

Dunaújváros

A Dunaújvárosi Egyetem online folyóirata 2018. VI. évfolyam II. szám

Műszaki-, Informatikai és Társadalomtudományok

MÁTRAI MELINDA

Meglévő autópálya-matricáktól függő útvonaltervezés Android operációs rendszerre – A szoftver megtervezése



MICHAEL ELIZABETH

Atmospheric pressure plasma jet surface treatment of soda-lime glass: effect of nitrogen plasma treatment 1st part



KERN ISTVÁN

Acéllemez mangán-foszfát bevonatának vizsgálata az aktiválás és nikkellalapú gyorsítás függvényében 2. rész



DunaKavics

A Dunaújvárosi Egyetem online folyóirata 2018. VI. évfolyam II. szám

Műszaki-, Informatikai és Társadalomtudományok

MEGJELENIK ÉVENTE 12 ALKALOMMAL

SZERKESZTŐBIZOTTSÁG

András István, Király Zoltán, Kukorelli Katalin, Palotás Béla,
Rajcsányi-Molnár Mónika, Szabó Csilla Marianna.

SZERKESZTŐSÉG

Ladányi Gábor (Műszaki)
Nagy Bálint (Informatika és matematika)
Szakács István (Gazdaság és társadalom)
Klucsik Gábor (technikai szerkesztő)

Felelős szerkesztő Németh István
Tördelés Duma Attila

Szerkesztőség és a kiadó címe 2400 Dunaújváros, Táncsics M. u. 1/a.

Kiadja DUE Press, a Dunaújvárosi Egyetem kiadója
Felelős kiadó Dr. habil András István, rektor

A lap megjelenését támogatta TÁMOP-4.2.3-12/1/KONV-2012-0051

„Tudományos eredmények elismerése és disszeminációja
a Dunaújvárosi Főiskolán”.

<http://dunakavics.uniduna.hu/>

ISSN 2064-5007

Tartalom

MÁTRAI MELINDA

*Meglévő autópálya-matricáktól függő útvonaltervezés
Android operációs rendszerre – A szoftver megtervezése*

5

MICHAEL ELIZABETH

*Atmospheric pressure plasma jet surface treatment of soda-lime glass:
effect of nitrogen plasma treatment 1st part*

15

KERN ISTVÁN

*Acéllemez mangán-foszfát bevonatának vizsgálata az aktiválás
és nikkelalapú gyorsítás függvényében 2. rész*

31

Galéria

(Bakos Miklós fotói)

43



Meglévő autópálya-matricáktól függő útvonaltervezés Android operációs rendszerre – A szoftver megtervezése

Összefoglalás: Útvonaltervező szoftvert nem egyszerű írni, sok fejlesztő készített már hasonló programot, így sokaknak van alapelvárásuk ezekkel szemben. Ez a cikk az általam készített alkalmazást mutatja be, amely merőben más, mint a többi. Ez kifejezetten a magyar autópályákra lett tervezve, az itteni autópályahasználati lehetőségeket veszi figyelembe. Ugyanis nálunk egyedülálló módon lehet megyei matricákat is vásárolni, melyekhez jóval olcsóbban lehet hozzájutni, mint az egész ország területére érvényes vignettákhoz.

Kulcsszavak: Saját fejlesztés, útvonaltervező, megyei matricák, Android.

Abstract: It is not easy to make a route planner software, because so many developers have already made similar programs, so many have expectations about them. This article represents my application, which is different from those, it is specially designed for Hungarian highways, and their usage possibilities. Because in Hungary, it is possible to buy county tickets, which are much cheaper than those tickets, which are valid for the whole country.

Keywords: Own development, route planner, county tickets, Android.

Bevezetés

A mai világban végbement technológiai fejlődésnek köszönhetően elengedhetetlen használati kellék lett a mobiltelefon. Az okostelefon az emberiség egy olyan megszokott eszközévé vált, mint például a személyi számítógépünk vagy bankkártyánk. A világon több milliárdan használják ezeket az eszközöket telefonálásra, böngészésre vagy éppen autós navigációra. [1, 2] Az utcán közlekedve gyakori látványt nyújt a gyalogosok tömegénél kézben

* Dunaújvárosi Egyetem,
Informatikai Intézet
E-mail: matrai.melinda1@gmail.com

Dunaújvárosi Egyetem 2017. évi őszi TDK-konferencia, Informatikatudományi Szekció, 1. helyezett, OTDK-jelölés. Konzulense: Dr. Kővári Attila, Katona József

[1] Roland Cseh–József Katona (2015): Requirement analysis and specification of a Bill Monitor application based on Android Operating System. *Dunakavics* III:(II) Pp. 35–44.

[2] Roland Cseh–József Katona (2015): Design a Bill Monitor application based on Android Operation System, *Dunakavics* III:(III) Pp. 5–16.

[3] <https://www.idc.com/getdoc.jsp?containerId=prUS42935817>

[4] <https://www.idc.com/promo/smartphone-market-share/os>

[5] <https://developer.android.com/about/dashboards/index.html>

levő telefon, sőt, ha megpillantunk egy-két autóban utazót, akkor többnyire náluk is láthatunk felfüggesztve egy készüléket, amit többnyire navigáció gyanánt használnak menet közben. Az *IDC Quarterly Mobile Phone Tracker* szerint a készülékgyártók 2017 második negyedévében 341,6 millió [3] okos telefont szállítottak le, mely eszközök között piacvezető operációs rendszer az Android. A 2017-es májusi statisztika szerint ezen év első negyedévében az eladott készülékek 85%-án ilyen rendszer fut [4] (1. ábra).

1. ábra. Az okos telefonok operációs rendszerekre bontott világpiacon részesedése.

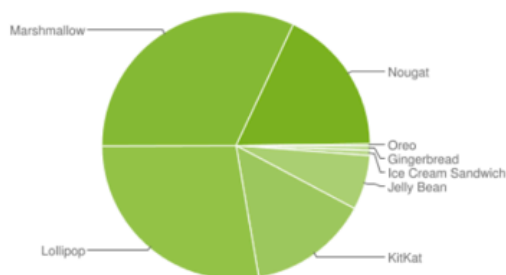
Period	Android	iOS	Windows Phone	Others
2016Q1	83.4%	15.4%	0.8%	0.4%
2016Q2	87.6%	11.7%	0.4%	0.3%
2016Q3	86.8%	12.5%	0.3%	0.4%
2016Q4	81.4%	18.2%	0.2%	0.2%
2017Q1	85.0%	14.7%	0.1%	0.1%

forrás: <https://www.idc.com/promo/smartphone-market-share/os>

Ez nem meglepő, hiszen az androidos készülékek széles kínálata közül lehet kiválasztani a számunkra legmegfelelőbb példányt, mindenki megtalálhatja a számára legalkalmasabb árkategóriában lévő eszközt. Az Android Developers 2017. október 2-ai felméréséből kiderül, hogy a jelenlegi legelterjedtebb Android-disztribúció a 6.0-as verzió, ami a Marshmallow fantázianévet viseli, amely a készülékek 32%-án érhető el, és 2015-ben jelent meg. Nem sokkal van lemaradva ettől az 5.1-es verziójú Lollipop (21%, megjelenés: 2015), és még számottevő mennyiségben van jelen a 7.0-as Nougat (15,8%, megjelenés: 2016), illetve a 4.4-es KitKat-tel rendelkező mobilok (14,5%, 2013-ban jelent meg). [5] (2. ábra)

2. ábra. Android-verziók, kódnevük, API-szintjük, eloszlásuk.

Version	Codename	API	Distribution
2.3.3 - 2.3.7	Gingerbread	10	0.6%
4.0.3 - 4.0.4	Ice Cream Sandwich	15	0.6%
4.1.x	Jelly Bean	16	2.3%
4.2.x		17	3.3%
4.3		18	1.0%
4.4	KitKat	19	14.5%
5.0	Lollipop	21	6.7%
5.1		22	21.0%
6.0	Marshmallow	23	32.0%
7.0	Nougat	24	15.8%
7.1		25	2.0%
8.0	Oreo	26	0.2%



Data collected during a 7-day period ending on October 2, 2017.

Any versions with less than 0.1% distribution are not shown.

forrás: <https://developer.android.com/about/dashboards/index.html>

A jelenlegi legfrissebb, 2017-ben megjelent disztribúció az *Oreo* nevet viseli, ez a 8.0-ás verzió. Megállapítható, hogy az Android rohamosan fejlődik, megújul, alkalmazkodik, és hosszú távra váltott jegyet a technológiai fejlődés megállíthatatlan, széleseben robogó vonatára.

Alapvetően, ha egy átlagos felnőtt megvesz egy ilyen okostelefont, ha nem is használja ki a benne rejlő lehetőségeket, de esetleg az alapfunkcióin felül egy navigációs alkalmazást nagy valószínűséggel használni fog. A jelenleg elérhető hasonló applikációk nem magyar kézből kerültek ki, így nem mondható el, hogy a magyar utakra lennének tervezve. Ezért ebben a témakörben nyitott lehetőségek rejlenek, amiket érdemes megfogni.

[6] VÉDA: Magyarországon 2012 és 2015 között kiépítésre került, 2016-ban beélesített fix telepítésű szupertraffipaxok. Kezdetben csak 134 db volt, számuk azóta folyamatosan nő. forrás: <http://www.police.hu/a-rendorsegrol/europai-tamogatasok/operativ-programok/veda-kozuti-intelligens-kamerahalozat>

Az ötlet úgy született, hogy édesanyám és párja Budapestről meg akart engem látogatni gépjárművel Dunaújvárosban. Nekik csak Pest megyei matricájuk van, és ritkán járnak ezen az országrészen, így nem tudták, hol kell elhagyni az autópályát ebben az esetben. Mivel ők is rendelkeznek okostelefonnal, ezért elkezdtem olyan alkalmazást keresni, amely megmondja, mikor kell elhagyni az autópályát, ha adott megyére vonatkozó matricával rendelkezek. Sajnos nem találtam ilyet, így az útdíj.hu oldalról néztem meg, melyik csomópontnál kell letérni, és a navigáció során erre is nagymértékű figyelmet kellett fordítaniuk. Így tulajdonképpen ezen hatások együttese miatt született meg a R-út-R („Rúter”), egy egyszerűen, egyértelműen használható szoftver a magyar utakra. Android operációs rendszerre készült, ezen belül a minimális igénye a *KitKat*, és a legújabb (*Oreo*) disztribúció lett a célplatform.

Specifikáció

A program telepítésekor létrejön két beépített adatbázis: az egyik a VÉDA szupertraffipaxok koordinátáit, a másik pedig az autópályamatrix-típusok jellemzőit tartalmazza. [6] A szoftver elindulásakor, ha szükséges, engedélyeket kér a felhasználótól a használni kívánt Android szolgáltatások végett. Csak akkor indul el, ha megkap minden jogot, hiszen ezek megléte nélkülözhetetlen. Továbbá jelzi, ha esetleg nem kapcsolódik valamilyen hálózathoz (Wi-Fi vagy mobilhálózat), illetve felhívja a figyelmet arra is, hogy a GPS-t be kell kapcsolni.

A menübe belépve megtaláljuk a matricák kezelése, járművek kezelése, előzmények, valamint a beállítások menüpontot. Amikor a felhasználó rögzíteni kíván egy matricát, meg kell adnia annak típusát (10 napos, havi, éves, megyei), ha megyei, akkor melyik megyére szól, valamint az érvényességének kezdetét. Az alkalmazás ezen adatok megadása után kikalkulálja a lejárat idejét. Megadható továbbá, hogy kér-e értesítést a felhasználó, ha elkövetkezik a lejárat idő, illetve az is, hogy mennyivel előbb jelenjen meg a figyelmeztetés (1 héttel, 5–4–3–2–1 nappal). Természetesen, ha lejár a matrica, akkor is küld figyelmeztetést az alkalmazás. Az elmentett adat a saját matricák adatbázisába kerül.

A térképnézet induláskor a készülék aktuális pozícióját mutatja. Található itt egy szövegmező, ahol megadható a célállomás. A kiindulási pont a készülék aktuális pozíciója, így ezt nem kell megadni. Ha a felhasználó elnavigál az aktuális térképnézetről, akkor könnyedén vissza tud térni a saját pozíciójára, ha megnyomja a jobb alsó

sarokban található saját pozíció megjelenítésére alkalmas gombot. Ha a szövegmezőbe elkezd írni a kívánt célállomást, akkor a szoftver kiadja az összes lehetséges találatot egy listában, ahol könnyedén kiválasztható az úti cél. Ha már vannak előzmények, akkor azok közül is lehet keresni. Ezután az „Tervezés” gombra kattintva kikalkulálja a program a legoptimálisabb útvonalat úgy, hogy figyelembe veszi az adatbázisban rögzített, érvényes vignettákat. Ha talál olyan optimális utat, ahol nem kell/kellenek a saját matricák és semmilyen másik sem, akkor azt ajánlja fel. Amint rákattintottunk a „Tervezés” gombra, kirajzolódik az útvonal a térképre. Ha mégsem a megadott célba akar eljutni, akkor a készüléke „Vissza” gombjával tud visszajutni a tervezéshez.

Miután végbement a tervezés, az „Indulás” gombra kattintva elindul a navigáció, melynek során folyamatos jelentéseket kap az alkalmazás az aktuális közlekedési viszonyokról úgy, hogy kirajzolja azokat a térképre. Navigálás közben a térképen láthatók lesznek a VÉDA-t jelző markerek is az út folyamán, illetve, ha a felhasználó engedélyezte a figyelmeztetést, akkor kiírja, ha VÉDA közeledik.

A fejlesztőkörnyezet bemutatása

Az *Android Studio* egy integrált fejlesztőkörnyezet, amely 2013-ban jelent meg. Letölthető *Windows*-ra, *Mac OS X*-re, és *Linux*-ra is. [7] Én a fejlesztést *Windows* operációs rendszeren hajtottam végre, melynél előírás, hogy rendelkezzen a gépem minimum 3 GB RAM-mal, de 8 GB RAM az ajánlott, illetve dedikálni kell minimum 1 GB RAM-ot az *Android Emulator* számára. Továbbá minimum 2 GB elérhető lemezkapacitást kér, de 4 GB ajánlott számára. Megkötést tesz arra is, hogy minimum 1280x800-as felbontással rendelkezzen az adott képernyő. [8]

Az *Android Studio* a 3.0-ás verzióig a *Java* programozási nyelvet használta elsődlegesen, mindamelllett fejleszthetünk *C++* [26–30] támogatással is, és 2017. októberétől már a *Kotlin* nyelvet is támogatja, amelyet a *JetBrains* fejlesztői alkottak meg. Ennek a cégnek az *IntelliJ IDEA* szoftverére épült a *Studio*. [9] [10]

A *Studio* *Gradle* alapú build támogatást használ, ami egy olyan projektépítő eszköz, amely lehetővé teszi a projektkonfiguráció deklarációját a ha-

[7] <https://developer.android.com/studio/intro/index.html>

[8] <https://developer.android.com/studio/index.html>

[9] <https://blog.jetbrains.com/kotlin/2011/08/why-jetbrains-needs-kotlin/>

[10] <https://www.jetbrains.com/idea/?fromMenu>

[11] <https://gradle.org/docs/>

[12] XML: Extensible Markup Language, Kiterjeszhető Jelölő Nyelv; forrás: <https://tools.ietf.org/html/rfc3023#section-3.2>

[13] Android Things: profeszionális, tömegpiaci terméket lehet vele felépíteni megbízható platformon, anélkül, hogy ismernénk a termék rendszertervét.

[14] SDK: Software Development Kit, egy olyan készlet, amely lehetővé teszi egy adott platform vagy program szolgáltatásainak használatát, valamint az azon futó programok készítését.

[15] Activity: Android Studio egyik eleme, melynek lényege, hogy egyetlen dolog van a középpontban.

[16] API: Application Programming Interface.

gyománys XML formátum helyett. Ezt több alprojekt projekt összeállítására tervezték, ami esetenként óriásira nőhet. [11] [12]

Az *Android Studio* elindulásakor meg kell határozni a készülő alkalmazás és a vállalati domain nevet, valamint a projekt helyét is lokalizálni kell. A vállalati *domain*, és az alkalmazás neve adja a csomagnevet, ami végigkíséri a projektet, összetartja azt. Továbbá megadható a *C++*, és/vagy *Kotlin* támogatás. Innen továbblépve megjelölhető, hogy telefonra és táblagépre, vagy kiégésítőre, esetleg TV-re, vagy autóra, esetleg úgynevezett *Android Things*-re készül az alkalmazás. [13] Meg lehet adni a minimum *SDK*-t, amire a fejlesztés készül, vagyis azt, hogy melyik legyen az az Android verzió, amely még futtatni képes a programot. [14] Itt felajánl egy lehetőséget, miszerint, ha az általa felkínált célplatform kerül kiválasztásra, akkor a készülékek nagy részén futni fog az alkalmazás. Továbblépve, kiválasztható az alap *Activity*, amihez kódsablont is legenerál a fejlesztőkörnyezet. [15] Ezzel egy kezdőlőkés születik, ami a szoftver kinézetét érinti, hiszen ez lesz a kiválasztott alapkínézete az alkalmazásnak. Az utolsó lépésben a kiválasztott *Activity*, valamint az elrendezés neve adható meg, amivel a későbbiekben hivatkozni lehet rájuk.

Rengeteg előre elkészített csomagot lehet belefördítani a fejlesztés alatt álló projektbe, amelyek megkönnyítik a munkát, hiszen ezek mások által már letesztelt, működő programrészek. A fejlesztőkörnyezet előre elkészített dizájnelemeket is tartalmaz, amelyeket tovább lehet formázni, amennyiben szükséges.

Ha fejlesztés közben felmerülnek kérdéseink a *Java*-val, vagy a fejlesztőkörnyezettel kapcsolatban, a <https://developer.android.com> oldalon rengeteg információ áll rendelkezésre, megannyi lépésről-lépésre haladó példakóddal.

A felhasznált technológiák bemutatása

HERE ANDROID SDK

A R-út-R első lélegzetvételei *Google Maps API*-val történtek, de nagyobb utánajárás után kiderült, hogy a Google nem engedélyezi, ha az általa elkészített komponensekből valaki összeállítson egy hasonló tulajdonságokkal rendelkező applikációt, mint a *Google Maps*. [16]

Így hamar más alternatíva után kellett nézmem. Szerencsére nem tartott sokáig ez a procedúra, mivel ráakadtam a *HERE Android SDK*-ra.

A *HERE Android SDK* rengeteg programozási interfészt biztosít a fejlesztő számára. Az *SDK* közreműködésével olyan helymeghatározási szerepekben bővelkedhet, mint az útvonaltervezés, interaktív térképek, és globális helykeresés. Az *SDK* tartalmaz egy szofisztikált motort a térképadatok és a kikalkulált útvonal összetársításához. [17]

Természetesen, a *HERE*-nek is megvannak a rendszerkövetelményei, mégpedig meghatározza a 4.1.x-es verziójú *Jelly Bean*-t, mint minimum Android verzió, az *Android Studio 2.3.2*-es, vagy frissebb változatát kell használni, a minimum RAM mennyisége 60 MB az egyszerűbb alkalmazások esetén, viszont a navigációs szoftverek ennél többet igényelnek. Minimum 25 MB szabad területet vár applikációnként, és további 50 MB-ot a térképadatok tárolása végett. És persze internetkapcsolat is szükséges a legfrissebb térképadatok letöltéséhez. A *Google* ajánlása szerint *x86* alapú emulátort kell létrehozni, mert ez tízszer gyorsabb, mint az *ARM*-alapú. [18] [19]

A *HERE Android SDK* sokféle alkalmazásprogramozási interfészt kínál, mint például:

- HERE Geocoder Autocompletion API
- Geocoder API
- Routing API
- Traffic API
- Maps API for JavaScript
- Venue Maps API
- Places API
- Weather API
- Public Transit API
- Positioning API

Ezek közül többet is magába foglal a Premium SDK. [20]

JSON

A *JSON (JavaScript Object Notation)* az adatsere és az adattárolás szintaxisa. Olyan szöveges fájl, amely *JavaScript* objektumokat reprezentál. [21] Amikor adatsere megy végbe a kliens és a szerver között, akkor az adat csak szöveg lehet. Minden Ja-

[17] HERE Android SDK Premium Edition v3.5 Developer's Guide.pdf

[18] x86: mikroprocesszorok utasítás-készlet-architektúra szerinti sorozata – Intel ARM-alapú eszközök: másfajta architektúra, mint az Intel-é, ARM gyártja.

[19] <https://developer.here.com/documentation/android-premium/topics/system-requirements.html>

[20] <https://developer.here.com/documentation/versions>

[21] JavaScript: A HTML és a Web programozási nyelve

[22] https://www.w3schools.com/js/js_json_intro.asp

[23] HTML: A weboldalak leíró nyelve.

[24] https://www.w3schools.com/xml/xml_whatis.asp

[25] <https://developer.android.com/guide/topics/manifest/manifest-intro.html>

vaScript objektumot át lehet alakítani *JSON* formátummá, és így lehet a keletkezett szöveges fájlt a szervernek továbbítani. A folyamat visszafelé is működik: ha a kliens kap egy *JSON*-fájlt, akkor azt vissza tudja alakítani *JavaScript* objektummá. Ezáltal elkerülhető a *JavaScript* objektumok komplikált elemzése és lefordítása. [22]

A R-út-R *JSON* formátumban kapja meg a szervertől a kérésre érkezett választ. Ezek mindig ugyanúgy épülnek fel, tehát hasonló metódusokkal lehet őket kezelni, feldolgozni, majd kinyerni a szükséges információkat.

XML

Az *XML* (*eXtensible Markup Language*) egy szoftver- és hardverfüggetlen jelölőnyelv, amely adatok tárolására és szállítására szolgál. Hasonló a felépítése a *HTML*-hez, ami szintén egy leíró nyelv, de az *XML* az adatokra koncentrálnak, a *HTML* pedig a megjelenítésre. [23] További különbség az, hogy a *HTML* esetén előre definiált jelölők vannak, míg az *XML*-nél bármi előfordulhat. [24] Az *Android Studio* ilyen formátumban tárolja konfigurációs állományait, és a program felületeit.

SQLITE

Az *SQLite* egy nyílt forráskódú, önálló, kisméretű relációs adatbáziskezelő rendszer és adatbázismotor. Nem egy különálló folyamat, mint a kliens-szerver kommunikáció, hanem a program részét alkotja, egy programkönyvtár benne. Az adatbázis egy platformfüggetlen fájlban tárolódik az eszközön, így innen gyorsabban el lehet érni a kívánt adatokat, mintha azokat egy távoli szerver elérésén keresztül kéne kinyerni. [25] Az *Android Studio SQLite API*-t használ, ami csomagként beimportálható. Ezzel a módszerrel tárolom az adatokat a telefon belső tárhelyén, hogy gyorsan, nehézségek nélkül el lehessen érni a szükséges adatokat.

Tervezés

Egy program fejlesztésénél az egyik legfontosabb fázis a tervezés. Ekkor a részletes specifikációt követően kialakul egy még pontosabb összkép a születő szoftverről.

Elsődleges szempont az, hogy könnyen használható, egyszerűen áttekinthető legyen. Az egyes programmelemeket megfelelően el kell határolni egymástól, a gomboknak kényelmesen megnyomhatónak kell lenniük, de nem lehetnek túl nagyok, az esztétikailag nem jó. A felhasználónak egyértelművé kell tenni a használatot, minden résznek adnia kell, mi a feladata.

A kiindulási képernyőn a térképnek kell lennie, mert ez adja a fő funkcionalitást, ezen pedig elegendő, ha egy szövegmező, egy kereső gomb, és a saját pozíció megtalálására alkalmas gomb található. A menüt, ami egymás alatt felsorolja a menüpontokat, a képernyő bal oldaláról lehet behúzni. Itt is figyelni kell a betűméretre, az egyértelmű menüpontokra, amelyeknek elég távol kell lenniük egymástól, ezzel csökkentve a mellényomás lehetőségét.

Adatbázisok

VÉDÁK

Előre legenerált adattábla, a felhasználónak nem adok jogot, hogy szerkessze. Egyszerű szerkezetű, nem szükséges kettőnél több attribútumot eltárolni benne, hiszen csak a VÉDA-k koordinátáira van szükség.

MEGYEI MATRICÁK TERÜLETI ÉRVÉNYESSÉGE

Minden megyei matricának van területi határa, amelyek többnyire fedik egymást. Számos oldalon elérhető ezen határok leírása úgy, hogy meg van határozva az első, illetve az utolsó érvényességi csomópont, ennek neve, és az útvonal neve.

SAJÁT MATRICÁK

A felhasználó által rögzített, törölt, illetve a lejárt vignettákat lehet megállapítani belőle.

ELŐZMÉNYEK

Amikor a felhasználó az applikáció szövegmezőjébe begépel valamit, majd a legördülő listából kiválasztja a megfelelő célállomást, és megérinti a „Tervezés” gombot, ebbe a táblába bekerül egy új sor.

RENDSZÁMOK

Ha valaki több gépjárművel rendelkezik, akkor rögzíteni tudja azok rendszámait, hogy utána egyszerűen ki tudja választani, melyikhez vásárolta a matricát.

A projekt az EFOP-3.6.1-16-2016-00003 „K+F+I folyamatok hosszú távú megerősítése a Dunaújvárosi Egyetemen” támogatásával valósult meg.

Atmospheric pressure plasma jet surface treatment of soda-lime glass: effect of nitrogen plasma treatment 1st part

Abstract: The effects of surface treatments on slides of soda-lime glass with the use of atmospheric pressure nitrogen and argon plasma jet have been investigated. The samples were carefully stored and isolated from direct contact with other factors both before and after the surface treatment in order to avoid contamination of the results. Samples of soda-lime glass were in rectangular glass shapes. The surface treatments consisted of exposing a pre-determined number of glass slides to the plasma jet. The flow rate of the nitrogen gas and the duration of the treatments were varied to provide a better range of results for further analysis. The effects were later investigated through water droplet tests on the glass slides with the use of a micrometre scale and an electronic microscope.

The results show that the argon based plasma provide better results due to the higher hydrophilicity of the glass surface treated with argon based plasma. Water droplet tests performed before and after exposure to argon plasma showed increases from as low as 24% to as high as 73% in the droplet diameter. Similar tests conducted on samples treated with nitrogen based plasma showed increases from as a low 17% as and as high as 36% in the droplet diameter. Further investigation also show the effects of aging on the treated samples. Within five days most of the samples had reverted back to their pre-treatment hydrophobic state. Within one week of treatment all the samples had reverted to their pre-treatment state.

* *Dunaiújvárosi Egyetem,
Műszaki Intézet*

*Dunaiújvárosi Egyetem 2017.
évi őszi TDK-konferencia,
Műszaki Szekció 1. helyezett,
OTDK jelölés.
Konzulense: Dr. Kiss Endre.*

[1] <https://hu.wikipedia.org/wiki/H%C3%ADress%C3%A9g>

Introduction

We live in a time where better management of our planet's resources is becoming prevalent regardless of the abundance of raw materials. Plasma technologies offers a means of improving the quality of certain materials. This is done through activation, surface cleaning, modification of the surface topography and deposition of useful chemicals on the surface of materials such as metals, ceramics, glass and certain polymers. The use of plasma for such processes reduces or eliminates the use of wet chemicals and (in the case of atmospheric pressure plasma) vacuum equipment.

Current research and use of plasma technologies focuses mainly on metals and polymers. The main goals are to increase the lifetime and the range of uses for those materials.

In contrast, emphasis on the surface treatment of glass is, in my opinion, given a secondary importance. Available literature on plasma surface treatments gives limited or no focus on its effects on glass. More in depth studies within is necessary, hence why this thesis focuses on glass.

THESIS STRUCTURE

A short description of the structure of this thesis is given below

Chapter 1. Introduction

In this chapter, I briefly talk about the importance of plasma how it works and why I believe that my research and this thesis is important.

Chapter 2. Literature review

The first part of this chapter presents the main classification parameters of plasma in generals. Each parameter is described it its own subchapter. This progresses into and introduction of plasma jets and hot it can also be classified, before concluding with a brief examples on the current uses of plasma jets.

The second part of this chapter explains the different uses of plasma. Processes ranging from surface activation to surface etching, are described. The

effects of plasma treatment of polymers and a general overview of the surface treatment of metals are also included. This chapter is concluded with a brief mention of the well-known plasma ‘aging’ as well as the environmental benefits certain atmospheric plasma systems.

Chapter 3. Methods

Here I will provide a description of the experimental setup used to carry out the research behind this thesis. Brief explanations about the plasma generator and the various steps involving the substrate in both pre and post treatment stages. Details with regards to how the post treatment measurements were carried out will conclude this chapter.

Chapter 4. Results and discussions

The most relevant results obtained from the measurements that were made on the treated sample will be displayed here. I will also explain the results of each experiment, highlighting the most important details before giving my thoughts on what these results mean.

Chapter 5. Conclusions

Whether the aims of this hypothesis has been achieved will be discussed in this chapter. I will also suggest some the future direction that might further justify such experiments with regards to both plasma and glass.

[1] L. A. K. Alexander Fridman (2011): “Plasma Physics and Engineering, Second Edition,” In: *Plasma Physics and Engineering*. Second Edition. Taylor and Francis Group. LLC. P. 1.

Literature review

PLASMA

Often referred to as the fourth state of matter, plasma forms when molecules in gas dissociate and form freely moving particles electrons neutrons and positive ions. These electrons, ions, and neutral particles are moving in random directions. Plasmas are electrically conductive. Its conductivity can surpass the conductivity of copper. The high energetic state plasma and temperature of its particles can in some cases be high enough to cause thermonuclear reactions. The main characteristics of plasmas are (i) higher temperature and densities than what can be created chemically and (ii) their ability to produce chemical reaction initiating energetic species, even at low temperatures. Such reactions are difficult or impossible to obtain by chemical means. Plasmas can physically alter the surface of materials [1].

When the pressure of the plasma is similar to that of the surrounding atmospheric conditions, the plasma is referred to as an Atmospheric pressure plasma. Plasmas can be generated and used within a vacuum, but this is beyond the scope of this thesis. Atmospheric pressure plasmas are favoured for material processes. The common plasma sources are Dielectric Barrier Discharges (DBD), corona discharge, Piezoelectric direct discharge and plasma jets.

Dielectric barrier discharge refers to an electrical discharge between two electrodes that are separated by an insulating dielectric barrier. Corona discharge is the result of the ionization of a fluid, such as air, that is surrounded by an electrically charged conductor. Corona discharge is usually generated by DC excitation but its power can be increased by AC excitation. Electric arc refers to the electrical breakdown of a gas. This process is self-sustaining.

PLASMA CLASSIFICATION

Plasma can be characterized in three different ways
Plasma Ionization, Plasma Densities and Plasma Thermal Equilibrium.

Plasma ionization

The ionization degree of plasma is given by the equation:

$$\alpha_i = N_i / (N_i + N_n)$$

Where:

N_i = the number density of ions

N_n = number density of neutrals

A plasmas' response to a magnetic field is determined by the ionization degree.

For weakly ionized plasma $10^{-6} < \alpha_i < 10^{-1}$. When $\alpha_i \approx 1$ the plasma is fully ionized and often referred to as a "hot" plasma.

Plasma Densities

Low density (high pressure) plasma

This refers to plasma with a particle density of $N > 10^{15-18} \text{ cm}^{-3}$. This type of plasma has a high number of ions and free radicals which enhance excitation/ionization and increase the ion bombardment rate.

Such plasma are often used it etching and cleaning operations.

High density (low pressure) plasma

This refers to plasma with a particle density of $N > 10^{12} - 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Collisions between these plasma particles are negligible. This type of plasma is mostly used in the laser Wakefield accelerator.

[2] X. L. Paul K. Chu (2013): *Low Temperature Plasma Technology: Methods and Applications*. X. L. Paul K. Chu (Ed.) Pp. 5–6.

Plasma Thermal Equilibrium

Thermal Equilibrium Plasma

This refers to plasma with identical electron temperature (T_e), ion temperature (T_i), and neutral temperature (T_n) are identical in thermal equilibrium plasma. This is due to frequent collisions between ions/neutrals and electrons.

Non-thermal Equilibrium Plasma

In this types of plasma the electron temperature (T_e) is considerably higher than in ions (T_i) and neutrals (T_n). Such plasmas are produced by corona discharge. This types of plasma is used in aerospace engineering and in biomedical applications, to name a few.

Local Thermal Equilibrium Plasma

The properties of this type of plasma is its ion temperature is higher than that of non-thermal plasma but its electron temperature is lower than that of non-thermal plasma. Such plasmas are generated by DC (Direct Current) and RF (radio Frequency) arcs. They are best utilised for plasma coating and vapour deposition processes . [2]

PLASMA JET

A plasma jet is a plasma discharge that spreads into its surrounding environment; beyond the regions where the plasma was generated.

[3] “Purple Thunder Storm during Night-time · Free Stock Photo,” pixabay, Monday November 2017. [Online]. Available: <https://www.pexels.com/photo/lights-night-weather-storm-66867/>. [Accessed Monday November 2017].

[4] R. B. K.–D. W. J Winter (2015): “Atmospheric pressure plasma jets: an overview of devices and new directions,” P. 2.

Figure 1. Lightning is an example of plasma. [3]



This extension is due to several factors such as, electromagnetic field, pressure and temperature. Under these circumstances, the plasma plume heavily interacts with the environment with sometimes interesting results due to changes in the properties of both the plasma and the environment around it. The first uses of atmospheric pressure plasma jets were for the precision surface modification of dielectric materials and etching.

Classification

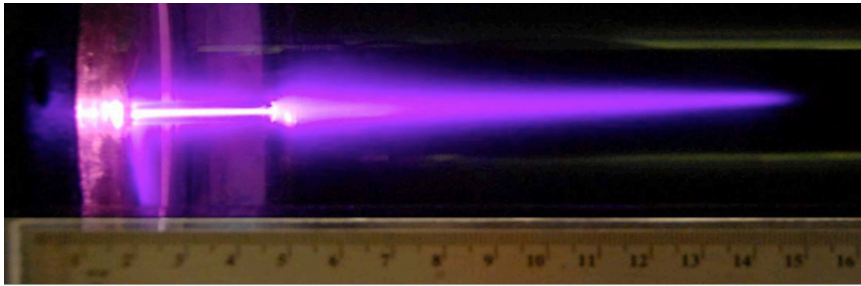
Many types of plasma jet arrangements exist. Classifications have been developed in order to simplify the concepts behind these arrangements.

Plasma jets can be classified by:

- The configuration, electrode arrangements and overall geometry of the discharge
- The type of plasma generated (e.g. thermal, non-thermal, etc.)
- The excitation frequency and pattern
- The type of gas or gas combination being injected into the plasma discharge [4]

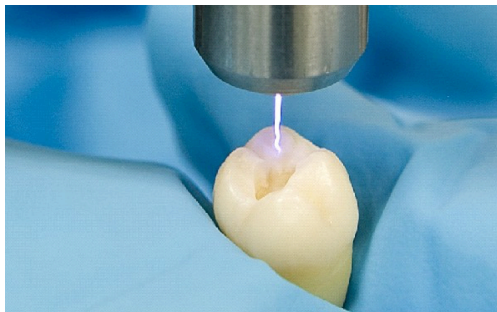
Plasma application is a growing field and atmospheric pressure plasmas are playing a major role. Certain specialised equipment's, especially vacuum equipment, are becoming dispensable. Such plasmas are being used for surface treatment, as plasma actuators and in the medical sector, just to name a few. It is therefore of important for us to have a better understanding of atmospheric plasma in general [5].

Figure 2. An atmospheric plasma jet. [6]



In the medical field, such plasma were and are still used to treat surgical tools and human wounds. The innovations in this field is still ongoing and many developments within the field have improved and enhanced the uses and benefits of atmospheric pressure plasma jets [6].

Figure 3. Plasma being used to kill bacteria on a human tooth. [7]



[5 K. N. V. S.–v. d. G. H. F. D. S Reuter, “Generation of atomic oxygen in the,” IOP Publishing Ltd, UK. 2008.

[6] M. L. V. P. X Lu, “On atmospheric-pressure non-equilibrium,” On atmospheric-pressure non-equilibrium plasma jets and plasma bullets, vol. *Plasma Sources Sci. Technol.* P. 12. 2012.

[7] “Может ли болеть зуб когда положили лекарство. Лекарство в зуб. zdorovyjzub.ru,” Monday November 2017. [Online]. Available: <http://zdorovyjzub.ru/lekarstvo-v-zub/mozhet-li-bolet-zub-kogda-polozhili-lekarstvo.html>. [Accessed Monday November 2017].

Plasma surface cleaning

Plasma can be used to remove organic surface contaminants. Surface cleaning is done through ablation.

Ablation

This process uses the bombardment of ions and electrons to mechanically remove the surface contaminants. Such contaminants mostly comprised of covalent bonds. The molecular weight of the contaminant is eventually lowered to the point where they simply boil away. Examples of surface contaminants include human skin oil, grease and dust, to name a few. Argon is favoured for this type of operation due to its high efficiency.

Cross-linking

Cross-linking increases the strength and hardness of the surface of the substrate. A significant advantage of this process is the additional chemical resistance that is given to the treated substrate. In comparison, cross-linking can also result in to additional wear to a material.

Below are some useful gas sources for various plasma applications

Table 1. sources for various plasma applications.

<i>Air</i>	<i>Contamination Removal (chemical)</i> <i>Oxidation Process</i> <i>Surface Activation</i>
<i>O₂</i>	<i>Contamination Removal (chemical)</i> <i>Oxidation Process</i> <i>Surface Activation (wetting & adhesion)</i> <i>Etch (organics)</i>
<i>N₂</i>	<i>Surface Activation</i> <i>Deposition</i>
<i>Ar</i>	<i>Contamination Removal (ablation)</i> <i>Crosslinking</i>
<i>H₂</i>	<i>Contamination Removal (chemical)</i> <i>Surface Modification (curing)</i> <i>Reduction Process (metal oxide)</i> <i>Deposition (metals)</i>

Plasma surface activation

In this process, functional groups on the surface of the substrate are replaced with various atoms from ions from the plasma. Plasma surface activation increases the surface energy of the substrate and prepares it for bonding and printing [13].

Oxygenated groups (e.g. hydroxyl (-OH), carbonyl (-CO) and carboxyl (-COOH)) bond to the uppermost molecular layer changes the surface properties of the substrate from nonpolar to polar. The material can now be properly wetted with ink or adhesives. Good wettability does not always lead to a secure bond between the material and the adhesive or ink [8].

Figure 4. Effect of plasma treatment on scaffold pore surface. [9]

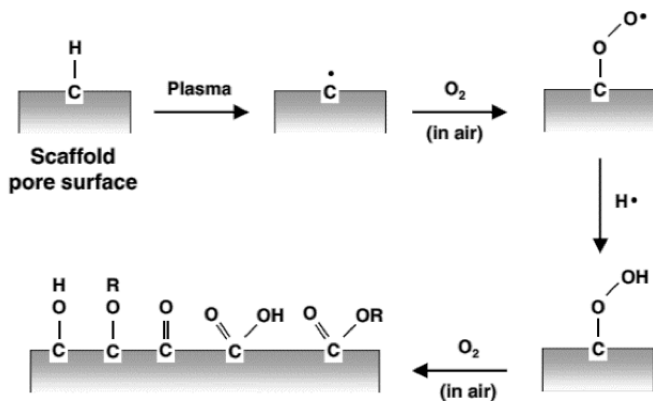


Figure 5. Wettability before and after plasma surface treatment. [10]



[8] M. G. Kong (2012): *Plasma jets and and plasma bullets*. Pp. 1–2.

[9] “Hydrophilization of synthetic biodegradable polymer scaffolds for improved cell/tissue compatibility,” *Biomed. Mater.* 8 (2013) 014101. P. 7. 2013.

[10] “Surface Activation| Plasma Systems,” PVA MPS GmbH, Monday November 2017. [Online]. Available: <http://www.tepla.com/en/applications/semiconductor-packaging/surface-activation.html>. [Accessed Monday November 2017].

[7] “Может ли болеть зуб когда положили лекарство. Лекарство в зуб. zdorovyzub.ru,” Monday November 2017. [Online]. Available: <http://zdorovyzub.ru/lekarstvo-v-zub/mozhet-li-bolet-zub-kogda-polozhili-lekarstvo.html>. [Accessed Monday November 2017].

[11] R. M. C. L. N. De Geyter, “Influence of ambient conditions on the ageing behaviour of plasma-treated PET surfaces,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. B 266. 2008.

Plasma etching

The removal of material from the surface of the substrate is called plasma etching. This process is also known as dry etching in order to distinguish it from wet-etching, which requires the use of acids to remove substrate materials.

As the plasma converts the etched solid materials into a gas; Gaseous products are produced in during dry etching. Such gasses have to be expelled from the workspace, hence the need for good ventilation.

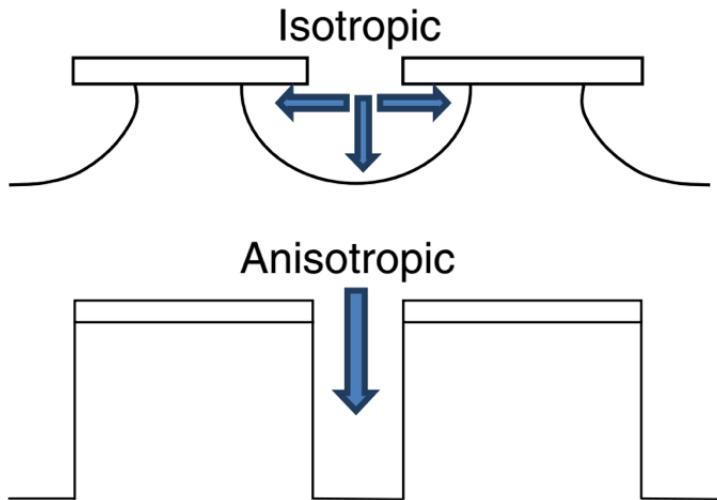
Such operations are only performed by low pressure plasmas as they require longer treatment times. All known etching gasses can be used in low pressure plasma systems.

Table 2. comparison between dry and wet etching.

	<i>Dry etching</i>	<i>Wet etching</i>
<i>Type</i>	<i>Anisotropic process</i>	<i>Isotropic process</i>
<i>Cost</i>	<i>High</i>	<i>low</i>
<i>Etchant</i>	<i>Plasma</i>	<i>Chemical</i>
<i>Equipment cost</i>	<i>Expensive</i>	<i>Inexpensive</i>
<i>Etch rate</i>	<i>Slow and uniform</i>	<i>Fast and nor uniform</i>
<i>Material selectivity</i>	<i>Only a limited materials can be used</i>	<i>Can use a wide range of materials</i>
<i>Pattern</i>	<i>Same size as the image on the etch mask</i>	<i>Suffers from undercutting of the etch mask</i>

As seen there are certain disadvantages to dry etching. It has a low selectivity and requires more specific equipment than wet etching. On the other hand dry etching consumes less material compared to wet etching which sometimes removes materials below the protective masking material and the by products are cheaper and more eco- friendly to dispose of [7] [11].

Figure 6. *Isotropic vs. Anisotropic etching.* [12]



PLASMA SURFACE TREATMENT OF COMMON MATERIALS

Plasma treatment of polymers

The vast majority of polymers have chemically inert surfaces. They also have low surface energy which results in low adhesion properties. This is not ideal for most uses. Most polymeric materials are heat sensitive and require a low temperature plasmas between 27°C to 127°C for surface treatment operations. During the plasma treatment, the incorporation of atoms such as oxygen and nitrogen leads to the formation of polar groups such as hydroxyl-, carbonyl- and aldehyde groups. These groups have a positive effect on the surface energy of the treated substrate [10].

Researchers have discovered that plasma treatment of polymers prior to adhesive bonding increases the shear strength of the bonded area. This is a clear indicator of superior adhesion compared to non-treated samples. Such results would

[10] “Hydrophilization of synthetic biodegradable polymer scaffolds for improved cell/tissue compatibility,” *Biomed. Mater.* 8 (2013) 014101. P. 7. 2013.

[12] F. Karouta (2014): “A practical approach to reactive ion etching,” 2014 J. Phys. D: *Appl. Phys.* 47 233501. P. 3.

[10] "Surface Activation Plasma Systems," PVA MPS GmbH, Monday November 2017. [Online]. Available: <http://www.tepla.com/en/applications/semiconductor-packaging/surface-activation.html>. [Accessed Monday November 2017].

[13] P. etching, "Plasma etching," Diener electronic GmbH + Co. KG, Wednesday October 2017. [Online]. Available: <https://www.plasma.com/en/applications/plasma-etching/>.

[14] "Dry Etching (Plasma Etching) and Wet Etching & Advantages and Disadvantages of Dry Etching (Plasma Etching) and Wet Etching," Thierry Corporation, Wednesday October 2017. <http://www.thierry-corp.com/plasma/knowledge/dry-etching-and-wet-etching>

[15] F. Karouta (2014): "A practical approach to reactive ion etching," 2014 J. Phys. D: Appl. Phys. 47 233501. P. 3.

[16] "Surface activation and improve bonding for adhesive on polymer, plastic surface," PIE Scientific LLC, Monday November 2017. http://www.piescientific.com/Application_pages/Applications_plastic_and_polymer

normally come about if there were covalent bonds between the adhesive and the adherent. Atmospheric jet plasma treatments allow for the formation of functional groups that make such bonds possible. The result is an increase level in the surface energy of the polymer, leading to improved distribution in the adhesive [10] . Another very important advantage of such a treatment is the fact that though the surface properties of the material is changed, the bulk properties remain the same [13]

Though treatments or polymers yield better results in radio frequency (RF) vacuum plasma treatment, similar results can be achieved by placing the substrate closer to the plasma source [14].

Experiments show that improved hydrophilic properties in O2 plasma treated polymers. Dyne tests showed an increase in contact angle during the angles of water. This is the direct result of the formation of oxidation products on the surface of the substrate. It is worth noting that such oxidation products are of low molecular weight [15]

Figure 7. Plastic sheet before plasma treatment.



Figure 8. Plastic sheet after plasma treatment. [16]



Plasma treatment of metals

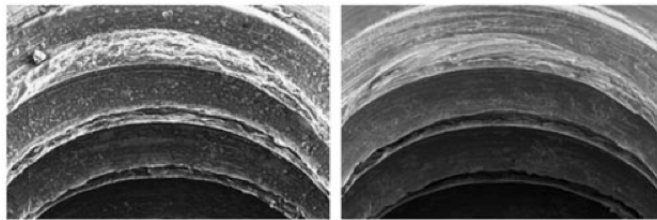
The surface treatment of metal, focusses mainly on the treatment of individual components. The mains reasons for this process is to enhance the surface hardness, improve corrosion resistance and to improve the visual aspects of metals. This process precedes any coating, printing, or adhesive operations. Surface treatment of metals also protects the surface of the material by creating a barrier between the material and the environment aimed at preventing or slowing down the effects of corrosion. It is worth noting that being a surface contaminant, rust is also removed during this process. The success of the treatment is tested by measuring the potential of the metal's surface. A uniform potential is an indication of a usefully treatment [17].

Surface treatment of metals Atmospheric pressure plasma can easily be contaminated with carbon. This is usually caused by impurities within the metal or from CO and CO₂ found in the air. CO can easily be brought to a metastable state due to the heat and internal collisions in the plasma jet. Another cause might be the result of arcing with the nozzle materials if a hollow cathode plasma jet system is being used. [18].

Plasma surface treatment of metals usually involves gases N₂, Ar, and O₂. Oxygen and Argon based plasma is favoured for carbon reduction. Brian R. Strohmeyer found that after a treatment sequence of Nitrogen, Argon and Oxygen based plasma, the plasma surface cleaning work function was increased [19].

Oxygen plasma treatments is used to increase the surface layer thickness aluminium oxide in cold-rolled aluminium.

Figure 9. Before and after plasma treatment to remove oil contamination on metal surface.



[17] H. S. T. v. W. K. S. K.–D. W. Katja Fricke (2011): “*High Rate Etching of Polymers by Means of an Atmospheric Pressure Plasma Jet*,” P. 51.

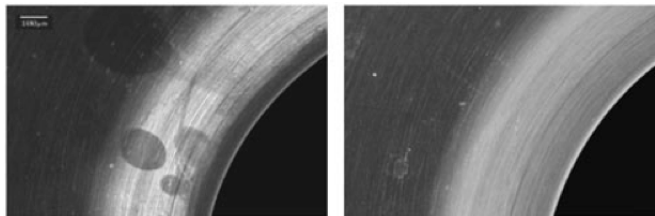
[18] J. D. S. S. U. L. Michael Noeske (2004): “Plasma jet treatment of five polymers at atmospheric pressure: surface modifications and the relevance for adhesion,” *International Journal of Adhesion & Adhesives* 24. 171–177. P. 174.

[19] H. M. Gazick (1982): “*Biomedical applications of plasma*,” Butterworth & Co (Publishers)Ltd.

[20] B. R. Strohmeier (1989): "The effects of O₂ plasma treatments on the surface composition and wettability of coldrolled aluminum foil," *Journal of Vacuum Science & Technology A* 7, 3238; doi: 10.1116/1.576342.

[21] M. C. L.-H. G. C. S. M J Shenton (2001O): "Adhesion enhancement of polymer surfaces by atmospheric plasma treatment," IOP Publishing Ltd. UK.

Figure 10. Before and after plasma treatment to remove organic contamination on metal surface. [20]



Plasma treatment of textiles

Most textile materials consists of heat sensitive polymers. They are ideal for plasma surface treatments. Textiles is used to create clothing for various environments such as aeronautics, medicine and automotive. The benefits of plasma surface treatments range from improving the bonding of certain composite fibres to the manipulation of the hydrophobic, hydrophilic and oleophobic properties of textiles.

Four types of atmospheric plasmas are used in this process.

- Corona discharge
- Dielectric barrier discharge technology
- Glow discharge
- Atmospheric pressure plasma jet

Atmospheric pressure plasma jet is superior to dielectric barrier discharges because of the uniformity of its reactive gasses and the fact that it is not limited by the surface of shaped objects. Atmospheric pressure plasma jet is limited to being applied to only one of the object at a time.

Where plasma is being used to replace chemical surface treatments in certain industries, the same cannot be said of the textile industry. The use of chemical treatments are necessary. Plasma treatments are limited to the surface. The porous nature of textiles ensure that plasma based treatments cannot reach as deep into the material as wet treatments could. Textiles are composed of individual fibres, which combined accounts for a larger surface area compared to other materials of similar dimensions. The result is the development and use of vacuum plasma technologies within the textile industry as the results are dependent on the pressure under which the plasma treatment is performed [21].

Plasma aging

Plasma treated surfaces will eventually make a hydrophobic recovery. This is called the 'aging effect'. Research has shown that the aging effect can be slowed down by storing plasma treated materials at low temperature and low humidity environment. Air pressure does not seem to have an impact on the aging effect [22].

Environmental benefits

Certain types of atmospheric plasmas systems will consequentially produce trace by-products of N, O, and inert nitrous oxide N₂O. In humid conditions, there is a strong possibility that HNO will be formed. Any Increase in the power density or in the discharge temperature, will result in an increased concentration of NXO (Nitrogen Oxides). This will also lead to a decrease in the ozone discharge by-product. Increasing the production of Nitrogen Oxides will eventually prevent Ozone production altogether. This effect is known as "poisoning". It is strongly recommended that these types of plasma systems only be used in well ventilated areas.

The electronics industry has started to adopt the use of atmospheric plasma surface modification techniques in the production of printed circuit boards (PCB) and electromagnetic interference (EMI) shielding materials. Normal copper electroplating processes uses high quantities of hazardous chemicals such as trichloroethylene and sodium hydroxide to remove organic compounds from the surface of copper. By introducing atmospheric pressure plasma cleaning to reduce the organic contaminants into harmless and environmentally safe by-products, a reduction in the use of hazardous chemicals has been achieved. In the applied sciences, atmospheric plasma is being used for the desired production of nitric oxide/ozone at certain ppm. These are mostly used as agents in accelerated cell growth.

These processes would have normally required the use of chemicals whose disposal would have had a negative impact on the environment.

[22] S.-i. K. Z. O. Tatsunosuke Murakami (1998): "Dynamics of Polymeric Solid Surfaces Treated with Oxygen Plasma: Effect of Aging Media after Plasma Treatment," *Journal of colloid and interface science* 202. P. 37–44.

[16] "Surface activation and improve bonding for adhesive on polymer, plastic surface," PIE Scientific LLC, Monday November 2017. http://www.piescientific.com/Application_pages/Applications_plastic_and_polymer

Desirable characteristics of plasma technology

This review has shown some uses and importance of plasma surface treatment technologies. Based on the facts provided, it can be expected that in the pursuit for the ideal plasma system certain criteria have to be met. These criteria can only be achieved if certain characteristics are met. These characteristics are:

Etching rate: The etching rate is proportional to the plasma density. This is crucial for processes that require the removal or large amounts of materials.

Selectivity: The ability to etch certain materials faster than another. This would allow for better material selection and development of newer or better materials for dry etching.

Anisotropy: The capability to etch materials in one direction. This is necessary in order to avoid any undercutting of the masking material.

Uniformity: To process the material evenly. A plasma of uniform potential, temperature and density is required.

Anisotropy: Plasmas should have adjustable parameters such as pressure, power and flow rate, so it can adapt to variable operating conditions.

Area coverage: Plasma technology should be able to adapt to a wide range of material sizes. From small semi-conductors to large wafers used in the production of electronic components.

Low damage: Plasma treatment can cause damage to oxide layers. Further damage can be caused by energetic ion bombardment, UV radiation and electron shading. Such damage should be minimised.

Reliability: Plasma systems should be kept simple by design. Fewer components can increase the reliability and reduce the length of any repairs made on the system. This is crucial in a factory environment.

Compactness: There are several pieces of equipment and machinery in a factory environment. A compact plasma system is therefore preferred, in order to minimize the use of available space.

Benign materials: In order to eliminate contamination during the treatment process selective materials can be used as the electrodes. Plasma sources that require and internal electrode can contaminate the treatment process by introducing these materials treatment area [16].

To be continued in March

Acéllemez mangán-foszfát bevonatának vizsgálata az aktiválás és nikkelalapú gyorsítás függvényében 2. rész

Vizsgálati eredmények és azok értékelése

Vickers-keménység

Az elkészült minták vizsgálata során 0,5kg-os terhelést alkalmaztam egységesen, 10 másodperces tartási idővel. A lemezeken 5–10 keménységmérést végeztem, és ezekből számoltam ki az egyes mintákon az átlagos keménységet. A néhol kiugró értékek oka a foszfát rétegen belüli eltérések. A réteg kopásálló tulajdonságának a bizonyítására először a bevonat nélküli Q-panelt vettem alá keménységmérésnek, hogy megkapjuk az alapanyag keménységének az értékét, és a bevonatos lemezekét ehhez lehessen viszonyítani. Az alábbi képen a standard Q-panel keménységértékei, és a kiértékelő program megjelenése látható.

3. táblázat. Q-panel keménységértékei.

Standard lemez	
Mérés száma	Vickers-keménység érték [HV 0,5]
1	215
2	195
3	205
4	180
5	217
6	215
7	203
8	203
9	193
10	218
átlag	204,4

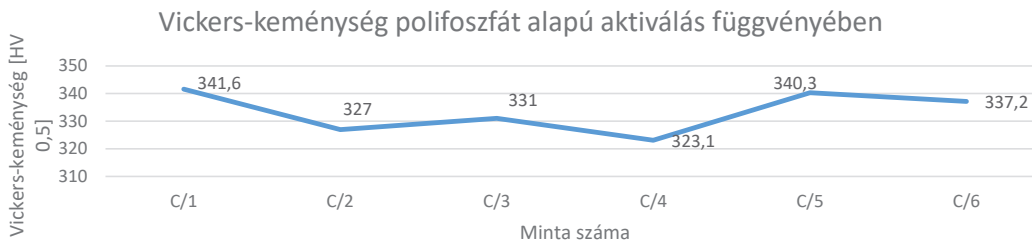
* Dunaiújvárosi Egyetem,
Műszaki Intézet

Dunaiújvárosi Egyetem 2017.
évi őszi TDK-konferencia,
Műszaki Szekció 3. helyezett.
Konzulense: Dr. Kőszegi Szilvia.

9. kép. Keménységmérő program megjelenése.

File	Modosítások	Megjeleníteni	Kimenet	Mérés	Méresi módszer	Beállítás	Segédeszköz				
Grp	Pont	Távolság	Keményseg	Statusz	Poz X	Poz Y	NU	X meret	Y meret	Referen	K
ATESTOR	1	1	0.000	215 HV 0.5	OK	0.000	0.000	0.000	0.0590	0.0725	0
OPERATOR: MEVE	1	2	0.000	195 HV 0.5	OK	0.000	0.000	0.000	0.0709	0.0672	0
AUTO	1	3	0.000	205 HV 0.5	OK	0.000	0.000	0.000	0.0642	0.0702	0
401MVD	1	4	0.000	180 HV 0.5	OK	0.000	0.000	0.000	0.0672	0.0762	0
KEZDELEK - TIPUS	1	5	0.000	217 HV 0.5	OK	0.000	0.000	0.000	0.0634	0.0672	0
VF14006	1	6	0.000	215 HV 0.5	OK	0.000	0.000	0.000	0.0607	0.0626	0
PRÓBA - MEGNEVEZÉS	1	7	0.000	203 HV 0.5	OK	0.000	0.000	0.000	0.0702	0.0649	0
VICKERS	1	8	0.000	203 HV 0.5	OK	0.000	0.000	0.000	0.0694	0.0657	0
MOD	1	9	0.000	193 HV 0.5	OK	0.000	0.000	0.000	0.0739	0.0649	0
HOLDID	1	10	0.000	218 HV 0.5	OK	0.000	0.000	0.000	0.0672	0.0634	0
X10			0.5								
OBJEKTIV			TERHELES								
			0.000						0.000		
			X - AXZIAL-POZICIO - Y								
			0.000	Z - AXIS							

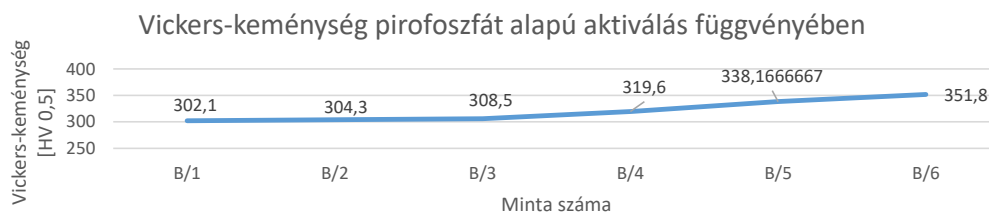
1. diagram. Vickers-keménység a 4.1. pontban szereplő mintákon.



2. diagram. Vickers-keménység a 4.1. pontban szereplő mintákon.



3. diagram. Vickers-keménység a 4.1. pontban szereplő mintákon.



Eredmények kiértékelése

A 4.1. pontban végzett kísérletnél a foszfátozó oldat nikkel tartalmának hatását vizsgáltam. Az eredmények alapján egyértelműen megfigyelhető, hogy a nikkel tartalom növelésével nő a lemez Vickers-keménysége is. A bevonat nélküli Q-panelhez képest már a nikkel mentes oldattal készült lemez (A/1) keménysége is 122 HV-val magasabb. A maximális (1000mg/dm³) nikkel koncentrációval készült lemez keménysége az nikkel mentes mintához (A/1) képest 16%-kal, míg a bevonat nélküli Q-panel keménységéhez képest 86,4%-kal magasabb.

A keménység növekedésében egy ugrás található 400 mg/dm³ nikkel koncentrációnál. Ettől a ponttól a keménység növekedése is jóval nagyobb ütemben történik, mivel a nikkel koncentrációt mintánként 200 mg/dm³ léptékkel növeltem. Ez alapján megállapítható, hogy a nikkel tartalom pozitív hatását fejt ki a bevonat Vickers-keménység értékére nézve, amely fontos szerepet játszik a mangán-foszfát bevonat kopásálló tulajdonságában.

A 4.1. pontban végzett kísérletben az aktiválás hatását vizsgáltam polifoszfát puffer alapú aktiválással. A lemezen létrejövő mangán-foszfát bevonat kopásálló tulajdonságát igazolja, hogy a legalacsonyabb Vickers-keménység érték is 109 HV-val meghaladja az alap Q-panel keménységének értékét. A kapott értékek alapján megfigyelhető, hogy ennél a kísérletnél az aktiválás koncentrációjától függetlenül a Vickers-keménység értékek közel azonosak.

A diagramon nagy kiugrások láthatóak, a vizsgált minták közötti legnagyobb mért különbség csupán 18,5 HV. Ezáltal kijelenthető, hogy a polifoszfát alapú pufferrel készült aktiválónak a kolloid mangán-foszfát koncentrációja nem befolyásolja különösebben a keletkező bevonat Vickers-keménységét.

A 4.1. pontban végzett kísérletnél pirofoszfát alapú puffert alkalmaztunk az aktiválásnál, és a kolloid mangán-foszfát komponens koncentrációját növeltük. A bevonatos lemezeknél legkisebb mért Vickers-keménység érték is 97,7 HV-val magasabb a bevonat nélküli lemezen mértnél. Az aktiváló kolloid kom-

ponensének növelésével a Vickers-keménység is növekvő tendenciát mutat. 1500 mg/dm³ koncentrációig csak kis mértékben nő, viszont e fölött már átlagosan 6%-kal nő a keménység mintánként. Kijelenthető, hogy a pirofoszfát alapú puffer alkalmazása mellett a kolloid mangán-foszfát koncentrációjának növelése kedvező irányba hat a felület Vickers-keménységére, ezáltal pedig a bevonat kopásálló tulajdonságára.

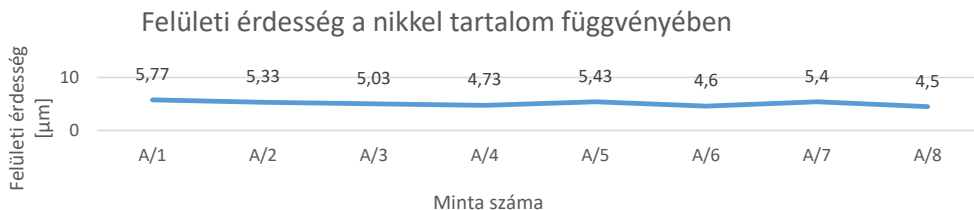
Felületi érdesség mérések eredménye és kiértékelése

Az alábbi táblázatok tartalmazzák a standard Q-panel, valamint a kísérletek során készített mintadarabok átlagos felületi érdességét. Mintalemezenként háromszor mértem felületi érdességet, különböző pontokon, és így számoltam ki az átlagos felületi érdességet az egyes mintákon.

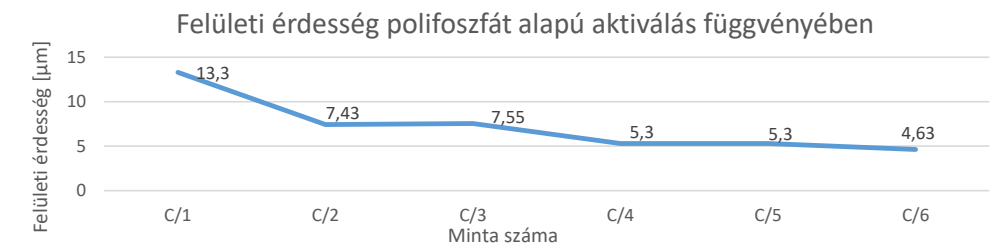
4. táblázat. Q-panel felületi érdessége.

Standard lemez	
Mérés száma	Felületi érdesség [μm]
1. mérés	4,9
2. mérés	4,1
3. mérés	4,4
4. mérés	4,8
5. mérés	4,3
átlag	4,5

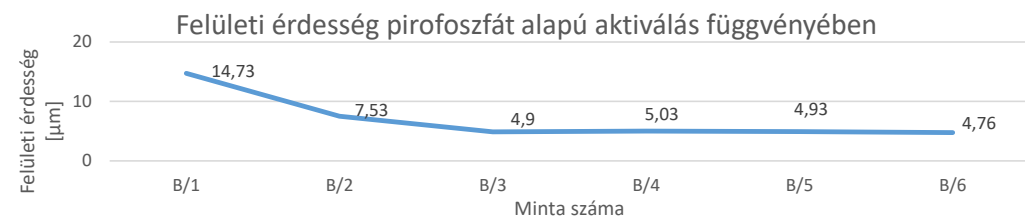
4. diagram. Felületi érdesség a 4.1. pontban szereplő kísérlet mintáin.



5. diagram. Felületi érdesség a 4.1. pontban szereplő kísérlet mintáin.



6. diagram. Felületi érdesség a 4.1. pontban szereplő kísérlet mintáin Felületi érdesség [μm].



Eredmények kiértékelése

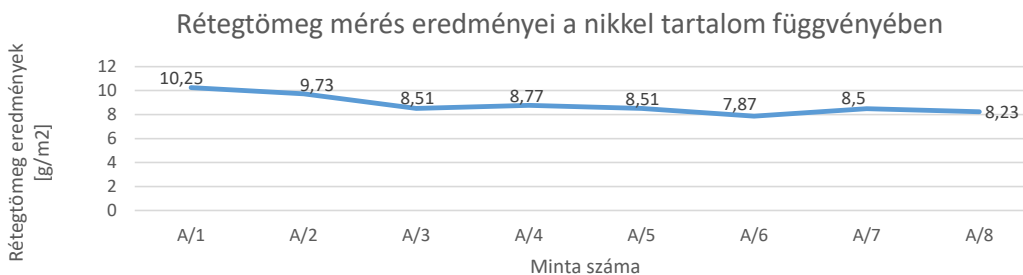
A 4.1. pontban végzett kísérlet eredményein tökéletesen látható, hogy a nikkeltartalom nincs különösebb hatással a minták felületi érdességére. Az eredmények arra utalnak, hogy a felületi érdesség a bevonattal együtt nem sokkal haladja meg az alapfém felületi érdességének értékeit, ami azt jelenti, hogy a bevonat kitűnően illeszkedik az alap mintaként használt Q-panelen.

A 4.1. pontban végzett kísérlet mintáin láthatjuk, hogy a felületi érdesség az aktiváló koncentrációjának függvényében csökken. A legkisebb aktiválású mintán az alaplemez felületi érdesség értékének kb. háromszorosa mérhető. A második kísérletben megdupláztam az aktiváló koncentrációját, így a felületi érdesség majdnem a felére csökkent. További aktiváló vegyszer hozzáadásával a felületi érdesség tovább csökkent, igaz lényegesen kisebb tendenciával. Az eredmények alapján megállapítható, hogy az alap Q-panel felületi érdességének megközelítése már 2000 mg/dm^3 koncentrációnál elérhető.

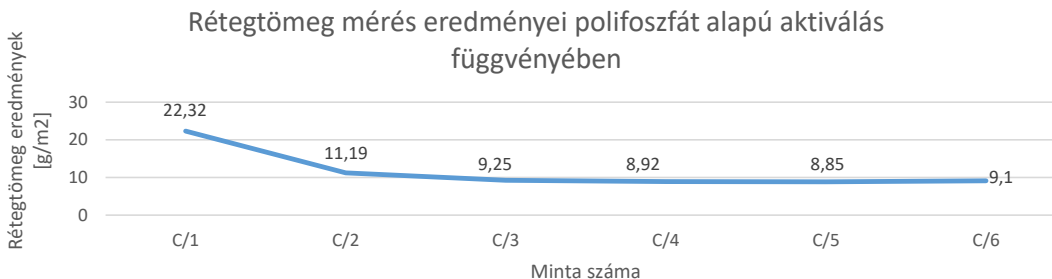
A 4.1. pontban kivitelezett kísérlet mintáin szintén hasonló felületi érdesség eredmények tapasztalhatóak. Ennél a kísérletnél megfigyelhető az eredményeknél, hogy a kívánt alacsony, bevonat nélküli Q-panel felületi érdességéhez közeli értékek már az aktiváló 1500 mg/dm³ koncentrációjánál elérhetőek. Továbbá megfigyelhető, hogy nem lényegesen, de alacsonyabb felületi érdesség érhető el pirofoszfát alapú aktiváló puffer alkalmazásával.

Rétegtömeg vizsgálat

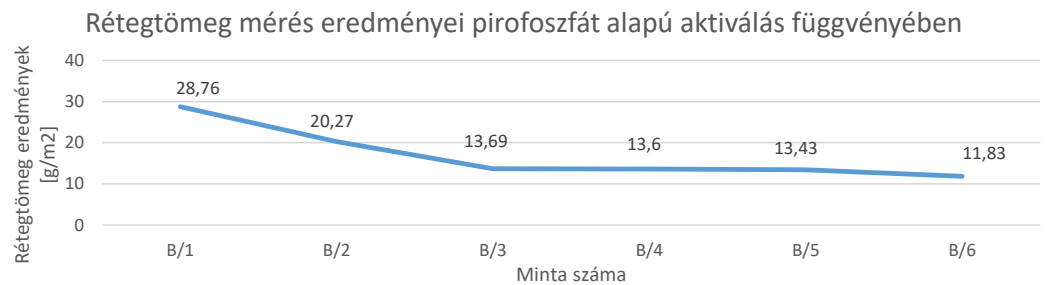
7. diagram. Rétegtömeg mérés eredményei a 4.1. pontban szereplő mintákon.



8. diagram. Rétegtömeg mérés eredményei a 4.1. pontban szereplő mintákon.



9. diagram. Rétegtömeg mérés eredményei a 4.1. pontban szereplő mintákon.



Eredmények kiértékelése

A 4.1. pontban végzett kísérletnél látható, hogy a foszfátoldat nikkel tartalma csupán kis mértékben befolyásolja a keletkező magán-foszfát bevonat rétegtömegét. Egy minimális csökkenő tendencia mutatható ki, az A/1 minta nikkel mentes foszfátoldattal készült, amelynek rétegtömege kb. 2 g/m²-rel magasabb a kísérletnél mért átlagnál. Az A/2 mintánál az érték szintén kis mértékben meghaladja a sorozat átlagát. Az előbb említett minta 500mg/dm³ nikkel tartalmú foszfátoldattal készült. A mintasorozat többi tagjának rétegtömeg értéke nagyjából azonos, kisebb eltérésekkel, amelyből arra lehet következtetni, hogy a nikkel tartalom kis mértékben hat a keletkező bevonat tömegére, ám a koncentráció növelésével nem változnak nagymértékben. A rétegtömeg értékek 1000mg/dm³ nikkel tartalom felett érik el az átlagot.

A 4.1. pontban végzett kísérletnél jól látható, hogy az aktiváló vegyszer kolloid komponensének koncentrációjának növelése csökkenti a keletkező konverziós réteg tömegét, azáltal, hogy finomabb kristályszerkezetet hoz létre. A legkisebb (C/1), illetve legnagyobb (C/6) aktiváló koncentrációjú minták közötti rétegtömeg különbség kb. 13 g/m². A diagramon jól látható, hogy az 1000 mg/dm³ (C/2) aktiváló koncentrációval készült minta rétegtömeg értéke közel a felére csökkent az 500 mg/dm³ koncentrációval készült minta értékéhez képest. Az aktiváló kolloid komponensének tartalma már 1500mg/dm³ koncentrációtól eléri a mintáknál mért átlagos legalacsonyabb rétegtömeg értékeket. A kiindulási koncentrációval készült minta (C/1) és a legmagasabb aktiváló koncentrációval készült minta (C/6) között kb. 243%-os a rétegtömeg csökkenés.

A 4.1. pontban végzett kísérlet mintáin az előző kísérlethez hasonlókat tapasztaltam. A két kísérlet csak az aktiváló vegyszer puffer komponensében különbözik. A kiindulási koncentrációval készült minta (B/1) és a legmagasabb koncentrációjú aktiválóval készült minta (B/6) között közel 245%-os a rétegtömeg csökkenés, amely közel azonos az előző kísérletnél kapott eredményekhez.

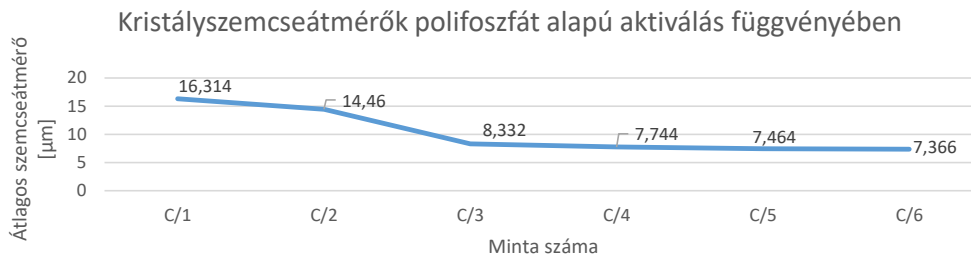
Kristályszemcse méret meghatározás optikai mikroszkóppal

A 4.1. pontban szereplő kísérlet mintáin végzett optikai mikroszkópos mérések eredményeit tartalmazó táblázat a mellékletekben található meg.

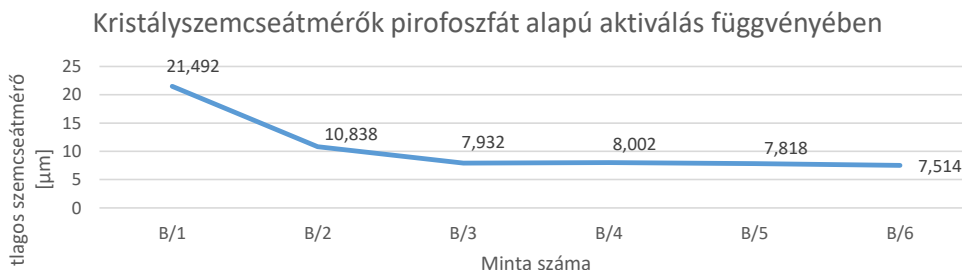
10. diagram. *Átlagos kristályszemcse átmérők a 4.1. pontban szereplő kísérlet mintáin.*



11. diagram. *Átlagos kristályszemcse átmérők a 4.1. pontban szereplő kísérlet mintáin.*



12. diagram. Átlagos kristályszemcse átmérők a 4.1. pontban végzett kísérlet mintáin.



Eredmények kiértékelése

A 4.1.1. pontban leírt kísérletnél a foszfátoldat nikkel tartalmának hatását vizsgáltam. Jelen vizsgálatban annak hatását a keletkező bevonat átlagos kristályszemcséinek a nagyságára. Az eredmények azt mutatják, hogy a nikkel mentes oldattal készült minta (A/1) kristályszemcséi átlagosan 37%-kal nagyobbak, mint a nikkel tartalmú mintáké. Az eredményeken továbbá jól látszik, hogy a nikkel tartalom növelésével a kristályszemcsék nagysága nem változik nagymértékben. A 200 mg/dm³ nikkel koncentrációval készült minta (A/3), illetve a legmagasabb, 1000 mg/dm³ nikkel koncentrációval készült minta (A/8) közötti kristályszemcse méret különbség csupán 3,4%. Ezen eredmények függvényében kijelenthető, hogy az oldott nikkel jelenléte a fürdőben enyhén pozitív hatással van a keletkező bevonat kristályszemcséinek nagyságára, ám koncentrációja csupán csekély mértékben befolyásolja azt.

A 4.1.2. pontban végzett kísérletnél polifoszfát alapú puffert alkalmazva növeltem a mangán-foszfát komponens koncentrációját, és vizsgáltam az átlagos kristályszemcse átmérőket a keletkező bevonaton. A 4. pontban leírtak alapján az aktiváló szerepe a keletkező bevonat kristályszemcséjének finomítása kristályosodási gócpontok létrehozásával. A mért eredményeken jól látszik, hogy a kiindulási koncentrációval a mérési átlagnál jóval nagyobb méretű szemcsék keletkeznek. Az aktiváló kolloid komponensének további adagolásával nagymértékben csökken a keletkező bevonat kristályszemcséinek a mérete, egészen 1500 mg/dm³ koncentrációval készült mintáig (C/3), ahol már megközelíti a legjobb mérési eredmények átlagát. Az eredmények azt mutatják, hogy 1500 mg/dm³ kolloid mangán-foszfát koncentrációtól mondható jó hatásfokúnak az aktiválás, ezáltal növelve a bevonat tulajdonságait a finomabb kristályszerkezet elérésével. A legmagasabb (C/1), illetve legalacsonyabb (C/6) kristályszemcse átmérő értékek közötti különbség 114%.

A 4.1.3. pontban végzett kísérlet mintáinak eredménye hasonlít a 4.1.2. pontban szereplő minták eredményeire. Ennél a kísérletnél szintén 1500 mg/dm³ kolloid koncentrációtól figyelhető meg az átlagos leg-

alacsonyabb szemcseátmérő elérése. A legmagasabb (B/1) és a legalacsonyabb (B/6) kristályszemcse átmé-
rők közötti különbség 186%. Ennél a kísérletnél is kijelenthetjük, hogy az aktiváló kolloid mangán-foszfát
komponens koncentrációja nagymértékben javítva a kristályszerkezet finomságát, és ezáltal a keletkező
bevonat tulajdonságait.

Összefoglalás, konklúzió

Nikkel tartalom vizsgálata

A végzett kísérlet során a mangán-foszfátoldat nikkel tartalmát folyamatosan növeltem nikkel-nitrát
só adagolásával. A kísérlet célja az volt, hogy megállapítsuk, hogy a növekvő nikkel tartalom milyen ha-
tással van a bevonat tulajdonságaira: a rétegtömegre, a Vickers-keménységre, a felületi érdességre, illetve
a kristályszerkezetre. A mérések során a nikkel ionok koncentrációját 100 mg/dm³-rel, később 200 mg/
dm³-rel növeltem kezelésenként. A mérések során egyértelműen megállapítható, hogy a nikkel tartalom
növekedése pozitívan befolyásolja a létrejövő mangán-foszfát bevonat vizsgált tulajdonságait.

A Vickers-keménység folyamatosan, közel egyenesen arányosan nő a nikkel tartalom emelésével, egé-
szén a vizsgált koncentráció maximumig, 1000 mg/dm³-ig. A bevonat nélküli Q-panel Vickers-keménység-
ge átlagosan 204 HV volt, a nikkel-mentes mangán-foszfát bevonatán 326,1 HV volt a mért érték, míg az
1000 mg/dm³ nikkel koncentrációjú foszfát fürdővel készült A/8 minta keménysége 381,6 HV volt.

A felületi érdesség méréssel azt vizsgáljuk, hogy a keletkező bevonatnak mennyire egyenletes a kris-
tályszemcse eloszlása, és az ebből adódó felületi érdessége, amely fontos a kopásállósághoz, ugyanis az
inhomogén nagyobb kristályok mechanikai igénybevétel során leválhatnak, ezáltal a munkadarab kopás
elleni védelme is lecsökken, vagy akár meg is szűnik. Az eredmények azt mutatják, hogy a felületi érdesség
a nikkel tartalom függvényében csak kis mértékben változik, a bevonat nélküli munkadarab felületi érdes-
ségéhez képest enyhén magasabb értékek körül mozog. A nikkel mentes foszfátoldattal készült minta
(A/1) felületi érdessége enyhén magasabb az átlagnál.

A rétegtömeg mérés során a mintán keletkező bevonat tömegét mértük meg. A rétegtömeg értékek
2 dologra is utalhatnak: Egyrészt a keletkező mangán-foszfát bevonat szerkezeti finomságára, másrészt
pedig, hogy a réteg megfelelően kialakult-e, a foszfát réteg lezáródásával. Utóbbi ellenőrzését akár szem-
revételezéssel, a foszfátos reakcióval járó gázképződés abbamaradásával is tudjuk figyelni, illetve egzakt
méréssel is, nagy felbontású optikai mikroszkóppal. A mérési eredmények azt mutatják, hogy a nikkel
tartalom növelésével a keletkező bevonat rétegtömeg értéke csökkenő tendenciát mutat, amely a kristály-
szerkezet folyamatos finomodására utal.

A mért eredmények jelentős csökkenést nem mutatnak, a nikkel mentes oldattal készült minta (A/1) és a legmagasabb, 1000 mg/dm^3 nikkel koncentrációjú foszfátos oldattal készült minta (A/8) közötti rétegtömeg különbség 2 g/m^2 . A kezelt minták optikai mikroszkóppal is meg lettek vizsgálva, amellyel az átlagos kristályszemcsék nagyságát vizsgáltuk meg.

A kapott mérési eredmények alapján jól látszik, hogy a keletkező bevonatra az oldat nikkel tartalma pozitív hatással van. A nikkel koncentrációtól függetlenül a kristályszemcsék finomodnak, már 100 mg/dm^3 nikkel koncentrációtól $2/3$ -ára csökkentek a bevonat kristályainak méretei.

Polifoszfát alapú aktiválás hatásának vizsgálata

Ennél a kísérletnél polifoszfát alapú puffert alkalmazva növeltem a mangán-foszfát kolloid komponens koncentrációját. A kísérlet célja az volt, hogy egyrészt igazoljuk, hogy az aktiválás finomítja a keletkező bevonat kristályszerkezetét, illetve ez hogyan hat a bevonat tulajdonságaira.

A kísérlet során növelt kolloid mangán-foszfát bevitelére a Vickers-keménységre nem sok hatással volt. A mért eredmények alapján az összes lemezen közel azonos értékeket mértem, amelyből megállapítható, hogy a polifoszfát alapú pufferral végzett aktiválásnak nincs különösebb hatása a keletkező mangán-foszfát bevonat keménységére, ám a bevonat keménység értéke így is jelentősen nőtt a bevonat nélküli munkadarabhoz képest, $100\text{-}150 \text{ HV}$ érték között.

Az aktiválás felületi érdességre erősen kihat, a keletkező kristályszerkezet finomságából adódóan. A nagyobb kristályszemcsék nem egyenletesen helyezkednek el a munkadarabon, amely a kopásállóságot rontja az esetlegesen leszakadó makró kristályok miatt. A legkisebb kolloid koncentrációjú mintánál (C/1) a felületi érdesség $3x$ nagyobb, mint a bevonat nélküli mintalemezen. Ez az érték már 2000 mg/dm^3 kolloid koncentrációnál lecsökken $5,3 \mu\text{m}$ értékre, amely már majdnem megközelíti a legalacsonyabb bevonatos, illetve bevonat nélküli minta felületi érdességének értékét.

A rétegtömeg mérés eredményei jól szemléltetik az aktiváló előöblítő hatását a keletkező mangán-foszfát bevonat kristályszerkezetében. 500 mg/dm^3 kolloid koncentráció esetén a rétegtömeg $22,32 \text{ g/m}^2$, míg ez az érték 3000 mg/dm^3 koncentráció esetén lecsökken $9,1 \text{ g/m}^2$ értékre. Már 1000 mg/dm^3 koncentráció esetén is felére csökken a rétegtömeg érték, és a legalacsonyabb értékek átlagos 1500 mg/dm^3 kolloid koncentráció esetén elérjük. Ugyanez a helyzet a keletkező bevonaton mért kristályszemcse átmérőkkel is. Az aktiválás hatására a kristályszemcsék finomodnak, kisebb méretűek lesznek, és az így keletkező mikrokristályoknak köszönhetően nő a bevonat kopásálló tulajdonsága. 500 mg/dm^3 kolloid koncentráció esetén $16,34 \mu\text{m}$ az átlagos kristályszemcse átmérő, a legmagasabb, 3000 mg/dm^3 koncentráció esetén ez az érték csak $7,36 \mu\text{m}$. A legalacsonyabb átlagos értékeket már 1500 mg/dm^3 kolloid koncentrációnál megkapjuk, a további koncentráció növelés csak kis mértékben finomítja a keletkező bevonatot.

Pirofoszfát alapú aktiválás hatásának vizsgálata

Ezen kísérletnél pirofoszfát alapú puffert alkalmazva növeltem a mangán-foszfát kolloid komponens koncentrációját. A kísérlet igazolja, hogy az aktiválás finomítja a keletkező bevonat kristályszerkezetét, illetve vizsgálatokon keresztül megmutatja ez hogyan hat a bevonat tulajdonságaira.

A kísérlet során növelt kolloid mangán-foszfát bevitele a Vickers-keménységre pozitív hatással volt. A mért eredmények alapján a bevitt kolloid mangán-foszfát növelte a bevonat keménységét. 500 mg/dm³ koncentrációnál 302, míg a legmagasabb, 3000 mg/dm³ koncentrációnál ez az érték 352.

Az aktiválás a keletkező bevonat felületi érdességét erősen javítva, a keletkező kristályszerkezet finomságából adódóan. A nagyobb kristályszemcsék nem egyenletesen helyezkednek el a munkadarabon, amely a kopásállóságot rontja az esetlegesen leszakadó makró kristályok miatt. A legkisebb kolloid koncentrációjú mintánál (B/1) a felületi érdesség 3x nagyobb, mint a bevonat nélküli mintalemezen.

A rétegtömeg mérés eredményei jól szemléltetik az aktiváló előöblítő hatását a keletkező mangán-foszfát bevonat kristályszerkezetében. 500 mg/dm³ kolloid koncentráció esetén a rétegtömeg 28,76 g/m², míg ez az érték 3000 mg/dm³ koncentráció esetén lecsökken 11,83 g/m² értékre. Már 1500 mg/dm³ koncentráció esetén is felére csökken a rétegtömeg érték. Ugyanez a helyzet a keletkező bevonaton mért kristályszemcse átmérőkkel is.

Az aktiválás hatására a kristályszemcsék finomodnak, kisebb méretűek lesznek, és az így keletkező mikrokristályoknak köszönhetően nő a bevonat kopásálló tulajdonsága. 500 mg/dm³ kolloid koncentráció esetén 21,49 μm az átlagos kristályszemcse átmérő, a legmagasabb, 3000 mg/dm³ koncentráció esetén ez az érték csak 7,51 μm. A legalacsonyabb átlagos értékeket már 1500 mg/dm³ kolloid koncentrációnál megkapjuk, a további koncentráció növelés csak kis mértékben finomítja a keletkező bevonatot.

Galéria

Bakos Miklós fotói





