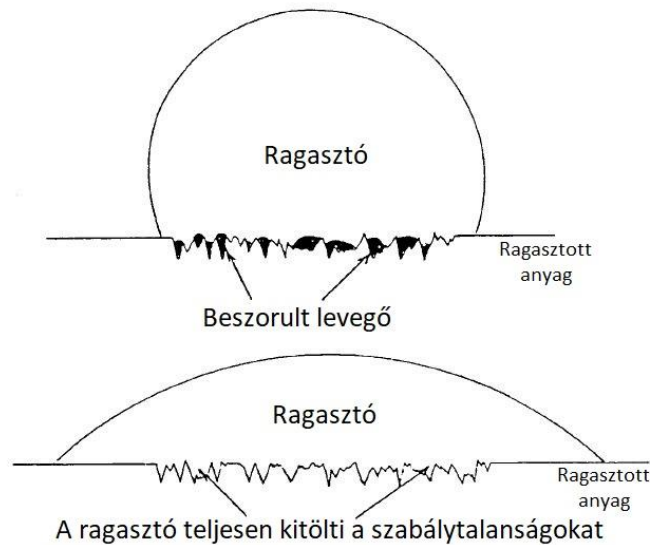
A ragasztóknak van néhány alapvető tulajdonsága, mint például folyadékként kell, hogy viselkedjen a kötés valamely fázisában, azért, hogy szét tudjon folyni és be tudja nedvesíteni az adott felületet, az adott felülethez tapadnia kell, ellen kell, hogy tudjon állni folyamatos és változó erő hatásoknak és ezeket az erőket szét kell, hogy tudja osztani az alkotóelemek között. A legfőbb alapvető tulajdonsága a ragasztóknak az adhézió. Az adhézió két különböző anyag molekulái között fellépő vonzóerő. Ez más mint a kohézió, ami egy anyag molekulái között fellépő vonzóerőt jelent. A molekulák közötti erők mind az adhézióban, mind a kohézióban elsődlegesen Van der Waals erők. A kötések tönkremehetnek adhéziósan, vagy kohéziósan. Ez azt jelenti, ha adhéziósan szakad el a ragasztás, akkor a két összeragasztott felület egyikéről le fog válni a ragasztás. Ha kohéziósan megy tönkre a kötés, akkor maga a ragasztó fog elszakadni (1. ábra). Ez akkor lehetséges, ha az adhéziós erő nagyobb, mint a ragasztó kohéziós ereje, vagy eltört a ragasztó [1].



1. ábra: Példák adhéziós és kohéziós tönkremenetelre [1]

A sikeres ragasztás több tényezőtől is függ, ilyen például a ragasztandó minta tisztasága, az anyag nedvesedő tulajdonsága (ami a ragasztóanyaggal érintkezik), a ragasztó térhálósodása, a kötés elrendezésének megfelelő megválasztása (a ragasztás a lefejtéssel szemben a leggyengébb), az anyagok megfelelő megválasztása. A legalapvetőbb, hogy a ragasztandó felületet megtisztítjuk, mivel ha a felület koszos (por, olaj, nedvesség, gyenge oxid rétegek), akkor a ragasztó ezekhez a gyenge felületi rétegekhez fog tapadni a ragasztandó felület helyett. Ezeket a szennyeződések el lehet távolítani mechanikus, illetve kémiai úton. A ragasztónak továbbá szét kell folynia a

ragasztandó felületen, amit a nedvesítés befolyásol. Ha a felületet nem nedvesíti a ragasztó megfelelően, akkor a ragasztás nem lesz megfelelő minőségű (2. ábra) [1].

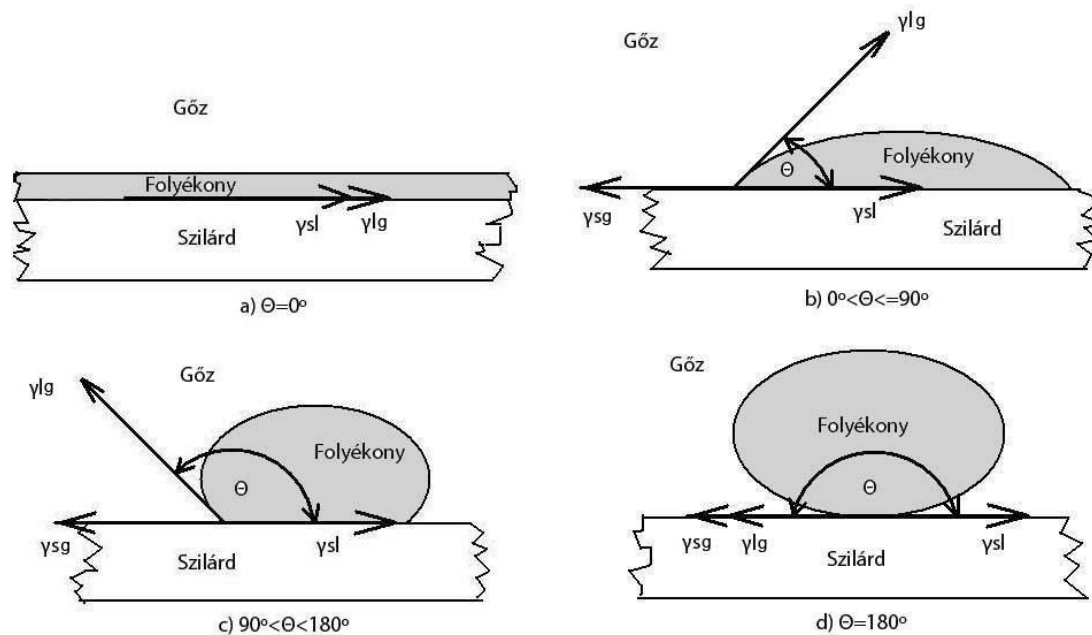


2. ábra: Illusztráció a rossz nedvesítés (felső) és a jó nedvesítés (alsó) esetén a ragasztó szétterülésére [1]

A nedvesítést, mint fogalmat már régen a mindennapi megfigyelésekből származtatták, például egy adott folyadék nem ugyanúgy terül el más anyagokon. Egy tisztább felületen jobban elterül az adott folyadék, mint egy szennyezett felületen. A nedvesedő képességet elsősorban a folyadékokban a szilárd felületeken való szétterülésével jellemezhetjük [3].

3. Felületi feszültség

A felületi feszültséghez szorosan kapcsolódik a nedvesítés fogalma. A nedvesítés közvetlen mérőszáma a peremszög (Θ), azaz a két fázis érintkezése mentén kialakuló illeszkedési szög. a XIX. században Thomas Young foglalkozott részletesen a folyadékok nedvesedési viszonyairól. A Young által leírt összefüggések mind a mai napig az alapját képezik a nedvesedési jelenségek leírásának, az általa megalkotott összefüggés teremt kapcsolatot a nedvesedési peremszög és a felületi feszültség között. A szétterülés mértékét a szilárd test és a folyadék molekuláinak a határfelületein végbemenő kölcsönhatások szabják meg. A határfelületek tulajdonságait - így a szilárd felületek nedvesítőképességét is - a legkülső, néhány atomnyi távolságra terjedő réteg, annak is főként a folyadékfázissal közvetlenül érintkező atomjai vagy atomcsoportjai határozzák meg. Ezt a független felületi hatások elvének nevezzük, amiből következik, hogy a nedvesítőképességet a megfelelő szerkezetű és irányítottágú adszorpciós rétegek kialakulásával tudatosan befolyásolhatjuk [3].



3. ábra: Szilárd fázisra helyezett folyadékcsepp esetén a nedvesedési peremszög alakulása különböző esetekben [3]

A 3. ábrán látható, hogy ha a peremszög 0° , akkor a felületen annyira jól szétterül a folyadék, hogy egy folyadék réteg keletkezik, ez nagyon jó nedvesedő tulajdonságnál jöhet elő. Ha ezt a peremszöget olvassuk le, akkor a felületnek legalább akkora feletti feszültsége van, mint az adott folyadéknak. Ha az érték 0° és 90° között van akkor a felület már nem annyira hidrofil, de ha 30° alatt van akkor még mindig jól nedvesedőnek lehet tekinteni. Amikor 90° és 180° között van, akkor hidrofób, a felület nem nedvesedik eléggé, mondhatni alkalmatlan a ragasztásra, mivel inkább a környező gázzal próbál kölcsönhatásba lépni a ragasztó, és nem a ragasztandó felülettel. Ha a peremszög megközelíti a 180° -ot akkor szuper hidrofób a felület, ez esetben már szinte teljesen eltaszítja a folyadékot a felület [3].

3.1. Felületi feszültség mérése

Egy folyadék felületi energiájának a mérése egyszerű és egyértelmű, mivel a felületi energia értéke egy folyadéknál megegyezik a folyadék felületi feszültségével. Egy folyadék felületi feszültségének megmérésére pedig számos technika létezik. Viszont, ha egy szilárd test felületi energiáját szeretnénk megmérni, az már nem ilyen könnyű, mivel ezt az értéket egy adott számú csepp és szilárd test határfelületének találkozásánál való peremszög mérésével számolható, ami nagyban függ a megfelelő folyadékok megválasztásától, a szög értékének megfelelő mérésétől, a felületi kölcsönhatásoktól, a felületi reakcióktól és a felület nedvesedő képességétől. Még ha sikerült is kiválasztani a megfelelő folyadékokat, még akkor sem biztos a szilárd test felületi energia értéke, mivel számos definíciója van a felületi energiának a szakirodalomban. Ezért számos módszerek és teóriák léteznek, amik a peremszög értékeket átalakítják felületi energia értékévé. Ezekből a módszerekből egyik sem egyetemes, mivel egyik sem tökéletes a valóságban. Ezek miatt olyan folyadékokat kell választani, amik az egyik ilyen módszernek megfelelnek és ésszerű eredményeket mutatnak. Nem poláris felületeknél célszerű nem poláris folyadékokat választani, míg poláris felületeknél poláris folyadékokat, és ezekhez megfelelő módszert [4].

A legtöbbször használt módszer felületi energia megállapításához a Fowkes-féle módszer. Fowkes módszere egy két komponensű modell a szilárd test felületi energiájának meghatározásához. Ez a módszer két komponensre választja szét a szilárd test felületi energiáját, egy diszperzív és egy poláris komponensre. Fowkes módszere három alapvető egyenleten alapszik,

amelyek leírják a kölcsönhatásokat a szilárd felületek és a folyadékok között. Ezek a három egyenletek a következők:

Young egyenlete

$$\sigma_S = \sigma_{SL} + \sigma_L \cdot \cos\theta \quad (1)$$

ahol: σ_S - a szilárd test teljes felületi feszültsége, σ_{SL} - a szilárd test és a folyadék közötti határfelületi feszültség, σ_L - a folyadék teljes felületi feszültsége és θ a peremszög nagysága a folyadék és a szilárd test kontakt pontjában.

Dupre meghatározása a tapadási energiáról

$$I_{SL} = \sigma_S + \sigma_L - \sigma_{SL} \quad (2)$$

ahol: I_{SL} - a folyadék és a szilárd felület közötti egységnyi területre eső adhéziós energia, és végül Fowkes teóriája, hogy a folyadék és a szilárd felület közötti adhéziós energia szétbontható a diszperz komponensek kölcsönhatására és a polár komponensek kölcsönhatására.

$$I_{SL} = 2 \cdot [(\sigma_L^D)^{1/2} \cdot (\sigma_S^D)^{1/2} + (\sigma_L^P)^{1/2} \cdot (\sigma_S^P)^{1/2}] \quad (3)$$

ahol: σ_L^D - a folyadék felületi feszültségének a diszperz komponense, σ_L^P - a folyadék felületi feszültségének a polár komponense, σ_S^D - a szilárd test felületi feszültségének a diszperz komponense, σ_S^P - a szilárd test felületi feszültségének a polár komponense.

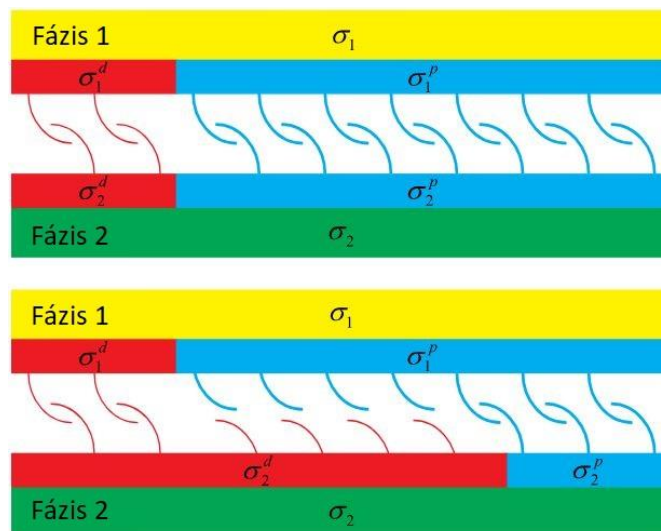
Ennek a három egyenletnek a kombinálása adja a Fowkes módszer elsődleges egyenletét:

$$(\sigma_L^D)^{1/2} \cdot (\sigma_S^D)^{1/2} + (\sigma_L^P)^{1/2} \cdot (\sigma_S^P)^{1/2} = \frac{\sigma_L \cdot (\cos\theta + 1)}{2} \quad (4)$$

Tipikusan a Fowkes módszer két folyadék peremszögértékeit használja fel. Egy olyan folyadékot, amelynek csak poláris komponense van és egy olyan folyadékot, amelynek van diszperzív és poláris komponense is. Azért ajánlott egy olyan folyadékot használni, amelynek csak poláris komponense van, mert így leegyszerűsödik az elsődleges képlet a következő képletre,

$$\sigma_S^D = \frac{\sigma_L \cdot (\cos\theta + 1)^2}{4} \quad (5)$$

és így rögtön meghatározható a szilárd felület diszperzív komponense, így innen kiszámolható a teljes felületi feszültség. Az ajánlott folyadékok dijódmétán és desztillált víz. A módszer használható két olyan folyadékkal is amelynek van poláris és diszperzív komponense is, de abban az esetben egy egyenletrendszerrel kell megoldani, mivel két ismeretlenünk lesz egy egyenletben. A Fowkes módszer olyan felületekhez alkalmazható, mint például a poli(vinil-klorid), poliuretánok, poliimidek, poliészterek, poliakrilátok, polikarbonátok. Egy módszerként, aminek az alapja a tapadás, a Fowkes módszert gyakran használják tapadási és bevonási problémákhoz, mivel Fowkes egyenletét használhatják a tapadási energia kiszámolásához a ragasztó és a felület vagy a bevonat és a felület között. Az, hogy Fowkes szerint a polár komponens csak polár komponenssel tud kölcsönhatásba lépni azt vetíti előre, hogy akkor lesz a felület és a ragasztó tapadási energiája a legnagyobb, amikor a teljes felületi feszültség komponensei hasonló százalékban polár és diszperz a felület és a ragasztó között. (4. ábra) [4].



4. ábra: Illusztráció a kölcsönhatásokról két fázis között, ha azonos százalékban (felső), vagy nem azonos százalékban (alsó) diszperz és polár komponense van a két fázisnak [5]

A felületek felületi energiáját számos felületkezeléssel lehet növelni. Az egyik ilyen felületkezelés a plazmával való felületkezelés.

4. Felületkezelés plazmával

Az elmúlt ötven évben a plazmával való felület módosítás területe óriási növekedést mutatott. E bővülés nagy része az elmúlt évtizedben zajlott, ahol óriási érdeklődés keletkezett az felületek előkészítésének és változtatásainak különféle technikáival kapcsolatban. Napjainkban számtalan ipari alkalmazás létezik, például a festék tapadásának javítására, a polimer mátrix kompozitok belsejében és felszínén lévő kötések javítására és sok másra. Ezeknek a plazma technológiáknak a használata azon az alapon alapszik, amely lehetővé teszi az anyag felületének felületi tulajdonságainak megváltoztatását, anélkül, hogy megváltoztatnánk az anyag többi tulajdonságát.

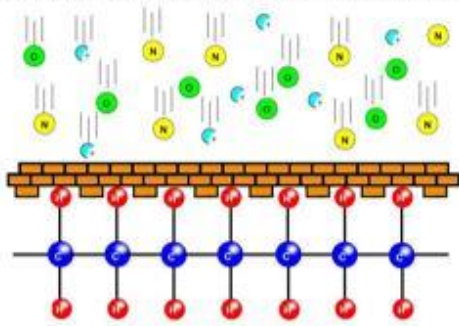
A léggöri nyomású plazmák gyakorlati jelentőséggel bírnak sok alkalmazás tekintetében. Ez azért van, mert ellentétben az alacsony vagy nagy nyomású plazmával, nincs szükség a kamrában történő feldolgozásra annak biztosítására, hogy a megfelelő és következetes felületi módosításhoz egy bizonyos nyomást tartsanak fenn. Ezért, a léggöri plazmák könnyen beépíthetők a gyártósorokba. Így nem kellene a tökeigényes vákuum kamrák, amik az alacsony nyomás létrehozásához voltak szükségesek. A nem egyensúlyi léggöri plazmák alkalmazása igen széles körű, mivel a funkcionáló gázok szabályozhatóan alkalmazhatók ipari gyártási folyamatokra, és a környezeti hőmérséklettől akár a 950 °C-ig terjedő hőmérsékleten működhetnek. A funkcionális követelmények teljesítéséhez a léggöri plazma felszíni funkcionálás során alkalmazott feszültségeket alkalmazzák, amik 1kV-tól 20 kV-ig terjedhet. A felső határokon a feszültség az UV sugárzás egyes hullámhosszait hozza létre, amelyek hozzájárulnak a szabad gyök létrehozásához, és ezután felszíni aktiválódáshoz és funkcionáláláshoz vezetnek. A léggöri nyomású plazmák felületi funkcionálálását nagyrészt gördülő tekerces folyamatokhoz igazították, például csomagoló iparban. Ily módon a léggöri plazmával való felület funkcionáláció ugyanolyan hatásos lehet, mint a kamrában történő plazma kezelés. A léggöri nyomású plazmák általi funkcionálálással kimutatták, hogy a felületi nedvesedés nem csak javul, hanem mind a kibocsátott felszíni szabad energia, amit átadtunk a felületnek, mind a kezelt minta szabad energiája megállapítható. Egyszerűen a levegő, mint funkcionáló közeg alkalmazásával a kezelési résben, például gyorsan elősegítheti a reaktív oxigénfajokat, hogy elősegítse az anyagok széles körének felületi oxidációját [2].

4.1. Felület aktiválás

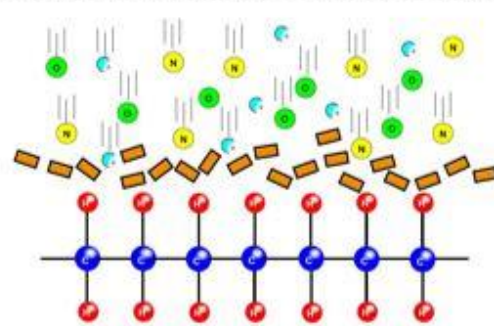
A plazma felületkezelés két elsődleges mechanizmussal rendelkezik a felületi reakciók szempontjából. Az egyik egy fizikai reakció mechanizmus, amelyet ionos aktivitással végzünk. A

másik a szabad gyökök által létrehozott kémiai reakció mechanizmus. A fizikai reakciók során az ionos részecskék töltést és kinetikus energiát kapnak egy elektródából előállított elektromos tápegységből. A molekulák és az atomok (és a nyomelemek is) a célzott felületektől eltávolodnak, mivel az elektromos mező energiája átkerül ezekre az ionokra. Ez a bombázás növeli a molekuláris felületi érdességet és elősegíti határfelület tapadását. A plazmából származó kémiai reakció mechanizmusok szabad gyökös hatásokra támaszkodnak, amelyek a felületeken keletkeznek. Ezek a kémiaileg aktív szabad gyökök tulajdonképpen csökkentik a kémiai reakció aktiválási potenciálját, ami a felszíni anyag atomi méretű eltávolítását eredményezi. Általánosságban elmondható, hogy a felületi reakciómechanizmusokat a minta felületén található gázfázisú reakció elemek jellemzik [2].

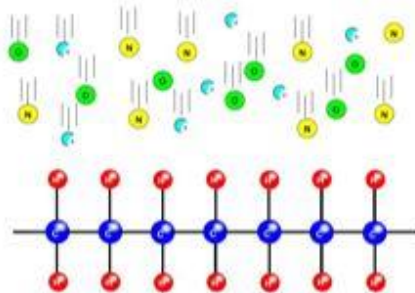
1. A felületi szennyeződések feloldása



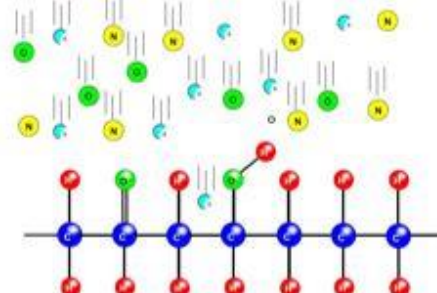
2. A feloldott szennyeződések eltávolítása



3. A felület aktiválása



4. Funkcionális csoportok létrehozása



5. Ábra: A plazma felületkezelés hatásának lépései [6]

5. Összefoglalás

Összefoglalva a ragasztás elterjedt kötéstechológia a mai világban, fontos helyeken is egyre gyakrabban alkalmazzák, ahol lényeges, hogy jó minőségű kötés jöjjön létre. A ragasztás előtt a felületeket elő kell készíteni, amelyek nem csak a tisztítást foglalják magukban, hanem javítani kell a felületek nedvesedő tulajdonságait, mivel ha nem nedvesíti a ragasztó a felületet megfelelően, akkor romlik a kötés minősége. Az egyik tulajdonság, amely befolyásolja a nedvesedést a felületi feszültség, amelyet különböző felületkezelésekkel lehet javítani. Az egyik ilyen felületkezelés a légköri nyomáson működő plazma kezelés, amely gyors, hatékony és környezetkímélő. A felületet egyszerre tisztítja, valamint aktiválja, amely segíti a nedvesítést.

Jövőbeli kutatásunkban ütésálló polisztirolt fogunk kezelni légköri nyomású plazmával és ragasztási kísérleteket fogunk végrehajtani a kezelt felületeken.

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozunk a kutatás támogatásáért, amely az EFOP-3.6.1-16-2016-00014 pályázat keretében valósult meg. A projekt a Magyar Állam és az Európai Unió támogatásával valósult meg.

Továbbá köszönjük a PlasmaTreat GmbH-nek és Barna Gábornak a jövőbeli kísérletekhez szükséges plazma felületkezelő berendezést, illetve a kapott szakmai segítséget.

Irodalomjegyzék

- [1] Edward M. Petrie, Handbook of Adhesives and Sealants, McGraw-Hill Professional, 1999
- [2] Rory A. Wolf, Atmospheric Pressure Plasma for Surface Modification, Scrivener Publishing, 2013, ISBN 9781118547519 doi: 10.1002/9781118547519
- [3] Balla Sándor, Bán Krisztián, Bárdos András, Lovas Antal, Szabó Attila, Weltsch Zoltán, Járműanyagok, Typotex Kiadó, 2012.
- [4] CR, Models for Surface Free Energy Calculation, Academic research, 1999.
- [5] „Dispersive & polar parts of the surface energy and surface tension” Available: <https://www.dataphysics-instruments.com/knowledge/understanding-interfaces/dispersive-polar-parts/> [Megtekintés: 2018. 07.23.]
- [6] Plasmatreat felület aktiválási ismeretek, segédanyag [Megtekintés: 2018. 09.03.]
- [7] Divyansh Singh Patel, Abhilasha Singh, K. Balani, J. Ramkumar, Topographical effects of laser surface texturing on various time-dependent wetting regimes in Ti6Al4V, Surface and Coatings Technology, Volume 349, 2018, Pages 816-829, ISSN 0257-8972, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.05.032>.
- [8] Zhiwu Xu, Zhengwei Li, Shijiang Zhong, Zhipeng Ma, Jiuchun Yan, Wetting mechanism of Sn to Zr50.7Cu28Ni9Al12.3 bulk metallic glass assisted by ultrasonic treatment, Ultrasonics Sonochemistry, Volume 48, 2018, Pages 207-217, ISSN 1350-4177, <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.05.036>.
- [9] Z.B. Chen, H. Bian, S.P. Hu, X.G. Song, C.N. Niu, X.K. Duan, J. Cao, J.C. Feng, Surface modification on wetting and vacuum brazing behavior of graphite using AgCu filler metal, Surface and Coatings Technology, Volume 348, 2018, Pages 104-110, ISSN 0257-8972, [Fhttps://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.05.039](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.05.039).