



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

OXIDAČNÍ PASIVACE PRÁŠKOVÉHO KOVU

OXIDATIVE PASSIVATION OF METAL POWDER

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Petr Kuna

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.

BRNO 2019

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1338/2018 Akademický rok: 2018/19
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Petr Kuna**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Oxidační pasivace práškového kovu

Zadání bakalářské práce:

- literární rešerše
- stažení komerčního práškového kovu za zvýšených teplot
- charakterizace oxidických vrstev vytvořených na povrchu kovu gravimetricky, pomocí XPS a SEM
- stanovení vlivu tloušťky oxidické vrstvy na vybrané technické parametry kondenzovaného systému palivo + oxidovadlo

Termín odevzdání bakalářské práce: 24.5.2019:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Petr Kuna
student(ka)

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Práce se zabývá studiem vlivu oxidické vrstvy na povrchu částic práškového kovu na vybrané vlastnosti pyrotechnického systému palivo-oxidovadlo. Výzkum zahrnuje nalezení optimální tloušťky oxidické vrstvy pomocí metody XPS a SEM, podmínek pro její vytvoření a jejího vlivu na průběh tlakové křivky a odolnosti vůči ESD.

ABSTRACT

This thesis deals with the study of the effect of the oxide layer on the surface of metal powder on selected properties of fuel-oxidizer pyrotechnic system. Research includes finding optimal thickness of the oxide layer with using XPS and SEM methods, its conditions of formation and its influence on pressure-time curve and to resistance to ESD.

KLÍČOVÁ SLOVA

Oxidační pasivace, oxidická vrstva, práškový kov, XPS

KEYWORDS

Oxidative passivation, oxide layer, metal powder, XPS

KUNA, Petr. *Oxidační pasivace práškového kovu*. Brno, 2019. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/116325>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce František Šoukal.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a EMS-PATVAG s.r.o. Práce může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce, děkana FCH VUT a jednatele EMS-PATVAG s.r.o.

.....

Petr Kuna

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych rád poděkoval především Mgr. Janu Čudovi, Ph.D. za odbornou pomoc a cenné rady v průběhu psaní celé práce, Mgr. Jirímu Frydrychovi, Ph.D. za příležitost zpracovat bakalářskou práci v EMS-PATVAG. Dále Ing. Pavlu Matouškovi a Michalu Svobodovi za přípravy vzorků a provedená měření a celému týmu R&D EMS-PATVAG za pomoc a vytvoření příjemného pracovního prostředí. Dále bych chtěl poděkovat doc. Ing. Františkovi Šoukalovi, Ph.D. za vedení této práce a Ing. Lukáši Kalinovi, Ph.D. za provedená měření.

OBSAH

1. ÚVOD	7
2. TEORETICKÁ ČÁST.....	8
2.1. Elektrické iniciátory pro bezpečnostní systémy.....	8
2.2. Aplikace iniciátoru v airbagu a jeho princip.....	9
2.3. Pyrotechnické slože pro elektrické iniciátory	11
2.4. Vliv elektrostatického výboje na iniciátory	12
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	14
3.1. Oxidační pasivace zirkonia	14
3.2. Elektrostatické zatěžování a měření odporu	14
3.3. Výbuchová křivka.....	14
3.4. Gravimetrie	15
3.5. Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)	16
3.6. Transmisní elektronová mikroskopie (TEM).....	17
3.7. Rentgenová fotoelektronová spektrometrie (XPS)	17
4. VÝSLEDKY A DISKUZE	19
4.1. Značení vzorků a podmínky oxidační pasivace	19
4.2. Gravimetrické měření míry oxidace zirkonia	19
4.3. Stanovení šířky oxidické vrstvy a morfologie částic pomocí SEM.....	20
4.4. Stanovení tloušťky oxidické vrstvy pomocí TEM.....	20
4.5. Stanovení tloušťky oxidické vrstvy pomocí XPS	21
4.6. Měření změn elektrického odporu po ESD zatížení	23
4.7. Měření výbuchových křivek	27
5. ZÁVĚR.....	30
6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	31

7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	34
Přílohy	35

1. ÚVOD

Tématem práce je zvyšování odolnosti elektrických iniciátorů pro bezpečnostní systémy vůči nepříznivým okolním vlivům, jako jsou změny teplot, či elektrostatické výboje.

Iniciátory nachází velké uplatnění např. v bezpečnostních systémech automobilů, jako jsou airbagy, předepínače bezpečnostních pásů, či přerušovače kontaktů. Největší důraz u těchto systémů je kladen na bezpečnost a spolehlivost, při nesprávné funkci totiž mohou způsobit zranění, či smrt pasažérů. Z těchto důvodů jsou výrobní parametry iniciátorů v úzkých mezích a jsou přísně kontrolovány. Často však trvá mnoho let, než dojde k aktivaci iniciátoru a okolní podmínky mohou nepřímo změnit jeho elektrické parametry, a tedy ohrozit správnou funkci iniciátoru. Je proto nezbytné, aby byl iniciátor stabilní a zachoval si konstantní parametry po celou svou životnost.

V této práci je zvýšení stability iniciátoru realizováno snížením reaktivity paliva v pyrotechnické směsi ZPP, kterým je práškové zirkonium. Pro dosažení tohoto cíle bude na povrchu mikro částic zirkonia zvyšována tloušťka oxidické vrstvy. Cílem je najít takové podmínky, při kterých vznikne oxidická vrstva natolik silná, aby zajistila odolnost složce vůči elektrostatickému zatížení, ale zároveň nesmí zhoršovat její pyrotechnické vlastnosti. Výsledky mohou být aplikovány ve výrobě elektrických iniciátorů ve firmě EMS-PATVAG s.r.o.

Zvyšování oxidické vrstvy bude probíhat zahříváním zirkonia v definované atmosféře, teplotě a čase. Její tloušťka bude studována gravimetrií, zobrazovacími technikami skenovací a transmisní elektronové mikroskopie (SEM, TEM) v kombinaci s analýzou rentgenového záření a spektrální technikou rentgenové fotoelektronové spektrometrie (XPS) s využitím iontového odprašování.

Elektrické vlastnosti iniciátorů budou zjištěny elektrostatickým zatížením iniciátoru a následným měřením jeho elektrického odporu. Pyrotechnické vlastnosti budou ověřeny studiem výbuchové křivky získaných metodou closed bomb test.

2. TEORETICKÁ ČÁST

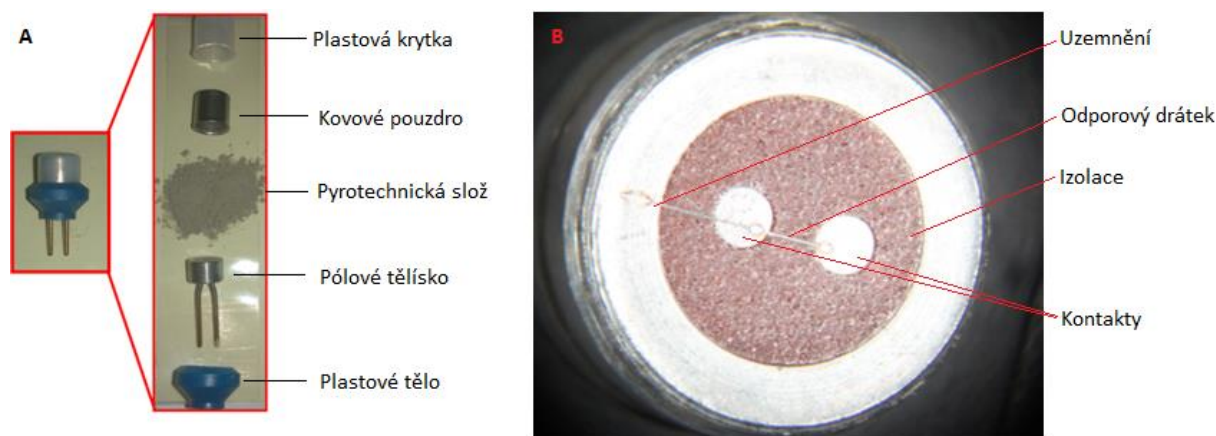
Teoretická část pojednává o elektrických iniciátorech typu bridge-wire pro bezpečnostní systémy. V kapitole 2.1 je vysvětleno, co to je iniciátor, z čeho se skládá a jakým způsobem funguje. V následující kapitole 2.2 je představena funkce iniciátoru v jedné z jeho nejvýznamnějších aplikací, v airbagu. Kapitola 2.3 pojednává o pyrotechnické složce iniciátorů a zároveň vymezuje některé důležité pojmy. V poslední kapitole 2.4 je představen jeden z problémů elektrických iniciátorů, který bude v rámci této práce řešen.

2.1. Elektrické iniciátory pro bezpečnostní systémy

Iniciátory jsou zařízení, které přeměňují vstupní energii (elektrickou, mechanickou, laserový zdroj) na energii chemickou a kinetickou (v podobě tepla, tlaku, rázových vln). Iniciátorů se vyrábí mnoho druhů, které se od sebe liší konstrukcí, náplní, nebo způsobem použití. V rámci této práce bude pracováno pouze s elektrickými iniciátory typu bridge-wire, tedy na bázi odporového drátku. Jedná se o nejběžnější typ elektrického iniciátoru se zhruba 80% [36] podílem na trhu, který nachází uplatnění nejčastěji v inflátorech airbagu, kterými se zabývá kapitola 2.2.

Rozložený bridge-wire iniciátor je vidět na Obr. 1A, dále budou popsány jeho 3 hlavní složky:

- pólové tělísko
- pyrotechnická slož
- kovové pouzdro



Obr. 1 – A: Bridge-wire iniciátor a jeho komponenty. B: Detail pólového tělíska.

Pólové tělísko slouží k iniciaci iniciátoru. Jak je vidět na Obr. 1B, tvoří jej dva nevodivě od sebe oddělené kontakty spojené uzemněným odporovým drátkem. Při průchodu elektrického proudu přes odporový drátek dochází k jeho přeměně na Jouleho teplo, a tím k ohřevu drátku, který vede k iniciaci slož. Hodnoty procházejícího proudu jsou přesně definované, do 0,4 A nesmí dojít k iniciaci, při více než 1,2 A pak musí k iniciaci dojít vždy [35].

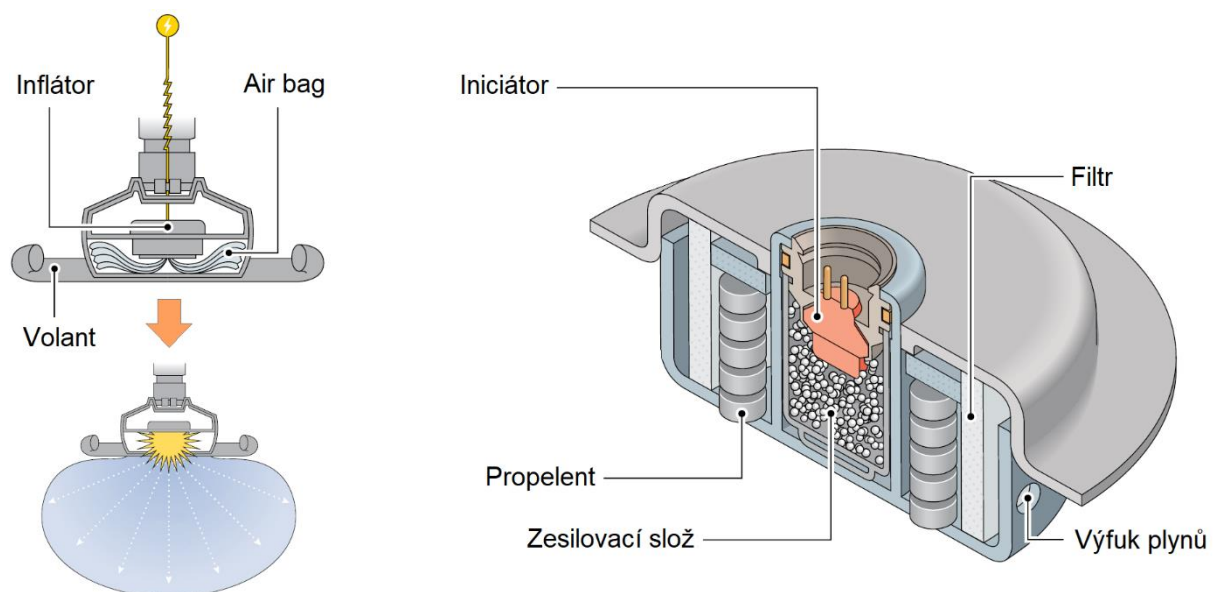
Mezi pólové tělísko a kovové pouzdro je nalisovaná pyrotechnická slož, kterým se blíže věnuje kapitola 2.3. Poté, co procházející proud zvedne teplotu v okolí drátku nad mez vznícení, začne slož uvolňovat svou vlastní termochemickou energii a vzplane. Po vzplanutí produkuje dostatek tepelné energie k pohánění chemické reakce až do spotřebování veškeré dostupné slož. Produkty reakce jsou plyny a oxidy kovů o vysoké teplotě [29][30][31].

Poslední součástí je kovové pouzdro, které v podstatě plní funkci ventilu. Poté, co vlivem vznikajících plynů přesáhne tlak 150 bar (15 MPa) [21], dojde k proražení čela pouzdra. Proražením se uvolní produkty hoření a žhavé oxidy kovů začnou dopadat na povrch propelentu, čímž dojde k jeho zapálení [20][21][24][31].

2.2. Aplikace iniciátoru v airbagu a jeho princip

Typickou aplikací elektrického iniciátoru je bezpečnostní airbag. Systém bezpečnostního airbagu dnes obsahuje každý moderní automobil, jelikož je společně s tříbodovým bezpečnostním pásem schopen účinně zajistit ochranu života a zdraví osob v případě havárie. Celý systém se skládá ze 4 hlavních částí, které jsou vidět na Obr. 2. Jsou to:

- elektronická řídicí jednotka (ECU) – vyhodnocení srážky, aktivace iniciátoru
- elektrický iniciátor – iniciuje propelent inflátoru
- inflátor – vyvíjí plyn pro nafouknutí vaku
- vzduchový vak – pohlcuje náraz pasažéra

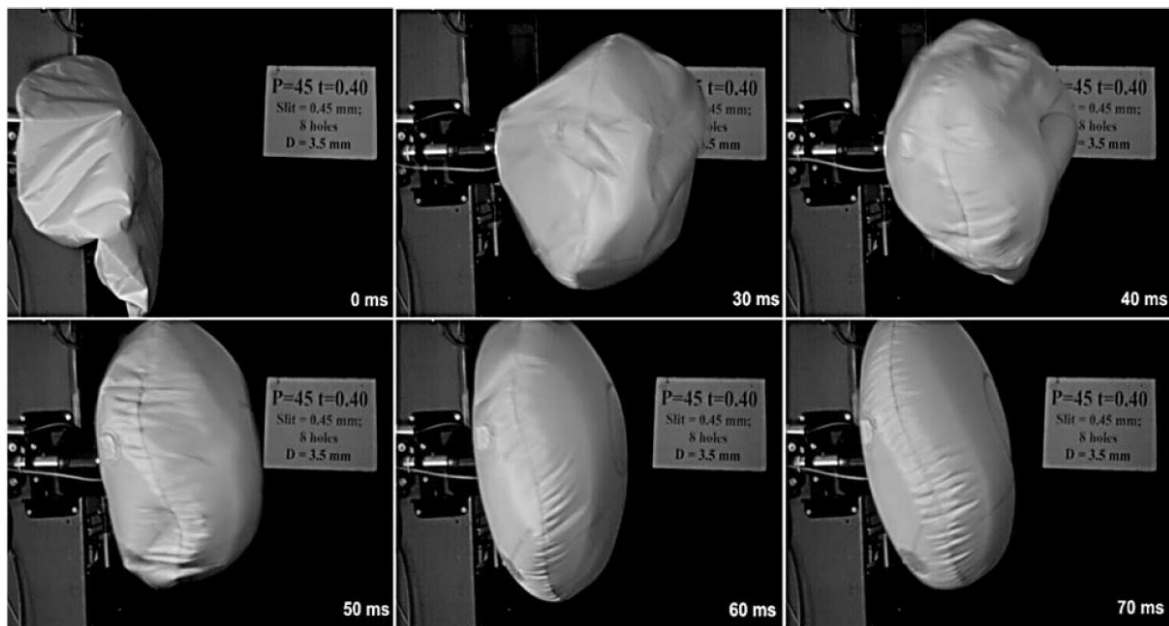


Obr. 2 – Vlevo schéma uložení systému airbagu ve volantu a ilustrace aktivace přívodem signálu od ECU s následným nafouknutím vaku. Vpravo usazení iniciátoru v inflátoru a schéma inflátoru s označením některých důležitých součástí [22].

Aby airbag účinně zmírnil následky srážky, musí se v okamžiku kontaktu s pasažérem již vyfukovat. Proces nafouknutí airbagu je proto velmi rychlý, k úplnému nafouknutí dochází zhruba do 80 ms od srážky. Po srážce musí nejprve ECU rozhodnout o aktivaci airbagu,

respektive v něm umístěném iniciátoru. Rozhodnutí trvá 15-30 ms, což je vidět i na Obr. 3 a na nafouknutí airbagu tak zbývá jen cca 50 ms. Poté co ECU rozhodne o aktivaci airbagu, vyvolá termoelektrický ohřev odporového drátku iniciátoru, jak bylo popsáno v předchozí kapitole. Vlastní reakce iniciátoru je pak velmi rychlá. K uvolnění produktů hoření do spalovací komory proražením čela iniciátoru, a tím k zapálení propelentu, dochází do 2 ms [20][21][23][24].

Propelent neboli vyvíječ plynu je směs energetických materiálů, které mají schopnost chemického rozkladu ve velmi krátké době při uvolnění velkého objemu plynu, který je použit ke konání práce (obvykle pohonu např. náboje, rakety). V tomto případě takto generovaný plyn prochází sérií kovových filtrů a deflektorů, kde se ochladí a zbaví kapalných a pevných částic a pokračuje do vzduchového vaku (airbagu) a nafukuje jej. Jak je vidět na Obr. 3, dochází po aktivaci iniciátoru k úplnému nafouknutí airbagu zhruba za 40 ms. Dříve byly využívány směsi na bázi azidu sodného NaN_3 . I přes jeho vhodné vlastnosti, jako je dlouhodobá stabilita, nižší reakční teploty a generování čistého dusíku, je z důvodu své toxicity a relativně malým množstvím uvolněných plynů nahrazován jinými energetickými materiály a jejich směsmi. Alternativou jsou tzv. hybridní systémy, kdy je propelent nahrazen stlačeným plynem, nejčastěji heliem, argonem, nebo dusíkem v tlakové lahvi při 180–330 bar. V tomto případě pak slouží iniciátor k protržení membrány lahve. Uvolnění plynu z lahve je pomalejší, a proto se používá např. u spolujezdce, kde je vzdálenost, kterou musí pasažér před nárazem urazit, větší [20][21][24][25][26][28][29].



Obr. 3 – sekvence fotografií zachycujících nafukování airbagu. Prvních 30 ms rozhoduje ECU o aktivaci, následně je aktivován iniciátor. Ten zapaluje propelent a nafukování airbagu v důsledku jeho spalování je zachyceno s krokem 10 ms [23].

Airbagů existuje mnoho druhů. V automobilech se obvykle liší konstrukcí podle umístění, např. čelní airbag u řidiče a spolujezdce, kolenní airbag u řidiče, boční airbagy. Existují i airbagy zabudované do bezpečnostních pásů, či pro motorky. Mezi další aplikace pracující na

podobném principu patří např. předepínače bezpečnostních pásů, střihače elektrických kabelů, lavinové airbagy, systémy pro přistání vesmírných sond, nebo pro zbrzdění padákově shazovaného nákladu [20][21][24].

2.3. Pyrotechnické složky pro elektrické iniciátory

Pro lepší orientaci budou nejprve vymezeny pojmy a následně popsány složky pro elektrické iniciátory. Obecně jsou výbušniny děleny do 4 základních skupin:

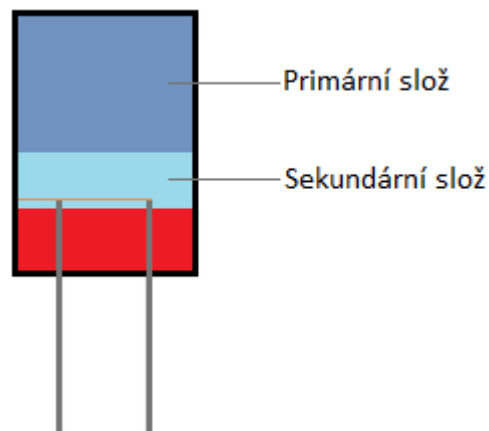
- Třaskaviny (primární výbušniny) – snadno iniciovatelné látky schopné deflagrace, či detonace, popsány níže (azid olovnatý, fulminát rtuťnatý – třaskavá rtuť)
- Trhaviny (sekundární výbušniny) – hůře iniciovatelné (iniciují se obvykle pomocí třaskavin) látky schopné deflagrovat, či detonovat (TNT)
- Střeliviny (propelenty) – látky, nebo jejich směsi schopné explozivního hoření, viz kapitola 2.2 (nitrocelulóza)
- Pyrotechnické složky – směs látek, variace efektů, použití i pro iniciátory, popsány níže (černý střelný prach)

Vždy však záleží na konkrétní aplikaci, neboť za vhodných podmínek lze i střelivinu dovést k detonaci, čímž se již může řadit mezi trhaviny. Příkladem může být pyrotechnická složka černý střelný prach (směs KNO_3 , uhelného prášku a síry), jehož vlastnosti se výrazně liší, je-li volně sypán, lisován, hoří-li v uzavřené nádobě apod. Díky tomu může být využíván např. jako propelent (v nábojích, ohňostrojích, raketách), jako pyrotechnická složka (pro zážeh), nebo jako trhavina (pro tzv. obrysové odstřely) [27][28].

Pro elektrické iniciátory byly dříve využívány třaskaviny. Jedná se o snadno iniciovatelné výbušné látky používané především pro iniciaci dalších výbušnin či propelentů. Dnes jsou však z důvodu bezpečnosti, jelikož se jedná o mimořádně citlivé látky náročné na bezpečnost výroby a manipulace, a z důvodu ochrany životního prostředí (často obsahují těžké kovy) nahrazovány pyrotechnickými složkami [28][32].

Pyrotechnická složka je směsí látek (palivo + oxidovadlo, někdy další složky), které obvykle samy o sobě nemají výbušné vlastnosti. Vlastnosti pyrotechnických složek se mění v závislosti na použitém materiálu, způsobu výroby a aplikaci. To je umožňuje vyrábět na míru pro konkrétní aplikace, jako je generování světla, zvuku nebo kouře, konání práce, zpoždění hoření nebo zážehu. V elektrických iniciátorech pro airbagy jsou složky určeny k zážehu propelentu a jsou navrhovány tak, aby měly vlastnosti podobné třaskavinám. Mezi zástupce takových složek patří např. ZPP (zirconium-potassium perchlorate), nebo TPP (titanium-potassium perchlorate). Palivem je zde práškový kov (zirkonium, nebo titan), jako oxidovadlo slouží chloristan draselný KClO_4 (potassium perchlorate). Tyto složky jsou lisovány přímo na odporový drátek iniciátoru a uzavřeny do kovového pouzdra, jak bylo popsáno v kapitole 2.1. Právě uzavřením složky v nádobě je dosaženo požadovaných výbušných vlastností ZPP, kdy teplota hoření zpravidla překračuje $4000\text{ }^\circ\text{C}$ [27]. Někdy pro zesílení účinku iniciátor obsahuje ještě sekundární složku (viz Obr. 4), kterou může být např. ZPP hrubší zrnitosti, nebo B/ KNO_3 (borkalium). Teplota hoření B/ KNO_3 je $3000\text{ }^\circ\text{C}$ [29], tedy nižší než u ZPP. Efektu zesílení

účinku je dosaženo různým průběhem výbuchové křivky (viz kapitola 3.3) obou směsí. ZPP má prudší nástup, ale také rychle upadá. Oproti tomu borcalium má nástup pomalejší, ale déle vydrží, což je výhodné pro některé aplikace [27][29][32].

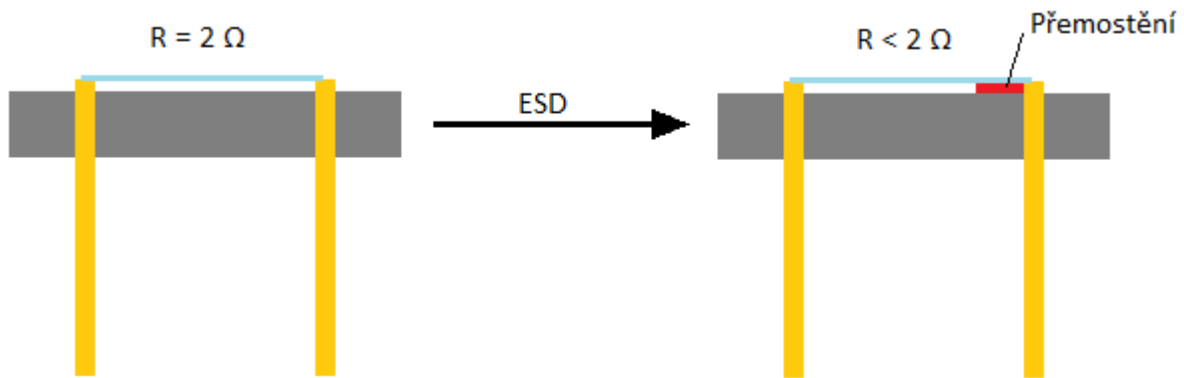


Obr. 4 – schéma iniciátoru obsahující primární a sekundární slož.

2.4. Vliv elektrostatického výboje na iniciátory

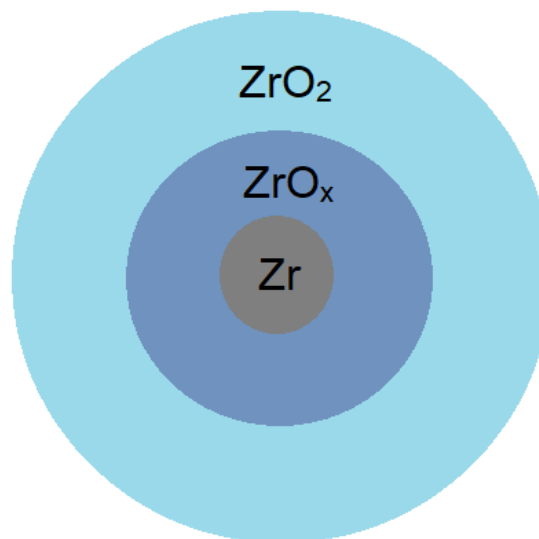
Ani elektrickým iniciátorům na bázi ZPP se nevyhnou veškeré problémy. Jedním z nich, který je řešen v rámci této práce, je změna elektrického odporu iniciátoru po jeho elektrostatickém zatížení. Elektrostatický výboj (ESD) je přenos malého množství náboje doprovázený značným napětím v řádu desítek kV, ke kterému dochází při přiblížení dvou objektů s různým elektrostatickým potenciálem. Nebezpečí ESD v různých oblastech průmyslu je dobře známo. V oblasti hořlavých kapalin, par, plynů a prachů a také v oblasti výbušnin, představuje významné riziko nežádoucí iniciace. V elektrotechnice může v důsledku vysokého napětí dojít k průrazu izolace a k poškození integrovaných obvodů. Z těchto a mnoha dalších důvodů dnes existuje mnoho opatření, jak vzniku ESD zamezit, např. uzemněním veškerých zařízení, podlah, stěn a pracovníků a používání antistatických ochranných pracovních pomůcek [19][27][33].

Je-li na iniciátor aplikován elektrostatický výboj, dochází v některých případech ke snížení odporu z původní hodnoty 2Ω na hodnotu menší. Po delaboraci iniciátoru a očištění odporového drátku od slož, se však hodnota odporu vrátí na původní 2Ω . Na základě tohoto zjištění lze usuzovat, že změna odporu souvisí s nějakou změnou slož. Domníváme se, že vzhledem k vodivosti zirkonia, které je v ZPP složi jediným vodičem, neputuje ESD z jednoho kontaktu na druhý přes odporový drátek, ale že dochází k přemostění, kdy ESD prochází skrz slož. Tím by mohlo docházet k místnímu spečení slož a trvalému přemostění, jak je naznačeno na Obr. 5.



Obr. 5 – Naznačení vzniku paralelního můstku v ZPP složi po průchodu ESD.

Tento problém by se mohl zmírnit snížením vodivosti částic zirkonia (zvýšením průrazného napětí). Toho lze dosáhnout jejich pasivační oxidací atmosférou obsahující kyslík za zvýšené teploty. Na povrchu částic pak vzniká oxidická vrstva popsaná na Obr. 6. Kovové Zr^0 je vodič mající měrný elektrický odpor $\rho_{20} = 397 \text{ n}\Omega\text{m}$ [2], oproti tomu jeho oxid ZrO_2 má mnohonásobně vyšší měrný elektrický odpor $\rho_{20} > 3 \cdot 10^5 \text{ }\Omega\text{m}$ [3]. Málo vodivá silnější vrstva na povrchu částic by mohla zvyšovat odolnost slože proti elektrostatickým výbojům, které by pak neměly tendenci procházet skrze slož a spékat ji. Teplota při pasivaci by neměla překročit $160 \text{ }^\circ\text{C}$ [4], jelikož při této teplotě je práškové zirkonium samozápalné [2][3][4].



Obr. 6 – Struktura oxidické vrstvy na povrchu částice zirkonia. Jediným stabilním oxidem zirkonia je oxid zirkoničitý ZrO_2 , který se nachází na povrchu oxidické vrstvy. Hluběji se pak vyskytují i nestechiometrické oxidy v oxidačních stavech menších než IV, obecně značené jako ZrO_x , a až pod nimi se nachází jádro kovového Zr^0 [14][15][18].

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část popisuje jednotlivé metody, použité v rámci této práce. Nejprve je popsán způsob tvorby oxidické vrstvy pomocí termické oxidace v kapitole 3.1. Následují metody pro zjištění vlivu oxidické vrstvy na elektrické vlastnosti (3.2) a na pyrotechnické vlastnosti (3.3). Nakonec jsou popsány metody zjištění míry oxidace a tloušťky oxidické vrstvy, tedy gravimetrie (3.4), SEM (3.5), TEM (3.6) a XPS (3.7).

3.1. Oxidační pasivace zirkonia

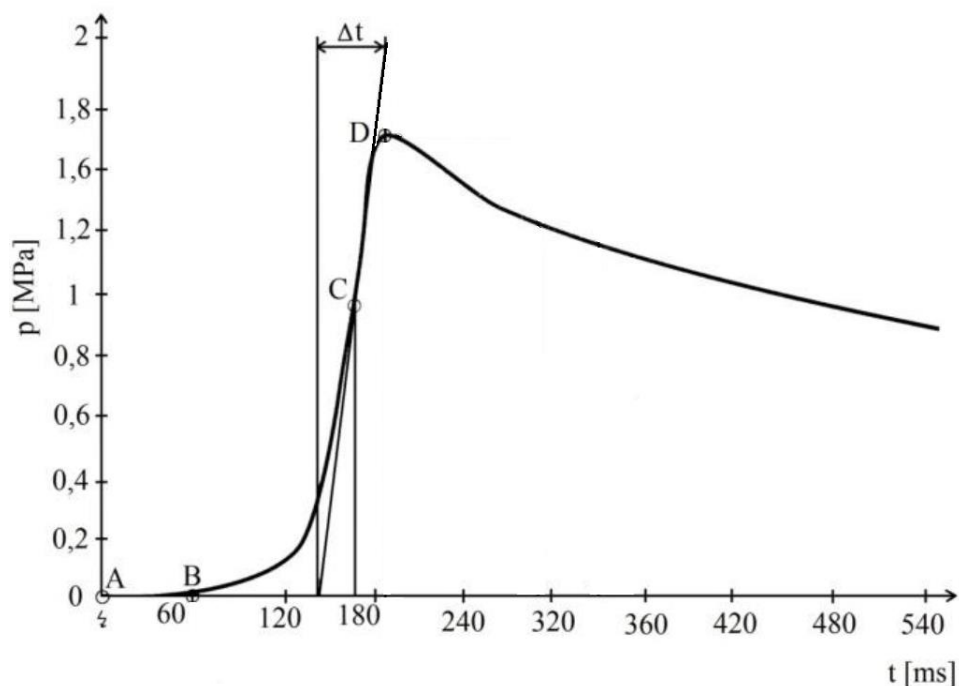
Cílem je nalézt vhodnou kombinaci teploty a času oxidace, při které vzniká na povrchu částic zirkonia oxidická vrstva požadované tloušťky, kdy vlastnosti iniciátoru zůstávají konstantní. Oxidační vrstva bude zvyšována oxidací zirkonia definovanou atmosférou za zvýšené teploty. Zirkonium bude rozprostřeno na inertní podložku v tenké vrstvě, aby byl zajištěn co největší kontakt částic a plynu. Vliv oxidace bude sledován měřením odporu při ESD zatěžování (viz 3.2) a míra oxidace regulována teplotou a časem. U slibných vzorků bude měřena tloušťka oxidické vrstvy pomocí XPS (viz 3.7). V rámci rešerše se nepodařilo dohledat konkrétní teploty, ani časy k vytvoření oxidické vrstvy definované tloušťky.

3.2. Elektrostatické zatěžování a měření odporu

Zjištění vlivu ESD bude realizováno měřením elektrického odporu. Pro měření nebudou využity kompletní iniciátory. Nejprve bude změřen odpor pólového tělíska. Následně bude do kovového pouzdra iniciátoru nadávkováno určené množství práškového zirkonia (ne ZPP slože), které bude následně zalisováno definovaným tlakem pomocí pólového tělíska. Poté bude změřen elektrický odpor a následně se na kontakty (tzv. pin-to-pin) aplikuje elektrostatický výboj o napětí 30 kV. V rámci této práce nebude studován vliv ESD aplikovaného mezi kontakt a stěnu kovového pouzdra (tzv. pin-to-case). Po ESD bude opět změřen elektrický odpor a pozorována jeho případná změna. Následně bude ověřeno zachování odporu vlastního pólového tělíska. Po ESD bude „iniciátor“ delaborován, pólové tělísko očištěno od zirkonia a změřen jeho odpor, který by měl zůstat ve výše uvedeném intervalu [19][35].

3.3. Výbuchová křivka

Výbuchová křivka popisuje závislost tlaku na čase během výbuchu a je vhodným ukazatelem kvality výbušnin. V rámci této práce bude měřením výbuchové křivky zjišťován případný vliv tloušťky oxidické vrstvy na částicích zirkonia. Výše uvedenou závislost lze snadno získat zkouškou označovanou jako closed bomb test. Při měření je výbušnina (iniciátor) iniciována v uzavřené výbuchové komoře opatřené piezoelektrickým tlakovým senzorem. Po iniciaci je zahájena exotermická reakce, jejíž produkované teplo se nestačí odvádět a dochází k velkému nárůstu teploty a v jeho důsledku i nárůstu tlaku. Typický průběh je vidět na Obr. 7. Closed bomb test je jednoduchá rychlá zkouška, vhodná jak pro vývoj nových energetických materiálů, tak i pro výrobní kontrolu [28][34].



Obr. 7 – Výbuchová křivka pro směs 66 % CH₄ v O₂ při 0,1 MPa. [34]

Výbuchová křivka má několik charakteristických bodů, které popisují průběh výbuchu:

- A Čas 0, dochází k iniciaci a začíná tzv. indukční doba, tedy přípravná fáze výbušné směsi, kdy ještě nedochází ke změnám tlaku.
- B Konec indukční doby, dochází k nárůstu tlaku a teploty a v jejím důsledku i k růstu reakční rychlosti.
- C Největší změna tlaku v čase, počátek snižování reakční rychlosti v důsledku úbytku reaktantů.
- D Maximum tlaku, reakční rychlost je nulová, dále již dochází pouze ke kondenzaci par a snižování tlaku vlivem klesající teploty [28][34].

3.4. Gravimetrie

Pro prvotní odhad míry oxidace bude využita gravimetrie. Při zanedbání již existující oxidické vrstvy a předpokladu, že příbytek hmotnosti tvoří pouze kyslík, lze při znalosti vstupní a výstupní hmotnosti, podle rovnice (1) spočítat procentuální míru oxidace částic.

$$x = 100 \frac{M_{Zr}(m_2 - m_1)}{m_1(M_{ZrO_2} - M_{Zr})} \quad (1)$$

Ve vzorci představují M_{Zr} a M_{ZrO_2} molární hmotnosti Zr a ZrO₂, m_1 je hmotnost na vstupu a m_2 hmotnost na výstupu.

3.5. Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

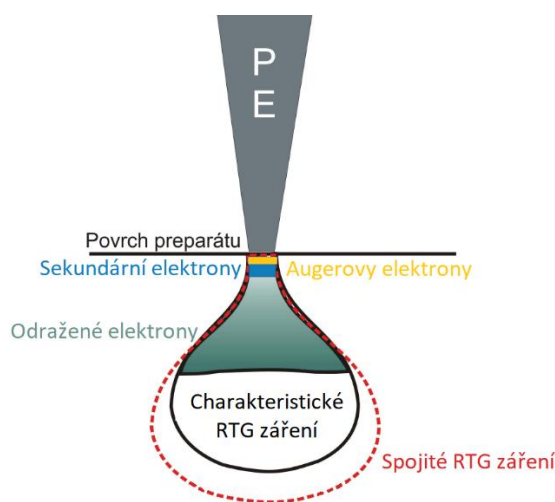
Rastrovací elektronová mikroskopie (Scanning Electron Microscopy) je nedestruktivní metoda zobrazení povrchů s možností prvkové analýzy pomocí elektronů. V této práci bude ke zjištění morfologie částic metoda využita v režimu sekundárních elektronů. Množství sekundárních elektronů (a tím intenzita signálu) je totiž závislé na úhlu povrchu vůči opadajícímu elektronovému svazku.

V režimu zpětně odražených elektronů lze rozlišit těžké prvky od lehčích. Čím má atom větší atomové číslo, tím více zpětně odražených elektronů vyzařuje, což se projeví zesvětlením daného místa. Kyslík má značně menší atomové číslo než zirkonium a měl by se vyskytovat jen v rámci oxidické vrstvy. V případě, že bude oxidická vrstva dostatečně silná (cca nad 50nm) by se na řezu částice měla projevit jako tmavší linka lemující celý její celý obvod. Řezu může být docíleno zalitím částic zirkonia do pryskyřice a následným iontovým leštěním [6][8][9].

Další možností studia oxidické vrstvy pomocí SEM, je analýza RTG záření produkovaného při nepružných srážkách elektronového svazku primárních elektronů se vzorkem (při emisi sekundárních elektronů). S využitím tzv. line scanu lze přímo nad obrazem částice provést prostorovou prvkovou analýzu. Pokud bude na iontově leštěné částici vedena analýza od středu částice, pak by měla intenzita signálu kyslíku na hraně zrna zesílit.

Tato metoda má však omezení, jelikož je signál generován z určitého excitačního objemu (viz Obr. 8), nelze přesně ohraničit případně nalezenou oxidickou vrstvu. Hloubka excitačního objemu h lze spočítat podle rovnice (2), kde E_0 je urychlovací napětí, E_c kritická ionizační energie, ρ hustota, A atomová hmotnost, z atomové číslo [6][8][9][11].

$$h = 0,033(E_0^{1,7} - E_c^{1,7}) \frac{A}{\rho z} \quad (2)$$



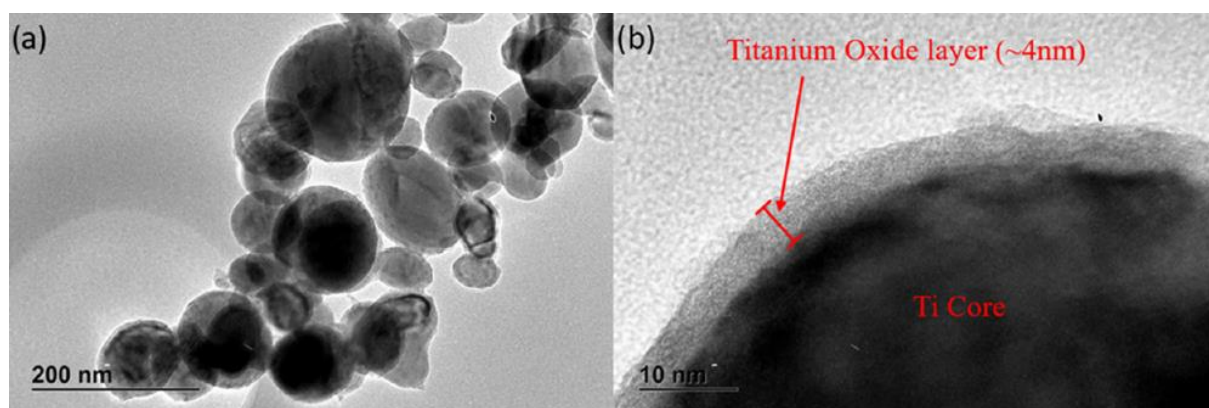
Obr. 8 – schéma excitačního objemu a oblasti generování signálů [8].

3.6. Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

Transmisní elektronová mikroskopie je nedestruktivní zobrazovací metoda. Podobně jako při SEM jsou k pozorování využity urychlené elektrony, ale na rozdíl od SEM, kde elektrony na vzorek dopadají a odrážejí se zpět, zde jím prochází. Při průchodu elektronů vzorkem pak dochází k jejich vychýlení z původní dráhy. Při nepružném rozptylu, dochází ke srážkám primárních elektronů s elektrony vzorku. Tento jev je nežádoucí, jelikož se při srážce snižuje energie elektronu a jeho vlnová délka, což zhoršuje zobrazení. Vliv nepružného rozptylu lze snížit použitím vyššího urychlovacího napětí a snížením tloušťky preparátu. Práškové zirkonium má průměr částic v řádu mikrometrů, což je pro pozorování pozitivní [8][11].

Při pružném rozptylu jsou elektrony vychýleny tím více, čím blíže prochází kolem jádra. Část je vychýlena pod tak velkým úhlem, že dopadnou na clonu objektivu, nebo jsou zpětně odraženy. To má za následek měnící se intenzitu elektronového svazku a vzniká kontrast obrazu. Jelikož se elektrony nepohybují v různých prostředích stejně, dochází vlivem rozdílných drah elektronů odchýlených pod různým úhlem také k fázovému rozdílu a k obrazu se přidává fázový kontrast. Ten se projeví jako různé stupně šedi jednotlivých fází [8][11].

V rámci této práce bude metoda použita ke zjištění oxidické vrstvy a existence tzv. core-shell struktury. Na Obr. 9 je příklad viditelné oxidické vrstvy a core-shell struktury na nanočásticích titanu.



Obr. 9 – Snímek z TEM nanočástic titanu. Vlevo je detail core-shell Ti-TiO₂ struktury [17].

3.7. Rentgenová fotoelektronová spektrometrie (XPS)

Rentgenová fotoelektronová spektrometrie XPS (x-ray photoelectron spectroscopy), někdy označovaná také jako ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) je jedna z nejrozšířenějších metod analýzy chemického složení a elektronové struktury povrchů. Metoda je založena na fotoelektrickém jevu, kdy rentgenové záření o energii $h\nu$ nepružně interaguje s elektrony vzorku, čímž jim předává veškerou svou energii. Tento jev je charakteristický pro elektrony vázané v látce, jelikož elektrony ve vakuu interagují s fotony pružnými srážkami a dochází pouze k částečnému přenosu energie. Excitací fotonů o konstantní energii $h\nu$ je možné vybudit do vakua všechny elektrony z energetických hladin, jejichž vazebná energie je

nižší než hv. Přebytečná energie se přitom přemění na kinetickou energii elektronu, která je následně měřena. Při zanedbání efektů výstupní práce je pak hv rovno součtu vazebné a kinetické energie elektronu [11][12][13].

Práškové vzorky je možné do přístroje nanést na držák sondy spektrometru ze suspenze, upevnit jej pomocí oboustranné lepicí pásky, nebo jej zalisovat do tablet. Pro analýzu práškového zirkonia bylo využito jeho lisování do tablet průměru 13 mm. Vzorek byl rovnoměrně rozprostřen do lisovacího nástavce a stlačen na tlak 5 MPa, po jedné minutě byl tlak zvýšen na 10 MPa. Po další minutě byl tlak uvolněn a vzniklá tableta uchována v uzavíratelném PE sáčku. Při analýze dochází k nabíjení nevodivých vzorků. Zirkonium je vodivé, ale oxidická vrstva na povrchu částic jeho vodivost snižuje. Proto je při měření nutné použití vnitřního standardu. Jde o zvolení referenční hladiny fotoemisní linie, jejíž vazebná energie je tabelována. Obvykle je využito povrchové kontaminace vzorku uhlovodíky a jako standard je využita vazebná energie uhlíku 1s při nulovém nabíjení $E_B(C\ 1s) = 284,8\text{ eV}$. Tento způsob byl využit i pro tuto práci. V případě nevodivých vzorků je možné nabíjení dále kompenzovat pomalými elektrony o energii 3–5 eV generovaných pomocnou elektronovou tryskou, tzv. flood gun. U méně odolných vzorků (polymery) takto může být ovlivněno chemické složení, v tomto případě je však pracováno se stabilním vzorkem a může být v případě potřeby tato technika použita [2][3][11][12][13].

Hlavním důvodem pro použití této metody je však možnost určení povrchového koncentračního gradientu, tedy hloubkového profilu, který je v tomto případě tloušťka oxidické vrstvy. K dosažení tohoto cíle bude využito techniky destruktivní iontového odprašování (iontového leptání) pomocí iontového děla. V iontovém děle dochází k ionizaci argonu za vzniku Ar^+ kationtů, které jsou napětím urychleny na vzorek a vyrážejí z jeho povrchu atomy. Tímto způsobem dochází k postupnému odprašování vzorku a jeho „vrtání“. Nevýhodou je, že při tomto procesu dochází k chemickým změnám povrchové vrstvy a uvolňování těžkých podílů, v případě práškového zirkonia by tyto efekty však neměly mít na měření výrazný vliv. Negativní vliv pak může být nerovnost odprašovaného povrchu, nečistoty a jeho nabíjení. Jelikož se jedná o práškový materiál, nerovnostem je zcela vyhnout nelze, jejich míra je však částečně snížena lisováním do tablet. Efekt nabíjení by se mohl s rostoucí tloušťkou oxidické vrstvy uplatňovat více. Iontovým dělem lze odprášit až jednotky mikrometrů a odprašená hloubka je zjištěna měřením času odprašování. Zde je problém, že každý materiál je odprašován různou rychlostí. Lze sice matematicky simulovat rychlost odprašování, ale tyto odhady jsou často nepřesné, a proto je lepší variantou použití standardu. V našem případě bude využito zirkoniového plíšku, jehož povrch bude zcela vyčištěn a následně silně oxidován při vysoké teplotě v atmosféře obsahující kyslík do vytvoření oxidické vrstvy v řádu stovek nanometrů. Následně bude pomocí SEM zjištěna tloušťka vzniklé oxidické vrstvy. Na XPS potom bude měřen čas odprašování, dokud nedojde k výraznému nárůstu signálu Zr (v řádu desítek %) a z těchto dvou parametrů bude vypočtena rychlost odprašování. U vzorků pak bude na základě stejným způsobem změřeného času a již zjištěné rychlosti odprašování vypočtena tloušťka oxidické vrstvy [11][12][13].

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

V této části jsou uvedeny naměřené a spočítané hodnoty z jednotlivých měření a jejich vyhodnocení. Nejprve je uvedeno označení vzorků a podmínky jejich pasivace (4.1), následně výsledky měření tloušťky oxidické vrstvy gravimetrií (4.2), SEM (4.3), TEM (4.4) a XPS (4.5), následně pak měření odporu (4.6) a výbuchových křivek (4.7).

4.1. Značení vzorků a podmínky oxidační pasivace

V Tab. 1 je uveden seznam vzorků zirkonia, podmínky jejich přípravy a metody využití pro jejich měření. Vzorek Zr_01 je vstupní neupravené komerčně dostupné práškové zirkonium. Ostatní vzorky prošly pasivační úpravou. Hodnoty teplot, časů pasivace a tloušťky oxidických vrstev jsou majetkem firmy EMS-PATVAG s.r.o., kde k nim lze po dohodě nahlédnout. V této práci jsou uvedeny pouze jako proměnné teploty $T_1 - T_4$, časy $t_A - t_D$ a tloušťky oxidických vrstev $l_1 - l_6$.

Tab. 1 – Seznam vzorků, podmínky jejich přípravy a provedené měření.

Název vzorku	Teplota	Čas oxidace	Tloušťka ox. Vrstvy	SEM	TEM	XPS	Closed bomb test	ESD
Zr_01	N/A	N/A	l_1	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO
Zr_02	T_1	t_C	l_2	ANO	NE	ANO	ANO	ANO
Zr_06	T_3	t_A	N/A	NE	NE	NE	ANO	ANO
Zr_07	T_3	t_B	l_3	NE	ANO	ANO	ANO	ANO
Zr_08	T_2	t_A	N/A	NE	NE	NE	ANO	ANO
Zr_09	T_4	t_B	l_4	NE	NE	ANO	ANO	ANO
Zr_10	T_4	t_D	l_5	NE	NE	ANO	ANO	ANO

Pro představu míry změn jsou v Tab. 2 uvedeny násobky teplot a časů oproti nejnižší použité hodnotě.

Tab. 2 – Poměrové navýšení teplot a časů oproti nejnižší hodnotě.

T [°C]	$\frac{T_i}{T_1}$ [a.u.]	t [h]	$\frac{t_i}{t_A}$ [a.u.]
T_1	1,00	t_A	1,00
T_2	1,50	t_B	2,67
T_3	1,88	t_C	3,20
T_4	1,94	t_D	3,73

4.2. Gravimetrické měření míry oxidace zirkonia

V Tab. 3 jsou uvedeny vstupní (m_1) a výstupní (m_2) hmotnosti zirkonia a jejich rozdíl (Δm). Dále byla dle rovnice (1) uvedeného v kapitole 3.4 vypočtena procentuální míra oxidace (w), její průměr (\bar{w}), směrodatná odchylka (σ_w) a variační rozpětí (R_w). Změna hmotnosti je řádově

v tisícinách gramu, což se blíží spodní hranici přesnosti vah. Po přepočtení na procentuální míru oxidace vykazují hodnoty téměř stejnou míru rozpětí jako je jejich aritmetický průměr. Z důvodu minimálních změn hmotnosti a nízké opakovatelnosti měření byla metoda gravimetrie pro rychlou provozní kontrolu vyhodnocena jako nevhodná, a proto nebyla použita pro další vzorky.

Tab. 3 – Naměřené hodnoty a výsledky gravimetrie.

vzorek	m_1 [g]	m_2 [g]	Δm [g]	w [%]	\bar{w} [%]	σ_w [%]	R_w [%]
Zr_02	6,0100	6,0115	0,0015	0,07%	0,14%	0,04%	0,12%
	7,4422	7,4448	0,0026	0,10%			
	7,5718	7,5753	0,0035	0,13%			
	7,5244	7,5274	0,0030	0,11%			
	7,5886	7,5924	0,0038	0,14%			
	8,7068	8,7118	0,0050	0,16%			
	8,4254	8,4307	0,0053	0,18%			
	8,7514	8,7573	0,0059	0,19%			
	8,4888	8,4939	0,0051	0,17%			

4.3. Stanovení šířky oxidické vrstvy a morfologie částic pomocí SEM

Pro pozorování na SEM byly částice zirkonia zality do pryskyřice a iontově vyleštěny. Následně byly pozorovány pod urychlovacím napětím 5 kV, aby se excitační objem co nejvíce zmenšil. Podle rovnice (2) v kapitole 3.5 byla vypočtena hloubka excitačního objemu v zirkoniu $h_{Zr} \cong 139$ nm a v pryskyřici $h_p \cong 843$ nm. Na žádném snímku nebyla pozorována oxidická vrstva jako tmavší linka na okraji částice, není ani patrný rozdíl mezi Zr_01 a Zr_02. Při použití line scanu (analýza RTG záření) je na všech snímcích dobře patrný vysoký nárůst signálu Zr a pokles signálu C (součást pryskyřice) při přechodu z pryskyřice do částice. V případě signálu O bylo na některých místech částice naměřeno mírné zvýšení intenzity na okraji částice, které se ale často neprojevovalo na dalším místě téže částice. Z těchto důvodů byla metoda SEM vyhodnocena jako nevhodná pro stanovení tloušťky oxidické vrstvy na povrchu částic zirkonia a nebyla použita pro další vzorky. Záznamy měření jsou uvedeny v příloze 1 (Zr_01) a příloze 2 (Zr_02).

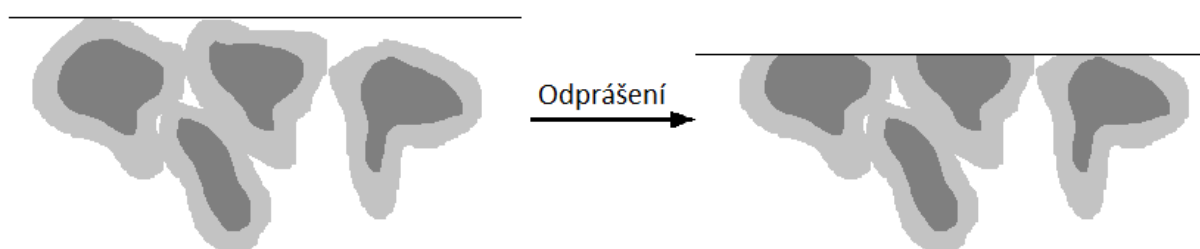
4.4. Stanovení tloušťky oxidické vrstvy pomocí TEM

Měření pomocí TEM bylo prováděno pro vzorky Zr_01 a Zr_07, záznam je uvedený v příloze 3. Na povrchu částic není vidět žádná souvislá core-shell struktura a mezi vzorky není patrný žádný rozdíl. Lepší analýze povrchových vrstev brání složitá morfologie částic (zjištěná měřeními SEM 4.3). Metoda TEM byla proto vyhodnocena jako neprůkazná k určení tloušťky oxidické vrstvy a nebyla použita pro další vzorky.

4.5. Stanovení tloušťky oxidické vrstvy pomocí XPS

V Tab. 4 jsou uvedeny časy potřebné k iontovému odprašení dané oxidické vrstvy a jejich přepočítání na tloušťku oxidické vrstvy. Spektra při odprašování byla zaznamenávána s krokem 10 s. Příklady naměřených spekter jsou v příloze 4 a příloze 5 (z důvodu utajení bez označení čísla vzorku).

Získaný signál nepochází z jedné částice, ale z oprašované plochy 2x2 mm. Práškový materiál nemá ani po zalisování zcela rovnoměrnou hranici tablety, některá zrna vyčnívají, jiná jsou více utopená. Kvůli tomu budou při odprašování některá zrna zbrusena více než jiná, což je naznačeno na Obr. 10. Dále, vzhledem k malému rozměru částic a jejich určité sféricitě, je na každém řezu částice vidět oxidická vrstva. Z těchto důvodů je vždy detekován určitý podíl ZrO_2 , proto byla jako konec měření považována 50% intenzita signálu Zr^0 .

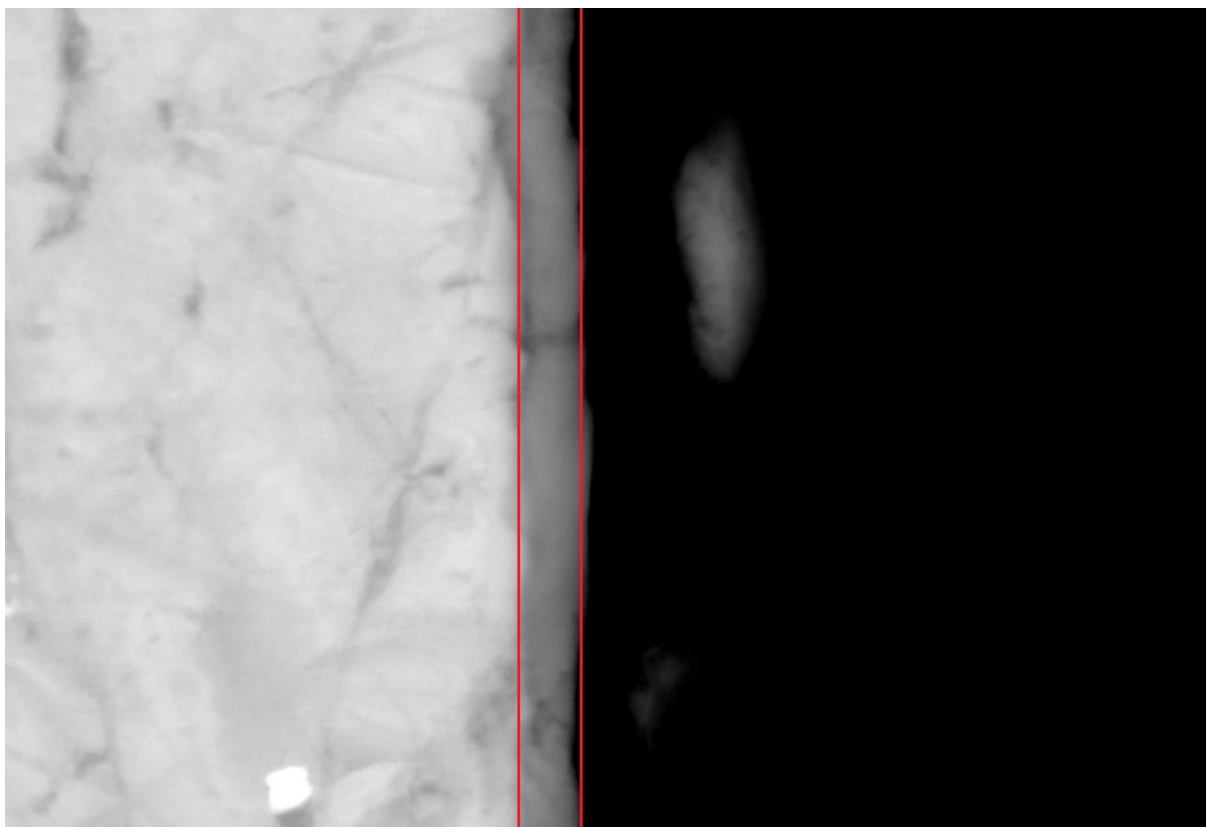


Obr. 10 – Schéma uspořádání částic v tabletě vzorku před a po odprašení, s naznačením pomyslné hranice tablety (černě), oxidické vrstvy (šedě), kovového jádra částic (tmavě šedě).

Jako standard byl použit kovový zirkoniový plíšek oxidovaný vzduchem při teplotě 500 °C. Následně byl plíšek rozříznut na dvě části a pomocí 0,7 μm diamantové pasty na řezu vyleštěn. Pomocí SEM pak byla stanovena šířka oxidické vrstvy (Obr. 11). Oxidická vrstva vykazuje určité nerovnosti. Ty jsou pravděpodobně důsledkem různé rychlosti tvorby ZrO_2 na různých krystalografických rovinách Zr. Při známé tloušťce a času odprašování byla pomocí rovnice (3) vypočtena rychlost odprašování v [$\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$].

$$v = \frac{l}{t} \quad (3)$$

V rovnici vyjadřuje l tloušťku vrstvy v nanometrech a t čas odprašování v sekundách.



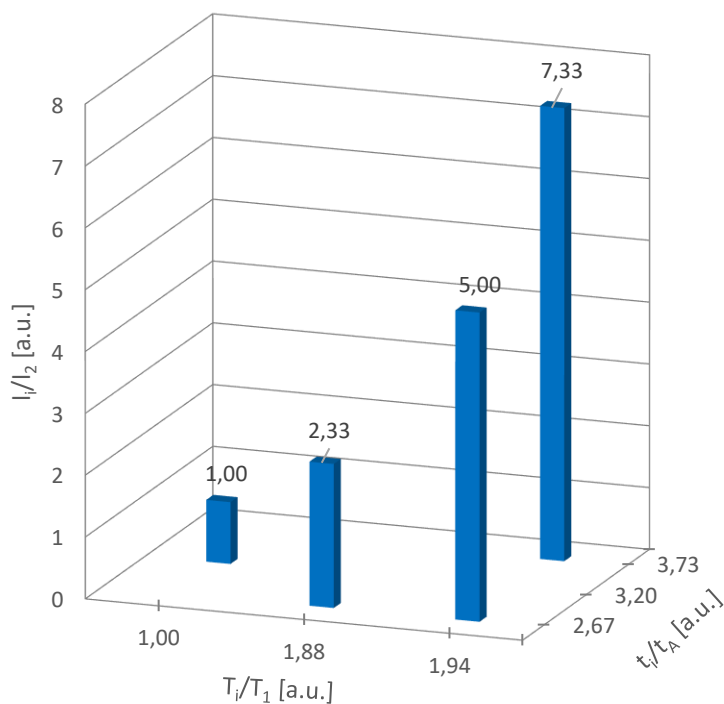
Obr. 11 – Záznam SEM standardu (z důvodu utajení bez měřítka).

Při známé hodnotě rychlosti odprašování byly následně vyjádřením l vypočteny tloušťky oxidických vrstev na jednotlivých vzorcích.

Tab. 4 – Výsledky XPS.

Vzorek	t [s]	l [nm]	l_i/l_2 [a.u.]
Zr_01	t_{Zr_01}	l_1	l_1/l_2
Zr_02	t_{Zr_02}	l_2	1,00
Zr_07	t_{Zr_07}	l_3	2,33
Zr_09	t_{Zr_09}	l_4	5,00
Zr_10	t_{Zr_10}	l_5	7,33
Standard	$t_{standard}$	l_6	l_6/l_2

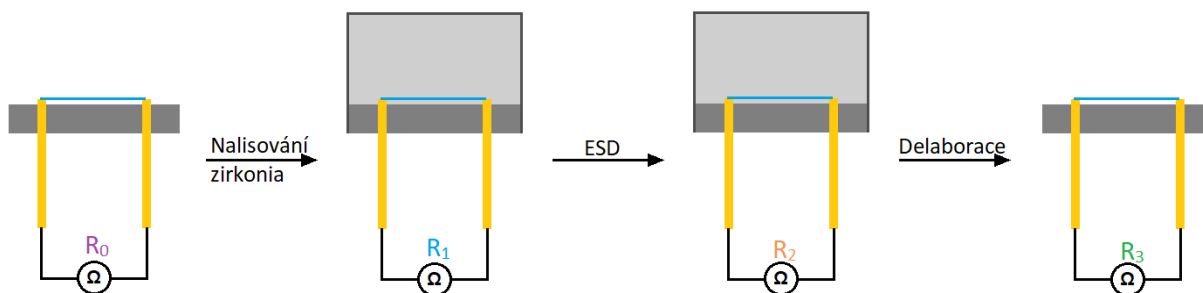
Vzorky v tabulce jsou seřazeny podle vzrůstající oxidické vrstvy, čemuž také odpovídá vzrůstající čas odprašování. Závislost tloušťky oxidické vrstvy na teplotě a času oxidace je vynesena na Obr. 12. Je vidět, že při teplotě vyšší než T_3 ($1,88T_1$) stačí již minimální navýšení teploty a při stejném čase dojde k výraznému nárůstu oxidické vrstvy. S delším časem při určité teplotě rovněž narůstá tloušťka oxidické vrstvy, nárůst je ale pozvolnější než v případě vyšší teploty.



Obr. 12 – Závislost relativní tloušťky oxidické vrstvy $\frac{l_i}{l_2}$ na relativní teplotě $\frac{T_i}{T_1}$ a relativním času oxidace $\frac{t_i}{t_A}$.

4.6. Měření změn elektrického odporu po ESD zatížení

V Tab. 5 jsou uvedeny stěžejní výsledky z hodnot měření odporu uvedených v příloze 6. R_0 je naměřený elektrický odpor odporového drátku bez slože před ESD a $\overline{R_0}$ průměr z naměřených hodnot. Obdobně je R_1 a $\overline{R_1}$ pro iniciátor s nalisovaným zirkoniem před ESD a R_2 a $\overline{R_2}$ po ESD. Po delaboraci byly měřeny R_3 a $\overline{R_3}$ pro očištěný odporový drátek po ESD (viz Obr. 17). Postup měření je schematicky naznačen na Obr. 13.



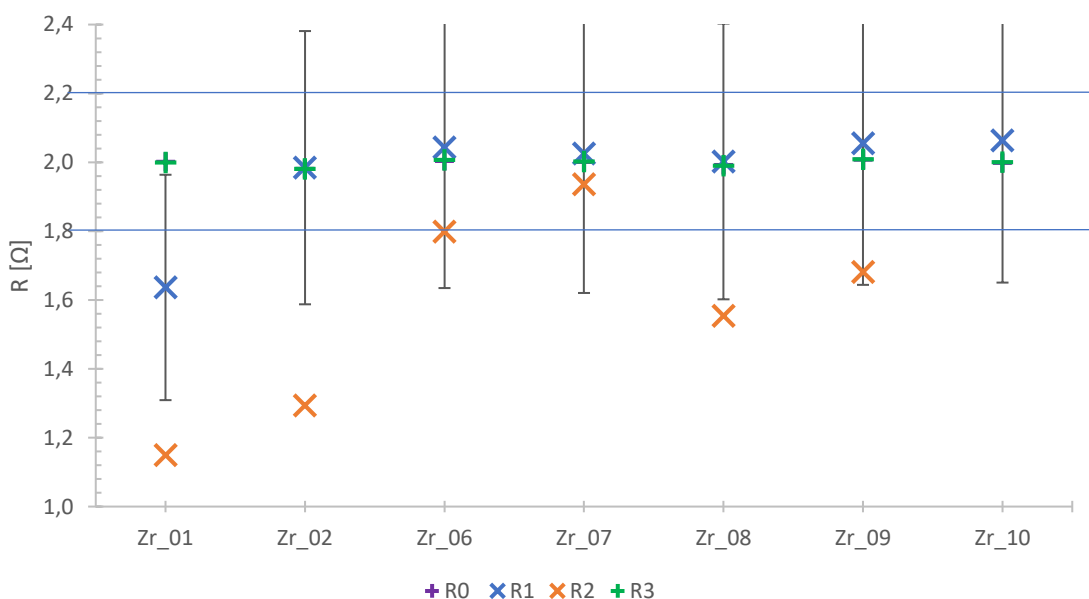
Obr. 13 – Schéma postupu měření.

Tab. 5 – Výsledky měření změn odporu po zatížení ESD. Naměřené hodnoty odporu jsou značeny R , jejich průměr \bar{R} a směrodatná odchylka σ_R . Změna průměru odporu před a po ESD je ΔR .

Exp	\bar{R}_0 [Ω]	σ_{R_0} [Ω]	\bar{R}_1 [Ω]	σ_{R_1} [Ω]	ESD contact 30 kV	\bar{R}_2 [Ω]	σ_{R_2} [Ω]	ΔR [Ω]	ΔR [%]	\bar{R}_3 [Ω]	σ_{R_3} [Ω]
Zr_01	2,001	0,008	1,636	0,102		1,149	0,068	0,487	29,78	2,000	0,012
Zr_02	1,981	0,007	1,984	0,085		1,294	0,061	0,690	34,79	1,981	0,005
Zr_06	2,004	0,004	2,043	0,007		1,798	0,040	0,245	11,99	2,006	0,004
Zr_07	2,001	0,004	2,026	0,024		1,936	0,021	0,090	4,42	2,002	0,005
Zr_08	1,992	0,007	2,002	0,039		1,554	0,032	0,449	22,41	1,990	0,005
Zr_09	2,008	0,005	2,055	0,009		1,681	0,015	0,374	18,19	2,008	0,006
Zr_10	1,998	0,003	2,063	0,023		6,099	0,534	4,036	295,61	2,000	0,006

Iniciátory i samotné odporové drátky, musejí mít hodnotu odporu před i po ESD zatížení $2,0 \pm 0,2 \Omega$, to je na Obr. 14 reprezentováno modrými čarami ohraničenou oblastí. Veškeré hodnoty nacházející se mimo tuto oblast jsou nevyhovující. Případná změna odporu po ESD nesmí být větší než 20 %, což je reprezentováno vertikálními úsečkami u hodnot \bar{R}_1 . Pokud leží bod \bar{R}_2 mimo tyto úsečky, je změna větší než 20 % a vzorek nevyhovující.

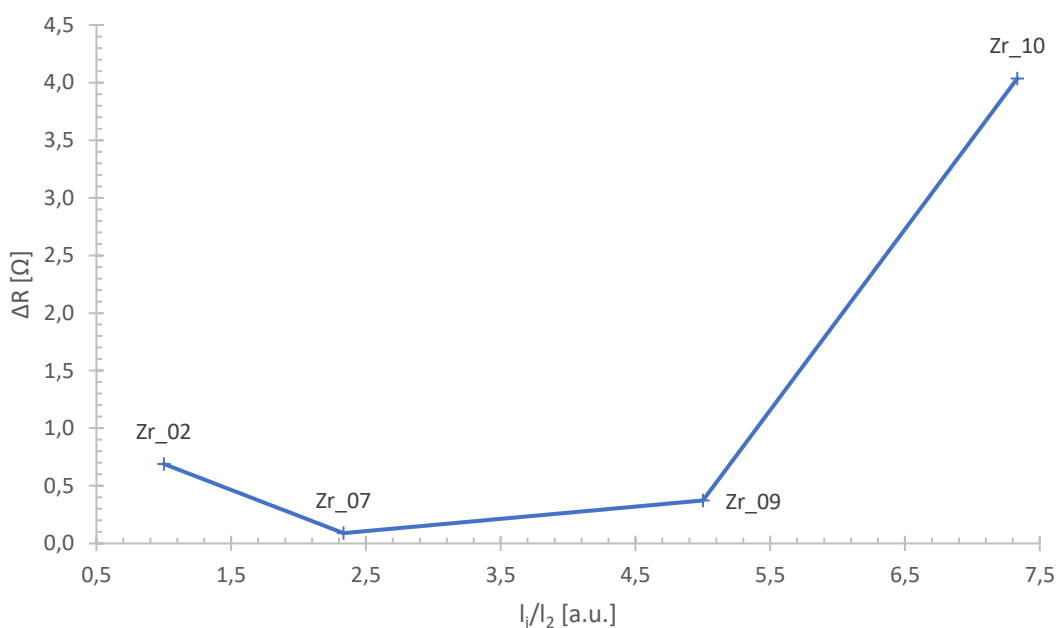
Jak je vidět na Obr. 14, u výchozího neupraveného vzorku Zr_01 byl již výchozí naměřený odpor \bar{R}_1 výrazně nižší, ačkoli odpor samotného drátku \bar{R}_0 byl v pořádku. Z toho lze usuzovat, že vodivost neupraveného Zr prášku je dostatečně velká, aby již docházelo k částečnému přemostění. U mírně stařeného Zr_02 a všech dalších vzorcích je již výchozí odpor v normě $2,0 \pm 0,2 \Omega$. Z grafu také vyplývá, že vyhovující je pouze vzorek Zr_07, vzorek Zr_06 je těsně pod spodní hranicí.



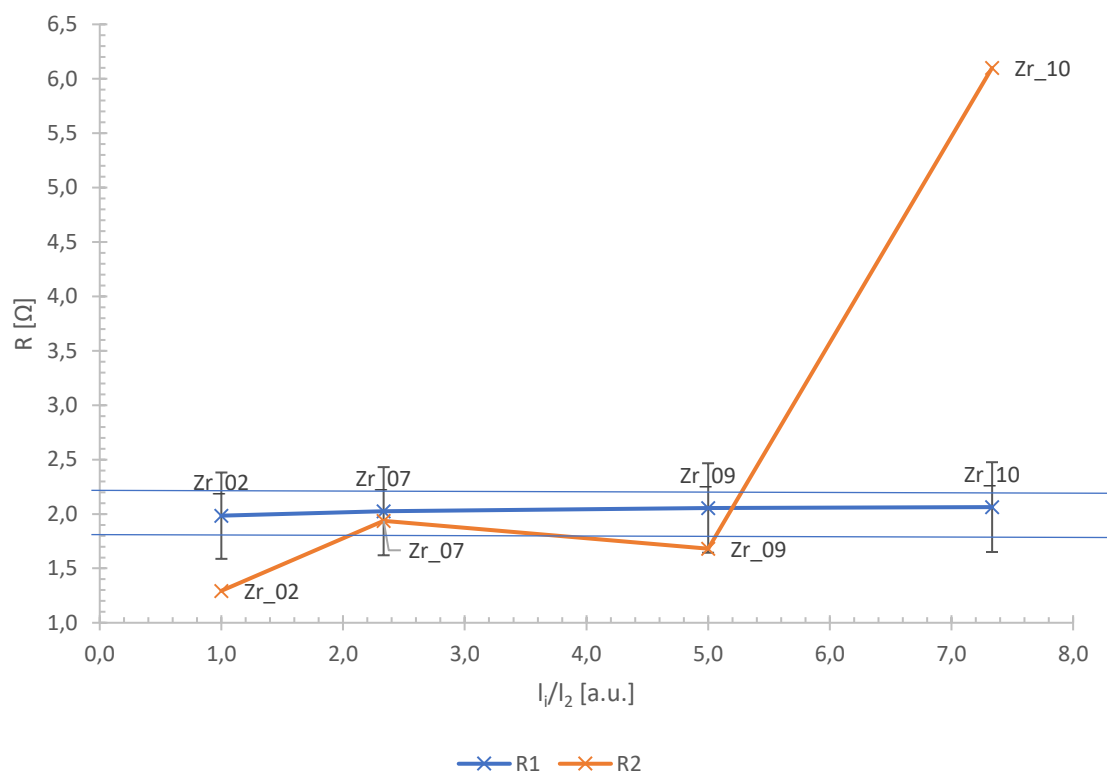
Obr. 14 – Grafické znázornění odporů jednotlivých vzorků. Hodnota \bar{R}_2 pro Zr_10 byla příliš vysoká (značně zmenšovala měřítko osy) a není pro přehlednost zobrazena. Z důvodu přehlednosti rovněž nebyly přidány úsečky pro \bar{R}_0 , jelikož hodnoty jsou téměř shodné s \bar{R}_3 .

U Zr_07 jsou \overline{R}_1 i \overline{R}_2 v normě a změna odporu ΔR je pouze 4,4 %. Pro dosažení ještě menší změny odporu byla mírně zvýšena teplota a oxidace probíhala při stejném čase pro Zr_09 a při o 28,6 % delším čase pro Zr_10. Efekt silnější oxidické vrstvy byl však opačný. Jak je zřejmé z Obr. 15, změna odporu ΔR s rostoucí oxidickou vrstvou klesá pouze do určité míry a pak začíná opět růst. Na Obr. 16 není patrný trend závislosti mezi hodnotou odporu \overline{R}_2 a tloušťkou oxidické vrstvy, jelikož nejprve se hodnoty blíží k \overline{R}_1 , pak mírně klesnou a následně velice strmě rostou. Z obou grafů jasně plyne, že nejlepším nalezeným vzorkem, který zajišťuje stabilitu iniciátorů, byl Zr_07 s tloušťkou oxidické vrstvy l_3 .

U Zr_09 by toto chování mohlo být způsobeno popraskáním oxidické vrstvy. Tento jev se vyskytuje u oxidických vrstev větších než 300 nm [37], zde by však mohlo v důsledku lisování dojít k popraskání dříve. U Zr_10 byl po delaboraci pozorován barevně odlišný úsek odporového drátku lokalizovaný blízko kontaktu. Při následné manipulaci se podařilo drátek přetrhnout výrazně nižší silou než obvykle, přičemž k roztrhnutí došlo ve výše zmíněném barevném úseku. Výrazná změna odporu tedy mohla souviset i s poškozením drátku. S narůstající oxidickou vrstvou se částice stávají tvrdšími a může docházet ke ztrátě optimálních plastických vlastností, což při lisování může vést k poškození drátku. K vlastnímu projevu poškození, ale dochází až po ESD, jelikož \overline{R}_1 je v normě.

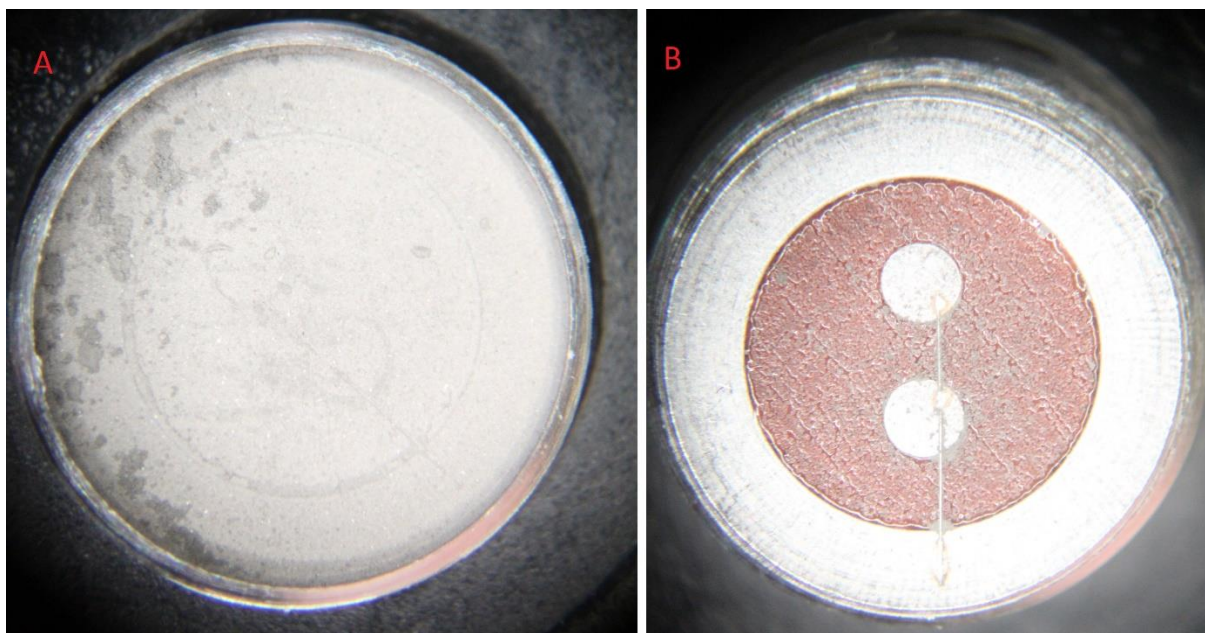


Obr. 15 – Závislost ΔR na relativní tloušťce oxidické vrstvy $\frac{l_i}{l_2}$.



Obr. 16 – Závislost \overline{R}_1 a \overline{R}_2 na relativní tloušťce oxidické vrstvy $\frac{l_1}{l_2}$.

Měření odporu odporového drátku před (\overline{R}_0) i po ESD (\overline{R}_3) jsou všechny v normě s minimální $\sigma_{R_{0,3}}$. ESD tedy má žádný nebo zcela minimální vliv na vlastnosti odporového drátku. Případné změny odporu by byly pravděpodobně způsobeny nedokonalým očištěním slože z odporového drátku (viz Obr. 17B).



Obr. 17 – iniciátor Zr_02 s nalisovanou složí (A) a po delaboraci (B).

4.7. Měření výbuchových křivek

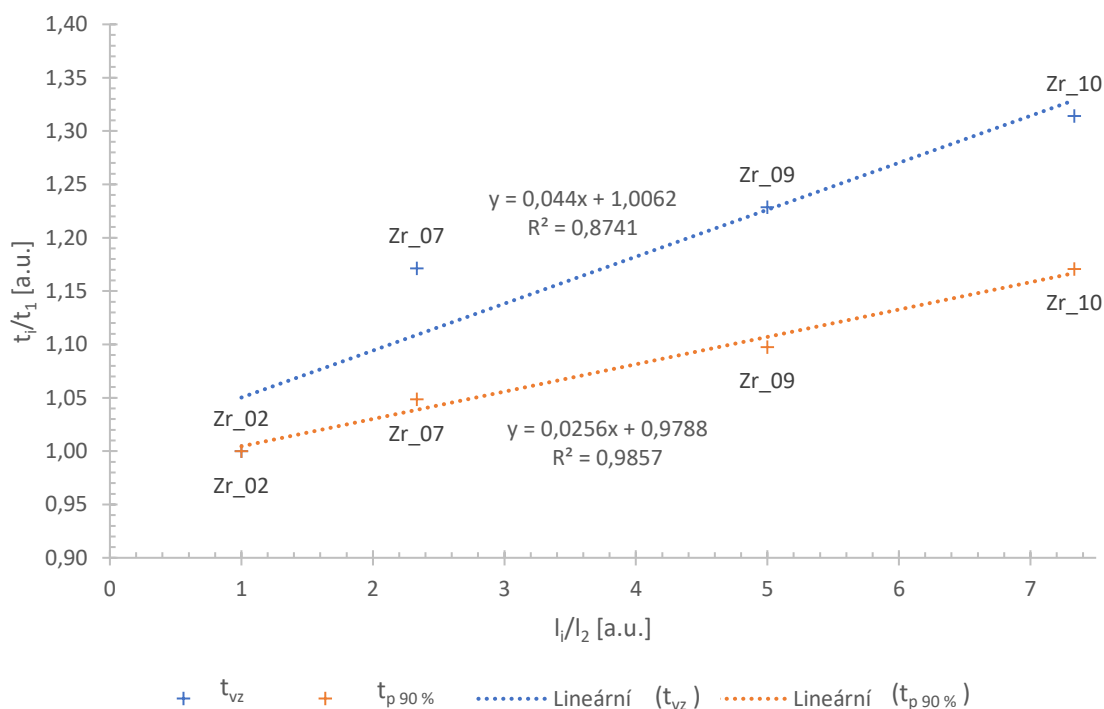
Tab. 6 uvádí relativní hodnoty průměrů ze sledovaných parametrů výbuchových křivek. Při testování iniciátorů není pozorována část jevů popsanych v kapitole 3.3, jelikož probíhají pouze uvnitř kovové kapsle iniciátoru a tlak ve výbuchové komoře se nemění. Teprve po proražení kapsle dochází ke strmému nárůstu tlaku. Pro vyhodnocení jsou sledovány následující parametry dle směrnice pro testování elektrických iniciátorů AK-LV 16 [35]:

- t_{vz} ignition delay time, čas od zapnutí proudu do prvního nárůstu tlaku musí $\leq 0,7$ ms
- $t_{p_{90\%}}$ čas dosáhnutí tlaku 90 % p_{max}
- p_{max} maximální dosažený tlak

Tab. 6 – Průměrné hodnoty měření parametrů výbuchových křivek. Všechny hodnoty jsou udány relativně vůči Zr_01 $\left(\frac{x_i}{x_1}\right)$.

Vzorek	t_{vz} [a.u.]	$t_{p_{90\%}}$ [a.u.]	p_{max} [bar]
Zr_01	1,000	1,000	1,000
Zr_02	1,000	1,000	0,993
Zr_07	1,171	1,049	0,988
Zr_09	1,229	1,098	0,912
Zr_10	1,314	1,171	0,907

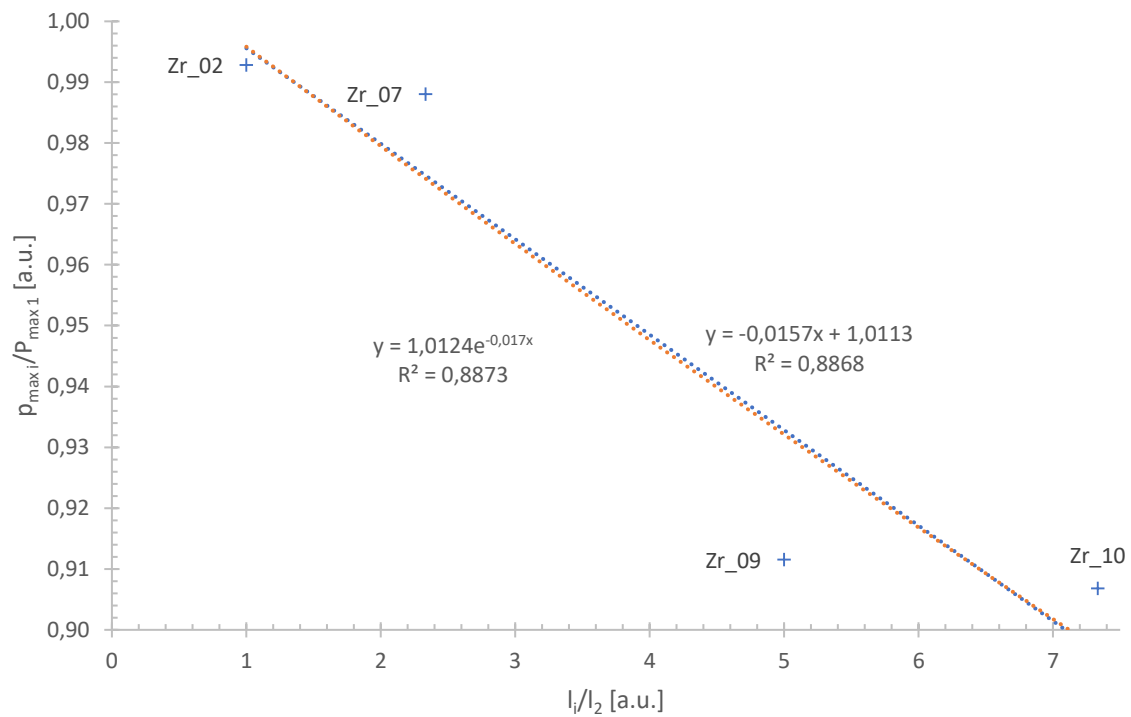
Vzorky v tabulce jsou seřazeny dle vzrůstající oxidické vrstvy. Hodnoty časů vykazují určitý růst, který značí pomalejší průběh reakce, tedy i sníženou reaktivitu zirkonia. Hodnota t_{vz} u Zr_10 je o více než o 30 % vyšší než u Zr_01. Nastartování reakce tedy trvá o 30 % déle. V následujícím průběhu reakce dochází ke snížení této ztráty, $t_{p_{90\%}}$ je u Zr_10 již jen o 17 % vyšší. Na Obr. 18 jsou vyneseny oba časové parametry v závislosti na tloušťce oxidické vrstvy. V obou případech je pozorován lineární růst.



Obr. 18 – Závislost relativního ignition delay time $\frac{t_{vz_i}}{t_{vz_1}}$ a relativního času dosáhnutí tlaku 90 % p_{max} $\frac{t_{p\ 90\%i}}{t_{p\ 90\%1}}$ na relativní tloušťce oxidické vrstvy $\frac{l_i}{l_2}$.

Hodnoty maximálního dosaženého tlaku p_{max} se naopak snižují, což je vidět i na Obr. 19. U Zr_10 je pokles zhruba 10 % oproti Zr_01. Ze získané závislosti není jisté, zda se jedná o závislost lineární nebo exponenciální. Hodnoty spolehlivosti jsou si v obou případech velice blízké. Z důvodu utajení není započten bod Zr_01, po jeho započtení vzroste hodnota spolehlivosti na cca 0,913, rozdíl mezi lineární a exponenciální regresí se ale sníží.

Pokles tlaku je patrný i při porovnání získaných výbuchových křivek pro jednotlivé vzorky uvedených v příloze 7. U Zr_07, které vyšlo nejlépe v odolnosti k ESD, je pokles p_{max} minimální, pouze necelé 2 %. V případě časových parametrů Zr_07 vykazuje minimální změny, které zcela splňují požadované rozpětí. Zr_07 tedy zajišťuje požadovanou stabilitu slože, a zároveň nezhoršuje její pyrotechnické vlastnosti.



Obr. 19 – Závislost relativního maximálního dosaženého tlaku $\frac{p_{max_i}}{p_{max_1}}$ na relativní tloušťce oxidické vrstvy $\frac{l_i}{l_2}$.

5. ZÁVĚR

Bakalářská práce se zabývala oxidační pasivací práškového zirkonia pro výrobu elektrických iniciátorů pro bezpečnostní systémy.

Hlavním cílem práce bylo zjistit optimální tloušťku oxidické vrstvy na povrchu částic zirkonia, při které by iniciátor nevykazoval žádné, nebo pouze minimální změny odporu po elektrostatickém zatížení. Tohoto cíle bylo dosaženo u vzorku Zr_07, kde je tloušťka oxidické vrstvy l_3 , které lze jí dosáhnout oxidací po dobu t_B při teplotě T_3 . Mezi změnou odporu iniciátoru a tloušťkou oxidické vrstvy nebyl nalezen žádný trend závislosti. Změna odporu se do tloušťky l_3 snižuje a pak začíná opět růst.

Při měření tloušťky oxidické vrstvy částic zirkonia se osvědčila pouze metoda XPS. Metody TEM a gravimetrie byly zcela nepoužitelné, metodu SEM bylo možné použít pro změření silné oxidické vrstvy na povrchu standardu (zirkoniový plíšek).

Druhým cílem bylo zjistit vliv oxidické vrstvy na pyrotechnické vlastnosti iniciátoru měřením výbuchové křivky. Časové parametry s narůstající oxidickou vrstvou lineárně rostou, dochází tedy ke zpomalení reakce v důsledku snížené reaktivity zirkonia. Parametr maximálního dosaženého tlaku naopak klesá v důsledku spotřebování určitého reaktivního podílu na tvorbu oxidické vrstvy. Nebylo však možné rozhodnout, jde-li o lineární nebo exponenciální trend. U ESD nejodolnějšího vzorku Zr_07 byly všechny sledované parametry výbuchové křivky v pořádku.

Zjištěné poznatky mohou být použity při výrobě iniciátorů ve firmě EMS-PATVAG s.r.o. Práce bude pokračovat technologickou optimalizací poměru času a teploty pro pasivaci. Práce může pokračovat např. ověřením příčin opětovného zvýšení změny odporu u vzorků Zr_09 a Zr_10, či určením trendu závislosti maximálního dosaženého tlaku na tloušťce oxidické vrstvy.

6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] CZAJKA, B., K. PRUCHNIAK a L. WACHOWSKI. *Aluminium and zirconium powders as components of specialty pyrotechnics and rocket propellants*. *Materiały Wysokoenergetyczne*. 2012(T. 4), 36-40.
- [2] FROES, F. H., Te-Lin YAU a Hans G. WEIDINGER. *Titanium, Zirconium, and Hafnium. Materials Science and Technology*. Weinheim, Germany, 2006, 2006-09-15. DOI: 10.1002/9783527603978.mst0086. ISBN 9783527603978. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/9783527603978.mst0086>
- [3] Zirconia - ZrO₂, Zirconium Dioxide. AZOM [online]. [cit. 2019-02-25]. Dostupné z: <https://www.azom.com/properties.aspx?ArticleID=133>
- [4] Metal Products: Titanium, Zirconium, Barium, Strontium and others. Rockwood Lithium.
- [5] Elektrické iniciátory. In: *EMS-Patvag* [online]. [cit. 2018-12-05]. Dostupné z: <https://www.emspatvag.com/cz/ke-stazeni/fotografie/elektricke-iniciatory-gtms/>
- [6] SCHWAB, Rainer, ed. *The Scanning Electron Microscope*. In: *YouTube* [online]. Germany: Karlsruhe University of Applied Sciences, 2014 [cit. 2018-08-17]. Dostupné z: <https://www.youtube.com/watch?v=GY9lfO-tVfE>
- [7] KOSANKE, K.L. a B.J. KOSANKE. Aluminum Metal Powders in Pyrotechnics. *Pyrotechnics Guild International Bulletin*. 1993(No. 85).
- [8] KUBÍNEK, Roman, Roman KUBÍNEK a Klára ŠAFÁŘOVÁ. *Elektronová mikroskopie* [online]. Olomouc: Vydala Univerzita Palackého v Olomouci, 2011 [cit. 2018-08-17]. ISBN 978-80-244-2739-3. Dostupné z: fyzika.upol.cz/cs/pro-studenty/elektronova-mikroskopie
- [9] INKSON, B.J. *Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*. Elsevier, 2016, 2016, 17-43. DOI: 10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X. ISBN 9780081000403. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B978008100040300002X>
- [10] ŠKODA, Radek. *Elektronová mikroskopie a mikroanalýza-3: interakce vzorku s elektronovým svazkem* [online]. In: . 2012 [cit. 2019-05-12]. Dostupné z: https://is.muni.cz/el/sci/podzim2012/G7531/um/03_Elektronova_mikroskopie_a_mikroanaliza.pdf
- [11] ECKERTOVÁ, Ludmila. *Metody analýzy povrchů: elektronová spektroskopie*. Vydání 1. Praha: Academia, 1990. ISBN 80-200-0261-8.
- [12] KAVAN, Ladislav. *Metody elektronové spektroskopie*. Praha: Academia, 1986. Pokroky chemie.
- [13] HÜFNER, Stefan. *Photoelectron spectroscopy: principles and applications*. 2nd ed. Berlin: Springer-Verlag, c1996. Springer series in solid-state sciences. ISBN 35-406-0875-3.
- [14] HUDSON, Daniel, Alfred CERESO a George D.W. SMITH. Zirconium oxidation on the atomic scale. *Ultramicroscopy*. 2009, **109**(5), 667-671. DOI: 10.1016/j.ultramic.2008.10.020. ISSN 03043991. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030439910800274X>

- [15] LYAPIN, A., L.P.H. JEURGENS a E.J. MITTEMEIJER. Effect of temperature on the initial, thermal oxidation of zirconium. *Acta Materialia*. 2005, **53**(10), 2925-2935. DOI: 10.1016/j.actamat.2005.03.009. ISSN 13596454. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645405001539>
- [16] WACHOWSKI, Leszek a Bogdan CZAJKA. *Textural and catalytic properties of the Fe₃O₄/Fe–KClO₄ system*. *Thermochimica Acta*. 2005, 435(1), 102-107. DOI: 10.1016/j.tca.2005.05.010. ISSN 00406031. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040603105002534>
- [17] REHWOLDT, Miles C., Yong YANG, Haiyang WANG, Scott HOLDREN a Michael R. ZACHARIAH. *Ignition of Nanoscale Titanium/Potassium Perchlorate Pyrotechnic Powder: Reaction Mechanism Study*. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2018, 122(20). DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b03164. ISSN 1932-7447. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.8b03164>
- [18] MA, Wen, F. William HERBERT, Sanjaya D. SENANAYAKE a Bilge YILDIZ. *Non-equilibrium oxidation states of zirconium during early stages of metal oxidation*. *Applied Physics Letters*. 2015, 106(10), 101603-. DOI: 10.1063/1.4914180. ISSN 0003-6951. Dostupné také z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4914180>
- [19] Chen, Fei & Zhou, Bin & Qin, Zhi-Chun. (2011). *Research on the Mechanism of Pin-to-Pin ESD to SCB Initiators*. *Przeglad Elektrotechniczny*. 87.
- [20] DAVIOT, N., I. MASQUELIER, R. ANDRY, S. KERAMPRAN a J. LECLANCHE. Experimental study and modeling of ignition and early combustion at low pressure. In: *14th International Symposium and Accompanying Exhibition on Sophisticated Car Occupant Safety Systems*. Germany: Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie ICT, 2018, 51.1-51.9. ISSN 0722-4087.
- [21] MORADIYA, T., C. CHANG, M. DE BONI, D. RIESE a K. MADER-ARNDT. One dimensional ballistic modeling of multiple-loading initiators for airbag inflator applications. In: *14th International Symposium and Accompanying Exhibition on Sophisticated Car Occupant Safety Systems*. Germany: Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie ICT, 2018, 47.1-47.14. ISSN 0722-4087.
- [22] INTON, Chris, Joanna BERNSTEIN a Ben KLAYMAN. *Takata air bag probe zeroes in on troubled Mexican plant: Air bag deployment*. Reuters, 2014.
- [23] BREED, D., S. ZHANG, N. YURCHENKO, G. VOROPAIEV, P. VYNOGRADSKYY a K. N. KUZMENKO. TOWARD AUTONOMOUS VEHICLES: BASIC AERODYNAMIC BACKGROUND FOR NOVEL AIRBAG INFLATION SYSTEMS. In: *14th International Symposium and Accompanying Exhibition on Sophisticated Car Occupant Safety Systems*. Germany: Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie ICT, 2018, 28.1-28.17. ISSN 0722-4087.
- [24] MÜLLER, G., H. JOHANNSEN, A. BÜCHNER a J. HOLTZ. Potential of future Airbag systems – How to improve Airbags even more?. In: *14th International Symposium and Accompanying Exhibition on Sophisticated Car Occupant Safety Systems*. Germany: Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie ICT, 2018, s. 6.1. ISSN 0722-4087.

- [25] NEW EVALUATION METHODS FOR INFLATOR PERFORMANCE. In: *14th International Symposium and Accompanying Exhibition on Sophisticated Car Occupant Safety Systems*. Germany: Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie ICT, 2018, 9.1-9.14. ISSN 0722-4087.
- [26] YURRITA, P., N. EDELMANN, T. KLAHN a J. NEUTZ. MASS FLOW DETERMINATION OF AIRBAG INFLATORS. In: *14th International Symposium and Accompanying Exhibition on Sophisticated Car Occupant Safety Systems*. Germany: Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie ICT, 2018, 10.1-10.21. ISSN 0722-4087.
- [27] CONKLING, John A. a Chris MOCELLA. *Chemistry of pyrotechnics: basic principles and theory*. 2nd ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2011. ISBN 978-1-57444-740-8.
- [28] MEYER, Rudolf, Josef KÖHLER a Axel HOMBURG. *Explosives*. 6th, completely rev. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2007. ISBN 978-3-527-31656-4.
- [29] KUBOTA, Naminosuke. *Propellants and Explosives: Thermochemical Aspects of Combustion*. Second, Completely Revised and Extended Edition. Federal Republic of Germany: Wiley, 2007. ISBN 978-3-527-31424-9.
- [30] VARGHESE, Philip L. *Investigation of heat transfer in zirconium potassium perchlorate at low temperature: A study of the failure mechanism of the NASA standard initiator*. United States: Texas Univ.; Center for Energy Studies, 1989.
- [31] ULAS, Abdullah, Grant A. RISHA a Kenneth K. KUO. An Investigation of the Performance of a Boron/Potassium-Nitrate Based Pyrotechnic Igniter. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* [online]. 2006, **31**(4), 311-317 [cit. 2019-02-15]. DOI: 10.1002/prop.200600047. ISSN 0721-3115. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/prop.200600047>
- [32] TEIPEL, U., ed. *Energetic Materials: Particle Processing and Characterization*. Federal Republic of Germany: Wiley, 2004. ISBN 3-527-30240-9.
- [33] LÜTTGENS, Günther a Sylvia LÜTTGENS. *Synthetic silica and electrostatic charges*. Technical Bulletin Fine Particles 62. Germany: Evonik Resource Efficiency.
- [34] ÚVOD DO PROBLEMATIKY A VÝBUŠNOST LÁTEK: Přehled základních pojmů a definic a jejich vysvětlení [online]. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, Fakulta bezpečnostního inženýrství [cit. 2019-02-27]. Dostupné z: https://www.fbi.vsb.cz/export/sites/fbi/U3V/cs/materialy/Lepik_U3V_PVP.pdf
- [35] AK-LV 16. *Electric Igniters for Pyrotechnic Systems: Requirements and Test Conditions*. 2012-07. 2012.
- [36] FatMan Revised Investment Proposal on Preliminary Project: Attachment 5 - Market Research. 02/2018. EMS Patvag.
- [37] GARZAROLLI, F., et al. Oxide growth mechanism on zirconium alloys. In: *Zirconium in the Nuclear Industry: Ninth International Symposium*. ASTM International, 1991.

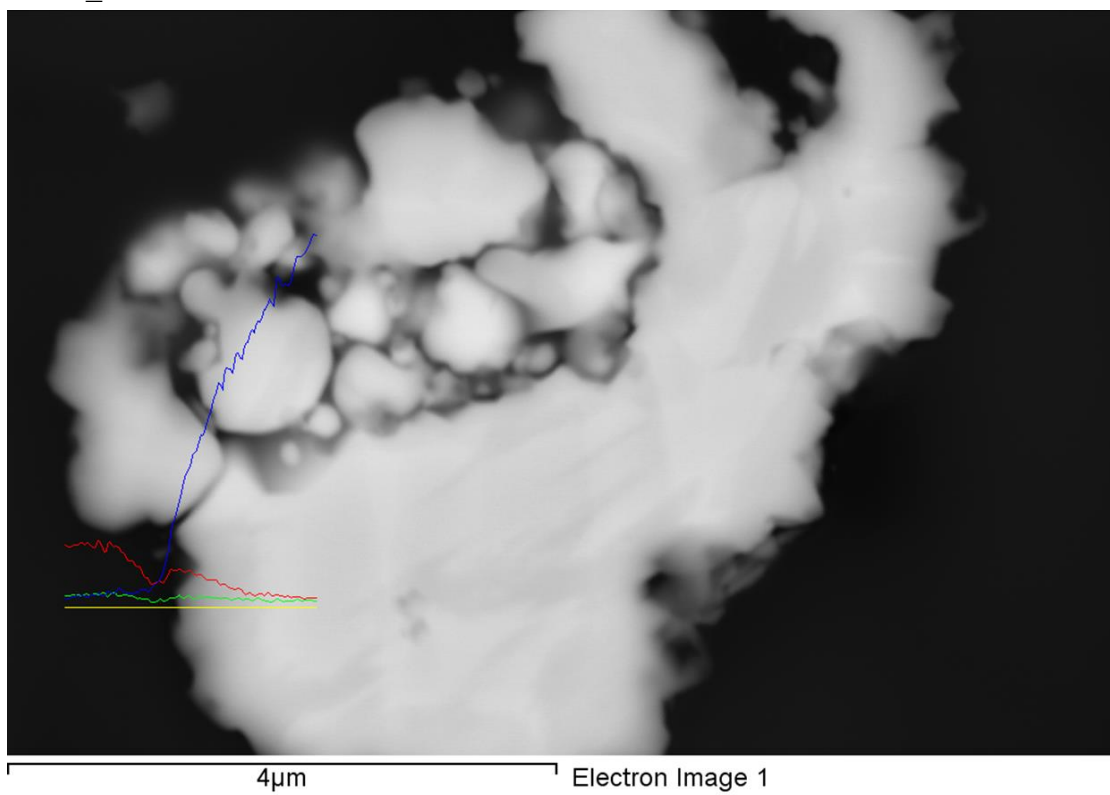
7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

ECU	Electronic control unit (elektronická řídicí jednotka)
ESD	Elektrostatický výboj
PE	Polyethylen
RTG	Rentgenové záření
SCB	Semiconductor bridge
SEM	Rastrovací elektronová mikroskopie (mikroskop)
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie (mikroskop)
TPP	titanium-potassium perchlorate (slož Ti/KClO ₄)
XPS	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie
ZPP	zirconium-potassium perchlorate (slož Zr/KClO ₄)

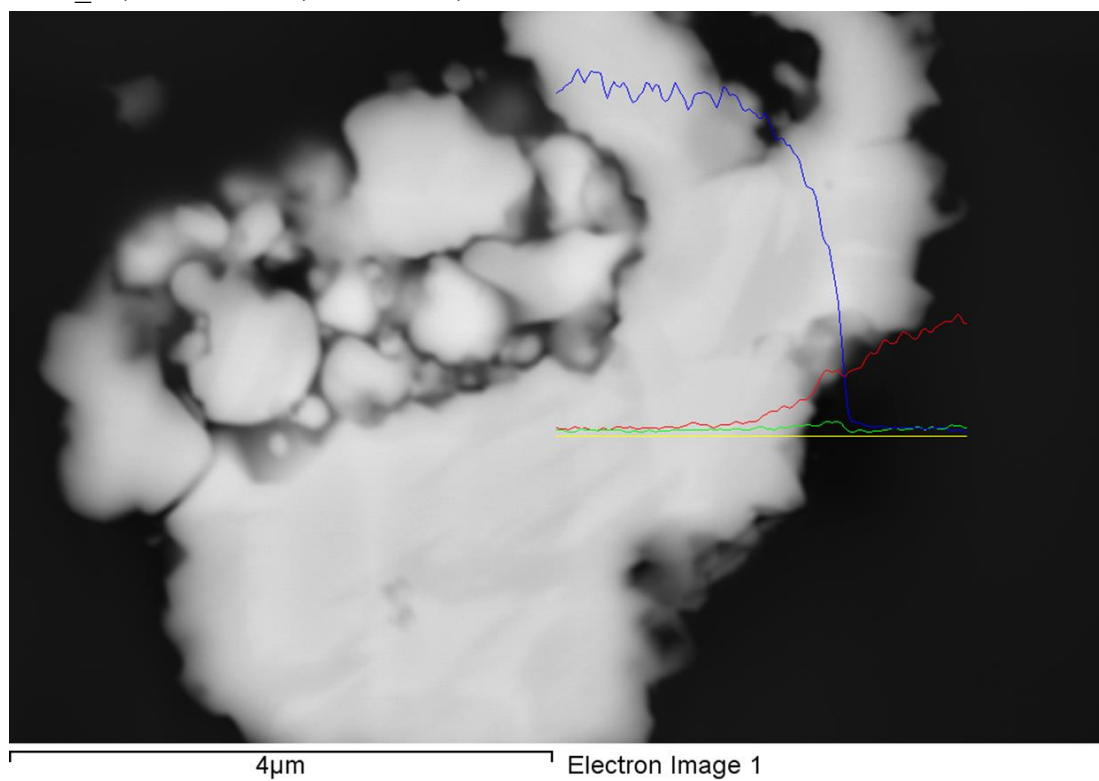
PŘÍLOHY

Příloha 1

SEM Zr_01, červená = Be, zelená = C, modrá = O, fialová = Zr

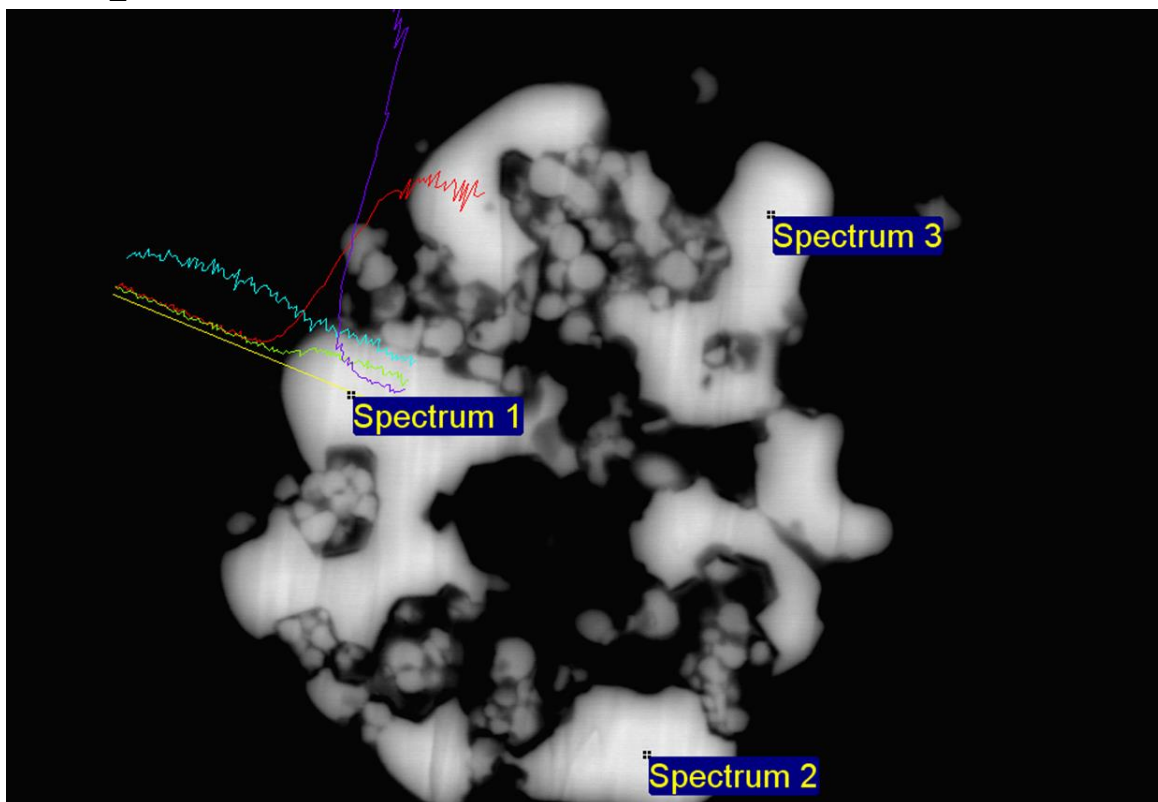


SEM Zr_01, Červená = C, zelená = O, Modrá = Zr

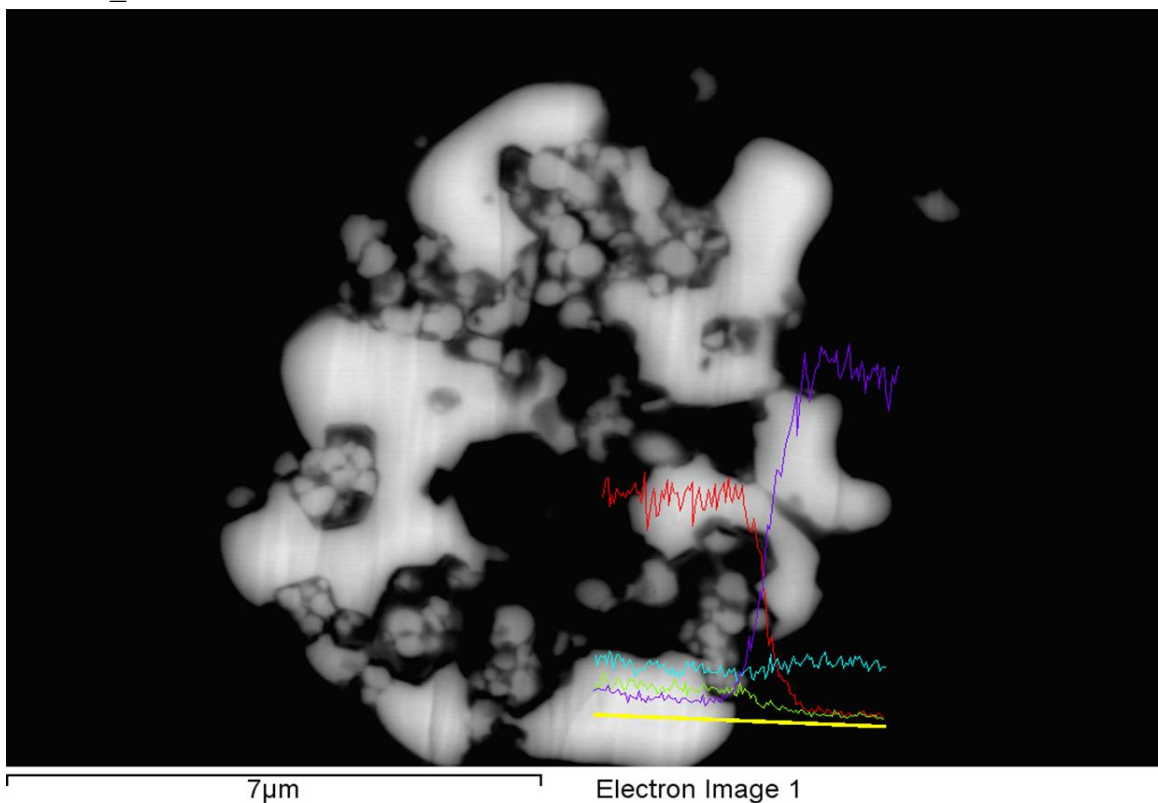


Příloha 2

SEM Zr_02, červená = Zr, zelená = Hf, modrá = O, fialová = C

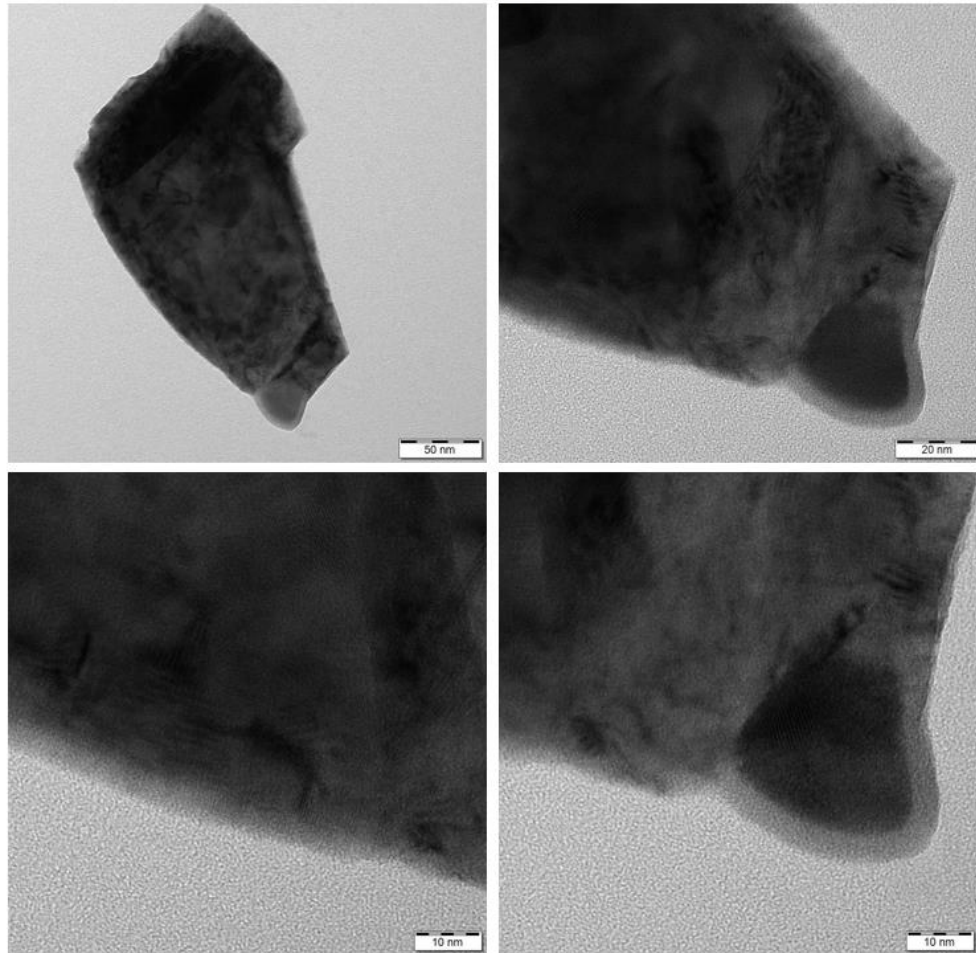


SEM Zr_02, červená = Zr, zelená = Hf, modrá = O, fialová = C

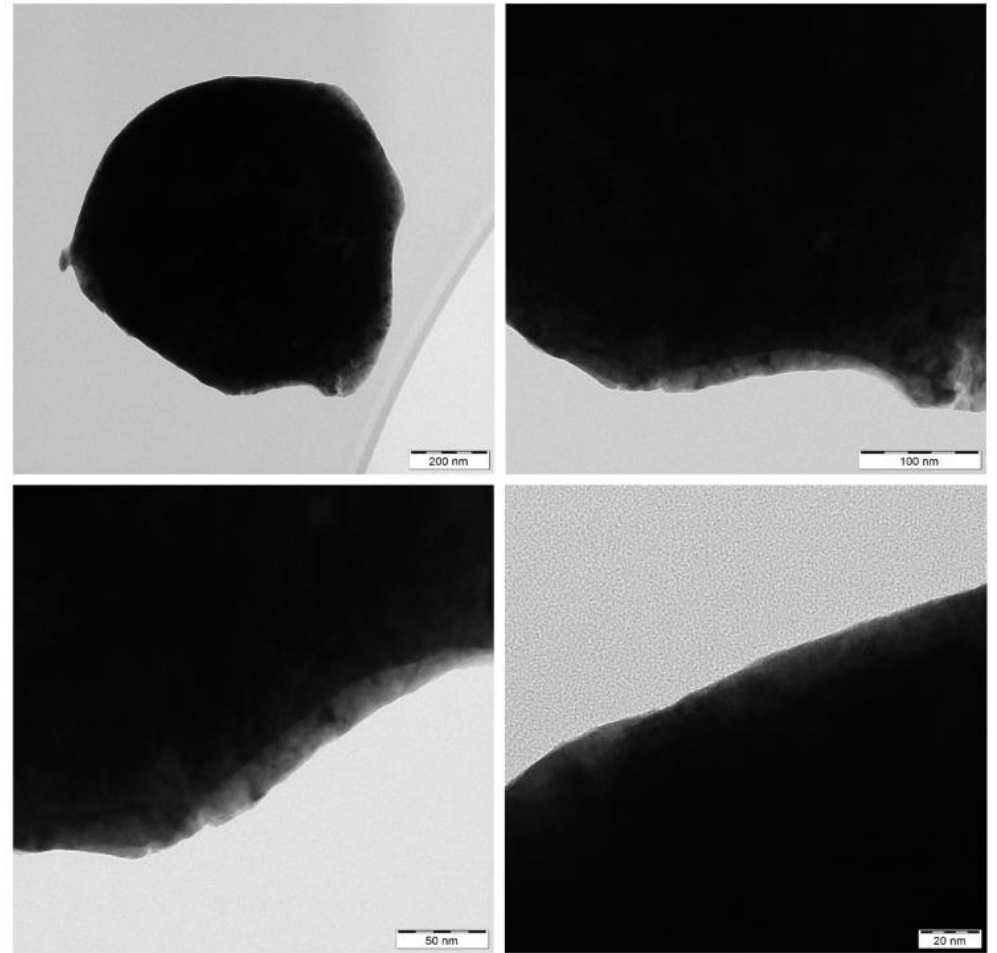


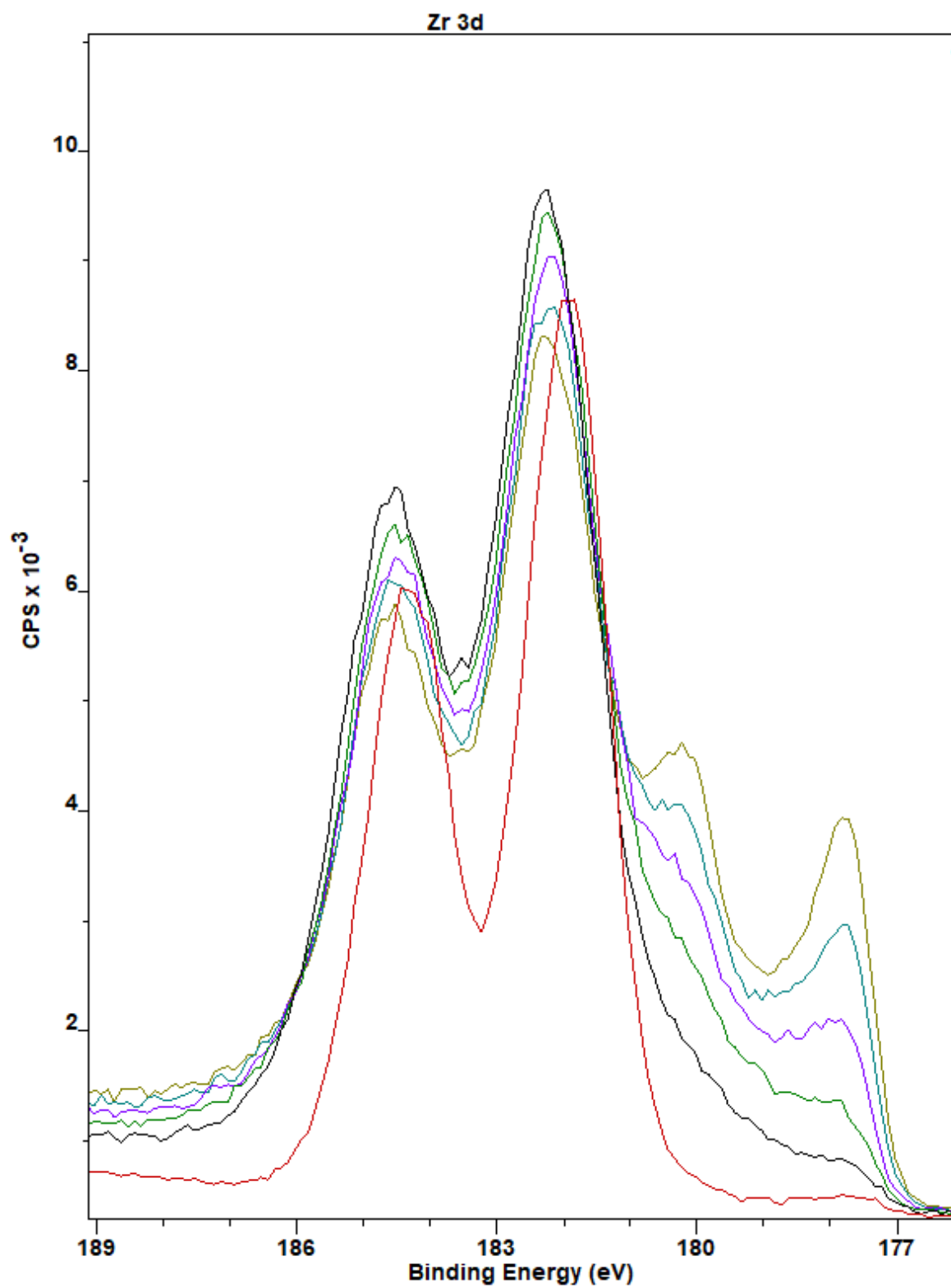
Příloha 3

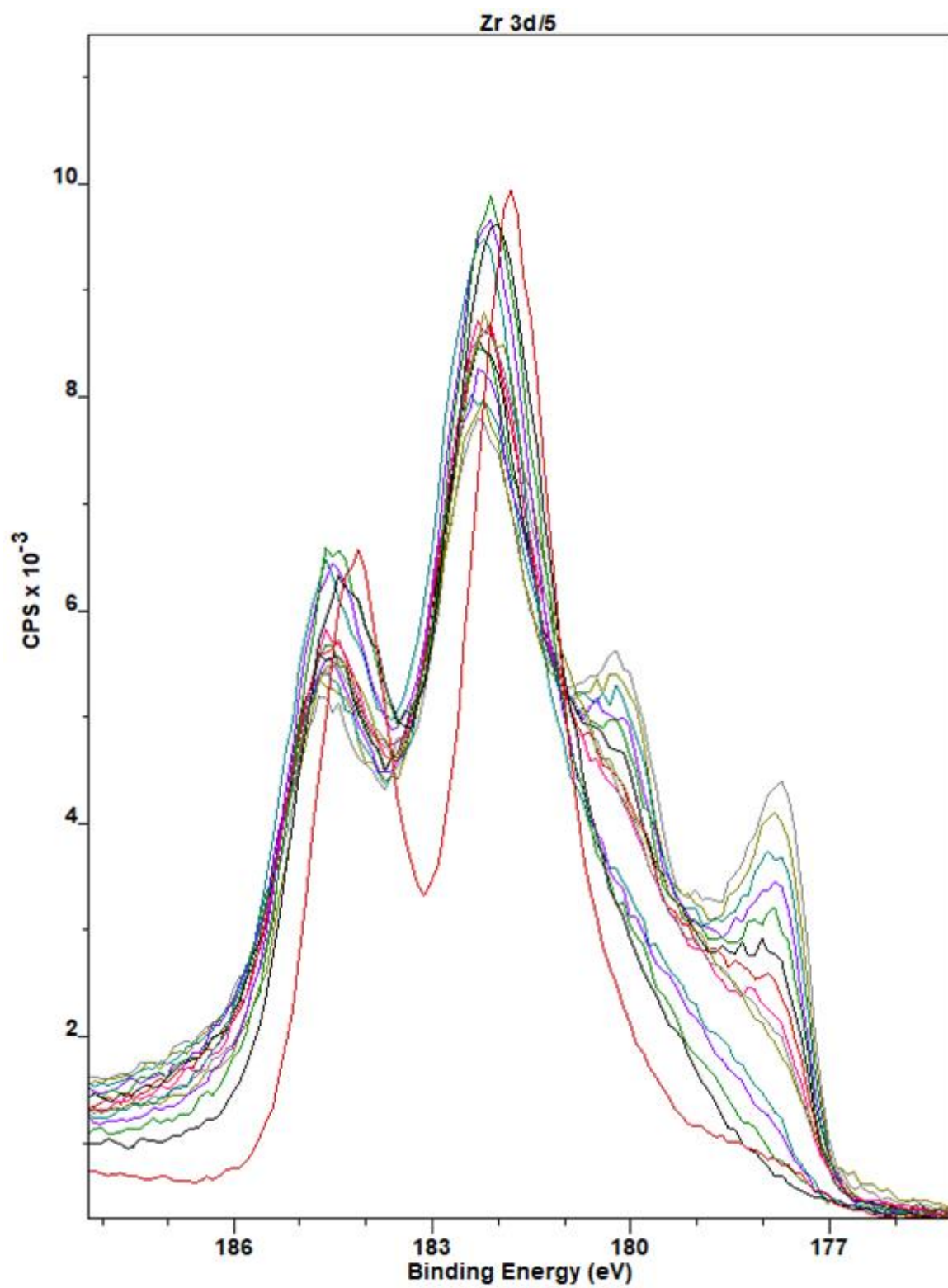
Zr_02



Zr_07







Příloha 6

Exp	n	R_0 [Ω]	\overline{R}_0 [Ω]	σ_{R_0} [Ω]	R_1 [Ω]			\overline{R}_1 [Ω]	σ_{R_1} [Ω]	ESD contact 30 kV	R_2 [Ω]			\overline{R}_2 [Ω]	σ_{R_2} [Ω]	ΔR [Ω]	R_3 [Ω]	\overline{R}_3 [Ω]	σ_{R_3} [Ω]
Zr_01	1	1,997	2,001	0,008	1,650	1,635	1,634	1,636	0,102		1,138	1,137	1,137	1,149	0,068	0,487	1,993	2,000	0,012
	2	2,010			1,760	1,750	1,747				1,233	1,233	1,233				1,993		
	3	1,996			1,526	1,513	1,513				1,077	1,077	1,077				2,013		
Zr_02	1	1,981	1,981	0,007	1,979	1,976	1,978	1,984	0,085		1,263	1,263	1,263	1,294	0,061	0,690	1,977	1,981	0,005
	2	1,988			1,896	1,891	1,883				1,244	1,245	1,244				1,986		
	3	1,974			2,110	2,077	2,069				1,374	1,375	1,375				1,980		
Zr_06	1	2,001	2,004	0,004	2,046	2,045	2,041	2,043	0,007		1,763	1,763	1,763	1,798	0,040	0,245	2,005	2,006	0,004
	2	2,008			2,036	2,037	2,034				1,850	1,850	1,850				2,011		
	3	2,004			2,052	2,050	2,049				1,782	1,782	1,782				2,003		
Zr_07	1	2,000	2,001	0,004	2,003	1,999	2,002	2,026	0,024		1,923	1,923	1,923	1,936	0,021	0,090	1,998	2,002	0,005
	2	2,005			2,022	2,019	2,020				1,921	1,921	1,921				2,007		
	3	1,998			2,054	2,055	2,056				1,964	1,964	1,964				2,001		
Zr_08	1	1,985	1,992	0,007	2,035	2,030	2,032	2,002	0,039		1,595	1,595	1,595	1,554	0,032	0,449	1,989	1,990	0,005
	2	1,992			2,027	2,022	2,024				1,541	1,541	1,541				1,986		
	3	1,999			1,952	1,949	1,951				1,525	1,525	1,525				1,995		
Zr_09	1	2,008	2,008	0,005	2,053	2,054	2,052	2,055	0,009		1,693	1,691	1,691	1,681	0,015	0,374	2,013	2,008	0,006
	2	2,012			2,068	2,066	2,065				1,659	1,661	1,665				2,011		
	3	2,003			2,046	2,047	2,044				1,692	1,689	1,689				2,001		
Zr_10	1	1,997	1,998	0,003	2,083	2,080	2,076	2,063	0,023		5,187	5,591	5,657	6,099	0,534	4,036	1,995	2,000	0,006
	2	2,001			2,080	2,076	2,075				5,932	6,502	6,821				2,007		
	3	1,996			2,034	2,033	2,032				6,329	6,410	6,460				1,998		

Příloha 7

