

VYUŽITÍ ANALYTICKÝCH METOD PRO STUDIUM KOMPOZITNÍCH POVLAKŮ

DIBLÍKOVÁ L., BRADÁČ M., PAZDEROVÁ M.

Výzkumný a zkušební letecký ústav, a.s., Zkušební laboratoře, Praha, pazderova@vzlu.cz

V rámci vývoje nového kompozitního povlaku byly ověřeny možnosti využití analytických metod pro jejich studium a hodnocení složení a vlastností. Nejprve bylo potřebné znát strukturu syntetizovaných povlaků a tedy zvolit vhodné metody k jejímu určování. Za tímto účelem byly vybrány metody mikroskopické a spektroskopické.

1 Úvod

1.1 Výběr metod pro charakterizaci povlaků

Využití analytických metod pro studium kompozitních povlaků bylo zkoumáno konkrétně na kompozitním zinkovém povlaku s disperzními částicemi polytetrafluorethylenu (PTFE).

Při výběru způsobů charakterizace povlaku je nutné brát v úvahu řadu faktorů. Jedno z omezení představovala společná přítomnost vodivého anorganického a nevodivého organického materiálu v povlaku. V první fázi výběru se proto vycházelo ze samotné povahy čistého zinkového povlaku a hledala se obdoba mezi oběma povlaky. Dalšími limitujícími faktory se ukázala být tloušťka povlaku (10–100 μm), jeho chování při výbrusech pro mikroskopii a zejména obsah a velikost PTFE částic v povlaku.

Analytické metody, popsané níže, měly sloužit k určení složení povrchové vrstvy a tvaru a koncentrace PTFE částic.

1.2 Mikroskopie

Mikroskopické techniky poskytují detailní informace o struktuře vyšetřovaného vzorku jeho mnohonásobným zvětšením pomocí mikroskopu. Pro naše účely použitý optický mikroskop využívá interakce elektromagnetického záření zdroje se vzorkem a tzv. řádkováním ve vodorovných rovinách umožňuje získávat trojrozměrný obraz daného vzorku [1].

1.3 ESCA

Elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu (ESCA –

Electron spectroscopy for Chemical Analysis) je nedestruktivní technika, která slouží k objasňování chemického složení a elektronové struktury pevných látek. Je založena na detekci vazebných energií elektronů vyražených z některého vnitřního atomového orbitalu po jejich interakci s absorbovaným rentgenovým zářením zdroje. Vzhledem k tomu, že je vazebná energie elektronu dána typem prvku a atomového orbitalu a „chemickým okolím“ atomu, je výstupem spektrum charakteristické pro dané složení materiálu [2].

1.4 IČ spektroskopie

Při IČ spektroskopii absorbuje analyzovaná látka elektromagnetické záření o vlnočtu 12500–10 cm^{-1} , což vyvolává přechody mezi vibračními a rotačními hladinami v jejích molekulách. Při těchto přechodech pohlcená energie se liší pro různé skupiny atomů a z výsledné odezvy zaznamenané jako absorpční pásy v IČ spektru lze získat kvalitativní i kvantitativní analýzu daného vzorku [3].

2 Experimentální část

2.1 Příprava vzorků

Pro přípravu vzorků s vyloučeným kompozitním povlakem Zn-PTFE byla použita základní slabě kyselá zinkovací lázeň PragoGal Zn 3700 s obsahem nízkopěnicích povrchově aktivních tenzidů a diespergátorů (PragoGal Zn 3701). K takto připravené zinkovací lázni bylo postupně přidáváno různé množství PTFE (SurTec 836 T) ve formě vodní disperze.

Dokončení na další straně

2.2 Mikroskopie

Pro danou analýzu byl použit konfokální laserový řádkovací (rastrovací) mikroskop LEXT OLS 3000 (Olympus Co.). Vzorky byly připraveny ve formě výbrusů.

2.3 ESCA, XPS

Měření byla provedena pouze orientačně na měřicím přístroji ESCAProbeP (Omicron NanoTechnology GmbH, Německo). Vzorky byly odprašovány Ar ionty o energii 5 keV po dobu deseti minut do hloubky cca 20–50 nm, čímž se z povrchu vzorku odstranily všechny kontaminace včetně atmosférického uhlíku a kyslíku. Měření probíhala při tlaku $2,8 \cdot 10^{-5}$ mbar.

2.4 IČ spektroskopie

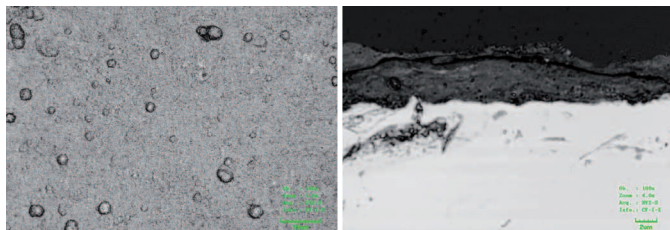
Analýza byla provedena FTIR spektrometrem Nicolet 6700 (Thermo Nicolet, USA) ve spojení s mikroskopem Continuum. Měření probíhalo v reflektančním módu. Spektra byla získána při spektrálním rozlišení 8 cm^{-1} , rozsahu $4000\text{--}650 \text{ cm}^{-1}$, počtu akumulací spektra 1024 a apodizací Happ-Genzel. Použitým detektorem byl MTC (Mercury Cadmium Tellurid). Šířka měřicího paprsku byla upravena na $3 \times 3 \mu\text{m}$. Spektra byla zpracována programem Omnic 7.3.

3 Výsledky a diskuze

3.1 Mikroskopie

Metoda optické mikroskopie byla použita pro vyhodnocování morfologie povlaku a z řezu bylo stanoveno rozložení PTFE částic v celé vrstvě. Na obr. 1 je vidět na detailu výbrusu, že jednotlivé částice PTFE jsou rozloženy v celém objemu vrstvy a nejsou pouze na povrchu.

Obr. 1 – Povrch vzorku s 10 % obj. PTFE v elektrolytu (a), detail výbrusu (b)



3.2 IČ spektroskopie

Tato metoda se jeví jako nevhodnější pro určování přítomnosti PTFE v povlaku. IČ zatím bylo možné využívat pouze pro kvalitativní stanovení obsahu PTFE v povlaku. Pro kvantitativní vyjádření složení vrstev je nutné nejprve provést kalibraci přístroje pomocí vzorků s přesně definovaným obsahem PTFE. Metoda tedy byla zatím využívána pouze pro relativní srovnání, ve kterém vzorku je méně a více. Pro detailnější charakteristiku povlaku je vhodné tuto metodu doplnit ještě o další způsob analýzy, přičemž jako nevhodnější se jeví metoda ESCA.

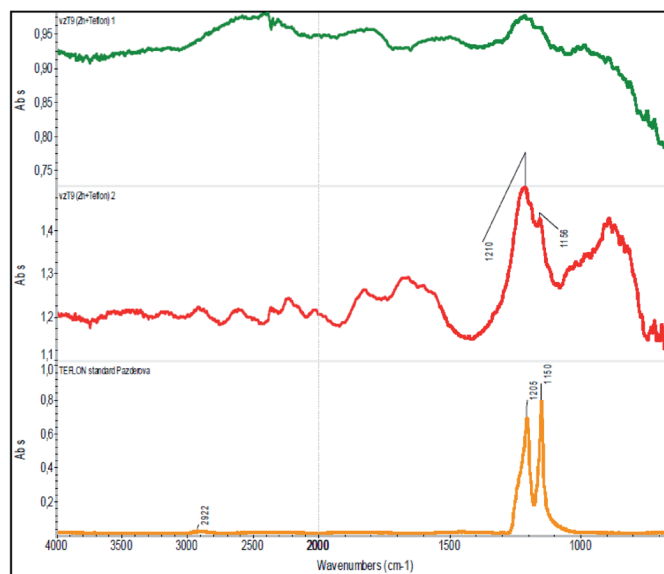
3.3 ESCA

Nejprve byl změřen stav povrchu bez odprašení a poté po 10 min odprašování. Po odprašení je ve spektru patrný pouze zinek (obr. 2). Detailnější spektra ukazovala na možnou přítomnost C, O pod 1 % (píky už příliš nepřesahovaly pozadí), ale tyto prvky pravděpodobně představují zbytkovou atmosférickou kontaminaci, neboť průběh spektra odpovídal právě spektru pro kontaminační zbytkový uhlík. Při orientačních měřeních zatím nebyla ve vzorcích zjištěna přítomnost PTFE. Nicméně analýza byla prováděna doposud na vzorcích, kde nebyla s určitostí potvrzena přítomnost PTFE ani metodou IČ. Ověření bude předmětem dalšího studia na vzorcích, kde již byla prokázána přítomnost PTFE v povlaku pomocí IČ.

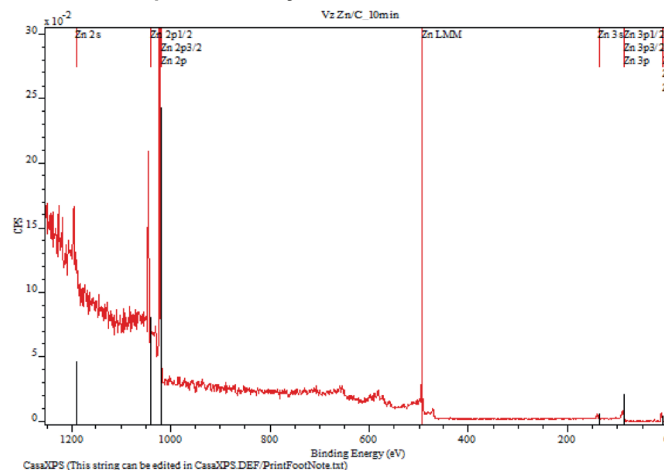
4 Závěr

Při praktickém ověřování použití optické mikroskopie se ukázalo, že částice PTFE ve vyloučeném povlaku jsou pod mikroskopem snadno rozpoznatelné. Metoda se zároveň osvědčila i pro stanovení

Obr. 2 – IČ spektrum analyzovaného vzorku v porovnání se spektrem standardního vzorku teflonu. Ve spektru vzorku jsou označeny pásy identifikující přítomný teflon



Obr. 3 – XPS spektrum analyzovaného vzorku



tloušťky vyloučených povlaků. Výsledky IČ prokázaly přítomnost PTFE v povlaku, čímž se potvrdila vhodnost zvolené metody pro kvalitativní vyhodnocení kompozitních povlaků.

Uváděné výsledky byly získány v rámci řešení národního projektu FR-TI1/047 z programu TIP podporovaného MPO ČR, který je zaměřený na vývoj inovativní technologie nanášení kompozitního povlaku na bázi zinku.

Literatura

- [1] KUDLÁČEK, J., *Nové laserové konfokální mikroskopy pro materiálový výzkum – LEXT OLS 3100 (UV) a LEXT 3000 (IR)*, učební materiál ČVUT Praha
- [2] JANDERKA, P., ŠKVARLA, J., *Studium, pokročilá analýza a mapování povrchu metodou XPS/ESCA s XPS spektrometry Thermo Scientific*, CHEMAGAZÍN, 4, 2010
- [3] WARTEWIG, S., *IR and Raman spectroscopy: Fundamentals processing*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2003, ISBN: 978-3-527-30245-1

Abstract

Summary: The development of a new composite coating was necessarily connected with realizing a series of analysis to evaluate a progress to date. Firstly, it was needed to understand the structure of synthesized coatings, which meant to find a suitable method to its determination. Chosen analytical methods belong within microscopic and spectroscopic methods and methods of chemical analysis.

Keywords: composite coatings, polytetrafluoroethylene, microscopy, FTIR, ESCA