

A HIDEGPLAZMÁVAL VÉGZETT FELÜLETMÓDOSÍTÁS LEHETŐSÉGEI ADDITÍV TECHNOLOGIÁVAL GYÁRTOTT JÁRMŰIPARI ALKALMAZÁSOK ESETÉN

POSSIBILITIES OF COLD PLASMA SURFACE MODIFICATION FOR VEHICLE INDUSTRY APPLICATIONS MANUFACTURED WITH ADDITIVE TECHNOLOGIES

László Noémi, PhD hallgató, SEM Laborvezető, Dr. Ficzer Péter, egyetemi docens

ABSTRACT

Nowadays, additive technologies are widely used in the field of automotive production, thanks to the relative simplicity, flexibility and cost-effectiveness of the technology. This is especially true for parts made of plastic. Parts with FDM technology - after printing - often have an inadequate surface quality. The surface modification with cold plasma is one of the methods by which the surface roughness of the part can be influenced, and it can also contribute to improving the mechanical properties (e.g. wear and scratch resistance).

1. BEVEZETÉS

Manapság a polimer-alapú anyagokat [1] számos ipari területen sikeresen alkalmazzák, és egyre nagyobb hányadban válthatják ki a fém, - és kerámia anyagokat több ágazatban is, kezdve az elektronikától az élelmiszeriparon át, egészen az autó, -és repülőgépiparig [2-5].

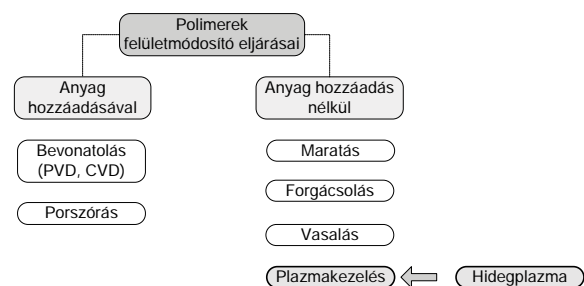
A nagy teljesítőképességű műszaki műanyagok autóipari alkalmazása folyamatosan növekszik, köszönhetően kedvező tulajdonságainak, így például kémiai inertségüknek, mechanikai tulajdonságaiknak, gazdaságos előállíthatóságának, valamint adalékokkal széleskörben történő módosíthatóságának is [6-8].

A polimerek felületi tulajdonságai gyakran nem felelnek meg a karcállósággal, nedvesíthetőséggel, adhéziós viselkedéssel, illetve súrlódással szemben támasztott elvárásoknak. Emiatt gyakran további felületkezelésekre van szükség a kívánt tulajdonságok eléréshez, a térfogat jellemzőinek megőrzése mellett.

A felületkezelési módszerek egy lehetséges csoportosítását az 1. ábra szemlélteti.

A polimerek felületmódosításai alapvetően két csoportba sorolhatók: az anyag hozzáadásával, valamint az anyag eltávolításával járó eljárások. Az anyag hozzáadásával járó folyamatok a különféle bevonatolási eljárások (pl. PVD, CVD), amelyekkel a kopásállóság javítható, a porszórásos

eljárások, amellyel a porozitás és a felületi érdesség csökkenthető [9-11].

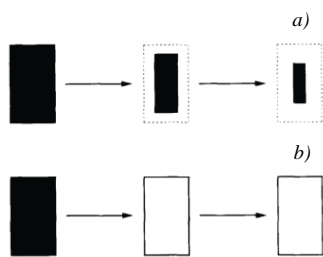


1. ábra. A felületmódosító eljárások csoportosítása, polimerek esetén [saját szerkesztésű ábra]

A felületi érdesség befolyásolása anyag hozzáadása nélkül is lehetséges. Ilyen kezelésnek tekinthető például a maratás. Ezen esetekben a maratás során alkalmazott maratószer többnyire olyan savakat és lúgokat jelent, amelyek magának a polimernek az oldószerei. Az additív megmunkálások során leggyakrabban alkalmazott politejsav (PLA) esetén ilyen maratószer lehet a NaOH: Schneider [12] kutatásai során rávilágított arra, hogy PLA nyomtatott alkatrészeken esetén, a marási idő növelése a felületi érdesség növekedését okozza. Ugyanakkor, az is megfigyelhető, hogy a nyomtatott anyag felületi érdessége kezdetben kisebb, átlagosan 4,5 nm, egy négy órás kezelést követően azonban ez mintegy 160 nm-re növekszik, köszönhetően az erózióknak.

A vonatkozó szakirodalmak szerint – polimerek esetén – felületi és tömbi erodálódó anyag típusok különböztethetők meg. Az egyes eróziós típusok közötti különbségeket a 2. ábra szemlélteti.

Felületi erózió esetén csupán a polimer felületéről történik anyagvesztés, egy adott alkalmazás során. Ez esetben méretcsökkenés figyelhető meg, ugyanakkor megtartják eredeti geometriai alakjukat. (Ezzel szemben a tömbi erodálódás során az erózió nem csupán a felületre korlátozódik.)



2. ábra. A tömbi és felületi erózió folyamatának sematikus ábrája a) felületi b) tömbi erózió [12]

A vasalás a nyomtatási eljáráshoz köthető felületmódosítás. Az eljárás lényege, hogy nyomtatást követően, a legfelső rétegen a fúvóka – a nyomtatásnál alkalmazott hőmérsékleten áthalad, anyag hozzáadása nélkül vagy minimális anyag hozzáadásával, amelynek hatására a felületek jobban összeolvadnak, a réteg tömörebb, a hézagok kitöltése sokkal jobb lesz, miközben a felületi érdesség csökken [13].

Alzyod [14] kutatásai során a vasalási utómunkálás felületi érdességre gyakorolt hatását vizsgálta, PLA-ból, FDM technológiával előállított próbatesteken, különös tekintettel a vasalási paraméterek hatásainak vizsgálatára (vasalási sebesség, vasalási távolság és térfogatáram). A felületi érdesség meghatározását hagyományos, érintéses és optikai (érintkezésmentes) módszerekkel vizsgálta, valamint ezen vizsgálatok eredményeit hasonlította össze. Az eredmények azt mutatják, hogy a vasalási folyamat a felületi érdesség jelentős csökkenéséhez vezethet, továbbá, hogy a paraméterek optimalizálásával a felületi érdesség tovább csökkenthető.

A polimerek plazmával végzett felületkezelése sokrétű lehetőséget biztosít a polimer alkatrészek felületminőségének javításához, így például annak finomításához (a felületi érdesség csökkentésén keresztül).

A plazma az anyagok negyedik halmazállapotának tekinthető, elektromos töltéssel rendelkező részecskéket (pl. elektronok, fotonok, gyökök, -stb.) tartalmaz, makroszkopikusan semlegesnek tekinthető. Plazmakezelés segítségével széleskörben módosíthatók a polimerfelületek jellemzői, a kezelési paramétereinek (pl. gáz minősége, gázáramlás, teljesítmény, nyomás, kezelési idő, -stb.) szabályozásával. A gázösszetételtől és a plazmakörülményektől függően, ionok, elektronok, gyökök és VUV sugárzás is hatással vannak a kezelésben.

Azon plazmák, amelyek nem okoznak vékonyréteg-lerakódást, a felületen a következő hatásokat okozhatják [15]:

- 1) felülettisztítás, azaz szerves szennyeződések felületről történő eltávolítása;

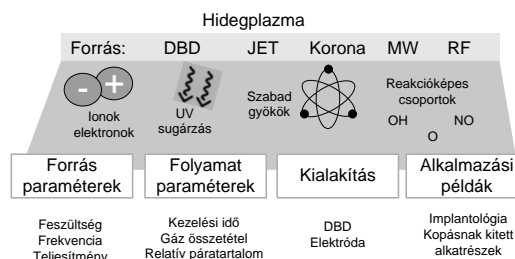
- 2) olyan anyag ablációja vagy maratása a felületről, amely a gyenge határreteg eltávolítását eredményezheti, a felület növelésével;
- 3) felületközeli molekulák térhálósodása vagy elágazások létrejötte, melyek kohéziósan képesek megerősíteni a felületi réteget;
- 4) a felület kémiai szerkezetének módosulása, amely akkor játszódik le, amikor a plazmakezelés hatására létrejövő szabad gyökök a légköri oxigénnel vagy vízgőzzel érintkezve reakcióba lépnek [16-17].

A polimerfelületek plazmakezelése nem csak a felület módosulását okozza a plazmaexpozíció során, hanem ún. aktív helyek is keletkeznek a felületeken, amelyek utóreakcióknak lehetnek kitéve. A jelenséget öregedésnek nevezik. Az öregedés mértéke függ a külső hatásoktól (pl. adszorpció vagy oxidáció), a termodinamikai egyensúlytól, valamint az átstrukturálódási és diffúziós folyamatoktól.

A vonatkozó szakirodalmak szerint többféle plazma létezik, azonban alapvetően két kategóriába, az egyensúlyi és a nem egyensúlyi plazmák közé sorolhatók, függően attól, hogy termodinamika egyensúly áll-e fenn, illetve, hogy az elektronok hőmérséklete milyen az atomkéhez viszonyítva. Utóbbi a nem egyensúlyi plazmák jellemzője, a hidegplazma ebbe a kategóriába sorolható.

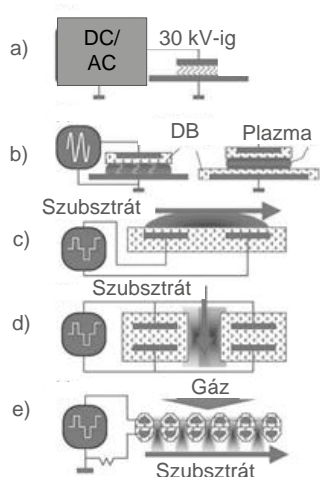
2. A HIDEGLAZMA

Polimerek felületmódosítására a hidegplazma a legalkalmasabb [18-19]. Ebben az esetben, az atomok szobahőmérsékletűek, míg az elektronok hőmérséklete ezt jóval meghaladja, akár egy nagyságrenddel is nagyobb hőmérsékletű lehet. A nagy elektronhőmérséklet egyben jelentős kémiai reaktivitást is eredményez, ezért jól alkalmazható tömbi anyagok, illetve akár additív megmunkálással előállított alkatrészek kezelésére is.



3. ábra. A hidegplazmakezelés folyamata és legfontosabb befolyásoló tényezői [saját szerkesztésű ábra]

A plazmaállapot létrehozására többféle plazmaforrás állhat rendelkezésre, így például koronakisülés vagy épp plazmasugár.



4. ábra. Koronakisülés és DBD plazmaforrások sematikus vázolata [20]

A technológiai költségek csökkentése a plazmakezelések fejlesztését a hidegplazma alkalmazásának irányába viszi. Számos olyan alkalmazás van, ahol az alacsony nyomású plazma nem helyettesíthető. Ennek ellenére, vannak olyan alkalmazások, ahol a nem-egyensúlyi hidegplazma alkalmazása atmoszférikus és nagyobb nyomáson jelentős előnyökkel jár.

3. A HIDEGLAZMÁS FELÜLETKEZELÉS LEHETSÉGES HATÁSAI

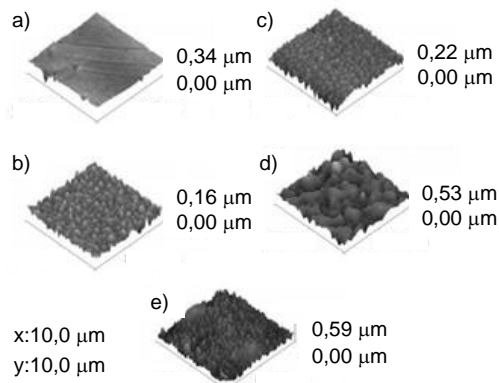
Károly és társai [21] kutatásaik során a hidegplazmakezelés tribológiai és adhéziós tulajdonságokra gyakorolt hatását vizsgálta PTFE és PA 66 anyagok esetén. A kezelés 24 és 800 h időtartamokban végezték. Az elvégzett vizsgálatok alapján megállapítható, hogy ezen anyagok esetén a hidegplazma-kezelés a felületi összetételére hatással volt, a kezelés a felület oxidálódását eredményezte. A különféle anyagokon végzett tribológiai vizsgálatok rámutattak arra, hogy kis és közepes terhelés esetén a PA lényegesen nagyobb kopásállósággal rendelkezik, mint a PTFE.

A súrlódási együttható tekintetében megállapítható, hogy a kezelés ideje befolyásolja annak változását. Megfigyelhető, hogy 24 h plazmakezelés a súrlódási együttható csökkenését eredményezi, míg 800 h elteltével a súrlódási együttható növekszik.

Kostov [22] kutatásában tömegműanyagok esetén végzett hidegplazmakezelés hatásait vizsgálta. A PE, PP, és PET anyagokon végzett hidegplazma-kezelések (Ar gáz, 10 kV feszültség) a felületi morfológiára hatással vannak, a hatás a maratáshoz-hasonló. A felületi morfológiáról készült atomerőmikroszkópos felvételeket az 5. ábra szemlélteti.

Mandolino [23] kutatásaiban a hidegplazma-kezelés polimer szubsztrát felületi érdességre gyakorolt hatását vizsgálta, különös

tekintettel a feszültségre, a kezelési időre, valamint a munkagázra. A PE és PP minták esetén elvégzett kezelések és vizsgálatok alapján megállapítható, hogy a kezelés szignifikáns hatással van a felület nedvesíthetőségére, már rövidebb kezelési idő mellett is. Nagyobb energiaszint esetén kisebb nedvesítési peremszög érhető el.



5. ábra. AFM felvételek PP minták esetén: a) kezeletlen b) 30 s kezelés, c) 30 s kezelés+mosás, d) 60 s kezelés+mosás [23]

A legtöbb szakirodalom a felületi érdesség számszerűsítésére az R_a érdességi paramétert alkalmazza, amely nem veszi figyelembe a felület morfológiai jellemzőit, mivel a különböző alakú, de azonos számtani átlagos csúcsmagassággal és völgymélységgel rendelkező profilok ugyanazt az R_a értékeket mutatják. A felületi érdesség tekintetében az R_q érdességi paraméterrel jellemezhető legjobban az érdesség változása, mivel ezen paraméter sokkal érzékenyebb az érdességi csúcsok és a völgyek jelenlétére.

A Mandolino által elvégzett kutatások alapján megállapítható, hogy – PP esetén – a felület érdessége jelentősen megnőtt a kezelés hatására. A jelenség a kötések mechanikai tulajdonságainak megváltozásaival magyarázható.

Az érdesség változása azzal is magyarázható [22] ezen kezelés esetén, hogy a plazmagázban lévő gyökök ütköznek a legfelső rétegekben lévő polimerláncokkal, melyek így felhasadhatnak. A láncszakadás kis molekulatömegű oligomerek képződését eredményezheti, amelyeket el kell távolítani a felületről, amely így befolyásolja a felületi topográfia változásait. Ez az ún. anyag eltávolítási folyamat egy, a maratáshoz hasonló hatást eredményez, amely felelős a felületi érdesség változásáért.

Hegemann [16] kutatásai során a plazmakezelések adhézióra és felületi karakterisztikára gyakorolt hatásait vizsgálta PC és EPDM anyagok esetén. Kutatásában a reakciógázok (He és Ar) hatásait elemezte, a súrlódási együttható esetén. Hegemann a kutatásában a súrlódási együtthatót atomi, mikro,-

és makroszkopikus szinten is tárgyalta. Ennek megfelelően:

- az atomi szinten értelmezett súrlódási együttható disszipatív mechanizmusokon alapul, és atomok egymáson történő elcsúszásaként definiálható;
- mikroszkopikus szinten a súrlódás két egymással kölcsönhatásban lévő felület relatív elmozdulását jelenti;
- makroszkopikus szinten a súrlódási tényező a súrlódási erő és a terhelőerő hányadosa.

Az elvégzett vizsgálatok során a különféle polimerek súrlódási együtthatója, adott vizsgálati körülmények között (kezelési paraméterek – 20 perc kezelési idő, 300 W teljesítmény és 0,2 mbar nyomás) a súrlódási együttható csökkenését eredményezte. A kezelési idő növelése a súrlódási tényező további csökkenését okozta. Ugyanakkor, a plazmakezelést 1 hónappal később elvégezve, már nem okozott szignifikáns csökkenést a súrlódási tényező tekintetében.

Zhang [24] kutatásai során PEEK, PEEK+8% PTFE, valamint PEEK+10% PTFE+10% karbonszál anyagokat plazmakezelt, a tribológiai tulajdonságok jellemzése céljából. A kezeléseket Ar gázban végezték, a kezelési paraméterek szabályozásával (kezelési idő: 1-5 perc, feszültség: 0,8-1,3 kV). A tribológiai vizsgálatok acélgyűrű ellentesttel kerültek elvégzésre. Az elvégzett vizsgálatok azt mutatták, hogy a csúszó-súrlódási együttható és a fajlagos kopási tényező értékek jelentősen csökkentek, különösen a PEEK-acélgyűrű tribológiai pár esetén. Az átlagos súrlódási együttható érték 0,42-ről 0,23-ra csökkent. Ugyanakkor, a plazmakezeléseken átesett próbatestek esetén más kopási mechanizmus játszódtott le, mint a kezeletlen minták esetén.

A kutatás ugyanakkor rámutat arra, hogy a plazmakezelés hatással lehet a polimer kristályossági fokára is, amely a szilárdság és a keménység növekedését eredményezheti. Ez többek között a kristályos fázisban lévő intermolekuláris kötőerők jelenlétével magyarázható, amelyek orientált láncok kialakulásához vezet [25].

ÖSSZEFOGLALÁS

Jelen kutatás célja a polimer alkatrészek felületminőségének javítását segítő felületkezelő, - és módosító eljárások áttekintése, különös tekintettel a hidegplazma segítségével végezhető felületmódosításokra.

A plazmakezelés az utóbbi időben egyre nagyobb teret hódító felületmódosító eljárás, amelyet kezdetben leginkább az orvostechikai célokra fejlesztett polimerimplantátumok esetén alkalmaztak, a polimerfelület

nedvesítőképességének javítása céljából, mára azonban ipari alkalmazásokban is egyre jobban elterjedt eljárásnak tekinthető, a súrlódás, - illetve felületi érdesség csökkentő hatásainak köszönhetően. Az elvégzett kutatómunka alapján a következő megállapítások tehetők:

- a különféle plazmakezelések alapvetően négyféle hatást, (felülettisztítás, maratás, térhálósodás, felület-kémiai tulajdonságok változása) eredményezhetnek a polimerek felületén, ezen hatások mindegyike jelentkezik a kezelés eredményeként, azonban ezek mértéke alapvetően a kezelési paraméterektől függ;
- A vonatkozó szakirodalmak alapján polimerek kezelésére leginkább a hidegplazma felel meg, amely műanyagok esetén elsősorban a maratáshoz hasonló mechanizmus szerint a felületi érdesség csökkenését eredményezi;
- A felületi érdességet a legtöbb szakirodalom az Ra átlagos felületi érdességi paraméterrel jellemzi, azonban ezen paraméter nem veszi figyelembe a felületi morfológiát. Ebből adódóan célszerű lehet a felületi érdességet további 2D, így például az Rp (maximális profilcsúcs-magasság) vagy Rmr (relatív anyaghányad) vagy 3D érdességi paraméterrel jellemezni. Ugyanakkor, érdemes megjegyezni, hogy a 3D nyomtatás esetén a felületi érdesség irányfüggő, amely szintén indokolja a 3D érdességi paraméterek (pl. S_a) használatát
- A jelen kutatás keretein belül bemutatott cikkek alapján megállapítható, hogy a hidegplazmával végzett kezelésekkal a polimerek felületi érdessége csökkenthető, továbbá a tribológiai teljesítőképességet is előnyösen befolyásolhatja. Ezen tulajdonságaiból adódóan, a hidegplazmával végzett kezelés megfelelő eljárás lehet a polimerek felületmódosítására, különösképpen, a viszonylag rossz és mindemellett változó felületi érdességet eredményező additív technológiák esetén.

IRODALOM

- [1] Kmetz, B., Takács, Á.: Demand for recycling filament in 3D printing, Design of Machines and Structures, 2020, 10, 2, p.65-72.
- [2] Tuazon, B., Custodio, A.V., et. al.: 3D Printing Technology and Materials for Automotive Application: A Mini-Review, Key Engineering Materials, vol.913, 2022, p.3-16.
- [3] Lim, C.W., Le, K.Q., Lu, Q., Womg, C.H.: An overview of 3-D printing in the manufacturing, aerospace, and automotive industries, Smart Manufacturing, 2016, p.18-22.

- [4] Elakkad, A.S.: 3D Technology in the automotive industry, *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)*, vol.8., Issue 11, 2019. p. 248-251, ISSN: 2278-0181
- [5] Raheem, D.: Application of plastics and paper as food packaging materials - An overview, *Emirates Journal of Food and Agriculture*, 2012, 25,3,, p. 177-188, <https://doi.org/10.9755/ejfa.v25i3.11509>
- [6] Patil A., Patel, A., Purohit, R.: An overview of Polymeric Materials for Automotive Applications, *Materialstoday: Proceedings*, vol.4., Issue 2, 2017, p.3807-3815, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.02.278>
- [7] Kim, D., Lim, J., et. al.: Thermal and mechanical properties of polymeric materials for automotive applications using molecular dynamics simulation, *Materialstoday: Communication*, 36, 2023, p. 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.106529>
- [8] Sadiku, R., Ibrahim, D., et. al.: Automotive components composed of polyolefins, *Polyolefin Fibres (Second Edition), Structure, Properties and Industrial Applications*, The Textile Institute Book Series, 2007, p.449-496. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101132-4.00015-1>
- [9] Zlamal, T., Mrkvica, I., et. al.: The Influence of Surface Treatment of PVD Coating on Its Quality and Wear Resistant, *Coatings*, vol 9(7), 439, p.1-12, <https://doi.org/10.3390/coatings9070439>
- [10] Heinze, M., Menning, G., Paller, G.: Wear resistance of PVD coatings in plastics processing, *Surface and Coatings Technology*, vol. 74-75, Part 2., 1995, p. 658-663, [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(95\)08352-9](https://doi.org/10.1016/0257-8972(95)08352-9)
- [11] Medel, F.J., Martinez-Nogues, et. al.: Tribological performance of DLC coatings on UHMWPE, *Surface Modifications and Functionalization of Materials for Biomedical Applications*, *Journal of Physics: Conference Series*, 252, 2010, p. 1-9, [doi:10.1088/1742-6596/252/1/012006](https://doi.org/10.1088/1742-6596/252/1/012006)
- [12] Schneider, M., Fritsche, N., et. al.: Surface Etching of 3D Printed Poly(lactic acid) with NaOH: A Systematic Approach, *Polymers*, vol 12, Issue 8, 2020, p. 1-16. <https://doi.org/10.3390/polym12081711>
- [13] Ficzer, P.: A vasalási eljárás paraméter-változásának hatása a felületi érdességre FFF-eljárással készített additív gyártás esetén, *Országos Additív Ipari Tudományos Konferencia és Workshop*, szakmai előadás, Neumann János Egyetem, Kecskemét, 2023. szeptember 15.
- [14] Alzoyd, H., Ficzer, P., Takács, J.: Improving surface smoothness in FDM parts through ironing post-processing, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2023, <https://doi.org/10.1177/0731684423117305>
- [15] Liston, E.M., Martinu, L., Wertheimer, M.R.: Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 7, 10, 1993, p. 1091-1127, <https://doi.org/10.1163/156856193X00600>
- [16] Hegemann, D., Brunner, H., Oehr, C.: Plasma treatment of polymers for surface and adhesion improvement, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 208, 2003, p. 281-286, [doi:10.1016/S0168-583X\(03\)00644-X](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(03)00644-X)
- [17] Mandolino, C., Lertora, E., Gambaro, C.: Influence of cold plasma treatment parameters on the mechanical properties of polyamide homogeneous bonded joints, *Surface and Coatings Technology*, 323, 2017, p. 222-229., <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.01.071>
- [18] Károly, Z., Klébert, Sz., Kalácska, G.: Hidegplazmák alkalmazása polimerek felületmódosítására, *Polimerek*, I. évf., 5., 2015, p.147-152.
- [19] Berczeli, M., Hatoss, B., Kókai, E.: Surface treatment of polymer matrix nanocomposites for adhesion enhancement by cold plasma, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2022, 1246, p.1-9, [doi:10.1088/1757-899X/1246/1/012028](https://doi.org/10.1088/1757-899X/1246/1/012028)
- [20] Al Maliki, H.: Adhesive and tribological behaviour of cold atmospheric plasma-treated polymer surfaces, PhD értekezés, Szent István Egyetem, Gödöllő, 2018, p.15-20
- [21] Karoly, Z., Kalácska, G., et. al.: Effect of Atmospheric Cold Plasma Treatment on the Adhesion and Tribological Properties of Polyamide 66 and Poly(Tetrafluoroethylene), *Materials*, 12, 658, 2019, p.1-14.
- [22] Kostov, K.G., Nishime, T.M.C., et. al.: Surface modification of polymeric materials by cold atmospheric plasma jet, *Applied Surface Science*, 2014, p.367-375.
- [23] Mandolino, C., Lertora, E., Gambaro, C.: Effect of Cold Plasma Treatment on Surface Roughness and Bonding Strength of Polymeric Substrates, *Key Engineering Materials*, vol.611-612, 2014, p.1483-1493, [doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.611-612.1484](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.611-612.1484)
- [24] Zhang, R., Friedrich, K., et. al.: Study on tribological behaviour of plasma-treated PEEK and its composites, *Wear*, Part 2, 1995, p. 613-623
- [25] Chapter A1 - Physical, thermal, and mechanical properties of polymers, p. 329-344., <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9781118950623.app1>