

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA STROJNÍ

Studijní program: B 2301 Strojní inženýrství
Studijní zaměření: Dopravní a manipulační technika

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Vliv slunečního záření a teplotních podmínek na vlastnosti vybraných
kompozitních prvků dopravní techniky a jejich zohlednění při
konstruování

Autor: **Lucie Šimečková**

Vedoucí práce: **Doc. Ing. Ladislav Němec, CSc.**

Akademický rok 2017/2018

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Lucie ŠIMEČKOVÁ**

Osobní číslo: **S15B0202P**

Studijní program: **B2301 Strojní inženýrství**

Studijní obor: **Dopravní a manipulační technika**

Název tématu: **Vliv slunečního záření a teplotních podmínek na vlastnosti vybraných kompozitních prvků dopravní techniky a jejich zohlednění při konstruování**

Zadávací katedra: **Katedra konstruování strojů**

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

Základní požadavky:

Proveďte rozdíly v mechanických vlastnostech vybraných kompozitních prvků dopravní techniky nových po výrobě a změněných stárnocím procesem v provozu, rozdíly v mechanických vlastnostech po procesech teplotního stárnutí a procesu stárnutí působením slunečního záření v simulačních stárnocích komorách. Proveďte měření profilů mechanických vlastností přes konstrukční prvek. Proveďte optimalizaci konstrukčního uspořádání pro změny omezení stárnocích procesů vlivem jiného osvětlení světla vlivem změny geometrie případně uchycení a případně změnou zvoleného materiálu.

Základní technické údaje:

Technické parametry jsou uvedeny v příloze zadání.

Osnova bakalářské práce:

1. Úvod
2. Teplotní a radiační stárnutí polymerních a kompozitních materiálů
3. Experimentální vyhodnocení vlastností nových a vystárnutých kompozitních prvků
4. Optimalizace konstrukce vybraných prvků dopravní techniky
5. Závěr

Rozsah grafických prací: **dle potřeby**
Rozsah kvalifikační práce: **30-40 stran A4**
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**
Seznam odborné literatury:

EHRENSTEIN, W. G. *Polymerní kompozitní materiály*. Praha: Scientia, 2009

BENEŠ, L. *Technické materiály (nejen) pro dopravní techniku*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2010


Podkladový materiál, výkresy, katalogy, apod. poskytnuté zadavatelem úkolu.

Vedoucí bakalářské práce: **Doc. Ing. Ladislav Němec, CSc.**
Katedra konstruování strojů
Konzultant bakalářské práce: **RNDr. Ivo Štěpánek**
Ústav termomechaniky AV ČR v.v.i.

Datum zadání bakalářské práce: **19. září 2017**
Termín odevzdání bakalářské práce: **21. května 2018**



Doc. Ing. Milan Edl, Ph.D.
děkan



Doc. Ing. Václava Lašová, Ph.D.
vedoucí katedry

V Plzni dne 19. září 2017

Prohlášení o autorství

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

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

V Plzni dne:

.....
podpis autora

Poděkování

Ráda bych touto cestou poděkovala panu Doc. Ing. Ladislavovi Němecovi, CSc. za užitečné rady a věnovaný čas při tvorbě této práce. Dále bych chtěla poděkovat Ústavu termomechaniky AV ČR v.v.i. za umožnění realizace experimentální části této práce a RNDr. Ivo Štěpánkovi za odborné rady a pomoc při realizaci experimentů. Děkuji i svým nejbližším za trpělivost a psychickou podporu.

ANOTAČNÍ LIST BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

AUTOR	Příjmení Šimečková	Jméno Lucie	
STUDIJNÍ OBOR	„Dopravní a manipulační technika“		
VEDOUcí PRÁCE	Příjmení (včetně titulů) Doc. Ing. Němec, CSc.	Jméno Ladislav	
PRACOVÍŠTĚ	ZČU - FST - KKS		
DRUH PRÁCE	DIPLOMOVÁ	BAKALÁŘSKÁ	Nehodící se škrtněte
NÁZEV PRÁCE	Vliv slunečního záření a teplotních podmínek na vlastnosti vybraných kompozitních prvků dopravní techniky a jejich zohlednění při konstruování		

FAKULTA	strojní	KATEDRA	KKS	ROK ODEVZD.	2018
----------------	---------	----------------	-----	--------------------	------

POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

CELKEM	69	TEXTOVÁ ČÁST	46	GRAFICKÁ ČÁST	0
---------------	----	---------------------	----	----------------------	---

STRUČNÝ POPIS (MAX 10 ŘÁDEK) ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY	Práce se zabývá procesy degradace polymerního materiálu krycího skla světometu osobního automobilu. Byla provedena měření změn povrchových mechanických vlastností vzorků z nového světometu před a po aplikaci degradačních procesů teplotních a vyvolaných slunečním zářením. Vzorky byly vystaveny řízenému degradačnímu procesu teplotnímu v teplotní komoře a radiačnímu ve sluneční komoře simulovaných na základě provozních podmínek. Na základě výsledků měření byl proveden návrh ke zvýšení životnosti skel světometů.
KLÍČOVÁ SLOVA ZPRAVIDLA JEDNOSLOVNÉ POJMY, KTERÉ VYSTIHUJÍ PODSTATU PRÁCE	Polymery, kompozity, teplotní stárnutí, radiační stárnutí, rentgenová fluorescence, nanoindentační měření, světlomety

SUMMARY OF BACHELOR SHEET

AUTHOR	Surname Šimečková	Name Lucie
FIELD OF STUDY	„Transport and handling machinery“	
SUPERVISOR	Surname (Inclusive of Degrees) Doc. Ing. Němec, CSc.	Name Ladislav
INSTITUTION	ZČU - FST - KKS	
TYPE OF WORK	DIPLOMA	BACHELOR
TITLE OF THE WORK	Delete when not applicable	
	The influence of solar radiation and temperature conditions on the properties of selected composite elements of transport technology and their consideration in design	

FACULTY	Mechanical Engineering	DEPARTMENT	Machine Design	SUBMITTED IN	2018
----------------	------------------------	-------------------	----------------	---------------------	------

NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

TOTALLY	69	TEXT PART	46	GRAPHICAL PART	0
----------------	----	------------------	----	-----------------------	---

BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS	This work deals with processes of degradation of the polymer material of the cover glass of the car headlamp. Measurements of the surface mechanical properties of the samples from the new headlamp were measured before and after the application of temperature degradation and solar radiation degradation processes. The samples were subjected to a controlled degradation process in the temperature chamber and the radiation in the solar chamber simulated on the basis of operating conditions. Based on the measurement results, a proposal was made to increase the lifetime of the headlamp glasses.
KEY WORDS	Polymers, composites, thermal aging, radiation aging, X-ray fluorescence, nanoindentation measurement, headlamps

Obsah

1. Úvod	9
2. Polymery neboli makromolekulární látky	11
2.1 Dělení polymerů	11
2.1.1 Dělení polymerů podle způsobu výroby a reakce na vyšší teplotu.....	11
2.1.2 Rozdělení polymerů podle tvaru a síťování řetězců	11
2.1.3 Rozdělení podle nadmolekulární struktury	13
2.1.4 Rozdělení podle chemie makromolekul polymerů	13
2.1.5 Rozdělení polymerů podle chemických reakcí jejich vzniku	13
2.1.6 Rozdělení podle chování v elektrickém poli.....	14
2.2 Příspěvy (aditiva) polymerů	14
2.2.1 Rozdělení aditiv	15
3. Kompozitní materiály	17
3.1 Disperze.....	18
3.1.1 Rozdělení podle druhu disperze.....	18
3.2 Vytuž v kompozitních materiálech.....	18
3.2.1 Rozdělení kompozitních materiálů podle velikosti vyztužujících fází ..	19
3.2.2 Dělení kompozitů podle tvaru disperze	19
3.2.3 Rozdělení kompozitů podle druhu matrice	20
4. Procesy degradace polymerů	21
4.1 Chemické stárnutí.....	21
4.2 Tepelné stárnutí	21
4.3 Fotostárnutí.....	21
4.4 Chemická destrukce	22
4.5 Biologické stárnutí	22
4.6 Fyzikální stárnutí.....	22
4.6.1 Krystalizační stárnutí	22
4.6.2 Mechanické stárnutí	22
4.6.3 Degradace polymerů zářením	22
5. Vybrané metody hodnocení pro účely práce	24
5.1 Nanoindentační vnikací metoda	24
5.1.1 Nanoindentor Shimadzu DUH-202.....	25
5.2 Rentgenová fluorescenční analýza	30
5.3 Vrypová indentační zkouška	32

5.3.1	Nanoscratch tester Anton Paar NST 3	33
5.4	Komory pro realizaci stárnocích procesů	36
5.4.1	Komora pro simulaci teplotních stárnocích procesů	37
5.4.2	Komora pro simulaci stárnocích procesů vlivem slunečního záření ...	38
6.	Výsledky měření	39
6.1	Rentgenová fluorescenční analýza	39
6.2	Nanoscratch tester (NST)	43
6.2.1	Vtisky na nanoscratch testeru	43
6.2.2	Vrypová indentace na nanoscratch testeru	43
6.2.3	Cyklické zatěžování	45
6.3	Shrnutí výsledků měření	45
6.3.1	Sluneční komora	46
6.3.2	Teplotní komora	46
6.3.3	RTG fluorescenční analýza	46
6.3.4	Statická indentace Rockwellovo indentorem	46
6.3.5	Statická indentace Berkovichovo indentorem	46
6.3.6	Vrypová indentace	47
6.3.7	Cyklická indentace	47
6.4	Závěr z hodnocení výsledků	47
7.	Optimalizace konstrukce vybraných prvků dopravní techniky	48
7.1	Světloomet	48
7.1.1	Konstrukční stavba světlometu	48
7.2	Životnost světlometu	49
7.3	Průzkum stavu techniky	50
7.3.1	Nissan Micra	50
7.3.2	Škoda Octavia	50
7.3.3	Ford Mustang	51
7.3.4	Ferrari 308	51
7.4	Požadavky na sklo světlometu	52
7.5	Varianty řešení	52
7.5.1	Varianta A	52
7.5.2	Varianta B	52
7.6	Hodnocení variant	53
7.7	Návrh pro zvýšení životnosti skla světlometu	54
8.	Závěr	55

Seznam použitých zdrojů	56
Seznam obrázků	57
Seznam grafů.....	58
PŘÍLOHA č. 1	59
Výsledky měření vzorků ze skla světlometu.....	59
Rentgenová fluorescenční analýza (RTG)	60
Nanoscrath tester (NST).....	65
Vtisky indentorem Rockwell.....	65
Vrypová indentace na NST	66
Morfologie povrchu	68

1. Úvod

Tato práce se věnuje vybraným součástem v dopravní technice, které jsou vyráběny z kompozitních materiálů a to zejména s polymerní matricí a z polymerních materiálů. Tyto součásti jsou vystaveny různým klimatickým a provozním podmínkám. Vlivem těchto podmínek může dojít ke změnám vlastností a chování použitého materiálu, např. změna mechanických, chemických nebo optických vlastností. Působící vlivy mohou být např. zvýšená teplota, jak dlouhodobě tak šokově, ale i velmi snížená teplota s náhlým nárůstem do poměrně vysokých teplot. U těchto materiálů mohou takové změny teplot vyvolat degradační neboli stárnoucí procesy. Dalším vlivem, který nepříznivě ovlivňuje tyto materiály, je sluneční záření, vlhkost případně slanost a kyselost provozního prostředí.

Působením těchto vlivů dochází ke změnám ve vlastnostech vybraných dílů. Změny jsou v mechanických vlastnostech a chování, v optických vlastnostech, které jsou způsobeny především procesy stárnutí polymerních materiálů vlivem teploty a slunečního záření. Z tohoto důvodu dochází i ke stárnutí kompozitních materiálů, které obsahují i složku z polymerních materiálů.

Z důvodu změn vlastností materiálů se tato práce zaměřuje na problematiku používaných kompozitních a polymerních materiálů využívaných v dopravní technice. V teoretické části se tato práce zabývá základním rozdělením polymerních materiálů za účelem výběru vhodných materiálů pro využití v dopravní technice. Výběr materiálu je důležitý pro optimalizaci vlastností z důvodu omezení nebo zpomalení degradačních procesů vyvolaných působením provozních podmínek a provozního prostředí. Vhodnou volbou druhu polymeru a vhodných aditiv lze eliminovat nepříznivé změny mechanických i optických vlastností. V další části se práce ze stejného důvodu věnuje rozdělení kompozitních materiálů. Opět je potřeba výběr vhodného druhu kompozitu pro vybrané aplikace v dopravní technice s optimální odolností proti degradaci vlivem provozních podmínek. V případě kompozitů je potřeba zvolit vhodný materiál matrice a disperze, případně výtzuže pro dosažení vhodných mechanických a optických vlastností a dlouhodobé stability těchto vlastností při působení provozních podmínek a provozního prostředí.

Práce je zaměřena zejména na řešení problematiky konstrukce světlometu osobního automobilu. Především je zaměřena na posouzení odolnosti stávajícího materiálu světlometu a geometrickou konstrukci tohoto dílu s ohledem na omezení působení zvýšené případně snížené teploty či tepelných šoků a omezení přístupu slunečního záření. Vhodnou konstrukcí lze eliminovat působení zvýšené teploty či tuto teplotu snižovat a omezit vznik teplotních šoků a omezit osvit slunečním světlem a tím docílit omezení křehnutí součásti a zhoršení optických vlastností (snižování prostupu světla z důvodu poklesu průhlednosti a průsvitnosti materiálu následkem stárnoucích procesů). Ke stárnoucím procesům dochází vlivem působení tepla, které při provozu ovlivňuje materiál z různých tepelných zdrojů. K ohřevu může dojít vlivem klimatické teploty a slunečního záření, vlivem tepla předaného od světelných zdrojů (žárovek) a tepla předaného od motoru. Ke stárnutí materiálu také výrazně přispívá sluneční záření, ale také záření žárovek světlometu.

V experimentální části je realizována jednak simulace působícího prostředí, ale také následně dopad působícího prostředí na změny ve vlastnostech a chování sledovaných materiálů. Simulace teplotního působení je realizována tím, že vybrané materiály jsou dlouhodobě zatíženy v prostředí zvýšené přesně řízené teploty v teplotní komoře pro stárnutí polymerních materiálů od švédské firmy Elastocon a to v komoře EB 02. Dále je realizována simulace slunečního záření tak, že vybrané materiály jsou vystaveny dlouhodobému zatížení v komoře pro simulaci slunečního záření od americké firmy Q-LAB a to v komoře Q-SUN Xe-3. Poslední část simulačních prací je realizována v prostředí solné mlhy pro započítání

vlivu dlouhodobého působení vlhkosti případně v prostředí přímořských států a to s využitím korozní komory od americké firmy Q-LAB a to v komoře Q-FOG CRH 600 HSC.

V průběhu a po skončení simulace jsou zkoumány změny makro mechanických vlastností na testovacím systému ElectroPuls E10000. Testovány jsou na tahové namáhání, tlakové namáhání a ohybové namáhání za normálních podmínek a za podmínek proměnného testovacího prostředí pro simulaci klimatických podmínek. Pro zachycení lokálních mechanických vlastností a chování materiálu v různých místech daného dílu je využito měření na nanoindentoru Shimadzu DUH 202. Je využito měření v modu jednoduchého zatěžování i cyklického zatěžování s různě nastavenou maximální hodnotou normálového zatížení. Dále jsou sledovány změny ve struktuře. Tyto změny jsou měřeny nepřímo změnou propustnosti RTG záření s využitím přístroje na RTG fluorescenční analýzu a to Oxford Instruments CMI 950. Jsou analyzovány změny RTG fluorescenčních spekter vyvolané stárnocími procesy a změny propustnosti RTG záření vlivem hustotních změn vyvolaných stárnocími procesy. Výše uvedenými analytickými metodami jsou sledovány probíhající změny jak při postupném stárnutí v simulačních komorách, tak změny reálně provozně vystárnutých materiálů v porovnání s původním stavem tj. nově vyrobených dílů.

V neposlední řadě práce řeší optimalizaci konstrukce reflektoru jak volbou vhodných materiálů, tak volbou konstrukčního uspořádání a geometrie ovlivňujících míru působících vlivů a tím rychlost probíhajících degračních stárnocích procesů.

2. Polymery neboli makromolekulární látky

Slovo "polymer" má řecký původ. Přesně je polymer molekulou, která se skládá z mnoha (poly) částí (meros). Jednotlivé části se nazývají monomery (mono = jedna), což je oko polymerového "řetězu". Všechny polymery mají vysokou molekulární hmotnost od 10 000 do 500 000 a více g/mol. Reakce, při které se tvoří polymer z monomeru, se nazývá polymerace.

2.1 Dělení polymerů

2.1.1 Dělení polymerů podle způsobu výroby a reakce na vyšší teplotu

Tyto materiály se rozdělují podle změn mechanických vlastností za působení vyšších teplot. [1], [2]

2.1.1.1 Elastomery

Elastomery jsou makromolekulární látky. Jak již název naznačuje, i za normálních podmínek vykazují velikou elastickou deformaci. Po odlehčení se elastomery navrátí do původních rozměrů. Mezi tyto látky patří například kaučuky, pryže a některé pryskyřice. Elastomery jsou schopné dosáhnout i několikanásobně větší elastické deformace, než jsou rozměry v nezátíženém stavu. Tyto materiály mají velmi nízkou teplotu skelného přechodu.

2.1.1.2 Termoplasty

Termoplasty jsou makromolekulární látky, které jsou schopny při působení vyšších teplot přecházet z pevného skupenství do kapalného a tím měnit tvar i rozměrové charakteristiky. Při následném ochlazení přejdou termoplasty zpět do pevného skupenství. Za provozních podmínek se nachází v pevném skupenství. Jejich velkou výhodou je možnost recyklace opětovným zahřátím. Název termoplasty značí způsob výroby a to za použití zahřátí do vyšších teplot. Oproti elastomerům mají podstatně vyšší teplotu skelného přechodu a nejsou schopny tak velké elastické deformace jako elastomery.

2.1.1.3 Reaktoplasty

Reaktoplasty jsou makromolekulární látky, které se vyrábí vlivem chemických reakcí. Při těchto reakcích vznikají ve struktuře reaktoplastů příčné vazby mezi sousedními řetězci. Na základě způsobu výroby tudíž tyto plasty nelze recyklovat zvýšenou teplotou, ale naopak zvýšenou teplotou může docházet k jejich degradaci, případně nejdříve ke zpevnění. Pro recyklaci by bylo potřeba vyjít opět z chemických reakcí jako při jejich výrobě. Působením tepelné energie, působením světla i jiného záření může docházet ke zpevnění těchto materiálů. Při dalším růstu působení těchto vlivů ale může již dojít k jejich degradaci. Reaktoplasty jsou pevnější než termoplasty a mají větší rozměrovou stabilitu.

2.1.2 Rozdělení polymerů podle tvaru a síťování řetězců

Molekuly polymerů mohou být řazeny do řetězců, které mohou mít podobu lineárního řetězce, nebo rozvětveného řetězce. Lineární řetězce mohou být mezi sebou různě provázané, neboli zesíťované.

2.1.2.1 Lineární řetězce

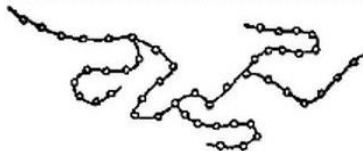
Lineární řetězce se vytváří na základě polymerace monomerů nebo procesem lineární polykondenzace.



Obrázek 2-1: Lineární tvar řetězce polymeru. [1]

2.1.2.2 Rozvětvené řetězce

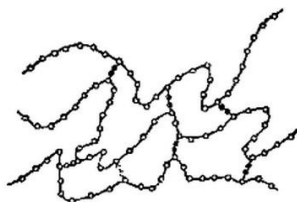
Rozvětvené polymery jsou sestaveny z lineárních řetězců, na které jsou bočně připojené další lineární řetězce, které hlavní lineární řetězec rozvětvují. Takto rozvětvené řetězce mohou vznikat polymerací z jednotlivých monomerů, nebo procesem polykondenzace za vzniku druhotné vody. Rozvětvení je způsobeno růstem bočních řetězců, což může být vyvoláno např. gama zářením směsi polymeru a monomeru.



Obrázek 2-2: Rozvětvený tvar řetězce polymeru. [1]

2.1.2.3 Plošně zesíťované

Zesíťované polymery jsou složeny z lineárních řetězců, které jsou navzájem příčně propojené. Tato struktura vzniká síťováním řetězců při vulkanizaci, nebo působením dalších vlivů po výrobě polymerů (např. ozáření)



Obrázek 2-3: Plošně zesíťovaný řetězec polymeru. [1]

2.1.2.4 Síťované prostorově

Oproti plošnému zesíťování dochází k ještě pevnějšímu provázání větším počtem příčných vazeb.

2.1.3 Rozdělení podle nadmolekulární struktury

2.1.3.1 Amorfní

2.1.3.2 Semikrystalické

2.1.4 Rozdělení podle chemie makromolekul polymerů

2.1.4.1 Organické

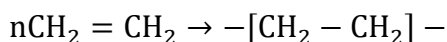
2.1.4.2 Anorganické

2.1.5 Rozdělení polymerů podle chemických reakcí jejich vzniku

2.1.5.1 Polymerační reakce

Při polymerní reakci dochází ke vzniku makromolekuly syntetického polymeru na základě spojení velkého počtu monomerních molekul a to bez vzniku vedlejšího produktu. V případě, že reakce se účastní jen jeden druh monomeru, se tento proces nazývá homopolymerace. Pokud se reakce účastní různé druhy monomerů, pak se tento proces nazývá kopolymerace.

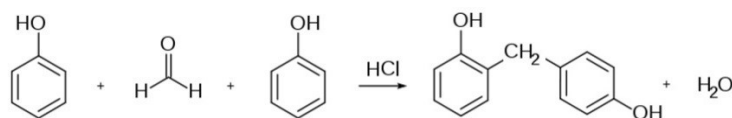
Příkladem polymerační reakce je přeměna etylenu na polyetylen.



2.1.5.2 Polykondenzační reakce

Polymerační reakce se účastní molekuly různých druhů monomerů, které mají minimálně dvě reakční funkční skupiny. Polykondenzační proces probíhá stupňovitě (na rozdíl od polymerace). Nejdříve dochází ke slučování monomerů do menších nebo větších makromolekul. Tyto makromolekuly se následně spojují v obrovské makromolekuly. Tyto procesy jsou většinou endotermické a vzniká při nich další druhotný produkt, kterým může být například voda, chlorovodík nebo amoniak. Výhodou polykondenzace je, že se během výroby mohou z procesní směsi v průběhu přímo izolovat makromolekuly s rozdílnou délkou řetězce, které se vyznačují rozdílnými fyzikálními vlastnostmi.

Příkladem polykondenzační reakce je reakce fenolu a formaldehydu za vzniku bakelitu se vznikem vedlejšího produktu, kterým je voda.

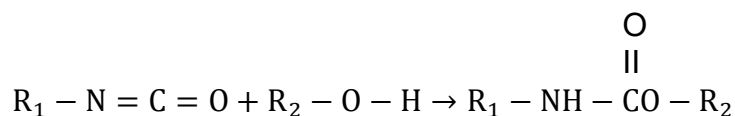


2.1.5.3 Polyadiční reakce

Polyadiční reakce se účastní dva rozdílné monomery. Každý z nich obsahuje rozdílnou reakční funkční skupinu. U prvního monomeru je potřeba, aby obsahoval funkční skupinu obsahující lehce kyselý vodík, který se při reakci uvolní. Takto uvolněný vodík se přesune

ke druhému monomeru a zajistí tak propojení obou druhů polymerů v jeden polymerní celek. Polyadiční reakce mohou probíhat jak řetězovým, tak i stupňovitým procesem a během reakce nevzniká druhotný produkt.

Ukázkou polyadiční reakce je následující reakce.



2.1.6 Rozdělení podle chování v elektrickém poli

2.1.6.1 Polární

2.1.6.2 Nepochární

2.2 Přísady (aditiva) polymerů

Přísady neboli příměsi polymerů se používají pro odstraňování vybraných negativních vlastností. Využívají se tedy ke zlepšení vybraných vlastností a chování, ale také při výrobě pro lepší možnosti zpracování polymerních látek. [3]

Základní negativa polymerů jsou:

- Nižší odolnost proti degradaci při působení různých vlivů.
- Nízká odolnost proti vznícení, neboli vyšší hořlavost.
- Možnost vzniku elektrostatického náboje na povrchu.
- Nižší houževnatost u některých druhů polymerů (vznik křehkého lomu při porušení).
- Nízká tvrdost.
- Nízká odolnost proti působení chemikálií.
- A další...

Nároky, které musí plnit přísady:

- Přísady by měly stabilizovat vlastnosti polymeru a jeho chování v provozních podmínkách.
- S dostatečnou účinností by měly působit na zlepšení vlastností a chování.
- Neměly by vyvolávat negativní účinky na další vlastnosti polymerů.
- Měly by přinášet i ekonomické zhodnocení.

2.2.1 Rozdělení aditiv

2.2.1.1 Dělení podle účinku

Podle účinku rozdělujeme aditiva na přísady, které modifikují fyzikální vlastnosti a na přísady, které přináší zvýšenou ochranu proti degradačním procesům.

Podle konečného potřebného efektu na vlastnosti a chování polymeru rozlišujeme přísady na plnicí aditiva, stabilizační aditiva, změkčující aditiva, plastifikační aditiva, mazací aditiva, aditiva zlepšující tekutost, aditiva snižující hořlavost, barviva a pigmenty apod. Ovšem je potřeba počítat s tím, že dané přísady na jednu stranu přináší pozitivní vlastnosti, ale mohou naopak působit negativně na další vlastnosti a tím na chování výsledné polymerní směsi.

2.2.1.1.1 Zpracovatelská aditiva

Zpracovatelská aditiva jsou příměsi, které zjednodušují výrobu a zpracování makromolekulárních pro výrobu polymerů, případně umožňují výrobu a zpracování směsí, které by jinak nebylo možné připravit.

2.2.1.1.2 Plastifikační aditiva

Plastifikační aditiva, někdy nazývané též peptizační aditiva, jsou příměsi, které usnadňují proces zpracování kaučuku, který se zpracovává výrazným hnětením. Plastifikační aditiva stabilizují krátkodobě vzniklé radikály a zjednodušují rozštěpení makromolekul kaučuku při hnětení. Z těchto důvodů zvyšují účinnost a urychlují plastifikaci.

2.2.1.1.3 Mazací aditiva

Mazací aditiva jsou příměsi, které jsou důležité pro snadnější zpracování obtížně zpracovatelných polymerů. Některé druhy polymerů by bez použití mazacích aditiv ani nebylo možné zpracovat. Kromě usnadnění zpracování působí tato aditiva i na další vlastnosti a chování těchto polymerů. Ovlivňují například vzhledové vlastnosti, tepelnou a světelnou stabilitu, ale také odolnost proti povětrnostním vlivům.

Podle toho, zda aditiva usnadňují oddělení polymeru od formy, nebo stěny výrobního zařízení, nebo oddělování jednotlivých makromolekul od sebe navzájem, rozdělujeme tyto aditiva na:

2.2.1.1.3.1 Mazací aditiva s vnějším působením

Tato aditiva jsou jen málo rozpustná v polymerní směsi a z toho důvodu vylézají na povrch a tam vytvářejí tenkou vrstvu, která usnadňuje oddělování finálního výrobku z polymeru od výrobního zařízení, nástroje, formy apod.

2.2.1.1.3.2 Mazací aditiva s vnitřním působením

Tato aditiva lze naopak poměrně dobře mísit s polymerní směsí. Při rozpuštění v polymerní směsi klesá viskozita jejího roztaveného stavu a současně v určité míře klesá množství tepla, které vzniká při tření během zpracovávání polymerních směsí.

2.2.1.1.4 Separační aditiva

Separační neboli oddělovací aditiva jsou příměsi, které snižují přilnavost povrchu polymerů k výrobním součástem. Z toho důvodu usnadňují vyjmutí vylisovaných,

laminovaných, nebo vstříkovaných výrobků z formovacích nástrojů. Tím zvyšují produktivitu výrobních zařízení. Tato aditiva vykazují vysokou teplotní stabilizaci, někdy až 300 °C. Nevýhodou těchto aditiv je, že po jejich použití jsou problémy s potiskováním, nebo pokováním z důvodu snížení adheze. Proto se někdy místo těchto aditiv používají separační folie.

2.2.1.1.5 Změkčující aditiva

Změkčující aditiva jsou organické látky s nízkou těkavostí. Do polymeru přinášejí vlastnosti, jako je ohebnost, lepší tvárnost a vláčnost. Mají vliv na snížení teploty skelného přechodu a viskozity taveniny.

2.2.1.1.6 Tepelně stabilizační aditiva

Tepelně stabilizační aditiva jsou příměsi, které umožňují lepší zpracovávání polymerních látek za zvýšené teploty a zlepšují svařitelnost těchto látek. Tyto příměsi se využívají především u polymerních látek, které mají teplotu měknutí a teplotu degradačního procesu neboli chemického rozkladu ve velmi úzkém rozmezí. Mezi tyto látky se řadí homopolymery a kopolymery PVC.

Teplotní stabilizace a stabilizace proti vlivu záření světla různé vlnové délky u PVC je velmi důležitá problematika vzhledem k rozsáhlému použití v mnoha aplikačních směrech. Ke změnám v mechanických vlastnostech dochází jak vlivem působení vysokých teplot, tak vlivem působení UV záření. Působení UV záření se projeví výrazně také změnou barvy a průsvitnosti. Z toho důvodu se aditiva posuzují také podle působnosti (zda více zabraňují zabarvování, nebo změnám mechanických vlastností).

2.2.1.1.7 Síťovací aditiva

Síťovací aditiva jsou příměsi, které se podílí na reakcích zesíťování. Umožňují tedy tvorbu příčných vazeb mezi jednoduššími lineárními řetězci nebo mezi jednoduššími rozvětvenými makromolekulárními látkami. V případě, že zesíťování probíhá při vulkanizaci kaučuku, hovoříme o aditivech vulkanizačních. V případě zesíťování reaktoplastů, neboli vytvrzování, nazýváme tyto příměsi vytvrzující aditiva, někdy také vytvrzovadla či tvrdidla.

2.2.1.1.8 Plnicí aditiva

Plnicí aditiva jsou příměsi, které se využívají k plnění a svými vlastnostmi ovlivňují celkové chování polymerních látek. Těmito aditivy lze zlepšovat a v určitém rozsahu i řídit mechanické vlastnosti a chování, např. pevnostní charakteristiky, odolnost proti otěru, houževnatost. Mohou zlepšovat i odolnost proti zvýšené teplotě, zvýšit korozní či chemickou odolnost, zpomalit procesy stárnutí. Lze je proto použít pro zlepšení estetičnosti a pro snížení ceny výrobků.

2.2.1.1.9 Další druhy aditiv

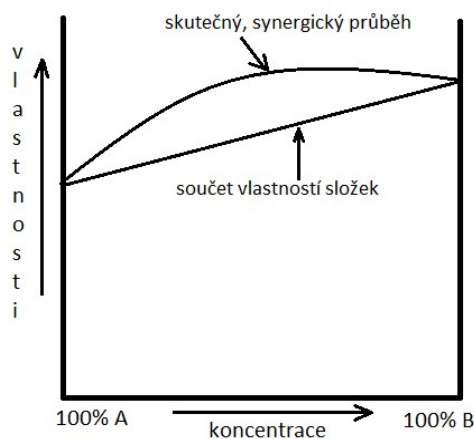
Mezi další typy příměsí, které se využívají pro změny vlastností a chování vybraných polymerních látek, patří i aditiva snižující hořlavost, nadouvající aditiva, aditiva antistatického charakteru, adhezivní aditiva a aditiva pigmentující, která umožňují ovlivnit vzhledové charakteristiky.

3. Kompozitní materiály

Kompozitní materiály jsou heterogenní pevné látky, které se vytvářejí na základě zkombinování vlastností a chování dvou či více druhů materiálů. Díky této skladbě s širokými možnostmi kombinování vlastností lze dosáhnout optimálního výsledku. Převážně se kompozitní materiály skládají z tzv. disperze, nazývané také jako výztuž, a matrice, která tvoří spojitou součást kompozitu a zajišťuje propojení kompozitu jako celku. Ve většině případů má výztuž větší tvrdost, větší tuhost a dosahuje vyšších pevnostních charakteristik než matrice. Matrice je většinou poddajnější, má nižší tvrdost a dosahuje nižší pevnosti.

V některých případech obsahují kompozity i třetí součást. Tato součást se nazývá výplň. Heterogenity výplně jsou rozměrově větší, než je atomární velikost. Tyto součásti kompozitu jsou vzájemně plně nerozpustné a nedochází ani ke vzájemnému slučování. Z toho vyplývá, že každá složka může být snadno fyzikálně rozlišitelná a od ostatních ji dělí rozhraní, které je přesně definované.

Díky tomuto složení mohou kompozity dosahovat vlastností a chování, které jeho jednotlivé součásti nemají a ani se k nim nelze dopracovat čistým součtem jejich vlastností. Tento efekt, že složením kompozitu lze dosáhnout výhodnějších vlastností a chování, se nazývá synergický efekt. Jinak řečeno, tento efekt můžeme nazvat spolupracujícím efektem, kdy jednotlivé složky spoluprací dosahují výsledných vlastností a chování.



Obrázek 3-1: Synergický efekt [4]

Jednotlivé vlastnosti a chování disperze (někdy výztuže) a matrice se výrazně liší. Většinou platí, že procentuální obsah výztuže by měl být větší než 5%. Kompozitní materiály se tedy připravují mícháním jednotlivých součástí různými technologickými postupy. Na základě procentuálního obsahu výztuže se do kompozitu neřadí plast neboli polymer s malým obsahem tuhých přísad fungujících jako barviva nebo s malým obsahem oxidických částic nebo malých částic elastomerů. V tomto případě jde pouze o přísady neboli aditiva, která zlepšují určitou měrou vlastnosti a chování polymerních materiálů, ale nezpůsobují synergický efekt. Někdy může dojít k nesprávnému zařazení do kompozitu v případě slitin, kde při chlazení či tepelném zpracování dochází k tvorbě tvrdší fáze, nebo k tvorbě lamel při usměrněné krystalizaci nebo rozpadu tuhého roztoku. Na druhou stranu při disperzním vyloučení oxidických částic dochází ke zpevnování kovu při výrobě

s mechanickým mísením složek a v tomto případě můžeme hovořit o kompozitním materiálu. [4]

3.1 Disperze

Disperzi někdy dochází k vytvoření disperzního systému. Disperzní systém je soustava, která obsahuje dva druhy materiálu. V tomto systému dochází k tomu, že jeden druh materiálu je rozptýlený do druhého v podobě jemných částic. Rozptýlovaný materiál se nazývá disperzní podíl a materiál, ve kterém dochází k rozptýlení, se nazývá disperzním prostředím.

3.1.1 Rozdělení podle druhu disperze

Kompozity dělíme podle druhu disperze na kompozity prvního, druhého a třetího druhu. Toto rozdělení udává, v jakém skupenství se jednotlivé látky nacházejí při tvorbě kompozitu na základě smíchání jednotlivých složek.

3.1.1.1 Kompozity prvního druhu

Kompozity prvního druhu se skládají zásadně ze všech složek v pevném stavu. Disperze a disperzní systémy jsou tedy složeny z různých pevných fází. Kompozity prvního druhu jsou v současnosti nejběžnějším typem a jsou nejvíce rozšířeny především v technické praxi. Dále se dělí podle druhu matrice a disperze na kompozity s termoplastovou maticí, kompozity s reaktoplastovou maticí, kompozity s kovovou maticí, kompozity s keramickou maticí a kompozity se silikátovou maticí.

3.1.1.2 Kompozity druhého druhu

Kompozity druhého druhu se skládají z jedné složky, která je v pevném skupenství a druhé složky, která je v kapalném skupenství. Kapalná fáze působí jako disperze a je rozptýlena v pevné fázi např. v pórech materiálu v pevném stavu. Kompozity tohoto druhu se využívají méně, ale v přírodě jsou naopak hojně rozšířené. V technické praxi se využívají ke snížení tření. Uplatnění tedy nacházejí například v aplikaci samomazacích ložisek, kde je obsažena olejová složka. V přírodě se vyskytují hojně, protože mezi tyto kompozity patří dřevo, skořápky apod.

3.1.1.3 Kompozity třetího druhu

V případě kompozitu třetího druhu je jedna složka v pevném stavu a druhá složka v plynném stavu. Plynná fáze opět působí jako disperze a je rozptýlena v pevné fázi, např. v pórech materiálu v pevném stavu. V technické praxi nacházejí velké uplatnění ve stavebnictví. Ve strojírenské praxi se nacházejí méně a plní funkci tepelné izolace. Mezi technické kompozity třetího druhu řadíme izolace v podobě pěnových plastů, pórovité keramiky, tzv. kovové pěny apod. V přírodě se vyskytují v podobě zvětralých nerostů, nebo vysušených kompozitů původně druhého druhu.

3.2 Výztuž v kompozitních materiálech

Výztuž v kompozitních materiálech hraje významnou roli. Její přínos do vlastností a chování je dán řadou faktorů. Jedním z hlavních faktorů je velikost vyztužujících částic a to nejen z pohledu menší a větší, ale zejména z pohledu, zda je charakteru makroskopického nebo mikroskopického. Významnou roli také hraje, zda je výztuž milimetrových rozměrů, nebo mikronových až submikronových rozměrů. V současné době probíhá především vývoj nanomateriálů, proto velikost výztuže v oblasti nanometrů hraje

významnou roli. Výsledné chování neovlivňuje pouze rozměr (velikost) výztuže, ale i množství těchto částic a jejich rozptýlení v matrici. Dalším důležitým faktorem je tvar jednotlivých částic a poměr jednotlivých rozměrů, jako je délka a šířka a případně tloušťka částic. Pro vzájemné propojení je též důležité, zda dochází k vzájemné interakci, či je spojení jen mechanické, nebo jestli se podílejí nějaké fyzikální vazby. Může dojít k propojení vytvořením sloučenin na rozhraní, nebo k difúznímu propojení s matricí. [5]

3.2.1 Rozdělení kompozitních materiálů podle velikosti vyztužujících fází

3.2.1.1 Makrokompozitní látky

Makrokompozitní látky mají v sobě rozptýlené částice výztuže s velikostí příčných rozměrů od 1 až po 10^2 mm, případně i více podle charakteru využití a potřeby řízení vlastností. Tyto makrokompozitní látky mají využití zejména v oblastech stavitelství, ale i v oblasti vybraných strojírenských aplikací. Příkladem těchto kompozitních materiálů jsou železobeton, beton zpevněný s využitím ocelových lan apod.

3.2.1.2 Mikrokompozitní látky

V mikrokompozitních látkách jsou rozptýleny částice výztuže s příčnými rozměry od 1 do 100 μm .

Mikrokompozitní látky mají v současné době v průmyslu vysoký význam. Změnami velikostí a množství výztuže lze docílit výrazných změn ve vlastnostech a chování kompozitu pro rozdílné praktické uplatnění. Mikrokompozity mají nižší hustotu v porovnání s kovovými materiály a slitinami, což přináší výhody v příznivém poměru pevnostních charakteristik a modulu pružnosti k jejich hustotě.

3.2.1.3 Nanokompozitní látky

Nanokompozitní látky, neboli nanokompozity jsou v současnosti nejsledovanější a v průmyslové praxi nacházejí stále větší uplatnění. Nanokompozitní látky mají v sobě rozptýlené částice výztuže v rozměrech nanometrů (v řádu jednotek až stovek nanometrů). Nanokompozitní látky se vytvářejí v současné době jak v objemové podobě, tak i v technologiích tenkovrstvých, kde se dnes mluví o nanokompozitních tenkých vrstvách. [6]

3.2.2 Dělení kompozitů podle tvaru disperze

3.2.2.1 Částicové kompozity

Disperze částicových kompozitů se vyznačuje přibližně stejnými rozměry ve všech směrech, disperze tedy vytváří tvar koule, případně tvary podobné krychli, nebo válci. Podle rozmístění v matrici mohou způsobovat růst tvrdosti, zlepšovat odolnost proti otěru, zvyšovat pevnost apod.

3.2.2.2 Vlákňové kompozity

V případě vláknových kompozitů jsou rozměry disperze výrazněji větší v jednom vybraném směru proti ostatním směrům, proto mají podobu vláken. Tyto kompozitní materiály rozdělujeme dále podle toho, jak jsou dlouhá vlákna. V případě že délka vláken je řádově srovnatelná s rozměry celého výrobku v jednom směru pak mluvíme o dlouhých nebo někdy řečeno kontinuálních vláknech. V případě, že je délka vláken výrazně menší, než jsou celkové rozměry výrobku, mluvíme o krátkých vláknech. Důležité je uspořádání vláken, které dává možnosti silně ovlivňovat vlastnosti a velmi důležité je, že mají

anizotropické vlastnosti tj. pevnostní charakteristiky i modul pružnosti bývají výrazně vyšší ve směru osy vláken.



Obrázek 3-2: Dělení kompozitních materiálů dle tvaru výztuže [6]

3.2.3 Rozdělení kompozitů podle druhu matrice

Matrice jsou složky, jež spojují vyztužující částice kompozitu, dále ochraňují vláknité výztuže křehkého charakteru a přispívají významně k vlastnostem kompozitů.

3.2.3.1 Matrice z kovů

Základním pojícím materiálem jsou různé kovy. Tyto kompozity s kovovou maticí jsou charakteristické zejména tvárností, houževnatostí, elektrickou i tepelnou vodivostí, umožňují snadnější vytváření spojů, jsou zde možnosti povrchových úprav apod. [7]

3.2.3.2 Matrice z polymerních materiálů

3.2.3.2.1 Matrice z reaktoplastu

Základním pojivem je tedy reaktoplast. Nejvíce jsou rozšířeny v konstrukci a nacházejí uplatnění ve všech průmyslových oborech. Maticí mohou být různé pryskyřice např. polyesterové, epoxidové, melaninové apod. [8]

3.2.3.2.2 Matrice z termoplastu

Základem je tedy termoplast. Narůstá jejich rozšiřování vzhledem k poklesu nákladů na výrobu z důvodu snadného recyklování. Vlastnosti souvisí s výrobním procesem, s vlastnostmi vláken, s povrchovou úpravou vláken apod. Důležitými vlastnostmi jsou vyšší pevnost, modul pružnosti a vyšší houževnatost, odolnost proti otěru apod. [8]

3.2.3.3 Matrice z keramických materiálů

Kompozitní materiály s keramickými maticemi se vyznačují vysokou pevností při vysokých teplotách, vysokou odolností proti oxidačním procesům, mají žárovečné vlastnosti, jsou žáru odolné, na druhou stranu mají vysokou křehkost.

3.2.3.4 Matrice ze silikátů neboli křemičitanů

Mohou jimi být různé malty, betony, sádky využívané ve stavebních oblastech. Většinou bývají křehkého charakteru a z toho důvodu jsou vyztužovány vlákny ze skla, oceli apod. Tím se příznivě změní vlastnosti ve směru zvýšení pevnosti v ohybu, houževnatosti, odolnosti proti vlhkosti apod.

4. Procesy degradace polymerů

Otázka degradace polymerních materiálů a stabilizace jejich vlastností a chování je velmi důležitou a rozsáhlou oblastí studia polymerní materiálové nauky. Jedná se o oblast studující problematiku výroby polymerů, jejich zpracování, skladování a kontroly a řízení provozních užitných vlastností a chování. Rozšiřující uplatnění polymerních materiálů klade velký důraz též na prodlužování doby využití, životnosti a tudíž kontroly a zpomalování probíhajících degradačních procesů a stárnutí těchto materiálů a materiálů obsahujících složky polymerních materiálů tj. kompozitních materiálů s polymerními matricemi jak termoplastových tak reaktoplastových případně elastomerových. [9]

Degradační proces je soubor fyzikálních, chemických a fyzikálně chemických procesů, které probíhají v makromolekulárních látkách nejdříve při výrobních procesech, následně při jejich skladování na základě podmínek skladování, provozních podmínek při využívání výrobků z polymerních materiálů opět vlivem rozdílných podmínek zatížení ale i dalších provozních podmínek jako je osvětlení, teplota, vlhkost apod. Během všech těchto procesů dochází ke změnám ve vlastnostech a chování polymerních materiálů.

Během stárnutí polymerů dochází ke změnám vlastností a chování materiálu vlivem působení různých podmínek a probíhající změny jsou dány jak vnitřními tak vnějšími faktory. Vnitřní faktory jsou dány též kvalitou a druhem výchozích komponent pro výrobu daného polymeru. Vnější faktory se dělí na chemické a fyzikální na základě toho, které procesy při degradaci převažují.

S degradací polymerních materiálů souvisí vrstevnatost neboli rozvrstvení dané postupně probíhajícím procesem stárnutí, které může začínat od povrchu a postupovat pod povrch polymerních materiálů. Může docházet ke změnám jak z vnější části výrobku, tak z vnitřní části výrobku vlivem rozdílných působících vlivů např. z vnějšku vliv záření, vlhkost a z vnitřku vliv teploty apod. Stárnutí polymerů začíná ihned po výrobě vlivem přirozeného stárnutí. Stárnutí je dále pak urychleno provozními podmínkami a vlivem okolního prostředí. Dochází k tvorbě rozhraní mezi zatíženou částí polymeru a vrstvou polymeru s původními vlastnostmi nebo danými přirozeným stárnutím. [10]

4.1 Chemické stárnutí

Převážně probíhá řetězovou reakcí s tvorbou volných radikálů, iontů. Nejrozšířenější přeměny při procesech stárnutí polymerů jsou takové procesy, které vedou k zasiťování polymerních látek. Dochází ke zpevnění makromolekul díky vzniku příčných chemických vazeb mezi lineárními molekulami. Vznikají oxidací. Změnou chemického složení může docházet k tvorbě různých struktur, k růstu lokálních napětí a ke vzniku trhlin. Výraznější roli během chemického stárnutí hraje elektromagnetické záření, chemicky a biologicky agresivní prostředí. Rozlišujeme tepelné stárnutí, světelné neboli fotostárnutí, radiační stárnutí, chemickou destrukci a biologické stárnutí polymerních materiálů.

4.2 Tepelné stárnutí

Tepelné stárnutí je podmíněno zahříváním polymeru a způsobuje roztržení makromolekul, tzv. degradaci. Proces je často doprovázen depolymerizací.

4.3 Fotostárnutí

Během fotostárnutí polymerních materiálů probíhají fotochemické reakce, v důsledku kterých roste rychlost tvorby volných radikálů vlivem působení fotonů.

4.4 Chemická destrukce

Velký vliv na vlastnosti polymerních materiálů má chemická destrukce vznikající pod vlivem agresivního prostředí. Některé kyseliny mohou snižovat pH polymeru. Voda může způsobit vratnou i nevratnou chemickou změnu polymerního materiálu a vlivem toho může dojít i ke změně fyzikálních vlastností. Ozon ve vysoké míře vyvolává povrchové stárnutí binárním sloučením.

4.5 Biologické stárnutí

V průběhu biologického stárnutí dochází k prorůstání polymeru houbami, bakteriemi a dalšími mikroorganismy. K tomuto způsobu stárnutí může docházet zejména při vystavení polymerních materiálů prostředí živého organismu. Dochází k němu většinou při vystavení polymerních materiálů do kontaktu s živou tkání např. při využití polymeru v lékařských implantátech.

4.6 Fyzikální stárnutí

4.6.1 Krystalizační stárnutí

Krystalizační stárnutí vyjadřuje procesy přeměny polymerních materiálů takové, kdy dochází k přestavbě struktury materiálů, tj. jedná se o krystalizaci vyvolanou relaxačními procesy a změnou stavu v malých lokálních oblastech a to způsobuje vznik mechanických napětí v materiálu, změnu mechanických vlastností, hustoty a objemu.

4.6.2 Mechanické stárnutí

Během působení nerovnoměrně rozděleného napětí přes jednotlivé chemické vazby může dojít v polymerních látkách k roztržení některých vazeb v případě, že dané napětí překročí mez pevnosti. Mechanické napětí může vzniknout jak vlivem vnějších faktorů, ale i v průběhu samotné výroby a při následném využití polymeru.

4.6.3 Degradace polymerů zářením

Radiační odolnost je schopnost zachovávat si své mechanické vlastnosti, fyzikální vlastnosti, elektrické vlastnosti apod. během působení záření. Hlavní ukazatelé pro nevratné změny v mechanických vlastnostech polymerních materiálů jsou tvrdost, mez pevnosti, modul pružnosti a mez kluzu. V případě fyzikálních vlastností je to změna hustoty.

V případě organických látek se tyto změny nazývají radiačním stárnutím nebo radiační degradací. Změny jsou podmíněny zejména chemickými reakcemi volných radikálů, které vznikají při procesu ozařování, s kyslíkem. U většiny polymerních látek při tomto procesu dochází ke křehnutí a klesá odolnost proti mechanickému zatížení. Tento pokles se projevuje rychleji než změna dalších fyzikálních vlastností.

4.6.3.1 Změny vlastností polymerních látek vlivem působení záření

Změny vlastností polymerních látek při působení vyšších energií jsou podmíněny i dalšími radiačně chemickými procesy

- Dochází ke zpevňování makromolekul na základě toho, že vznikají příčné chemické vazby mezi lineárními makromolekulami. Dochází k tzv. příčnému síťování polymerů.

- Dochází k destrukci makromolekul s tvorbou makromolekul menší délky a uvolněním některých látek při destrukci vedoucí až k tvorbě a přetvoření na vazkou tekutinu.
- Dochází ke změně počtu a druhu dvojných vazeb.
- Dochází k oxidaci v případě přístupu kyslíku k polymernímu materiálu.
- Dochází i k řadě dalších reakcí, které jsou iniciovány zářením na základě dalších změněných podmínek.

Dopad vlivu záření na polymerní materiály je ovlivněný též aktuální působící teplotou, tj. s rostoucí teplotou narůstá též vliv záření.

5. Vybrané metody hodnocení pro účely práce

5.1 Nanoindentační vnikací metoda

Nanoindentační metoda patří mezi metody hodnocení tvrdosti materiálů s možností hodnocení v povrchových vrstvách materiálů a materiálových systémů. Patří mezi statické zkoušky tvrdosti, vnikací zkoušky tvrdosti a použitím Vickersova indentoru nebo Berkovichova indentoru mezi Vickersovi zkoušky. Vzhledem k malé hloubce pronikání ovšem nelze mnohdy využít možnosti proměření velikosti vtisků a tak se využívá záznamu tzv. indentační křivky tj. závislosti hloubky proniknutí indentoru v závislosti na působící normálové síle, která je zaznamenávána v průběhu indentačního měření v celém jeho průběhu. Původně je tato metoda určeno pro hodnocení mechanických vlastností tenkých vrstev, které mají velmi malou tloušťku a je potřeba zabezpečit měření tak, aby nebyly výsledky ovlivněny základním materiálem tj. aby byla splněna podmínka hloubky vtisku max. desetina tloušťky vrstvy. V tom případě je potřeba volit zatížení tak, aby byla malá hloubka proniknutí indentoru, a proto se následně přistupuje k hodnocení indentačních křivek, nikoli však k proměřování vtisků po indentaci. [11]

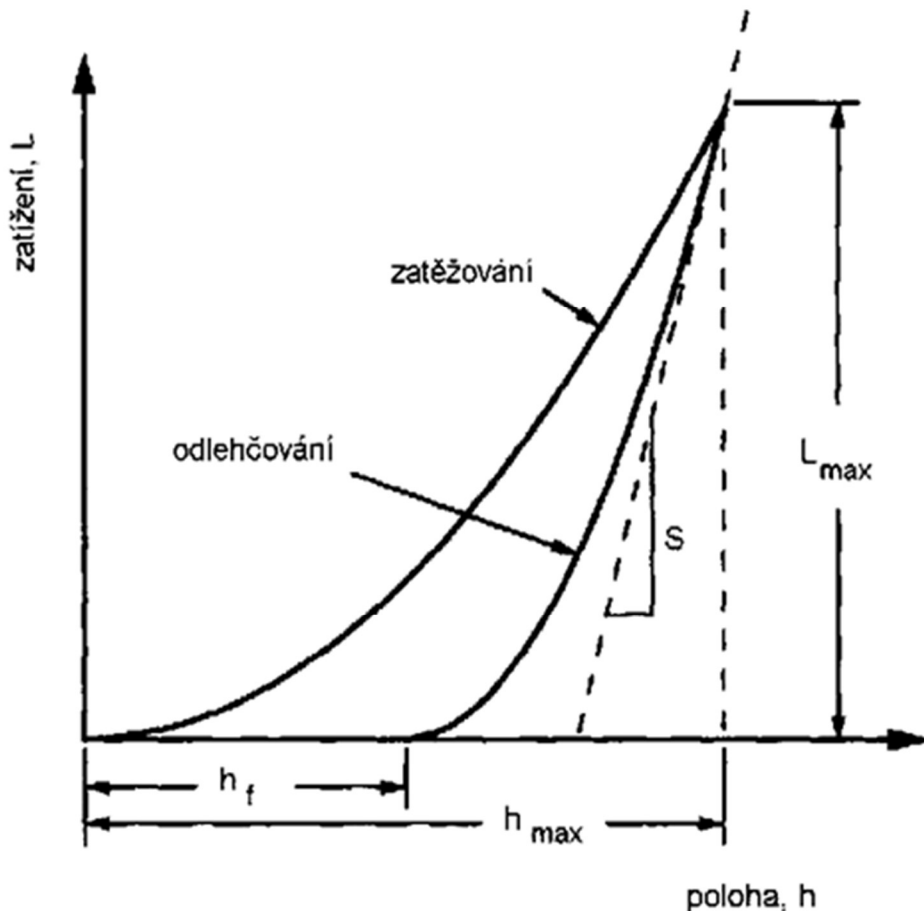
Vzhledem k tomu, že degradační procesy materiálů vychází převážně od povrchu interakce s degradačním prostředím, pak lze říci, že degradačními – stárnoucími procesy polymerů dochází ke vzniku rozvrstvení těchto materiálů či materiálových systémů a můžeme na to pohlížet jako na hodnocení povrchových vrstev, které zde vznikají degradačními procesy a ne technologickými procesy. Proto lze s výhodou využít nanoindentačního měření pro zachycení počátečních fází stárnoucími procesů vyvolaných různými vlivy jako je teplota, záření, vlhkost, mechanické opotřebení apod.

Nanoindentační měření je možné provádět v různých modech měření. V korelaci s klasickou mikrotvrdostí je ve své podstatě mod zvaný mod 1, při kterém dochází k záznamu indentační křivky tj. závislosti hloubky proniknutí indentoru na normálové zatížení v průběhu procesu zatěžování, ale i v časové prodlevě při maximálním zatížení. Následně z maximální hloubky proniknutí indentoru je stanovována tvrdost materiálu. V případě elastických materiálů indentační metody vycházející z proměřování vtisků jsou nepoužitelné, kdežto záznam hloubka – síla zachycuje informace o tvrdosti i elastického materiálu. Z tohoto důvodu je tato metoda použitelná i pro měření polymerních materiálů s výraznou elasticitou. Stárnoucí proces polymerů je často spjatý právě se ztrátou elasticity a přechodu elastické deformace na plastickou.

V případě záznamu celého průběhu indentace získáváme mnohem více možností pro hodnocení velice rozdílných materiálů a materiálových systémů z pohledu tvrdosti, ale i poměru elastické a plastické deformace neboli i pro případy čistě elastických materiálů. V tomto modu lze měřit a rozlišit tři stavy materiálů. Prvním stavem je čistě elastická deformace, což je v případě, kdy odlehčovací část indentační křivky je rovnoběžná se zatěžovací částí indentační křivky. V případě že odlehčovací část indentační křivky nezávisí na normálovém zatížení, tak se jedná o čistě plastickou deformaci, nebo o porušení materiálu během indentace. V případě křivky mezi těmito dvěma se jedná o elasticko plastický materiál a lze vyhodnocovat též poměr elastické a plastické deformace. Přejít mezi více elastickým stavem polymerního materiálu k méně elastickému mnohdy charakterizuje již začínající proces stárnutí polymeru vlivem působících vlivů.

Podíl elastické a plastické deformace lze určovat z ploch pod příslušnou větví indentační křivky, tj. elastickou lze určit z plochy pod návratovou částí křivky a plastickou deformaci

z plochy pod zatěžovací částí indentační křivky. Na obrázku je vyobrazen schematickým průběh indentační křivky.



Obrázek 5-1: Schématické znázornění indentační křivky [11]

L_{max} – maximální zatižení hrotu

h_{max} – hloubka proniknutí při maximálním zatižení

h_f – hloubka proniknutí po odlehčení

S – sklon počátečního úseku odlehčovací fáze křivky

5.1.1 Nanoindentor Shimadzu DUH-202

Umožňuje zatižení řádově mN v rozsahu cca od 0.1 mN do cca 2 000 mN. Výhodou je navíc možnost nastavení parametrů měření v širokém rozsahu a to nejen normálového zatižení ale i podmínek zatěžování, které jsou velice důležité právě z pohledu hodnocení polymerních materiálů. Jedná se zejména o rychlost zatěžování, která se pohybuje od 0.001 do 70 mN za sekundu. Tím je umožněno sledovat rozdíly v chování při různých rychlostech zatěžování. Další důležitou nastavitelnou veličinou je časová prodleva při maximálním zatižení i při odlehčení. Nastavení je možné od 1 s do 999 s. Tím je možné sledovat změny v případném tečení právě polymerních materiálů. [12]



Obrázek 5-2: Nanoindentor Shimadzu DUH 202 [12]

5.1.1.1 Měření s využitím rozdílných módů měření.

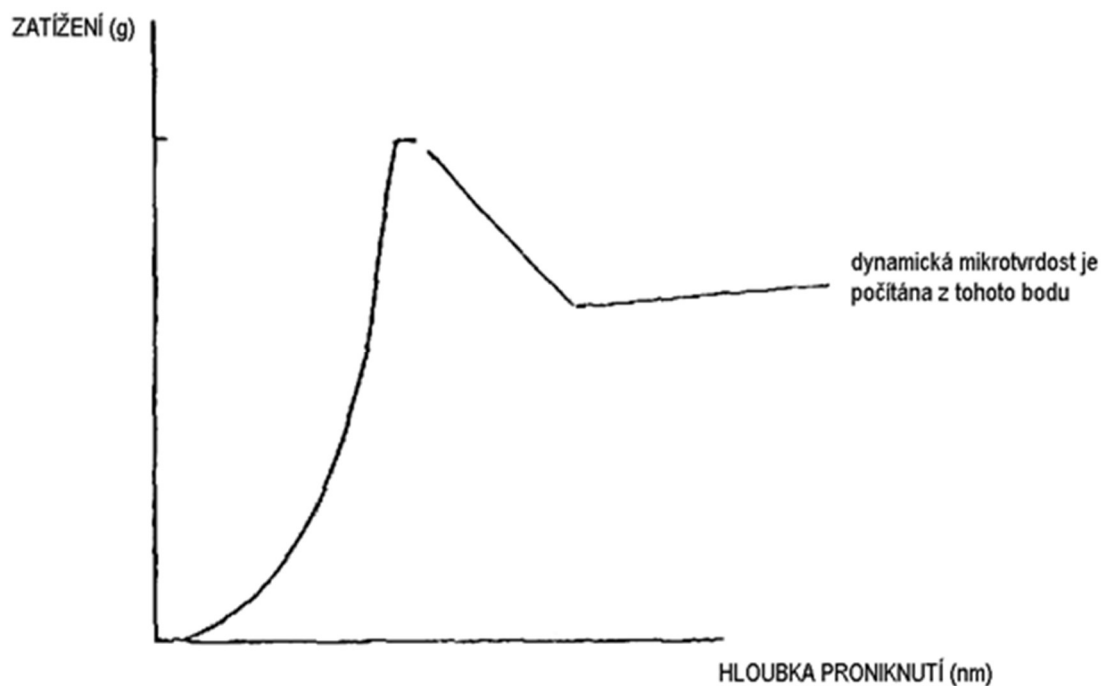
5.1.1.1.1 Mód 1

U tohoto modu je nastavitelné maximální zatížení, rychlost zatěžování a časová prodleva při maximálním zatížení. Záznamem je indentační křivka při zatěžování a v prodlevě při maximálním zatížení.

Tvrдост se určí podle vztahu

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

Kde DHV_1 je hodnota tvrdosti, L_{\max} je velikost maximálního zatížení, A_{\max} je velikost vtisku po prodlevě, h_{\max} je maximální hloubka proniknutí indentoru, k je konstanta volená dle tvaru indentoru. Schematické vyobrazení je na obrázku.



Obrázek 5-3: Mód 1 [12]

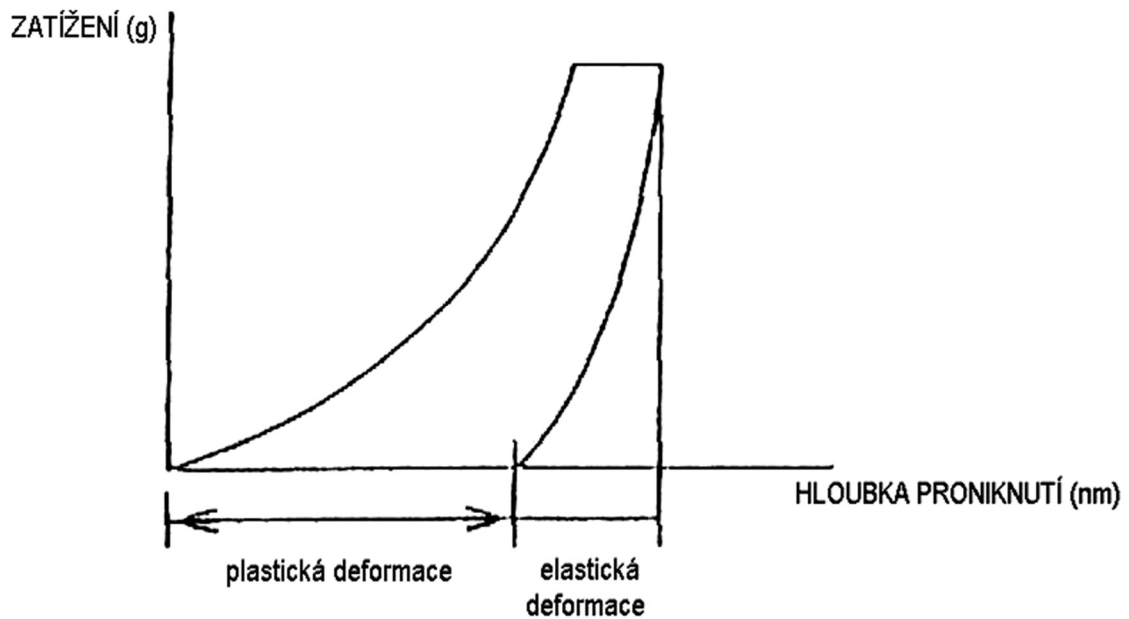
5.1.1.1.2 Mód 2

Měření je podobné jako u modu 1 s tím rozdílem, že jsou získávána i data při odlehčování a časové prodlevě po odlehčení, což je právě velice potřebné pro hodnocení rozdílů v elastické a plastické deformaci a pro hodnocení relaxace po odlehčení. Kromě tvrdosti lze tudíž stanovovat též změny v elastické a plastické deformaci.

Zde se tvrdost vypočte dle vztahu

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

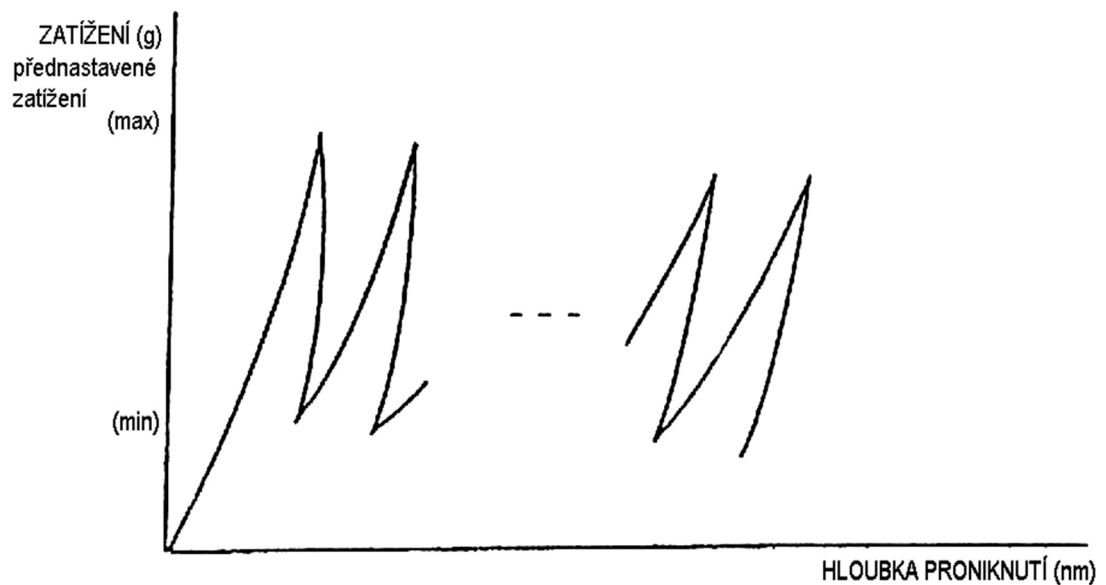
Kde DHV je tvrdost, L_{\max} je maximální zatížení, A_f je plocha vtisku po odlehčení, h_f je hloubka proniknutí indentoru a k je konstanta tvaru indentoru. Schématické znázornění je na obrázku.



Obrázek 5-4: Mód 2 [12]

5.1.1.1.3 Mód 4

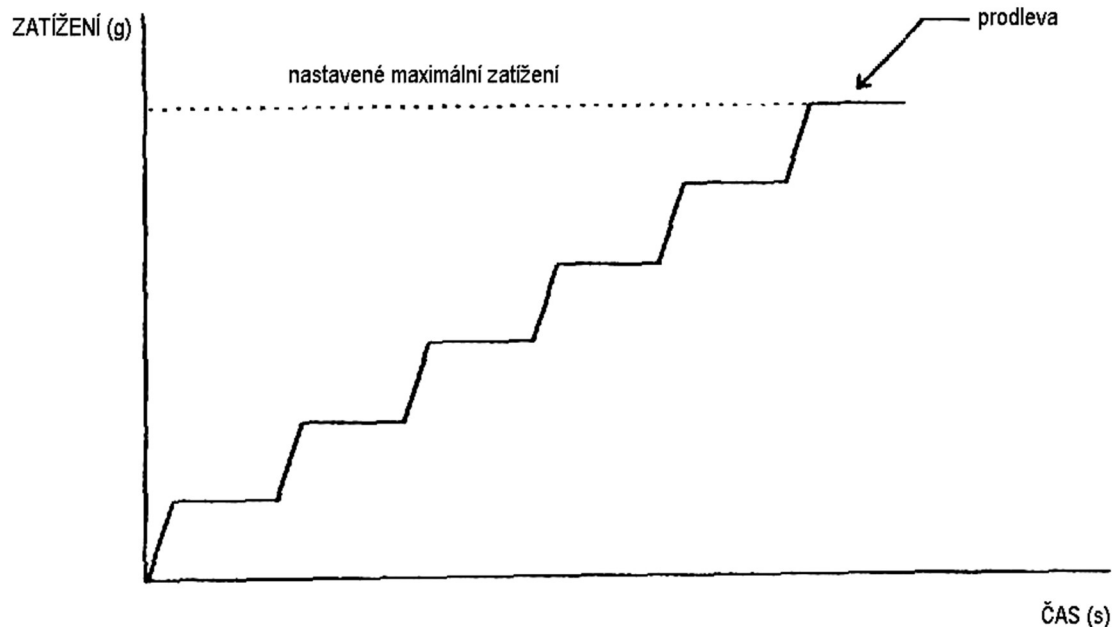
Tento mód se řadí mezi cyklické mody, které již umožňují nejen hodnocení mechanických vlastností a chování ale již ukazují na odolnost proti vnikání indentoru při opakovaném zatěžování s rozdílně umožněným rozvojem deformace volbou rychlostí zatěžování a relaxace při odlehčování. Mód 4 umožňuje z části ukázat na odolnost proti lokálnímu únavovému namáhání. Při tomto modu dochází k opakovanému zatěžování a odlehčování stále do stejné maximální a minimální hodnoty normálového zatížení. Je možné řídit rychlost zatěžování a počet cyklů až do maxima 250 cyklů. Schematické vyobrazení je na obrázku.



Obrázek 5-5: Mód 4 [12]

5.1.1.1.4 Mód 6

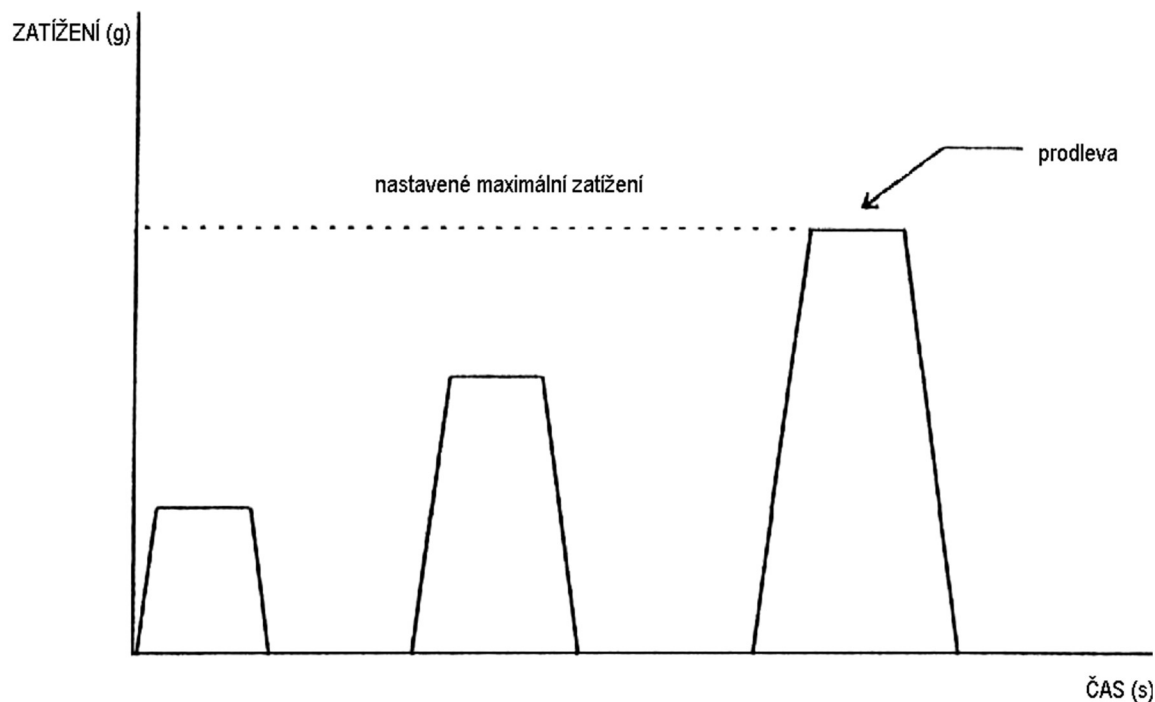
Tento mód je tzv. krokový mód s tím, že postupně dochází k pronikání v jednotlivých krocích do větší hloubky materiálu s postupným růstem normálového zatížení a v časové prodlevě se sleduje rozdíl v růstu pokračující deformace při konstantním zatížení zejména u měkkých a elastických materiálů. Proces zatěžování je možné rozdělit až na 20 kroků. Schematické znázornění je na obrázku.



Obrázek 5-6: Mód 6 [12]

5.1.1.1.5 Mód 7

Je další cyklický mód, který umožňuje sledovat více informací o chování povrchu materiálu ve více hloubkách a též zachytávat probíhající změny vyvolané cyklickým zatěžováním. Zatěžuje se v krocích tak, že v každém kroku narůstá síla do předem určeného zlomku maximální síly s následným odlehčením do předem nastavitelné minimální síly. V dalším kroku dochází k zatížení do vyšší hodnoty normálové síly a opět odlehčení. Tak se postupuje až po dosažení maximální normálové síly nastavené na začátku měření. Je možné opět řídit rychlost zatěžování a tím sledovat změny u materiálů, u kterých má výrazný vliv rychlost zatěžování, což je právě případ polymerních materiálů. Schematické vyobrazení průběhu indentační křivky je na obrázku.



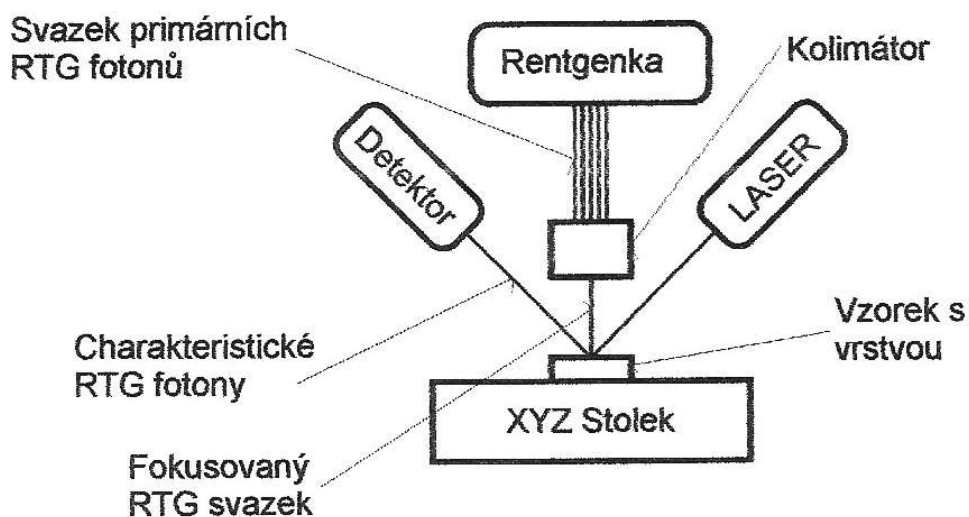
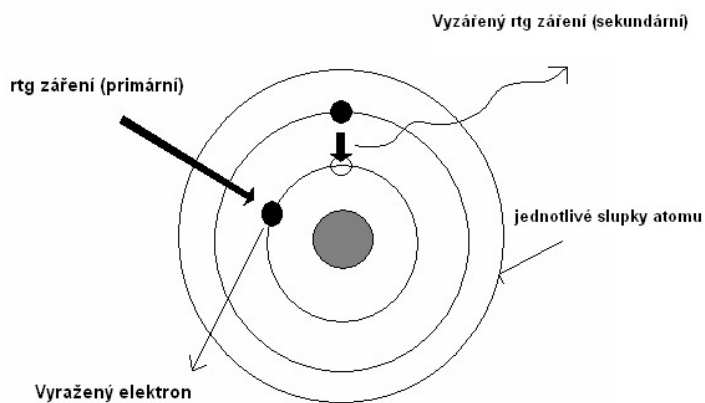
Obrázek 5-7: Mod 7 [12]

5.2 Rentgenová fluorescenční analýza

Rentgenová fluorescenční analýza se řadí mezi nedestruktivní analytické metody. Pozorují se elektromagnetická charakteristická spektra, která jsou zaznamenávána z interakce rentgenového záření s povrchem materiálu a obsahují energetické rozložení vycházející z přechodů elektronů mezi jednotlivými energetickými atomovými hladinami. Tím v sobě nesou informaci o chemickém složení povrchu. Je aplikováno rentgenové záření, které vybudí elektron z vnitřní slupky obalu atomu do vyšší hladiny. Vzhledem k přechodu elektronu z vyšší hladiny vlivem přechodu atomu do stabilního stavu se uvolní energie v podobě fotonu. Může dojít k přemístění více elektronů, a proto se uvolňuje celé spektrum fotonů, neboli zaznamenává se rentgenové fluorescenční spektrum, které dává informaci o chemickém složení v povrchových vrstvách. Vzhledem k pronikání záření u kovových materiálů do hloubky cca 50 mikrometrů, lze z naměřených spekter usuzovat též na změny v tloušťce povrchových vrstev. V případě polymerních materiálů dochází, dokonce často podle tloušťky vzorku, k průchodu záření skrz celý vzorek. [13]

Jedná se tedy o metody, kdy je sledováno sekundární rentgenové záření. V ionizovaných atomech primárním zářením dochází k zaplňování mezer po uvolněných elektronech a uvolňuje se při tom charakteristické rentgenové záření. Tento zářivý přechod se nazývá luminiscence a při rychlém procesu jde o fluorescenci.

Pomocí této metody lze chemické složení měřit s omezením podle použitého detektoru, tj. v případě použitého přístroje v této práci nelze měřit lehké prvky a pro přesné stanovení chemického složení je potřeba realizovat speciální kalibrace na základě vhodných standardů. Je možné nastavovat velikost měřené plochy s využitím různých kolimátorů a realizovat profilová měření přes vybrané oblasti vzorků nebo výrobků.



Obrázek 5-8: Schéma měření pomocí XRF na zařízení CMI 950 [13]



Obrázek 5-9: Přístroj Oxford Instrument CMI950 [13]

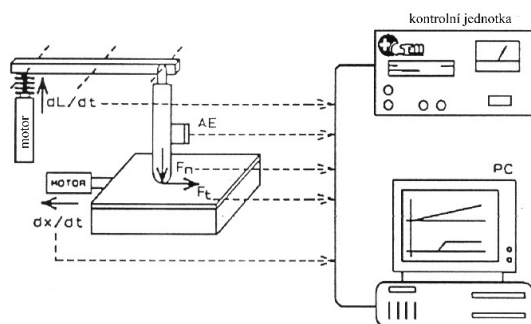
5.3 Vrypová indentační zkouška

Vrypová indentační zkouška patří mezi metody pro hodnocení vlastností povrchu. Měří se šířka vrypu, z které lze odvodit tvrdost povrchu. Dále se pomocí vrypové zkoušky hodnotí vlastnosti tenkých vrstev a to adheze tenké vrstvy k základnímu materiálu. Při vrypové zkoušce může dojít k odtržení tenké vrstvy od základního materiálu, případně při proniknutí do základního materiálu lze měřit tloušťku tenké vrstvy. Z toho vyplývá, že tato zkouška lze využít pro hodnocení odolnosti proti poškrábání materiálu, hodnocení tvrdosti, hodnocení vlastností tenkých vrstev, hodnocení houževnatosti materiálu.

Podobně jako v případě statické indentace i zde se realizují měření z pohledu různě odolných materiálů, a to vysoké tvrdosti a vysoké přilnavosti, ale též se realizují měření pro méně odolné materiály tj. s nižší tvrdostí a menší přilnavostí případně kohezivní soudržností apod. Z tohoto pohledu se mluví o přístrojích makroscratch tester (velká normálová zatížení – velká hloubka pronikání indentoru), mikroscratch tester (menší, střední normálová zatížení – menší hloubka pronikání indentoru) a nanoscratch tester (malá normálová zatížení, malé hloubky pronikání, hodnocení málo odolných materiálů a velmi tenkých vrstev). Velmi důležitá je hloubka pronikání indentoru, odolnost materiálového systému a tloušťka povrchových hodnocených vrstev. Pro hodnocení ve vyšších hloubkách se směřuje měření pro využití makroscratch testeru a pro sledování povrchové změny v iniciačním stádiu a velmi tenké vrstvy a vrstvy s nízkou odolností se přechází až na nanoscratch testerová hodnocení. Vzhledem k zaměření hodnocení v této práci dále soustředíme pozornost na možnosti nanoscratch testeru, i když pro hodnocení prostupu změn do vyšších hloubek lze využít již i makroscratch testerových hodnocení.

Při vrypové indentaci je celá řada měření různých veličin přinášejících komplexní informace o vlastnostech a chování v povrchových vrstvách a o odolnosti povrchových vrstev proti různým způsobům namáhání. Je řízena a zaznamenávána normálová síla, dále

je měřena tečná síla a tudíž je měřen i koeficient tření, v moderních přístrojích je zaznamenávána hloubka indentace a přidávána jsou profilová měření. Po vrypové indentaci je sledována morfologie porušení uvnitř a v okolí stop po indentaci tj. v okolí a uvnitř vrypů. Pro zvýraznění porušení se využívají různé možnosti světelné mikroskopie s využitím tmavého a světlého pole, polarizovaného světla a Nomarského diferenciálního kontrastu. Pro zachycení vzniku a vývoje porušení u makroscratch testeru je zaznamenáván akusticko emisní signál od držáčku indentoru. Následně po vrypové indentaci jsou aplikovány další metody vyhodnocení vrypů pro získání informací o míře narušení, hloubky porušení a charakteru porušení. V neposlední řadě při opakované vrypové indentaci jsou realizovány zkoušky opotřebení a odolnosti proti třecímu a deformačnímu namáhání v lokálních místech. Díky řízení rychlosti zatěžování, rychlosti pohybu vzorku pod indentorem a geometrie indentačních těles lze dosáhnout širokého rozsahu různých způsobů namáhání povrchových vrstev a tím zjišťování odolnosti proti různým způsobům namáhání. [11]



Obrázek 5-10: Schematické znázornění vrypové zkoušky [11]

F_n - normálová síla, F_t - tangenciální síla působící ve směru pohybu vzorku, AE - signál akustické emise, dx/dt - rychlost posuvu vzorku, dL/dt - rychlost zvyšování síly.

5.3.1 Nanoscratch tester Anton Paar NST 3

Skládá se z několika částí, které umožňují komplexní realizaci vrypových i statických indentačních testů. Hlavní součástí je zatěžovací hlava, která umožňuje změny rozsahu měření na základě použití různých tzv. cantileverů (konzola), které se liší rozsahem zatížení a citlivostí nastavení zatížení a citlivostí měření hloubky pronikání indentoru. [14]



Obrázek 5-11: Anton Paar NST 3 [14]

Přístroj umožňuje využití různých rozsahů normálového zatížení pomocí použití různých cantileverů (konzola). Pro standard cantilever (standardní konzola) je maximální zatížení 100 mN, pro high resolution cantilever (konzola pro vysokou přesnost) je maximální zatížení 10 mN a pro high load cantilever (konzola pro vysoké zatížení) je maximální zatížení 1000 mN.

Přístroj umožňuje při realizaci vrypového testu měřit a zaznamenávat tečnou sílu na základě speciálního stolku pro uchycení vzorků. Rozsah měření tečné síly je opět dán podle použité konzoly.

Podobně jako v případě nanoindentačních měření statických je zde v průběhu měření zaznamenávána aktuální hloubka proniknutí indentoru v rozsahu až do 600 μm .

Pro hodnocení změn vlastností a chování při stárnoucích procesech je velice výhodná možnost opět změny rychlosti zatěžování pro High load cantilever 0 až 100 N/min, pro Standard cantilever 0 až 10 N/min a pro High resolution cantilever 0 až 1 N/min. Změnu zatěžování povrchu lze realizovat též změnou rychlosti pohybu stolku pod indentorem a to v rozsahu až do 600 mm/min.

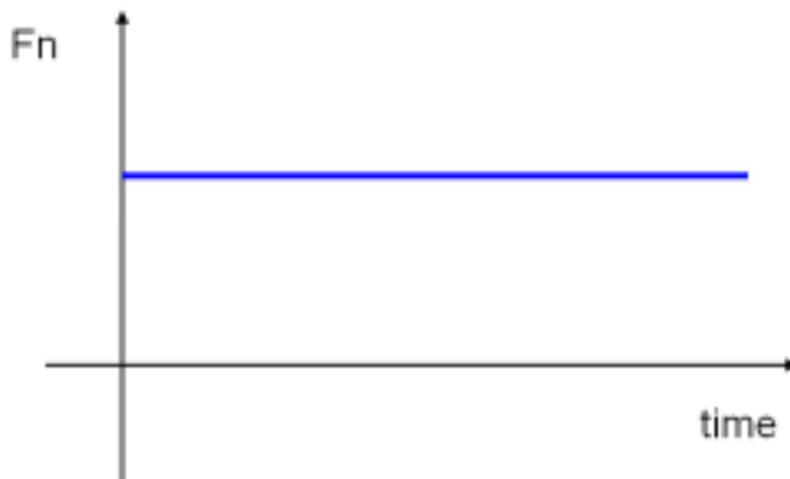
Přístroj lze použít pro realizaci vrypové ale i statické indentace v případě nepohyblivého stolku pod indentorem.

Přístroj umožňuje opět celou řadu modů měření jako v případě nanoindentoru. Zde uvedeme ty nejdůležitější s ohledem na využití měření pro tuto práci.

5.3.1.1 Constant load (konstantní zatěžování)

Tento mód umožňuje realizovat vrypový test s konstantní normálovou silou s nastavitelnou délkou vrypu a nastavitelnou rychlostí pohybu stolku pod indentorem. Dochází k nárůstu normálové síly a po dosažení přednastavené hodnoty se začne stolek pod indentorem pohybovat. Je možné nastavit měření tzv. prescan, kdy je možné před samotným měřením změřit profil povrchu v místě měření, a tzv. postscan, kdy je možné změřit profil po provedení vrypu a tudíž zjistit stav konečné plastické deformace. V průběhu měření je

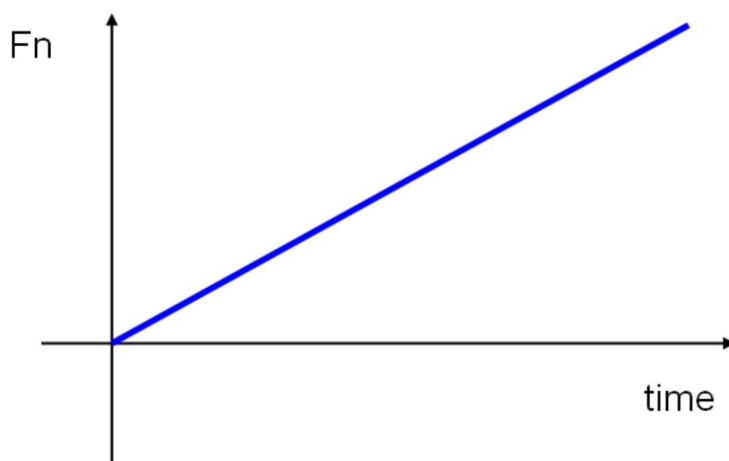
zaznamenávána normálová síla, tečná síla, aktuální hloubka indentoru. Následně probíhá možnost dokumentace morfologie porušení s využitím mikroskopu s nastavením různého zvětšení pomocí objektivů 5x, 20x, 50x a 100x a záznamu vrypu kamerou s možností multifocus a realizace panoramatického snímku celého porušení v okolí a uvnitř vrypu.



Obrázek 5-12: Mód Constant load [14]

5.3.1.2 Progressive load (rostoucí zatížení)

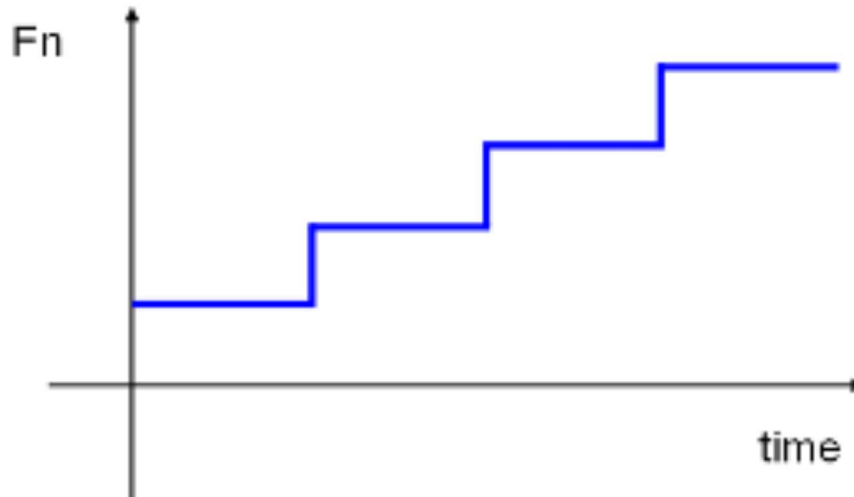
Tento mód umožňuje realizovat vrypový test s postupně se měnící rostoucí normálovou silou definovanou rychlostí a definovaným pohybem stolku se vzorkem pod indentorem. Síla je rovnoměrně rozložena přes celou délku vrypu. Opět je možné provádět tzv. prescan a postscan pro zachycení vstupního reliéfu a následné konečné plastické deformace po provedení vrypového testu. Lze měnit nastavení rychlosti růstu síly nebo rychlosti pohybu stolku pod indentorem a nastavit konečnou délku vrypu. Po provedení vrypu lze opět realizovat dokumentaci morfologie porušení v okolí a uvnitř stopy vrypu s využitím různého zvětšení mikroskopu a záznamu s využitím multifocusu a panoramatického snímkování. Tento mód je vhodné využívat spíše v případě homogenního povrchu pro zjišťování prvního vzniku adhezivního nebo kohezivního porušení a jejich rozvoj s růstem normálové síly. Během měření je opět možné zaznamenávat průběh tečné síly jak v rozložení přes délku vrypu tak v závislosti na normálové síle.



Obrázek 5-13: Mód Progressive load [14]

5.3.1.3 Incremental load (přirůstkové zatěžování)

Tento mód umožňuje realizovat vrypový test s krokovým konstantním zatěžováním. Je nastaveno maximální zatížení, kterého je dosaženo postupným nárůstem zatížení na základě přednastavených kroků zatížení. Opět je zde nastavitelný prescan a postscan, dokumentace morfologie porušení v okolí a uvnitř vrypu a během měření je zaznamenávána tečná síla a aktuální hloubka indentoru. Pro celý proces zatížení je volena nastavitelná hodnota rychlosti zatěžování nebo rychlosti pohybu stolku a konečná délka vrypu.



Obrázek 5-14: Mód Incremental load [14]

Dále jsou umožněny módy měření v podobě Single scratch tj. provedení jednoduchého vrypového testu a Multipass scratch test tj. provedení opakovaného vrypu do stejného místa tedy realizaci zkoušky opotřebení třením indentoru o povrch materiálu s vyvoláním tečného zatěžování s možností realizace všemi výše uvedenými módy. Měření je možné realizovat v obou směrech pohybu stolku pod indentorem. Po provedení těchto typů měření je možné realizovat dokumentaci změny deformace s časem s využitím multi postscanu, kde lze sledovat návrat deformace po provedeném měření tj. zdeformování povrchu.

Vrypovou indentaci lze realizovat jak v podobě zatěžování, tak v podobě odlehčování, tj. s využitím řízení nárůstu normálové síly i s využitím snižování normálové síly od maximální hodnoty k minimální a to ve všech modech měření.

Pro realizaci různých měření z pohledu většího či menšího pronikání indentoru a měření více či méně odolných materiálů a z pohledu druhu získávaných informací jsou využívány pro měření indentory různých materiálových a geometrických charakteristik. Jako materiál indentoru se používá diamant nebo slinutý karbid. Geometrie indentoru bývá typu Rockwell, nebo kužel s úhlem 60°, nebo 90°. Rádus špičky bývá 2 μm , 5 μm , 10 μm , 20 μm , 50 μm , 100 μm , 200 μm , 500 μm , nebo 800 μm . Pro statickou indentaci lze využít i jiných geometrií a to indentory typu pravidelný čtyřboký jehlan Vickers, pravidelný trojboký jehlan Berkovich případně Knoopův indenter.

5.4 Komory pro realizaci stárnocích procesů

Na základě výše uvedeného lze realizovat měření iniciace a průběhu stárnocích procesů vyvolaných různými procesy jako je teplota, radiace, vlhkost apod. Dále je ale potřeba zjišťování vlivu jednotlivých procesů stárnutí na vlastnosti a chování materiálů a materiálových systémů zejména polymerní a kompozitní povahy. Je potřeba realizovat procesy teplotního a radiačního zatížení v aproximaci reálných podmínek ale i ve vazbě na

zachycení postupných změn od začátku vzniku stárnoucích procesů se snahou predikce vývoje změn vlastností a chování vlivem stárnoucích procesů různého charakteru. Na to je možné využít možností simulačních komor pro různé vlivy a prostředí. V této práci se zejména jedná o simulaci procesu radiačního stárnutí vyvolaného slunečním zářením a simulaci procesu teplotního stárnutí s pomocí teplotních komor s přesnou regulací teploty v potřebném rozsahu s možností dlouhodobého zatěžování.

5.4.1 Komora pro simulaci teplotních stárnoucích procesů

Jedná se o komoru Elastocon EB 23, která umožňuje simulovat teplotní podmínky a dlouhodobě s vysokou přesností udržovat prostředí řízené zvýšené teploty a to v rozsahu až do 200 °C s možností řízení proudění vzduchu. Komora obsahuje 4 komůrky pro umístění zkušebních vzorků. [15]

K této komoře je rozšířeno vybavení o možnosti měření relaxace v tlaku pomocí Loading Cell s nastavitelným zatížením až do 1000 N s možností měření až do teplot 200 °C. Je zde umožněno nastavení teplotních podmínek na dlouhé časové úseky tj. až 1000 hodin za konstantních podmínek zatěžování teplotou a s měřením relaxace s využitím relaxačního vybavení na tlak až do 1000 N ve dvou komorách teplotní komory. Zařízení umožňuje nastavit množství zaznamenávaných dat, možnost nastavení data spuštění testu a zastavení testu apod.



Obrázek 5-15: Teplotní komora Elastocon, typ EB [15]



Obrázek 5-16: Relaxační Loading Cell pro měření relaxace v tlaku do 1000 N [15]

5.4.2 Komora pro simulaci stárnocích procesů vlivem slunečního záření

Jedná se o komoru Q-Lab Q-Sun Xe3, která umožňuje simulovat vliv slunečního záření s využitím 3 xenonových lamp s UV zářením, které mají dlouhou životnost a stabilní dlouhodobé záření v potřebných vlnových délkách. Pro zajištění přesných podmínek je prováděna přesná kalibrace měřících čidel a to jak záření, tak teploty a vlhkosti. V této komoře lze nastavit podmínky různého světelného zatížení s využitím třech UV lamp a s využitím různých filtrů pro simulaci různých podmínek osvitů sluncem. [16]

Měření lze realizovat též za podmínek řízené vlhkosti prostředí, která je jednak měřena přímo v komoře, tak v okolí komory a řízena na základě vstupu demineralizované vody a vnitřního přídavného ohřevu.

Je možné realizovat kombinované procesy zatěžování např. střídavého zatěžování svícením a následným ustálením ve tmě podle reálných podmínek. Jako další možnost rozšíření je umožnění testování se střídavým svícením s řízením podmínek teploty a vlhkosti, vystavení tmy s řízenou teplotou a vlhkostí a s možností střídavého sprchování demineralizovanou vodou, kde sprchování může být jak za podmínek tmy, tak za podmínek různého svícení. Při procesu zatěžování světlem je možné tedy řídit i nezávisle teplotu mimo způsob ohřevu vlivem svícení v testovací komoře a realizovat zatěžování současně světlem a teplem a střídavě měnit teplotu v podmínkách prostředí tmy a světla. Pro změnu záření je možné využít též různých filtrů, které umožňují realizovat podmínky denního svícení přímého, ale např. též simulovat vliv slunečního záření přes sklo apod. Komora dále umožňuje realizaci zatěžování též reálných vzorků vzhledem k dostatečné velikosti prostoru pro umístění vzorků a tím je možné měnit podmínky též geometrií umístění vzorků. Testy je možné realizovat s dlouhodobým působením i 1000 hodin.



Obrázek 5-17: Sluneční komora Q-Lab Q-Sun Xe3 [16]

6. Výsledky měření

K měření byly připraveny vzorky ze skla světloometu využitím materialografické řezačky. K dělení materiálu byl zvolen diamantový řezný kotouč, který je nevhodnější k dělení plastů. Vzorky byly zhotoveny z nového světloometu i ze starého, aby bylo možno porovnat rozdíl ve vlastnostech a chování těchto různých stavů, kdy jeden světlomet byl poškozen při běžném provozu a druhý byl vystaven simulaci provozních podmínek.

Vzorky z nového skla byly rozděleny do několika skupin, kdy jedna skupina byla ponechána v původním stavu, a ostatní skupiny byly vystaveny různým kontrolovaným podmínkám zatížení a tím bylo vyvoláno řízené stárnutí různými vlivy.

Jedna skupina vzorků byla umístěna do teplotní komory Elastocon do teplotních podmínek stanovených na základě měření teplotního zatížení skla reflektoru při svícení a na základě venkovních provozních podmínek. Jako optimální pro simulaci podmínek byla tedy stanovena teplota 60 °C a bylo nastaveno vhodné proudění vzduchu v komoře. Do komory byly vloženy vzorky z nového i starého světloometu. Zatížení probíhalo 1000 hodin pro první část vzorků a 2000 hodin pro druhou část vzorků.

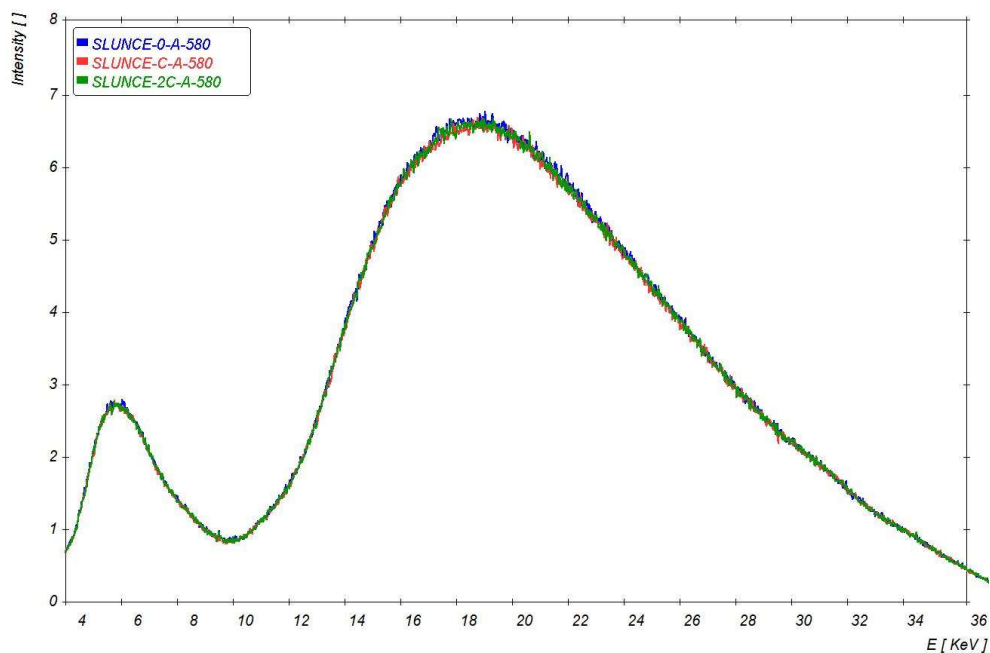
Druhá skupina vzorků byla vložena do sluneční komory Q-Sun a zde byly nastaveny podmínky dlouhodobého zatěžování s řízenou teplotou v komoře na 55 °C a teplotou černého panelu 70 °C. Vlhkost byla nastavena na 50%. Zatěžování probíhalo svícením třech xenonových lamp tak, aby vyvolávaly 60 W/m² a světlo procházelo přes filtr simulující denní polední světlo slunečního záření. Proces byl nastaven v cyklu změny tak, že po určité době docházelo pouze ke svícení lamp a v dalším kroku docházelo při svícení ke sprchování demineralizovanou vodou. Vzorky z nového i ze starého skla byly vystaveny těmto podmínkám opět po dobu 1000 hodin pro první část vzorků a 2000 hodin pro druhou část vzorků. Protože sklo světloometu je z vnější strany opatřeno povrchovou úpravou, byly některé vzorky umístěny do komory upravenou stranou směrem k záření a některé vzorky upravenou stranou směrem k podložce. Díky tomuto uspořádání lze měřit vliv povrchové úpravy na změny vlastností a chování materiálu.

Dále byly vzorky vystaveny zatížení při vyšších teplotách a to 100 °C opět v řízených podmínkách v suchém prostředí a též při teplotách 85 °C v demineralizované vodě. Vzhledem k množství experimentů ale tyto vzorky nejsou obsaženy v této práci.

V rámci práce byly testovány možnosti vybraných analytických metod pro zachycení i malých prvotních změn vyvolaných stárnocími procesy. Pro tyto analýzy bylo potřeba navrhnout a optimalizovat parametry měření pro zpřesnění a zvýšení citlivosti metod pro zachycení i malých změn a rozdílů.

6.1 Rentgenová fluorescenční analýza

Nejdříve byly vzorky měřeny s využitím RTG fluorescenční analýzy. Toto měření zachycuje změnu podoby RTG fluorescenčních spekter. Tato analýza je vhodnější k měření prvků vyšších hmotnostních čísel, přesto lze drobné změny pozorovat i v případě použitého plastu.

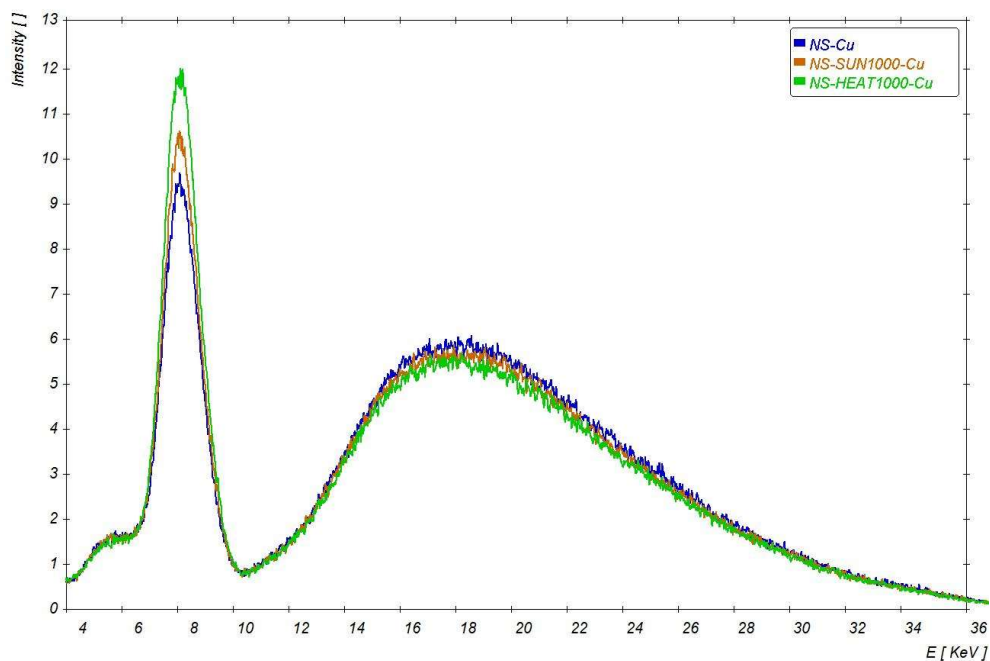


Graf 6-1: RTG fluorescence – bez podkladu

Naměřená RTG spektra na vzorkách sklíčka bez zatížení (modrá barva), po 1000 hodinách (červená barva) a po 2000 hodinách (zelená barva) vlivu slunečního záření.

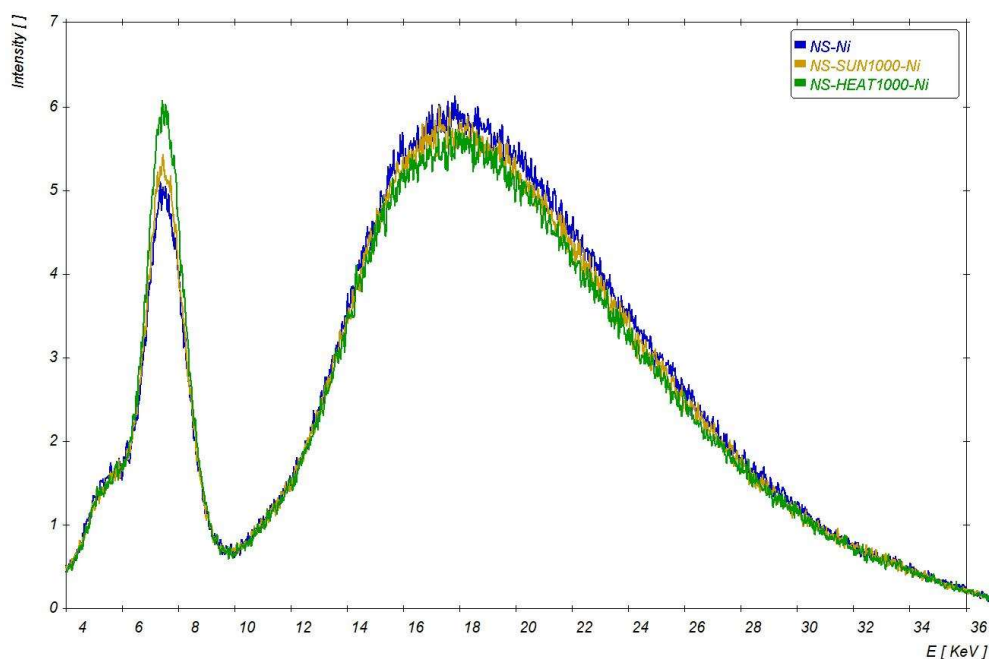
Změny jsou v tomto měření velmi malé, ale přesto pozorovatelné.

Další možnost měření pomocí RTG fluorescence je využití změny hustoty a struktury. Díky těmto změnám dochází k rozdílnému pronikání RTG záření. RTG paprsek v případě takto tenkého plastového vzorku prochází skrz vzorek a je měřen i materiál podkladu. Pro přesnější výsledky měření použitých vzorků lze tedy využít jako podkladové materiály čisté kovy (vzorky kovů určené ke kalibraci přístroje, čistota těchto kovů se blíží 100%). Jako podklad byla zvolena nejprve čistá měď (Cu), poté čistý nikl (Ni) a nakonec čisté zirkonium (Zr).



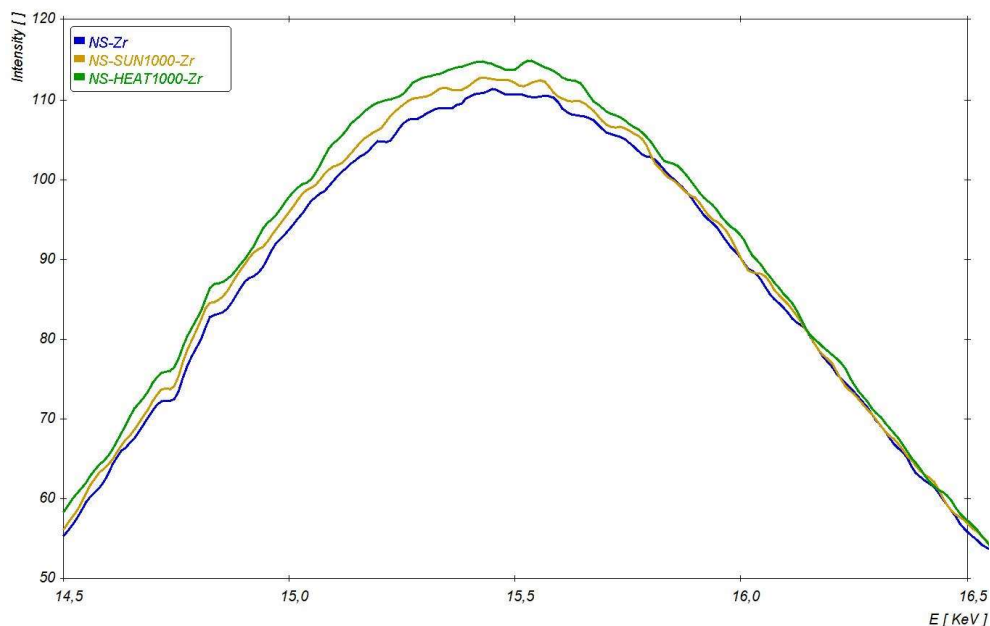
Graf 6-2: Fluorescence - podklad Cu

RTG spektra měřená na vzorkách sklíčka bez zatížení (modrá barva), po působení slunečního záření po dobu 1000 hodin (žlutá barva) a po působení vysoké teploty po dobu 1000 hodin (zelená barva). Spektra měřena s podkladem čisté mědi (Cu).



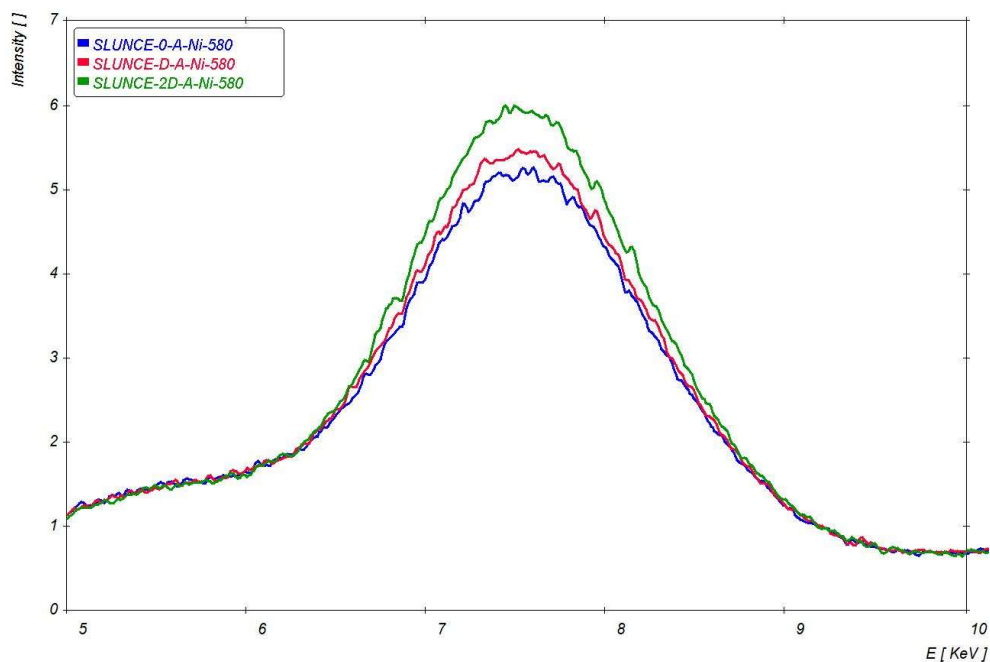
Graf 6-3: Fluorescence - podklad Ni

RTG spektra měřená na vzorkách sklíčka bez zatížení (modrá barva), po působení slunečního záření po dobu 1000 hodin (žlutá barva) a po působení vysoké teploty po dobu 1000 hodin (zelená barva). Spektra měřena s podkladem čistého niklu (Ni).



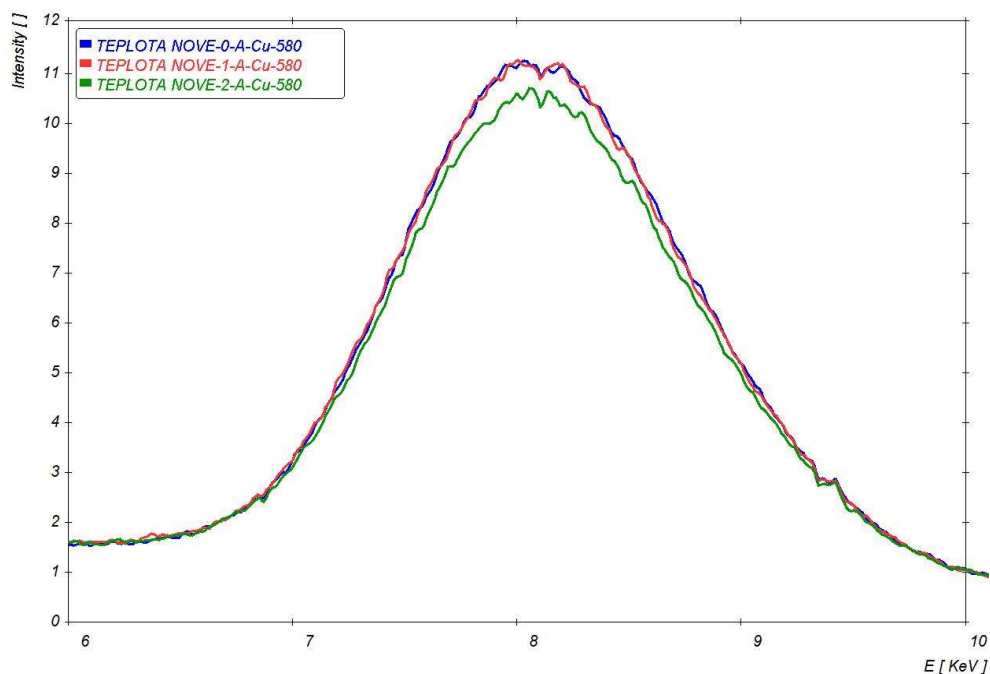
Graf 6-4: Fluorescence - podklad Zr

RTG spektra měřená na vzorkách sklíčka bez zatížení (modrá barva), po působení slunečního záření po dobu 1000 hodin (žlutá barva) a po působení vysoké teploty po dobu 1000 hodin (zelená barva). Spektra měřena s podkladem čistého zirkonia (Zr).



Graf 6-5: Fluorescence - podklad Ni - vliv povrchové úpravy – působení slunce

V grafu 6-5 jsou znázorněny výsledky měření RTG fluorescence na vzorkách bez zatížení (modrá barva), na vzorkách po působení slunečního záření po dobu 1000 hodin (červená barva) a na vzorkách po působení slunečního záření po dobu 2000 hodin (zelená barva). Z těchto výsledků je velmi dobře patrné, že povrchová vrstva chrání materiál před degradací jen po určitou dobu, při delším působení se funkce této vrstvy vytrácí a materiál degraduje výrazněji. Spektra jsou měřena s podkladem čistého niklu (Ni).



Graf 6-6: Fluorescence - podklad Cu - vliv povrchové úpravy - působení teploty

Graf 6-6 poukazuje na vliv teploty na změny vlastností materiálu. Měřeny byly vzorky bez zatížení (modrá barva), zatížené působením zvýšené teploty po dobu 1000 hodin (červená barva) a 2000 hodin (zelená barva). Tyto výsledky opět potvrzují, že povrchová úprava chrání materiál jen po určitou dobu.

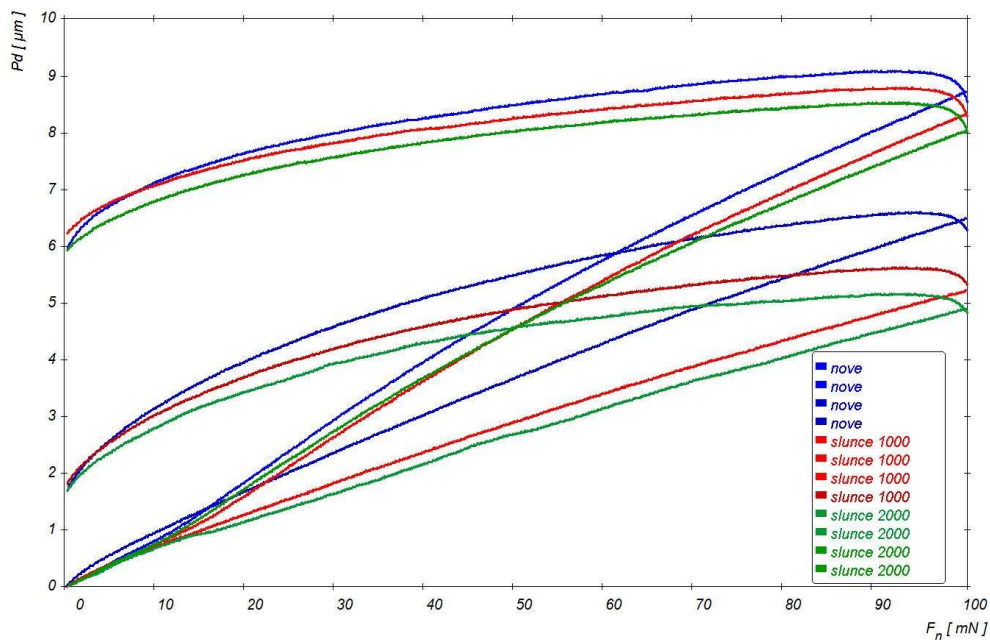
6.2 Nanoscratch tester (NST)

Měření na přístroji nano scratch tester bylo rozděleno do několika oblastí, které postupně přinášejí různé a doplňující informace. Měření byly vzorky bez zatížení a vzorky zatížené po dobu 1000 hodin a 2000 hodin. Zatěžování probíhalo ve sluneční komoře Q-Sun a v teplotní komoře Elastocon.

Měření bylo realizováno Rockwellovým indentorem s poloměrem špičky 10 mikrometrů a indentorem tvaru pravidelného trojbokého jehlanu (indentor typu Berkovich). K měření byly použity módy jednoduchého zatěžování a odlehčování a módy cyklického zatěžování. Pro další informace byly provedeny rozdílné vrypové indentace. Vrypy byly prováděny s indentorem typu Rockwell s poloměrem špičky 10 mikrometrů.

6.2.1 Vtisky na nanoscratch testeru

Pro provedení vtisků byl použit indentor typu Rockwell s poloměrem špičky 10 mikrometrů. Maximální zatížení bylo 100 mN. Průběh měření byl zaznamenáván při zatěžování i při odlehčování. Byly proměřeny vzorky po působení slunečního záření a po působení zvýšené teploty a to z obou stran vzorku, tedy ze strany opatřené povrchovou úpravou a ze strany bez povrchové úpravy.

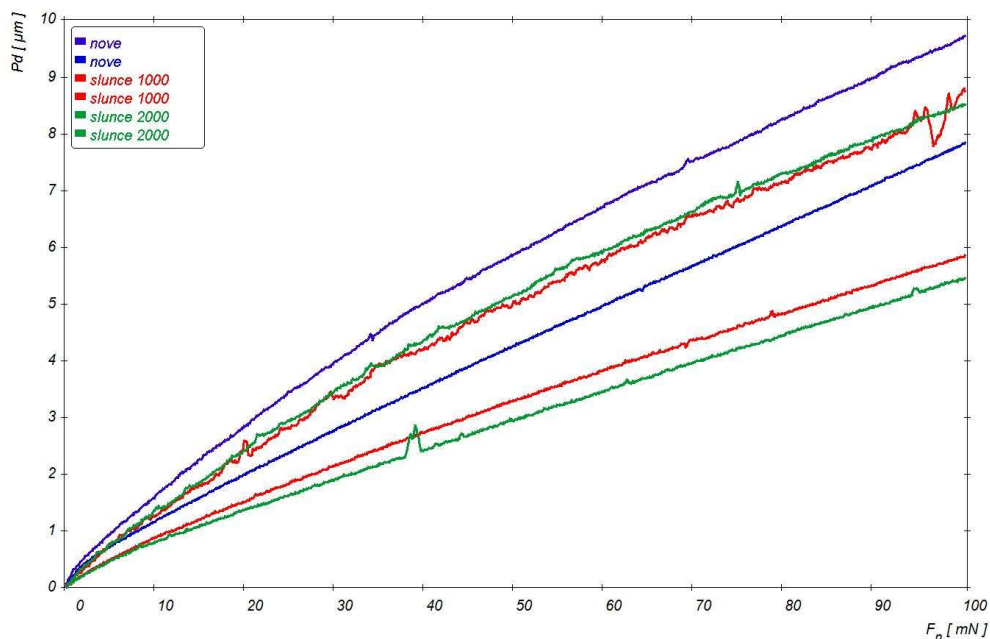


Graf 6-7: NST – vtisky

Z indentačních křivek s maximálním zatížením 100 mN lze odvodit vliv povrchové úpravy na mechanické vlastnosti. Křivky s nižší hloubkou proniknutí (P_d) jsou měřeny na straně s povrchovou úpravou. Měření byly vzorky bez předchozího zatížení (modrá barva), po zatěžování slunečním zářením po dobu 1000 hodin (červená barva) a 2000 hodin (zelená barva). Z výsledků je patrné, že vlivem působení slunce dochází ke zpevnování povrchu a to z obou stran. Výraznější rozdíl je ze strany působení slunce. Mění se také podíl elastické a plastické deformace. Při rostoucím působení slunce dochází ke snížení elasticity materiálu.

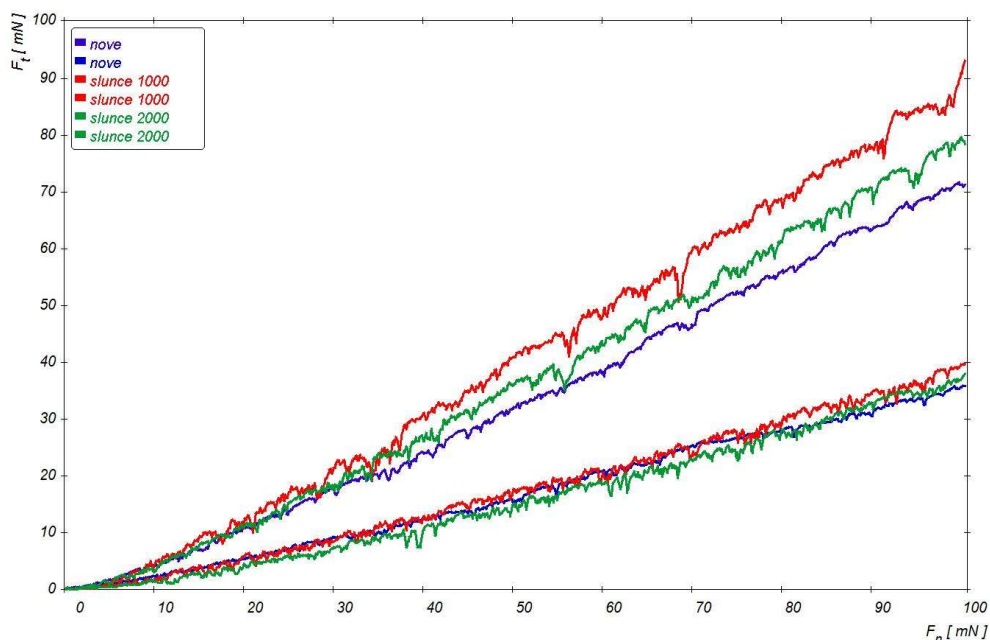
6.2.2 Vrypová indentace na nanoscratch testeru

Byly provedeny vrypové indentace jak s proměnným normálovým zatížením, tak s konstantním a přírůstkovým zatížením. K měření byl použit indentor typu Rockwell s poloměrem špičky 10 mikrometrů.



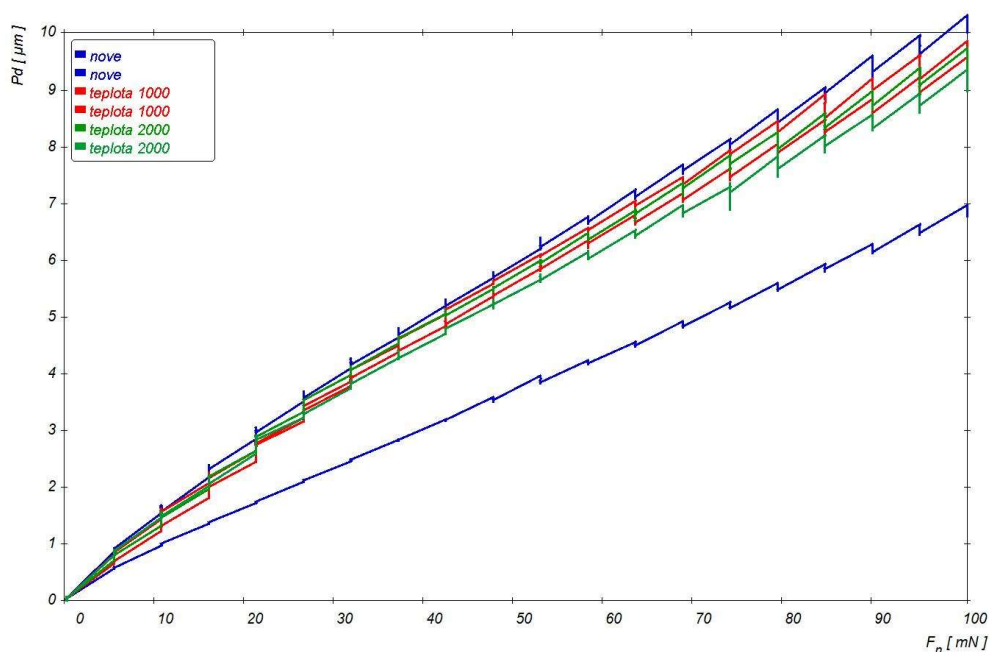
Graf 6-8: NST – vrypy - hloubka

Graf 6-8 vyobrazuje závislost hloubky proniknutí indentoru na normálové síle. Vrypová indentace byla provedena s rostoucí silou od 0 do 100 mN na vzorku bez předchozího zatížení (modrá barva), na vzorku zatíženého sluncem po dobu 1000 hodin (červená barva) a 2000 hodin (zelená barva). Vzorky byly zatěžovány ze strany s povrchovou úpravou, ovšem měřeny jsou z obou stran. Z výsledků je patrné, že po působení slunce dochází ke zpevnění povrchu. Ke zpevnění povrchu dochází na obou stranách vzorku, ovšem v případě strany vzorku bez povrchové úpravy bylo zaznamenáno výrazné praskání povrchu, což v grafu představuje zvlnění křivky.



Graf 6-9: NST - vrypy - tečná síla

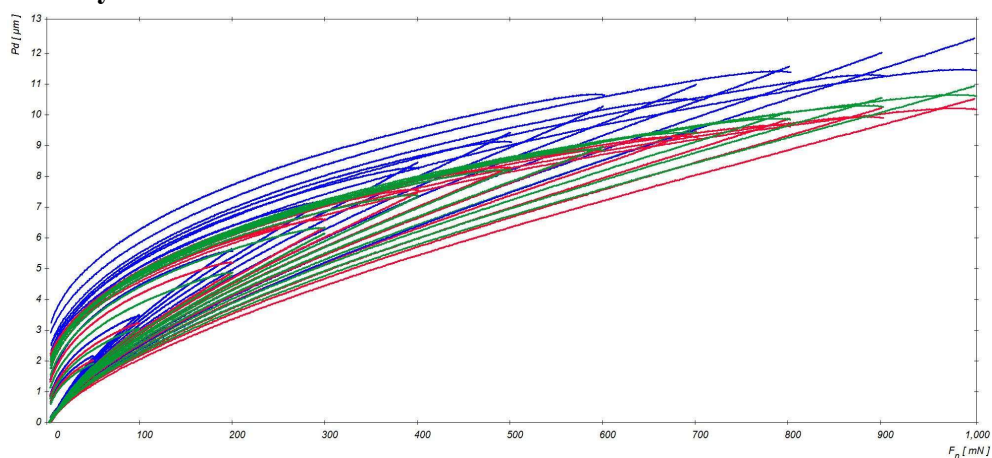
V grafu 6-9 je vyobrazena závislost tečné síly na normálové síle. V případě povrchové vrstvy je chování materiálu podobné před zatěžováním i po zatěžování, což poukazuje na zpevnění povrchu použitou povrchovou úpravou. V případě neupravené strany vzorku lze pozorovat křehnutí materiálu.



Graf 6-10: NST - vrry - přírůstkové zatížení

V grafu 6-10 je závislost hloubky proniknutí indentoru na normálové síle při měření s přírůstkovým zatížením. K menšímu proniknutí indentoru došlo v případě měření nového vzorku na straně s povrchovou úpravou. V případě vzorků zatěžovaných vyšší teplotou se snižují rozdíly mezi stranou upravenou povrchovou úpravou a stranou neupravenou.

6.2.3 Cyklické zatěžování



Graf 6-11: NST - cyklické zatěžování

V grafu 6-11 je cyklické zatěžování vzorku s použitím Berkovichovo indentoru. Měření byly vzorky bez ovlivnění (modrá barva), po 1000 hodinách působení slunečního záření (červená barva) a po 2000 hodinách působení slunečního záření (zelená barva).

6.3 Shrnutí výsledků měření

Vzorky ze skla světlotetu byly připraveny způsobem materiálografické přípravy, aby došlo k co nejmenšímu ovlivnění materiálu touto přípravou.

6.3.1 Sluneční komora

Na základě předchozího hodnocení a měření teplot při provozu byly nastaveny podmínky pro zatěžování za řízených podmínek. Nastavena byla teplota prostředí, vlhkost a teploty černého panelu s kombinací slunečního záření a sprchování demineralizovanou vodou.

6.3.2 Teplotní komora

Testování v teplotní komoře bylo nastaveno tak, aby se oddělilo od vlivu působení slunečního záření, tedy pro zachycení pouze vlivu teploty.

6.3.3 RTG fluorescenční analýza

Prvotní měření probíhalo pomocí RTG fluorescenční analýzy. Pro zvýšení citlivosti měření byl prodloužen čas měření. Z důvodu malé tloušťky vzorků a materiálu z prvků s nízkou hmotností prochází RTG záření skrz vzorek a do měřeného spektra se tedy promítá i materiál podkladu. Aby bylo možné výsledky vyhodnotit, byly vzorky měřeny na podkladu z téměř čistých kovů, které poskytuje výrobce přístroje ke kalibraci. Jako optimální podklad byl vyhodnocen standard čistého niklu a doba měření 580 sekund a průměr kolimátoru 0,3 mm.

Výsledky ukazují, že jsou měřitelné rozdíly ve vlastnostech materiálu po 1000 hodinách a 2000 hodinách zatěžování slunečním zářením a teplotou. Dále měření ukazuje, že materiál je ovlivněn jak ze strany bez povrchové úpravy, tak ze strany s povrchovou úpravou, upravená strana je však ovlivněna méně. Povrchová úprava dle výsledků chrání materiál jen po určitou dobu zatěžování, po této době se funkce této povrchové úpravy vytrácí. Z toho důvodu by bylo vhodné hledat řešení ke zvýšení životnosti povrchové úpravy.

6.3.4 Statická indentace Rockwellovo indentorem

Pro měření statickou indentací bylo potřeba nejprve vyřešit uchycení vzorků, aby se minimalizovaly chyby měření.

Z výsledků je patrné, že působením slunečního záření se zvyšuje povrchová tvrdost, což ovšem znamená, že se snižuje křehkost. Ke změnám vlastností dochází z obou stran vzorku. Vzorky, které byly ve sluneční komoře orientovány povrchovou úpravou směrem ke zdroji záření, vykazují menší změny vlastností, než opačně orientované vzorky. Tyto výsledky dokazují pozitivní vliv povrchové úpravy, ovšem jen po určitou dobu zatěžování.

Indentace Rockwellovo indentorem zjišťují zejména odolnost proti lokální deformaci a změny ve zpevnování materiálu indentací.

6.3.5 Statická indentace Berkovichovo indentorem

Měření Berkovichovo indentorem bylo využito z důvodu rozdílného porušení křehkých materiálů vlivem ostroty hran indentoru. Zjišťuje tudíž změny v odolnosti i proti šíření křehkého porušení, proto se výsledky odlišují proti případu použití Rockwellova indentoru a rozšiřují informace o vlastnostech a chování povrchových vrstev hodnocených vzorků.

Výsledky korelují s výsledky naměřenými pomocí Rockwellova indentoru. Roste zpevnění povrchových vrstev vlivem působení slunečního záření, ale roste výrazně i křehkost povrchových vrstev. Ochrana povrchovou úpravou klesá po delším působení slunce, nebo po delším působení teploty. Teplota ovlivňuje snižování rozdílů v materiálu na obou stranách vzorků.

6.3.6 Vrypová indentace

Vrypová indentace výrazně rozšířila informace o rozdílech v chování povrchů po působení slunečního záření a teploty po různé době jejich vlivu. Zejména se jedná o zachycení rozdílů v šířce vrypů z pohledu zachycení rozdílů ve zpevnění povrchů, dále pak zachycení vzniku, vývoje a charakteru porušení uvnitř a na okraji vrypu, což odráží změny v křehkolomových vlastnostech. Bylo zachyceno, že povrchová ochranná vrstva je vyšší tvrdosti, ale je křehčí. Vlastnosti tato vrstva ztrácí tím, že nejdříve roste křehkost a následně dochází k poklesu zpevnění. V případě vlivu na povrch bez této vrstvy slunečního záření se ukazuje růst zpevnění a postupně se odráží růst křehkosti na okraji vrypu a při vyšších normálových silách i uvnitř vrypů. Vrypová indentace přibližuje zjištění odolnosti proti poškrábání a odolnosti proti tření povrchu skla a tudíž odolnost proti třecímu opotřebením ale i opakované a rostoucí deformaci v kombinaci s tečným zatížením.

6.3.7 Cyklická indentace

Výsledky dávají komplexnější pohled na odolnost povrchových vrstev a jejich změny po působení slunce a teploty v dlouhodobých režimech. Ukazují rozšířené informace o tom, že při opakovaném zatížení se rozrůstá křehké porušení a dochází ke zpevňování povrchu cyklickou indentací podle toho, jak byl ovlivněn povrch negativními vlivy teploty a slunce. Proti předchozím výsledkům se totiž ukazuje, že zpevnění a vyšší tvrdost není zcela výhodou, neboť odolnost při opakovaném zatížení se ztrácí vlivem křehkého porušení, které se rozšiřuje stále více.

6.4 Závěr z hodnocení výsledků

Celkově z výsledků vyplývá míra vlivu slunečního záření a zvýšené teploty v dlouhodobém procesu v případě nechráněného povrchu s rychlejším rozvojem, ale i v případě chráněného povrchu, kdy dochází po určité době ke změnám právě v této ochranné vrstvě a tím se vytrácí její ochranný účinek s delším časem. Částečně ochrání, ale je potřebné rozšířit dobu působení ochranného efektu.

7. Optimalizace konstrukce vybraných prvků dopravní techniky

Tato práce je zaměřena na optimalizaci skla předního reflektoru osobního automobilu. K měření změn materiálu byl použit reflektor z automobilu značky škoda, model Fabia, 1. generace. Vzhledem k výsledkům z měření bude optimalizace zaměřena na snížení působení slunečního záření na sklo reflektoru.

7.1 Světlomet

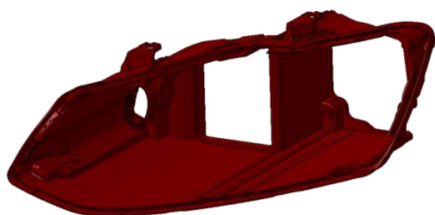
Světlomet je zařízení umístěné v přední části vozidla. Funkcí světlometu je umožnit řidiči vidět za zhoršených podmínek a být viděn pro ostatní účastníky silničního provozu.

7.1.1 Konstrukční stavba světlometu

K osvětlení vozovky lze použít různé světelné zdroje, proto se může lišit i konstrukční stavba světlometu, obecně lze tuto stavbu rozdělit do tří částí.

7.1.1.1 Plášť

Plášť světlometu se skládá z dvou částí, z pouzdra a skla. Pouzdro je umístěno a připevněno ke konstrukci automobilu. Sklo je připevněno k pouzdru pomocí svaru, nebo zacvaknutím. Sklo bývá nejčastěji vyráběno z polykarbonátu (PC). Dříve se vyrábělo ze skla. Tloušťka skla bývá v rozmezí 2,3 – 3 mm.



Obrázek 7-1: Pouzdro [17]



Obrázek 7-2: Sklo [17]

Ke zvýšení odolnosti povrchu je sklo ošetřeno lakem UVT610 nebo UVHC3000. Tloušťka vrstvy je přibližně 8 – 12 μm . Toto ošetření povrchu je prováděno pro vyšší odolnost povrchu proti poškrábání a díky obsahu UV filtru zmírňuje degradaci materiálu vlivem slunečního záření.

7.1.1.2 Dekorační součásti

Dekorační částí světlometu mohou být různé lišty, nebo rámečky a slouží pouze ke zlepšení vzhledu.

7.1.1.3 Funkční součásti

Funkční součásti světlometu zajišťují hlavní funkci, což je osvětlení automobilu.

7.2 Životnost světlometu

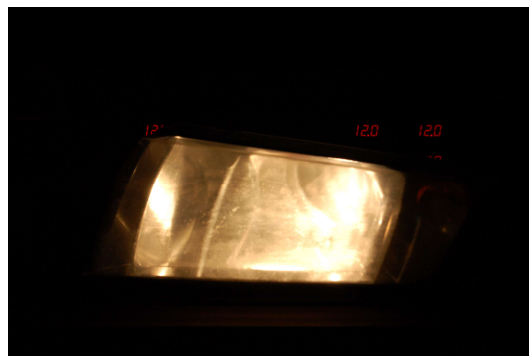
Materiál skla světlometu podléhá degradaci. V této práci bylo testováno sklo světlometu ze Škody Fabia. Pro účely testování byl pořízen nový světlomet pro tento automobil a starý světlomet z autovraku.



Obrázek 7-3: Starý a nový světlomet

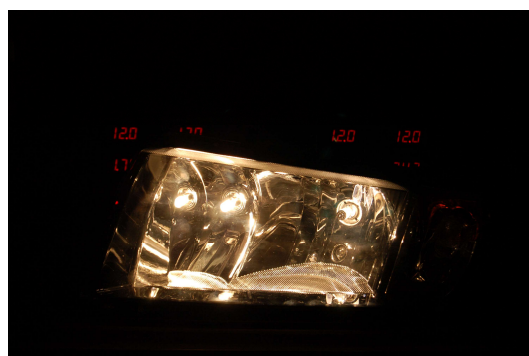
Na obrázku 7-3 lze vidět změnu optických vlastností skla světlometu. Staré sklo bylo dlouhodobě používáno a bylo tak vystaveno degradaci materiálu.

Na obrázku 7-4 je rozsvícený starý světlomet. Před pořízením fotografie bylo sklo světlometu důkladně očištěno, přesto lze pozorovat výrazný rozdíl v průniku světla oproti obrázku 7-5. Při degradaci materiálu skla vlivem slunečního záření dochází jednak k zežloutnutí původně čirého skla, ale také ke křehnutí skla, následkem čehož dochází k výraznému poškození povrchu od prachu a drobných kamínků vyskytujících se v provozním prostředí. V případě starého světlometu se světlo láme v porušeném materiálu skla a méně světla tedy prochází dále k osvětlení vozovky. Při pohledu na nový světlomet je patrný velký rozdíl, světlo prochází sklem téměř beze ztrát a dochází tedy k lepšímu osvětlení vozovky.



Obrázek 7-4: Rozsvícený starý světlomet

Světlometry jsou důležitým prvkem bezpečnosti. Při výrazném zhoršení optických vlastností, což lze vidět na Obrázcích 7-4, 7-5, může dojít k nedostatečnému osvětlení vozovky a vzniku nebezpečné situace. Z toho důvodu je potřeba optimalizovat konstrukci ke zmírnění účinků slunečního záření na sklo světlometu.



Obrázek 7-5: : Rozsvícený nový světlomet

7.3 Průzkum stavu techniky

7.3.1 Nissan Micra

Na obrázku 5-6 je automobil Nissan Micra. Světlořady jsou umístěny vysoko a nejsou nijak zastíněny. Z hlediska působení slunečního záření je takto řešené umístění světlometů zcela nevhodné.



Obrázek 7-6: Nissan Micra, rok výroby 2015 [18]

U starších auto tohoto typu (obrázek 5-7), kde jsou světlomety umístěny podobně, lze pozorovat výrazné poškození skel světlometů. Průchodnost světla je v tomto případě velmi snižena, což má vliv na bezpečnost provozu. Materiál je již tak poškozen, že problém lze řešit pouze výměnou celého světlometu.



Obrázek 7-7: Nissan Micra, rok výroby 2004 [19]

7.3.2 Škoda Octavia

Na obrázku 5-8 je automobil Škoda Octavia. Z hlediska působení UV záření jsou zde umístění a tvar světlometů vyřešeny lépe, než v případě zmíněného Nissanu. Ovšem skla světlometů jsou i zde nadměrně vystavena působení UV záření a u starších modelů tohoto vozu, kde jsou světlomety řešeny velmi podobně, dochází ke zhoršení optických vlastností.



Obrázek 7-8: Škoda Octavia, 3. generace [20]

7.3.3 Ford Mustang

Na obrázku 5-9 je Ford Mustang. V tomto provedení jsou světlomety „zanořeny“ do karoserie a skla jsou orientována směrem k vozovce. Tyto faktory způsobují, že sluneční záření působí na skla světlometů výrazně méně.



Obrázek 7-9: Ford Mustang [21]

7.3.4 Ferrari 308

Na obrázku 5-10 je Ferrari 308 s pohyblivými světlomety, které se vysunou pouze v době spuštěných reflektorů. Z hlediska stárnutí materiálu skel je toto řešení ideální, ovšem v případě srážky automobilu s chodcem, nebo cyklistou mohou vzniklé ostré hrany výrazně zhoršit následky nehody.



Obrázek 7-10: Ferrari 308 [22]

7.4 Požadavky na sklo světlometu

Před navrhováním technického systému je potřeba specifikovat požadavky na tento technický systém. Kvalita výsledného produktu je pak stupeň splnění těchto požadavků.

- Průhlednost skla
- Materiál skla: PC (polykarbonát)
- Maximální rychlost automobilu: 200 km/h
- Zajištění osvětlení vozovky
- Odolnost proti účinkům provozního prostředí
- Životnost: 20 let
- Minimální požadavky na údržbu
- Nízké provozní náklady
- Vysoká spolehlivost
- Příjemný vzhled
- Vysoká při srážce: žádné ostré hrany
- Snadná omyvatelnost
- Nízké výrobní náklady
- Jednoduchá demontovatelnost
- Možnost recyklace materiálu
- Ekologičnost použitých materiálů a procesů
- Minimální množství odpadových materiálů a energií
- Vysoká odolnost povrchu proti poškození

7.5 Varianty řešení

Umístění světlometu bylo realizováno s ohledem na minimalizaci působení slunečního záření. Jako vzor pro řešení minimalizace působení UV záření byl zvolen automobil značky Škoda, model Octavia, 3. generace. Tento automobil byl zvolen z toho důvodu, že je v Evropě velmi oblíbený. Dalším důvodem je, že většina evropských automobilů má podobný tvar přední části kapoty, uvedené varianty lze tedy snadno aplikovat na ostatní automobily.

7.5.1 Varianta A

Světlomet je umístěn níže na kapotě a s vozovkou svírá menší úhel, než Škoda Octavia. Kapota vytváří „stínidlo“ pro sklo světlometu.

7.5.2 Varianta B

Umístění světlometu je shodné s variantou A. Ke zvýšení ochrany před UV zářením je zde použita neprůsvitná překážka z plastu barvy kapoty. Pokud motor neběží, překážka

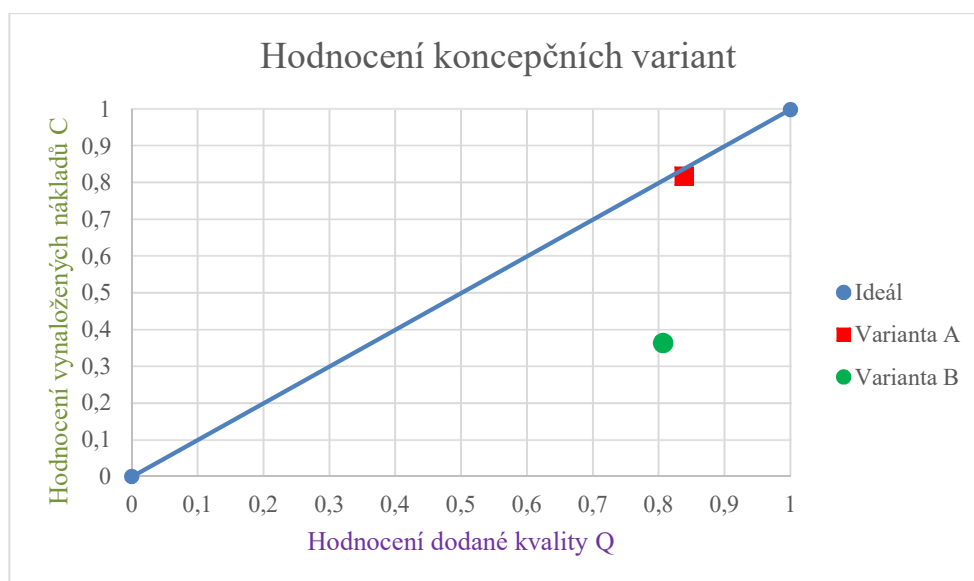
zakrývá sklo světlometu. Systém překážky využívá toho, že všechny dnes prodávané automobily jsou opatřeny čidlem na světlo, které zajišťuje přepínání mezi denním a nočním svícením. Při denním svícení je krytka vysunuta a nezakrytá zůstává pouze část s led diodami pro denní svícení. Při přepnutí na noční svícení krytka sjede a celé sklo světlometu je odkryto.

7.6 Hodnocení variant

Varianty A, B byly hodnoceny na základě predikovaných požadovaných vlastností. Hodnocené vlastnosti byly rozděleny do dvou kategorií na kvalitu (Q) a náklady (C). Vlastnosti jsou také hodnoceny podle jejich důležitosti. Nejdůležitější vlastnosti mají váhu 4. V tomto hodnocení byly porovnávány pouze vlastnosti, které by se mohly u těchto variant lišit, proto nejnižší použitá váha má hodnotu 3. Ideální hodnoty slouží k výpočtu normovaného hodnocení pro varianty A, B. Ideál je tedy hodnota 1, která v případě kvality odpovídá 31 bodům. Normované hodnocení variant A, B je poměr bodů těchto variant a bodů ideální varianty.

Tabulka 7-1: Hodnocení variant

	Požadavek	Varianta		Ideál
		A	B	
Q	Průhlednost skla	3	4	4
	Zajištění osvětlení vozovky	4	4	4
	Odolnost proti účinkům provozního prostředí	1	4	4
	Životnost	2	3	4
	Spolehlivost	4	2	4
	Vzhled	4	3	4
	Bezpečnost při provozu	4	3	4
	Omyvatelnost	4	2	3
	celkový součet	26	25	31
	normované hodnocení	0,8387097	0,80645161	1
C	Provozní náklady	4	2	3
	Výrobní náklady	2	1	4
	Recyklace	3	1	4
	celkový součet	9	4	11
	normované hodnocení	0,8181818	0,36363636	1



Graf 7-1: Hodnocení variant

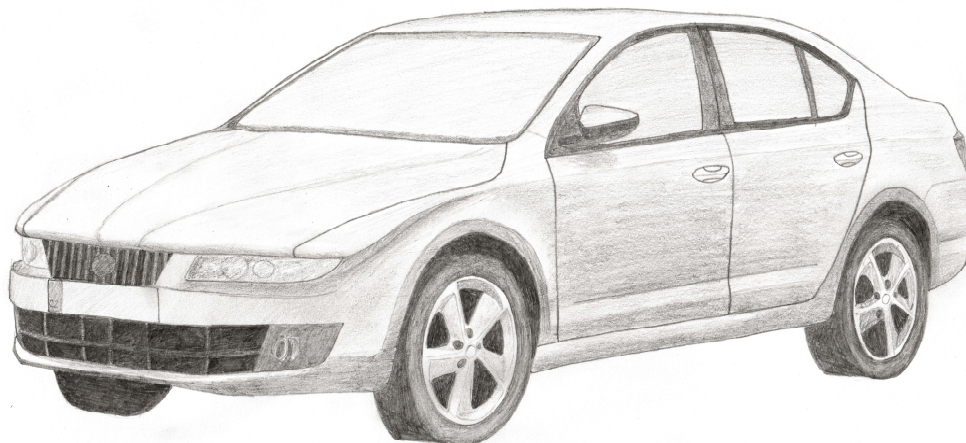
Varianty A, B byly ohodnoceny na základě predikované kvality a nákladů. V grafu 5-1 je vyznačena ideální varianta a ohodnocené varianty A a B. Pro výběr suboptimální varianty je vhodné vybrat variantu, která se blíží ideální hodnotě (hodnota 1 pro kvalitu i náklady). Z grafu 5-1 tedy vyplývá, že suboptimální variantou je varianta A.

7.7 Návrh pro zvýšení životnosti skla světlometu

Hodnocením variant řešení byla zvolena varianta A.

Varianta A představuje drobnou změnu tvaru přední části automobilu, což znamená, že nevzniknou žádné nové náklady při návrhu automobilu. Ovšem i takto drobná změna znamená velký rozdíl v životnosti skel světlometů. Zvýšením životnosti světlometů nevznikne nutnost výměny z důvodu zhoršení optických vlastností. Výměna světlometů není pouze investicí majitele automobilu, ale znamená i vznik zbytečného odpadu a potřebu dalšího materiálu a energií k výrobě nového světlometu.

Pro zlepšení stávajícího návrhu je potřeba zařídit i delší životnost povrchové úpravy skel. Z výsledků měření vyplývá, že tenká vrstva, kterou jsou skla opatřena, výrazně napomáhá k prodloužení životnosti skel, ale po určité době ztrácí svou funkci. Proto je vhodné se do budoucna věnovat právě těmto vrstvám a nalézt řešení tohoto problému.



Obrázek 7-11: Návrh řešení

8. Závěr

Práce se z počátku věnuje problematice polymerů a kompozitu. Tyto materiály podléhají procesům stárnutí a mění se tak jejich vlastnosti a chování. K hodnocení změn ve vlastnostech a chování před stárnutím a po stárnutí byly využity metody rentgenové fluorescenční analýzy pro zachycení změn v chemickém složení a struktuře a průchodnosti záření a statické a vrypové indentační zkoušky pro zachycení změn v mechanických vlastnostech a chování v povrchových vrstvách měřených vzorků s využitím různých modů měření pro zpřesnění měření a zvýšení citlivosti analytických metod.

Vzorky k měření byly zhotoveny z nového skla světlometu osobního automobilu. Problém tohoto prvku v osobním automobilu je ztráta vlastností, které nesou hlavní funkci, tedy propustnost světla. Vzorky byly rozděleny do skupin, přičemž byla ponechána kontrolní skupina v původním stavu a ostatní skupiny byly zatěžovány v komorách, kde byly simulovány provozní podmínky. Některé vzorky byly zatěžovány v teplotní komoře při teplotě 60 °C po dobu 1000 hodin, některé po dobu 2000 hodin. Tato teplota byla zvolena na základě měření teploty povrchu skla při svícení. Další vzorky byly zatěžovány ve sluneční komoře, kde působilo simulované sluneční záření. V této komoře se střídalo záření s definovanou vlhkostí a se sprchováním demineralizovanou vodou, aby byly co nejpřesněji napodobeny provozní podmínky. Toto zatěžování opět probíhalo 1000 hodin pro jednu část vzorků a 2000 hodin pro druhou část.

Z naměřených změn vlastností vyplývá, že ke zhoršení optických vlastností skla světlometu dochází vlivem slunečního záření a ne vlivem teploty. Změna mechanických vlastností je dána jak slunečním zářením, tak vlivem teploty. Změna mechanických vlastností je ve směru zvýšení zpevnění povrchu ale tím zvýšení křehkosti a poklesu houževnatosti. Z důvodu degradace materiálu tedy dochází k negativnímu křehnutí povrchu, tedy i k větší náchylnosti k poškrábání vlivem poklesu elastických deformací a ke vzniku povrchových drobných prasklin vznikajícím vlivem dopadu pevných částic vyskytujících se v provozním prostředí.

Cílem této práce je nalézt řešení k minimalizaci degradačních vlivů prostředí. V kapitole číslo 7 je popsáno řešení, které zmírní působení slunečního záření na skla světlometů, tím pádem i snížení teploty vzniklé ohřevem od slunečního záření. Toto řešení poukazuje na možnost zvýšení životnosti světlometů pouhou změnou designerského návrhu, tedy bez výrazného zvýšení nákladů na výrobu. Další možností je hledání řešení k prodloužení životnosti povrchové úpravy skla světlometu. Použitá povrchová úprava ukazuje zvýšenou odolnost na začátku ale vlivem degradačních procesů je odstraněna a ochrana přestává být účinná.

Seznam použitých zdrojů

- [1] DUCHÁČEK, V., *Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Praha, 2006
- [2] SCHÄTZ, M., *Zkoušení polymerů*. Praha: VŠCHT, 1988.
- [3] KRATOCHVÍL, B., ŠVORČÍK, V., VOJTĚCH, D., *Úvod do studia materiálů*. Praha: VŠCHT, 2005. ISBN 80-7080-568-4.
- [4] BAREŠ, R., *Kompozitní materiály*. Praha: SNTL, 1988. Typové číslo L17-B3-IV-31/72231.
- [5] BENEŠ, L., *Technické materiály (nejen) pro dopravní techniku*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2010
- [6] MARTYNKOVÁ, S. G., *Nové technické materiály*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, s.r.o., 2010
- [7] VOJTĚCH, D., *Kovové materiály*. Praha: VŠCHT, 2006. ISBN 80-7080-600-1.
- [8] EHRENSTEIN, W. G., *Polymerní kompozitní materiály*. Praha: Scientia, 2009
- [9] THORTON, J., *Ann. Rev. Mater.* 7, (1977)
- [10] HAGEN, V., *Únava a stárnutí materiálu*. Brno: VUT, 1977.
- [11] ŠTĚPÁNEK, I., BLÁHOVÁ, O., KOLEGA, M., *Tenké vrstvy – vytváření, vlastnosti*. Plzeň, 1994
- [12] Shimadzu Corporation, *Instruction Manual for DUH – 202*, Shimadzu Corporation, Kyoto, 1995
- [13] Oxford Instruments, *User Manual CMI 950*, Oxford Instruments
- [14] Anton Paar, *User Manual – Nano Scratch Tester NST*
- [15] Elastocon, *User Manual – Cell Oven for Stress Relaxation*
- [16] Q-LAB, *User Manual – Q-SUN Xenon Test Chamber Xe-1 and Xe-3*
- [17] <http://docplayer.cz/44938784-Metodika-navrhu-svetlometu-v-systemu-catia-v5.html>
- [18] <https://www.nissan.co.za/vehicles/new/micra-active.html>
- [19] <http://www.thecartraders.co.uk/inventory/2004-nissan-micra-1-2-16v-3dr-manual/>
- [20] <http://www.autoforum.cz/testy-aut/test-skoda-octavia-iii-2013-dva-kroky-vpred-jeden-vzad>
- [21] <http://www.topcarrating.com/2013-ford-mustang-shelby-gt500-nfs-edition.php>
- [22] <https://www.hemmings.com/magazine/hsx/2012/11/Pecora-Nera---1975-Ferrari-308GT4/3718251.html>

Seznam obrázků

Obrázek 2-1: Lineární tvar řetězce polymeru. [1].....	12
Obrázek 2-2: Rozvětvený tvar řetězce polymeru. [1].....	12
Obrázek 2-3: Plošně zesíťovaný řetězec polymeru. [1].....	12
Obrázek 3-1: Synergický efekt [4].....	17
Obrázek 3-2: Dělení kompozitních materiálů dle tvaru výztuže [6].....	20
Obrázek 5-1: Schématické znázornění indentační křivky [11].....	25
Obrázek 5-2: Nanoindentor Shimadzu DUH 202 [12].....	26
Obrázek 5-3: Mód 1 [12].....	27
Obrázek 5-4: Mód 2 [12].....	28
Obrázek 5-5: Mód 4 [12].....	28
Obrázek 5-6: Mód 6 [12].....	29
Obrázek 5-7: Mod 7 [12].....	30
Obrázek 5-8: Schéma měření pomocí XRF na zařízení CMI 950 [13].....	31
Obrázek 5-9: Přístroj Oxford Instrument CMI950 [13].....	32
Obrázek 5-10: Schematické znázornění vrypové zkoušky [11].....	33
Obrázek 5-11: Anton Paar NST 3 [14]	34
Obrázek 5-12: Mód Constant load [14]	35
Obrázek 5-13: Mód Progressive load [14]	35
Obrázek 5-14: Mód Incremental load [14].....	36
Obrázek 5-15: Teplotní komora Elastocon, typ EB [15]	37
Obrázek 5-16: Relaxační Loading Cell pro měření relaxace v tlaku do 1000 N [15] .	37
Obrázek 5-17: Sluneční komora Q-Lab Q-Sun Xe3 [16]	38
Obrázek 7-1: Pouzdro [17].....	48
Obrázek 7-2: Sklo [17].....	48
Obrázek 7-3: Starý a nový světlomet	49
Obrázek 7-4: Rozsvícený starý světlomet.....	49
Obrázek 7-5: : Rozsvícený nový světlomet	49
Obrázek 7-6: Nissan Micra, rok výroby 2015 [18]	50
Obrázek 7-7: Nissan Micra, rok výroby 2004 [19].....	50
Obrázek 7-8: Škoda Octavia, 3. generace [20]	51
Obrázek 7-9: Ford Mustang [21].....	51
Obrázek 7-10: Ferrari 308 [22]	51
Obrázek 7-11: Návrh řešení	54

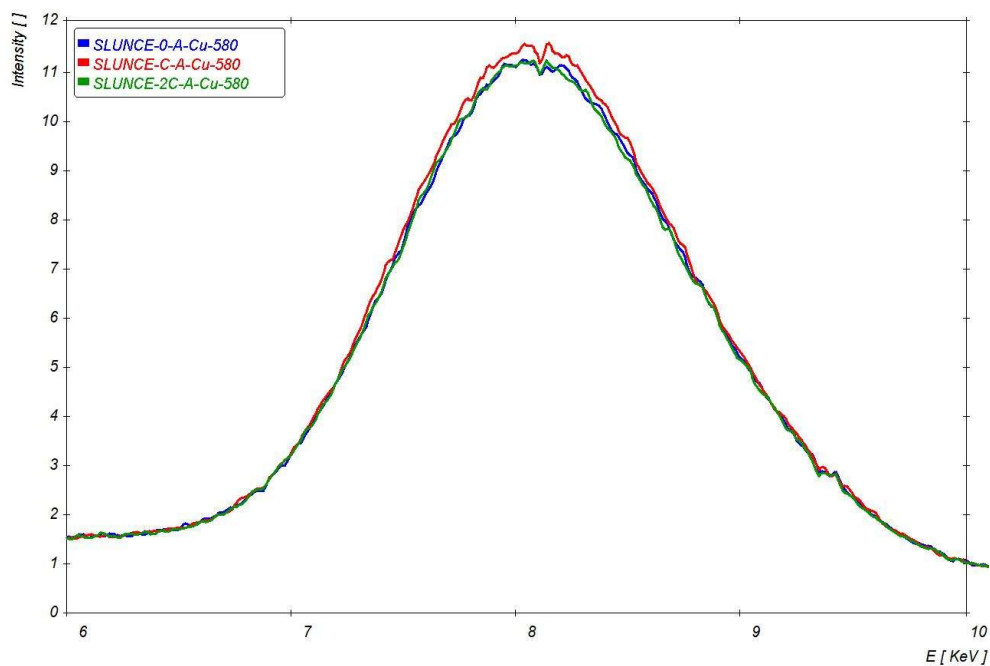
Seznam grafů

Graf 6-1: RTG fluorescence – bez podkladu	40
Graf 6-2: Fluorescence - podklad Cu	40
Graf 6-3: Fluorescence - podklad Ni.....	41
Graf 6-4: Fluorescence - podklad Zr	41
Graf 6-5: Fluorescence - podklad Ni - vliv povrchové úpravy – působení slunce	42
Graf 6-6: Fluorescence - podklad Cu - vliv povrchové úpravy - působení teploty.....	42
Graf 6-7: NST – vtisky.....	43
Graf 6-8: NST – vrypy - hloubka.....	44
Graf 6-9: NST - vrypy - tečná síla	44
Graf 6-10: NST - vrypy - přírůstkové zatížení.....	45
Graf 6-11: NST - cyklické zatěžování	45
Graf 7-1: Hodnocení variant	54

PŘÍLOHA č. 1

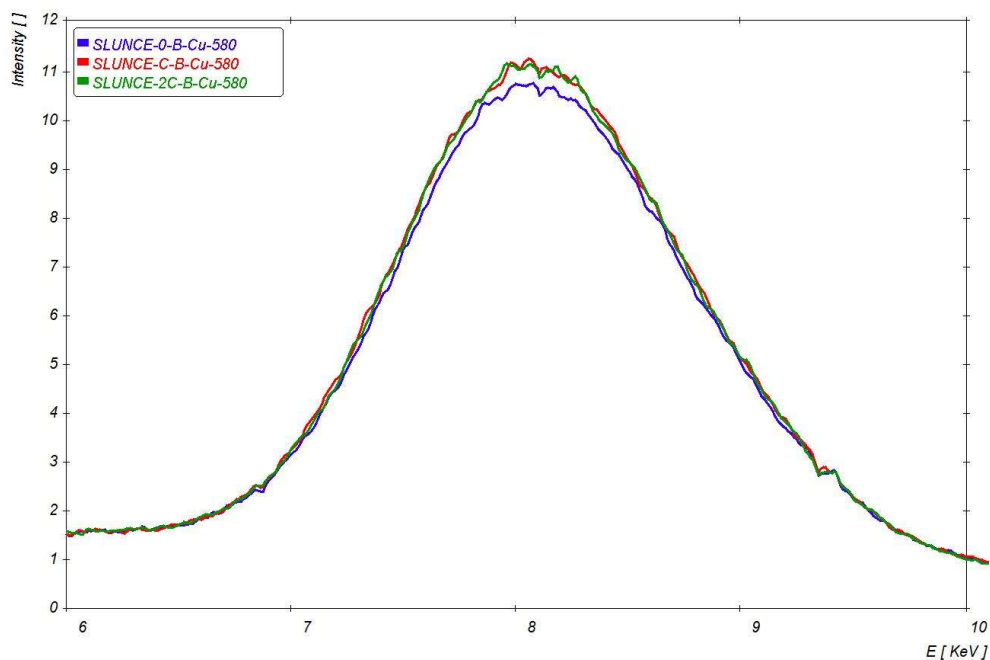
Výsledky měření vzorků ze skla světlometu

Rentgenová fluorescenční analýza (RTG)



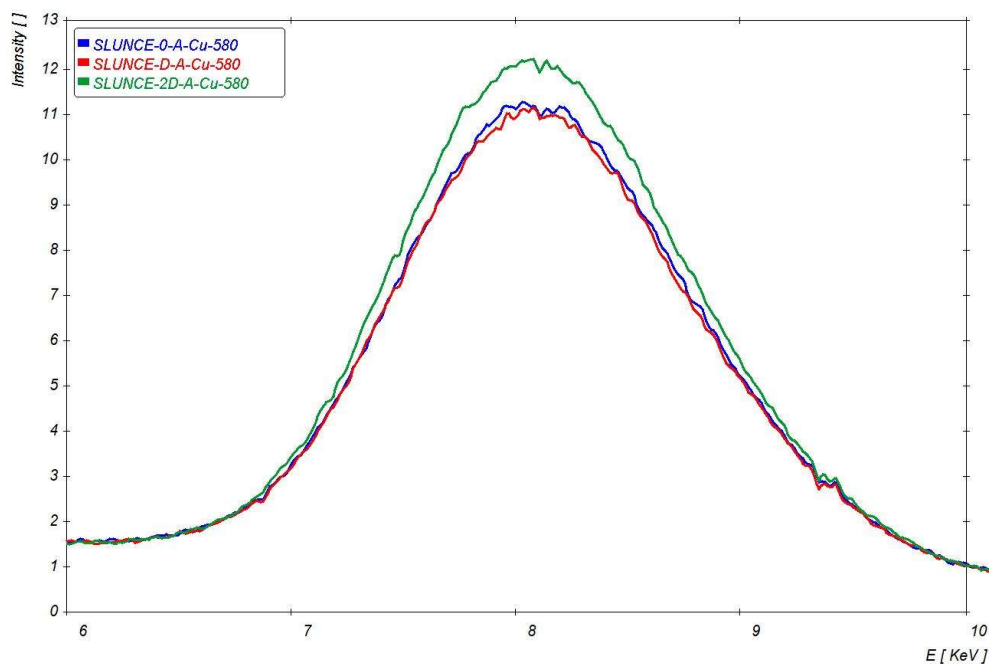
Graf 2: RTG - podklad Cu – strana s povrchovou úpravou

Spektra měřená s podkladem Cu. Zde jsou patrné rozdíly zejména v případě 1000 hodin působení, kdy dochází ke změně průchodu záření, ale v dalším působení dochází již ke změně povrchové ochranné vrstvy a pravděpodobně proto se rozdíl vytrácí. Měřeno je zde ze strany s povrchovou vrstvou.



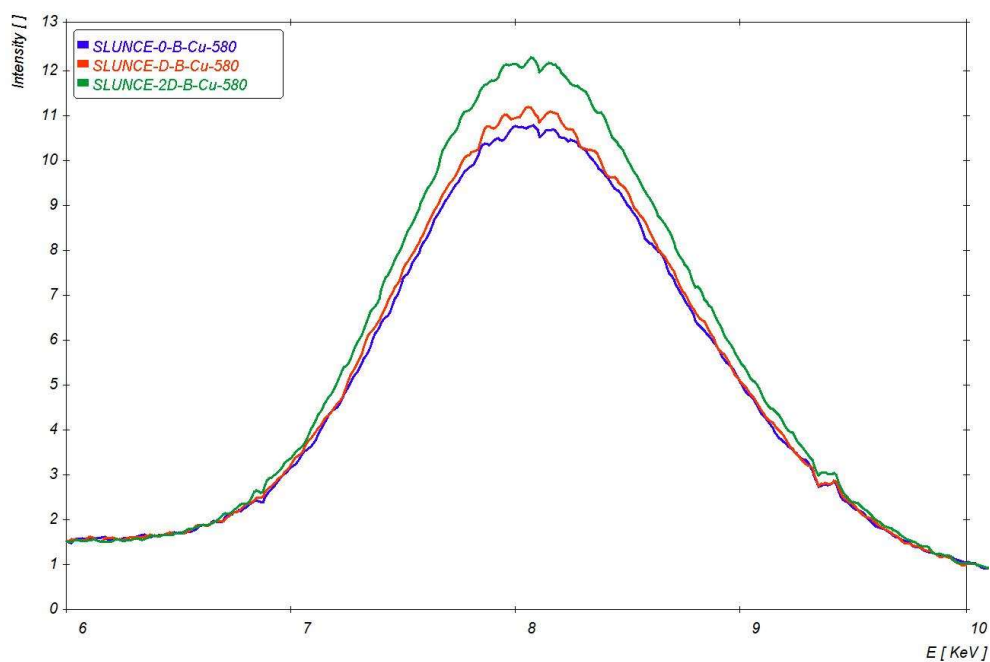
Graf 3: RTG - podklad Cu – strana bez povrchové úpravy

Spektra měřená s podkladem Cu. Zde jsou patrné rozdíly zejména v případě 1000 hodin působení, kdy dochází ke změně průchodu záření, ale v dalším působení dochází již ke změně povrchové ochranné vrstvy a pravděpodobně proto se rozdíl vytrácí. Měřeno je zde z druhé strany, než je povrchová vrstva.



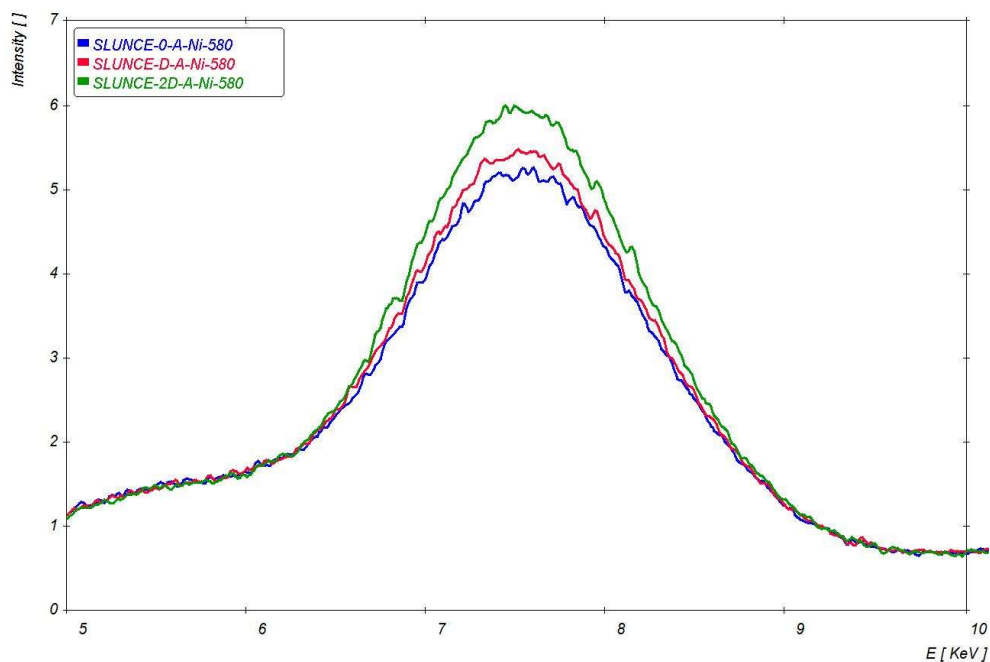
Graf 4: RTG - podklad Cu

Spektra na sadě vzorků s působením slunce na stranu bez ochranné vrstvy a měřeno ze strany s povrchovou vrstvou na podkladu Cu. Zde je patrný velký rozdíl po 2000 hodinách působení slunce.



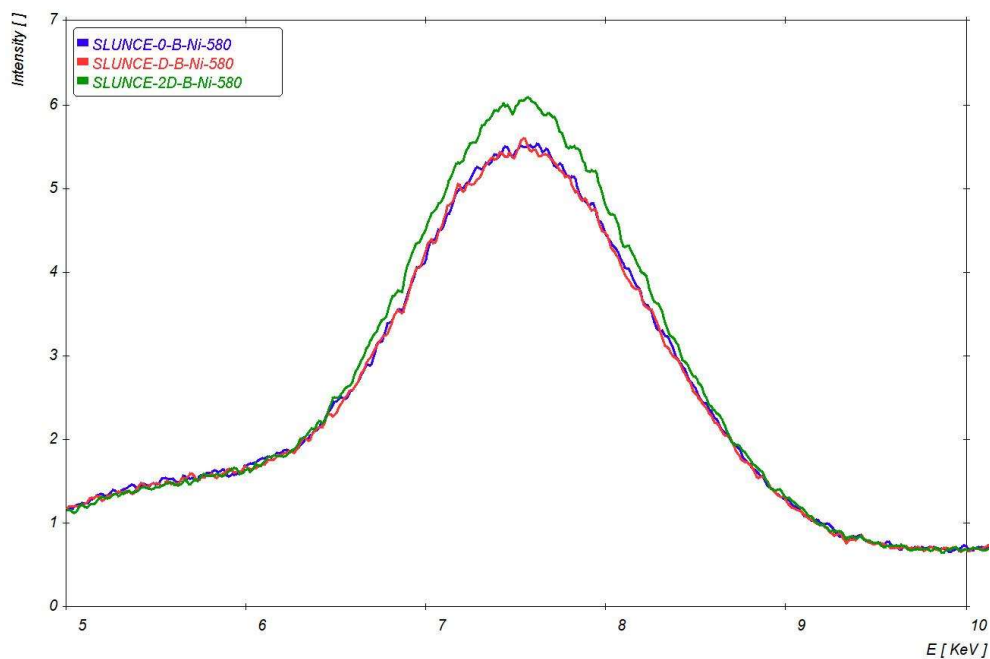
Graf 5: RTG - podklad Cu

Podobný projev ve spektrech je i při měření z druhé strany, kde se projevuje i vliv po 1000 hodinách působení slunce.



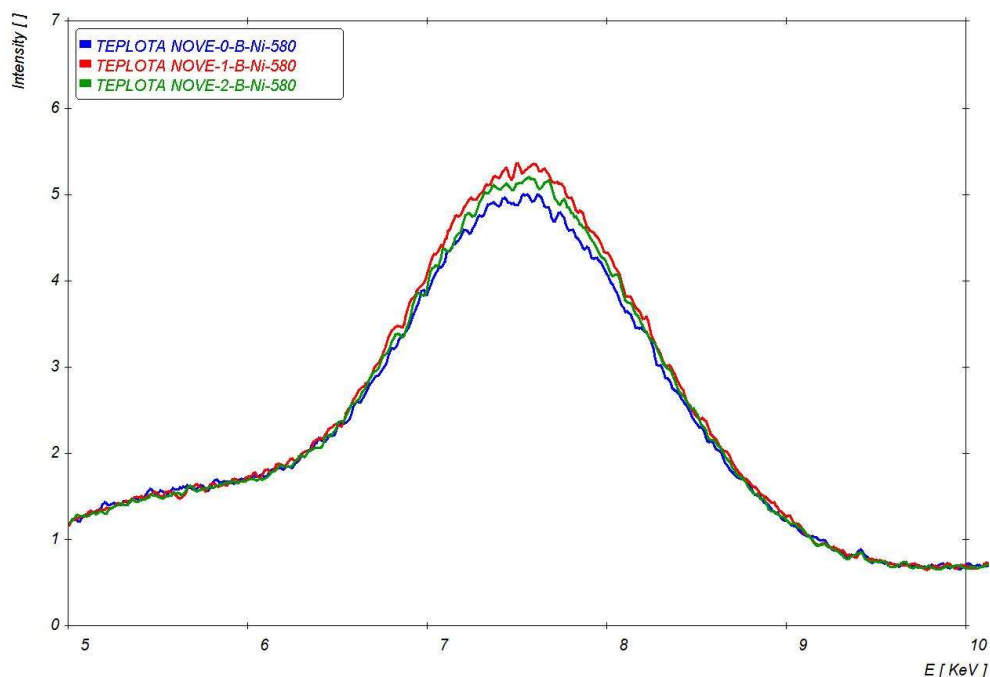
Graf 6: RTG - podklad Ni

Podobně jako v případě osvitu vzorků ze strany s ochrannou vrstvou i v tomto případě jsou měřitelné rozdíly nejvíce na podkladu Ni, kde se nejvíce zvýrazní rozdíly po aplikaci slunečního záření.



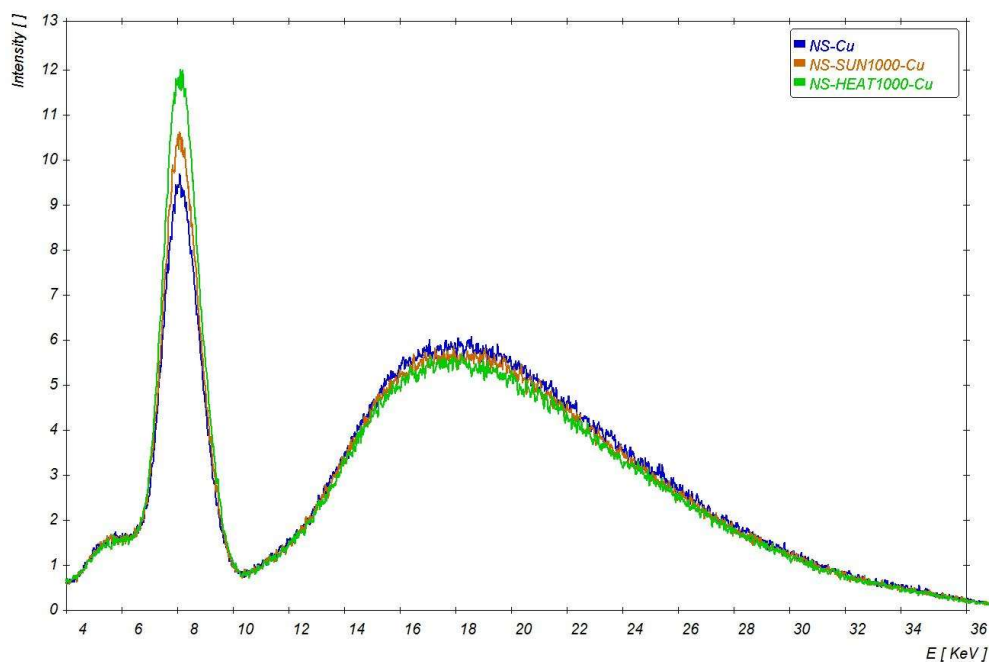
Graf 7: RTG - podklad Ni

Spektra měřená na podkladu Ni z druhé strany než je ochranná vrstva. Výrazný rozdíl je po 2000 hodinách působení slunce.



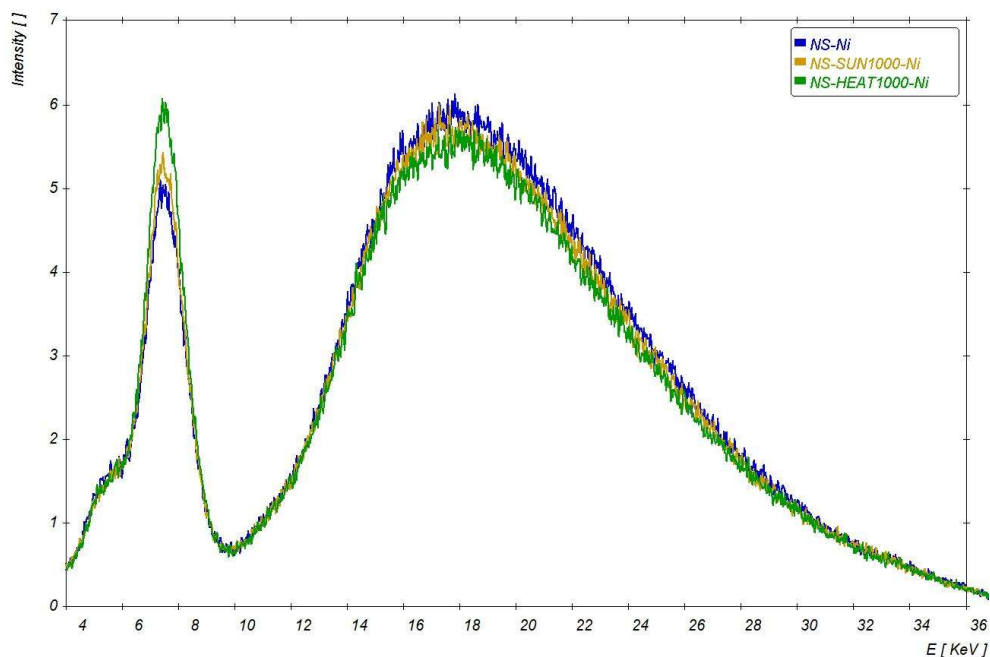
Graf 8: RTG - podklad Ni

Nejvýraznější rozdíl a postupně narůstající změna s časem teplotního zatížení je zachytitelná v případě měření na podkladu z Ni z druhé strany než je povrchová vrstva.



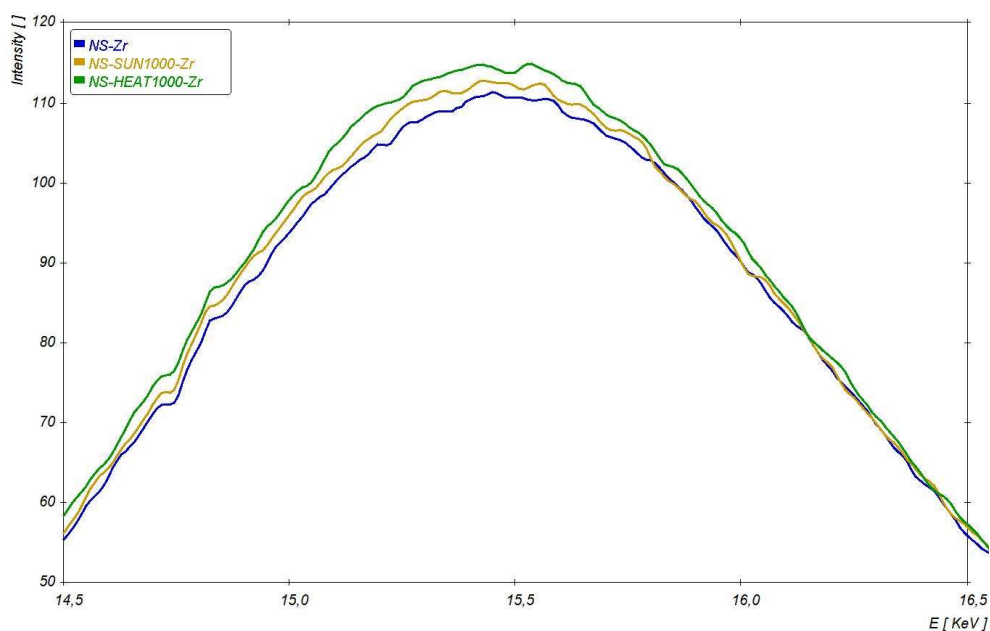
Graf 9: RTG - podklad Cu

Tento souhrn spekter ukazuje při měření na podkladu Cu jak vliv teploty, tak vliv působení slunce po 1000 hodinách vlivu prostředí. V tomto případě jsou patrné poměrně výrazné rozdíly.



Graf 10: RTG - podklad Ni

V případě měření na podkladu z Ni jsou patrné výraznější rozdíly jak pro případ působení slunce, tak pro případ působení teploty, u obou v době vlivu 1000 hodin.



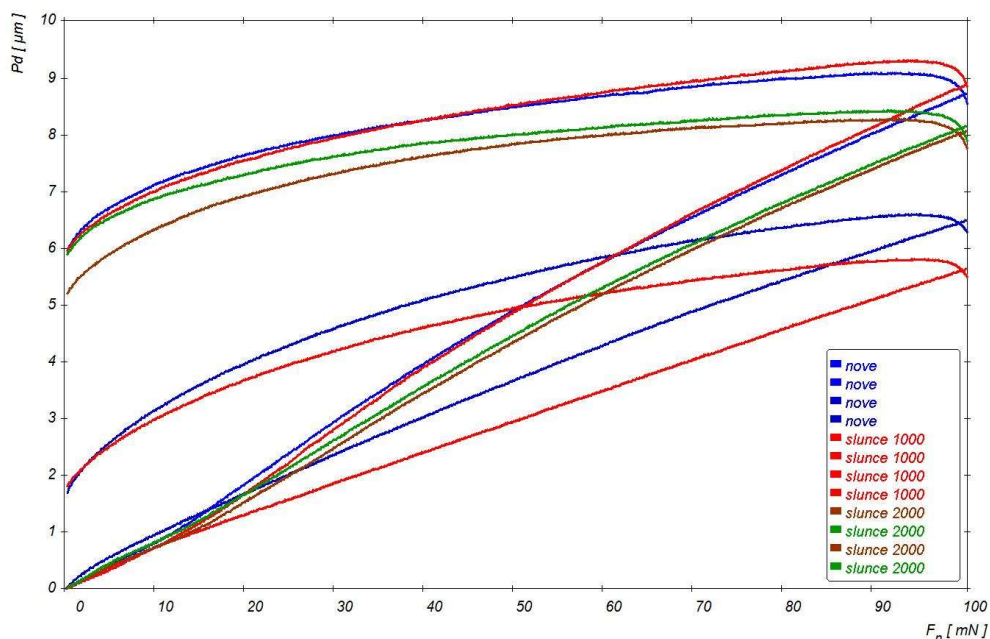
Graf 11: RTG - podklad Zr

Poslední souhrn spekter ukazuje měřitelnost rozdílů při měření s podkladem z čistého Zr.

Z výše uvedených výsledků je patrné, že po optimalizaci měření jsou zachytitelné rozdíly ve vlastnostech měřených sklíčků jak po působení teploty, tak působení slunce a to jak po 1000 hodinách, tak po 2000 hodinách. Rozdíl v měření je též ve směru dopadu rtg paprsku, což je dáno působením povrchové ochranné vrstvy.

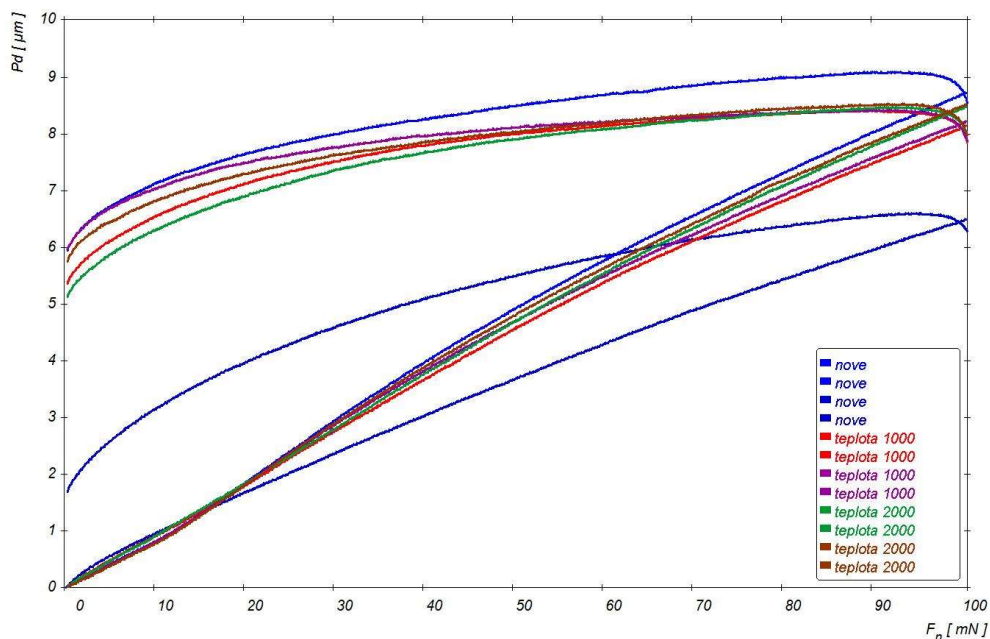
Nanoscrath tester (NST)

Vtisky indentorem Rockwell



Graf 12: NST - Rockwell - slunce

V případě působení slunce z druhé strany, než je ochranná vrstva, dochází k výraznější změně povrchových mechanických vlastností a to v prvním kroku je změna výraznější a ve druhém je nižší vzhledem k vlivu prvního ovlivnění. Z druhé strany je již vliv menší při dalším působení slunečního záření vlivem toho, že dochází více ke změně teplotou a snižuje se propustnost slunečního záření přes již ovlivněné sklíčko.

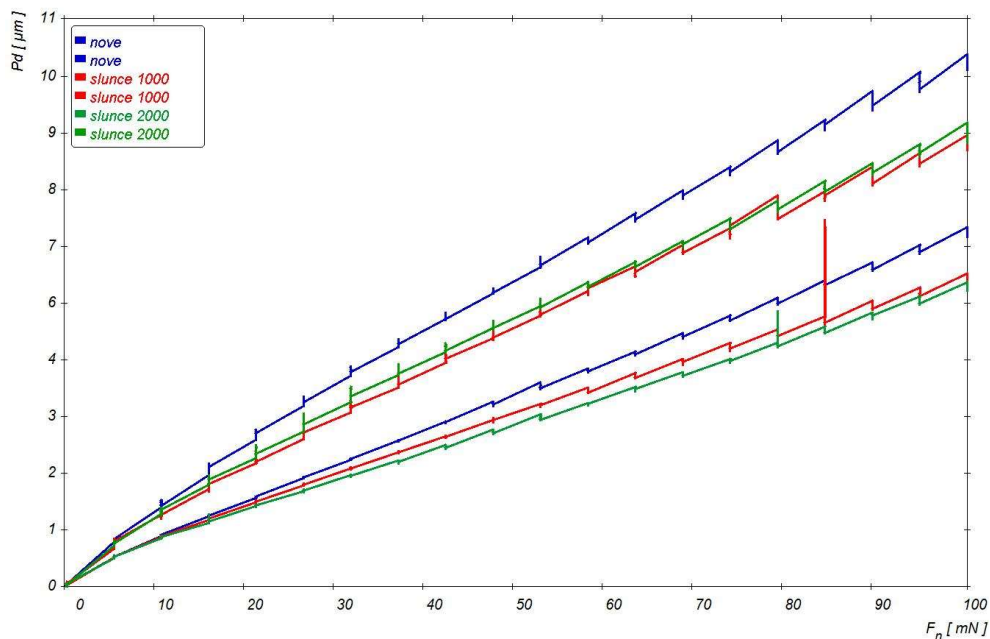


Graf 13: NST - Rockwell - teplota

Zde je patrný vliv teploty po působení 1000 a 2000 hodin. Je patrný počáteční vliv teploty, který je výraznější a dochází ve své podstatě ke srovnávání vlastností přes vzorek

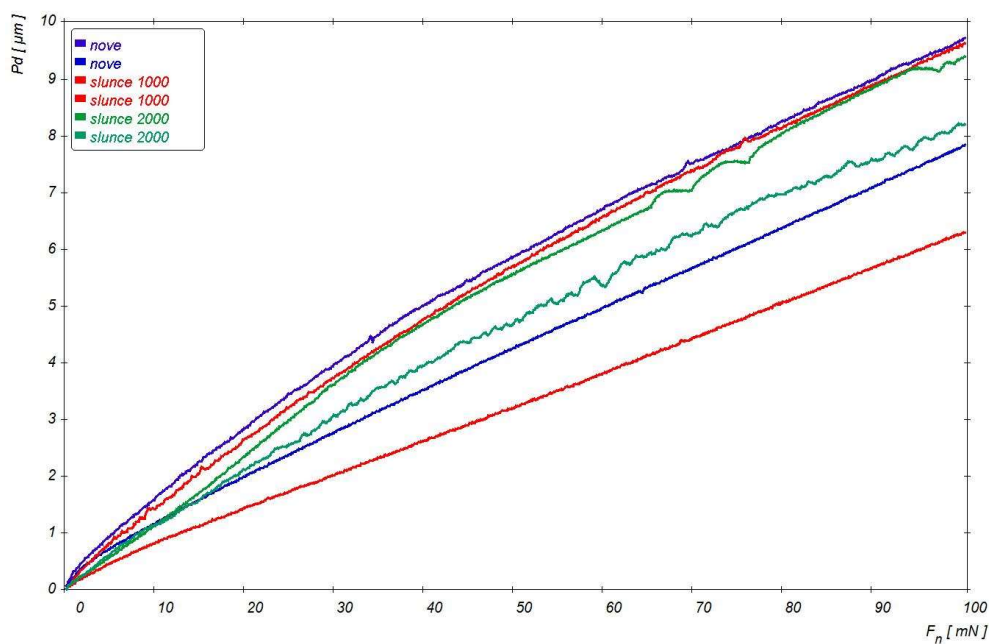
a potlačuje se vliv povrchové vrstvy, která pravděpodobně vlivem teploty ztrácí svoje mechanické vlastnosti.

Vrypová indentace na NST



Graf 14: NST - vrypy - přírůstkové zatížení - slunce

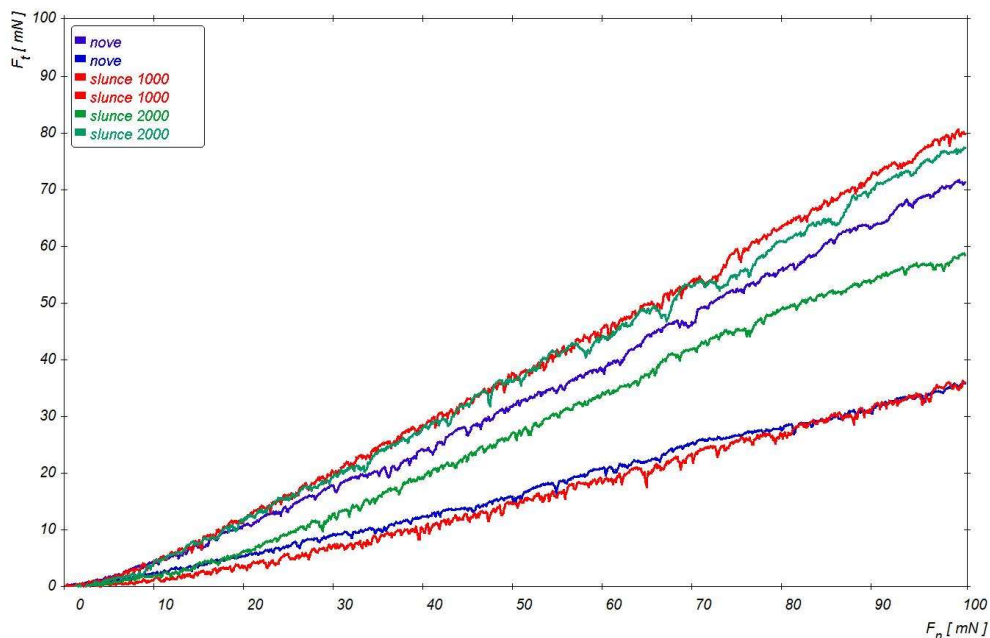
Tento graf vyobrazuje změny hloubky proniknutí indenteru s rostoucí normálovou silou s inkrementálním nárůstem působící normálové síly. Vliv je podobný jako v případě rostoucí normálové síly. Opět dochází k poklesu hloubky pronikání s růstem působení slunečního záření na straně působení slunce a to na straně s povrchovou ochrannou vrstvou sklíčka. Na odvrácených stranách dochází k růstu zpevnění, ale ustaluje se a s dalším vlivem slunce se nemění.



Graf 15: NST - vrypy - slunce

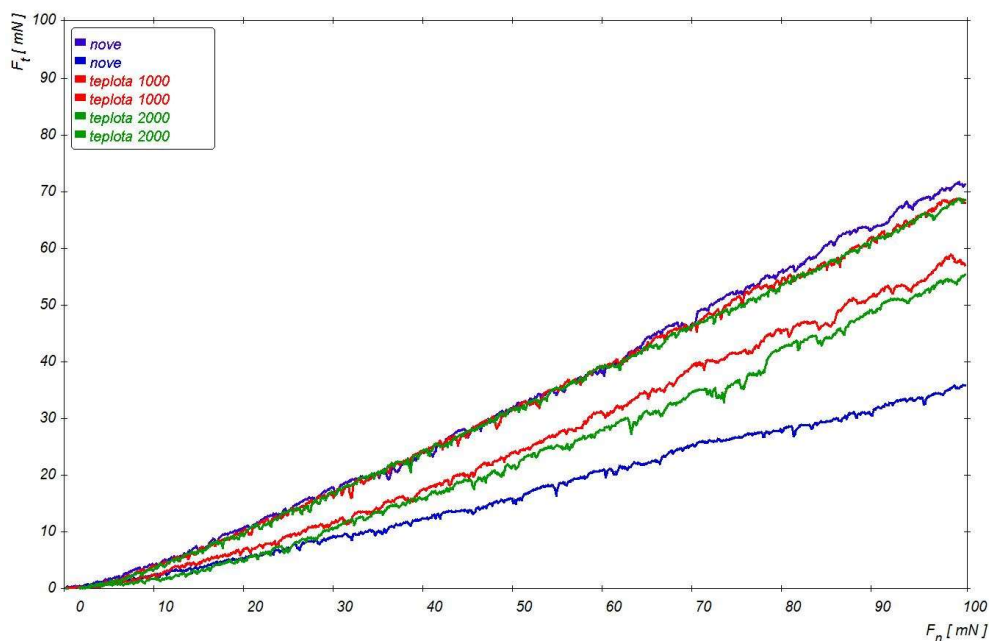
Graf ukazuje výsledek měření vrypové indentace s proměnnou rostoucí normálovou silou od 0 mN do 100 mN na vzorkách bez ovlivnění sluncem a s ovlivněním sluncem po

dobu 1000 a 2000 hodin ze strany, kde není ochranná vrstva. Měření je opět na obou stranách. Z výsledku je patrné, že vlivem slunce dochází na straně s povrchovou vrstvou nejdříve ke zpevnění a následně pak již vlivem teploty k poklesu zpevnění povrchu a růstu křehkého praskání. Na straně druhé, bez povrchové ochranné vrstvy nedochází k tak výrazné změně, ale přesto je patrný růst křehkého praskání.



Graf 16: NST – vrypy - slunce

Z průběhu závislosti tečné síly na normálové síle je patrné, že vlivem působení slunce ze strany opačné, než je povrchová ochranná vrstva, dochází na straně ochranné vrstvy ke změně tj. poklesu zpevnění povrchu v případě působení slunce 2000 hodin. Na straně působení slunce dochází při růstu působení slunce tj. v době 2000 hodin k nárůstu zkrěhnutí povrchové vrstvy.

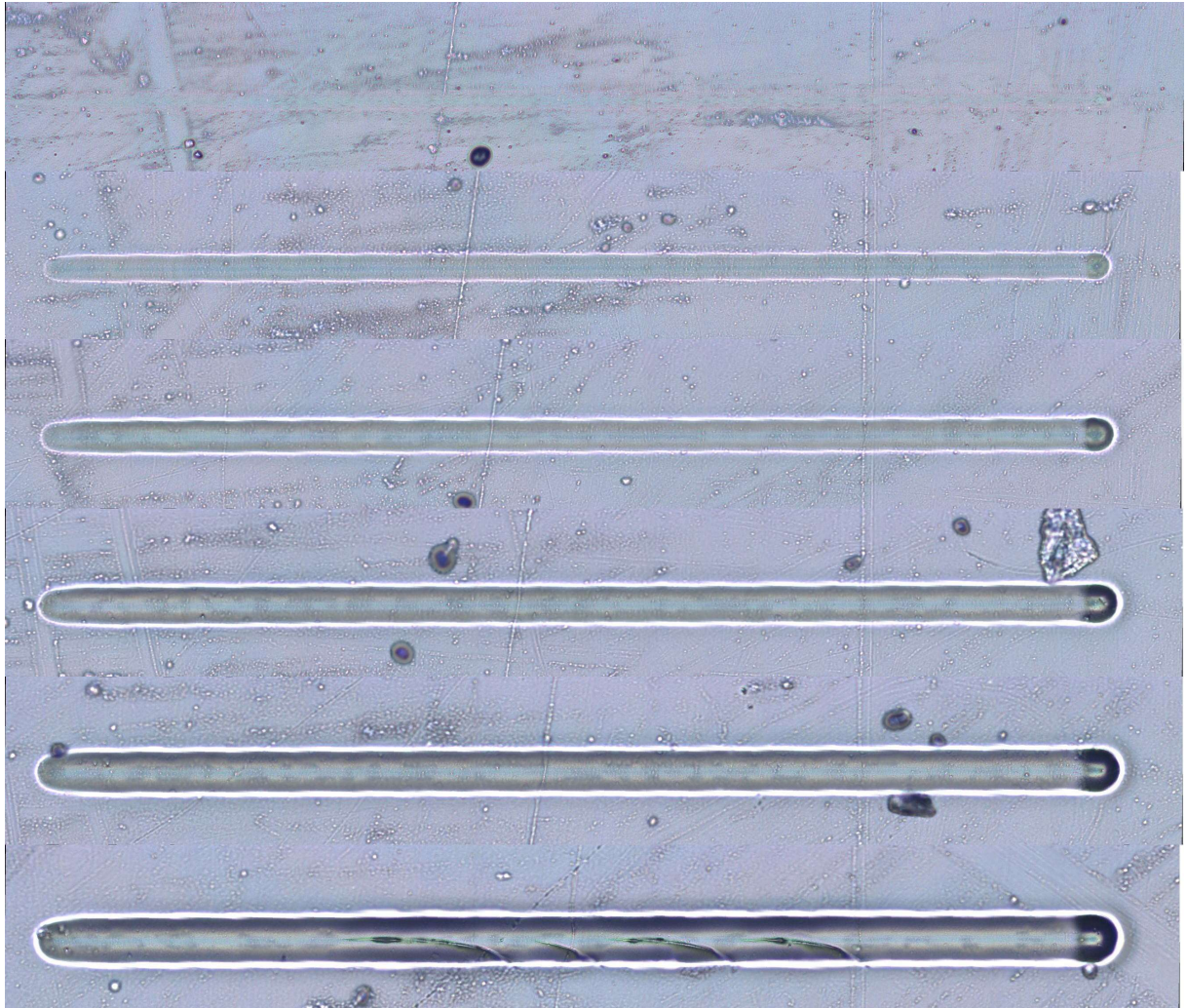


Graf 17: NST - vrypy - teplota

Průběh tečné síly v závislosti na normálové síle v případě měření při vrypové indentaci s proměnnou normálovou silou na vzorkách po působení 1000 a 2000 hodin teploty

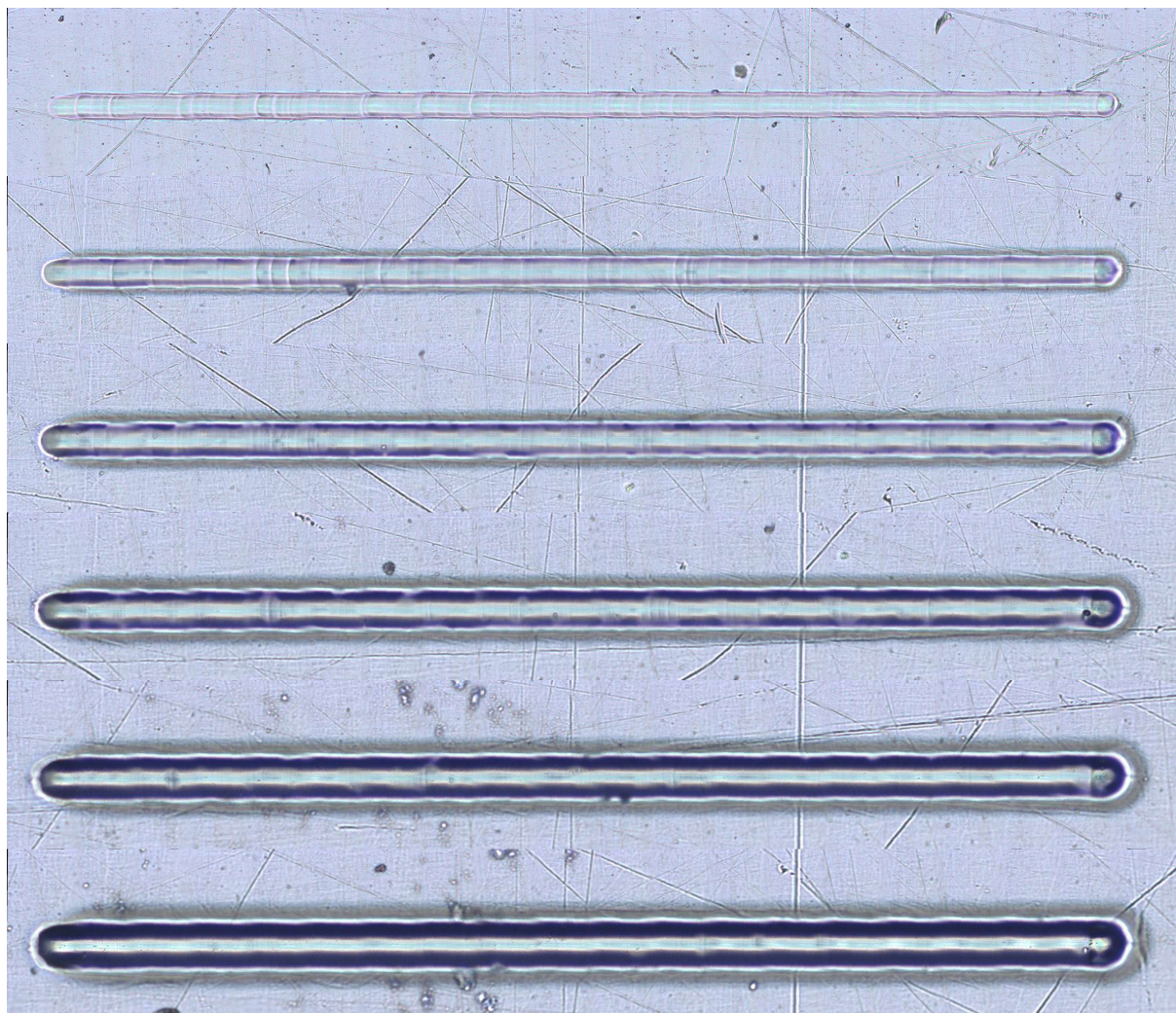
v teplotní komoře ukazuje pokles zpevnění na straně s povrchovou ochrannou vrstvou a k nárůstu křehkého porušení. V případě strany bez ochranné tenké vrstvy nejsou výraznější změny patrné z těchto průběhů.

Morfologie povrchu



Obrázek 0-1: Morfologie porušení povrchové úpravy

Morfologie porušení na vzorku po 2000 hodinách působení teploty v teplotní komoře (měřeno ze strany kde je povrchová úprava) po vrypové indentaci konstantní působící normálovou silou postupně rostoucí, postupně vrypy při 10 mN, 20 mN, 30 mN, 40 mN, 50 mN a 60 mN. S postupně rostoucí normálovou silou je patrný nárůst šířky vrypu. Při největším zatížení je již patrné praskání uvnitř vrypu ukazující na zvýšení křehkosti.



Obrázek 0-2: Morfologie porušení povrchu bez povrchové úpravy

Morfologie porušení na vzorku po 1000 hodinách působení teploty v teplotní komoře (měřeno ze strany, kde není povrchová úprava) po vrypové indentaci konstantní působící normálovou silou postupně rostoucí, postupně vrypy při 10 mN, 20 mN, 30 mN, 40 mN, 50 mN a 60 mN. S postupně rostoucí normálovou silou je patrný opět nárůst šířky vrypu a zvlnění na okraji vrypů.