

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
FAKULTA STROJNÍ
ÚSTAV MATERIÁLOVÉHO INŽENÝRSTVÍ



DIPLOMOVÁ PRÁCE

Zajištění elektrické vodivosti u součástky na bázi polymeru

Ensuring electrical conductivity of polymer-based component

AUTOR: Bc. Jakub Antoň

STUDIJNÍ PROGRAM: Konstrukce a výroba součástí z plastů a kompozitů

VEDOUCÍ PRÁCE: Ing. Zdeňka Jeníková, Ph.D.

PRAHA 2020

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Antoň** Jméno: **Jakub** Osobní číslo: **458499**
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**
Zadávací katedra/ústav: **Ústav materiálového inženýrství**
Studijní program: **Strojní inženýrství**
Studijní obor: **Konstrukce a výroba součástí z plastů a kompozitů**

II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce:

Zajištění elektrické vodivosti u součástky na bázi polymeru

Název diplomové práce anglicky:

Ensuring electrical conductivity of polymer-based components

Pokyny pro vypracování:

Cíl: Hledání alternativního řešení pro zajištění funkčnosti součástky při změně materiálu.

1. Seznámení se s danou problematikou.
2. Analýza dosud používaného materiálu.
3. Navržení způsobu dosažení požadovaných vlastností.
4. Testování navrženého řešení.
5. Diskuse.
6. Závěr.

Seznam doporučené literatury:

- [1] MEISSNER, Bohumil a Václav ZILVAR. Fyzika polymerů: Struktura a vlastnosti polymerních materiálů. 1. vyd. Praha: SNTL, 1987. 306 s.
[2] REYNOLDS, John R., ed., Barry C. THOMPSON, ed. a Terje A. SKOTHEIM, ed. Conjugated polymers: properties, processing, and applications. Fourth Edition. Boca Raton: CRC Press, ©2019. xiv, 828 stran. ISBN 978-1-1380-6570-3.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) diplomové práce:


Ing. Zdeňka Jeníková, Ph.D., ústav materiálového inženýrství FS

Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) diplomové práce:

Datum zadání diplomové práce: **30.04.2020**

Termín odevzdání diplomové práce: **31.07.2020**

Platnost zadání diplomové práce: _____


Ing. Zdeňka Jeníková, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) práce



prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.
podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry


prof. Ing. Michael Valášek, DrSc.
podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Diplomant bere na vědomí, že je povinen vypracovat diplomovou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v diplomové práci.

Datum převzetí zadání



Podpis studenta

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval samostatně a to výhradně s použitím pramenů a literatury, uvedených v seznamu citovaných zdrojů.

V Praze dne:

.....

Podpis

Poděkování

Mé poděkování patří Ing. Zdeňce Jeníkové, Ph.D. za odborné vedení, trpělivost a ochotu, kterou mi v průběhu zpracování diplomové práce věnovala. Děkuji také prof. RNDr. Petrovi Špatenkovi, CSc. a Ing. Janovi Sezemskému za odborné konzultace a pomoc při provedení experimentů.

Anotace

Tato diplomová práce pojednává o tématu elektricky vodivých plastů a polymerů a problematice implementace součástky z takového materiálu do reálného elektrického obvodu, k čemuž je zapotřebí součást opatřit kontakty. Pro zhotovení kontaktů bylo zvoleno několik metod pokovování. Hlavní metodou pokovování bylo PVD. Práce se také zabývá galvanickým a lokálně galvanickým pokovováním, což bylo zvoleno jako alternativa pro časově náročnou metodu PVD. Pro hodnocení kvality adheze povlaku k povrchu součásti bylo zavedeno kritérium vycházející z klimatické zkoušky rychlou změnou teplot. Dále byl podroben několika zkouškám i samotný materiál pro charakterizování jeho základních vlastností. Byly provedeny mechanické zkoušky, DSC, zkouška hustoty, pozorování na světelném a elektronovém mikroskopu a zkouška výhřevnosti elektrickým proudem.

Annotation

This diploma thesis deals with the topic of electrically conductive plastics and polymers as well as the issue of implementing a component made of such a material into a real electrical circuit, for which it is necessary to provide part contacts. Several plating methods were chosen to make the contacts. The main method of plating was PVD. The thesis also deals with galvanic and locally galvanic plating, which was chosen as an alternative to the time-consuming method of PVD. To evaluate the quality of the adhesion of the coating to the surface of the part, a criterion based on a climatic test with a rapid change in temperature was introduced. Furthermore, the material itself was subjected to several tests to characterize its basic properties. Mechanical tests, DSC, density test, light and electron microscope observation and electric calorific value test were performed.

Klíčová slova

– Keywords

Elektricky vodivé plasty

– Conductive plastics

Elektricky vodivé polymery

– Conductive polymers

PVD

– Physical Vapour Deposition

Elektricky vodivé saze

– Carbon Black

Perkolační práh

– Percolation threshold

SEZNAM ZKRATEK

CAD	Počítačem podporované projektování
CNTs	Uhlíkové nanotrubičky
CVD	Chemická depozice z plynné fáze
ČSN	Česká technická norma
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
MWCNTs	Vícestěnné uhlíkové nanotrubičky
PVD	Fyzikální depozice z plynné fáze
SWCNTs	Jednostěnné uhlíkové nanotrubičky
UV	Ultrafialové záření

SEZNAM VELIČIN

E_c	Korigovaná spotřebovaná energie při přeražení	[kJ]
T_A	Teplota studeného prostředí	[°C]
T_B	Teplota horkého prostředí	[°C]
a_{cN}	Vrubová houževnatost	[kJ.m ⁻²]
a_{cU}	Rázová houževnatost	[kJ.m ⁻²]
b_N	Šířka vzorku pod vrubem	[mm]
s_m	Směrodatná odchylka	[-]
t_1	Čas výdrže na nízké teplotě	[s]
t_2	Čas nutný pro přesun vzorku	[s]
t_3	Čas výdrže v horké lázni	[s]
\bar{x}	Aritmetický průměr	[-]
A	Počáteční průřez	[mm ²]

t	Čas	[s]
T	Teplota	[°C]
ΔL	Prodloužení	[mm]
σ	Měrná elektrická vodivost	[S·m ⁻¹]
σ_m	Mez pevnosti	[MPa]
b	Šířka vzorku	[mm]
h	Tloušťka vzorku	[mm]
F_m	Maximální síla	[N]

SEZNAM MATERIÁLŮ

ABS	Akrylonitrilbutadienstyren
ABS/PC	Akrylonitrilbutadienstyren/polykarbonát
Al	Hliník
Ar	Argon
C	Uhlík
C20	Fulleren s obsahem 20 atomů uhlíku
C60	Fulleren s obsahem 60 atomů uhlíku
C70	Fulleren s obsahem 70 atomů uhlíku
C₃H₈O	Izopropylalkohol
CO	Oxid uhelnatý
COOH	Karboxylové skupiny
Cu	Měď
H	Vodík
N₂	Dusík

Ni	Nikl
O	Kyslík
PA 66	Polyamid 66
PANI	Polyanilin
PC	Polykarbonát
PE – HD	Vysokohustotní polyethylen
PP	Polypropylen
PPy	Polypyrrol

Teoretická část

Úvod.....	1
1 Terminologie	3
2 Elektricky vodivé plasty	4
2.1 Perkolační teorie	4
2.2 Faktory ovlivňující výsledné vlastnosti kompozitu	6
2.3 Elektrovodivá plniva	7
2.3.1 Uhlíková plniva.....	7
2.3.2 Uhlíkové nanostruktury	11
2.3.3 Kovová plniva.....	14
2.3.4 Konjugované polymery.....	14
3 Konjugované polymery	15
3.1 Lokalizace vazeb.....	15
3.1.1 Teorie delokalizace	16
3.2 Polyanilin	17
3.3 Polypyrrol.....	18
4 Povrchové úpravy plastových výrobků	19
4.1 PVD – fyzikální depozice z plynné fáze	20
4.1.1 Napařování.....	20
4.1.2 Naprašování	21
4.2 Chemické pokovování.....	21
4.3 Galvanické pokovování.....	22
4.4 Tamponování	22
5 Zkoušky vlivu prostředí.....	23
5.1 Chlad – ČSN EN 60068-2-1	23
5.2 Suché teplo – ČSN EN 60068-2-2	24
5.3 Rychlá změna teplot – ČSN EN 60068-2-14	24
5.4 Vlhké teplo cyklické – ČSN EN 60068-2-30.....	25

Praktická část

6	Obsah praktické části.....	27
6.1	Použité materiály.....	28
6.1.1	Materiál A	28
6.1.2	Materiál B	28
6.1.3	Materiál C	29
6.2	Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC).....	29
6.3	Vyhodnocení	30
7	Pokovování.....	31
7.1	Physical Vapour Deposition (PVD).....	31
7.1.1	Přípravná fáze	32
7.1.2	Pokovování destiček	33
7.2	Galvanické pokovování a lokální galvanické pokovování (tamponování).....	35
8	Zkoušení vrstev	37
8.1	Zkouška rychlou změnou teploty	37
8.1.1	Zkouška rychlou změnou teploty z chladného plynného prostředí do horké kapalně lázně	38
8.1.2	Zkouška rychlou změnou teploty ve dvou kapalných prostředích	38
8.2	Zkouška výhřevnosti dílu elektrickým proudem	39
9	Zkoušení vrstev – Vyhodnocení.....	41
9.1	Mikroskopie	41
9.1.1	Hliníková vrstva.....	42
9.1.2	Vrstva mědi.....	44
9.2	Zkouška rychlou změnou teploty	44
9.2.1	Vrstva hliníku	44
9.2.2	Vrstva mědi.....	46
9.2.3	Povlak mědi vytvořený galvanickým pokovováním	47
9.3	Zkouška výhřevnosti elektrickým proudem.....	48
10	Prověření charakteristických vlastností zvoleného kompozitního systému	49

10.1	Mechanické zkoušky	49
10.1.1	Zkouška tahem	49
10.1.2	Rázová a vrubová houževnatost Charpy	51
10.2	Stanovení hustoty	53
10.3	Pozorování na světelném mikroskopu	53
10.4	Pozorování na elektronovém mikroskopu	54
10.4.1	Příprava vzorků	55
10.4.2	Pozorování vzorku Lomová plocha	56
11	Diskuze	57
12	Závěr	59
13	Seznam literatury	60
14	Seznam obrázků	64
15	Seznam Tabulek	67

Úvod

Vstup lidstva do nového tisíciletí byl i určitým milníkem vstupu plastů do skupiny vodivých materiálů. Zprvu zlehka našlapující zástupce této kategorie, je dnes již plně konkurence schopný vodivý materiál, který si nachází v praxi další a další uplatnění. Od roku 2000, kdy za objev polymerů s vlastní elektrickou vodivostí na bázi konjugovaných vazeb byla udělena Nobelova cena za chemii, se elektrická vodivost dostala do popředí výzkumných směrů v oblasti polymerních materiálů [1]. Pro polymerní materiály mohou nastat tři stavy vodivosti. Na povrch materiálu může být nanesen vodivý povlak a materiál poté vykazuje povrchovou vodivost, na rozdíl od dalších dvou variant, které jsou vodivé napříč objemem. Pod touto charakterizací zbylých dvou metod se skrývají elektricky vodivé plasty a polymery. Na první pohled se může zdát, že se jedná o stejnou problematiku, avšak není tomu tak. Pokud budeme hovořit o vodivých polymerech, jedná se o materiál sám o sobě vodivý díky konjugovanému systému dvojných vazeb, zatímco pod pojmem elektricky vodivý plast se ve skutečnosti skrývá elektricky vodivý kompozitní materiál na polymerní bázi, tedy případ přidání elektricky vodivých aditiv do běžného plastu.

Elektricky vodivé plasty si nacházejí uplatnění zejména tam, kde je zapotřebí kromě určitého stupně vodivosti i výhod, které nabízí právě polymerní materiály, jako je nízká hustota, poměrně snadné zpracovatelské vlastnosti, snížení rizika vzniku koroze a zejména nízké náklady. Další oceňovanou vlastností, jež dává mnohá uplatnění, je antistatická povaha materiálu zajištěná použitím vodivé fáze na bázi uhlíku.

Práce si klade za cíl nalézt alternativní řešení pro zajištění funkčnosti součástky při změně materiálu na plast s vlastní elektrickou vodivostí, přičemž původní materiál součásti byl kov.

Při změně materiálu součástky je nutné brát v úvahu mnoho faktorů. Materiál bude muset odolat běžnému provozu, a proto musí splňovat mnohé požadavky, nejen mít vhodné mechanické vlastnosti, ale také odolnost vůči dlouhodobým nepříznivým podmínkám, rychlým změnám teplot či koroznímu prostředí. V neposlední řadě je třeba pozměnit tvar součásti kvůli zachování tuhosti a vyhovění odlišným technologickým podmínkám výroby. Dalším významným požadavkem byla elektrická vodivost. S tím souvisí i implementace součástky do funkčního celku, což vyžaduje vyřešit oblast kontaktů umístěných na součástce, tedy najít způsob



připojení dílu k elektrickému zdroji. Nabízelo se několik variant od zastříknutí kontaktu v podobě měděné destičky přímo do součástky až po povrchovou úpravu oblastí na součástce, které budou plnit tuto funkci.

Pro dosažení vytyčeného cíle bylo nutné zpracovat teoretickou rešerši s hlavní tematikou vodivých plastů a polymerů a jejich aplikovatelnost pro takové řešení. Nejvhodnější řešení kontaktování bylo vzhledem k plánované aplikaci dílu pokovení povrchu na dvou symetricky lokalizovaných plochách. Pro tuto variantu byla zvolena technologie PVD (Physical Vapour Deposition). Zvolené polymerní materiály bylo nutné nejprve charakterizovat. Vzhledem k povaze technologie PVD byla stěžejní DSC (diferenciální skenovací kalorimetrie), která definovala významné teplotní body zvolených materiálů, což bylo klíčové pro nastavení procesu pokovování.

Předpokládá se, že součástka bude v praxi vystavena spíše klimaticky náročným podmínkám než mechanickému zatížení, a proto bylo zvoleno jako hlavní kritérium vyhovující adheze povlaku k povrchu materiálu a odolnost proti výrazným výkyvům teplot. Byla zavedena klimatická zkouška rychlou změnou teplot z plynného prostředí o teplotě - 40 °C do kapalného prostředí o teplotě + 100 °C. Aplikovaný díl bude sloužit jako vyhřívací prvek, což zavdalo zavedení dalšího kritéria, a to možnost zahřátí součásti průchodem elektrického proudu, dále je označováno jako výhřevnost elektrickým proudem. Testování tohoto kritéria bude odpovídat reálným hodnotám elektrického zdroje. Cílem bude dosažení teploty 60 °C v celém objemu.



TEORETICKÁ ČÁST

1 TERMINOLOGIE

Pro snadnější orientaci v následujícím textu byl zaveden terminologický slovník použitých odborných výrazů.

- **Kompozitní materiál** – materiál sestávající se ze dvou či více materiálů, které se liší svými mechanickými, chemickými či fyzikálními vlastnostmi. Výsledný kompozitní materiál kombinuje vlastnosti dílčích složek, což umožňuje vytvořit unikátní materiál, který by v rámci jednotlivých složek nemohl existovat. Kombinací vlastností také může vzniknout další vlastnost, která u původních materiálů přítomná nebyla. Tento jev se nazývá synergický efekt.
 - **Primární fáze (matrice)** – Spojitá fáze v kompozitním materiálu.
 - **Sekundární fáze** – Fáze zajišťující žádanou vlastnost kompozitního materiálu (např. se může jednat o skleněná vlákna, pokud je cílem zvýšit mechanické vlastnosti nebo o elektricky aktivní saze, pokud je cílem zajistit vodivost).
 - **Terciální fáze** – Zajišťuje doplňující vlastnosti kompozitu případně potlačuje negativní vlastnosti sekundární fáze (např. při využití výše zmíněných elektricky vodivých sazí, může dojít k poklesu mechanických vlastností kompozitního materiálu. Z toho důvodu mohou být takové typy materiálů doplněny o další fázi podporující mechanické vlastnosti).
- **Elektricky vodivý polymer** – Jedná se o polymerní materiál, který vykazuje elektrickou vodivost bez využití elektricky aktivních plniv. Strukturální jednotka takového polymeru je založena na konjugovaném systému dvojných vazeb.
- **Konjugovaný systém vazeb** – Systém pravidelně střídajících se dvojných a jednoduchých vazeb. V rámci takového systému dochází k delokalizaci π -vazeb.
- **Doping** – Zvyšování vodivosti materiálů cíleným dodáváním či odebráním elektronů.
- **Elektricky vodivý plast** – Ve své podstatě se jedná o kompozitní materiál na polymerní bázi, jehož primární vlastností je elektrická vodivost, dosažená elektricky vodivými aditivami.
- **Perkolační práh** – Kritický bod koncentrace vodivé fáze v elektricky vodivém plastu, od kterého vodivost narůstá skokově.
- **Alotropie** – Vlastnost chemického prvku existovat v různých strukturálních formách.
- **Uhlíkové alotropy** – Různé strukturální formy uhlíku (např. grafit).



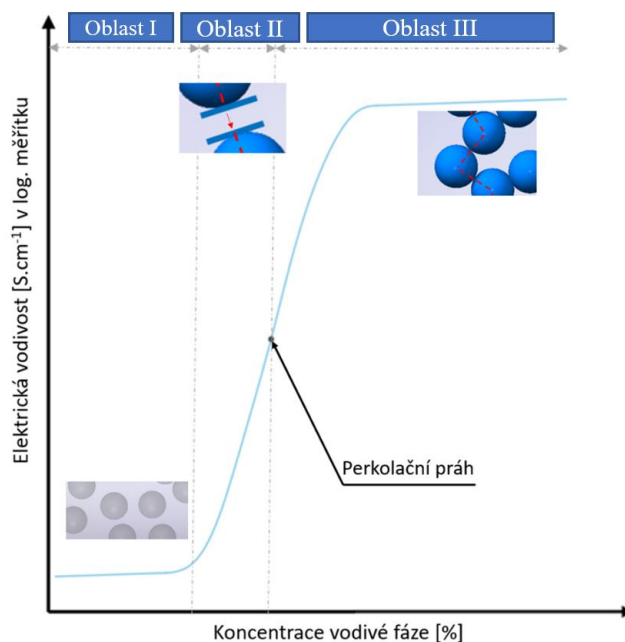
Materiály známé jako elektricky vodivé plasty, jak je definováno v kapitole terminologie, jsou polymery naplněné elektricky vodivým plnivem jako je grafit, elektricky vodivé saze nebo kovová vlákna. Velké množství materiálů využívá pro vodivost právě uhlíkové materiály, které jsou pro dosažení vodivosti výhodné, avšak s jejich zvýšenou koncentrací mohou rapidně klesat mechanické vlastnosti, což výrazně omezuje aplikovatelnost takového materiálu [2]. Pro vyrušení tohoto negativního vlivu se často využívá terciální fáze v podobě běžně využívaného materiálu pro zvyšování mechanických vlastností (např. skleněná vlákna). Další variantou, jak docílit vodivého kompozitu s určitými mechanickými vlastnostmi, je využití kvalitního matričního materiálu (např. PA66), který má sám o sobě vysoké mechanické vlastnosti, a i při jejich poklesu bude materiál aplikovatelný. V obou variantách však dochází k výraznému navýšení nákladů. Uplatnění si však nacházejí stále častěji v různých odvětvích jako je chemický či automobilový průmysl, kde mohou být jistým příslibem elektromobility. Podobu výsledného materiálu určuje několik faktorů jak na straně matrice, tak i vodivé fáze. Pro zajištění elektrické vodivosti v polymerním systému je hlavním kritériem tzv. perkolační práh, který definuje kritickou koncentraci vodivé fáze v tomto systému.

2.1 PERKOLAČNÍ TEORIE

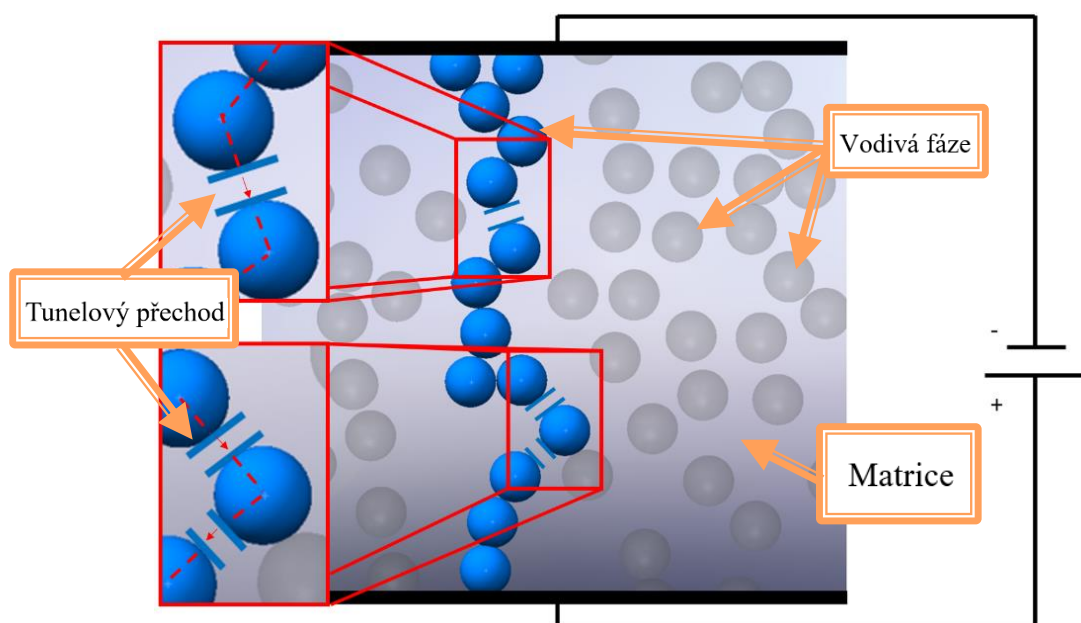
Snahou perkolační teorie je statisticky popsat modelové chování v náhodně uspořádaném systému (v tomto případě kompozitního systému s nevodivou maticí a elektricky vodivou výplní v podobě částic či krátkých vláken). Hlavním hlediskem je koncentrace vodivé fáze, která ovlivní výsledné vlastnosti makrostruktury (elektrickou vodivost potažmo odpor). Z pohledu koncentrace mohou nastat tři různé stavy elektrické vodivosti. Nejprve materiál odpovídá izolantu (obr. 1 oblast I). V druhém stavu je vodivá fáze rozptýlena v nevodivé maticí v relativně nízké koncentraci. V tomto případě se materiál již nechová jako izolant, avšak nedochází k přímému propojení elektrod vodivou fází (obr. 1 oblast II a detailnější pohled na obr. 2). V místech, kde k přímému kontaktu nedochází, probíhá přestup elektronů tzv. tunelovým dějem. Třetí stav popisuje situaci, kdy se vodivé částice navzájem propojují napříč celou součástí od elektrody k elektrodě (obr. 1 oblast III a detailnější pohled na obr. 3). V tomto případě mluvíme o ohmické vodivosti, kdy se součást chová jako vodič. Mezi těmito stavy existuje kritická hodnota koncentrace vodivé fáze, která explicitně odděluje tyto stavy.



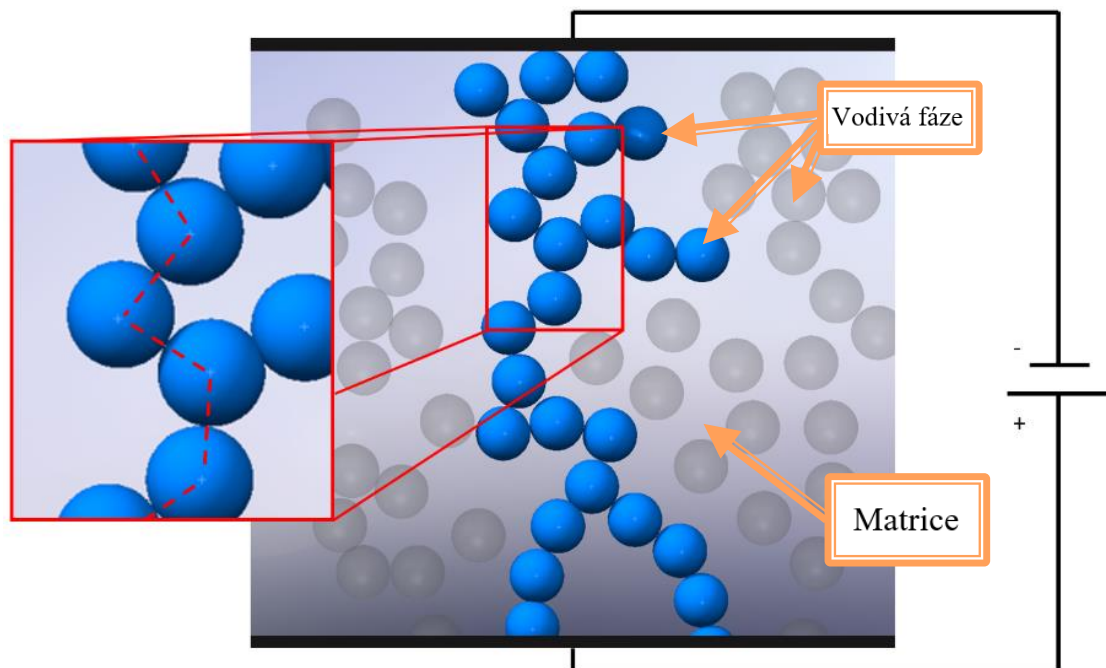
Jedná se o tzv. perkolační práh. Perkolační práh může být kromě koncentrace ovlivněn i dalšími faktory, kterým bude věnována pozornost v podkapitole Faktory ovlivňující výsledné vlastnosti kompozitu. [3; 4]



Obr. 1 Schématické znázornění funkce elektrické vodivosti v závislosti na koncentraci vodivé fáze s vyznačeným perkolačním prahem.



Obr. 2 Zavedení příkladu struktury vodivého kompozitního systému do dvourozměrné analogie. Modrou barvou je naznačena cesta doteku vodivé fáze z jedné elektrody na druhou přes tunelový přechod. Na detailu snímku v červeném rámečku je vyznačena cesta náboje červenou čárkovanou čarou.



Obr. 3 Zavedení příkladu struktury vodivého kompozitního systému do dvourozměrné analogie. Modrou barvou je naznačena cesta doteku vodivé fáze z jedné elektrody na druhou. Jedná se tedy o ohmický případ vodivosti. Na detailu snímku v červeném rámečku je vyznačena cesta náboje červenou čárkovanou čarou.

2.2 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ VÝSLEDNÉ VLASTNOSTI KOMPOZITU

Polymer

Struktura je základní charakteristikou polymeru, která ovlivňuje jeho výsledné vlastnosti včetně nutné koncentrace elektricky vodivého plniva pro dosažení perkolačního prahu. Například u kompozitu polypropylen/uhlíková nanovlákna bylo zjištěno, že v případě expandované varianty polypropylenu byl nutný obsah pro dosažení perkolačního prahu nižší (již při 5 obj. %) než v případě kompaktní varianty (při 6 obj. %). [5] Velmi důležitým faktorem je interakce mezi maticí a vodivou fází, která je mimo jiné podmíněna polárností matrice. Pro polymery s nižší polaritou (např. polyethylen) bude koncentrace pro dosažení perkolačního prahu nižší, než tomu bude u silně polárního polymeru (např. polyamid). [4]



Vodivá fáze

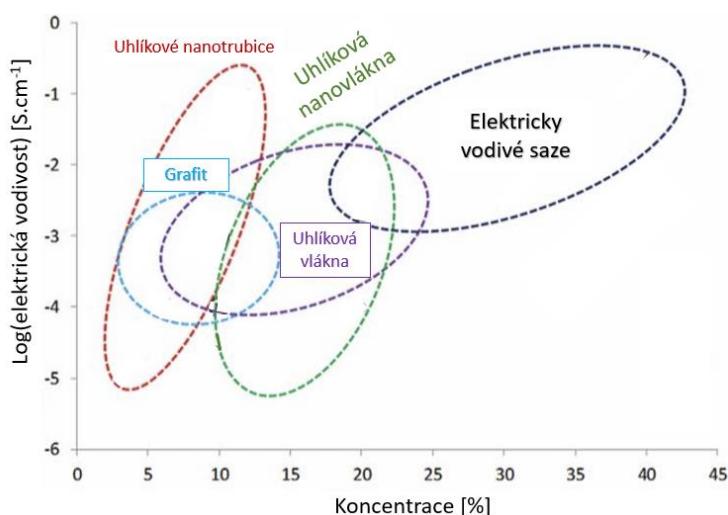
Významnou roli hrají i vlastnosti a struktura zvoleného plniva. Zde je samozřejmě nejdůležitější samotná elektrická vodivost této fáze, avšak podstatný je také tvar a velikost částic a v případě krátko vláknových aditiv i kompozitů aspect ratio (poměr délky vlákna ku jeho průměru). V případě elektricky aktivních sazí je klíčovým faktorem velikost povrchu aglomerátu, která se může lišit od běžných sazí až o dva řády. Nezanedbatelným faktorem je distribuce částic v matici. [4]

2.3 ELEKTROVODIVÁ PLNIVA

Plniva v tomto kompozitním systému plní funkci vodivé fáze. Nejčastěji jsou průmyslově aplikovány uhlíkové materiály, kterých je velké množství druhů. Další zástupcem je kovové plnivo (např. měď), které bývá v podobě prášku, případně vláken. Třetím zástupcem, který si dnes nachází uplatnění zejména v kompozitech s vysokou vodivostí, jsou polymery s vlastní vodivostí.

2.3.1 UHLÍKOVÁ PLNIVA

Uhlíková plniva jsou v této oblasti nejprogresivnějším materiálem. Orientační znázornění dosahovaných vodivostí vzhledem k plnění je zachyceno na obr. 4.



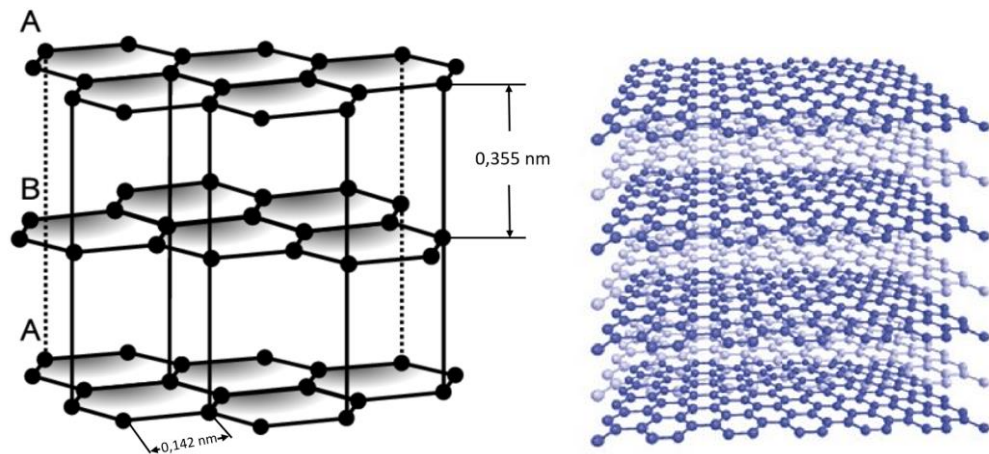
Obr. 4 Potenciální rozsah elektrické vodivosti vzhledem ke koncentraci plnění různých uhlíkových materiálů v PP matici.

Upraveno dle [4]



2.3.1.1 GRAFIT

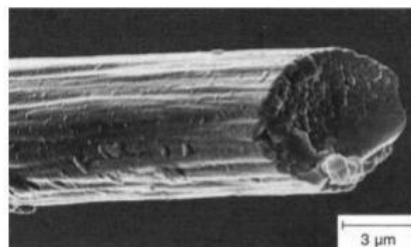
Atomy grafitu jsou uspořádány hexagonálně v paralelních rovinách, které jsou od sebe vzdáleny 0,335 nm (obr. 5). Jednotlivé atomy ve struktuře jsou od sebe vzdáleny 0,142 nm (obr. 5). Atomy jsou v rámci roviny vázány silnými kovalentními vazbami. Roviny jsou mezi sebou vázány mnohem slabšími Van der Waalsovými silami. Systém je anizotropní, a to nejenom v oblasti mechanických vlastních, ale i v případě tepelné a elektrické vodivosti. [6]



Obr. 5 Krystalová struktura grafitu. Upraveno dle [7; 8]

2.3.1.2 UHLÍKOVÁ VLÁKNA

Pod pojmem uhlíkové vlákno je skryt převážně uhlíkový materiál, jehož atomy jsou spojeny v krystalovou strukturu více či méně dokonale orientovanou paralelně s osou vlákna, jejichž vzájemné uspořádání však není tak pravidelné jako v případě grafitu. Průměr vláken je obvykle 8 μm při různých délkách (na obr. 6 je vlákno zachyceno elektronovým mikroskopem). Výhodná orientace struktury dodává vláknu vysokou specifickou pevnost (poměr pevnosti vůči hustotě). Tato skutečnost staví uhlíková vlákna do popředí elektricky aktivních plastů. [9; 10]



Obr. 6 Detailní snímek uhlíkového vlákna z elektronového mikroskopu. [11]

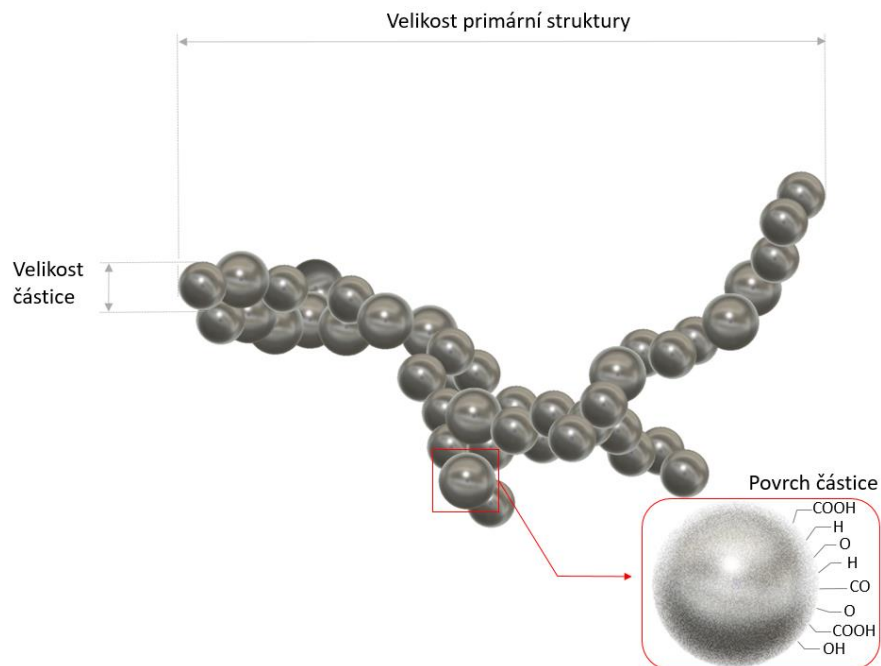
2.3.1.3 SAZE

Tento druh materiálu nachází v průmyslu, coby plnivo, velmi široké uplatnění. Například se jedná o výrobu různých elastomerů (zejména pneumatik), kde jsou saze využity pro svůj ztužující efekt. V tomto odvětví je využito zhruba 90 % celkové produkce sazí. Dále mohou plnit funkci stabilizátorů UV záření, částic zvyšující objem výsledného plastu či elastomeru, antioxidantů, tepelně a elektricky vodivých částic. Významnější hodnoty vodivosti, a tedy význam v oblasti elektricky vodivých plastů, saze získávají s rostoucí velikostí povrchu, která závisí na způsobu výroby. [12]

Elektricky vodivé saze mohou vznikat jako vedlejší produkt parciální oxidace ropných zbytků. K procesu dochází okolo teploty 1300 °C štěpením ropných zbytků (zbytky vakuové destilace ropy či zbytky termického krakování). Hlavními produkty parciální oxidace jsou vodík a syntézní plyn. Vedlejší produkty jsou odplyny (obsahující kyanovodík, amoniak, sulfan a saze). Produkce sazí v celém procesu tvoří zhruba 2 hm. %. Saze jsou následně zachycovány do vody za kotlem na odpadní teplo. Vzniká sazová voda s obsahem 7-15 g . l⁻¹. Saze je nyní nutné izolovat, čehož je dosaženo granulačním benzinem, kdy intenzivní homogenizací dochází k přechodu suspenze voda-uhlík na uhlíkový granulát, který se následně zpracuje na výsledný produkt. [12; 13]

Saze jsou tvořeny elementárním uhlíkem s méně uspořádanou strukturou než běžný grafit. V podstatě tvoří diskrétní částice, jelikož v průběhu výroby primární částice aglomerují do různých řetězovitých útvarů (tzv. primárních struktur viz obr. 7), což jsou nejmenší částice, které definují výsledné vlastnosti produktu. [12]





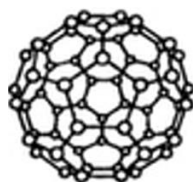
Obr. 7 Teoretické schéma uskupení aglomerované struktury saze se zachycením základních charakteristik.
Inspirováno dle [14]

Významnou vlastností těchto sazí je plocha povrchu, která je dána velikostí částic a aglomerátu, od níž se odvíjí výsledná elektrický vodivost. Velikost jedné částice se pohybuje od 10 až po 100 nm a celkový měrný povrch aglomerátu může dosahovat až $1500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. [12; 14]

2.3.2 UHLÍKOVÉ NANOSTRUKTURY

2.3.2.1 FULLERENY

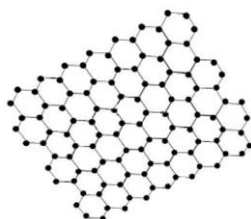
Fulleren je alotrop uhlíku, který byl objeven v roce 1985 a pojmenovaný po architektovi Richardu Buckminsterovi Fullerovi, jehož stavby nápadně tento druh materiálu připomínají. Nejstabilnější formou je fulleren C₆₀ (složený z 60 atomů uhlíku viz obr. 8), avšak vyskytuje se v mnoha formách (např. C₂₀, C₂₄₀ atd.). Fulleren byl prvním objeveným nízkodimenzionálním materiálem o rozměru 0D, jedná se tedy o pouhý bod o průměru 1 nm. Fullereny měly velký příslib vodivosti, ale i přes dopování alkalickými kovy se vodivost neudrží do pokojové teploty. [15]



Obr. 8 Uhlíkový alotrop s nulovým rozměrem (0D) nazývaný Fulleren. [15]

2.3.2.2 GRAFEN

Jedná se o monoatomární destičku, která se skládá z jedné vrstvy sp² vazných atomů uhlíku, tedy o dvou rozměrnou strukturu (obr. 9). Tento materiál byl objeven v roce 2004 a v roce 2010 za jeho objev byla udělaná Nobelova cena za fyziku [16]. Struktura grafenu je hexagonálně uspořádána, kde meziatomová vzdálenost atomů uhlíku odpovídá hodnotě 0,142 nm. Grafen je nejpevnější známý materiál a také nejlepší tepelný vodič. Měrná povrchová plocha odpovídá hodnotě až 2600 m².g⁻¹. Elektronové se ve struktuře grafenu pohybují téměř rychlostí světla. [17]

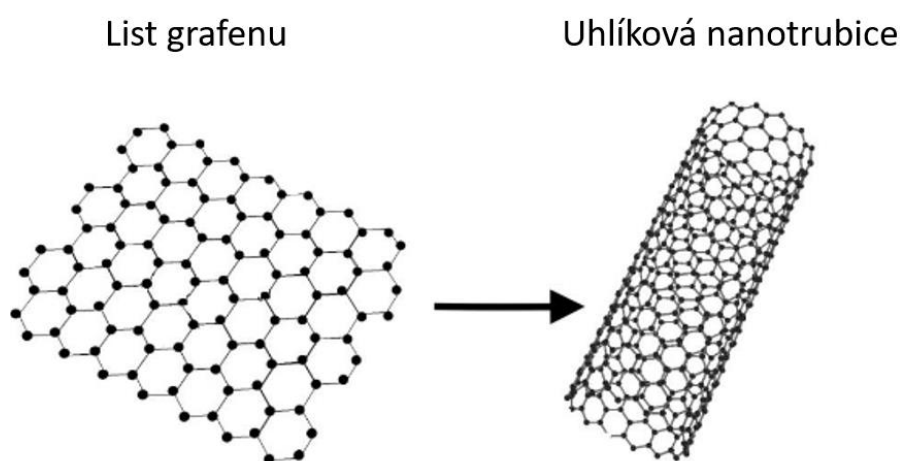


Obr. 9 Uhlíkový alotrop s dvěma rozměry (2D) nazývaný Grafen. [18]



2.3.2.3 UHLÍKOVÉ NANOTRUBICE

Uhlíkové nanotrubičky jsou relativně dlouhé válcovité útvary s průměrem od 1 až 100 nm a délkou do 100 μm . Objev uhlíkových nanotrubic se datuje do roku 1991. Struktura uhlíkové nanotrubičky je často přirovnávána ke srolovanému listu grafenu (obr. 10). Mohou existovat jako jedностěnné (SWCNTs – zkratka vycházející z anglického názvu – Single wall carbon nanotubes) případně vícevěnné (MWCNTs – zkratka vycházející z anglického názvu – Multi wall carbon nanotubes). Pevnost v tahu dosahuje hodnot až 100 GPa, což může být až dvacetkrát více v porovnání s ocelí. [15; 19]



Obr. 10 Schéma pomyslného svinutí listu grafenu do jednostíenné uhlíkové nanotrubičky. [18]

Uhlíkové nanotrubičky lze rozdělit podle způsobu složení. Zde je klíčová hodnota vektoru \vec{C} , který vyjadřuje pomyslný směr srolování z grafenového listu, jež je charakterizovaný celými čísly n a m reprezentující grafenové vektory \vec{a}_1 a \vec{a}_2 (znázorněné na obr. 11). [15]

Rozlišujeme dva standardní systémy a jeden nestandardní:

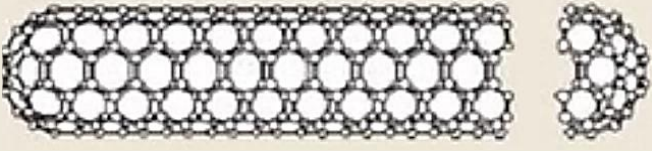


- Zigzag ($n, 0$)
- Armachair či židličkový systém (n, n) tedy $n = m$
- Chirální systém – nestandardní ($n > m > 0$)

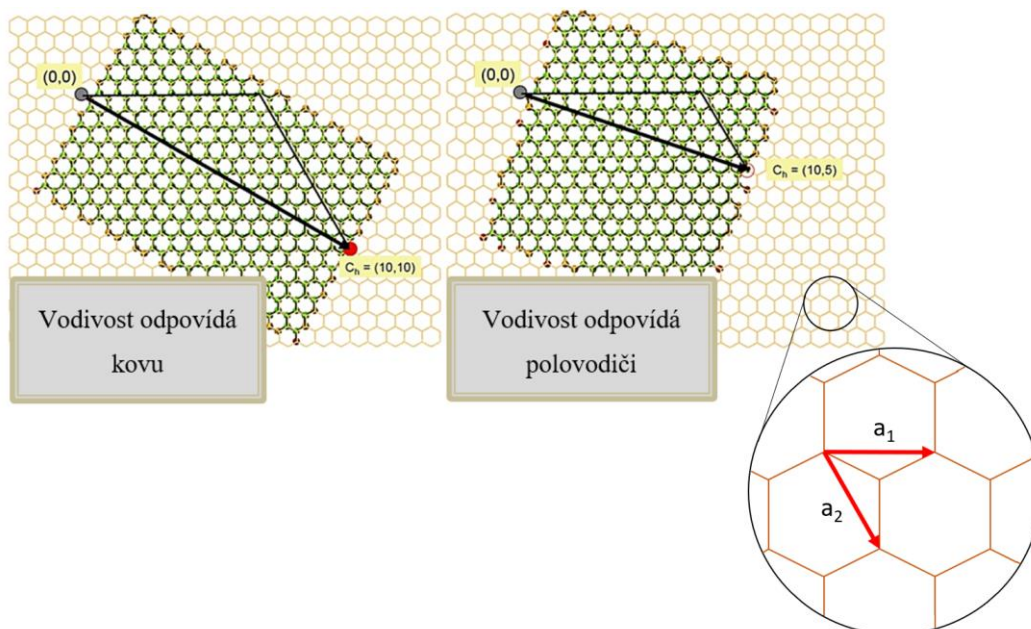
Uspořádání systému určuje výsledné elektrické, mechanické, chemické, optické a další vlastnosti.

ZÁVISLOST ELEKTRICKÉ VODIVOSTI NA USPOŘÁDÁNÍ

Elektrická vodivost závisí na lineární kombinaci chirálních vektorů (viz tabulka 1 a obr. 11). Systém židličkový vykazuje vodivost na úrovni kovů, zatímco systémy zig-zag a chirální vykazuje podobnou vodivost jen v případě $n - m = 3 \cdot i$ (viz tab.1). Pokud tento předpoklad není splněn, systém vykazuje vodivost na úrovni polovodičů. [15]

Tabulka 1 Srovnání vodivosti dle uspořádání uhlíkových nanotrubic. [15]

Uspořádání			Vodivost
	Amchair	$n = m$	Kov
	Zig-zag	$n - m = 3 \cdot i$	Kov
		$n - m \neq 3 \cdot i$	Polovodič
	Chiral	$n - m = 3 \cdot i$	kov
		$n - m \neq 3 \cdot i$	polovodič



Obr. 11 Demonstrace rozdílného výsledku vodivosti dle uspořádání nanotrubic. [15]



2.3.3 KOVOVÁ PLNIVA

Kompozit využívající kovové plnivo a polymerní matici dokáže na první pohled zaujmout, protože potenciálně využije nejlepších vlastností z obou skupin materiálů. V ideálním případě by bylo možné vytvořit pseudokovový díl a zpracovávat jej technologiemi typickými pro plasty, a to hlavně za příznivých podmínek zpracování. Praktický pohled na tuto problematiku bohužel tak optimistický není. Při použití kovových aditiv výrazně vzrůstá hustota, což je jedna z významných předností polymerních materiálů. Zpracovatelské podmínky jsou velmi obtížné a výsledný kompozit trpí špatnou distribucí plniva. Ještě zásadnější problém nastává z pohledu vodivosti, jelikož kovové částice oxidují a vylučují na svůj povrch méně vodivé oxidační vrstvy. Aplikační podoba tohoto aditiva může být ve formě prášku či vláken. Může se jednat například o slitiny cínu a olova či měď. [4]

2.3.4 KONJUGOVANÉ POLYMERY

Vodivost konjugovaných polymerů je založena na pravidelném střídání jednoduchých a dvojných vazeb v rámci makromolekulárního řetězce. Jako plniva jsou uvažovány zejména polyanilin a polypyrrol, které mohou být využity v podobě částic či jemných vláken. Podobné aplikace jsou však zatím jen předmětem vývoje, jelikož jsou provázeny špatnou zpracovatelností, nerozpustností a silnou mezimolekulární interakcí. Na druhou stranu nabízejí široké množství uplatnění a zajímavé výhody, například možnost chemického roubování pyrrolových monomerů na molekulární řetězec polypropylenu. V takovém případě dochází k navýšení vodivosti až o sedm řádů oproti mechanickému míchání a následnému zpracování ve stejných rozmezích koncentrací. [4]

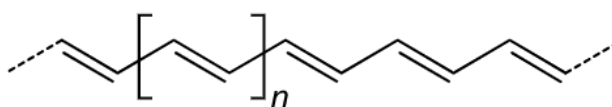
Těmto speciálním druhům materiálů je věnována celá následná kapitola. Zde jsou popsány pouze v souvislosti s elektricky vodivými kompozity na polymerní bázi, avšak následující kapitola pojednává o jejich samostatném využití.



3 KONJUGOVANÉ POLYMERY

Elektrická vodivost běžně používaných polymerních materiálů se řádově pohybuje okolo $10^{-13} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a méně, zatím co konjugované polymery mohou dosáhnout elektrické vodivosti až $10^0 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a s využitím dopingu až $10^4 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. [19]

Samotná elektrická vodivost těchto polymerů je založena na konjugovaných vazbách. V rámci makromolekulárního řetězce polymeru se pravidelně střídají dvojná a jednoduché vazby, což umožňuje delokalizaci jejich valenčních elektronů (viz podkapitola Teorie delokalizace). Elektrony se tedy mohou pohybovat v rámci tohoto systému napříč makromolekulou, a tedy vykazovat elektrickou vodivost, která je odvislá od makromolekulového uspořádání. Typickým příkladem je polyacetylen (obr.12). [20]



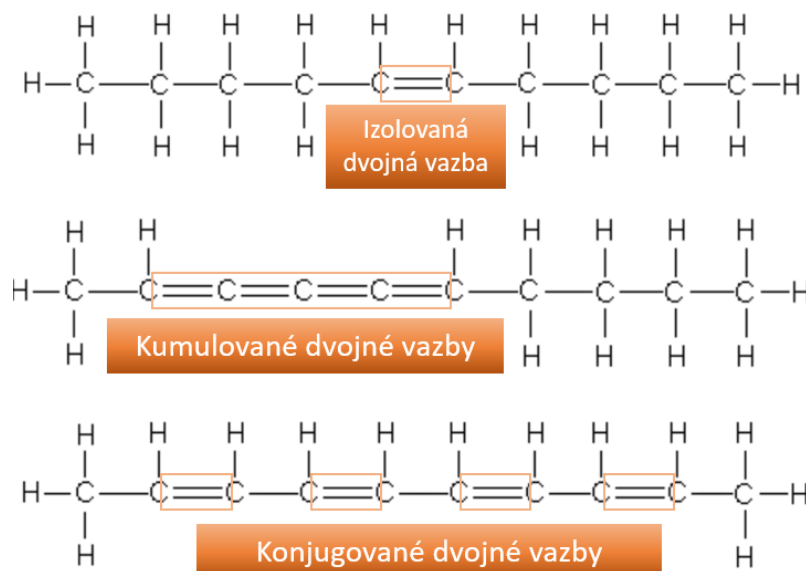
Obr. 12 Strukturální jednotka polyacetyleny.

Výše zmíněné vodivosti až $10^4 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ se dosahuje tzv. dopingem konjugovaných polymerů. Jedná se o analogický proces s procesem dopování anorganických polovodičů s tím rozdílem, že v případě polymerů je nutná výrazně vyšší koncentrace dopující látky, a to v řádech procent až desítek procent. [20; 21] Odebíráním či dodáváním elektronů chemickou či elektrochemickou oxidací a redukcí lze získat různé formy polymerů s elektrickou vodivostí srovnatelnou s běžnými vodiči. [19]

3.1 LOKALIZACE VAZEB

Pro správné pochopení vodivosti konjugovaných polymerů je nutné vyjasnit princip teorie delokalizace a způsoby rozmístění dvojných vazeb v molekulách organických látek. Rozmístění dvojných vazeb může být izolované, kumulované či právě konjugované (obr. 13) u kterých nastává pro tuto práci zásadní jev nazývaný delokalizace.



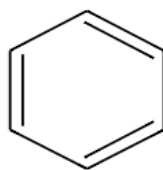


Obr. 13 Ukázka jednotlivých konfigurací dvojných vazeb. Upraveno dle [22]

V systému konjugovaných vazeb dochází k pravidelnému střídání jednoduchých a dvojných vazeb. V přírodě takové systémy vznikají běžně. Často se jedná o výrazně barevné látky jako je například izolované barvivo z mrkve či rajských jablek. Karotenoidy jsou zbarveny od žluté až po červenou a patří mezi ně karoteny a lykopen. [22]

3.1.1 TEORIE DELOKALIZACE

U látek s konjugovaným systémem dvojných vazeb dochází ke vzniku tzv. delokalizovaných vazeb. Jako vhodný příklad pro vysvětlení byl vybrán benzen.



Obr. 14 Starší zápis benzenu.

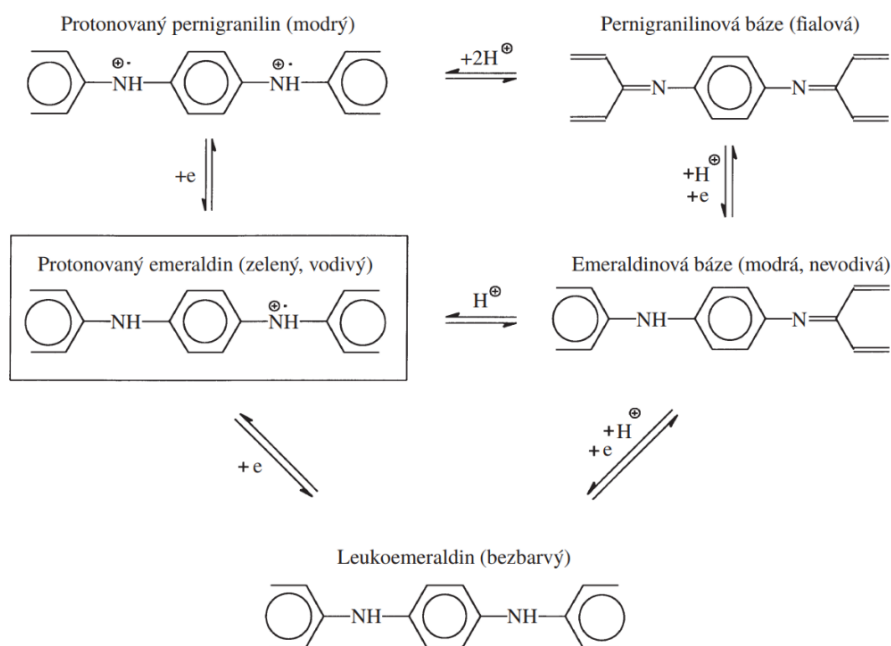
Podle staršího zápisu benzenu (obr. 14) by struktura odpovídala tři dvojně vazby a tři jednoduché. Pokud by tento stav odpovídal skutečnosti, projevil by se mimo jiné délkou vazeb, která v případě uhlíku závisí na násobnosti vazby (se vzrůstající násobností, klesá její meziatomová vzdálenost). Meziatomová vzdálenost atomů uhlíku v benzenu byla experimentálně ověřena a ve skutečnosti je pro všechny stejná (140 pm). [22]



Konkrétně v našem příkladu, tedy v molekule benzenu, se nachází dva případy vazeb. Jedná se o lokalizované σ -vazby tvořené hybridními atomovými orbitaly sp^2 a delokalizované π vazby založené na elektronech nacházejících se v orbitalech p_z , které jsou kolmé na rovinu benzenové molekuly. Mezi orbitaly p_z dochází k překryvu na boční straně symetricky na obě strany a tím dochází k delokalizaci π vazeb. [22]

3.2 POLYANILIN

Polyanilin (PANI) je významným zástupcem konjugovaných polymerů. Jeho formy mohou být různé (obr. 15). Od sebe se odlišují stupněm oxidace či protonace. Výroba může probíhat chemickou či elektrochemickou redukcí a oxidací. Výsledek se může lišit elektrickými vlastnostmi, stabilitou, barvou a chemickou strukturou, v závislosti na způsobu přípravy. [19] Polyanilin dosahuje relativně dobré zpracovatelnosti ve srovnání s ostatními konjugovanými polymery (srovnání vybraných konjugovaných polymerů vzhledem k jejich vodivosti, tepelné stabilitě a zpracovatelnosti je znázorněno v tabulce 2). Polyanilin nachází mnohá uplatnění v různých oblastech od elektrotechniky až po medicínské aplikace, kde jeho vývoj dává naději vzniku například nervových sond [23].

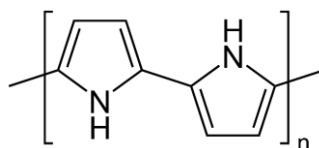


Obr. 15 Podoby polyanilinu [19]



3.3 POLYPYRROL

Další významný elektricky aktivní polymer se nazývá polypyrrol (strukturní jednotka je znázorněna na obr. 16). Výsledný polymer může dosahovat elektrické vodivosti až $10^2 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Vzniká radikálovou oxidační polymerizací z pyrrolu (monomer). Jedná se o heterocyklický aromatický polymer. Cesta vzniku může být chemická či elektrochemická. Na začátku reakce dochází k odtržení elektronu z pyrrolového cyklu působením oxidačního prostředí zpravidla v α poloze, a tedy vzniká přerodný intermediát povahy kationické. Poté dojde k reakci s dalším pyrrolovým radikálem a následně eliminaci vodíkových protonů a poté vzniku kovalentní vazby. Elektrochemická varianta dosahuje vyšší výsledné vodivosti, ale proces je velmi náročný na provedení, proto je metoda chemická příhodnější pro přípravu většího množství polymeru. Chemická metoda také nabízí velkou variabilitu výsledné vodivosti a celkového charakteru výrobku. Je totiž možné použít velké množství oxidačních činidel (např. peroxydvojsíran amonný, peroxid vodíku a různé druhy solí obsahující kovy). Pro dosažení vysoké měrné vodivosti chemickou metodou se v praxi využívá chlorid železitý. [19]



Obr. 16 Strukturní jednotka polypyrrolu

Tabulka 2 Vymezení elektrické vodivosti, teplotní stability a zpracovatelnosti vybraných elektricky vodivých polymerů. [24]

Označení polymeru	Elektrická vodivost [$\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$]	Teplotní stabilita	Zpracovatelnost
Polyacetylen	$10^3 - 10^5$	Špatná	Omezená
Polyfenylen	1000	Špatná	Omezená
Poly(p-fenylen vinylen)	1000	Špatná	Omezená
Poly (p-fenylen sulfid)	100	Špatná	Velmi dobrá
Polypyrrol	100	Dobrá	Dobrá
Polythiofen	100	Dobrá	Velmi dobrá
Polyanilin	10	Dobrá	Dobrá

Tato kapitola pojednává o skupině technologií zaměřujících se na úpravu povrchů plastových výrobků. Význam těchto technologií nemusí být čistě cílený na vzhled. Velká část aplikací je zaměřena na funkční úpravu povrchu. Například lakování může povrchu poskytnout jinou barvu a lesk, ale také může sloužit jako ochrana výrobku před degradací vlivem okolních podmínek jako je UV záření či vlhkost. Dalším příkladem je tzv. sametování známé v České republice spíše jako flockování. Jedná se o metodu elektrostatického nanášení textilní stříže na povrch výrobku. Vlákno se v elektrostatickém poli nabíjí a je vrženo do druhého pólu (lepidla) na povrchu výrobku [25]. Tato technologie zajišťuje tepelnou či zvukovou izolaci, protisklizové vlastnosti, odolnost proti otěru a další. Jak již bylo zmíněno v úvodu práce, povrchová úprava je třetím způsobem zajištění vodivosti plastového výrobku, i když se jedná jen o povrchovou vodivost nanesené vrstvy.

V praktické části této práce bude pozornost věnována zejména pokovování plastových výrobků (konkrétně PVD, galvanickému pokovování a tamponování neboli lokálnímu galvanickému pokovování). Jedná se o technologie nanášející na povrch kovové povlaky, které v tomto případě slouží jako elektrody pro možnost připojení výrobku do elektrického obvodu. Spojitý povlak na povrchu kompozitního systému s elektricky aktivní fází slouží ke spojení různě roz distribuovaných částic v kompozitu, což zajišťuje spolehlivý přenos elektrického náboje.



Metoda PVD (Physical Vapour Deposition – schéma 1) probíhá za hlubokého vakua (při tlaku 0,1 – 1,0 Pa). Kov je převeden ze zdroje (targetu) do plynné fáze a kondenzací jeho částic (atomů, případně shluků atomů) na povrchu pokovaného tělesa vytváří povlak. Uvolněné částice jsou ionizovány a reagují s atmosférou komory, která obsahuje reaktivní a inertní plyn (např. Ar a N₂). [26] Proces probíhá při nižších teplotách v porovnání s CVD (Chemical Vapour Deposition), a proto je možné tuto technologii aplikovat i na plastové výrobky. Při takovém využití je nutné systém regulovat a průběžně chladit, jelikož teplota degradace plastových výrobků je výrazně nižší než například výrobků z oceli. Při procesu se v pracovní komoře kumuluje teplo a proces je nutné chladit. Celým procesem složeným z depozičních a chladících cyklů může dosahovat tloušťky vrstvy až 20 μm v řádu desítek hodin. V praktické části byla vrstva o tloušťce 16 μm vytvořena za 20 hodin, kdy samotný proces pokovování trval 10 hodin.

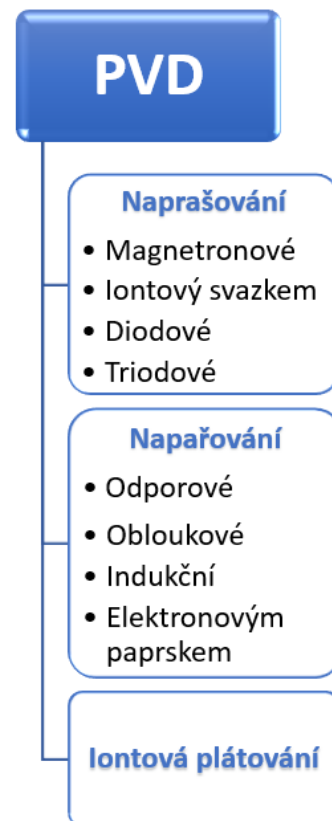


Schéma 1 Varianty provedení technologie PVD

4.1.1 NAPAŘOVÁNÍ

Proces probíhá v pracovní komoře ve vakuu při tlaku 10^{-3} až 10^{-8} Pa. V pracovní komoře je nanášený materiál ohřevem převeden z pevné podoby terče do plynné. Odpařující se atomy kondenzují na povrchu pokovovaného tělesa. Součást může být ohřívána přímo či je připojena ke zdroji stejnosměrného nebo střídavého proudu o požadovaném přepětí. [26]

4.1.2 NAPRAŠOVÁNÍ

Částice jsou z targetu odděleny fyzikálně odpařovacím procesem, který běžně probíhá ve vakuu či při tlaku nižším než 0,7 Pa, kdy se částice kovu dostanou na povrch součásti bez kolize s molekulami plynu. Proces také může probíhat i při vyšším tlaku (0,7 – 2 Pa). Částice kolidují s molekulami plynu a tím dochází k jejich ohřevu dříve, než se dostanou na povrch výrobku. Zařízení se běžně skládá z katody (target vyrobený z nanášeného kovu), držáku pokovovaných výrobků (provedeném tak, aby mohl rotovat pro zajištění konstantní tloušťky povlaku), odprašovacího plynu, vakuové komory, čerpacího systému a zdroje energie. Metodou naprašování se vytváří tenké povlaky z materiálů, které jsou těžko tavitelné. Na rozdíl od procesu napařování není nutné target zahřívat. [26]

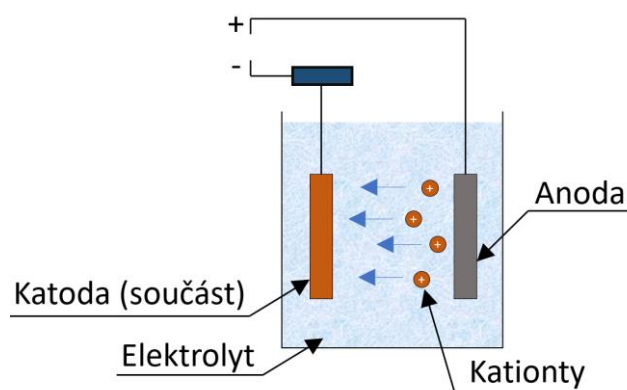
4.2 CHEMICKÉ POKOVOVÁNÍ

Chemické pokovování známé též jako bezproudové je založeno na vyloučení materiálu na povrch vzorku v solném roztoku nanášeného kovu. Lázeň musí také obsahovat redukční činidlo, které může být v lázni obsaženo trvale či se cíleně uvolňuje v průběhu pokovování na povrch dílu. Nejčastěji se touto metodou vytváří vrstvy z niklu či mědi, avšak není neobvyklé použít stříbro či zlato. Chemickým pokovováním je možné dosáhnout tloušťky vrstev okolo 10 μm . [25]



4.3 GALVANICKÉ POKOVOVÁNÍ

Samotný princip (znázorněno na obr. 17.) galvanického pokovování plastů je analogický jako u kovových materiálů, ale v postupu nanášení vrstvy jsou značné rozdíly. I zde je pokovovaný díl připojen do elektrického obvodu coby katoda a materiál vrstvy je zapojen jako anoda. Operace probíhá v tekutém elektrolytu. Běžné plasty jsou však ze své podstaty izolanty, a proto je nutné před zapojením do obvodu zajistit alespoň povrchovou vodivost. Nejrozšířenějším typem plastů, na kterých je pokovování používáno, jsou ABS a ABS/PC (kopolymer s podílem 45–85 % PC). Důvodem je schopnost vytvoření kaveren na povrchu při moření, které zajistí vhodný povrch pro zabudování vodivé vrstvy před galvanickým pokovováním. Povlak k povrchu přilne na mechanickém principu. Způsob galvanického pokovování plastů se nejvíce uplatňuje v automobilovém průmyslu. [27]

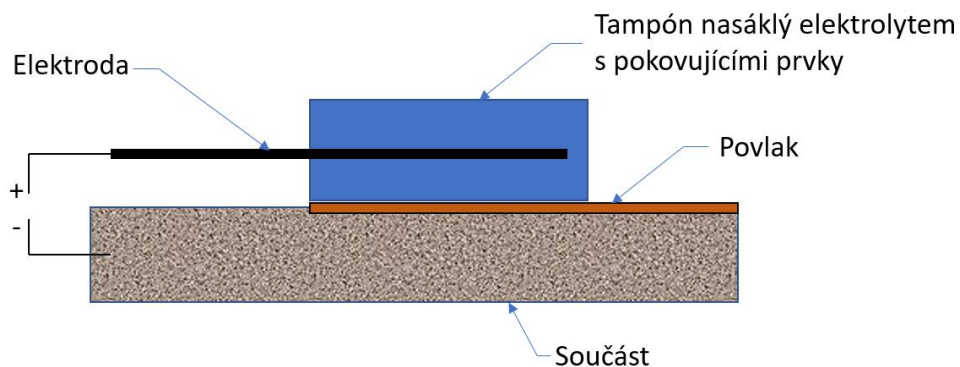


Obr. 17 Schéma galvanického pokovování. Inspirováno dle [28]

4.4 TAMPONOVÁNÍ

Metoda lokálního galvanického pokovování (tamponování) byla vyvinuta v první polovině 20. století. Principiálně se jedná o shodnou metodu s galvanickým pokovováním (znázorněno na obr. 18). Katodou je i zde výrobek zapojený do elektrického obvodu, avšak anoda a elektrolyt jsou tvořeny jednou pevnou soustavou. Anoda je obklopena savým materiálem tzv. tamponem, který je naplněn speciálním elektrolytem s ionty nanášeného kovu. K nanášení vrstvy dojde po uzavření obvodu (dotykem pevného systému anody a elektrolytu s výrobkem), což je možné si pro zjednodušení představit jako natírání. Pro zajištění homogenní vrstvy je nutné udržet anodu v konstantním pohybu. [29; 30]





Obr. 18 Schéma tamponování. Inspirováno dle [29]

Aplikace metody pro plastové výrobky může být i v tomto případě problematická, proto by samotnému procesu měla pro zajištění kvalitní adheze vrstvy předcházet operace aktivace povrchu (např. paladiem).

5 ZKOUŠKY VLIVU PROSTŘEDÍ

Díl vystavený běžným podmínkám podléhá jistému množství vlivů, i když se nejedná o díl namáhaný mechanickým zatížením. Vlivy prostředí mohou samy o sobě vést ke špatné funkčnosti či dokonce deformaci dílu. Může se jednat o mechanické a klimatické vlivy. Pod pojmem mechanické vlivy se rozumí zejména vystavení součásti vibracím a rázům. Klimatické zkoušky si kladou za cíl prověřit kvalitu povlaku či celého dílu simulací působení různých environmentálních vlivů jako je vlhkost, teplo, chlad, rychlé změny teplot, působení UV záření a různé agresivní korozní podmínky. Zkoušky se provádí v klimatických komorách, které jsou konstruovány speciálně pro konkrétní aplikaci či v konkrétních prostředích. Zkoušky se mohou provádět jednotlivě či v kombinaci s dalšími zkouškami, aby simulace co nejvíce odpovídala skutečnosti.

5.1 CHLAD – ČSN EN 60068-2-1

Zkouška chladem prověřuje schopnost dílu odolávat nízkým teplotám. Zkouška je definována pro vzorky neuvolňující teplo, a i pro vzorky teplo uvolňující. Stupně přísnosti zkoušky jsou dány spodní teplotou a dobou setrvání na této teplotě. Teploty se pohybují v rozmezí $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ až po $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Doba setrvání na těchto teplotách se počítá až od doby absolutní aklimatizace vzorku na požadovanou teplotu a pohybuje se v rozmezí od 2 hodin do 96 hodin. [31]



5.2 SUCHÉ TEPLLO – ČSN EN 60068-2-2

Zkouška suchým teplem prověřuje schopnost dílu odolávat vysokým teplotám při normální relativní vlhkosti, která nesmí překročit hodnotu 50 %. Zkouška je definována pro vzorky neuvolňující teplo, a i pro vzorky teplo uvolňující. Stupně přísnosti stanovují různé teploty zkoušky, které se pohybují od + 30 °C do + 1000 °C a dobu setrvání na teplotě, která se pohybuje v rozmezí od 2 hodin do 1000 hodin. [32]

Klimatické zkoušky chladem a suchým teplem jsou prováděny v různých variantách, které odpovídají různým úrovním přísnosti viz tab. 3.

Tabulka 3 Varianty zkoušek chladem a suchým teplem se znázorněním vztahu jednotlivých písmen v jejich značení [31]

Písmeno přípony	Chlad (A)			Suché teplo (B)		
	Typ vzorku	Změna teplot	Preferovaná rychlost vzduchu	Typ vzorku	Změna teplot	Preferovaná rychlost vzduchu
a	Zkouška byla zrušena			Zkouška byla zrušena		
b	Neuvolňující teplo	Pozvolná	Vysoká	Neuvolňující teplo	Pozvolná	Vysoká
c	Zkouška byla zrušena			Zkouška byla zrušena		
d	Uvolňující teplo	Pozvolná	Nízká	Uvolňující teplo	Pozvolná	Nízká
e	Uvolňující teplo, se zdrojem	Pozvolná	Nízká	Uvolňující teplo, se zdrojem	Pozvolná	Nízká

5.3 RYCHLÁ ZMĚNA TEPLLOT – ČSN EN 60068-2-14

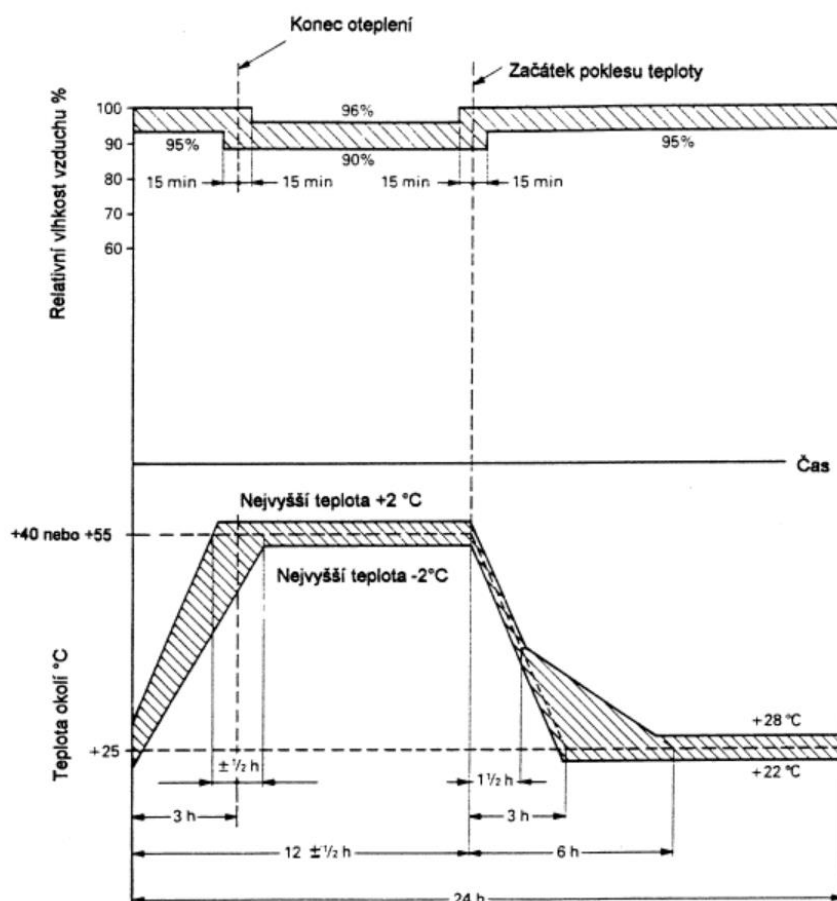
Zkouška rychlou změnou teplot se prověřuje odolnost vzorku vůči změnám teplot okolního prostředí. Zkouška je definována vysokou a nízkou zkušební teplotou prostředí, kterým bude vzorek vystaven. Dalším faktorem definujícím zkoušku je doba setrvání na jednotlivých



teplotách. Zkoušce bude věnována pozornost v praktické části této práce, jelikož byla zvolena pro prověření adheze povlaku k povrchu. [33]

5.4 VLHKÉ TEPLO CYKICKÉ – ČSN EN 60068-2-30

Účelem zkoušky je prověření součásti v podmínkách vysoké vlhkosti vzduchu s cyklickými změnami teplot a se vznikem kondenzátu na povrchu. Zkouška se skládá z jednoho či více cyklů změn teplot při vysoké úrovni relativní vlhkosti vzduchu. Zkouška stanovuje dvě varianty průběhu cyklů (varianta 1 je zachycena na obr. 19), které se od sebe liší rychlostí poklesu teploty a různou tolerancí relativní vlhkosti vzduchu. Stupně přísnosti pro tuto zkoušku pracují s nejvyšší teplotou cyklu a počtem cyklů. Před samotnou zkouškou se díl musí aklimatizovat. [34] Zkouška může být provedena i staticky. Provedení takové zkoušky odpovídá zkoušce suchým teplem s rozdílem požadavku relativní vlhkosti vzduchu. Stupeň přísnosti definuje teploty, relativní vlhkost, a dobu trvání zkoušky. [35]



Obr. 19 Schéma zkoušky vlhkého cyklického tepla (varianta 1) [34]



PRAKTICKÁ ČÁST

Motivací pro náhradu kovové součásti za polymerní může být hned několik. V první řadě se nabízí možnost využití elektrické vodivosti pro materiál se zpracovatelskými vlastnostmi polymerů. Doprovodným efektem může být vyšší produkce a snížení výrobních nákladů. Díky nižší hustotě polymerních materiálů dojde i ke snížení hmotnosti součásti. Ovšem jsou aplikace, kde je možné díl nahradit snáze a kde je tomu naopak. Jednou z náročnějších aplikací, kam si plastové výrobky hledají cestu jen s vypětím všech sil, je elektrotechnika s požadavkem na vysokou elektrickou vodivost. Práce pojednává právě o takové aplikaci. Návrh materiálu součásti se zúžil na dvě varianty, které mají dostatečnou vodivost. Pro aplikaci těchto materiálů je nutné nanést kovové elektrody, které budou sloužit k propojení dílu s elektrickým obvodem. Materiály zkoumané v této práci mohou mít mnohá využití, jak již bylo zmíněno v teoretické části. V praktické části této práce je pozornost věnována aplikaci v automobilovém průmyslu, kde součást zhotovená z takového materiálu bude sloužit jako vyhřívací prvek. Taková aplikace může najít mnohá uplatnění v současných automobilech, zejména pak v místech, kde by mohlo dojít k ztuhnutí kapaliny vlivem nízké teploty. Do budoucna by možnost náhrady kovového dílu za polymerní mohla být využita i v nově nastupujících automobilech s elektrickým či hybridním pohonem.

Pro prověření materiálu musela být stanovena kritéria, která odpovídají dané aplikaci. Jedním z předních kritérií je dobrá adheze kovového povlaku k povrchu součásti. K vyhovění tomuto požadavku byla zavedena zejména zkouška rychlou změnou teplot, jelikož díl nebude podléhat přílišnému mechanickému namáhání, ale spíše náročným klimatickým podmínkám.

Další kritérium bylo zaměřeno na samotnou vodivost materiálu, respektive na jeho výhřevnost. Proto byla zavedena zkouška výhřevnosti dílu elektrickým proudem.

Zkouška, která nutně musela předcházet procesu pokovování, byla diferenciální skenovací kalorimetrie, jelikož bylo nutné zjistit teplotní možnosti materiálu a tomu přizpůsobit následný proces.

Samotné PVD povlakování probíhalo v několika krocích. V prvním kroku bylo použito standardních tahových těles z PE-HD. Dále byly aplikovány ověřené parametry na zkušební



tělesa pro měření teplotní roztažnosti z vodivých plastů. Následně byla metoda aplikována na reálné součásti.

Technologie depozice PVD nabízí kvalitní povlaky, avšak jedná se o metodu časově náročnou. Z tohoto důvodu byla zavedena technologie galvanického pokovování, která nabízí velkou časovou úsporu i když její aplikace na polymery je problematická.

Další samostatně stojící částí této práce byla materiálová analýza. K získání základních charakteristik byly provedeny mechanické zkoušky, zkouška hustoty, pozorování na světelném a elektronovém mikroskopu

6.1 POUŽITÉ MATERIÁLY

V experimentální části byly použity tři materiály. Porovnání materiálů je znázorněno v tabulce 4.

6.1.1 MATERIÁL A

Jedná se o „čistý“ materiál PE-HD. Materiál byl použit v podobě normalizovaných vstřikovaných tělísek pro tahovou zkoušku. Materiál v práci zastával úlohu referenčního a přípravného materiálu, jelikož se jedná o matriční materiál obou zkoumaných materiálů.

6.1.2 MATERIÁL B

Tento materiál má matici z PE – HD a je vyztužen kovovými vlákny. Byl k dispozici v podobě destiček pro testování teplotní roztažnosti a byl vyroben vstřikováním. Vodivost takového materiálu odpovídá hodnotě mezi 10^{-1} a $10^0 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (hodnota udaná výrobcem). Kovová vlákna v tomto případě zastávají také funkci výztuže, díky čemuž se mechanické vlastnosti materiálu blíží k hodnotám původního materiálu.



6.1.3 MATERIÁL C

Materiál s největším potenciálem pro průmyslovou aplikaci. Matrice materiálu je také z PE – HD, zatímco sekundární fázi jsou elektricky aktivní saze. Dalším rozdílem oproti materiálu B je využití terciální fáze v podobě skleněných vláken, která plní funkci výztuže. Jak již bylo zmíněno v teoretické části této práce, využití uhlíkových materiálů coby vodivé fáze, může vést k poklesu mechanických vlastností. Vodivost materiálu se pohybuje okolo $10^0 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (hodnota udaná výrobcem).

Tabulka 4 Porovnání matric a sekundárních fází materiálů A, B a C.

	Matrice	Vodivá fáze
Materiál A	PE-HD	-
Materiál B	PE-HD	Kovová vlákna
Materiál C	PE-HD	Elektricky aktivní saze

6.2 DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE (DSC)

Zkouška diferenciální skenovací kalorimetrie definuje termické charakteristiky polymerů a materiálů na polymerech založených. V práci byl použit přístroj NETZSCH STA 409 PG LUXX, který byl k dispozici v laboratoři Nekovových materiálů na Ústavu materiálového inženýrství.

Zkouška byla důležitá zejména z důvodu správného nastavení teplotních pochodů při použití technologie PVD, jelikož při procesu pokovování dochází v pracovní komoře ke kumulaci tepla, které by při vyšší hodnotě mohlo způsobit degradaci vzorků. Cílem zkoušky bylo stanovit významné teplotní body použitých materiálů a ty následně mezi sebou porovnat. Pokud by se od sebe výsledky výrazně lišily, bylo by nutné nastavit proces pokovování pro každý materiál samostatně. V opačném případě by bylo možné proces kompletně nastavit na referenčním materiálu A a aplikační podmínky přenést na zbývající materiály.

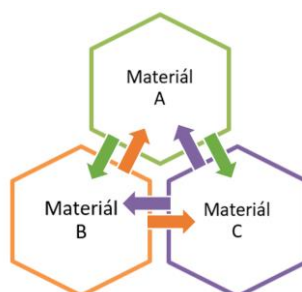
Postup

Z materiálu se odebere malé množství odpovídající hmotnosti 15–20 mg. Odebraný a přesně zvážený vzorek se umístí do kalíšku, který je následně umístěn do pracovní komory přístroje. Dále je kromě kalíšku se vzorkem do komory umístěn i prázdný kalíšek, který slouží jako



referenční. Komora se uzavře. Vzorek je vystaven lineárnímu ohřevu 10 °C/min do teploty 230 °C . Následuje chlazení, kde je hodnota nastavena na -5 °C/min . Zkouška vychází z průběžně měřeného tepla vydaného a absorbovaného.

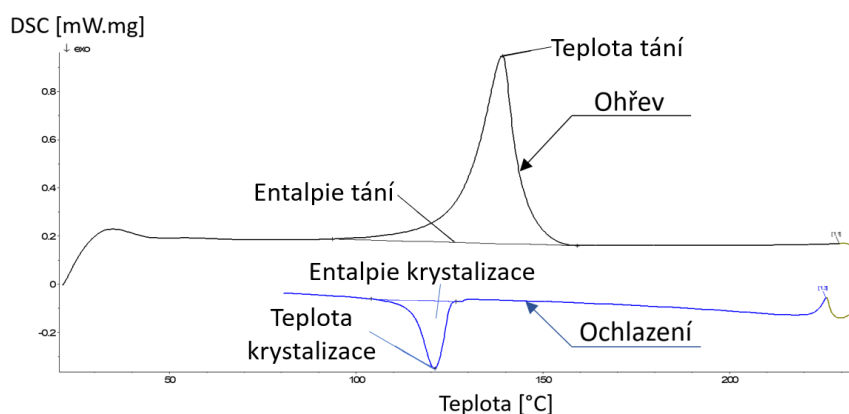
Z výsledných záznamů byla odečtena teplota tání a teplota krystalizace. Tyto hodnoty sloužily pro porovnání materiálů mezi sebou (podle schématu na obr. 20).



Obr. 20 Schéma porovnávání termických vlastností získaných z DSC.

6.3 VYHODNOCENÍ

Měření DSC bylo provedeno u všech materiálů podle schématického záznamu průběhu na obr. 21. Materiály A, B a C vykazovaly po zkoušce podobné hodnoty teploty tání, které se pohybují okolo 139 °C s odchylkou 2 °C . Rozptyl hodnot byl v rámci přesnosti přístroje zanedbatelný. Skutečnost podobných teplot tání byla klíčová v přípravě procesu pokovování, který mohl být nastaven na základě testů referenčního materiálu A, jenž byl lépe dostupný, než materiál B a C. Získané zkušenosti byly následně přeneseny i pro zbývající materiály.



Obr. 21 Grafický výstup DSC se znázorněním teplot krystalizace a tání a energie spotřebované a vydané

7 POKOVOVÁNÍ

Pro nanesení kovového povlaku byla primárně zvolena metoda PVD. Dále byly využity metody galvanického pokovování a tamponování jako alternativy k původní technologii. Byly vybrány dvě varianty kovů pro vytvoření povlaku, a to hliník a měď s cílem porovnat adhezi k daným vodivým plastům. Galvanické pokovování bylo zvoleno jako alternativní metoda k PVD naprašování zejména kvůli potenciální časové úspoře. Na druhou stranu metoda lokálního galvanického pokovování nabízí možnost snadno aplikovat povlak jen v určitých místech, což je vzhledem k povaze kontaktů žádoucí.

7.1 PHYSICAL VAPOUR DEPOSITION (PVD)

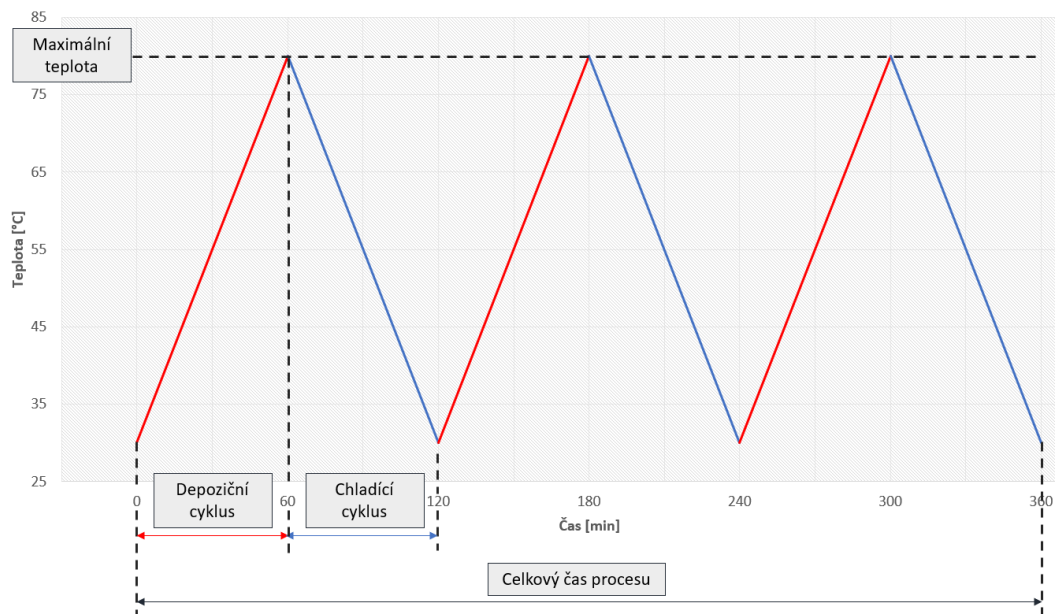
Pro pokovení vzorků bylo použito zařízení Flexicoat 850 od firmy Hauzer (obr. 22), které funguje na principu magnetického naprašování. Pro zajištění kvalitní adheze vrstvy k povrchu vzorku bylo nutné v první řadě povrch řádně připravit. Vzorky byly ponořeny do vhodné nádoby s roztokem izopropylalkoholu, kde povlakovaná plocha vzorku musí být volně přístupná pro kapalinu. Tato nádoba je dále ponořena do lázně s destilovanou vodou v ultrazvukové čističce. Vzorky jsou zde tak mechanicky očištěny a zároveň odmaštěny. Proces čištění v tomto případě trvá 25 minut. Vzorky musí být následně vysušeny a bezprostředně poté přesunuty do pracovní komory stroje, aby nedošlo k opětovné kontaminaci povrchu. Špatně vyčištěné vzorky mohou kromě nekvalitní vrstvy narušit celý proces pokovení.



Obr. 22 Přístroj Hauzer Flexicoat 850 a pracovní komora přístroje s pomocnými prvky

7.1.1 PŘÍPRAVNÁ FÁZE

Pro nastavení parametrů (tabulka 5) byly k dispozici zkušební tělesa pro tahovou zkoušku z materiálu A. S ohledem na výsledky z DSC byly parametry procesu přizpůsobeny teplotnímu omezení použitého materiálu. Proces bylo nutné rozdělit do depozičních a chladících cyklů (obr. 23), jelikož v průběhu depozice dochází ke kumulaci tepla v komoře. Bez chladících cyklů by časem došlo k degradaci vzorků vlivem vysoké teploty. Maximální teplota byla nastavena na 80 °C.



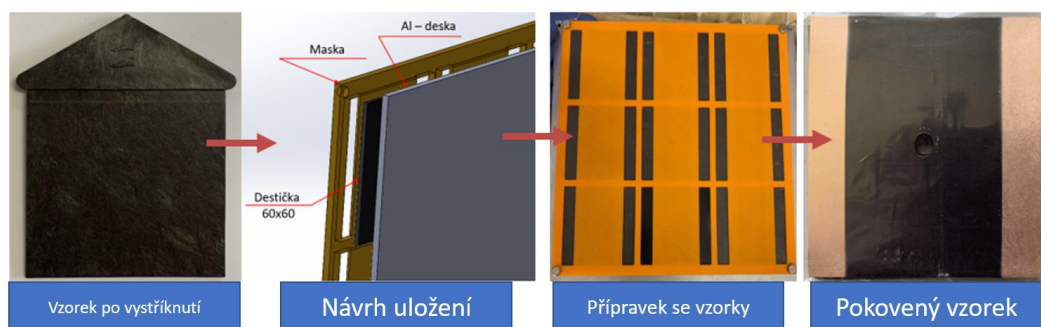
Obr. 23 Zjednodušené schéma průběhu procesu pokovování metodou PVD znázorňující kumulaci tepla v pracovní komoře stroje.

Tabulka 5 Proces pokovování přípravné fáze

Proces povlakování		
Příprava		
Čištění	Použitý mechanismus	Ultrazvuk
	Doba čištění [min]	25
	Použitý roztok	C ₃ H ₈ O
Parametry procesu		
Pokovování	Depoziční cyklus [hod.]	1
	Počet sérií	3
	Chladicí cyklus [hod.]	1
	Celkový čas procesu [hod.]	6
	Umístění v komoře	Statické

7.1.2 POKOVOVÁNÍ DESTIČEK

Nastavení bylo přizpůsobeno podle zkušeností z přípravné fáze. Pro dosažení silnější vrstvy byla doba prodloužena na 10 hodin čistého pokovování. Celkový čas procesu byl s přestávkami na chlazení 20 hodin (tab. 6). Vzorky byly umístěny v pracovní komoře ve speciálním přípravku, který plní funkci maskování a pevně stanovuje polohu vzorků v prostoru (obr. 24). Přípravek byl navržen v CAD programu SolidWorks a následně vytisknut 3D tiskárnou. Vzorky byly upraveny na rozměr 60 mm × 60 mm (vtoková soustava byla odstraněna).

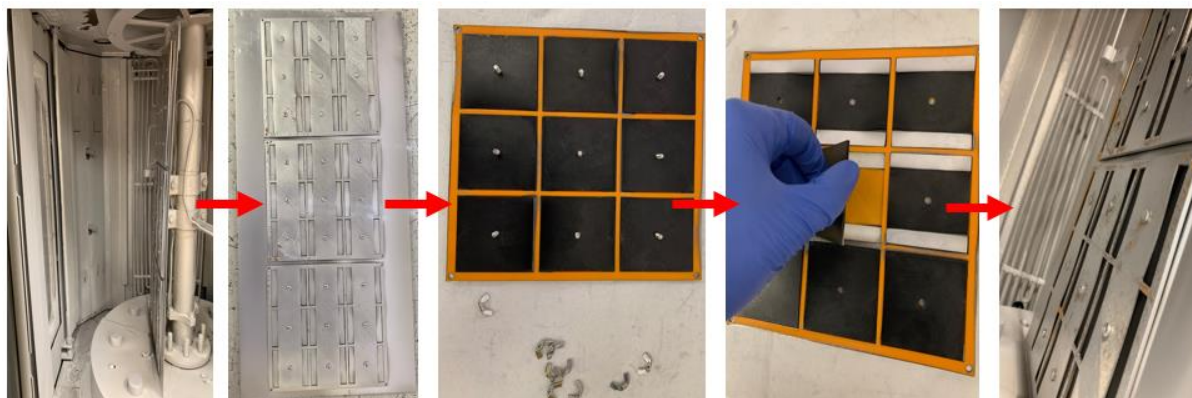


Obr. 24 Zachycení průběhu příprav až po výsledný výrobek

Tabulka 6 Proces pokovování destiček pro zkoušku teplotní roztažnosti metodou PVD

Proces povlakování		
<i>Příprava vzorků</i>		
Čištění	Použitý mechanismus	Ultrazvuk
	Doba čištění [min]	25
	Použitý roztok	C ₃ H ₈ O
<i>Parametry procesu</i>		
Pokovování	Depoziční cyklus [hod.]	1
	Chladicí cyklus [hod.]	1
	Celkový čas procesu [hod.]	20
	Umístění v komoře	Statické

Samostatně bylo pokoveno 27 vzorků symetricky z obou stran (obr. 25). Důvodem byla úspora vzorků pro zkoušku elektrickým proudem dle varianty A viz kapitola Zkouška výhřevnosti elektrickým proudem, kdy byla na jedné straně zkoušena samotná vrstva a na straně druhé materiál.



Obr. 25 Průběh pokovování metodou PVD při oboustranné aplikaci.

7.2 GALVANICKÉ POKOVOVÁNÍ A LOKÁLNÍ GALVANICKÉ POKOVOVÁNÍ (TAMPONOVÁNÍ)

Pro metodu galvanického povlakování a lokální galvanické pokovování byly zvoleny dvě varianty. První varianta pracuje s PVD předúpravou, zatímco druhá varianta pracuje s původním povrchem vzorku. Důvodem je předpoklad špatné adheze kovu na povrch polymeru. Varianta s PVD předúpravou docílí tenké vrstvy v místě budoucího pokovení. Tím bude využita dobrá adheze PVD vrstvy k povrchu polymeru a následná vrstva z galvanického pokovování bude mít vhodnější podmínky pro vytvoření dobré adheze v místě PVD povlaku.

Předúprava PVD

Předúprava byla provedena ve velmi krátkých časech (tabulka 7), aby výsledná vrstva byla dostatečně tenká. V takovém případě není nutné proces cyklicky dělit, jelikož v tak krátkém časovém úseku nedojde k přílišné kumulaci tepla v komoře.

Tabulka 7 Parametry procesu předúpravy PVD

Proces PVD předúpravy		
Příprava		
Čištění	Použitý mechanismus	Ultrazvuk
	Doba čištění [min]	25
	Použitý roztok	C ₃ H ₈ O
Parametry procesu		
Pokovování	Depoziční cyklus [min.]	5-60
	Chladicí cyklus [hod.]	-
	Umístění v komoře	Statické



Předúprava byla nejprve aplikována na čtyřech sériích (série 1-4 tab. 8) s celkovým počtem 27 vzorků v podobě destiček 60 mm × 60 mm. První výsledky však naznačily, že svými parametry nejvíce vyhovuje série 1 (0,6 μm). Povlaky z vyšších sérií (série 2, 3 a 4) jsou příliš silné, což následný proces galvanického pokovování může narušit. Z toho důvodu byla provedena další předúprava s cílem získat více vzorků s podobnou či ještě nižší výslednou tloušťkou (série 5-7 viz tab. 8).

Tabulka 8 Parametry první série předúprav PVD pro galvanické pokovování

Série	Doba depozice [min.]	Tloušťka vrstvy [μm]	Počet [ks]
1	15	0,6*	5
2	30	1,25	9
3	45	1,875	9
4	60	2,5	4
5	5	0,2*	9
6	10	0,4*	9
7	15	0,6*	9

* Takto označené tloušťky jsou vypočtené na základě lineárního nárůstu vrstev, jelikož se svými rozměry pohybují pod hranicí rozlišovací schopnosti přístroje pro měření tlouštěk vrstev (1 μm).

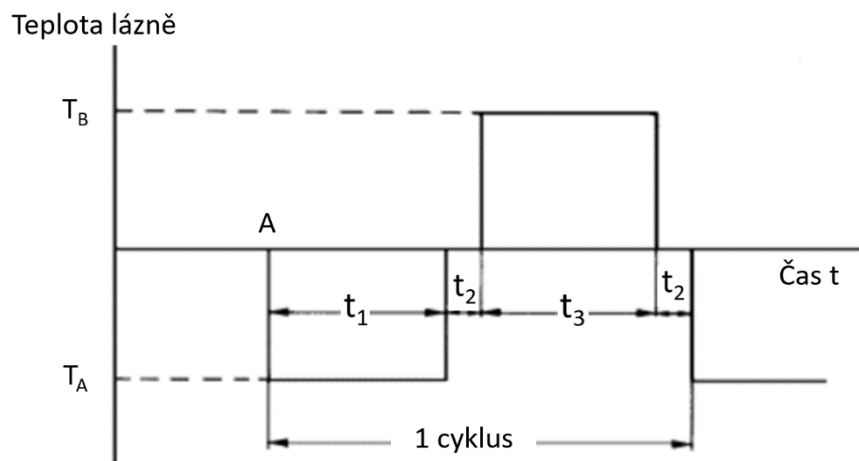
8.1 ZKOUŠKA RYCHLOU ZMĚNOU TEPLOTY

CÍL

Prověření adheze vrstev rychlou změnou teploty (teplotním šokem) v různých prostředích. [33]

PROVEDENÍ

Vzorek s vytvořeným elektricky vodivým povlakem je střídavě vystaven nízkým a vysokým teplotám v rychlém sledu. Použité prostředí nesmí narušovat materiál vzorku ani jeho povrchové úpravy. Tyto materiály nesmějí též měnit vlastnosti prostředí. Schéma jednoho cyklu je znázorněno na obrázku 26. [33]



T_B	Teplota horkého prostředí
T_A	Teplota studeného prostředí
t_1	Čas výdrže na nízké teplotě
t_2	Čas nutný pro přesun vzorku
t_3	Čas výdrže v horké lázni
A	Počátek měření

Obr. 26 Schéma průběhu zkoušky rychlou změnou teploty [33]

8.1.1 ZKOUŠKA RYCHLOU ZMĚNOU TEPLoty Z CHLADNÉHO PLYNNÉHO PROSTŘEDNÍ DO HORKÉ KAPALNÉ LÁZNĚ

Průběh zkoušky odpovídá možným reálným podmínkám.

Ke zkoušce byl použit regulovatelný mrazicí box nastavený na $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (T_A) a horká lázeň v podobě vody o teplotě $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (T_B). Nádoba (určena pro vyšší teplotu) byla pro zajištění stabilní teploty připojena na tepelný zdroj. Pro zpřesnění měření byla teplota prostředí monitorována termočlánky.

Pokovený vzorek byl střídavě umístěn z prvního prostředí do druhého, podle schématu na obrázku 26. Výdrž na nízké teplotě byla 24 h (t_1), aby byl vzorek dostatečně vychlazen, poté byl vzorek přesunut do horké lázně, kde setrval 300 s (t_3). Čas nutný pro přesun vzorku z jedné lázně do druhé činil 10 s (t_2). V první řadě byl stanoven počet pěti cyklů. Po zpřísnění podmínek byl počet cyklů zvýšen na 50.

8.1.2 ZKOUŠKA RYCHLOU ZMĚNOU TEPLoty VE DVOU KAPALNÝCH PROSTŘEDÍCH

Zkouška ve dvou kapalných prostředích byla zvolena dodatečně, pro zajištění náročnějších podmínek pro vzorky, na nichž předchozí varianta zkoušky neměla dopad.

Ke zkoušce se použijí dvě oddělené nádoby. Obě nádoby musí mít dostatečný objem pro ponor pozorovaného vzorku. Jedna nádoba (určena pro nízkou teplotu) musí být podle požadované teploty řádně izolována. V této nádobě byl umístěn tekutý dusík o teplotě $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ (T_A). Druhá nádoba (určena pro vyšší teplotu) musí být buď řádně izolovaná, nebo musí být napojena na stabilní tepelný zdroj. Nádoba pro vodu o teplotě $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (T_B) byla vybavena vnějším tepelným zdrojem. Pro zpřesnění měření byla teplota lázně monitorována termočlánky.

Pokovený vzorek byl střídavě umístěn z prvního prostředí do druhého, podle schématu na obrázku 26 při počtu pěti cyklů. Výdrž na nízké teplotě byla 300 s (t_1), poté byl vzorek přesunut do horké lázně, kde setrval 300 s (t_3). Čas nutný pro přesun vzorku z jedné lázně do druhé činil 10 s (t_2).



		Podoba prostředí	Teplota prostředí
Použitá prostředí	Kapalné	H ₂ O	+ 100 °C
		N ₂	- 196 °C
	Plynné	Vzduch	- 40 °C

8.2 ZKOUŠKA VÝHŘEVNOSTI DÍLU ELEKTRICKÝM PROUDEM

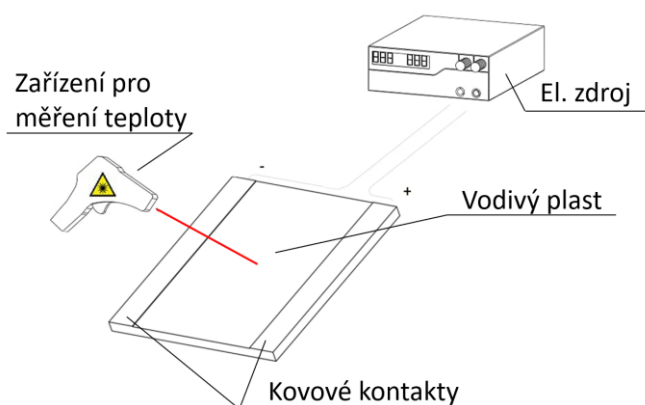
CÍL

V praxi se předpokládá, že součást bude zapojena na elektrický zdroj a bude skrz ni procházet elektrický proud, díky čemuž dojde k vyhřátí součásti.

Cílem zkoušky výhřevnosti elektrickým proudem je určení přesných hodnot pro dosažení stanovené teploty po zapojení do elektrického obvodu.

PROVEDENÍ

K provedení zkoušky bylo nejprve nutné nanést kovové povlaky na předem definovaná místa, aby bylo možné vzorek zapojit do elektrického obvodu. Vzorek s nanesenými kovovými elektrodami byl zapojen do elektrického obvodu (obr. 27) s konstantním napětím a zvyšujícím se proudem. Měření teploty probíhalo kontinuálně.

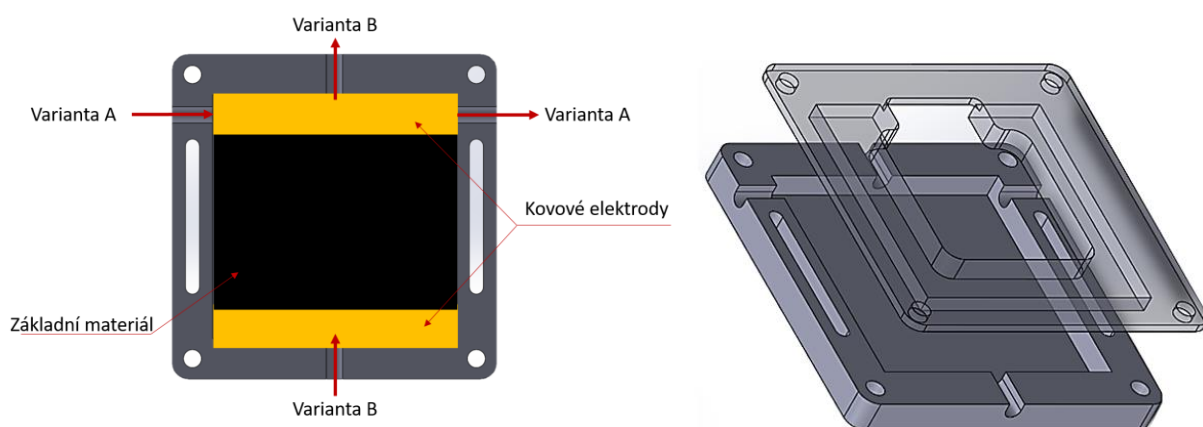


Obr. 27 Zjednodušené schéma zkoušky výhřevnosti elektrickým proudem

POPIS

Ke zkoušce byl využit laboratorní zdroj Voltcraft PPS-11360. Pro zapojení vzorků bylo vytvořeno několik přípravků podle tvaru a typu zkoušky. Přípravky byly navrženy v CAD programu SolidWorks a následně vytištěny na 3D tiskárně. Po zapojení vzorku do obvodu byl zdroj nastaven na hodnoty 12 V a 0,1 A. Po 15 sekundách byla hodnota proudu zvyšována vždy o 0,1 A, dokud nebylo dosaženo teploty 60 °C. K měření teploty byl využit inframetěr a termočlánky.

Zkouška byla prováděna ve dvou variantách (obr. 28). Pro ověření funkčnosti povlaku vzhledem k jeho tloušťce byla zavedena na počátku zkoušení Varianta A. Varianta B má za cíl ověřit funkčnost výrobku.



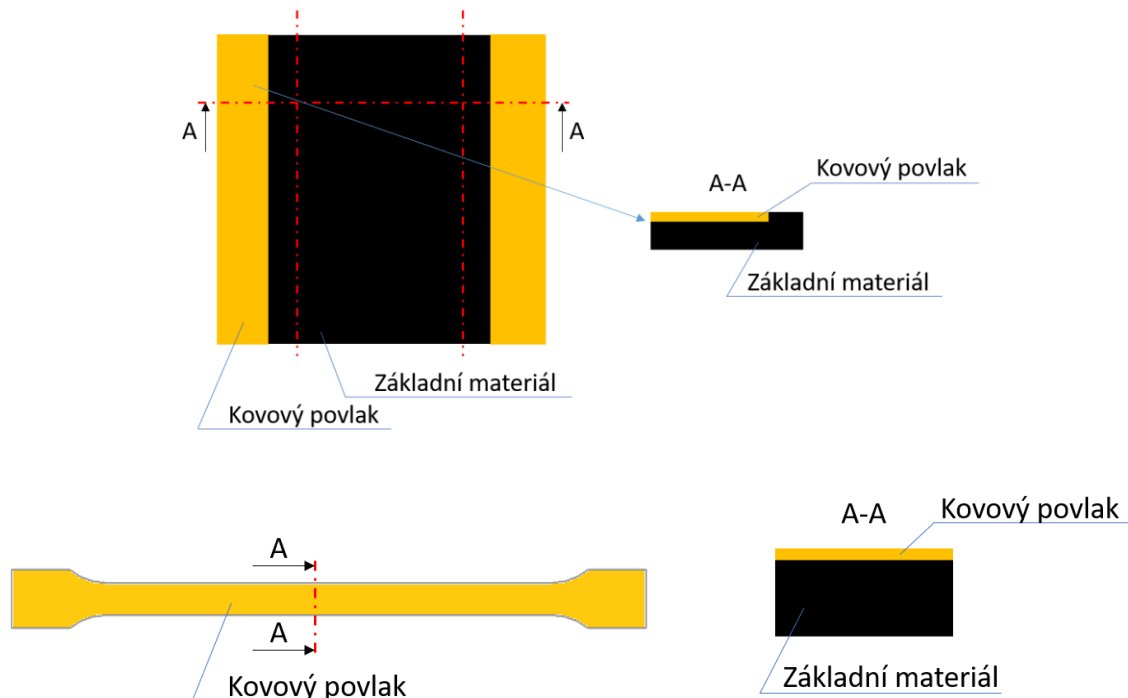
Obr. 28 Znáznornění principu variant zkoušky výhřevnosti elektrickým proudem (vlevo) a model přípravku.

9.1 MIKROSKOPIE

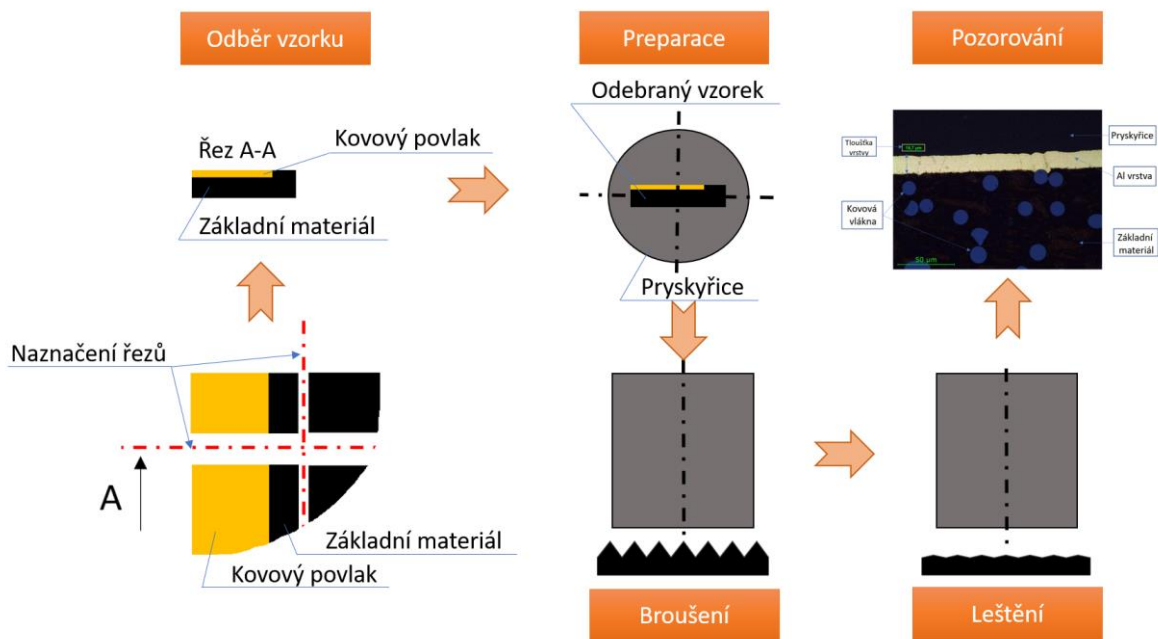
Pozorování adheze vrstev, vyhodnocení struktury povlaků a definování tloušťek bylo provedeno mikroskopií. Pro vytvoření výbrusů byla využita metalografická laboratoř ČVUT v Praze FS na Ústavu materiálového inženýrství. Pro odebrání vzorků (obr. 29) byla použita stolní rozbrušovací pila LECO MSX 205 s kotoučem 102510P. Pro pozorování struktury povlaků byl využit stereomikroskop SZP 11-P.

POSTUP (VIZ OBR. 29-30)

1. Odběr vzorku
2. Preparace za studena (zalití do epoxidové pryskyřice a následné vytvrzení při pokojové teplotě)
3. Broušení
4. Leštění
5. Pozorování



Obr. 29 Znárodnění řezů (červená čerchovaná čára) pro jednotlivé vzorky a naznačení pozorovaných řezných ploch.



Obr. 30 Postup přípravy vzorku pro mikroskopické pozorování.

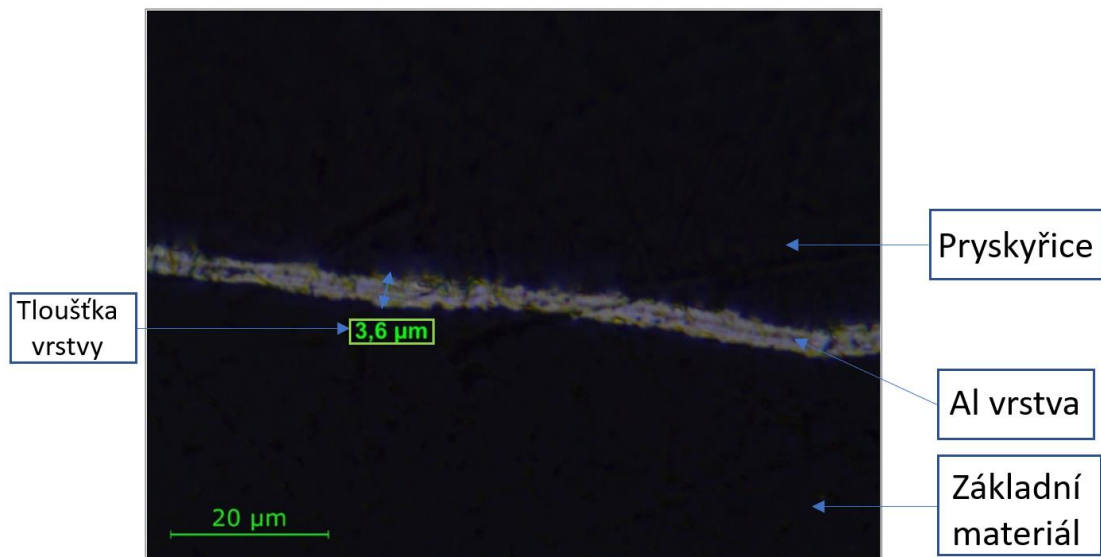
9.1.1 HLINÍKOVÁ VRSTVA

Tělíska pro zkoušku tahem byla rozdělena do tří sérií podle doby depozice. Pomocí světelné mikroskopie s následným softwarovým postprocesem byly zhotoveny snímky pro pozorování viz obr. 31. Byla stanovena tloušťka všech povlaků viz tabulka 10. Rozptyl naměřených hodnot byl v řádu setin mikrometru.

Tabulka 10 Znárodnění tlouštěk vrstev pro daný čas pokovování

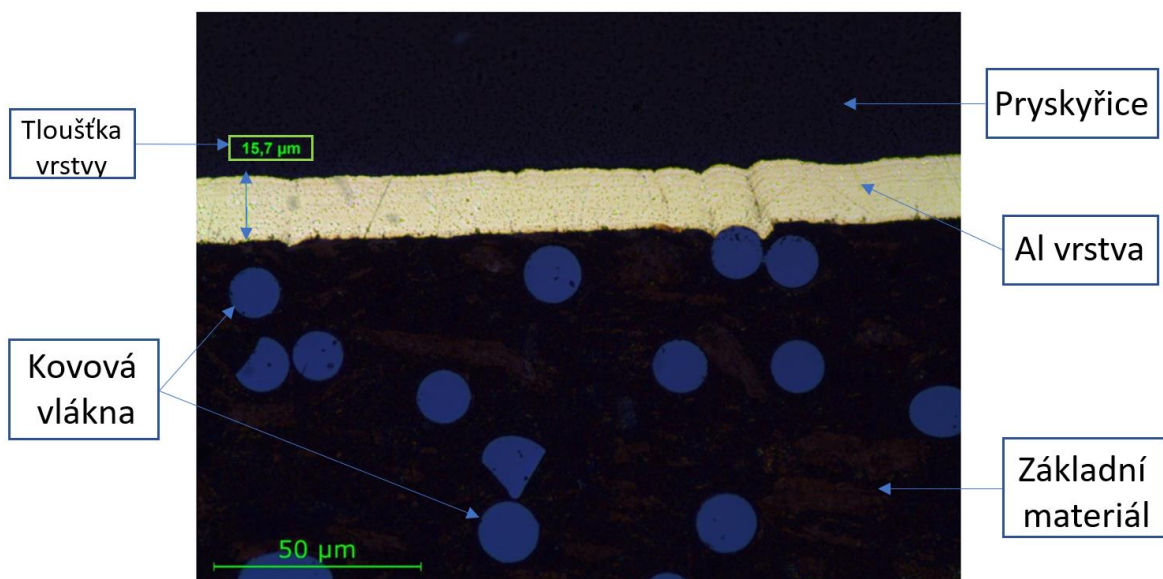
	Doba depozice [min]	Tloušťka vrstvy [μm]
Série 1	60	1,5
Série 2	120	2,6
Série 3	180	3,6





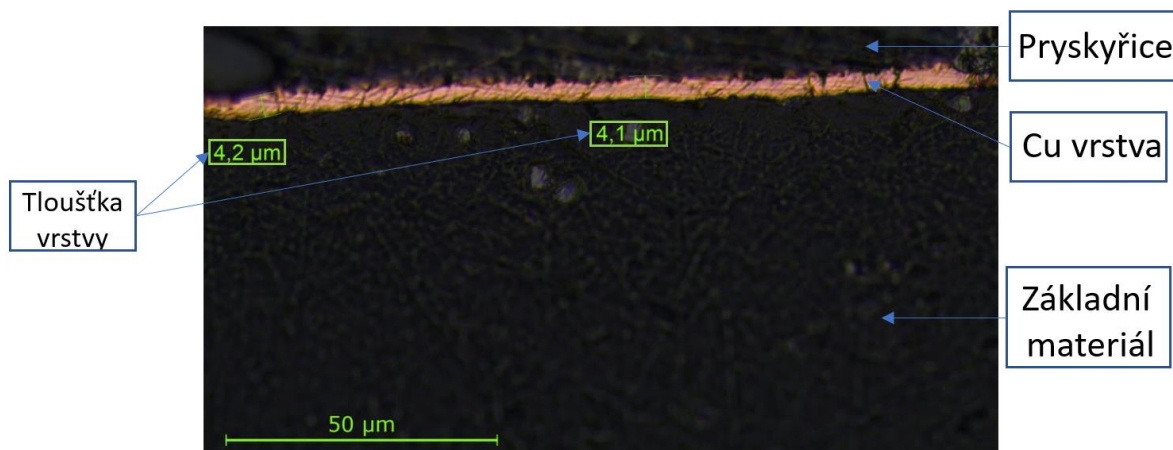
Obr. 31 Snímek z pozorování Al povlaku na materiálu A odpovídající sérii 3 v tab. 10.

Pozorování vzorků odebraných z destiček probíhalo obdobně. Vzorky byly procesu PVD vystaveny delší dobu, a proto i výsledná tloušťka vrstev dosahovala vyšších hodnot. Příklady snímků pro odečítání tlouštěk jsou na obr. 32 – Al povlak na materiálu B a obr. 33 – Cu povlak na materiálu C).



Obr. 32 Snímek zachycující tloušťku Al povlaku na materiálu B.

9.1.2 VRSTVA MĚDI



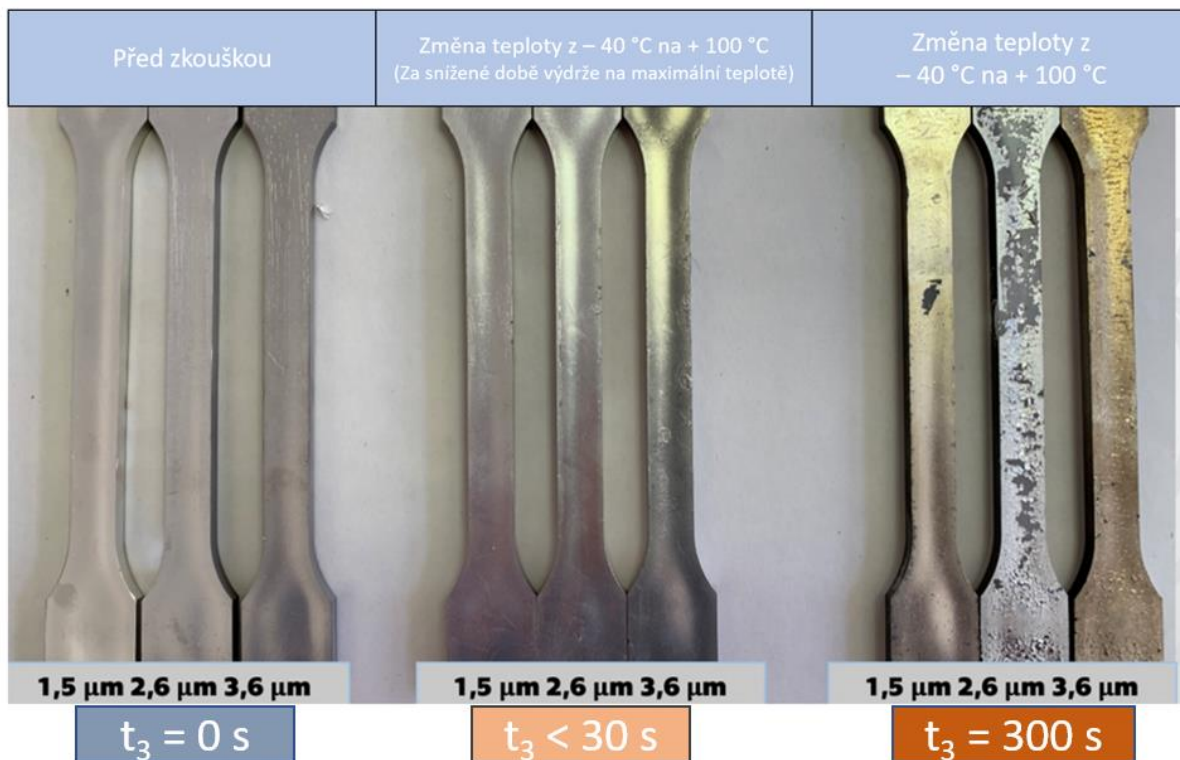
Obr. 33 Snímek zachycující tloušťku měděného povlaku na materiálu C

9.2 ZKOUŠKA RYCHLOU ZMĚNOU TEPLOTY

9.2.1 VRSTVA HLINÍKU

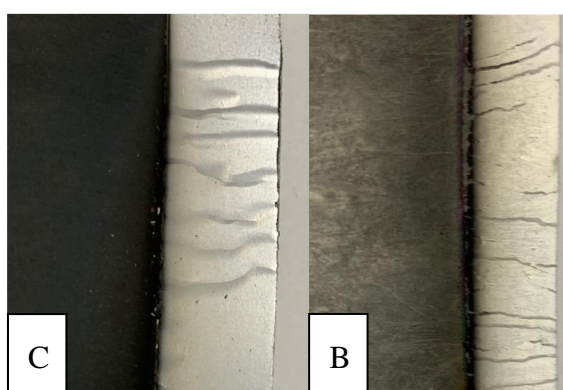
Zkouška byla provedena na tělíscích pro tahovou zkoušku z materiálu A a 60 mm × 60 mm z materiálů B a C.

V případě tahových tělísek z materiálu A hliníkový povlak rychle degradoval. Při standardní době trvání zkoušky došlo ke globální degradaci vrstvy, proto bylo přijato opatření, a to zkrácení času výdrže na maximální teplotě (do 30 sekund). I v tomto případě docházelo k lokálním narušením vrstev (obr. 34).

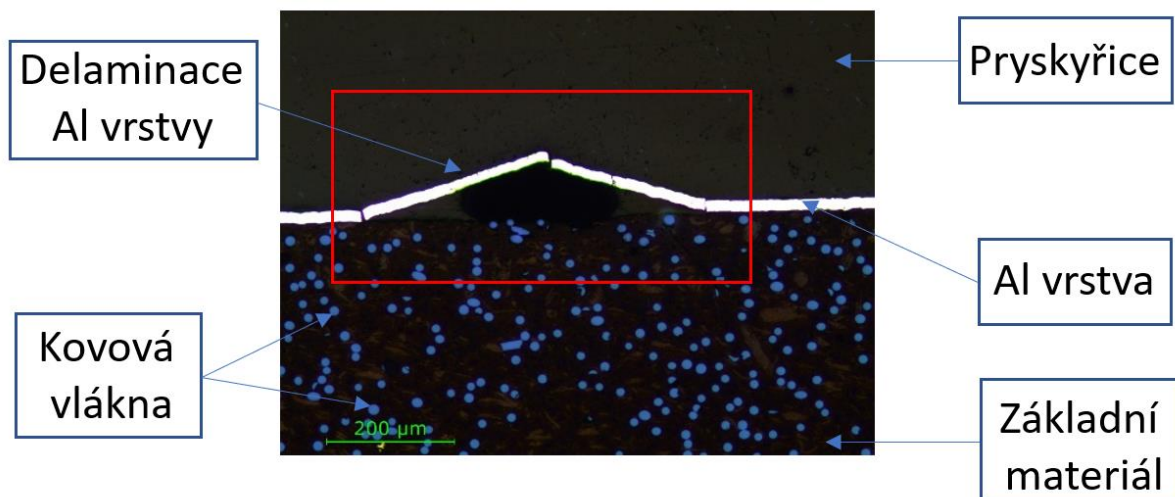


Obr. 34 Porovnání vzorků pokovených vrstvou hliníku technologií PVD při různých tloušťkách povlaku po zkoušce rychlou změnou teploty.

Výsledek zkoušky u destiček $60\text{ mm} \times 60\text{ mm}$ s hliníkovým povlakem dopadl obdobně pro materiál B i C (obr. 35). Podmínky zkoušky byly nastaveny stejně jako v případě tělísek pro zkoušku tahem, tedy byla aplikována doba setrvání na vysoké teplotě $t_3 = 300\text{ s}$, a i v druhé variantě se zkráceným časem $t_3 < 30\text{ s}$. Výbrus vzorku s deformovaným hliníkovým povlakem je pozorovatelný na obr. 36.



Obr. 35 Porovnání výsledku zkoušky rychlou změnou teploty s tloušťkou přibližně $16\text{ }\mu\text{m}$. Vlevo materiál C a vpravo materiál B. Podmínka zkoušky výdrže na teplotě těchto vzorků odpovídá $t_3 = 300\text{ s}$.



Obr. 36 Mikroskopie zachycující delaminaci al povlaku v příčném řezu na materiálu B. Podmínka zkoušky výdrže na teplotě tohoto vzorku odpovídá $t_3 = 300$ s.

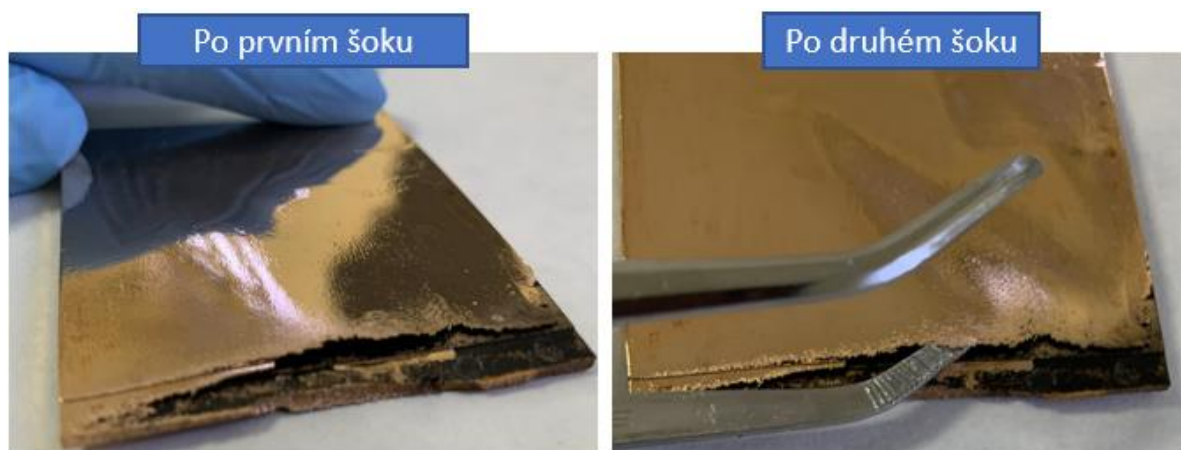
Na základě nevyhovujících výsledků byla varianta kontaktu s vrstvou Al vyřazena.

9.2.2 VRSTVA MĚDI

Jelikož byla měď jako materiál vrstvy použita až po hliníku, nebylo nutné zavádět přípravnou fázi i pro tento materiál a bylo využito poznatků z pokovování hliníkem. Povlak tedy nebyl aplikován na tělíska pro tahovou zkoušku, ale jen pro destičky 60 mm × 60 mm. Stanovenému kritériu vyhověl materiál C s měděným povlakem, a to bez známek znehodnocení, a proto byla zavedena doplňující kritéria. Počet cyklů změn teploty byl zvýšen z 5 na 50, což však nemělo na výsledek významný vliv. Adheze nebyla narušena ani při padesáti cyklech. Dalším doplňujícím kritériem byla změna chladicího média s cílem dosáhnout rapidnějšího šoku z nižších teplot. Zvoleno bylo chladicí médium v podobě dusíku v tekutém stavu (- 196 °C) při standardních pěti cyklech. Adheze porušena nebyla.

9.2.3 VRSTVA MĚDI VYTVOŘENÝ GALVANICKÝM POKOVOVÁNÍM

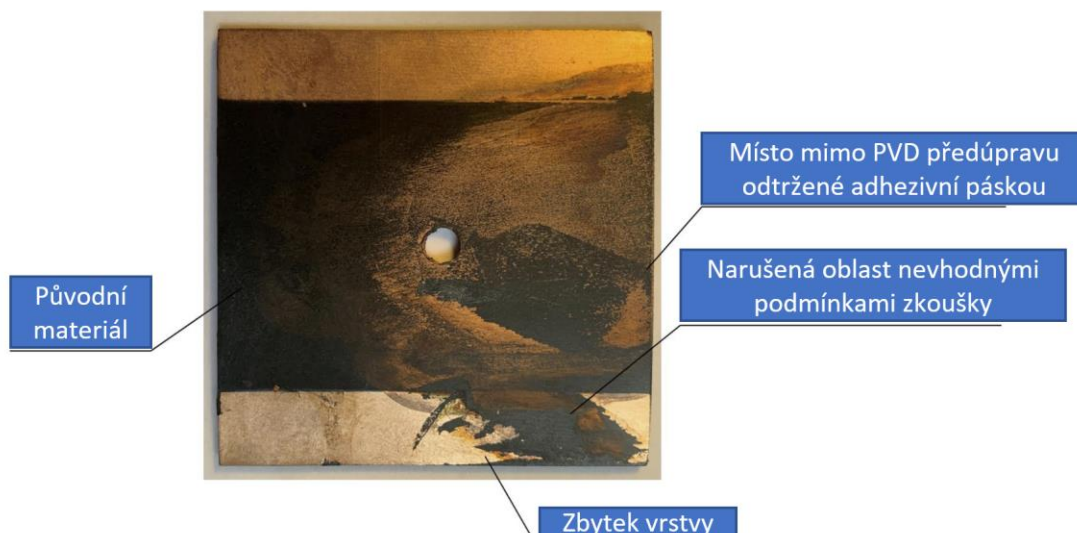
Stejně jako v případě PVD povlakování byly vzorky podrobeny zkoušce rychlou změnou teplot z chladného plynného prostředí do horké lázně. Test byl proveden na vzorcích bez PVD předúpravy (obr. 37) a s PVD předúpravou o tloušťce povlaku 0,6 μm . Vzorek bez PVD předúpravy zkouškou rychlé změny teplot neprošel. Po prvním cyklu vzorek vykazoval lokální narušení adheze a po cyklu druhém byla adheze porušena kompletně.



Obr. 37 Zachycení narušení adheze vrstvy z Cu na vzorku bez PVD předúpravy.

Vzorek s PVD předúpravou vydržel stanovený počet teplotních cyklů bez známek poškození. V návaznosti na tento výsledek bylo galvanické pokovování orientováno na vzorky s velmi tenkou PVD vrstvou (zejména tedy typově série 1 a 5 – viz Tabulka 8 kapitola galvanické pokovování a lokální galvanické pokovování).

Vzorek s PVD předúpravou, na níž bylo aplikováno lokální galvanické pokovování, je zachycen na obrázku 38. Na obrázku je dobře pozorovatelná oblast bez předúpravy, kde proběhla rychlá zkouška pro ověření adheze povlaku pomocí adhezivní pásky. Výsledek tohoto testu byl jednoznačný a plně se shodoval s výsledky z galvanického pokovování, tzn. že adheze povlaku v místě bez PVD předúpravy není kvalitní. V místě předúpravy však povlak testu vyhověl. Dále je na obrázku 38 vpravo dole zřejmá oblast deformace povlaku, která byla způsobena nevhodnými podmínkami nanášení vrstvy (nevhodné nastavení proudové hustoty). Tento jev se vyskytl i v prvních pokusech galvanického pokovování.



Obr. 38 Vzorek vyrobený tamponováním po aplikaci adhezivní pásky.

9.3 ZKOUŠKA VÝHŘEVNOSTI ELEKTRICKÝM PROUDEM

Zkouška prokázala, že pro vyhřátí dílu na požadovanou teplotu odpovídá hodnota proudu mezi 1-2 A při zkoušce v laboratorním prostředí. Zkouška však také odhalila teplotní nestálost výhřevnosti. U materiálu B docházelo ke značné koncentraci teplot na středu vzorku. Tato skutečnost může mít původ v nevhodném toku taveniny a špatné distribuci vodivé fáze v kompozitu při výrobě vzorku vstřikováním. Materiál C vykazoval podobný problém, avšak výkyv teplot nebyl až tak patrný, proto byl materiál C vyhodnocen jako vhodnější. Hodnoty proudu a odpovídajících teplot jsou naznačeny v tabulce 11 pro ukázkový případ.

Tabulka 11 Teploty vzorku z materiálu C při různých proudech.

I [A]	TEPLOTA VZORKU [°C]
0,2	24
0,4	25,4
0,6	28,2
0,8	46,7
1,0	62,3
1,2	68,2

10 PROVĚŘENÍ CHARAKTERISTICKÝCH VLASTNOSTÍ ZVOLENÉHO KOMPOZITNÍHO SYSTÉMU

10.1 MECHANICKÉ ZKOUŠKY

Pro zjištění mechanických vlastností bylo zvoleno několik zkoušek, které následně porovnávají výsledky s neplněným PE-HD a Materiálem C, který vyšel ze zkoušek nejlépe.

10.1.1 ZKOUŠKA TAHEM

POSTUP

Zkušební tělísko bylo upnuto do protilehlých čelistí. Po aretaci začne být tělísko namáháno tahovou silou v podélné ose vzorku, což vede k jeho deformaci. Rychlost polohování byla konstantní, dokud se tělísko nepřetrhne či nedosáhne předepsaného prodloužení. Průběh zkoušky byl v reálném čase zaznamenáván. Výsledkem zkoušky byla závislost zatěžující síly na deformaci vzorku. Doporučené prostředí má teplotu 23 ± 2 °C a relativní vlhkost 50 ± 10 %.

[36]

Zkouška byla provedena na trhacím stroji ZD 10 Walter (obr. 39). Nominální vzdálenost čelistí byla nastavena na 115 mm a rychlost polohování na 50 mm/min. Mez pevnosti σ_m byla počítána dle rovnice (1).

$$\sigma_m = \frac{F_m}{A} \quad (1)$$

Kde:

F_m = maximální síla [N]

σ_m = mez pevnosti [MPa]

A = počáteční průřez [mm²]

Aritmetický průměr byl počítán podle rovnice:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (2)$$



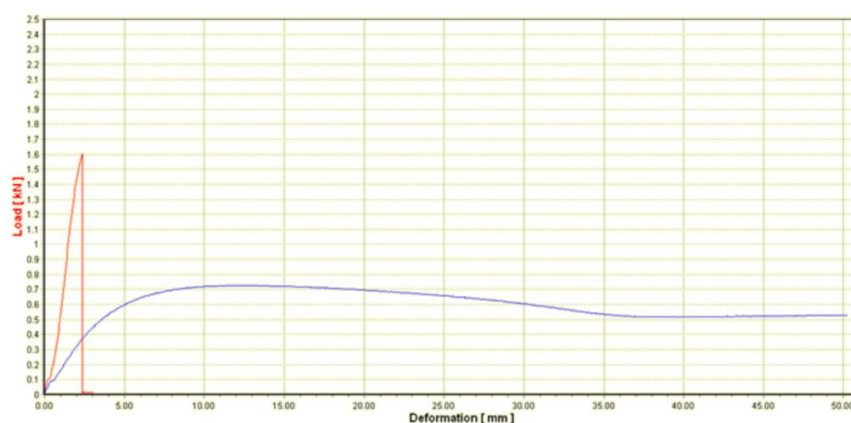
Směrodatná odchylka byla počítána podle rovnice:

$$s_m = \sqrt{\frac{1}{(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (3)$$



Obr. 39 ZD 10 Walter stroj pro tahovou zkoušku

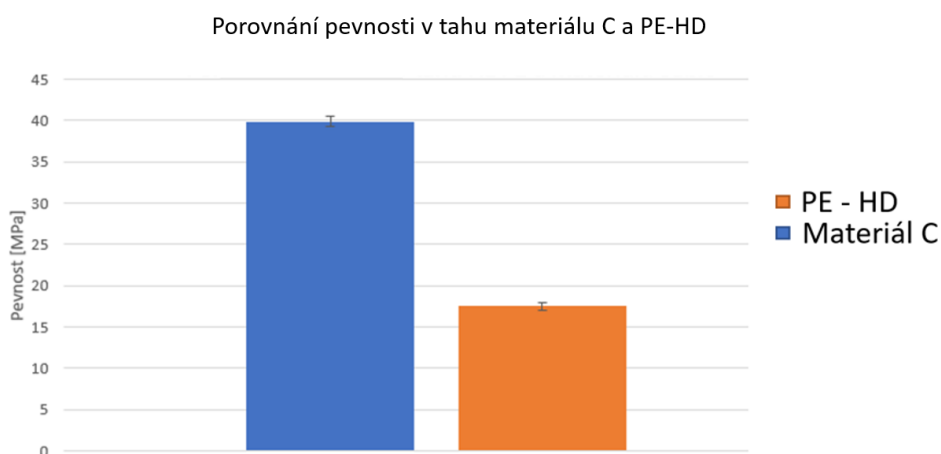
Z každého měření byl pořízen záznam v podobě pracovního diagramu F- Δ L (znázornění tohoto diagramu a porovnání zkoumaných vzorků viz obr. 40). Okamžik porušení se v případě materiálu C na grafu projevil ostrým maximem (obr. 40 - červená křivka) a následným poklesem zatěžující síly bez vytvoření tzv. krčku (obr. 41 – černý vzorek), zatímco v případě klasického PE-HD nedochází po dosažení maxima k lomu (na vzorku se vytvoří tzv. krček s novým uspořádáním makromolekul a tah může pokračovat velmi dlouho, proto bylo nastaveno maximální prodloužení 50 mm – obr. 40 – modrá křivka). Rozdíl v chování vzorků mezi materiály A a C je dán rapidním snížením houževnatosti materiálu C.



Obr. 40 Tahový digram materiálu C (Červený) a PE-HD (Modrý).



Obr. 41 Porovnání porušení materiálu C a PE-HD zkouškou tahem. V případě PE-HD je možné pozorovat vytvoření tzv. krčky, zatímco materiál C praskl křehce s minimální prodloužením.



Obr. 42 Porovnání pevnosti v tahu materiálu C a PE-HD

10.1.2 RÁZOVÁ A VRUBOVÁ HOUŽEVNATOST CHARPY

Rázová houževnatost je zkoušena přerážením zkušebního tělíska v podobě hranolu za pomoci kladiva Charpy s definovanými rozměry a hmotností. Rázová houževnatost vychází z energie spotřebované pro přerážení zkušebního tělesa. Energie je vztažena k průřezu vzorku dle rovnice (4). [37]

Během zkoušky se také zaznamenává typ přerážení:

- C – úplné a částečné, kdy obě části drží pohromadě jen tenká vrstva
- P – částečné
- N – nepřeráženo

$$a_{cU} = \frac{E_c}{h \cdot b} \quad (4)$$

Kde:

a_{cU} = Rázová houževnatost [kJ/m^2]

E_c = Korigovaná spotřebovaná energie při přeražení [kJ]

b = Šířka vzorku [mm]

h = Tloušťka vzorku [mm]

Zkouška vrubové houževnatosti počítána dle (5) se v provedení se zkouškou rázové houževnatosti shoduje až na vrub, kterým je opatřeno zkušební tělísko. Vrub je umístěn uprostřed vzorku na opačné straně, než kde je veden ráz. Vrub odpovídá tvaru písmene „V“ a existuje ve třech provedeních, které se od sebe liší poloměrem na kořeni vrubu. [37]

$$a_{cN} = \frac{E_c}{h \cdot b_N} \quad (5)$$

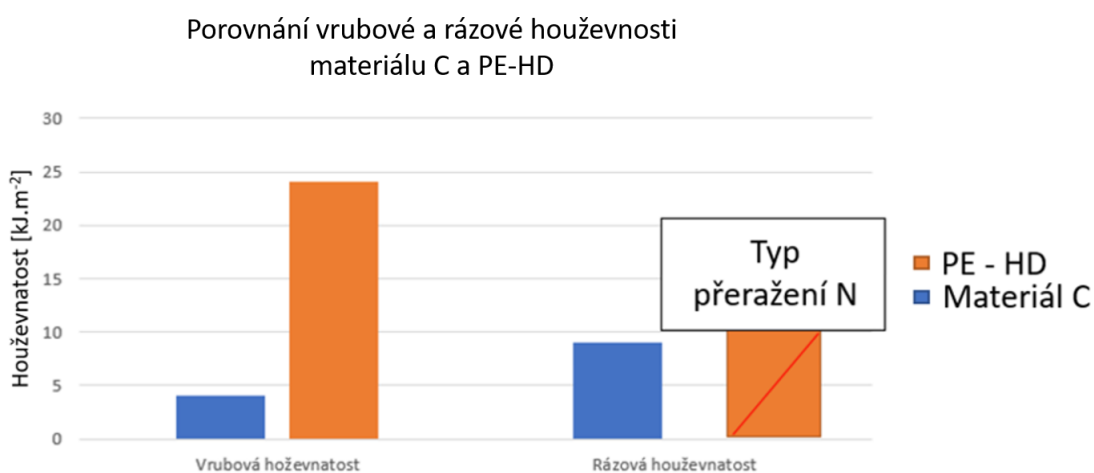
a_{cN} = Rázová houževnatost [kJ/m^2], kde $N = A, B, C$ (typ vrubu)

E_c = Korigovaná spotřebovaná energie při přeražení [kJ]

b_N = Šířka vzorku pod vrubem [mm]

h = Tloušťka vzorku [mm]

Tělíska obou materiálů pro zkoušku vrubové i rázové houževnatosti měla průřez 4×10 mm. V případě zkoušky vrubové houževnatosti byla opatřena vrubem V o hloubce 2 mm, takže výsledný průřez byl 4×8 mm. Z důvodu typu přeražení N u materiálu PE-HD a nízkým hodnotám rozptýlů ostatních výsledků, nebyly odchylky v porovnání hodnot na obr. 43 brány v potaz.



Obr. 43 Porovnání vrubové a rázové houževnatosti materiálu C a PE-HD



10.2 STANOVENÍ HUSTOTY

Pro definování vztahu mezi fázemi byla do spektra zkoušek zařazena i zkouška hustoty. Zkouška byla provedena za pomoci přístroje Electronic Densimeter SD-200L a analytické váhy Kern 770. Hustota materiálu C byla stanovena jako $\rho = 1,44 \text{ g/cm}^3$ a hustota materiálu A byla stanovena jako $\rho = 0,97 \text{ g/cm}^3$. Odlišná hustota je způsobena plněním materiálu.

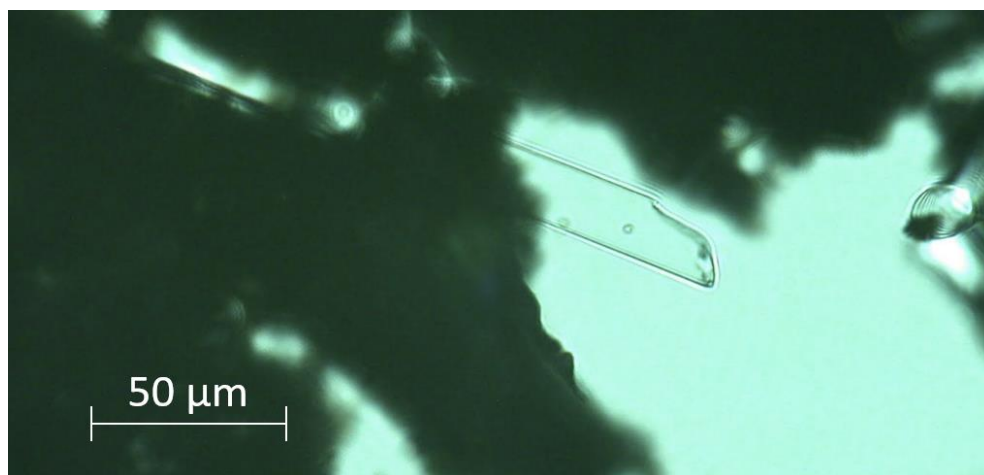
10.3 POZOROVÁNÍ NA SVĚTELNÉM MIKROKSOPU

Pozorování bylo provedeno pomocí polarizačního mikroskopu. Cílem pozorování bylo upřesnit charakteristické rysy jednotlivých fází kompozitu.

Byly zhotoveny dva druhy vzorků pro hodnocení:

- Tenká fólie – připravena na mikrotomu z materiálu C v podobě tělesa pro tahovou zkoušku.
- Zbytek vzorku byl spálen při teplotě $790 \text{ }^\circ\text{C}$ – Materiál C byl následně podroben vysoké teplotě se snahou o degradaci matričního materiálu (PE-HD).

Na světelném mikroskopu nebylo možné pozorovat sekundární fázi ani na vzorku v podobně folie, ani na spáleném vzorku. Pozorovatelná však byla terciální fáze. Jedná se o vlákna, jejichž transparentní podstatu se podařilo potvrdit díky průchodu světla (obr. 44).



Obr. 44 Pozorování vyztužující fáze na tenké folii při průchozím osvětlení. Zvětšení $50\times$. Na snímku je možné pozorovat transparentnost vlákna.

10.4 POZOROVÁNÍ NA ELEKTRONOVÉM MIKROSKOPU

Elektronový mikroskop pracuje s proudem elektronů, které procházejí skrze elektromagnetické čočky, což jsou v podstatě cívky utvářející vhodně tvarované elektrické pole. Značnou předností je výrazně vyšší efektivní zvětšení, jelikož mezní rozlišovací schopnost je úměrná délce použitého záření (elektrony mají značně kratší vlnovou délku než viditelné světlo).

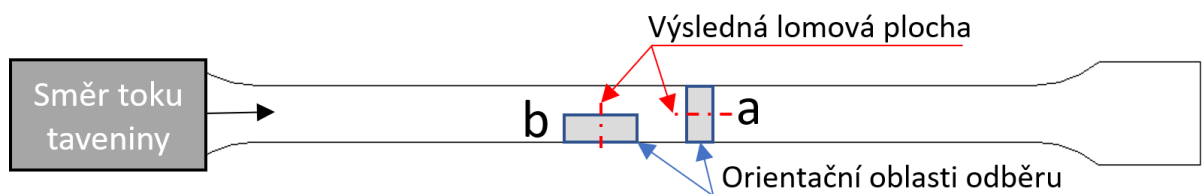
CÍL

- Pořízení detailních snímků struktury
- Definování jednotlivých fází kompozitu
- Prověření adheze matrice k vyztužující fázi

PROVEDENÍ

Bylo nutné nejprve připravit vzorky vhodným způsobem z materiálu C z těles pro tahovou zkoušku, aby bylo možné provést pozorování na elektronovém mikroskopu. Pro pozorování byly zvoleny následující typy vzorků:

- ✓ Lomová plocha
 - a) Křehký lom při teplotě $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve směru toku taveniny (obr. 45 – vzorek a)
 - b) Křehký lom při teplotě $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve směru kolmém vůči toku taveniny (obr. 45 – vzorek b)
- ✓ Zbytek vzorku byl spálen při teplotě $790\text{ }^{\circ}\text{C}$ – Připravena stejným způsobem jako v případě světelné mikroskopie



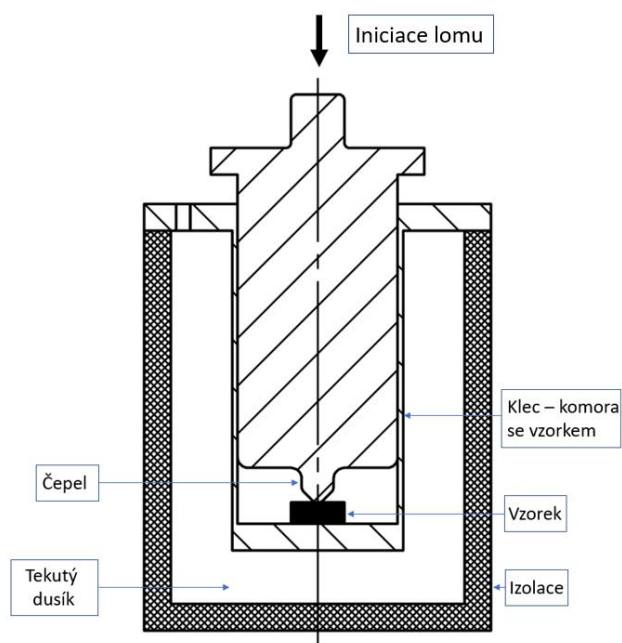
Obr. 45 Znárodnění míst odběru a výsledné lomové plochy

LOMOVÁ PLOCHA

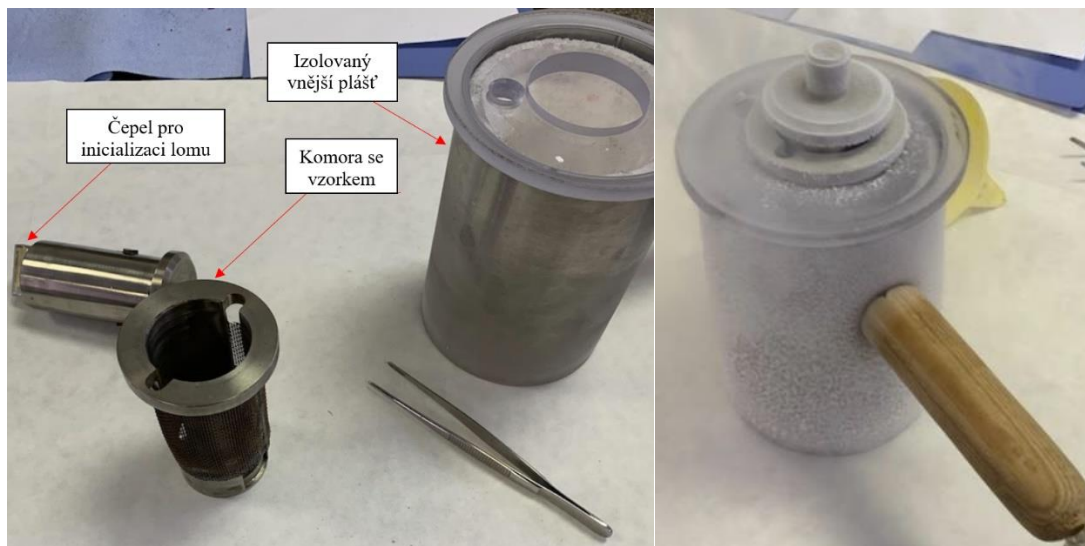
Vzorky byly připraveny ve dvou variantách, které se od sebe lišily směrem pozorování vůči toku taveniny při výrobě. K inicializaci lomu byl použit izolovaný přípravek s čepelí, která se o vzorek do inicializace jen opírá. Po vychlazení dojde k iniciaci lomu. Pro vytvoření lomové plochy byl použit přípravek schematicky znázorněn na obr. 46 a reálně zachycen na obr. 47.

POSTUP

1. Odběr vzorku
2. Úprava vzorku na vhodné rozměry (4 mm × 4 mm × 10 mm) pro následnou manipulaci a pozorování
3. Vložení vzorku do přípravku (V komoře přípravku je umístěna čepel, která po dostatečném vychlazení inicializuje křehký lom za pomoci kladiva – obr. 46)
4. Vychlazení přípravku tekutým dusíkem
5. Jakmile je vzorek vychlazen dojde k inicializaci křehkého lomu vzorku
6. Vzorek je umístěn v uzavřené nádobě, kde nemůže dojít k jeho kontaminování



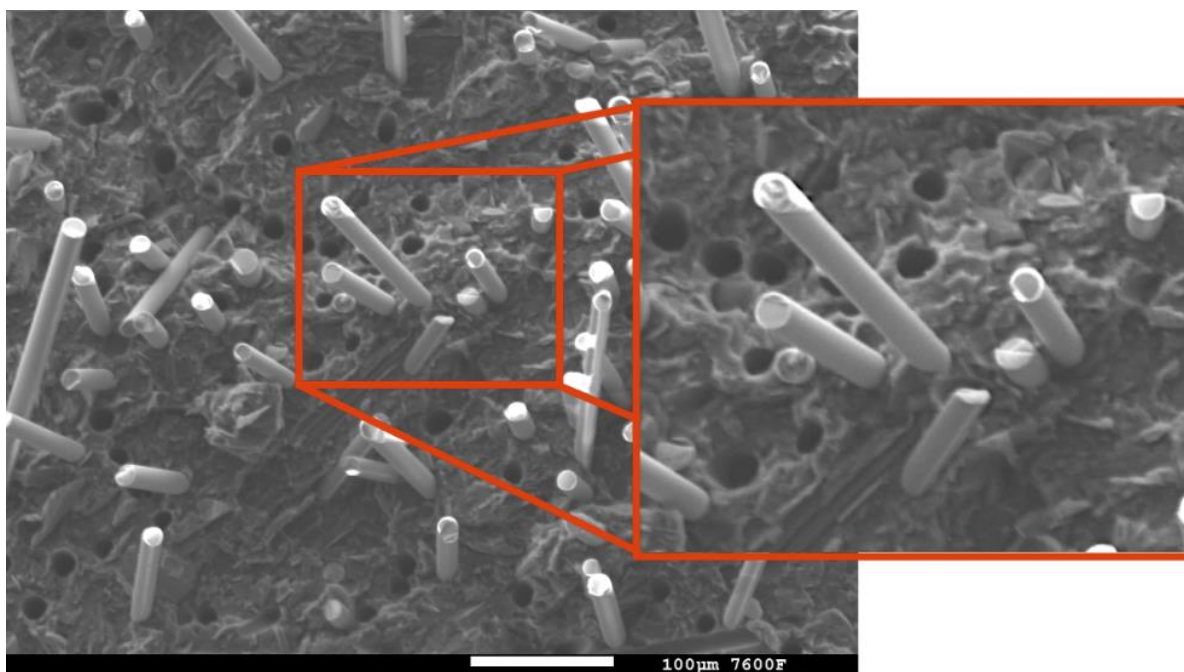
Obr. 46 Řez schématického znázornění přípravku.



Obr. 47 Rozložený přípravek pro vyhotovení vzorku (vlevo) a vpravo složený a vychlazený přípravek před inicializací.

10.4.2 POZOROVÁNÍ VOZRKU LOMOVÁ PLOCHA

Na obrázku 48 je vidět detail holého skleněného vlákna vystupujícího z matrice, tedy bez viditelných částic matrice na povrchu vlákna. Adheze mezi matricí a vláknem je minimální. Při dobré adhezi je vlákno vytržené s částí matrice, která je pozorovatelná na povrchu vlákna. Sekundární fáze není na tomto snímku pozorovatelná.



Obr. 48 Snímek z elektronového mikroskopu zachycuje nedostatečnou adhezi vláken k matrici.

Práce pojednává o využití elektricky vodivých polymerů a plastů namísto kovových dílů.

Pro praktickou část této práce byly zvoleny tři materiály, z nichž jeden zastával funkci referenčního materiálu pro porovnávání a přípravné fáze procesů. Zbylé dva materiály byly elektricky vodivé plasty s matricí PE-HD. Bylo nutné zajistit kontakty pro implementaci součástí do elektrického obvodu. Proto pro kontaktování byla zvolena metoda PVD naprašování s využitím hliníkového a následně i měděného terče.

Hlavním kritériem pro hodnocení kvality adheze povlaku byla zkouška rychlou změnou teplot, která si klade za cíl povlak prověřit v nejpravděpodobnějších klimatických podmínkách, ve kterých bude součást muset obstát. První kritérium této klimatické zkoušky bylo stanoveno na teplotní šok z -40 °C do $+100\text{ °C}$ v pěti cyklech. Tato zkouška vyřadila variantu povlaku na bázi hliníku. Naopak měděný povlak rychlou změnou teplot prošel bez známky porušení, čímž byla prověřena kvalita adheze povlaku k povrchu. Proto byly nastaveny přísnější požadavky. Jedno zpřísnění obnášelo zvýšení počtu cyklů z pěti na padesát při zachování ostatních podmínek. Druhý požadavek posunul nízkou teplotu až na -196 °C při zachování pěti cyklů. V obou případech zpřísnění nebyl povlak porušen.

Dalším kritériem byla schopnost materiálu vést elektrický proud, která byla prověřena zkouškou výhřevnosti elektrickým proudem. Zkouška výhřevnosti dílu elektrickým proudem odhalila lokální kumulaci tepla u obou materiálů. Z těchto materiálů byl jako vhodnější vyhodnocen materiál C. Problém s lokální kumulací může být způsobem nevhodným tokem taveniny při výrobě, což mohlo vést k nevhodné distribuci vodivých aditiv. Tento problém není problematikou řešenou v této práci, avšak bude nutné jej prozkoumat. Možnost, jak zjistit původ problému může být alternativní výroba vzorků a zmapování teplotního pole původních i nových vzorků, což může být námět pro navázání na tuto práci.

Dále byly zavedeny alternativní přístupy k nanesení elektrod. Jedná se o galvanické pokovování a lokální galvanické pokovování tzv. tamponování. Aplikace proběhla ve dvou variantách. S využitím PVD předúpravy, tedy nanesení měděného povlaku s malou tloušťkou vrstvy, a na čistý povrch vodivého plastu. Aplikace přímo na povrch se v případě obou metod ukázala jako nevhodná. Pro metodu využívající PVD předúpravu bylo vytvořeno celkem 54 vzorků



s tloušťkou předúpravy od 0,2 – 2,5 μm . Nejvýhodnější vzorek byl s tloušťkou povlaku 0,6 μm . Samotné pokovování však bylo problematické při nastavení hodnot procesu, protože při vysokých proudových hustotách došlo k porušení předúpravy. I přes tento fakt se povedlo vytvořit několik vzorků, které obstály i v následující zkoušce rychlou změnou teploty s původními požadavky. Způsob PVD depozice je však časově náročný, a proto v praxi hůře aplikovatelný. Galvanické pokovování na vzorek bez PVD předúpravy sice bylo časově příznivější, ale adheze k povrchu byla dle stanoveného kritéria nevyhovující. Jistým kompromisem byl výsledek z galvanického pokovování s PVD předúpravou o tloušťce 0,6 μm , který ve stanoveném kritériu obstál. Časová úspora může být více než 10 hodin na jednu sérii při zachování výsledné tloušťky vrstvy i po započtení času na manipulaci mezi technologiemi. Pro reálnou aplikovatelnost však bude nutné zavést zevrubnější zkoušení této metody a ekonomickou rozvahu aplikací dvou technologií najednou.

Zvolené materiály bylo nutné charakterizovat. Z toho důvodu bylo zavedeno několik zkoušek, které se zaměřily na různé vlastnosti. Nejzávažnějším odhalením byl rapidní pokles houževnatosti materiálu C ve srovnání s neplněným matričním matriálem. Tento jev je u elektricky vodivých plastů obsahující uhlík při vyšších koncentracích běžný. V případě požadavku na vyšší mechanické vlastnosti při vyšší elektrické vodivosti, je nutné zvolit matici s vysokou kvalitou mechanických vlastností nebo změnit koncentraci či povahu vyztužující fáze.



Byla vypracována teoretická rešerše zabývající se zejména problematikou vodivých polymerů a plastů. Zároveň prověřuje jejich aplikovatelnost do průmyslové praxe, což obnáší i jejich implementaci do elektrického obvodu. K tomu je zapotřebí díl opatřit kontakty. Proto byla část práce zaměřena i na pokovování polymerních materiálů a klimatické zkoušky pro ověření adheze povlaků k povrchu materiálu.

Byly zkoumány tři materiály:

- ✓ Materiál A – referenční
- ✓ Materiál B – vodivý plast s kovou fází
- ✓ Materiál C – vodivý plast s uhlíkovou fází

Materiály byly podrobeny:

- ✓ Mechanickým zkouškám
 - Zkoušce tahem
 - Stanovení vrubové a rázové houževnatosti Charpy
- ✓ DSC (Diferenciální skenovací kalorimetrii)
- ✓ Stanovení hustoty
- ✓ Pozorování světelnou a elektronovou mikroskopií

Mechanické zkoušky odhalily rapidní pokles houževnatosti u materiálu C vlivem plnění. V porovnání s neplněným matričním materiálem došlo k poklesu o 80 %.

Vzorky byly pokoveny třemi způsoby:

- ✓ Metodou PVD (Physical Vapour Depositon)
- ✓ Galvanickým pokovováním
 - S velmi tenkým povlakem PVD o tloušťkách od 0,2 až po 2,5 μm
 - Na čistý povrch
- ✓ Lokáním galvanickým pokovováním

Cíl formulovaný jako nalezení alternativního řešení funkčnosti součástky při změně materiálu byl splněn.



1. ALAN J. HEEGER, ALAN G. MACDIARMID a HIDEKI SHIRAKAWA. The Nobel Prize in Chemistry 2000: Conductive polymers. *Nobelprize.org* [online]. Stockholm, 2000 [cit. 2020-05-29]. Dostupné z: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2000/popular-information/>
2. ZHANG, Wei, Abbas A. DEGHANI-SANIJ a Richard S. BLACKBURN. Carbon based conductive polymer composites. *Journal of Materials Science* [online]. 2007, **42**(10), 3408-3418 [cit. 2020-07-27]. DOI: 10.1007/s10853-007-1688-5. ISSN 0022-2461. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10853-007-1688-5>
3. GRIMMETT, Geoffrey. *Percolation* [online]. 2. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1999 [cit. 2020-07-27]. Grundlehren der mathematischen Wissenschaften. DOI: 10.1007/978-3-662-03981-6. ISBN 978-3-642-08442-3.
4. GULREZ, SYED K.H. Review on Electrically Conductive Polypropylene and Polyethylene. *Polymer composites* [online]. 2014, **35**(5), 900-914 [cit. 2020-04-20]. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/pc.22734>
5. PELÍŠKOVÁ, MICHAELA a PETR SÁHA. *VLIV LEHČENÉ STRUKTURY NA ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI POLYMERNÍCH KOMPOZITŮ S ELEKTROVODIVÝMI PLNIVY* [online]. 2012, **106**, 1104-1109 [cit. 2020-07-29]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012_12_1104-1109.pdf
6. Jeníková, Zdeňka. *Nekovové materiály [přednáška]*. Praha, 2019: České vysoké učení technické v Praze, Ústav materiálového inženýrství.
7. SCHMIDT-WELLENBURG, Philipp A. a V.V. NESVIZHEVSKY. *A source of ultra-cold neutrons for the gravitational spectrometer GRANIT* [online]. 2007 [cit. 2020-07-29]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/1759663_A_source_of_ultra-cold_neutrons_for_the_gravitational_spectrometer_GRANIT
8. HÁJKOVÁ, Zdeňka. 2D materiály aneb grafen a jak to bylo dál. *Československý časopis pro fyziku*. 2019, (1), 21.
9. MACHEK, Václav a Jaromír SODOMKA. *Nauka o materiálu*. Praha: Nakladatelství ČVUT, 2008. ISBN 978-80-01-03927-4.
10. JANOVEC, Jiří, Jiří CEJP a Josef STEIDL. *Perspektivní materiály*. Vyd. 3., přeprac. V Praze: České vysoké učení technické, 2008. ISBN 978-80-01-04167-3.
11. EHRENSTEIN, Gottfried W. *Polymerní kompozitní materiály*. V ČR 1. vyd. Praha: Scientia, 2009. ISBN 978-80-86960-29-6.



12. HERINK, Tomáš, Stanislav RAŠKA, František NEČESANÝ a Petr KUBAL. Aplikční možnosti sazí Chezacarb vyráběných v Unipetrol RPA. *Chemické listy: Chemický průmysl* [online]. 2008, **102**, 274-278 [cit. 2020-02-19]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2008_04_274-278.pdf
13. Šulc, Radek. Průmyslová chemie [přednáška]. Praha, 2019: České vysoké učení technické v Praze, Ústav procesní a zpracovatelské techniky
14. Carbon black properties. *Asahi Carbon* [online]. [cit. 2020-02-19]. Dostupné z: https://www.asahicarbon.co.jp/global_site/product/cb/characteristic.html
15. Hošek, Jan. Nanotechnologie. Praha 2020: České vysoké učení technické v Praze, Ústav přístrojové a řídicí techniky
16. ANDRE GEIM a KONSTANTIN NOVOSELOV. The Nobel Prize in Physics 2010: Graphene – the perfect atomic lattice. *Nobelprize.org* [online]. Stockholm, 2010 [cit. 2020-05-29]. Dostupné z: <https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/press-9.pdf>
17. KLUKOVÁ, EUDMILA, TOMÁŠ BERTÓK a JÁN TKÁČ. VLASTNOSTI A ELEKTROCHEMICKÉ VYUŽITIE GRAFÉNU. *Chemické listy* [online]. 2014, **108**, 653-659 [cit. 2020-04-21]. Dostupné z: http://ww.chemicke-listy.cz/docs/full/2014_07_653-659.pdf
18. LUCY, Zuo. Carbon Nanotubes: The Future of the Planet's Freshwater. *Ysjournal* [online]. 2018 [cit. 2020-06-02]. Dostupné z: <https://ysjournal.com/carbon-nanotubes-the-future-of-the-planets-freshwater/>
19. Uhlíkové nanotrubičky. *Grafen* [online]. Technický portál grafen, 2011 [cit. 2020-04-26]. Dostupné z: <https://www.grafen.cz/nanotechnologie/23-uhlikove-nanotrubičky>
20. PROKEŠ, Jan, Jaroslav STEJSKAL a Mária OMASTOVÁ. POLYANILIN A POLYPYRROL. *Chemické listy* [online]. 2001, **95**, 484-492 [cit. 2020-02-21]. Dostupné z: <http://w.chemicke-listy.cz/docs/full/archiv/2001/08-PDF/484-492.pdf>
21. PROKEŠ, Jan, Stanislav NEŠPŮREK a Jaroslav STEJSKAL. Vodivé Polymery. *Vesmír* [online]. 2001 [cit. 2020-04-22]. Dostupné z: <https://vesmir.cz/cz/casopis/archiv-casopisu/2001/cislo-1/vodive-polymery.html>
22. JOHN R. REYNOLDS, BARRY C. THOMPSON a TERJE A. SKOTHEIM, ed. *Conjugated Polymers: Properties, Processing, and Applications*. 4th ed. Boca Raton: CRC Press, 2019, 828 s. ISBN 9781315159294.
23. CÍDLOVÁ, Hana, Zuzana MOKRÁ a Barbora VALOVÁ. *Obecná chemie* [online]. Brno: Masarykova univerzita, 2018 [cit. 2020-04-22]. ISBN 978-80-210-8953-2. Dostupné z: https://is.muni.cz/do/rect/el/estud/pdf/js18/obecna_chemie/web/skripta/Obecna-chemie.pdf
24. ZARRINTAJ, Payam, Henri VAHABI a Mohammad Reza SAEB, MOZAFARI, Masoud, ed. *Application of polyaniline and its derivatives* [online]. Elsevier, 2019, 259-272 [cit. 2020-05-



25. BHADRA, Sambhu, Dipak KHASTGIR a Nikhil K. SINGHA. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. *Progress in Polymer Science* [online]. 2009, **34**(8), 783-810 [cit. 2020-04-20]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670009000355>
26. AUSPERGER, Aleš. *Technologie zpracování plastů* [online]. Liberec: publi.cz, 2015 [cit. 2020-05-29]. ISBN 978-80-88058-77-9. Dostupné z: <https://publi.cz/books/183/17.html>
27. HUMÁR, Anton. *Materiály pro řezné nástroje*. Praha: MM Publishing, 2008. ISBN 978-80-254-2250-2.
28. ŠUBERT, Lubomír. Plasty a galvanická povrchová úprava. *Tribotechnika* [online]. Česká republika: ENTHONE, 2018 [cit. 2020-02-15]. Dostupné z: <http://www.tribotechnika.sk/tribotechnika-22014/plasty-a-galvanicka-povrchova-uprava.html>
29. Galvanické pokovení. *Galvanovnaomega* [online]. Praha [cit. 2020-03-25]. Dostupné z: <http://galvanovnaomega.cz/pokov/pokoveni.html>
30. VYDRA, PAVEL. TECHNOLOGIE TAMPONOVÁNÍ – LOKÁLNÍ GALVANICKÉ POKOVOVÁNÍ. In: *Engineering* [online]. MODELÁRNA – LIAZ [cit. 2020-04-15]. Dostupné z: <https://www.engineering.sk/clanky2/stroje-a-technologie/3161-technologie-tamponovani-lokalni-galvanicke-pokovovani>
32. Technologie lokálního galvanického pokovování (tampónování). *Povrcháři* [online]. 2008, (3), 1-3 [cit. 2020-04-15]. Dostupné z: http://www.povrchari.cz/kestazeni/200803_povrchari.pdf
33. ČSN EN 60068-2-1. *ZKOUŠKY VLIVU PROSTŘEDÍ Část 2: Zkoušky – Chlad*. 2. vyd. Praha: Český normalizační institut, 2008.
34. ČSN EN 60068-2-2. *Zkoušení vlivů prostředí – Část 2-2: Zkoušky – Zkouška B: Suché teplo*. Praha: Český normalizační institut, 2008.
35. ČSN EN 60068-2-14 ED.2. *Zkoušení vlivů prostředí – Část 2: Zkoušky – Zkouška N: Změna teploty*. 2. vyd. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví., 2009.
36. ČSN EN 60068-2-30 ED.2. *Zkoušení vlivů prostředí – Část 2-30: Zkoušky – Zkouška Db: Vlhké teplo cyklické (cyklus 12 h + 12 h)*. 2. vyd. Praha: Český normalizační institut, 2006.
37. ČSN EN 60068-2-78 ED.2. *Zkoušení vlivů prostředí – Část 2-78: Zkoušky – Zkouška Cab: Vlhké teplo konstantní*. 2. vyd. Praha: Úřadem pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví., 2013
38. ČSN EN ISO 527-1. *Plasty – Stanovení tahových vlastností – Část 1: Obecné principy*. 2. vyd. Praha: Česká agentura pro standardizaci, 2020.



39. ČSN EN ISO 179-1. *Plasty – Stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy – Část 1: Neinstrumentovaná rázová zkouška*. 2. vyd. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví., 2011.
40. MEISSNER, Bohumil a Václav ZILVAR. *Fyzika polymerů: struktura a vlastnosti polymerních materiálů: celostátní vysokoškolská učebnice pro studenty vysokých škol chemicko-technologických studijního oboru 28-10-8 Technologie výroby a zpracování polymerů*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1987.



14 SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Schématické znázornění funkce elektrické vodivosti v závislosti na koncentraci vodivé fáze s vyznačeným perkolačním prahem.	5
Obr. 2 Zavedení příkladu struktury vodivého kompozitního systému do dvourozměrné analogie. Modrou barvou je naznačena cesta doteku vodivé fáze z jedné elektrody na druhou přes tunelový přechod. Na detailu snímku v červeném rámečku je vyznačena cesta náboje červenou čárkovanou čarou.	5
Obr. 3 Zavedení příkladu struktury vodivého kompozitního systému do dvourozměrné analogie. Modrou barvou je naznačena cesta doteku vodivé fáze z jedné elektrody na druhou. Jedná se tedy o ohmický případ vodivosti. Na detailu snímku v červeném rámečku je vyznačena cesta náboje červenou čárkovanou čarou.	6
Obr. 4 Potenciální rozsah elektrické vodivosti vzhledem ke koncentraci plnění různých uhlíkových materiálů v PP matrici. Upraveno dle [4]	7
Obr. 5 Krystalová struktura grafitu. Upraveno dle [7; 8]	8
Obr. 6 Detailní snímek uhlíkového vlákna z elektronového mikroskopu. [11].....	8
Obr. 7 Teoretické schéma uskupení aglomerované struktury saze se zachycením základních charakteristik. Inspirováno [14].....	10
Obr. 8 Uhlíkový alotrop s nulovým rozměrem (0D) nazývaný Fulleren. [15].....	11
Obr. 9 Uhlíkový alotrop s dvěma rozměry (2D) nazývaný Grafen. [18].....	11
Obr. 10 Schéma pomyslného svinutí listu grafenu do jednostěnné uhlíkové nanotrubic. [18]	12
Obr. 11 Demontrace rozdílného výsledku vodivosti dle uspořádání nanotrubic. [15].....	13
Obr. 12 Strukturní jednotka polyacetyleny.	15
Obr. 13 Ukázka jednotlivých konfigurací dvojných vazeb. Upraveno dle [22]	16
Obr. 14 Starší zápis benzenu.....	16
Obr. 15 Podoby polyanilinu [19]	17
Obr. 16 Strukturní jednotka polypyrrolu	18
Obr. 17 Schéma galvanického pokovování. Inspirováno dle [28].....	22



Obr. 18 Schéma tamponování. Inspirováno dle [29]	23
Obr. 19 Schéma zkoušky vlhkého cyklického tepla (varianta 1) [34].....	25
Obr. 20 Schéma porovnávání termických vlastnosti získaných z DSC.....	30
Obr. 21 Grafický výstup diferenciální skenovací kalorimetrie se znázorněním teplot krystalizace a tání a energie spotřebované a vydané	30
Obr. 22 Přístroj Hauzer Flexicoat 850 a pracovní komora přístroje s pomocnými prvky.....	31
Obr. 23 Zjednodušené schéma průběhu procesu pokovování metodou PVD znázorňující kumulaci tepla v pracovní komoře stroje.....	32
Obr. 24 Zachycení průběhu příprav až po výsledný výrobek.....	33
Obr. 25 Průběh pokovování metodou PVD při oboustranné aplikaci.	34
Obr. 26 Schéma průběhu zkoušky rychlou změnou teploty [33]	37
Obr. 27 Zjednodušené schéma zkoušky výhřevnosti elektrickým proudem	39
Obr. 28 Znázornění principu variant zkoušky výhřevnosti elektrickým proudem (vlevo) a model přípravku.....	40
Obr. 29 Znázornění řezů (červená čerchovaná čára) pro jednotlivé vzorky a označení pozorovaných řezných ploch.	41
Obr. 30 Postup přípravy vzorku pro mikroskopické pozorování.....	42
Obr. 31 Snímek z pozorování Al povlaku na materiálu A odpovídající sérii 3 v tab. 10.....	43
Obr. 32 Snímek zachycující tloušťku Al povlaku na materiálu B.....	43
Obr. 33 Snímek zachycující tloušťku měděného povlaku na materiálu C	44
Obr. 34 Porovnání vzorků pokovených vrstvou hliníku technologií PVD při různých tloušťkách povlaku po zkoušce rychlou změnou teploty.....	45
Obr. 35 Porovnání výsledku zkoušky rychlou změnou teploty s tloušťkou přibližně 16 μm . Vlevo materiál C a vpravo materiál B. Podmínka zkoušky výdrže na teplotě těchto vzorků odpovídá $t_3 = 300$ s.	45
Obr. 36 Mikroskopie zachycující delaminaci al povlaku v příčném řezu na materiálu B. Podmínka zkoušky výdrže na teplotě tohoto vzorku odpovídá $t_3 = 300$ s.....	46
Obr. 37 Zachycení narušení adheze vrstvy z Cu na vzorku bez PVD předúpravy.....	47



Obr. 38 Vzorek vyrobený tamponováním po aplikaci adhezivní pásky.....	48
Obr. 39 ZD 10 Walter stroj pro tahovou zkoušku	50
Obr. 40 Tahový digram materiálu C (Červený) a PE-HD (Modrý).....	50
Obr. 41 Porovnání porušení materiálu C a PE-HD zkouškou tahem. V případě PE-HD je možné pozorovat vytvoření tzv. krčku, zatímco materiál C praskl křehce s minimální prodloužením.	51
Obr. 42 Porovnání pevnosti v tahu materiálu C a PE-HD	51
Obr. 43 Porovnání vrubové a rázové houževnatosti materiálu C a PE-HD.....	52
Obr. 44 Pozorování vyztužující fáze na tenké folii při průchozím osvětlení. Zvětšení 50×. Na snímku je možné pozorovat transparentnost vlákna.	53
Obr. 45 Znázornění míst odběru a výsledné lomové plochy	54
Obr. 46 Řez schématického znázornění přípravku.	55
Obr. 47 Rozložený přípravek pro vyhotovení vzorku (vlevo) a vpravo složený a vychlazený přípravek před inicializací.	56
Obr. 48 Snímek zachycuje nedostatečnou adhezi vláken k matrici.....	56

SEZNAM SCHÉMAT

Schéma 1 Technologie provedení metod PVD	21
--	----



15 SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Srovnání vodivosti dle uspořádání uhlíkových nanoturubice. [15].....	13
Tabulka 2 Vymezení elektrické vodivosti, teplotní stability a zpracovatelnosti vybraných elektricky vodivých polymerů. [24].....	18
Tabulka 3 Varianty zkoušek chladem a suchým teplem se znázorněním vztahu jednotlivých písmen v jejich značení [31]	24
Tabulka 4 Porovnání matric a sekundárních fází materiálů A, B a C.	29
Tabulka 5 Proces pokovování přípravné fáze.....	33
Tabulka 6 Proces pokovování destiček pro zkoušku teplotní roztažnosti metodou PVD	33
Tabulka 7 Parametry procesu předúpravy PVD	35
Tabulka 8 Parametry první série předúprav PVD pro galvanické povlakování	36
Tabulka 9 Zvolená prostředí pro zkoušky rychlou změnou teploty	39
Tabulka 10 Znázornění tloušťek vrstev pro daný čas pokovování.....	42
Tabulka 11 Teploty vzorku z materiálu C při různých proudech.	48

