

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta strojní
Katedra materiálů

APLIKACE PLAZMOVÝCH VÝBOJŮ
PRO ÚPRAVY A ZUŠLECHŤOVÁNÍ
POVRCHŮ

Ing. Aleš KOLOUCH

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
FAKULTA STROJNÍ
KATEDRA MATERIÁLU

**APLIKACE PLAZMOVÝCH VÝBOJŮ PRO
ÚPRAVY A ZUŠLECHŤOVÁNÍ POVRCHŮ**

Ing. Aleš Kolouch

FAKULTA STROJNÍ

OBOR 23-07-08

STROJÍRENSKÁ TECHNOLOGIE

ZAMĚŘENÍ : MATERIÁLOVÉ INŽENÝRSTVÍ

APLIKACE PLAZMOVÝCH VÝBOJŮ PRO ÚPRAVY A ZUŠLECHŤOVÁNÍ POVRCHŮ

ŠKOLITEL : Prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.

Rozsah práce

Počet stran : 118

Počet obrázků : 66

Počet tabulek : 22

Počet příloh : 1

UNIVERZITNÍ KNIHOVNA
TECHNICKÉ UNIVERZITY V LIBERCI



3146075025

V 394 S

Anotace

Disertační práce je zaměřena na studium využití studených plazmových výbojů pro modifikace povrchů a depozice tenkých vrstev. První část se zabývá zvýšením hodnoty povrchové energie polyethylenu a vychází ze spolupráce s firmou Arplas GmbH. Smyslem je podrobné studium různých parametrů, vedoucí ke zvýšení efektivity modifikace PE granulátu pro rotační sintrování. Byly provedeny experimenty v nízkotlakých MW, RF a atmosférické FDBD aparaturách s různými parametry (čas, výkon, tlak, plyn). Dále byly provedeny experimenty studující difúzní schopnost aktivních částic mezi granulát. Na základě těchto experimentů byl vytvořen teoretický matematický model pro odhad času potřebného pro modifikaci daného množství granulátu. Druhá část práce je zaměřena na studium vlivu depozičních parametrů metod PVD a PECVD na vlastnosti tenkých vrstev na bázi oxidů titanu. U deponovaných vrstev byly hodnoceny tribologické vlastnosti (Pin-On-Disc), složení (RBS), struktura (XDR), tvrdost a tloušťka vrstev. Na závěr je provedeno srovnání vrstev s důrazem na tribologické vlastnosti.

Klíčová slova: plazmová modifikace, volná povrchová energie, práškové polymery, polyetylen, tenké vrstvy, oxidy titanu, plazmová depozice

The aim of the PhD thesis is using of cold plasma discharges for surface modification and deposition of thin films. The first part of the thesis is concerned on improving of polyethylene surface tension and is based on cooperation with the Arplas GmbH company. Intimate study of different process parameters for efficiency enhancement of polyethylene powder modification for rotationmolding is purpose of these investigations. The experiments were performed in low-pressure MW, RF and atmospheric FDBD discharges with different parameters (time, power, pressure, gas). Furthermore, the diffusion ability of active particles was experimentally investigated. Theoretical mathematical model for estimation of batch operation time was created based on experimental results. The second part of the thesis is aimed on study of influence of PVD and PECVD deposition methods on properties of titanium oxide thin films. Tribological properties (Pin-On-Disc), composition (RBS), structure (XRD), hardness and thickness were investigated on the deposited films. Comparison of these properties from tribological point of view is made at the end.

Key words: plasma modification, free surface energy, polymer powder, polyethylene, thin film, titanium oxide, plasma deposition

Obsah

1	Úvod	8
2	Plazmové výboje pro modifikace povrchových vlastností	10
2.1	Nízkotlaké plazmové výboje	12
2.1.1	Stejnoseměrný výboj – DC	12
2.1.2	Radio-frekvenční výboj – RF	13
2.1.3	Mikrovlnný výboj – MW	14
2.2	Atmosférické plazmové výboje	15
2.2.1	Korónový výboj	15
2.2.2	Dielektrický bariérový výboj	16
2.2.2.1	Atmosférický doutnavý výboj - APGD	17
2.2.2.2	Filamentární dielektrický bariérový výboj – FDBD	19
3	Využití plazmových výbojů pro modifikace polymerů	21
3.1	Teoretický přehled	21
3.1.1	Povrchová energie	21
3.1.2	Způsoby měření povrchového napětí pevných látek	24
3.1.2.1	Měřicí tinktury	24
3.1.2.2	Kapková metoda	25
3.1.3	Polyethylen (PE)	27
3.1.3.1	LDPE	29
3.1.3.2	HDPE	30
3.1.4	Modifikace PE	30
3.1.4.1	Vliv kyslíkové plazmy	31
3.1.4.2	Vliv plazmy inertních plynů	35
3.1.4.3	Modifikace tvorbou polymerní vrstvy	36
3.1.5	Modifikace práškových materiálů	37
3.2	Experimentální a teoretické práce vedoucí ke zvýšení efektivity modifikace práškového PE	44
3.2.1	Teoretický odhad doby zpracování	44
3.2.2	Použité aparatury	47
3.2.2.1	Nízkotlaký MW reaktor	48
3.2.2.2	Nízkotlaký RF reaktor	48
3.2.2.3	Aparatura pro atmosférický bariérový výboj	50

3.2.3	Vyhodnocovací metody.....	51
3.2.3.1	Zařízení pro měření kontaktního úhlu	51
3.2.3.2	Měření vzlínivosti	55
3.2.4	Experimenty a diskuse výsledků	56
3.2.4.1	Vliv doby zpracování na povrchové napětí	56
3.2.4.2	Vliv výkonu výboje na povrchovém napětí.....	60
3.2.4.3	Vliv tlaku na velikost povrchového napětí.....	64
3.2.4.4	Vliv složení plynu na povrchové napětí	65
3.2.4.5	Studium difúzní schopnosti aktivních částic pracovního plynu	67
3.2.5	Úprava matematického modelu pro odhad doby modifikace granulátu ..	73
3.3	Shrnutí výsledků studia modifikace PE	76
4	Využití plazmových výbojů pro depozice tenkých vrstev	78
4.1	Metody vytváření tenkých vrstev	78
4.1.1	Metody sol-gel.....	78
4.1.2	Metody elektrolytického nanášení	79
4.1.3	Fyzikální depozice vrstev - metody PVD	79
4.1.4	Chemická depozice vrstev - metody CVD	81
4.1.5	Plazmochemická depozice vrstev - metody PECVD	82
4.2	Depozice tenkých vrstev na bázi oxidů titanu.....	83
4.2.1	Vlastnosti TiO_2	84
4.2.2	Použité aparatury	87
4.2.2.1	PVD aparatura	87
4.2.2.2	PECVD aparatura	88
4.2.3	Použité analýzy	90
4.2.3.1	Pin – on – Disc	90
4.2.3.2	Rutherfordova spektroskopie (RBS)	92
4.2.3.3	Kalotest.....	94
4.3	Popis experimentů a diskuse výsledků.....	95
4.3.1	Depozice metodou PVD.....	95
4.3.2	Depozice metodou PECVD.....	96
4.3.3	Měření tribologie.....	97
4.3.4	Složení vrstev	100
4.3.5	Tloušťka a tvrdost vrstev.....	102
4.3.6	Struktura vrstev	104

4.4	Shrnutí výsledků depozice vrstev na bázi oxidů titanu	105
5	Shrnutí výsledků práce	107
6	Literatura	109
7	Publikační činnost autora	116
8	Přílohy	118

1 Úvod

V posledních letech dochází k velkému rozvoji nových fyzikálních technologií, zejména technologie využívající „studených“ plazmových výbojů se rozvíjí velice rychle. Do těchto technologií lze zahrnout např. vytváření tenkých vrstev, iontové implantace, laserem stimulované depozice vrstev, povrchové modifikace materiálů plazmatem a laserovými svazky [1-5]. Prudký rozvoj těchto technologií zásadním způsobem ovlivňuje vědecký, technický, technologický a hospodářský rozvoj nejvyspělejších států světa. Je to způsobeno tím, že intenzivní výzkum v této oblasti přináší nové fundamentální poznatky, které umožňují

1. měnit vlastnosti povrchů v požadovaném směru,
2. vytvářet vrstvy a povlaky nových a přesně definovaných vlastností,
3. vyvíjet nové a dokonalejší technologické postupy povrchové úpravy materiálu velmi výhodné z energetického, surovinového a ekologického hlediska,
4. povlakování běžných materiálů vrstvami, které přináší výrazné kvalitativní, zlepšení jejich užitných vlastností, a tím i mimořádné úspory deficitních kovů,
5. realizovat nové vysoce důmyslné a perspektivní prvky, zařízení a systémy.

Značných úspěchů ve světě bylo dosaženo zejména v oblasti plazmatické přípravy tenkých vrstev. Rozvoj plazmatických technologií a jejich urychlené zavedení do průmyslu přineslo zcela zásadní pokrok zejména v mikroelektronice a optoelektronice. Plazmatické technologie se však úspěšně využívají i v řadě dalších odvětví, například v elektronice, vakuové technice, optice, laserové a supravodičové technice, ve strojírenství, automobilovém, leteckém, kosmickém, chemickém a textilním průmyslu, ale i v medicíně a biologii [6].

Plazmatické technologie se používají v těch nejpokrokovějších výrobních postupech, které umožňují realizovat například mikroprocesory, velkokapacitní paměťové prvky, supravodivé dráty a prvky, interferenční filtry, sluneční články, tepelná zrcadla, zobrazovací prvky, ultrarychlé počítače a nové elektronické, rentgenové, UV, optické a infračervené systémy. Zcela reálná je dnes například i možnost vyvinutí nových vysoce spolehlivých motorů pracujících v extrémních podmínkách s vysokou životností. Všechny tyto příklady jasně ukazují, že plazmatické technologie hrají v současné vědě a technice rozhodující roli.

Účelem této práce je studium vlivu různých parametrů „studeného“ plazmového zpracování na změny povrchových vlastností substrátů. První část popisuje používané druhy studených plazmových výbojů. Druhá část je zaměřena na využití plazmových metod pro zvýšení povrchové energie a tím dosažení lepší smáčivosti a adheze polyethylenu. Je zde

provedeno srovnání efektivity modifikace různých aparatur a jejich následné využití pro studium modifikace polymerního granulátu. Dále je zde vypracován teoretický matematický model pro odhad doby zpracování granulátu. Tento model vychází z výsledků provedených experimentů. Třetí část se zabývá zlepšením frikčních vlastností ocelového substrátu depozicí tenké vrstvy na bázi oxidů titanu s využitím studených plazmových výbojů. Je zde provedeno srovnání výsledných vlastností těchto vrstev získaných plazmovým naprašováním a plazmochemickou depozicí z plynné fáze.

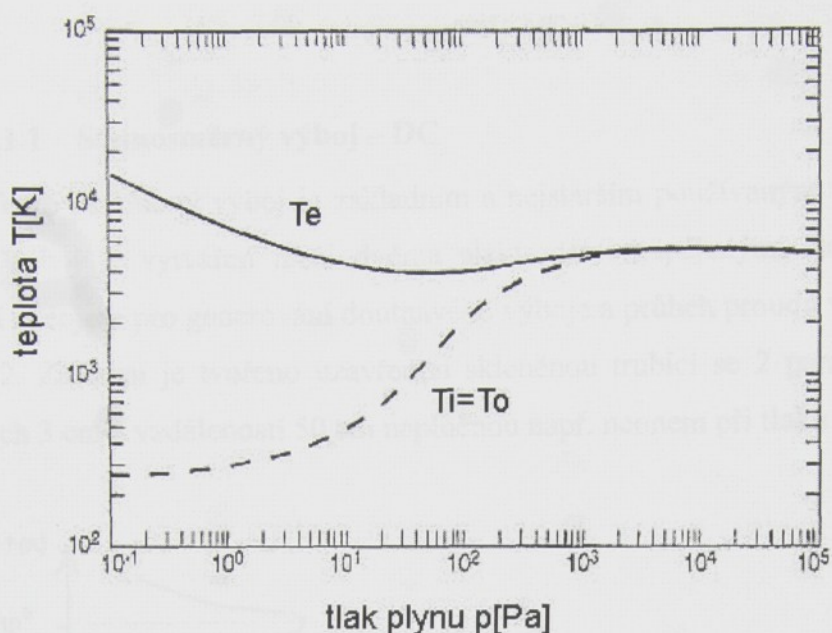
2 Plazmové výboje pro modifikace povrchových vlastností

Technologie založené na využití plazmových výbojů nacházejí v současné době stále větší uplatnění v průmyslové sféře a to od procesů využívajících horké plazmy až k procesům pracujících s tzv. studenou plazmou [7]. Asi nejdůležitějším polem pro uplatnění studené plazmy jsou povrchové technologie zahrnující modifikace povrchů, leptání, depozice tenkých vrstev a jiné. Díky teplotě srovnatelné s pokojovou je možné využívat i tepelně citlivé materiály jako jsou např. plasty. Velkou nevýhodou těchto technologií je nutnost vakuového zařízení, které výrazně zvyšuje náklady a znemožňuje kontinuální výrobní proces. Tento nedostatek odpadá u studených výbojů za atmosférického tlaku. V průmyslu se však zatím z atmosférických výbojů využívá převážně pouze korónový výboj a to hlavně pro výrobu ozónu a v menší míře pro modifikaci povrchů např. před barvením. Využití ostatních druhů studených atmosférických výbojů, jako jsou např. bariérové výboje, pro modifikace povrchů nebo pro depozice tenkých vrstev jsou zatím jen v počátcích nebo ve fázi vývoje. Ovšem jejich aplikace, např. pro depozice vrstev na bázi oxidů, se vzhledem k vysoké reaktivitě a přítomnosti tohoto prvku v atmosféře jeví jako velmi perspektivní.

Podstata plazmového zpracování spočívá ve vytváření aktivních částic (ionty, excitované atomy, atd.) průchodem plynu plazmovým výbojem. Tyto částice mohou například vytvářet vrstvy, vyvolávat chemické reakce nebo se jich aktivně účastnit. Pomocí plazmových výbojů lze také zbavovat povrch různých nečistot jako jsou tuky, mastné kyseliny, prach nebo i bakterie [2].

V současné době se používají dvě základní uspořádání. Výrobek může být umístěn mimo prostor výboje a dopadání aktivních částic je zajištěno prouděním plynu skrz výboj. Toto uspořádání je označováno jako downstream a je využíváno např. pro MW (mikrovlnný) výboj. Druhou možností je umístění výrobku přímo v oblasti výboje nebo v jeho těsné blízkosti např. RF (radio-frekvenční) výboje. V některých případech tvoří výrobek bariérovou izolační vrstvu, toto je běžné pro DBD (Dielectric Barrier Discharge) výboje [8].

Aby v průběhu zpracování nedocházelo k destrukci nebo tepelnému ovlivnění povrchu výrobku, je nutné zajistit nízkou teplotu výboje. Teplotu výboje lze ovlivnit např. chlazenými elektrodami, které mohou odvádět část tepla. Ale rozhodující vliv na výslednou teplotu výboje má termodynamická nerovnováha. Tento pojem označuje stav, kdy teplota iontů a neutrálních částic velmi nízká při porovnání s teplotou elektronů. Tato podmínka je dobře splněna pro nízké tlaky a mizí se stoupajícím tlakem, viz obr. 1 [2,8,9].



Obr. 1 Závislost teploty elektronů T_e , iontů T_i a neutrálních částic T_o na tlaku [2].

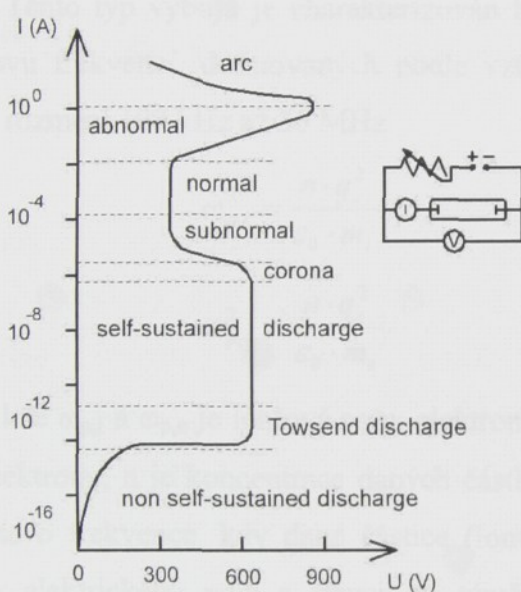
Lehké částice jako jsou elektrony získají v elektrickém poli mnohem větší energii než těžké částice jako jsou ionty. Neutrální částice zůstanou elektrickým polem neovlivněny. Největší množství energie získají těžké částice srážkami s elektrony, přičemž jeden elektron pro ztrátu své energie musí uskutečnit několik srážek. Při nízkém tlaku je počet srážek poměrně malý, a proto je výsledná teplota poměrně nízká. Při stoupajícím tlaku se zvyšuje i počet srážek a úměrně tomu se zvyšuje i výsledná teplota. Avšak, aby plazma mohlo dosáhnout termodynamické rovnováhy, musí mít dostatek prostoru a času na stabilizaci. Příkladem termodynamicky rovnovážných výbojů jsou např. blesk a elektrický oblouk. Takovýto výboj je však značně destruktivní, a proto nepříliš vhodný pro povrchové plazmové zpracování [2].

Existuje několik základních způsobů jak udržet počet srážek na nízké úrovni a tím i termodynamickou nerovnováhu. První možností je nízký tlak. Další možností je lokalizace výboje do malého prostoru. V takovém případě počet srážek elektronů s těžkými částicemi zůstane relativně nízký dokonce i při atmosférickém tlaku. Toto je případ korónového výboje. Poslední možností je omezení trvání výboje na dobu kratší než je doba potřebná k jeho stabilizaci. Na tomto způsobu jsou založeny DBD a APGD výboje [2].

2.1 Nízkotlaké plazmové výboje

2.1.1 Stejnoseměrný výboj – DC

Tento plazmový výboj je základním a nejstarším používaným typem tzv. doutnavého výboje. Výboj je vytvářen mezi dvěma elektrodami napájenými stejnosměrným napětím. Základní zapojení pro generování doutnavého výboje a průběh proudu v závislosti na napětí je na obr. 2. Zařízení je tvořeno uzavřenou skleněnou trubicí se 2 paralelními elektrodami o průměrech 3 cm a vzdáleností 50 cm naplněnou např. neonem při tlaku 133 Pa [10].



Obr. 2 U-I charakteristika doutnavého výboje [10].

Při počátečním zvyšování napětí nedochází kromě mírného počátečního nárůstu k téměř žádné změně proudu a objevují se zde pouze náhodné pulsy. V této fázi se pouze zvyšuje počet elektronů. Až dosáhne napětí hodnoty odpovídající oblasti Towsendovského výboje, dojde k elektrickému průrazu a prudkému nárůstu proudu. V této oblasti není velikost proudu závislá na externím ionizačním zdroji, tzv. samoudržitelný výboj (self-sustaining discharge). Dalšího zvyšování proudu se dosáhne snižováním hodnoty sériově připojeného rezistoru. Postupně se přechází z oblasti korónového výboje do oblastí subnormálního, normálního a abnormálního doutnavého výboje. Při zvyšování proudu dochází ke stále intenzivnějšímu ohřevu elektrod. Když teplota dosáhne dostatečné hodnoty, dojde k termoemisi elektronů a ke vzniku elektrického oblouku [10,11].

Oblasti normálního a abnormálního doutnavého výboje mají největší význam pro plazmochemické metody a plazmatické úpravy povrchů. Konkrétní průběh I-V charakteristiky závisí na různých parametrech, např. materiál a vzdálenost elektrod, použitý plyn, atd.

Doutnavý DC výboj je vhodný např. pro naprašování kovů. Nelze ho však využít např. pro naprašování dielektrických materiálů nebo pro depozici dielektrických vrstev, protože v takovém případě dojde k hromadění opačného náboje na povrchu dielektrika, postupnému snižování elektrického pole a k následnému vyhasnutí výboje [11].

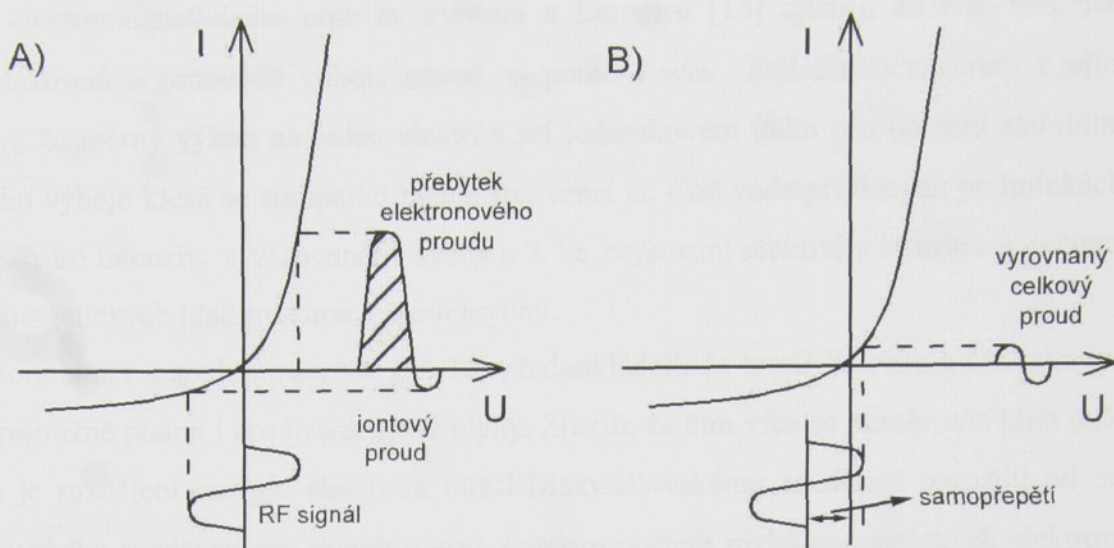
2.1.2 Radio-frekvenční výboj – RF

Tento typ výbojů je charakterizován budicí frekvencí mezi iontovou a elektronovou plazmovou frekvencí, definovaných podle vztahů (2.1.2.1.) a (2.1.2.2.) [11], což odpovídá řádově rozmezí 100 kHz až 30 MHz.

$$\omega_{p,i}^2 = \frac{n \cdot q_i^2}{\varepsilon_0 \cdot m_i} \quad (2.1.2.1.)$$

$$\omega_{p,e}^2 = \frac{n \cdot q_e^2}{\varepsilon_0 \cdot m_e} \quad (2.1.2.2.),$$

kde $\omega_{p,i}$ a $\omega_{p,e}$ je iontová resp. elektronová plazmová frekvence, q_i a q_e je náboj iontu resp. elektronu, n je koncentrace daných částic a m_i a m_e je hmotnost iontu resp. elektronu. Jedná se o frekvence, kdy dané částice (ionty, elektrony) již nestíhají reagovat na změny polarity elektrického pole a stávají se téměř nepohyblivými. Ztráty nabitých částic jsou způsobeny difúzí z prostoru výboje a rekombinací [12]. Tyto ztráty jsou doplňovány ionizačními kolizemi elektronů s neutrálními částicemi. Vzhledem k již zmíněné imobilitě těžkých částic, zde nedochází k téměř žádnému bombardování elektrod ionty. Pokud ovšem mají elektrody rozdílnou velikost povrchu a alespoň jedna z nich je připojena k RF generátoru přes sériový kondenzátor, vytvoří se zde pulzující záporné předpětí, tzv. self-bias. Toto předpětí je způsobeno větší pohyblivostí elektronů v porovnání s ionty. Po zapnutí VF pole dojde v první půli cyklu k velkému toku elektronů na elektrodu narozdíl od malého toku iontů v druhé půli cyklu. Elektroda se stane zápornější a dojde ke zmenšení toku elektronů v následujícím cyklu. Předpětí se ustálí na hodnotě, kdy se vyrovnají toky elektronů a iontů, schématicky je to znázorněno na obr. 3. Tato hodnota je velmi blízká amplitudě připojeného napětí [11].



Obr. 3 Vytvoření záporného předpětí na elektrodě kapacitně spojené s RF generátorem [11].

Jak již bylo zmíněno velikost záporného předpětí je závislá na poměru velikostí elektrod. Pokud by aktivní plochy elektrod byly shodné, symetrické uspořádání, nedojde k vytvoření předpětí. Označíme-li rozdíl potenciálů mezi elektrodou a plazmovým potenciálem (sheath) U_A , respektive U_B a velikost aktivních ploch elektrod S_A a S_B , tak při uvažování homogenní plazmy a bezkolizního přesně definovaného sheatu, lze vztah mezi aktivní plochou elektrod a potenciálem sheatů popsat následující rovnicí [14].

$$\frac{U_A}{U_B} = \left(\frac{S_B}{S_A} \right)^4 \quad (2.1.2.3.)$$

Z rovnice (2.1.2.3.) je jasné vidět, že velikost předpětí silně závisí na poměru velikostí aktivních ploch. Vhodnou volbou velikostí elektrod lze tedy nastavit předpětí na požadovanou hodnotu.

Nejčastěji používanou frekvencí je 13,56 MHz. Největší předností těchto výbojů je, že jejich existence není závislá na vodivosti naprašovaného materiálu nebo vytvářené vrstvy.

2.1.3 Mikrovlnný výboj – MW

Při zvyšování budicí frekvence nad 100 MHz se dostáváme do oblasti, kdy již ani elektrony nestíhají plně reagovat na změny budícího elektromagnetického pole. Jedná se o frekvence vyšší než elektronová plazmová frekvence definovaná vztahem (2.1.2.2.). Výboj je ve stavu, kdy srážková frekvence elektronů s neutrálními částicemi ν je nižší než frekvence

budícího elektromagnetického pole ω . Ferreira a Loureiro [15] zjistili, že tvar rozdělení energie elektronů argonového výboje závisí na poměru v/ω . Důležitým závěrem z jejich práce bylo, že měrný výkon na jeden elektron při jednotkovém tlaku pro udržení stabilního argonového výboje klesá se stoupající budící frekvencí ω . Což vede při daných podmínkách: 1. ke zvyšování intenzity vyzařovaného světla a 2. ke zvyšování efektivity ionizace a excitace horních energetických hladin atomů a iontů argonu.

Werthamer a spolupracovníci [16-18] předpokládali, že teorii Ferreira a Loureira pro argon je přibližně platná i pro molekulové plyny. Zjistili, že čím více se poměr v/ω blíží nule, tím blíže je rozdělení energie elektronů bližší Maxwellovskému rozdělení narozdíl od ne-Maxwellovského rozdělení pro poměr $v/\omega > 1$ s větším počtem nízko-energetických elektronů na úkor vysoko-energetických elektronů.

Mikrovlnná plazma má tedy větší koncentraci vysoko-energetických elektronů, což má za následek větší ionizační a excitační efektivitu tohoto druhu výboje. Zároveň to ale znamená, vyšší teplotu výboje. Proto se tyto výboje používají převážně v downstream uspořádání.

V současné době se čím dál častěji využívá tzv. mikrovlnných ECR (Electron Cyclotron Resonance) výbojů. Jedná se o mikrovlnný downstream výboj, ke kterému je přidáno stacionární magnetické pole tak, aby budící frekvence ω byla v rezonanci s elektronovou cyklotronovou frekvencí ω_{cc} ($\omega_{cc} = \omega$), která je definovaná vztahem

$$\omega_{cc} = \frac{e \cdot B}{m_e} \quad (2.1.3.1.),$$

kde m_e je hmotnost elektronu, e je náboj elektronu a B je magnetická indukce [11]. Ve skutečnosti je tato podmínka splněna jen v malém prostoru nebo povrchové vrstvě, kde vektor magnetické indukce je kolmý na vektor elektrického pole. Elektrony jsou urychlovány ve spirále se zvětšujícím se poloměrem okolo indukčních čar a je tak značně prodloužena jejich dráha před opuštěním prostoru výboje [11].

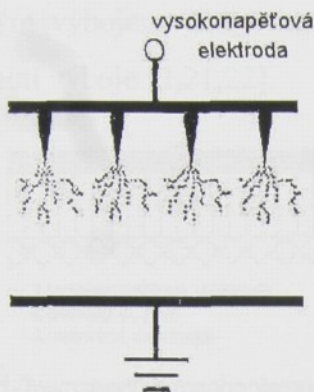
2.2 Atmosférické plazmové výboje

2.2.1 Korónový výboj

Korónový výboj je běžným jevem při atmosférickém tlaku. V přírodě vzniká například při bouřce na ostrých hranách listů nebo špičkách stromů, kde se projevuje světélkováním.

Rovněž v blízkosti vysokého vedení může dojít k vytvoření dostatečně silného elektrického pole nutného ke vzniku korónového výboje [19].

Korónový výboj je relativně nízkenergetický bodový výboj. Většina energie je uvolněna v malém objemu v těsné blízkosti nějaké hrany nebo špičky, viz obr.4.



Obr. 4 Příklad elektrod pro vytvoření korónového výboje [2].

Termodynamická nerovnováha je u tohoto výboje zajištěna silnou prostorovou nehomogenitou elektrického pole. Pokud je vzdálenost elektrod větší než tato nehomogenita, nedojde ke vzniku oblouku a výboj zůstane lokalizovaný pouze v okolí elektrody. Vysoká nehomogenita elektrického pole zajišťuje urychlení elektronů na energii dostatečnou k ionizování molekul neutrálního plynu pouze v těsném okolí nabitě elektrody. Aktivní částice tento prostor opouštějí dříve než stihnou dosáhnout teploty odpovídající rovnovážné [2]. Napětí potřebná pro vznik korónového výboje se pohybují v oblasti několika kilovolt.

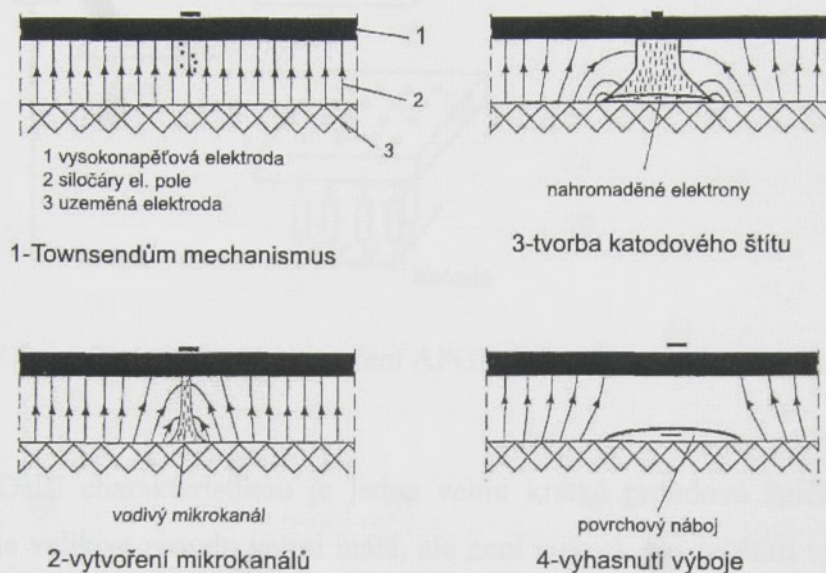
Korónový výboj se v současné době již běžně průmyslově využívá. Jeho hlavní nevýhodou je malá rychlost zpracování daná nízkou energetickou hustotou. Pokud bychom se pokusily zvýšit proud a tím i energii, může dojít k vypaření špičky a vzniku elektrického oblouku. Další nevýhodou je daná vzdálenost výboje od zpracovávaného materiálu a tomu odpovídající nižší hustota aktivních částic [2].

2.2.2 Dielektrický bariérový výboj

Jak již vyplývá z názvu, hlavní charakteristikou těchto typů výbojů je, že alespoň jedna z elektrod musí být pokryta dielektrikem. Vlastnostmi dielektrika je zároveň omezeno množství energie ve výboji [21,22,20].

Na obr. 5 jsou schématicky naznačeny fáze vzniku výboje. Výboj je zahájen Townsendovým mechanismem. Počet elektronů exponenciálně vzrůstá bez rozdělení

elektrického pole vytvořeného mezi elektrodami. Ve chvíli, kdy je počet elektronů dostatečný dojde k průrazu a vytvoření vodivého mikrokanálu. V další fázi dochází ke hromadění elektronů na povrchu dielektrika, k formování katodového sheatu a oslabování elektrického pole. V této chvíli dosahuje proud maxima a proudová hustota je srovnatelná s nízkotlakým doutnavým výbojem. Když intenzita elektrického pole klesne pod určitou hodnotu, dojde k vyhasnutí výboje [2,21,22].



Obr. 5 Fáze vzniku DBD [22].

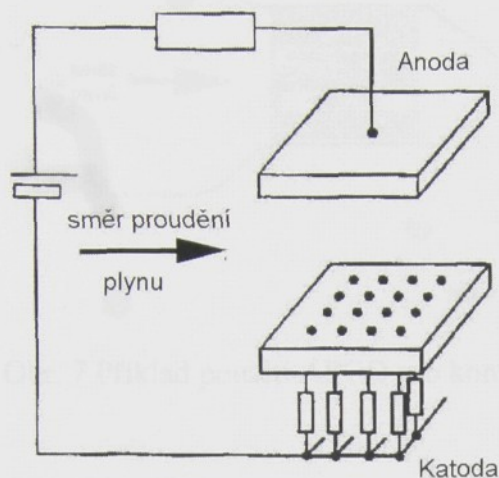
S ohledem na další specifické podmínky (plyn, frekvence, atd.) vzniká atmosférický doutnavý výboj (APGD – Atmospheric Pressure Glow Discharge) nebo filamentární dielektrický bariérový výboj (FDBD – Filamentary Dielectric Barrier Discharge).

2.2.2.1 Atmosférický doutnavý výboj - APGD

Hlavním charakteristickým znakem tohoto výboje je radiální prostorová homogenita. Nevykazuje tedy ani filamentární ani trsový charakter. Tento výboj lze vytvořit několika způsoby a jeho vlastnosti jsou značně odlišné v závislosti na účelu využití. Jestliže ho používáme pro plnění plynového laseru, tak je to pulzní výboj s amplitudou proudu až několik ampér. Zatímco pro plazmové zpracování se používají proudy v rozsahu desetin miliampér. Ve formě prostorového výboje naopak nemá pulzní charakter [20].

Stabilizace tohoto výboje je složitější než u koróny nebo FDBD. Pro udržení stabilního výboje je nutná vhodná atmosféra, např. čisté helium a frekvence vyšší než 1kHz. Používá se i nahrazení jedné elektrody mřížkou [8,20]. Pro vytvoření tohoto výboje musí být

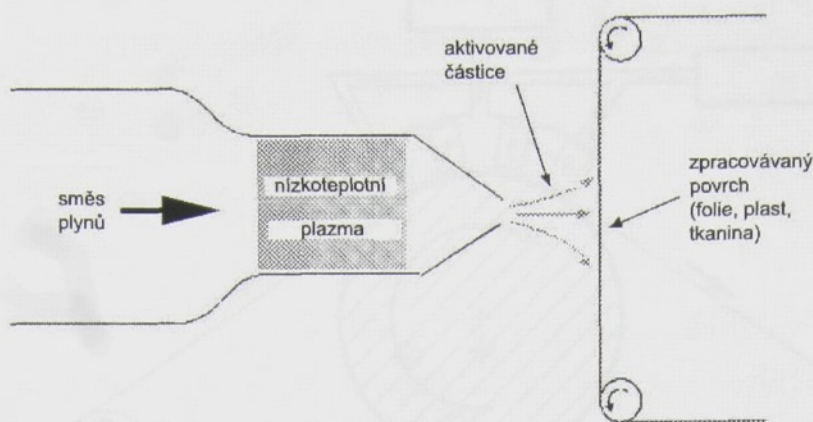
alespoň jedna elektroda pokryta dielektrikem. Výboj je také možné vytvořit pomocí tzv. multikorónového výboje, viz. obr.6 [8].



Obr. 6 Elektrody pro vytvoření APGD výboje pomocí multikorónového výboje[8].

Další charakteristikou je jedna velmi krátká proudová špička na půl cyklu. Mimo špičku je velikost proudu velmi malá, ale není nulová. Na začátku výboje se začne zvyšovat hustota iontů a to vede k vytvoření katodového spádu. Ten se ztenčuje až do dosažení maximálního proudu. Po dosažení špičky se začne katodový spád pomalu rozšiřovat a naopak se zmenšuje kladný sloupec. Pokud je dostatečná frekvence a vytvořil se kladný sloupec, znamená to, že je zde dostatek elektronů k vytvoření dalšího výboje při slabém elektrickém poli. Toto je nutná podmínka pro vznik APGD. Maximální hustota elektronů a iontů ve výboji je řádově 10^{11} cm^{-3} , elektronová hustota těsně před zahájením výboje by měla být větší než 10^6 cm^{-3} [20].

Hlavní výhodou tohoto výboje je vyšší hustota energie než u koróny nebo FDBD výboje. Výsledek zpracování je kvalitativně srovnatelný s výsledkem získaným při nízkotlakém zpracování [21]. Hlavní nevýhodou jsou vyšší nároky na stabilizaci a udržení výboje a citlivost na přítomnost nečistot. Příklad použití APGD výboje pro kontinuální zpracování je obr. 7.



Obr. 7 Příklad použití APGD pro kontinuální zpracování při atmosférickém tlaku [8].

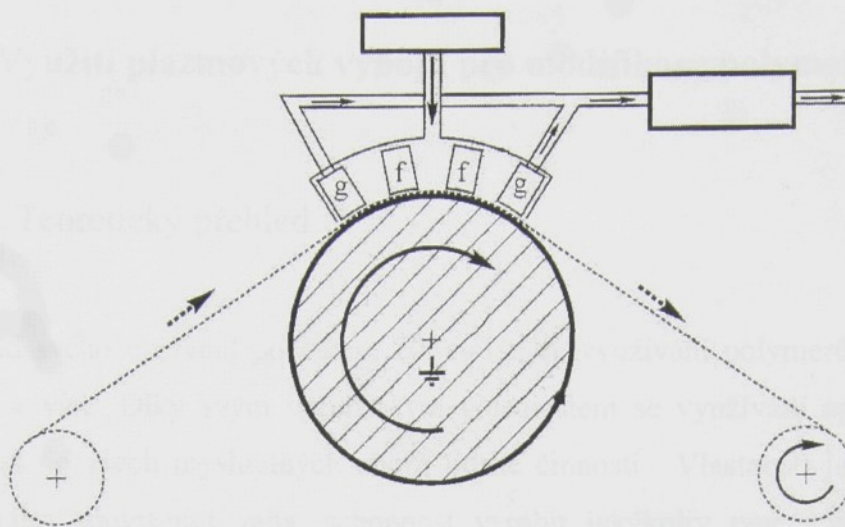
Obr. 8 Příklad použití FDBD pro kontinuální zpracování [20].

2.2.2.2 Filamentární dielektrický bariérový výboj – FDBD

Hlavním znakem tohoto výboje, nazývaného také tichý výboj, je filamentární (vláknitý) charakter. Při atmosférickém tlaku se vytvoří spousta velice tenkých vláken s poloměrem okolo 100 μm , které se v dolní části rozšiřují na povrchový výboj s poloměrem zhruba 0,5 cm. Tyto vlákna jsou náhodně rozmístěny po zpracovávaném povrchu a navzájem se neovlivňují. Výboj lze stabilně udržet od frekvence 50Hz.

Náboje na dielektriku v místech, kde došlo ke vzniku filamentů výboje, zůstávají nahromaděné a pokud používáme vysokou frekvenci a malé napětí, projeví se výrazně paměťový efekt. To znamená, že nové mikrokánály se vytvoří na stejných místech. Při použití nižších frekvencí není paměťový efekt tak výrazný [20,21].

Hlavní výhodou tohoto výboje je snadná stabilizace a poměrně jednoduché zařízení. Příklad použití pro kontinuální proces je na obr. 8. Jedná se o zpracování folie, kdy výrobek je přímo použitý jako dielektrická bariéra. Hlavní nevýhodou je nerovnoměrné pokrytí povrchu. Průměrná hustota energie ve výboji je nižší než u APGD.



Obr. 8 Příklad použití FDBD pro kontinuální zpracování [23].

3 Využití plazmových výbojů pro modifikace polymerů

3.1 Teoretický přehled

Již od svého objevení počátkem 20. století se využívání polymerů stupňuje každým rokem více a více. Díky svým specifickým vlastnostem se využívání aplikací z polymerů rozšířilo snad do všech myslitelných oborů lidské činnosti. Vlastnosti jako je malá měrná hustota a s tím související váha, schopnost vyrobit jakýkoliv tvar v jakékoliv velikosti, dielektrické a izolační vlastnosti, možnost vyrábět tkaniny, velké bloky hmoty či fólie, odolnost povětrnostním vlivům a různým chemikáliím a v neposlední řadě schopnost docílit nepřeberného množství barevných odstínů učinily z polymeru materiál, který se řadí mezi nejpoužívanější materiály pro konstrukční aplikace [24-28].

Výraznou nevýhodou velké části běžně používaných polymerů je však špatná smáčivost a s tím související špatná adheze k dalším materiálům. Nedostatečná smáčivost také výrazně komplikuje barvitelnost finálních výrobků a nebo použití polymerů jako substrátů pro potisk. Hlavní příčinou špatné smáčivosti je nízká povrchová energie [25].

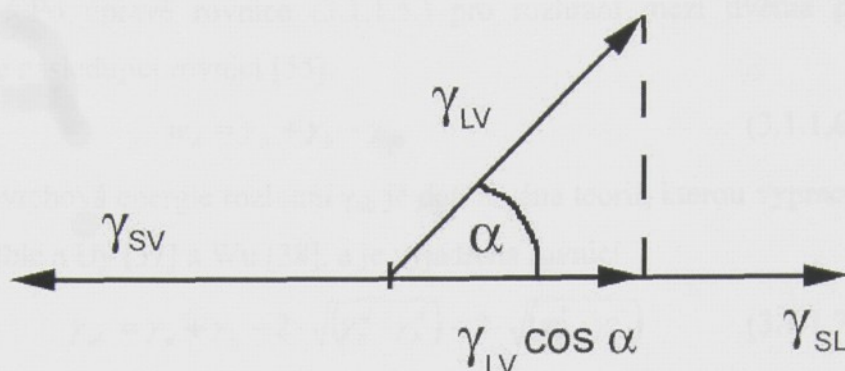
3.1.1 Povrchová energie

Na molekulu uvnitř isotropického tělesa působí okolní molekuly silami přibližně rovnoměrně ve všech směrech. Výsledné působení je tedy možné uvažovat jako nulové. Odlišné je ale působení na molekuly či atomy na volném povrchu. Výsledná síla, při zanedbání působení molekul okolního plynu, působí na molekulu volného povrchu směrem dovnitř tělesa. Díky tomuto nerovnovážnému působení se zde vytvoří asymetrické silové pole a přebytek energie. Tento energetický přebytek je označen jako volná povrchová energie [27,29,30].

Každý volný povrch je charakterizován určitou hodnotou povrchové energie. Tato hodnota hraje velice důležitou roli při interakci dvou povrchů a je rozhodující pro různé technologie povrchových úprav. Systematické studium povrchové energie bylo zahájeno Youngem a vychází z následující rovnice [29].

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} \cdot \cos \alpha \quad (3.1.1.1.),$$

kde γ_{SL} představuje povrchovou energii rozhraní kapalina pevná fáze, γ_{SV} a γ_{LV} jsou povrchové energie kapaliny a pevné fáze v rovnováze s parami přítomnými na povrchu a α je kontaktní úhel mezi kapalinou a pevnou fází, viz obr. 9.



Obr. 9 Schéma rozhraní kapalina pevná fáze [27].

Rozložení povrchové energie γ na jednotlivé složky bylo navrženo Fowkem [31,32]. Zjistil, že povrchovou energii lze rozložit do jednotlivých složek, představovaných následující rovnicí

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p + \gamma^{ind} + \gamma^H + \dots \quad (3.1.1.2.),$$

kde horní indexy označují d – disperzní (London), p – dipól-dipól (Keesom), ind – induktivní (Debye) a H – vodíkovou vazbu. Fowke a spolupracovníci [33,34] zjednodušili navržené rozdělení na dvě nejdůležitější složky

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (3.1.1.3.)$$

$$\gamma^p = \gamma^p + \gamma^{ind} + \gamma^H + \dots \quad (3.1.1.4.),$$

kde γ^p označuje nedisperzní (polární) složku povrchové energie [27].

Pokud dojde k adheznímu spojení dvou ideálně hladkých volných povrchů, tyto povrchy zaniknou a vytvoří se nové rozhraní. Výsledná hodnota povrchové energie vzniklého rozhraní poklesne. Pokud nedojde k vytvoření chemických vazeb mezi atomy, to znamená že dojde k vytvoření pouze disperzních a polárních vazeb, je tento pokles povrchové energie definován jako termodynamická adhezní práce w_A [35]. Pokud dojde k vytvoření chemických vazeb nebo pokud je povrch hrubý a dochází zde k mechanickému spojení povrchů, je pokles povrchové energie výrazně rozdílný od w_A . Vztah mezi povrchovou energií a adhezní prací

pro kapalinu (L) na povrchu pevného tělesa (S) obklopeného parami (V) vyjadřuje Dupreho rovnice [35].

$$w_A = \gamma_S + \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (3.1.1.5.),$$

kde γ je povrchová energie a dolní indexy označují příslušnost k povrchům či rozhraním. Po úpravě rovnice (3.1.1.5.) pro rozhraní mezi dvěma pevnými tělesy a, b dostaneme následující rovnici [35].

$$w_A = \gamma_a + \gamma_b - \gamma_{ab} \quad (3.1.1.6.)$$

Povrchová energie rozhraní γ_{ab} je definována teorií, kterou vypracovali Owen a Wendt [29], Kealble a Uy [37] a Wu [38], a je vyjádřena rovnicí

$$\gamma_{ab} = \gamma_a + \gamma_b - 2 \cdot \sqrt{(\gamma_a^d \cdot \gamma_b^d)} - 2 \cdot \sqrt{(\gamma_a^p \cdot \gamma_b^p)} \quad (3.1.1.7.)$$

Při zkombinování rovnic (3.1.1.6.) a (3.1.1.7.) dostane pro výpočet adhezni práce následující vztah [35].

$$w_A = 2 \cdot \sqrt{(\gamma_a^d \cdot \gamma_b^d)} + 2 \cdot \sqrt{(\gamma_a^p \cdot \gamma_b^p)} \quad (3.1.1.8.)$$

Pro výpočet polární a disperzní složky povrchové energie lze využít rovnici (3.1.1.9), která vznikne kombinací Youngovy rovnice (3.1.1.1.) a rovnice (3.1.1.7.) upravené pro rozhraní kapaliny a pevného tělesa.

$$1 + \cos \alpha = \frac{2 \cdot \sqrt{(\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d)}}{\gamma_L} + \frac{2 \cdot \sqrt{(\gamma_S^p \cdot \gamma_L^p)}}{\gamma_L} \quad (3.1.1.9.)$$

$$\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^p \quad (3.1.1.10.)$$

Použijeme-li dvě kapaliny L_i , L_j na stejný povrch a změříme kontaktní úhly α_i , α_j , dostaneme sérii rovnic (3.1.1.11.) a (3.1.1.12). Pokud známe hodnoty disperzních a polárních složek použitých kapalin, lze vypočítat jednotlivé složky povrchové energie pevné látky γ_S^d a γ_S^p . Řešení je vyjádřeno následujícími vztahy [35].

$$\gamma_S^d = \frac{\left| \begin{array}{cc} 0,5 \cdot (1 + \cos \alpha_i) \cdot \gamma_{L_i} & \sqrt{\gamma_{L_i}^p} \\ 0,5 \cdot (1 + \cos \alpha_j) \cdot \gamma_{L_j} & \sqrt{\gamma_{L_j}^p} \end{array} \right|^2}{\Delta^2} \quad (3.1.1.11.)$$

$$\gamma_S^p = \frac{\left| \begin{array}{cc} 0,5 \cdot (1 + \cos \alpha_i) \cdot \gamma_{L_i} & \sqrt{\gamma_{L_i}^d} \\ 0,5 \cdot (1 + \cos \alpha_j) \cdot \gamma_{L_j} & \sqrt{\gamma_{L_j}^d} \end{array} \right|^2}{\Delta^2} \quad (3.1.1.12.)$$

$$\Delta = \left| \frac{\sqrt{\gamma_{Li}^d}}{\sqrt{\gamma_{Li}^d}} \quad \frac{\sqrt{\gamma_{Li}^p}}{\sqrt{\gamma_{Li}^p}} \right| \quad (3.1.1.13.)$$

Tato metoda je dobře použitelná pro povrchy organických látek s nízkou povrchovou energií (<100 mJ/m²), ale při použití pro látky s vysokou povrchovou energií jako jsou čisté kovy nebo oxidy, vede ke značné chybě. Důvodem je zanedbání vlivu adsorbovaných par do povrchu. Adsorbované páry snižují povrchovou energii a zvětšují tak kontaktní úhel. Množství adsorbovaných par se zvyšuje se zvyšující se povrchovou energií. Pro vysokoenergetické povrchy tedy nelze tento vliv zanedbat [39]. Rovnice (3.1.1.9.) má v takovémto případě tvar [35]

$$1 + \cos \alpha = \frac{2 \cdot \sqrt{\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d}}{\gamma_L} + \frac{2 \cdot \sqrt{\gamma_S^p \cdot \gamma_L^p}}{\gamma_L} + \frac{\pi_e}{\gamma_L} \quad (3.1.1.14.)$$

Parametr π_e je tzv. rovnovážný „spreading“ tlak, jeho velikost je závislá na použité kapalině a je zanedbatelný pro organické látky. Zavedení tohoto parametru znemožňuje použití výše ukázaného řešení. Přibližné opravné metody jsou uvedeny v práci [40].

3.1.2 Způsoby měření povrchového napětí pevných látek

Přímé měření povrchové energie pro kapaliny je relativně snadné [29,41,42], ale přímé měření pro pevné látky je velmi problematické. Proto se pro toto měření používají převážně nepřímé a srovnávací metody.

3.1.2.1 Měřící tinktury

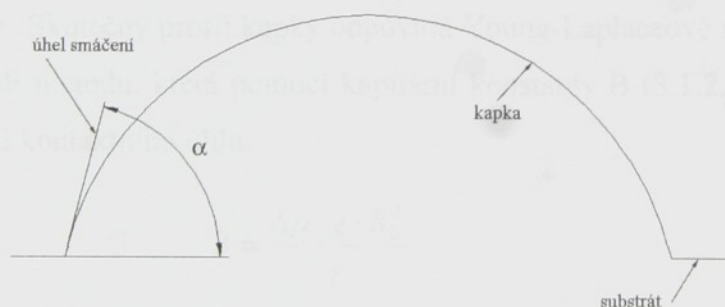
Pro rychlé zjišťování hodnoty povrchového napětí je vhodná metoda pomocí testovacích kapalin, např. Testing Ink firmy Arcotec®. Tyto testovací kapaliny mají přesně definované hodnoty kritického povrchového napětí. Hodnota povrchového napětí se docílí přesným smícháním kapalin, jako jsou čirý Ethylenglycol-monoethylether (Cellosolve), Formamid, Metanol a voda.

Způsob měření tinkturami je definován normou DIN 53 364. Na měřený povrch se nanese testovací kapalina o určité hodnotě povrchového napětí v podobě tenkého filmu. Pokud se tento film do 2 sekund po nanesení dále rozlije, má měřený povrch větší povrchové

napětí než testovací kapalina. Volíme kapalinu s vyšší hodnotou povrchového napětí a test opakujeme. Pokud testovací kapalina vytvoří kapičky či velkou kapku, má měřený povrch menší povrchové napětí než testovací kapalina a volíme kapalinu s nižším povrchovým napětím. Provádí se nejméně tři měření pro každou testovací kapalinu. Doporučená velikost měřené plochy je 10 x 10 cm. Testovací kapalina se nanáší štětečkem či kapátkem. Při použití kapátka se kapalina roztírá stěrkou. Z důvodu přesného měření je určen buď jeden štěteček pro jednu kapalinu nebo se používá pro všechny kapaliny stejný štětec, který se musí po každém nanesení umýt v metanolu. Tato metoda slouží k nalezení přibližné hodnoty povrchového napětí. Jelikož se jedná o jedovaté látky, je nutné dodržovat příslušné laboratorní bezpečnostní opatření [43,44].

3.1.2.2 Kapková metoda

Jedna z nejčastěji používaných metod je založena na měření kontaktního úhlu mezi kapalinou a pevnou látkou. Zkouška se provádí nanesením kapaliny na povrch a změřením úhlu mezi kapkou a substrátem (obr. 10). Je to velice vhodná metoda pro porovnání smáčivosti dvou nebo více substrátů a má dvě velké výhody. Vyžaduje jen velmi malé množství kapaliny a ovlivňuje pouze několik čtverečních milimetrů vzorku.

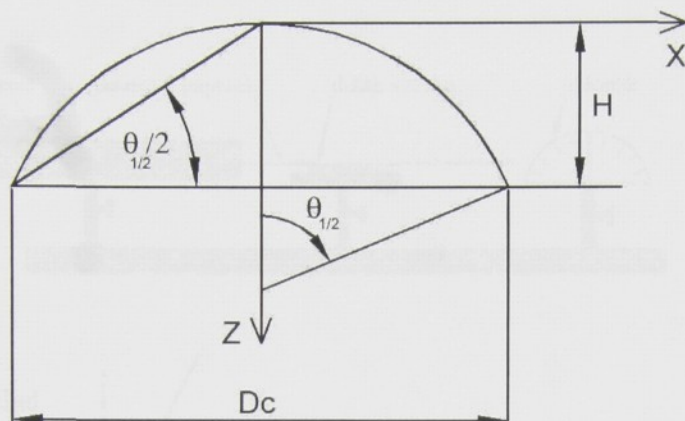


Obr. 10 Měření úhlu smáčení pomocí kapkové metody [44].

Pro měření kontaktního úhlu byla vyvinuta řada metod [45-50]. Většina metod je založena na vytvoření obrazu kapky. Jedná se například o promítnutí kapky na stínítko nebo vytvoření digitálního obrazu. Vytvořený obraz je pak následně různými způsoby vyhodnocen.

Nejjednodušší vyhodnocovací metoda je založena na přiložení tangenty do kontaktního bodu a změření kontaktního úhlu pomocí úhloměru. Chyba vyplývající ze způsobu přiložení tangenty dosahuje až několika stupňů.

Další populární vyhodnocovací metoda je tzv. $\theta/2$ metoda [51]. Tato metoda je založena na předpokladu, že kapka je část kružnice. Kontaktní úhel je jednoduše vypočten podle následujícího obrázku.



Obr. 11 Schéma pro výpočet kontaktního úhlu pomocí $\theta/2$ metody [46].

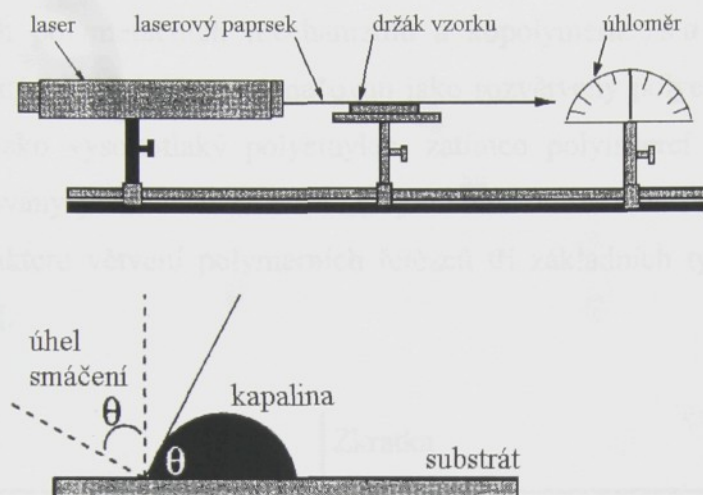
Pro výpočet kontaktního úhlu stačí změřit pouze výšku kapky a průměr kontaktní kružnice. Tato metoda je poměrně přesná při použití dostatečně malé kapky, u které lze zanedbat vliv gravitační síly. Uvádí se, že optimální velikost kapky je $2 \mu\text{l}$ [52]. Při použití kapky s větším objemem nebo kapaliny s malou povrchovou energií se zvyšuje chyba této metody. Skutečný profil kapky odpovídá Young-Laplaceově rovnici [53-56]. Yang a kol. [46] vyvinuli metodu, která pomocí kapilární konstanty B (3.1.2.2.1.) a objemu kapky umožňuje korekci kontaktního úhlu.

$$B = \frac{\Delta\rho \cdot g \cdot R_0^2}{\gamma} \quad (3.1.2.2.1.),$$

kde $\Delta\rho$ je hustota kapaliny, g je gravitační zrychlení, R_0 poloměr vrcholu kapky a γ je povrchové napětí použité kapaliny. Hlavním problémem je zde určení R_0 . Z toho důvodu Young a kol. vypracovali nomogramy a tabulky [46] pro nalezení kapilární konstanty B v závislosti na objemu kapky a kontaktním úhlu změřeném metodou $\theta/2$.

Další způsoby vyhodnocení obrazu kapky jsou založeny na prokládání obrysu kapky matematickou funkcí. Jedna z těchto metod je založena na sejmutí souřadnic 3 – 5 bodů na obrysu kapky a jejich proložení polynomicou funkcí [45]. Další metoda je založena na digitalizaci profilu kapky, určení jeho okrajových bodů a následné co nejvhodnější proložení křivkou získanou z Young-Laplaceovy rovnice [47].

Jiná metoda je založena na měření kontaktního úhlu laserovým paprskem. Schéma zařízení je na obr. 4. Kontaktní úhel je určován z difrakčního obrazce vytvořeného na stínítku úhloměru při průchodu laserového paprsku rozhraním kapalina-pevná látka [27].



Obr. 12 Princip měření úhlu smáčení laserovou metodou [27].

3.1.3 Polyethylen (PE)

Polyolefiny jsou největší skupinou vyráběných syntetických polymerů. Nejvýznamnějšími zástupci polyolefinů jsou polyethylen a polypropylen. Důvodem jsou jednak levné petrochemické suroviny jako je zemní plyn a ropa, z nichž se monomery vyrábějí krakováním a rektifikací, jednak specifické užité vlastnosti polyolefinů a jejich snadná zpracovatelnost různými technologickými postupy.

Základní strukturou polyethylenu je uhlovodíkový řetězec, který nenese žádné substituenty. Původně byl polyethylen vyráběn jako homo-polymer, dnešní komerční polyethyleny jsou však ve velké většině kopolymery ethenu s α -olefiny (1-butenem, 1-hexenem, 1-oktenem nebo 4-methyl-1-pentenem). PE je vyráběn různými postupy a tvoří širokou paletu produktů s různými zpracovatelskými i užitnými vlastnostmi. Rozmanitost vlastností je výsledkem rozdílů v míře krátkého větvení polymerních řetězců a tím i v obsahu krystalické fáze a rovněž rozdílů v molekulové hmotnosti jednotlivých typů PE. Produkty s různým stupněm krystalinity se liší hustotou (hustota krystalické fáze PE je $1,00 \text{ g/cm}^3$ a amorfni fáze $0,855 \text{ g/cm}^3$). Právě hustota polymeru, spolu s charakterizací tvaru řetězce, se stala základem pro třídění polyethylenů. V tab.1. jsou uvedeny běžně používaná označení

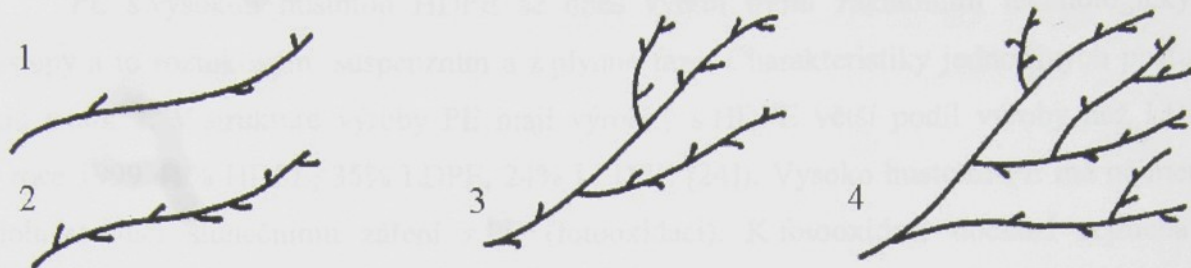
polyethylenů a jejich obecně užívané zkratky. Základními typy jsou LDPE, HDPE a LLDPE. Zkratky jsou odvozeny z prvních písmen anglických názvů - viz. tab.1. Někdy jsou typy s hustotou pod 0,915 g/cm³ označovány jako VLDPE, produkty o hustotě 0,925-0,940 g/cm³ jako MDPE a nově vyvinuté typy s vysokou molekulovou hmotností jako HMWPE nebo UHMWPE. Rozdíly ve tvaru polymerních řetězců tří základních typů jsou důsledkem různých polymeračních mechanismů a kopolymerace s α -olefiny. Radikálovou polymerací vyráběný LDPE je často označován jako rozvětvený polyethylen nebo podle polymeračního tlaku jako vysokotlaký polyethylen, zatímco polyinsercí vyráběné HDPE a LLDPE jsou označovány jako lineární nebo též jako nízkotlaké nebo středotlaké polyethyleny. Rozdíly v charakteru větvení polymerních řetězců tří základních typů polyethylenů jsou na obr. 13 [24,44].

Typ	Zkratka	Hustota [g/cm ³]
PE s velmi nízkou hustotou	ULDPE (Ultra-Low Density)	0,888 - 0,915
PE s nízkou hustotou	LDPE (Low Density)	0,910 - 0,955
Lineární PE s nízkou hustotou	LLDPE (Linear Low Density)	0,918 – 0,955
PE se střední hustotou	MDPE (Medium Density)	0,925 – 0,940
PE s vysokou hustotou	HDPE (High Density)	0,941 – 0,954
PE s vysokou molekulovou hmotností	HMW-HDPE (High Molecular Weight)	0,944 – 0,954 MH = 200 000 - 500 000
PE s ultravysokou molekulovou hmotností	UHMW-HDPE (Ultra-High Molecular Weight)	0,955 – 0,957 MH = 3 000 000 - 6 000 000

Tab. 1 Rozdělení PE dle hustoty a jejich označování [24].

Polyethylen se zpracovává všemi obvyklými metodami zpracování termoplastů. Jedná se o výrobu filmů, laminované folie, vstřikování, vytlačování nebo vyfukování. Jako výchozí polotovar se používají granule. Zpracovatelnost je determinovaná molekulární strukturou,

uniformitou produktu a obsahem aditiv, přičemž k hustotě a indexu toku, které určují základní zpracovatelské vlastnosti, přistupuje mimo jiné i citlivost materiálu na tlak a teplotu, míra smrštění po vychladnutí, kouření a zápach [24].



Obr. 13 Druhy větvení polyethylenu: 1 – HDPE, 2 – LLDPE (krátké větvení), 3 – LDPE (vyrobený v autoklávu), 4 – LDPE (vyrobený v trubkovém reaktoru) [24].

3.1.3.1 LDPE

Polyethylen s nízkou hustotou LDPE se vyrábí radikálovou polymerací při vysokých teplotách a extrémně vysokých tlacích. Postup byl objeven chemiky firmy ICI v roce 1933 a výroba byla zahájena v roce 1938. Dnes se prakticky ve stejné míře využívají dva postupy výroby LDPE. Polymerace v trubkových reaktorech a polymerace v autoklávech. Teplota v trubkových reaktorech se pohybuje od iniciační teploty 140°C až do maximální teploty 300°C. V autoklávu se teplota pohybuje kolem 150°C při tlaku 125 MPa. Převážná část produkce rozvětveného polyethylenu je zpracováván na fólie a využívána jako různé druhy obalovin. Z tohoto materiálu se vyrábějí například i smršťovací fólie nebo opláštění kabelů a vodičů [44].

Mezi LDPE jsou i typy určené k nanášení tenkých povlaků na substráty, především na papír. Vícevrstvé sáčky laminované polyethylenem se používají k ochraně výrobků proti vlhkosti. Z hliníkových folií laminovaných polyethylenem se vyrábějí obaly na fotografické materiály, léčiva apod. Jiné typy LDPE se používají v práškové formě pro fluidní nanášení.

LDPE je stálý v rozmezí teplot –50 až 85°C, počátek tání je 105 až 115°C a rozkládá se nad 280 °C. Zpracovatelské teploty se liší podle metody zpracování a tavném indexu. Při vytlačování na trubky je teplota 140 až 170°C, při vytlačování folií a vstřikování je teplota 200 až 280°C. LDPE lze i tvarovat a ohýbat při teplotě 100 až 115°C. Nerozebíratelné spoje lze vytvářet svařováním či lepením. Při lepení vzniká problém s nepolární chemickou strukturou polyolefinů. To je možné odstranit například ožehnutím plamenem, korónovým výbojem nebo ponořením do kyseliny chromsírové, plazmovou modifikací, atd. [24,44].

3.1.3.2 HDPE

PE s vysokou hustotou HDPE se dnes vyrábí třemi základními technologickými postupy a to roztokovým, suspenzním a z plynné fáze. Charakteristiky jednotlivých postupů jsou v tab. 2. V struktuře výroby PE mají výrobky s HDPE větší podíl výroby než LDPE (v roce 1999 41% HDPE, 35% LDPE, 24% LLDPE [24]). Vysoko hustotní PE má nejmenší odolnost vůči slunečnímu záření z PE (fotooxidaci). K fotooxidaci dochází zejména v amorfních oblastech polymerů, se vzrůstající krystalinitou fotooxidace klesá.

	Suspenzní proces	Roztokový proces	Plynná fáze
Teplota [°C]	85 - 110	140 - 300	90 – 100
Tlak [MPa]	2 - 3	3 - 20	1 – 2
Konverze [%]	95 - 98	95	2

Tab. 2 Charakteristika jednotlivých procesů výroby HDPE [24].

HDPE se v převážné míře zpracovává vstřikováním. Vyrábí se z něj výrobky o velkých rozměrech jako například různé duté předměty, trubky, zásobníku na odpady, palety či rozmanité druhy fólií. Fólie lze zpracovat na tloušťky 7 až 10 μm , což je poloviční tloušťka oproti fólií z LDPE a při výrobě pytlů či tašek to vede k výrazné úspoře materiálu. Polotovary z HDPE lze stejně jako polotovary z LDPE tvarovat, ohýbat (při teplotě 125°C až 135°C) a svařovat. HDPE zesíťovaný pomocí peroxidů se využívá na trubky pro vyhřívání podlah [24].

3.1.4 Modifikace PE

Povrchové úpravy polyolefinů mají za účel odstranit jeden z jejich hlavních nedostatků a to nízkou povrchovou energii a zvýšit smáčivost. Další výraznou nevýhodou je nízká pevnost povrchové vrstvy, vzniklé při výrobě výrobku. Při výrobě z roztavené fáze dojde k vyplutí lehčích řetězců na povrch a vytvoření tenké povrchové vrstvy s nízkými mechanickými vlastnostmi. Příčinou je právě přítomnost krátkých řetězců a jejich malá zesíťovanost [59]. Účelem povrchové modifikace je změnit nežádoucí povrchové vlastnosti požadovaným směrem, ale neovlivnit přitom objemové vlastnosti [57-58].

Pro povrchové zpracování je v současnosti používáno široké spektrum různých metod [3,57]. Stručný přehled různých způsobů modifikace a příklady jejich vlivu na povrch polymeru, je v tab. 3. [27]. Často se jedná tzv. mokré chemické metody, jejichž asi nejzávažnější nevýhodou je ekologická závadnost. Další metody jsou založeny např. na mechanickém zvrásnění povrchu (nevýhodou je malá účinnost) či metody založené na tepelném ovlivňování povrchu, zde je ovšem nebezpečí degradace a následného znehodnocení výrobku.

Způsob modifikace	Vyvolané povrchové změny	Ovlivněná vlastnost	Účel modifikace
Chemický	Funkční skupiny	Smáčivost	Barvitelnost, potisk
Fyzikální	Zesíťování	Adheze	Adheze
Aditivní	Krystalizace	Lom světla	Ochranné povlaky

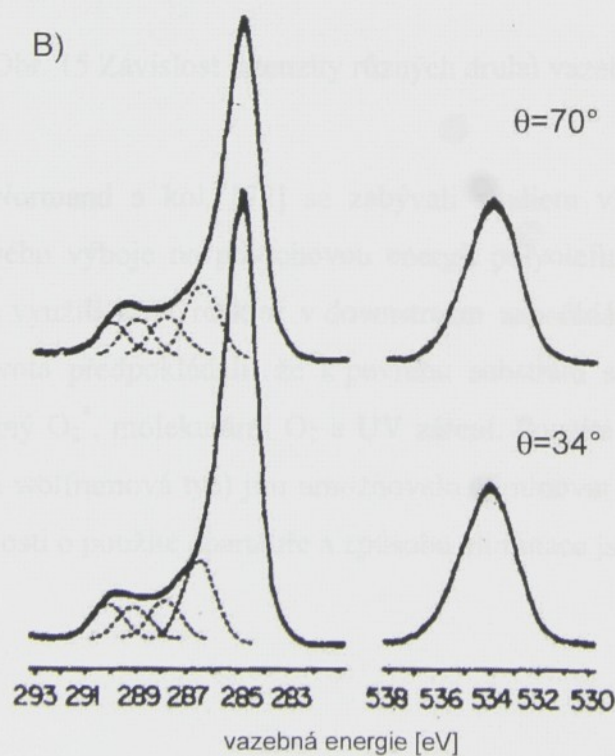
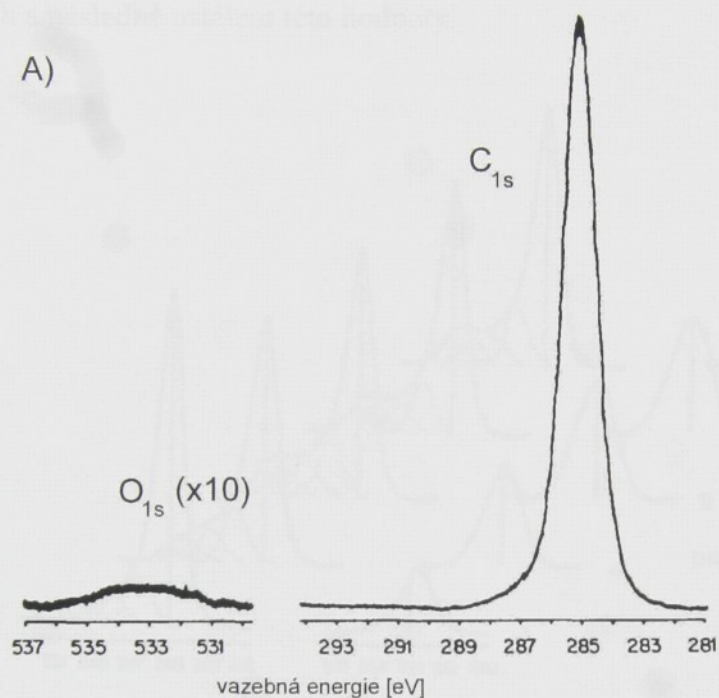
Tab. 3 Stručný přehled způsobů modifikace povrchu polymerů a příklady působení [27].

Povrchové zpracování využívající studených plazmových výbojů nabývá stále větší důležitosti na úkor chemických a mechanických metod. Hlavní předností těchto metod je ekologická nezávadnost a vysoká rychlost, se kterou lze dosáhnout podstatných povrchových vlastností. Tloušťka ovlivněné vrstvy dosahuje velikosti až několik mikrometrů a je dána parametry plazmového výboje (tlak, výkon, plyn, čas, ...). Nejčastějším způsobem je modifikace s využitím kyslíkové plazmy, dusíkové plazmy nebo plazmy inertních plynů, případně jejich směsí [60-69].

3.1.4.1 Vliv kyslíkové plazmy

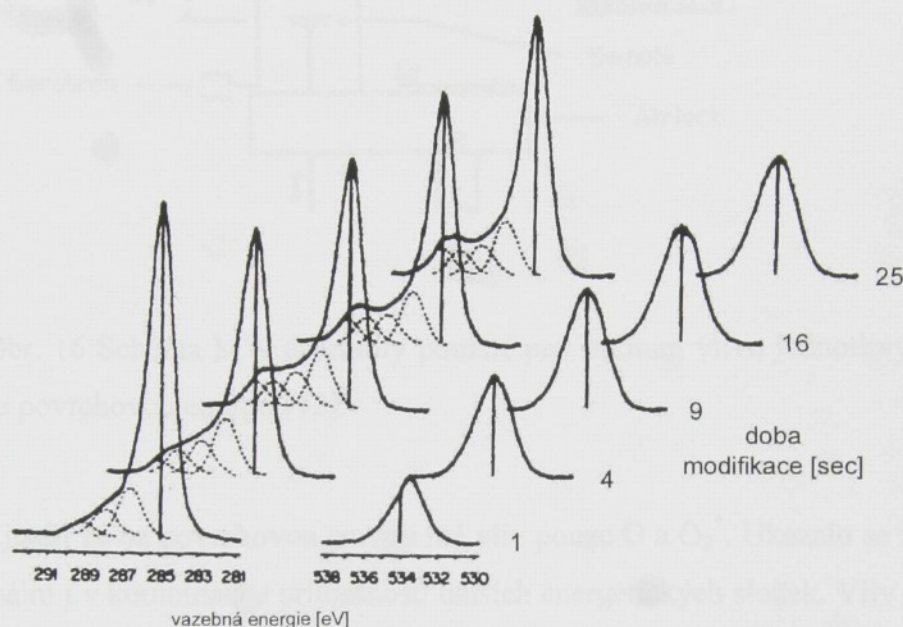
Zpracování v kyslíkovém výboji způsobuje oxidaci povrchu PE. Studium způsobu oxidace a následného zvýšení povrchové energie a smáčivosti je objektem velkého zájmu již po delší dobu [70,71]. Velice vhodnou metodou pro toto studium je ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analyses) nazývaná také XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy). Clark, Dilks a Shuttleworth [70] se zabývali studiem obsahu kyslíku na povrchu PE. Na obr. 14a. je spektrum nemodifikovaného HDPE. Při desetinásobném zvětšení O_{1s} oblasti je zde patrný malý stupeň oxidace. Stejný vzorek byl vystaven působení

kyslíkového výboje s výkonem 0,1 W po dobu 16 sec. Ve spektru se objevil velmi intenzivní kyslíkový signál a došlo ke změně tvaru C_{1s} spektra, způsobené změnou počtu různých vazeb mezi C a O ($\sim 286,6$ eV C-O, $\sim 287,9$ eV C=O, $\sim 289,1$ eV COOO) [70], viz obr. 14b.



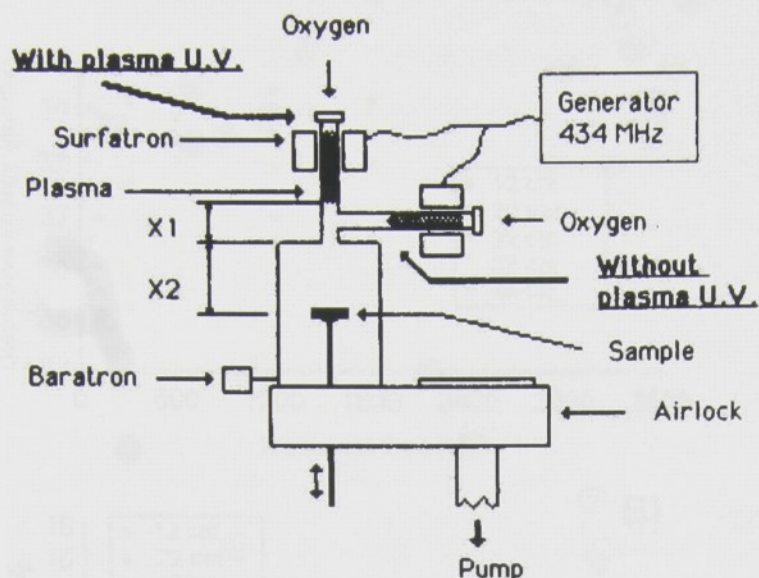
Obr. 14 A), B) C_{1s} a O_{1s} spektra A-nemodifikovaného HDPE a B-modifikovaného HDPE (výkon 0,1 W, čas 16 sec) [70].

Dále sledovali vliv času na složení povrchu. Pro experimenty použili stejný výkon 0,1 W a čas měnili v rozmezí 1-50 sec. Výsledná závislost množství různých C-O vazeb je na obr. 15 [70]. Je zde jasně vidět prudký nárůst množství kyslíku na povrchu v několika prvních vteřinách a následné ustálení této hodnoty.



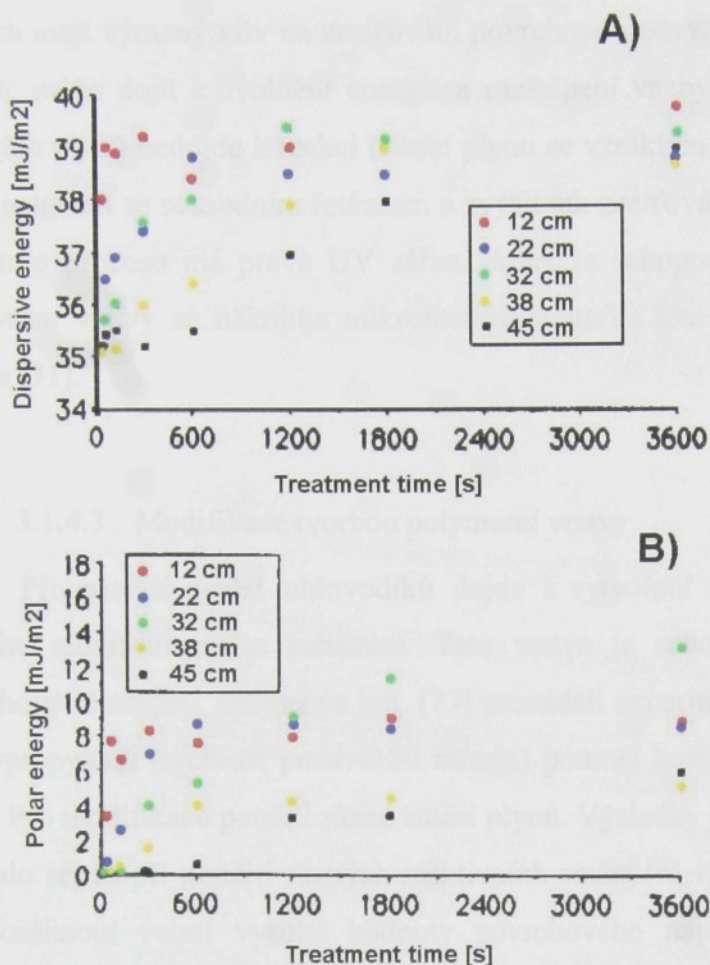
Obr. 15 Závislost intenzity různých druhů vazeb mezi C a O na době zpracování [70].

Normand a kol. [72] se zabývali studiem vlivu jednotlivých energetických částic kyslíkového výboje na povrchovou energii polyolefinů (konkrétně polypropylenu). Pro své studium využili MW reaktor v downstream uspořádání, viz obr. 16. Vzhledem ke střední době života předpokládali, že k povrchu substrátu se dostanou pouze atomární kyslík O, excitovaný O_2^* , molekulární O_2 a UV záření. Použité zařízení spolu se zvláštními úpravami (vložená wolframová tyč) jim umožňovalo eliminovat přítomnost UV záření a atomárního O. Podrobnosti o použité aparatuře a způsobu eliminace jsou uvedeny v [72,73,74].



Obr. 16 Schéma MW aparatury použité pro studium vlivu jednotlivých energetických složek na povrchovou energii [72].

Zjistili že na povrchovou energii má vliv pouze O a O_2^* . Ukázalo se že vliv UV záření je minimální i v kombinaci s přítomností dalších energetických složek. Vliv O_2^* se projeví až po dlouhodobějším zpracování. Zvýšení povrchové energie touto částicí je způsobeno reakcí s dvojnou π vazbou $C=C$, neboť energie této částice $0,98$ eV nepostačuje na rozštěpení jednoduché $C-C$ vazby. Ovšem π vazeb je pouze velmi malé množství.



Obr. 17 Závislost A-disperzní a B-polární složky povrchové energie na době zpracování pro jednotlivé energetické složky. Se stoupající vzdáleností se silně snižuje množství atomárního O. Množství O_2^* klesá výrazně pomaleji [72].

Rozhodující vliv na vzrůst povrchové energie má přítomnost atomárního kyslíku. Z grafu na obr. 17 je vidět, že při přítomnosti O dojde k výraznému zvýšení povrchové energie již po několika vteřinách. Při rekombinaci $O+O$ za vzniku O_2 dojde k uvolnění energie 5,1 eV [75,76], která dostačuje k rozštěpení všech přítomných vazeb.

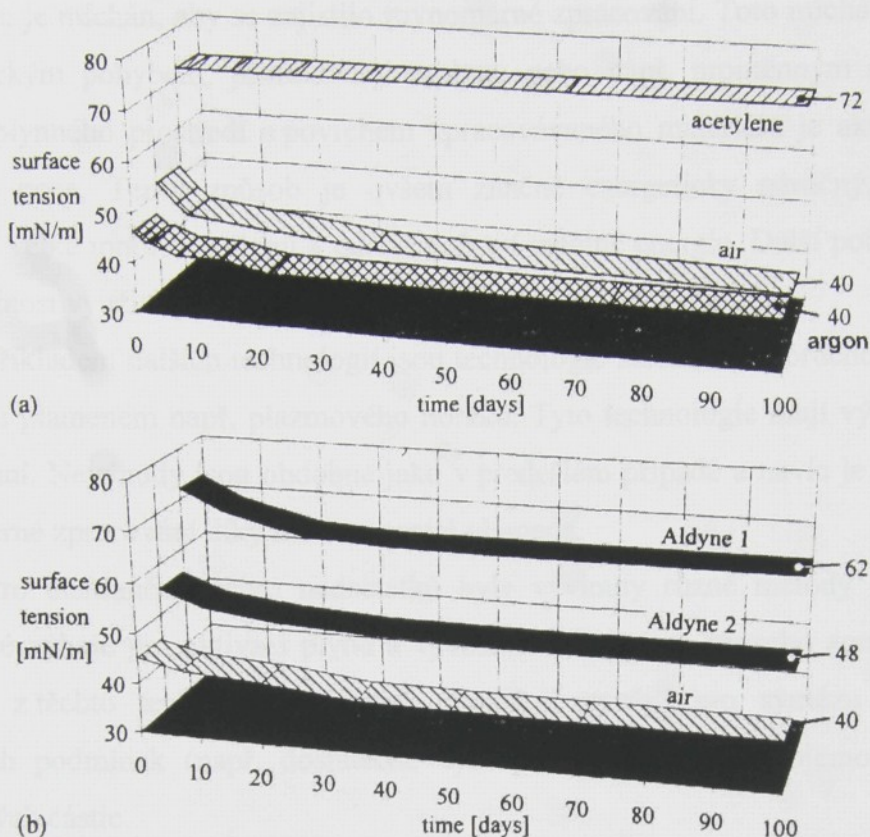
3.1.4.2 Vliv plazmy inertních plynů

Nejčastěji používaný vzácný plyn je Ar. Energie iontů Ar má energii ~15,7 eV a energie radikálů Ar je ~11,5 eV. Tato energie je dostatečná pro rozštěpení všech vazeb v polyolefinech. Přesto ale experimenty ukazují, že modifikace v čisté Ar plazmě nemá příliš velký vliv na povrchovou energii [70]. Výboje v inertních plynech jsou provázeny intenzivním UV zářením. Studie provedené Clarkem a kol. [70] ukazují, že výboje v inertních

plynech mají výrazný vliv na zesíťování povrchové vrstvy. Při dopadu energetické částice na povrch, může dojít k uvolnění energie a rozštěpení vazby. Vzhledem k chemické inertnosti vzácných plynů nedojde k reakci tohoto plynu se vzniklým radikálem. Vzniklý radikál ovšem může reagovat se sousedním řetězcem a zvýšit tak zesíťování polymeru. Velmi podstatný vliv při tomto procesu má právě UV záření, které je schopno proniknout do velké hloubky a zesíťování vrstvy až několika mikrometrů. Tloušťka této vrstvy je závislá na parametrech výboje [71].

3.1.4.3 Modifikace tvorbou polymerní vrstvy

Při použití směsi uhlovodíků dojde k vytvoření nové tenké polymerní vrstvy na povrchu modifikovaného substrátu. Tato vrstva je schopná zásadním způsobem změnit povrchové vlastnosti. Meiners a kol. [77] prováděli experimenty s průběžnou modifikací fólie z polypropylenu (rychlost posuvu 50 m/min) pomocí korónového výboje při atmosférickém tlaku. Pro modifikace použili různé směsi plynů. Výsledky jejich experimentů jsou na obr. 18. Ukázalo se, že při použití různých reaktivních směsí ($N_2 + SiH_4 + \text{oxydant}$ – Aldyne, acetylén) lze dosáhnout velmi vysoké hodnoty povrchového napětí stabilního po dlouhou dobu. Nejlepší výsledek (72 mN/m bez poklesu ani po 100 dnech) dosáhli při použití čistého acetylénu. Dalšími experimenty zjistili, že stejného výsledky lze dosáhnout při použití směsi $97\%Ar + 3\%C_2H_2$, s podstatně menším bezpečnostním rizikem.



Obr. 18 Změna povrchové energie PP po modifikaci v různých směsích plynů [77].

3.1.5 Modifikace práškových materiálů

Změna povrchových vlastností finálního výrobku sebou přináší řadu obtíží souvisejících s tvarem, velikostí, nerovnoměrností zpracování atd. Tento problém by mohl být vyřešen modifikací polymerního granulátu ještě před převedením do konečného stavu [78].

V průběhu času bylo vyvinuto množství metod pro zpracování práškových materiálů pro různé účely. Jedním z nejčastějších účelů modifikace práškových materiálů jsou úpravy povrchových vlastností plniva pro kompozity jako např. smáčivost, další důležitou úpravou je vytváření ochranné vrstvy na granulátu proti degradaci při skladování nebo například zvyšování rozpustnosti a stability disperzí do tiskařských inkoustů či modifikace povrchů, která by zabránila vzájemnému spojování částic. Množství využitelných aplikací pro tyto technologie je značné množství [79-86].

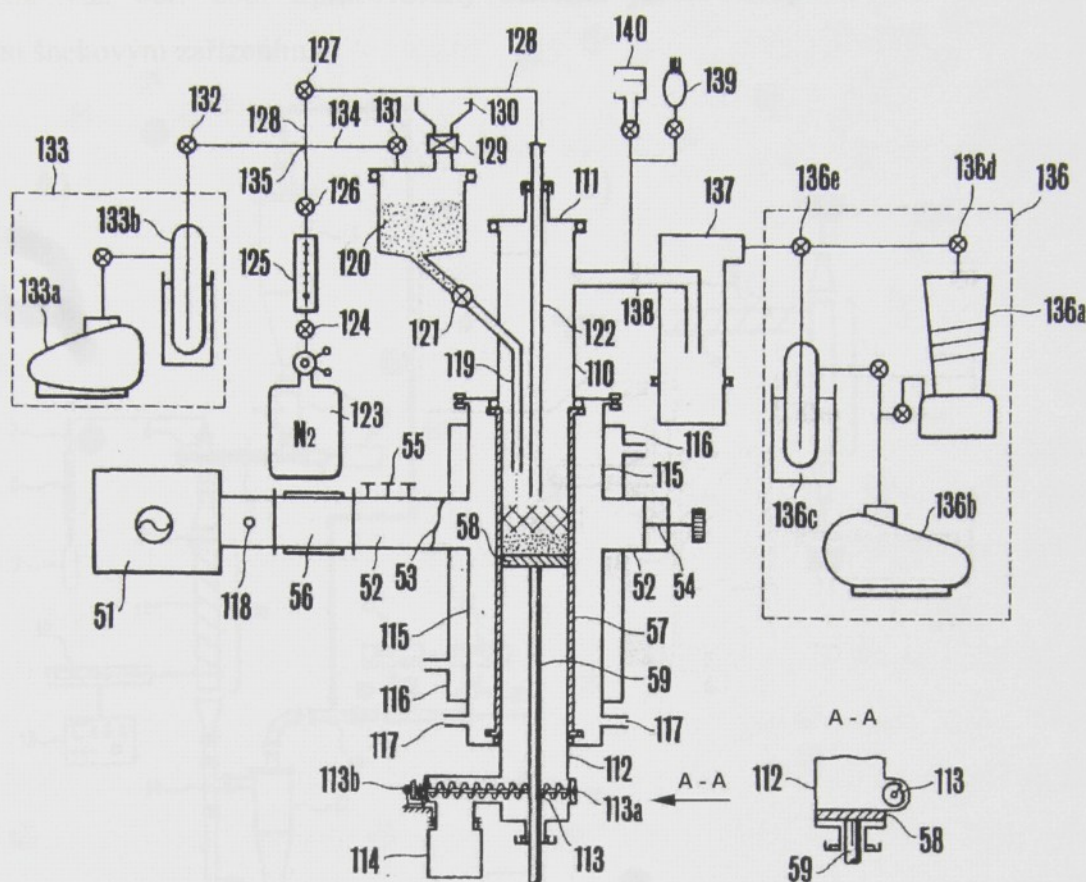
Konvenční metody používané pro modifikace práškových materiálů jsou často založeny na tepelné aktivaci reakční směsi plynů obklopující zpracovávaný materiál. Práškový materiál je umístěn do elektrické pece naplněné vhodnou atmosférou. Materiál

uvnitř pec je míchán, aby se zajistilo rovnoměrné zpracování. Toto míchání je zajištěno např. mechanickým pohybem, profukováním plynu nebo např. proměnným elektrickým polem. Reakce plynného prostředí s povrchem zpracovávaného materiálu je aktivována tepelně tj. ohřevem pece. Tento způsob je ovšem značně energeticky náročný, protože vyžaduje poměrně velké množství plynu a také množství tepelné energie. Další podstatnou nevýhodou je nemožnost využití těchto technologií pro tepelně citlivé materiály.

Příkladem dalších technologií jsou technologie založené na průchodu zpracovávaného materiálu plamenem např. plazmového hořáku. Tyto technologie mají výhodu kontinuálního zpracování. Nevýhody jsou obdobné jako v předešlém případě a navíc je problémové zajistit rovnoměrné zpracování díky nehomogenitě plamene.

Pro odstranění těchto nedostatků byly vyvinuty různé metody využívající studené plazmové výboje pro aktivaci plynů a vyvolávání reakcí na povrchu zpracovávaných částic. Některé z těchto technologií zároveň umožňují využití pro syntézu prášků. Při volbě vhodných podmínek (např. dostatečně vysoký tlak) dochází k objemové reakci a tvorbě prachových částic.

Masahiko a Hirose [81] vyvinuli metodu pro kontinuální zpracování práškového materiálu využívající MW výboj. Pojem kontinuální označuje stav, kdy jednotlivé částice zpracovávaného materiálu jsou modifikovány kratší dobu než trvá celý proces. S ohledem na plnění aparatury, které je prováděno před vyčerpáním na daný tlak, lze ovšem říct, že se jedná o dávkový proces. Schéma navržené aparatury je na obr. 19.

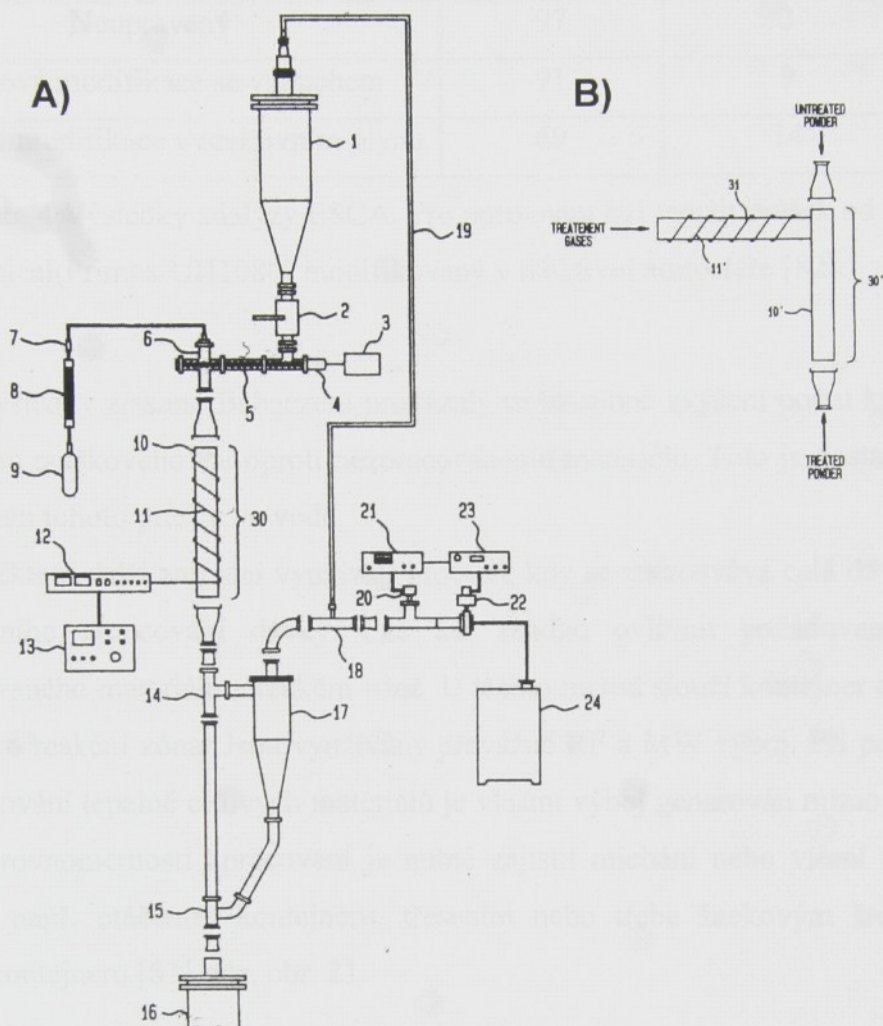


Obr. 19 Schéma MW aparatury pro modifikaci práškových materiálů vyvinuté Masahikem a Hirosim [81].

Aparatura se skládá z příslušenství zahrnujícího řízení procesu, vakuové a plynové hospodářství, vakuovaného zásobníku zpracovávaného materiálu, MW generátoru, vlnovodu a ladící jednotky, reakční komory a zařízení umožňující změnu vertikální polohy zpracovávaného substrátu. Přesně kontrolované množství prášku prochází oblastí výboje, kde dochází ke změně povrchových vlastností. Vhodné nastavování vertikální polohy umožňuje dodatečnou modifikaci prodloužením pobytu ve výboji nebo v jeho těsné blízkosti. Vzhledem k relativně vysoké teplotě MW výboje neumožňuje zařízení v této podobě zpracování tepelně citlivých materiálů.

Zařízení vyvinuté Robertem Babaczem [82] pracuje na obdobném principu jako předchozí zařízení. Schéma zařízení je na obr. 20. Pro modifikaci je zde využit RF výboj generovaný měděnou cívkou okolo reakční komory. Dobu pobytu částice v reakční zóně lze prodloužit volbou vhodné délky budící cívky a tím rozšíření výboje. Zařízení lze využít i v úpravě, kdy je výboj generován mimo reakční komoru a k modifikaci dochází v downstream

podmínkách, viz. obr. 20b. Zpracovávaný materiál je ke vstupu do reakční komory dopravován šnekovým zařízením.



Obr. 20 Schéma zařízení pro modifikaci práškovým materiálu vyvinuté R. Babaczem [82].

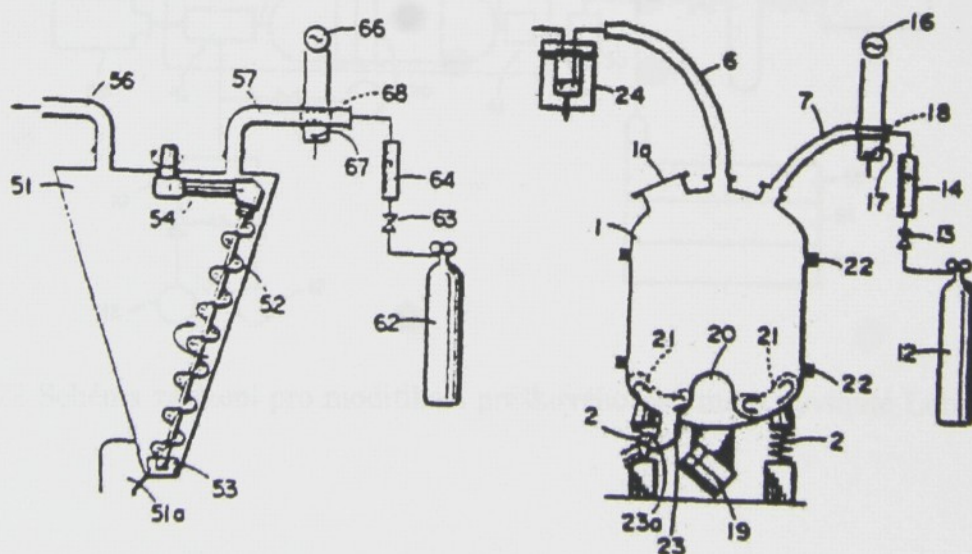
Experimentální zařízení bylo tvořeno reakční komorou z křemenného skla s vnitřním průměrem 25 mm a délkou 430 mm. Budicí cívka měla délku 216 mm. Pro experiment byl použit PE prášek s průměrem částic 120 μm . Výboj byl generován elektrickým polem s frekvencí 13,56 MHz a výkonem 50 W při tlaku 16 Pa. Výsledný prášek byl studován metodou ESCA. Výsledky jsou v tab. 4.

	Atomová koncentrace [%]		
	C _{1s}	O _{1s}	F _{1s}
Neupravený	97	3	0
Plazmová modifikace se vzduchem	91	9	0
Plazmová modifikace v reaktivním plynu	69	14	17

Tab. 4 Výsledky analýzy ESCA. Pro porovnání byl využit prášek od firmy Air Product and Chemical(Primax UH1080) modifikovaný v reaktivní atmosféře [82].

Výsledky získané Babaczem prokázaly trojnásobné zvýšení počtu kyslíkových skupin na povrchu práškového PE oproti nezpracovanému materiálu. Toto je dostačující pro zvýšení rozpustnosti tohoto prášku ve vodě.

Některá další zařízení využívají procesu, kdy se zpracovává celá dávka naráz namísto kontinuálního zpracování dávky. Lze tak snadno ovlivnit požadovanou dobu pobytu zpracovávaného materiálu v reakční zóně. U těchto metod slouží kontejner obsahující substrát přímo jako reakční zóna. Jsou využívány převážně RF a MW výboj. Při použití MW výboje pro zpracování tepelně citlivých materiálů je vlastní výboj generován mimo reakční zónu. Pro zajištění rovnoměrnosti zpracování je nutné zajistit míchání nebo víření substrátu. Toto je zajištěno např. otáčením kontejneru, třesením nebo třeba šnekovým šroubem umístěním přímo v kontejneru [83], viz. obr. 21.

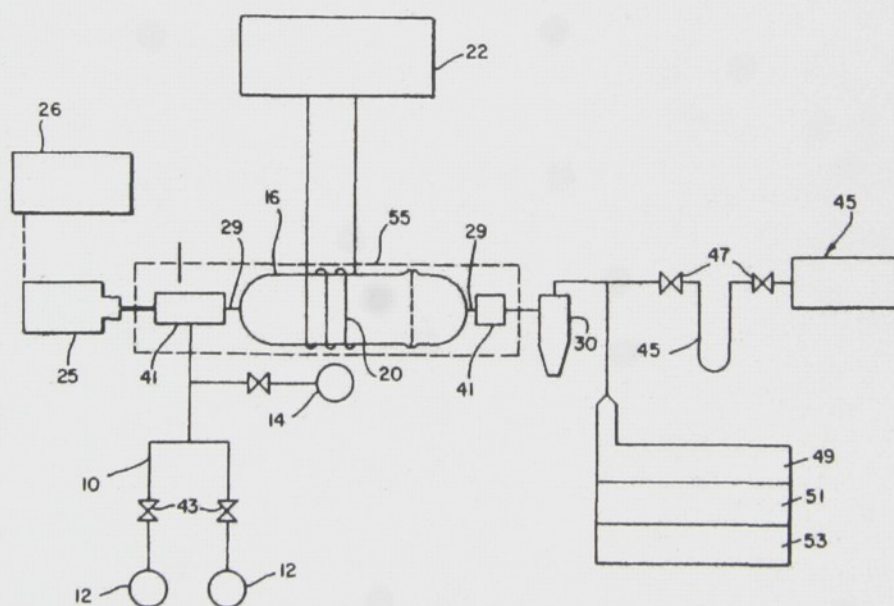


Obr. 21 Příklady uspořádání zařízení pro dávkové zpracování práškového materiálu [83].

Loh, Cohen a Badour [85] vytvořili zařízení, které umožňuje zvýšit zesíťovanost pouze tenké povrchové vrstvy se zachováním objemovým vlastností materiálu, tedy i tepelné kapacity. Toto zařízení je založeno na využití RF výboje ve vzácných plynech pro modifikaci povrchu PE částic, viz obr. 22.

Jednou ze zajímavých vlastností práškového HDPE je totiž jeho schopnost akumulovat tepelnou energii. Tato vlastnost je zajímavá pro využití např. v domácnostech do zařízení dočasně udržujících danou teplotu. Při tomto využití ale nastává problém, pokud dojde k dočasnému ohřátí na teplotu vyšší než teplota tání. V takovém případě dojde k natavení částic a jejich slepení dohromady. Následkem je pokles schopnosti akumulovat teplo.

Salyer a kol. [84] zjistili, že vzájemnému slepení částic lze zabránit při zvýšení zesíťovanosti polymeru. Provedli tedy chemické zesíťování, které jak předpokládali, zabránilo slepení částic a zajistilo tak tepelnou stabilitu. Bohužel ale zároveň došlo ke snížení krystalinity a poklesu tepla tání, které je příčinou dobré schopnosti akumulovat teplo. Došlo k poklesu až o 30%.



Obr. 22 Schéma zařízení pro modifikaci práškového polymeru vyvinuté Lohem a kol [85].

Zařízení vyvinuté Lohem a kol. se skládá z válcového reaktoru z Pyrexu připojeného k motoru s proměnným počtem otáček, který zajišťuje rotaci reaktoru okolo horizontální osy. Reaktor je obklopen cívku napájenou z RF generátoru s frekvencí 13,56 MHz. Na vnitřní

stěně reaktoru jsou připevněny výstupky pro zlepšení míchání. Při použití výkonu 20 – 200 W při tlaku 133 Pa je doporučená doba zpracování pro získání požadovaného stupně zesíťování 50 – 70 min. Požadovaná tloušťka ovlivněné vrstvy, která zabrání slepení částic, je zhruba 1000 angstrémů.

Loh a kol. [85] provedli studium PE prášku zpracovávaného po dobu 60 min metodou ESCA a zjistili, že nedošlo ke změně povrchového složení. Bylo nalezeno pouze malé množství kyslíku, stejně jako na nemodifikovaném materiálu. Další testy ukázaly, že změna teploty tání a zvýšení krystalinity bylo rovněž zanedbatelné. Výsledek měření tepelné kapacity byl shodný s nemodifikovaným PE.

3.2.1. Teoretický odhad doby zpracování

Prvními předpoklady je, že částice jsou rovinné a mají stejnou velikost. Druhou předpokladem je, že částice jsou rovinné a mají stejnou velikost.



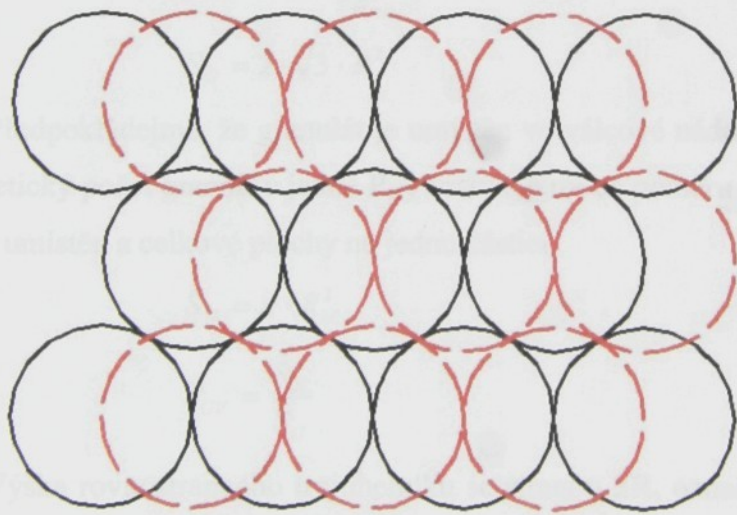
Obr. 7. Schematický podoba vrstvy částic polymeru. Číslo v závorce udává počet částic v jedné vrstvě.

3.2 Experimentální a teoretické práce vedoucí ke zvýšení efektivity modifikace práškového PE

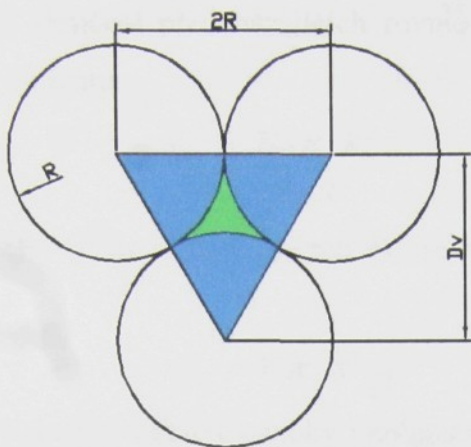
Základním problémem při modifikaci práškového materiálu je jeho obrovský specifický povrch. Při dávkovém zpracování je potřeba zajisti kvalitní míchání, které zaručí ze každá částice bude potřebnou dobu v kontaktu s plazmatem. Velký specifický povrch znamená také značně dlouhou dobu zpracování. V následující části je vypracován matematický model pro teoretický odhad času potřebného pro zpracování daného množství prášku. Poté následuje popis aparatur použitých pro experimenty a zařízení použité pro vyhodnocení výsledků. Dále následuje popis experimentů a diskuse výsledků. Na závěr je provedena úprava matematického modelu na základě výsledků experimentů.

3.2.1 Teoretický odhad doby zpracování

Prvotním předpokladem je ideální těsné uspořádání granulátu s kulovým tvarem s průměrným poloměrem R , viz. obr. 23.



Obr. 23 Schématický půdorys uspořádání částic polymeru. Červená přerušovaná čára označuje druhou vrstvu.



Obr. 24 Schéma pro výpočet celkové plochy řezu.

Za teoretického předpokladu nejtěsnějšího uspořádání dle obr. 23. je každý řez granule obklopen 6 meziplochami S_M , na obr. 24 označeny zelenou barvou. Na každý řez připadají tedy dvě celé meziplochy. Celková plocha S_G připadající na jednu částici je obsah řezu plus dvojnásobek velikosti této meziplochy. Velikost meziplochy je vypočtena jako rozdíl plochy rovnostranného trojúhelníku, o straně s velikostí dvojnásobku poloměru granule, a trojnásobku kruhových výsečí (modrá plocha).

$$S_M = \sqrt{3} \cdot R^2 - \frac{\pi \cdot R^2}{2} \quad (3.2.1.1.)$$

$$S_G = 2 \cdot \sqrt{3} \cdot R^2 \quad (3.2.1.2.)$$

Předpokládejme, že granulát je umístěn ve válcové nádobě s poloměrem R_m do výšky H . Teoretický počet granulí v jedné P_{GV} vrstvě je roven poměru plochy nádoby S_N , ve které je granulát umístěn a celkové plochy na jednu částici.

$$S_N = \pi \cdot R_m^2 \quad (3.2.1.3.)$$

$$P_{GV} = \frac{S_N}{S_G} \quad (3.2.1.4.)$$

Výška rovnostranného trojúhelníku se stranou $2R$, označena jako D_V , viz obr. 24., je zároveň shodná se vzdáleností jednotlivých vrstev.

$$D_V = \sqrt{3} \cdot R \quad (3.2.1.5.)$$

Počet vrstev P_V je s malým zaokrouhlením dán poměrem výšky zpracovávaného materiálu a vzdálenosti vrstev.

$$P_V = \frac{H}{D_V} \quad (3.2.1.6.)$$

Při sloučení předcházejících rovnic dostaneme výraz pro výpočet celkového počtu částic P_C ve tvaru

$$P_C = \frac{H \cdot \pi \cdot R_m^2}{6 \cdot R^3} \quad (3.2.1.7.).$$

Celkový specifický povrch S_C je roven součinu povrchu jedné granule s počtem granulí.

$$S_C = 4 \cdot \pi \cdot R^2 \cdot P_C \quad (3.2.1.8.)$$

Při použití válcové nádoby s poloměrem $R_m = 100$ mm naplněné do výšky $H = 50$ mm granulátem o poloměrem $R = 0,05$ mm je teoretický celkový specifický povrch $S_C = 65,8$ m² při počtu vrstev je $P_V = 577$ a počtu částic $P_C = 2,09 \times 10^9$.

Tento počet částic by byl platný pouze v případě ideálně těsného uspořádání. Ve skutečnosti ale dochází k různému spojování a odpuzování částic. Jednou z příčin je tvorba elektrostatického náboje na povrchu částic. Reálnější odhad počtu částic lze udělat z měření hmotnosti přesně definovaného množství prášku.

Pro měření byl použit práškový PE firmy Borealis Borecene RM8343 určený pro rotační sintrování. Střední poloměr granule $R = 50$ μm a hustota $\rho = 934$ kg/m³. Opakovaným měřením bylo zjištěno, že střední velikost hmotnosti 10 cm³ zmíněného granulátu je 3,947 gramů. Měrná hmotnost granulátu ρ_G je rovna poměru hmotnosti a objemu. V tomto případě je $\rho_G = 394$ kg/m³.

Počet částic v daném objemu vypočtený z měření hmotnosti P_m je dán následující rovnicí

$$P_m = \frac{3 \cdot R_m^2 \cdot H \cdot \rho_G}{4 \cdot R^3 \cdot \rho} \quad (3.2.1.9.).$$

Ze vztahu (3.2.1.10.) můžeme nyní zpětně z počtu částic P_m vypočítat střední poloměr prostoru, který přísluší na jednu granuli R_{GS} .

$$R_{GS} = \sqrt[3]{\frac{H \cdot \pi \cdot R_m^2}{6 \cdot P_m}} \quad (3.2.1.10.)$$

Při použití výše zmíněné nádoby a materiálu Borecene je přepočtený poloměr na jednu částici $R_{GS} = 59,2$ μm. Vzdálenost vrstev vypočtená z rovnice (3.2.1.5.) při použití poloměru R_{GS} je $D_V = 102,6$ μm. Počet vrstev je tedy přibližně $P_V = 487$. Celkový počet granulí v daném objemu je tedy zhruba $P_C = 1,26 \times 10^9$ a celkový povrch je přibližně $S_C = 39,56$ m². Tato hodnota ukazuje jak obrovský je celkový povrch granulátu, který musí být zpracován.

Při zpracování je nutné zajistit, aby všechny vrstvy byly požadovanou dobu vystaveny působení aktivovaných částic vytvořených v plazmovém výboji.

Pokud budeme uvažovat dostatečně intenzivní zdroj plazmy v uspořádání, ve kterém je schopen zajistit homogenní pokrytí volného povrchu granulátu a minimální potřebný čas t , je minimální doba T , potřebná pro zpracování celého množství granulátu, rovna dvojnásobku součinu tohoto času a počtu vrstev, viz (3.2.1.11.). Clark a kol. [70] zjistili, že již po 10 sec zpracování v kyslíkovém RF výboji, dojde k výraznému zvýšení a následnému ustálení hodnoty koncentrace kyslíku na povrchu modifikovaného PE. Při použití tohoto času $t = 10$ sec, jako minimální doby potřebné pro zpracování jedné dávky, je celková doba $T = 2$ hod 47 min.

$$T = 2 \cdot t \cdot P_v \quad (3.2.1.11.)$$

Tato doba je vypočtena za předpokladu zajištění dokonalého míchání, které zaručí pobyt všech částic na volném povrchu po požadovanou dobu. Dalším předpokladem je, že je zpracován pouze volný povrch, který je vystavený přímému působení radikálů. Pokud jsou platné tyto předpoklady, znamená to, že zpracování surového granulátu je velmi neefektivní proces, vzhledem k potřebnému času.

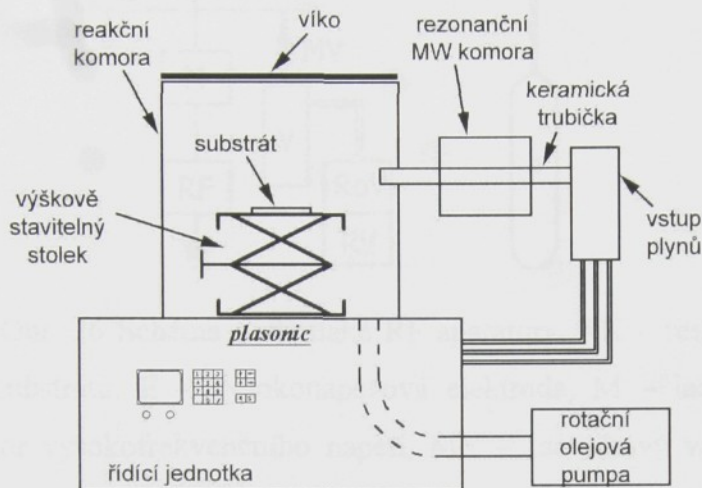
Německá firma Arplas GmbH specializující se na plazmovou modifikaci polymerních granulátů, dosahuje standardního dávkového času 30 min, při dávce o velikosti 70 kg. Při porovnání tohoto času s vypočteným teoretickým časem je jasně vidět obrovský nesoulad v těchto dvou časech. Z tohoto důvodu byl studován vliv různých parametrů na efektivitu modifikace a pronikavost aktivních částic.

3.2.2 Použité aparatury

Pro experimenty a jejich vyhodnocování byly použity následující zařízení. Z toho návrh a konstrukce aparatury pro FDBD výboj byla provedena autorem. Zařízení pro měření kontaktního úhlu bylo postaveno autorem s pomocí Ing. J. Hladíka. Experimenty byly provedeny v nízkotlakém MW downstream reaktoru, nízkotlakém planárním RF reaktoru a v atmosférické FDBD aparatuře.

3.2.2.1 Nízkotlaký MW reaktor

Pro tyto experimenty byla využita komerční počítačově řízená aparatura firmy Plasonix Mal, jejíž schéma je na obr. 25. Aparatura se skládá z reakční komory, mikrovlnné rezonanční komory, vakuové pumpy, přívodu plynů a řídicí jednotky.



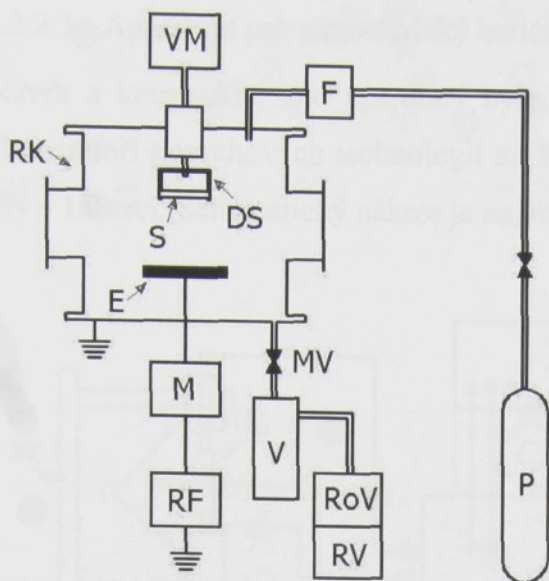
Obr. 25 Schéma nízkotlaké MW aparatury.

Reakční komora je tvořena válcem z hliníkové slitiny s rozměrem 300x300 mm. Vnitřní prostor je přístupný shora skrz kruhové víko a má objem přibližně 20 litrů. Substrát byl umístěn na speciálním stolku, umožňujícím změnu vertikální polohy. Zhruba v polovině výšky komory ústí keramická trubička s vnitřním průměrem 20 mm.

Zdroj plazmatu tvoří mikrovlnný generátor Plasonix Mal 1210. Skrz mikrovlnnou rezonanční komoru prochází keramická trubička, která slouží pro přívod plynů. Mikrovlnná rezonanční komora je naladěna na frekvenci 2,45 GHz a umožňuje generování plazmového výboje v rozsahu výkonů 120 W až 1 kW. Čerpání komory je zajištěno rotační olejovou vývěvou. Řídící jednotka je programovatelná. Aparatura umožňuje současné napouštění 4 plynů. Průtok napouštěných plynů je řízen 4 průtokoměry firmy MKS.

3.2.2.2 Nízkotlaký RF reaktor

Schéma nízkotlaké RF aparatury použité pro experimenty je na obr. 26. Jedná se o aparaturu sestavenou na Technické Univerzitě v Liberci.

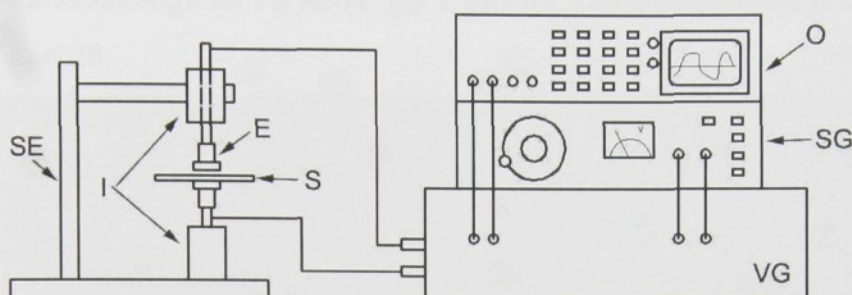


Obr. 26 Schéma nízkotlaké RF aparatury. RK – reakční komora, S – substrát, DS – držák substrátu, E – vysokonapěťová elektroda, M – ladící impedanční jednotka, RF – generátor vysokofrekvenčního napětí, MV – motýlkový ventil, V – vymrazovací zařízení, RoV – rotační olejová vývěva, RV – Rootsova vývěva, VM – vakuometr, F – průtokoměr, P – plyn.

Depoziční aparatura se skládá z kovové uzemněné válcové nádoby s rozměry 200x220 mm a objemem zhruba 7 litrů, vysokofrekvenční elektrody, čerpacího zařízení, plynového hospodářství a přídavných měřících zařízení. Čerpací zařízení je tvořeno rotační olejovou vývěvou (Leybold-Heraus) a suchou Rootsovou vývěvou (Alcatel). Ochrana pump proti poškození částicemi prachu je zajištěna vymrazovacím zařízením s tekutým dusíkem umístěným před vstupem do pump. Mezi vývěvami a depoziční komorou je umístěn motýlkový ventil (VAT Ltd.), sloužící k nastavování tlaku pomocí regulace sací rychlosti. Tlak je měřen vakuometrem typu pirani. Vysokofrekvenční elektroda je napájena z RF generátoru vysokého napětí (ENI ACG-3B) s frekvencí 13,56 MHz a maximálním výkonem 300 W. Přenos RF napětí je zajištěn vyrovnávací impedanční jednotkou (MFJ-949). Průtok plynu je řízen kontrolní jednotkou MKS. Substrát byl zavěšen na speciálním držáku, umožňujícím vertikální změnu výšky, nad vysokofrekvenční elektrodou.

3.2.2.3 Aparatura pro atmosférický bariérový výboj

Návrh a konstrukce této aparatury byly vytvořeny autorem v rámci této disertační práce v Laboratoři povrchových technologií na Katedře materiálu Fakulty strojní Technické Univerzity v Liberci. Schématický náčrt je na obr. 27.



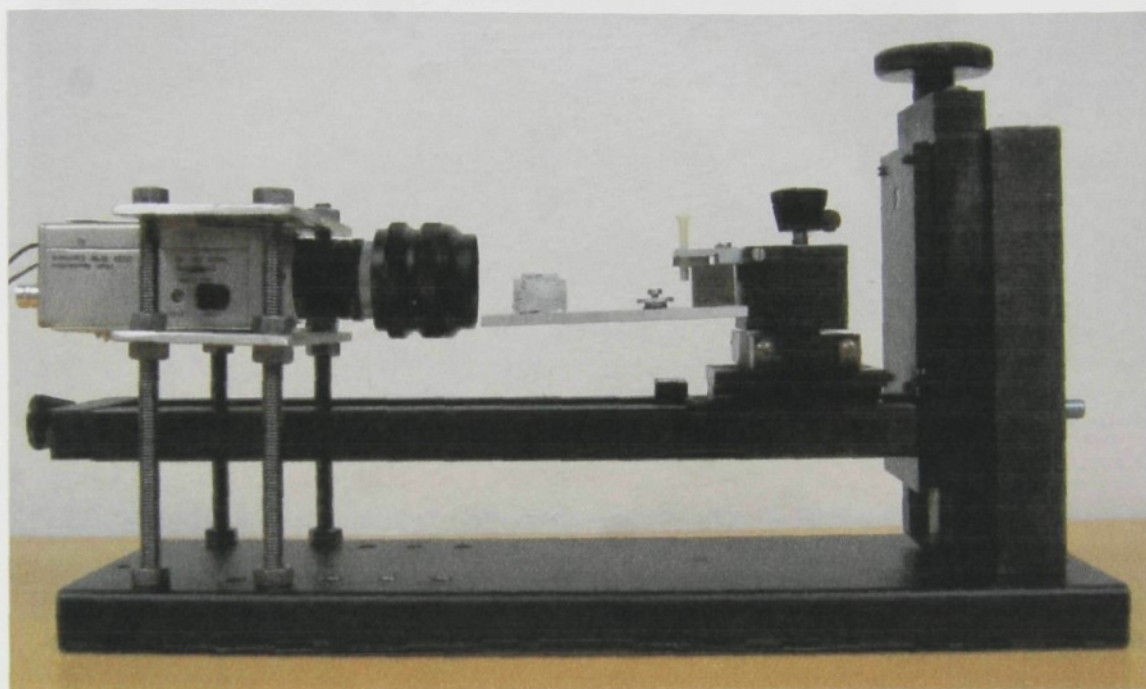
Obr. 27 Schéma aparatury pro FDBD výboj. SE – výškově stavitelný stojan na elektrody, I – izolace, E – elektroda, S – substrát, VG – vysokonapěťový generátor, SG – budící sinusový generátor, O – osciloskop.

Aparatura je tvořena kruhovými elektrodami s průměrem 10 mm v souosém uspořádání. Vzdálenost elektrod je přibližně 5 mm. Tato vzdálenost se mění v závislosti na tloušťce substrátu, tak aby mezi horní elektrodou a substrátem vznikla mezera 2 mm. Substrát je položen na spodní elektrodě a slouží zároveň jako dielektrická bariéra. Elektrody jsou pomocí vysokonapěťových kabelů spojeny s výstupem generátoru vysokého napětí. Generátor je buzen sinusovým napětím s maximální amplitudou 30 V. Toto buzení zajišťuje generátor sinusového napětí s nastavitelnou frekvencí a amplitudou. Vyrovnání impedancí, nezbytné pro dosažení maximální účinnosti přenosu napětí z výstupu vysokonapěťového generátoru na elektrody, je prováděno změnou budící frekvence. Tvar a velikost výstupního napětí je přes vysokonapěťovou sondu snímáno osciloskopem. Napětí je symetrické s frekvencí přibližně 30 kHz a dosahuje hodnoty peak-to-peak maximálně 25 kV.

3.2.3 Vyhodnocovací metody

3.2.3.1 Zařízení pro měření kontaktního úhlu

Toto zařízení bylo zkonstruováno autorem v rámci této disertační práce v Laboratoři povrchových technologií na FS KMT TU v Liberci. Obrázek zařízení pro měření kontaktního úhlu je na obr. 28.



Obr. 28 Zařízení pro měření kontaktního úhlu.

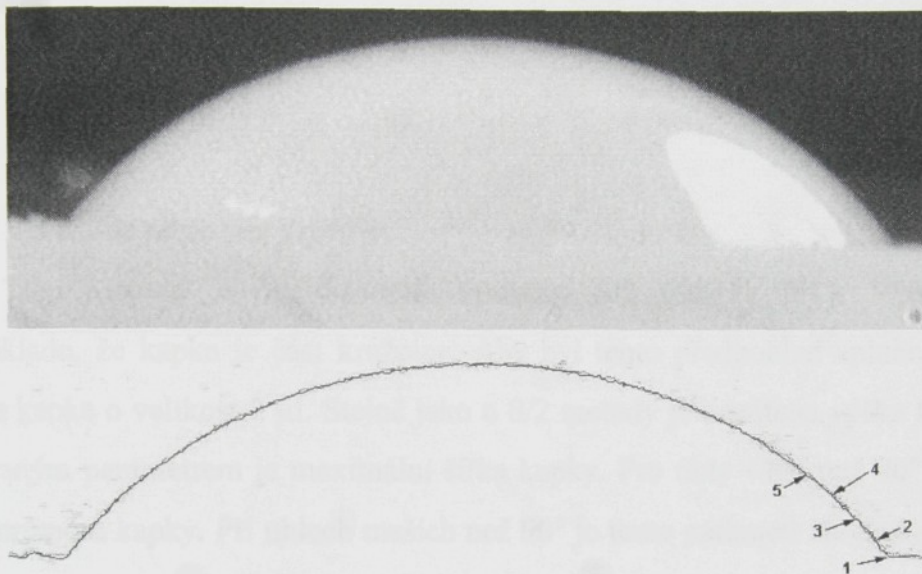
Zařízení se skládá ze speciálního stolku s mikroposuvem umožňujícím pohyb ve všech třech osách a natáčení okolo osy z. Ke stolku je nepohyblivě připevněna černobílá kamera s rozlišením 640x480 dpi. Kamera je vybavena objektivem s proměnlivým množstvím předsádek. Změna počtu předsádek umožňuje změnu zvětšení a hloubky ostrosti. Kamera je propojena přes PCI kartu s osobním počítačem a je tak zajištěno převedení snímaného obrazu do digitální podoby ve formátu bitmapy (.bmp). Zařízení je také možné použít pro dynamické snímání obrazu při studiu časové změny kontaktního úhlu.

Vyhodnocení získaných digitálních obrázků bylo provedeno v software pro analýzu obrazu Lucia. Pro výpočet kontaktního úhlu byly navrženy a odzkoušeny tři metody.

1. Regresní metoda

První metoda je založena na matematické regresi kontury kapky. Nejdříve se vytvoří pomocí software Lucia kontura kapky. Poté jsou operátorem odečteny

souřadnice 5 bodů v pořadí dle obrázku 29. Z těchto bodů je matematickou regresí vypočtena rovnice křivky. Shodnost vypočtené křivky může být ověřena srovnáním počáteční části vypočtené křivky s konturou kapky. Kontaktní úhel je vypočten z velikosti první derivace křivky v počátečním bodě. Jedním ze základních požadavků je nezbytnost mít vodorovnou základnu. Toho je dosaženo příslušným softwarovým pootočením obrázku nebo matematickým přepočtem souřadnic.

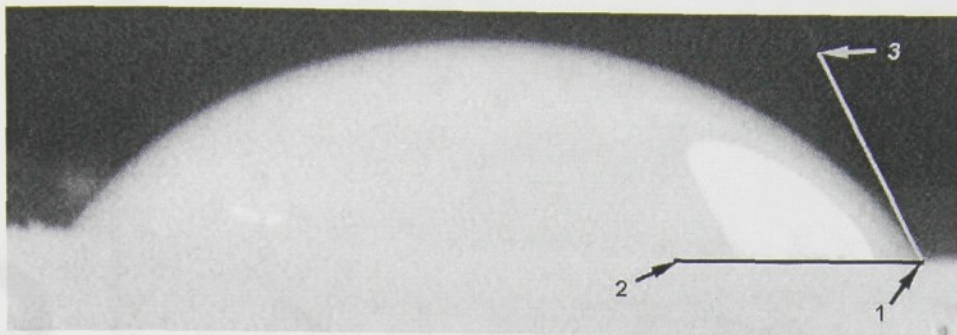


Obr. 29 Ukázka kapky (2 ml) a následně vytvořené kontury s vyznačením bodů, použitých pro proložení křivky.

Výsledky měření pomocí této metody na stejném vzorku ukázaly značný rozptyl naměřených hodnot, který dosahoval až $\pm 10^\circ$. Tento rozptyl je způsoben převážně nepřesností odečítání souřadnic.

2. Tečná metoda

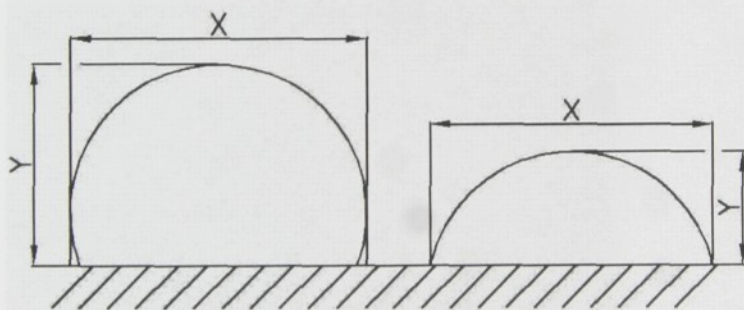
Tento způsob je založen na metodě nejčastěji používané v průmyslových zařízeních. Do obrázku kapky jsou v příslušném software proloženy operátorem dvě úsečky a odečteny souřadnice bodů dle obr. 30. Jedna úsečka je shodná se základnou a druhá je tečna kapky v kontaktním bodě. Z těchto souřadnic je připraveným programem vypočten kontaktní úhel. Metoda není závislá na vodorovnosti substrátu. Použití této metody je poměrně rychlé a snadné, ale výsledek je silně ovlivněn subjektivitou při vytváření tangenty.



Obr. 30 Ukázka měření kontaktního úhlu tečnou metodou s vyznačením použitých bodů v daném pořadí.

3. Metoda proložení kružnice

Tato metoda je obdoba výše zmíněné $\theta/2$ metody [51]. Vychází ze stejného předpokladu, že kapka je část kružnice. Aby byl tento předpoklad splněn co nejpřesněji je použita kapka o velikost 2 μl . Stejně jako u $\theta/2$ metody je odečtena výška kapky, ale druhým používaným parametrem je maximální šířka kapky. Pro úhly větší než 90° je tento parametr roven průměru kapky. Při úhlech menších než 90° je tento parametr shodný s $\theta/2$ metodou, viz obr. 31.



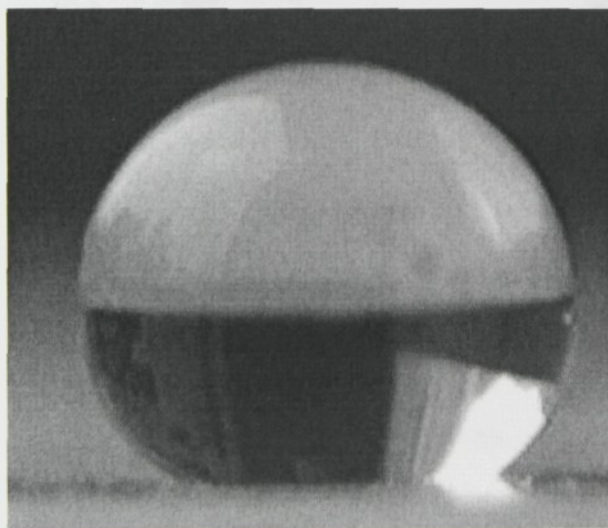
Obr. 31 Měřené rozměry kapky.

Výsledný kontaktní úhel je vypočten podle vztahu na obr. 32. Do výpočtového vztahu jsou zařazeny rozhodovací podmínky, které na základě porovnání velikostí výšky y a šířky x vyhodnocují, zda bude kontaktní úhel menší, větší či rovný 90° a podle toho je použit příslušný vztah.

$$\alpha := \begin{cases} 2 \cdot \operatorname{atan}\left(2 \cdot \frac{y}{x}\right) & \text{if } \frac{x}{2} > y \\ \frac{\pi}{2} & \text{if } \frac{x}{2} = y \\ \left(\operatorname{asin}\left(\frac{2 \cdot y - x}{x}\right) + \frac{\pi}{2}\right) & \text{if } \frac{x}{2} < y \end{cases}$$

Obr. 32 Vztah pro výpočet kontaktního úhlu. x – maximální šířka kapky, y – výška kapky.

Přednost této metody oproti $\theta/2$ metodě se projevuje při úhlech větších než 90° . Odpadá totiž problémová identifikace rozhraní kapka substrát. Vzhledem k možným odleskům od substrátu či omezené rozlišovací schopnosti použité kamery při větším zvětšení, není toto rozhraní vždy jednoznačně viditelné, na rozdíl od snadněji změřitelné šířky kapky, viz. obr. 33.



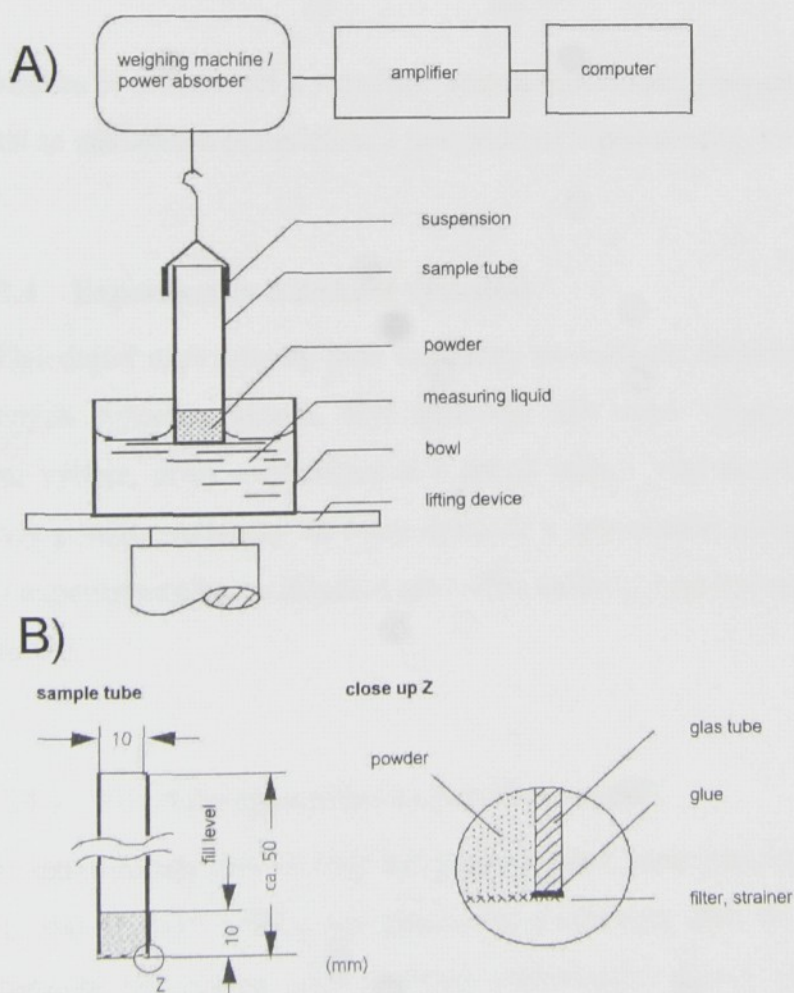
Obr. 33 Obrázek kapky na nesmáčivém povrchu. Je vidět problematicky identifikovatelné přesné místo rozhraní mezi kapkou a substrátem v porovnání s šířkou kapky.

Při srovnání výsledků všech tří metod aplikovaných na stejnou kapku bylo zjištěno, že rozptyl výsledných hodnot měření provedených na stejném vzorku, je nejmenší pro poslední jmenovanou metodu proložení kružnice. Tato metoda se ukázala zároveň jako nejrychlejší a nejsnazší na provedení. Z tohoto důvodu byla pro další měření využívána pouze tato metoda.

3.2.3.2 Měření vztlínivosti

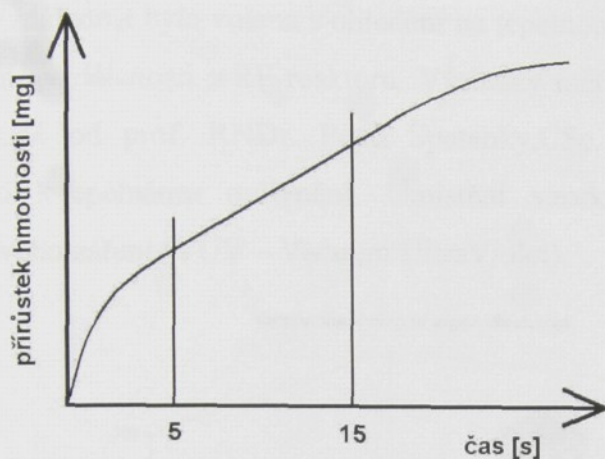
Zkouška je založena na měření rychlosti vztlínivosti kapaliny s přesně definovanými vlastnostmi za přesně definovaných podmínek. Tato zkouška byla prováděna v německé firmě Arplas GmbH na zařízení vyrobeném institutem Fraunhofer Gesellschaft Stuttgart.

Podstatou zkoušky je měření přírůstku hmotnosti válce s polymerním práškem v kontaktu s kapalinou. Schématická nákres zkoušky je na obr. 34a. Prášek s hmotností v rozmezí 500 – 1000 mg je nasypán do skleněné trubičky s přesně definovanými rozměry. Trubička je na spodní straně uzavřena filtrem, zabráňujícím propadávání materiálu. Detailní rozměry trubičky jsou na obr. 34b. Prášek v trubičce je vibračně spěchován s frekvencí 2000 cyklů/min. Poté je trubička připevněna na digitální váhu propojenou s osobním počítačem a namočena do kapaliny, dle obr. 35. Použitou kapalinou je benzyl alkohol s viskozitou 39 dyn/cm. Zkouška probíhá při teplotě $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Pro každé měření jsou použity 4 trubičky. Každá trubička je označena číslem a jsou dlouhodobě sledovány rozptyly každé trubičky pro minimalizaci chyby měření.



Obr. 34 A - schéma zkoušky měření vztlínivosti, B – nákres použité trubičky.

V průběhu zkoušky je softwarově měřena a zaznamenávána závislost hmotnosti na čase. Měření trvá zhruba 30 sec. Tento graf má typický průběh, viz. obr. 35. Počátek grafu je rychlý nelineární nárůst, poté následuje přibližně lineární část. Rychlost vztlínání je spočtena z přírůstku hmotnosti mezi 5 až 15 sec, tedy z lineární části grafu.



Obr. 35 Typický průběh závislosti hmotnosti na čase při zkoušce vztlínivosti.

Zkouška je srovnávací a vyjadřuje stupeň modifikace jako změnu rychlosti vztlínivosti ve srovnání se základním materiálem a je vyjádřený v procentech, tzv. progress.

3.2.4 Experimenty a diskuse výsledků

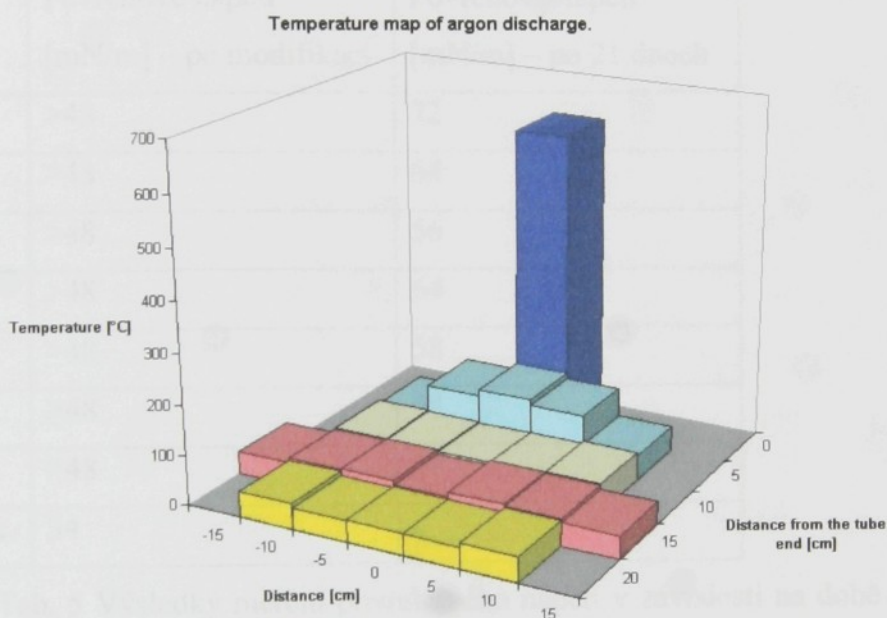
Následující experimenty jsou zaměřeny na studium efektivity modifikace provedené ve zmíněných typech reaktorů. Byl studován vliv typu výboje, použitého výkonu pro generování výboje, doby modifikace a v menší míře i vliv složení pracovního plynu. Pro pokusy byly použity substráty ve tvaru destiček z neplněného litého PE s rozměry 30x30x2 mm. Tyto experimenty jsou základem pro volbu zařízení a podmínek pro studium modifikace práškového PE.

3.2.4.1 Vliv doby zpracování na povrchové napětí

Pro experimenty časové řady byl jako základní parametr zvolen maximální výkon RF generátoru 300 W. MW výboj byl generován s výkonem 800 W. Výkon pro experimenty v MW aparatuře byl zvolen jako přibližně odpovídající měrný výkon vzhledem k objemu reaktorů.

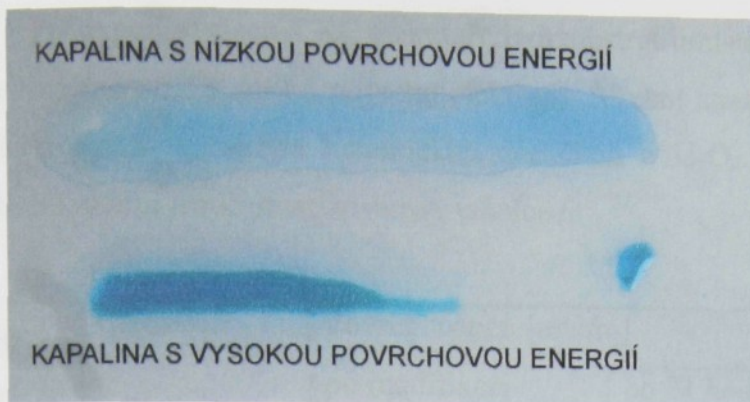
Výsledky uvedené v literatuře ukazují, že největší vliv na změnu smáčivosti a povrchového napětí, má změna koncentrace kyslíku na povrchu materiálu. Následující experimenty byly tedy provedeny v kyslíkovém výboji při tlaku 70 Pa. Doba zpracování byla měněna v rozmezí 10 sec až 10 min. Vlastnosti aparatur neumožňovaly použití kratších časů.

Substráty byly umístěny na speciálním stolku ve vzdálenosti zhruba 20 cm od centra výboje. Vzdálenost byla volena s ohledem na tepelnou degradaci substrátu a možnosti použití srovnatelné vzdálenosti v RF reaktoru. Výsledky měření rozložení teplotního pole, viz. obr. 36., získané od prof. RNDr. Petra Špatenky, CSc. prokázaly, že v této vzdálenosti již nedochází k tepelnému ovlivnění. Umístění vzorků také eliminovalo vliv vakuového ultrafialového záření (VUV – Vacuum UltraViolet).



Obr. 36 Rozdělení teploty v MW downstream reaktoru při výkonu 800 W.

Pro zjišťování hodnoty povrchového napětí byla použita sada měřících tinktur firmy ARCOTEC®. Ukázka zjišťování povrchové energie je na obr. 37. Výsledky povrchové energie určené pomocí měřících tinktur jsou v tabulce 5.



Obr. 37 Ukázka měření povrchové energie měřícími tinkturami.

Čas	Povrchové napětí [mN/m] – po modifikaci	Povrchové napětí [mN/m] – po 21 dnech
10 min	>48	72
5 min	>48	64
2 min	>48	56
1 min	>48	64
30 sec	>48	58
20 sec	>48	54
10 sec	>48	50
Nezprac.	34	

Tab. 5 Výsledky měření povrchového napětí v závislosti na době trvání MW výboje. V době provádění pokusů bohužel byly k dispozici měřící tinktury maximálně do 48 mN/m, proto bylo povrchové napětí doměřeno ihned po získání zbývajících tinktur na TU v Liberci. Zobrazené hodnoty povrchového napětí byly měřeny na horní volné straně substrátu.

Z výsledků je jasně patrné výrazné zvýšení hodnoty povrchové energie i po relativně krátké době modifikace (10sec). Při dlouhé době zpracování dosáhla povrchová energie velmi vysoké hodnoty 72 mN/m, která zůstala stabilní i po téměř jednom měsíci působení atmosféry. Bylo provedeno také orientační měření hodnot povrchového napětí na spodní straně substrátu. Tato měření prokázala, že i zde došlo ke zvýšení povrchové energie. Ovšem toto zvýšení bylo nerovnoměrné a klesalo směrem ke středu substrátu. Vzhledem k relativně těsnému kontaktu mezi podložkou a substrátem, naznačují tyto výsledky schopnost kyslíkových radikálů pronikat mezerami odpovídajícími velikostně nerovnostem povrchu.

Při experimentech v RF aparatuře byl substrát umístěn na speciálním držáku dle obr. 26 ve vzdálenosti 18 cm od povrchu elektrody. Vrchní strana substrátu, tj. strana odvrácená od elektrody, byla zakryta keramickou destičkou z Al_2O_3 . Výsledky měření povrchového napětí tinkturami jsou sumarizovány v tabulce 6.

Čas	Orientace	Povrch. napětí [mN/m]	
		po modifikaci	po 21 hod
10 min	horní	72-64	68-64
	spodní	72	72
5 min	horní	72-60	72-60
	spodní	72	72
2 min	horní	72-64	68-60
	spodní	72	72
1 min	horní	68-60	64-58
	spodní	72	72
30 sec	horní	64-50	<50
	spodní	72	68

Tab. 6 Výsledky měření povrchového napětí v závislosti na době trvání RF výboje. Spodní strana je strana směrem k elektrodě a horní je odvrácená strana, která byla v průběhu zpracování zakryta destičkou z Al_2O_3 . Nižší hodnota povrchového napětí na horní straně označuje hodnotu uprostřed substrátu, vyšší je hodnota na okraji.

Výsledky prokazují velice dobrou modifikační schopnost kyslíkového RF výboje. Zvýšení povrchového napětí na zakryté straně indikuje dobrou difúzní schopnost kyslíkových radikálů. Pokles hodnot povrchového napětí na horní straně substrátu, naměřené další den, ukazují nízkou stabilitu modifikované povrchové vrstvy.

Modifikace v atmosférickém FDBD výboji byly provedeny za těchto podmínek: vzdálenost elektrod – 5 mm, frekvence 23 kHz, napětí peak-to-peak – 20 kV, plyn – vzduch, tlak – atmosférický, doba modifikace 10 sec – 5 min. Během experimentu bylo substrátem pohybováno, aby se dosáhlo rovnoměrné modifikace celé plochy substrátu. Výsledné hodnoty naměřeného povrchového napětí a kontaktního úhlu jsou v tabulce 7.

Čas	Povrchové napětí [mN/m]	Kontaktní úhel [°]
Nezprac.	34	85
10 sec	70	30
30 sec	72	47
1 min	72	31
2 min	72	40
5 min	72	33

Tab. 7 Výsledky měření povrchového napětí a kontaktního úhlu po modifikaci PE atmosférickým FDBD výbojem. Povrchové napětí měřeno tinkturami.

Z výsledků vyplývá, že při použití FDBD výboje bylo téměř okamžitě dosaženo maximální hodnoty povrchového napětí 72 mN/m. Při modifikaci se pravděpodobně také podstatně uplatňují vzniklé částice ozónu. Další experimenty prokázaly, že toto zvýšení je málo trvanlivé.

Výsledky potvrzují předpoklad, že i po krátké době zpracování, lze dosáhnout podstatného zvýšení hodnoty povrchové energie. Nejvyšší efektivita byla dosažena při přímém vystavení povrchu plazmovému výboji, jako v případě spodní strany vzorků v RF aparatuře, ale také v FDBD výboji. MW výboj je srovnatelný s okrajem horní zakryté strany vzorků z RF aparatury. Výsledky měření horní zakryté strany vzorků z RF aparatury a spodní strany vzorků z MW aparatury ukazují na velmi dobrou difúzní schopnost aktivních částic.

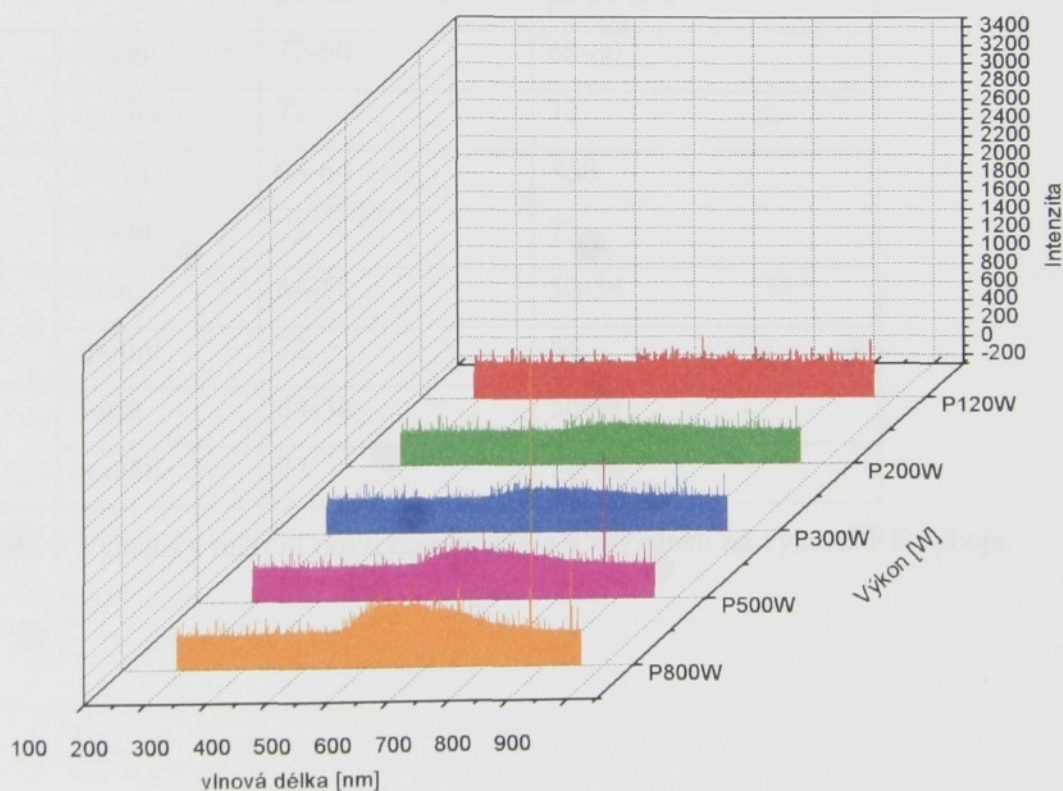
3.2.4.2 Vliv výkonu výboje na povrchovém napětí

Experimenty výkonové řady byly provedeny pouze v MW a RF reaktoru. Vzhledem ke konstrukci zdroje pro FDBD výboj, neumožňující změnu výkonu, nebylo možné provést ekvivalentní experimenty také v této aparatuře. Při experimentech byl použit optický emisní spektrometr Ocean Optics pro sledování změn intenzity spekter.

Na základě předchozích experimentů byl zvolen čas 2 min. Výkon byl měněn v rozsazích jednotlivých aparatur. Ostatní parametry zůstaly shodné s předchozími experimenty. Umístění substrátu zůstalo rovněž shodné. Povrchové napětí bylo měřeno tinkturami. Výsledky pro MW výboj jsou shrnuty v tabulce 8. Naměřená optická emisní spektra jsou v grafu na obr. 38.

Výkon	Povrch. napětí [mN/m]		
	po modifikaci	po 27 hod	po 43 hod
120 W	62	58	<50
200 W	64	64	55
300 W	64	58	50
500 W	62	62	60
800 W	64	62	59

Tab. 8 Výsledné hodnoty povrchové energie v závislosti na výkonu MW výboje.



Obr. 38 Optická emisní spektra naměřená při výkonové řadě v MW reaktoru.

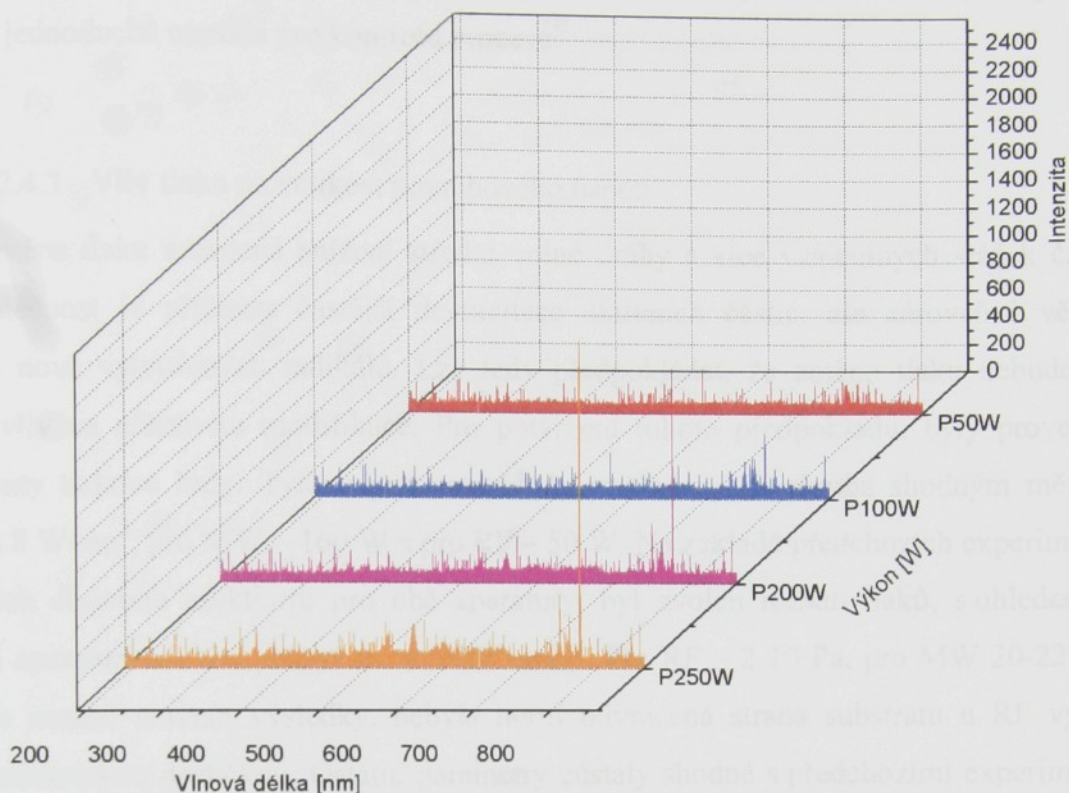
Výsledky jsou ve shodě s předpokladem, že i při použití relativně malého výkonu dojde k vytvoření dostatečného množství kyslíkových skupin na povrchu a tedy k podstatnému zvýšení velikosti povrchového napětí. Změna výkonu v daném rozsahu tedy nemá podstatný vliv na hodnotu povrchové energie. Podstatný je ale vliv výkonu na

trvanlivost (stárnutí) modifikace povrchu. Při použití nízkého výkonu (120 W) došlo během krátké doby k výraznému poklesu hodnoty povrchové energie o více než 12 mN/m. Zatímco při použití výkonu 800 W činil tento pokles pouze 4 mN/m. Při srovnání optických spekter je vidět rapidní pokles intenzity čáry 777,63 nm odpovídající atomárnímu O s klesajícím výkonem. Při nízkém výkonu je tedy koncentrace atomárního O nízká. Výsledky tedy ukazují, že koncentrace atomárního O má rozhodující vliv na stabilitu provedené modifikace. Toto je plně v souladu s literaturou [72].

Výsledky pro RF výboj jsou shrnuty v tabulce 9. Naměřená optická emisní spektra jsou v grafu na obr. 39.

Vzorek		Povrch. napětí [mN/m]	
		po modifikaci	po 23 hod
300 W	Horní	72-60	68-60
	spodní	72	72
200 W	Horní	68-64	<50
	spodní	72	72
100 W	horní	64-58	50-54
	spodní	72	54
50 W	horní	64-58	50-54
	spodní	72	58-60

Tab. 9 Výsledky měření povrchové energie v závislosti na výkonu RF výboje.



Obr. 39 Optická emisní spektra naměřená při výkonové řadě v RF reaktoru.

Obdobně jako u MW výboje nemá výkon v daném rozsahu podstatný vliv na počáteční hodnotu povrchové energie, ale opět je zde podstatný vliv na stárnutí. Výrazný je také vliv na difúzní schopnost aktivovaných částic. Při použití výkonu 300 W dosáhla povrchová energie na okraji zakryté strany maximální hodnoty 72 mN/m naproti tomu při 50 W dosáhla tato hodnota jen 64 mN/m. Hodnota ve středu zakryté strany vzorku je srovnatelná pro všechny použité výkony. Také zde je při srovnání optických emisních spekter vidět rychlý pokles intenzity čáry atomárního O. A stejně jako u MW aparatury i zde se potvrzuje, že koncentrace atomárního O má výrazný vliv na stárnutí modifikace.

Experimenty prokázaly, že použitý výkon v daném rozmezí nemá podstatný vliv na počáteční hodnotu povrchové energie. Výrazný je ovšem vliv výkonu na stárnutí modifikovaného povrchu pro obě použité aparatury. Podstatný je také vliv velikosti použitého výkonu na difúzní schopnost. Měření na spodní straně vzorků z RF aparatury potvrdilo, že nejlepšího výsledku je dosaženo při přímém vystavení povrchu působení plazmatu. Měření optických emisních spekter potvrzují plně v souladu s literaturou, že koncentrace atomárního

O má výrazný vliv na stárnutí. Použití optického emisního spektrometru se ukazuje jako vhodná a jednoduchá metoda pro kontrolu procesu.

3.2.4.3 Vliv tlaku na velikost povrchového napětí

Změna tlaku znamená snížení střední volné dráhy a více vzájemných srážek částic. Tato skutečnost je příčinou častější de-excitace aktivních částic, ale zároveň i většího množství nově vytvořených radikálů. Lze tedy předpokládat, že změna tlaku nebude mít výrazný vliv na efektivitu modifikace. Pro potvrzení tohoto předpokladu, byly provedeny experimenty tlakové řady. Tyto experimenty byly provedeny se zhruba shodným měrným výkonem 8 W/cm^3 , pro MW – 160 W a pro RF – 50 W. Na základě předchozích experimentů, ukazujících obdobou efektivitu pro obě aparatury, byl zvolen rozsah tlaků, s ohledem na možnosti aparatur, tak aby pokryl co největší oblast. Pro RF – 2-10 Pa, pro MW 20-227 Pa. Aby bylo možné srovnat výsledky, nebyla horní odvrácená strana substrátu u RF výboje zakryta keramickou destičkou. Ostatní parametry zůstaly shodné s předchozími experimenty, včetně umístění substrátu. Povrchové napětí bylo měřeno tinkturami.

Výsledky pro MW aparaturu jsou shrnuty v tabulce 10.

Tlak[Pa]	Povrch. napětí [mN/m]
20	58-59
30	63
50	58
70	59
80	60
91	64
106	62-63, 65
144	60
227	62

Tab. 10 Naměřené hodnoty povrchové energie v závislosti na tlaku pro MW výboj.

Výsledky ukazují že změna tlaku v daném rozsahu nemá výrazný vliv na velikost povrchového napětí.

Výsledky pro RF výboj jsou shrnuty v tabulce 11.

Tlak [Pa]	Povrch. napětí [mN/m] - horní strana	Povrch. napětí [mN/m] - spodní strana
2	61	72
3	59	72
5	63	72
7	60	72
8	60	72
10	58	72

Tab. 11 Naměřené hodnoty povrchové energie v závislosti na tlaku pro RF výboj. Hodnoty byly měřeny na vrchní straně substrátu, tj. strana odvrácená od výboje. Substrát nebyl z vrchní strany zakryt keramickou destičkou.

Stejně jako pro MW výboj výsledky neprokázaly závislost velikosti povrchové energie na tlaku.

Při srovnání výsledků z obou aparatur je vidět, že v obou případech bylo dosaženo hodnoty povrchové energie přibližně 60 mN/m pro celý rozsah použitých tlaků. Toto srovnání potvrzuje počáteční předpoklad. Výsledky prokázaly srovnatelnou efektivitu modifikace při nepřímém působení plazmatu a při použití shodného měrného výkonu.

3.2.4.4 Vliv složení plynu na povrchové napětí

Kaufman [87-89] zjistil, že přítomnost dusíku v kyslíkovém výboji výrazně zvyšuje počet částic atomárního kyslíku. Působení dusíku by se také mělo projevit na větší zesíťovanosti povrchové vrstvy. Lze tedy předpokládat, že přítomnost dusíku by mohla zvýšit stabilitu modifikace. Dalším důvodem pro použití směsi kyslíku a dusíku je rozhodující obsah těchto prvků v atmosféře. Účelem následujících experimentů je ověření těchto předpokladů.

Tyto experimenty proběhly v MW aparatuře za následujících podmínek. Výkon – 800 W, doba modifikace – 2 min, tlak – 70 Pa, plyn – kyslík+dusík (1-68%N₂). Těsně po depozici bylo u všech vzorků dosaženo hodnoty povrchového napětí vyšší než 48mN/m. Výsledky měření povrchového napětí po 30 dnech jsou v tabulce 12.

Směs plynů	Povrch. napětí [mN/m] po 30 dnech
O ₂ +1%N ₂	50
O ₂ +10% N ₂	56
O ₂ +20% N ₂	50
O ₂ +32,3% N ₂	<50
O ₂ +40% N ₂	50
O ₂ +60% N ₂	49
O ₂ +68% N ₂	50

Tab. 12 Hodnoty povrchového napětí v závislosti na složení plynu měřené po 30 dnech.

Výsledky nepotvrzují předpoklad, že by dusík mohl zvýšit odolnost proti stárnutí. Naopak dosažené výsledky jsou mírně horší než při použití čistého O₂, kdy bylo dosaženo hodnoty povrchového napětí 56 mN/m.

Jak bylo ukázáno v [77], zvýšení odolnosti proti stárnutí, lze dosáhnout vytvořením tenké vrstvy plazmového polymeru. Pro ověření bylo provedeno několik experimentů. Byly zvoleny tyto směsi: kyslík+3%acetylen, argon+3%acetylen a kyslík+3%. Směsi byly voleny s ohledem na bezpečnost a možnosti vybavení laboratoře.

Směs plynů	Povrch. napětí [mN/m] po 30 dnech
O ₂ +3%C ₂ H ₂	60
Ar+3%C ₂ H ₂	72
O ₂ +3%C ₂ H ₄	60

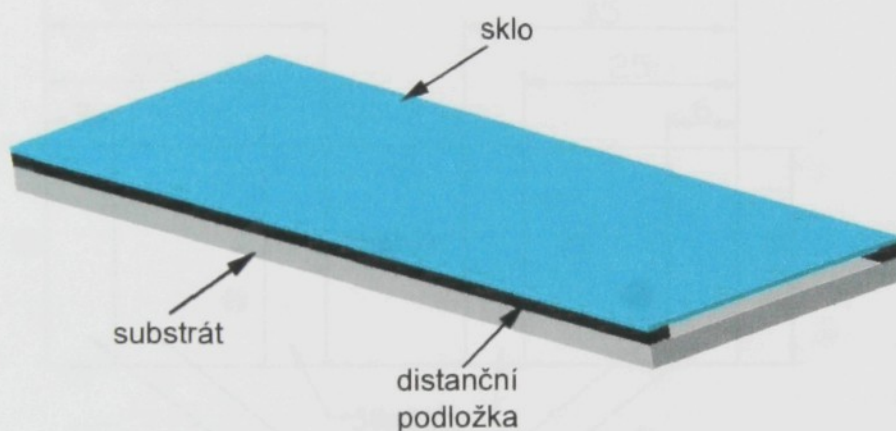
Tab. 13 Hodnoty povrchového napětí v závislosti na složení plynu měřené po 30 dnech.

Jako nejlepší se ukazuje použití směsi argonu a acetylenu. Příčinou je pravděpodobně odlišná struktura vytvořené polymerní vrstvy. Podstatný vliv by také mohl mít větší stupeň zesíťování, dosahovaný při použití výboje v inertních plynech. Výsledná hodnoty pro ostatní směsi je srovnatelná s velikostí povrchového napětí při použití čistého O₂.

3.2.4.5 Studium difúzní schopnosti aktivních částic pracovního plynu

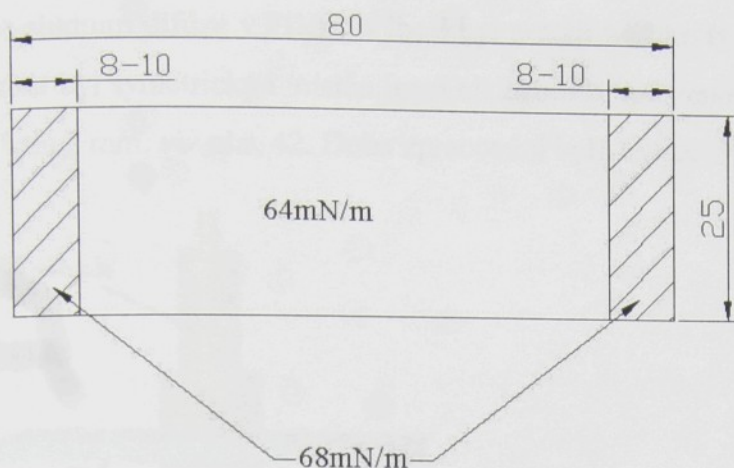
Výsledky předchozích experimentů jednoznačně prokazují dobrou difúzní schopnost aktivních částic. Pro detailnější studium této schopnosti byl navržen a proveden následující experiment.

PE substrát o rozměrech 80x25 mm byl zakryt sklem o stejných rozměrech tak že mezi substrátem a krycím sklem vznikla mezera 1 mm, viz. obr. 40. Delší strany byly utěsněny tak, aby aktivní částice mohly proniknout mezi substrát a sklo jen čelními štěrbinami.

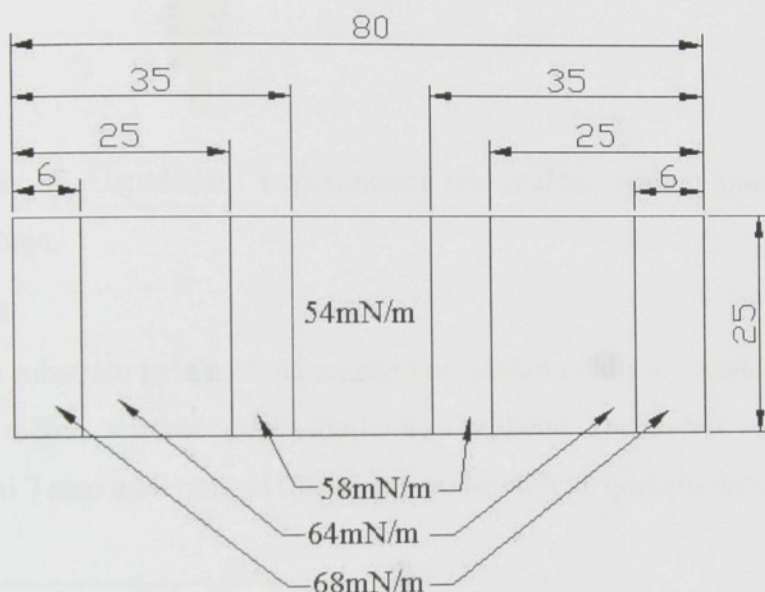


Obr. 40 Uspořádání vzorku pro měření difúzní schopnosti aktivních částic.

Experimenty byly provedeny pouze v RF a MW aparatuře. Konstrukční uspořádání FDBD aparatury bohužel tento experiment neumožňuje, a proto byla difúzní schopnost studována odlišným způsobem. Pro oba experimenty byl použit kyslíkový výboj s výkonem 200 W po dobu 60 sec. V MW reaktoru byl substrát umístěn pod úroveň vstupu plynu a napříč k tomuto vstupu. V RF reaktoru byl umístěn ve vzdálenosti přibližně 18 cm nad elektrodou orientované sklem nahoru, tj. směrem od výboje. Po ukončení experimentu bylo sklo odstraněno a měřicími tinkturami byla změřena povrchová energie v různých vzdálenostech. Výsledky měření jsou na obr. 41 a, b.



a - MW výboj



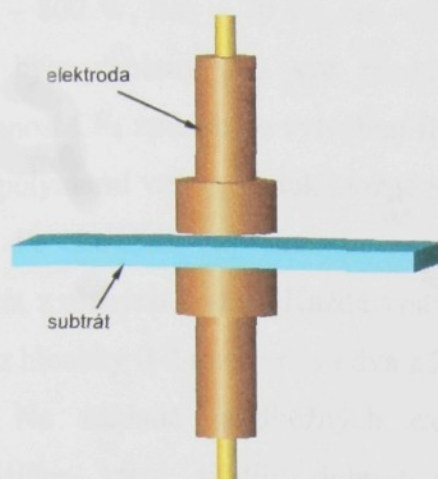
b - RF výboj

Obr. 41 a, b Změny povrchového napětí způsobené difúzí radikálů pro a – MW, b - RF výboj.

Nejnižší hodnota povrchového napětí 54 mN/m byla naměřena ve středu vzorku modifikovaného v RF výboji. MW výboj prokázal mírně lepší difúzní schopnost a povrchové napětí ve středu vzorku dosáhlo hodnoty 64 mN/m. Povrchové napětí na okrajích obou substrátů bylo srovnatelné a dosáhlo hodnoty 68 mN/m.

Tyto experimenty prokázaly velmi dobrou difúzní schopnost aktivních částic plynu, srovnatelnou pro obě aparatury. I nejnižší dosažené hodnoty povrchové napětí jsou výrazně vyšší než hodnota povrchového napětí pro nemodifikovaný polyetylén, která činí 32-34 mN/m.

Pro studium difúze v FDBD výboji byl použit nezakrytý PE substrát s rozměry 15x30 mm. Substrát byl symetricky umístěn mezi elektrody a vzdálenost horní elektrody od povrchu substrátu byla 2 mm, viz obr. 42. Doba zpracování byla 60 sec. Průměr elektrod byl 10 mm.



Obr. 42 Uspořádání experimentu pro měření změny smáčivosti se vzdáleností od FDBD výboje.

Na substrátu byla měřena změna kontaktního úhlu se vzdáleností od výboje. Kontaktní úhel byl měřen v místě odpovídajícím v průběhu zpracování středu elektrod a dále ve vzdálenosti 7 mm a 10 mm od tohoto místa. Naměřené hodnoty jsou v tab. 14.

Nemodifikovaný	10 mm	7 mm	0 mm
85°	88°	72°	37°

Tab. 14 Naměřené hodnoty kontaktního úhlu v závislosti na vzdálenosti od centra FDBD výboje.

Výsledky ukazují, že na rozdíl od nízkotlakých výbojů dochází k velmi rychlému poklesu množství aktivních částic se vzdáleností od výboje. Pouhé 2 mm od okraje plochy přímo ovlivněné výbojem došlo k poklesu kontaktního úhlu o dvojnásobek. Vzhledem k tomuto faktu se použití tohoto typu výboje nejeví jako příliš vhodné pro modifikace prášků. Následující experimenty probíhaly tedy pouze s nízkotlakými aparaturami.

Další experimenty byly provedeny přímo s PE granulátem. Byl použit výše zmiňovaný granulát firmy Borealis Borecene. Tento granulát byl nasypán do skleněné nádoby a umístěn do reaktoru. Během pokusu nebyl granulát míchán.

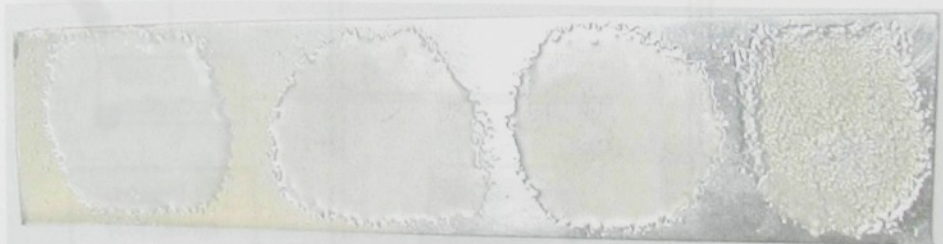
Při experimentu v MW reaktoru byl granulát nasypán do nádoby z laboratorního skla s průměrem 50 mm a do výšky 50mm. Nádoba byla umístěna do reaktoru tak, aby volný povrch granulátu byl pod úrovní vstupu plynu. Modifikace proběhla za těchto podmínek: výkon – 800 W, tlak – 70 Pa, čas – 2 min, plyn – O_2 , $O_2+4\%CF_4$, $O_2+4\%C_2H_4$. Tyto směsi plynů byly zvoleny pro své rozdílné působení na povrch zpracovávaného polymeru. Přítomnost CF_4 způsobuje vytváření fluoridů, O_2 vytváření kyslíkových skupin a C_2H_4 tvorbu tenké polymerní vrstvy. Je tak možné provést srovnání rozdílného působení.

Po ukončení experimentu a vyjmutí nádoby z reaktoru, byl opatrně postupně sejmut granulát z různých vrstev. Každá vrstva měla tloušťku zhruba 2 mm, to znamená, že vrstva jedna z hloubky 0-2 mm, vrstva dva z 2-4 mm a vrstva tři z 4-6 mm.

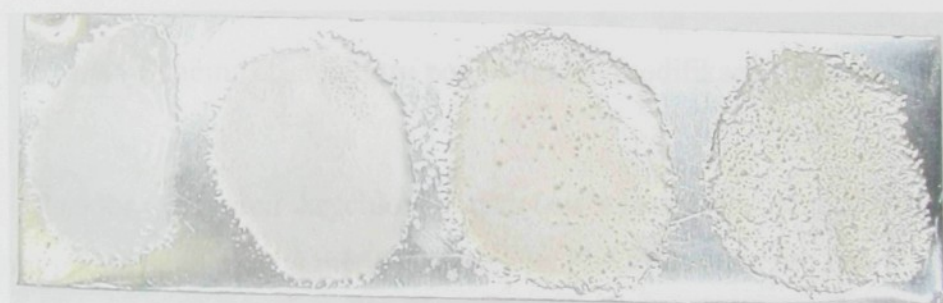
Na základě předběžných experimentů s adhezí modifikovaného PE k různým materiálům, které zjistily dobrou adhezi modifikovaného PE k hliníku, byl navržen jednoduchý kvalitativní test pro prvotní zhodnocení stupně modifikace. Granulát z různých vrstev byl připečen na čistý hliníkový plech. Stupeň modifikace a tedy i difúze aktivních částic byla odhadována z adheze spečeného granulátu. Také by se měla projevit rozdílná slévateľnost, vzhledem k vytvoření povrchové vrstvy zhoršující slévateľnost. Na obr. 43 a,b,c, jsou fotografie výsledných substrátů.



a - O_2



b - $O_2+4\%CF_4$



c - $O_2+4\%C_2H_4$

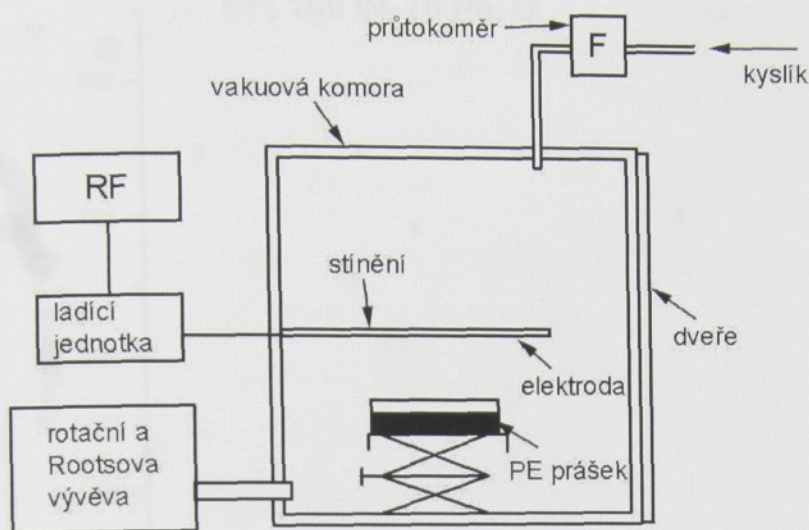
Obr. 43 Fotografie spečeného PE granulátu na Al plechu odebraného z různých vrstev. Zleva: neupravený, vrstva tři 4-6 mm, vrstva dvě 2-4 mm, vrstva jedna 0-2 mm.

Nejlepší adheze bylo dosaženo ve vrstvě jedna. Vrstva dvě vykazovala mírně horší adhezi. Slabá adheze byla dosažena u vrstvy tři. Nemodifikovaný PE vykazoval téměř nulovou adhezi. Experiment neprokázal rozdílnou adhezi pro použité směsi plynů. Z vizuálního hodnocení je jasně patrný rozdíl ve slévatelnosti jednotlivých vrstev. U silně modifikované horní vrstvy se nepodařilo homogenního slití taveniny a výsledná struktura je silně porézní. Tento efekt je výraznější při použití směsi $O_2+C_2H_4$.

Experiment jednoznačně prokázal a potvrdil dobrou difúzní schopnost aktivovaných částic plynu mezi granulát. Experiment také potvrdil, že modifikace surového substrátu nevymizí během tepelného zpracování a že výrazně ovlivňuje adhezi finálního produktu.

Pro přesné studium difúze aktivních částic do práškového polymeru měřením vztlínivosti bylo nutné získat dostatečné množství polymeru. Při sejmutí tenké vrstvy bylo tedy nutné použít nádobu s větším průměrem. Byla použita skleněná nádoba o průměru 20

cm. Takto velkou nádobu však nebylo možné umístit do používaných reaktorů. Experimenty byly proto provedeny v dalším typu RF reaktoru. Schéma této aparatury je na obr. 44.

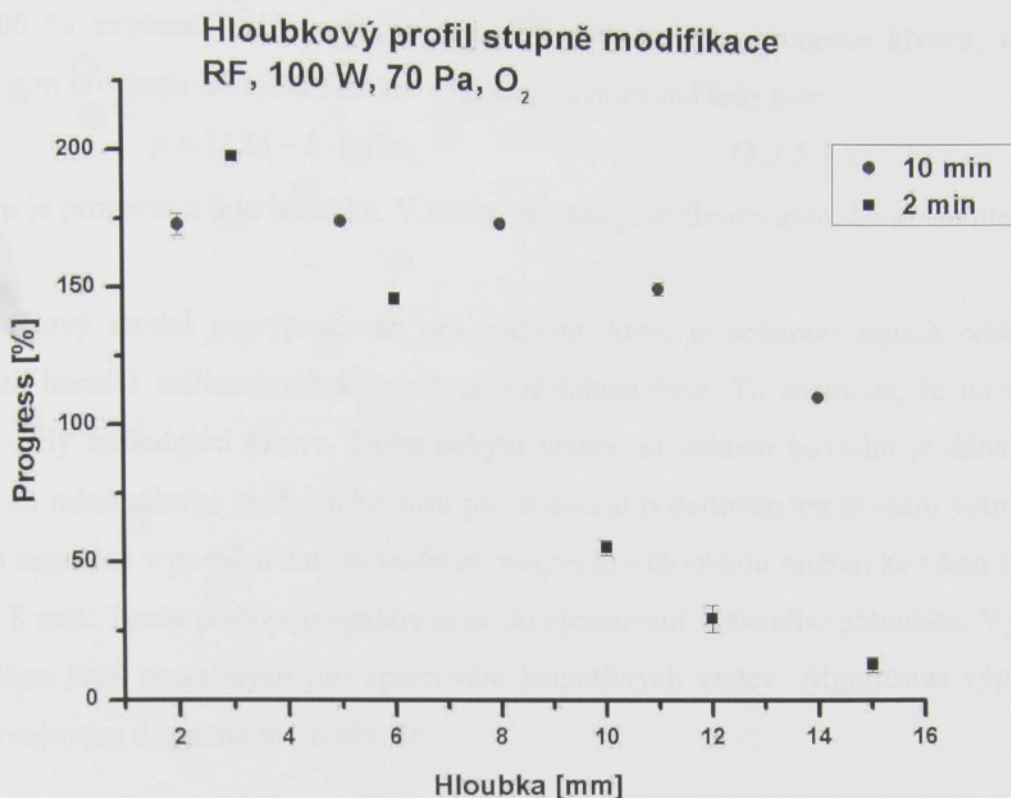


Obr. 44 Schéma RF reaktoru použitého pro modifikace PE granulátu.

Reaktor je tvořen krychlovou nádobou s rozměrem stran 0,5 m. Uprostřed výšky reaktoru je umístěna plochá měděná elektroda. Elektroda měla pro tyto experimenty odstíněnou horní stranu. Ostatní příslušenství je shodné s používanou RF aparaturou, viz kap. 3.2.2.2.

Modifikovaný materiál byl umístěn ve zmíněné nádobě na vertikálně nastavitelném stolku tak, aby vzdálenost mezi volným povrchem granulátu a elektrodou byla 15 cm.

Byly provedeny dva experimenty při dvou různých časech 2 min a 10 min v kyslíkovém výboji s výkonem 100 W při tlaku 70 Pa. Výsledný hloubkový profil, získaný měřením vztlínivosti, je na obr. 45.



Obr. 45 Změna stupně modifikace (progress) v závislosti na hloubce odebrané vrstvy.

Výsledky jednoznačně prokazují velice dobrou schopnost aktivovaných částic pronikat mezi částice granulátu. Měření prokázalo, že i v hloubce přibližně 15 mm bylo dosaženo zvýšení vzlínavosti o 15 % při době zpracování 2 min. Při relativně dlouhé době modifikace (10 min) bylo dosaženo srovnatelného zvýšení vzlínavosti o 175 % až do hloubky 8 mm. Na základě těchto pokusů lze usuzovat, že v povrchové vrstvě o tloušťce $D_{VD} = 1$ mm je dosaženo srovnatelné modifikace. Vzhledem k dosaženým výsledkům je použití RF výboje v uspořádání, kdy zpracovávaný materiál je v přímém kontaktu s plazmatem, velmi efektivní.

3.2.5 Úprava matematického modelu pro odhad doby modifikace granulátu

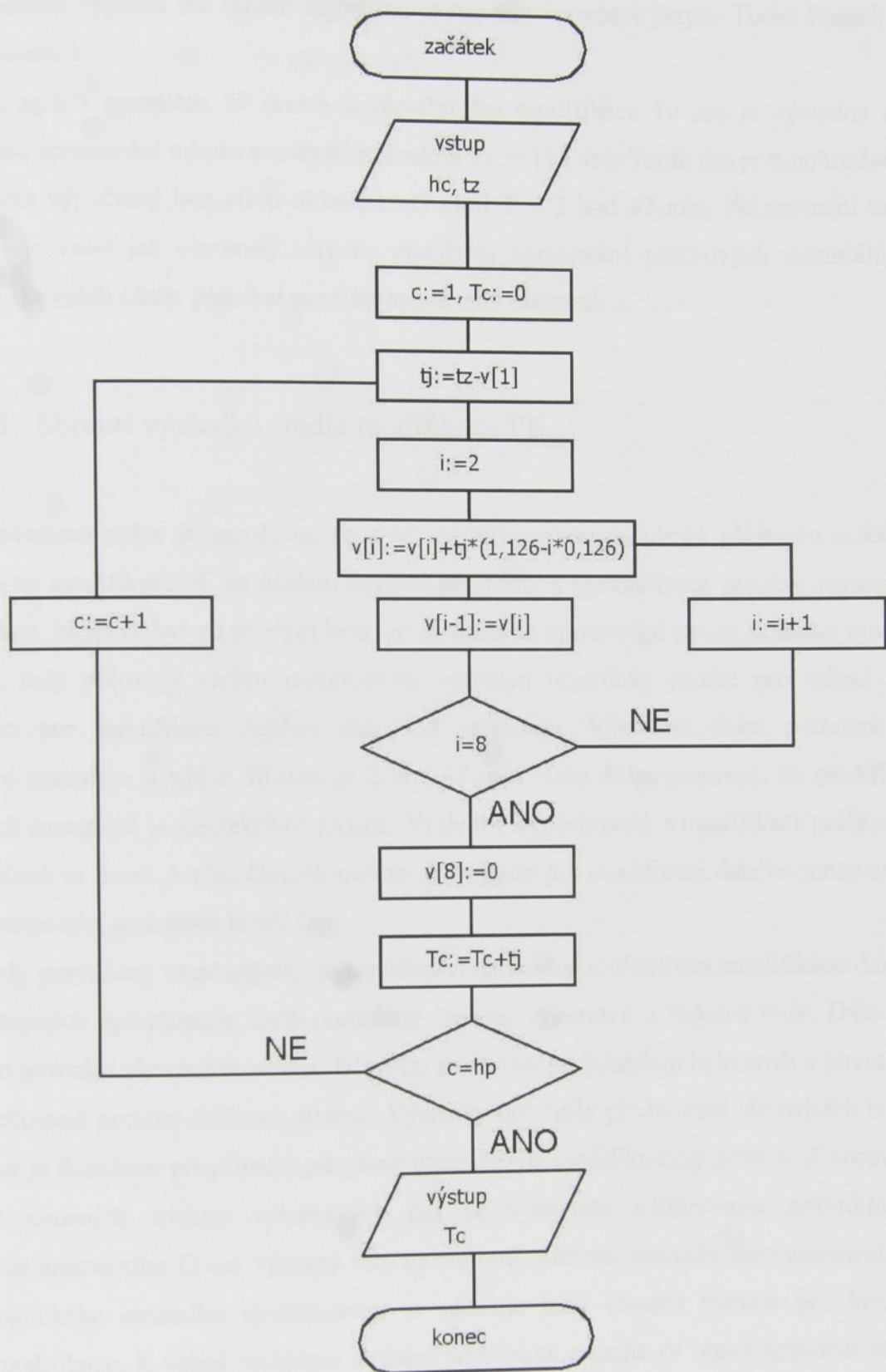
Pro výpočet času potřebného pro zpracování daného množství granulátu lze tedy na základě předchozích experimentů považovat vrstvu o tloušťce 1 mm za přibližně homogenně modifikovanou. Takže řídicí hodnota pro výpočet času není vzdálenost jednotlivých vrstev, ale s určitou chybou je to 1 mm. Uvažujme dále lineární závislost změny vzlínavosti s hloubkou se sklonem vypočteným z grafu na obr. 45 pro čas 2 min. Dále pro zjednodušení

uvažujeme rychlost změny vztlácnosti s hloubkou konstantní, takže pokud budeme požadovat dosažení 100 % zvýšení vztlácnosti, jednoduše ekvidistantně posuneme křivku, tak aby v hloubce 1 mm protínala hodnotu 100 %. Výsledná rovnice má tedy tvar

$$p = 1,126 - h \cdot 0,126 \quad (3.2.5.1.),$$

kde **p** je progress a **h** je hloubka. V tomto případě je ovlivněn granulát až do hloubky 8 mm.

Výpočtový model je vypracován pro zařízení, které je schopno zajistit odstranění, např. shrnutí, horní 1 milimetrové vrstvy v přesně daném čase. To znamená, že na volném povrchu je vždy následující vrstva. Doba pobytu vrstvy na volném povrchu je dána časem zbývajícím do minimálního potřebného času pro dosažení požadovaného zvýšení vzlinavosti. Následně je tento čas v poměru daném změnou progressu s hloubkou přičten ke všem vrstvám do hloubky 8 mm. Tento postup je opakován až do zpracování veškerého granulátu. Výsledný čas je součtem časů potřebných pro zpracování jednotlivých vrstev. Algoritmus výpočtu je vyjádřen vývojovým diagramem na obr. 46.



Obr. 46 Algoritmus výpočtového modelu.

Samotný výpočet dle tohoto algoritmu je naprogramován v jazyce Turbo Pascal, viz. příloha appendix 1.

Pro výšku granulátu 50 mm a minimální čas modifikace 10 sec je výsledná doba potřebná pro zpracování tohoto množství granulátu $T_C = 117$ sec. Tento čas je mnohonásobně nižší než čas vypočtený bez vlivu difúze, který činil $T = 2$ hod 47 min. Ze srovnání těchto dvou časů je vidět jak obrovský vliv na efektivitu zpracování práškových materiálů má schopnost aktivních částic pronikat mezi zpracováváný materiál.

3.3 Shrnutí výsledků studia modifikace PE

Provedená práce je zaměřena na studium vlivu různých zdrojů plazmatu a dalších parametrů na modifikaci PE za účelem zvýšení efektivity a optimalizace procesu zpracování PE granulátu. Nejprve byl za předpokladu, že dochází ke zpracování pouze volného povrchu granulátu, tedy poloviny vrchní monovrstvy, vytvořen teoretický model pro odhad času potřebného pro modifikaci daného množství granulátu. Výsledná doba potřebná pro zpracování granulátu o výšce 50 mm je 2 hod 47 min. Tato doba znamená, že modifikace práškových materiálů je neefektivní proces. Výsledky experimentů s modifikací práškového PE provedené ve firmě Arplas GmbH. ovšem ukazují, že pro modifikaci daného množství by měl být dostačující podstatně kratší čas.

Byly provedeny experimenty se zaměřením na srovnání efektivity modifikace desek z PE v dostupných aparaturách. Byly naměřeny časové, výkonové a tlakové řady. Dále bylo provedeno srovnání různých atmosfér. Hlavním srovnávacím kritériem byla změna povrchové energie určovaná pomocí měřících tinktur. Výsledky potvrdily předpoklad, že nejefektivnější modifikace je dosaženo při přímém působení plazmatu na modifikovaný povrch. Z porovnání optických emisních spekter výkonových řad se v souladu s literaturou potvrdilo, že koncentrace atomárního O má výrazný vliv na stárnutí. Měření intenzity čáry atomárního O pomocí optického emisního spektrometru se ukazuje jako vhodná metoda pro kontrolu procesu modifikace. K velmi rychlému zvýšení povrchové energie (v rámci jednotek vteřin) došlo při použití atmosférického FDBD výboje. Modifikovaný povrch je ale málo odolný proti stárnutí. Výsledky experimentů s atmosférou tvořenou různými kombinacemi dusíku a kyslíku neprokázaly zvýšení odolnosti proti stárnutí, naopak dosažené výsledky jsou mírně horší než pro čistý kyslík. Nejlepší odolnosti proti stárnutí bylo dosaženo při použití

atmosféry tvořené směsí $3\%C_2H_2 + 97\%Ar$. Důvodem je pravděpodobně vytvoření tenké vrstvy plazmového polymeru na povrchu substrátu.

Při nepřímém působení jsou výsledky z obou aparatur srovnatelné. Potvrdilo se také, že změna tlaku v daném rozsahu (2 – 227 Pa) nemá podstatný vliv na hodnotu výsledné povrchové energie. Podstatné zvýšení povrchové energie na zakrytých stranách vzorků ukazuje na dobrou difúzní schopnost aktivovaných částic. Pro podrobnější studium difúze byl navržen experiment, kdy horní strana substrátu byla přiklopena sklem v dané vzdálenosti. Byly ponechány pouze dvě štěrby na opačných koncích vzorku. Vyhodnocení experimentů bylo provedeno postupným měřením povrchové energie směrem ke středu substrátu. Mírně lepší difúze bylo dosaženo při použití MW výboje. Obdobný experiment byl proveden také s FDBD výbojem. V tomto případě ale nebyl substrát zakryt a byl měřen pokles modifikace se vzdáleností od výboje. Výsledky ukázaly, že dochází k velmi rychlému úbytku aktivních částic, neboť ve vzdálenosti pouhých 2 mm od okraje výboje došlo k výraznému poklesu povrchové energie, což se projevilo zvětšením kontaktního úhlu na zhruba dvojnásobek.

Pro přibližné kvalitativní hodnocení byla na základě předběžných experimentů navržena jednoduchá metoda založená na porovnání adheze a slévatelnosti PE odebraného postupně z jednotlivých vrstev a následně připečeného na očištěný a odmaštěný Al plech. Po 2 min působení kyslíkového MW výboje s výkonem 800 W bylo prokázáno citelného zvýšení adheze až do hloubky 6 mm. Podrobnější měření hloubkového profilu bylo provedeno ve firmě Arplas GmbH. měřením vztlínivosti. Po vystavení PE granulátu 2 min působení kyslíkového RF výboje došlo ke zvýšení vztlínivosti až do hloubky 15 mm.

Na základě výsledků těchto experimentů byl upraven model pro odhad času potřebného pro modifikaci daného množství granulátu. Výsledná vypočtená doba (přibližně 2 min) ukazuje, že schopnost aktivních částic difundovat do granulátu umožňuje zkrácení času potřebného pro zpracování nejméně na jednotky minut. Pro ověření tohoto teoretického předpokladu je nutné zkonstruovat vhodné míchací zařízení. Konstrukce tohoto zařízení, ověření teoretického výpočtu a další výzkum modifikace práškových materiálů je součástí další navazující práce.

4 Využití plazmových výbojů pro depozice tenkých vrstev

Plazmové výboje slouží kromě modifikací povrchů také k depozici tenkých vrstev. V následující části je uveden stručný přehled nejčastějších metod používaných pro depozice tenkých vrstev, dále je uveden přehled vlastností oxidů titanu, poté následuje popis použitých aparatur a metod použitých pro vyhodnocení výsledků. V další části je popis experimentů a diskuse výsledků. Na závěr je uvedeno souhrnné zhodnocení výsledků.

4.1 Metody vytváření tenkých vrstev

Pro vytváření tenkých vrstev bylo vyvinuto velké množství metod [90-99].

Nejčastěji používané metody jsou:

1. sol-gel,
2. elektrolytické nanášení,
3. PVD,
4. CVD,
5. PECVD.

V následující části práce jsou uvedeny stručné charakteristiky jednotlivých metod. Podrobněji jsou popsány metody využívající plazmových výbojů, které byly využity autorem pro depozici tribologických vrstev na bázi oxidu titanu.

4.1.1 Metody sol-gel

Metoda sol-gel umožňuje přípravu vrstev na povrchu substrátů z různých materiálů [98]. Sol je koloidní stav - pevná část (fáze) skládající se z malých oddělených částic. Gel je souvislý materiál propojený molekulární sítí (jednoduše souvislá síť) [99]. Takto vytvořené vrstvy zlepšují vlastnosti podložního materiálu a mohou měnit absorpci záření ve viditelné části spektra, jsou homogenní a dobře přilnavé. Vrstvy se nanášejí na substrát různými způsoby, například dip-coating, což je metoda nanášení vrstev na substrát ponořením substrátu do solu a poté vytažením substrátu s vrstvou konstantní rychlostí. Vzorčky se po vysušení vypalují [98].

4.1.2 Metody elektrolytického nanášení

Elektrolytické depoziční procesy jsou založeny na vylučování povlaků z elektrolytu působením elektrického pole mezi dvěma elektrodami. Jestliže jsou elektrody připojeny ke zdroji stejnosměrného napětí (DC), kladně nabitě ionty se v elektrolytu pohybují směrem ke katodě a negativně nabitě ionty obráceně. Tento pohyb iontů elektrolytem vytváří elektrický proud. Elektrolýza převádí elektrickou energii na chemickou energii, která je v elektrolytických reakcích spojena se změnou oxidačního stavu v části obvodu (v elektrolytu, na anodách nebo na rozhraní) a lze jí prokázat např.:

1. rozpouštěním kovových iontů v elektrolytu,
2. vylučováním kovů z elektrolytu,
3. vytvářením konverzního povlaku změnou oxidačního stavu na anodě, např. v procesu anodické oxidace vývojem plynů [6,100].

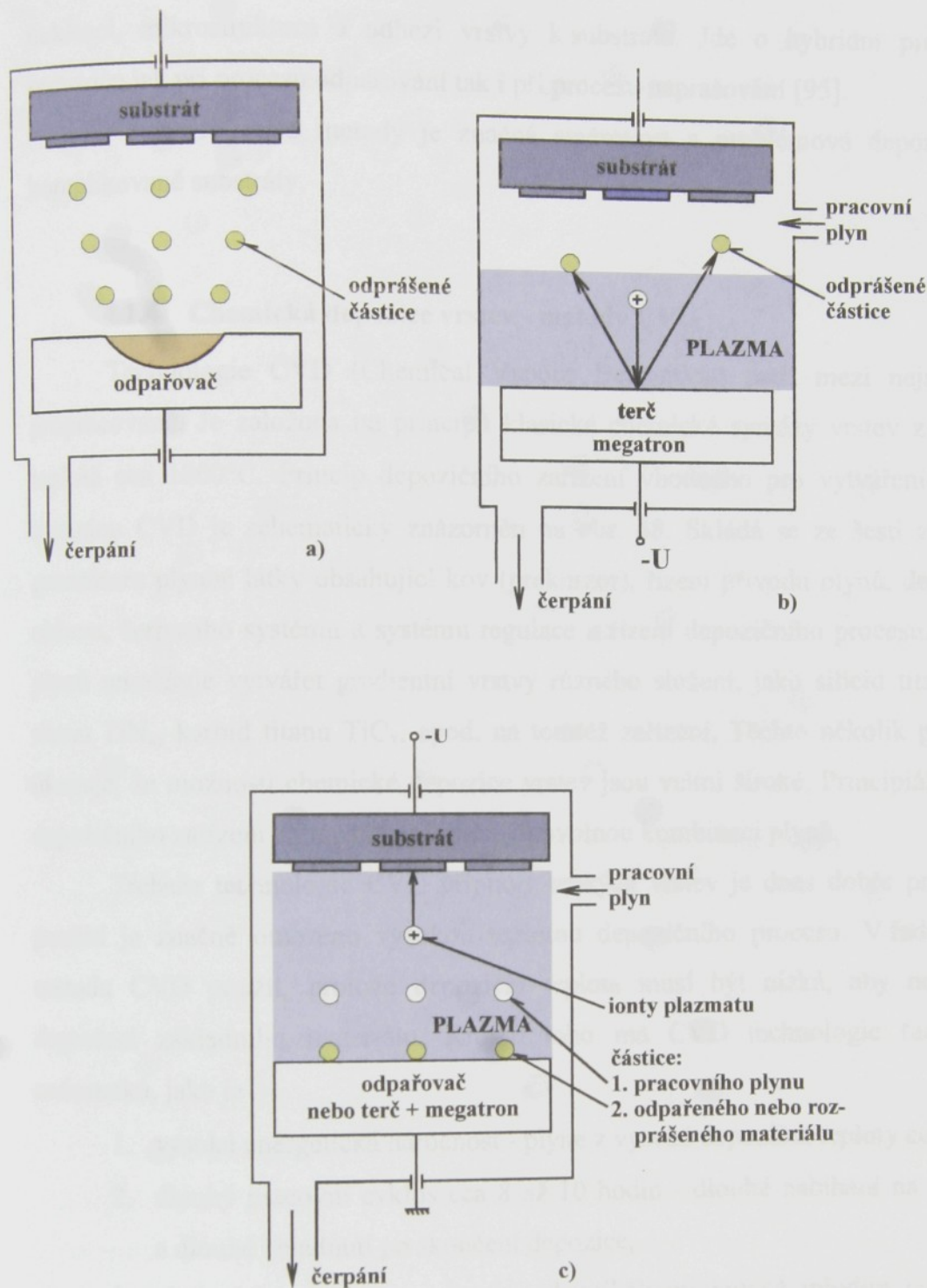
4.1.3 Fyzikální depozice vrstev - metody PVD

Technologie PVD (Physical Vapour Deposition) mohou být s úspěchem použity nejen na součástky z oceli, ale i z hliníku a jeho slitin, z plastu a z dalších materiálů bez jejich tepelné degradace během depozice vrstvy. V současnosti jsou běžně používány v průmyslu. Dnes existuje několik základních PVD procesů používaných pro vytváření tenkých vrstev, např.:

1. reaktivní/nereaktivní napařování,
2. reaktivní/nereaktivní naprašování,
3. reaktivní/nereaktivní iontové plátování [93,94].

Principy těchto základních PVD metod jsou schematicky znázorněny na obr. 47. Napařování vrstev (obr. 47a) je založeno na odpařování materiálu ve vakuu a na kondenzaci par odpařovaného materiálu na substrátu.

Naprašování vrstev (obr. 47b) je založeno na rozprašování pevného terče proudem kladných iontů z plazmatu obklopujícího terč a na kondenzaci částic rozprašovaného terče na substrátu. Obr. 47b znázorňuje princip velmi účinného magnetronového naprašování vrstev, při němž substrát leží mimo plazma.



Obr. 47 Principy činnosti základních PVD metod: a) napařování, b) naprašování, c) iontové plátování [6].

Iontové plátování (obr. 47c) je plazmatem aktivovaný proces, při kterém tok částic odpařených nebo rozprášených z pevného terče je ionizován v plazmatu, plně vyplňujícím prostor mezi zdrojem deponovaných částic a substrátem. Substrát může být připojen k zápornému napětí a vystaven tak toku kladných iontů, jež zásadním způsobem ovlivňují

nukleaci, mikrostrukturu a adhezi vrstvy k substrátu. Jde o hybridní proces, může být prováděn jak při procesu odpařování tak i při procesu naprašování [95].

Nevýhodou této metody je značná směrovost a problémová depozice na tvarově komplikované substráty.

4.1.4 Chemická depozice vrstev - metody CVD

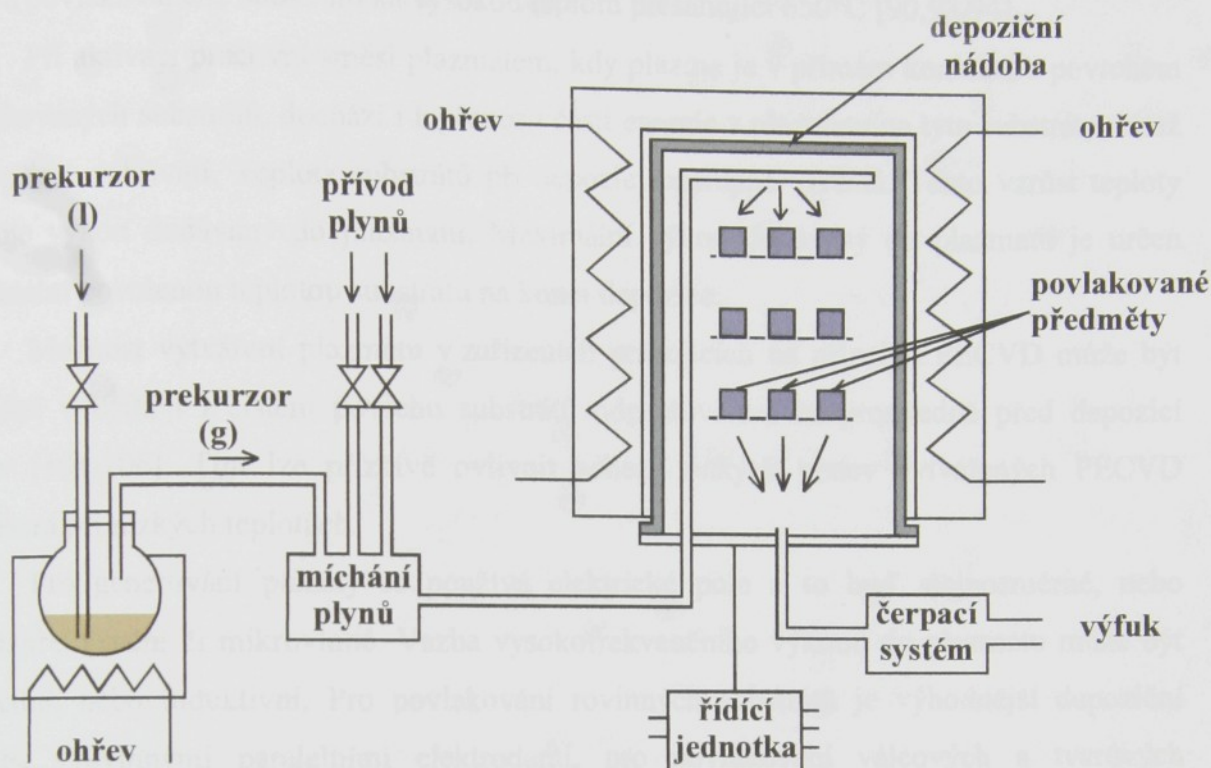
Technologie CVD (Chemical Vapour Deposition) patří mezi nejstarší a nejlépe propracované. Je založena na principu klasické chemické syntézy vrstev z plynné fáze při teplotě cca 1000°C. Princip depozičního zařízení vhodného pro vytváření tenkých vrstev metodou CVD je schematicky znázorněn na obr. 48. Skládá se ze šesti základních částí: generátoru plynné látky obsahující kov (prekurzor), řízení přívodu plynů, depoziční nádoby, ohřevu, čerpacího systému a systému regulace a řízení depozičního procesu. Řízení přívodu plynů umožňuje vytvářet gradientní vrstvy různého složení, jako silicid titanu TiSi_x , nitrid titanu TiN_x , karbid titanu TiC_x , apod. na tomtéž zařízení. Těchto několik příkladů názorně ukazuje, že možnosti chemické depozice vrstev jsou velmi široké. Principiálně je možné do depozičního zařízení napouštět prakticky libovolnou kombinaci plynů.

Třebaže technologie CVD přípravy tenkých vrstev je dnes dobře propracována, její použití je značně omezeno vysokou teplotou depozičního procesu. V řadě případů nelze metodu CVD použít, protože depoziční teplota musí být nízká, aby nedošlo k tepelné degradaci základního materiálu. Kromě toho má CVD technologie řadu závažnějších nedostatků, jako je

1. vysoká energetická náročnost - plyne z vysoké depoziční teploty cca 1000°C,
2. dlouhý pracovní cyklus cca 8 až 10 hodin - dlouhé nabíhání na pracovní teplotu a dlouhé chladnutí po skončení depozice,
3. ekologické problémy - pracuje s chemikáliemi, jejichž zplodiny je třeba likvidovat, aby neunikaly do ovzduší [90].

Výše uvedené skutečnosti jsou hlavními důvody, proč se hledají a zkoumají i jiné způsoby přípravy tenkých vrstev. Ukazuje se, že pro depozici kvalitních vrstev při teplotách cca 500°C a nižších jsou velmi perspektivní fyzikální metody PVD a plazmochemické metody PECVD založené na procesech probíhajících v plazmatu za sníženého tlaku cca 10^0 až 10^3 Pa [101-103].

Jednou z největších předností této metody je difúzní charakter depozice umožňující povlakování tvarově složitých substrátů.



Obr. 48 Schematické zobrazení zařízení pro chemickou depozici tenkých vrstev, l...tekutá fáze prekursoru, g...plynná fáze prekursoru [6].

4.1.5 Plazmochemická depozice vrstev - metody PECVD

Rozvoj plazmochemických metod vytváření tenkých vrstev byl stimulován především naléhavou potřebou snížit teplotu procesu při vytváření vrstev klasickou chemickou syntézou, tj. metodou CVD. Takovou možnost poskytují fyzikálně chemické metody, kdy chemické reakce probíhají v ionizovaném prostředí, tj. v plazmatu. Proto se tyto metody, využívající k vytvoření vrstev plazmatu, obvykle nazývají metody PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) [90].

Tyto metody pracují na principu plazmochemických reakcí. Ty probíhají v plazmatu výboje v plynné fázi, nejčastěji směsi dvou plynů, které spolu reagují a vytvářejí na povrchu substrátu vrstvu požadovaného složení. Pro vytváření vrstev lze použít nejrůznější plyny anorganické, organické i metalorganické.

Depozice tenkých vrstev metodou PECVD využívá aktivace pracovní směsi v plazmovém výboji. V tomto výboji dochází k molekulární excitaci jednotlivých komponent

pracovní směsi, která indukují syntézu vrstev novým rovnovážným procesem bez nutnosti ohřevu povlakovaného substrátu na vysokou teplotu přesahující 650°C [90,93,94].

Při aktivaci pracovní směsi plazmatem, kdy plazma je v přímém kontaktu s povrchem povlakovaných substrátů, dochází i k přenosu části energie z plazmatu na tyto substráty, čímž se nepřímo zahřívají. Teplota substrátů při depozici postupně vzrůstá. Tento vzrůst teploty limituje výkon dodávaný do plazmatu. Maximální výkon dodávaný do plazmatu je určen maximální povolenou teplotou substrátu na konci depozice.

Možnost vytváření plazmatu v zařízeních pracujících na principu PECVD může být výhodně využita i k čištění povrchu substrátů odprašováním bezprostředně před depozicí vrstev [104-106]. Tím lze příznivě ovlivnit adhezi tenkých vrstev vytvářených PECVD procesem při nízkých teplotách.

Pro generování plazmy se používá elektrické pole a to buď stejnosměrné, nebo vysokofrekvenční či mikrovlnné. Vazba vysokofrekvenčního výkonu do plazmatu může být kapacitní, nebo induktivní. Pro povlakování rovinných substrátů je výhodnější depoziční nádoba s rovinnými paralelními elektrodami, pro povlakování válcových a tvarových předmětů je naopak výhodnější uspořádání s koncentrickými válcovými elektrodami [107].

Použití stejnosměrného elektrického pole vylučuje možnost depozice na dielektrické substráty a nebo vytváření dielektrické vrstvy. Tento problém je odstraněn při použití vysokofrekvenčního napájení.

4.2 Depozice tenkých vrstev na bázi oxidů titanu

V současné době je věnováno velké úsilí výzkumu a vývoji tenkých vrstev na bázi TiO_x , hlavně díky jejich vynikajícím vlastnostem jak optickým, elektrickým, ale také tribologickým [108-114]. Vlastnosti těchto vrstev jsou silně závislé nejen na stechiometrii, ale také na způsobu depozice a na depozičních podmínkách. Bylo prokázáno, že např. vrstvy deponované metodou sol-gel, výrazně snižují tření a mají dobrou odolnost proti otěru [109]. Z těchto důvodů je velmi zajímavé studium vlivu způsobů depozice na výsledné vlastnosti TiO_x vrstev.

Tento projekt byl zahájen v rámci mezinárodního projektu COST 527.60 na základě spolupráce se švýcarskou firmou Sulzer Innotec, kde jsem v rámci doktorského studia absolvoval 4 měsíční odbornou praxi, zaměřenou na depozici tenkých vrstev metodou reaktivního magnetronového PVD. Na tomto pracovišti probíhal vývoj povlaku pro firmu

Sultex vyrábějící tkací stroje. Tato firma vyvinula nový vícefázový tkalcovský stav s rotačním tkalcovským systémem. Stav dovoluje mnohem vyšší rychlost tkaní, ale je omezen z hlediska tření v součástkách vodící dráhy skřipce, tzv. lamelách viz obr. 49. Úkolem bylo nalezení vhodné tenké vrstvy, která by byla schopna výrazně snížit koeficient tření. Na základě předběžných experimentů a zkušeností pracovníků firmy Sulzer Innotec byly jako vhodné řešení vybrány vrstvy na bázi TiO_x . Jak již bylo zmíněno, firma je vybavena zařízením na magnetronové naprašování, byl tedy vybrán tento způsob jako potenciální depoziční metoda. Velkou předností této metody je, že se jedná o relativně dobře kontrolovatelný proces, který je běžně průmyslově používán. Nevýhodou je ale vysoká směrovost naprašování a z toho vyplývající problematické vytvoření homogenní vrstvy na složitějších tvarových místech. Tento problém odpadá při použití chemického napařování z plynné fáze, neboť se jedná o difúzní proces. Z tohoto důvodu a vzhledem k vybavení, kterým disponuje laboratoř povrchových technologií na TU v Liberci byla jako potenciální konkurenční technika zvolena metoda PECVD. Velkou nevýhodou této metody je poměrně vysoká komplikovanost procesu společně s dosud nedostatečným pochopením všech uplatňujících se dějů spojených s depozicí. Zaměřením tohoto projektu je srovnání vlastností TiO_x vrstev, s důrazem na tribologické vlastnosti, deponovaných metodami PVD a PECVD.



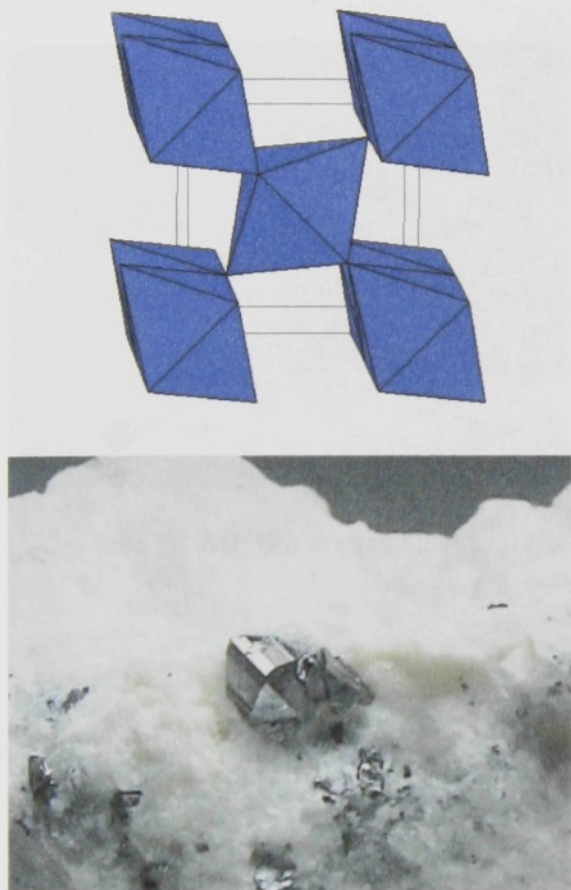
Obr. 49 Lamely z vodící dráhy skřipce, vlevo standardní povrch, vpravo s TiO_x tenkou vrstvou [121].

4.2.1 Vlastnosti TiO_2

Titan je sedmým nejrozšířenějším kovem v zemské kůře [115], patří mezi přechodové kovy skupiny IVB. Sloučeniny kovů této skupiny jsou známy svými mimořádnými

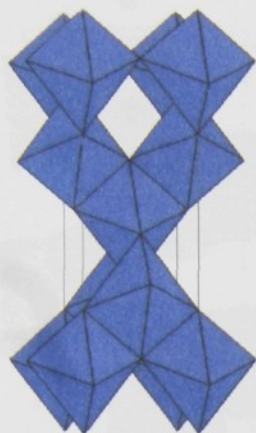
fyzikálními vlastnostmi [107]. Nacházíme ho v přírodě zejména jako kysličník titaničitý TiO_2 a to v různých podobách - obvykle jako rutil, řidčeji jako anatas a brookit [115].

Struktura rutilu odpovídá tetragonální mřížce. Je to vysokoteplotní modifikace TiO_2 s hustotou $4,23 \text{ g.cm}^{-3}$. Rutil je stříbřitě šedý, hnědý, červenohnědý až černý, často s červeným, či červenofialovým odstínem. Je dokonale štěpný podle $\{110\}$, na štěpných plochách kovově až diamantově lesklý viz. obr. 50.



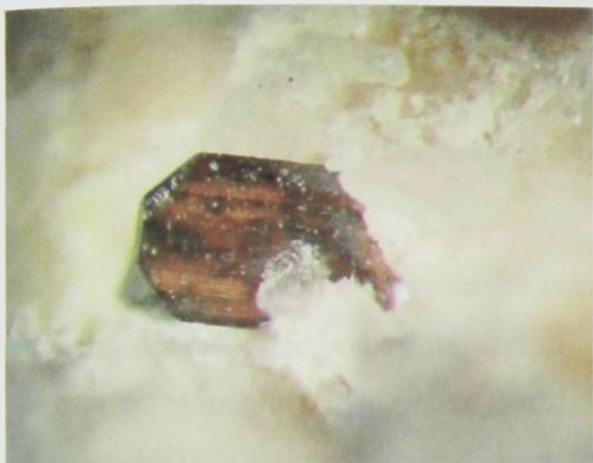
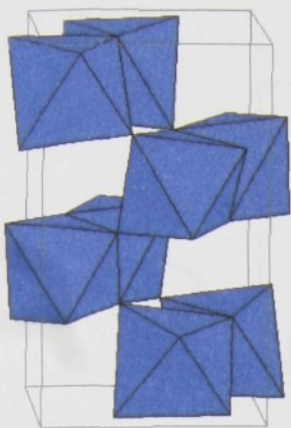
Obr. 50 Mřížka rutilu a fotografie jeho přírodní podoby [6].

Struktura anatasu také odpovídá tetragonální mřížce, ale na rozdíl od rutilu je nízkoteplotní modifikací TiO_2 s hustotou $3,8\text{--}4,0 \text{ g.cm}^{-3}$. Anatas je většinou šedý, šedomodrý, modrý, hnědý až hnědočervený, silně polokovově až diamantově lesklý, dokonale štěpný podle $\{101\}$ a (001) , obvykle průsvitný viz. obr. 51.



Obr. 51 Mřížka anatasu a fotografie jeho přírodní podoby [6].

Brookit s rombickou mřížkou a hustotou odpovídající $4,14 \text{ g.cm}^{-3}$ je trimorfní s rutilem a anatasem. Jeho barva je žlutohnědá, hnědá až černá, diamantově lesklá, průsvitná až průhledná, je neštěpný viz. obr. 52. [116].

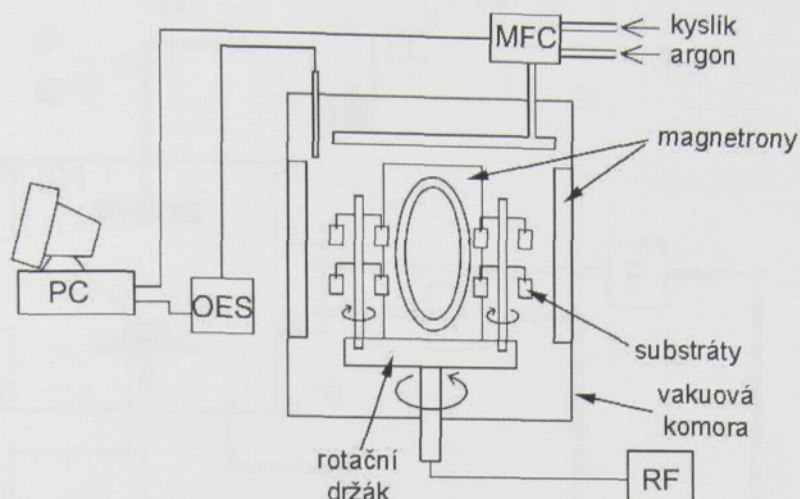


Obr. 52 Mřížka brookitu a fotografie jeho přírodní podoby [6].

4.2.2 Použité aparatury

4.2.2.1 PVD aparatura

Pro depozici metodou reaktivního fyzikálního naprašování (PVD) byla použita standardní průmyslová aparatura U.D.P. 450 F.O.D. vyrobená firmou Teer Coatings Ltd. Schéma aparatury je na obr. 53.

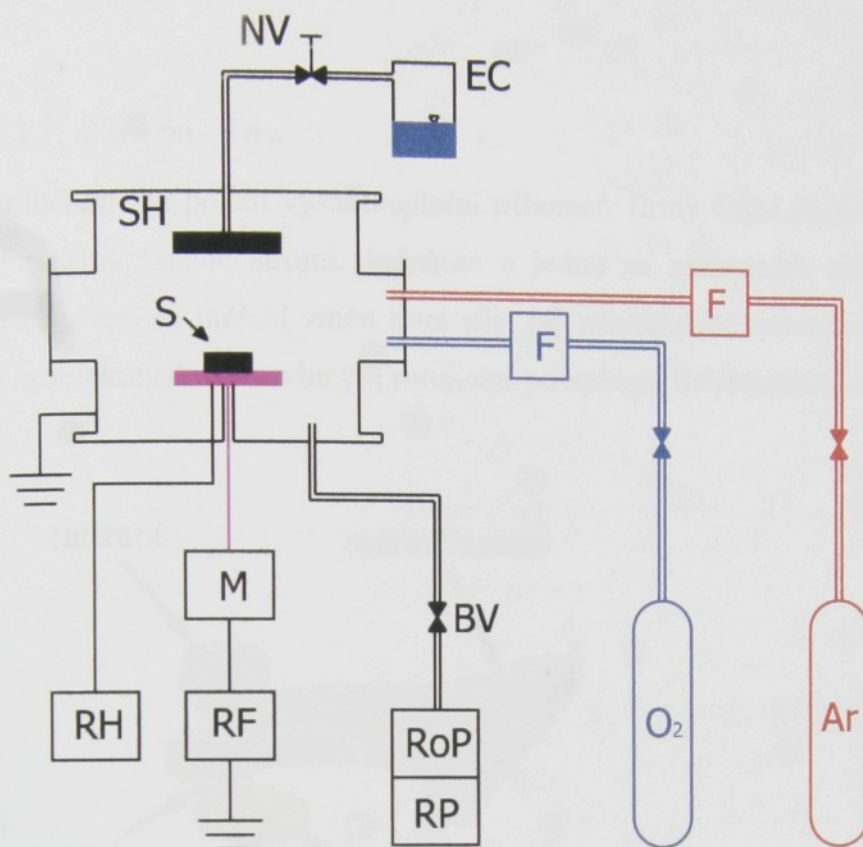


Obr. 53 Schéma PVD aparatury používané švýcarskou firmou Sulzer Innotec.

Zařízení je tvořeno krychlovou vakuovou komorou z nerezové ocele s rozměrem stran 0,5 m. Aparatura je vybavena čtyřmi planárními magnetrony v uspořádání s částečně neuzavřeným magnetickým polem. Každý magnetron je napájen zdrojem DC napětí Advance Energy MDX s maximálním výkonem 5 kW. Zdroje jsou vybaveny ochranou proti vzniku elektrického oblouku. Homogenní pokrytí substrátů naprašovanou vrstvou bylo zajištěno použitím speciálního rotačního držáku vyvinutého ve firmě Sulzer Innotec. Držák byl napojen na přídatný zdroj RF předpětí RFX 600. Vyčerpání komory zajišťovala kombinace rotační a turbomolekulární vývěvy. Množství napouštěných plynů je řízeno průtokoměry firmy MKS. Dále je aparatura vybavena optickým emisním spektrometrem (OES) Ocean Optics s rozsahem 200 – 900 nm.

4.2.2.2 PECVD aparatura

Pro depozice touto metodou byla použita modifikované RF aparatura používaná výše pro modifikace polymerů. Schéma této aparatury je na obr. 54.



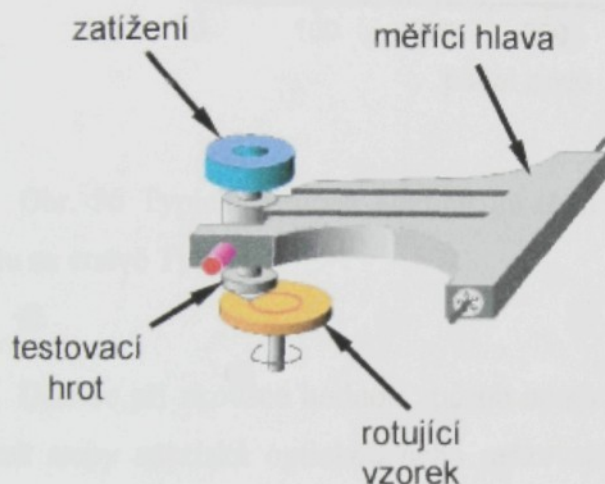
Obr. 54 Schéma RF aparatury použité pro plazmochemickou depozici.

Aparatura využívá stejné příslušenství jako při modifikacích PE. Aparatura je navíc vybavena speciálním sprchovým vstupem (SH) pro přívod par titanium (VI)isopropoxidu (TTIP) umístěným nad RF elektrodou. Vstup je spojen měděným vedením s výparníkem (EC) obsahujícím tekutý TTIP. Dosažení požadované teploty a její udržení je prováděno kapalinovým oběhovým ohříváčem s nosným médiem ethylenglycolem. Aby se zabránilo kondenzaci par na povrchu měděného vedení, je toto vybaveno externím odporovým ohřevem. Regulace průtoku par TTIP je zajištěna jehlovým ventilem (NV). Vstup ostatních plynů je umístěn na straně reaktoru. RF elektroda je odporově ohřívána. Dále je připojeno zařízení měřící indukované předpětí.

4.2.3 Použité analýzy

4.2.3.1 Pin – on – Disc

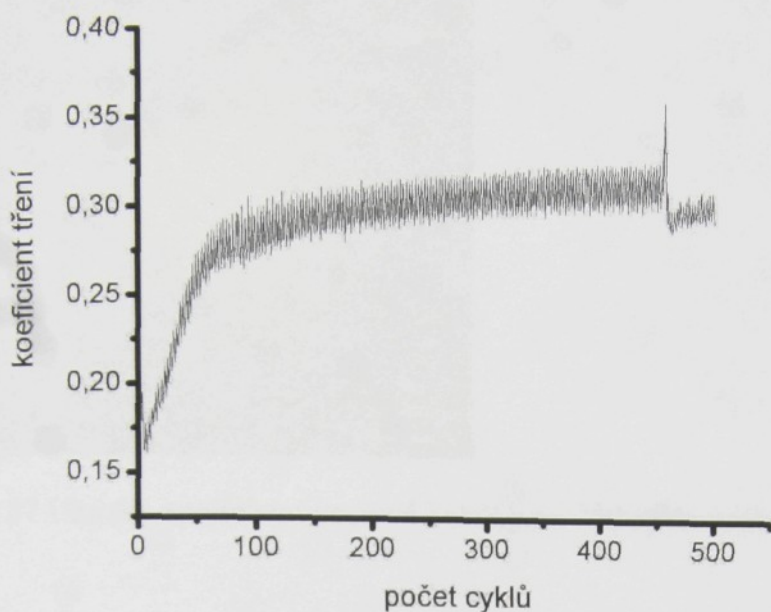
Pro měření byl použit vysokoteplotní tribometr firmy CSM Instruments umístěný na ČVUT v Praze na fakultě strojní. Jedná se o jednu ze základních tribologických metod. Metoda je založena na měření změn třecí síly, při přesně dané normálové síle, působící na kuličku či hrot v kontaktu s rovinným rotujícím povrchem. Schématický nákres uspořádání je na obr. 55.



Obr. 55 Schéma uspořádání při měření metodou Pin – on – Disc.

Měřicí zařízení umožňuje měřit závislost koeficientu tření na počtu cyklů. Měření je prováděno při přesně daných podmínkách (normálová síla, rychlost otáčení, teplota, vlhkost,...).

Na obr. 56 je typický průběh koeficientu tření v závislosti na počtu cyklů. V počátku měření dojde k prudkému nárůstu koeficientu tření a poté k jeho ustálení. Pokud dojde k probroušení zkoušené vrstvy objeví se výrazný rozkmit této křivky. Výsledná hodnota koeficientu tření se udává pro konkrétní počet cyklů.

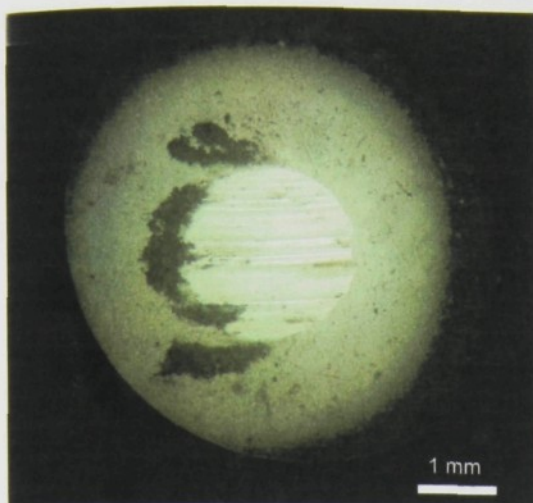


Obr. 56 Typický průběh koeficientu tření v závislosti na počtu cyklů pro ocelovou kuličku na vrstvě TiO_x .

Dále se při zkoušce hodnotí způsob opotřebení ze vzhladu a profilu vytvořené stopy. Obrázek stopy se získá optickou nebo rastrovací elektronovou mikroskopií (SEM). Profil stopy je měřen např. mechanickým profilometrem nebo mikroskopem atomárních sil (AFM). Pomocí obsahu změřeného profilu a středního průměru stopy se vypočte dle (4.2.3.1.1.) objem odebraného materiálu K , tzv. worn volume, vztažený na zatížení a celkovou dráhu [114].

$$K = \frac{V}{w \cdot s} \quad (4.2.3.1.1.)$$

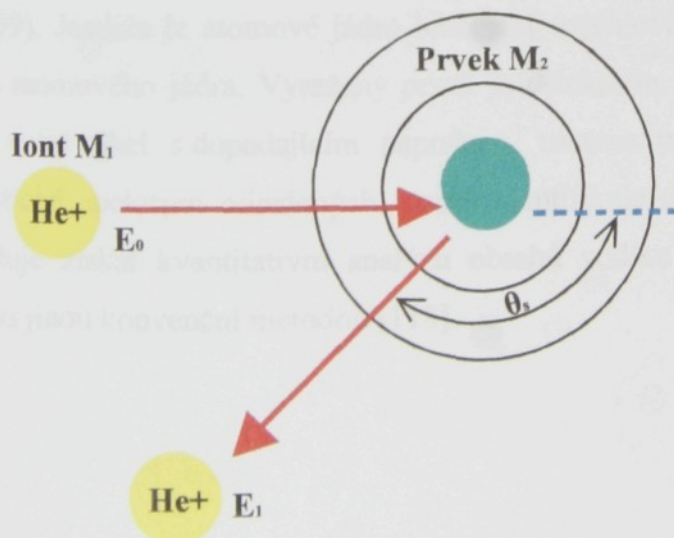
Kde V je objem odebraného materiálu, w je zatížení a s je celková uběhlá vzdálenost. Další hodnocený parametr je opotřebení použité kuličky (hrotu) měřený obvykle pomocí optické mikroskopie, viz. obr. 57.



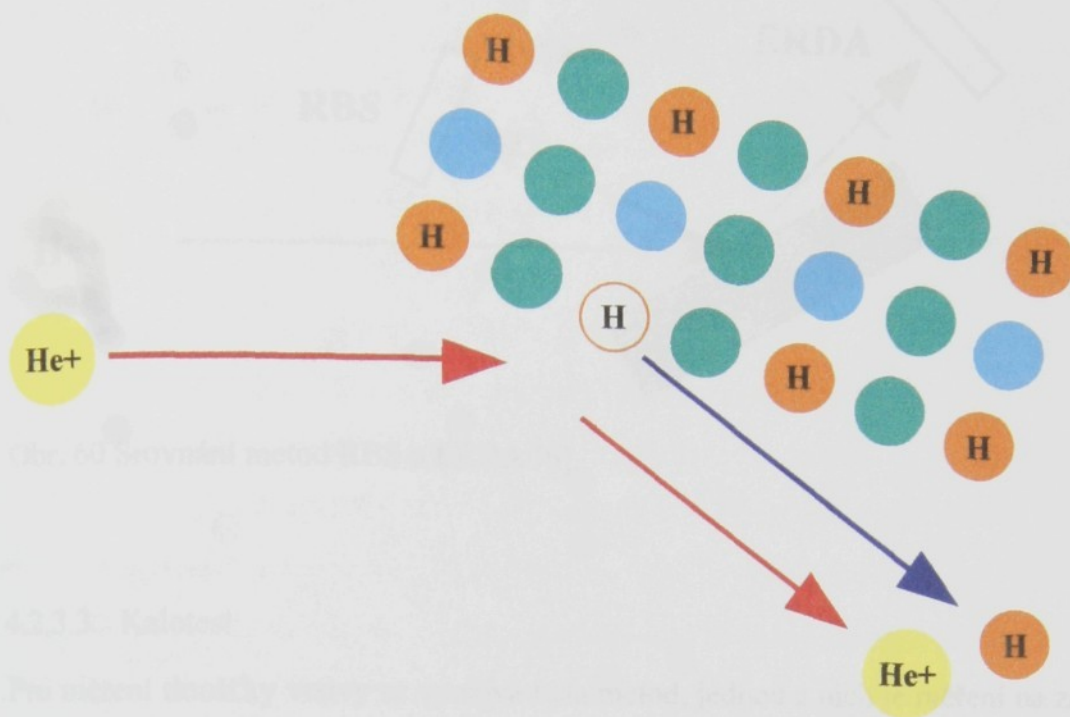
Obr. 57 Ukázka opotřebení ocelové kuličky po 250 cyklech na vrstvě TiO_x .

4.2.3.2 Rutherfordova spektroskopie (RBS)

Měření probíhalo na pracovišti Akademie věd České republiky v Praze, Institutu nukleární fyziky v Řeži. Metoda RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) slouží k určování složení tenkých vrstev a jejich hloubkového profilu prakticky všech prvků. Metoda je založena na zpětném rozptylu dopadajících iontů, nejčastěji se používají ionty helia (obr. 58). Ve spektru RBS jsou identifikovány zdeformované signály ovlivněné nerovným povrchem. V případě tenkých nerovných vrstev je tento způsob určování složení značně ovlivněn topologií povrchu [117].

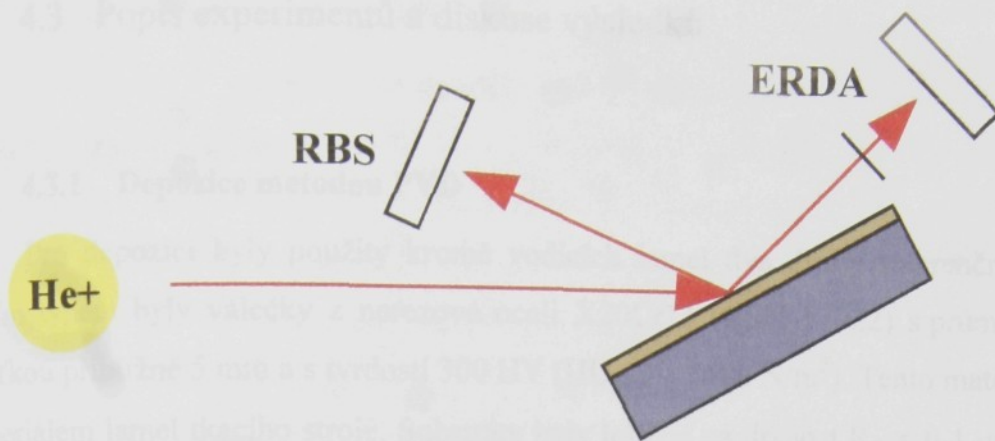


Obr. 58 Iont s hmotou M_1 je urychlován energií E_0 a je vystřelen k jádru atomu o hmotě M_2 . Iont se pružně odrazí od povrchu jádra. Odražené ionty jsou snímány detektorem [6].



Obr. 59 Princip využití iontů helia k vyražení lehkých atomů vodíku ze vzorku [6].

Modifikací této metody je metoda ERDA (Elastic Recoil Detection Analyses). Jedná se o metodu založenou na stejných fyzikálních principech pružného rozptylu, jako RBS. Principem je využití urychlených iontů v paprsku k vyražení jader lehčích atomů ze vzorku (obr. 59). Jestliže je atomové jádro lehčí než urychlovaný iontu, pak může dojít k vyražení tohoto atomového jádra. Vyražený prvek je detekován. Jestliže je vzorek vychýlen tak, aby svíral ostrý úhel s dopadajícím paprskem, nastane pružný rozptyl jako u RBS a tedy energetické spektrum odražených atomů identifikuje druh atomových jader (obr. 60). To umožňuje získat kvantitativní analýzu obsahu vodíku ve vzorku, což je obtížné získat nějakou jinou konvenční metodou [118].



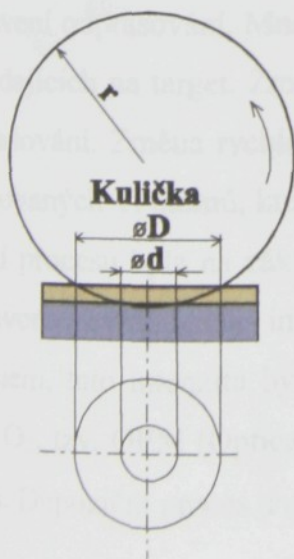
Obr. 60 Srovnání metod RBS a ERDA [6].

4.2.3.3 Kalotest

Pro měření tloušťky vrstvy se využívá řada metod, jednou z nich je měření na zařízení kalotest. Princip měření (obr. 61) je následující: pomocí otáčející se leštěné kuličky, na kterou se nanese diamantová pasta, dochází k proleštění jak nanesené vrstvy, tak i tenké podpovrchové vrstvy. Ze znalosti průměru kuličky a mikroskopem změřených průměrů kulových vrchlíků je možné jednoduchým výpočtem stanovit tloušťku nanesené vrstvy t dle vzorce

$$t = \frac{\sqrt{d_k^2 - d^2} - \sqrt{d_k^2 - D^2}}{2} \quad (4.2.3.3.1.).$$

Kde d_k je průměr použité kuličky, D a d jsou malý a velký průměr vytvořené kaloty.



Obr. 61 Na obrázku je znázorněn princip měření tloušťky vrstvy kalotestem [6].

4.3 Popis experimentů a diskuse výsledků

4.3.1 Depozice metodou PVD

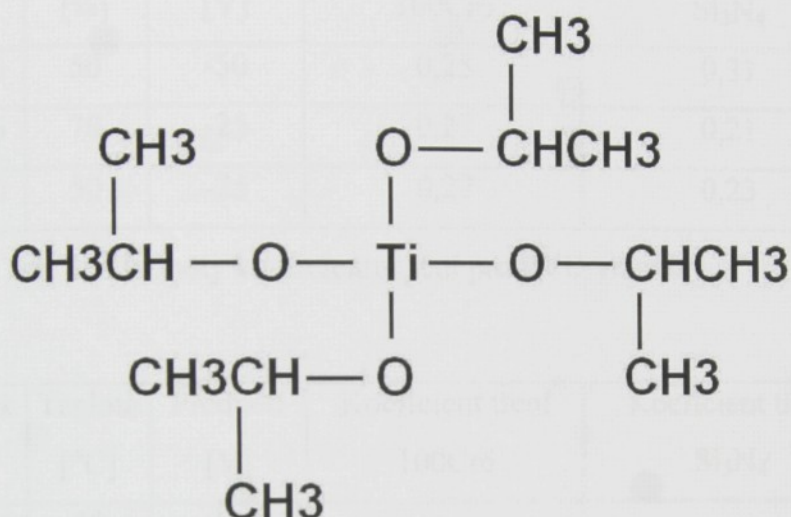
Pro depozici byly použity kromě vodících lamel dva druhy referenčních substrátů. Prvním typem byly válečky z nerezové oceli X20Cr13 (ČSN 17022) s průměrem 20 mm, tloušťkou přibližně 5 mm a s tvrdostí 300 HV ($HU_{\text{plast}} - 3400 \text{ N/m}^2$). Tento materiál je shodný s materiálem lamel tkacího stroje. Substráty byly leštěné na drsnost $R_A < 0,4 \text{ } \mu\text{m}$. Těsně před depozicí byly ocelové substráty čištěny následující čistící procedurou. 5 min ultrazvukového čištění v 3 – 5 % vodním roztoku HT 1169, následovaly 2 min oplachu ve vodě, dále 5 min ultrazvukového čištění v 2 – 4 % vodním roztoku 15 PF, dále 2 min oplachu v destilované vodě, nakonec 2 min ultrazvukového čištění v ethanolu a následné sušení horkým vzduchem.

Druhým typem substrátů byly křemíkové destičky vytvořené nařezáním Si monokrystalů, tzv. Si – wafery. Tyto wafery byly před depozicí pouze omyty ethanolem a následně osušeny horkým vzduchem.

Vzorky byly upevněny na rotační držák se střední vzdáleností přibližně 110 mm od povrchu targetů. Depozice probíhaly ve výše zmíněném zařízení při tlaku 0,1 Pa. Na substrátech bylo vytvořeno RF předpětí v rozmezí 25 – 75 V. Depozice probíhala ve směsi s různým poměrem argonu a kyslíku. Tento poměr byl zpětnovazebně řízen pomocí optického emisního spektrometru (OES). Během naprašování totiž dochází k rozkladu kyslíku na povrchu targetu a k tvorbě oxidů titanu na tomto povrchu, tzv. otrávení targetu. Vytvořené oxidy mají výrazně nižší rychlost odprašování než čistý Ti a může dojít až k téměř úplnému zastavení odprašování. Množství vytvořených oxidů lze snižovat zvýšením množství Ar iontů dopadajících na target. Změnou vzájemného poměru argonu a kyslíku, lze tedy řídit rychlost odprašování. Změna rychlosti odprašování samozřejmě znamená změnu množství Ti iontů a excitovaných Ti atomů, které se projeví změnou intenzity čar optického emisního spektra. Pro řízení procesu byla na základě zkušeností zvolena čára Ti 502 nm. Na začátku procesu byla nastavena požadovaná intenzita této čáry vztažená k intenzitě při odprašování čistým argonem, tato intenzita byla v průběhu depozice zpětnovazebně udržována změnou poměru Ar a O_2 , tzv. OEM (Optical Emission Monitor). Intenzita Ti čáry byla měněna v rozmezí 70 – 30 %. Depoziční proces trval 2 hod.

4.3.2 Depozice metodou PECVD

Pro depozice touto metodou byly použity stejné substráty jako pro PVD. Během depozice byly substráty umístěny přímo na ohříváné RF elektrodě. Povrch substrátů byl tedy plně vystaven iontovému bombardu díky vzniklému předpětí. Jako zdroj titanu (prekurzor) byly použity páry 97 % metalorganické sloučeniny titanium (IV)isopropoxide od německé firmy Alfa Aesar Johnson Matthey, strukturní vzorec je na obr. 62. Přesný technický název je tetrapropyl orthotitanate.



Obr. 62 Chemický strukturní vzorec titanium (IV)isopropoxidu.

Tato sloučenina byla zvolena na základě studia literatury. V současné době je jeden z nejčastěji používaných prekurzorů titanium tetrachlorid TiCl_4 . Tato sloučenina je ale ekologicky závadná a navíc silně korozní. Tyto rizika jsou minimalizovány při použití metalorganických sloučenin, které zároveň umožňují použití nižších teplot. Hlavní nevýhodou těchto látek je vyšší cena ve srovnání s TiCl_4 .

Vlastní depozice probíhala v atmosféře tvořené směsí kyslíku s parami TTIP při tlaku 6 Pa. V jednom případě byla pro pokusný experiment použita směs argonu a par TTIP. Prekurzor byl odpařován při teplotě 60 °C, na stejnou teplotu bylo ohříváno i vedení par. Původní myšlenka řídit depozici obdobným způsobem jako u PVD, intenzitou vybrané čáry optického emisního spektra, se vzhledem ke komplikovanosti spektra ukázala jako nepříliš vhodná. Bylo tedy rozhodnuto regulovat rychlost dekompozice prekurzoru a vlastnosti vytvářené vrstvy změnou teploty a výkonu. Teplota substrátu byla měněna v rozmezí 20 – 450 °C a výkon v rozmezí 50 – 200 W. Depozice trvala 2 hod.

4.3.3 Měření tribologie

Pro měření byla použita ocelová kulička z oceli 100Cr6 a keramická kulička z materiálu Si_3N_4 . Normálová síla byla 5 N a rychlost 5 m/s. Poloměr třecí stopy se měnil v rozmezí 2,75 – 4 mm. Měření probíhalo při teplotě 20 °C a relativní vlhkosti 30 ± 5 %. Hodnoty koeficientu tření jsou tab. 15, 16 a 17 a jsou udány pro 100 cyklů.

Vzorek	OEM	Předpětí [V]	Koeficient tření	Koeficient tření.
	[%]		100Cr6	Si_3N_4
02070	50	-50	0,25	0,31
02086	70	-25	0,27	0,21
02090	50	-25	0,27	0,23

Tab. 15 Hodnoty koeficientu tření pro PVD vrstvy.

Vzorek	Teplota	Předpětí [V]	Koeficient tření	Koeficient tření
	[°C]		100Cr6	Si_3N_4
43A	25	-457		
39	150	-465	0,3	0,3
41	255	-475	0,27	0,39
42	371	-470	0,32	0,26
46	453	-470	0,35	0,63

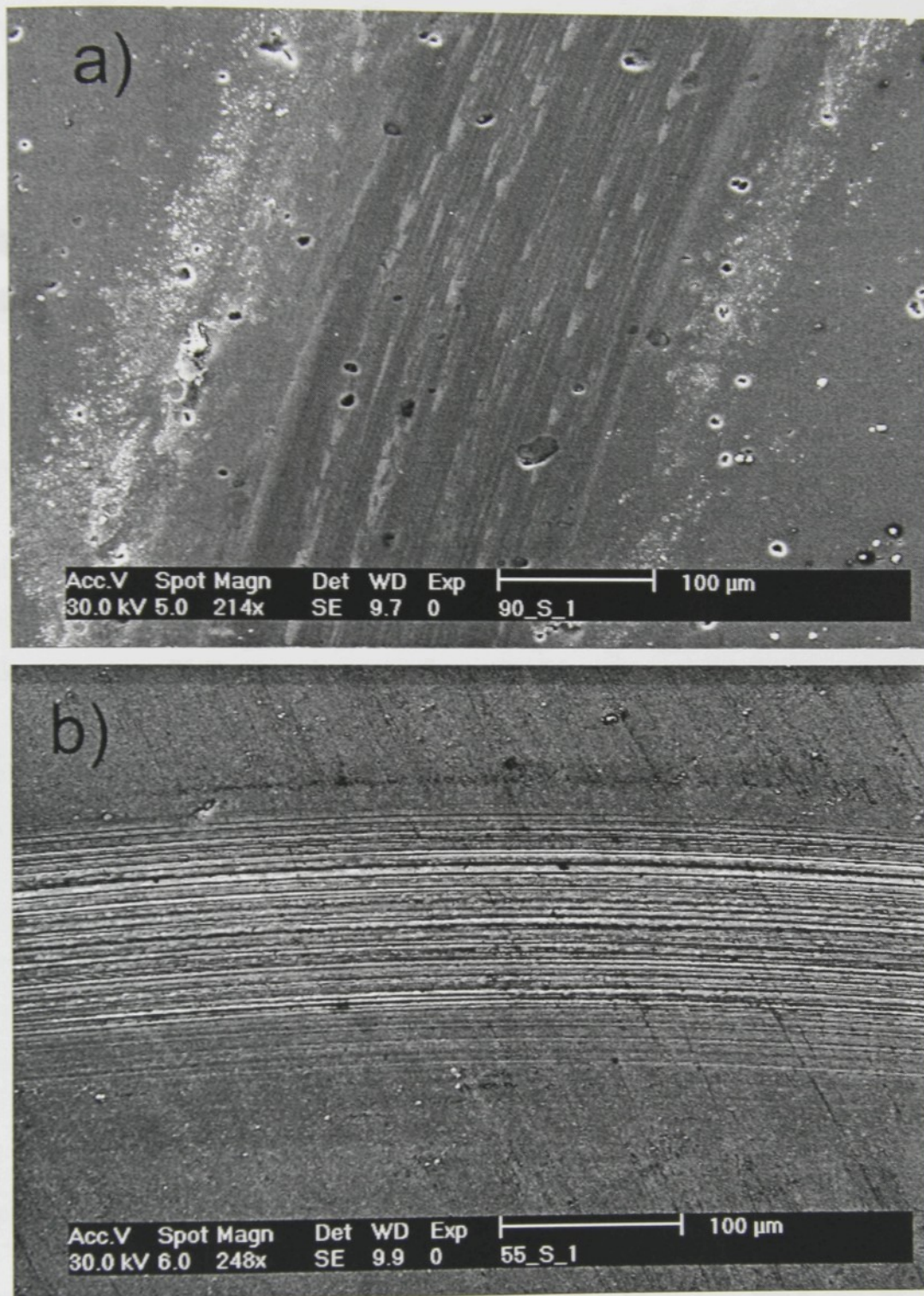
Tab. 16 Hodnoty koeficientu tření pro PECVD vrstvy v závislosti na teplotě. Pro depozici byl použit výkon 100 W.

Vzorek	Výkon [W]	Předpětí [V]	Koeficient tření	Koeficient tření
			100Cr6	Si ₃ N ₄
45	50	-350	0,3	0,35
42	100	-470	0,32	0,26
49	150	-560	0,27	0,25
54	200	-635	0,25	0,23
55*	100	-465	0,31	0,24

Tab. 17 Hodnoty koeficientu tření pro PECVD vrstvy v závislosti na výkonu. Depozice probíhala při teplotě 360 °C. Vzorek 55* byl deponován s použitím argonu namísto kyslíku.

Průměrná hodnota koeficientu tření pro PVD vrstvy se pohybuje v rozmezí 0,25 – 0,27 pro ocelovou kuličku a 0,21 – 0,31 pro keramickou kuličku. Pro PECVD vrstvy dosahuje průměrné hodnoty přibližně 0,3 pro ocelovou kuličku. Při použití keramické kuličky je výraznější rozptýl hodnot v rozmezí 0,23 – 0,39. Koeficient tření mírně stoupá se stoupající teplotou a méně klesá se stoupajícím výkonem. Vzorek 55 deponovaný s použitím argonu má shodný koeficient tření se vzorkem 42, deponovaným za stejných podmínek s použitím kyslíku.

Analýza třecích stop provedená rastrovací elektronovou mikroskopií a mechanickým profilometrem ukazuje na rozdílný třecí mechanismus mezi PVD a PECVD vrstvami. Ukázky typických třecích stop jsou na obr. 63 a, b. Stopy pro PVD vrstvy jsou poměrně hladké s pouze mělkými rýhami souběžnými se směrem pohybu. Hlavní třecí mechanismus je kombinace abraze a leštění. Naproti tomu třecí stopy PECVD vzorků jsou značně hrubé s hlubokými rýhami. Jedná se o typicky abrazivní tření. Avšak objem odebraného materiálu pro všechny testované vrstvy je téměř shodný s hodnotou přibližně $26 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$. Opotřebení testovacích kuliček bylo minimální.



Obr. 63 a) Ukázka třecí stopy PVD vrstev. Vzorek 02090. b) Ukázka třecí stopy PECVD vrstev. Vzorek 42.

Výsledky tribologických měření potvrzují předpoklad dobrých třecích vlastností TiO_x vrstev. Došlo ke snížení koeficientu tření na 0,25 pro PVD vrstvy a 0,3 pro PECVD vrstvy. Mírně lepší třecí vlastnosti vykazaly PVD vrstvy. I z hlediska třecího mechanismu se PVD vrstvy jeví jako mírně výhodnější. Lepší třecí vlastnosti vykazují vrstvy vůči oceli

v porovnání s použitou keramikou. Neprokázala se výraznější závislost třecích vlastností na depozičních parametrech.

4.3.4 Složení vrstev

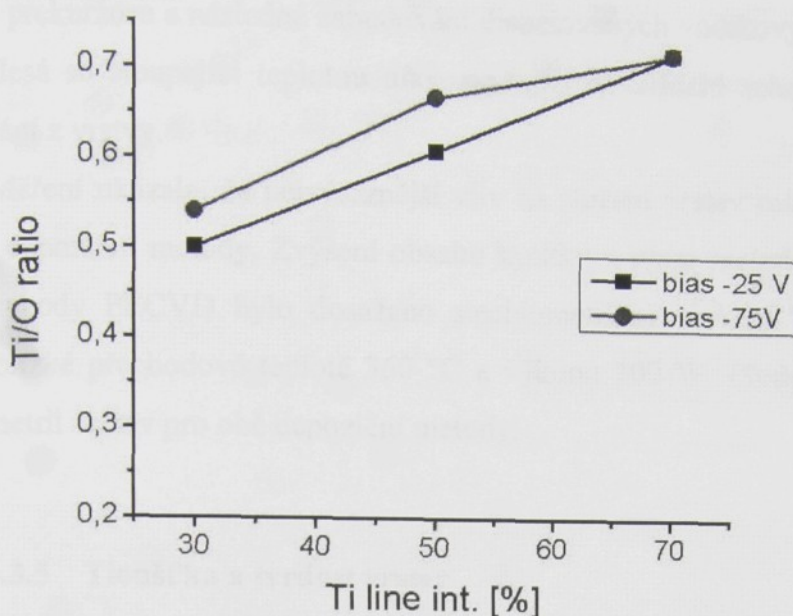
Složení vrstev bylo zjišťováno metodou RBS a ERDA. ERDA měření bylo použito pro detekci atomů vodíku. Měření probíhalo na vrstvách deponovaných na substrátech z Si waferů. Primární svazek byl tvořen α -částicemi s energií 2,75 MeV. Rozptylový úhel při RBS měření byl 170° a vyhodnocení bylo provedeno pomocí software GISA 3 [119] s hodnotami srážkových průřezů ze SigmaBase. Při ERDA měření byly odražené částice detekovány pod úhlem 30° povrchovým bariérovým detektorem pokrytým vrstvou mylaru s tloušťkou 30 μ m. Měření bylo vyhodnoceno pomocí software SIMNRA [120]. Při RBS je dosaženo přesnosti 2 % a při ERDA 0,5 %. Výsledky měření složení PECVD vrstev jsou v tabulkách 18, 19 a výsledky měření pro PVD vrstvy jsou v grafu na obr. 64.

Vzorek	Teplota [°C]	At. %H	At. %Ti	At. %O	At. %C	Poměr Ti/O
43A	25	16	21	53	10	0,4
39	150	13	23	54	10	0,42
41	255	13	24	54	9	0,42
42	371	13	24	53	10	0,5
46	453	7	27	58	8	0,46

Tab. 18 Složení PECVD vrstev, teplotní řada. Pro deposici byl použit výkon 100 W.

Vzorek	Výkon [W]	At. %H	At. %Ti	At. %O	At. %C	Poměr Ti/O
45	50	8	27	60	5	0,48
42	100	13	24	53	10	0,5
49	150	14,5	23	52,5	10	0,44
54	200	11,5	25	53,5	10	0,44
55*	100	8	38	45	9	0,73

Tab. 19 Složení PECVD vrstev, výkonová řada. Depozice probíhala při teplotě přibližně 360 °C. Vzorek 55 byl deponován s použitím argonu namísto kyslíku.



Obr. 64 Složení PVD vrstev v závislosti na OEM pro různé hodnoty předpětí.

Z RBS analýzy teplotní řady PECVD vzorků je vidět, že se vzrůstající teplotou vzrůstá poměr Ti/O až do teploty 360 °C. Při této teplotě je dosažen stechiometrický poměr odpovídající TiO_2 . Při dalším vzrůstu teploty dochází ke zpětnému poklesu Ti/O poměru. Příčinou je pravděpodobně překročení přechodové teploty 360 °C a následná změna struktury. Naproti tomu při změně výkonu zůstává poměr Ti/O téměř konstantní.

U PVD vrstev se hodnota poměru Ti/O pohybuje v rozmezí 0,5 - 0,7. Dle očekávání vzrůstá se zvyšující se intenzitou Ti čáry. Změna předpětí nemá výrazný vliv na stechiometrii, podobně jako u PECVD.

Experiment s depozicí pomocí argonu, vzorek 55, potvrzuje předpoklad, že největší vliv na stechiometrii má složení pracovního plynu i u PECVD. Neboť při použití Ar bylo dosaženo stechiometrického poměru 0,72, namísto zhruba 0,5 pro O_2 .

Byla také zjištěna kontaminace vrstev uhlíkem dosahující 10 %. Příčinou přítomnosti uhlíku je pravděpodobně zabudování vlivem iontového bombardu z molekul prekursoru. Toto je v dobrém souladu se zvýšením obsahu uhlíku z 5 na 10 % při zvýšení výkonu z 50 na 100 W.

ERDA analýza prokázala kontaminaci všech vrstev vodíkem. V PVD vrstvách se toto množství pohybuje v rozmezí 3 – 4,5 % jeho příčinou je pravděpodobně desorpce vodních par ze stěn vakuové komory. V PECVD vrstvách je obsah vodíku výrazně vyšší a pohybuje se v rozmezí od 7 do 16 %. Na rozdíl od PVD je hlavní příčinou přítomnosti vodíku disociace

molekul prekurzoru a následné zabudování disociovaných vodíkových atomů do vrstvy. Tento obsah klesá se stoupající teplotou díky zvyšující se difúzní schopnosti způsobující zpětné uvolňování z vrstvy.

Měření ukázala, že nejvýraznější vliv na složení vrstev má složení pracovního plynu pro obě depoziční metody. Zvýšení obsahu kyslíku u obou metod způsobuje snížení obsahu Ti. U metody PECVD bylo dosaženo stechiometrické složení 0,5 odpovídající TiO_2 při teplotě blízké přechodové teplotě $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ a výkonu 100 W. Předpětí nemá výrazný vliv na stechiometrii vrstev pro obě depoziční metody.

4.3.5 Tloušťka a tvrdost vrstev

Měření tvrdosti vrstev deponovaných metodou PVD bylo provedeno na univerzálním tvrdoměru Fisherscope H100. Toto zařízení umožňuje, kromě měření základních veličin univerzální tvrdosti HU a univerzální plastické tvrdosti $\text{HU}_{\text{plast.}}$, určit také creep a Youngův modul pružnosti. Měření bylo prováděno v souladu s normou DIN 50359-1. Měření tloušťky bylo provedeno metodou kalotest. Naměřené hodnoty jsou v tab. 20.

Vzorek	OEM [%]	Předpětí [V]	HU [N/mm^2]	H_{plast} [N/mm^2]	Tloušťka [μm]
02080	30	-25	5025	7734	2.83
02082	30	-75	8558	15204	2.78
02084	70	-75	9725	18594	5.34
02070	50	-50	7693	13859	3.72
02086	70	-25	9063	18392	5.42
02090	50	-25	8112	15251	4.47
02092	50	-75	7683	14644	2.94

Tab. 20 Naměřené hodnoty tloušťky a univerzální tvrdosti PVD vrstev.

Z měření tloušťky je vidět že záporné předpětí na substrátu nemá výrazný vliv na tloušťku vrstvy. Rozhodujícím parametrem je dle očekávání množství odprášeného titanu, tedy intenzita Ti čáry (OEM). Také pro tvrdost je rozhodujícím parametrem OEM. Vyšší předpětí způsobuje pouze mírné zvýšení tvrdosti. Toto zvýšení je výraznější pro nižší hodnotu OEM.

Pro měření tvrdosti těchto vrstev bohužel nebylo k dispozici zařízení umožňující měření univerzální tvrdosti. Bylo proto provedeno měření tvrdosti podle Knoop. Dostupné zařízení, ale bohužel neumožňovalo použít dostatečně malé zatížení, při kterém by byla splněna podmínka hloubky vtisku maximálně 10 % tloušťky vrstvy. Hloubka vtisku dosahovala 50 až 60 % tloušťky vrstvy. Výsledné hodnoty jsou tedy ovlivněny tvrdostí substrátu a lze je uvažovat pouze jako orientační hodnoty, které by mohly ukázat tendenci změny tvrdosti s depozičními parametry. Tloušťka vrstev byla měřena stejně jako v předchozím případě metodou kalotest. Výsledné hodnoty jsou v následujících tabulkách.

Vzorek	Teplota [°C]	Předpětí [V]	Tloušťka [μm]	Tvrdost [HV]
43A	25	-457	1,5	701
39	150	-465	2,1	465
41	255	-475	1,5	860
42	371	-470	1,4	442
46	453	-470	2,2	1190

Tab. 21 Hodnoty tloušťky a tvrdosti pro PECVD vrstvy v závislosti na teplotě. Pro depozici byl použit výkon 100 W.

Vzorek	Výkon [W]	Předpětí [V]	Tloušťka [μm]	Tvrdost [HV]
45	50	-350	1,7	255
42	100	-470	1,4	442
49	150	-560	1,2	605
54	200	-635	1,8	689
55*	100	-465	3,2	1337

Tab. 22 Hodnoty tloušťky a tvrdosti pro PECVD vrstvy v závislosti na výkonu. Depozice probíhala při teplotě 360 °C. Vzorek 55* byl deponován s použitím argonu namísto kyslíku.

Provedená měření tloušťky neprokázala závislost rychlosti depozice na teplotě substrátu či výkonu výboje. Experiment s použitím argonu naznačuje, že nejvýraznější vliv na

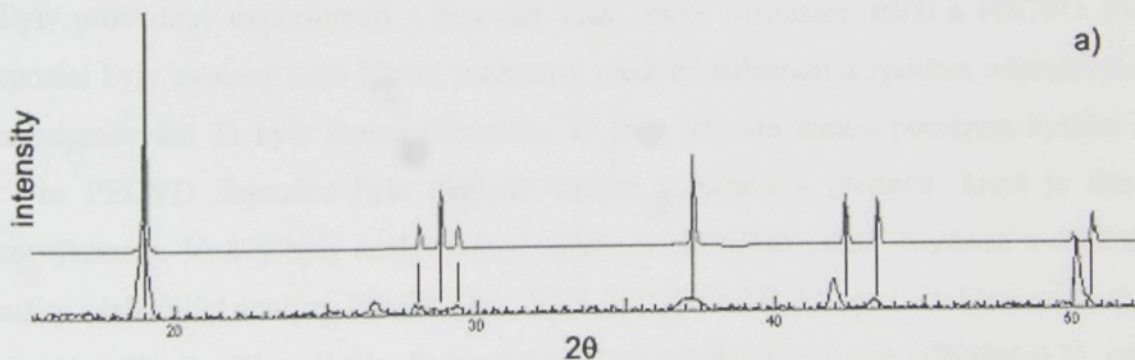
depoziční rychlost má složení pracovního plynu, obdobně jako u metody PVD. Rozptyl hodnot tloušťky vrstev je pravděpodobně způsoben nedostatečně přesnou kontrolou množství par prekurzoru, danou dostupným vybavením laboratoře.

Měření tvrdosti naznačuje stoupající tendenci se stoupajícím výkonem. Toto je v dobrém souladu s předpokladem, že při použití vyššího výkonu dochází vlivem vyššího iontového bombardu k většímu zhušťování vrstvy a odprašování slabě navázaných atomů.

Provedená měření ukazují, že rozhodující vliv na tloušťku vrstvy a tvrdost má složení depoziční atmosféry pro obě metody. K mírnému zvyšování tvrdosti dochází také vlivem zvýšení předpětí. Nebyl prokázán vliv předpětí na depoziční rychlost pro obě metody. U metody PECVD nebyla nalezena závislost depoziční rychlosti na teplotě substrátu.

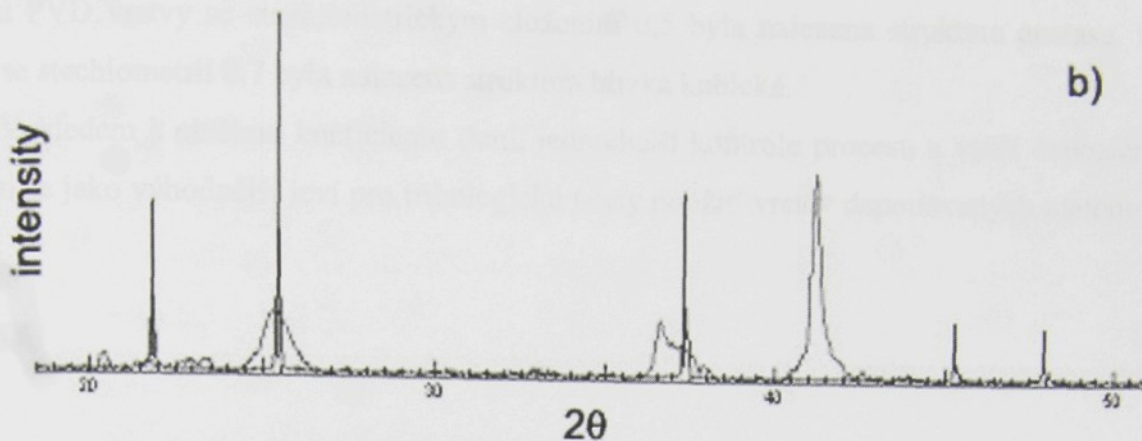
4.3.6 Struktura vrstev

U vybraných vrstev byla metodou roentgenové difrakce (XRD – X-ray Diffraction) studována struktura vrstev. Tato měření probíhala na ČVUT v Praze, fakultě nukleární fyziky a fyzikálního inženýrství, katedře inženýrství pevných látek. Jednoznačně se podařilo prokázat strukturu pouze u PVD vzorku 02080 se stechiometrií 0,5. U tohoto vzorku prokázala XRD analýza strukturu odpovídající anatasu, viz. obr. 65.



Obr. 65 XRD spektrum vzorku 02080. Horní spektrum je srovnávací spektrum anatasu získané z databáze, spodní spektrum je získané měřením vzorku.

Další měření objevila strukturu podobnou kubické u vzorku PVD 02084 a PECVD 55, viz obr. 66. Tyto vzorky mají téměř shodný stechiometrický poměr 0,72 a 0,73. Jedná se o vzorky s nejvyšší tvrdostí.



Obr. 66 XRD spektrum vzorku 02085. Spektrum je téměř shodné se spektrem vzorku 55. Spektrum je blízké spektru kubické struktury oxidu titanu (ostré čáry).

Měření na dalších vzorcích neprokázala přítomnost žádné další struktury. Z těchto měření lze usuzovat na amorfni strukturu u většiny vzorků.

4.4 Shrnutí výsledků depozice vrstev na bázi oxidů titanu

Byly provedeny experimenty s depozicí TiO_x vrstev metodami PVD a PECVD. Pro PVD depozici byly zvoleny jako hlavní parametry předpětí substrátu a rychlost odprašování. Rychlost odprašování Ti byla řízena intenzitou Ti čáry 502 nm danou poměrem kyslíku a argonu. Pro PECVD depozice byla zvolena teplota substrátu a předpětí, které je dáno použitým výkonem. Vrstvy byly analyzovány s důrazem na tribologické vlastnosti a složení. Byly použity následující analýzy Pin-On-Disc, RBS, ERDA, XRD, kalotest a měření tvrdosti.

Analýza Pin-On-Disc zjistila, že koeficient tření pro PVD vrstvy je přibližně 0,25, což je hodnota mírně lepší než průměrně 0,3 pro PECVD vrstvy. Ukázalo se, že mechanismus tření u PECVD vrstev je více abrazivní než u PVD vrstev. Avšak objem odebraného materiálu je téměř shodný pro obě metody. Nebyla prokázána závislost na sledovaných depozičních parametrech. Měření složení ukázala, že nejvýraznější vliv na stechiometrii má poměr kyslíku a argonu pro obě metody. Zvýšení obsahu kyslíku vede ke snížení obsahu titanu ve vrstvách. Neprokázal se vliv předpětí na složení vrstev. Ukázalo se, že složení pracovního plynu má podstatný vliv i na depoziční rychlost a tvrdost vrstev. U převážné většiny vrstev nebyla analýzou XRD nalezena výrazná struktura, což naznačuje přítomnost amorfni struktury.

Pouze u PVD vrstvy se stechiometrickým složením 0,5 byla nalezena struktura anatasu. U vzorků se stechiometrií 0,7 byla nalezena struktura blízka kubické.

Vzhledem k nižšímu koeficientu tření, jednodušší kontrole procesu a vyšší depoziční rychlosti se jako výhodnější jeví pro tribologické účely použití vrstev deponovaných metodou PVD.

5 Shrnutí výsledků práce

- V rámci předložené práce byly postaveny dvě experimentální aparatury: aparatura pro generování filamentárního dielektrického bariérového výboje při atmosférickém tlaku a zařízení umožňující měřit kontaktní úhel rozhraní kapalina-pevná látka.
- Byl vytvořen matematický model umožňující teoretický odhad doby modifikace PE granulátu za předpokladu interakce vrchní vrstvy s plazmatem. Model předpokládá použití zařízení, které umožní odstranění dané vrchní vrstvy v danou dobu. Výsledná doba 2 hod 47 min pro 50 mm vysoké množství granulátu je podstatně delší než časy dosahované v prototypové průmyslové aparatuře firmy Arplas GmbH
- Bylo provedeno komplexní studium efektivity zpracování polymeru v MW a RF výboji a FDBD výboji. Výsledky potvrdily předpoklad, že nejvyšší efektivity bylo dosaženo při přímém kontaktu modifikovaného povrchu s výbojem.
- Během experimentů bylo, pomocí změny povrchové energie, sledováno pronikání aktivních částic na zakrytý povrch substrátů. Výsledky ukázaly, že došlo k výraznému zvýšení povrchové energie na straně substrátů ležících na podložce nebo zakrytých destičkou z Al_2O_3 .
- Byl navržen a proveden experiment umožňující sledovat pronikavost aktivních částic danou štěrbinou. Při štěrbině 1 mm bylo po 2 min modifikace dosaženo zvýšení povrchového napětí z 30 - 32 mN/m na 54 – 64 mN/m ve vzdálenosti 40 mm od štěrbin. Pro FDBD výboj byla sledována změna povrchové energie se vzdáleností od okraje výboje. Výsledky ukázaly velmi rychlý pokles koncentrace aktivních částic. Již po 2 mm došlo k výraznému poklesu povrchové energie oproti místu v přímém kontaktu s plazmou.
- V experimentech s PE granulátem byl prokázán značný vliv difúze aktivních radikálů mezi částice granulátu. Bylo prokázáno, že po 2 min modifikace byl nezanedbatelně ovlivněn granulát až do hloubky 15 mm.
- Ukázalo se, že pro modifikaci granulátu je výhodné použití RF výboje v uspořádání, kdy je zpracováván materiál v přímém kontaktu s plazmatem.

- Na základě předchozích výsledků byl matematický model pro odhad doby modifikace granulátu doplněn o předpoklad difúze aktivních částic. Z modelového výpočtu vyplynulo, že doba potřebná pro zpracování 50 mm vysoké vrstvy granulátu při zahrnutí difúze je 117 sec. Tento výsledek řádově koresponduje s experimentálně dosaženými výsledky.
- Byl studován vliv depozičních parametrů metod PVD a PECVD na vlastnosti tenkých vrstev na bázi oxidů titanu se zaměřením na tribologické vlastnosti. U vrstev byl zjišťován koeficient tření, složení, struktura, tvrdost a tloušťka.
- Z analýzy tribologických vlastností vyplynulo, že mírně lepší třecí vlastnosti byly dosaženy pro PVD vrstvy.
- Analýza složení vrstev prokázala, že ze sledovaných depozičních parametrů má největší vliv na obsah jednotlivých prvků složení pracovního plynu.
- XRD analýza prokázala jednoznačnou strukturu odpovídající anatasu pouze u PVD vrstvy se stechiometrickým složením přesně 0,5. U převážné většiny vrstev nebyla nalezena pravidelná struktura. Tyto výsledky naznačují přítomnost amorfni struktury.
- Rychlost růstu vrstev a tvrdost je nejvíce ovlivněna složením pracovního plynu.

6 Literatura

- [1] P. M. Martineau, P. B. Davies, PECVD: A Technique for New Technologies, Chemistry in Britain 25 (10) 1018-1020 (1989)
- [2] K. Pochner, W. Neff, R. Lebert, Atmospheric Pressure Gas Discharges for Surface Treatment, Surface and Coating Technology, 74-75 (1995) 394-398
- [3] M. R. Wertheimer, et al, Plasma Treatment of Polymers to Improve Adhesion, // Adhesion Promotion Techniques (K.L. Mittal, A. Pizzi, editors), Marcel Dekker, Inc., (1997) 139-173
- [4] Y. Miyagawa, K. Saitoh, M. Ikeyama, S. Nakao. S. Miyagawa, Nuclear Instruments and Methods, B 118 (1996) 209.
- [5] A. Kumagai*, K. Ishibashi, Ge. Xu, M. Tanaka, H. Nogami, O. Okada, High-quality SiO₂ film deposition using active reaction by oxygen radical, Vacuum 66 (2002) 317-322
- [6] T. Vacková, Depozice tenkých vrstev TiO_x metodou PECVD, diplomová práce TU v Liberci, 2004
- [7] R. Suchentrunk, G. Staudigl, D. Jonke, H. J. Fuesser, Industrial Application for Plasma Process – Examples and Trends, Surface and Coatings Technology 97 (1997) 1-9
- [8] A.P. Naparovich, Critical Review of Atmospheric Pressure Discharges Producing Non-Thermal Plasma, Troitsk Institute for Innovation and Fusion Research, 25.5.2000
- [9] H. E. Wagner et al., The Barrier Discharge: Basic Properties and Application to Surface Treatment, Vacuum 71 (2003) 417-436
- [10] H. V. Boenig, Fundamental of Plasma Chemistry and Technology, chapter III. Nature of Glow-Discharge Plasma, Technomic Publishing Co. Inc.
- [11] H. Biederman, Y. Osada, Plasma Polymerization Processes, chapter 2. Fundamentals of Plasma Physic, Elsevier 1992
- [12] V. Stach, Úvod do fyziky plazmatu, Pedagogická fakulta České Budějovice, 1987
- [13] C. M. Ferreira, M. Moisan, Microwave Discharges: Fundamentals and Application, NATO ASI Series B: Physics, New York: Plenum, (1993) 302
- [14] H. R. Koenig, L. I. Maisel, IBM J. Res. Dev. 14 (1970) 168
- [15] E. M. Ferreira, D. Laureiro: Journal of Applied Physic 17 (1984) 1175
- [16] M. R. Wertheimer, M. Moisan, Journal of Vacuum Technology A3 (1987) 1747
- [17] R. Claude, M. Moisan, M. R. Wertheimer, Z. Zakrzewski, Applied Physic Letters 50 (1987) 1747
- [18] M. R. Wertheimer, et al, Pure & Applied Chem. 60 (1988) 815

- [19] L.Aubrecht, Corona Discharges on Plants and Trees, Department of Physics, Faculty of Electrical Engineering, Czech Technical University, Praha
- [20] F.Massines, R.B.Gadri, P.Decomps, A.Rabehi, P.Ségur, Ch.Mayoux, Atmospheric Pressure Dielectric Controlled Glow Discharges: Diagnostic and Modelling, American Institute of Physics, 306, (1996)
- [21] U.Kogelschatz, Fundamentals and Applications of Dielectric Barrier Discharges, ABB Corporate Research Ltd, 2000
- [22] J.Salge, Plasma-Assisted Deposition at Atmospheric Pressure, Surface and Coatings Technology, 80 (1996) 1-7
- [23] S.Meiners, J.G.H.Salge, E.Prinz, F. Forster, Surface Modification of Polymer Materials by Transient Gas Discharges at Atmospheric Pressure, Surface and Coating Technology 98 (1998) 1121-1127
- [24] J. Mleziva, J. Šňupárek, Polymery-výroba, struktura, vlastnosti a použití, Sobotáles, Praha 2000
- [25] Houwink R., Salomon G.: Adhesion and Adhesives, volume 1, Adhesives, London-Amsterdam-New York 1965
- [26] Peterka J.: Lepení konstrukčních materiálů ve strojírenství, SNTL Praha 1980
- [27] Deepak Prasad Subedi: Surface modification of polymers by low temperature plasmas, disertační práce, Masarykova univerzita Brno, 2002
- [28] J. Friedrich, et al., Journal of Polymer Degrad. Stabil. 31 (1991) 97
- [29] D. K. Owens, R. C. Wendt: Journal of Appl. Polym. Sci., 13 (1969) 1741-1747
- [30] J. Kloubek, Developments of Methods for Surface Free Energy Determination Using Contact Angles of Liquids on Solids, Advances in Colloid and Interface Science, (1992) 99-142
- [31] F. M. Fowkes, Ind. Eng. Chem., 56 (1964) 40
- [32] F. M. Fowkes, In Contact Angle Wettability and Adhesion, Advance Chemical Ser. No. 43. American Chemical Society, Washington DC, (1964)
- [33] F. M. Fowkes, M. A. Mostafa, Int. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 17 (1978) 3
- [34] F. M. Fowkes, D. C. McCarthy, M. A. Mostafa, J. Colloid Interface Sci., 78 (1980) 200
- [35] E. H. Andrews, N. E. King, Surface Energetics and Adhesion // Polymer Surfaces, (D. T. Clark, W. J. Feast, editors.) , John Wiley & Sons, (1978)
- [36] M. Levine, G. Ilke, P. Weiss, Journal Pol. Sci., B2 (1964) 915
- [37] D. H. Kaelble, K. C. Uy, Journal Adhesion, 2 (1970) 50
- [38] S. Wu, Journal Adhesion, 5 (1973) 39

- [39] H. W. Fox, E. F. Hare, W. A. Zisman, Wetting Properties of Organic Liquids on High Energy Surfaces, *Journal Adhesion*, 59 (1955) 1097-1106
- [40] W. D. Harkins, E. H. Loesner, *Journal Chem. Phys.* 18 (1950) 556
- [41] N. T. Correia, J. J. Ramos, J. V. Saramago, J. C. G. Salado, *Journal of Colloid and Interface Science*, 189 (1997) 631-639
- [42] B. Janczuk, T. Bialopiotrowicz, W. Wojcik, The Components of Surface Tension of Liquids and Their Usefulness in Determination of Surface Free Energy of Solids, *J. of Colloid and Interfaces Science*, 127(1) (1989) 59-66
- [43] Norma DIN 53 364
- [44] J. Hladík, Návrh metodiky řešení adheze polymerního povlaku ke kovovým substrátům, diplomová práce TU v Liberci, 2003
- [45] A. Bateni et al., A High-accuracy Polynomial Fitting Approach to Determine Contact Angles, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 219 (2003) 215-231
- [46] M. W. Yang, S. Y. Lin, A Method for Correcting the Contact Angle from $\theta/2$ Method, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 00 (2003) 1-12
- [47] S. Bordi, M. Carla, R. Cecchini, Surface Tension Measurements: Toward Higher Accuracy, *Electrochimica Acta*, 34 (1989) 1673-1676
- [48] F. K. Skinner, Y. Rotenberg, A. W. Neumann, *J. Colloid Interf. Sci.* 130 (1989) 25
- [49] A. W. Adamson, *Physocal Chemistry of Surfaces*, fifth ed (chapter 10), Wiley New York, (1999) 389
- [50] R. Y. Tsay, S. C. Yan, S. Y. Lin, *Rev. Sci. Instrum.*, 66 (1995) 5065
- [51] Kyowa Interface Sci. Co., FACE Contact Angle Meter, model CA-Z, Tokyo, Japan
- [52] A. W. Neumann, et al, An Equation of State Approach to Determine Surface Tension of Low Energy Solids from Contact Angles, *J. of Colloid and Interface Science*, 49(2) (1974) 291-304
- [53] Y. Rotenberg, I. Boruvka, A. W. Neumann, *J. Colloid Interf. Sci.*, 93 (1983) 169
- [54] C. Huh, R. L. Reed, *J. Colloid Interf. Sci.* 91 (1983) 472
- [55] A. S. Dimitrov, et al, *Journal Colloid Sci.*, 142 (1991) 279
- [56] S. Y. Lin, H. C. Chang, L. W. Lin, P. Y. Huang, *Rev. Sci. Instrum.*, 67 (1996) 2852
- [57] C. M. Chan, T.-M. ko, H. Hiraoka, *Polymer Surface Modification by Plasma and Photon*, *Surface Science Report*, 24 (1996) 1-54
- [58] H. Boenig. *Fundamentals of Plasma Chemistry and Technology*, Technomic Publishing, Lancaster, Basel, (1990)
- [59] B. D. Ratner, *Journal Biomater. Sci. Polymer*, 4 (1992) 3

- [60] N. Inagaki, Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization, Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster, 1996
- [61] S. F. Miralai, et al, Electrical and Optical Diagnostics of DBD in He and N₂ for Polymer Treatment, Plasmas and Polymers, 5 (2000) 63-77
- [62] M. J. Shenton, G. C. Stevens, Surface Modification of Polymer Surfaces: Atmospheric Plasma Versus Vacuum Plasma Treatments, J. Phys. D: Appl. Phys. 34 (2001) 2761-2768
- [63] St. Kropke, et al, Atmospheric Pressure DC Glow Discharge for Polymer Surface Treatment, Surface and Coatings Technology, 142-126 (2001) 512-516
- [64] P. Favia, R. d'Agostino, Plasma Treatments and Plasma Deposition of Polymers for Biomedical Application, Surface and Coatings Technology, 98 (1998) 1102-1106
- [65] K. W. Gerstenberg, A Reactor for Plasma Polymerization on Polymer Films, Materials Science and Engineering, A139 (1991) 110-119
- [66] H. Biederman, P. Zakouril, J. Glosik, D. Slavinska, Plasma Treatment of Solid Surfaces for Enhanced Wettability, XIIth ESCAMPIG Internationale Conference, Noordwijkerhout, The Netherlands, 1994
- [67] L. Zajickova, et al, Plasma Modification of Polycarbonates, Surface and Coatings Technology, 142-144 (2001) 449-454
- [68] S. Chen, S. Ono, S. Teii, T. Yoshino, Improvement of the Adhesion of the Resin to the Metal Surface by Using Plasma Jet, Surface and Coatings Technology, 97 (1997) 378-384
- [69] D. Hegemann, H. Brunner, Ch. Oehr, Plasma Treatment of Polymers for Surface and Adhesion Improvement, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, (2003) in press
- [70] D. T. Clark, A. Dilks, D. Shuttleworth, The Application of Plasmas to the Synthesis and Surface Modification of Polymers, // Polymer Surfaces (D. T. Clark, W. J. Feast, editors) John Wiley & Sons, 1978
- [71] H. V. Boenig, Fundamentals of Plasma Chemistry and Technology, chapter XII., Surface Treatment of Materials by Plasma Exposure, Technomic Publishing Co., Inc.
- [72] F. Normand, et al, Surface Treatment of Polypropylene by Oxygen Microwave Discharge, Materials Science and Engineering, A139 (1991) 103-109
- [73] A. Granier, et al, Journal Phys. D, 22 (1989) 1487-1496
- [74] C. Boisse-Laporte, et al, Rev. Int. Hautes Temp. Réfract., 25 (1989) 167-189
- [75] R. J. Cvetanovic, Can. Journal Chem., 36 (1958) 623-634
- [76] R. J. Cvetanovic, Journal Chem. Phys., 30 (1959) 19-27

- [77] S. Meiners, et al, Surface Modification of Polymer Materials by Transient Gas Discharges at Atmospheric Pressure, *Surface and Coatings Technology*, 98 (1998) 1121-1127
- [78] L. K. Dieter, et al, patent DE 41 41 805 A 1, (1993)
- [79] S. W. Gutowski, et al, Surface Treatment of Polymers, Int. Patent WO 95/20006, (1995)
- [80] M. Nakayama, et al, Inorganic Powders With Improved Dispersibility, US Patent 4,810,524, (1986)
- [81] M. Hirose, et al, Apparatus for Treating Powdery Materials Utilizing Microwave Plasma, Eur. Patent 0 039 517, (1983)
- [82] R. J. Babacz, Continous Plasma Activated Species Treatment Process for Particulate, US Patent 5,234,723, (1990)
- [83] S. Ikeda, et al, Powder Treating Method and Apparatus, Eur. Patent 0 254 424 A2, (1988)
- [84] I. O. Salyer, J. E. Davison, Thermal Energy Storage in Crosslinked Pellets of High-Density Polyethylene for Home Heating and Cooling via Off-Peak Electric Power Utilization, *J. Appl. Pol. Sci.*, 28, (1983) 2903
- [85] I.-H. Loh, et al, Thermal Energy Storage Powdered Material, US Patent 4,626,473, (1985)
- [86] K. Yanagihara, et al, Coated Ultrafine Particle or Its Film and Method and Device for Forming Said Particle or Film, patent JP58100601, (1983)
- [87] F. Kaufman, *Journal Chem. Phys.*, 28 (1958) 352
- [88] F. Kaufman, J. R. Kelso, *Journal Chem. Phys.*, 32 (1960) 301
- [89] M. M. Shahin, Chemical Reaction in Electrical Discharges, Volume II.,// Reaction Under Plasma Condition, (M. Venugopalan, editor), Wiley-Interscience, (1971)
- [90] K. L. Choy, Chemical Vapour Deposition of Coatings, *Progress in Materials Science* 48 (2003) 57-170
- [91] Choy KL. In: Nalwa HS, editor. *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*, vol.1: Synthesis and Processing. San Diego (CA): Academic Press; (2000) p. 533.
- [92] Hocking MG, Vasantasree V, Sidky PS. *Metallic and Ceramic Coatings: Production, High Temperature Properties and Applications*. Longman: Essex (UK) and John Wiley & Sons: New York; (1989)
- [93] Rossi RC. In: Schuergraf KK, editor. *Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques*. Park Ridge (NJ): Noyes; (1988) p. 80.

- [94] Lili Vescan C, In: Handbook of Thin Film Process Technology. Bristol (UK): Institute of Physics, (1995) p. B1.0:12.
- [95] Kern W, Schuergraf KK. In: Schuergraf KK, editor. Handbook of thin Film Deposition Processes and Techniques. Park Ridge (NJ): Noyes; (1988) p. 1.
- [96] Roth A. Vacuum technology. Amsterdam: North-Holland; (1976) p. 60.
- [97] Campbell I, Sherwood E. High Temperature Materials and Technology. New York: John Wiley & Sons; (1967)
- [98] Cincibusová, P. Příprava vrstev na skle metodou sol-gel s obsahem železa. [online, cit. 2004-04-28]. Dostupné z:<<http://www.vscht.cz>>
- [99] Rubic. Metoda sol-gel. [online, cit. 2004-04-28]. Dostupné z:< <http://www.temnet.org>>
- [100] SVUOM. Referenční dokument o nejlepších dostupných technikách pro povrchové úpravy kovů a plastů s použitím elektrolytických nebo chemických postupů. [online, cit. 2004-04-28]. Dostupné z:<<http://www.ippc.cz>>
- [101] A. Kumagai, et al, High-Quality SiO₂ Film Deposition Using Active Reaction by Oxygen Radical, Vacuum 66 (2002) 317–322
- [102] M. T. Kim, Deposition Kinetics of Silicon Dioxide from Tetraethylorthosilicate, Thin Solid Films 360 (2000) 60-68
- [103] V. Vancoppenolle, et al, Oxygen Active Species in an Ar–O₂ Magnetron Discharge for Titanium Oxide Deposition, Applied Surface Science 205 (2003) 249–255
- [104] M. Moyetic, Discharge Cleaning With Hydrogen Plasma, Vacuum 61 (2001) 367-371
- [105] J. S. Montgomery, et al, Ultraclean semiconductor processing technology and surface chemical cleaning and pasivation. Pittsburg: Mater Sci. Soc., (1995) p. 279.
- [106] O. Goossens, et al, Application of atmospheric pressure dielectric barrier discharges in deposition, cleaning and activation, Ž . Surface and Coatings Technology 142-144 (2001) 474-481
- [107] Musil, J., Vyskočil, J. Tenké vrstvy nitridu titanu. 1. vyd. Praha: Academia, (1989), s. 9-18, 22, 58-59, 71, 93, 108, 173-174, 179
- [108] G. Guotuan, et al, Preparation and Characterization of Hydrophobic Organic–Inorganic Composite Thin Films of PMMA/SiO₂/TiO₂ with Low Friction Coefficient, Applied Surface Science 221 (2004) 129–135
- [109] W. Zhang, W. Liu, Ch. Wang, Tribological Behavior of Sol–Gel TiO₂ Films on Glass, Wear 253 (2002) 377–384

- [110] W. Liu, et al, Characterization and Mechanical/Tribological Properties of Nano Au–TiO₂ Composite Thin Films Prepared by a Sol–Gel Process, *Wear* 254 (2003) 994–1000
- [111] W. W. Dai, et al, Wear Mechanism of Plasma-Sprayed TiO₂ Coating Against Stainless Steel, *Wear* 196 (1996) 238–242
- [112] B. Podgornik, J. Vižintin, Tribology of Thin Films and Their Use in the Field of Machine Elements, *Vacuum* 68 (2003) 39–47
- [113] C.-K. Jung, et al, Growth of TiO₂ Thin Films on Si(1 0 0) and Si(1 1 1) Substrates Using Single Molecular Precursor by High-Vacuum MOCVD and Comparison of Growth Behavior and Structural Properties, *Journal of Crystal Growth* 235 (2002) 450–456
- [114] K. Holmberg, A. Matthews, Coating tribology, Elsevier, Amsterdam, 1994
- [115] Soukupová, R. Titan. [online, cit. 2004-03-23]. Dostupné z: <<http://www.oa.svitavy.cz>>
- [116] S. Martaus, Skupina TiO₂. [online, cit. 2004-03-23] Dostupné z: <<http://www.dictor.net>>
- [117] Macková, A. [online, cit. 2004-04-22]. Dostupné z: <<http://alpha.ujep.cz>>
- [118] Kolbe steel, ltd. [online, cit. 2004-04-22]. Dostupné z: <<http://www.kobelco.co.jp>>
- [119] Saarilahti J, Rauhala E, Nucl. Instrum and Methods in Physics Research. B 64 (1992) 734
- [120] Mayer M, SIMNRA User's Guide, Technical Report IPP 9/113. Max-Planck-Inst. Plasmaphy., Garching, Germany (1997)
- [121] Joerg Krumeich, XVth Symposium on Physic of Switching Arc, Nové Město na Moravě, Czech Republic, 2003

7 Publikační činnost autora

Příspěvky v mezinárodních časopisech:

1. A. Macková, V. Peřina, J. Krumeich, J. Zemek, A. Kolouch: RBS and XPS Study of TiO_x Layers Prepared by PVD Technique. Surface and Interface Analysis – accepted

Příspěvky ve sbornících:

1. A. Kolouch, A. Macková, T. Polcar, J. Krumeich, P. Špatenka, N. Ganey, J. Karasek: Comparison of Titanium Oxide Coatings Deposited by PVD and PECVD: 47th Annual Technical Conference Proceedings (2004) ISSN 0737-5921 – submitted
2. Petr Špatenka, K.-D. Nauenburg, T. Schmauder, A. Kolouch: Plasma Diagnostic for Development and Optimization of Plasma Activated Deposition Processes. 47th Annual Technical Conference Proceedings (2004) ISSN 0737-5921 - submitted
3. J. Hladík, P. Špatenka, A. Kolouch: Design of the Apparatus for Microwave Plasma Modification. 21st Symposium on Plasma Physics and Technology, Praha 2004 - Programme and Abstracts, p. 114. ISBN 80-01-03015-6
4. P. Špatenka, A. Kolouch: Laboratoř povrchových technologií na TU v Liberci. 20. Seminář „Progresivní a netradiční technologie povrchových úprav“, Praha 25.-26.11.2003, s. 97, ISBN 80-239-0979-7
5. Kolouch, J. Hladík, P. Špatenka, P. Knoth, A. Pfitzmann: Influence of Different Type of Plasma Sources on a Surface Treatment of Polymers. SAPP-14th, Slovakia 2003, p. 213, ISBN 80-8040-195-0
6. Aleš Kolouch, Petr Špatenka: Výboje za atmosférického tlaku pro povrchové úpravy materiálů-stav a perspektivy. Vědecká pojednání VIII/2002. Akademické koordinační středisko v Euroregionu Nisa, p. 180-188. ISBN 80-7083-628-8

Příspěvky na konferencích:

1. Material Engineering III. Harbětice, Czech Republic, 2002 - poster
2. Symposium on Plasma Physic, Liptovský Mikuláš, Slovakia, 2003 - poster
3. 47th Annual Technical Conference Proceedings, Dallas, USA, 2004 – oral presentation

8 Přílohy

Apendix 1:

Program Modifikace;

Uses crt;

Var c,j,hc,h,tz,i:integer;

 v:array [1..8]of real;

 tj,Tc,p:real;

 x:char;

Begin

 Clrscr;

 Write('Zadej vysku granulatu v milimetrech: ');

 Readln(hc);

 Write('Zadej minimalni dobu v sekundach: ');

 Readln(tz);

 j:=0;

 For c:=1 to 8 do

 v[c]:=0;

 Tc:=0;

 For c:=1 to hc do

 Begin

 v[1]<=tz then tj:=tz-v[1]

 For i:=2 to 8 do

 Begin

 v[i]:=v[i]+tj*(1.126-i*0.126);

 v[i-1]:=v[i]; End;

 v[8]:=0;

 Tc:=Tc+tj;

 End;

 Writeln('Celkovy cas je:',Tc:4:1);

 Readln;

End.