

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA STROJNÍ

Studijní program: B2301 Strojní inženýrství
Studijní zaměření: Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

**Optimalizace indentačních měření pro hodnocení povrchových
vrstev polymerních materiálů ovlivněných tepelným zatížením**

Autor: Jana Sladká

Vedoucí práce: RNDr. Ivo Štěpánek

Akademický rok 2011/2012

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE
(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jana SLADKÁ**
Osobní číslo: **S09B0471P**
Studijní program: **B2301 Strojní inženýrství**
Studijní obor: **Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie**
Název tématu: **Optimalizace indentačních měření pro hodnocení povrchových vrstev
polymerních materiálů ovlivněných tepelným zatížením**
Zadávací katedra: **Katedra materiálu a strojírenské metalurgie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Metody deposice vrstev, modifikace a degradace povrchů
2. Metody hodnocení mechanických vlastností povrchových vrstev
3. Optimalizace hodnocení indentačním měřením povrchů polymerních materiálů
4. Hodnocení mechanických vlastností a chování povrchů vybraných polymerních materiálů před tepelným ovlivněním
5. Hodnocení mechanických vlastností a chování povrchů vybraných polymerních materiálů po tepelném ovlivnění
6. Diskuse výsledků
7. Závěr

Rozsah grafických prací: **fotodokumentace, obrázky**

Rozsah pracovní zprávy: **30-40 stran**

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

- **Štěpánek, I.; Bláhová, O.; Kolega, M.: Tenké vrstvy - vytváření, vlastnosti. Skripta ZČU v Plzni, 1994**
- **Nanoindentation Reference Manual, CSM Instruments**
- **Lange's Handbook of Chemistry**
- **Odborné články v oblasti hodnocení mechanických vlastností polymerních materiálů a povrchů materiálových systémů**

Vedoucí bakalářské práce:

RNDr. Ivo Štěpánek

Katedra materiálu a strojírenské metalurgie

Konzultant bakalářské práce:

RNDr. Ivo Štěpánek

Katedra materiálu a strojírenské metalurgie

Datum zadání bakalářské práce:

19. září 2011

Termín odevzdání bakalářské práce:

25. května 2012


Doc. Ing. Jiří Staněk, CSc.

děkan




Prof. Ing. Václav Mentl, CSc.

vedoucí katedry

V Plzni dne 19. září 2011

Prohlášení o autorství

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě bakalářskou, zpracovanou na závěr studia na Fakultě strojní Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který je součástí této bakalářské práce.

V Plzni dne:

**.....
podpis autora**

ANOTAČNÍ LIST BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

AUTOR	Příjmení Sladká	Jméno Jana	
STUDIJNÍ OBOR	„Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie“		
VEDOUcí PRÁCE	Příjmení (včetně titulů) Štěpánek, RNDr.	Jméno Ivo	
PRACOVISŤE	ZČU - FST - KMM		
DRUH PRÁCE	DIPLOMOVÁ	BAKALÁŘSKÁ	Nehodící se škrtněte
NÁZEV PRÁCE	Optimalizace indentačních měření pro hodnocení povrchových vrstev polymerních materiálů ovlivněných tepelným zatížením		

FAKULTA	strojní	KATEDRA	KMM	ROK ODEVZD.	2012
----------------	---------	----------------	-----	------------------------	------

POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

CELKEM	131	TEXTOVÁ ČÁST	60	GRAFICKÁ ČÁST	71
---------------	-----	---------------------	----	--------------------------	----

<p style="text-align: center;">STRUČNÝ POPIS (MAX 10 ŘÁDEK)</p> <p>ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY</p>	<p>Zaměření této práce bylo na optimalizaci metod měření tenkých vrstev na hodnocení rozvrstvených polymerních materiálů vlivem dlouhodobého působení vysoké teploty. Teplotní stárnutí bylo měřeno na vzorcích válcového tvaru z polymerů určených pro výrobu elektrických izolací. Byly vybrány 2 metody hodnocení: nanoindentace a rentgenová fluorescence. Rentgenová fluorescence byla pro první zachycení probíhajících změn a pro měření změn chemického složení na povrchu a v příčném řezu a nanoindentace byla pro zachycení změn v elasticko-plastickém chování a zpevnění povrchových vrstev. Experimentální práce ukázala, že pro aplikaci elektrických izolací v teplotně náročných podmínkách jsou vhodnější termoplasty (polyethylen).</p>
<p>KLÍČOVÁ SLOVA ZPRAVIDLA JEDNOSLOVNÉ POJMY, KTERÉ VYSTIHUJÍ PODSTATU PRÁCE</p>	<p>Polymerní materiály, stárnutí polymerů, tepelná degradace, tenké vrstvy, měření tvrdosti, nanoindentace, rentgenová fluorescence, elasticko-plastické chování, zpevnění povrchových vrstev, depozice tenkých vrstev, modifikace povrchu, degradace povrchu</p>

SUMMARY OF BACHELOR SHEET

AUTHOR	Surname Sladká	Name Jana	
FIELD OF STUDY	Materials Engineering and Engineering Metallurgy		
SUPERVISOR	Surname (Inclusive of Degrees) Štěpánek, RNDr.	Name Ivo	
INSTITUTION	ZČU - FST – KMM		
TYPE OF WORK	DIPLOMA	BACHELOR	Delete when not applicable
TITLE OF THE WORK	The optimalization of indent measurements for evaluation of surface layers of polymeric materials affected by thermal load		

FACULTY	Mechanical Engineering	DEPARTMENT	KMM	SUBMITTED IN	2012
----------------	------------------------	-------------------	-----	---------------------	------

NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

TOTALLY	131	TEXT PART	60	GRAPHICAL PART	71
----------------	-----	------------------	----	-----------------------	----

BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS	The aim of the thesis is the optimalization of thin layers measuring method for rating of polymer materials that have been layered by long-time application in high temperature. Thermal Aging was measured on cylinder shaped samples of polymers used for production of electric insulators. Two measurement methods were chosen: nanoindentation and roentgen fluorescence. Roentgen fluorescence was chosen for the first capturing of ongoing changes and for measuring of changes of chemical composition of the surface and in transverse cut. Nanoindentation was used for capturing the changes in elasto-plastic properties and surface layers reinforcement. The experiments showed that thermoplastic materials (for example polyethylene) are better for application as electric insulators.
KEY WORDS	Polymer materials, thermal aging of polymer materials, thermal degradation, thin layers, measurement of hardness, nanoindentation, roentgen fluorescence, elasto-plastic properties, surface layers reinforcement, deposition of thin layers, modification of surface, degradation of surface

Poděkování

Ráda bych tímto chtěla poděkovat vedoucímu této bakalářské práce RNDr. Ivu Štěpánkovi a všem dalším, kteří mi pomohli k vyřešení zadaného problému, ať radou, připomínkou či poznámkou.

Obsah

1. Úvod	2
2. Metody deposice vrstev, modifikace a degradace povrchů	3
2.1. Metody deposice tenkých vrstev	4
2.1.1. PVD metody	4
2.1.2. Modifikace povrchu	9
2.1.3. Degradace povrchu	10
3. Vlastnosti vrstvy	13
3.1. Adheze	13
3.2. Mikrotvrdost	13
3.3. Mikrostruktura	13
4. Metody hodnocení mechanických vlastností povrchových vrstev	15
4.1. Hodnocení tvrdosti	15
4.1.1. Makrotvrdost	15
4.1.2. Mikrotvrdost	17
4.1.3. Nanotvrdost	18
4.1.4. Vrypová zkouška	24
5. Výroba polymerních materiálů	24
5.1. Polymerace	24
5.2. Kopolymerace	24
5.3. Polykondenzace	25
5.4. Polyadice	25
5.5. Síťování polymerů	25
6. Vlastnosti polymerních látek	25
6.1. Elastická deformace	25
7. Tepelná degradace	26
8. Rentgenová fluorescence	26
9. Základní charakteristika zvolených materiálů	26
10. Tepelná degradace	27
11. Rentgenová fluorescence	27
12. Nanoindentační měření	31
12.1. Nanoindentační zkoušky u materiálu bez tepelné degradace	31
12.2. Nanoindentační zkoušky pro tepelně degradovaný materiál	35

13. Měření vybraných polymerních materiálů při kratších časových intervalech tepelné degradace	39
13.1. Rentgenová fluorescence	39
13.2. Nanoindentace	41
14. Profil změn po tepelném stárnutí přes průměr vzorku	41
15. Diskuze výsledků.....	45
16. Závěr.....	56
1. Mod 2 pro nezatížený a zatížený polymerní materiál.....	1
2. Mod 7 pro nezatížený a zatížený polymerní materiál.....	28
3. Mod 2 pro částečně tepelně zatížený polymerní materiál	55
4. Mod 7 pro částečně tepelně zatížený polymerní materiál	64

Použité zkratky a jednotky

Zkratky

PVD (Physical Vapor Deposition) – fyzikální metody deposice

CVD (Chemical Vapor Deposition) – chemické metody deposice

PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition) – chemické metody deposice za asistence plazmatu

LACVD (Laser Assisted Chemical Vapor Deposition)- chemické metody deposice za asistence laseru

Depth - hloubka

Load – zatížení

Place – poloha

Intensity - intenzita

Obr. - obrázek

č. - číslo

rtg záření – rentgenové záření

Jednotky:

A – Ampér

Pa – Pascal

μm – mikrometr

nm - nanometr

mm - milimetr

V - Volt

kV – kilovolt

°C- stupně Celsia

N – Newton

mN - milinewton

° - stupeň

g – gram

s- sekunda

keV - kiloelektronvolt

1. Úvod

Cílem této práce je dokázat, že u některých polymerních materiálů dochází ke změnám po tepelné degradaci. Polymerní materiály jsou vystaveny dlouhodobému působení zvýšené teploty. Tato zvýšená teplota je v teplárnách a elektrárnách a i zde se nacházejí elektrické izolace, které byly hlavní náplní této práce.

Elektrické izolace se vyrábí z 2 základních polymerních materiálů z polyethylenu a polyvinylchloridu. Z této práce má vyplynout, který z těchto materiálů je pro aplikaci elektrických izolací v provozně náročných podmínkách vhodnější.

Při tepelné degradaci dochází k rozvrstvení polymerního materiálu od povrchu, a tedy se dá toto rozvrstvení přirovnat systému tenká vrstva substrát. Proto je zde nejprve popis vzniku tenkých či modifikovaných vrstev, které mají podobné vlastnosti jako povrchová vrstva u tepelně ovlivněného polymerního materiálu. Tedy výrazně odlišné než materiál uvnitř.

Tenké vrstvy se vytvářejí mnoha metodami, jsou to PVD a CVD metody, kdy mezi PVD patří odprašování, odpařování a CVD jsou chemické metody depozice tenkých vrstev. Mezi metody modifikace patří např. cementace, nitridace. I koroze se dá brát jako jedna z metod modifikace i když výsledek tohoto procesu zhoršuje mechanické vlastnosti daného materiálu, nikoliv zlepšuje jako ostatní zde zmíněné metody depozice či modifikace. Každá z těchto metod má různé podmínky vzniku vrstvy i samotná vrstva je odlišná, má např. různé adhezivně-kohezivní vlastnosti. I tloušťky samotných vrstev jsou velmi odlišné od několika nm a μm až po několik mm.

Na tloušťce a odolnosti dané vrstvy závisí i způsob hodnocení mechanických vlastností této povrchové vrstvy. Používají se zde metody měření tvrdosti, které ale neslouží pouze k určení tvrdosti ale také k určení dalších vlastností jako jsou adhezivně-kohezivní vlastnosti, křehkolomové vlastnosti a také poměr elastické a plastické deformace. Podle tloušťky vrstvy se musí zvolit vhodná metoda, aby byly dodrženy okrajové podmínky pro měření. Tedy v jiných případech se volí metody makrotvrdosti jako je Brinell, Rockwell, Vickers, či metody mikrotvrdosti jako je Vickers či Knoop. U nejtenčích vrstev je nejvhodnější použít nanotvrdost. Z této metody nezískáme pouze vtisk, ale hlavně indentační křivku, ze které se dají analyzovat další velmi zajímavé informace.

Jelikož při tepelné degradaci vznikne tenká ovlivněná vrstva na povrchu tedy tloušťkou srovnatelná s tenkou vrstvou, jsou k hodnocení těchto vrstev použity stejné metody jako u hodnocení tenkých vrstev, pouze je nutno tyto měření optimalizovat pro toto použití případně i pro konkrétní polymerní materiál, jelikož ovlivněná vrstva u polymerního materiálu je stále měkčí než tenká vrstva u kovových materiálů a dále je nutno zde hodnotit vrstvu v podstatě na velmi elastickém podkladě. Polymerní materiál je výrazně elastický, tedy je nutno použít menších zatížení, aby hloubka proniknutí indentoru byla maximálně $20\mu\text{m}$, což je nejvyšší hodnota povolená přístrojem.

V této práci budou hodnoceny vlastnosti a chování vybraných polymerních materiálů používaných v aplikacích u elektrických izolací a to převážně z pohledu charakterizace počátečního stavu a z pohledu změn po přirozeném a umělém stárnutí vlivem tepelné degradace. Tyto změny budou nejprve zachyceny pomocí optimalizované rentgenové fluorescence pro hodnocení těchto druhů materiálů pro první nástin probíhajících změn a poté pro získání změn mechanických vlastností budou použita optimalizovaná nanoindentační měření pro měření těchto druhů materiálových systémů se

zaměřením na zachycení změn jak na povrchu, tak v určitých hloubkách před a po degradačním procesu. Změny budou zachyceny pomocí nanoindentačních křivek jak jednoduchých tak cyklických.

2. Metody deposice vrstev, modifikace a degradace povrchů

Rozvrstvení povrchových vrstev materiálů a materiálových systémů je prováděno různými způsoby a to jak cíleně tak ne s úmyslem, ale je nutno s tím počítat a tudíž je nutné o těchto změnách vědět.

Tenké vrstvy se vytváří z důvodu zlepšení povrchových vlastností materiálů a materiálových systémů z mnoha důvodů a to jak mechanické či chemické odolnosti i optických vlastností apod. Zde se vychází ze zkušeností z vytváření a hodnocení tenkých vrstev či tenkovrstvých systémů pro zlepšování mechanických vlastností a chemické a teplotní odolnosti, v dílčích případech i pro vytváření potřebných optických vlastností ovšem ve směru ověření jejich mechanických vlastností a mechanické odolnosti. Proto se soustředíme na metody deposice k těmto účelům využívaných.

Jedná se tedy o metody deposice tenkých vrstev PVD, CVD případně PA CVD.

Depoziční procesy se dělí na PVD (Physical Vapor Deposition) a CVD (Chemical Vapor Deposition) a další např. Sol Gel, různé chemické metody, galvanické metody apod., liší se např. teplotou a způsobem vytváření atomů a iontů pro depoziční proces. Probíhá zde nerovnovážený děj a proto je nutné vrstvy stabilizovat. Tato stabilizace vrstvy se provádí nejčastěji umělým stárnutím, kdy se použije zvýšená teplota. U CVD je mnohem vyšší teplota než u PVD deposice. Mezi základní PVD depoziční metody patří odpařování, odprašování, iontové plátování. [1]

Při deposici tenkých vrstev dochází i k modifikaci povrchových vrstev základního materiálu či může jít o zlepšování povrchových vrstev právě modifikací povrchových a podpovrchových oblastí materiálu a materiálových systémů. Proto se mluví o metodách modifikace, mezi které patří např. cementování, nitridování, nitrocementování atd.

Při použití v provozních podmínkách dochází k necíleným změnám, se kterými ovšem je nutno počítat – zde se mluví o degradaci povrchových vrstev zejména teplotním vlivem, korozi apod. Tyto změny je potřeba zaznamenávat a kontrolovat a proto jsou zde též zmíněny tyto změny.

Vždy dochází buď tedy k vytvoření tenkých či tlustých vrstev na povrchu nebo k ovlivnění povrchových či podpovrchových vlastností základního materiálu. Z tohoto pohledu jsou systémy podobné a je nutno k nim přistupovat se stejným zohledněním při jejich hodnocení.

Podobnost s degradovaným povrchem polymerního materiálu je zde tím, že opět se hodnotí určité změny probíhající na povrchu a postupně přerůstající do objemu tohoto pak následně rozvrstveného materiálového systému.

Je nutno se nejdříve vrátit k popisu metod pro vytváření tenkých vrstev se zaměřením na jejich finální vlastnosti a chování a zohlednění charakteristik pro následné hodnocení vlastností a chování.

Tyto metody upravují povrchové vlastnosti materiálu pomocí různých úprav. Po změně mikrostruktury se získají zcela jiné vlastnosti daného materiálu. Stejně tak i u tepelného zatížení (stárnutí) je možno zjistit výrazně odlišné vlastnosti vznikající od

povrchu materiálu do hloubky materiálu, tedy podobné změny jako u deposice, modifikace či degradace povrchu, kde také vzniká vrstva na povrchu s odlišnými mechanickými vlastnostmi, než má materiál uvnitř.

2.1. Metody deposice tenkých vrstev



obrázek 1: Systém tenká vrstva- substrát[9]

Depozice tenkých vrstev se uskutečňují mnoha způsoby. Vždy se jedná o ovlivnění povrchové části materiálu při změně vlastností. Jedná se o změnu v kladném směru (depozice, modifikace), nebo o nechtěnou změnu (degradace).

Mezi metody deposice tenkých vrstev patří metody PVD a metody CVD, metody PVD jsou metody na fyzikální bázi, tedy na interakci atomů (iontů) pomocí fyzikálních zákonů, přičemž u CVD jde o chemické reakce.

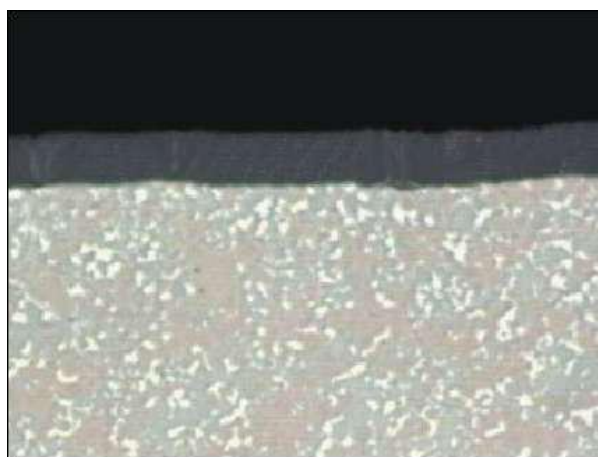
2.1.1. PVD metody

2.1.1.1. Příprava tenkých vrstev metodou odpařování

2.1.1.1.1. klasické odpařování

Metoda přípravy tenkých vrstev odpařování patří mezi nejstarší používané metody. Nejprve tuto metodu použil Faraday již v roce 1857 explozí drátu ve vakuu, přesto že je tato metoda nejstarší je dodnes velice používaná díky své jednoduchosti. Touto metodou se dosáhne nejmenší tloušťky vrstvy, která se pohybuje v desítkách nanometrů, ale získá se také nejhůře přilnavá vrstva, jelikož atomy vrstvy nemají takovou energii, aby

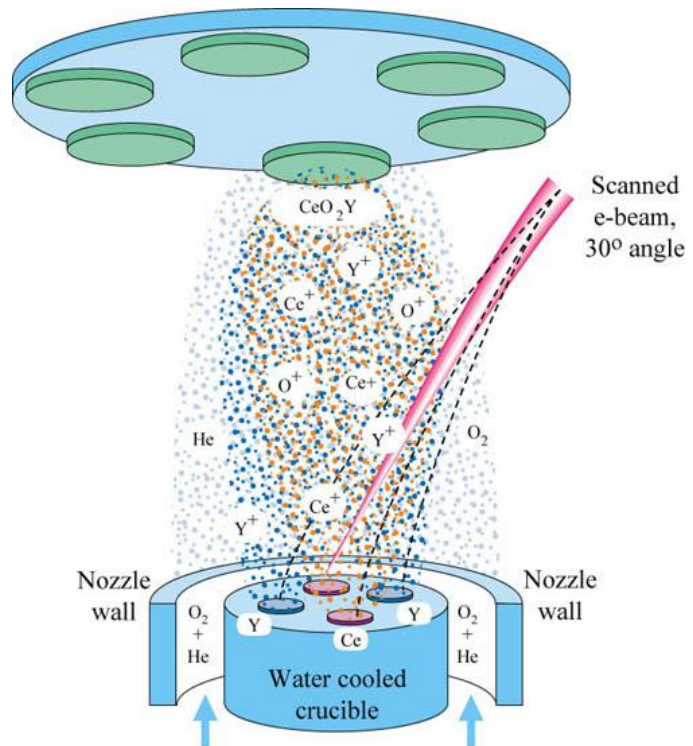
se ukotvili v základním materiálu. Při této metodě se používají nejmenší tlaky řádově 10^{-3} - 10^{-4} Pa, aby bylo docíleno vyšší



obrázek 2: PVD vrstva[9]

čistoty. Neměly by se zde vyskytovat nečistoty a další plyny, které by mohly odebrat atomům vrstvy energii při srážkách při jejich transportu od zdroje k substrátu. Někdy se mluví o vakuovém odpařování, což naznačuje velmi nízké tlaky. [1]

Tato metoda spočívá v odpaření částic nanášeného materiálu a sublimaci na substrátu, tedy materiálu, kde se chce tenká vrstva vytvořit, tyto částice jsou atomy, které mají velmi malou energii a povrch tedy nijak nenarušují. Tento proces lze uskutečnit za jakékoliv teploty, ale je nutné si uvědomit, že s vyšší teplotou proběhne odpaření rychleji, kdy rychlost odpařování lze zjistit z Hertz-Knudsenova vztahu. Po jisté době je dosažena dynamická rovnováha mezi přítomnými fázemi látky, kdy tlak nasycených par lze zjistit také z termodynamických výpočtů. Rozložení dopadajících částic na základním materiálu závisí nejvíce na zdroji, tedy hlavně na jeho konstrukci, a na způsobu vypařování, kdy u bodového zdroje je uvolňování částic izotropní a hmotnost se dá vypočítat ze vztahu:



obrázek 3: Klasické odpařování [17]

$$dm = \frac{m}{4\pi} d\omega$$

kde $d\omega$ je prostorový úhel, do kterého částice vyletují a m je hmotnost vypařeného materiálu, ale u plochého zdroje vyletují částice pouze do vytyčené polokoule. [1]

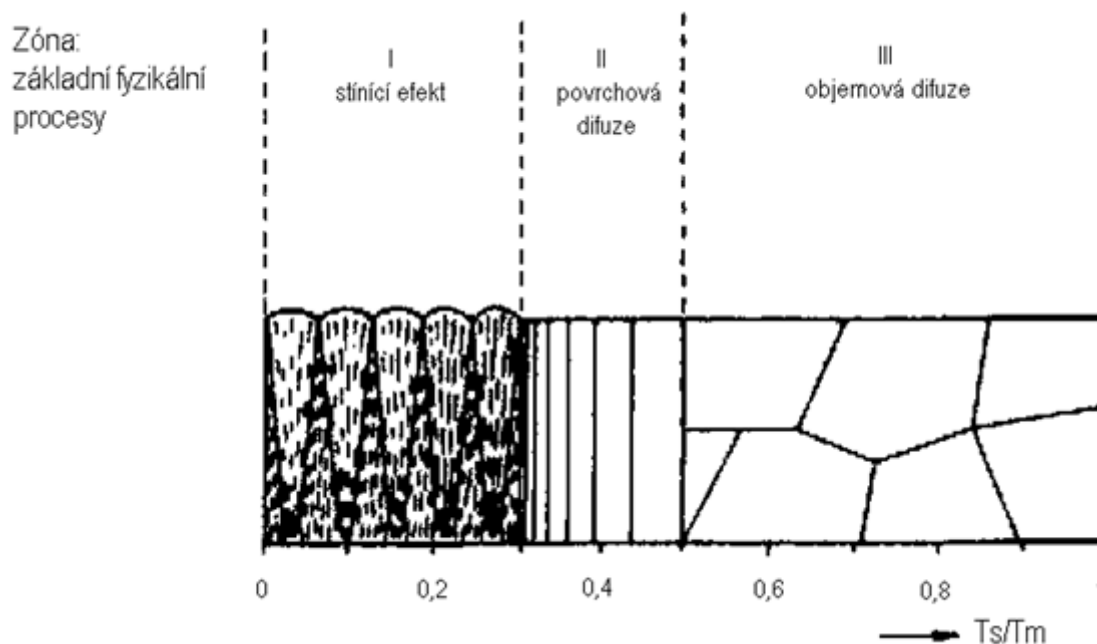
Pro tuto metodu je nutné výchozí materiál nejprve ohřát na vyšší teplotu, což se dá provést více způsoby: a) průchodem stejnoměrného nebo střídavého proudu

- b) pomocí indukce (vířivé proudy)
- c) urychlenými elektrony
- d) ionizovaným plynem (elektrický oblouk)
- e) laserovým zářením [1]

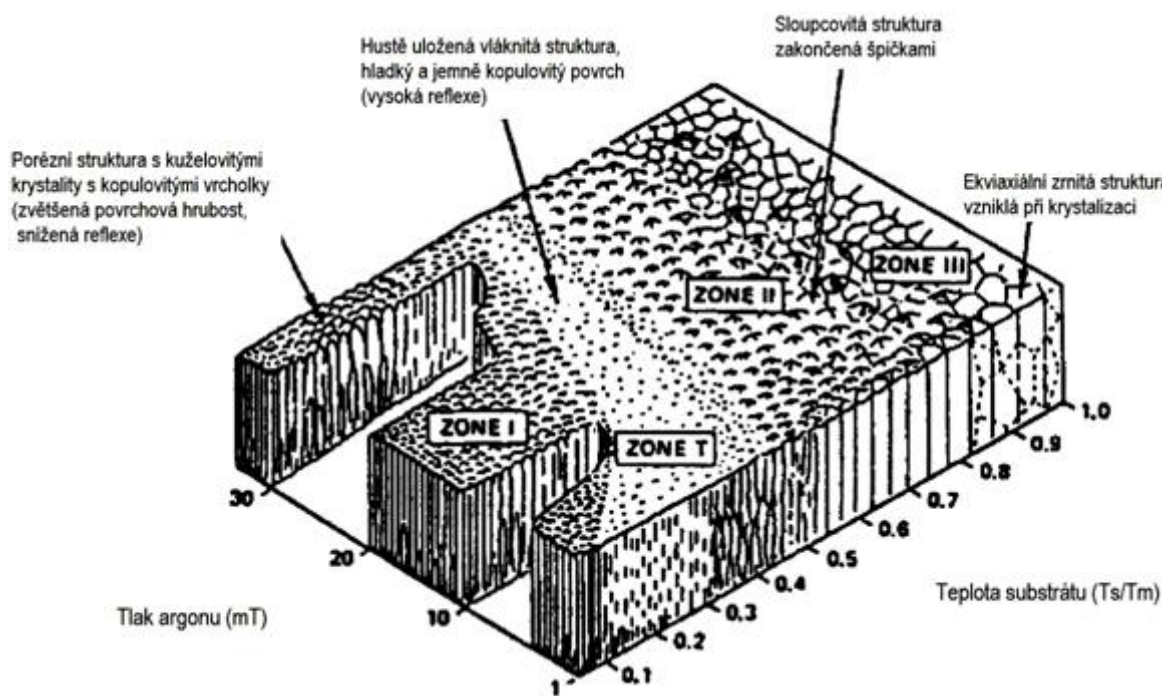
kde dnes stále ještě značně používaný je průchod elektrického proudu daným vzorkem.

U metody odpařování se používá více zdrojů pro vypařování látek. Jsou to tyto 3 různé typy zdroje: drátové, páskové, kelímkové.[1]

Vliv na tvorbu vrstvy má u nízkých energií dopadajících částic převážně teplota substrátu. Model závislosti homologické teploty (teplota substrátu dělená teplotou tání materiálu vrstvy) na struktuře vrstvy vytvořili Movčan a Děmčišin. (viz obr. 4)

obrázek 4: *Strukturální model dle Movčana a Děmčišina* [1]

Další strukturální model vypracoval Thornton, který vychází ze strukturálního modelu Movčana a Demčišina a udává vztah mikrostruktury v závislosti na teplotě substrátu a také na tlaku uvnitř depoziční komory (viz obr. 5).

obrázek 5: *Strukturální model dle Thorntona* [10,11]

Po shrnutí metody deposice tenkých vrstev klasickým odpařováním, je možno říci, že tloušťka vrstev je poměrně malá řádově 10 až 100 nm případně několik mikrometrů. K vytvoření vrstev není využito difúzních procesů ani zakotvení s využitím urychlených částic. Z toho pohledu se dá očekávat poměrně nízká přilnavost. Pro hodnocení těchto

vrstev je tedy nutno započítávat zejména malou tloušťku, malou mechanickou odolnost, poměrně nízkou tvrdost v závislosti na vytvářených vrstvách. Příkladem mohou být tenké vrstvy zlata, pokovení hliníkovými vrstvami, tvorba antireflexních vrstev, dekorativních vrstev apod. Pro účely z pohledu hodnocení mechanických vlastností je hlavní zohlednění nízké tvrdosti, nízké přilnavosti a velmi malé tloušťky případně i obtížné rozlišení od základního materiálu.

2.1.1.1.2. Obloukové odpařování

Pokud se jedná o obloukové odpařování, je to pouze upravená metoda klasického odpařování. Lze použít buď odpaření anody, či katody. Dochází zde k samostatnému výboji s nízkým napětím a proudy řádově jednotky až desítky A. Při obloukovém odpařování se získají lepší vlastnosti vrstvy než při klasickém odpařování, hlavně lepší přilnavost (vzhledem k využití iontů pro deponiční proces) a také pracovní tlak může být vyšší. Při obloukovém odpařování se pracuje za tlaku kolem 0,1-1 Pa, přičemž se získá tloušťka vrstvy od 100nm až do několika μm . [1]

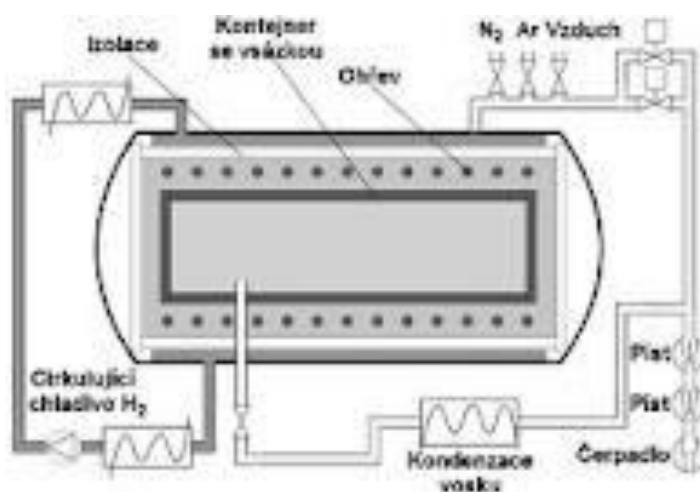
2.1.1.2. Příprava tenkých vrstev metodou odpařování

Tato metoda je založená na použití energetických iontů, které jsou vytvářeny z atomů pracovních plynů za pomoci elektrického výboje. Tyto ionty se usměřují na terč z materiálů, ze kterého je potřeba mít vrstvu, předáním energie uvolňují částice terče a tyto uvolněné částice následně kondenzují na substrátu. Tento proces lze provést ve dvou prostředích:

- v inertním plynu, kdy výchozí materiál terče a konečná vrstva se shodují ve složení
- ve směsi inertního a reaktivního plynu, kdy vrstva je vytvářena za spoluúčasti reaktivního plynu a atomů terče [1]

Tato metoda má velkou řadu předností, kvůli kterým je používána. Například se takto dají jednoduše deponovat vrstvy z těžkovitelných materiálů (obtížné metodou klasického odpařování), výsledná vrstva má stejné složení jako původní materiál (pokud je použit inertní plyn), u depozice větších ploch dochází k rovnoměrnější depozici. Tato metoda má i nevýhody oproti odpařování, je pomalejší zhruba 10krát, také může dojít

obrázek 6: Diodové odpařování [17]



k prohřátí substrátu, a tedy k tepelné degradaci substrátu

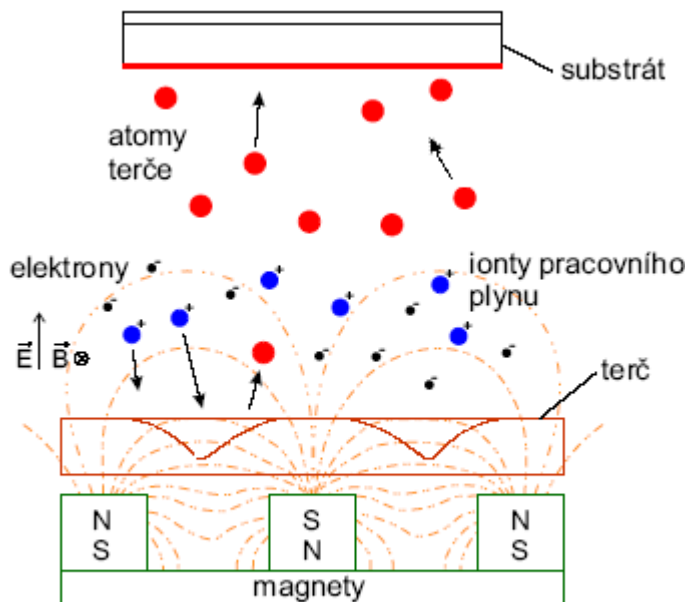
s nižšími teplotami přeměn a tím vlivu na vlastnosti systému tenká vrstva - substrát. Tyto nevýhody klasického odpařování diodového částečně odstraňuje magnetronové odpařování.[1]

2.1.1.2.1. Diodové odpařování

Tento proces nastává při zapojení, kdy terč je anodou a substrát katodou, přičemž prostor mezi katodou a anodou

vyplňuje plazma. Uvolněné atomy z terče nalétávají na substrát a tvoří tím tenkou vrstvu. Tento proces probíhá při elektrickém napětí 1-5 kV a teplotě substrátu 300-500 °C, tato teplota závisí na mnoha faktorech, například tlaku pracovního plynu, rychlosti depozice, ale i zda je substrát chlazený či ne. [1]

2.1.1.2.2. Magnetronové odprašování



Schematický náčrt magnetronu.

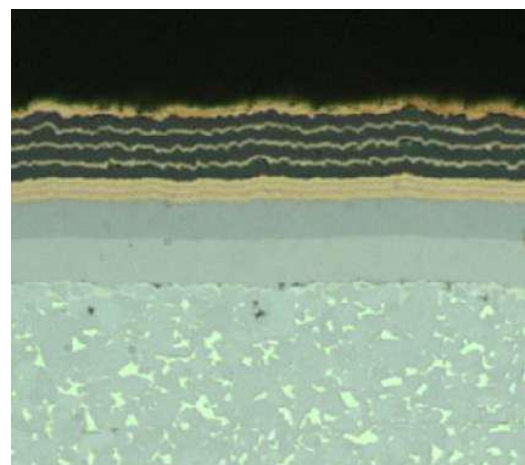
obrázek 7: magnetronové odprašování[20]

na terč, proto je magnetronové odprašování velmi efektivní. [1]

Magnetrony se používají planární (kruhový a obdélníkový magnetron) a válcové (kolíkový magnetron a magnetron s dutou katodou). [1]

2.1.1.3. Chemická depozice (CVD)

Tato depozice probíhá za vyšších teplot než depozice PVD metodami. Jedná se o vytváření tenkých vrstev, kde zdrojem atomů pro tvorbu vrstvy jsou chemické sloučeniny napouštěné do vakuové komory v podobě plynů. Tyto plyny jsou za působení vysokých teplot rozkládány na jednodušší chemické sloučeniny či molekuly jednotlivých prvků. Tyto chemické látky vysokou teplotou rozložené interagují s povrchem substrátu za vzniku tenkých vrstev. Jako prostředí se tedy používá plynná fáze, které reaguje se substrátem za vzniku tenké vrstvy. Pro dosažení čistoty ve vakuové komoře dochází nejdříve k vyčerpání od nežádoucích nečistot a následně jsou napuštěny pouze plynné látky potřebné pro deponiční procesy. Pomocí této metody se vytváří vrstvy o větší tloušťce a vzhledem k vysoké teplotě dochází k difúznímu spojení a tudíž dosažení



obrázek 8: CVD vrstva[9]

poměrně vysoké adheze. Vzhledem k nežádoucí vysoké teplotě potřebné pro rozklad chemických sloučenin se přechází na použití dodání energie pro rozklad sloučenin interakcí v plazmatu nebo dodání energie laserem (PACVD, LACVD)

2.1.2. Modifikace povrchu

Mezi nejčastější modifikace povrchů patří cementace a nitridace. Přičemž obě znamenají syčení povrchu určitým prvkem, ale pokaždé při jiných podmínkách a do jiné



obrázek 9: Pec pro nitridaci[18]

hloubky. Povrchové vlastnosti dále mohou být modifikovány mechanickou přípravou, implantací do povrchových vrstev substrátu, tepelným zpracováním apod.

2.1.2.1. Cementace

Cementace patří mezi způsoby chemicko-tepelného zpracování. Jedná se o nasycení povrchu uhlíkem v různých prostředích. Cementační vrstva je silná 0,5-1,5mm. Cementace se dělá kvůli zvýšení tvrdosti a odolnosti proti opotřebení se zachováním houževnatého jádra s menší tvrdostí.

Po cementaci je nutné součást

zakalit, jelikož samotný uhlík v povrchu nijak vlastnosti materiálu nezmění, ale po zakalení vznikne velké množství martenzitu a tedy povrch bude tvrdší a zároveň odolnější proti opotřebení. Po cementaci se používají různé způsoby kalení, volené podle způsobu namáhání součásti. Uhlík se do materiálu dostává pomocí plynné nebo kapalné fáze, kdy dochází k plné difuzi uhlíku. Plyn vzniká v peci díky cementačnímu prášku nebo ze směsi uhlovodíků a vzduchu v šachtových pecích. Dříve se k nauhličení používala směs mletého dřevěného uhlí (7-20%) uhličitanu barnatého (BaCO_3). Problém u plynného prostředí je nutný obsah určitého množství CO a CH_4 . Další možnost jsou kapalná prostředí, ty jsou ve formě solných lázní s obsahem kyanidu sodného (CN). Po zahřátí na cementační teplotu se začíná kyanid rozpadat a uvolněné atomy uhlíku se dostávají do povrchu materiálu. Nevýhodou kapalného prostředí je jedovatost těchto solí, tedy i lázní a zbytků po cementaci. [2,5]

Rychlost cementace závisí hlavně na teplotě, čím vyšší použijeme cementační teplotu, tím vyšší bude rychlost cementace apod. (oceli: $850-950^\circ\text{C}$, teplota se pohybuje nad A_{c3}). Pomocí teploty se dá regulovat i tloušťka cementační vrstvy, čím vyšší teplota je použita, tím je pronikání uhlíku do větší hloubky materiálu. Cementace v plynné fázi je pomalejší, a tedy je prováděna při nižších teplotách než cementace v solné lázni, která je podstatně rychlejší. Při teplotně velmi odolném materiálu jde využít i vysokoteplotní cementace, kdy teplota dosahuje až 1000°C , kdy se doba cementace zkrátí až na jednu třetinu. [2,5]

Pokud není potřeba část povrchu cementovat, dají se použít různé ochranné látky. U cementace v prášku a plynu lze použít pouze nátěry či pasty, přičemž u cementace v solní lázni se používá elektrolytické poměření. Pokud se nevyžaduje cementování celé součásti

je možno na některé části dát přídavek, který se po cementaci odstraní, a tedy tyhle části jsou ve stavu nenasyčené uhlíkem. Toto se používá, pokud jsou potřeba vlastnosti vzniklé cementací pouze v určitých místech součásti a jinde by byli naopak nevhodné. [2,5]

2.1.2.2. Nitridace

2.1.2.2.1. klasická nitridace

Základem nitridace je sycení povrchu dusíkem s dalšími prvky (Al, Cr). Vzniká tím velmi tvrdá (1200 HV) vrstva na povrchu, díky vzniku nitridů, zlepši se odolnost proti opotřebení, mez únavy i odolnost proti korozi. Nitridace probíhá za nižších teplot než cementace (500-600° C). Jako prostředí se používá plyn nebo solná lázeň, kdy plynem je amoniak (NH₃) a v solní lázni je směs kyanidu sodného a kyanatanu draselného. Vzniká nitridační vrstva tloušťky 0,1- 0,5 mm. [2,5]

2.1.2.2.2. Iontová nitridace

Iontová nitridace spočívá v nasycení povrchu dusíkem. Toto sycení dusíkem probíhá do hloubky až 0,1mm. Povrch získá výborné kluzné vlastnosti, vzniká tvrdý povrch. Při iontové nitridaci se zapojí materiál jako katoda a vznikne výboj mezi materiálem a pomocnou elektrodou. Pro výboj je potřebné vhodné prostředí, používá se zcela rozložený amoniak (směs dusíku a vodíku). Iontová nitridace probíhá při záporném předpětí 50-220V a sníženém tlaku. [2]

Po nitridaci již nedochází k žádnému tepelnému zpracování, jelikož by mohlo dojít k popraskání nitridované vrstvy a tím by se znehodnotily zlepšené mechanické vlastnosti dané modifikované vrstvy.

2.1.2.3. Nitrocementování

Nitrocementace je sycení povrchu převážně uhlíkem ale také menším množstvím dusíku. Nitrocementace probíhá při nižších teplotách než samotná cementace, přičemž čím vyšší je teplota, tím převládá spíše cementace. Nitrocementace probíhá při teplotách kolem 800°C. Tento proces se dá uskutečnit v kyanidových solních lázních, nebo v plynné atmosféře s amoniakem (NH₃). Po nitrocementaci je nutné opět kalit, ale nyní se používá kalení do oleje, aby se zmenšilo pnutí [2,5]

2.1.2.4. Sulfonitridace

Sulfonitridace je sycení povrchu sírou a dusíkem. Výsledný povrch má výborné kluzné vlastnosti i bez mazání. [2]

2.1.2.5. Karbonitridace

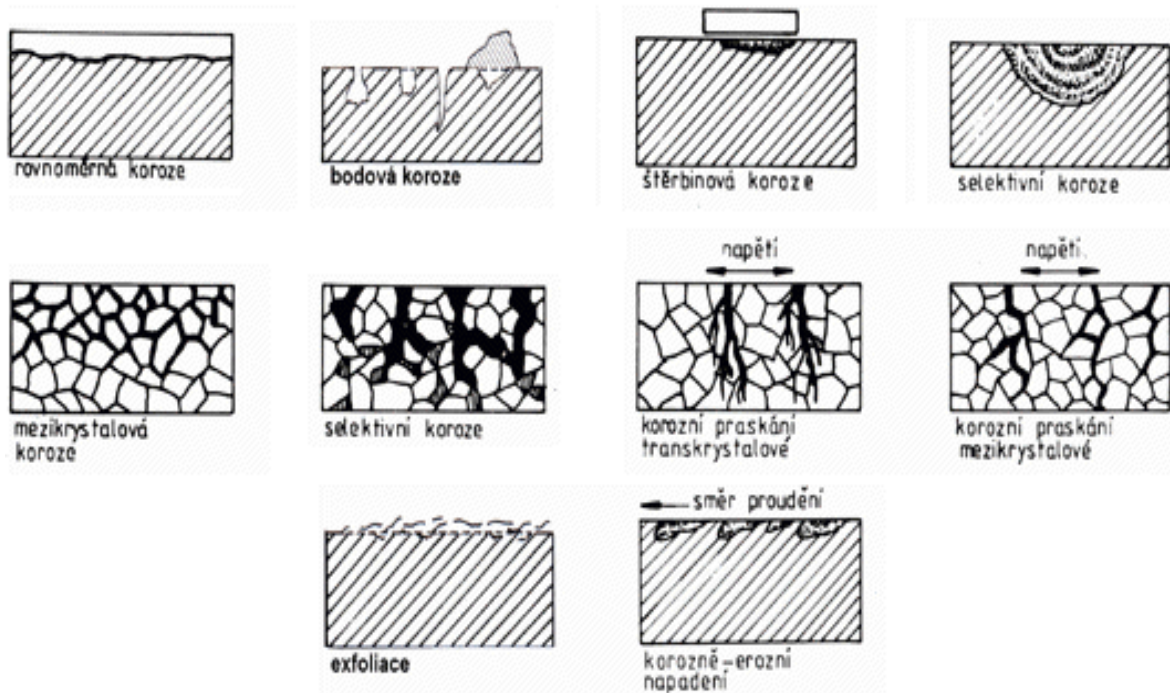
Karbonitridace je sycení povrchu uhlíkem a dusíkem. Tento proces probíhá v atmosféře amoniaku s přísadami uhlovodíků. Teploty při karbonitridaci se pohybují okolo 600° C. Vytvoří se tak velmi tvrdá vrstva o tloušťce cca 0,05 mm. Po karbonitridaci se nekalí, proto jsou součásti méně deformované než po nitrocementaci. [5]

2.1.3. Degradace povrchu

Jako degradace povrchu se zde myslí zejména koroze a tepelné namáhání. Degradace probíhá v plynech, kapalinách, zeminách i chemických látkách. Rychlost degradace závisí na teplotě i odolnosti materiálu proti korozi. Degradace materiálu má různé průběhy, někdy napadne pouze povrch materiálu, který má poté jiný vzhled a hlavně

změní povrchové mechanické vlastnosti, nebo může materiál úplně zničit, kdy se celý materiál rozpadne na prach. Rozeznává se více druhů koroze viz obr. 10

2.1.3.1. Druhy degradace povrchu



obrázek 10: Druhy koroze [15]

"Degradace povrchů se dá rozdělit podle různých hledisek

- a) *podle vnitřního mechanismu: chemická*
elektrochemická
ostatní (např. biologická, kavítace)
- b) *podle prostředí: v elektricky vodivém prostředí*
v elektricky nevodivém prostředí
v oxidujících plynech
v redukujících plynech
půdní
chemickými látkami
- c) *podle kombinace s vnějšími činiteli: při mechanickém namáhání*
při únavě materiálu
při vibrační korozi
korozní praskání
galvanická
erozní

selektivní

d) *podle druhu korozního napadení: rovnoměrné*

nerovnoměrné

důlková

bodová

lamelární

e) *podle počátku koroze: oxidická*

redukční

f) *podle strukturního průběhu: mezikrystalická*

transkrystalická

g) *podle teploty: za normální teploty*

vysokoteplotní, [3,12]

2.1.3.1.1. Chemická koroze

Jedná se o degradaci povrchu v nevodivém prostředí (kapaliny, plyny) díky vzájemné interakci materiálu s prostředím. O chemické korozi se dá mluvit i v případě okují, které vznikají při zahřátí kovu na vyšší teplotu. Na povrchu vzniká vrstva zoxidovaného kovu, tedy vrstva se zcela jinými vlastnostmi. [3,12]

2.1.3.1.2. Elektrochemická koroze

K elektrochemické degradaci materiálu dochází pouze ve vodivém prostředí (elektricky vodivé roztoky, taveniny). Odolnost kovu proti elektrochemické korozi lze hodnotit podle elektrochemického potenciálu, kdy neušlechtilé kovy vysílají kladné ionty z povrchu a ušlechtilé kovy je naopak přijímají. [3,12]

Elektrochemická koroze se skládá z anodové a katodové reakce. Anodová reakce probíhá v mřížce elektronegativnějšího materiálu, kde se iont uvolní z mřížky a vstoupí do elektricky vodivého prostředí, je to oxidační reakce. Naopak katodická reakce na sebe váže ionty z elektricky vodivého prostředí, tedy je to redukční reakce. Obě reakce probíhají až do doby než se srovnají elektrochemické potenciály. [3,12]

2.1.3.1.3. Koroze v kapalinách

Největší význam má vodní prostředí. Voda ve formě kapaliny nebo vzdušné vlhkosti se vyskytuje všude, tedy tato koroze je nejčastější. Rychlost koroze zde závisí nejvíce na PH vody a dále pak na teplotě a rychlosti proudění vody. [3,12]

2.1.3.1.4. Koroze půdní

I zde je koroze díky výskytu vodní složky v půdách. Díky vodní složce se stává půda elektricky vodivou a může zde nastat i elektrochemická koroze. Další prvek umožňující korozi v půdě je kyslík, který díky oxidaci pomáhá rozrušovat povrch materiálu pro vniknutí vody či dalších látek. [3,12]

2.1.3.1.5. Oxidická koroze

Tohle rozrušování materiálu probíhá od povrchu díky interakci se vzdušným kyslíkem (CO₂, NO_x atd.). [3,12]

2.1.3.1.6. Redukční koroze

Při této korozi má vliv výroba materiálu. Při výrobě se do materiálu vnesou prvky, které pak materiál narušují zevnitř, např. vodík. [3,12]

2.1.3.1.7. Rovnoměrná koroze

Zde dochází k vytváření souvislé korozní vrstvy, která brání další degradaci materiálu. Do tohoto druhu se může počítat i pasivace, kdy vzniká souvislá vrstva zoxidovaného materiálu, která má zcela jiné vlastnosti, především vysokou odolnost proti korozi. [3,12]

2.1.3.1.8. Nerovnoměrná koroze

U nerovnoměrné koroze dochází k rozrušování povrchu pouze v určitých místech, na tzv. ostrůvkách. Zde je již narušený povrch materiálu velmi náchylný k další degradaci a může díky tomuto druhu koroze dojít k úplnému zničení materiálu. Tato koroze má rychlejší průběh než rovnoměrná. Nerovnoměrná koroze je např. galvanická, bodová koroze, korozní praskání, mezikystalová, selektivní a erozní koroze. [3,12]

3. Vlastnosti vrstvy

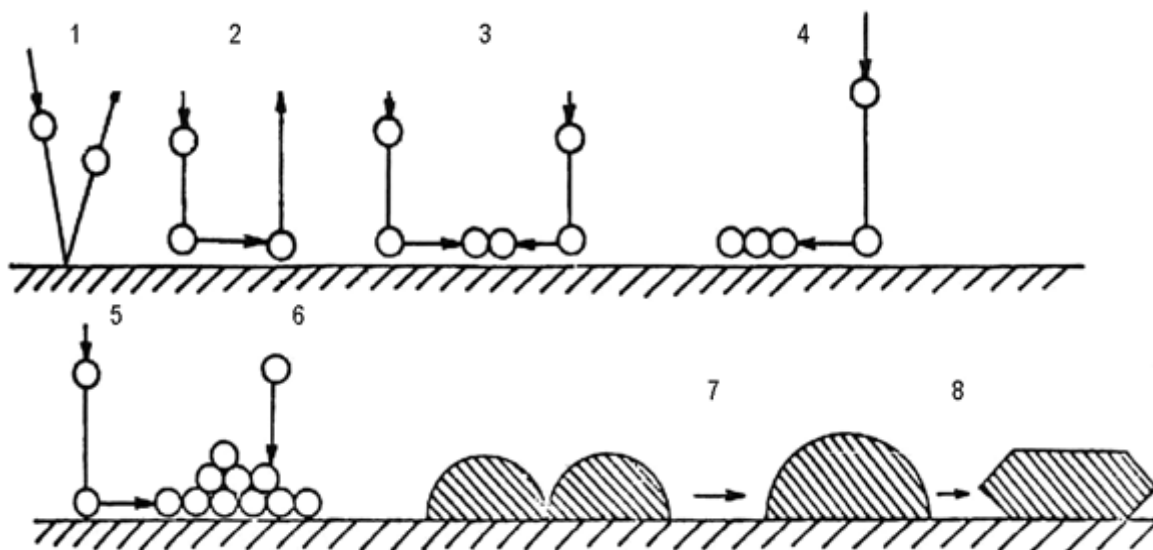
3.1. Adheze

Adheze a koheze patří k základním vlastnostem tenkých vrstev. Adheze určuje kvalitativní vlastnosti systému tenká vrstva-substrát. Přilnavost tenké vrstvy může záležet na metalografické přípravě povrchu před samotnou depozicí a mnoha dalších faktorech ovlivňujících přilnavost. Adheze vyjadřuje pevnost rozhraní mezi tenkou vrstvou a substrátem. Pokud je adheze nízká, pak dochází k jednoduchému rozrušení vrstvy a následnému odlupování jejích částí. Povrch základního materiálu před depozicí tenké vrstvy se upravuje a tím se zlepší i adheze tenké vrstvy a tím i pevnost celého systému. Předdepoziční úprava je např. iontový bombard, kdy na povrch se nechají dopadat urychlené ionty, které působí na povrch v mnoha ohledech, jednak vyčistí povrch od nečistot, čímž se zlepší chemické složení povrchu, dále se může vytvářet rozhraní vlivem implantace iontů do povrchových vrstev, dále se může využít pro ohřev substrátu na deponiční teplotu a v neposlední řadě se může využívat pro tvorbu přechodových vrstev mezi substrátem a tenkou vrstvou. Další úprava morfologie povrchu se může realizovat pomocí omílání, otryskání atd. [1]

3.2. Mikrotvrдость

Tato vlastnost vyjadřuje odolnost materiálu proti vnikání indentoru v určitých malých objemech. Tvrдость vrstvy se dá změřit pomocí měření mikrotvrđosti. Mikrotvrđost vrstvy závisí na chemické složení vrstvy a na její mikrostruktuře ale i na podmínkách deponičního procesu. Jedná se o odpor materiálu tenké vrstvy proti deformaci, kterou vyvolá indentor při zkoušce mikrotvrđosti. [1]

3.3. Mikrostruktura



obrázek 11: Procesy na povrchu substrátu při vzniku tenké vrstvy [1]

1 – odraz částice

5 – připojení částice k ostrůvku migrací

2 – adsorpce, migrace a vypaření

6 – připojení částice k ostrůvku dopadem

3 – vznik dimeru

7 – slití dvou ostrůvků

4 – připojení částice k dimeru migrací

8 – rekrytalizace ostrůvku

Na mikrostrukturu vrstvy má vliv hlavně její vznik a chemické složení. Čistota vrstvy má důležitý vliv na vlastnosti celé vrstvy. Přesné chemické složení vrstvy, je silně ovlivněno příměsí, neboť vrstva obsahuje malé množství atomů proti objemovému materiálu. Způsob depozice se volí podle použití konečné součásti. Důležitá je čistota výchozího materiálu - terče, z kterého poté vrstva vzniká, podobně tak je i u používaných inertních i reaktivních plynů, které by měli být inertní, pokud není chtěné vnášet pomocí plynu další příměsí do vrstvy a pokud se chce vnášet příměsí z plynů, pak se mluví o reaktivní depozici. Další zdroj nečistot je prostředí depoziční komory, ať je to plyn, součásti depoziční aparatury, vakuové netěsnosti apod. ze všech těchto částí je možné, že se uvolní nečistoty a zabudují se do vrstvy. Tyto nelze odstranit ale je snaha je minimalizovat, aby výrazně neovlivňovaly vlastnosti tenké vrstvy. Procesy vzniku tenké vrstvy závisí na zvolené technologii výroby tenké vrstvy. Je známo více procesů vzniku tenké vrstvy. Částice, která dopadá na povrch substrátu, se může pouze odrazit, nebo se může usadit na povrchu případně difundovat dovnitř základního materiálu. Ukotvení částice ve vznikající vrstvě závisí na energii dané částice, teplotě základního materiálu a druhu částice. Vznik tenké vrstvy ukazuje obr. 11 Vznik tenké vrstvy má 2 fáze nukleaci částic a koalescenci. Kdy při nukleaci vzniká tzv. kritické jádro, kde roste vrstva nejrychleji. Při koalescenci dochází k srůstání více kritických jader, kdy se vytváří souvislá vrstva. [1]

Jsou známé tyto tenké vrstvy: monokrystalické, polykrystalické i amorfní. Každý z těchto stavů se hodí pro jinou aplikaci. Samozřejmě, že i u tenké vrstvy má vliv na mikrostrukturu i velikost částic. Pokud by byla velikost částic nevhodná, dá se i vazba k substrátu upravit předdepoziční úpravou nebo výsledný systém tenká vrstva – substrát dodatečně zpracovat. [1]

4. Metody hodnocení mechanických vlastností povrchových vrstev

4.1. Hodnocení tvrdosti

Tvrdot je jedna ze základních mechanických vlastností.

Zkoušky tvrdosti se dělí podle způsobu vzniku vtisku na vnikací a vrypové a podle velikosti vtisku na makrotvrdot, mikrotvrdot a nanotvrdot.

Zkoušky makrotvrdoti vnikací jsou zkoušky podle Brinella, Rockwella, Vickerse, zkoušky mikrotvrdoti a nanotvrdoti se dají dělat podle Vickerse. Vrypová zkouška se provádí podle Martense.

Těmito zkouškami se hodnotí mechanické vlastnosti tenkých vrstev, a zde jsou použity pro hodnocení změn vlastností pro polymerní materiály ovlivněné teplem zatížením, díky vzniku rozvrstvení polymerního materiálu, vznikají tedy modifikované vrstvy od povrchu.

4.1.1. Makrotvrdot

4.1.1.1. Měření tvrdosti HB (podle Brinella)

Při měření tvrdosti podle Brinella se vyhodnocuje tvrdost jako poměr působící síly k velikosti kulovitého vtisku.

$$HB = 0,102F/A$$

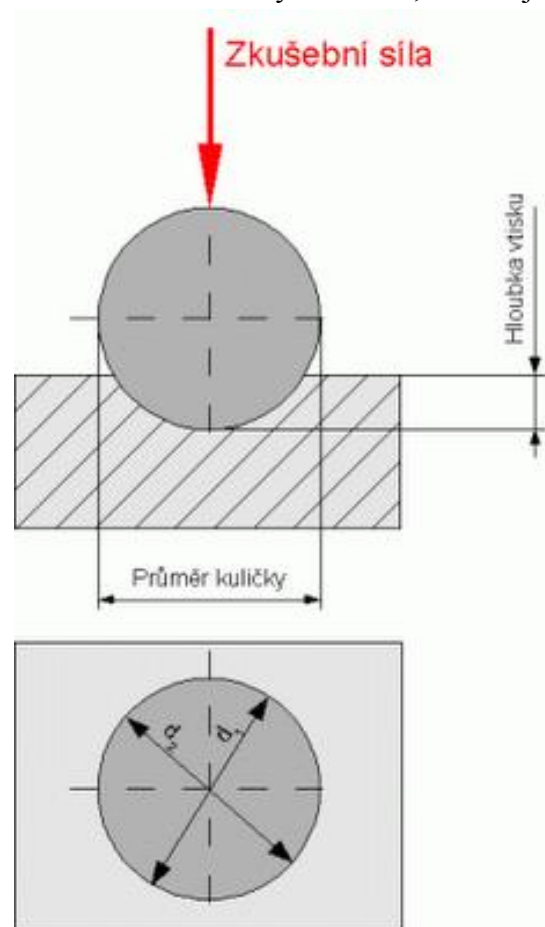
F.....síla

A....plocha vtisku

Plocha vtisku se měří pod mikroskopem nebo měřicí lupou, kdy se změří průměr ve dvou navzájem kolmých rovinách a výsledný průměr je aritmetický průměr obou měření. [4,6]

Pro měření tvrdosti HB se používá kulička. Tato kulička se používá ve více průměrech a z 2 materiálů: leštěná kalená ocel nebo slinutý karbid. Používají se kuličky o průměrech 1, 2, 2.5, 5, 10 mm, kterým odpovídá i zatížení 3000 - 30000 N. Materiál kuličky se volí podle předpokládané tvrdosti zkoušeného materiálu, kdy ocel se zvolí do tvrdosti menší než 450HB a slinutý karbid se dá použít až do tvrdosti 630HB. [4,6]

Při zkoušce podle Brinella se hodnotí velikost vtisku, která má vždy větší hloubku než tenká vrstva, nedodržíme podmínku, že by hloubka vtisku měla být 1/10 tloušťky měřeného materiálu. Při měření tvrdosti by tedy docházelo k ovlivnění substrátem. Při měření tvrdosti dle Brinella je nutné dodržet i podmínky pro vzdálenosti vtisků od sebe či



obrázek 12: tvrdost dle Brinella [14]

od okraje. Vzdálenost od kraje by měla být minimálně 2,5 násobek průměru vtisku a vzdálenost mezi dvěma středy vtisků by měla být 4 průměry vtisku. [4,6]

Tato zkouška se dá ale použít pro hodnocení přilnavosti měkkých vrstev při použití menších normálových sil, kdy se na okraji vtisku může objevit určitá deformace až vytlačení množství materiálu nad povrch vzorku, což vyvolá namáhání povrchových vrstev a tím namáhání tenké vrstvy na povrchu a může dojít k porušení tenké vrstvy a určovat adhezivně kohezivní chování systému tenká vrstva substrát. U tvrdých povrchů hrozí deformace kuličky. V případě zde použitých polymerních materiálů lze uvažovat o využití této zkoušky k měření a zachycení změn tvrdosti ve velkých rozměrech a změn soudržnosti v povrchových vrstvách. Vzhledem k velikosti použitých vzorků ovšem by nebyly splněny požadované podmínky. Měření je použitelné jedině v případě výrazně nižších normálových sil.

4.1.1.2. Měření tvrdosti HR (podle Rockwella)



obrázek 13: Tvrdost dle Rockwella [19]

U měření tvrdosti dle Rockwella se vyhodnocuje hloubka vtisku. Zde se hodnotí hloubka konečné plastické deformace. Zkouška se provádí následujícím způsobem: předzatíží se indentor na 98N tím dojde ke srovnání nerovností a poté se zatěžuje do maximálního zatížení pro daný rozsah, po odlehčení opět do hodnoty 98 N se změří hloubka vtisku konečné plastické deformace. Přístroj na měření tvrdosti HR nám na stupnici ukáže přímo hodnotu tvrdosti. [4,6]

Tvrdosti HR se dále dělí podle velikosti maximálního zatížení a použitého indentoru na HRA (600N), HRB (1000N), HRC (1500N) a další podle druhu měřeného materiálu pro každý typ tvrdosti HR se používá jiná kombinace indentor, zatížení případně doba indentace. Pro měření tvrdosti dle Rockwella se používá více indentačních těles. Používá se ocelová kalená kulička o průměru 1/16 palce, diamantový kužel s poloměrem zaoblení 0,2 mm a úhlem 120°. [4,6]

Rockwellův indentor ovlivňuje materiál více do hloubky. Tedy při měření tvrdosti bychom změřili spíše tvrdost substrátu. Vlivem deformace okraje vtisku a tření indentoru dochází k vytváření pnutí v povrchových vrstvách a vlivem toho dochází k adhezivně kohezivnímu porušení povrchových vrstev a proto je možné využít této zkoušky pro hodnocení adheze a koheze tenkých vrstev. Pokud je adheze příliš nízká, dochází k silnějšímu odlupování tenké vrstvy od povrchu substrátu. V případě polymerních materiálů opět lze využít pro hodnocení změn v kohezivní soudržnosti na povrchu materiálů ale v případě použití větších vzorků pro měření. Lze použít všech typů indentorů a to jak kuličky, tak diamantového kužele, případně se využívá indentor typu Vickerse pro vyvolání trhlin a hodnocení změn v křehkolomových vlastnostech, pak se ovšem

vyhodnocují opět vytvořené vtisky s menším zatížením než u Brinella a větším než u Vickerse.

4.1.1.3. Měření tvrdosti HV (dle Vickerse)

Při měření makrotvrdosti dle Vickerse se hodnotí velikost vtisku závislá na daném zatížení. Tvrdost HV je poměr zátěžné síly k ploše vtisku.

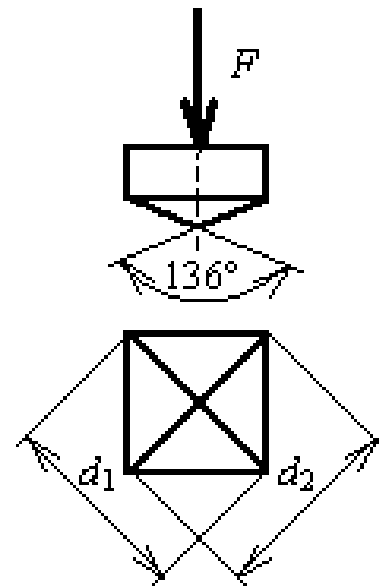
$$HV = 0,189F/d^2$$

F... zátěžná síla

d^2 ... plocha vtisku

Délka úhlopříčky se zjistí pomocí měřicího mikroskopu, kdy se udělají proměření obou úhlopříček a jako délku úhlopříčky se vezme aritmetický průměr. [4,6]

Indentor se zde používá diamantový pravidelný čtyřboký jehlan s vrcholovým úhlem 136° . Hodnota zatěžující síly se volí od 50-1000N, kdy standardně se používá zatížení 294 N. [4,6]



obrázek 14: tvrdost dle Vickerse [13]

U této zkoušky jsou opět dané podmínky na vzdálenosti vtisků od sebe a hloubka vtisku musí být maximálně 1/8 tloušťky měřeného materiálu jinak dojde k ovlivnění měření tvrdostí vlastnostmi substrátu. Vzdálenosti vtisku jsou stejně jako u zkoušky dle Brinella. [4,6]

Jelikož i u této zkoušky tvrdosti jsou dané podmínky, které tenká vrstva nespĺňuje, není měření tvrdosti touto metodou vhodné, lze jej použít jen v případě tloušťky větší pro splnění podmínky. Toto měření se dá ale použít k hodnocení lomových vlastností vrstvy, kdy kolem vtisku se dají pozorovat trhliny, a na základě délky trhlin lze charakterizovat lomovou houževnatost a z porušení na okrajích vtisků lze usuzovat na adhezivně kohezivní vlastnosti systémů tenká vrstva – substrát a kohezivní vlastnosti povrchových vrstev.

4.1.2. Mikrotvrdost

Měření mikrotvrdosti se provádí při nižších zatíženích než u makrotvrdosti řádově je to 1-5 N. Je zde tedy nutné pro pozorování velikosti vtisku a následné proměření použít světelný mikroskop. Je tedy nutné vzorek před samotným měřením metalograficky upravit, aby se dal poté změřit vtisk. Toto měření se používá u měření menších objektů tedy např. pro měření tvrdosti fází u slitin či pro měření tenkých vrstev, právě proto že velikosti vtisků nejsou tak velké jako u makrotvrdosti a tedy je jednodušší dodržet okrajové podmínky. Výsledky měření mohou být často ovlivněné vnějšími faktory, například opotřebením indentoru či materiálem, ze kterého je indentor vyroben, dobou zatěžování, mechanickými vlastnostmi substrátu atd., tedy naměřené hodnoty nemusí vždy odpovídat skutečnosti a je na operátorovi ověřit pravdivost těchto údajů. I u tohoto typu měření je nutno dodržet podmínku hloubky vtisku, tedy vtisk by měl být maximálně 1/10 tloušťky materiálu či tenké vrstvy. Pokud tomu tak není u tenké vrstvy je měření ovlivněné i tvrdostí základního materiálu.

4.1.2.1. Mikrotvrdość dle Vickerse

Jako indentor se zde používá pravidelný čtyřboký diamantový jehlan s vrcholovým úhlem 136°, který se od indentoru u makrotvrdości dle Vickerse liší pouze ve velikosti plošky na špičce indentoru. Kdy hodnota mikrotvrdości vyjadřuje podíl zatížení a velikosti vtisku

$$HV = \frac{1854,4 F}{d^2}$$

F... velikost zatížení

d... střední velikost úhlopříčky (aritmetický průměr délky úhlopříček) [1,4,6]

4.1.2.2. Mikrotvrdość dle Knoopa

Zde je použit indentor ve tvaru nepravidelného čtyřbokého diamantového jehlanu, kde základnu tvoří kosočtverec. Tedy při hodnocení vtisku je každá z úhlopříček různě dlouhá. Delší úhlopříčka bývá většinou 7krát delší než kratší úhlopříčka. Hodnota tvrdości se vypočte ze vztahu:

$$HK = \frac{14228.8 F}{d_1^2}$$

F... velikost zatížení

d₁... velikost delší úhlopříčky

Tato metoda se velmi často používá pro měření mikrotvrdości tenkých vrstev, jelikož tvar Knoopova indentoru je velmi příhodný a nepronikne tedy do takové hloubky. Nedojde tedy k ovlivnění měření mikrotvrdości substrátem. Tato zkouška je také vhodná pro profilování tvrdości, což znamená změnu tvrdości v určité oblasti pouze v jednom směru. [1,6]

4.1.2.3. Hanemannův mikrotvrdoměr

Jedná se o přístroj, pomocí kterého se zajišťuje zatěžování a následně i odečtení vtisku. V objektivu světelného mikroskopu je uchycen indentační hrot, který zatěžujeme pomocí závaží. V okuláru je umístěná stupnice, pomocí které se odečtou velikosti úhlopříček vtisku.

Nejprve je potřeba udělat kalibrační zatěžovací křivku, kdy provedeme minimálně 2 zatížení a odečteme velikost úhlopříčky. Tyto dva body proložíme přímkou a poté již můžeme provádět samotný experiment. Hodnota mikrotvrdości se vypočte dle vzorce:

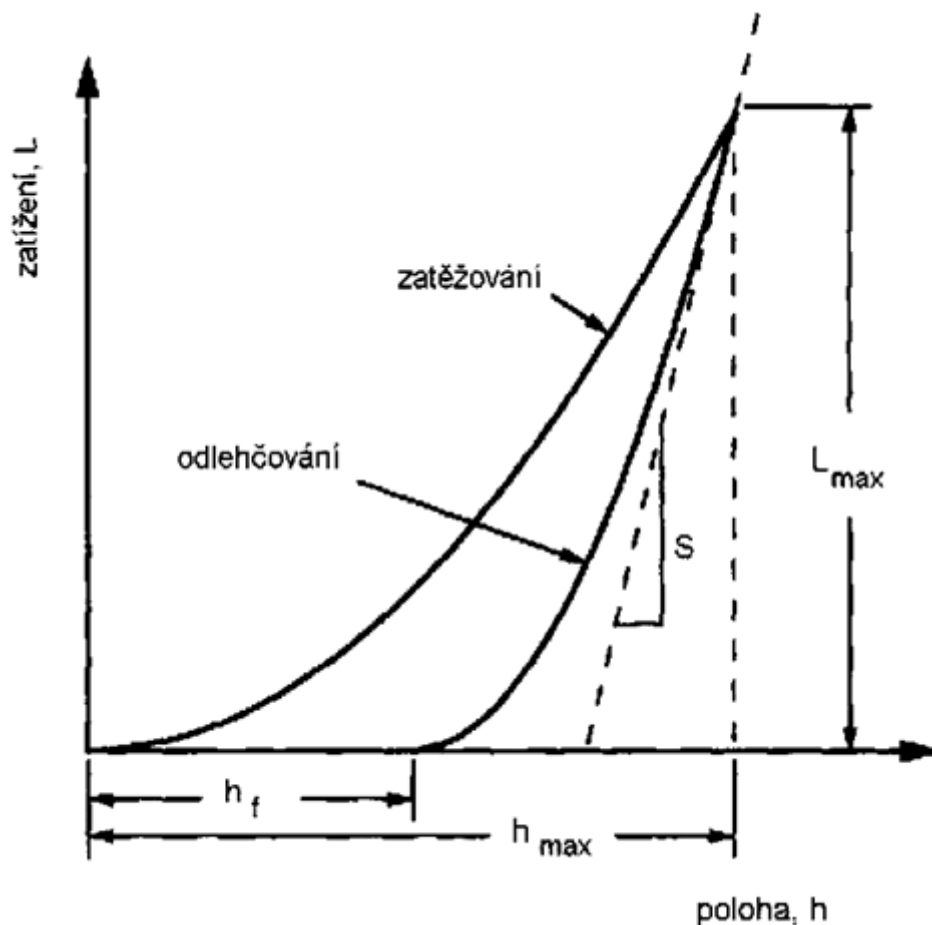
$$HV = \frac{1854,4 F}{d^2}$$

[6]

4.1.3. Nanotvrdość

Nanotvrdość je měření tvrdości při velmi nízkých zatíženích řádově gramech. To je zde velkou výhodou, jelikož velikosti vtisků jsou malé a proto je snížena možnost ovlivnění měření základním materiálem. Provádí se na speciálních zařizováních nanoindentorech a výsledkem měření je indentační křivka, která zobrazuje průběh

deformace po celou dobu zatěžování, tedy při zatěžování i odlehčování. Z průběhu indentační křivky lze vyhodnotit maximální hodnotu mikrotvrdoosti, podíl plastické a elastické deformace atd. Průběh indentační křivky je u každého materiálu jiný. Pokud je průběh odlehčovací části plně nezávislý na působícím zatížení může se jednat o zcela plastickou deformaci materiálu, či o poškození daného vzorku při maximálním zatížení. Pokud odlehčovací část křivky má návratovou část závislou na zatížení a hloubka se postupně snižuje, jedná se o elasticko-plastické chování materiálu a je důležité určit podíl elastické a plastické deformace. V tomto ohledu je důležitá elastická složka deformace, jelikož k plastické deformaci dojde vždy. Podíl elastické či plastické deformace se určí podle plochy v indentační křivce pod příslušnou částí této křivky. [1]



obrázek 15: Schéma indentační křivky [1]

L_{max} – maximální zatížení hrotu

h_{max} – hloubka proniknutí při maximálním zatížení

h_f – hloubka proniknutí po odlehčení

S – sklon počátečního úseku odlehčovací fáze křivky

Při konstantní hloubce v odlehčovací části se může jednat o plně plastický materiál, pokud je odlehčovací část nanoindentační křivky parabolická jedná se o plně elastický materiál. U elasticko-plastického materiálu se hodnotí velikost elastické složky deformace.

Nanoindentor Shimadzu DUH-202

Nanoindentor je speciální přístroj na měření nanotvrdosti. Tento přístroj je schopný zaznamenávat průběh pronikání indentoru do materiálu při zatěžování, ale i při odlehčování. Používají se zde velmi malá zatížení řádově v mN a tedy i vtisky jsou velmi malé. Vzhledem k možnosti vytvoření i velmi malých vtiskům zde nemusí docházet k ovlivnění substrátem, tedy u nanoindentoru se může měřit přímo mikrotvrdost modifikované vrstvy. Z přístroje získáme indentační křivku, z které přečteme tvrdost ale také podíl elastické a plastické deformace. Výsledkem tohoto měření může být dále modul pružnosti modifikované vrstvy, který je závislý na redukovaném modulu a Poissonově konstantě [6].

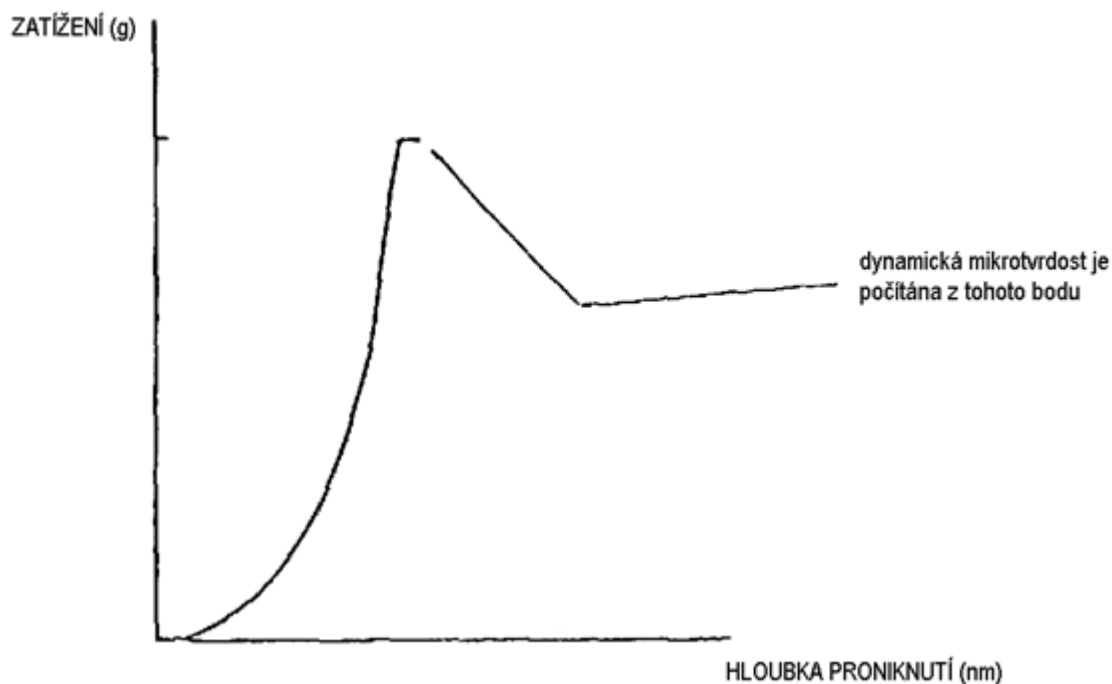
U tohoto nanoindentoru lze nastavit více modu zatěžování a odlehčování

U **modu 1** dochází k zatěžování zvolenou rychlostí a až dosáhne maximálního zatížení (zvolená hodnota), následuje časová prodleva v rozmezí 1-999s a následně nastává odlehčování indentoru. Velikost mikrotvrdosti se určí podle vztahu

$$DHV_1 = \frac{L_{\max}}{A_{\max}} = \frac{kL_{\max}}{h_{\max}^2}$$

Kde DHV je právě hodnota tvrdosti, L_{\max} je hodnota maximálního zatížení, A_{\max} je velikost vtisku po prodlevě, h_{\max} je největší hloubka proniknutí indentoru, k je konstanta, která se volí podle tvaru indentoru

Obrázek číslo 16 ukazuje indentační křivku modu 1 [8].



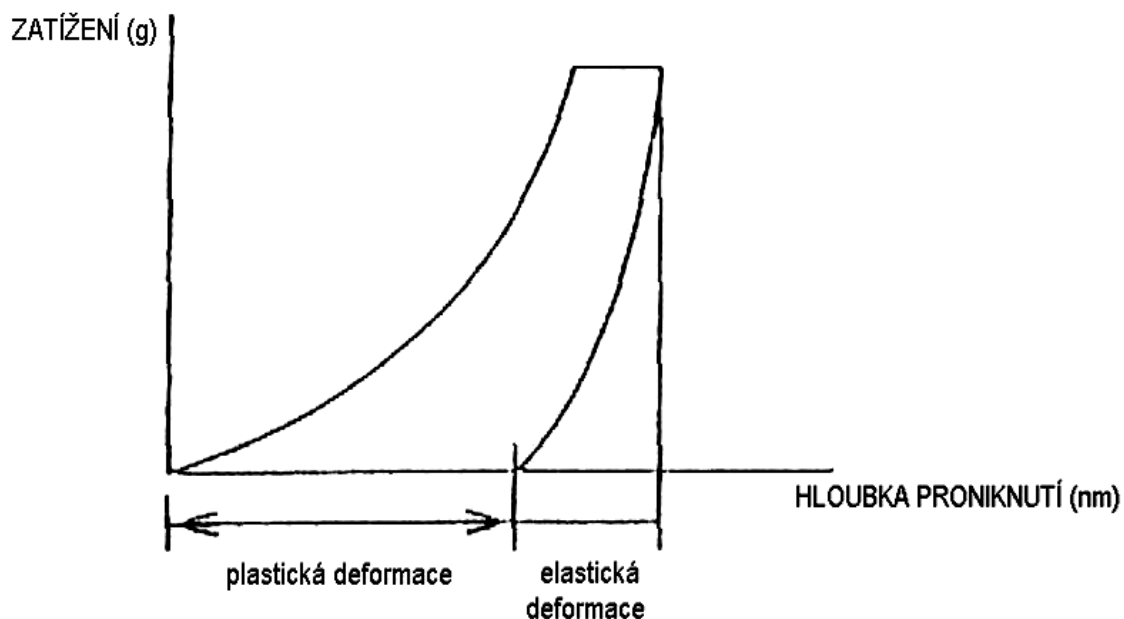
obrázek 16: nanoindentační křivka pro mod 1[8]

U **modu 2** je průběh zatěžování stejný jako u modu 1 pouze s rozdílným výsledkem. Výsledek této zkoušky je indentační křivka zaznamenaná při zatěžování, prodlevě ale i u odlehčování. Z výsledku tohoto měření z jednoduché indentační křivky se kromě tvrdosti většinou určují další mechanické vlastnosti jako podíl elastické a plastické

deformace. U tohoto modu se hodnota tvrdosti vypočte dle vztahu odlehčování. Z výsledku tohoto měření z jednoduché indentační křivky se většinou určují mechanické vlastnosti jako podíl elastické a plastické deformace. U tohoto modu se hodnota tvrdosti vypočte dle vztahu

$$DHV_2 = \frac{L_{\max}}{A_f} = \frac{kL_{\max}}{h_f^2}$$

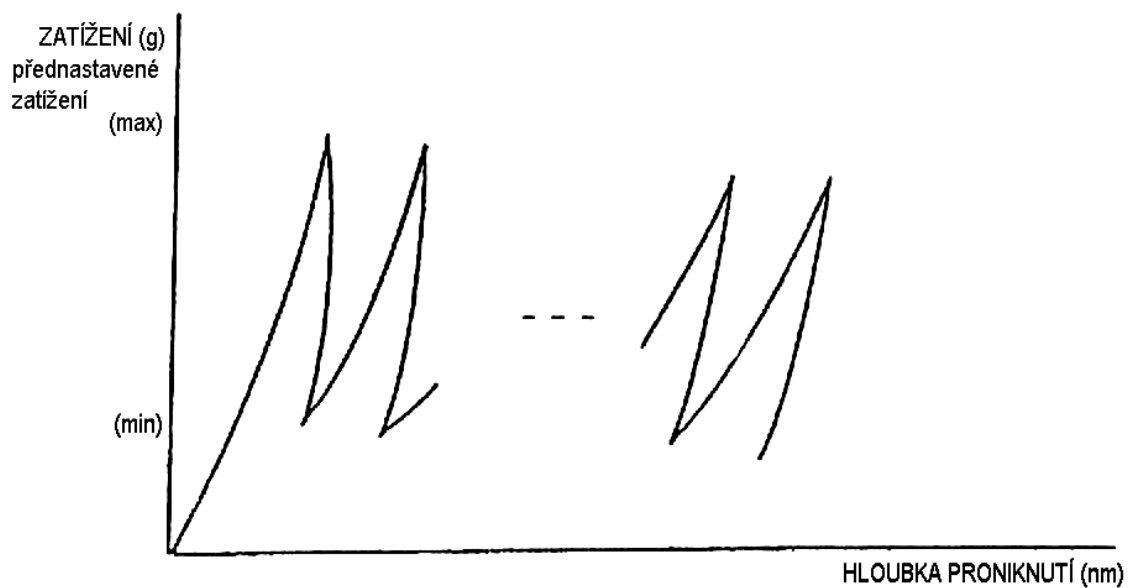
Kde DHV je hodnota mikrotvrdosti, L_{\max} je velikost maximálního zatížení, A_f je plocha vtisku po odlehčení, h_f je hloubka proniknutí indentoru a k je konstanta tvaru indentoru.



obrázek 17: Indentační křivka modu 2 [8]

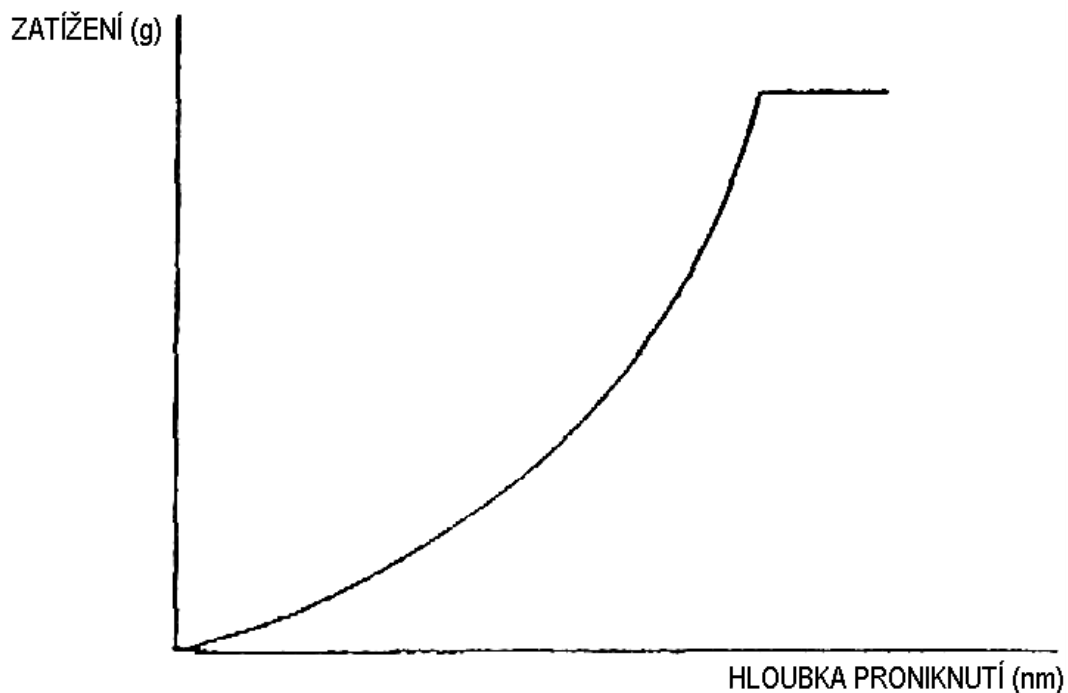
U **modu 3** hodnotí změny deformace u velmi měkkých materiálů.

U **modu 4** dochází k cyklickému zatěžování a odlehčování, zatěžování a odlehčování se dá opakovat až 250x. Celý postup probíhá ve zvoleném rozmezí zatížení a za určité rychlosti zatěžování. Výstupem tohoto modu je cyklická indentační křivka, kdy hodnoty tvrdosti jsou určovány po každém cyklu. Zde by se hodnoty tvrdosti počítali podle vztahu pro mod 2, ale pro každý cyklus by se spočetla jedna hodnota.



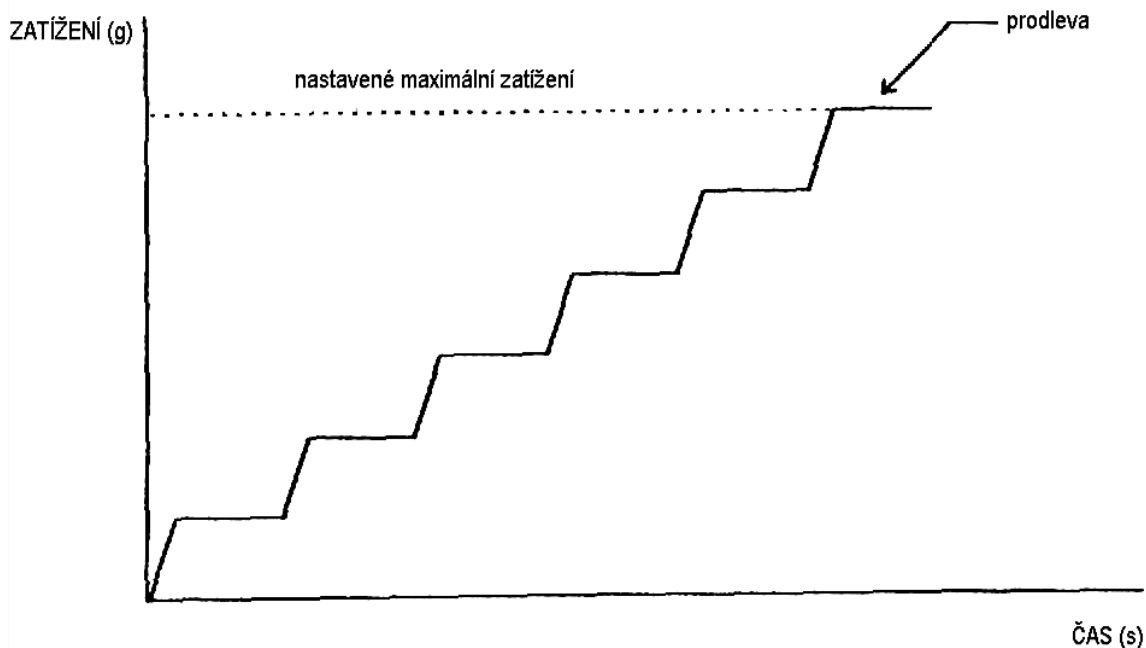
obrázek 18: Indentační křivka modu 4 [8]

U **modu 5** se zatěžuje až do dosažení určité hloubky proniknutí indentoru, poté následuje prodleva a odlehčení. Výstupem je opět indentační křivka, ze které se hodnotí velikost tvrdosti v dané hloubce. Hodnota tvrdosti by se počítala dle vztahu pro mod 1, kdy by se použila část s maximální hloubkou proniknutí indentoru.



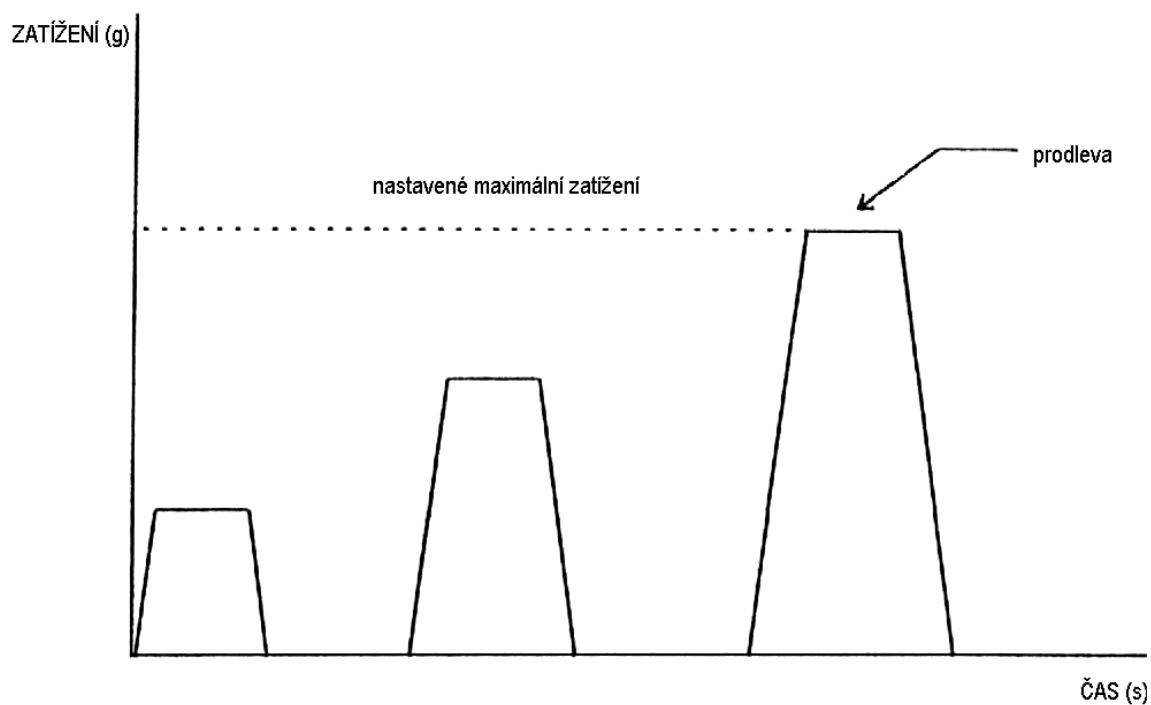
obrázek 19: Indentační křivka modu 5 [8]

U **modu 6** probíhá postupné zatěžování v až 20 krocích s časovými prodlevami 1-10s do zvoleného zatížení, poté následuje opět odlehčení. Zde se hodnotí tvrdost opět po každém kroku podobně jako u cyklického zatěžování. U tohoto modu se počítá hodnota tvrdosti dle vztahu pro mod 1, ale s tím rozdílem, že se počítá pro každý krok zvlášť.



obrázek 20: Indentační křivka modu 6 [8]

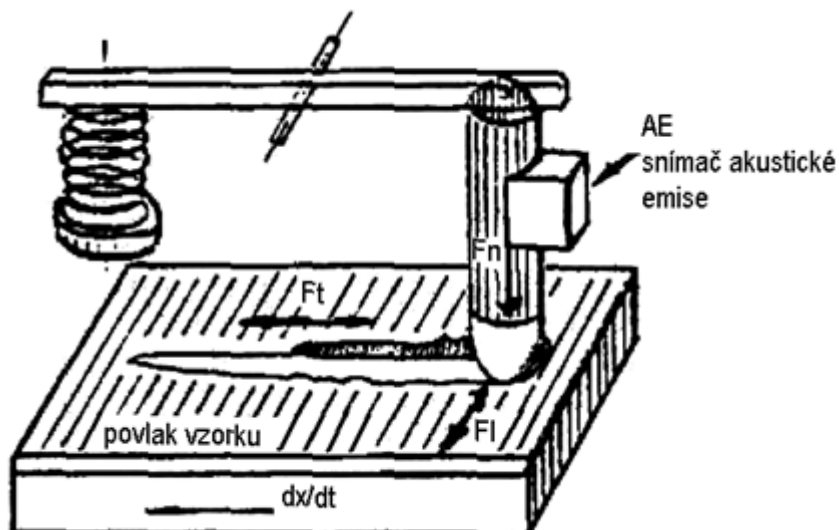
U **modu 7** je postup podobný modu 6. Opět se zde zatěžuje postupně v krocích s následnou prodlevou 1-10s, ale po každém kroku dochází k úplnému odlehčení. Maximální zatížení jednoho kroku se určí vydělením celkového zatížení a počtu nastavených cyklů. Zde je výhodné sledovat elasticko-plastické chování materiálu v jednotlivých krocích a tím i chování materiálu do hloubky.



obrázek 21: Indentační křivka modu 7 [8]

U **modu 8** se neměří mikrotvrdość, ale je určen pro nastavení dotykového bodu, tedy pro samotné seřizení stroje. Tento mod se používá pro snadné určení polohy vzorku vůči indentoru.

4.1.4. Vrypová zkouška



obrázek 22: Schéma vrypové zkoušky [1]

vrstev je tato zkouška používaná na hodnocení adheze, kdy hledáme zatížení, kdy dojde k odtržení tenké vrstvy. Tato zkouška se provádí na přístroji scratch-tester, který je vybavený dvěma siloměry a snímačem akustické emise. [1]

Tato zkouška vychází ze zatěžování povrchu materiálu diamantovým kuželovým hrotem s různým poloměrem zaoblení od 0,1 až do 0,8 mm. Jedná se o vrypy s konstantní zatěžovací silou nebo s postupně rostoucí zatěžovací silou. Pro případ hodnocení tvrdosti se hodnotí zatížení potřebné pro vytvoření šířky vrypu 0,01mm a porušení okolo vrypu. U tenkých

5. Výroba polymerních materiálů

Při výrobě polymerních látek se jedná o seskládání jednotlivých merů do dané struktury.

5.1. Polymerace

Jedná se o nejjednodušší způsob výroby polymerů, jedná se o řetězovou chemickou reakci bez vytvoření vedlejších produktů. Chemické složení polymeru je shodné jako chemické složení jednotlivých monomerů, nemění se tedy chemické složení pouze struktura. Tato chemická reakce má 3 fáze iniciaci, propagaci a terminaci. Iniciace je počátek reakce, kdy do systému přivádíme energii potřebnou pro zahájení reakce, propagace je růst makromolekulárního řetězce a terminace je zakončení chemické reakce a vznik konečného polymeru. [7]

5.2. Kopolymerace

Tato metoda je podobná polymeraci, ale do chemické reakce vstupují 2 či více různých monomerů. [7]

5.3. Polykondenzace

Jedná se opět o chemickou reakci za vzniku makromolekulárního řetězce. Od polymerace se liší vznikem vedlejšího řetězce, kterým je nejčastěji voda. Zde tedy vznikají polymerní materiály s odlišným chemickým složením než základní monomery. Pro vznik této podoby reakce je nutná přítomnost funkčních skupin v monomerech. [7]

5.4. Polyadice

Polyadice je opět chemická reakce kdy dojde ke spojení 2 molekul, které obsahují násobné vazby a jsou schopné adice. Pokud mají sloučeniny více funkčních skupin, nedochází k řetězení (polymerace, polykondenzace), ale k polyadici. Takto vzniklý polymer má stejné chemické složení ale různou strukturu oproti výchozím látkám. Takto se vyrábí hlavně polyurethany. [7]

5.5. Síťování polymerů

Jednotlivé řetězce polymerů by měly nevyhovující mechanické vlastnosti, proto se polymery zesítují. Získá se tak přijatelnější struktura, kdy se jednotlivé řetězce spojí pomocí dalších jednoduchých vazeb. Tímto způsobem vzniká vhodná struktura, kterou je prostorová síť. [7]

Pomocí zesílení se mění vlastnosti polymeru. Ztrácí rozpustnost v běžných rozpouštědlech či tavitelnost, ale získají např. stálost tvaru za vyšších teplot.

"Zesílení polymeru probíhá více způsoby:

-Polykondenzací či polyadicí tří a vícefunkčních monomerů

-zabudováním příčných vazeb mezi lineární polymerní materiály

-reakcí polymerních materiálů s různými chemickými činidly (např. síra u zesílení kaučuků= vulkanizace kaučuku), [7]

6. Vlastnosti polymerních látek

Polymerní látky se v základě dělí podle svých vlastností na elastomery, termoplasty a reaktoplasty. Elastomery jsou polymerní látky, které lze deformovat velmi malou silou při velkých elastických deformacích, aniž by se materiál porušil a přičemž po odlehčení se vrátí do původního stavu. Termoplasty jsou většinou relativně tvrdé a křehké polymerní látky, které zahřátím získávají velkou elasticitu, tento děj se dá vratně opakovat, na rozdíl od reaktoplastů, kdy se dá zahřát jen jednou a po zchladnutí již získá výsledné vlastnosti, zde totiž dojde k chemické reakci, která probíhá právě za vyšších teplot. [7]

6.1. Elastická deformace

Je to jedna ze základních vlastností polymerních materiálů, o kterých chceme znát více informací. Jedná se o pružnou změnu, kdy po odlehčení zatížení není deformace znatelná, materiál se vrátí do původního stavu.

Elastická deformace se prvotně určuje z tahové zkoušky, ale je také možno tuto informaci získat z nanoindentačních zkoušek, kde se hodnotí poměr elastické a plastické deformace. V indentační křivce se dá podíl elastické deformace přečíst z plochy pod odlehčovací částí grafu.

7. Tepelná degradace

K tepelné degradaci dochází u různých materiálů různě rychle. Polymerní materiály jsou na teplotní degradaci celkem náchylné. Při teplotní degradaci vzniká modifikovaná vrstva od povrchu a může dojít až k rozvrstvení polymerního materiálu.

K tepelné degradaci polymerního materiálu dochází vždy, tedy i při teplotě okolí, ale záleží na délce působení vyšší teploty. Známe dva druhy tepelné degradace přirozenou a umělou. Přirozená tepelná degradace probíhá stále při teplotě okolí a pro výrazné ovlivnění mechanických vlastností materiálu jsou zapotřebí velmi dlouhé časové intervaly a umělá tepelná degradace probíhá za zvýšené teploty a ovlivnění materiálu je i zde závislé na době působení zvýšené teploty. Toto umělé stárnutí se uskutečňuje v provozně náročných podmínkách.

Při tepelné degradaci dochází k zmenšení či zvětšení počtu zesíťovaných vazeb. Tedy se buď zhušťuje či ztenčuje prostorová síť. Podle toho zda se zvětší či zmenší počet vazeb, se změní i mechanické vlastnosti polymerního materiálu. Může dojít k změkčení či k ztvrdnutí a zkřehnutí polymeru, ale tepelná degradace se u polymerních materiálů ukáže převážně ve změně elasticko-plastického chování materiálu, tedy změní se poměr elastické a plastické deformace

8. Rentgenová fluorescence

Tato metoda se zařazuje mezi nedestruktivní a spektroskopické metody analytické chemie. Zkoumají se zde elektromagnetická spektra získaná na základě interakce rtg záření s povrchovými vrstvami materiálů a nesoucí informace o přechodech elektronů mezi energetickými hladinami v atomu, slouží k určení chemického složení případně k rozložení chemického složení po povrchu vzorku. Využívá se zde rentgenového záření, pomocí kterého se vybudí vnitřní elektron z obalu atomu do vyšší hladiny. Aby byl atom stabilní tak elektron z vyšší obalové slupky zaplní místo po vybuzeném elektronu a při tomto ději se uvolní energie ve formě fotonu. Uvolněný foton má větší vlnovou délku než původní foton z rentgenového záření. Může se takto přeskládat více elektronů a díky tomu je vytvořeno spektrum fotonů, tedy fluorescenční spektrum. Toto spektrum dává informace o chemickém složení povrchu vzorku při použití kalibrace případně orientační chemické složení při hrubé analýze spekter, nebo pokud se použije kalibrace na hodnocení tloušťky tenkých vrstev, dá se zde získat například tloušťka tenké vrstvy. [21]

Pomocí rentgenové fluorescence lze měřit chemické složení s omezením, že nelze analyzovat lehké prvky ve speciálním případě tloušťku tenkých vrstev. Tímto měřením lze zachytit informace až z hloubky okolo 50 μm v závislosti na druhu analyzovaného materiálu a měření lze realizovat z různě velkých oblastí co do hodnocené plochy. Hodnocenou oblast určujeme pomocí velikosti kolimátoru, která je nastavitelná ve více průměrech od 0,1mm do 0,325mm a obdélníkových rozměrech. Díky možnosti lokálního měření je tato metoda vhodná také pro profilování měření přes vzorek. [21]

9. Základní charakteristika zvolených materiálů

Byly zkoumány 2 základní materiály polyethylen a polyvinylchlorid s různými přísadami jako jsou např. olovo, zinek, mangan. Tyto materiály byly ve válcové podobě a zvoleny byly materiály, které se používají jako elektrické izolace, které se používají v elektrárnách a kde jsou elektrické izolace vystaveny vyšším teplotám.

Polyethylen je řazen mezi termoplasty, tedy polymerní materiály, které by po tepelném ovlivnění neměly výrazně měnit vlastnosti. Tedy nemělo by zde docházet k výrazným změnám. 2 vzorky z 6 byly právě z polyethylenu a to vzorky s čísly 1 a 6. Tento druh polymerního materiálu je vhodný pro elektrické izolace do míst se zvýšenými teplotami. I v této práci bude dokázáno, že tyto materiály jsou tepelně odolnější.

Polyvinylchlorid se řadí mezi plasty, tedy polymerní materiály s menší odolností proti dlouhodobému působení vyšší teploty. Právě v těchto materiálech dochází k výrazným změnám elasticko-plastického chování během působení zvýšené teploty. Tyto polymerní materiály procházejí i změnami elasticko-plastického chování při teplotách okolí, ale tyto změny nedosahují velkých hloubek a vyžadují velmi dlouhý čas, tyto změny se nazývají přirozené stárnutí.

10. Tepelná degradace

Tepelná degradace všech vzorků byla prováděna v peci při 100°C, jedná se tedy o umělé stárnutí. Tímto stárnutím se pokusilo připodobnit materiál stavu po provozu v provozně náročných podmínkách. Izolace z polymerních materiálů byla tedy vystavena stálé zvýšené teplotě, aby bylo dosaženo podobných vlastností polymerního materiálu vystavenému zvýšené teplotě v provozu elektráren. Tepelná degradace probíhala po dobu zhruba 850 hodin.

U původních tepelně neovlivněných vzorků se u různých analýz ukázal vliv přirozené tepelné degradace, tedy změnu vlastností od povrchu. Vzhledem k neznámému datu výroby nebylo možné určit délku přirozeného stárnutí. Tyto změny probíhaly pouze u vzorků s čísly 2-5, tedy u vzorků z polyvinylchloridu.

Tepelná degradace probíhá od povrchu, proto také další měření byla prováděna od povrchu a v příčném řezu, aby se mohlo lépe určit pronikání změn do hloubky od povrchu materiálu a tím tloušťka ovlivněné vrstvy. V příčném řezu byly vzorky měřeny pomocí rentgenové fluorescence z důvodu jednoduchosti měření a nebyla zde nutnost řešit další uchycení vzorku, což by bylo nutno vyřešit u nanoindentačních zkoušek jelikož u krajů vzorků je provádění měření složitější a je nutno řešit speciální přípravu a uchycení vzorků.

Právě díky tepelné degradaci dochází u polymerního materiálu k rozvrstvení materiálu a dá se tedy vzorek přirovnat k systému tenká vrstva substrát, jelikož vlastnosti v jádru vzorku jsou jiné než na povrchu. Díky tomuto rozvrstvení je možno použít analýzy, které jsou optimalizovány pro měření různých druhů tenkých vrstev z hlediska jejich odolnosti, tloušťky a tvrdosti a nanesených na různých druzích základních materiálů co do zejména tvrdostních charakteristik apod.

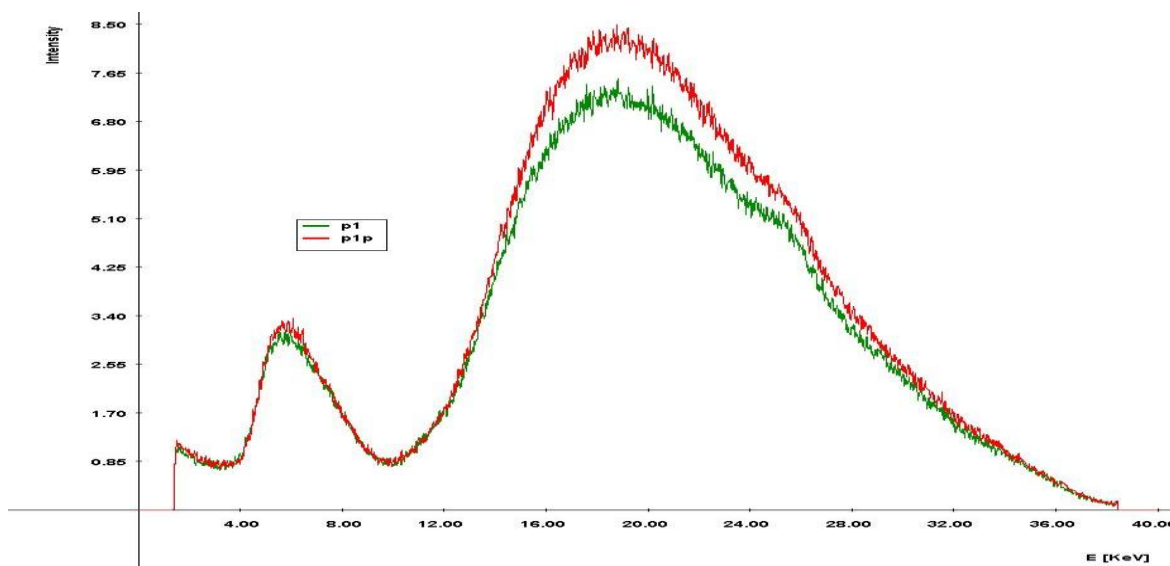
11. Rentgenová fluorescence

Rentgenová fluorescence dává první nástin změn v polymerním materiálu co do změn chemického složení na základě hodnocení rtg fluorescenčních spekter, neboť kalibrace nemohla být provedena. Je zjištěno, zda nějaké změny v materiálu proběhly či nikoliv. Také slouží k určení změny homogenity chemického složení napříč vzorkem při použití kolimátorů s menším průměrem. Jelikož se zde jedná o lokální měření, je možné také profilovat dané změny napříč vzorkem v příčném řezu a z tohoto měření provést 3D graf zobrazení spekter pro studium probíhajících změn. Velikost kolimátoru byla zvolena 0,325mm, tyto měření byly prováděny po dobu 120s, aby v daných spektrech byl více

potlačen šum a získala se větší přesnost (jednotlivé spektrální čáry jsou hladší než při kratším čase měření) a dalo se z nich vyčíst co nejvíce informací.

V těchto grafech je zeleně naznačeno spektrum před tepelným zatížením a červeně spektrum daného plastu po tepelném zatížení.

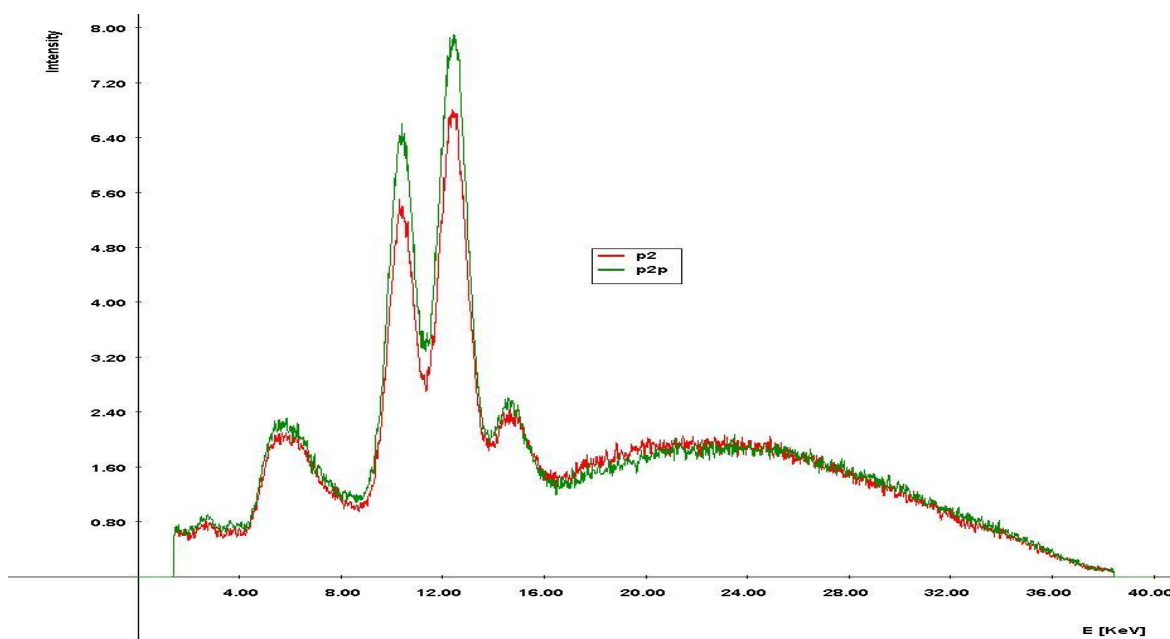
Vzorek 1



obrázek 13: rentgeno-fluorescenční spektrum vzorku 1

U tohoto vzorku je patrné, že nedocházelo k výrazným změnám, ač určitý rozdíl je měřitelný. Není zde patrný žádný prvek, který by měl výraznou spektrální čáru. Ke změnám došlo pouze v pravé části tohoto spektra, tedy nejpravděpodobněji v prvcích jako jsou molybden, stříbro...

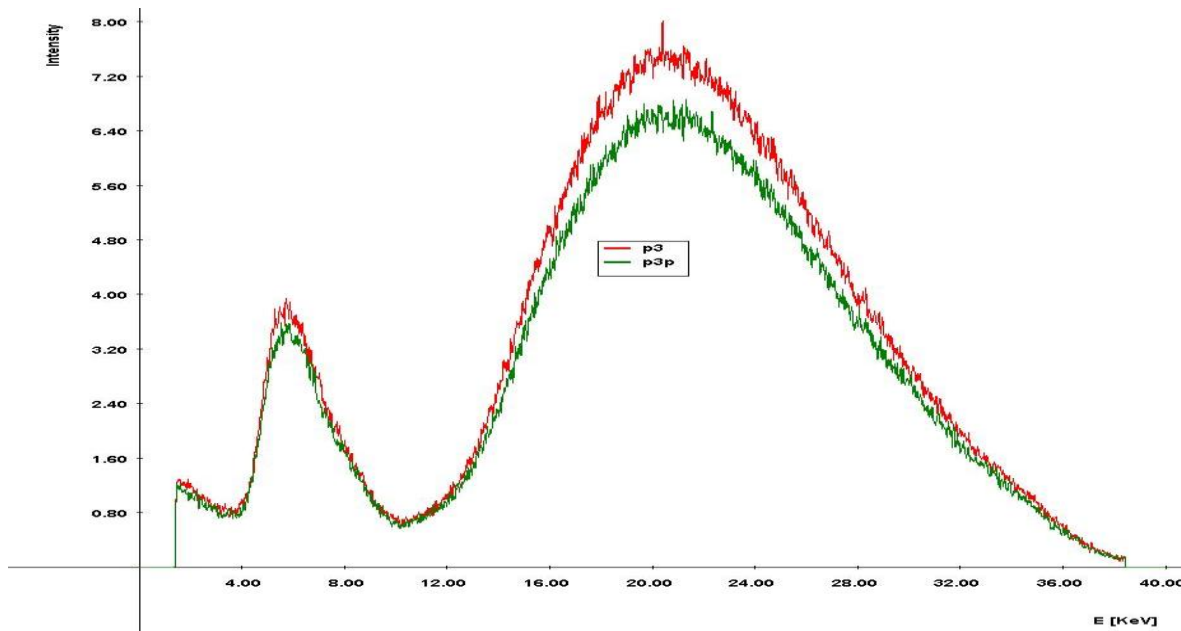
Vzorek 2



obrázek 24: rentgeno-fluorescenční spektrum vzorku 2

Vzorek 2 již vykazuje výrazné změny podél celého spektra. Nejvýraznější jsou tyto změny ve spektrálních čarách olova, což jsou 2 nejvyšší píky v tomto spektru.

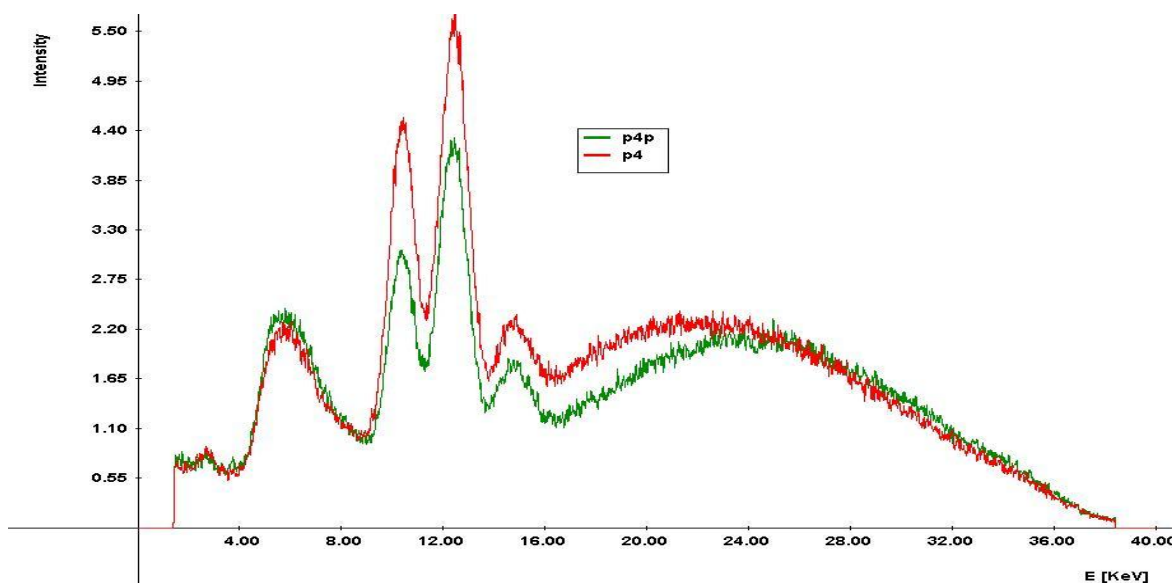
Vzorek 3



Obrázek25: rentgeno-fluorescenční spektrum vzorku 3

Tento vzorek je sporný, jelikož ke změnám jistě došlo, ale nejsou tak výrazné podél celého spektra. V celém spektru došlo k odchýlení po tepelném zatížení od spektra původního tedy od spektra před tepelným zatížením. Změny probíhající po tepelné degradaci zde se ukázali, ale nejsou tak výrazné například jako u vzorku 4, ale jsou větší než u vzorku 1 či 6.

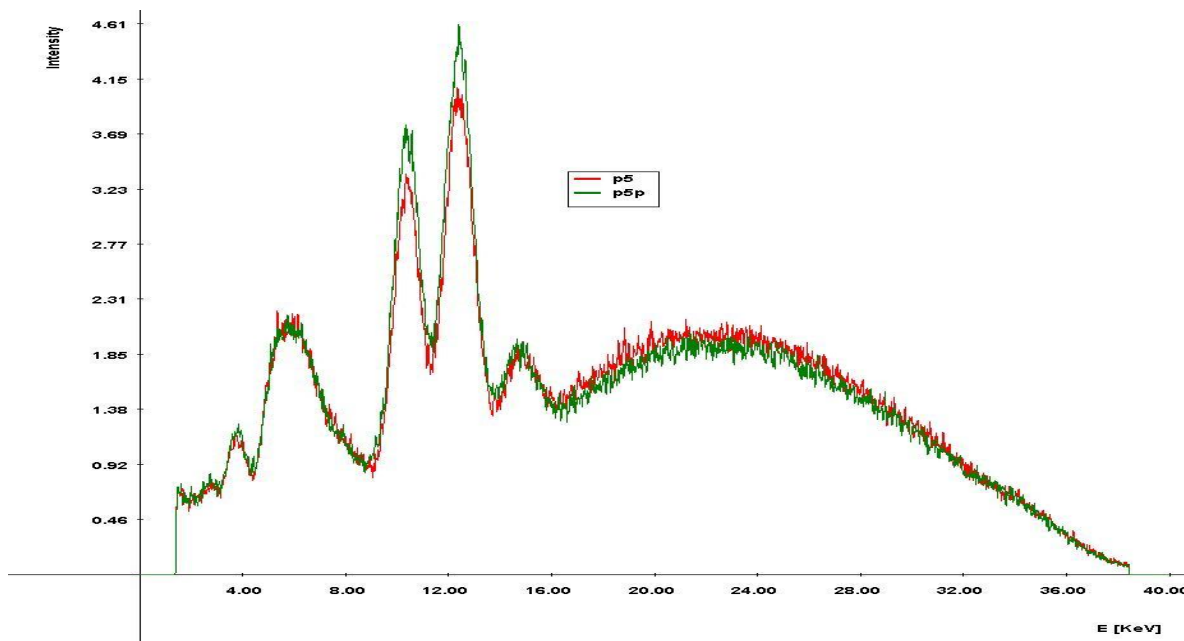
Vzorek 4



obrázek 26: rentgeno-fluorescenční spektrum vzorku 4

Vzorek 5 je opět materiál s výrazným olovem, je zde vidět spektrální čára olova (nejvyšší) a také celkem výrazná spektrální čára manganu (vlevo od olova). Tento materiál vykazuje největší změny po tepelném zatížení.

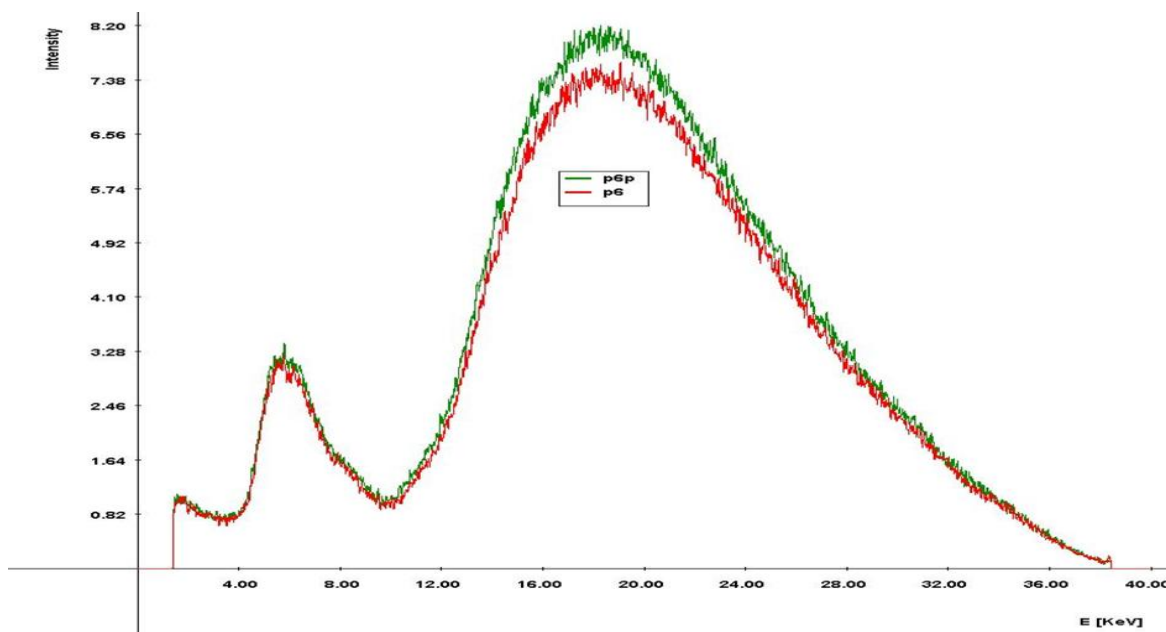
Vzorek 5



obrázek 27: rentgeno-fluorescenční spektrum vzorku 5

Tento vzorek je opět materiál s olovem, ze všech vzorků, které obsahují olovo, se tento měnil nejméně po působení vyšší teploty. I přesto můžeme vidět lehké změny podél celého spektra.

Vzorek 6



obrázek 28: rentgeno-fluorescenční spektrum vzorku 6

Vzorek 6 je opět polyetylen. Tento vzorek neobsahuje výrazné množství olova. Jelikož je tento materiál termoplast, tak podle teorie by nemělo docházet k výrazným změnám po dlouhodobém působení zvýšené teploty, což dokazují i tato spektra. Tyto dvě spektra až na malé odchýlení v pravé části jsou vcelku stejná. Metoda měření však ukazuje, že má možnosti odhalení i těchto menších změn, což ukazuje na její využitelnost.

12. Nanoindentační měření

Toto měření probíhalo na přístroji nanoindentor DUH-202, který umožňuje měřit v 7 módech. Pro zjištění elasticko-plastického chování materiálu jsou vhodné módy 2 a 7 a proto jsem je také použila. Tedy u módu 2 se zjišťuje průběh nanoindentační křivky v 1 cyklu, tedy při zatěžování do maximálního zatížení, při prodlevě a při odlehčení na minimální zatížení. U módu 7 se zjišťuje průběh nanoindentační křivky během 20 cyklů, z cyklické nanoindentační křivky se dá získat mnohem více informací o ovlivnění materiálu do hloubky, o změnách elasticko-plastického chování, o změnách v tvrdosti do hloubky, o zpevnění při opakovaném namáhání a zpevnění povrchovou modifikací než u jednoduché nanoindentační křivky z módu 2.

Byly provedeny prvotní experimenty s použitím různých normálových zatížení a za různých podmínek. Na základě těchto výsledků byly dále optimalizovány podmínky měření zejména velikost maximálního normálového zatížení pro získání maximálních informací ale i pro získání přesnějších informací o změnách v povrchových vrstvách. Z těchto výsledků vyplývá použitelné a zajímavé maximální a minimální zatížení, ale i rychlost zatěžování a časová prodleva při maximálním zatížení.

U módu 2 u neovlivněného materiálu bylo tedy po optimalizaci podmínek měření zvoleno zatížení od 0,2g až do maximálně možného zatížení pro tento materiál, aby ho nanoindentor dokázal změřit díky svému hloubkovému omezení 20 μm , toto zatížení vycházelo většinou 2g. U tepelně ovlivněného materiálu bylo zvoleno optimální zatížení od 1g opět až do maximálního zatížení, kdy byla měřitelná hloubka tímto přístrojem. U módu 7 byly zvoleny vždy jen dvě optimální cyklické zkoušky v každém stavu materiálu, vzhledem k časové náročnosti této zkoušky. Tedy u tepelně neovlivněného materiálu se provedla zkouška při zatížení 0,2g a 1g a u tepelně ovlivněného materiálu bylo zvoleno optimální zatížení 1g a pak druhé vyšší zatížení, které se bralo podle maximálního možného zatížení pro dosažení ještě měřitelných hloubek proniknutí indentoru. Toto maximální zatížení je závislé právě na ovlivnění materiálu tepelnou degradací, tedy zda je materiál více elastický (menší zatížení) či více zpevněný (větší zatížení).

12.1. Nanoindentační zkoušky u materiálu bez tepelné degradace

Mod 2

U tohoto měření je možno určit vlastnosti v dané hloubce materiálu v závislosti na zvoleném zatížení. Toto měření se zaměřuje na určení podílu elastické a plastické deformace a zpevnění povrchových vrstev materiálů. Z postupně zvětšující zátěžné síly se dá určit změna těchto vlastností do hloubky. Více informací lze ovšem získat z měření při použití cyklického módu, kde lze určit změny vlastností do hloubky daného vzorku jak z pohledu změn tvrdosti, změn poměru elastické a plastické deformace, změn ve zpevnění degradačním procesem či změn ve zpevnění opakovaným namáháním cyklickou indentací. Mod 7 je takový mod, kdy provádíme pouze 1 měření s postupně narůstající zatěžovací silou proti módu 2, kde jsme získávali informaci postupným změřením jednotlivých

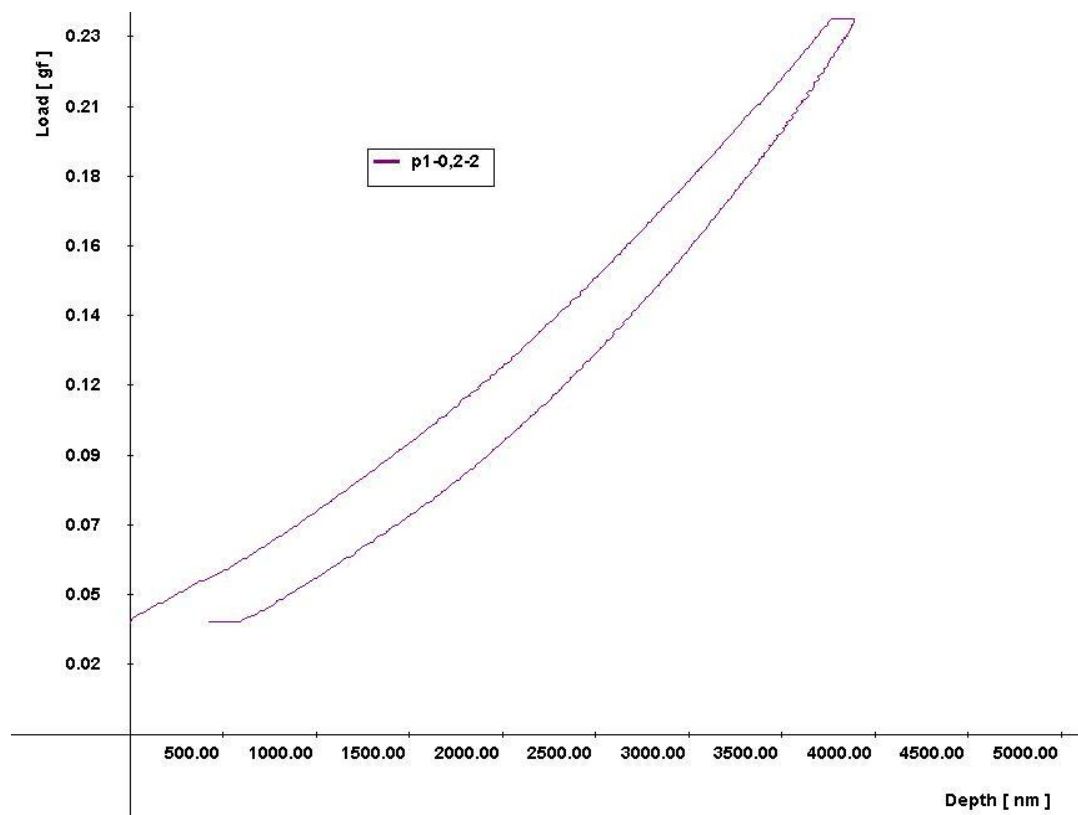
indentačních křivek při použití několika maximálních normálových zatížení (bude uvedeno později). Dále se zde dají vyčíst i další informace jako jsou zpevňování materiálu, maximální hloubka proniknutí či různé další informace o materiálu (délka prodlevy a tomu odpovídající další pronikání, tzv. tečení pod hrotem, různé další průhyby, objevující se v křivkách ukazují na další chování materiálu).

Jednotlivé indentační křivky jsou vloženy v příloze Nanoindentační křivky.

Tyto měření slouží při zjištění základního stavu materiálu a vlastností, které se budou později porovnávat, aby byly určeny změny při teplené degradaci.

Vzorek 1

Nanoindentační křivky č. 1 – č. 3 (viz příloha) ukazují indentační měření pro tepelně neovlivněný materiál při zatíženích 0,2; 1 a 2g. Tento materiál je vzorek polyethylenu, tedy předpokládají se nevýrazné změny po tepelné degradaci. Tento materiál je velmi elastický, což je patrné z odlehčovacích částí křivek, které jsou velmi prohnuté a je pod touto částí indentační křivky velká plocha, která ukazuje velikost elastické deformace. Z průběhu jednotlivých křivek je znatelné postupné zpevňování materiálu do hloubky vzorku, tato vlastnost je viditelná v zatěžovací části křivky, která se postupně stále více stává. Maximální proniknutí indentoru se měnilo od 4 do 15 μm . Tedy tento materiál je na povrchu velmi měkký elastický a má tendenci se do hloubky zpevňovat pravděpodobně vlivem indentačního namáhání



obrázek 29: nanoindentační křivka pro vzorek 1 při zatížení 0,2g pro mod 2

Vzorek 2

Nanoindentační křivky č. 7 - č. 10 ukazují výsledek měření pro tepelně neovlivněný vzorek materiálu číslo 2, tedy pro polyvinylchlorid. Tento materiál se neřadí mezi termoplasty, a tedy je možné předpokládat výraznější změny. Tento vzorek byl měřen při zatíženích 0,2;0,5;1 a 2g, kdy maximální hloubka proniknutí indentoru se pohybovala od 4-15 μm . Tento materiál je taktéž celkem elastický, i když podíl elastické deformace je menší, než u materiálu č. 1. Zpevňování tohoto materiálu do hloubky je velmi výrazné. Zde je výraznější plastická deformace nad elastickou deformací.

Vzorek 3

Nanoindentační křivky č. 15 - č. 20 jsou výsledky měření pro tepelně nedegradovaný materiál 3. Vzorku. Tato měření byla provedena při zatíženích 0,2;0,5;1;2;5;10g, kdy maximální hloubka proniknutí indentoru je od 1,4-16 μm . Na povrchu byl zjištěn větší podíl elastické deformace, což vyplývá z první indentační křivky z této série. Do hloubky se materiál výrazně zpevňoval a tedy i podíl plastické deformace rostl na úkor elastické deformace.

Vzorek 4

Z nanoindentačních křivek č. 25 - č. 28 se ukazují výsledky měření pro tepelně nedegradovaný materiál u vzorku 4 měřený při zatíženích 0,2;0,5;1 a 2g, kdy maximální hloubka proniknutí indentoru byla 5-18 μm . Tento materiál vykazuje velmi výrazný podíl elastické deformace, jelikož plocha pod odlehčovací částí této křivky je velká. Zpevňování tohoto materiálu není tak výrazné což ukazují jednotlivé křivky ze zatěžovací části křivek. Materiál 4 je polyvinylchlorid a tedy to není termoplast a mělo by po tepelné degradaci dojít k výraznějším změnám.

Vzorek 5

Nanoindentační křivky č. 35 - č. 38 jsou výsledkem měření vzorku materiálu 5 pro tepelně neovlivněný materiál, kdy maximální hloubka proniknutí indentoru byla 4-13 μm . tento materiál není tak elastický, jelikož plocha pod odlehčovací částí indentační křivky není tak velká. Naopak zpevňování materiálu je velmi výrazné. Tvrdost tohoto materiálu do hloubky velmi prudce roste. Tento materiál opět nepatří mezi termoplasty, tedy změny po tepelné degradaci by mohli být opět výraznější.

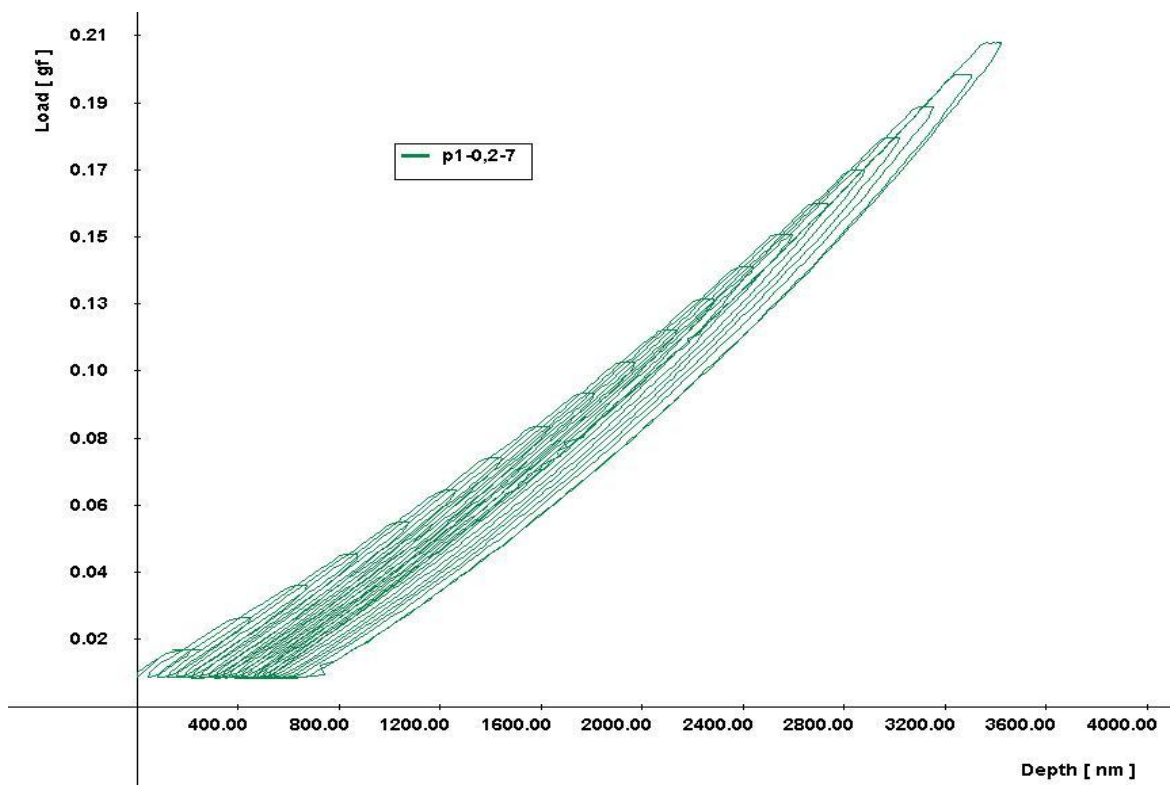
Vzorek 6

Nanoindentační křivky č. 44 - č. 51 ukazují výsledky nanoindentačního měření pro tepelně nedegradovaný materiál měřený při zatíženích 0,2;0,5;1;2;5;8;10;12 a 15g, kdy maximální hloubka proniknutí indentoru je 7-17 μm , z toho vyplývá, že tento materiál je podstatně měkčí než předchozí, jelikož maximální hloubka proniknutí indentoru u nejmenšího zatížení je skoro dvojnásobně větší. Tento materiál nevykazuje na povrchu tak výrazný podíl elastické deformace, ale do hloubky tento podíl elastické deformace mírně vzroste.

Mod 7

Vzorek 1

V cyklické indentační křivce č. 56 měřené při zatížení 0,2g je vidět výsledek měření vzorku 1 před tepelnou degradací. Ze zhuštění jednotlivých křivek, které je stále stejné, vyplývá, že do hloubky 4 μm nedochází ke zpevňování materiálu. V tomto materiálu tedy nedochází k tzv. přirozenému stárnutí, kdy na povrchu vzorku vznikne ovlivněná vrstva i díky působení normální okolní teploty.



obrázek30: nanoindentační křivka pro vzorek 1 při zatížení 0,2g pro mod 7

V cyklické indentační křivce č. 57 pro tepelně nedegradovaný materiál měřené při zatížení 1g, při tomto zatížení byly měřené všechny materiály, je vidět, že toto zatížení je optimální pro dané zkoumané materiály a jsou při tomto zatížení jednotlivé materiály porovnatelné. I při tomto zatížení má materiál 1 konstantní zhuštění jednotlivých indentačních křivek a až do hloubky 11 μ m nedochází ke zpevňování materiálu.

Vzorek 2

Z průběhu cyklické nanoindentační křivky č. 60 pro tepelně nedegradovaný materiál 2 měřené při zatížení 0,2g je vidět, že zhuštění jednotlivých křivek je konstantní, ale dochází zde ke zpevňování v důsledku cyklické nanoindentace, jelikož jednotlivé křivky mají stále prudší zatěžovací část. Tedy tento materiál v tepelně nedegradovaném stavu nemá viditelnou oblast přirozeného stárnutí.

Cyklická nanoindentační křivka č. 61 pro tepelně nedegradovaný materiál 2 měřený při zatížení 1g ukazuje, že do hloubky 10 μ m stále vzrůstá podíl elastické deformace a i zhuštění daných křivek je stále menší. Z čehož plyne, že na povrchu je tvrdší vrstva vzniklá přirozeným stárnutím daného polymerního materiálu.

Vzorek 3

Výsledkem cyklického nanoindentačního měření pro tepelně nedegradovaný materiál při zatížení 0,2g je křivka č. 66. Toto měření není čisté, jelikož nanoindentor zachytil různé záchvěvy z okolí, jelikož měření při takhle malých zatíženích jsou velmi citlivá. Toto měření dosáhlo maximální hloubky proniknutí indentoru 3 μ m. Je zde patrné, že zhuštění daných křivek je stále konstantní a tedy nedocházelo k přirozenému stárnutí. Naopak zpevňování vlivem cyklické zkoušky je zde velmi výrazné. Také změna podílu elastické deformace je zde viditelná.

Cyklická nanoindentační křivka č. 67 je výsledkem měření tepelně nedegradovaného materiálu 3 a je měřená při zatížení 1g. Toto měření dosáhlo maximální hloubky proniknutí indentoru 10 μ m a v této oblasti nedošlo ke změně ve zhuštění jednotlivých křivek a tedy ani ke změně tvrdosti v dané oblasti. Pouze u tohoto materiálu dochází k výrazné změně podílu elastické deformace vzhledem k hloubce měření.

Vzorek 4

Cyklická indentační křivka č. 68 ukazuje výsledek měření pro tepelně neovlivněný materiál 4 při zatížení 0,2g. Maximální hloubka proniknutí indentoru je 6 μ m. Zhuštění křivek je zde odlišné v průběhu této zkoušky. Tedy na povrchu je tvrdší vrstva vzniklá vlivem přirozeného stárnutí. I zde je patrná změna podílu elastické deformace vzhledem k hloubce proniknutí indentoru.

Z průběhu nanoindentační křivky č. 69 pro tepelně nedegradovaný materiál se dá vyčíst, že nedochází k tak výrazné změně zhuštění jednotlivých křivek v průběhu celé zkoušky jako u zatížení 0,2g, tedy tyto křivky již neobsáhnou tak jemnou změnu v malé oblasti. Maximální hloubka proniknutí indentoru je zde 10 μ m. Je zde opět patrná výrazná změna elasticity směrem ke středu vzorku.

Vzorek 5

Cyklická nanoindentační křivka č. 73 podává výsledek cyklické indentační zkoušky pro tepelně nedegradovaný materiál při zatížení 0,2g. Tato zkouška dosáhla maximální hloubky proniknutí indentoru 3 μ m. V této vrstvě došlo ke změně zhuštění jednotlivých křivek a tedy i ke změně tvrdosti. I u tohoto materiálu dochází ke změně podílu elastické deformace směrem ke středu vzorku.

Z cyklické indentační křivky č. 74 pro vzorek 5 před tepelnou degradací se dá vyčíst změna zhuštění jednotlivých křivek a tedy i změna tvrdosti v této vrstvě na povrchu tohoto vzorku je tvrdší vrstva vzniklá přirozeným stárnutím. Jako u všech předchozích materiálů i zde je patrná změna podílu elastické deformace.

Vzorek 6

Cyklická nanoindentační křivka č. 78 měřená pro tepelně nezatížený materiál 6 při zatížení 1g ukazuje vrstvu přirozeně zestárlou na povrchu daného vzorku, tedy vrstvu tvrdší než materiál směrem ke středu vzorku. Maximální hloubka proniknutí indentoru je 5 μ m. I zde je patrná změna podílu elastické deformace.

Cyklická nanoindentační křivka č. 79 je výsledkem měření pro tepelně nedegradovaný materiál měřená při zatížení 1g. Zde je patrné zpevnění materiálu jak vlivem cyklické indentační zkoušky, tak vlivem přirozeného stárnutí. Tento materiál vykazuje výraznou změnu podílu elastické deformace, která se mění směrem ke středu vzorku. Maximální hloubka proniknutí indentoru je 15 μ m. Tato oblast je dostatečná pro zjištění změn tvrdosti i podílu elastické deformace.

12.2. Nanoindentační zkoušky pro tepelně degradovaný materiál

Mod 2

Vzorek 1

Z nanoindentačních křivek č. 4 - č. 6 pro materiál 1 po tepelné degradaci měřených při zatíženích 0,2;1;2g vyplývá, že u tohoto materiálu nedošlo k výrazným změnám. Maximální hloubka proniknutí indentoru je téměř totožná 4-15 μm . I po tepelném ovlivnění je tento materiál velmi elastický a vykazuje zpevňování do hloubky. Tedy tyto křivky jsou srovnatelné s tepelně nezatíženým stavem materiálu 1. U vzorku 1 nedošlo k výrazným změnám v elasticko-plastickém chování tohoto materiálu.

Vzorek 2

Indentační křivky č. 11 - č. 14 ukazují materiál 2 u tepelně degradovaného stavu. Tyto křivky byly měřeny při zatíženích 1;2;10;100g. Z těchto křivek plyne, že tento materiál je podstatně tvrdší než materiál před tepelnou degradací. Maximální hloubka proniknutí indentoru je 1-14 μm . I podíl elastické deformace je podstatně menší než u nedegradovaného materiálu. I tento stav materiálu se s postupem do hloubky zpevňoval. Tento materiál tedy vykazuje velmi výrazné změny jak v tvrdosti, tak v elasticko-plastických vlastnostech.

Vzorek 3

Z nanoindentačních křivek č. 21 - č. 24 pro tepelně nedegradovaný materiál pro vzorek 3 vyplývá, že u tohoto vzorku k nějakým změnám došlo. Maximální hloubky proniknutí indentoru jsou 3,5-14 μm . Tento materiál vykazuje výrazné zpevňování s postupem do hloubky i celkem velký podíl elastické deformace. Dále je zde patrné, že elasticita do hloubky roste, tedy tento materiál je méně zpevněn s postupem do hloubky

Vzorek 4

Nanoindentační křivky č. 39 - č. 43 jsou měřeny pro vzorek 4 po tepelné degradaci při zatíženích 0,5;1;2;10;40 a 100g, kdy maximální hloubka proniknutí indentoru činila 1,2-17 μm . Podíl elastické deformace u tohoto materiálu je na povrchu velmi malý, tedy na povrchu je tento materiál velmi plastický, přičemž do hloubky podíl elastické deformace výrazně roste. I zpevňování daného materiálu je výraznější až ve větších hloubkách daného materiálu a nedochází k němu již od povrchu. Zde je také možno vidět změny oproti tepelně nezestárlému materiálu jak v podílu elastické deformace, tak v zatížení použitelném na tento druh materiálu a tedy i v maximální hloubce proniknutí indentoru. U tohoto materiálu docházelo k největším změnám po tepelné degradaci.

Vzorek 5

Výsledky měřeného vzorku 5 pro tepelně degradovaný stav materiálu jsou vidět na nanoindentačních křivkách č. 39 - č. 42. Tyto křivky byly měřeny při zatíženích 1;2;10 a 50g, tedy je zde patrné, že i tento materiál je tvrdší jelikož je možno použít větších zatížení. Je zde vidět celkem velký podíl elastické deformace na povrchu, ale směrem do středu vzorku tento podíl elastické deformace klesá. I u tohoto typu polymerního materiálu jsou viditelné výrazné změny po tepelné degradaci.

Vzorek 6

Z nanoindentačních křivek č. 52 - č. 55 pro tepelně zestárlý polymerní materiál 6 měřených při zatížení 1;2;5;15g lze vyčíst nevýrazné změny oproti tepelně nedegradovanému materiálu. Maximální hloubka proniknutí indentoru rostla od 4,5 μm do 17 μm . Je zde změna v proniknutí indentoru u nejmenšího zatížení, která oproti teplotně nedegradovanému materiálu klesla. I zde je vidět menší podíl elastické deformace na povrchu oproti větším hloubkám proniknutí.

Mod 7

Vzorek 1

Cyklická indentační křivka č. 58 je měřená pro materiál 1 při zatížení 0,2g. Je zde čitelný velký podíl elastické deformace v průběhu celé zkoušky. Ze zhuštění jednotlivých křivek se dá určit, zda došlo k ovlivnění daného materiálu díky tepelnému zatížení či nikoliv. V tomto případě jsou jednotlivé křivky stále stejně od sebe, a tedy je patrné, že zde k ovlivnění nedošlo, či je ovlivněná vrstva větší než změřená, která je 4 μ m. Vzhledem k teplotně nedegradovanému materiálu došlo ke změně ve velikosti elastické deformace, kde po tepelném zatížení tento podíl vzrostl. K jiným změnám nedošlo a bylo i předpokládáno, že nedojde, jelikož tento materiál patří mezi termoplasty.

Cyklická nanoindentační zkouška č. 59 je výsledkem zkoušky při zatížení 1g. I zde je patrný větší podíl elastické deformace oproti teplotně nedegradovanému materiálu. Ani v této oblasti 11 μ m, která je větší než u měření při zatížení 0,2g, není vidět vrstva tvrdšího materiálu vlivem tepelného ovlivnění. U tohoto materiálu je výrazné zpevnění pouze vlivem cyklické zkoušky. Oproti teplotně nedegradovanému stavu materiálu nedošlo k výrazným změnám.

Vzorek 2

Z cyklické indentační křivky č. 62 měřené pro zatížení 1g je maximální hloubka proniknutí indentoru 1,2 μ m. Díky tak malé hloubce proniknutí indentoru je tato zkouška velice citlivá na okolní zámky a proto i křivka není úplně čistá. Není z této křivky patrná změna zhuštění čar a tedy ani změna tvrdosti, pouze je zde patrné zpevnění vlivem cyklické indentační zkoušky. Po tepelném zatížení je vidět změna podílu elastické deformace. I zde se velmi liší daná křivka vzhledem ke křivce bez tepelného ovlivnění. Velmi se liší maximální hloubka proniknutí.

Z cyklické nanoindentační křivky č. 63 měřené zatížením 100g vyplývá, že maximální hloubka proniknutí indentoru je zde 18 μ m není zde viditelná ovlivněná vrstva materiálu, ale to může být způsobeno velkou hloubkou proniknutí. Při tomto zatížení není změna podílu elastické deformace tak výrazná ale přesto je měřitelná.

Vzorek 3

Cyklická indentační křivka č. 66 měřená pro teplotně degradovaný materiál 3 při zatížení 1g ukazuje, že na povrchu vzorku mají indentační křivky menší hustotu a tedy materiál je tvrdší směrem ke středu vzorku. Tedy po tepelné degradaci se tento materiál na povrchu změkčil. Změna podílu elastické deformace je zde také patrná. Oproti teplotně nedegradovanému materiálu se změnila převážně hodnota maximálního proniknutí indentoru a to z 10 na 6 μ m. A došlo ke změkčení povrchové části vzorku.

Z cyklické nanoindentační křivky č. 67 měřené pro teplotně degradovaný materiál 3 při zatížení 10g vyplývá, že i zde se hustota jednotlivých indentačních křivek do středu vzorku zmenšuje, tedy že materiál je na povrchu měkčí. Maximální hloubka proniknutí indentoru je zde 16 μ m. U tohoto vzorku je také velmi patrné zpevnění materiálu vlivem cyklické nanoindentační zkoušky.

Vzorek 4

Výsledkem měření cyklické nanoindentační zkoušky pro tepelně degradovaný materiál 4 je indentační křivka č. 70, která je měřena při zatížení 1g. Tato křivka ukazuje konstantní zhuštění jednotlivých křivek až do hloubky 1,5 μ m. Tedy v této hloubce není patrná změna tvrdosti a tedy vliv tepelné degradace. I změna podílu elastické deformace je zde zanedbatelná. U tohoto vzorku došlo k výrazným změnám proti tepelně nezatíženému stavu materiálu, změna je viditelná na maximální hloubce proniknutí indentoru.

Z nanoindentační křivky č. 71 měřené při zatížení 25g lze vyčíst již různé zhuštění jednotlivých indentačních křivek na povrchu vzorku a tedy i rozdílnou tvrdost. Toto měření proniklo do hloubky 8 μ m. I při tomto zatížení je změna podílu elastické deformace zanedbatelná.

Z cyklické indentační křivky č. 72 měřené zatížením 70g vyplývá, že zde je již hustota jednotlivých křivek konstantní a tedy při tak velkém zatížení, kde indentor pronikne do hloubky 15 μ m již nelze určit ovlivněnou vrstvu na povrchu vzorku, jelikož rozestupy mezi jednotlivými křivkami jsou již moc velké, aby zachytily danou změnu.

Vzorek 5

Z cyklické nanoindentační křivky č. 75 měřené při zatížení 1g vyplývá, že zde je velmi malá hloubka proniknutí indentoru a to 1,3 μ m a není zde patrná změna zhuštění jednotlivých indentačních křivek a to může být způsobeno velmi malou hloubkou proniknutí indentoru. U tohoto materiálu je změna podílu elastické deformace výraznější. Oproti tepelně nezatíženému vzorku proběhly výrazné změny a jsou viditelné ve změně maximální hloubky proniknutí indentoru.

Cyklická nanoindentační křivka č. 76 ukazuje výsledek měření pro tepelně degradovaný materiál měřený při zatížení 10g. Při tomto měření pronikl indentor do hloubky 5 μ m. Zde je již patrné výrazná změna zhuštění jednotlivých křivek, kdy na začátku zkoušky byl materiál měkčí a s postupem ke středu vzorku materiál zpevňoval vlivem cyklické indentace. Změna podílu elastické deformace u tohoto zatížení není již tak výrazná.

Z cyklické indentační zkoušky č. 77 měřené při zatížení 100g lze přeciť, že i zde je patrná změna zhuštění daných křivek do hloubky 12 μ m a tedy i změnu tvrdosti, přičemž na povrchu je materiál měkčí a s postupem do hloubky se zpevňuje vlivem cyklické indentace. Zde je již patrná výraznější změna podílu elastické deformace s postupem do hloubky vzorku.

Vzorek 6

Výsledkem měření tepelně degradovaného materiálu 6 je cyklická indentační křivka č. 80. Z této křivky je patrné, že nedošlo ke změně v zhuštění jednotlivých křivek, tedy ani ke zpevnění materiálu vlivem tepelné degradace. Ke zpevňování materiálu docházelo, ale vlivem cyklické nanoindentační zkoušky. Je zde také patrná velká změna podílu elastické deformace. Oproti křivce pro tepelně nedegradovaný materiál nedošlo k výrazným změnám: zhuštění, sklon i maximální hloubka proniknutí indentoru jsou srovnatelné

Cyklická indentační křivka č. 81 ukazuje výsledek měření při zatížení 10g. Je zde patrné pouze zpevňování materiálu vlivem cyklické indentační zkoušky nikoliv vlivem dlouhodobého tepelného zatížení. Maximální hloubka proniknutí indentoru je 16 μ m. při tomto zatížení byl měřen i tepelně nedegradovaný materiál a výsledky obou cyklických

indentačních zkoušek jsou srovnatelné, tedy u tohoto materiálu nedochází k výrazným změnám.

13. Měření vybraných polymerních materiálů při kratších časových intervalech tepelné degradace

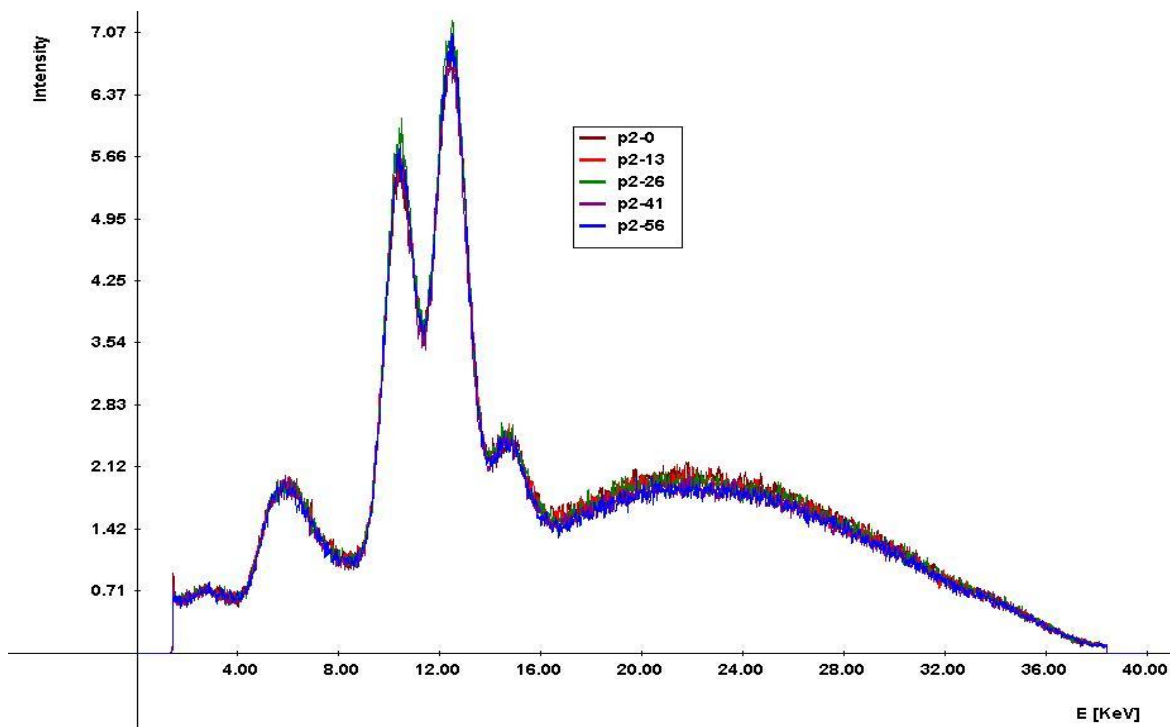
Pro doplnění dalších informací byly vzorky změřeny po kratších časových intervalech, kdy byly vzorky změřeny nejprve pomocí rentgenové fluorescence a po zjištění nějakých změn oproti nezestárlému polymernímu materiálu byla provedena i nanoindentace. Tyto zkoušky byly provedeny pouze u vzorků s výraznými změnami, které byly prokázány u vzorků zestárlých 850 hodin.

13.1. Rentgenová fluorescence

Tato metoda zkoušení byla použita pro zjištění, zda v materiálu došlo k nějakým změnám. Tedy po kratších časových intervalech byly vždy všechny vzorky proměřeny a uložena jejich spektra, která se následně porovnávala v jednotlivých časových intervalech. Výsledná porovnání jsou přiložena níže. Časové intervaly byly zvoleny 13, 26, 41 a 56 hodin. Dále nebylo možné dojít z důvodu časového omezení na tuto práci.

Vzorek 2

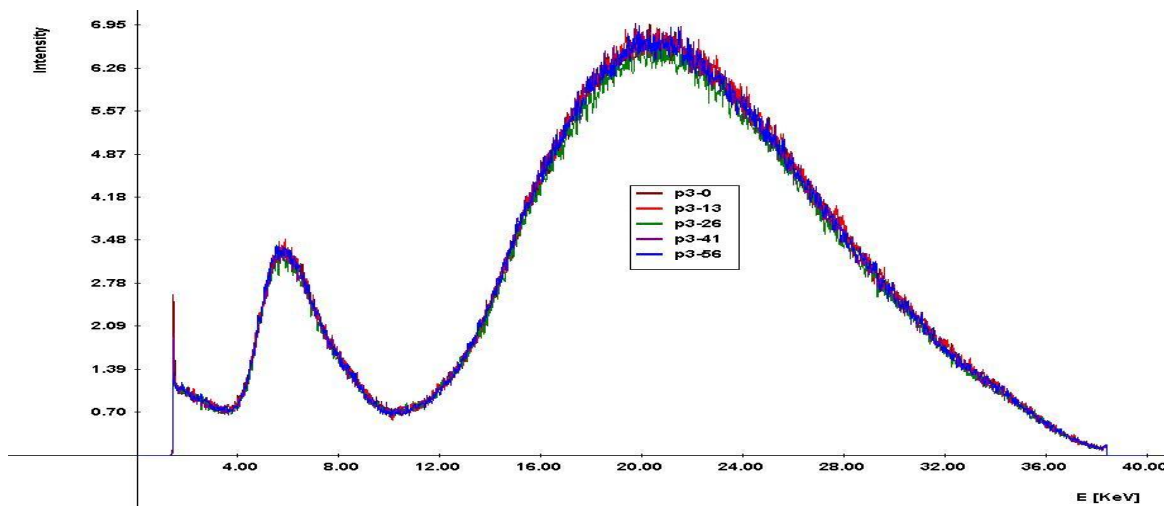
U tohoto vzorku byly prokázány změny, které proběhly díky působení zvýšené teploty již po 41h, jak ukazuje následné srovnání spekter, i nadále po 41 hodinách tyto změny pokračovaly. Docházelo k poklesu zastoupení olova na měřené straně daného válcového povrchu.



obrázek 31: rentgeno-fluorescenční spektrum vzorku 2 při průběžném stárnutí

Vzorek 3

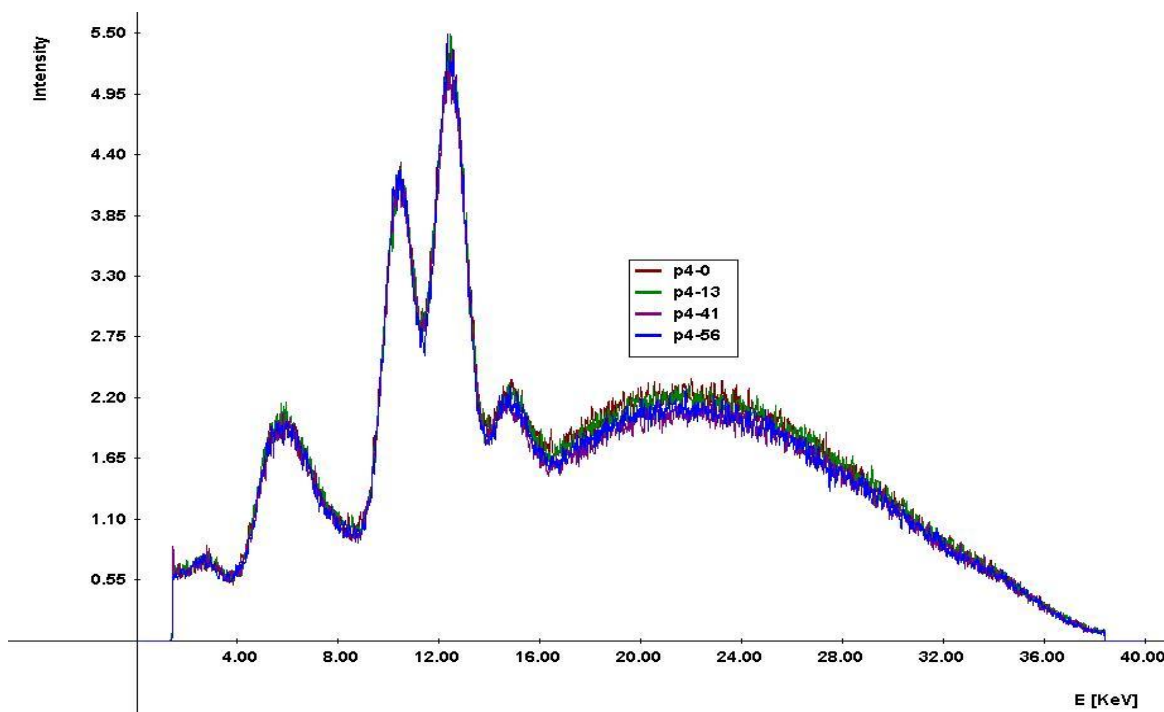
Tento materiál nevykazuje tak výrazné změny, ale po zvětšení vybraných částí spektra se ukázaly ne moc výrazné změny již po 26 hodinách, které se dál nijak výrazně nezvětšovaly. Tedy zde je potřeba větší časový horizont měření, aby byly prokázány změny naměřené po 850 hodinách.



obrázek 32: rentgeno-fluorescenční spektrum vzorku 3 při průběžném stárnutí

Vzorek 4

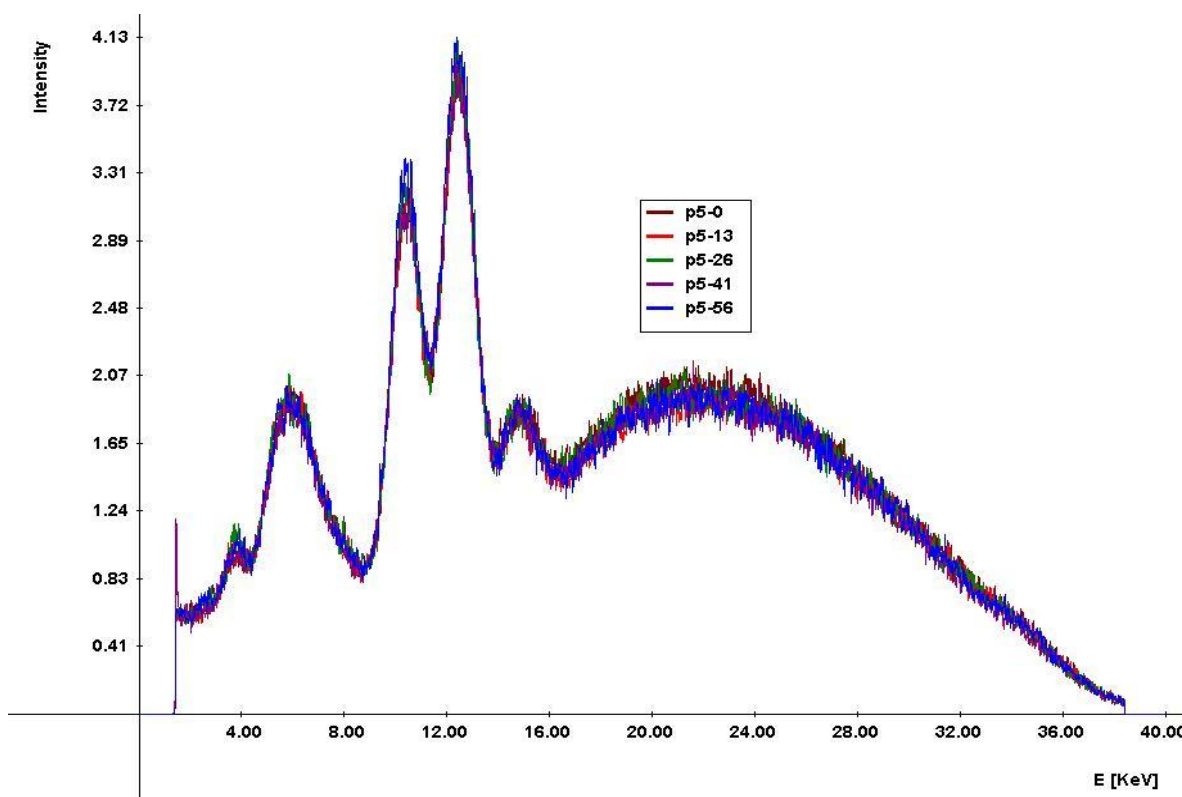
U tohoto vzorku byly zachyceny první změny po působení 41 hodin zvýšené teploty. Při dalším tepelném zatěžování se tyto změny opět zvětšily. Tyto změny jsou viditelné převážně v pravé části daného spektra.



Obrázek 33: rentgeno-fluorescenční spektrum vzorku 4 při průběžném stárnutí

Vzorek 5

U tohoto materiálu byly změny na fluorescenci zachyceny jako první a tedy již po 13 hodinách. Tyto změny nadále rostly, i když ne nijak rychle. Tento růst byl viditelný při zvětšení daných spekter.



obrázek 34: rentgeno-fluorescenční spektrum vzorku 5 při průběžném stárnutí

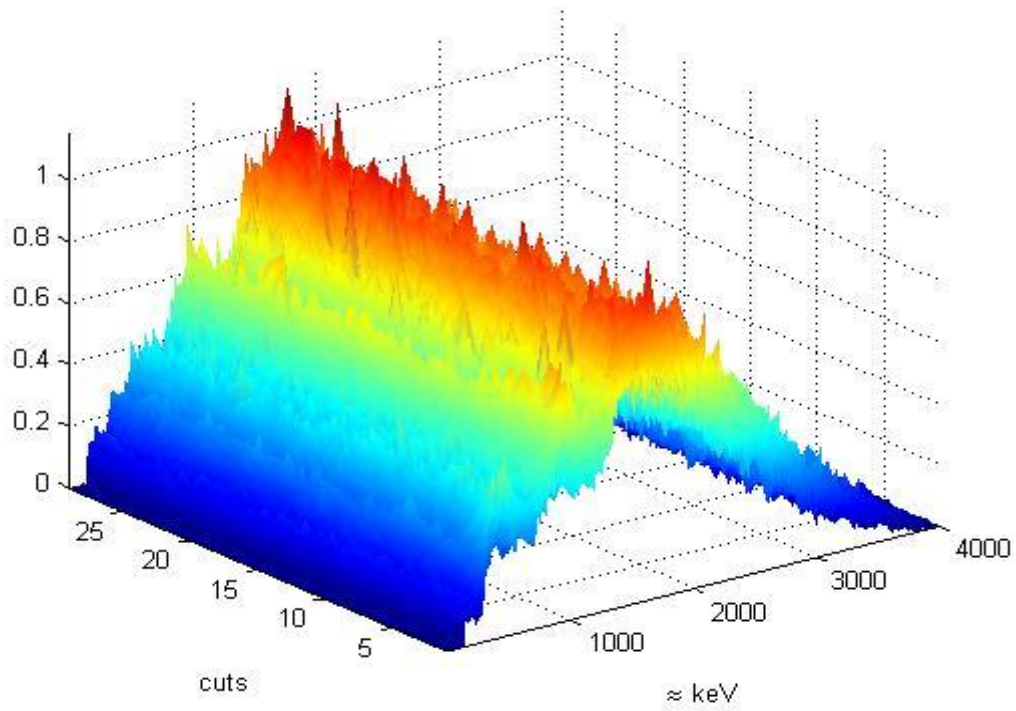
13.2. Nanoindentace

Nanoindentační křivky č. 82- č. 105 ukazují, jak probíhaly změny postupně u jednotlivých vzorků 2-4. Tyto indentační křivky byly měřeny pro tepelně zatížené vzorky pouze kratšími časovými úseky. Nanoindentační měření byla použita po zjištění změn u rentgenové fluorescence. U všech těchto průběžných výsledků se ukazuje, že změny dokázané v předchozích výsledcích nevznikaly skokem, ale tyto změny byly postupné. Chování jednotlivých materiálů odpovídá dříve zjištěným výsledkům získaných při měření jednotlivých materiálů.

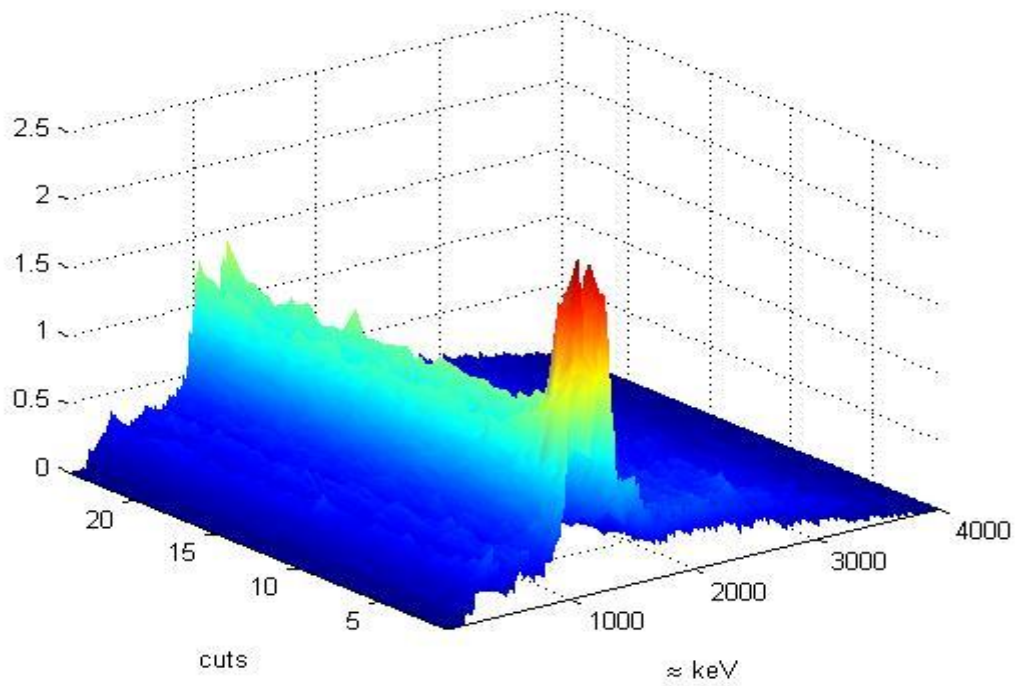
14. Profil změn po tepelném stárnutí přes průměr vzorku

Tato měření byla provedena po zjištění změn chemického složení od povrchu vzorku do jeho hloubky přesněji přes celý jeho průměr. Z těchto měření vyplývá, že těžké prvky jako olovo při působení zvýšené teploty se přeskupují směrem dolů. Tedy v profilu jsou patrné změny, kdy je patrný nárůst olova na jedné straně vzorku a pokles na straně druhé, u vzorků s výrazným pikem olova, ale i u materiálů bez olova, u kterých docházelo k výrazným změnám, je vidět pokles určitých prvků na jedné straně válcového vzorku. Tento pokles vyplývá z následujících 3D grafů změn spekter přes průměry vzorků.

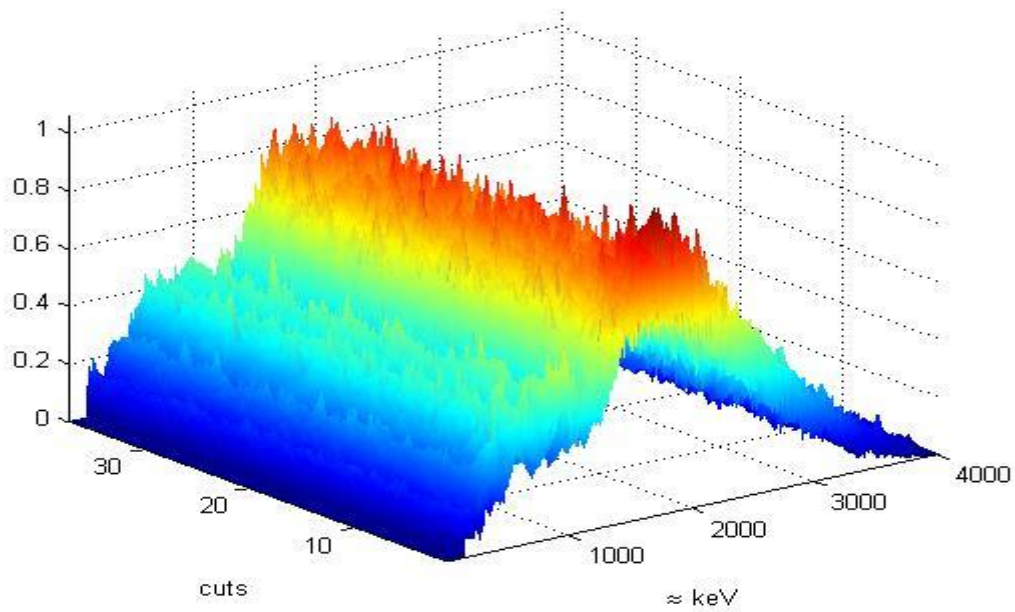
Vzorek 1



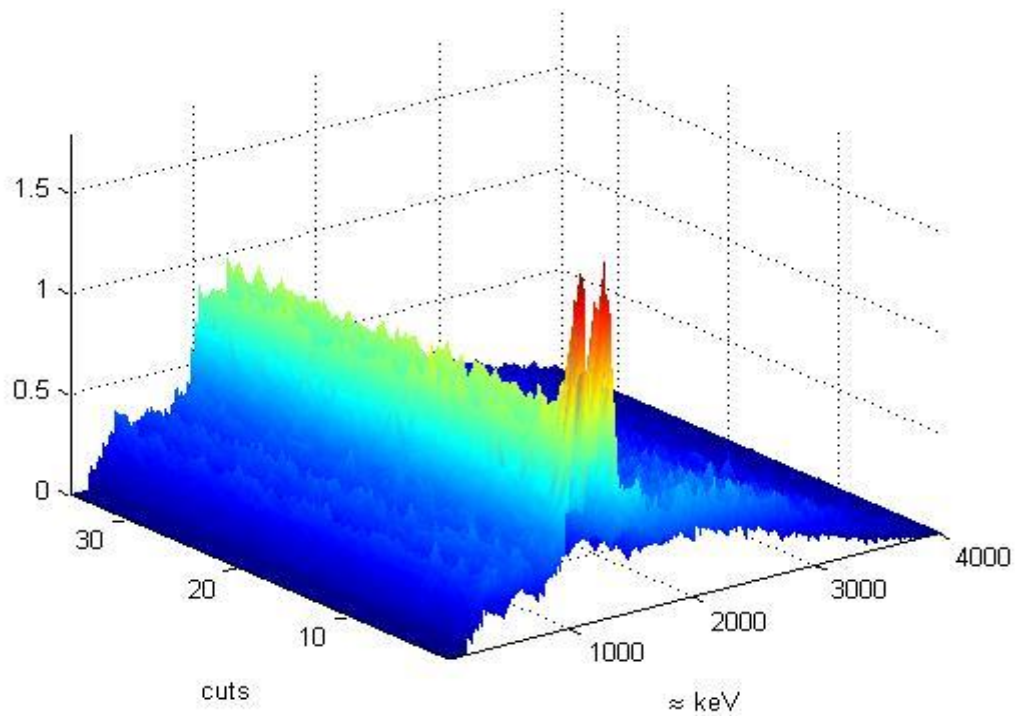
obrázek 35: 3D graf změn rentgeno-fluorescenčního spektra pro vzorek 1

Vzorek 2

obrázek 36: 3D graf změn rentgeno-fluorescenčního spektra pro vzorek 2

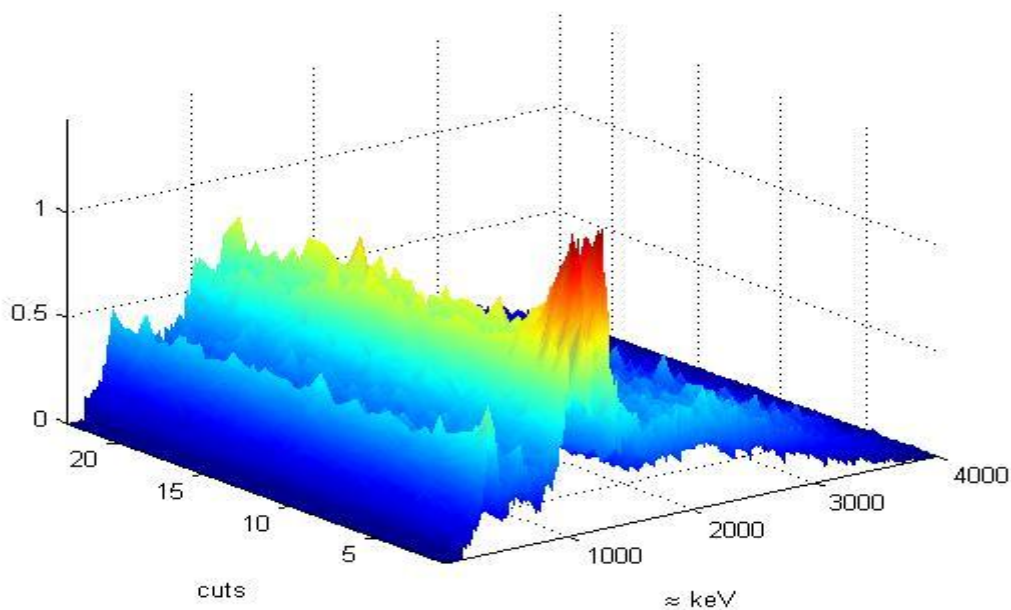
Vzorek 3

Obrázek 37: 3D graf změn rentgeno-fluorescenčního spektra pro vzorek 3

Vzorek 4

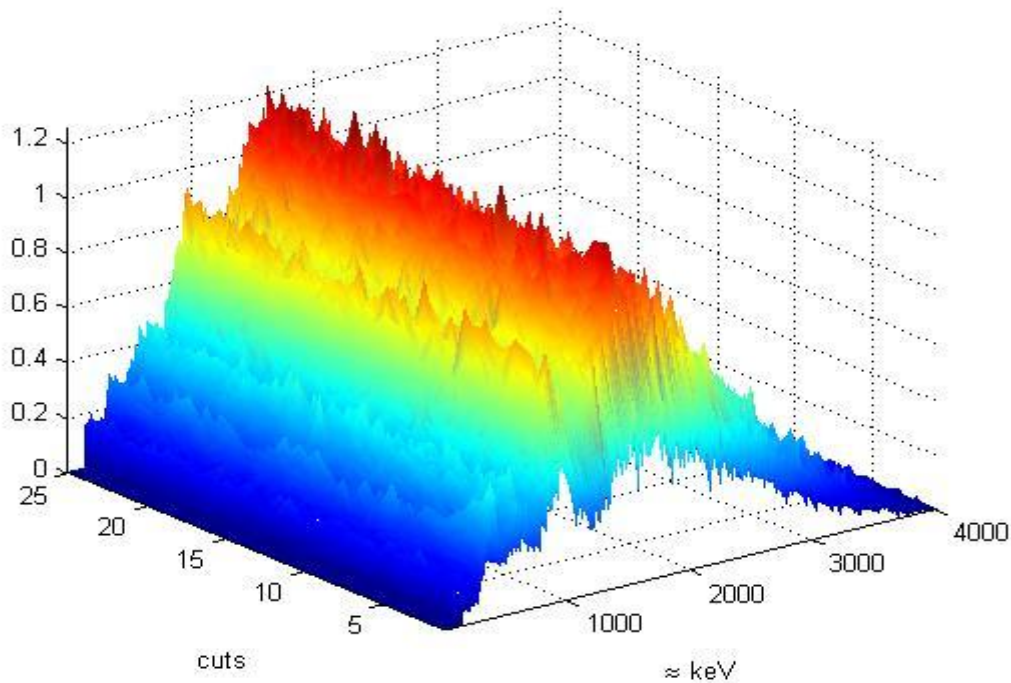
Obrázek 38: 3D graf změn rentgeno-fluorescenčního spektra pro vzorek 4

Vzorek 5



Obrázek 39: 3D graf změn rentgeno-fluorescenčního spektra pro vzorek 5

Vzorek 6



obrázek 40: 3D graf změn rentgeno-fluorescenčního spektra pro vzorek 6

15. Diskuze výsledků

V rámci této práce bylo cílem hodnocení vlastností a chování polymerních materiálů pomocí nanoindentace z pohledu mechanických vlastností a chování zejména co se týče tvrdostních charakteristik, elasticko-plastického chování, zpevnění povrchových vrstev či rozvrstvení povrchových vrstev vlivem výrobního procesu a přirozeného stárnutí. Vzhledem k tomu, že rozvrstvení povrchových vrstev vlivem výrobního procesu a vlivem přirozeného stárnutí v podstatě vytváří u povrchu polymerního materiálu tenkou vrstvu stárnutím či modifikováním přesněji multivrstvý nebo gradientní systém očekává se obdoba s vrstevnatými systémy vytvářenými deposicí tenkých vrstev nebo modifikací povrchových vrstev základního materiálu.

Nanoindentační měření vlivem postupné optimalizace měření pro velmi rozdílné materiálové systémy s tenkými vrstvami ukazují mnohem více možností hodnocení velmi rozdílných tenkovrstvých systémů jak z pohledu vlastností vrstev, tak z pohledu vlastností základního materiálu a dále z pohledu velmi rozdílné odolnosti přes velmi rozdílné tloušťky vrstev a různých vlastností i z pohledu elasticko-plastického chování. Zachytitelnost vlivu vlastností tenkých vrstev je v případě jak malých tlouštěk tenkých vrstev tak velmi málo odolných i velmi elastických materiálů.

Ze zkušeností z měření rozdílných druhů systémů tenká vrstva substrát se vychází pro nalezení optimálních podmínek měření při hodnocení povrchových vrstev polymerních materiálů, hodnocení profilování vlastností po ploše a do hloubky materiálového systému v základním stavu a přirozeně vystárnutém stavu a po výrobním procesu modifikovaných povrchů. Byly tedy v rámci této práce optimalizovány podmínky pro měření velmi elastických povrchových vrstev, málo i více ovlivněných povrchových vrstev polymerních materiálů a pro hodnocení materiálů kde naopak proti jiným systémům přichází v úvahu hodnocení zpevněných povrchových vrstev na elastičtějším podkladu. Při měření byly hledány podmínky pro zachycení jak změn u povrchu tak změn probíhajících ve větších hloubkách na základě maximálních možností měřící techniky.

Cílem není jen měření povrchových vrstev polymerních materiálů a profilování do hloubky od povrchu, ale zejména využití optimalizovaných parametrů pro zachycení probíhajících změn v aproximaci tepelného stárnutí, které probíhá v některých praktických uplatněních. Bylo tedy realizováno dlouhodobé teplotní zatížení v peci na různých vzorkách polymerních materiálů válcového tvaru a polymerních materiálů, které se používají jako elektrické izolace v praktických podmínkách v tomto zaměření v prostředí jaderných elektráren.

Pro zachycení počátečního stavu bylo využito orientačního měření chemického složení pomocí rtg fluorescenční analýzy, která umožňuje jak hodnocení chemického složení pomocí kalibrace, tak hodnocení tloušťky tenkých vrstev na základě kalibrace tak hodnocení rtg spekter snímaných na povrchu vzorků s možností hodnocení v malých oblastech a s pronikáním rtg záření do hloubky až cca 50 mikrometrů podle druhu měřeného materiálu. Vzhledem k tomu, že nebylo možné provést kalibraci, vycházelo se z hodnocení rtg spekter a intenzity vybraných spektrálních čar. Na začátku experimentů tudíž byla provedena měření rtg spekter na všech vzorkách a byly optimalizovány podmínky měření tak, aby se potlačila přítomnost šumu na průběhu spekter pro přesnější rozlišení rozdílů v jednotlivých materiálech a rozdílů před a po procesu tepelného stárnutí.

Následovalo měření počátečních stavů před experimentem stárnutí pomocí optimalizovaných podmínek nanoindentačních měření jak pro zachycení změn v malých

hloubkách při povrchu tak pro zachycení počátečního stavu ve větších hloubkách polymerních materiálů. Měření byla prováděna jak jednoduchou nanoindentační zkoušku se záznamem indentačních křivek v celém průběhu zatěžování, v časové prodlevě při maximálním zatížení tak v průběhu odlehčování na minimální zatížení. Dále byla prováděna měření cyklickou indentační zkouškou, kde docházelo postupně k měření v několika cyklech indentačních křivek s postupně rostoucí maximální normálovou silou v jednotlivých cyklech až do maximální předem přednastavené hodnoty maximálního zatížení.

V následujícím kroku bylo provedeno teplotní stárnutí a po té opět proměřeny změny pomocí rtg fluorescenční analýzy se záznamem rtg spekter po stárnutí materiálu pro zachycení probíhajících změn. Následně byla realizována měření optimalizovanými podmínkami nanoindentace pro zachycení opět změn v povrchových vrstvách a zachycení změn v co největší hloubce, kde ještě přístroj může měření provádět. Snaha byla o získání překryvu měření pro stav před stárnutím i po stárnutí. Podobně byla provedena měření cyklickou nanoindentační zkouškou.

Další náplní práce bylo pomocí optimalizovaných měření rtg fluorescenční analýzy a nanoindentačním měřením provést hodnocení vybraných vzorků polymerních materiálů z praxe před procesem stárnutí a následně po dlouhodobém působení podmínek teplotního stárnutí. Byly zkoumány dva základní polymerní materiály polyethylen a polyvinylchlorid. U obou byly jako aditiva další vybrané prvky jako olovo, mangan, molybden či stříbro. Polyethylen patří mezi termoplasty, a tedy by měl být proti tepelnému zatížení stabilní, oproti tomu polyvinylchlorid patří mezi reaktoplasty, a tedy na dlouhodobé tepelné zatížení by měl být náchylnější.

Tepelná degradace probíhala v peci, kdy byla snaha navodit podobné stárnutí materiálu jako při provozně náročných podmínkách. Byla zvolena teplota 100°C a doba 850 hodin. Po naměření všech výsledků u takto tepelně degradovaných materiálů byly další vzorky těchto polymerních materiálů podrobeny teplotnímu stárnutí v peci kratšími časovými úseky a sledovalo se, kdy u jakého materiálu nastanou první změny.

V této práci bylo tedy nutno nejprve optimalizovat daná měření na měření polymerních materiálů různých druhů jak neovlivněných, tak ovlivněných tepelným zatížením a to pro zachycení změn na povrchu tak v určité hloubce. Byly zvoleny 2 metody měření: rentgenová fluorescence a nanoindentační zkouška.

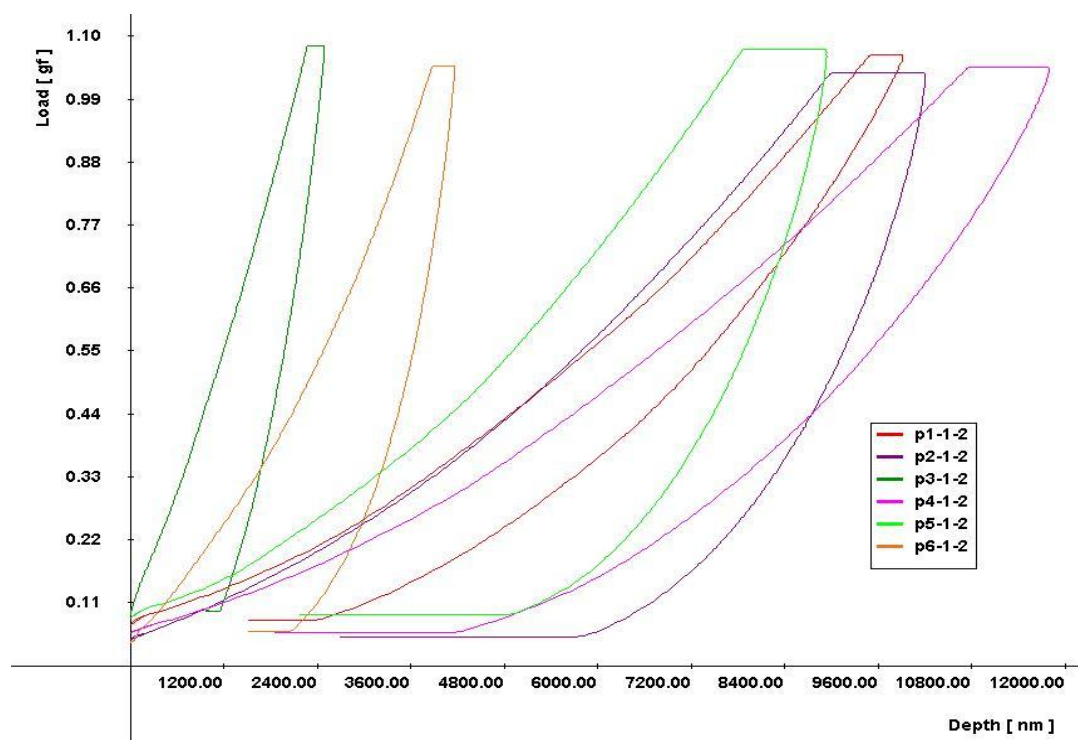
Rentgenová fluorescence sloužila tedy jako první nástin proběhlých změn. Byl zvolen kolimátor 0,1 mm a doba měření 120 s, tedy nejmenší průměr kolimátoru, aby bylo měření lokální a délka zkoušky co nejdelší, aby spektrum bylo méně ovlivněno šumem. Bylo by vhodné délku měření ještě prodloužit k vyhlazení spektra, ale delší dobu měření přístroj v základním nastavení neumožňuje.

U jednotlivých materiálů ukázala rentgenová fluorescence, zda u daného materiálu ke změně došlo či nikoliv. Nejprve došlo ke změření všech vzorků po 850 hodinách, kdy došlo k výrazné změně u reaktoplastů, a termoplasty byly stálejší vůči působení zvýšené teploty. Poté u vzorků s výraznými změnami bylo provedeno doplnění průběžnými výsledky ze stárnutí kratšími časy teplotního zatížení, které potvrdily daný trend v tepelné degradaci, tedy ke změně zastoupení určitých prvků jako např. olova od povrchu směrem do hloubky vzorku. K potvrzení či vyvrácení byly změřeny vzorky napříč a zde se ukázalo, že dochází k nehomogennímu rozdělení prvků přes průměr válcových vzorků. Docházelo

k přerozdělení převážně olova u vzorků, které patří mezi reaktoplasty, což dokazují výše uvedené 3D grafy změn rtg spekter přes průměr vzorků.

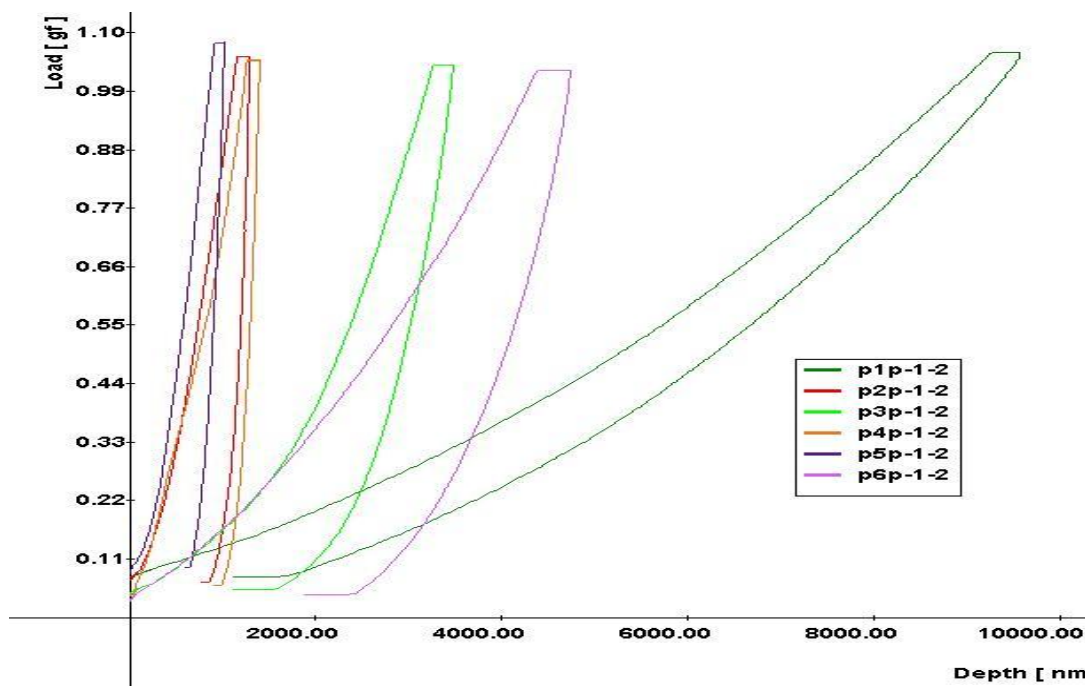
Optimalizovaná nanoindentace sloužila k určení změn tvrdosti, zpevnění povrchových vrstev a elasticko-plastického chování daných materiálů. Jako optimální zatížení se ukázalo zatížení 1 g, při kterém byly změřitelné všechny polymerní materiály jak před tepelným zatížením tak i poté. U některých teplotně nezatížených polymerních materiálů bylo toto zatížení maximální, pro které byla přístrojem ještě měřitelná maximální hloubka proniknutí indentoru u přístroje nanoindentor SHIMADZU DUH-202, tedy tyto materiály vykazovaly velkou elasticitu. Poté byla doplněna měření i při dalším zatížení, aby se dosáhlo komplexnějších informací o daných vlastnostech a chování materiálu. Cyklické nanoindentační zkoušky, které se v této práci také použily, dávají komplexnější informace než jednoduchá nanoindentační zkouška.

Pokud by se měli porovnat jednotlivé polymerní materiály (které vykazují výrazné změny) mezi sebou, je to možné pouze při zatížení 1 g a to pro oba stavy polymerního materiálu tedy tepelně nedegradovaný i degradovaný.



obrázek 41: srovnání indentačních křivek všech 6 materiálů při zatížení 1g pro mod 2 v nezatíženém stavu

Z tohoto srovnání pro tepelně nedegradované materiály vyplývá, že žádný z vybraných polymerních materiálů nemá stejné vlastnosti, každý má zcela jinou elasticitu. Nejvíce elastický je materiál č. 4 a materiál č. 1, přičemž nejméně elastický je polymerní materiál č. 3 a č. 6. Všechny materiály kromě polymerního materiálu 3 vykazují zpevňování materiálu do hloubky v průběhu indentace.



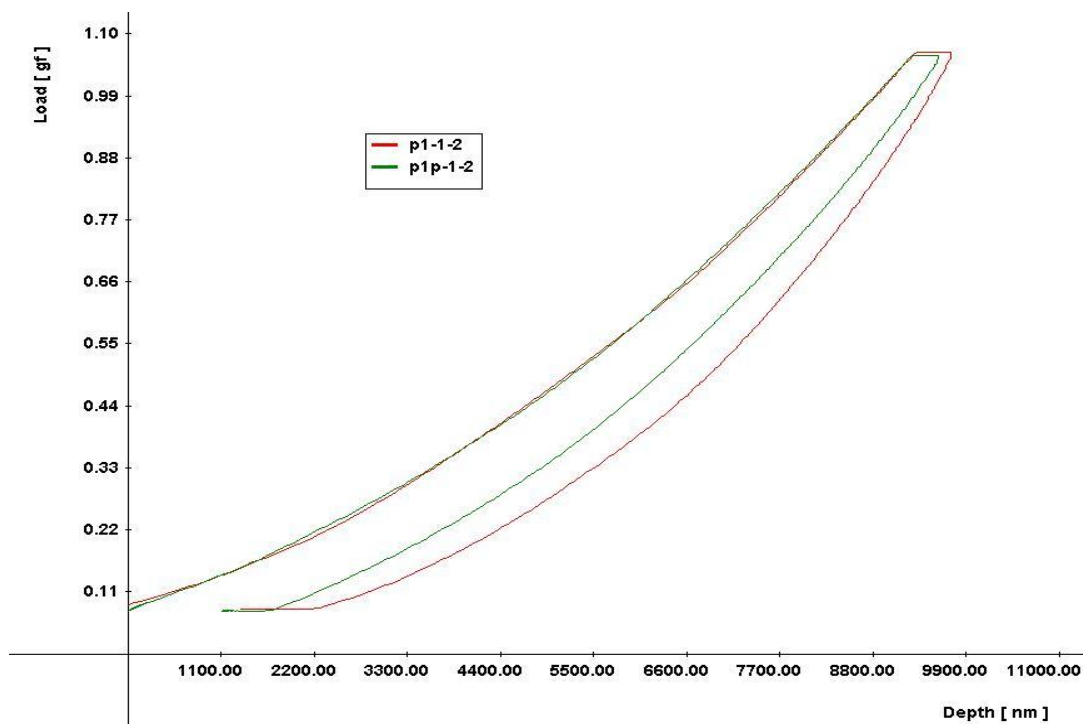
obrázek 42: srovnání indentačních křivek všech 6 materiálů při zatížení 1g pro mod 2 v zatíženém stavu

V tomto srovnání lze vidět všechny materiály po tepelné degradaci. Je patrné, že polymerní materiál č.1 zůstal stále nejvíce elastický, ale nejméně elastické se staly materiály č.5, č.2 a č.4. Také zpevňování materiálu se výrazně mění u materiálů č.2, č.4 a č.5.

Pro lepší posouzení probíhajících změn u jednotlivých materiálů jsou dále uvedeny srovnání indentačních křivek, vždy na materiálu bez tepelného zatížení a po tepelném zatížení (850 hodin) a u vzorků s výraznějšími změnami i na materiálech po tzv. průběžném stárnutí.

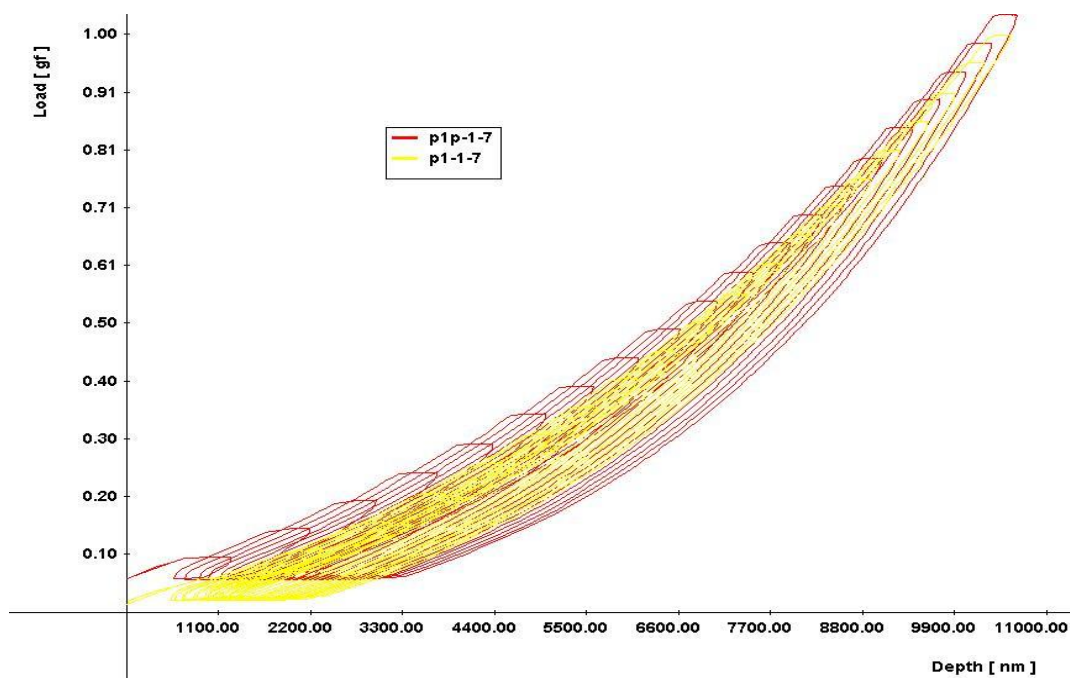
Vzorek 1

Z tohoto srovnání vyplývá, že u materiálu č.1 nedošlo k výrazným změnám po tepelné degradaci. Indentační křivka pro materiál před tepelnou degradací označena jako p1 má pouze delší časovou prodlevu na maximálním zatížení než křivka označená jako p1p, která označuje měření na materiálu ve stavu po tepelné degradaci. Tedy toto srovnání potvrzuje předpoklad, že u termoplastů nedochází k výrazným změnám po dlouhodobém působení zvýšené teploty.



obrázek 43: srovnání indentačních křivek obou stavů materiálu vzorku 1 pro mod 2

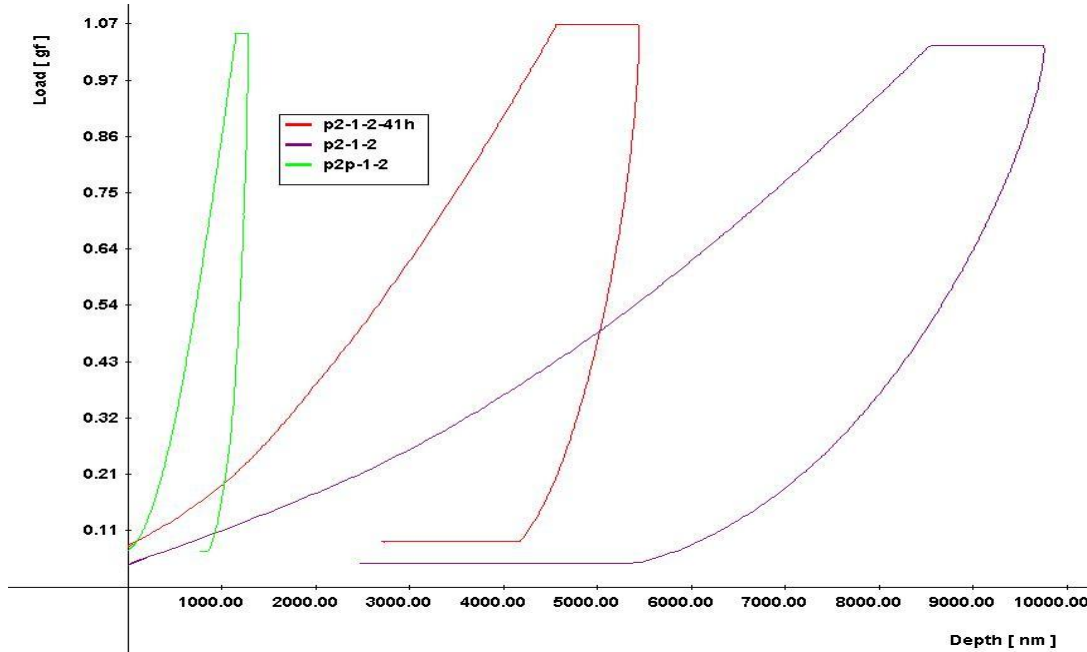
Ze srovnání cyklických indentačních křivek vyplývá, že ani odsud není patrné, že by zde došlo k výrazným změnám v elasticko-plastickém chování. Došlo ke změně zhuštění jednotlivých indentačních křivek, tedy ke změně zpevnování materiálu vlivem tepelné degradace. Tedy i u termoplastu dochází k ovlivnění povrchové vrstvy, toto zjištění nebylo patrné z jednoduchých indentačních zkoušek ale až z komplexnějších měření pomocí cyklické indentace.



obrázek 44: srovnání indentačních křivek obou stavů materiálu vzorku 1 pro mod 7

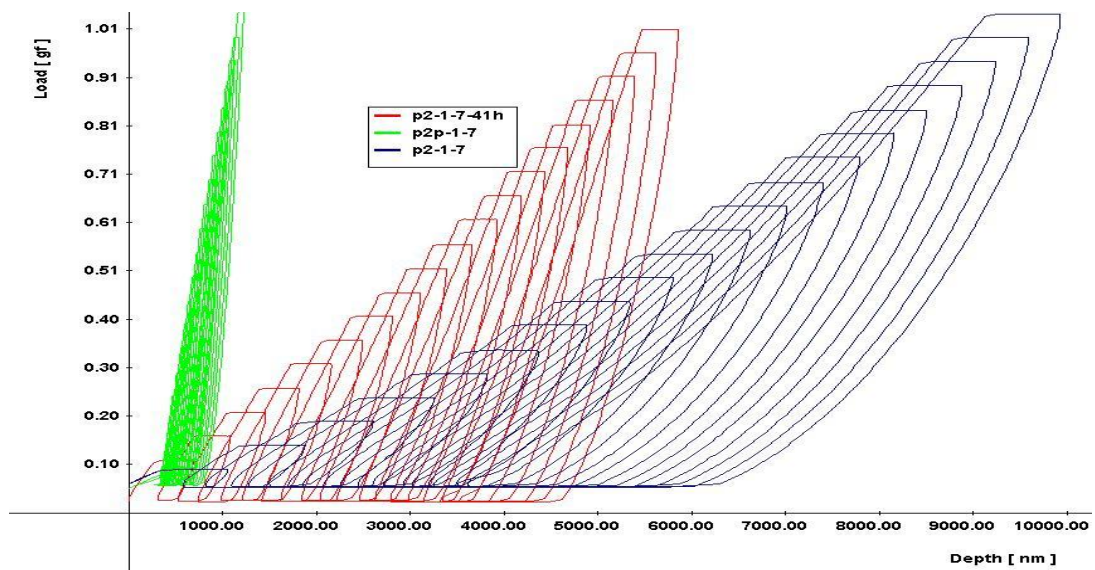
Vzorek 2

U materiálu č. 2 již došlo k výrazným změnám, a proto jsou ve srovnání 3 nanoindentační křivky měřené na třech různých stavech povrchu polymerního materiálu. Navíc je zde nanoindentační křivka měřená na povrchu vzorku po tepelné degradaci 41 hodin, tedy po 41 hodinách působení zvýšené teploty cca 100°C. Je zde patrné, že vlivem tepelné degradace ztrácí materiál část elastické deformace a ani zpevňování do hloubky již není tak výrazné. Z jednoduchých indentačních křivek tedy vyplývá výrazná změna elasticko-plastického chování materiálu 2, který je reaktoplast a tedy se tyto změny předpokládaly, ale neznaly se možnosti měřitelnosti nanoindentací a velikost tohoto ovlivnění.



obrázek 35: srovnání indentačních křivek obou stavů materiálu a z průběžného stárnutí vzorku 2 pro mod 2

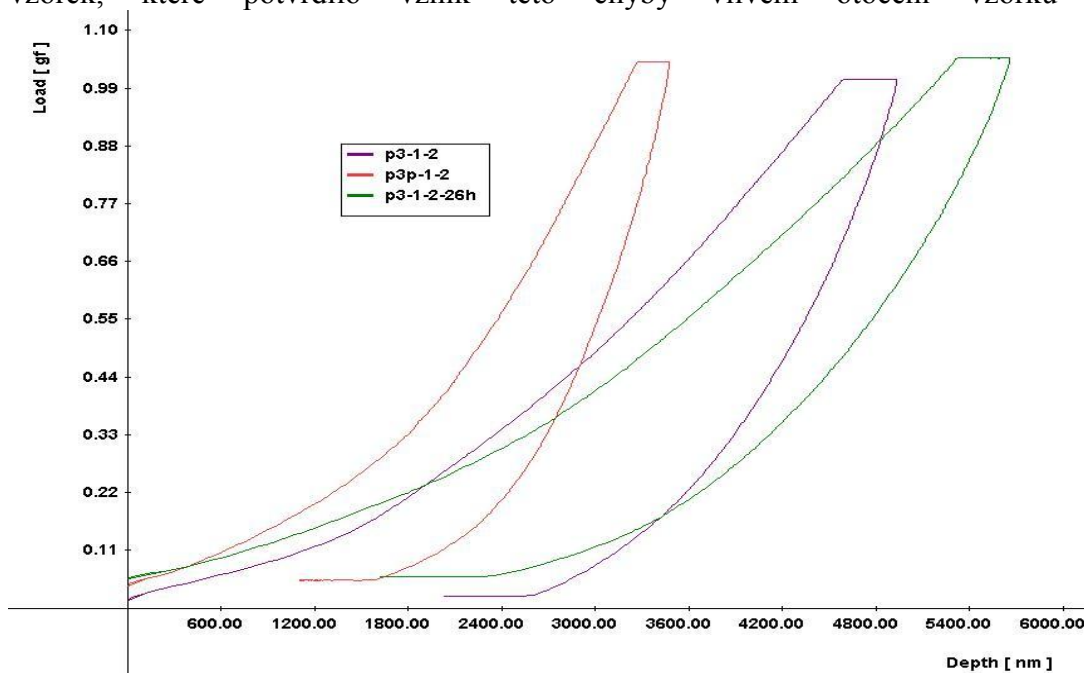
Cyklické nanoindentační zkoušky toto tvrzení potvrdily. I zde jsou vidět výrazné změny před a po tepelné degradaci. Kdy je patrné výrazné ovlivnění povrchové vrstvy, kde byla tato vrstva po tepelné degradaci tvrdší, jelikož maximální hloubka proniknutí indentoru byla výrazně nižší.



obrázek 36: srovnání indentačních křivek obou stavů materiálu a průběžného stárnutí vzorku 2 pro mod 7

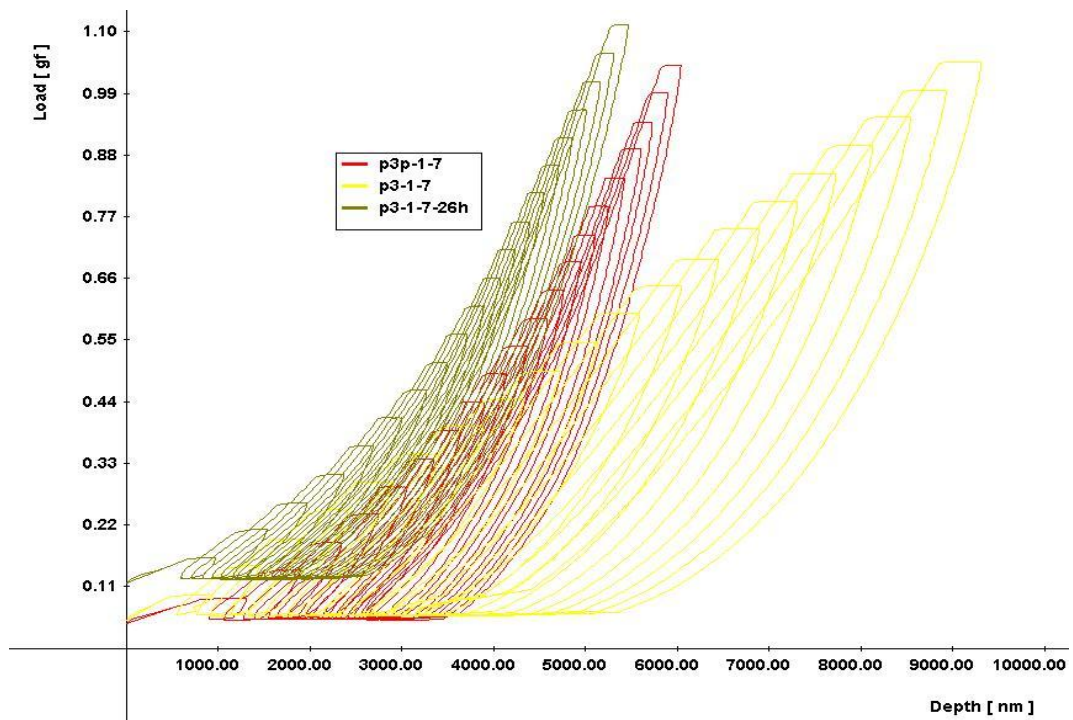
Vzorek 3

Zde je srovnání jednoduchých indentačních křivek u materiálu č. 3. Nedošlo zde k předpokládanému vývoji stárnutí. Došlo zde k chybě v upevnění vzorku v peci, kdy nebyl dán do stejné polohy jako při předešlém stárnutí, tedy při tepelném zatěžování při 13 hodinách. Toto zjištění položilo řadu dalších otázek, proto došlo k proměření profilu přes vzorek, které potvrdilo vznik této chyby vlivem otočení vzorku v peci.



obrázek 37: srovnání indentačních křivek obou stavů materiálu a průběžného stárnutí vzorku 3 pro mod 2

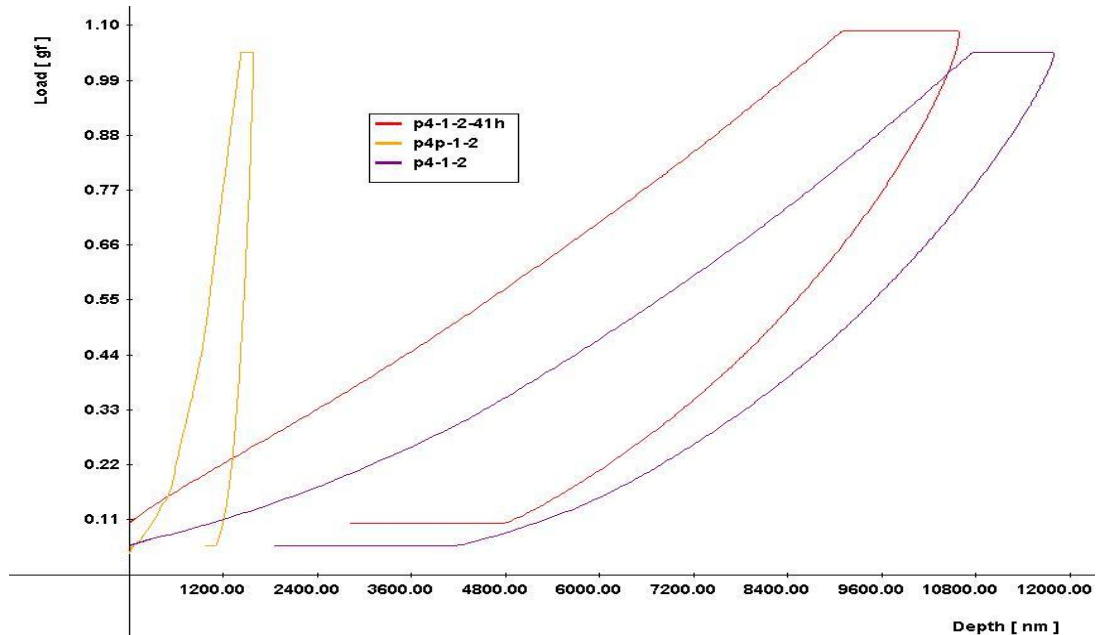
I cyklické nanoindentační křivky potvrzují chybu v měření, která vznikla vadným napolohováním vzorku v peci. Toto otočení vzorku v peci má za důvod výraznou změnu elasticity oproti počátečnímu stavu a právě dané překročení oproti konečnému stavu.



obrázek 38: srovnání indentačních křivek obou stavů materiálu a průběžného stárnutí vzorku 3 mod 7

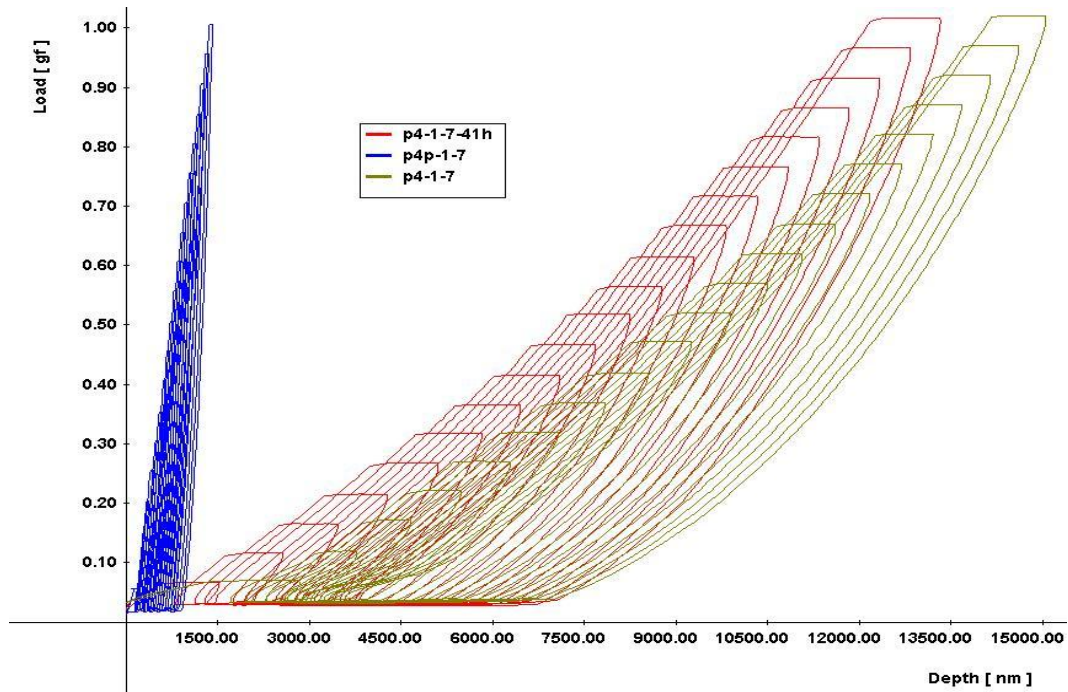
Vzorek 4

Srovnání jednoduchých nanoindentačních křivek pro materiál č. 4 ukazuje, že i zde dochází k velmi výrazným změnám v povrchových oblastech. Tepelná degradace velmi výrazně zmenšuje podíl elastické deformace podobně jako u materiálu č. 2. Také se zde mění maximální hloubka proniknutí indentoru, která se výrazně zmenšuje.



obrázek 39: srovnání indentačních křivek obou stavů materiálu a průběžného stárnutí vzorku 4 pro mod 2

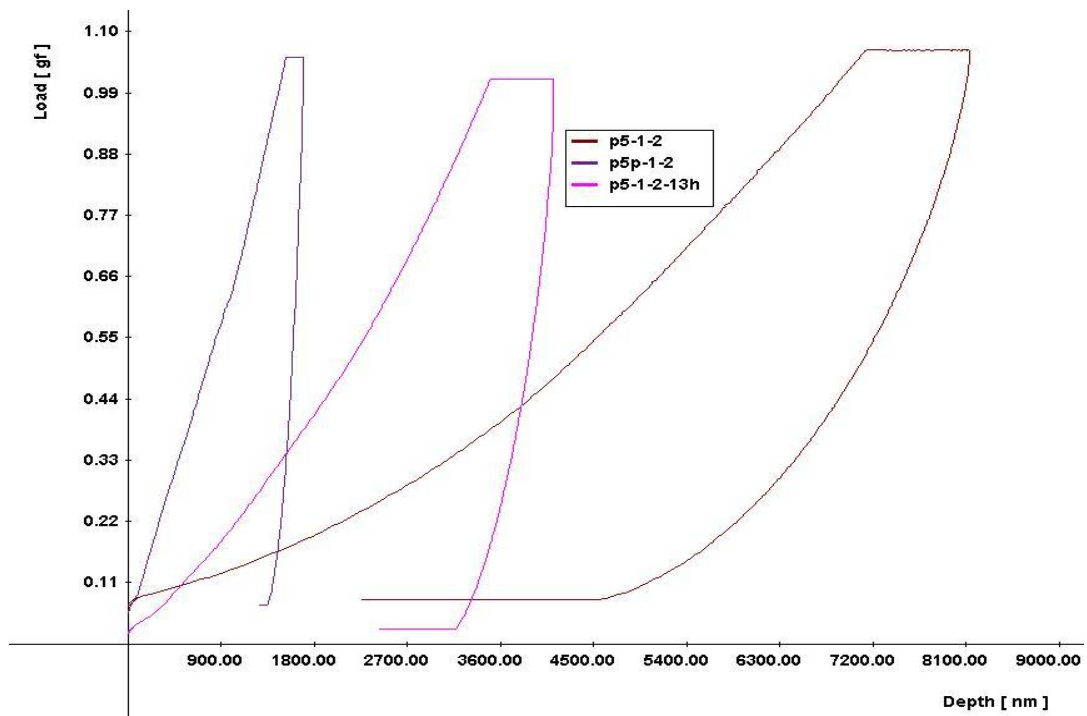
Cyklické nanoindentační křivky potvrzují změny vyčtené z jednoduchých nanoindentačních křivek. Tedy i zde je patrná změna elasticity a i změna maximální hloubky proniknutí indentoru a s tím spojené zpevňování vlivem tepelné degradace.



obrázek 40: srovnání indentačních křivek obou stavů materiálu a průběžného stárnutí vzorku 4 pro mod 7

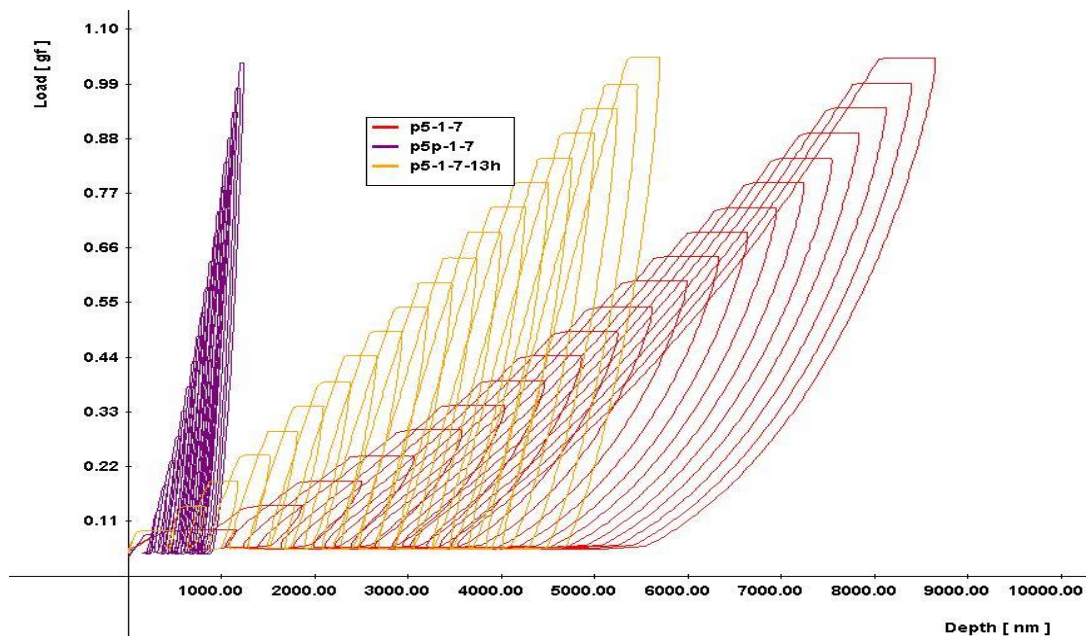
Vzorek 5

Vzorek 5 je opět materiál patřící mezi reaktoplasty a podle předpokladu vykazuje výrazné změny v elasticko-plastickém chování. Tento materiál vykazuje výrazné změny, ale proti předchozímu vzorku jsou tyto změny menší. Podíl elastické deformace se zde opět zmenšuje. Tedy materiál se zpevňuje vlivem tepelné degradace.



obrázek 41: srovnání indentačních křivek obou stavů materiálu a z průběžného stárnutí vzorku 5 pro mod 2

Cyklické nanoindentační křivky potvrzují změny ukázané pomocí jednoduchých nanoindentačních křivek. Opět je zde patrné zmenšení podílu elastické deformace a i maximálního proniknutí indentoru.

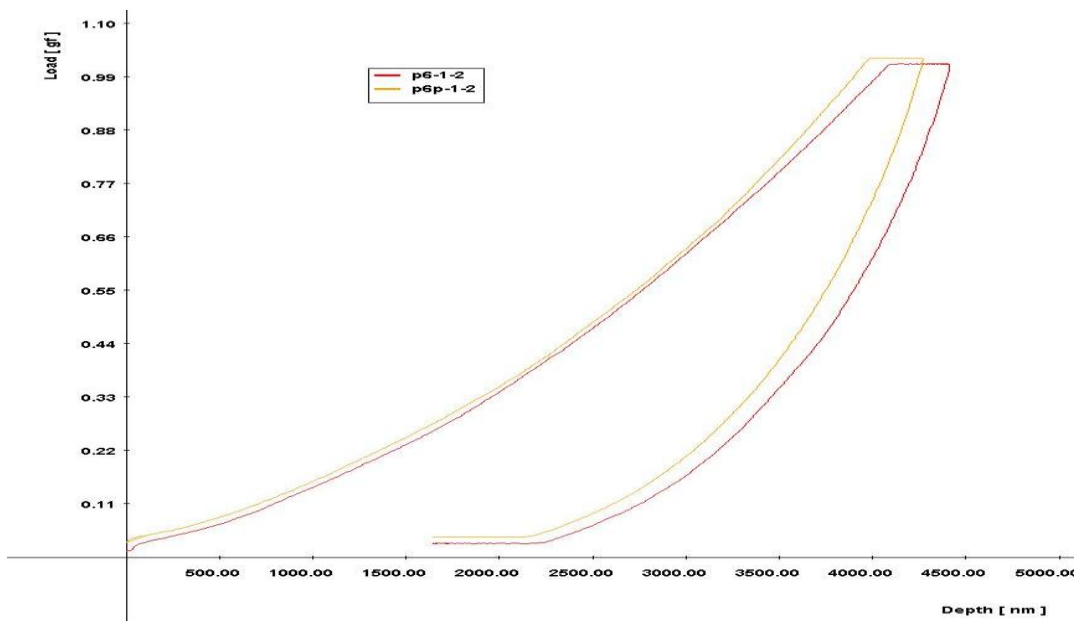


obrázek 42: srovnání indentačních křivek obou stavů materiálu a z průběžného stárnutí vzorku 5 pro mod 7

Vzorek 6

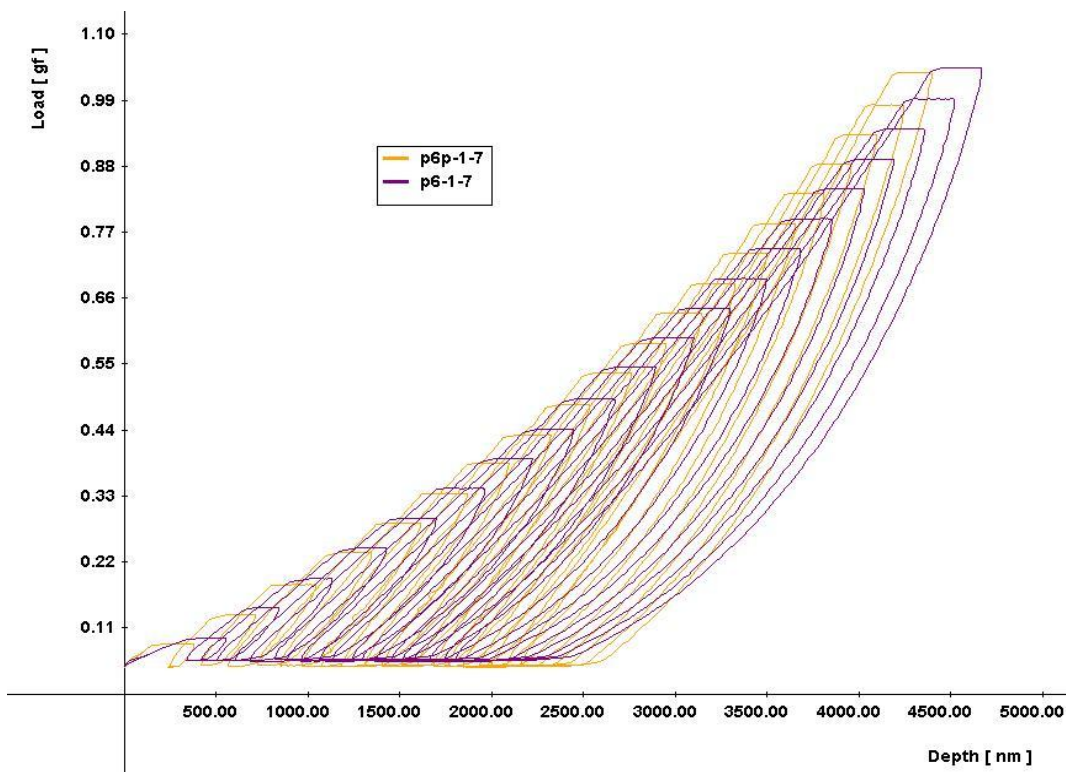
Tento materiál patří opět k termoplastům, a tedy by nemělo dojít k výraznějším změnám. Tento materiál je velmi odolný vůči tepelné degradaci. Po dlouhodobém působení zvýšené teploty došlo pouze ke změně zpevnování daného materiálu. Změny

v tomto materiálu jsou zanedbatelné, ale přesto citlivost metod ukazuje rozdíly a tudíž ukazuje na velmi dobrou využitelnost analytických metod pro tato hodnocení.



obrázek 43: srovnání indentačních křivek obou stavů materiálu vzorku 6 pro mod 2

Cyklické nanoindentační křivky potvrzují, že u tohoto materiálu nedošlo k výrazným změnám, pouze ke změně zpevňování daného materiálu do hloubky.



obrázek 44: srovnání indentačních křivek obou stavů materiálu vzorku 6 pro mod 7

Shrnutí

V rámci této práce tedy byly získány následující výsledky:

Byla zjištěna s velkou výhodou využitelnost obou použitých metod hodnocení a to rtg fluorescence a nanoindentace pro hodnocení počátečního stavu polymerních materiálů, stavu po přirozeném stárnutí a výrobním procesu a následně po dlouhodobém umělém stárnutí. Obě metody jsou dostatečně citlivé pro zachycení i jemných změn v těchto materiálech.

Byla provedena optimalizace podmínek pro měření rtg spekter na těchto materiálech pro výraznější vyhlazení křivek spekter pro přesnější zachycení probíhajících změn. Ukázalo se jako výhodné provádět hodnocení přímo z rtg spekter. Dále byla ukázána výhoda přístrojového vybavení v možnosti měření ve velmi malých plochách a tedy využitelnost pro profilování změn přes průřez vzorku.

Byla provedena optimalizace nanoindentačních měření jak jednoduchou tak cyklickou indentační zkouškou s tím, že byly hledány optimální podmínky pro přesnější zachycení změn na povrchu polymerních materiálů a v co největší hloubce též. Byla připravena i měření v příčných řezech, ovšem zde se v tak krátké době nepodařilo přesné uchycení vzorků tak, aby měření nebyla ovlivněna tímto uchycením. Byly ukázány výhody obou módů měření pro zachycení změn v materiálech s výraznou elasticitou a s výrazným přechodem od elastického k plastickému chování. Cyklické mody se ukázaly jako komplexnější a přinášejí mnohem více informací, ovšem je složitější vyčíst veškeré informace a správně je interpretovat.

V konkrétním hodnocení jednotlivých druhů polymerních materiálů se ukázalo, že některé materiály prodělávají výrazné změny a některé prodělávají změny pouze drobné. Přesto se ukázaly změny měřitelné pomocí použitých metod hodnocení. Tudiž metody jsou dostatečně citlivé na tato hodnocení a vhodné pro sledování průběžných změn stavů polymerních materiálů při určitých druzích stárnutí. U reaktoplastů, kde docházelo k výrazným změnám, byly tyto změny prokázány na základě růstu zejména tvrdosti od povrchu do hloubky materiálu, tedy zpevňování povrchových vrstev, změny elasticko plastického chování od vyšší elasticnosti k vyšší plastičnosti přesněji zpevnění povrchových vrstev a tudíž porušování jako u tvrdších materiálů. Na druhou stranu bylo ukázáno, že ve větších hloubkách původní stav je v některých případech zachován a tudíž byl zachycen průběžný stav proti skutečnému zestárnutí v praktických podmínkách. Tato měření jsou ověřena i z měření pomocí rtg fluorescence a cyklické nanoindentační zkoušky. Mnoho informací právě o průběhu do hloubky ukázaly cyklické indentační zkoušky svým zhuštěním či uvolněním jednotlivých cyklů.

16. Závěr

Přínos rentgenové fluorescence je, že není nutné použít náročné zkoušky (časově či provedením) k určení prvních změn proběhlých v polymerních materiálech. Tato zkouška je velmi jednoduchá svým provedením, kdy vzorek je pouze položen na stolek do přístroje a pak se vše řídí počítačem, tak časově tato zkouška se může pohybovat od několika sekund až po 2 minuty a i oblast měření se může měnit pomocí nastavitelnosti velikosti kolimátoru. Výsledkem může být fluorescenční spektrum daného místa či intenzita spektrální čáry pro vybrané prvky. U změn po tepelném zatížení byla použita fluorescenční spektra, jelikož zahrnují více informací a jsou tedy komplexnější než intenzity jednotlivých

prvků. Tedy tato spektra sloužila pro nenáročný ověření, zda u daného materiálu změny proběhly či nikoliv a také podala další vysvětlení, co se týče chemického složení na povrchu, jelikož dané prvky se nemohli nikam ztratit a tedy se předpokládalo, že dochází k přerozdělení jejich obsahu přes průřez vzorku pravděpodobně vlivem tíhového zatížení. Tento předpoklad potvrdily měření příčného profilu a následně vytvořené 3D grafy změn spekter přes průřez vzorku, ze kterých vyplývá pokles těžkých prvků jako je olovo směrem k jedné straně vzorku. Proti standardnímu použití této metody, musela být metoda optimalizována pro vyhlazení křivek spekter od šumu změnami podmínkami měření.

Přínos nanoindentace je dnes známý pro používání měření tenkých vrstev, kdy nedochází k destrukci vzorku (velikosti vtisků jsou velmi malé), a tedy je možno měřit přímo na výrobcích. Díky malé velikosti vtisků lze dodržet okrajové podmínky převážně pro hloubku vtisku, jelikož tloušťky tenké vrstvy jsou někdy až řádově μm až nm . Bohužel má tato metoda i některé nevýhody jako složitější uchycení či časově náročnější průběh zkoušky převážně u cyklických zkoušek, kde se tato zkouška provádí v řádově desítkách minut.

Tyto výhody nanoindentace, jako je nedestruktivnost této zkoušky a velmi malé vtisky, byly využity i pro měření polymerních materiálů, které se vlivem teplotní degradace rozvrstvují. Byly použity jak jednoduché indentační zkoušky, tak i cyklické indentační zkoušky. Pro polymerní materiály bylo nutno tuto zkoušku optimalizovat. Tato optimalizace spočívala zejména v nalezení optimálních zatížení, aby bylo možno najít změny proběhlé při tepelné degradaci a tedy porovnat oba stavy materiálu a provést měření pro zjištění změn na povrchu a směrem do hloubky polymerního materiálu. Toto zatížení bylo nutno zjistit převážně proto, že polymerní materiály jsou elastické a hloubka proniknutí indentoru je celkem velká a nanoindentor je omezen hloubkou měření $20 \mu\text{m}$, naopak po tepelné degradaci jsou polymerní materiály tvrdší a výrazně plastičtější a tedy při velmi malých zatíženích je i hloubka proniknutí indentoru malá a tato zkouška je více citlivá na vlivy z okolí. Měření jednoduchých indentačních křivek spočívá v měření hloubky v závislosti na zatížení v průběhu zatěžování, v časové prodlevě při maximálním zatížení a v průběhu odlehčování na minimální zatížení. V křivce je tedy pouze jeden cyklus. Tyto křivky jsou jednodušší na popsání výsledků, které ukazují, ale informace mohou být někdy zkreslené, pokud např., hloubka proniknutí indentoru je velmi malá, může nanoindentor zachytit nějaký zákmit z okolí, zachytit neoptimální dosednutí indentoru na povrch, zachytit nějaký defekt apod. Z těchto křivek se usuzuje na změny v tvrdosti povrchových vrstev a změny v elasticko-plastických vlastnostech. Výhodou cyklických zkoušek i přes časovou náročnost je komplexnost těchto křivek, ukazují komplexnější informace o daném materiálu tedy i výklad těchto křivek může být někdy obtížnější. Cyklické indentační křivky ukazují lépe na změny zpevnění v povrchových vrstvách, na změny tvrdosti do hloubky materiálů, změny v elasticko-plastických vlastnostech a případně ukazují na odolnost proti opakovanému vnikacímu namáhání a probíhající změny vlivem cyklické indentace.

Ze samotných výsledků měření se ukázalo, že různé polymerní materiály se chovají různě dle předpokladů. Měřitelnost byla prokázána jak v případě materiálů s výraznými změnami tak v případě materiálů s drobnými změnami a to jak rtg fluorescencí tak nanoindentací. Tudíž metody jsou dostatečně citlivé na tato hodnocení a vhodné pro sledování průběžných změn stavů polymerních materiálů při určitých druzích stárnutí. U plastů docházelo k výrazným změnám zejména v tvrdosti, která rostla od povrchu do hloubky materiálu, tedy zpevňování povrchových vrstev, změnám v elasticko-plastickém

chování od vyšší elasticnosti k vyšší plastičnosti zpevněním povrchových vrstev. Bylo ukázáno, že ve větších hloubkách je původní stav tj. vyšší elasticnost zachován, což ukazuje na částečné zestárnutí a ne na úplnou degradaci proti praktickému stavu v reálných podmínkách po skutečné době životnosti. Mnoho informací právě o průběhu do hloubky ukázaly zejména cyklické indentační zkoušky svým zhuštěním či uvolněním a profilová měření rtg fluorescenční analýzou.

Z výsledků je jasné, že pro aplikaci elektrických izolací pro elektrárny by byly vhodnější termoplasty, tedy polymerní materiály založené na polyethyleny, jelikož u těchto polymerních materiálů nedochází k výrazným změnám. Přímo ze zkoušených vzorků by byl nejvhodnější vzorek č. 6.

Seznam obrázků

obrázek 1 Systém tenká vrstva- substrát[9].....	4
obrázek 2 PVD vrstva[9].....	4
obrázek 3 Klasické odpařování [17].....	5
obrázek 4 <i>Strukturní model dle Movčana a Děmčišina</i> [1].....	6
obrázek 5 <i>Strukturní model dle Thorntona</i> [10,11].....	6
obrázek 6: Diodové odprašování[17]	7
obrázek 7: magnetronové odprašování[20]	8
obrázek 8: CVD vrstva[9].....	8
obrázek 9: Pec pro nitridaci[18]	9
obrázek 10: Druhy koroze [15].....	11
obrázek 11: <i>Procesy na povrchu substrátu při vzniku tenké vrstvy</i> [1].....	14
obrázek 12: tvrdost dle Brinella [14].....	15
obrázek 13: Tvrdost dle Rockwella[19].....	16
obrázek 14: tvrdost dle Vickerse [13].....	17
obrázek 15: <i>Schéma indentační křivky</i> [1].....	19
obrázek 16: nanoindentační křivka pro mod 1[8].....	20
obrázek 17: Indentační křivka modu 2 [8].....	21
obrázek 18: Indentační křivka modu 4 [8].....	22
obrázek 19: Indentační křivka modu 5 [8].....	22
obrázek 20: Indentační křivka modu 6 [8].....	23
obrázek 21: Indentační křivka modu 7 [8].....	23
obrázek 22: Schéma vrypové zkoušky [1].....	24
obrázek 23: rentgeno-fluorescenční spektrum vzorku 1.....	28
obrázek 24: rentgeno-fluorescenční spektrum vzorku 2.....	28
obrázek 25: rentgeno-fluorescenční spektrum vzorku 3.....	29

obrázek 26: rentgeno-fluorescenční spektrum vzorku 4.....	29
obrázek 27: rentgeno-fluorescenční spektrum vzorku 5.....	30
obrázek 28: rentgeno-fluorescenční spektrum vzorku 6.....	30
obrázek 29: nanoindentační křivka pro vzorek 1 při zatížení 0,2g pro mod 2.....	32
obrázek30: nanoindentační křivka pro vzorek 1 při zatížení 0,2g pro mod 7.....	34
obrázek 31: rentgeno-fluorescenční spektrum vzorku 2 při průběžném stárnutí.....	39
obrázek 32: rentgeno-fluorescenční spektrum vzorku 3 při průběžném stárnutí.....	40
obrázek 33: rentgeno-fluorescenční spektrum vzorku 4 při průběžném stárnutí.....	40
obrázek 34: rentgeno-fluorescenční spektrum vzorku 5 při průběžném stárnutí.....	41
obrázek 35: 3D graf změn rentgeno-fluorescenčního spektra pro vzorek 1.....	42
obrázek 36: 3D graf změn rentgeno-fluorescenčního spektra pro vzorek 2.....	42
obrázek 37: 3D graf změn rentgeno-fluorescenčního spektra pro vzorek 3.....	43
obrázek 38: 3D graf změn rentgeno-fluorescenčního spektra pro vzorek 4.....	43
obrázek 39: 3D graf změn rentgeno-fluorescenčního spektra pro vzorek 5.....	44
obrázek 40: 3D graf změn rentgeno-fluorescenčního spektra pro vzorek 6.....	44
obrázek 41: srovnání indentačních křivek všech 6 materiálů při zatížení 1g pro mod 2 v nezatíženém stavu.....	47
obrázek 42: srovnání indentačních křivek všech 6 materiálů při zatížení 1g pro mod 2 v zatíženém stavu.....	48
obrázek 43: srovnání indentačních křivek obou stavů materiálu vzorku 1 pro mod 2...49	
obrázek 44: srovnání indentačních křivek obou stavů materiálu vzorku 1 pro mod 7...49	
obrázek 35:srovnání indentačních křivek obou stavů materiálu a z průběžného stárnutí vzorku 2 pro mod 2.....	50
obrázek 36: srovnání indentačních křivek obou stavů materiálu a z průběžného stárnutí vzorku 2 pro mod 7.....	51
obrázek 37: srovnání indentačních křivek obou stavů materiálu a z průběžného stárnutí vzorku 3 pro mod 2.....	51
obrázek 38: srovnání indentačních křivek obou stavů materiálu a z průběžného stárnutí vzorku 3 pro mod 7.....	52
obrázek 39: srovnání indentačních křivek obou stavů materiálu a z průběžného stárnutí vzorku 4 pro mod 2.....	52
obrázek 40: srovnání indentačních křivek obou stavů materiálu a z průběžného stárnutí vzorku 4 pro mod 7.....	53
obrázek 41: srovnání indentačních křivek obou stavů materiálu a z průběžného stárnutí vzorku 5 pro mod 2.....	54
obrázek 42: srovnání indentačních křivek obou stavů materiálu a z průběžného stárnutí vzorku 5 pro mod 7.....	54

obrázek 43: srovnání indentačních křivek obou stavů materiálu a z průběžného stárnutí vzorku 6 pro mod 2.....55

obrázek 44: srovnání indentačních křivek obou stavů materiálu a z průběžného stárnutí vzorku 6 pro mod 7.....55

Literatura

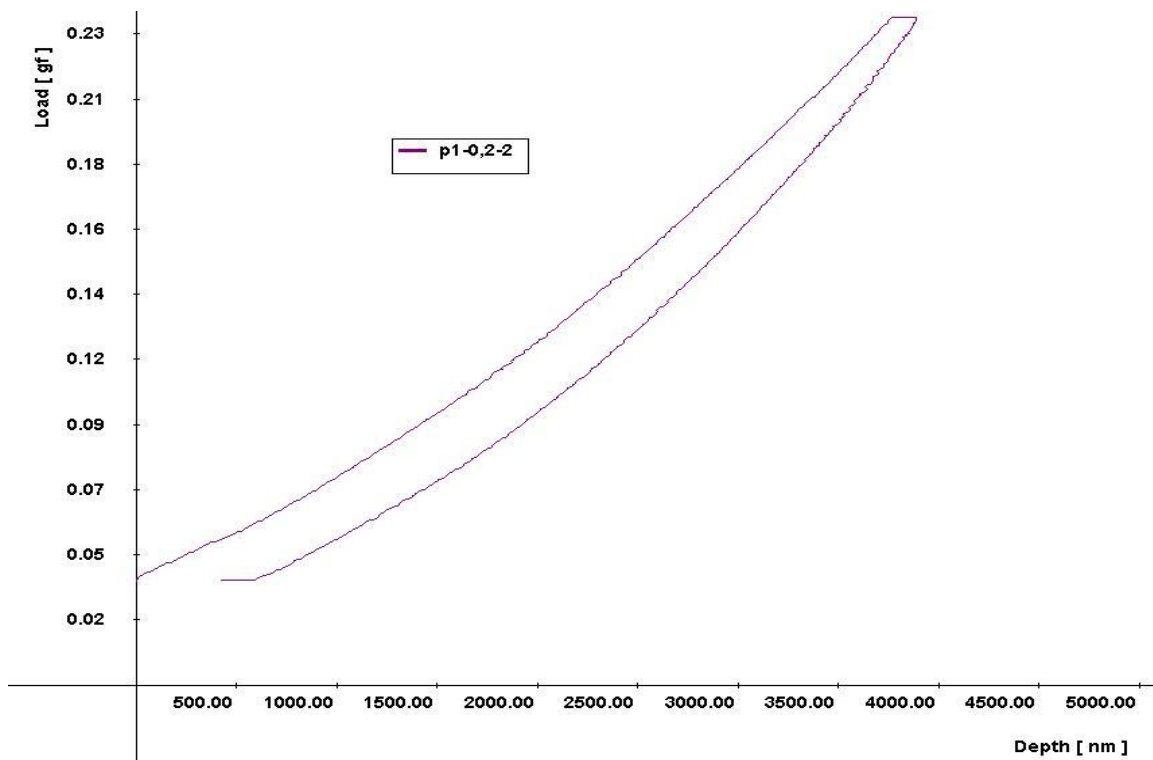
- [1] Štěpánek I., Bláhová O., Kolega M., *Tenké vrstvy – vytváření, vlastnosti*, Plzeň, 1994
- [2] Hluchý M., Modráček O., Paňák R., *Strojírenská technologie I Metalografie a teplené zpracování 2. díl*, Praha, 2002
- [3] Hluchý M., Haněk V., *Strojírenská technologie 2, Korozie, Základy obrábění, výrobní postupy 2. díl*, Praha, 1998
- [4] Skálová J., Kovařík R., Benedikt V., *Základní zkoušky kovových materiálů*, Plzeň, 2005
- [5] Skálová J., Koutský J., Motyčka V., *Nauka o materiálech*, Plzeň, 2003
- [6] [HTTP://WWW.ATEAM.ZCU.CZ/ZKOUSKY_TV RDOSTI.PDF](http://www.ateam.zcu.cz/zkousky_tvrдостi.pdf)
- [7] Ducháček V., *Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití*, Praha, 2006
- [8] *Instruction Manual for DUH – 202*, Shimadzu Corporation, Kyoto, 1995
- [9] Kříž A., *Materiály pro přednášky z předmětu Strojírenské materiály (KMM/SMA)*, Plzeň, 2011
- [10] Thorton, J., *Ann. Rev. Mater.* 7, (1977)
- [11] Jelínková Š., *Bakalářská práce - Cyklické nanoindentační zkoušky různých základních materiálů a systémů s vrstvami*, Plzeň, 2004
- [12] http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni_inzenyrstvi_se/koroze/s_iproje.html
- [13] <http://jhamernik.sweb.cz/vlastnosti.html>
- [14] [HTTP://STROJIRENSTVI-UCIVO.BLOGSPOT.COM/2011/03/3312-ZKOUSKY-TV RDOSTI.HTML](http://STROJIRENSTVI-UCIVO.BLOGSPOT.COM/2011/03/3312-ZKOUSKY-TV RDOSTI.HTML)
- [15] [HTTP://WWW.VSCHT.CZ/MET/STRANKY/VYUKA/LABCV/KOROZNI_INZENYRSTV I_SE/KOROZE/UVOD.HTML](http://WWW.VSCHT.CZ/MET/STRANKY/VYUKA/LABCV/KOROZNI_INZENYRSTV I_SE/KOROZE/UVOD.HTML)
- [16] [HTTP://PROF.USB.VE/HREVERON/PVD%20PAGINA_ARCHIVOS/DETALLE%20C AMARA.JPG](http://PROF.USB.VE/HREVERON/PVD%20PAGINA_ARCHIVOS/DETALLE%20C AMARA.JPG)
- [17] <http://ust.fme.vutbr.cz>
- [18] [HTTP://WWW.KOVOSUCHY.CZ/OBRAZKY/GALERIE/17.JPG](http://WWW.KOVOSUCHY.CZ/OBRAZKY/GALERIE/17.JPG)
- [19] <http://www.tsisystem.cz/publikace-inzerce/101109/rucni-tvrdomery-ernst-s-modifikovanim-rockwellovym-principem>
- [20] [HTTP://PHYSICS.MFF.CUNI.CZ/TO.CS/KFPP/S4R/POVRCH/XPS/APARATURA1.HTM L](http://PHYSICS.MFF.CUNI.CZ/TO.CS/KFPP/S4R/POVRCH/XPS/APARATURA1.HTM L)
- [21] Manuál k CMI

PŘÍLOHA č. 1

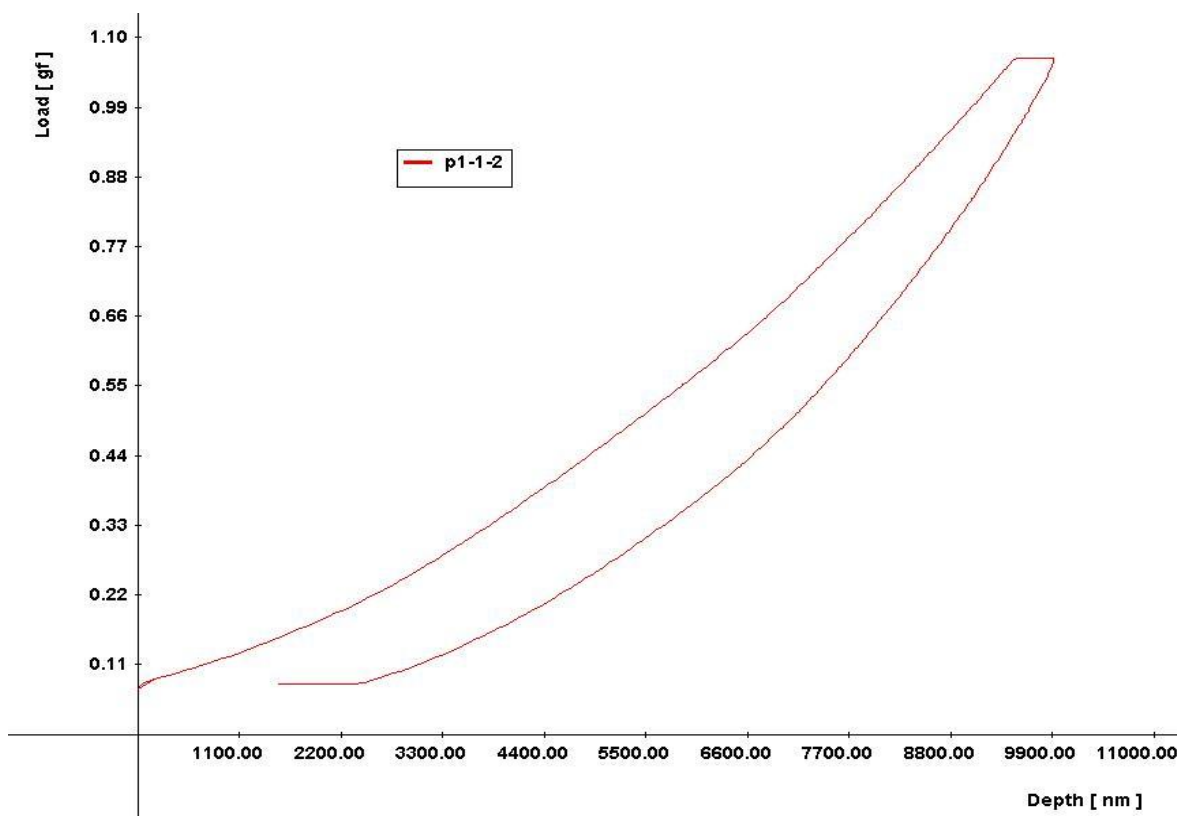
Nanoindentační křivky

1. Mod 2 pro nezatížený a zatížený polymerní materiál

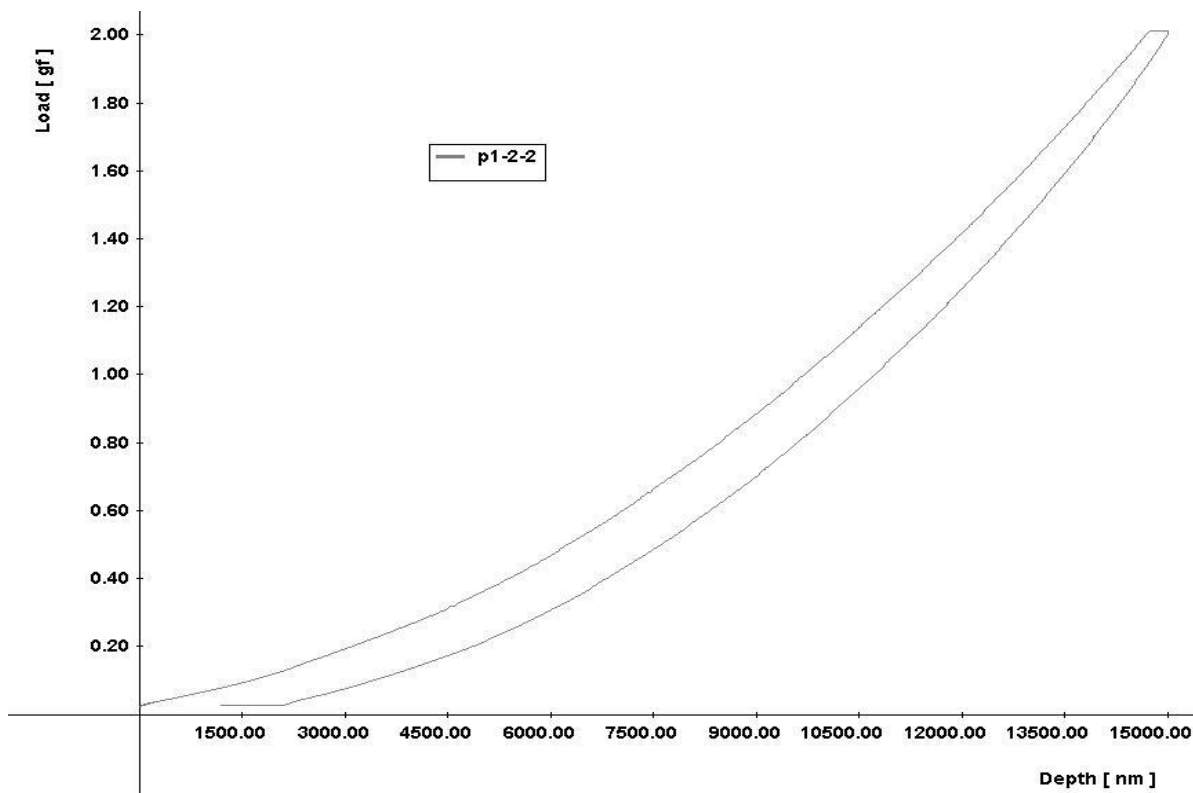
Indentační křivka č. 1



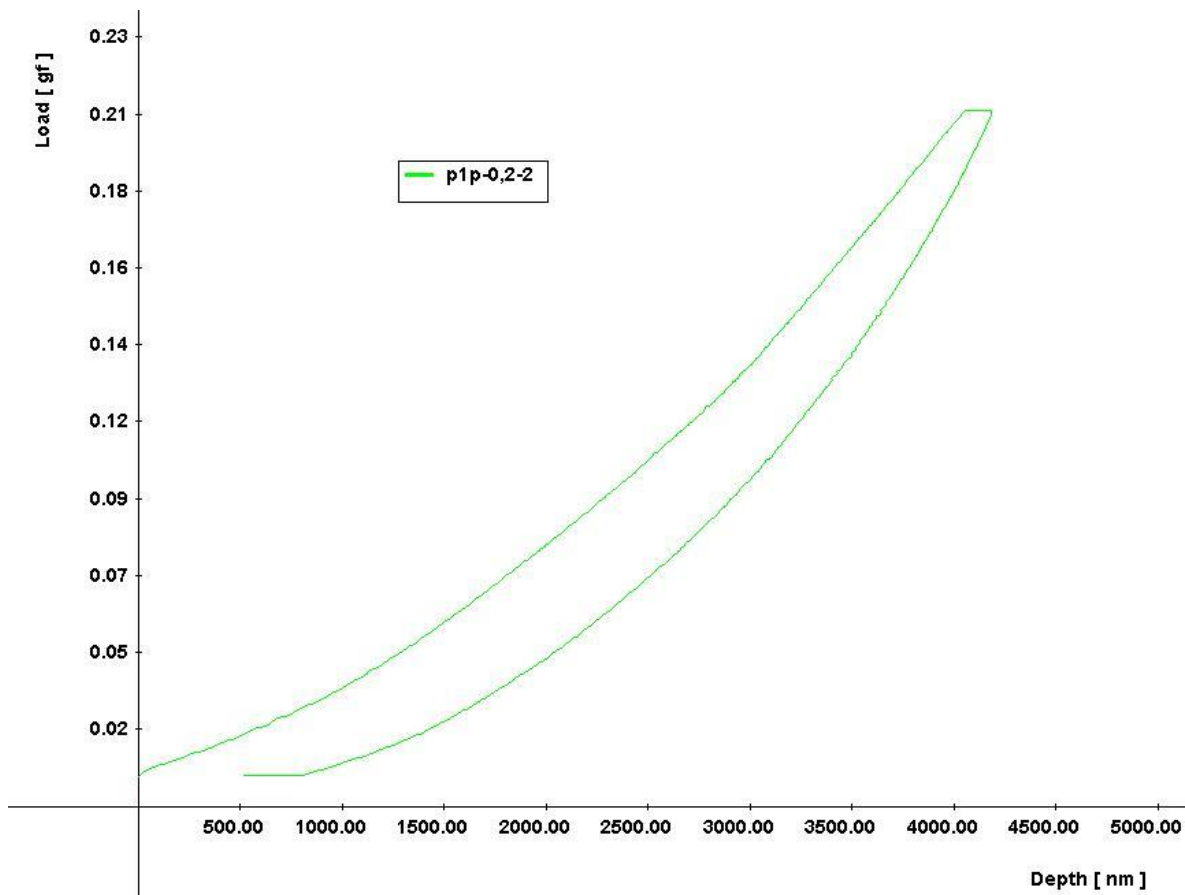
Indentační křivka č. 2



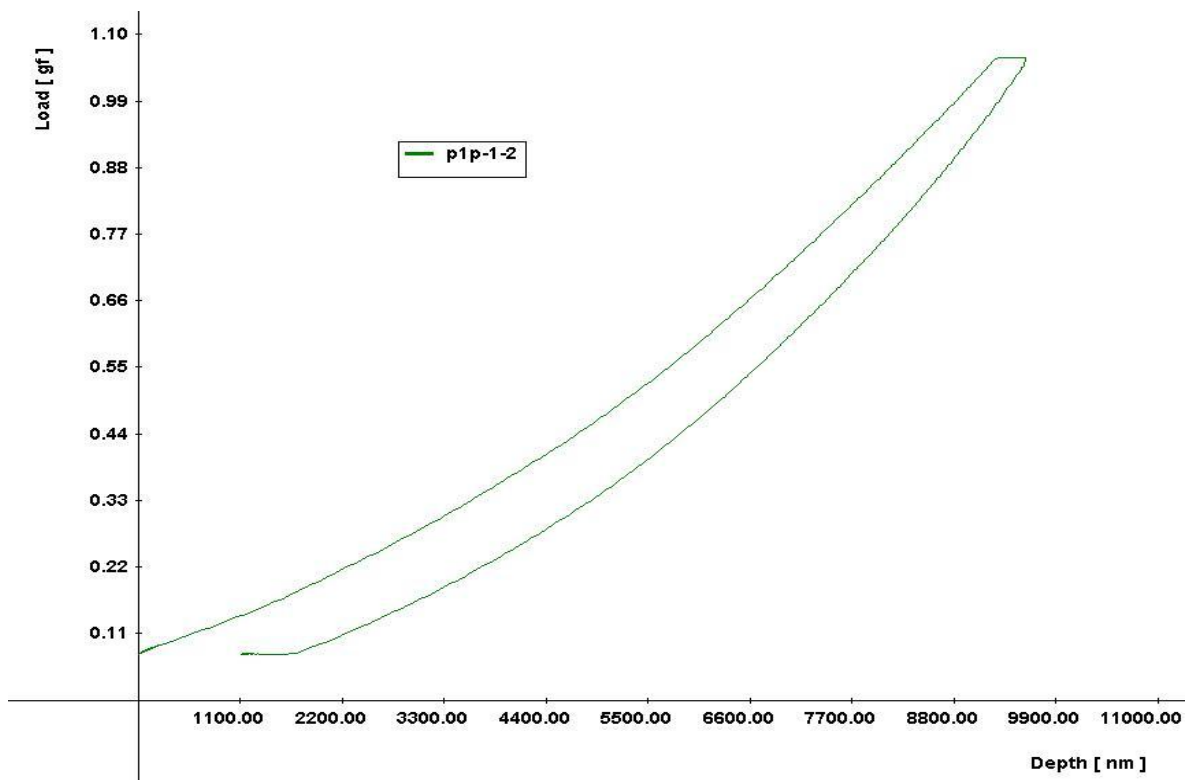
Indentační křivka č. 3



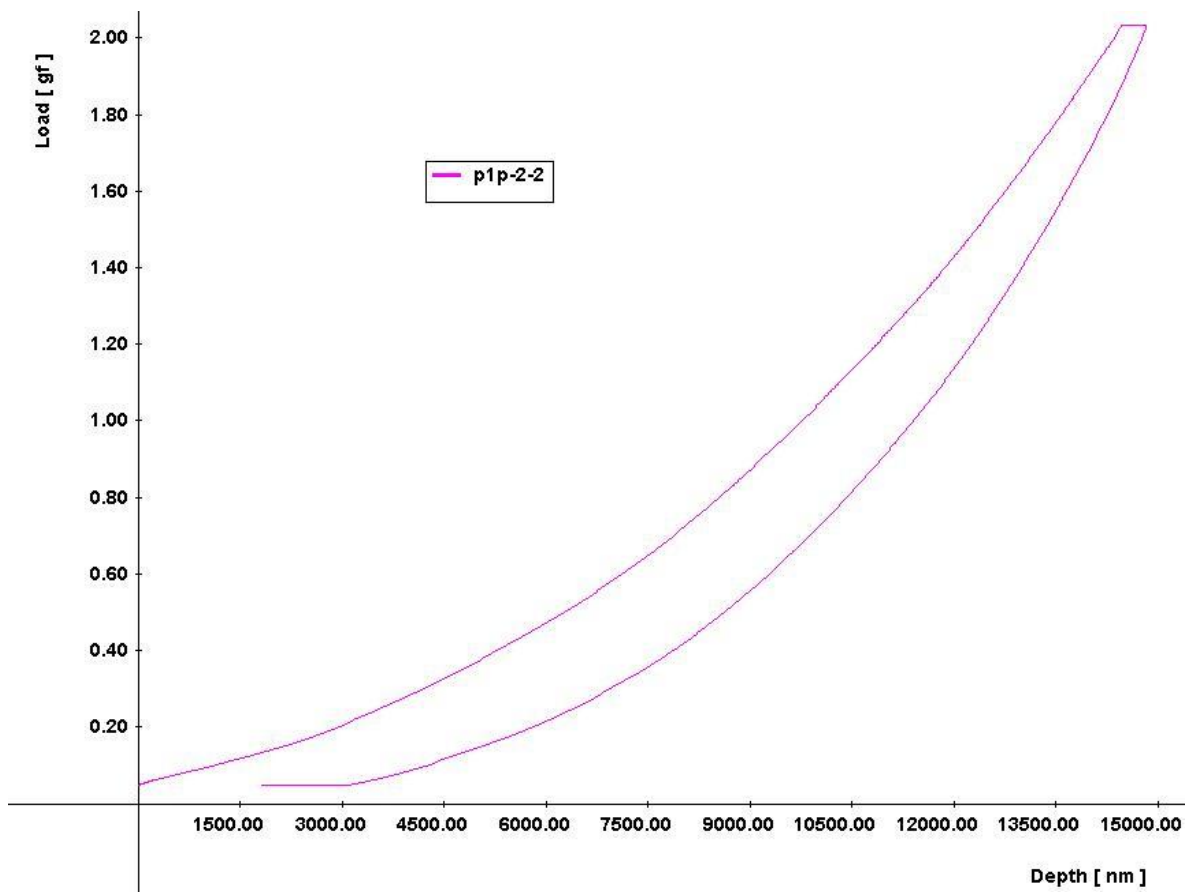
Indentační křivka č. 4



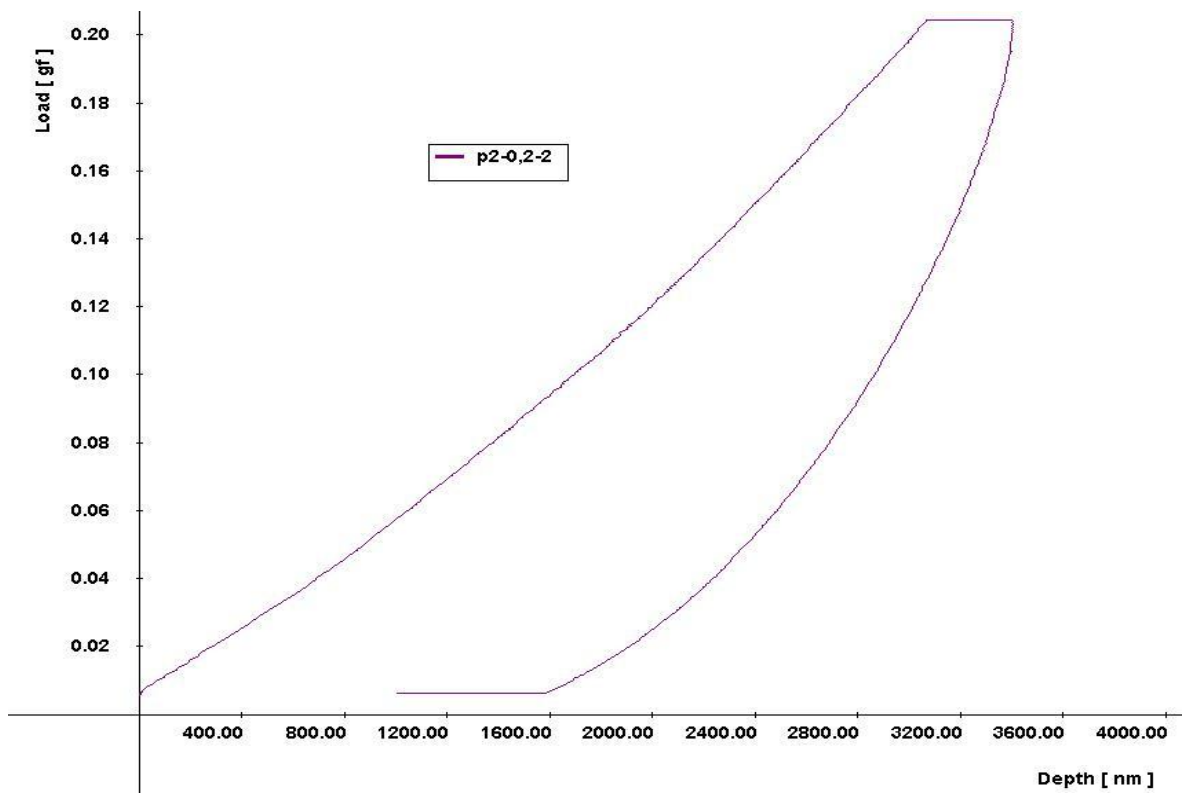
Indentační křivka č. 5



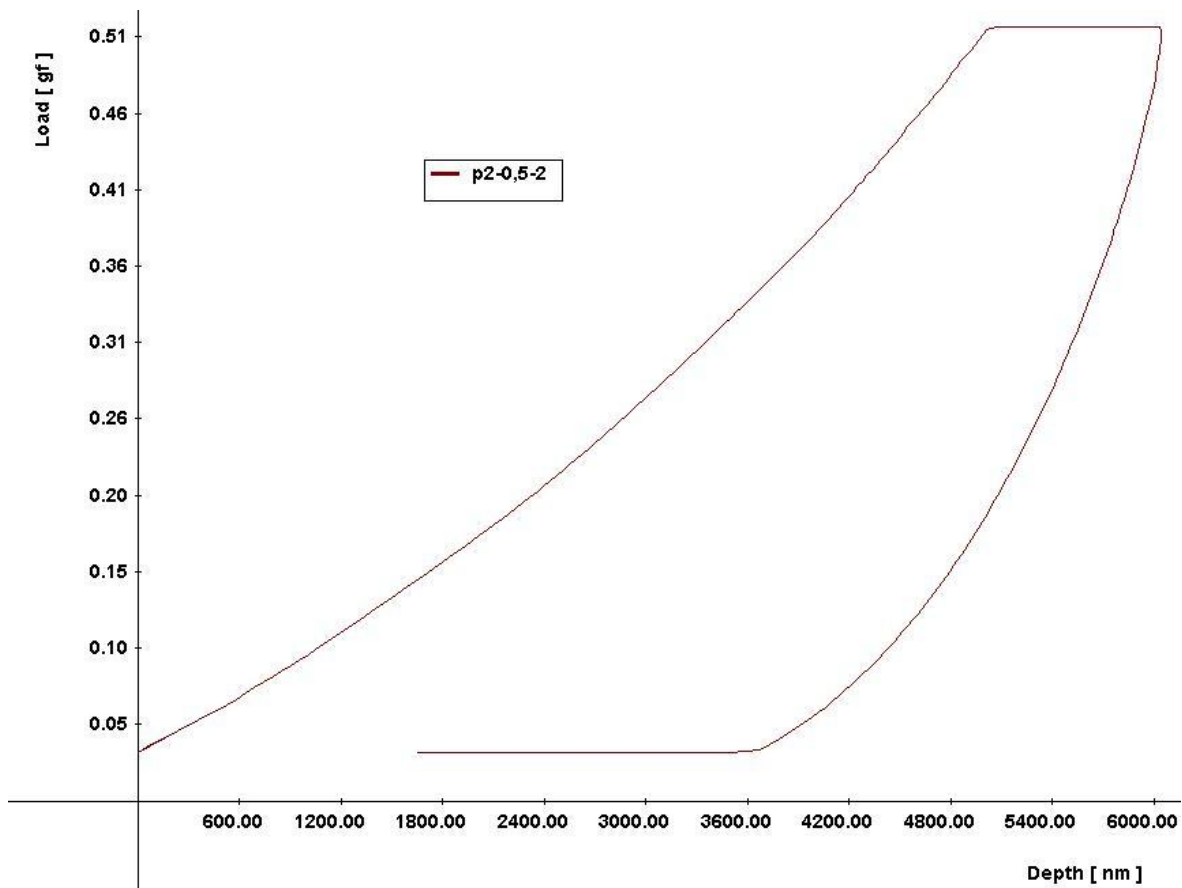
Indentační křivka č. 6



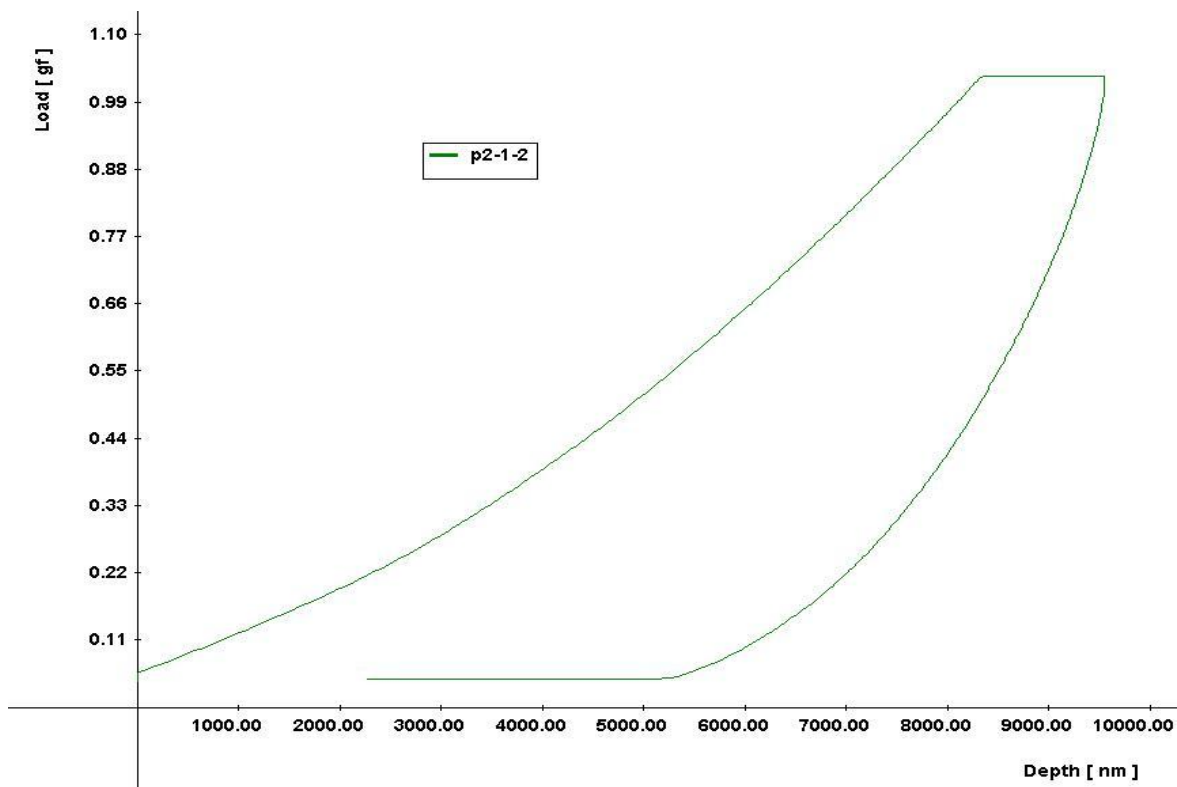
Indentační křivka č. 7



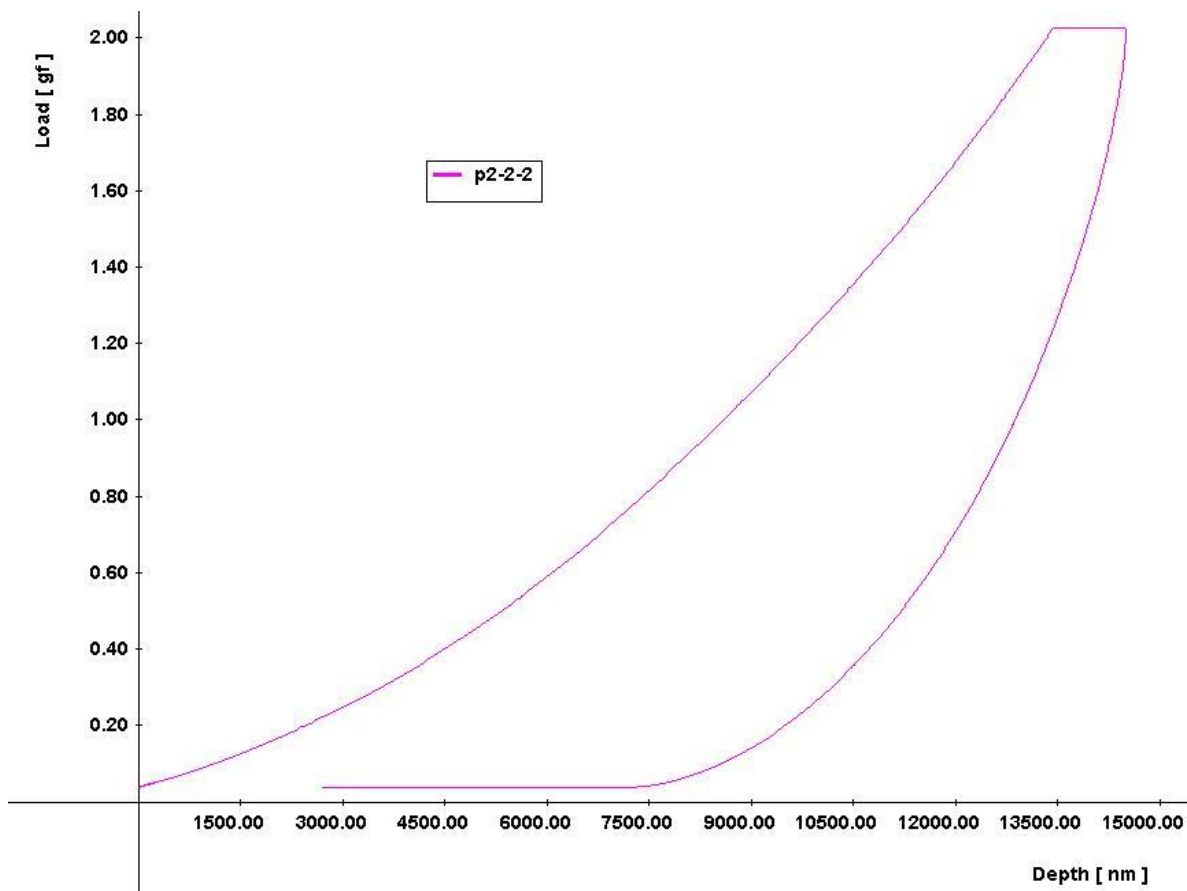
Indentační křivka č. 8



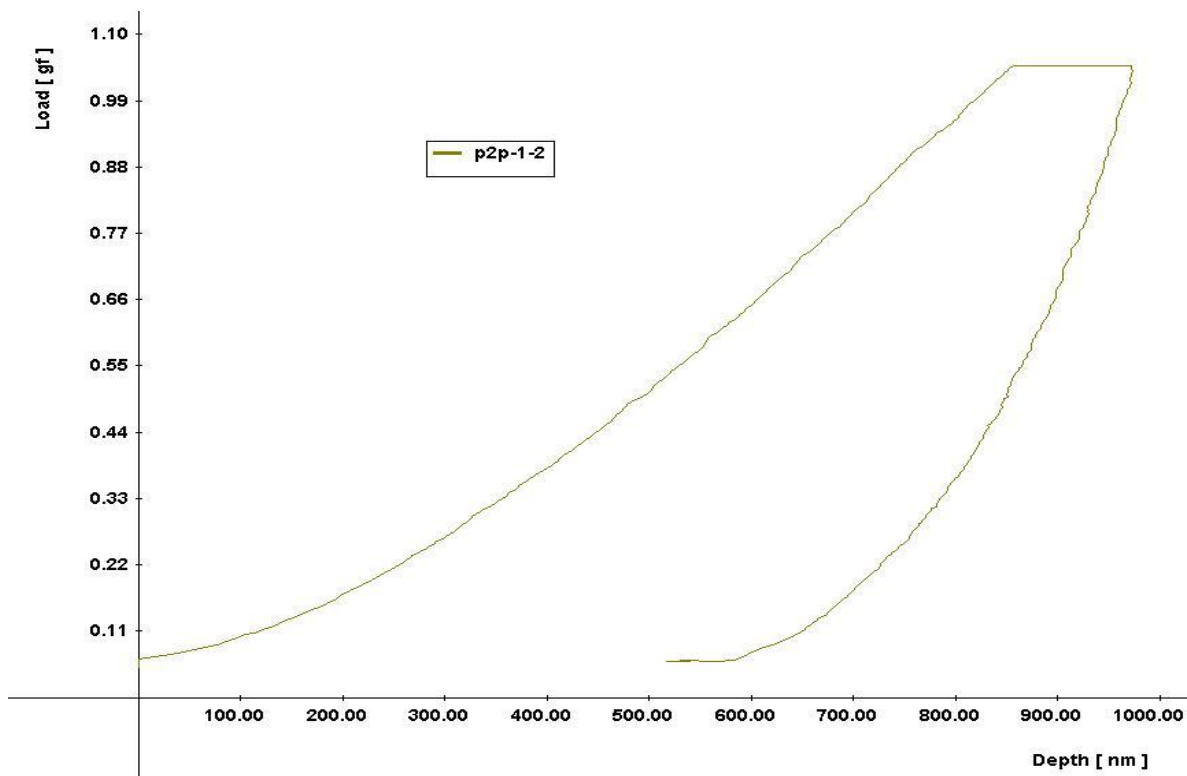
Indentační křivka č. 9



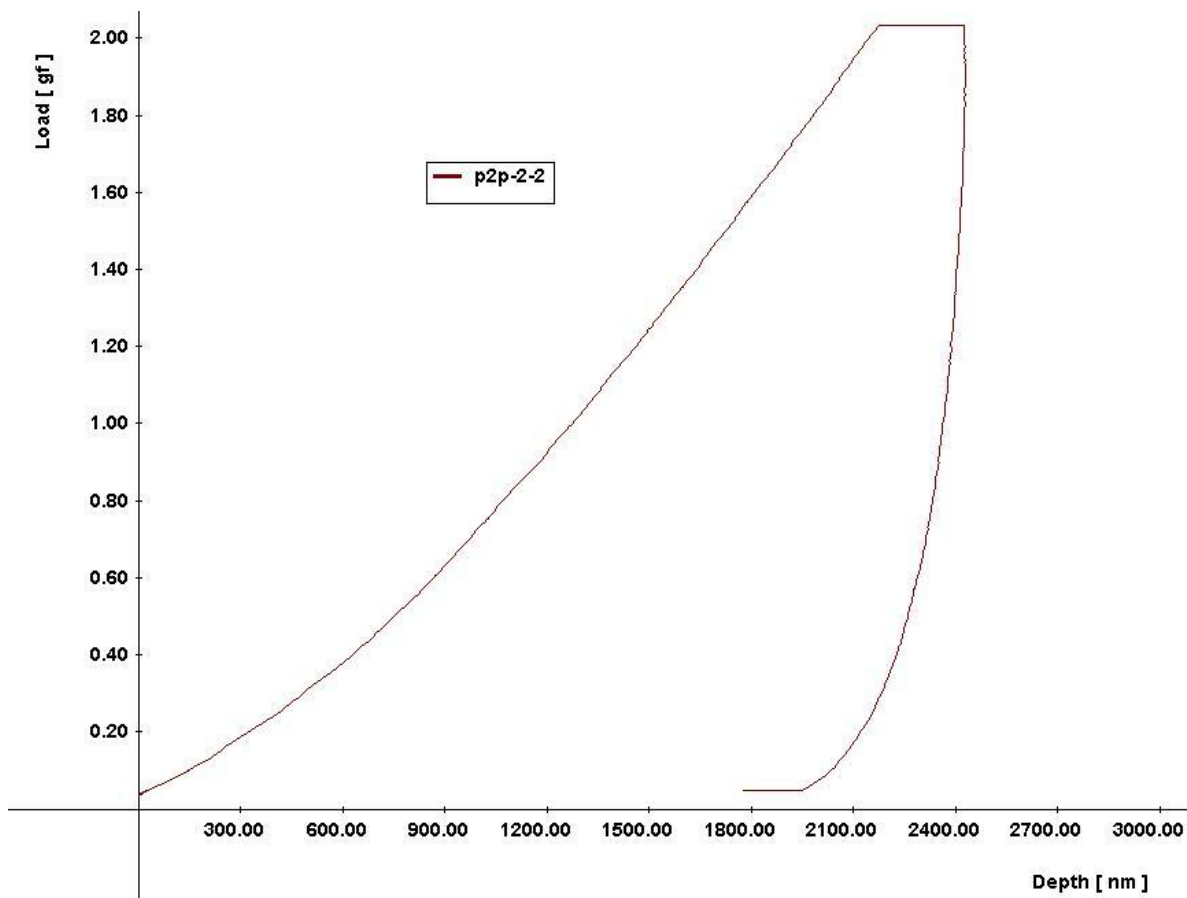
Indentační křivka č. 10



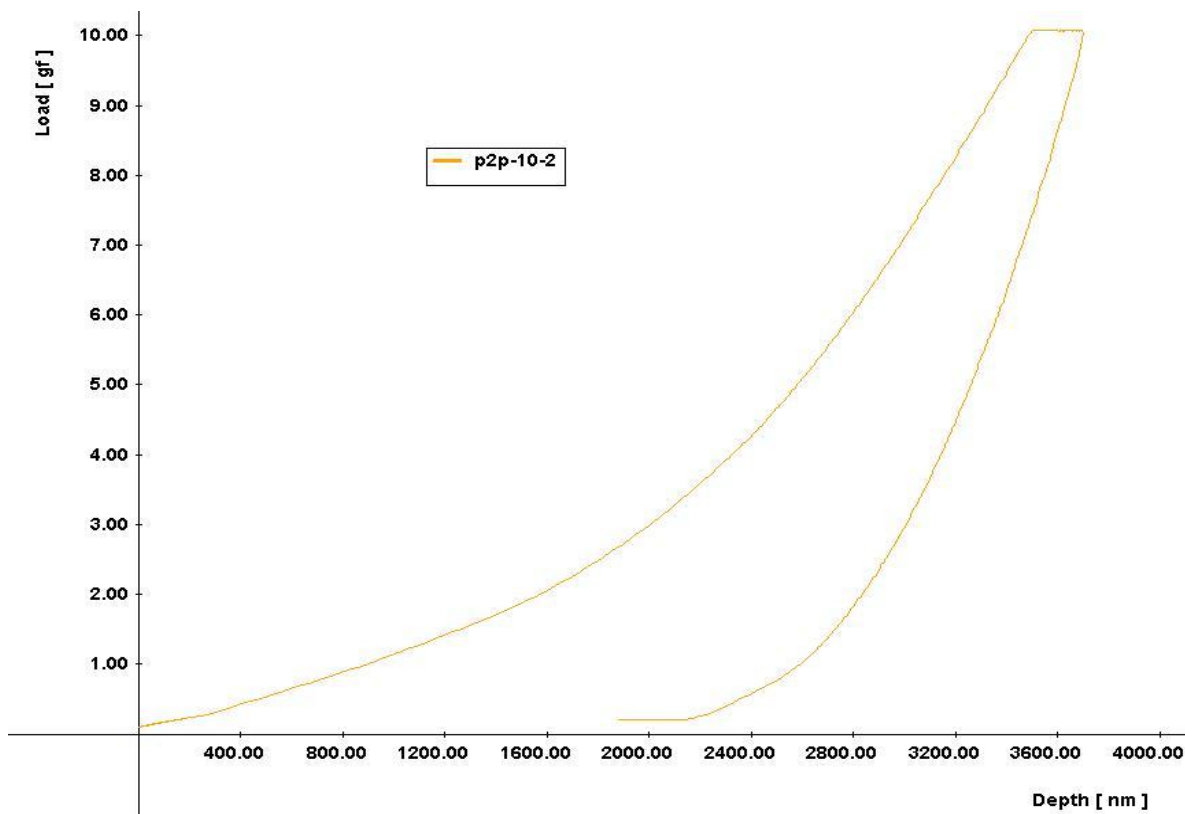
Indentační křivka č. 11



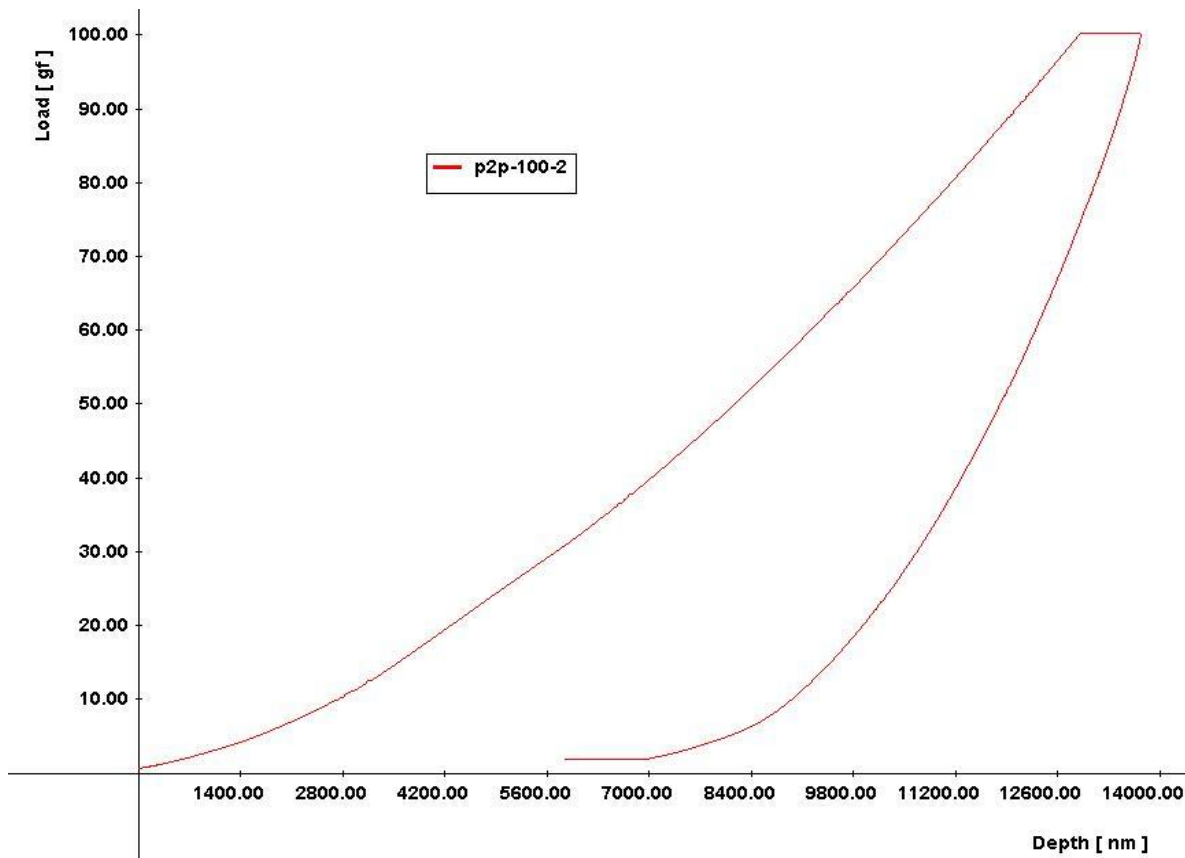
Indentační křivka č. 12



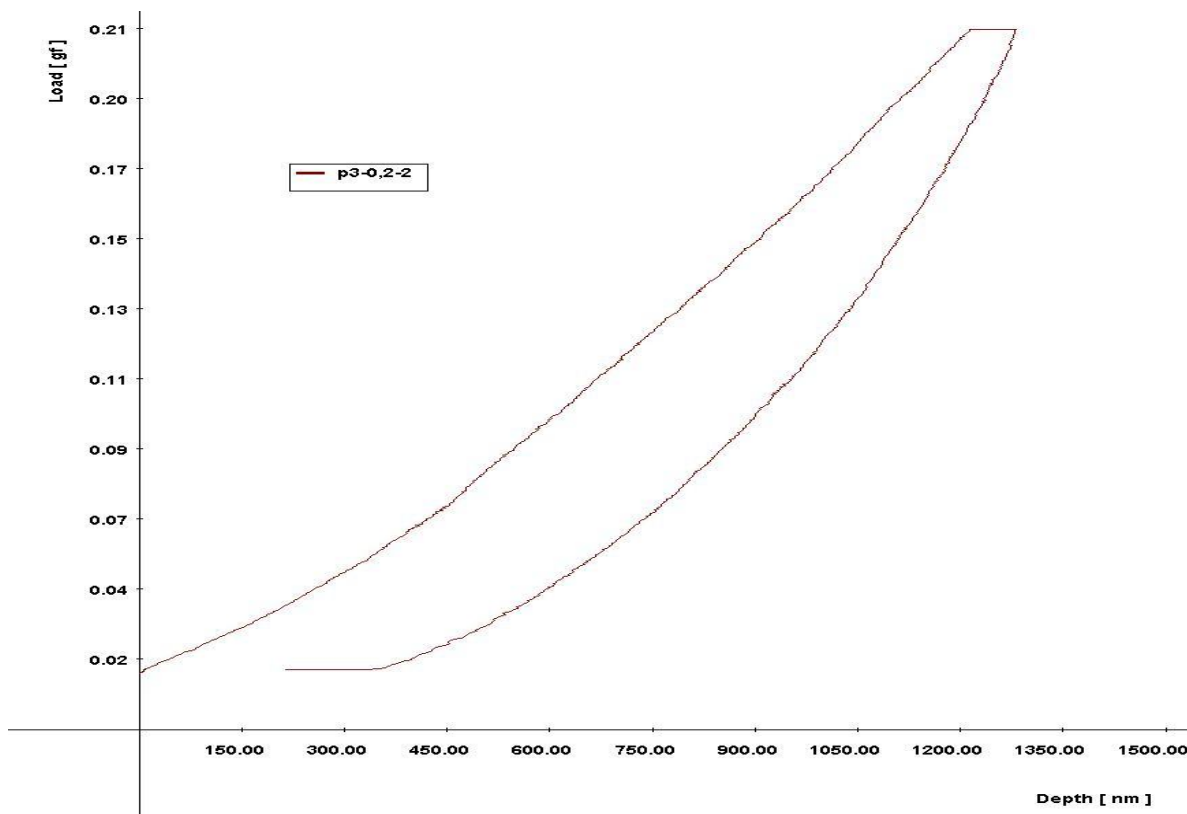
Indentační křivka č. 13



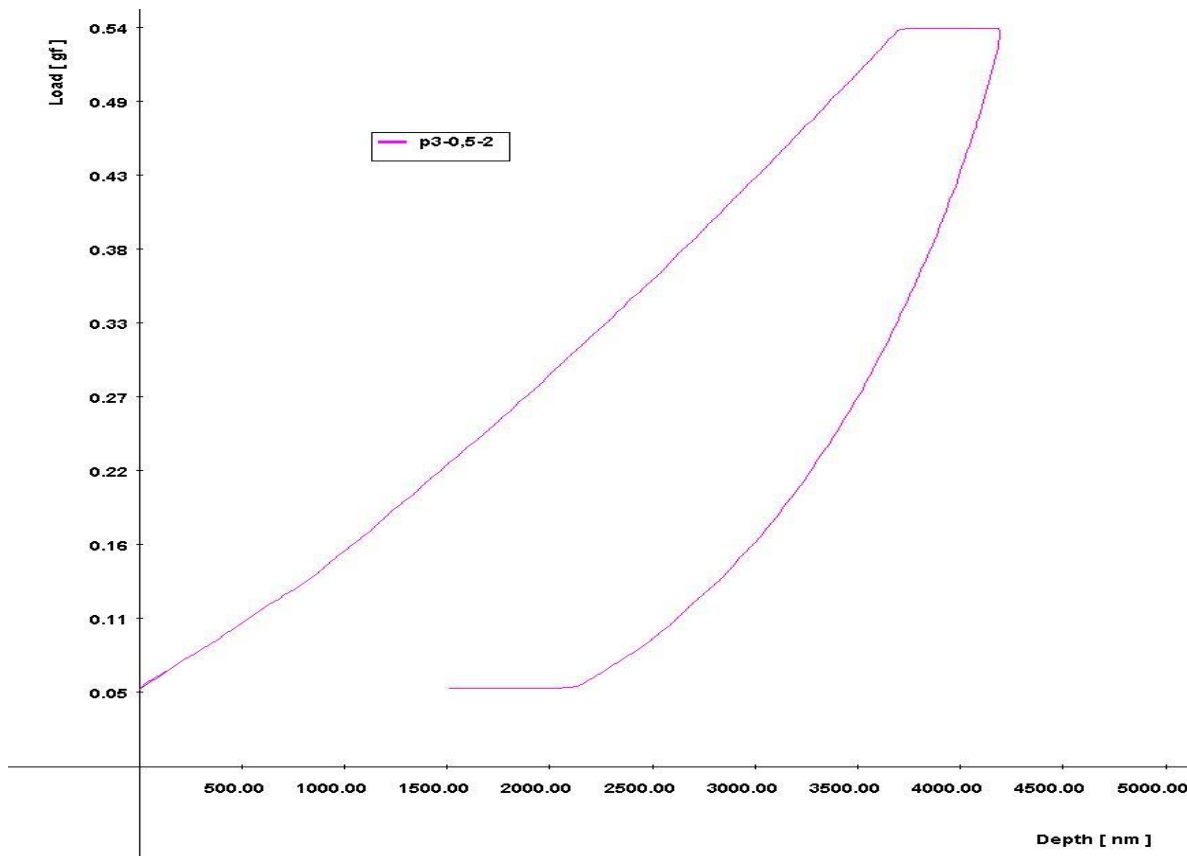
Indentační křivka č. 14



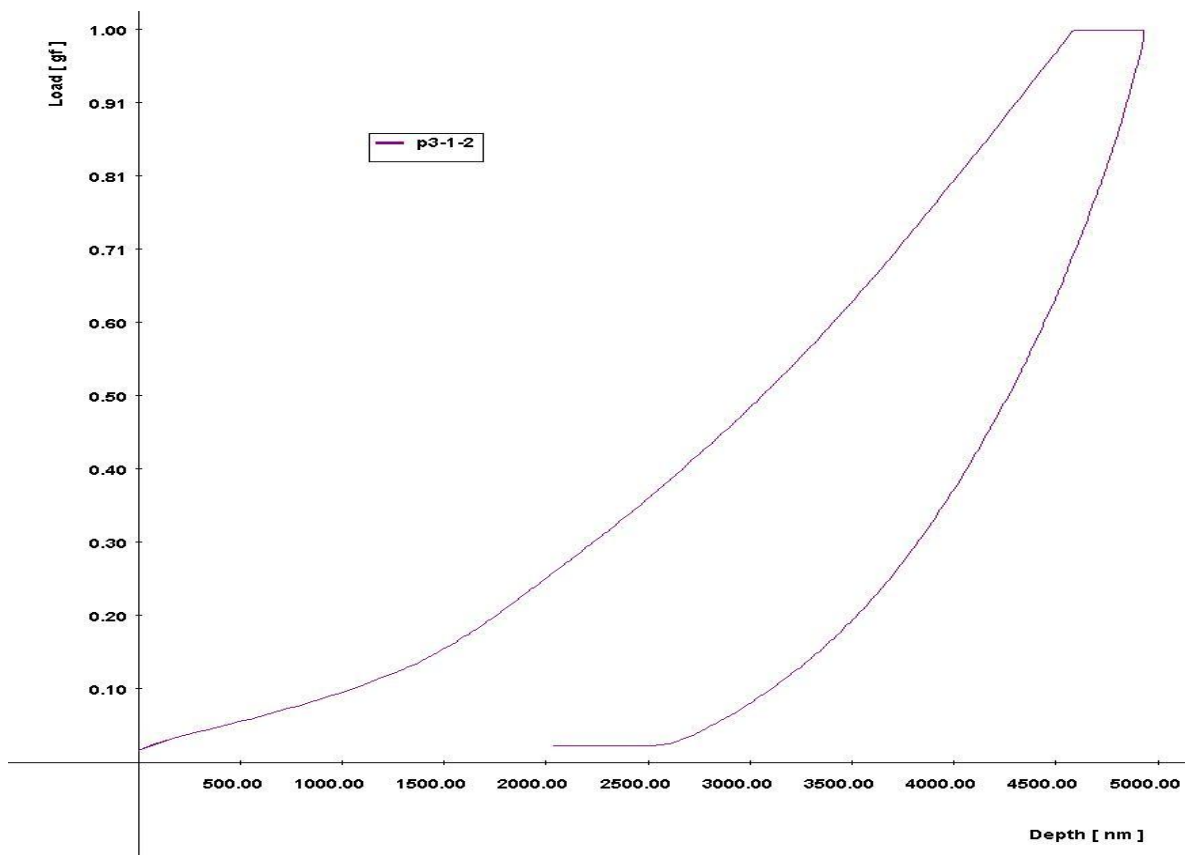
Indentační křivka č. 15



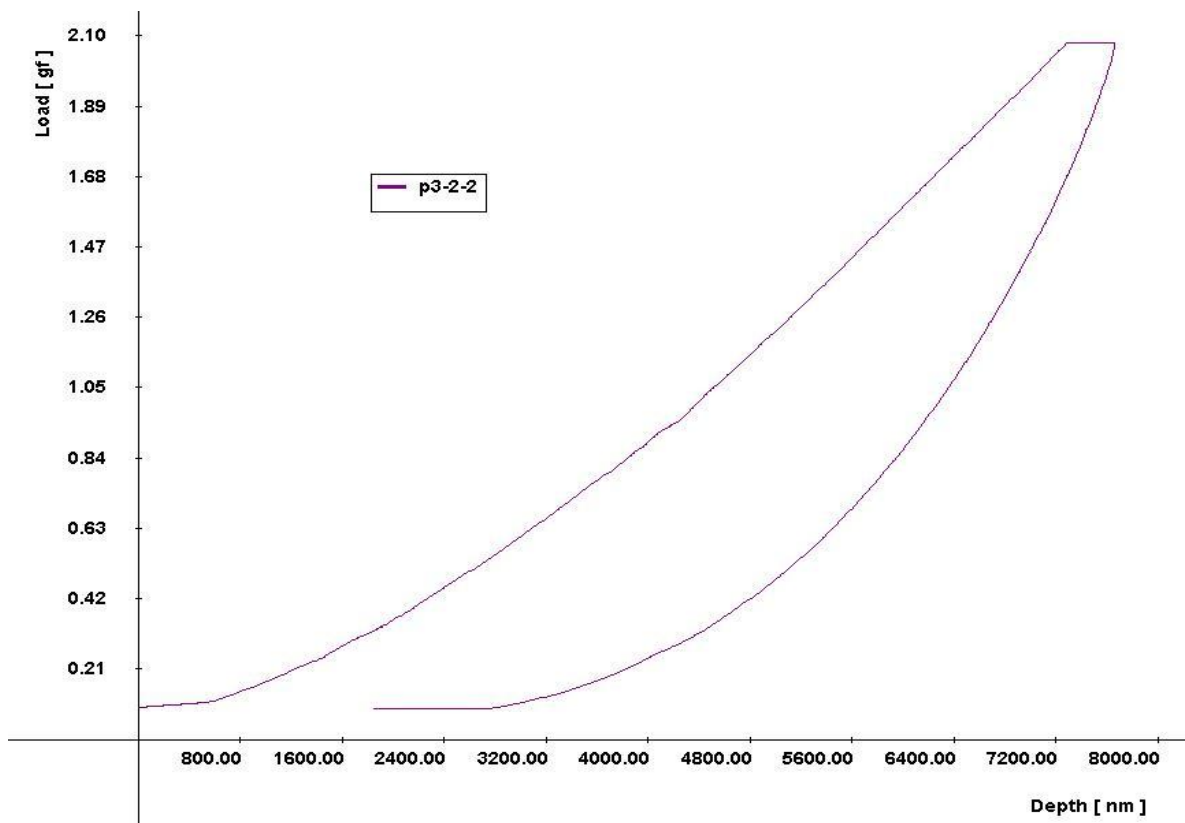
Indentační křivka č. 16



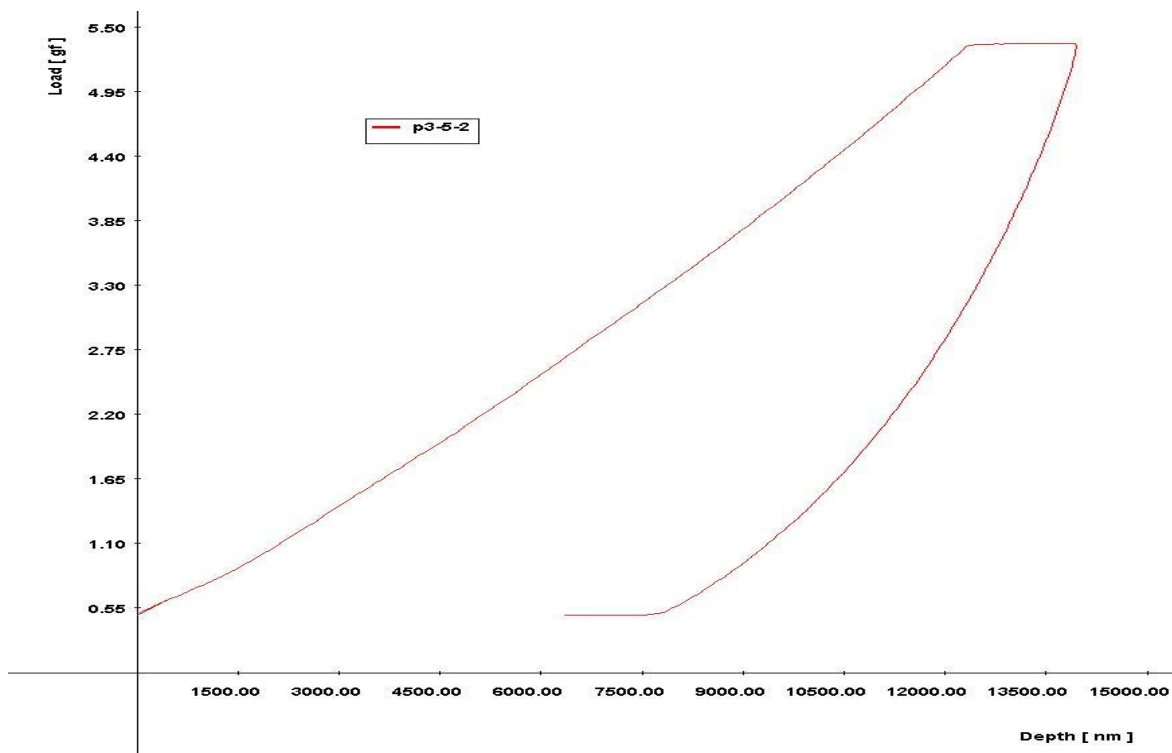
Indentační křivka č. 17



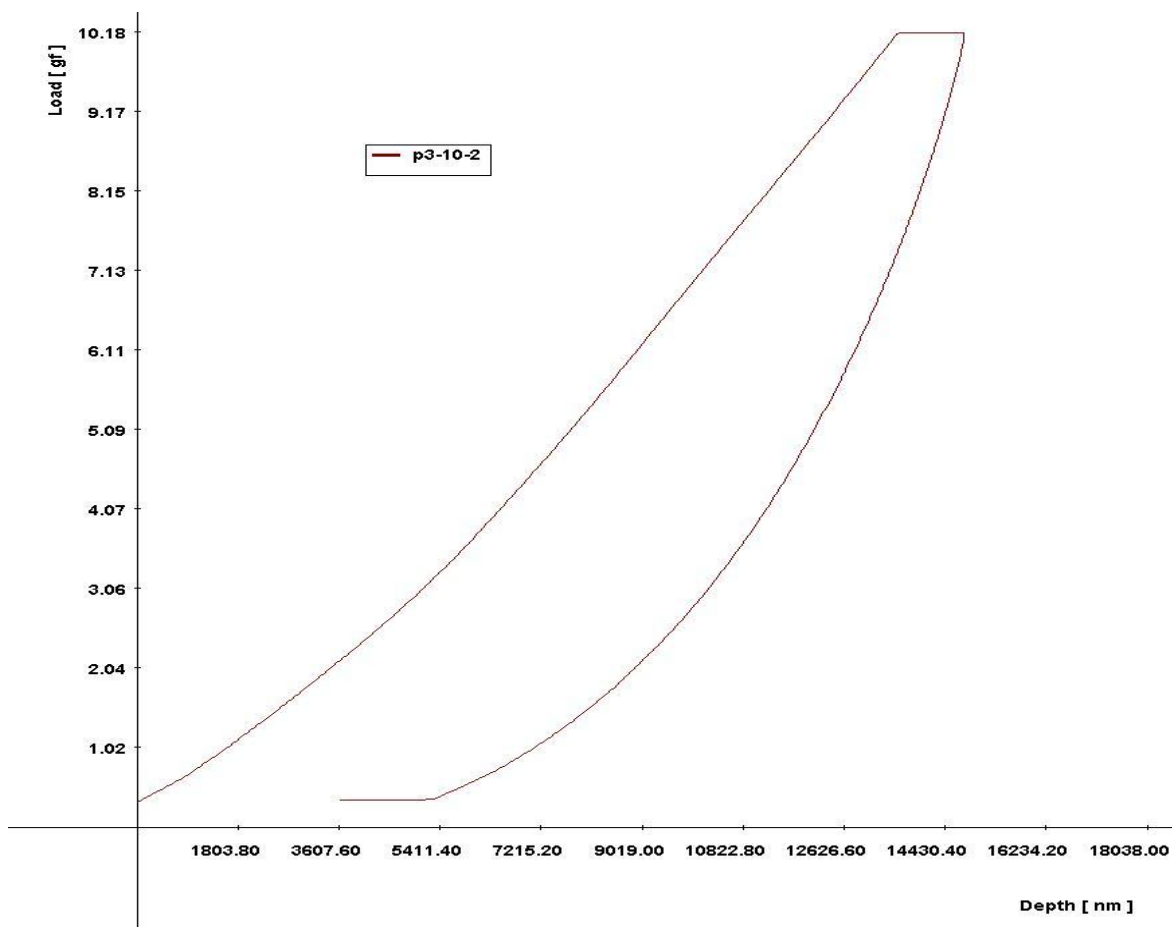
Indentační křivka č. 18



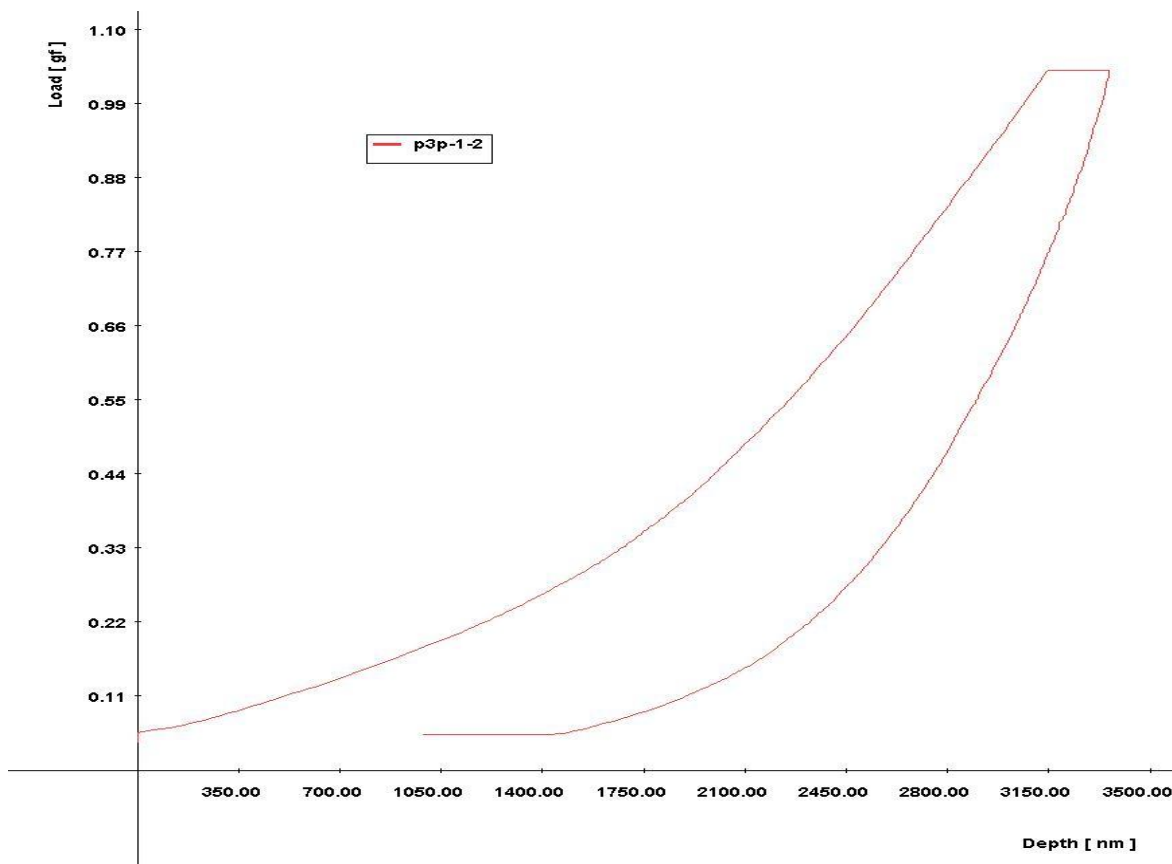
Indentační křivka č. 19



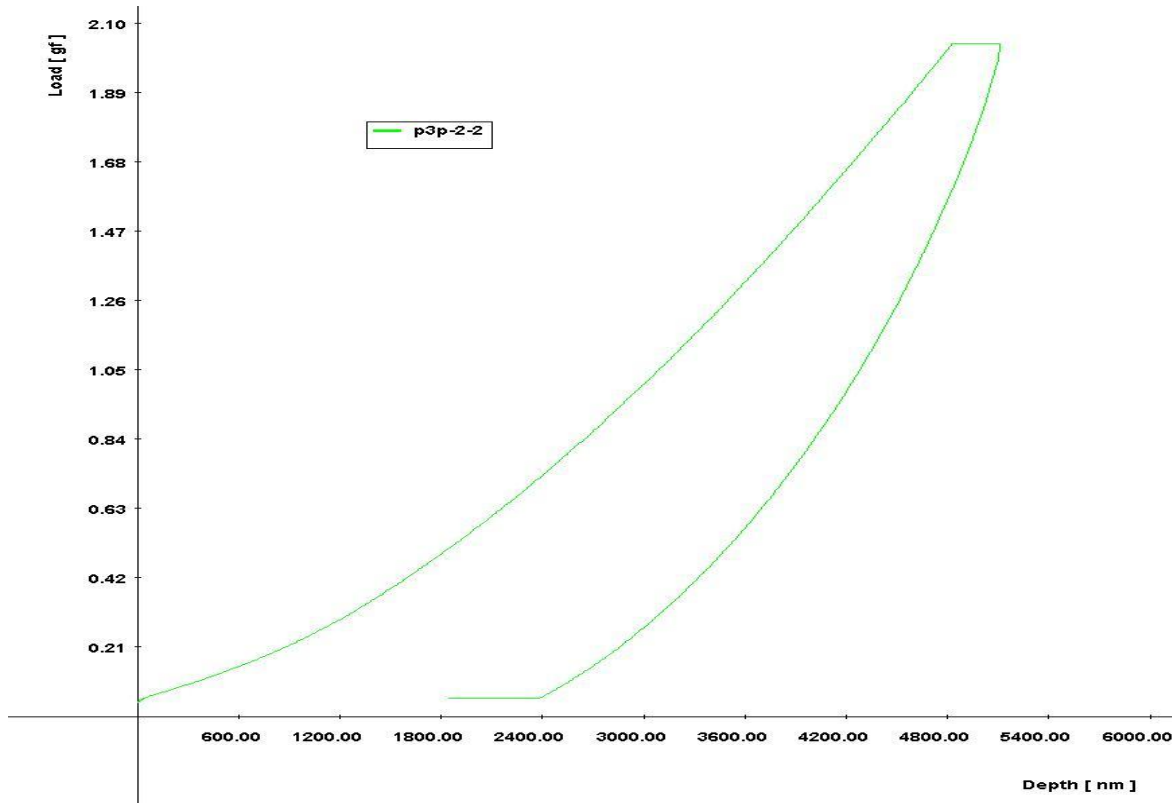
Indentační křivka č. 20



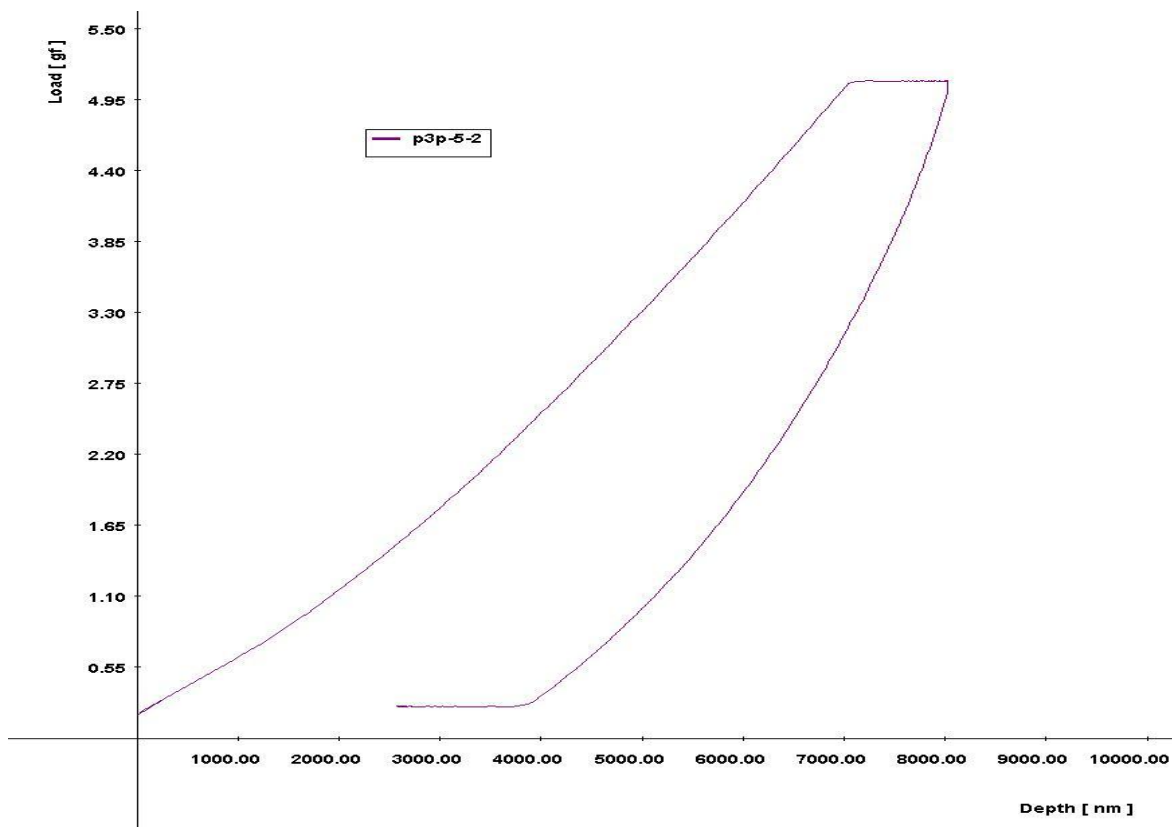
Indentační křivka č. 21



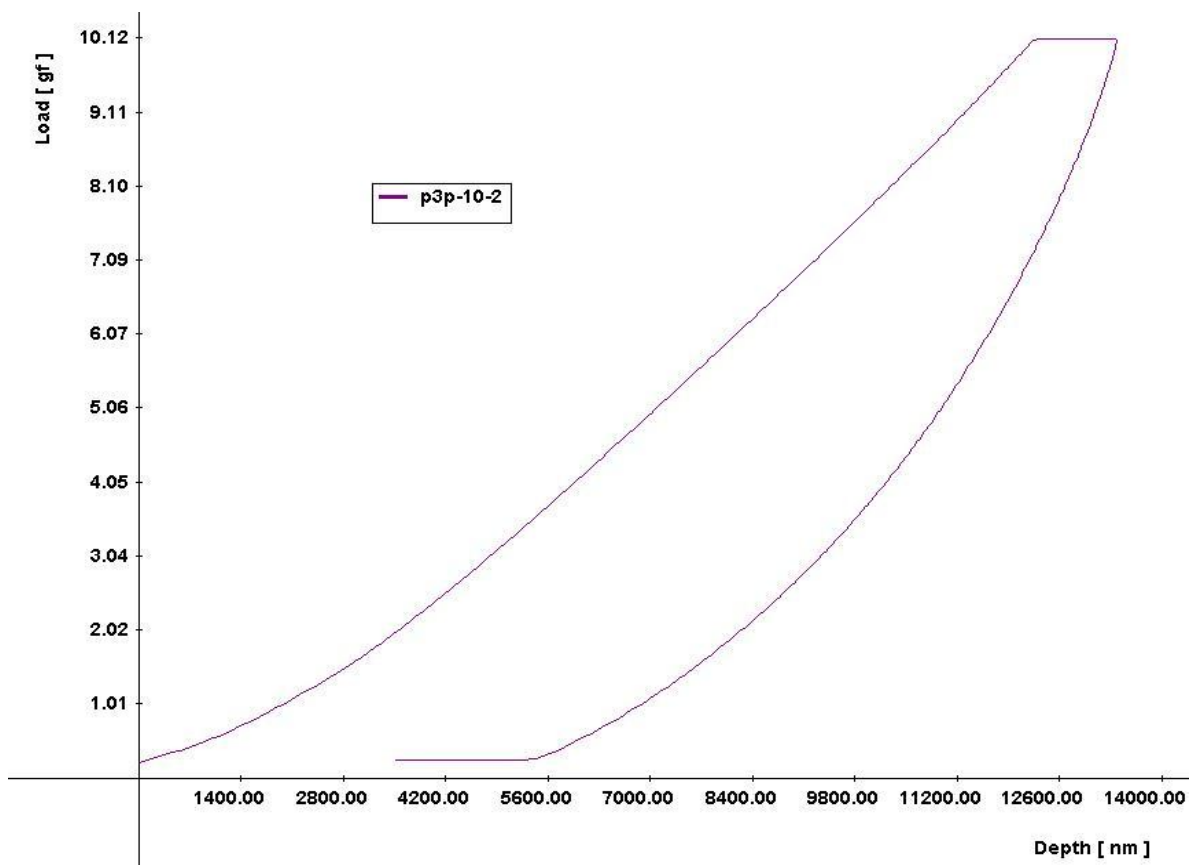
Indentační křivka č. 22



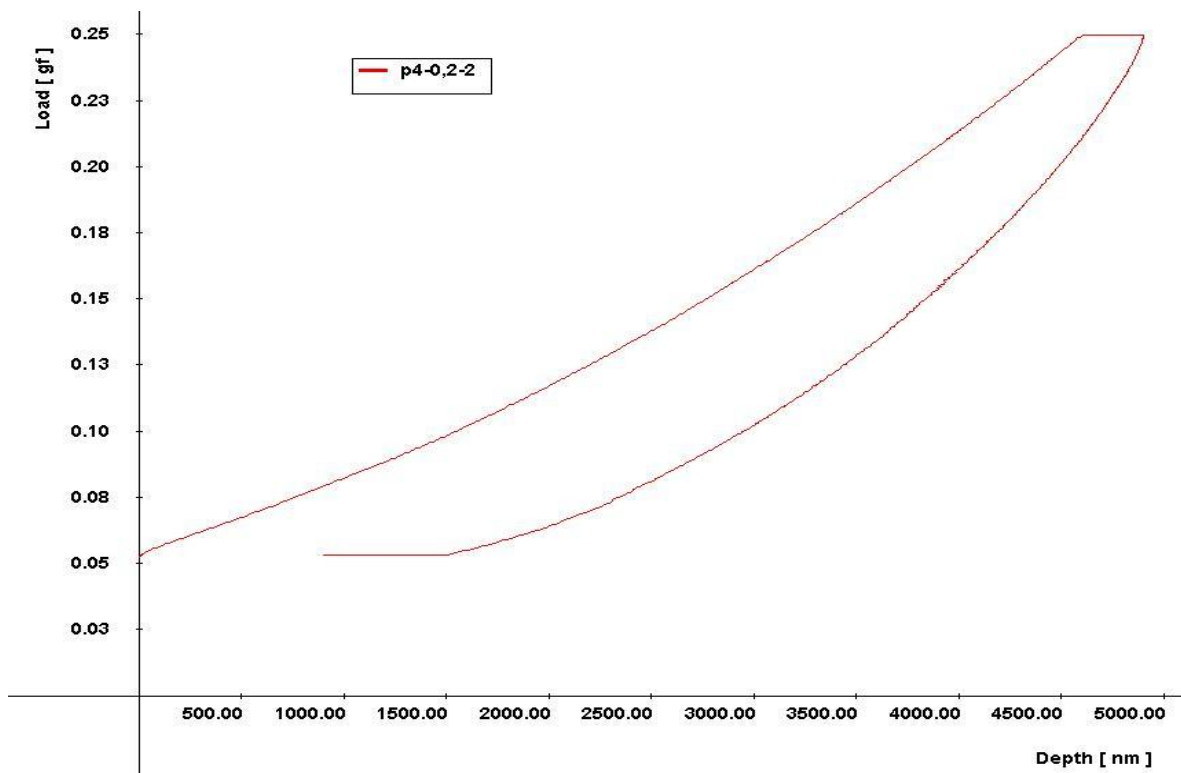
Indentační křivka č. 23



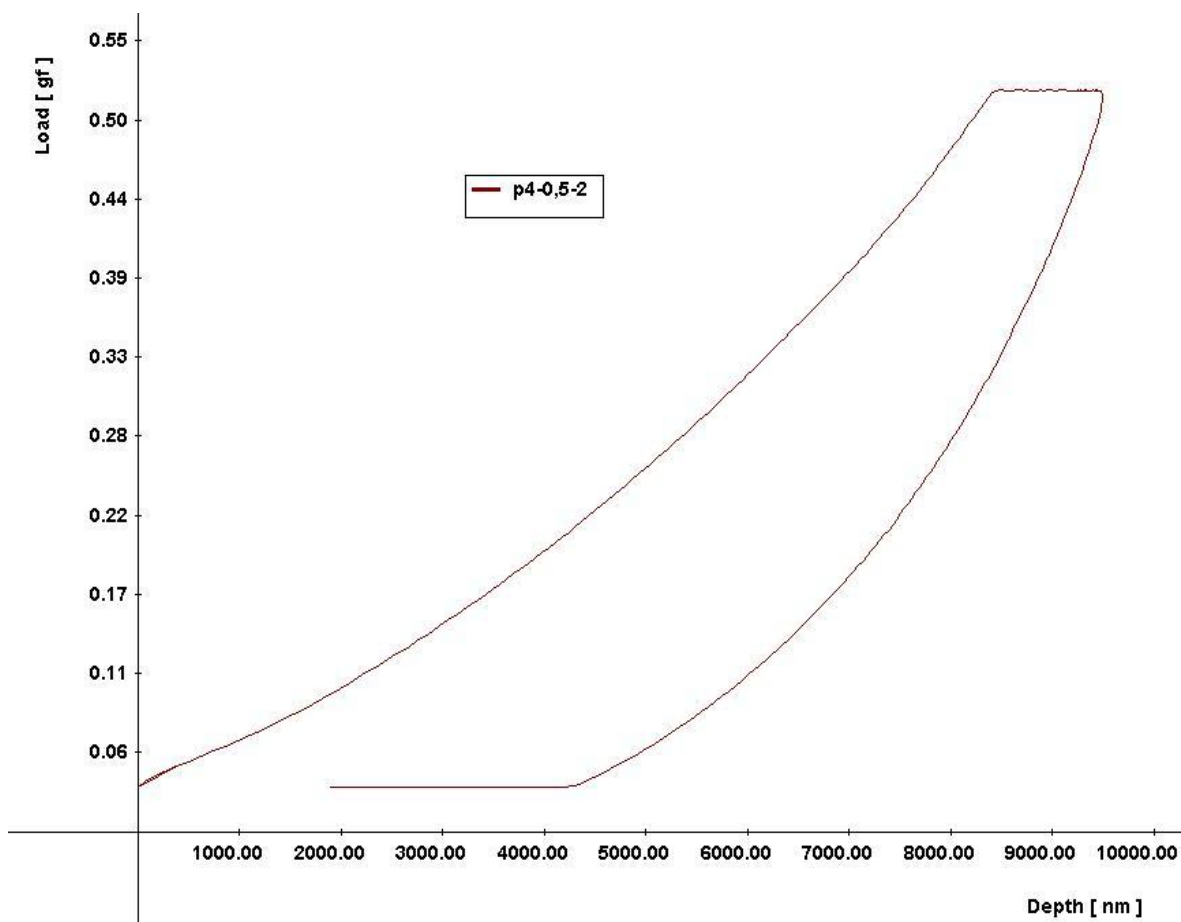
Indentační křivka č. 24



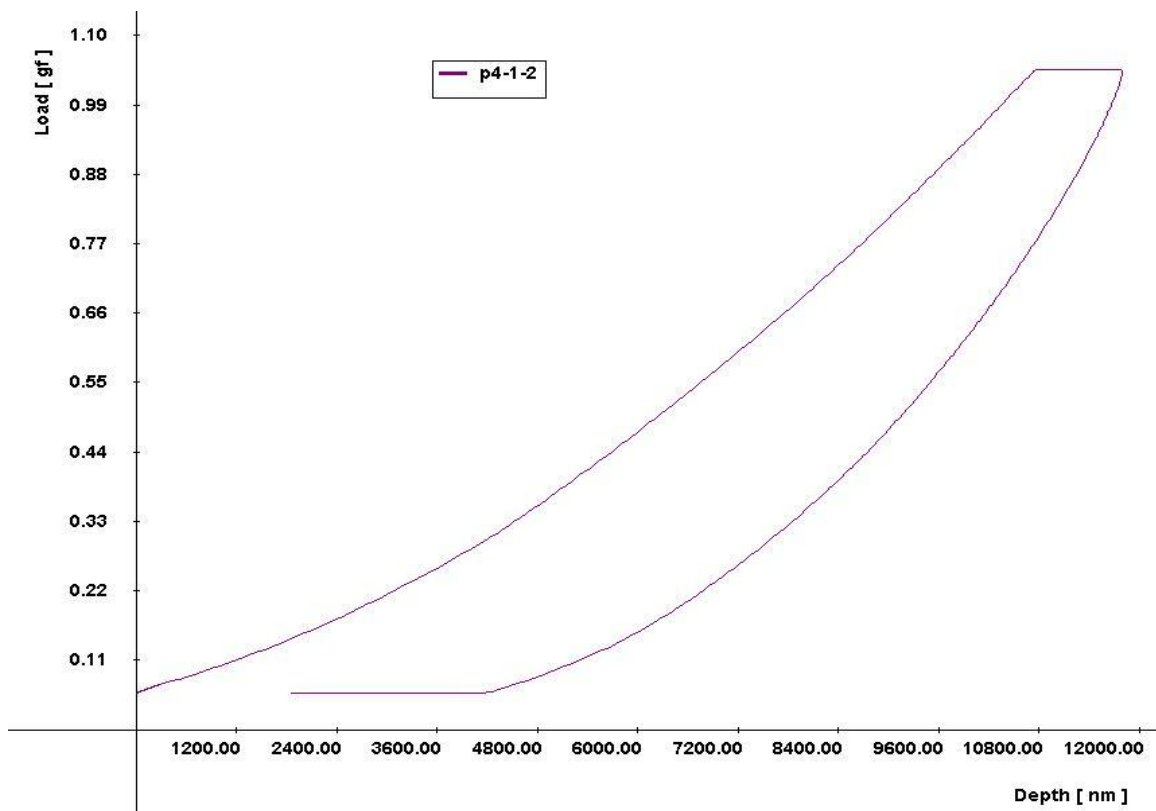
Indentační křivka č. 25



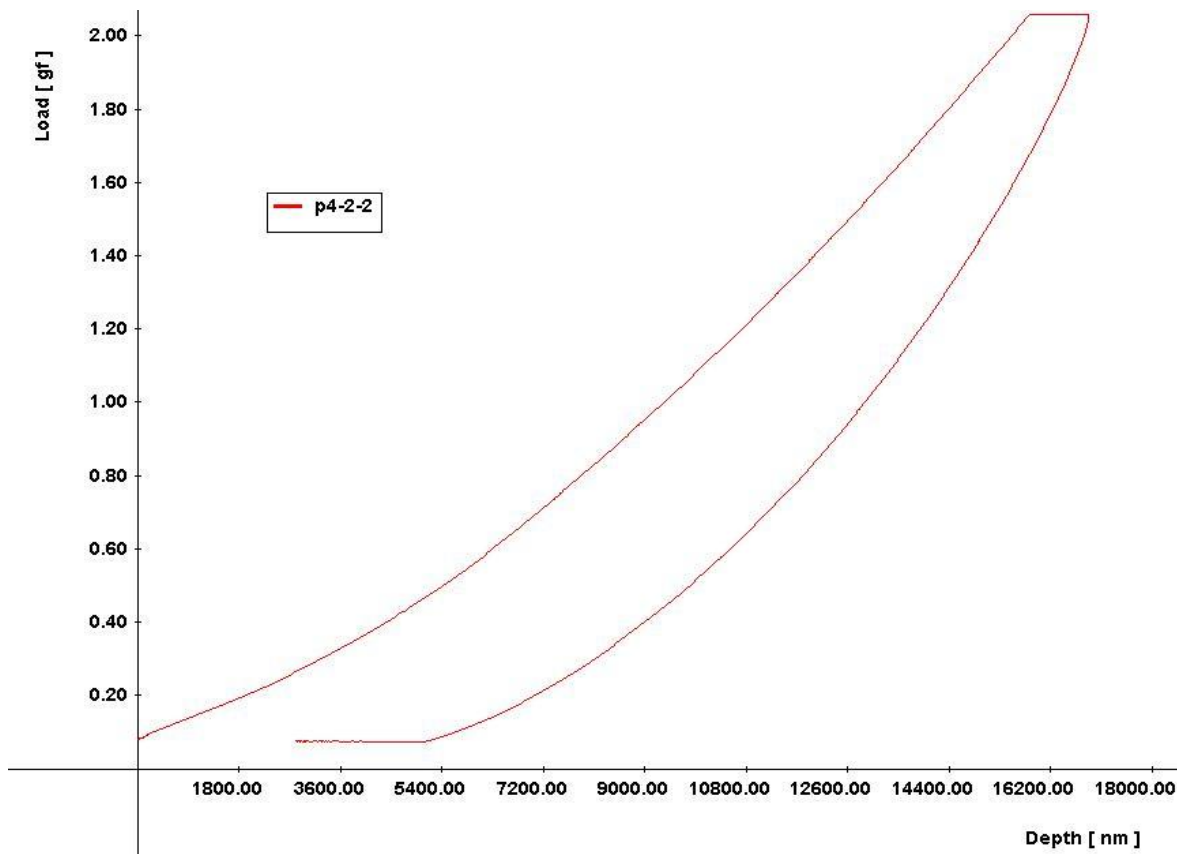
Indentační křivka č. 26



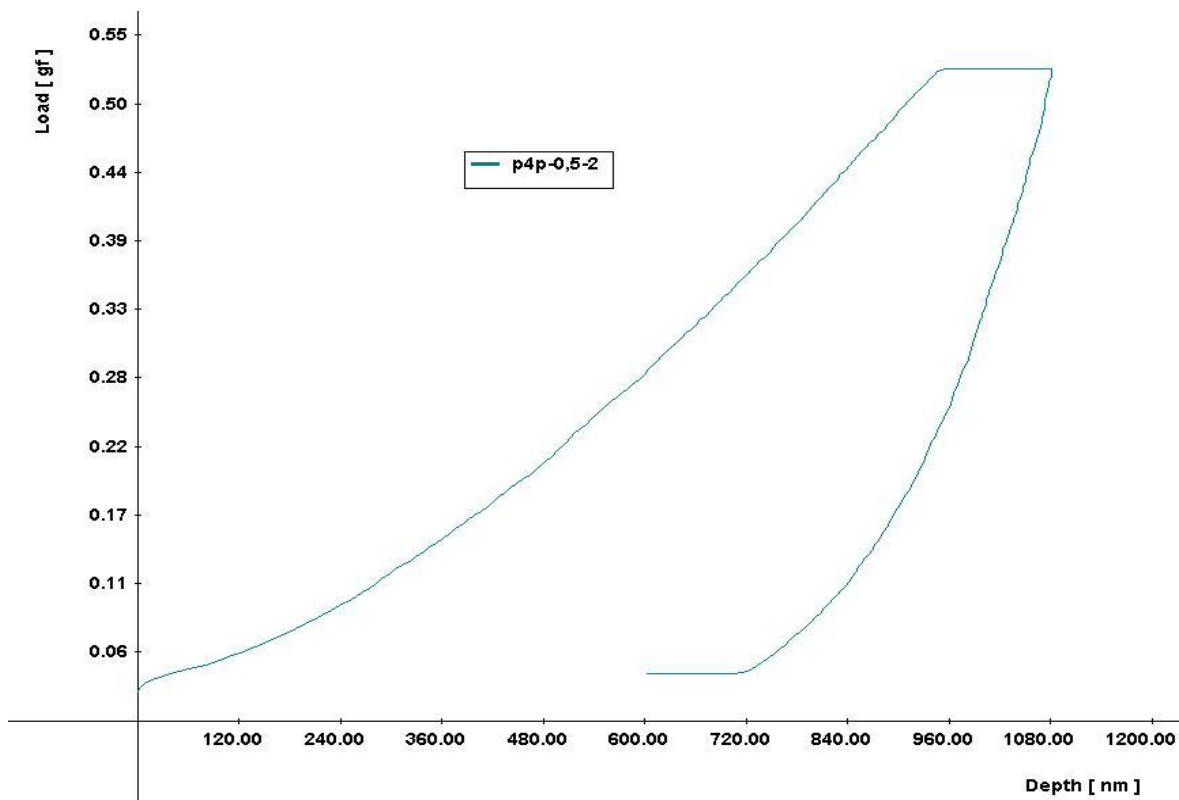
Indentační křivka č. 27



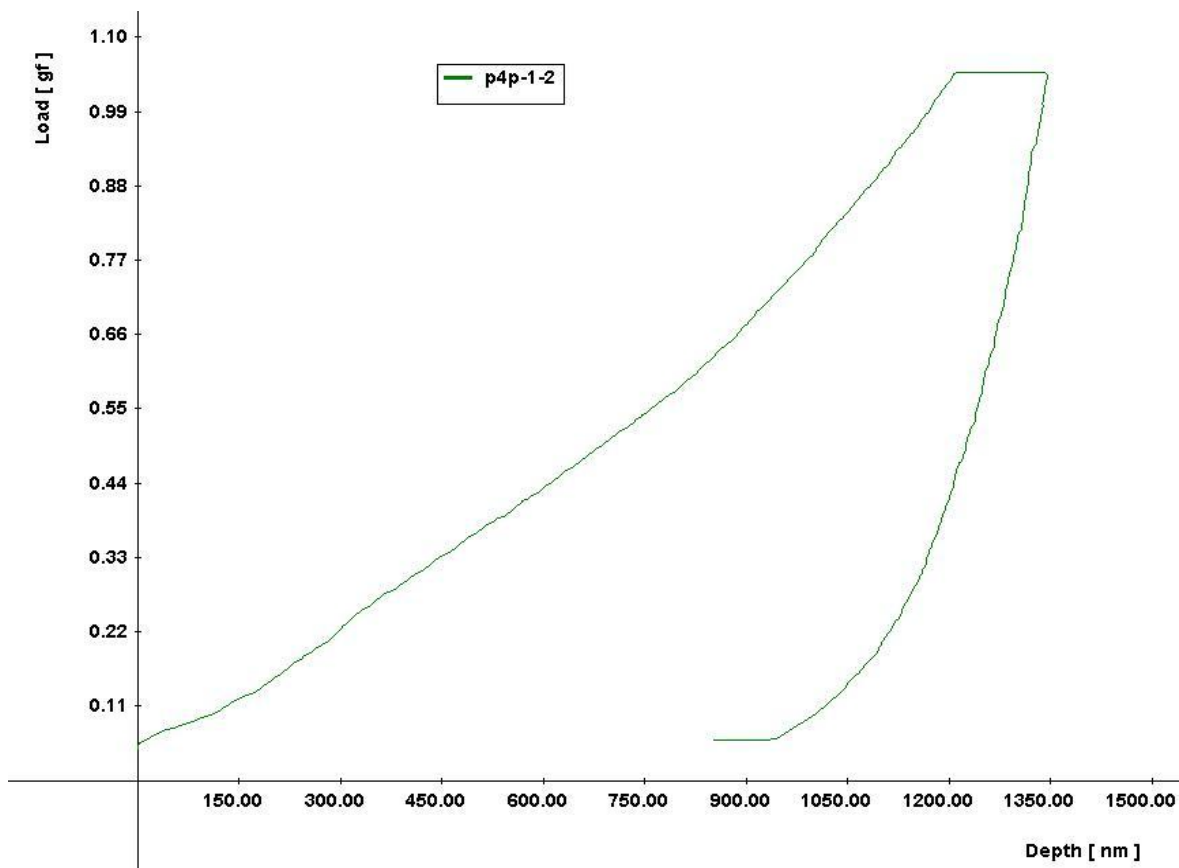
Indentační křivka č. 28



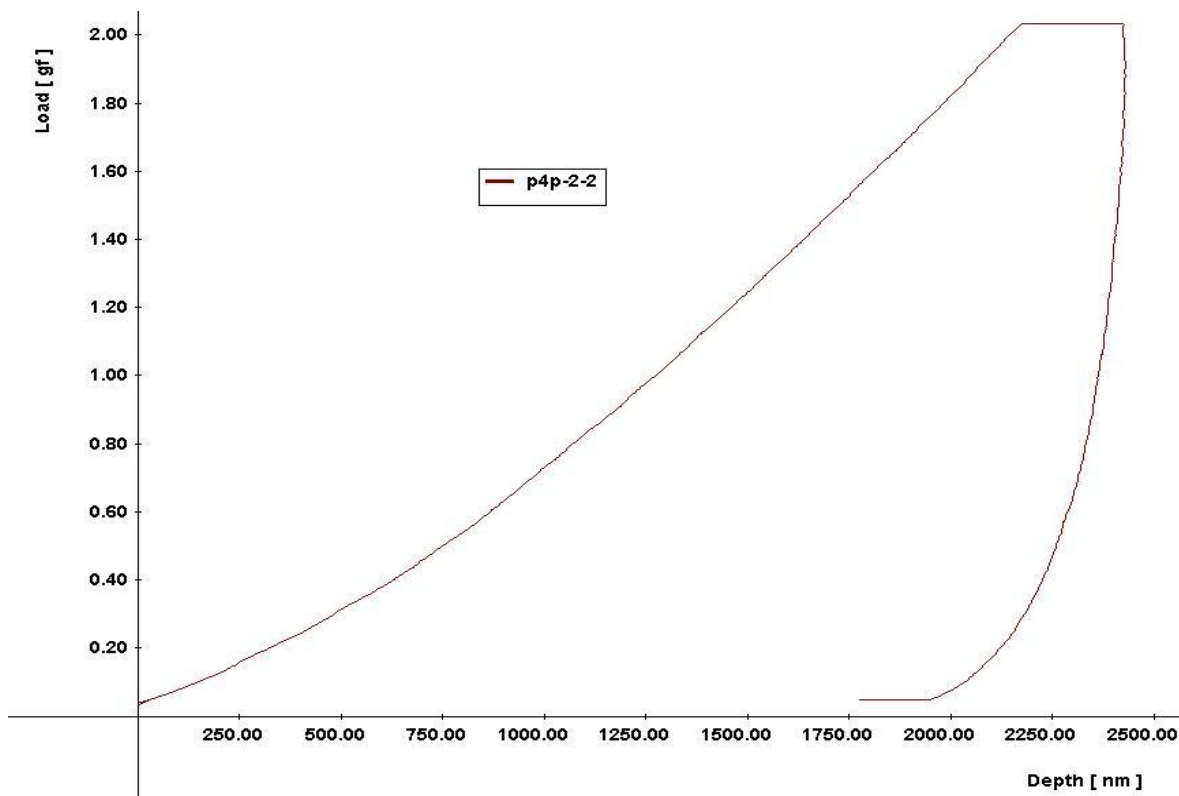
Indentační křivka č. 29



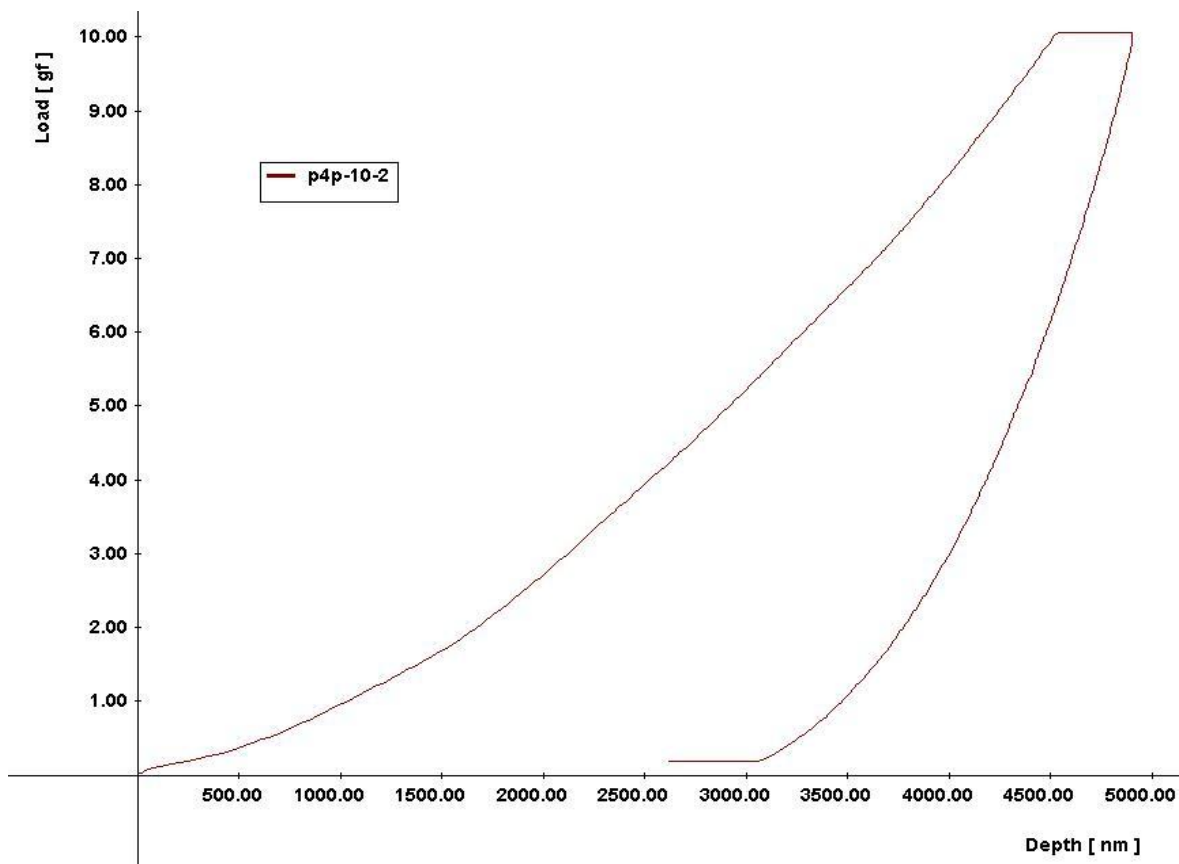
Indentační křivka č. 30



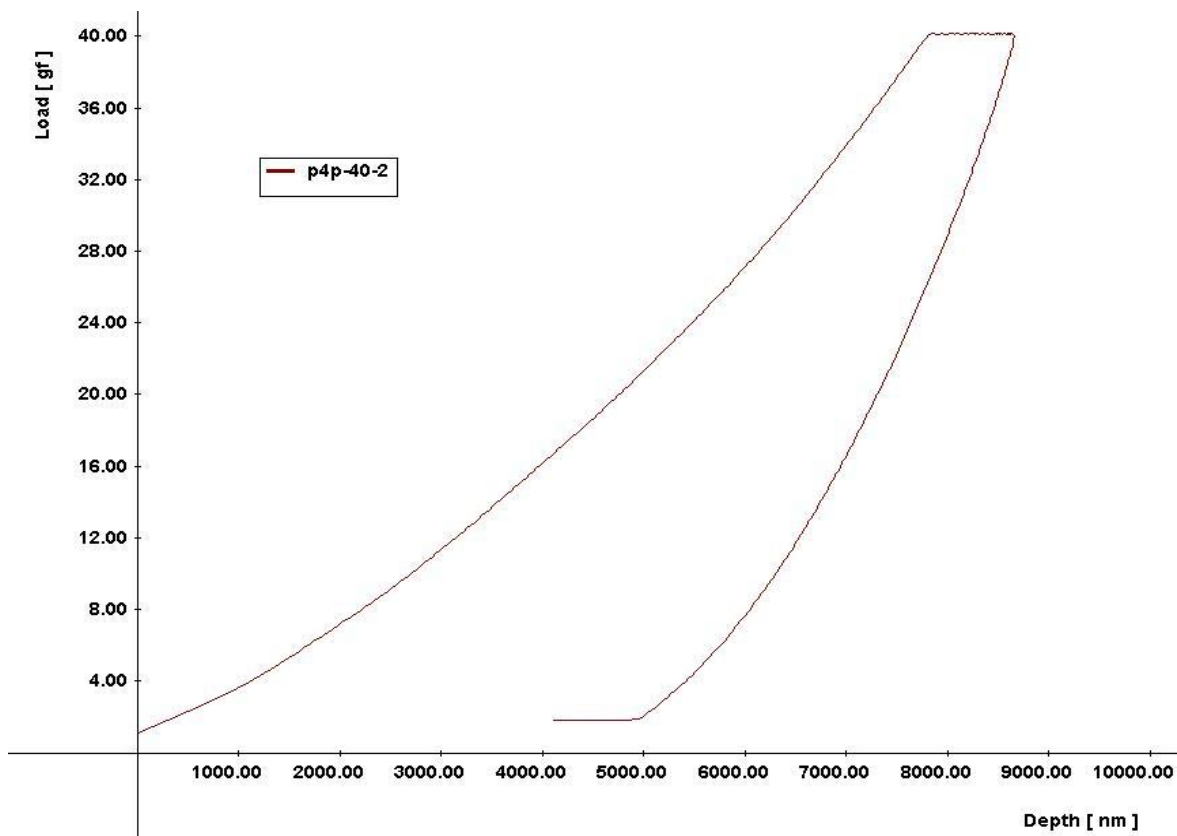
Indentační křivka č. 31



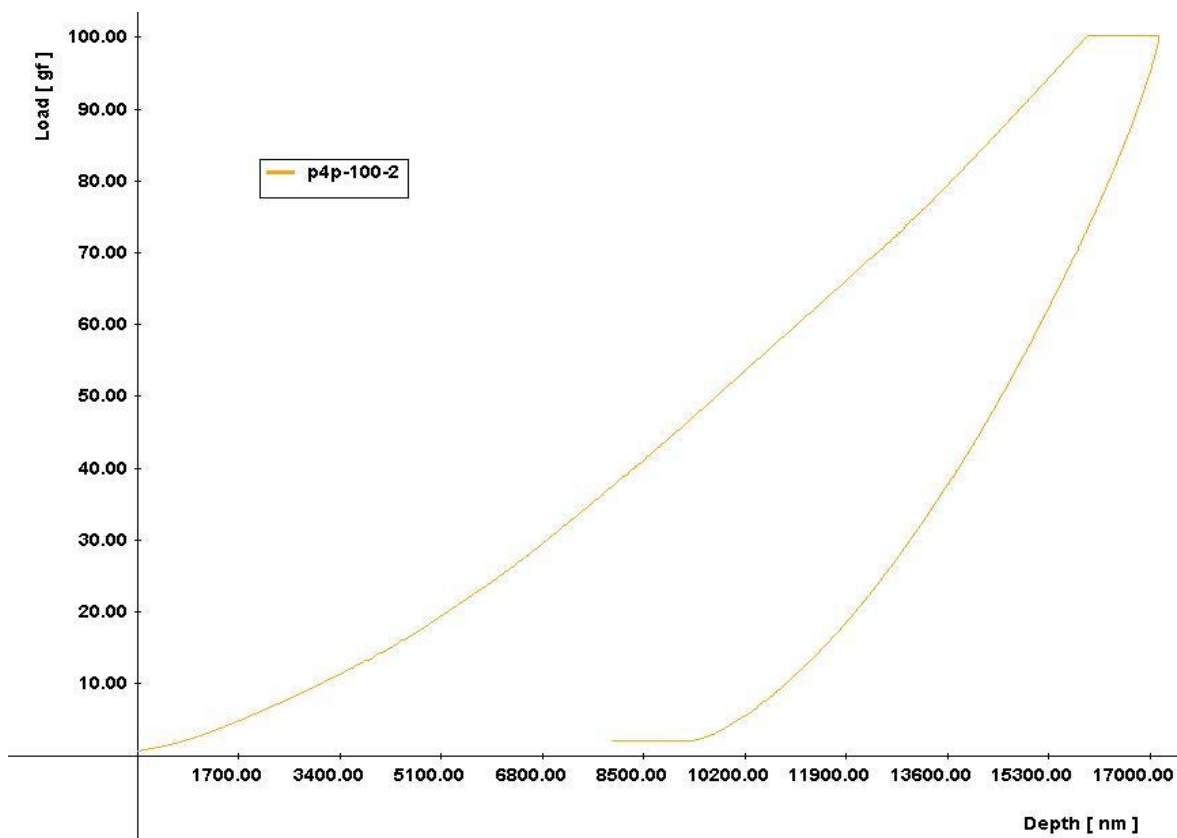
Indentační křivka č. 32



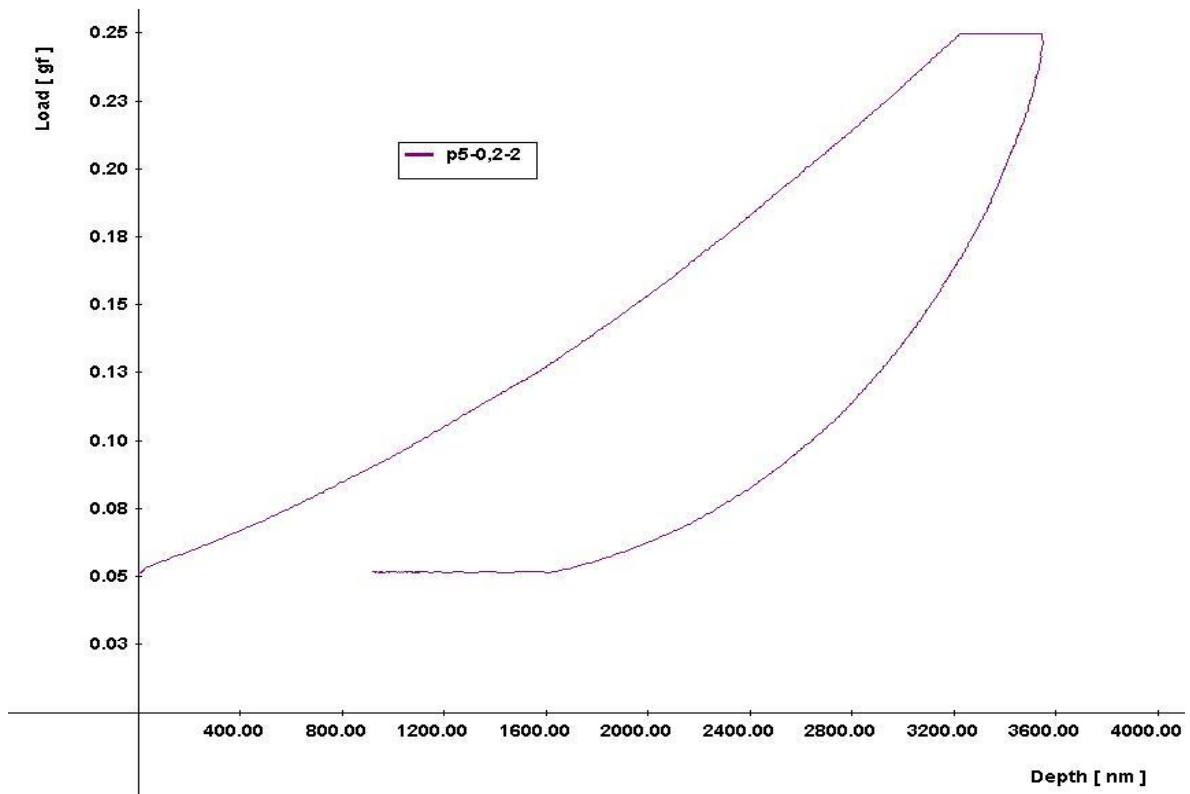
Indentační křivka č. 33



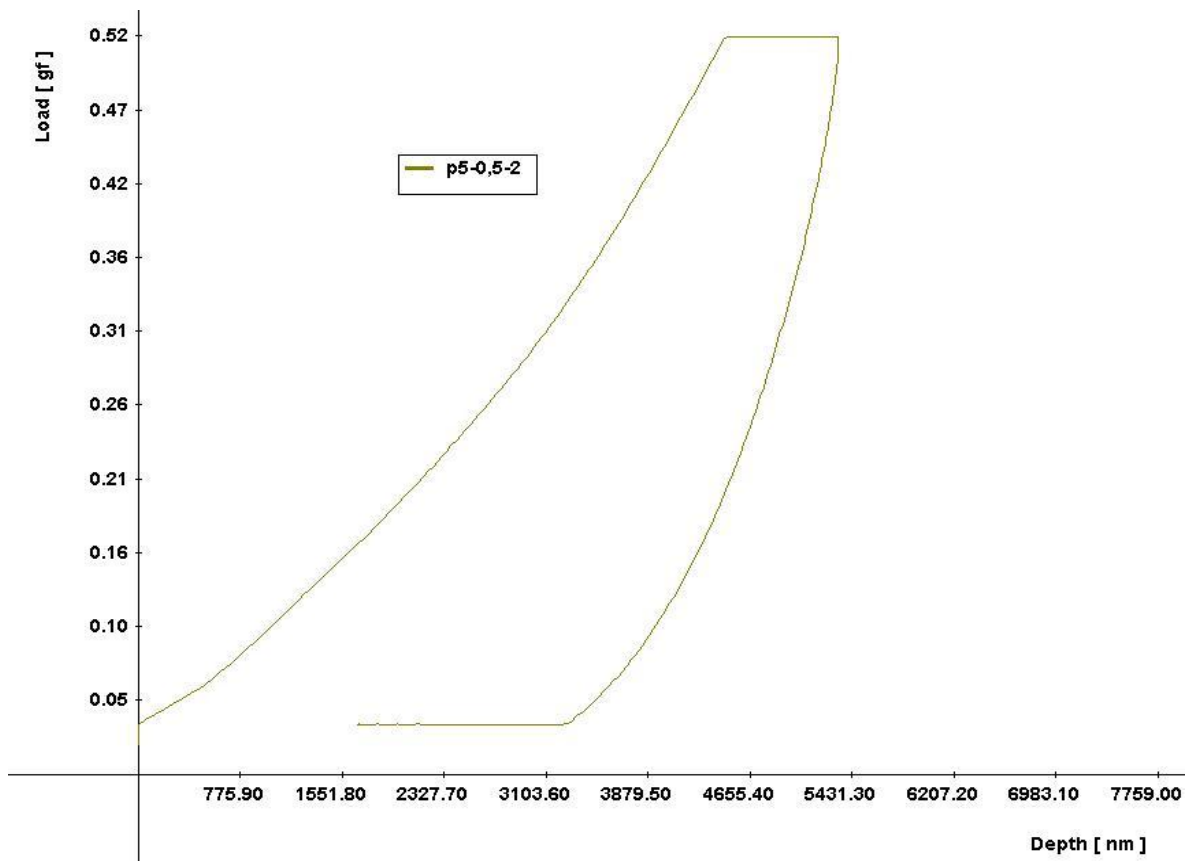
Indentační křivka č. 34



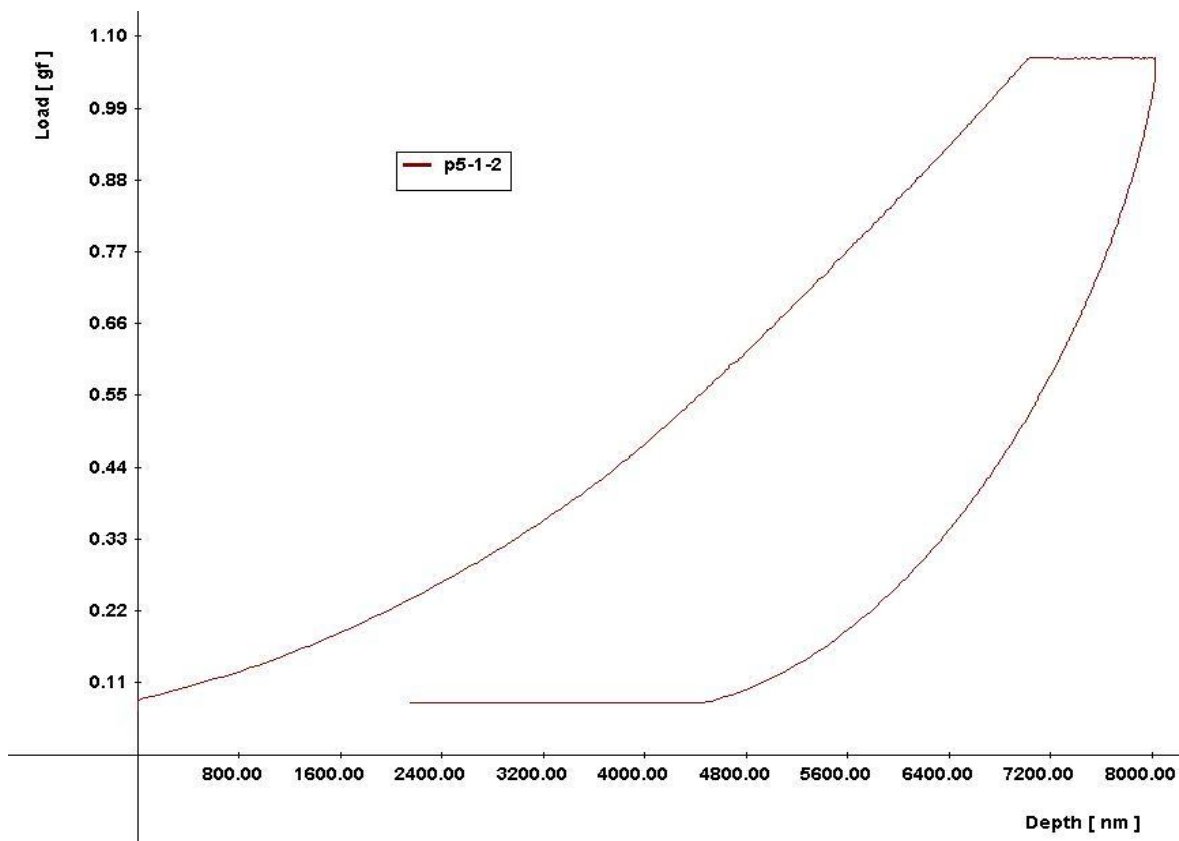
Indentační křivka č. 35



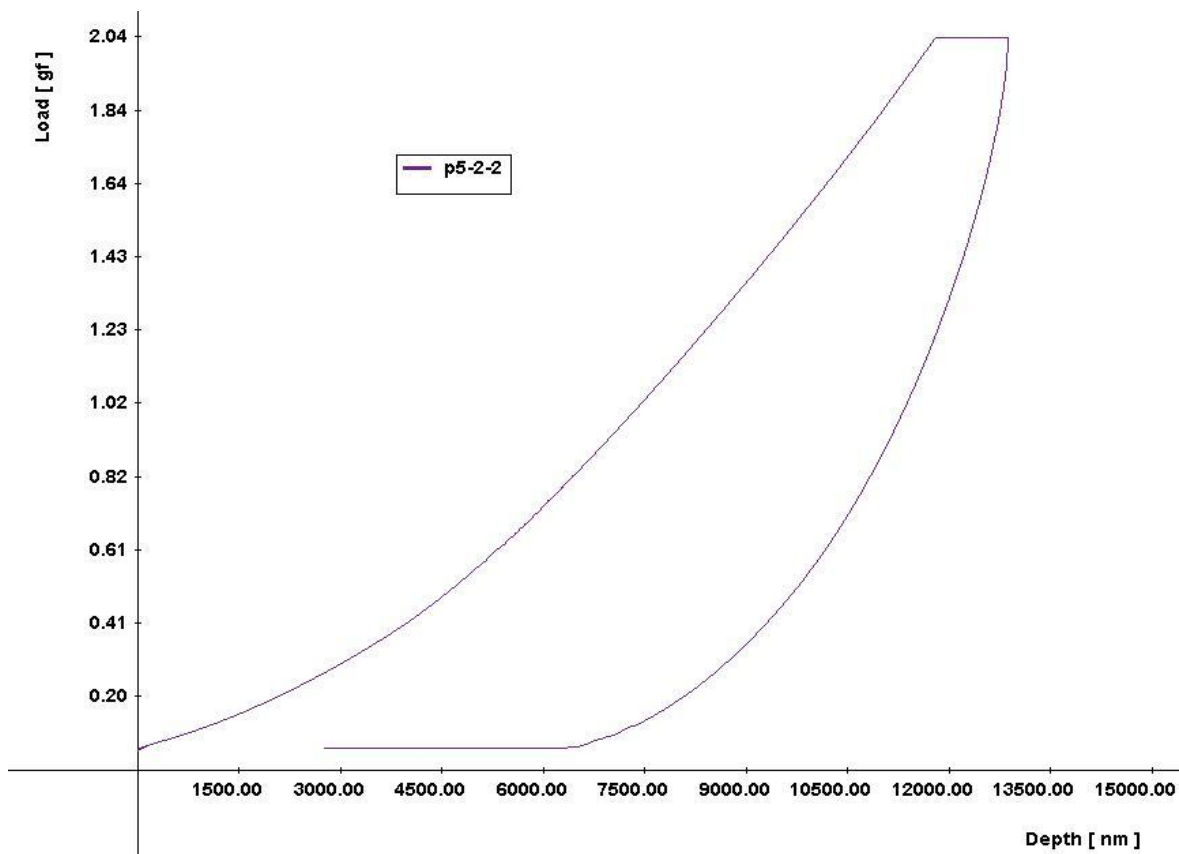
Indentační křivka č. 36



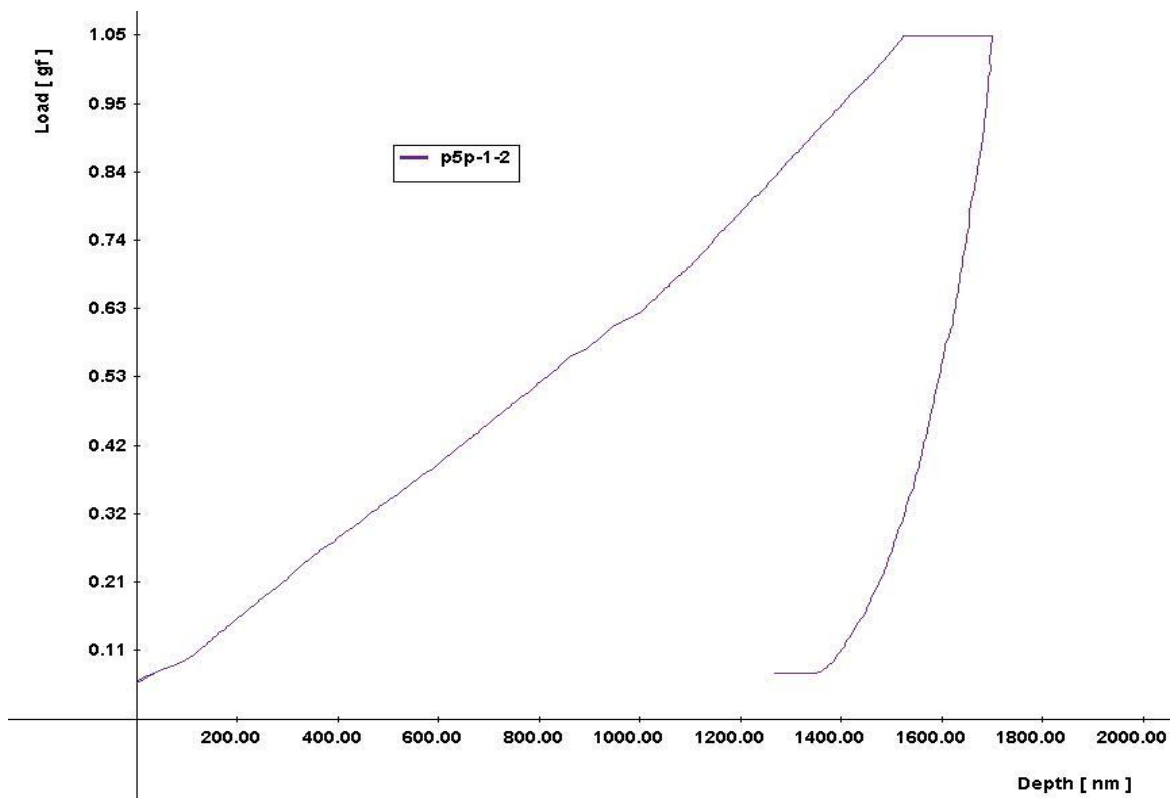
Indentační křivka č. 37



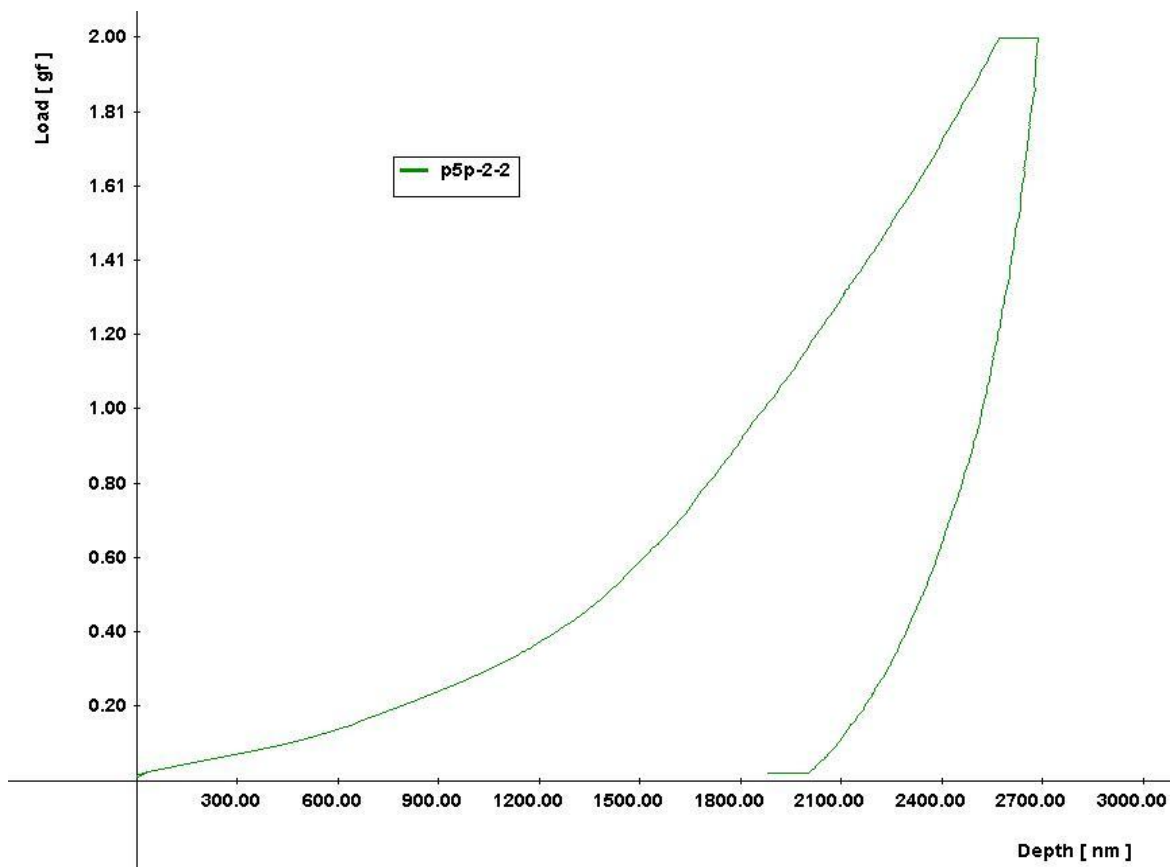
Indentační křivka č. 38



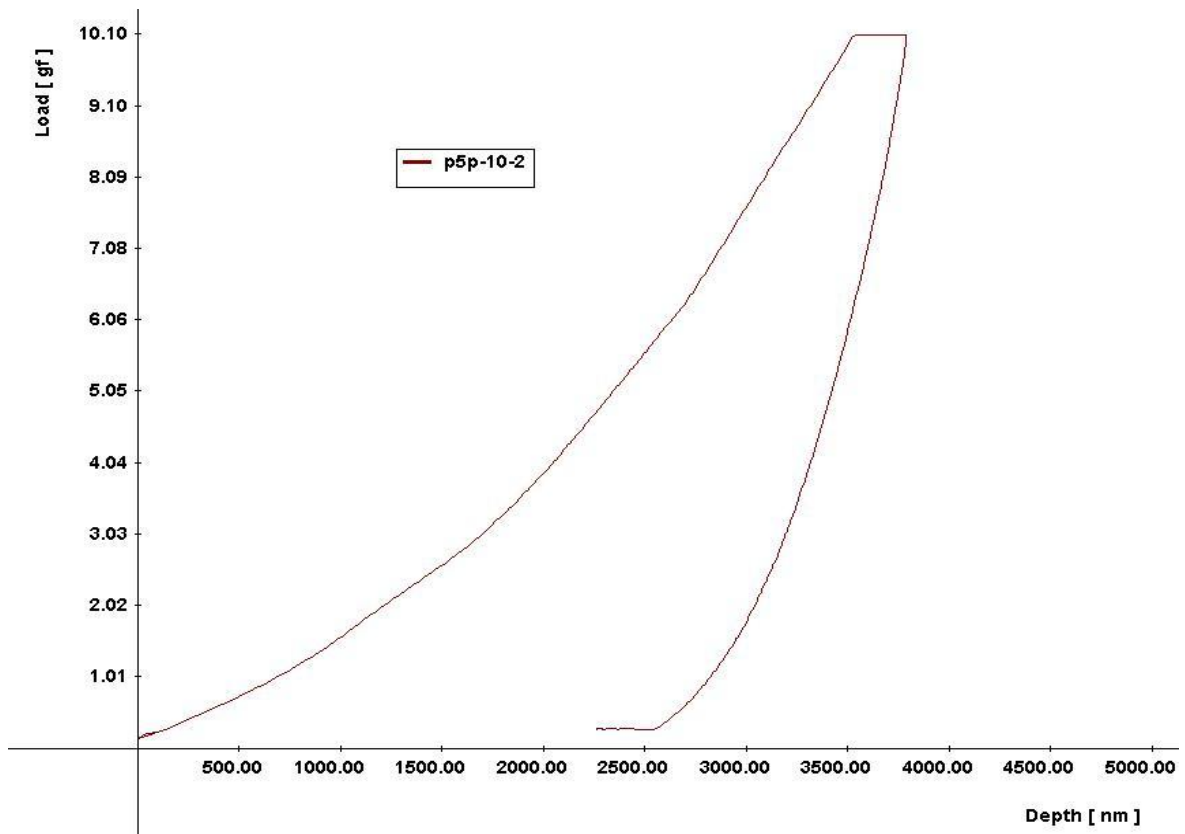
Indentační křivka č. 39



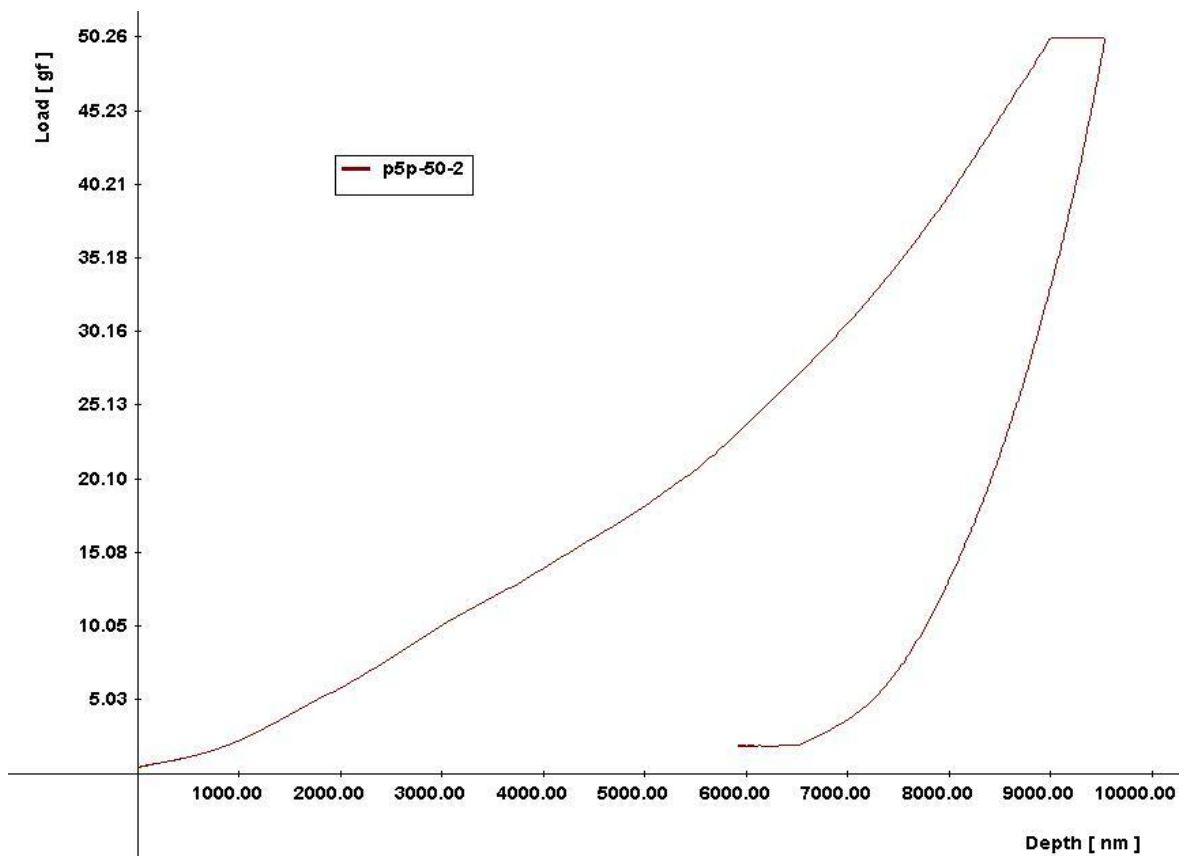
Indentační křivka č. 40



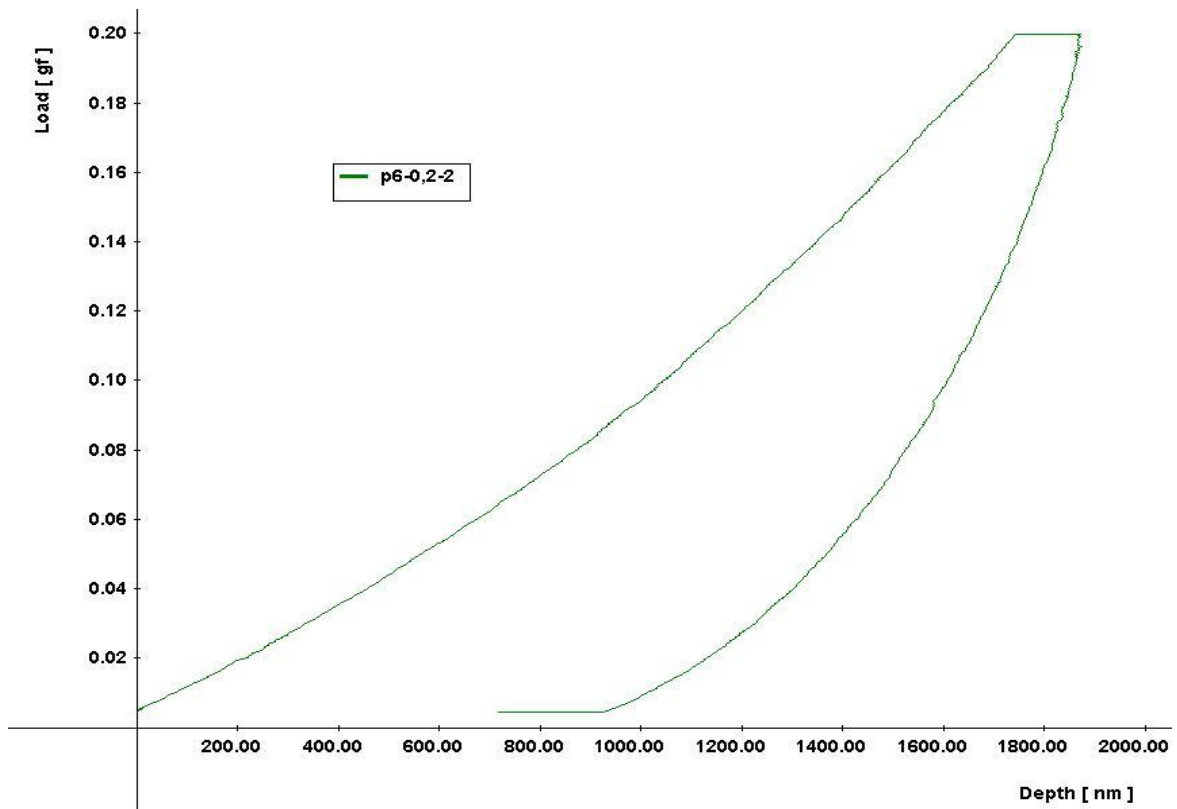
Indentační křivka č. 41



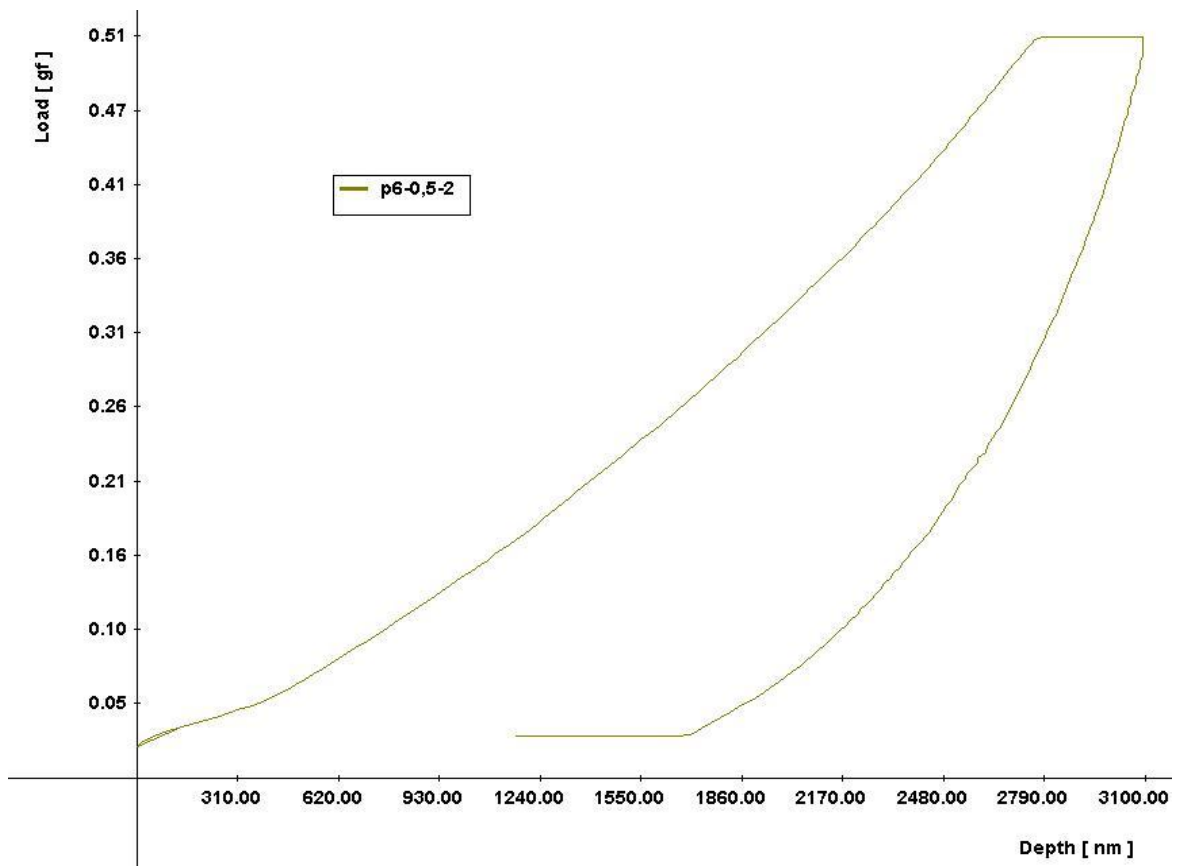
Indentační křivka č. 42



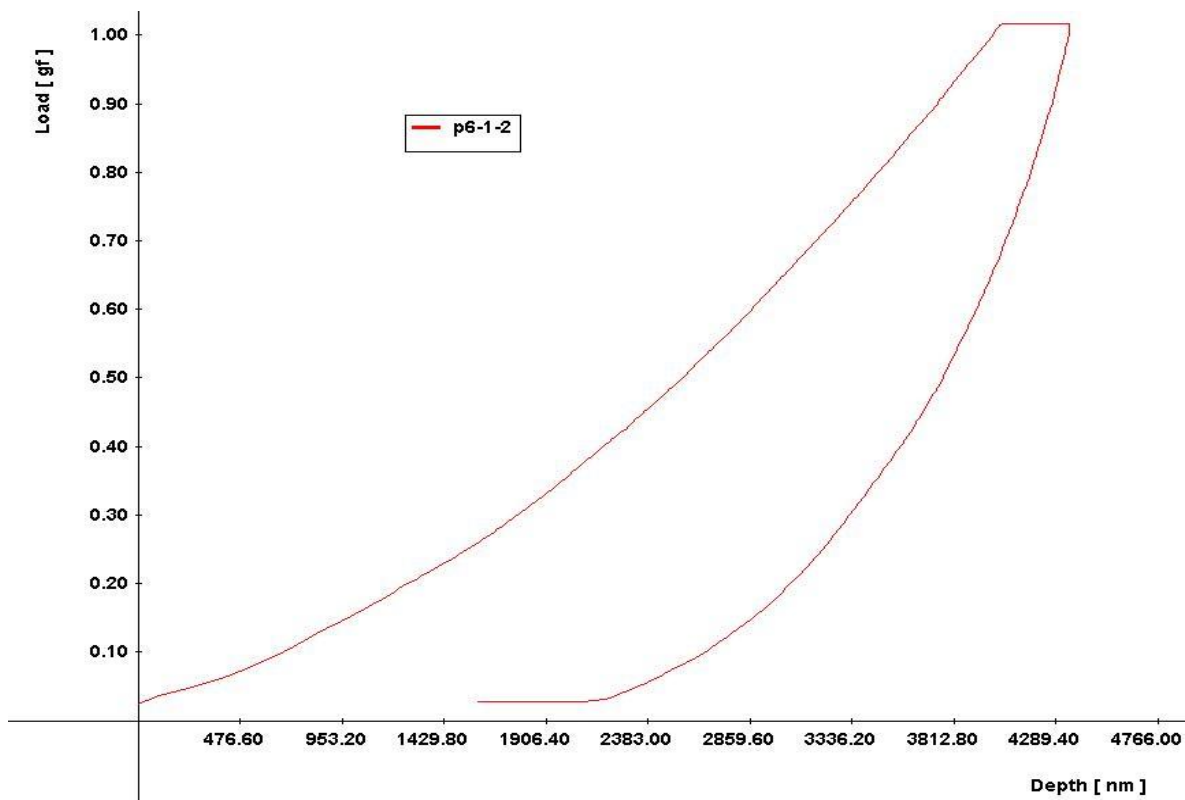
Indentační křivka č. 43



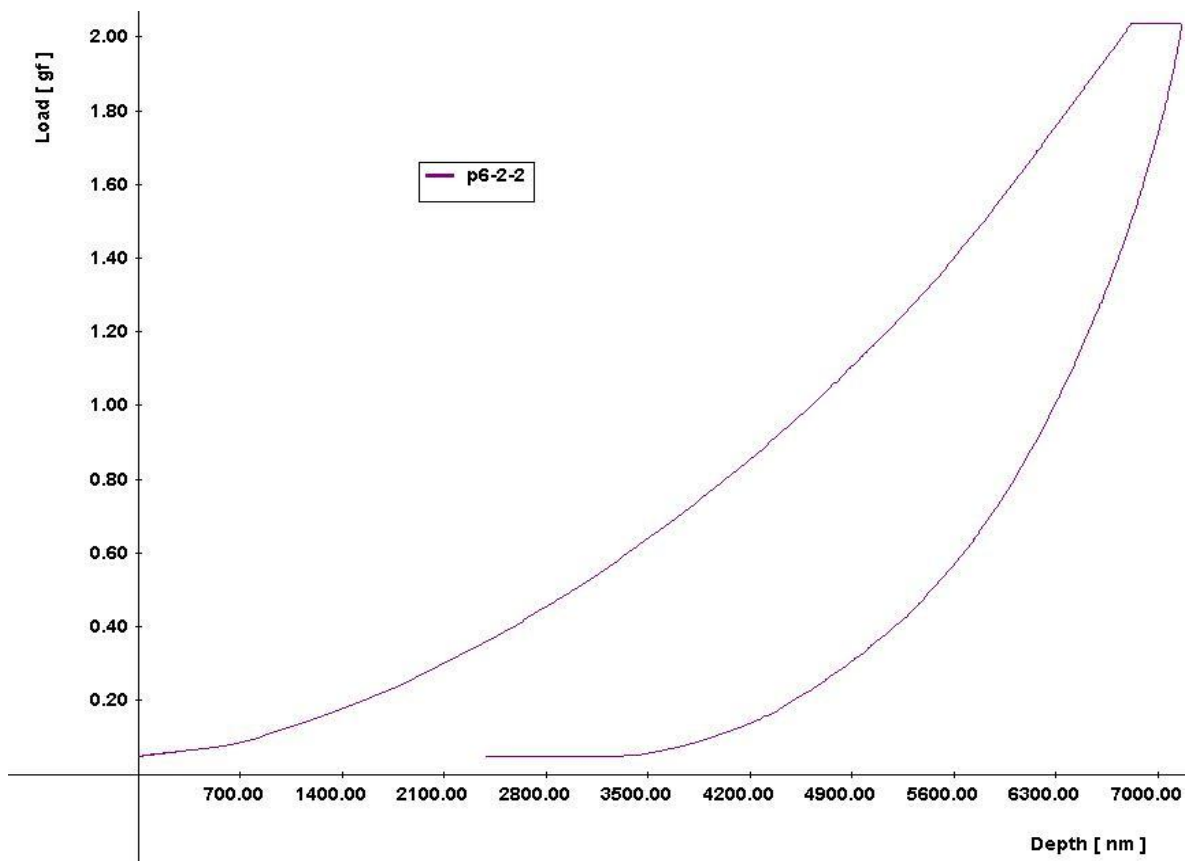
Indentační křivka č. 44



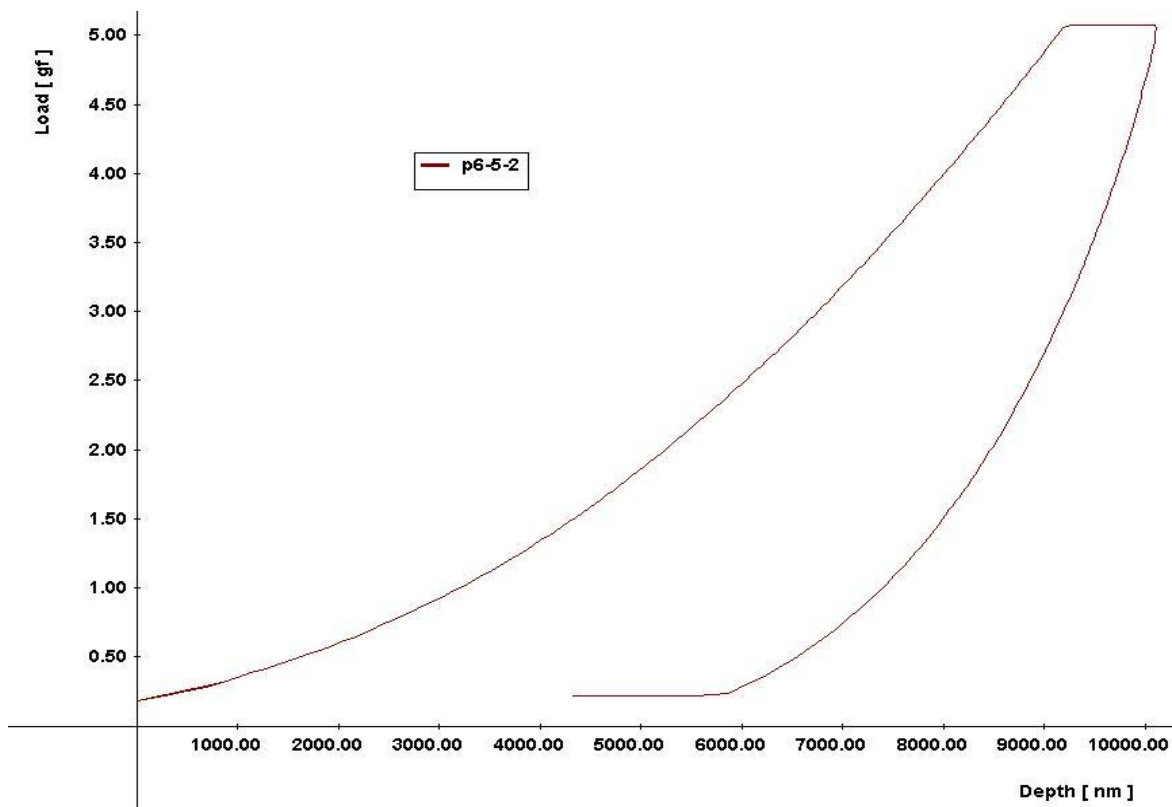
Indentační křivka č. 45



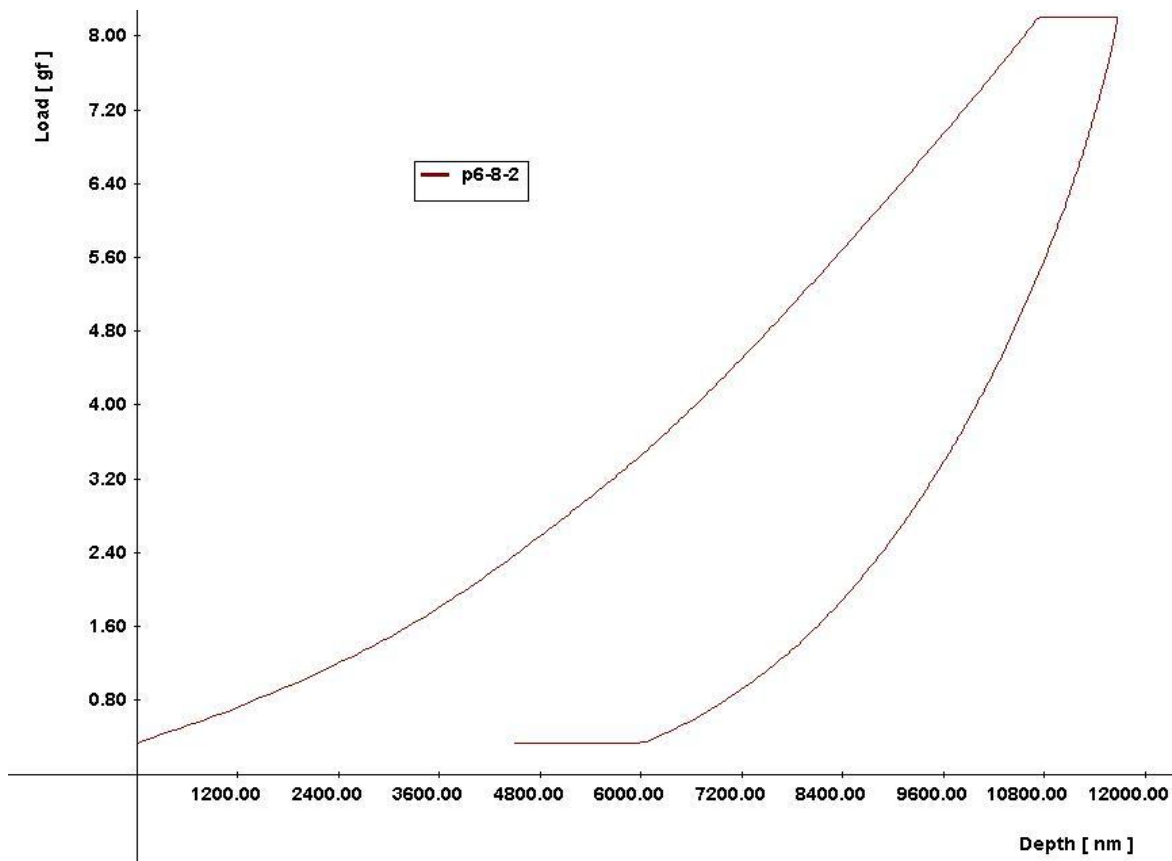
Indentační křivka č. 46



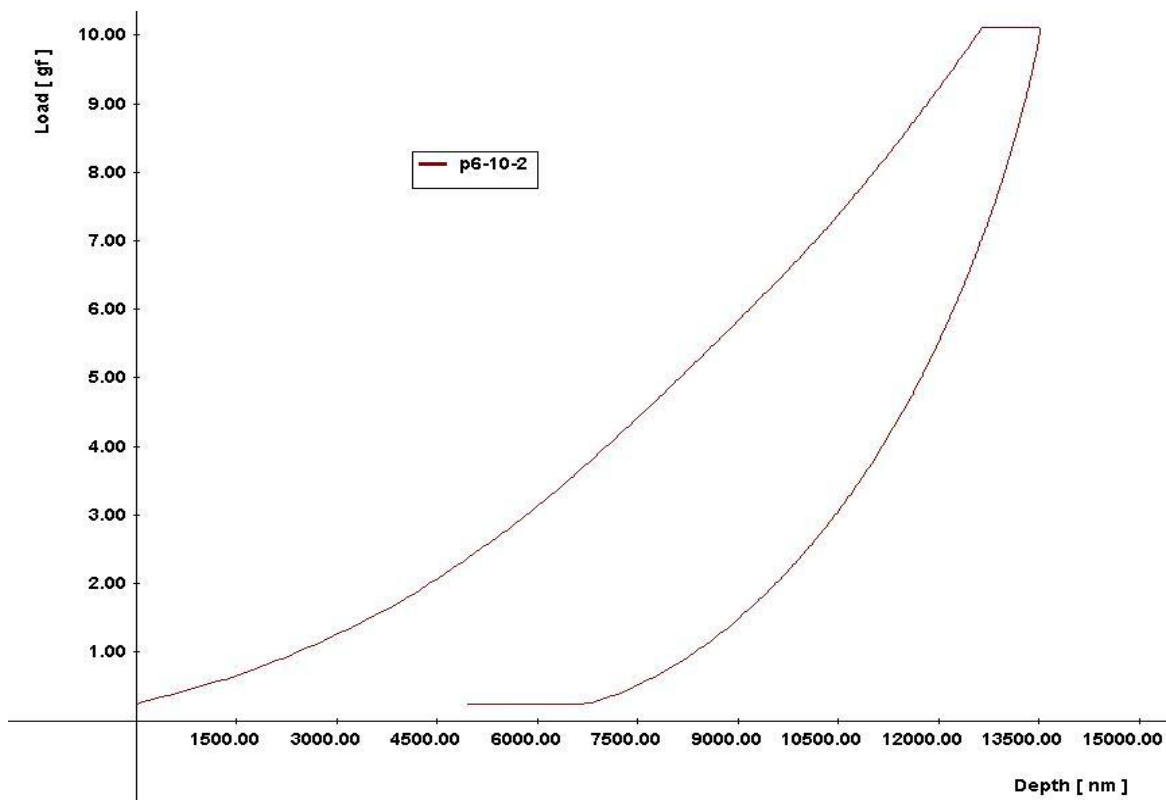
Indentační křivka č. 47



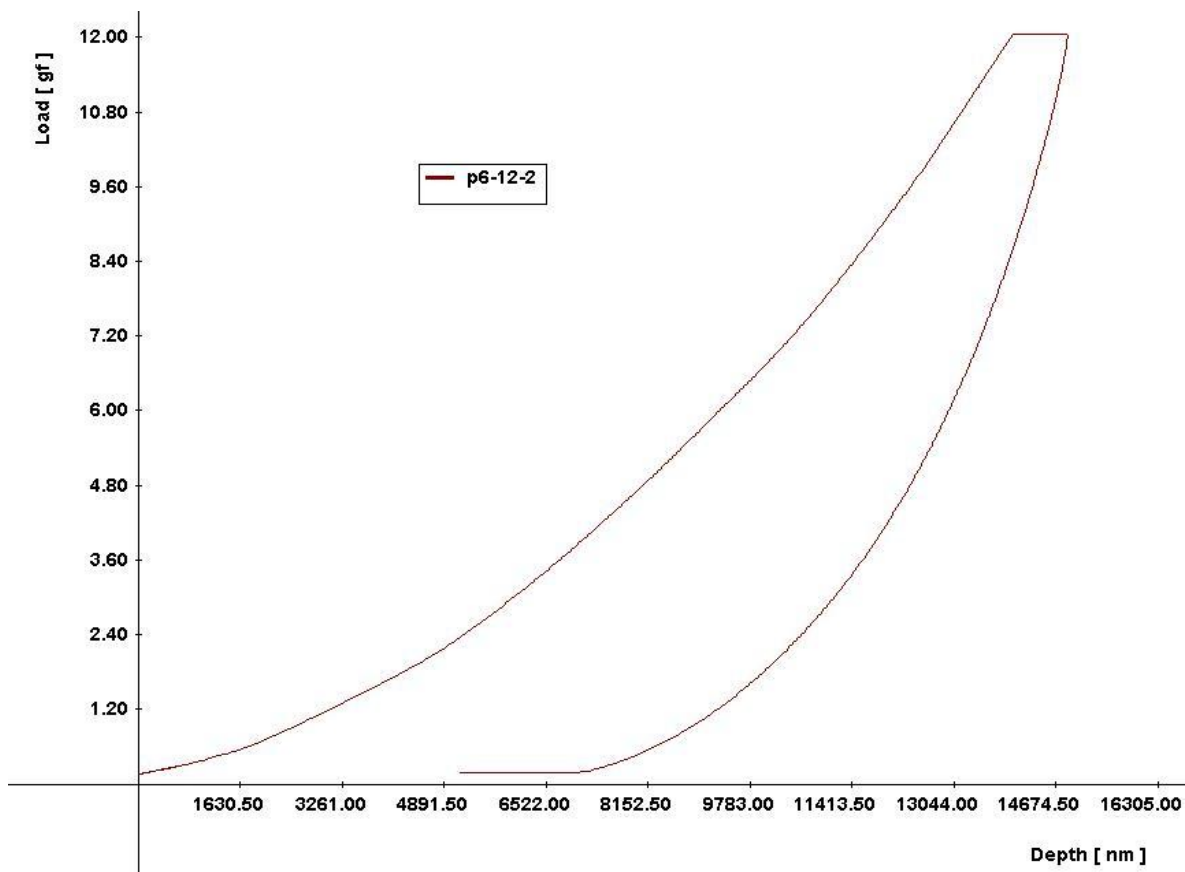
Indentační křivka č. 48



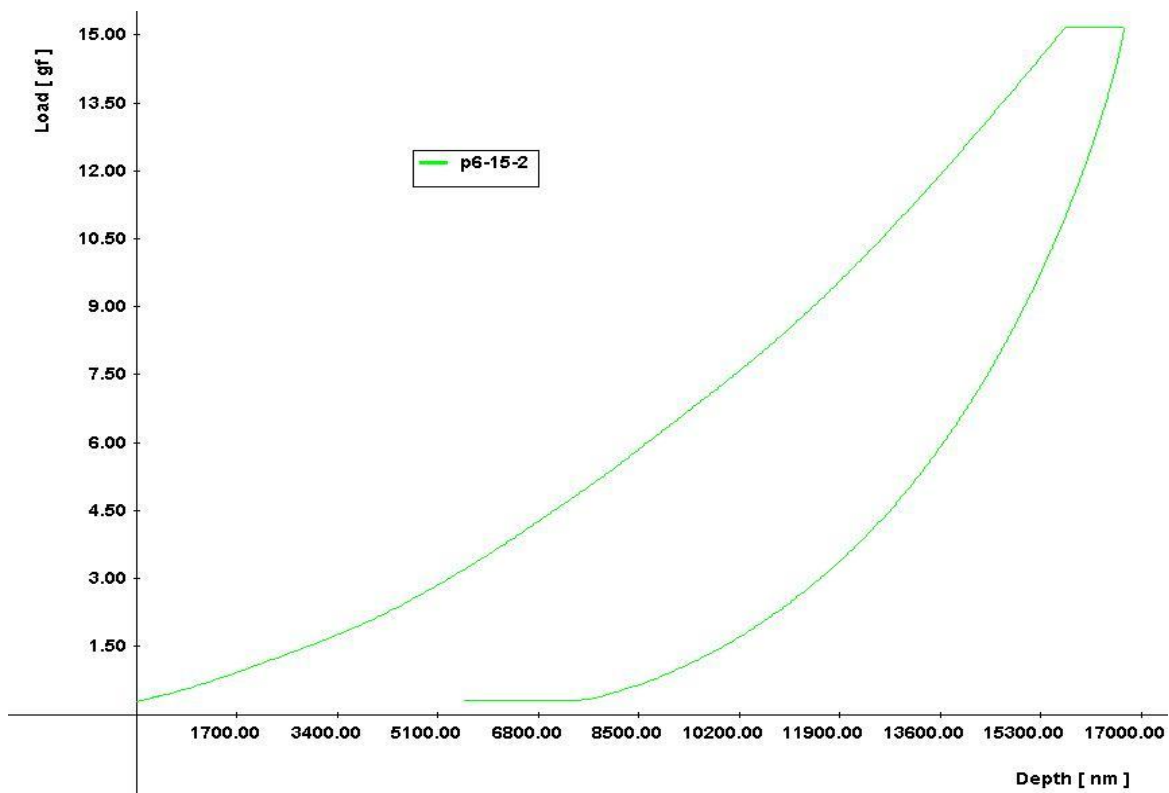
Indentační křivka č. 49



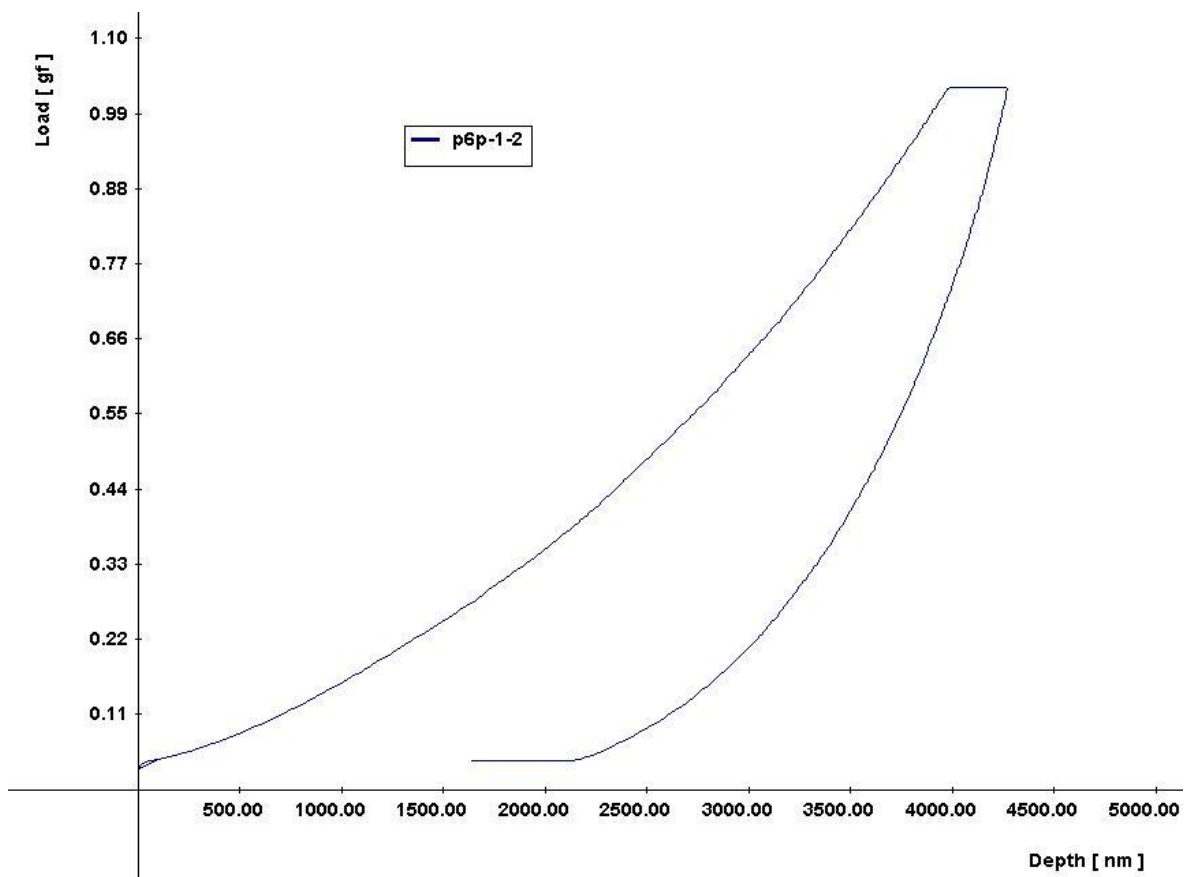
Indentační křivka č. 50



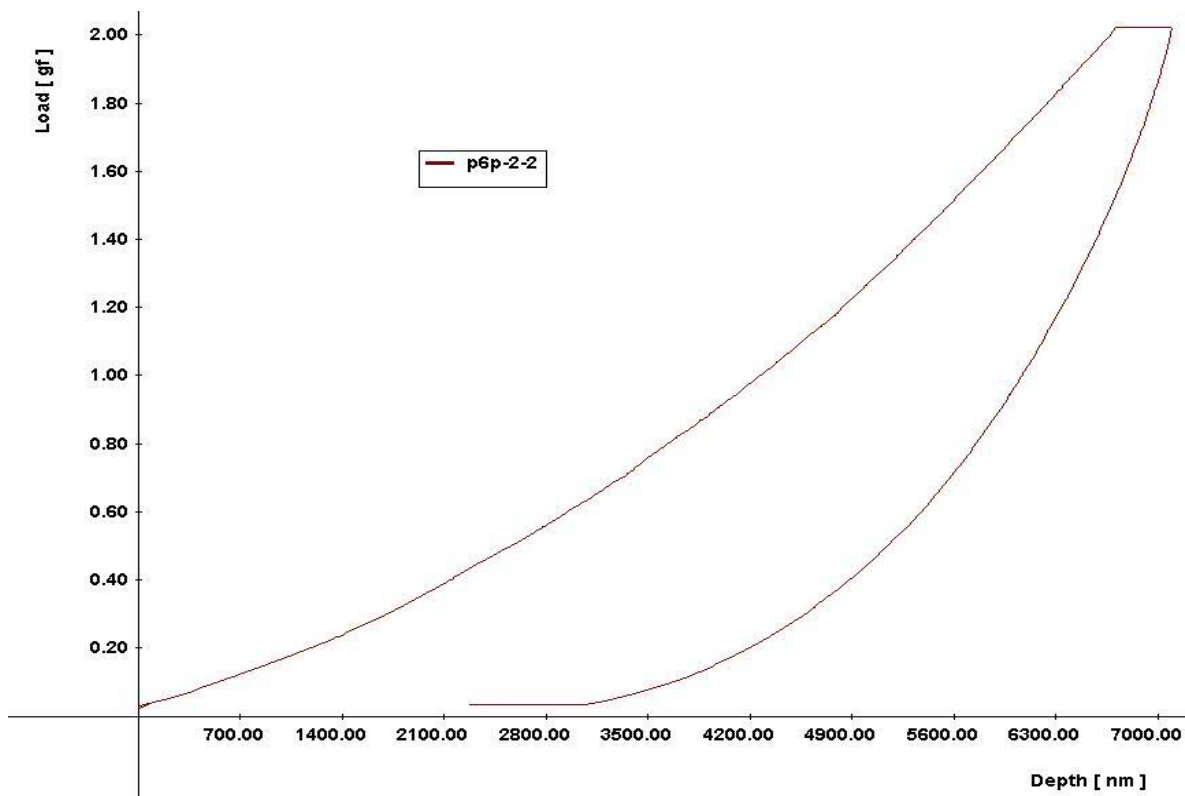
Indentační křivka č. 51



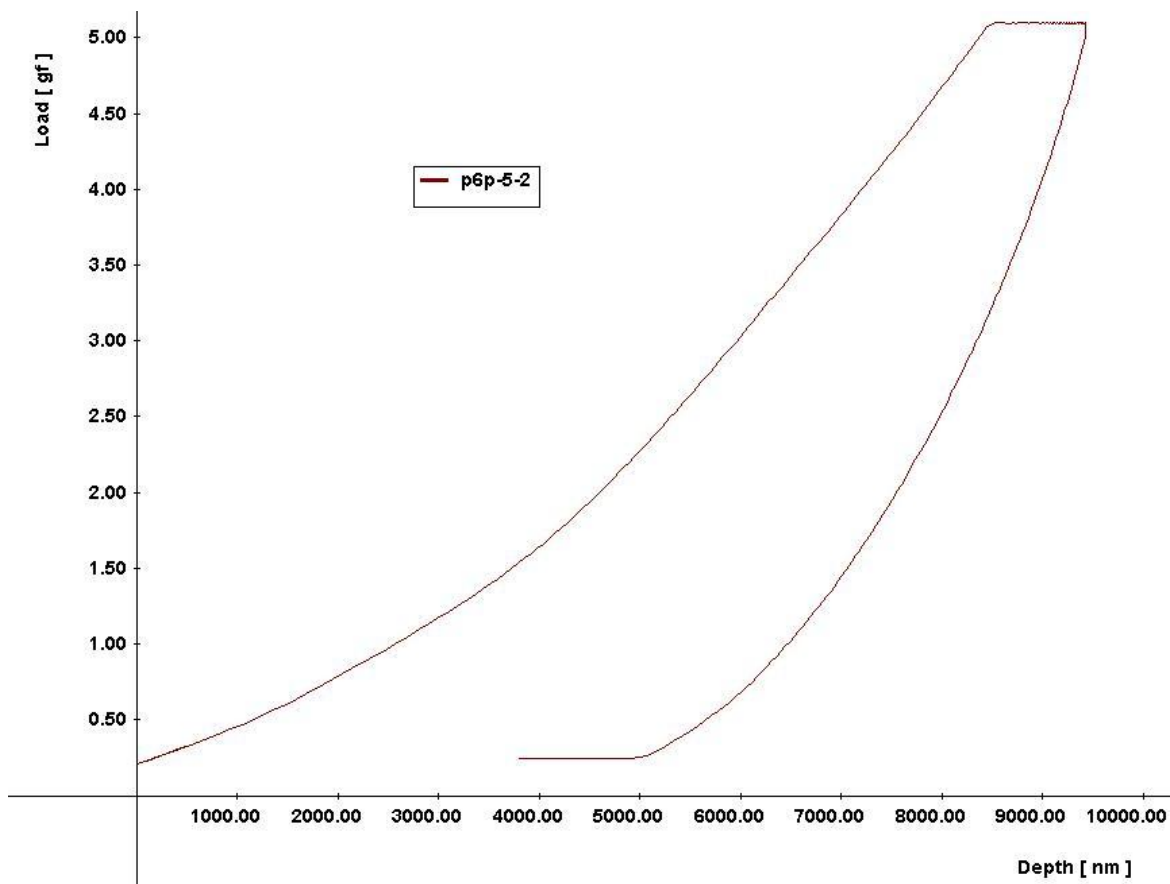
Indentační křivka č. 52



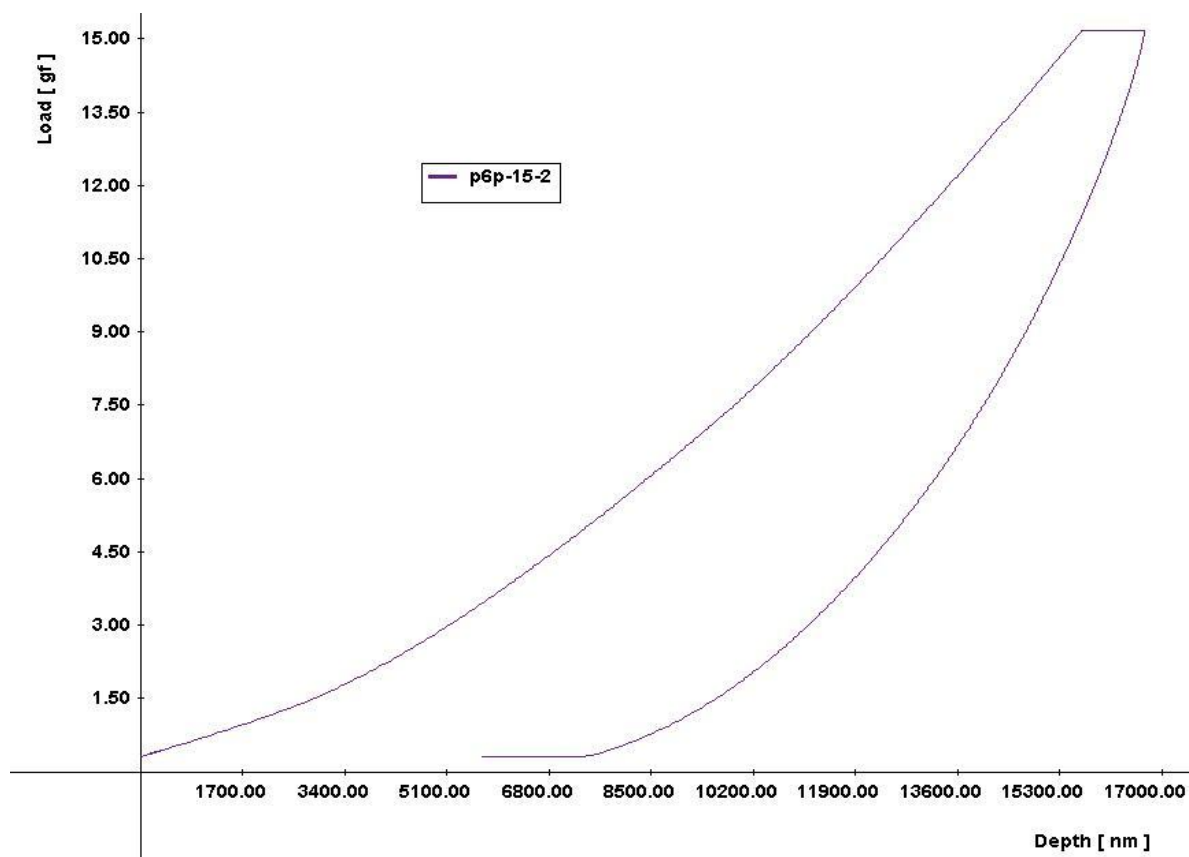
Indentační křivka č. 53



Indentační křivka č. 54

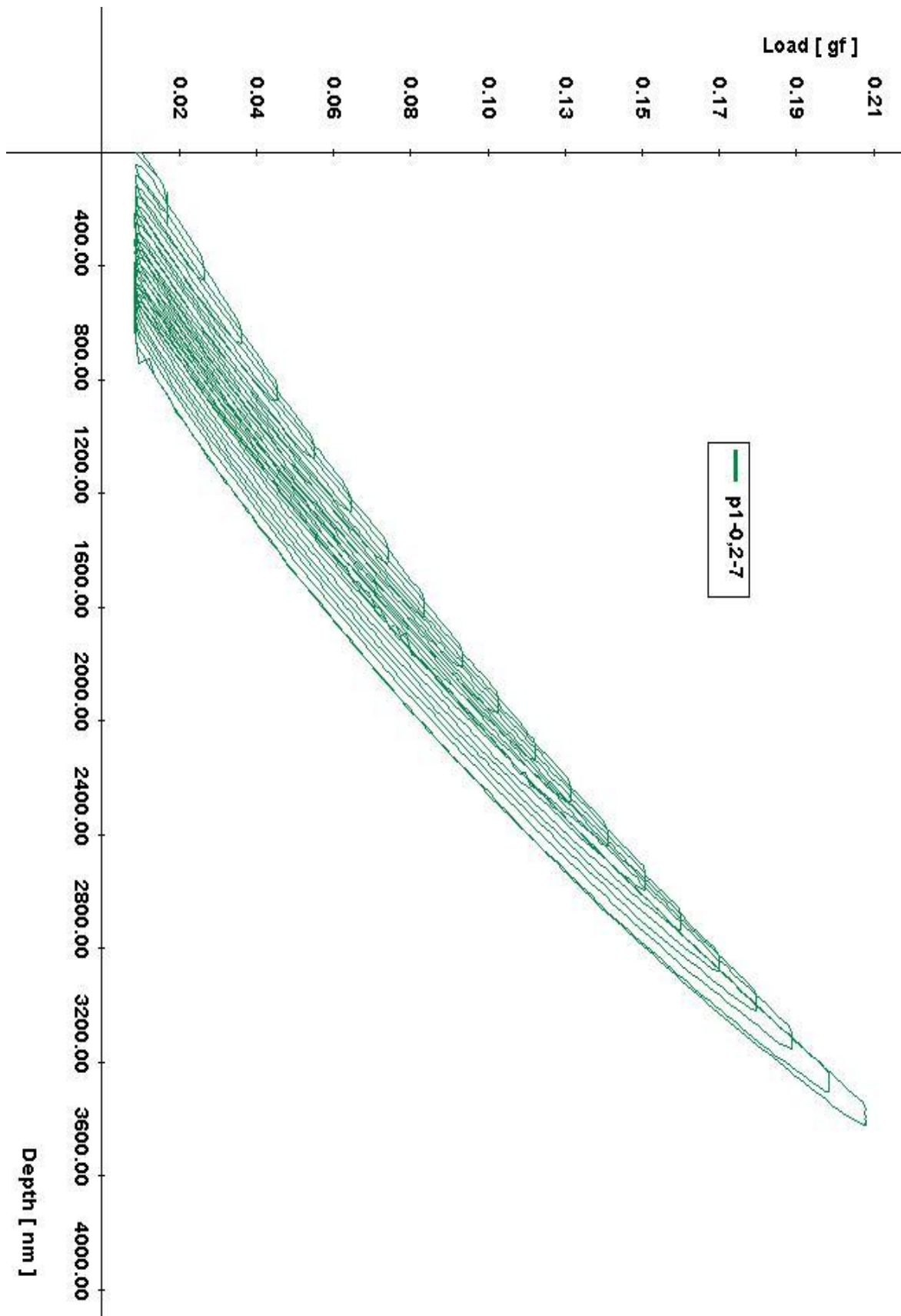


Indentační křivka č. 55

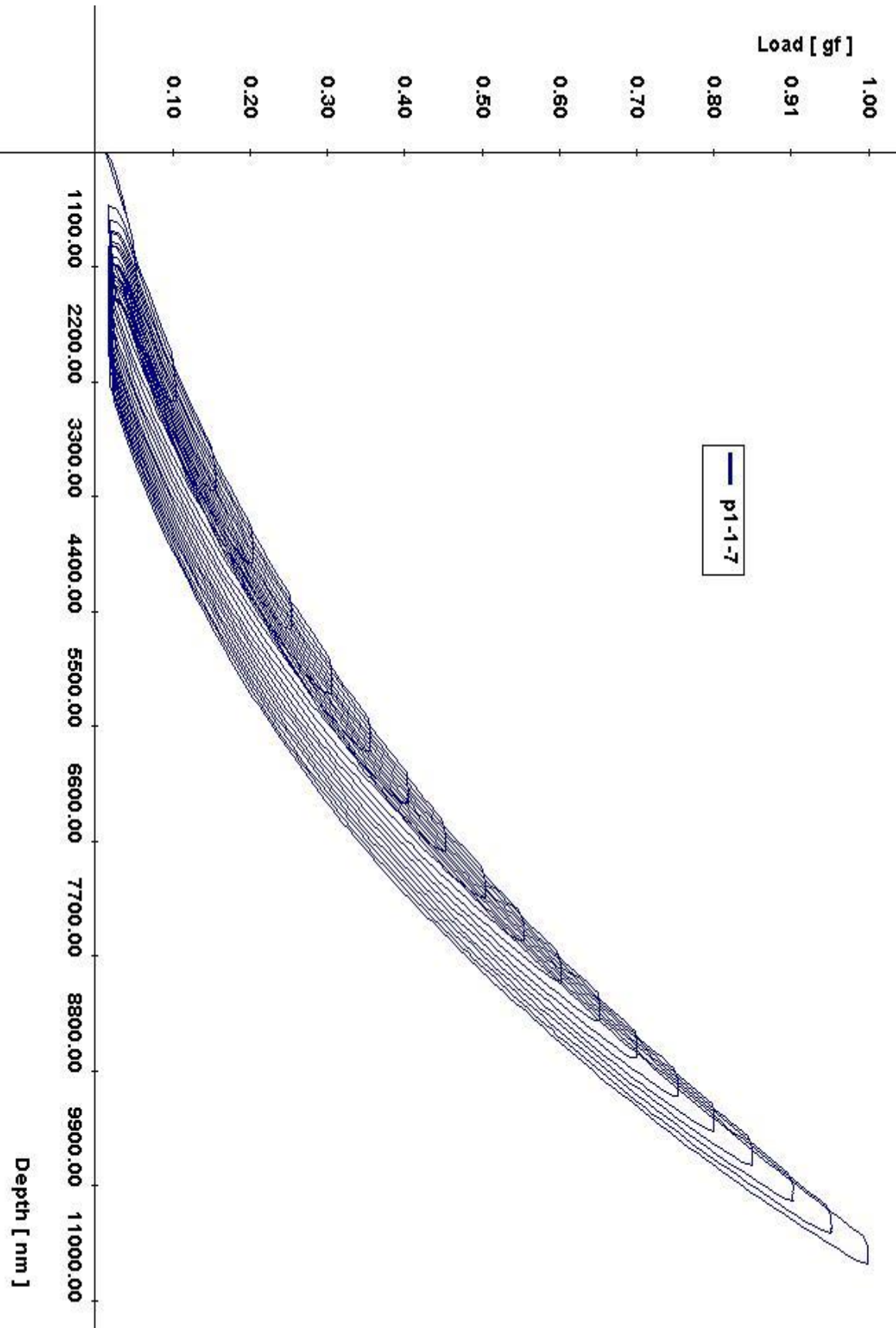


2. Mod 7 pro nezatížený a zatížený polymerní materiál

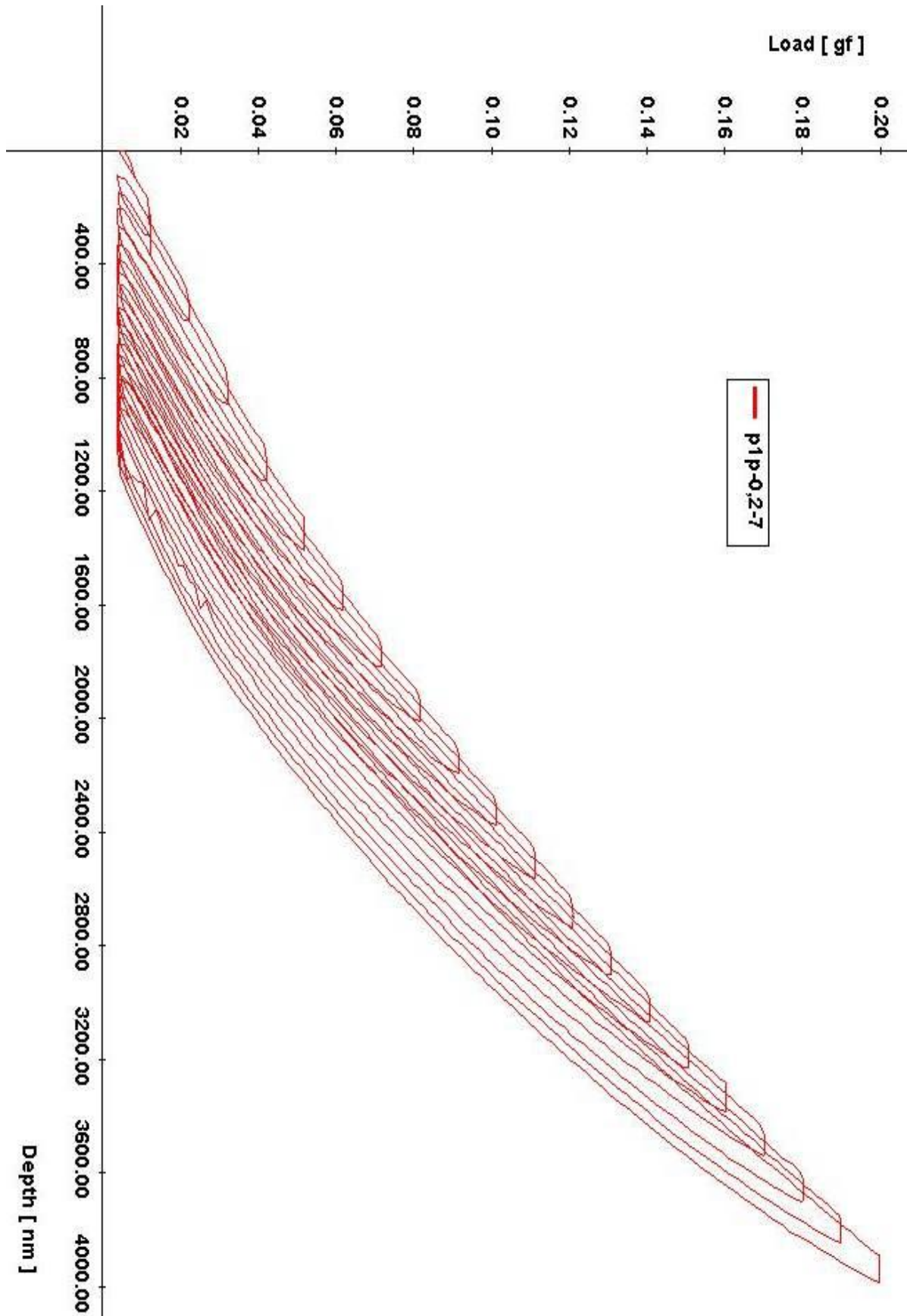
Indentační křivka č. 56



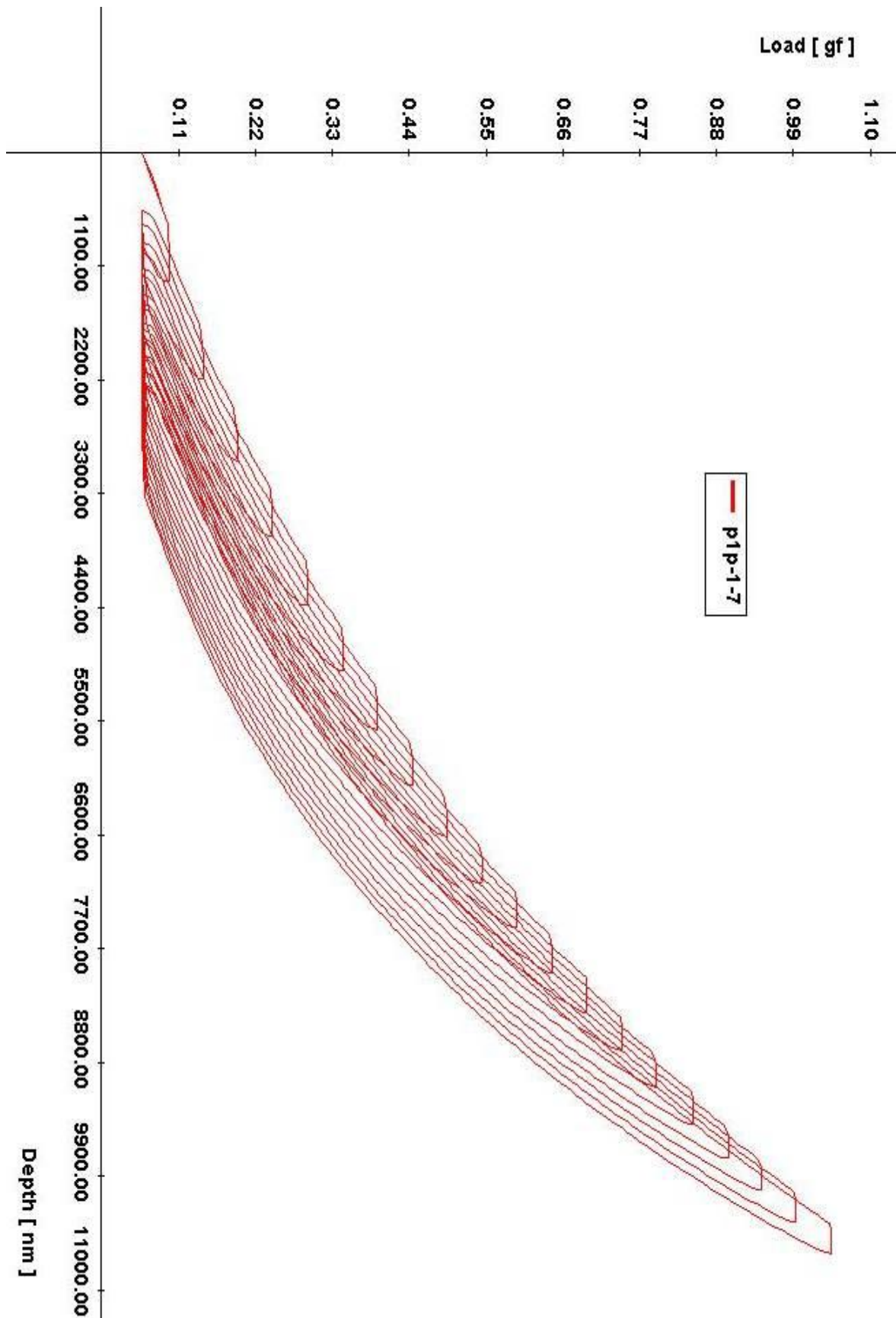
Indentační křivky č. 57



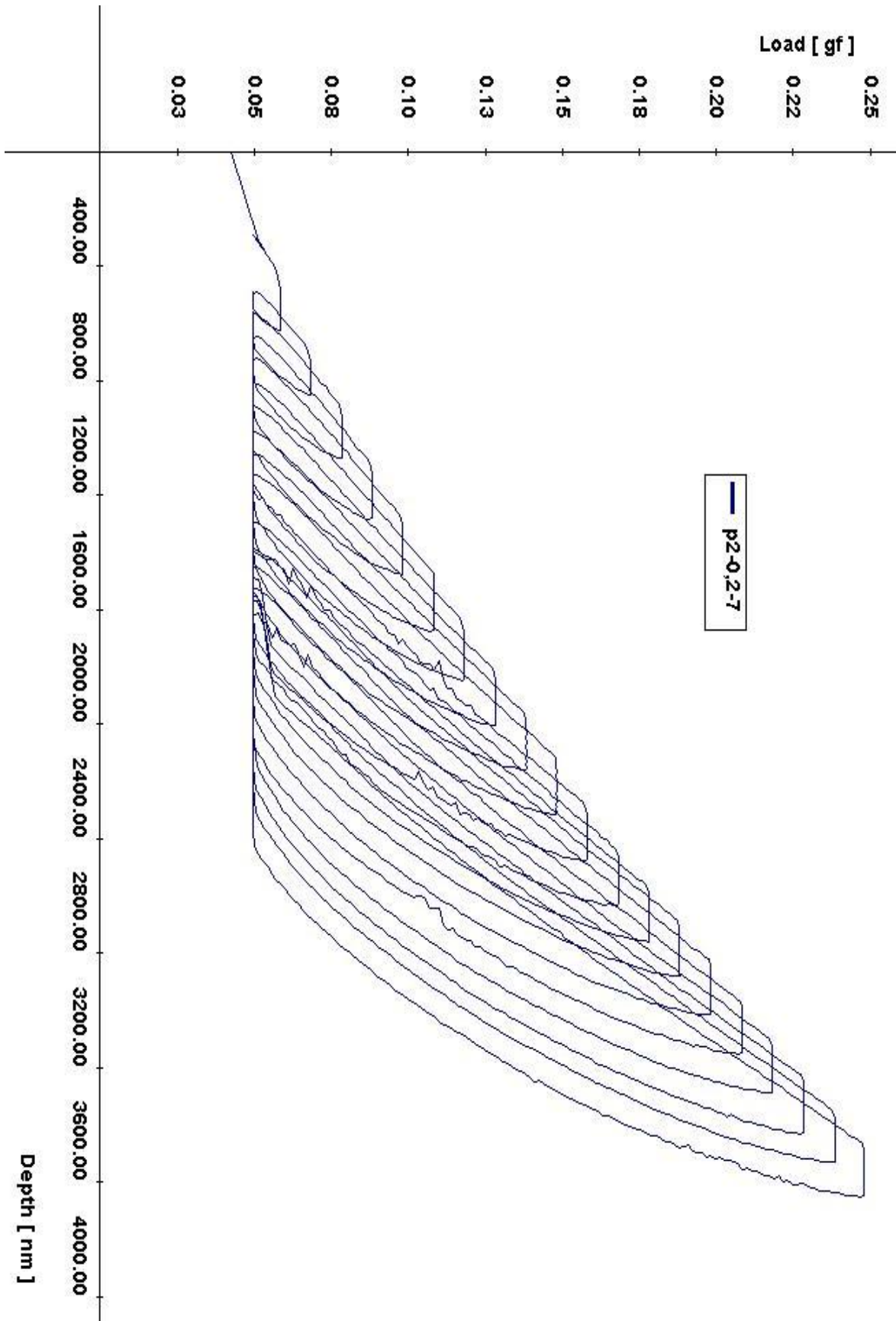
Indentační křivka č. 58



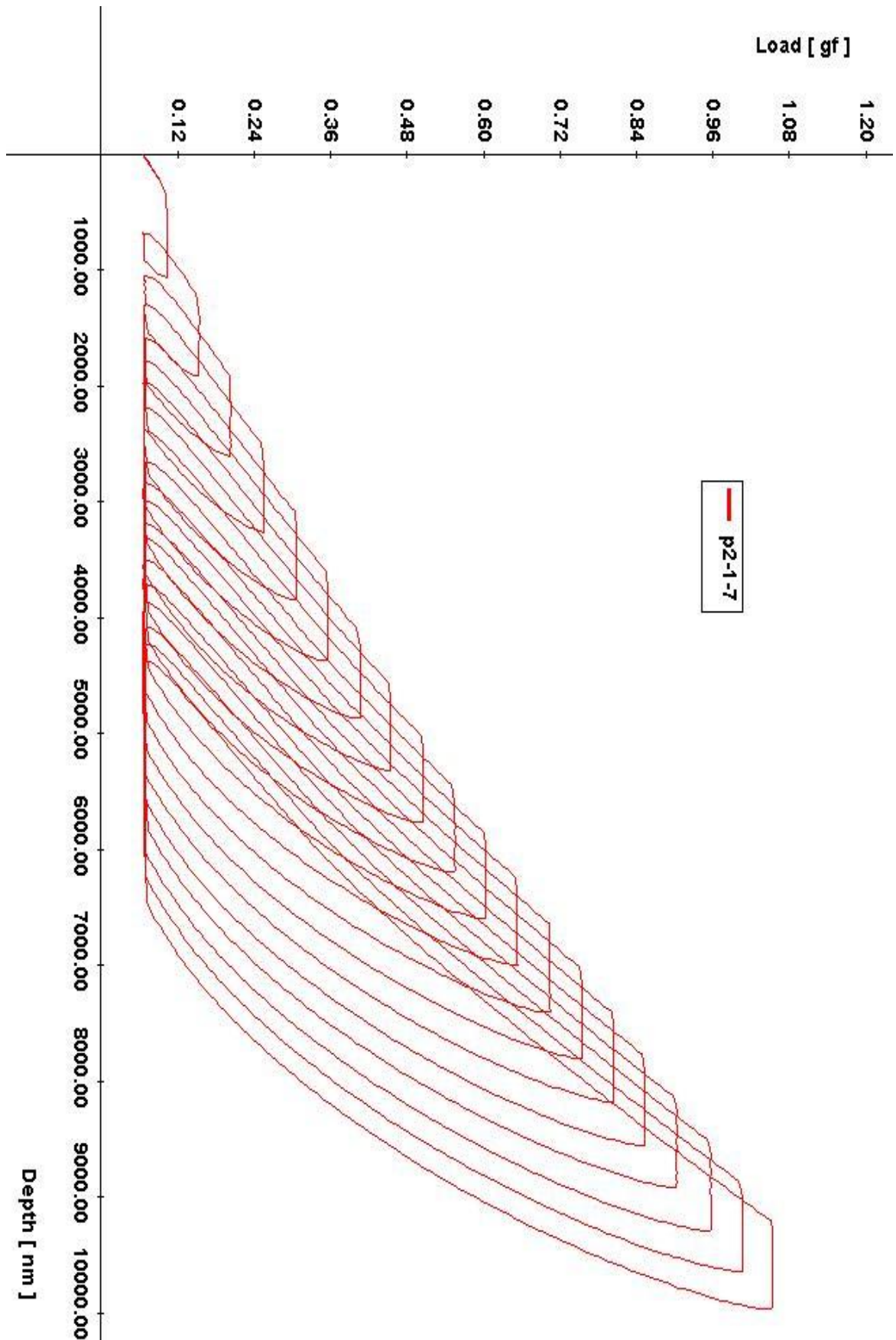
Indentační křivka č. 59



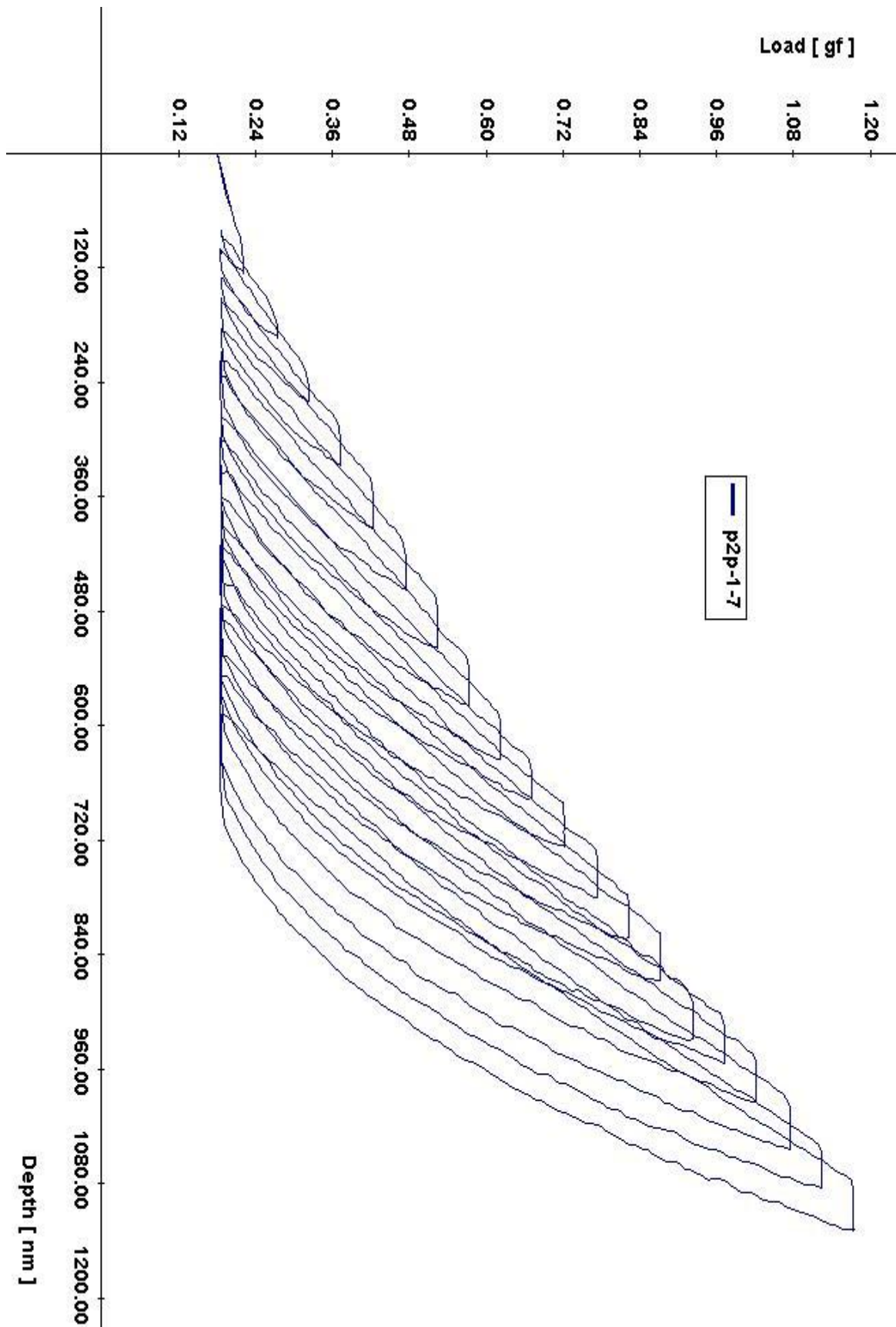
Indentační křivka č. 60



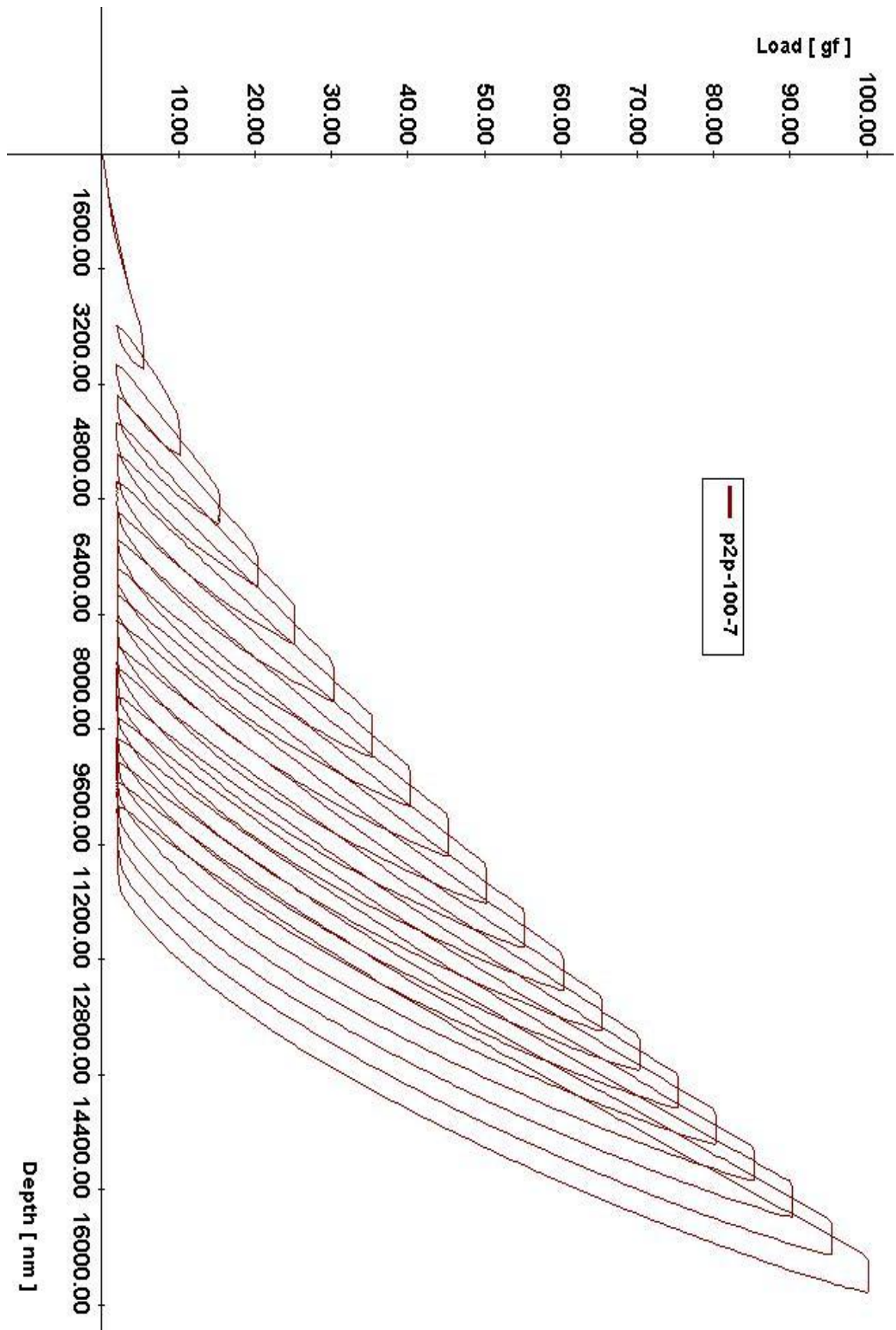
Indentační křivka č. 61



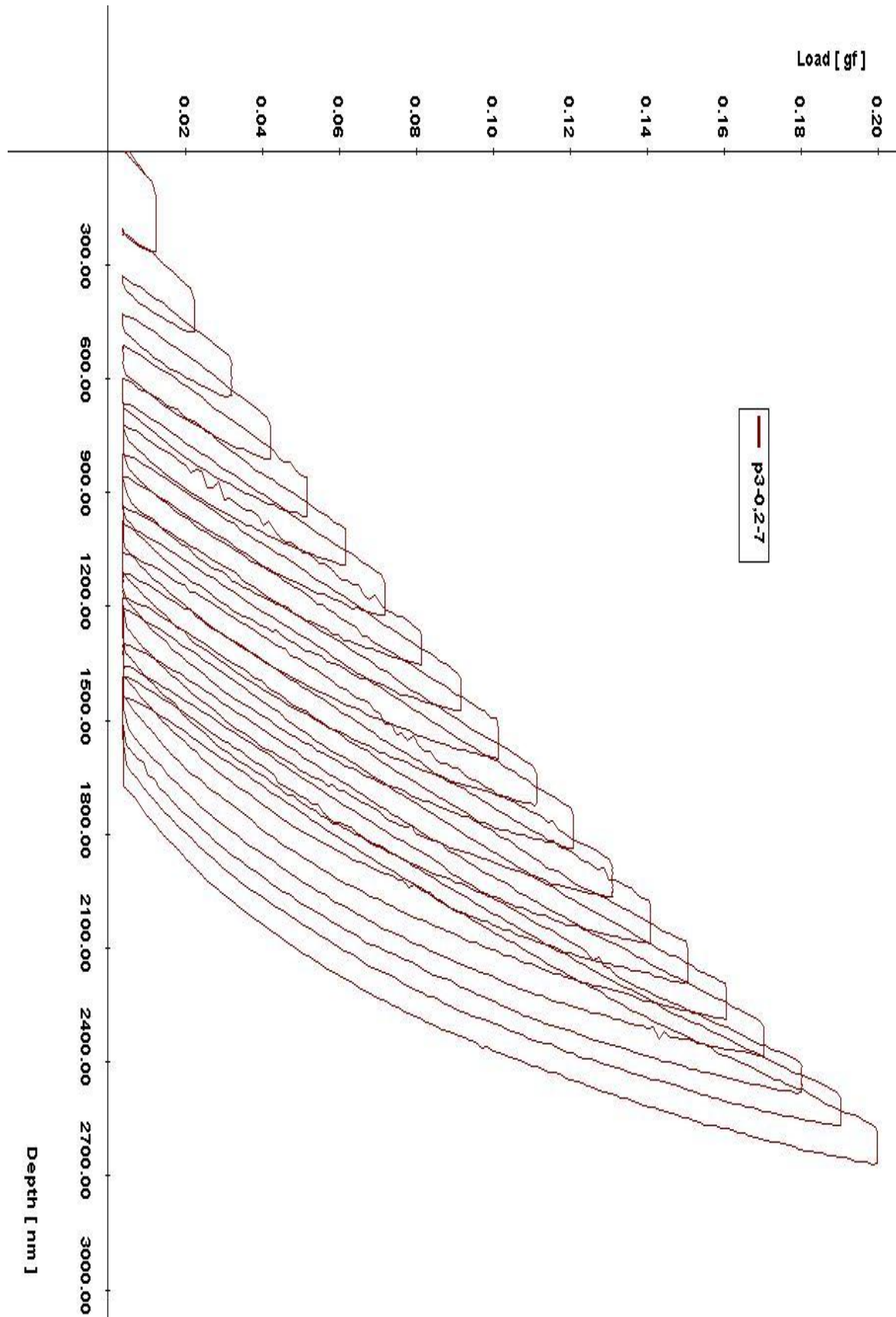
Indentační křivka č. 62



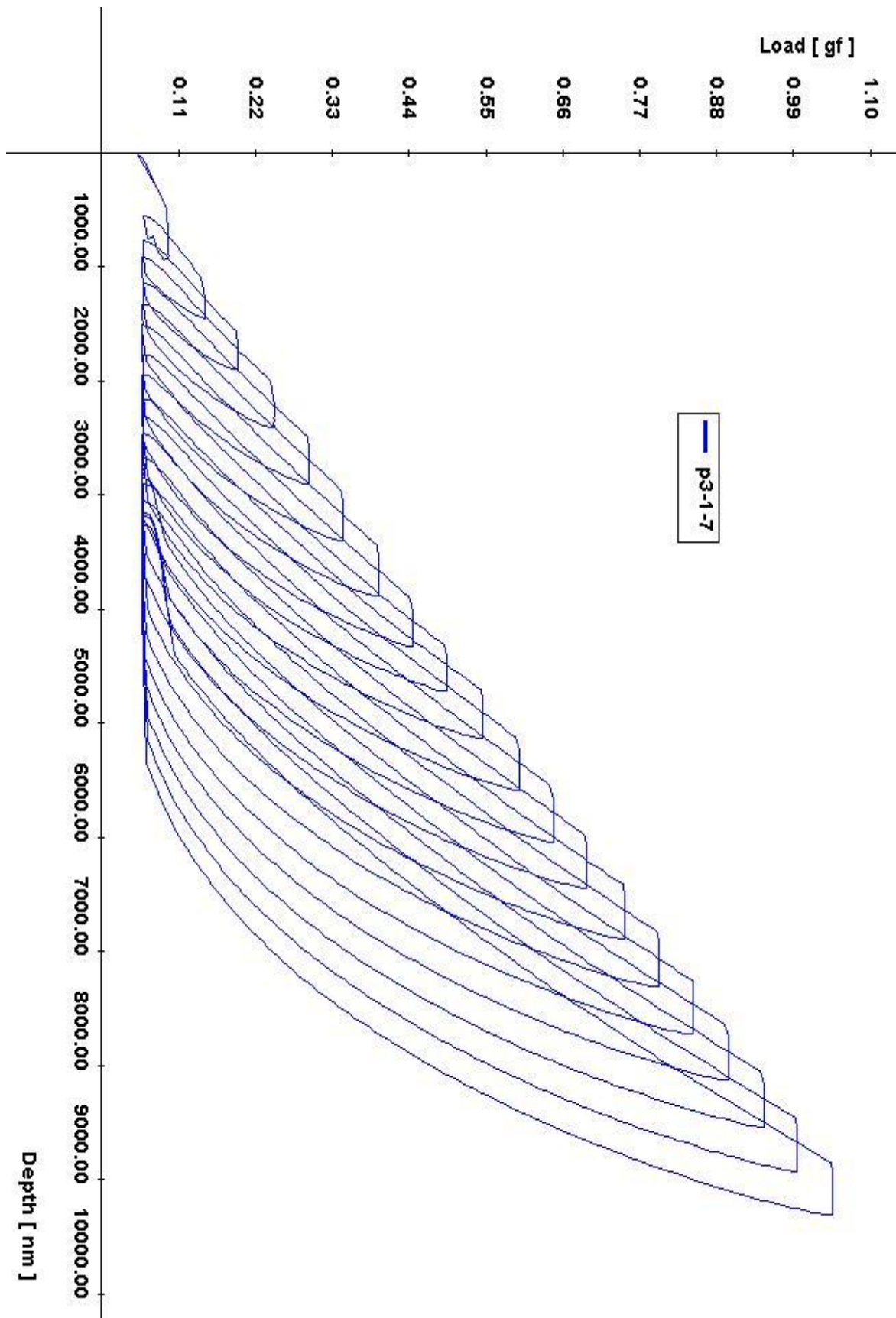
Indentační křivka č. 63



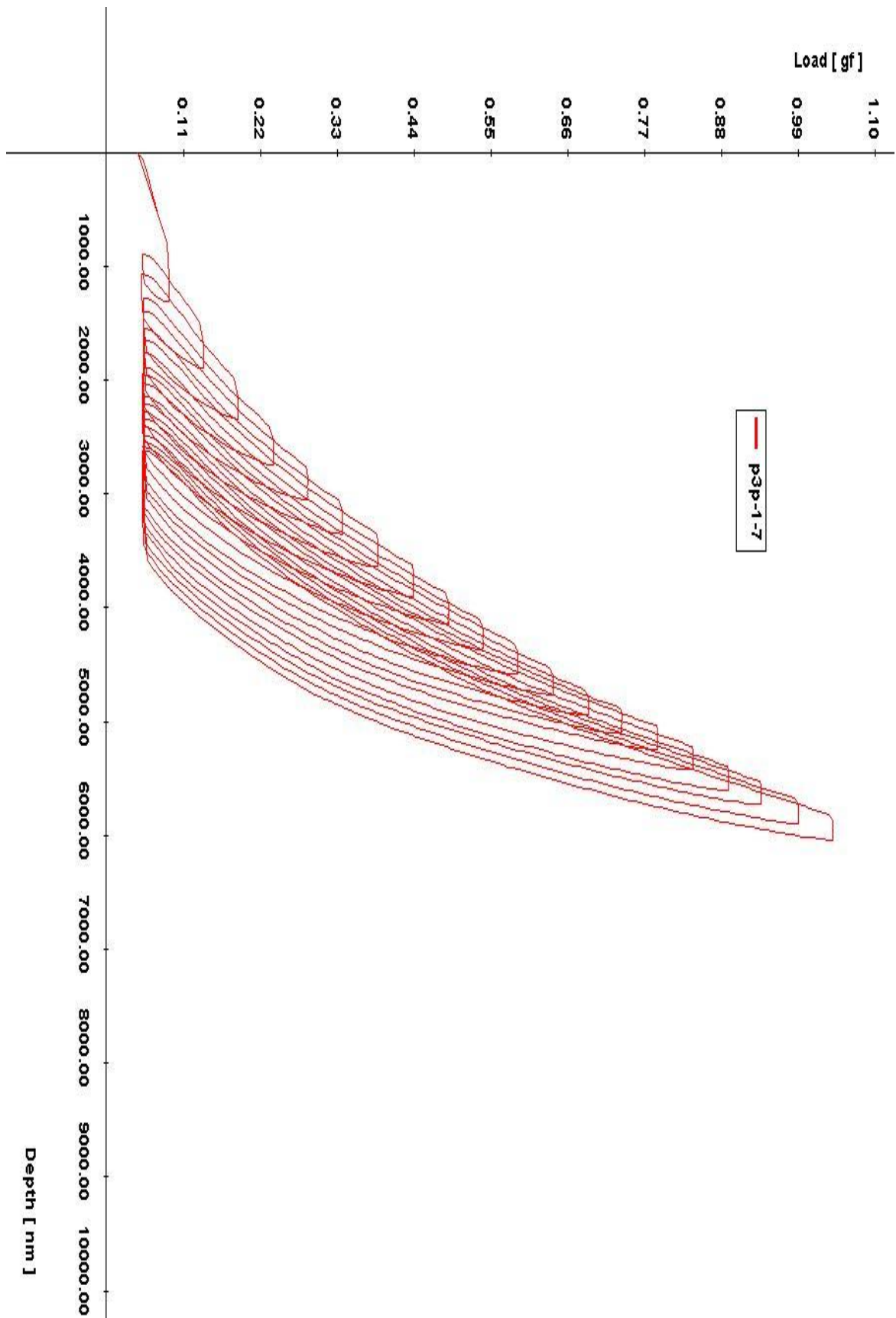
Indentační křivka č. 64



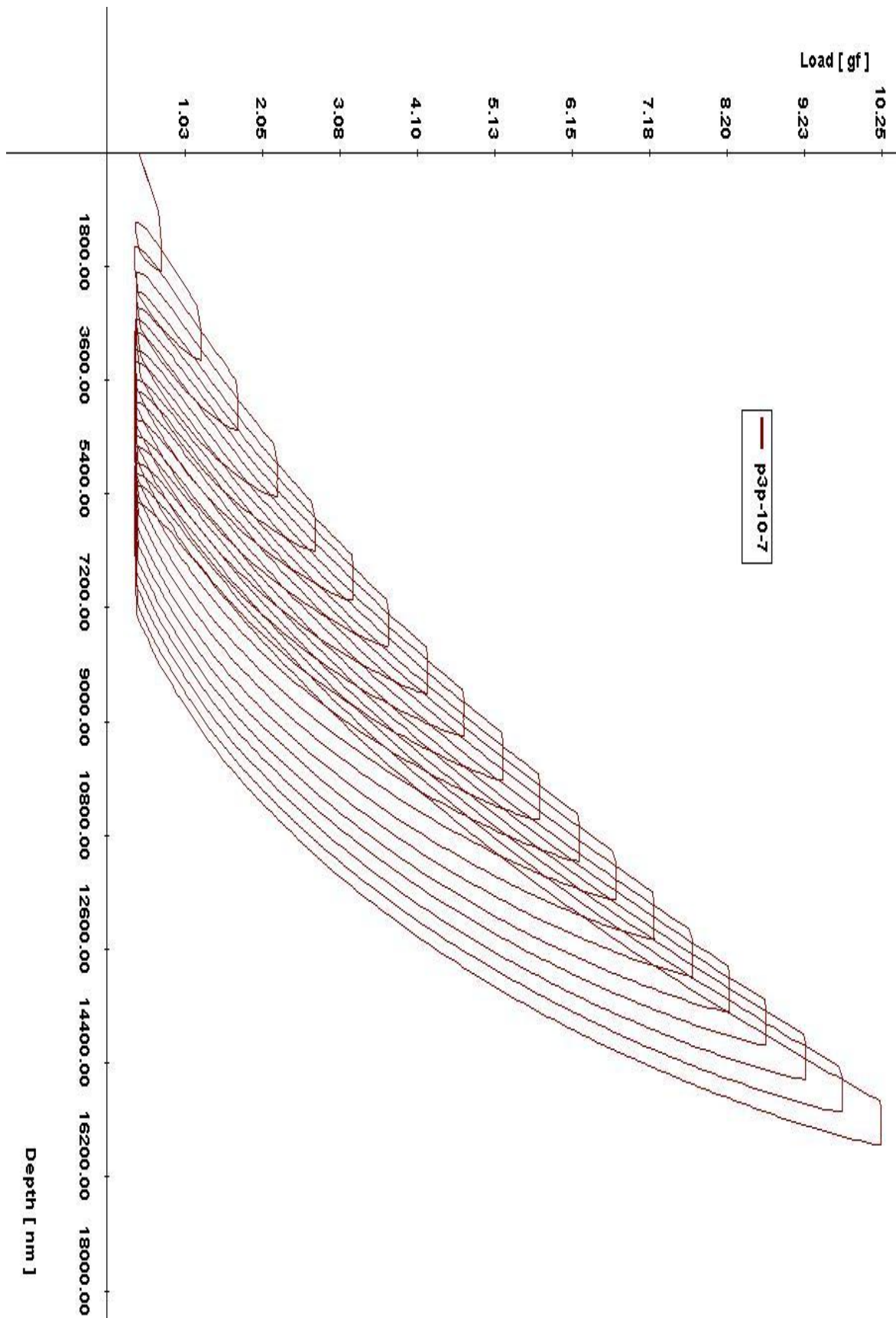
Indentační křivka č. 65



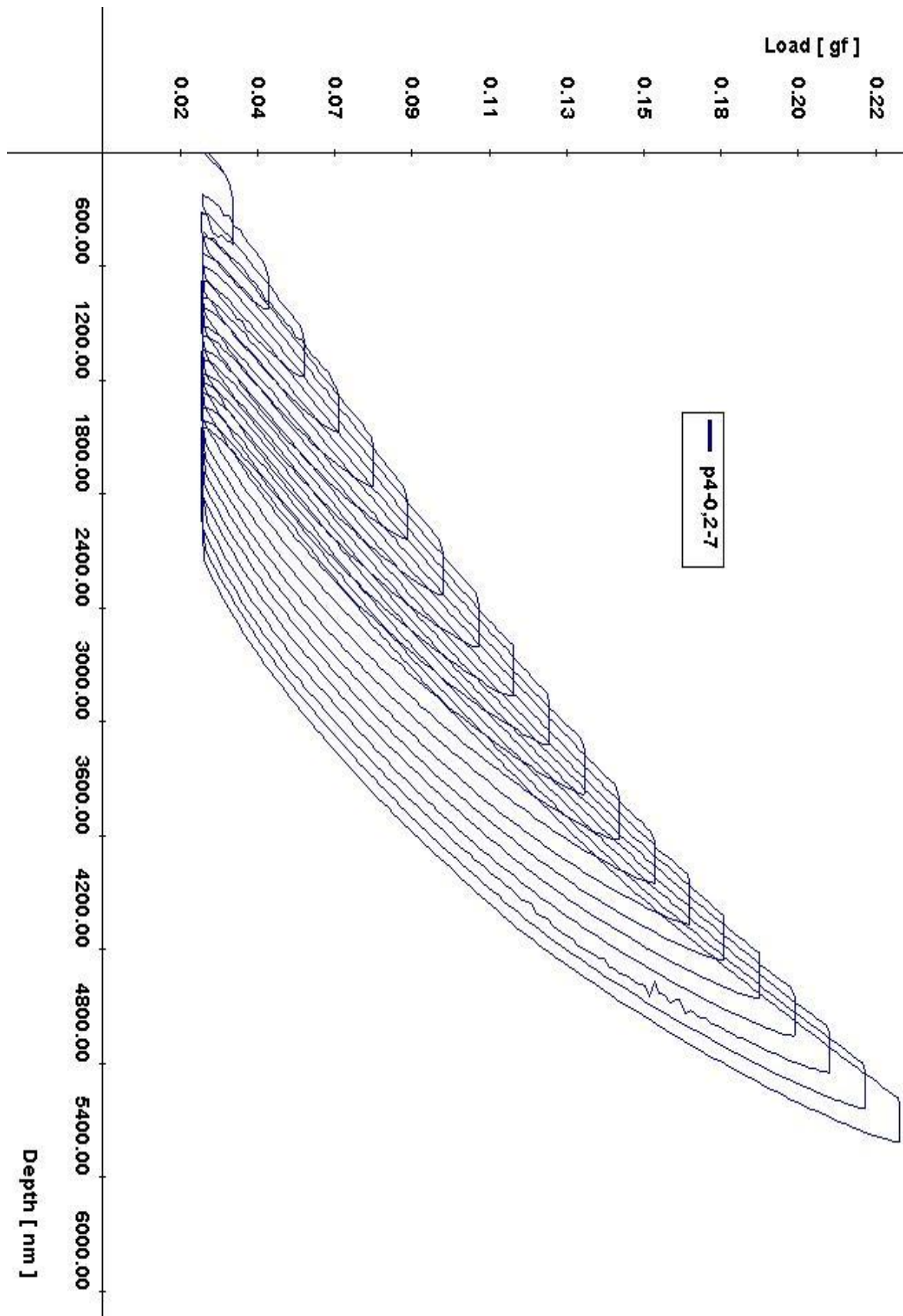
Indentační křivka č. 66



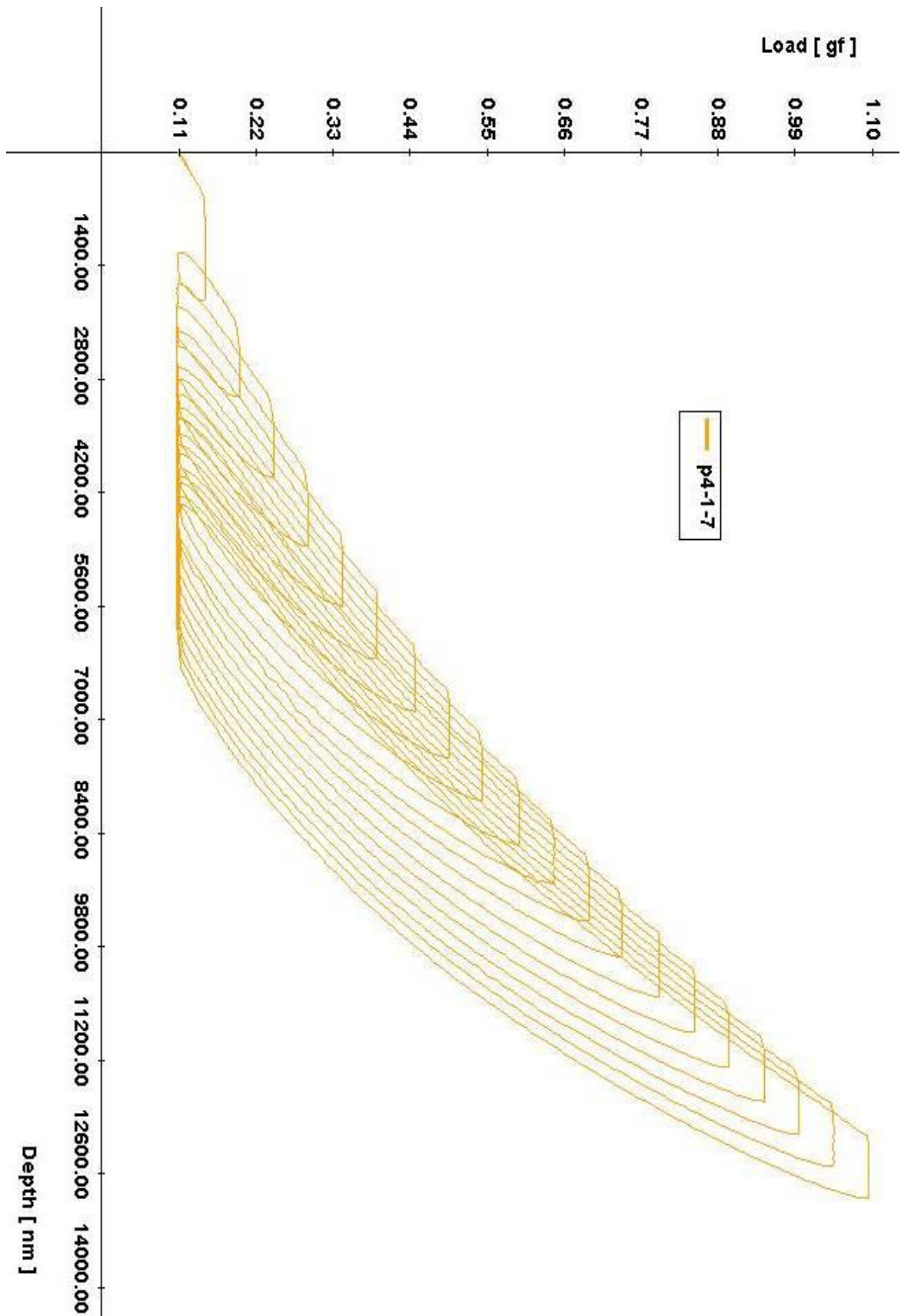
Indentační křivka č. 67



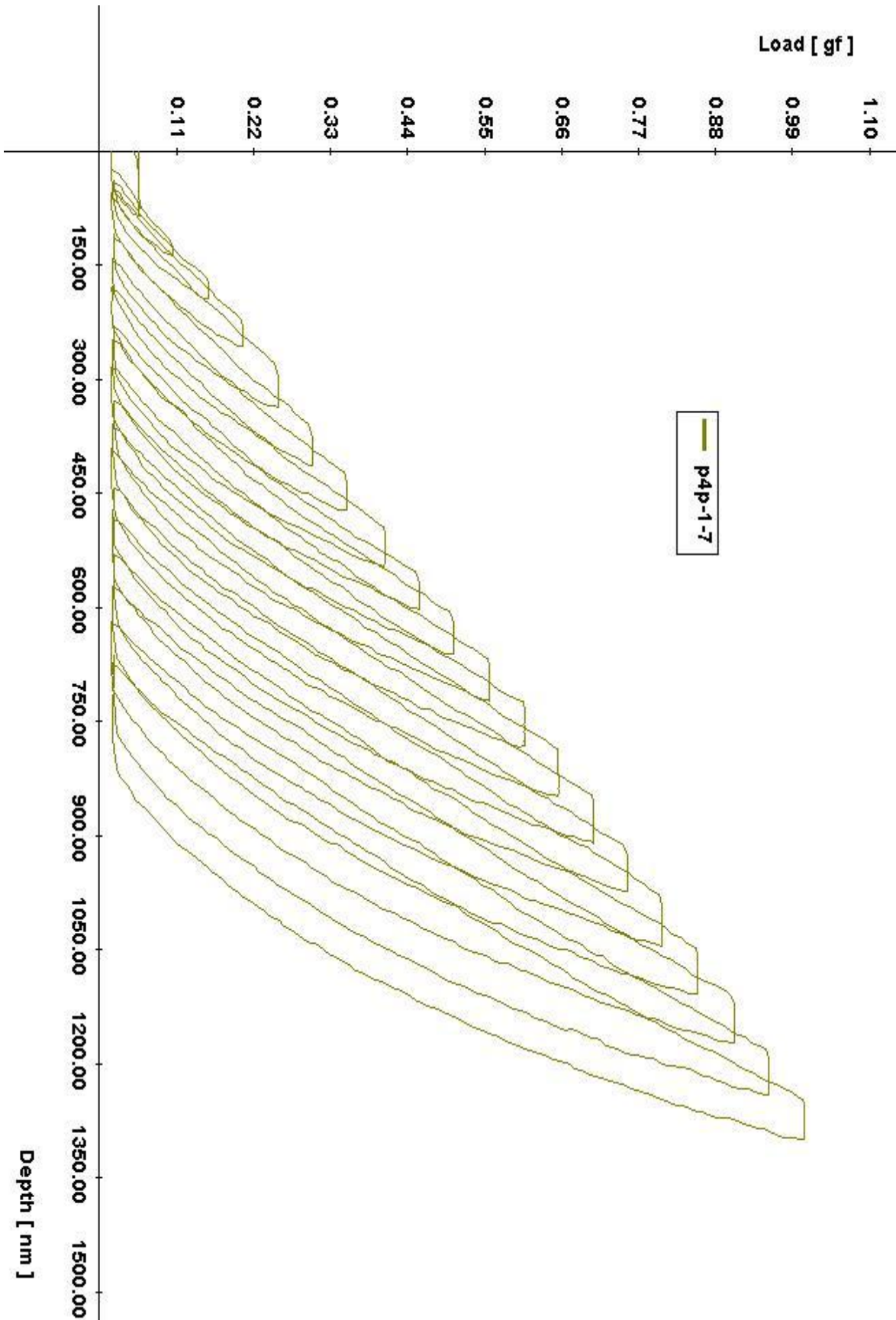
Indentační křivka č. 68



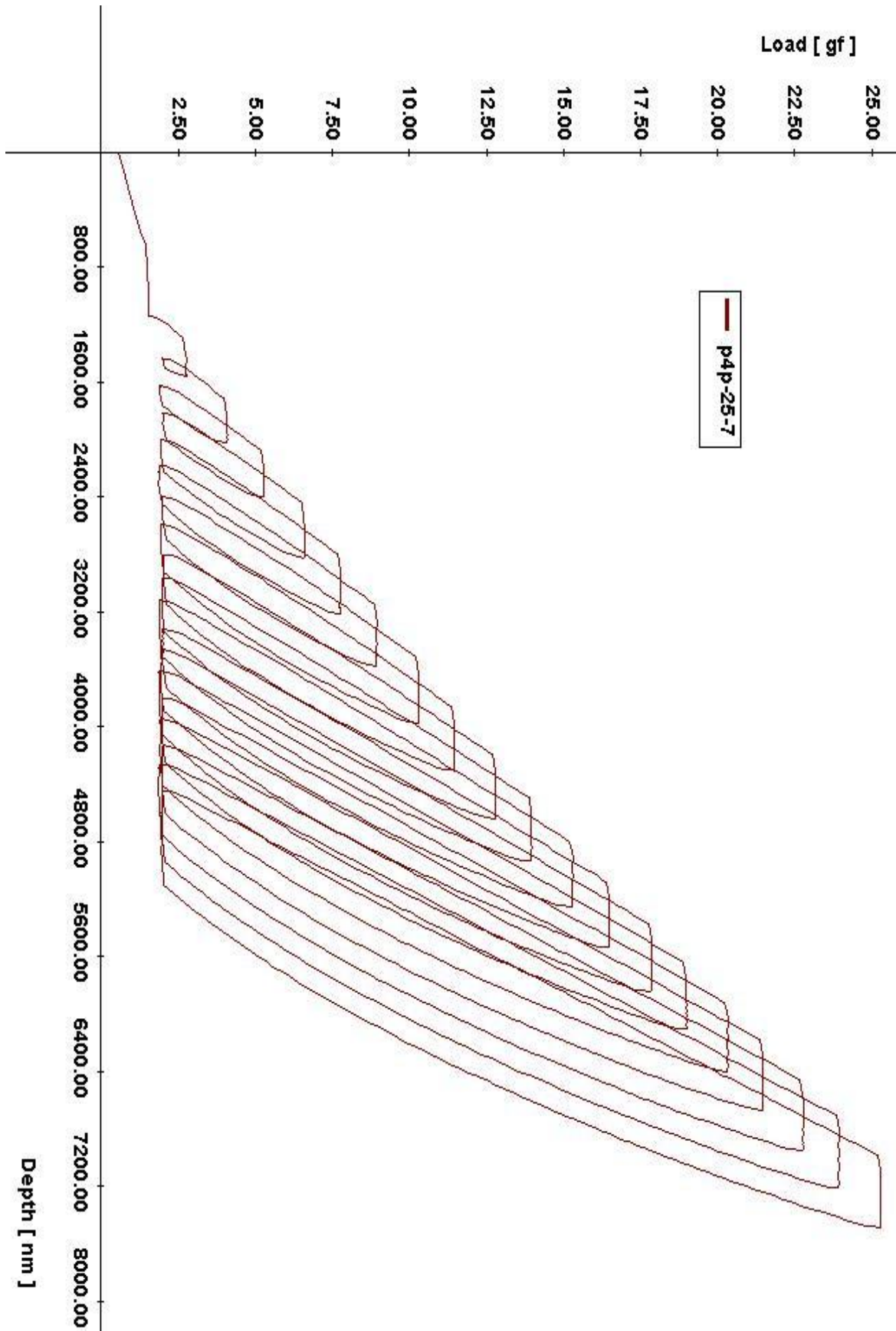
Indentační křivka č. 69



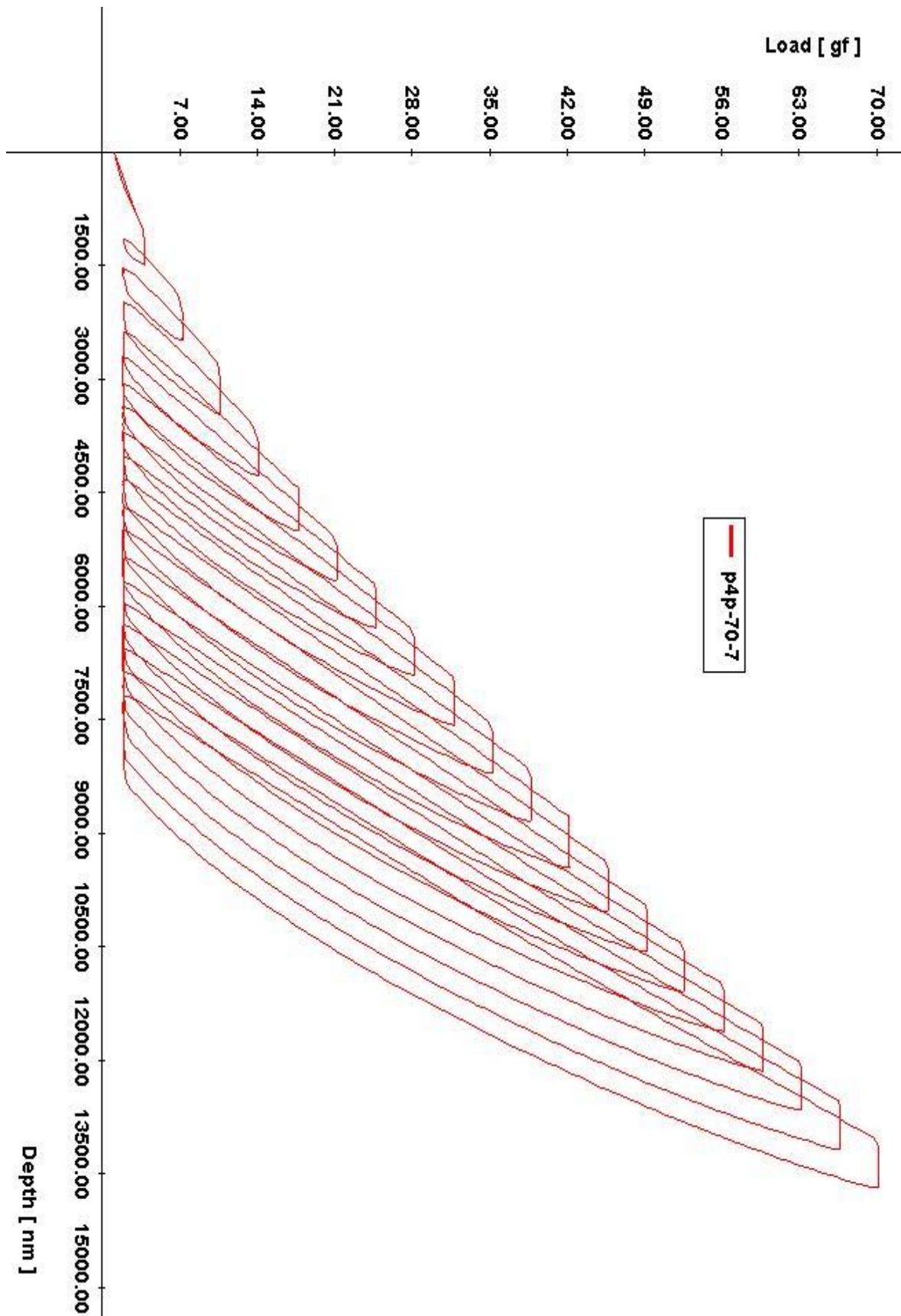
Indentační křivka č. 70



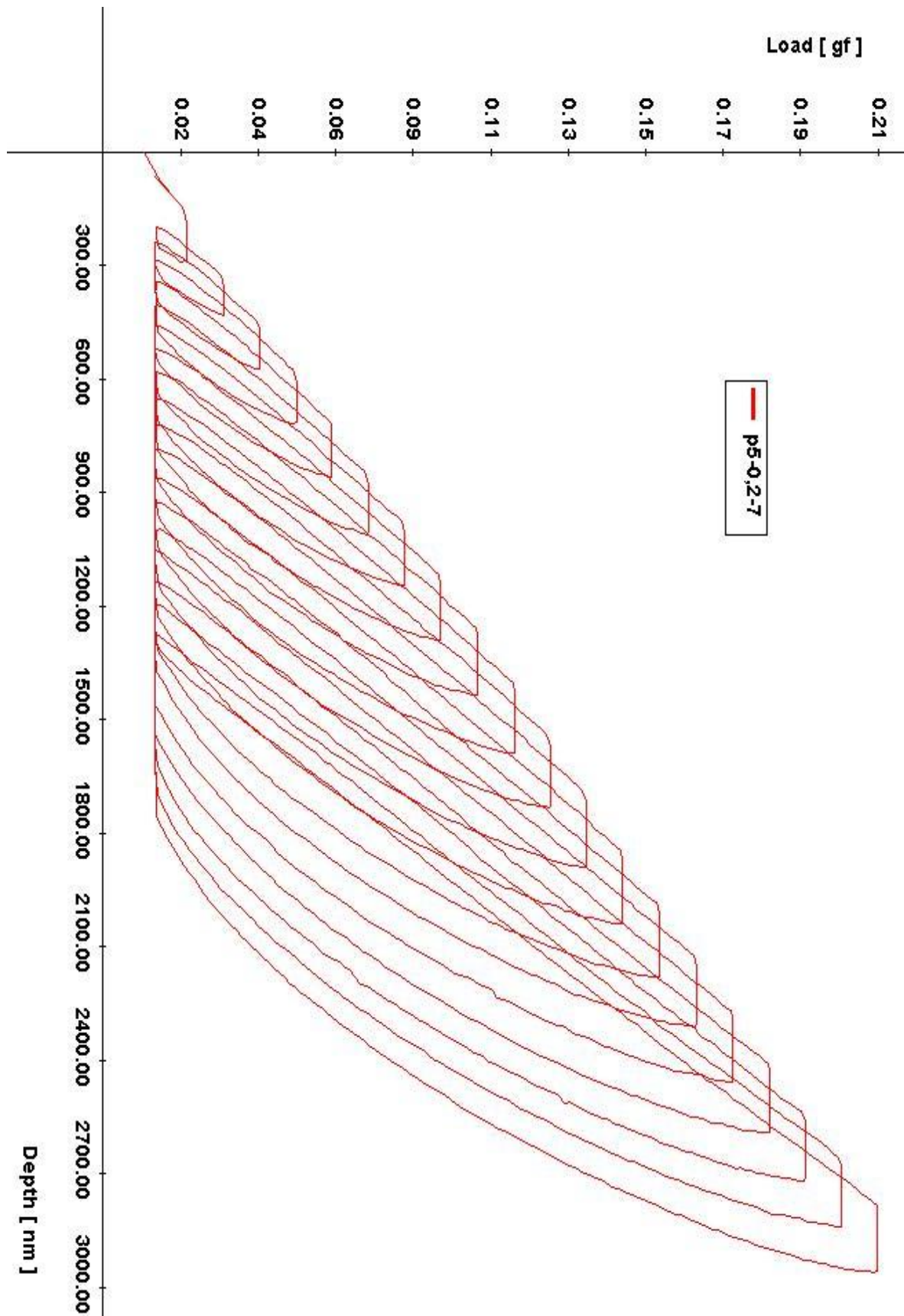
Indentační křivka č. 71



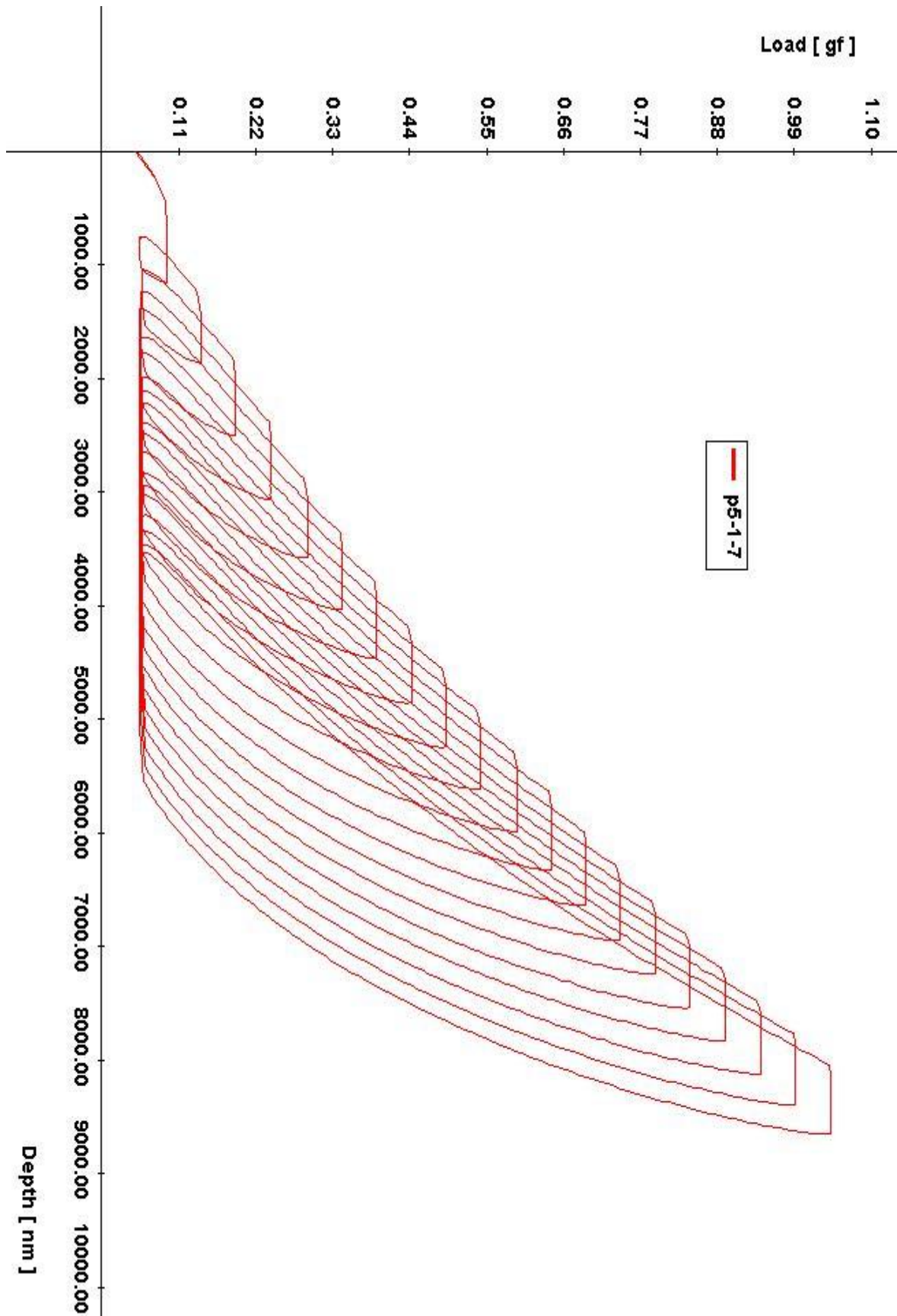
Indentační křivka č. 72



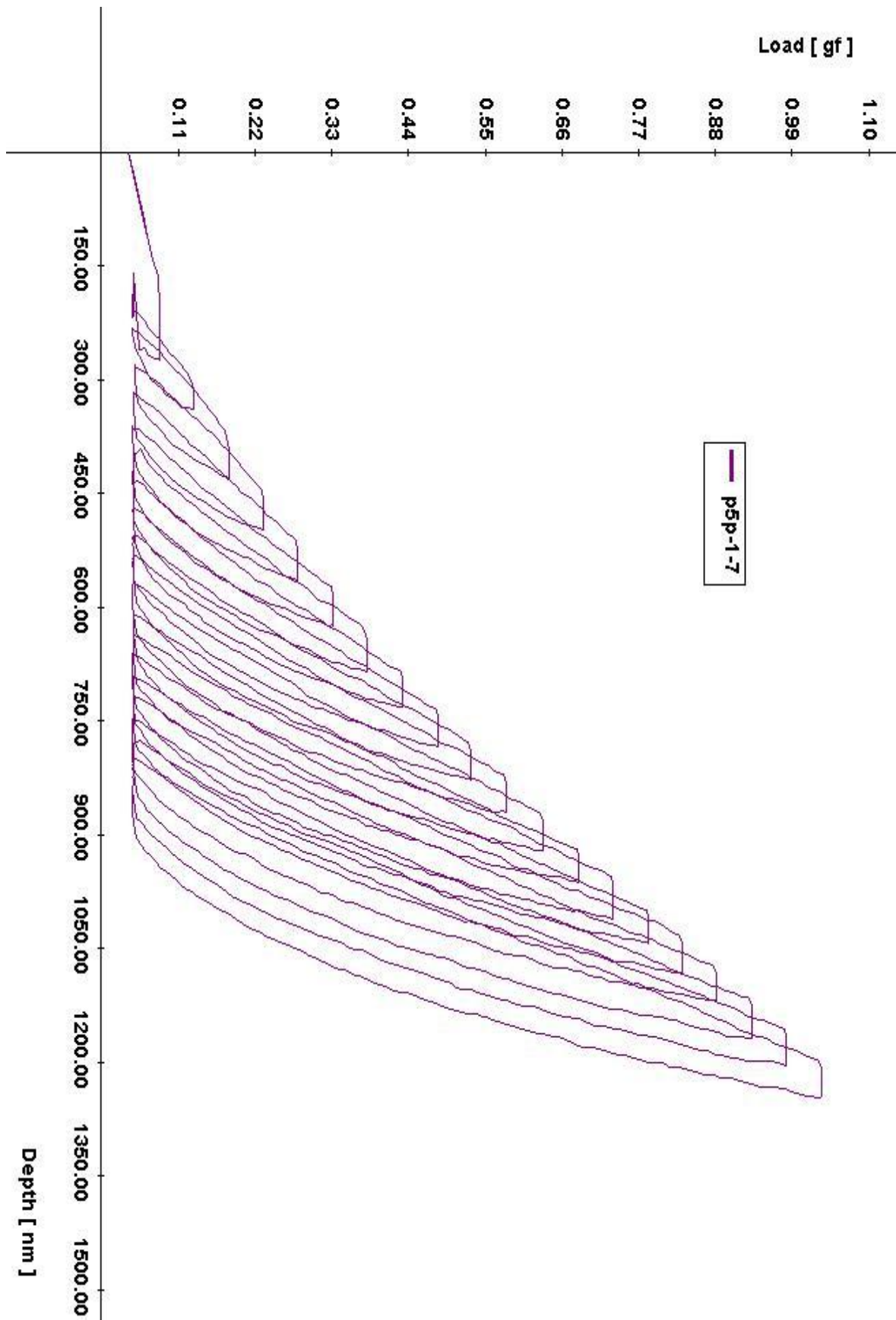
Indentační křivka č. 73



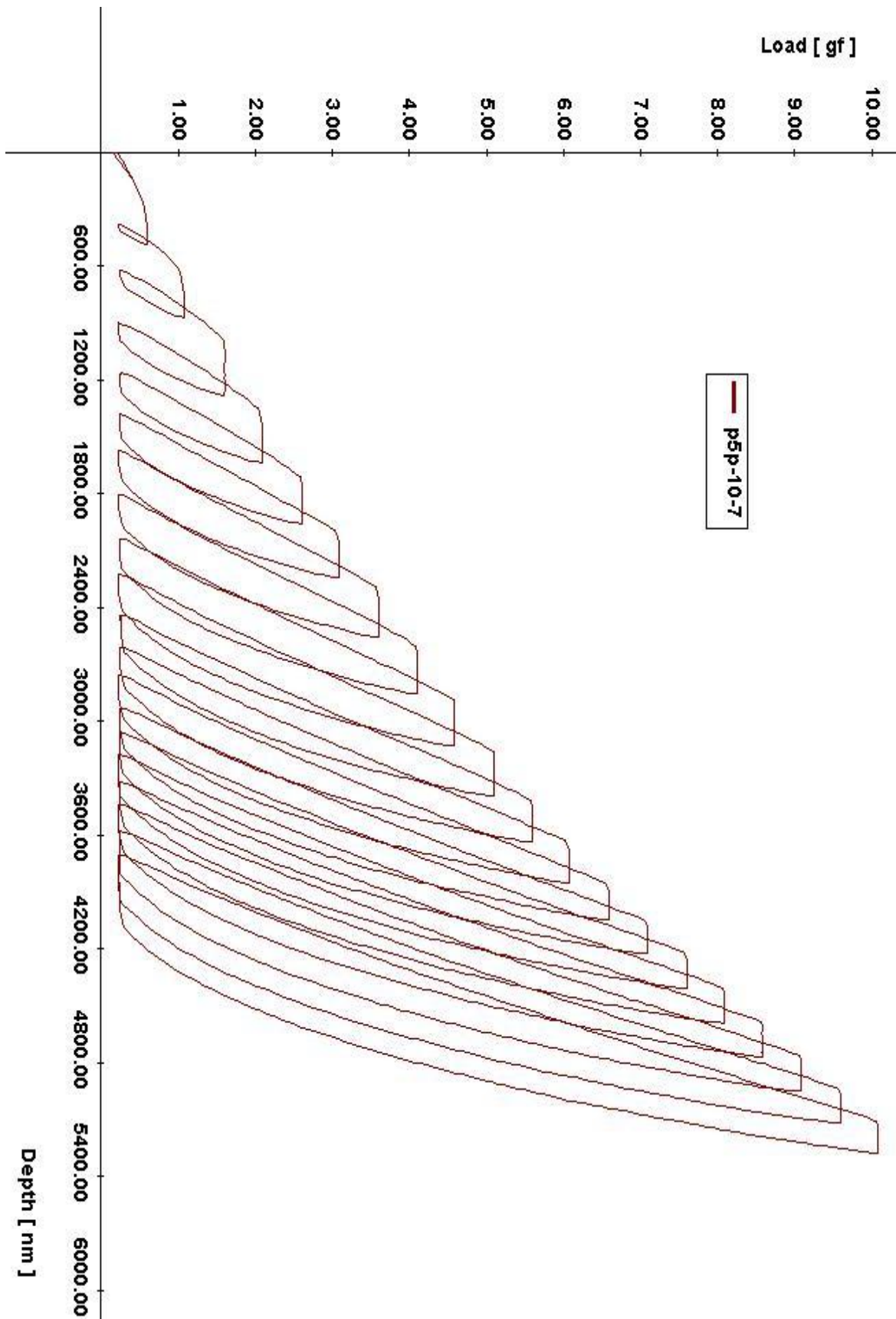
Indentační křivka č. 74



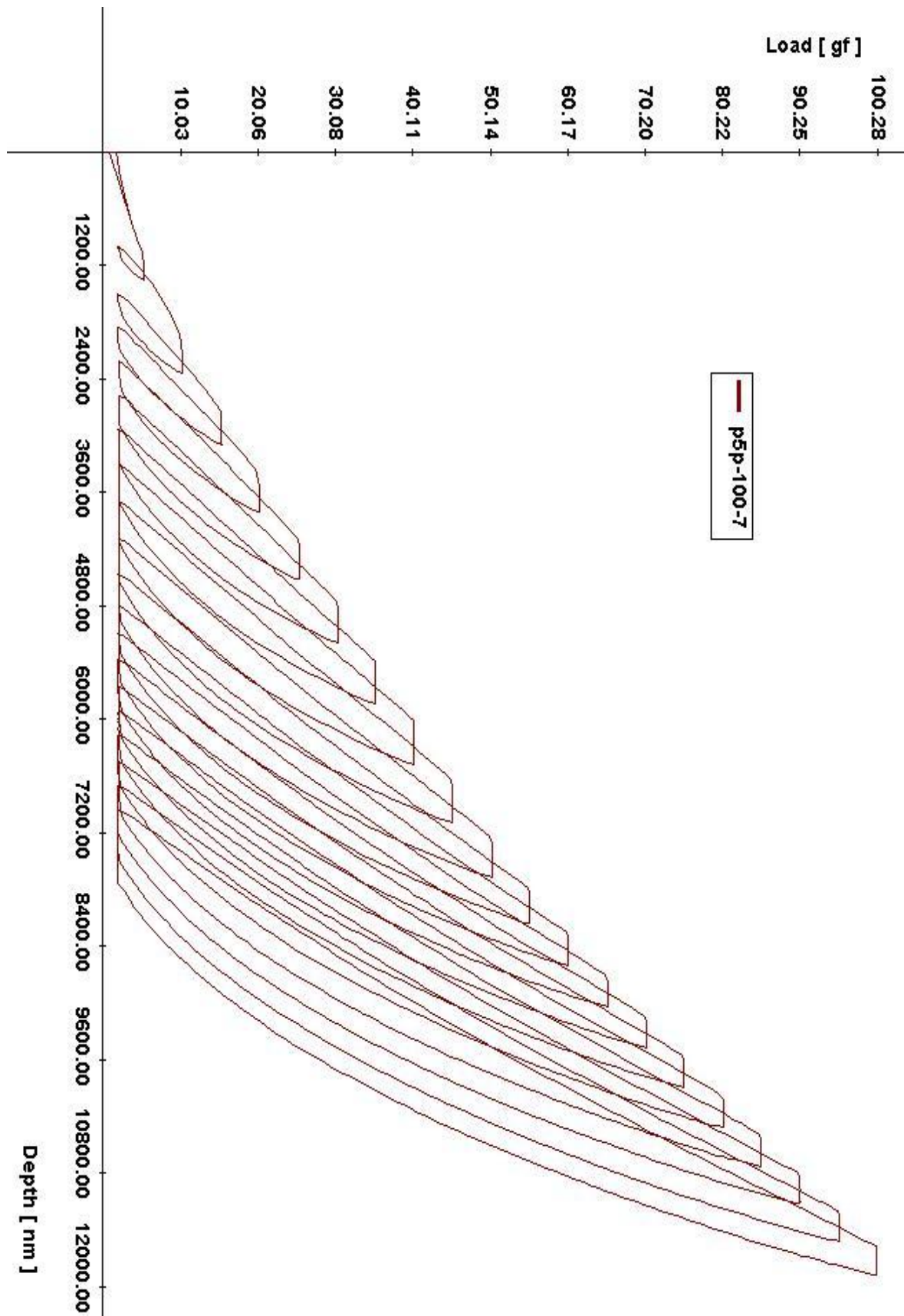
Indentační křivka č. 75



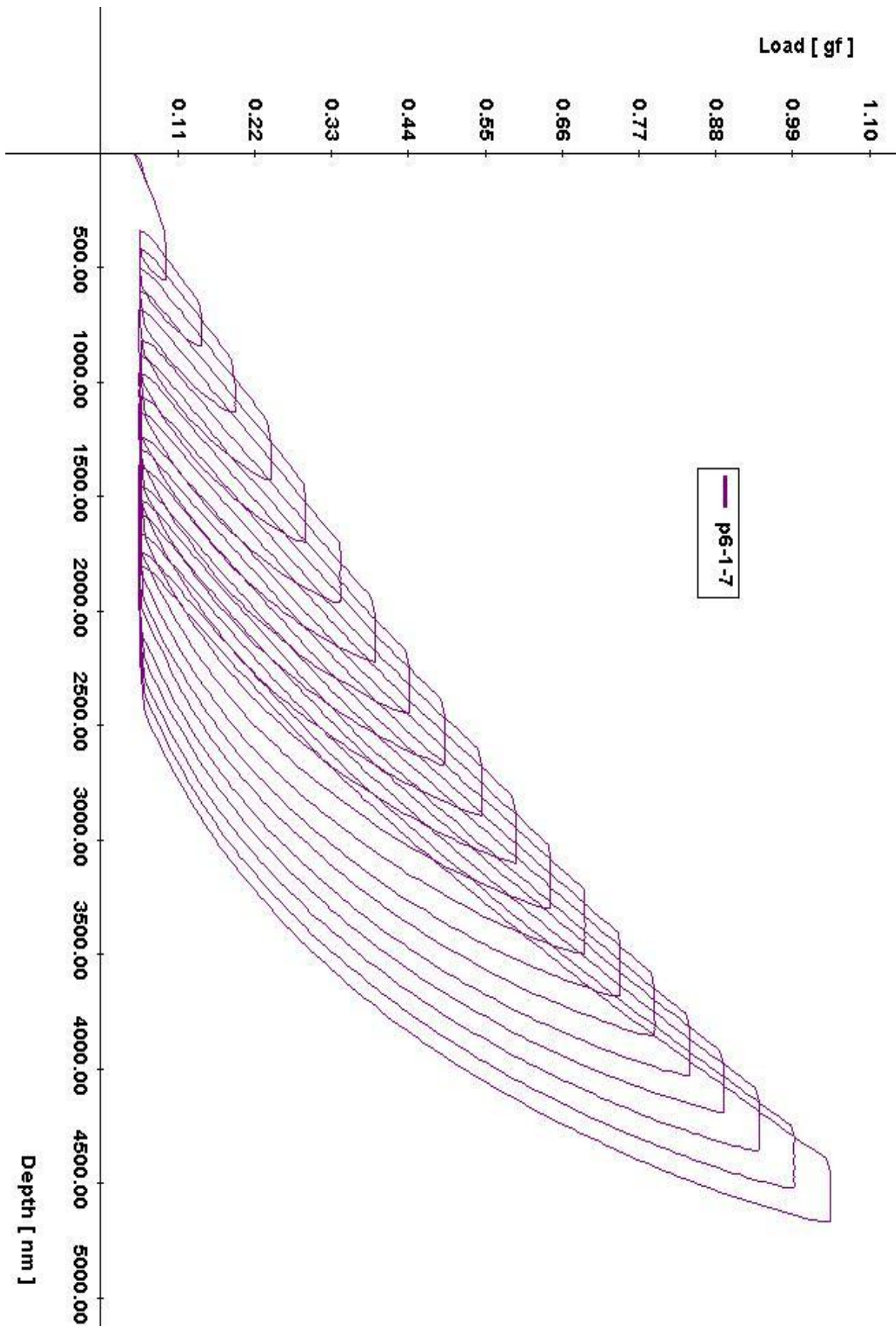
Indentační křivka č. 76



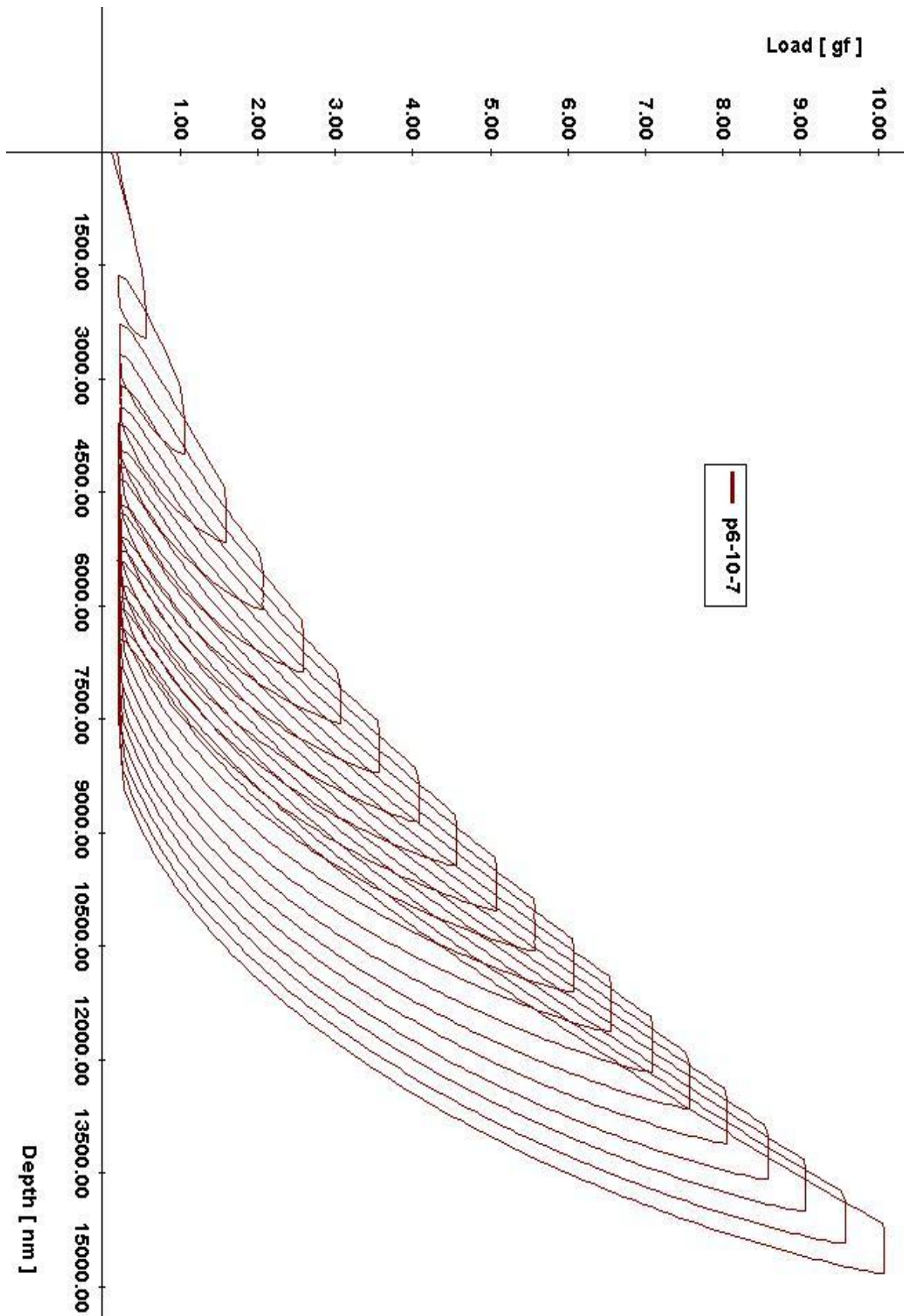
Indentační křivka č. 77



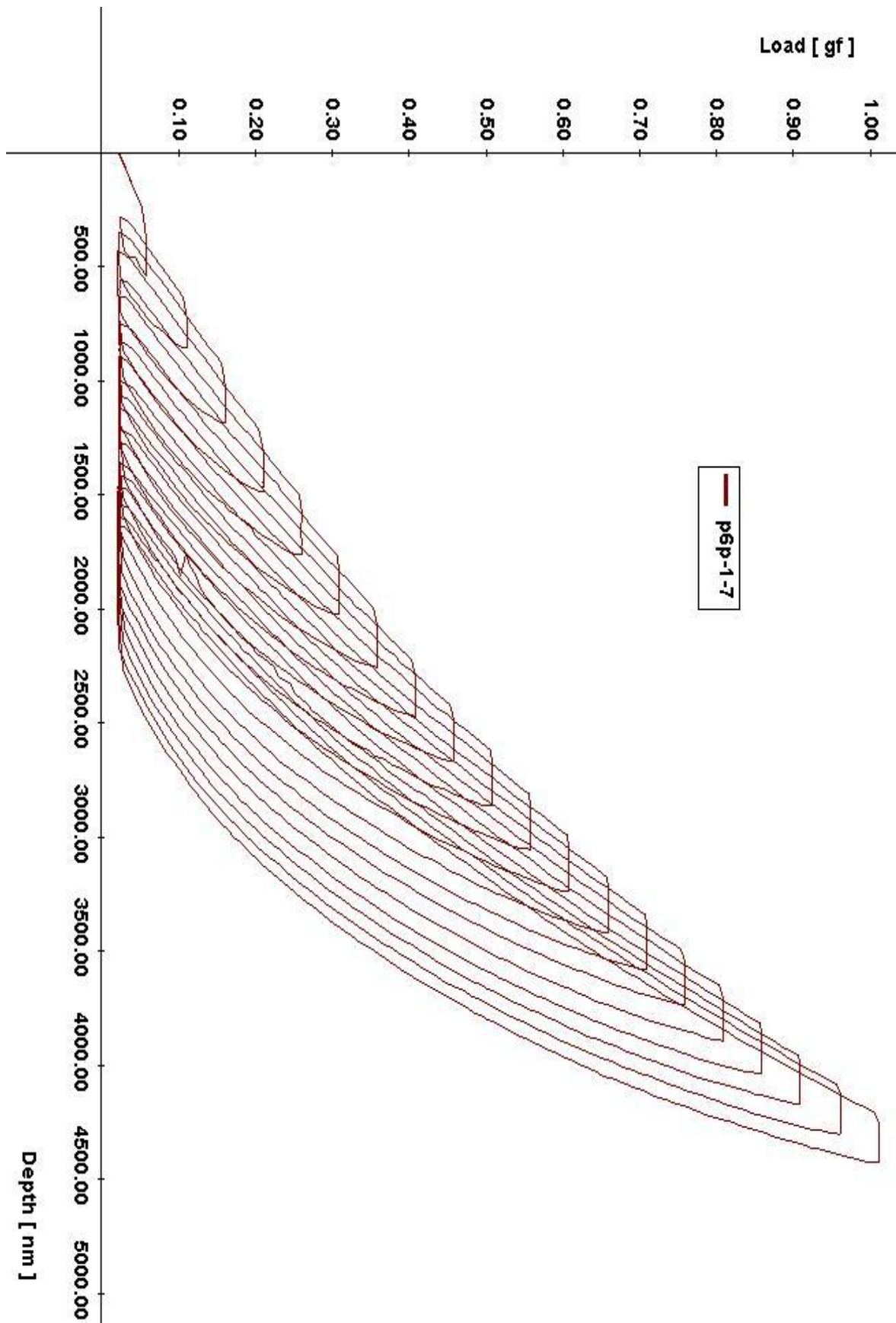
Indentační křivka č. 78



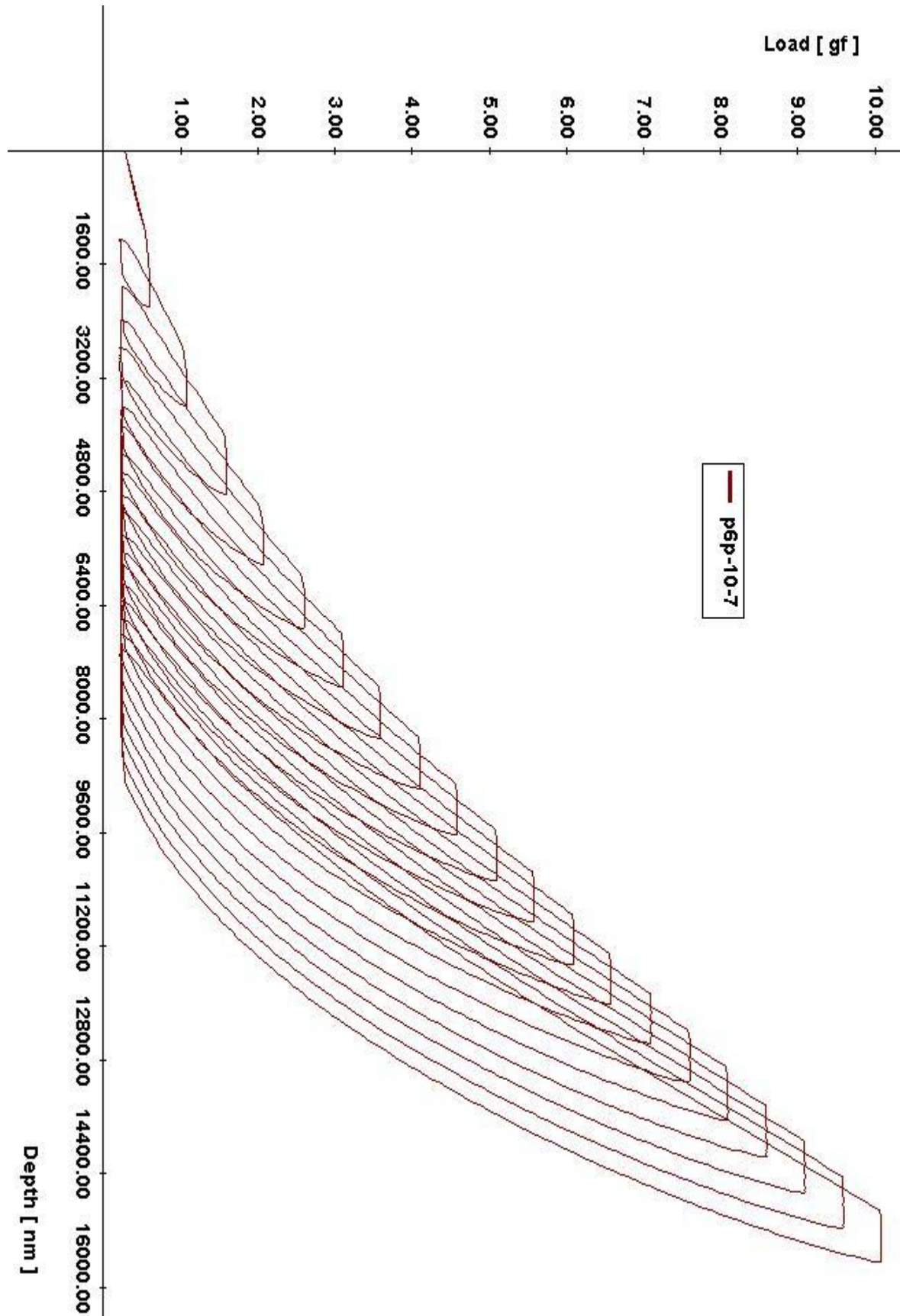
Indentační křivka č. 79



Indentační křivka č. 80

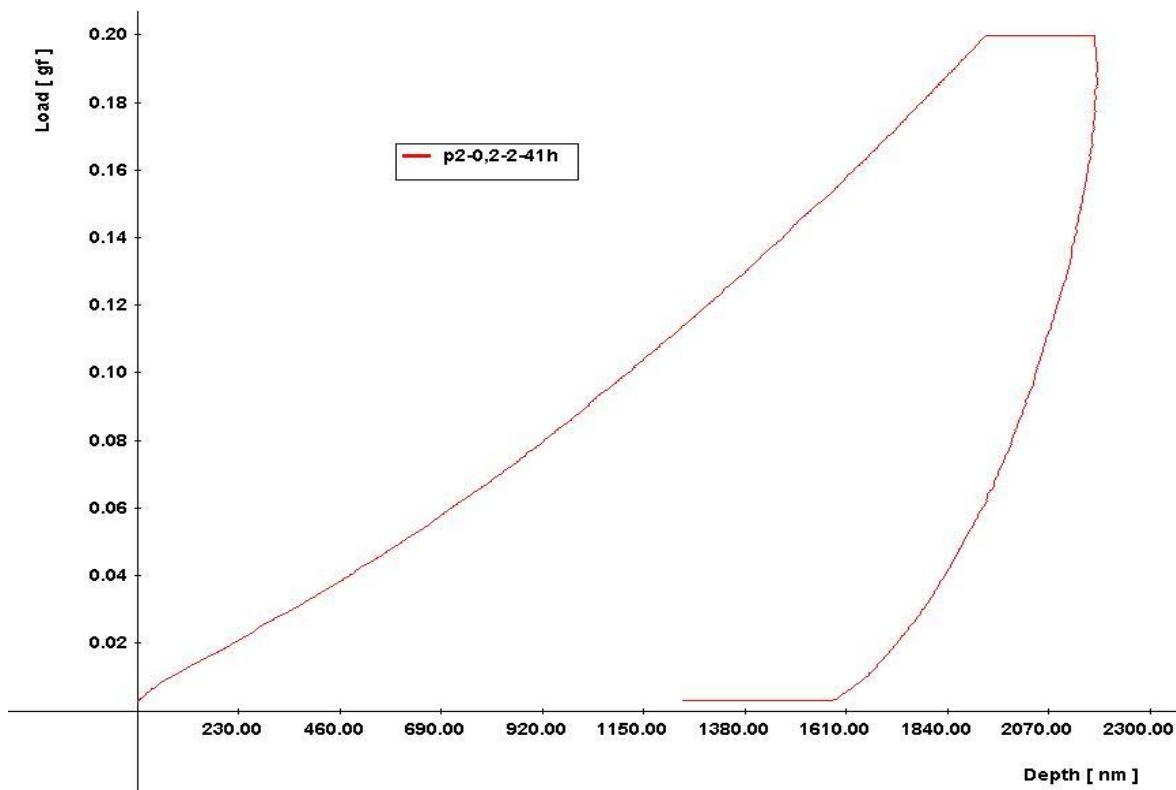


Indentační křivky č. 81

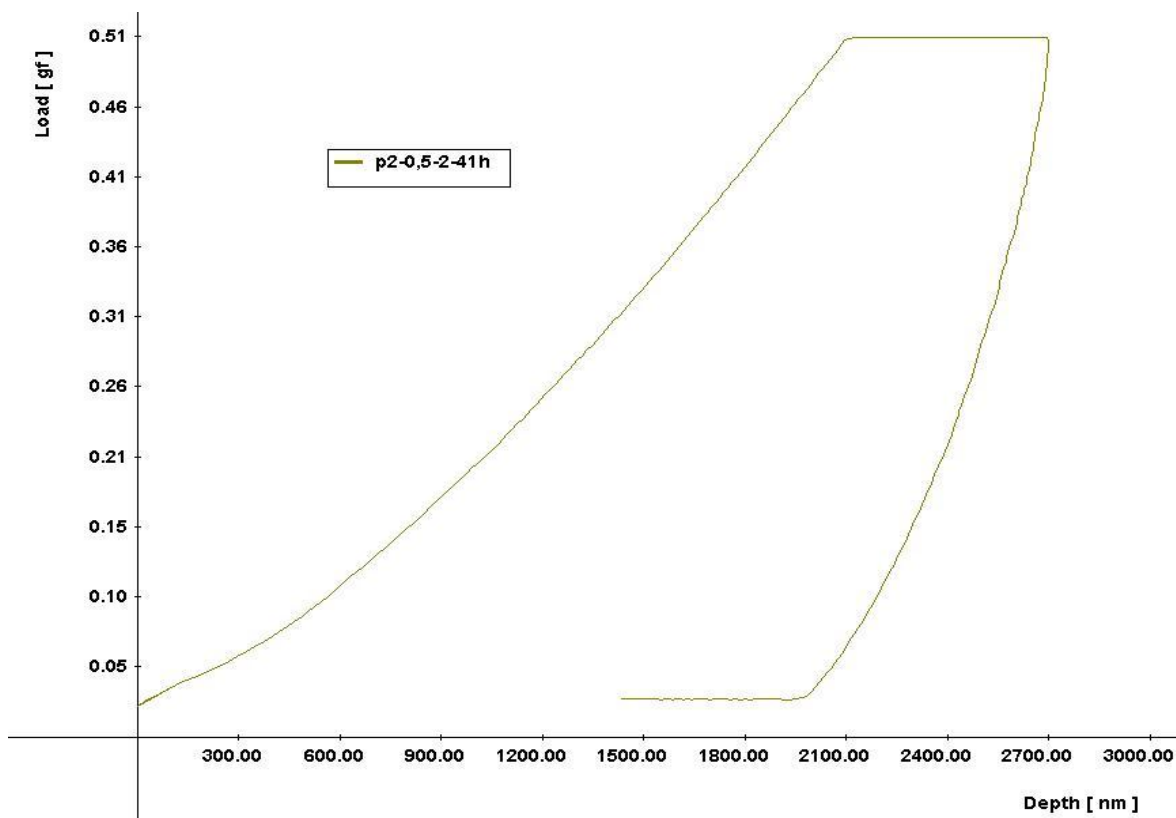


3. Mod 2 pro částečně tepelně zatížený polymerní materiál

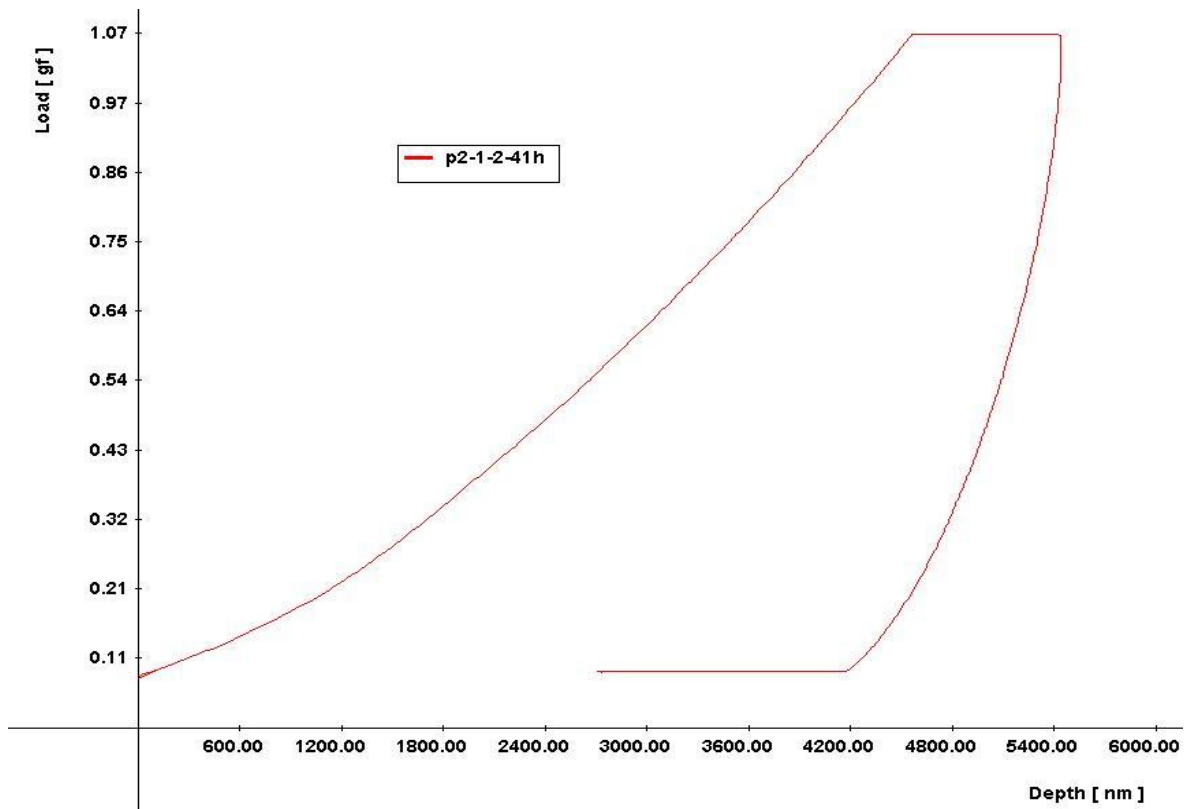
Indentační křivka č. 82



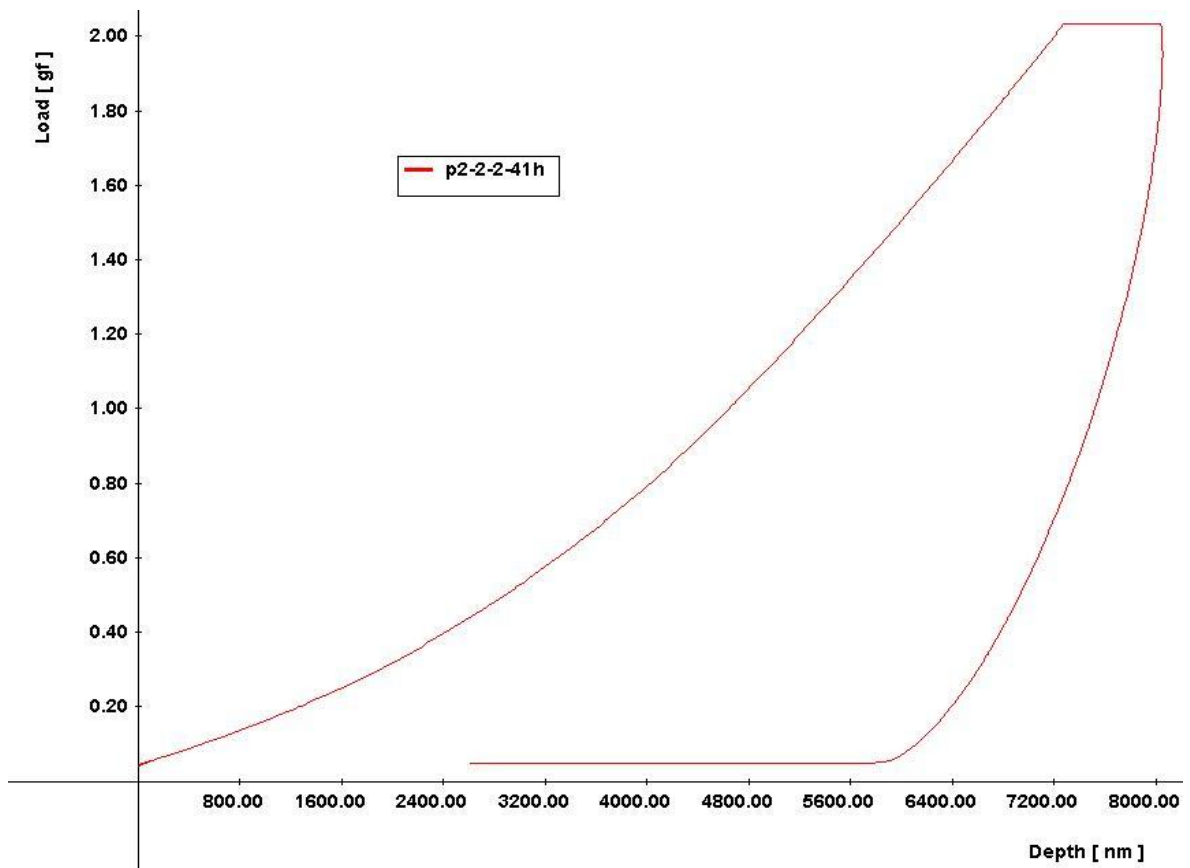
Indentační křivka č. 83



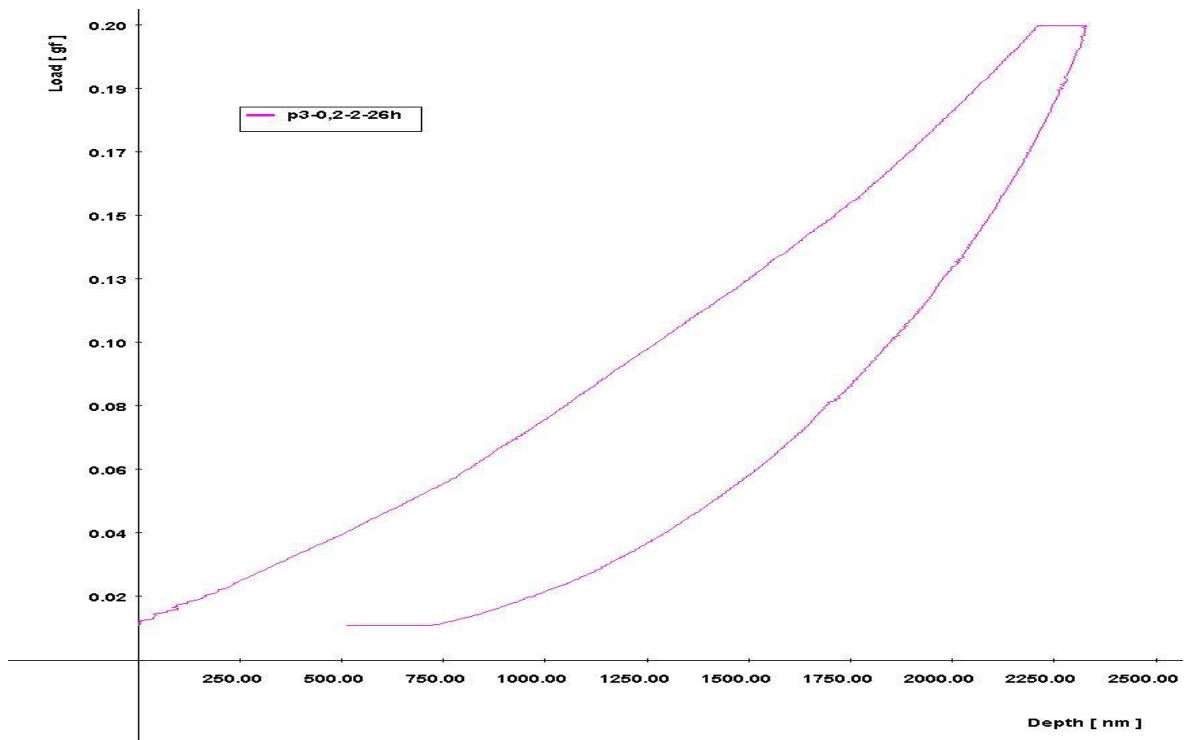
Indentační křivka č. 84



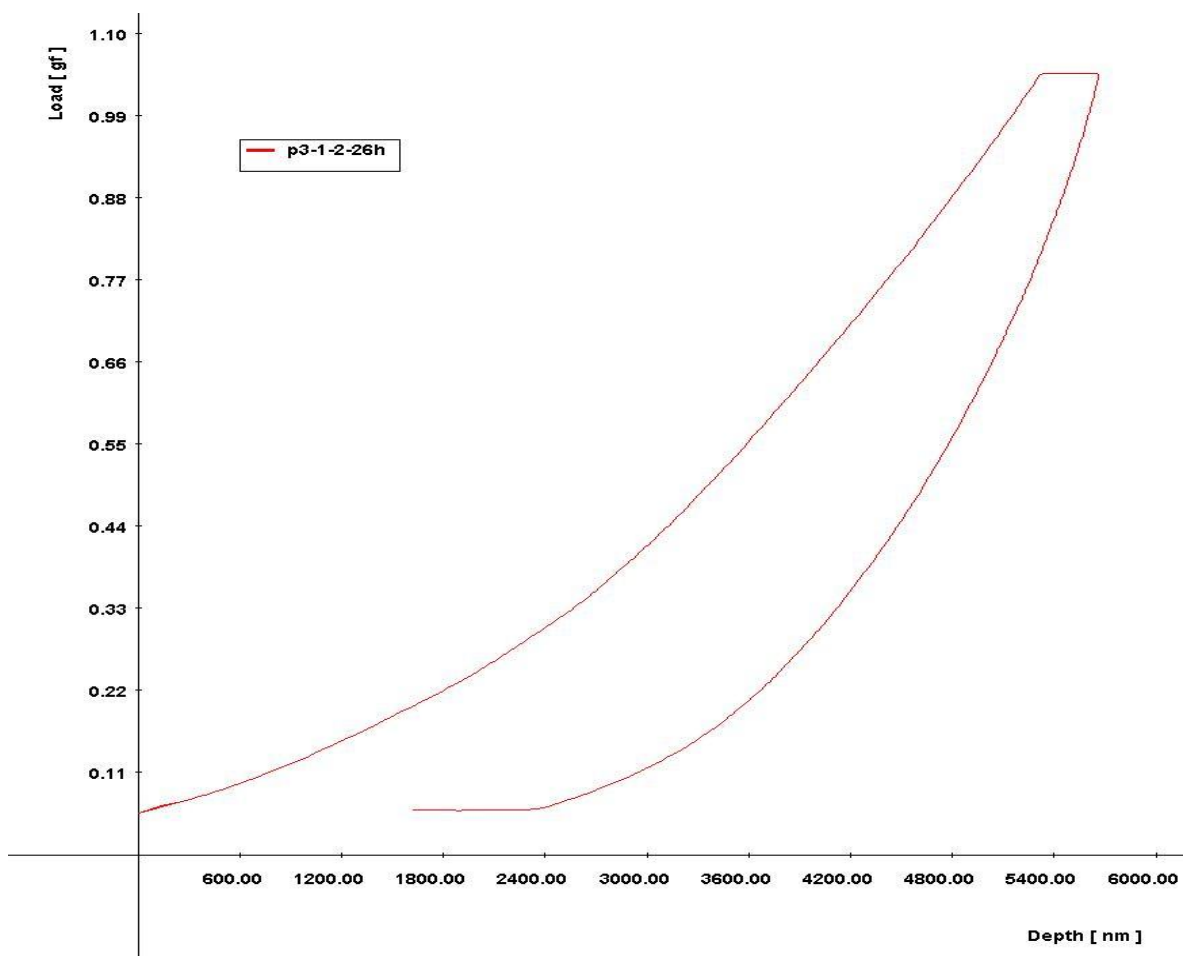
Indentační křivka č. 85



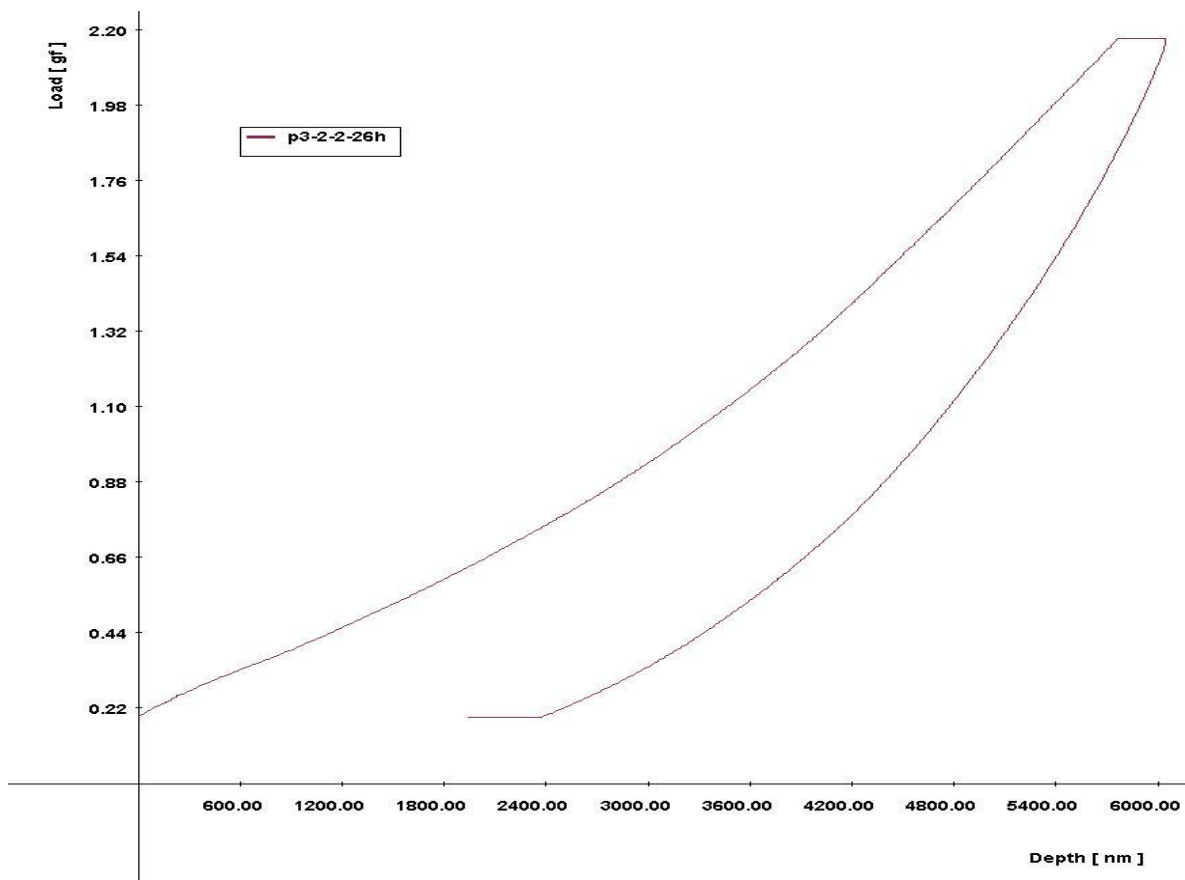
Indentační křivka č. 86



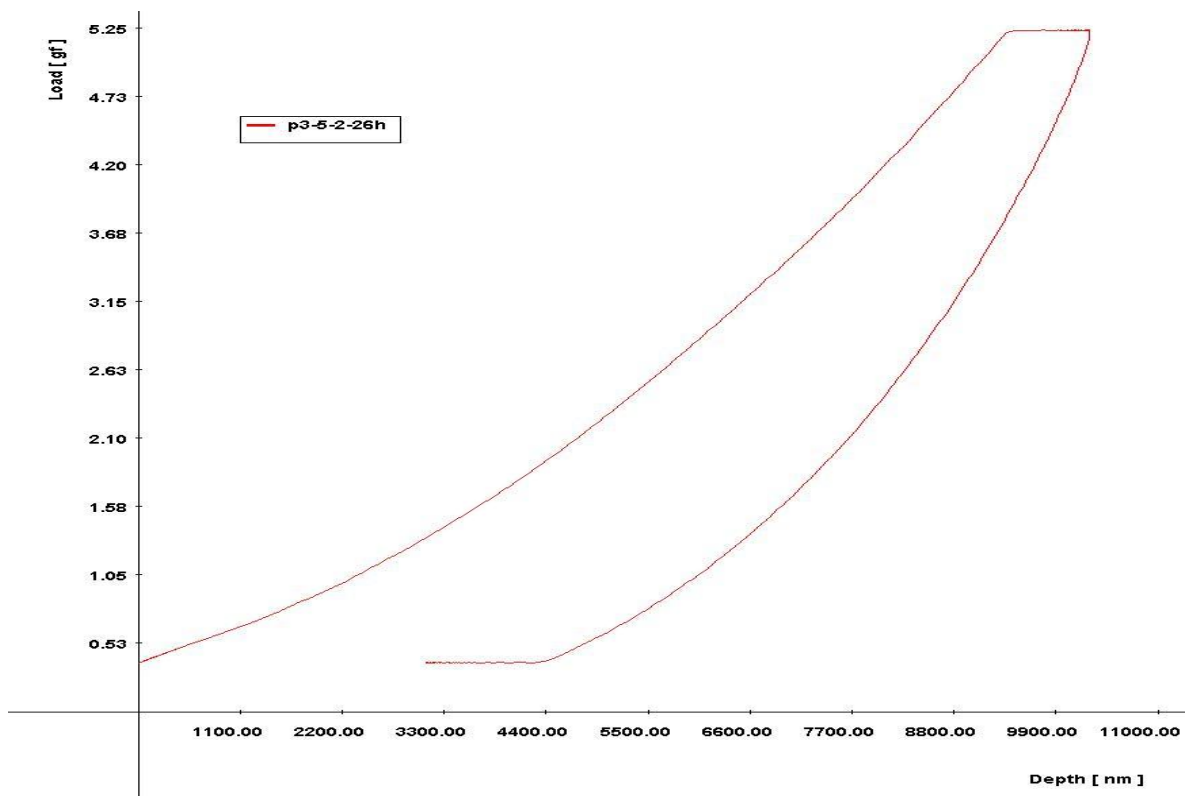
Indentační křivka č. 87



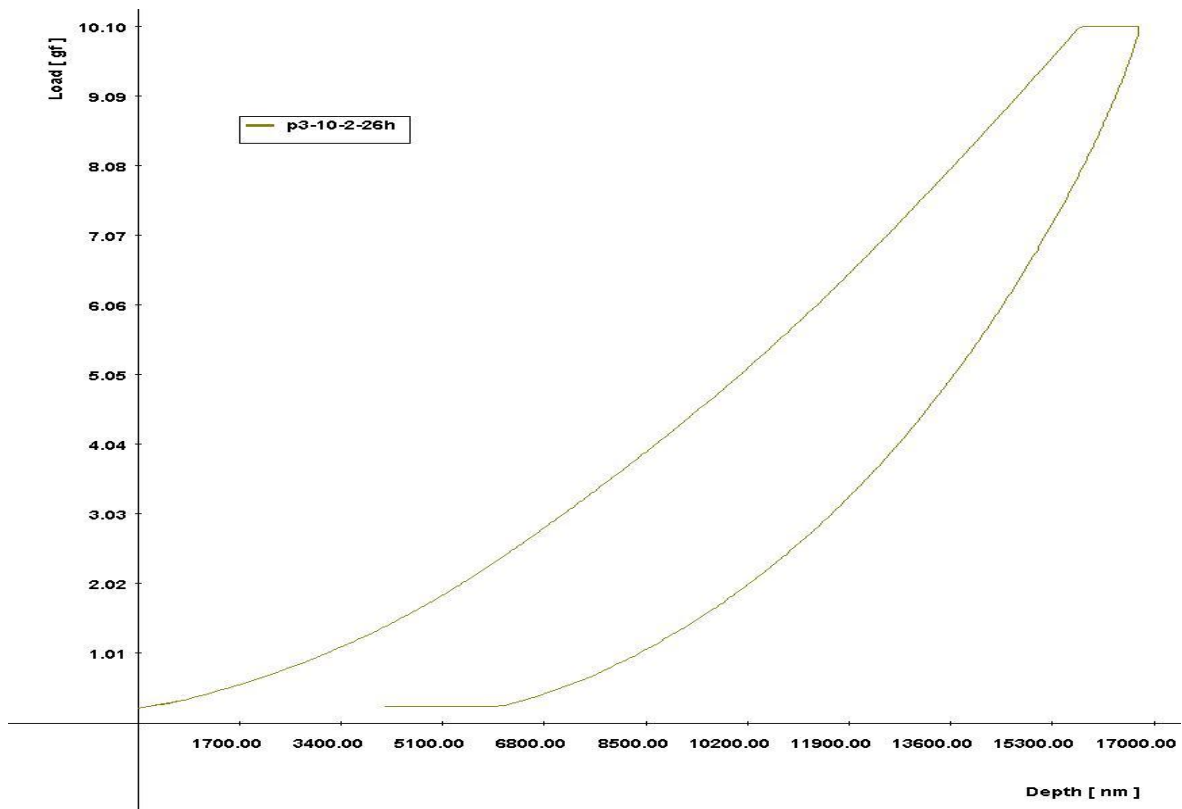
Indentační křivka č. 88



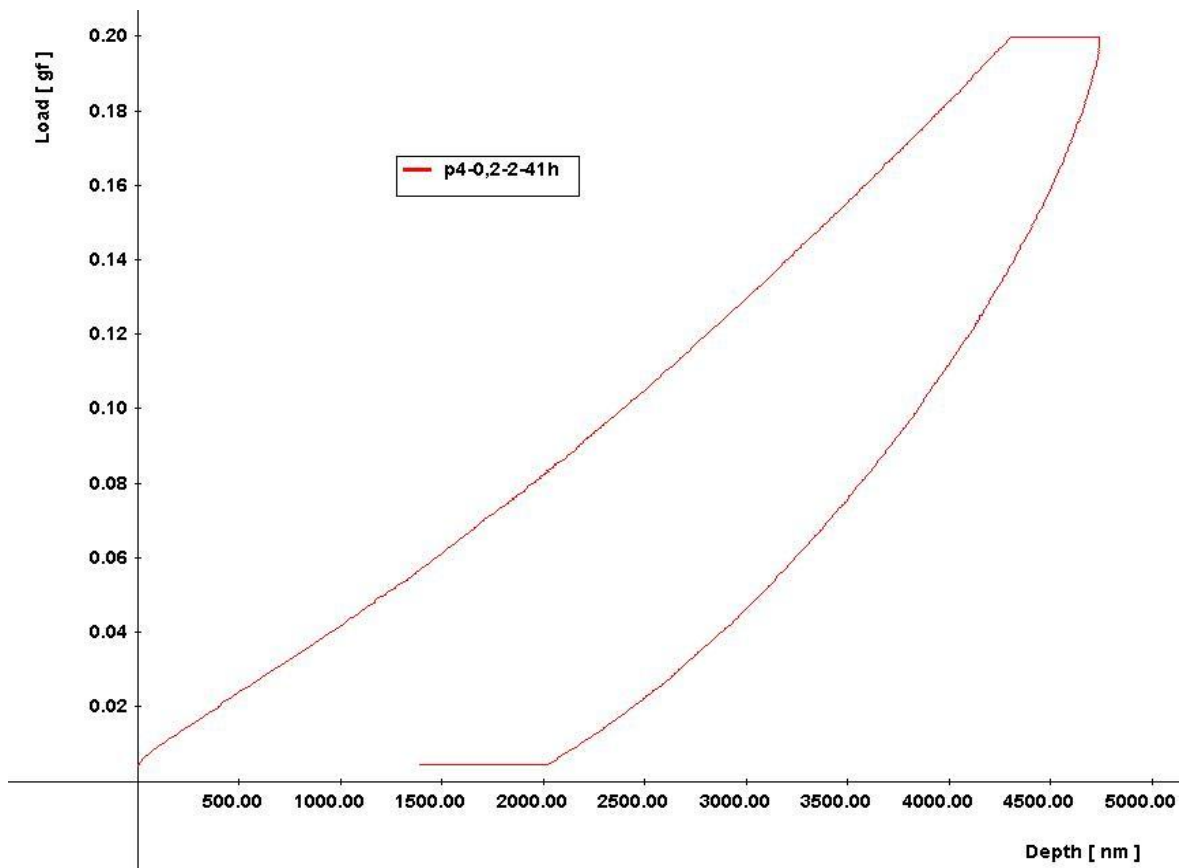
Indentační křivka č. 89



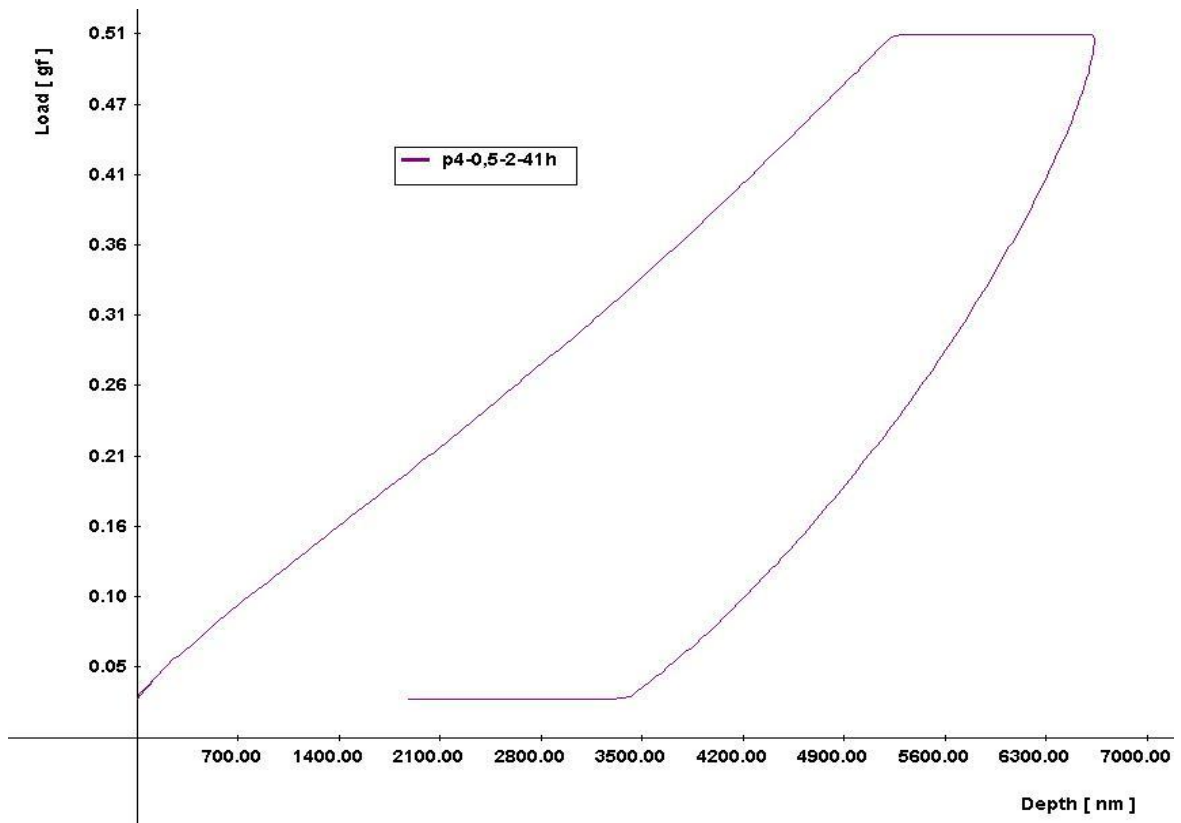
Indentační křivka č. 90



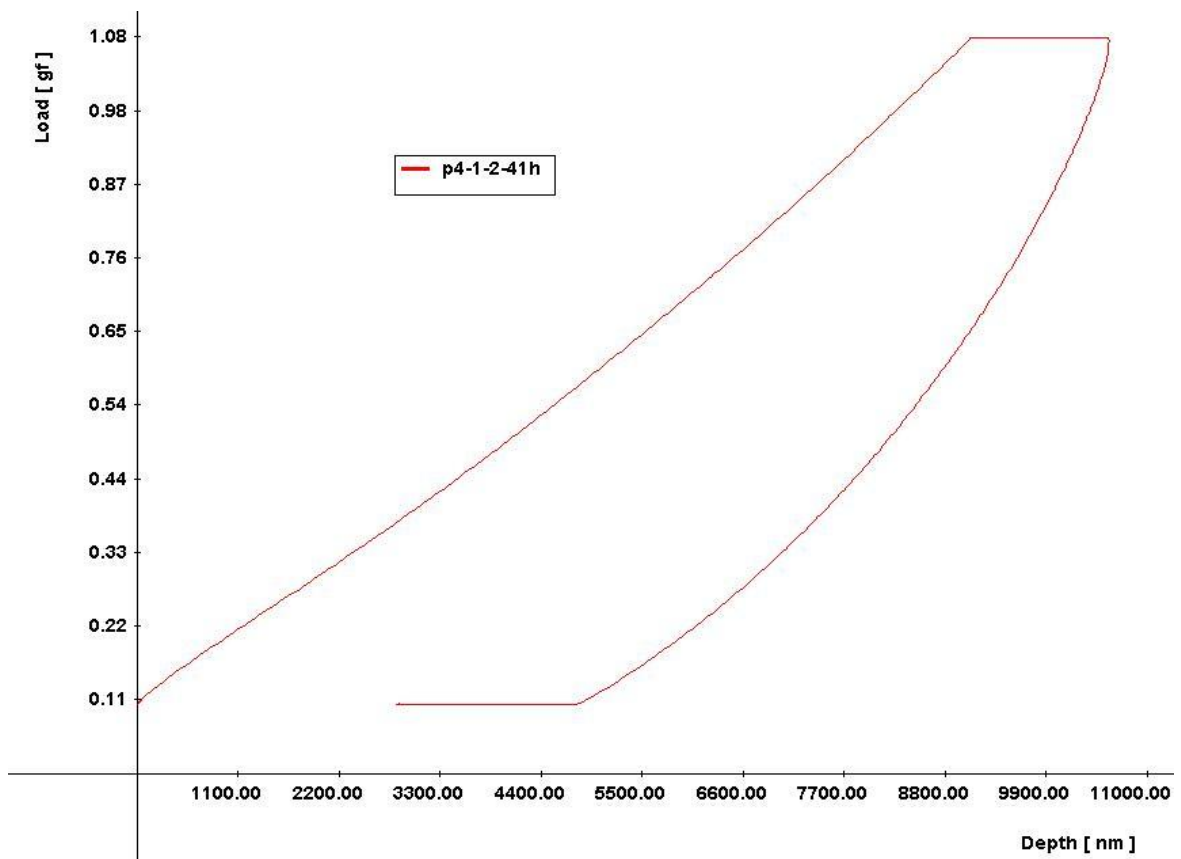
Indentační křivka č. 91



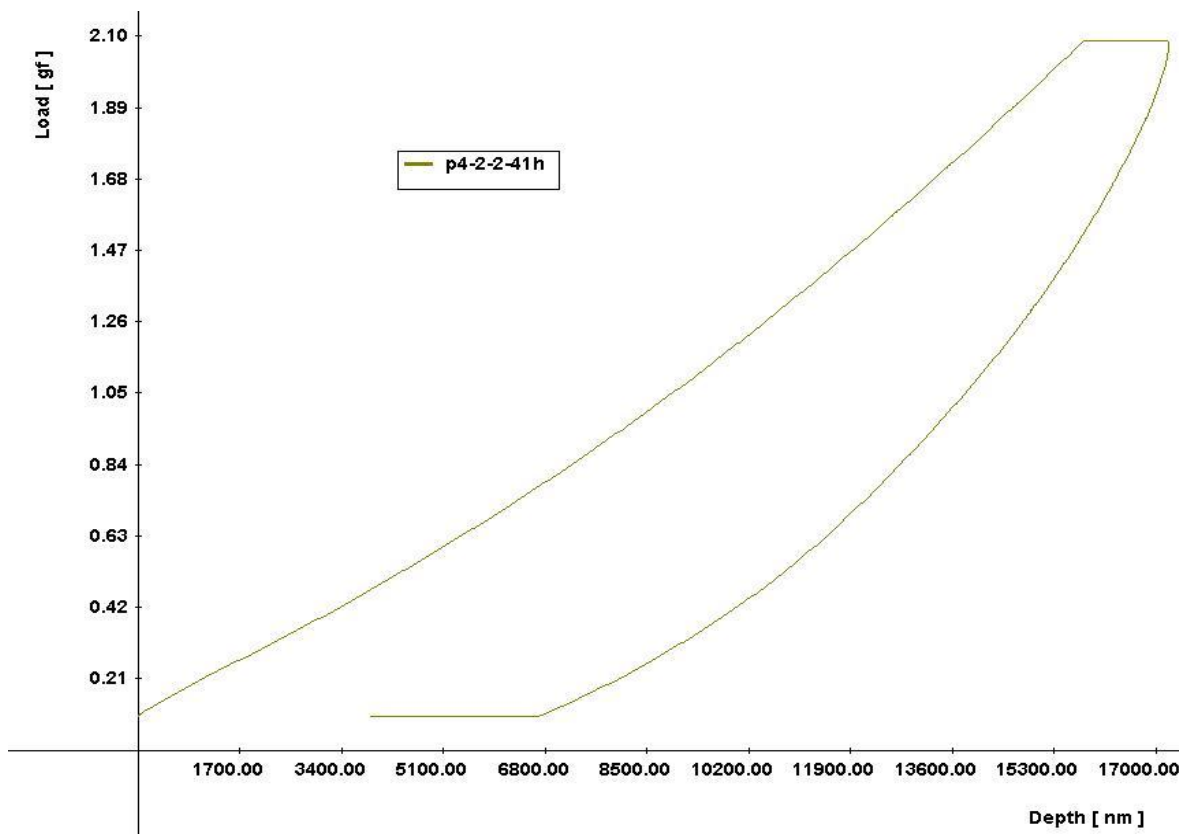
Indentační křivka č. 92



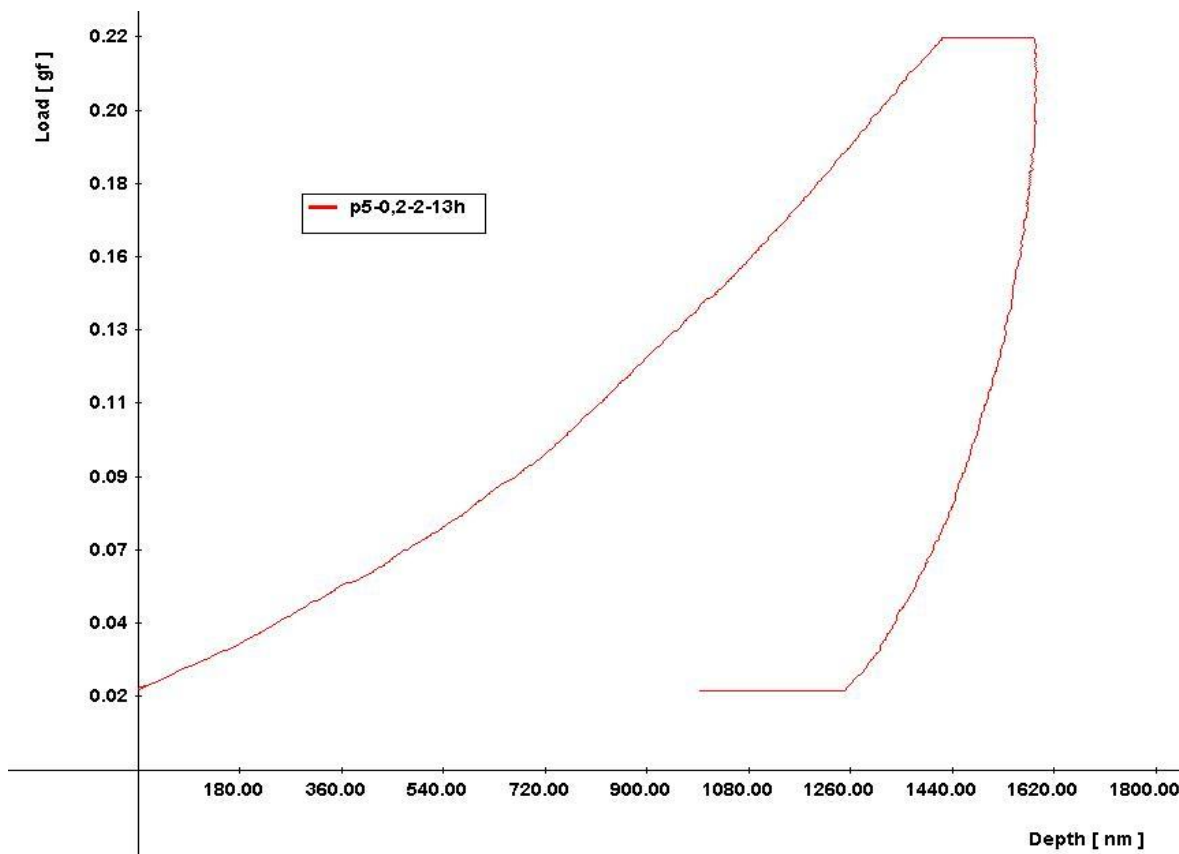
Indentační křivka č. 93



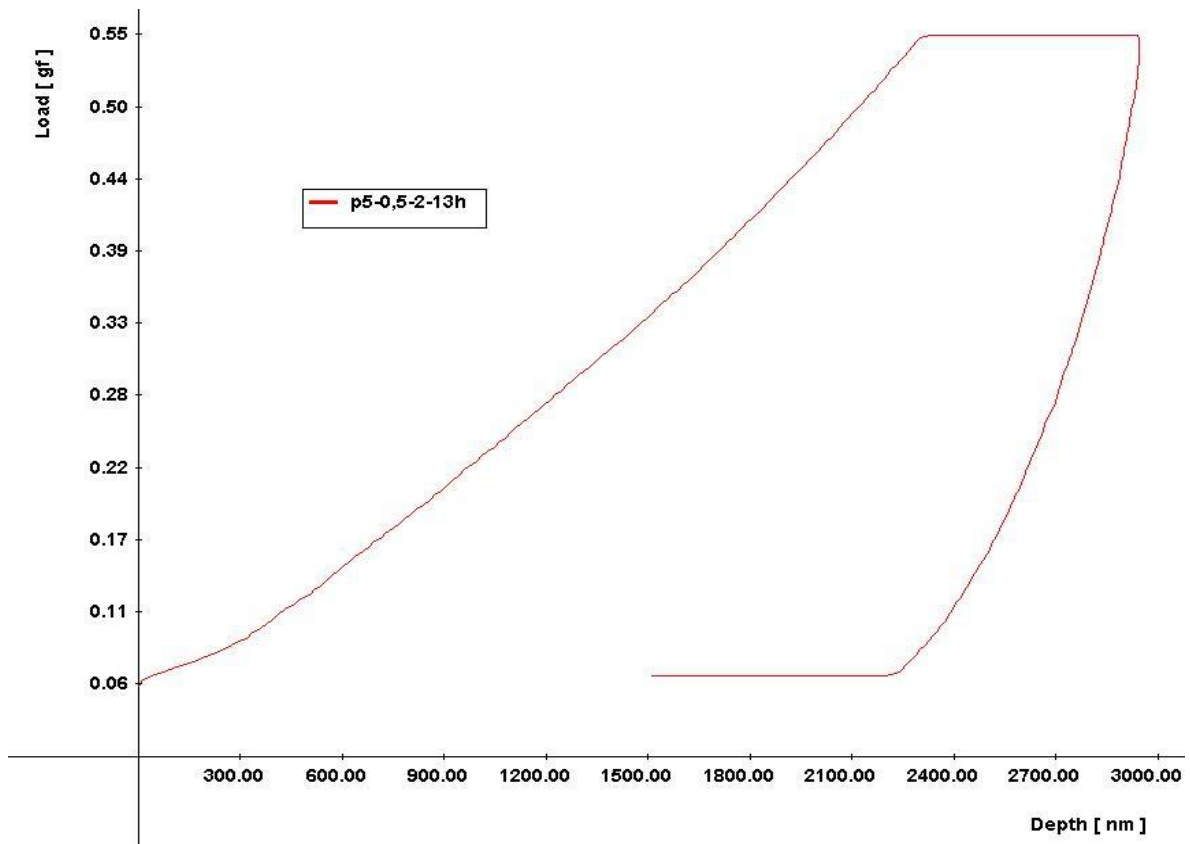
Indentační křivka č. 94



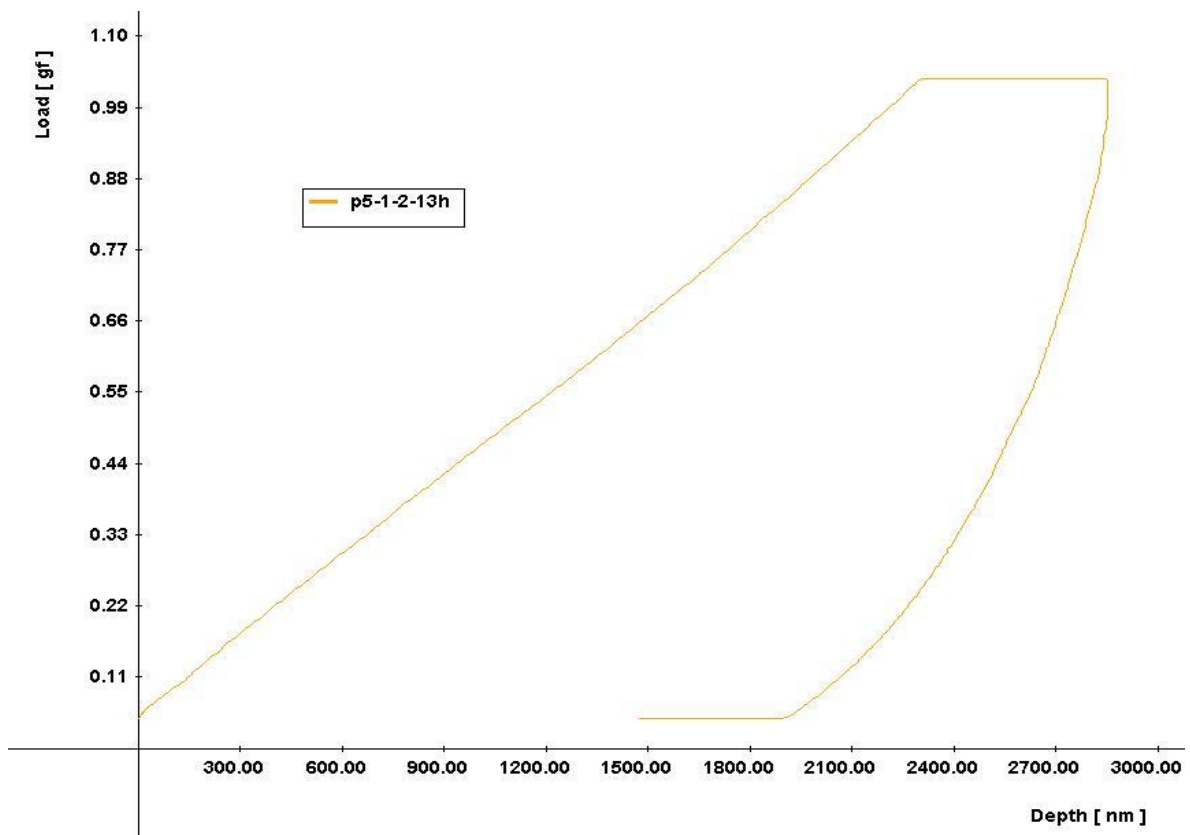
Indentační křivka č. 95



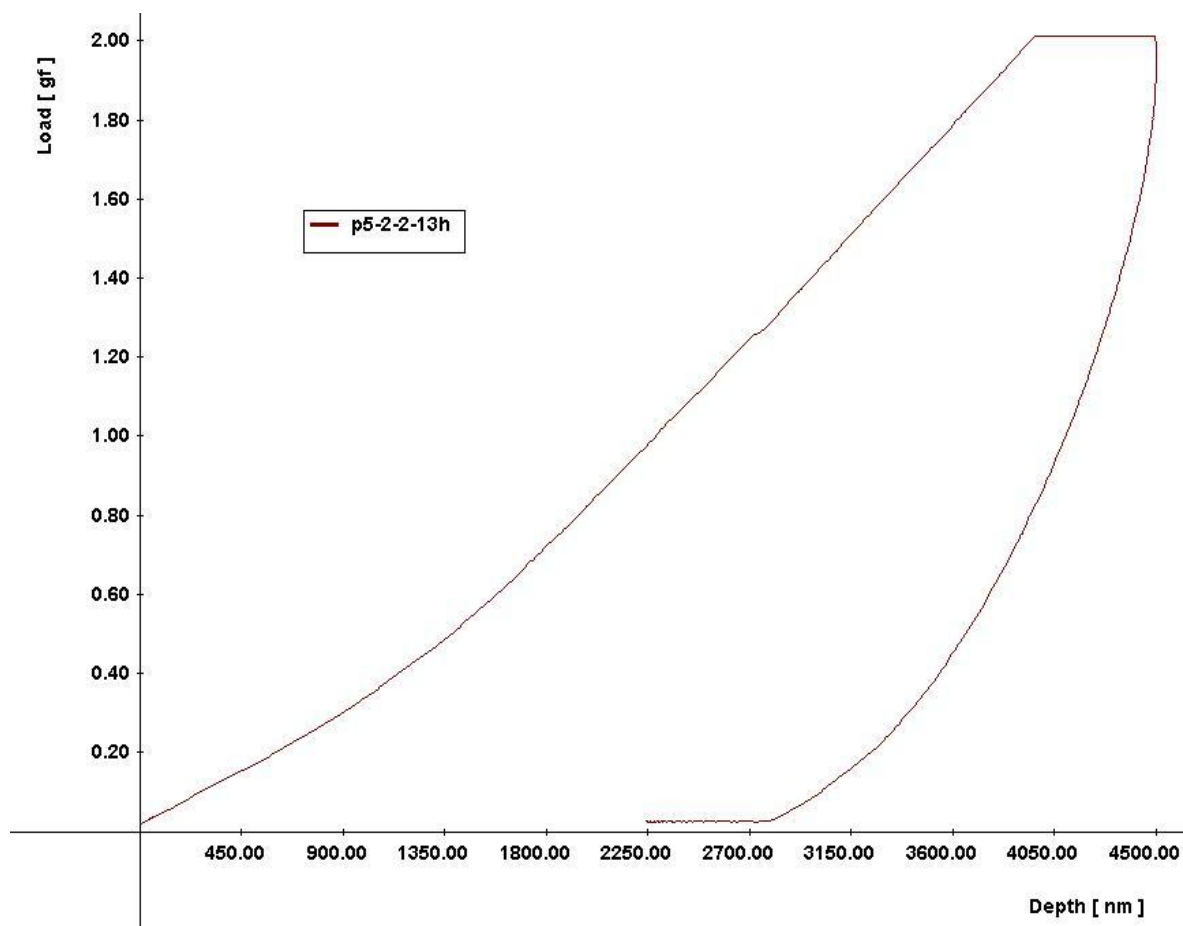
Indentační křivka č. 96



Indentační křivka č. 97

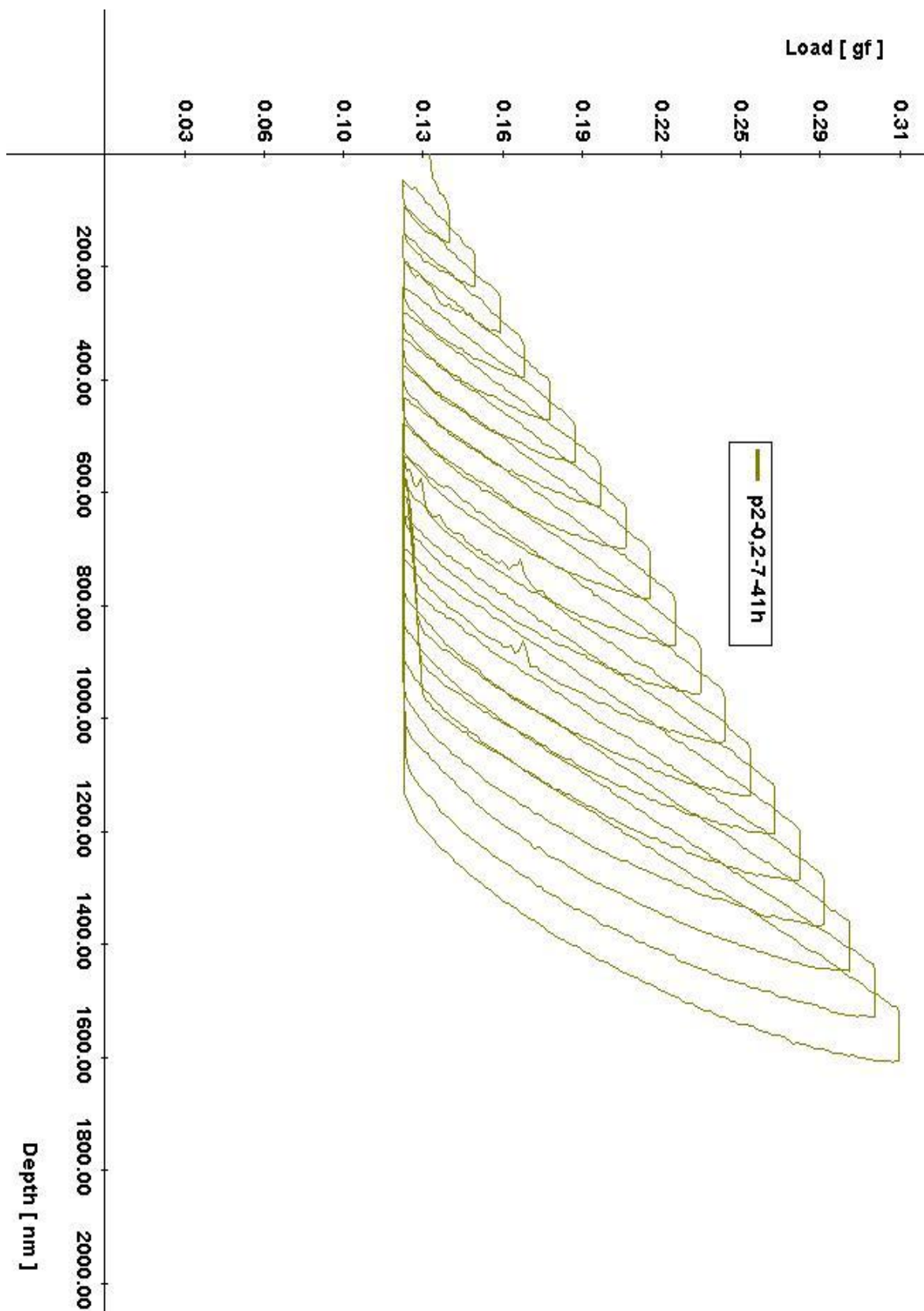


Indentační křivka č. 98

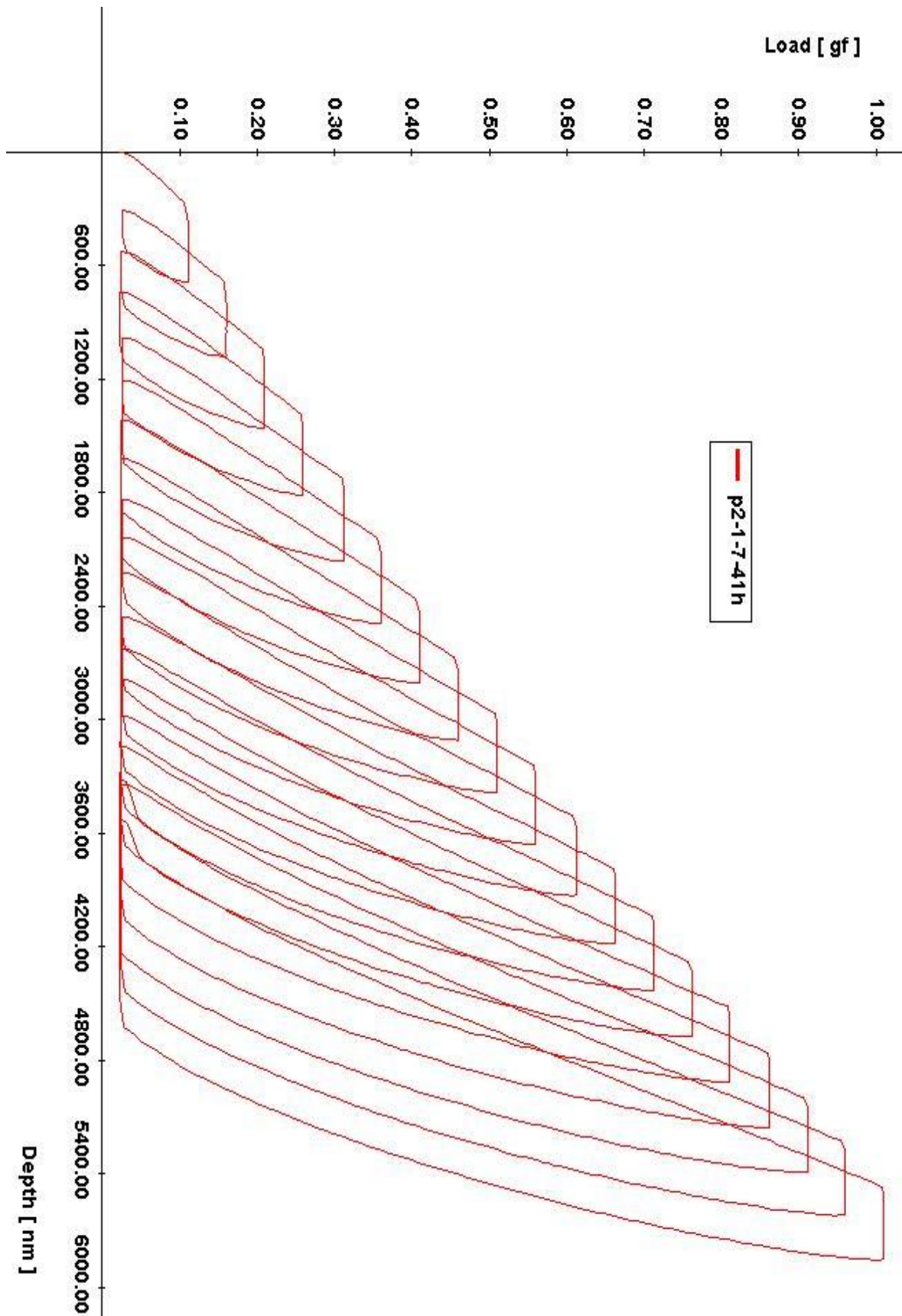


4. Mod 7 pro částečně tepelně zatížený polymerní materiál

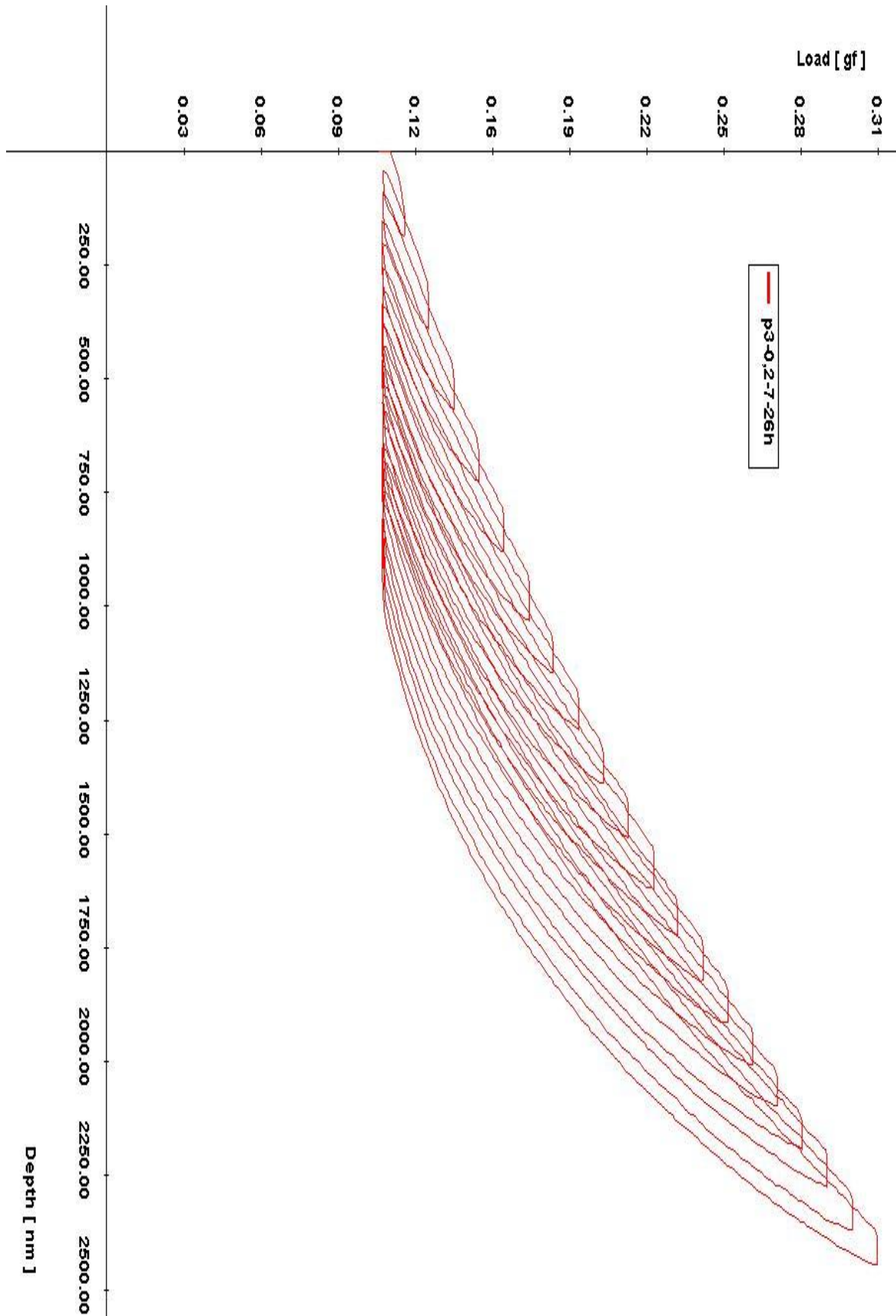
Indentační křivka č. 99



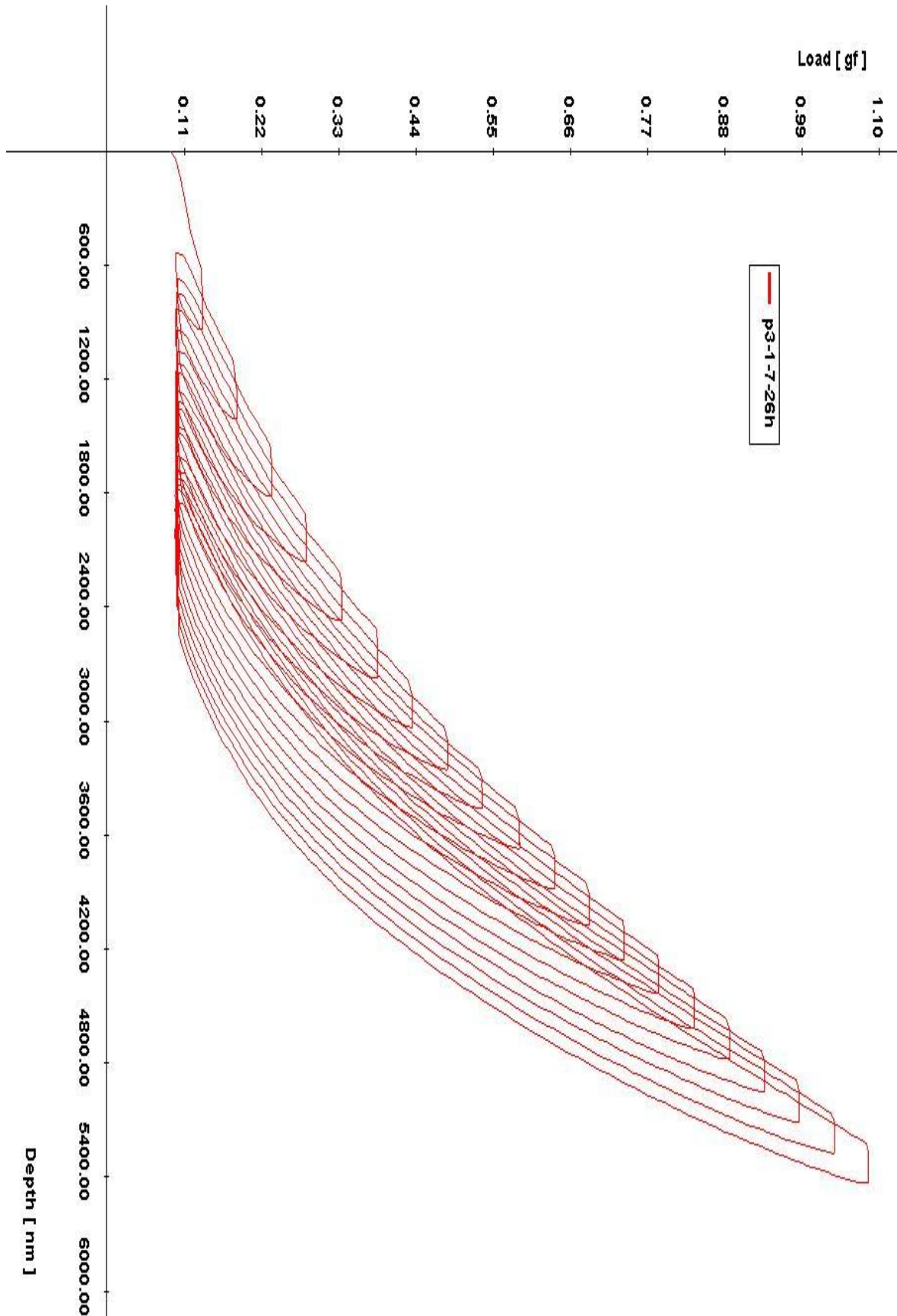
Indentační křivka č. 100



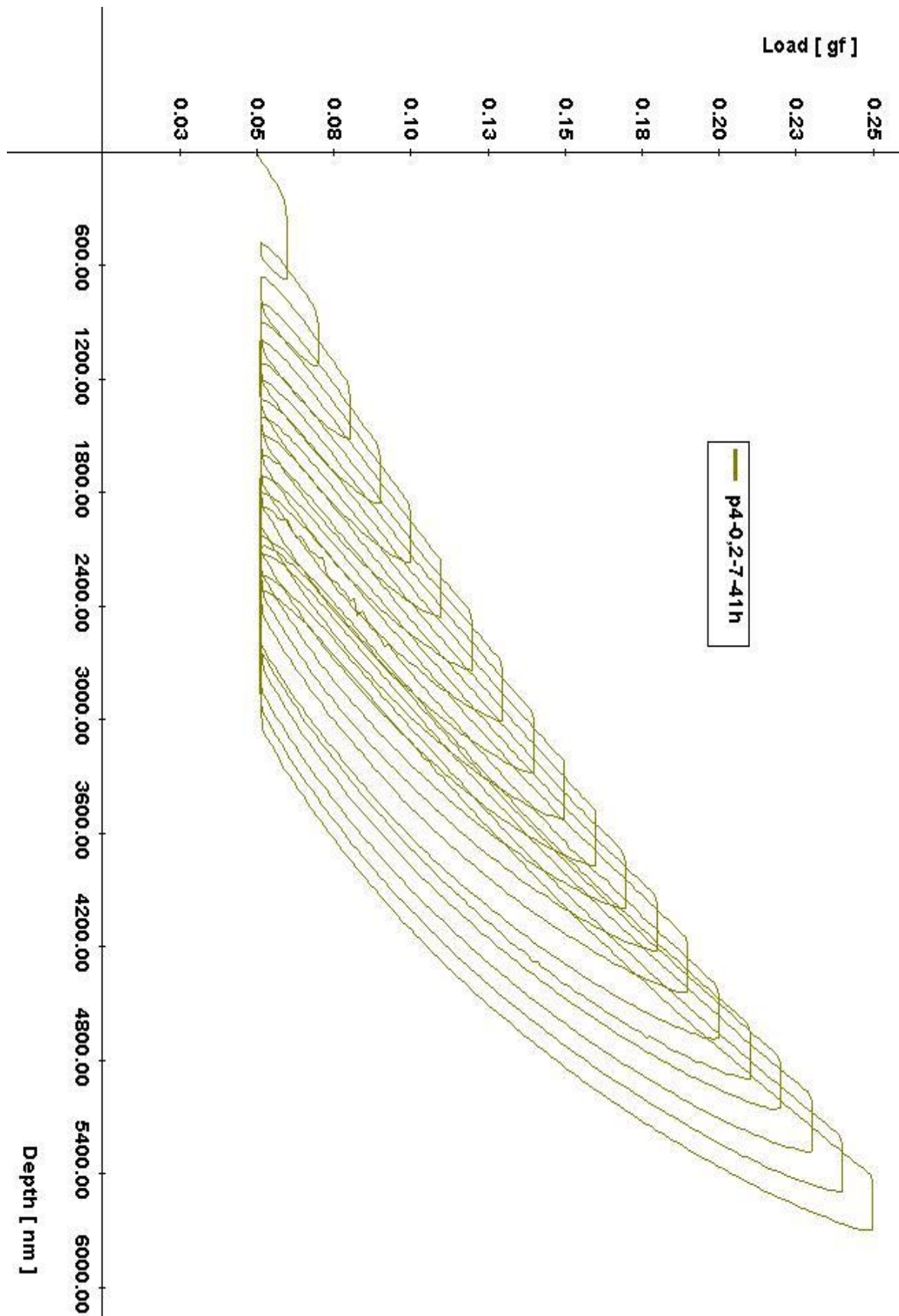
Indentační křivka č.101



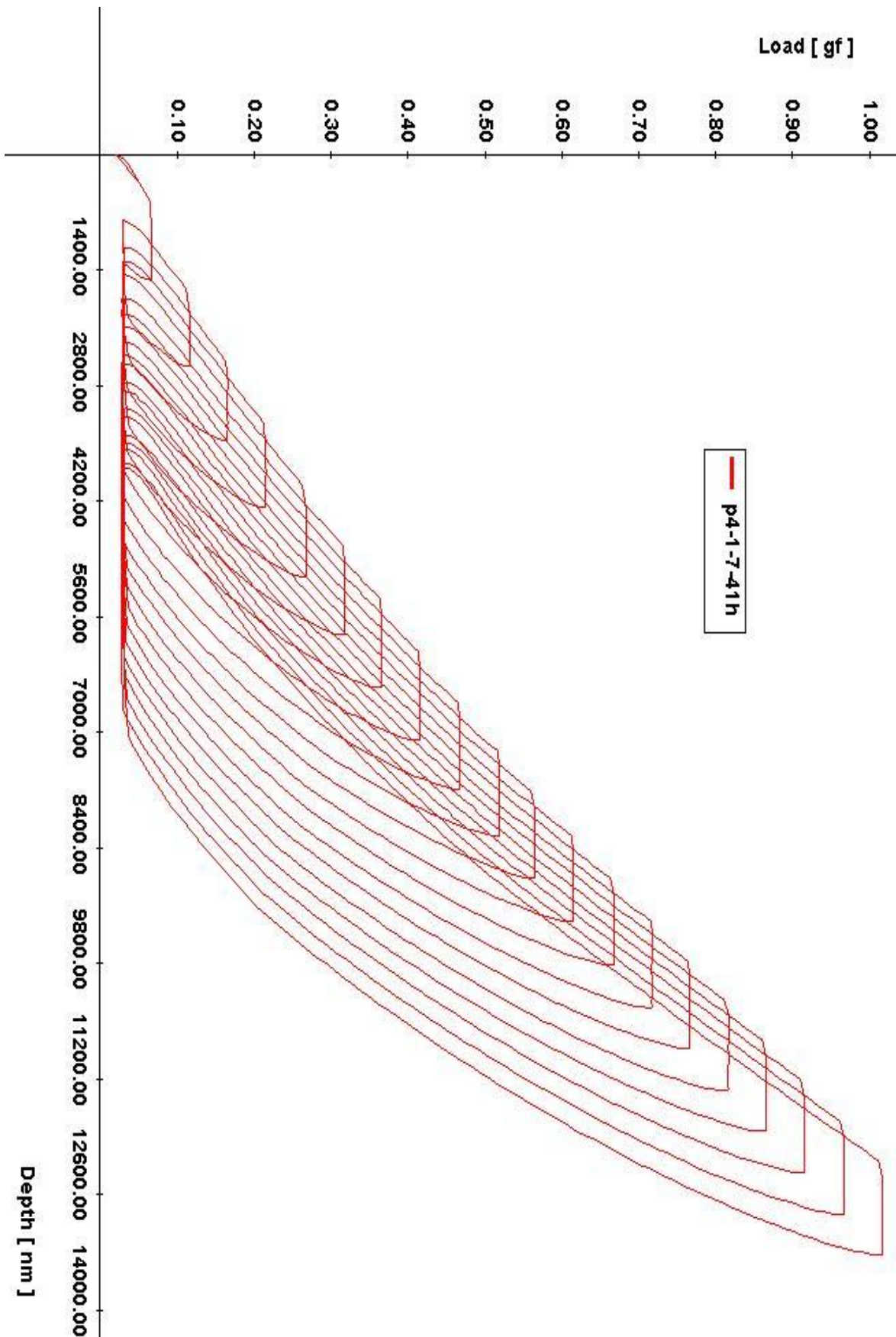
Indentační křivka č. 101



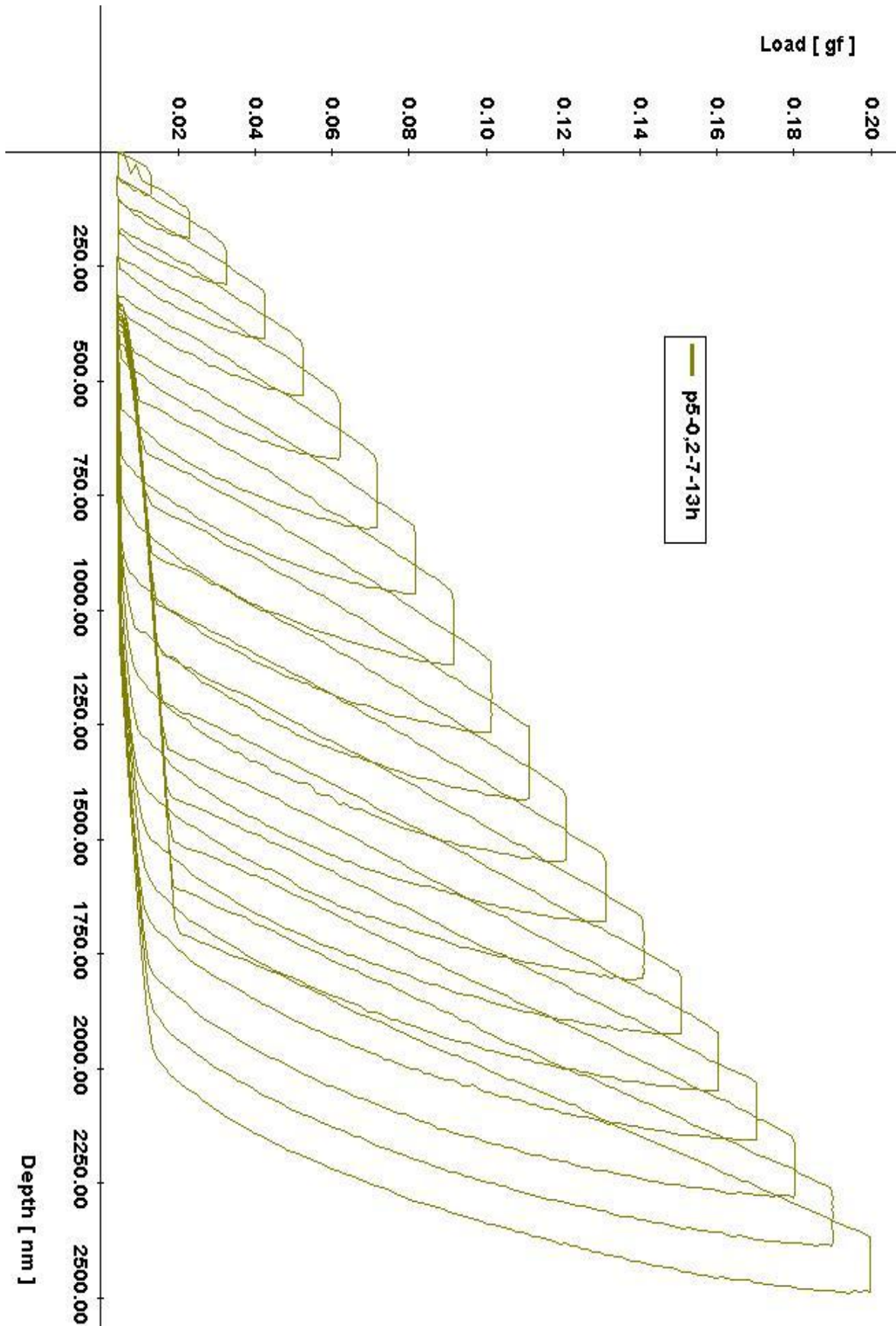
Indentační křivka č. 102



Indentační křivka č. 103



Indentační křivka č. 104



Indentační křivka č. 105

