

**UNIwersYTET KAZIMIERZA WIELKIEGO
W BYDGOSZCZY**

Wydział Inżynierii Materiałowej



mgr inż. Piotr Augustyn

**TERMOPLASTYCZNE KOMPOZYTY POLIMEROWE
MODYFIKOWANE LASEROWO
I METALIZOWANE PRĄDOWO O WŁAŚCIWOŚCIACH
EKRANUJĄCYCH POLE ELEKTROMAGNETYCZNE**

ROZPRAWA DOKTORSKA

Promotor

dr hab. Piotr Rytlewski, prof. UKW

Bydgoszcz 2024

*Składam serdeczne podziękowania mojemu promotorowi
dr hab. Piotrowi Rytlewskiemu, prof. UKW
za wyrozumiałość, pomoc oraz cenne uwagi przekazywane
w trakcie przygotowania niniejszej rozprawy*

*Szczególne podziękowania kieruje pod adresem mojej żony i córki,
które okazały mi wiele cierpliwości podczas pisania niniejszej
pracy, bez ich wsparcia i pomocy jej stworzenie byłoby niemożliwe*

SPIS TREŚCI

SPIS WAŻNIEJSZYCH SYMBOLI I AKRONIMÓW	5
WPROWADZENIE	8
1. ANALIZA AKTUALNEGO STANU LITERATURY	11
1.1. Metody modyfikowania warstwy wierzchniej materiałów polimerowych	11
1.1.1. Chemiczne modyfikowanie warstwy wierzchniej	12
1.1.2. Fizyczne modyfikowanie warstwy wierzchniej.....	13
1.2. Metody bezprądowego metalizowania materiałów polimerowych	23
1.2.1. Fizyczne osadzania metalu z fazy gazowej.	23
1.2.2. Chemiczne osadzania metalu z fazy gazowej.....	27
1.2.3. Chemiczne metalizowanie bezprądowe.....	31
1.3. Metalizowanie prądowe tworzyw polimerowych.....	34
1.3.1. Metody metalizowania prądowego	34
1.3.2. Metalizowanie prądowe warstw metalicznych.....	37
1.3.3. Metalizowanie polimerów przewodzących	40
1.3.4. Kompozyty przewodzące i ich metalizowanie prądowe	45
1.4. Wnioski.....	55
2. TEZA BADAWCZA I CEL ROZPRAWY	57
2.1. Teza badawcza rozprawy.....	57
2.2. Cele rozprawy.....	57
2.3. Sposób realizacji celów rozprawy	58
3. METODYKA BADAŃ.....	60
3.1. Materiały.....	60
3.2. Wytworzenie próbek.....	63
3.3. Laserowe napromienienie	66
3.4. Prądowe metalizowanie	72

3.5.	Metody badań	74
3.5.1.	Analiza termiczna	74
3.5.2.	Zwilżalność i swobodna energia powierzchniowa	76
3.5.3.	Właściwości mechaniczne	78
3.5.4.	Struktura i morfologia powierzchni.....	82
3.5.5.	Badania rezystywności elektrycznej.....	84
3.5.6.	Badania przenikalności elektrycznej	94
3.5.7.	Badania ekranowania pola elektromagnetycznego.....	96
4.	BADANIA WSTĘPNE	102
4.1.	Wybór osnowy polimerowej.....	102
4.2.	Wybór napelniaczy	114
4.3.	Wybór kompozytów do badań zasadniczych	132
5.	BADANIA ZASADNICZE	145
5.1.	Analiza termiczna kompozytów	145
5.2.	Właściwości mechaniczne kompozytów	149
5.3.	Właściwości elektryczne kompozytów.....	151
5.4.	Efekty napromieniowania laserowego kompozytów	154
5.5.	Analiza otrzymanych powłok metalicznych.....	163
6.	WNIOSKI KOŃCOWE	180
6.1.	Zakończenie	182
7.	STRESZCZENIE	184
8.	LITERATURA.....	188

SPIS WAŻNIEJSZYCH SYMBOLI I AKRONIMÓW

Φ	- wydajność kwantowa reakcji fotochemicznej,
3D	- trzywymiarowy,
ABS	- akrylonitrylo – butadieno – styren,
AgNWs	- nanowłókna srebra,
C₀	- pojemność kondensatora powietrznego,
CB	- sadza przewodząca,
CNF	- nanowłókna węglowe,
CNT	- nanorurki węglowe,
Cu(F)	- włókna miedzi,
Cu(P)	- proszek miedzi,
CuZn	- proszek mosiądzu,
CVD	- chemiczne osadzanie metalu z fazy gazowej,
C_x	- pojemność kondensatora z badanym materiałem izolacyjnym,
DMA	- dynamiczna analiza mechaniczna jako metoda badawcza
DSC	- różnicowy kalorymetr skaningowy (także różnicowa kalorymetria skaningowa jako metoda badawcza),
DTG	- krzywa degradacji termicznej - pierwsza pochodna TG
E	- moduł sprężystości wzdłużnej,
E'	- moduł zachowawczy wyznaczany metodą DMA,
E''	- moduł stratności wyznaczany metodą DMA,
EDX	- spektrometr mierzący energię promieniowania rentgenowskiego (także mikroanaliza rentgenowska)
E_j	- jednostkowa energia promieniowania laserowego,
EM	- elektromagnetyczne (pole, fala)
FR4	- laminat epoksydowy wzmocniony włóknem szklanym
γ	- swobodna energia powierzchniowa,
γ_L	- swobodna energia powierzchniowa cieczy,
γ_L^d	- składowa dyspersyjna swobodnej energii powierzchniowej cieczy,
γ_L^p	- składowa polarna swobodnej energii powierzchniowej cieczy,
GNP	- nanopłatki grafenu,
γ_s	- swobodna energia powierzchniowa badanego materiału,

γ_s^d	- składowa dyspersyjna swobodnej energii powierzchniowej,
γ_{SL}	- swobodna energia międzyfazowa,
γ_s^p	- składowa polarna swobodnej energii powierzchniowej,
$h\nu$	- energia kwantu promieniowania,
IR	- promieniowanie podczerwone,
λ	- długość fali elektromagnetycznej
LED	- dioda elektroluminescencyjna,
MID	- trójwymiarowe elementy tworzywowe,
MOCVD	- metaloorganiczne CVD,
MWCNT	- wielościennie nanorurki węglowe,
N	- współczynnik załamania promieniowania laserowego, również liczba pękniętych wiązań reakcji fotochemicznej,
N	- ilość powtórzeń napromieniowania laserowego
Nd:YAG	- laser neodymowo-yagowy,
NiNPs	- nanocząstki niklu
OLED	- organiczna dioda elektroluminescencyjna,
PA6	- poliamid 6,
PAC	- poliacetylen,
PANi	- polianilina,
PC	- poliwęglan,
PE	- polietylen,
PEDOT	- poli (3,4-etylenodiotiofen),
PE-LD	- polietylen o niskiej gęstości,
PET	- poli(tereftalan etylenu),
PLA	- polilaktyd,
PMMA	- poli(metakrylan metylu),
PPP	- poli (p-fenylen),
Ppy	- polipirol,
PS	- polistyren,
PT	- politiofen,
PTFE	- politetrafluoroetylen,
PU	- poliuretan
PVC	- poli(chlorek winylu),

PVD	- fizyczne osadzanie metalu z fazy gazowej,
R	- współczynnik odbicia promieniowania laserowego
S_a	- średnie arytmetyczne odchylenia chropowatości,
SE	- skuteczność ekranowania pola elektromagnetycznego
SEM	- elektronowy mikroskop skaningowy (także elektronowa mikroskopia skaningowa, jako metoda badawcza),
SEP	- swobodna energia powierzchniowa,
SGP	- struktura geometryczna powierzchni,
Sn	- cyna, (także proszek cyny),
S_p	- maksymalna wysokość wzniesień,
S_q	- kwadratowe odchylenie chropowatości,
S_v	- maksymalna głębokość dolin,
SWCNT	- jednościenne nanorurki węglowe,
S_z	- największa wartość międzyszczytowa,
T_g	- temperatura zeszklenia,
TG, TGA	- termograwimetr (także analiza termograwimetryczna),
T_m	- temperatura topnienia,
UV	- promieniowanie ultrafioletowe,
WW	- warstwa wierzchnia,
A	- współczynnik absorpcji liniowej promieniowania elektromagnetycznego,
ε₀	- przenikalność elektryczna próżni,
ε_B	- wydłużenie względne przy zerwaniu,
ε_M	- wydłużenie względne przy maksymalnym naprężeniu,
E_r	- względna przenikalność elektryczna,
θ	- kąt zwilżania,
θ_D	- kąt zwilżania diiodometanem,
θ_w	- kąt zwilżania wodą,
ρ_s	- rezystywność powierzchniowa,
ρ_v	- rezystywność skrośna,
σ_B	- naprężenie przy zerwaniu,
σ_M	- wytrzymałość na rozciąganie,

WPROWADZENIE

Jedną z ważniejszych grup materiałów używanych w przemyśle, oprócz metali oraz materiałów ceramicznych są materiały polimerowe, których zalety takie jak duża odporność na działanie czynników chemicznych, łatwość kształtowania wyrobów, mała gęstość, powodują bardzo szybki rozwój zastosowań tworzyw polimerowych. Pierwsze badania nad pokrywaniem tworzyw polimerowych warstwami metali datowane są na lata pięćdziesiąte XX wieku, kiedy to po raz pierwszy opracowano kąpiele galwaniczne umożliwiające nakładanie powłok miedzianych i niklowych [105]. Pierwsze powłoki metaliczne charakteryzowały się niewystarczającą adhezją do podłoża polimerowego. Dopiero zastosowanie terpolimeru poli(akrylonitrylo-butadieno-styrenu) (ABS) spowodowało osiągnięcie znaczącego wzrostu przyczepności nanoszonych powłok metali do podłoża. Powodem tego była budowa ABS, którego podstawową fazą jest akrylonitryl-styren, w którym rozproszona jest faza butadienowa. Pod wpływem rozpuszczalników organicznych może zachodzić selektywne rozpuszczanie fazy butadienowej, co prowadzi do powstania porów i jam w warstwie wierzchniej tego materiału, które zwiększają powierzchnię, a tym samym zwiększają wytrzymałość adhezyjną metal/powierzchnia polimeru [1].

Metalizowane materiały polimerowe stosowano początkowo jako dekoracyjne wykończenie detali, ale wraz z rozwojem tej technologii zakres zastosowań został poszerzony [2]. Obecnie metalizowane tworzywa polimerowe są stosowane również w elektronice jako obwody drukowane, anteny, złącza, jako elementy wyposażenia samochodów, samolotów i statków powietrznych [3,4]. Nanoszenie warstw miedzi na podłoże nieprzewodzące odpowiada za duży postęp w obszarze elektroniki, szczególnie w produkcji układów scalonych i ich integracji oraz miniaturyzacji [5]. Metalizacja powierzchni obudowy wykonanej z tworzywa polimerowego może być stosowana jako ochrona przed wpływem pola elektromagnetycznego urządzeń elektronicznych (ekranowanie promieniowania elektromagnetycznego). Oprócz typowych materiałów wykorzystywanych do ekranowania (miedź, aluminium, mosiądz, stal) coraz częściej stosuje się kompozyty polimerowe, nanokompozyty polimerowe, polimery przewodzące lub polimery metalizowane [6,7,8]. Ważnym obszarem zastosowania metalizacji materiałów polimerowych jest technologia MID (Molded Interconnect Devices), w której nanosi się ścieżki przewodzące i pola lutownicze (pady) na tworzywo polimerowe, poprzez selektywną metalizację materiału, w wolnych przestrzeniach urządzeń, na przykład wewnątrz lamp samochodowych, kokpitów lub innego rodzaju produktów technicznych [9].

Problem metalizowania tworzyw polimerowych jest istotnym zagadnieniem technicznym, zarówno w aspekcie poprawy estetyki wytworzonego detalu przez nadanie mu żądanych technologicznych właściwości, jak również w szeroko pojętym przemyśle (np. elektronice, mechatronice). Natomiast prądowe metalizowanie tworzyw polimerowych (jako samodzielna, kompletna metoda) praktycznie nie jest obecne w technice. Również w literaturze naukowej istnieje bardzo niewiele pozycji traktujących o takim sposobie nanoszenia warstw metalicznych na polimery. Wynika to z oczywistego faktu, że większość stosowanych materiałów polimerowych, w tym kompozytowych, nie przewodzi prądu elektrycznego.

Dotychczasowe sposoby metalizowania wykorzystują metody bezprądowe [3,4], metody fizycznego osadzania z par metali (PVD) i chemiczne osadzanie (CVD) z par metali, w których stosuje się prekursory stałe lub ciekłe, jako przygotowanie powierzchni – naniesienie warstwy przewodzącej, która umożliwi prądowe metalizowanie [10,93]. Metody te są drogie i skomplikowane technologicznie, wymagają wielu czynności przygotowawczych powierzchni wytworu, stosowania drogich prekursorów (np. pallad), wymagają wieloskładnikowych kąpielei zawierających rakotwórcze detergenty (np. formaldehyd). Dlatego trwają poszukiwania alternatywnych metod nanoszenia powłok metalicznych metodami prądowymi. Istnieje kilka opracowań, w których podejmowano problem metalizacji prądowej polimerów „przewodzących wewnątrznie” (z j. ang.: „*intrinsic conducting polymers*”) [111-138], których rezultat określić można jako niezadawalający, ponieważ otrzymane powłoki nie pokrywały całej powierzchni poddanej metalizacji. Badano również kompozyty polimerowe napełniane węglowymi i metalicznymi dodatkami i wykonywano próby ich metalizowania. Wyniki prób metalizacji określono jako niewystarczające, z uwagi na fakt otrzymywanych niejednorodnych warstw metalicznych, głównie w pobliżu podłączenia zacisku prądowego. Poza tym wymagało to stopnia napełnienia kompozytu przekraczającego próg perkolacji, co powodowało utratę właściwości dielektrycznych kompozytu.

W niniejszej pracy podjęto się określenia głównych problemów prądowego metalizowania kompozytów polimerowych, takich jak przewodność elektryczna, wymagany stopień napełnienia dodatkami przewodzącymi, określenia warunków prowadzenia procesu metalizacji, zbadanie właściwości fizycznych wytworzonych materiałów i powłok. Na podstawie badań wyselekcjonowano odpowiednią osnowę polimerową spośród materiałów szeroko stosowanych w przemyśle (ABS, PS, PET, PC, PLA, PA6) jak również dokonano wyboru odpowiednich napełniaczy przewodzących spośród dostępnych komercyjnie na rynku (CB, CNT, CNF, GNP, Cu(P), Cu(F), CuZn, Sn). Opracowane nowe, termoplastyczne

kompozyty polimerowe o dużej przewodności elektrycznej, modyfikowane laserowo i metalizowane prądowo rozszerzają wiedzę i praktykę w niniejszym obszarze badań oraz zastosowań. Opracowane nowe kompozyty mogą być przetwarzane wtryskowo, przez prasowanie, czy formowanie 2D/3D. Zastosowanie nowych kompozytów może przyczynić się do redukcji szkodliwych dla środowiska oraz ludzi odczynników chemicznych używanych w procesie technologicznym, może spowodować obniżenie kosztów produkcji przez zastosowanie niskobudżetowych technologii, natomiast skrócenie czasu produkcji/wytworzenia detalu powinno obniżyć „ślad węglowy” całego procesu technologicznego. Opracowane nowe kompozyty mogą znaleźć zastosowanie w przemyśle elektrotechnicznym, elektronicznym czy militarnym. Wszędzie tam, gdzie wymagana jest obudowa z tworzywa termoplastycznego o właściwościach ekranujących pole elektromagnetyczne dla wrażliwego na jego działanie sprzętu znajdującego się wewnątrz.

Niniejsza rozprawa ma charakter interdyscyplinarny. Z uwagi na znaczącą ilość badań fazy wstępnej wynikającej m.in. z kombinacji krzyżowych typu osnowa – napelniacz, czy prędkość modyfikacji laserowej – moc wiązki lasera, udział napelniacza etc., jak również skończony budżet i czas, niniejsza praca wyjaśnia tylko niektóre problemy metalizowania prądowego przewodzących kompozytów polimerowych przy użyciu laserowych technik modyfikacji warstwy wierzchniej. Niemniej jednak pomimo tychże ograniczeń niniejsza rozprawa stanowi wkład w rozwój nauki z zakresu prądowego, selektywnego metalizowania przewodzących kompozytów polimerowych, modyfikowanych laserowo.

1. ANALIZA AKTUALNEGO STANU LITERATURY

1.1. Metody modyfikowania warstwy wierzchniej materiałów polimerowych

Niemodyfikowana warstwa wierzchnia (WW) znacząco się różni od warstw położonych głębiej w materiale. Na jej powierzchni gromadzą się zanieczyszczenia, adsorbowana jest para wodna, następuje migracja cząstek ze środków smarujących, ślizgowych, plastyfikatorów. W warstwie wierzchniej można odnaleźć produkty procesów utleniania czy degradacji tworzywa polimerowego pochodzące z procesu przetwórstwa czy starzenia atmosferycznego materiału. Z tego powodu WW wykazuje zwykle mniejszą wytrzymałość mechaniczną w porównaniu z obszarem znajdującym się poniżej. Grubość WW materiałów polimerowych może wynosić od kilku nanometrów do kilkuset mikrometrów w zależności od rodzaju materiału i przeznaczenia wytworu [11]. Może również dochodzić do pęknięcia złącz adhezyjnych pomiędzy materiałem polimerowym a farbami, klejami czy naniesionymi warstwami metalicznymi [12,13].

Modyfikowanie WW materiałów polimerowych stosuje się m.in. w celu:

- zmiany właściwości WW hydrofobowych na hydrofilowe,
- zwiększenia wytrzymałości złącz adhezyjnych,
- zwiększenia swobodnej energii powierzchniowej (poprawy zwilżalności),
- zwiększenia czystości WW.

Wytrzymałość złącz adhezyjnych jest bardzo istotnym problemem w przypadku metalizowania tworzyw polimerowych. Różnice właściwości fizycznych i chemicznych tworzywa i metalu są powodem niskiej wytrzymałości złącz adhezyjnych [14,15,16]. Właściwości tworzywa oraz jego warstwy wierzchniej znacząco odpowiadają za wytrzymałość adhezyjną osadzonej na niej warstwy metalicznej [17]. Zwiększenie adhezji powłoki metalicznej przez modyfikacje WW odbywa się na skutek [18,19]:

- usunięcia zanieczyszczeń pochodzących od migrujących dodatkowych składników,
- usunięcia słabo związanych makrocząsteczek polimeru o niewielkim ciężarze cząsteczkowym,
- zwiększenie chropowatości – stworzenie miejsc zakotwiczenia warstwy metalicznej i zwiększenie powierzchni,

- zmiany składu chemicznego – utworzenie na powierzchni polimeru nowych grup funkcyjnych,
- powstanie wiązań chemicznych pomiędzy atomami warstwy wierzchniej a cząsteczkami katalizatora metalizowania.

1.1.1. Chemiczne modyfikowanie warstwy wierzchniej

Metody chemicznego modyfikowania warstwy wierzchniej materiałów polimerowych polegają na stosowaniu kwasów, rozpuszczalników lub związków o działaniu silnie utleniającym. Najczęściej stosowane związki chemiczne to dichromian sodu ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), dichromian potasu ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), manganian potasu (KMnO_4) rozpuszczony w rozcieńczonym kwasie siarkowym (H_2SO_4), fenol, wodorotlenek sodu (NaOH), podchloryn sodowy (NaOCl) [20,21,22,23]. Metody chemicznej modyfikacji WW można podzielić na następujące grupy [24]:

- Chemiczne przygotowanie powierzchni przy użyciu ciekłych związków chemicznych. Jest to ręczne oczyszczenie powierzchni zwilżoną rozpuszczalnikiem tkaniną lub kąpiel w rozpuszczalniku organicznym (np. toluen, ketony, estery, alkohole) [25].
- Nanoszenie na podłoże podkładu – cienkiej warstwy cieczy stanowiącej warstwę ochronną podłoża (tzw. primery). Najczęściej używanymi primerami są poliolefiny chlorowane, związki akrylowe, związki poliuretanowe, i związki nitrocelulozowe [24].
- Kąpiele w silnie utleniających cieczach – najczęściej w rozcieńczonym kwasie siarkowym lub stężonych roztworach chlorowodoru, bromowodoru lub rozpuszczalnikach organicznych.

Chemiczne modyfikowanie WW powoduje zwiększenie chropowatości powierzchni materiału polimerowego na skutek trawienia z różną szybkością fazy amorficznej i krystalicznej polimeru. Czasami stosuje się napełniacze, które wykazują się większą podatnością na trawienie w porównaniu z osnową polimerową. Regulując stopień intensywności trawienia można wpływać na stopień chropowatości, a co za tym idzie na adhezję warstwy metalicznej. Za intensywność procesu trawienia odpowiada temperatura kąpieli oraz czas trwania procesu. Temperatura roztworu jest krytycznym parametrem. Jej zbyt niska wartość uniemożliwia trawienie, natomiast zbyt wysoka prowadzi do rozkładu roztworu trawiącego lub uszkodzenia materiału polimerowego.

Modyfikacja chemiczna WW może powodować zmianę jej składu chemicznego m.in. poprzez przemiany grup funkcyjnych, wprowadzenie nowych grup funkcyjnych zawierających tlen. Utlenienie warstwy wierzchniej tworzywa polimerowego powoduje zmianę charakteru tworzywa z hydrofobowego na hydrofilowy, co wynika ze zwiększenia wartości swobodnej energii powierzchniowej (SEP), głównie jej składowej polarnej. Wartość SEP materiału polimerowego powinna być większa co najmniej o 10 mJ/m^2 niż SEP nanoszonych powłok (kleje, farby). Jest to warunek dostatecznego zwilżania powierzchni tworzywa. Prowadzi to jednocześnie do zwiększenia wytrzymałości złącz adhezyjnych [26]. W Tab. 1 zestawiono wartości SEP wybranych tworzyw polimerowych.

Tab. 1. Wartości SEP wybranych tworzyw polimerowych.

Tworzywo polimerowe	SEP [mJ/m^2]
Polipropylen	29 ÷ 31
Polietylen	30 ÷ 31
Polistyren	38
Terpolimer ABS (akrylonitryl/butadien/styren)	35 ÷ 42
Poliamid	36
Poli(met akrylan metylu)	36
Poli(chlorek winylu)	39
Poli(tereftalan etylenu)	41 ÷ 44
Polilaktyd	42 ÷ 43
Poliwęglan	46

W Ogólności SEP dla tworzyw polimerowych zawiera się w przedziale od 19 do 50 mJ/m^2 . Biorąc pod uwagę różne wartości SEP należy odpowiednio dostosować warunki procesu modyfikacji WW tworzywa. Metody chemiczne modyfikacji WW nie umożliwiają selektywnej modyfikacji – to jest wybranych fragmentów powierzchni, czy wzorów o złożonych kształtach.

1.1.2. Fizyczne modyfikowanie warstwy wierzchniej

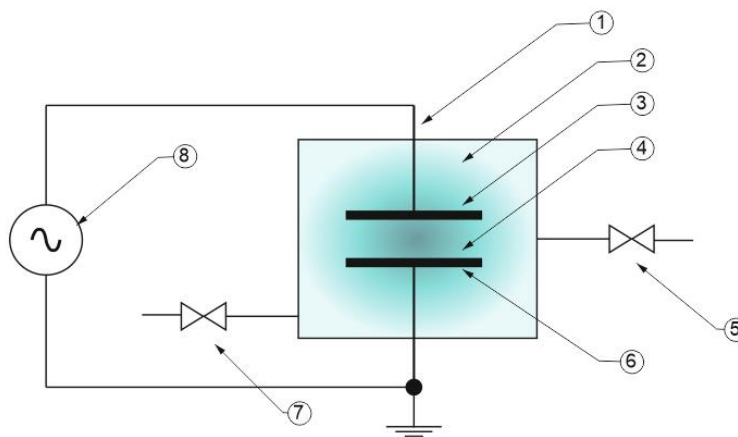
Z uwagi na względy środowiskowe coraz częściej w przemyśle odchodzi się od metod chemicznego modyfikowania WW na rzecz metod modyfikowania fizycznego. Zaletą metod

fizycznej modyfikacji jest m.in. wydajność oraz to, że przygotowywana powierzchnia jednocześnie jest czyszczona, aktywowana oraz zostaje zwiększona jej chropowatość. Oznacza to, że proces przygotowawczy ogranicza się do jednej czynności [27,28]. Jedną z najstarszych metod modyfikowania WW tworzyw polimerowych jest metoda mechaniczna, która polega na zwiększeniu chropowatości za pomocą obróbki ścierniej. Metoda ta wymaga dostosowania osprzętu obrabiarek do wytworu, który często posiada skomplikowane kształty. Dlatego metoda ta jednak nie znajduje szerszego zastosowania w przemysłowych procesach przygotowania tworzyw polimerowych do nanoszenia powłok metalicznych czy drukowania. W dalszej części zostaną krótko omówione podstawowe fizyczne metody modyfikowania WW materiałów polimerowych: metody plazmowe oraz laserowe.

Metody plazmowego modyfikowania WW

Plazma jest częściowo zjonizowanym gazem lub mieszaniną gazów. W naturalnych warunkach plazma powstaje podczas wyładowań atmosferycznych. We wszechświecie plazma jest najczęściej spotykanym stanem materii – jest to plazma wysokotemperaturowa (gorąca) której temperatura wynosi 10^6 K i charakteryzuje się całkowicie zjonizowanymi cząstkami. W warunkach ziemskich, przemysłowych możliwe jest otrzymanie plazmy niskotemperaturowej (zimnej) o temperaturze poniżej 10^4 K. powstaje ona podczas wyładowań elektrycznych w gazie [29,30,31,32,33,34]. Plazma niskotemperaturowa powstaje w komorze próżniowej pod wpływem wyładowań niezupełnych (koronowych) (Rys. 1). Wyładowania są generowane przez silne, szybkozmienne pole elektromagnetyczne w atmosferze gazu – najczęściej w tlenie, azocie, helu, argonie, chlorze i powietrzu [35,36]. W komorze wyładowczej (komorze próżniowej) panuje ciśnienie od 5 do 500 Pa, średnia temperatura jest na poziomie temperatury otoczenia a koncentracja elektronów w plazmie mieści się w przedziale od 10^{16} do 10^{18} elektronów/cm³ [37]. Wysokie, szybkozmienne napięcie przyłożone między dwoma elektrodami generuje szybkozmienne pole elektromagnetyczne (EM). Pole EM wprawia w drgania cząsteczki gazu znajdującego się pomiędzy elektrodami. W przestrzeni międzyelektrodowej dochodzi do jonizacji dysocjacji oraz wzbudzenia cząstek i atomów gazu. Silne pole EM nadaje prędkości cząstkom gazu. Najbardziej przyspieszone w polu EM zostają elektrony ponieważ posiadają znacznie mniejszą masę niż jony, atomy czy cząsteczki. Energia kinetyczna elektronów osiąga wartości z przedziału od 10^0 do 10^2 eV, natomiast energia pozostałych: cząstek, atomów i jonów, jest 10^4 razy mniejsza. Stąd w procesie modyfikowania WW metodą plazmową cząstki inne niż elektrony nie mają większego znaczenia. Typowe wartości energii kinetycznej elektronów wynoszą zazwyczaj kilkanaście elektronowoltów i jest

to wartość wystarczająca do rozrywania wiązań kowalencyjnych makrocząsteczek polimeru, która prowadzi do rozwoju wyladowań niezupełnych oraz modyfikacji WW tworzywa polimerowego [11,37].



Rys. 1 Schemat budowy komory wyladowczej: 1) przylącze elektrody, 2) obudowa komory wyladowczej, 3) elektroda wyladowcza, 4) obszar powstawania plazmy, 5) źródło gazu, 6) elektroda uziemiona, 7) podłączenie pompy próżniowej, 8) generator wysokiego napięcia

Modyfikowanie WW tworzywa polimerowego metodą plazmową powoduje następujące procesy [38]:

- Czyszczenie powierzchni WW tworzywa. Czas trwania procesu wynosi kilkadziesiąt sekund, moc jednostkowa – kilkadziesiąt W/m^2 ;
- Trawienie WW – usunięcie części tworzywa tzw. słabej warstwy granicznej oraz fragmentów fazy bezpostaciowej. Proces ważny szczególnie dla nanoszenia powłok metalicznych. Dzięki niemu zwiększa się chropowatość powierzchni oraz zwiększa się pole powierzchni kontaktu między powłoką a tworzywem. Umożliwia to wydajniejsze zakotwiczenie powłoki w WW podnosząc znacząco wytrzymałość adhezyjną;
- Sieciowanie makrocząsteczek WW – prowadzi do powstania struktury odpornej na działanie energii cieplnej, silnie związana z podłożem, posiadająca wysoką wytrzymałość mechaniczną;
- Powstawanie nowych grup funkcyjnych pod wpływem wolnych rodników, tlenu i pary wodnej. Powstają m. in. grupy ketonowe, hydroksylowe, karboksylowe, aldehydowe;
- Polimeryzacja plazmowa – otrzymuje się ciekłą, silnie usieciowaną, nierozpuszczalną, stanowiącą barierę dla gazów i cieczy warstwę polimeru. Właściwości tej warstwy ściśle zależą od rodzaju gazu w jakim zachodzi ten proces.

Dzięki swoim właściwościom plazma jest w stanie dotrzeć do trudno dostępnych miejsc. Stąd modyfikacja plazmowa jest często stosowana do wytworów o nieregularnych kształtach, posiadających otwory czy szczeliny. Modyfikacja WW nie wpływa na zmianę właściwości materiału znajdującego się w głębszych warstwach. Istotnym walorem metody w porównaniu z metodami chemicznej modyfikacji powierzchni jest brak produktów ubocznych tego procesu takich jak toksyczne kapiele (kwasy, zasady) toksyczne gazy, odpady metali ciężkich. Metoda plazmowa ma również ograniczenia – m.in. mała wydajność procesu, która wynika z konieczności stosunkowo długiego przebywania wytworu w atmosferze plazmy. Proces modyfikacji plazmowej stwarza pewne trudności z jego kontrolowaniem. Wadą jest również koszt inwestycyjny i eksploatacyjny związanych z drogim, specjalistycznym sprzętem. Powoduje to stosunkowo wysoki koszt jednostkowy modyfikacji wytworu w porównaniu z kosztami innych metod [39]. Natomiast metoda plazmowa jako sposób czyszczenia powierzchni WW materiału polimerowego jest bardziej skuteczna w porównaniu z metodami chemicznymi. Powodem tego jest sposób oddziaływania ośrodka gazowego, w którym generowana jest plazma. Pod wpływem działania plazmy następuje pękanie wiązań węgiel – węgiel na powierzchni i w WW tworzywa polimerowego. W wyniku czego następuje skrócenie długich łańcuchów makrocząstek polimerowych. Tworzą się krótsze łańcuchy wiązań posiadające mniejszą masę i niższą temperaturę degradacji. Po oderwaniu się z powierzchni makrocząsteczek zwiększa się jej chropowatość. Proces ten nazywany jest ablacją plazmową. Jego intensywność jest zależna przede wszystkim od [40]:

- rodzaju modyfikowanego tworzywa polimerowego,
- czasu modyfikowania – czasu oddziaływania plazmy na wytwór,
- energii kinetycznej cząstek plazmy,
- obecności grup funkcyjnych w polimerze takich jak grupy eterowe, estrowe i karboksylowe.

Ablacyjne działanie plazmy niskotemperaturowej wykorzystywane jest w procesie przygotowania powierzchni materiałów do metalizowania. W wyniku ablacji powstają w WW liczne zagłębienia o nieregularnych kształtach służące jako miejsce zakotwiczenia warstwy metalicznej. Przyczynia się to do zwiększenia adhezji warstwy do tworzywa polimerowego.

Metody laserowego modyfikowania WW

Metoda laserowego modyfikowania WW polega na oddziaływaniu na materiał wiązką promieniowania laserowego o określonej długości fali [41]. W laserowym modyfikowaniu WW istotne są parametry materiałowe, zwłaszcza takie jak [42,43,44]:

- współczynnik absorpcji (α) – związany z absorpcją energii promieniowania laserowego przez materiał polimerowy (będący jednocześnie miarą tłumienia energii w tym materiale),
- współczynnik załamania (n) promieniowania laserowego,
- współczynnik odbicia (R) promieniowania laserowego.

Współczynnik absorpcji promieniowania laserowego nie jest wielkością stałą. Zależy od wartości współczynnika ekstynkcji. Parametry te są określane dla danego materiału polimerowego [45]. Wzrost natężenia promieniowania laserowego padającego na materiał polimerowy może powodować wzrost współczynnika absorpcji na skutek wcześniejszego oddziaływania laserowego – modyfikacji struktury materiału, fotochemicznych zmian materiału w WW oraz zjawiska nieliniowej absorpcji. Stąd wprowadza się tzw. efektywny współczynnik absorpcji promieniowania laserowego (α_{eff}) [46,47].

Innym, istotnym parametrem materiałowym jest współczynnik odbicia (R) promieniowania laserowego od powierzchni materiału polimerowego. Wartość promieniowania wnikającego w WW materiału polimerowego jest różnicą pomiędzy wartością promieniowania padającego i odbitego od powierzchni materiału. Z kolei wartość promieniowania odbitego jest zależna m. in. od wartości współczynnika załamania światła [44,48]. Mechanizm absorbowania promieniowania laserowego polega m.in. na pochłanianiu energii w wyniku wzbudzenia elektronów z niższych do wyższych stanów energetycznych. Zjawisko to jest szczególnie zauważalne przy stosowaniu laserów emitujących promieniowanie w zakresie ultrafioletu i światła widzialnego. Energia promieniowania pochłaniana jest na skutek wzbudzenia cząstek polimerów do wyższych energetycznie stanów. Ma to miejsce, gdy energia promieniowania będzie równa energii oscylacji wiązania chemicznego łańcucha polimerowego [49]. W Tab. 2 zestawiono długości fali promieniowania odpowiadające energii wiązań chemicznych.

Tab. 2. Porównanie długości fali odpowiadającej energii wiązania chemicznego [49]

Rodzaj wiązania	Długość fali [μm]
O-H	2,94
N-H	3,00
C-H	3,36
C-O	9,67
C-C	11,49
C=O	5,80
C=N	5,94
C=C	6,07

Przy dużym natężeniu promieniowania laserowego następuje przejście elektronu z poziomu podstawowego do wzbudzonego poziomu energetycznego przy zaabsorbowaniu przez tenże elektron dwóch lub więcej fotonów niemal w tym samym czasie. W praktyce potwierdzonej badaniami prawdopodobieństwo absorpcji większej liczby fotonów niż dwa jest pomijalnie małe (zależy od natężenia promieniowania – liczby fotonów). Absorbowanie dwóch lub więcej fotonów przez elektron nazywa się absorpcją wielofotonową lub nieliniową. Może mieć ona istotne znaczenie w modyfikowaniu WW materiałów polimerowych. Na podstawie analizy widma transmisji promieniowania laserowego można stwierdzić występowanie absorpcji dwufotonowej. Gdy wartość współczynnika transmisji będzie maleć wraz ze zwiększaniem natężenia promieniowania laserowego może to świadczyć o występowaniu absorpcji dwufotonowej w badanym materiale [50,51]. Absorpcja dwufotonowa może powodować pękanie wiązań chemicznych lub jonizację cząstek materiału, nawet pomimo zbyt dużej długości fali [52,53,54,55]. Natomiast gdy cząsteczka polimeru zostanie zjonizowana nadmiar energii (pochodzący z drugiego fotonu) niezbędnej do emitowania elektronu zamieniania jest w ciepło [52].

Promieniowanie laserowe może indukować reakcje chemiczne w WW tworzywa polimerowego. Atmosfera tlenu (gazu reaktywnego) podczas napromieniowania WW tworzywa polimerowego jest istotna dla modyfikacji WW. Pękanie wiązań chemicznych (fotodysocjacja) w łańcuchu głównym lub wiązań w bocznych podstawnikach wywołane promieniowaniem laserowym może powodować powstawanie wolnych rodników, które wchodzi w reakcje z tlenem. Zjawisko to nosi nazwę fotoutleniania. Przed rozpoczęciem procesu napromieniowania wiązką lasera tworzywo polimerowe, szczególnie jego WW znajduje się w stanie równowagi

termodynamicznej z otoczeniem (powietrzem). Wolne rodniki powstałe na skutek promieniowania laserowego reagują z cząsteczkami tlenu, które występują w powietrzu oraz w WW materiału polimerowego. Produkty tych reakcji mogą zawierać grupy hydroksylowe, produkty rozpadu wodoronadtlenków, grupy utlenione – rodniki nadtlenkowe, jak również produkty małowcząsteczkowe w tym wodę i nadtlenek wodoru [56,57]. Utlenianie WW tworzywa polimerowego sprzyja powstawaniu w niej polarnych grup funkcyjnych. Znacząco poprawia to zwilżalność i przyczynia się do zwiększenia właściwości adhezyjnych. Jest to szczególnie ważna cecha w przypadku metalizacji tworzywa polimerowego. Zwiększona adhezja może być wynikiem powstania wiązań chemicznych pomiędzy metalem a powstałymi polarnymi grupami funkcyjnymi [58,59].

Innym możliwym efektem napromienienia laserowego tworzywa polimerowego jest fotosieciowanie. Ma ono miejsce na skutek tworzenia się poprzecznych wiązań chemicznych między łańcuchami polimerowymi, lub polimeryzacji monomerów, które posiadają więcej niż jedno wiązanie podwójne. Tworzenie się wiązań poprzecznych zachodzi na skutek reakcji chemicznych w miejscach reaktywnych – wewnątrz łańcucha głównego oraz na jego końcach. Natomiast fotosieciowanie przez fotopolimeryzację monomerów (oligomerów) charakteryzujących się więcej niż jednym wiązaniem podwójnym, jest reakcją łańcuchową. Dlatego proces ten przebiega bardzo szybko i na dużą skalę. Sprzyja temu szczególnie silne promieniowanie laserowe, które może inicjować te reakcje. Fotopolimeryzacja monomerów o więcej niż jednym wiązaniu podwójnym skutkuje stworzeniem trójwymiarowej sieci o wysokim stopniu usieciowania [60].

Promieniowanie laserowe może powodować wzrost temperatury w WW tworzywa polimerowego. Dostarczone do materiału ciepło może być przyczyną termodyssocjacji cząsteczek – pękania wiązań chemicznych pod wpływem ciepła. Szybkość reakcji aktywowanych termicznie jest zależna od temperatury i może być opisana równaniem Arrheniusa [61,62]:

$$k(T) = k_0 \cdot e^{\left(\frac{E_a}{k_B T(z,t)}\right)} \quad (1)$$

gdzie: E_a - energia pękania wiązania, k_0 - stała równania, zwana czynnikiem częstości zderzeń, k_B - stała Boltzmanna, t - czas, z – głębokość penetracji promieniowania laserowego, T – wartość temperatury na powierzchni materiału, $T(z,t)$ – profil temperaturowy.

Cząsteczki, które zostały zdysocjowane termicznie pod wpływem promieniowania laserowego stanowią wolne rodniki inicjujące reakcje chemiczne.

Ablacja laserowa jest procesem, w którym wykorzystuje się promieniowanie lasera pod wpływem którego dochodzi do pękania wiązań chemicznych, a następnie do odrywania fragmentów WW modyfikowanego materiału [63]. Zjawisko to zachodzi m. in. w stopach trudnotopliwych metali takich jak tytan czy tantal ale również w materiałach polimerowych. Współczesna technika umożliwia generowanie promieniowania laserowego o dużej gęstości mocy w zakresie od 10^6 do 10^8 W/cm², dzięki czemu promieniowanie laserowe wykorzystuje się do cięcia termicznego, wykonywania otworów czy spawania. W obróbce materiałów polimerowych lasery wykorzystuje się do wytwarzania mikrootworów, produkcji soczewek kontaktowych, do bardzo precyzyjnego korygowania kształtu miniaturowych przedmiotów, czy do mikrolitografii. Ablacja laserowa jest również podstawowym procesem w małoinwazyjnej chirurgii laserowej.

W ablacji laserowej materiałów polimerowych wyróżnić można ablację fototermiczną oraz fotochemiczną. W początkowej fazie badań stawiano tezy jakoby ablacja miała tylko charakter chemiczny i nazywano ją ablacyjną fotodekompozycją (ang.: ablative photodecomposition) lub tylko charakter termiczny. W warunkach rzeczywistych oba procesy zachodzą zazwyczaj jednocześnie [64,65,66,67].

Ablacja fotochemiczna zachodzi na skutek wzbudzenia elektronów w makrocząsteczkach do wysoko energetycznych stanów. Proces rozpoczyna się gdy pod wpływem promieniowania laserowego ulegają jednoczesnemu pękaniu liczne wiązania chemiczne (fotolityczne pękanie wiązań). Zależność pomiędzy wartością energii potrzebnej do zapoczątkowania ablacji (próg ablacji) a liczbą pękniętych wiązań opisuje zależność [66]:

$$E_j^{th} = n \cdot \frac{h\nu}{\Phi\alpha(1-R)} \quad (2)$$

gdzie: Φ - kwantowa wydajność pękania wiązań ($0 \div 1$), R - współczynnik odbicia promieniowania laserowego od powierzchni tworzywa polimerowego, $h\nu$ - energia fotonu, α -współczynnik absorpcji promieniowania, n - liczba pękniętych wiązań.

Wydajność kwantowa pękania wiązań wyznaczana przy użyciu spektroskopii wykazuje znacznie mniejsze wartości w porównaniu do wartości otrzymanych na podstawie równania (2)[68]. Rozbieżność wyników wynikać może z pominięcia w analizie wpływu ciepła pochodzącego z relaksacji wzbudzonych stanów elektronowych cząsteczek polimeru.

Analizując ablację jako proces termiczny zakłada się że promieniowanie laserowe jest silnie absorbowane przez materiał polimerowy przez co cząsteczki również (podobnie jak w

fotchemicznej ablacji) są wzbudzone do stanów wysokoenergetycznych. Na skutek wzajemnych zderzeń cząsteczek relaksują ze stanów wysokoenergetycznych do stanów, które odpowiadają ich energii podstawowej. Wzajemne zderzenia cząstek generuje ciepło, które powoduje wzrost temperatury. Wzrost ten może być wystarczający do spowodowania pęknięcia wiązań chemicznych w tworzywie polimerowym [69]. Przekroczenie pewnej wartości temperatury (progowa temperatura ablacji) inicjuje proces ablacji termicznej tworzywa polimerowego. Zależność energii progu ablacji od wzrostu temperatury indukowanej promieniowaniem laserowym opisuje równanie [66]:

$$E_j^{th} = c_v \frac{(T_D - T_R)}{\alpha(1 - R)} \quad (3)$$

gdzie: T_D – temperatura progowa ablacji, T_R – temperatura początkowa materiału polimerowego, c_v – ciepło właściwe materiału polimerowego, R - współczynnik odbicia promieniowania laserowego od powierzchni tworzywa polimerowego, α - współczynnik absorpcji promieniowania.

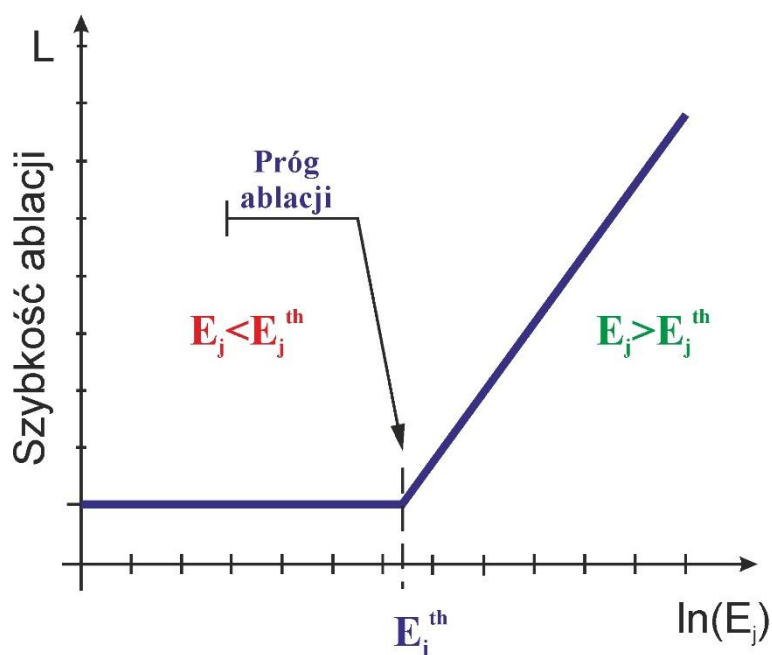
W warunkach rzeczywistych trudno oddzielić składową termiczną od składowej chemicznej procesu ablacji. Głębokość ablacji (grubość WW odrywanego materiału) jest zależna zarówno fotchemicznej jak i fototermicznej natury procesu ablacji laserowej. Można zatem wyznaczyć całkowitą głębokość ablacji jako sumę obu składowych [65]:

$$L = L_{foto} + L_{termo} \quad (4)$$

$$L = \frac{1}{\alpha_{eff}} \ln \left(\frac{E_j}{E_j^{th}} \right) + A e^{\left(-\frac{E_a}{k_B T} \right)} \quad (5)$$

gdzie: E_j – energia jednostkowa impulsu laserowego (energia pojedynczego impulsu lasera mierzona na jednostkę powierzchni modyfikowanego tworzywa polimerowego), E_a - energia aktywacji ablacji (energia potencjalna jaką trzeba dostarczyć cząsteczce materiału aby oderwać ją od podłoża), A – stała, tzw. współczynnik częstości zderzeń, α_{eff} – efektywny współczynnik absorpcji, k_B – stała Boltzmanna.

W równaniu (5) można wyszczególnić dwie składowe: pierwsza z nich jest głębokością ablacji fotchemicznej, która wynika z prawa Lamberta-Beera, druga natomiast odzwierciedla głębokość ablacji fototermicznej opisaną prawem Arrheniusa. Jeżeli pominięta zostanie składowa termiczna wówczas można wykreślić charakterystykę szybkości ablacji laserowej w funkcji energii jednostkowej promieniowania laserowego (Rys. 2).



Rys. 2. Szybkość ablacji laserowej WW tworzywa polimerowego w funkcji energii jednostkowej E_j promieniowania laserowego

Powyżej progu ablacji fragmenty tworzywa polimerowego są odrywane z powierzchni materiału. Nie zachodzą przy tym istotne zmiany chemiczne, a jedynie zmiana geometrii powierzchni materiału. Natomiast poniżej progu ablacji mogą zachodzić reakcje fotochemiczne [70,71]. Szybkość ablacji laserowej zależy przede wszystkim od rodzaju modyfikowanego materiału, długości fali promieniowania laserowego, wartości energii jednostkowej impulsu laserowego. Proces ten jest wypadkową wielu zmiennych, w tym tłumienia wiązki lasera przez cząstki odrywające się od jego powierzchni, czy absorpcję dwustopniową, dlatego do jej opisu wykorzystywane są różne modele matematyczne [72,73,74].

Metody laserowego modyfikowania WW tworzyw polimerowych są szeroko stosowane w procesach przygotowawczych powierzchni do metalizowania. Modyfikacja jest stosunkowo prosta, daje możliwość kontroli, jest ekologiczna i szybka. Eliminuje niebezpieczne dla środowiska związki chemiczne używane w metodach chemicznego modyfikowania WW [46,75,76]. Metoda ta jest dedykowana dla modyfikowania małych powierzchni o skomplikowanych kształtach. Szczególne zastosowanie znalazła w procesach wytwarzania układów elektronicznych. Podobnie jak przy modyfikowaniu plazmowym działanie promieniowania laserowego może powodować zwiększenie chropowatości WW tworzywa polimerowego zwiększając wytrzymałość adhezyjną warstwy metalicznej do osnowy polimerowej. Działanie promieniowania lasera nie powoduje zmian w głębszych warstwach

osnowy polimerowej. Natomiast modyfikowanie laserowe w porównaniu z plazmowym jest procesem mniej czasochłonnym. Dzięki łatwemu sterowaniu możliwe jest dokładne i selektywne modyfikowanie powierzchni wytworu, to jest nadawanie pewnym ściśle określonym obszarom inne właściwości WW w porównaniu do pozostałego obszaru niemodyfikowanego.

1.2. Metody bezprądowego metalizowania materiałów polimerowych

Tworzywa polimerowe wcześniej przygotowane przy użyciu wyżej opisanych metod poddawane są metalizowaniu. Szeroko stosowanymi w przemyśle metodami osadzania warstw metalicznych są: metody fizycznego osadzania metalu z fazy gazowej (PVD), metody chemicznego osadzania metalu z fazy gazowej (CVD) oraz chemiczne metalizowanie bezprądowe. Działania te mają na celu w głównej mierze stworzenie na powierzchni tworzywa polimerowego dobrze zakotwiczonej warstwy przewodzącej. Najczęściej jest to proces przejściowy umożliwiający dalszą obróbkę tworzywa – metalizowanie prądowe. W dalszym ciągu pracy opisano pokrótce metody osadzania metalu na tworzywach polimerowych.

1.2.1. Fizyczne osadzania metalu z fazy gazowej.

Metody fizycznego osadzania metalu z fazy gazowej (PVD – ang. Physical Vapor Deposition) polegają na odparowaniu metalu z fazy stałej lub ciekłej w postaci cząstek lub atomów. Cząstki te w postaci gazowej są transportowane na powierzchnię wyrobu (wytworu) i kondensowane podczas kontaktu z warstwą wierzchnią wytworu. Prędkość procesu osadzania może sięgać 25 $\mu\text{m/s}$, natomiast grubość osadzanych powłok zwykle wynosi od jednego nanometra do kilku mikrometrów [77]. Otrzymane warstwy metaliczne charakteryzują się w wysoką czystością, dobrymi właściwościami trybologicznymi, bardzo wysoką twardością oraz wysoką odpornością na korozję [78,79]. Zasadniczymi etapami nanoszenia warstwy metalicznej w tych metodach są: kondensacja cząstek pary na podłożu, utworzenie zarodków krystalizacji, dalszy wzrost zarodków, tworzenie większych ziaren (krystalitów) koalescencja oraz wzrost warstwy [80]. Istotnym parametrem procesu osadzania PVD jest adhezja powłoki do podłoża wytworu. Zależy ona w dużej mierze od przygotowanie i czystości powierzchni produktu. Proces przygotowawczy polega na dwóch głównych etapach: chemicznego przygotowania powierzchni (usunięcie wszelkiego rodzaju zanieczyszczeń, np. tłuszczów, tlenków, smarów etc.) i/lub aktywacji warstwy wierzchniej i opcjonalnie jej podgrzania [81].

Metody PVD umożliwiają stosowanie czystych metali jako reagentów metalizacji zamiast ich szkodliwych związków – niebezpiecznych dla środowiska i samego człowieka. Możliwe jest stosowanie osadzania z wielu materiałów, czego rezultatem jest otrzymanie powłok o zróżnicowanych właściwościach. Główną wadą metod PVD jest brak powtarzalności struktury osadzanego metalu na podłożu. Podczas osadzania mogą tworzyć się związki, których skład chemiczny zależy od stosowanych reagentów, ich stężenia, rodzaju i ciśnienia użytego gazu w procesie osadzania czy szybkości kondensacji [82]. Kolejną istotną wadą tych metod jest wysoka cena stosowanej aparatury. Ponadto w metodach PVD istnieje problem z całkowitym pokryciem warstwą metaliczną powierzchni posiadającej zagłębienia (mikrozagłębienia). Natomiast wysoka wydajność procesu oraz unikalne właściwości (temperatura procesu poniżej 500°C, grubość powłok 3-5 μm , zapobieganie pęknięciom i rozszerzeniom podłoża przez naprężenia ściskające naniesionej powłoki) jakich nie można otrzymać stosując inne metody osadzania warstw metalicznych, częściowo kompensują wskazane niedogodności metod PVD. Metody te są dziś szeroko stosowane w mikroelektronice, biomedycynie, optyce, energetyce, przemyśle budowlanym oraz samochodowym [83,84].

Warstwy metaliczne otrzymane metodami PVD mogą charakteryzować różnymi właściwościami struktury powłoki. Głównymi parametrami mającymi wpływ na strukturę otrzymanej warstwy są: ciśnienie gazu, energia użytych cząstek (atomów/ionów), oraz temperatura podłoża. Ponadto istotny dla otrzymanych powłok jest skład chemiczny jak również struktura geometryczna podłoża [85,86,87]. Ważnym parametrem w procesie PVD jest odporność cieplna materiału podłoża. Determinuje ona właściwy dobór gęstości strumienia energii jonów padających na powierzchnię materiału. Przy niskiej odporności cieplnej na powierzchni ciała stałego może pojawić lokalny wzrost temperatury, który może sprzyjać uwalnianiu się cząstek z jej powierzchni. Wzrasta również ilość atomów uwalnianych (odrywanych) z podłoża materiału. Energia kinetyczna nanoszonych jonów determinuje przede wszystkim zarodkowanie, adhezję powłoki do podłoża oraz dalszy wzrost warstwy metalicznej [88].

Wytrzymałość adhezyjna do podłoża jest jedną z ważniejszych właściwości otrzymywanych powłok przy użyciu metod PVD. Gdy jej wartość jest zbyt niska wówczas naniesiona warstwa metaliczna może odpadać z powierzchni podłoża wytworu. Wytrzymałość adhezji zależy od czystości oraz właściwego przygotowania powierzchni podłoża, dlatego

czynności przygotowawcze są czynnikiem determinującym jakość otrzymanych powłok metalicznych.

W procesie przygotowania podłoża można wyróżnić dwa podstawowe etapy [77,81]:

- Chemiczne przygotowanie powierzchni – usunięcie z powierzchni wytworu zanieczyszczeń w tym szczególnie smarów, tłuszczów, słabo związanych z podłożem frakcji oligomerów.
- Jonowe przygotowanie powierzchni. Powierzchnia materiału jest poddana oddziaływaniu strumieniem jonów o energii umożliwiającej rozpylenie metalu. W etapie tym warstwa wierzchnia jest aktywowana i podgrzewana do żądanej temperatury.

Obecnie znanych jest kilkadziesiąt odmian i modyfikacji metod PVD, z czego do najważniejszych należą [89]:

Ewaporacyjne napylanie próżniowe (*vacuum evaporation*) – jest to metoda, w której metal jest odparowywany pod wpływem ciepła, najczęściej na skutek przepływającego przez niego prądu elektrycznego. Jest to metoda pierwsza historycznie. Umożliwia otrzymywanie cienkich warstw metalu. Jego wybór stanowi decydujące kryterium poprawności przeprowadzanego procesu. Podobnie ważnym parametrem jest temperatura prowadzonego doświadczenia. Wielką zaletą metody jest jej prostota, natomiast posiada ona wiele wad, m. in. możliwość nanoszenia tylko atomów pierwiastków czystych, gdyż w przypadku związków chemicznych ich podgrzewanie może spowodować parowanie w innych temperaturach, co z kolei może doprowadzić do niekontrolowanych reakcji chemicznych. W ogólności można nanosić kompozycje kilku materiałów, ale kontrola składu jest niewielka. Wadą jest również lokalnie usytuowane źródło metalu, co zmusza do odsunięcia pokrywanej powierzchni dla otrzymania bardziej równomiernie naniesionej warstwy metalu na wytworze chociaż i tak warstwy będą posiadały inną grubość na środku i na bokach powierzchni.

Rozpylanie (*Sputter deposition*) – jest procesem parowania nietermicznego, w którym fragmenty materiału (atomy/cząsteczki) oderwane są z powierzchni jego źródła – tak zwanej tarczy. Odrywanie tych fragmentów ma miejsce pod wpływem uderzeń jonów (najczęściej jonów argonu) w materiał tarczy. Jony te otrzymują energię i przyspieszenie pod wpływem silnego pola elektrycznego. Tarcza w kształcie walca, ma powierzchnię porównywalną z powierzchnią podłoża metalizowanego. Średnia energia kinetyczna atomów rozpylanych jest większa niż atomów odparowanych próżniowo. Większość energii oddziaływujących jonów

zamieniana jest w ciepło na powierzchni tarczy. Wydajność i szybkość procesu zależy między innymi od energii kinetycznej jonów, kąta padania oraz siły wiązania chemicznego atomów materiału tarczy [77]. W pierwszej fazie osadzania przyspieszone w polu elektrycznym jony uderzając w powierzchnię źródła metalu odrywają z jego powierzchni atomy/cząsteczki. Następnie docierają one do powierzchni pokrywanego wytworu, na powierzchni którego kondensują.

Jednym z rozwinięć metody rozpylania jest nanoszenie przy użyciu magnetronu. W tej metodzie do odparowania metalu osadzanego stosuje się silne pole magnetyczne, które jonizuje gaz, najczęściej argon. Jony argonu zostają przyspieszone w polu elektrycznym, czego efektem jest wzrost ich energii kinetycznej. Dalej kierowane są one na tarczę metalu, w kształcie płaskiego walca o powierzchni zbliżonej do powierzchni metalizowanego wytworu. Zaletą tej metody jest brak trudności związanych z punktowym źródłem metalu oraz możliwość otrzymania warstwy o określonym składzie chemicznym [77].

Napyłanie jonowe (ion plating) – jest metodą, która wykorzystuje ciągle lub okresowe oddziaływanie cząstkami metalu, wyodrębnionymi z plazmy i przyspieszonymi w kierunku podłoża wytworu. Źródłem atomów/cząstek materiału osadzanego może być odparowanie, rozpylanie, erozja łukowa lub ablacja laserowa tych atomów, cząstek, które następnie są poddane jonizacji. Ta z kolei zachodzi w osłonie gazów obojętnych lub reaktywnych. Daje to możliwość uzyskania jonów powstałych w wyniku: wyładowań koronowych, oddziaływania pól elektrycznych (zmiennych lub stałych) reakcji par metalu, czy innych źródeł emisji elektronów. Najbardziej powszechną formą tej metody jest proces w którym podłoże jest elektrodą służącą do generowania plazmy w otoczeniu gazu obojętnego na przykład argonu. Natomiast w reaktywnym napyłaniu proces zachodzi w otoczeniu gazów takich jak azot, tlen lub gazy węglowodorowe. Wówczas plazma dostarcza jonów atomów/cząsteczek gazów, które są przyspieszane i kierowane na powierzchnię wytworu, aby utworzyć związki tlenków i azotków. Plazma może być również generowana bez kontaktu z podłożem, a jony przyspieszane w kierunku warstwy metalizowanej. Oddziaływanie jonami na powierzchnię wytworu podczas wzrostu warstwy metalicznej wpływa na jej właściwości, które zależą od strumienia i masy jonów, kąta padania cząstek. Powoduje oczyszczenie i aktywację pokrywanej powierzchni. Właściwy dobór warunków doświadczenia może wpływać na poprawę własności warstwy metalizowanej oraz adhezję z podłożem. Do zalet tej metody można zaliczyć modyfikację warstwy metalizowanej na skutek kontroli strumienia jonów. Otrzymane powłoki metaliczne są trwałe, gęste, wykazują dobrą adhezję z podłożem.

Natomiast do wad należy zaliczyć: brak jednolitego oddziaływania na powierzchnię wytworu, włączenia się gazu w strukturę warstwy podłoża, spowodowanie nadmiernego naprężenia warstwy metalizowanej [77].

1.2.2. Chemiczne osadzania metalu z fazy gazowej

Metody chemicznego osadzania metalu z fazy gazowej polegają na tworzeniu warstw na powierzchni wytworu ze składników atmosfery gazowej – w wyniku chemicznej redukcji lub rozkładu gazowego prekursora chemicznego zawierającego atomy metalu. Można wyszczególnić trzy sposoby inicjacji reakcji poprzez [90,91]:

- plazmę (plazmowe CVD),
- promieniowanie (fotowspomagane CVD),
- promieniowanie (termiczne CVD).

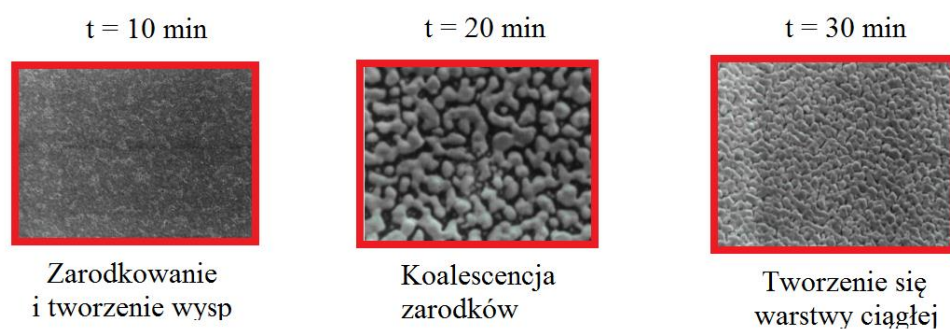
Z uwagi na wysoką temperaturę potrzebną do inicjowania i podtrzymywania reakcji chemicznych (nawet powyżej 1000°C) [77,81,92], które prowadzą do osadzania metalu na powierzchni wytworu, klasyczne metody CVD mają ograniczony zakres zastosowań. Stąd prowadzone są prace nad nowymi prekursorami metalizacji, których efektem ma być obniżenie temperatury metalizowania, co umożliwi zwiększenie zakresu zastosowań przy zachowaniu zalet procesu (duża wydajność i jakość warstw metalizowanych) [93,94]. Z uwagi na reakcje chemiczne zachodzące na powierzchni wytworu poddawanego metalizacji oraz w jego najbliższym otoczeniu, spada koncentracja atomów/cząsteczek (prekursorów), które biorą udział w metalizowaniu. Zjawisko to zachodzi na powierzchni, w obrębie bezpośrednio metalizowanego detalu oraz w ścisłym jego otoczeniu. Efektem tego jest powstanie znacznych różnic koncentracji atomów/cząsteczek prowadzących do wymuszenia przemieszczania się składników w kierunku podłoża. Ruch wyżej wymienionych prekursorów zależny jest również od gradientu temperatury w warstwie granicznej jak również od prędkości przepływu strumienia gazów [95].

Proces osadzania metalu z fazy gazowej posiada kilka etapów, z których wyszczególnić można następujące [80]:

- transport par prekursora w obecności gazu nośnego do strefy osadzania,
- adsorpcja prekursora na powierzchni wytworu,
- procesy chemiczne – zarodkowanie warstwy i jej wzrost,
- powstawanie produktów ubocznych,

- desorpcja produktów ubocznych,
- usuwanie produktów ubocznych z komory osadzania.

W obszarze na granicy faz mogą powstawać reakcje chemiczne prowadzące do powstania produktów pośrednich, aktywnych względem podłoża wytworu. Ich obecność wpływa pozytywnie na proces metalizacji jak również wzrost warstwy metalicznej. Własności wytworów, ich struktura i cały proces technologiczny zależy od znacznej ilości czynników, z których warte wymienienia są: budowa komory osadzania – jej geometria, ciśnienie panujące w reaktorze, właściwości podłoża, jednorodność gazu nośnego, jego prędkość przepływu i skład chemiczny, powierzchnia podłoża i jej właściwości chemiczne. W początkowej fazie procesu następuje adsorpcja cząstek prekursora. Z tych atomów (cząsteczek) tworzą się zarodki. Przekazywanie energii podłożu podczas zderzeń sprężystych przez atomy/cząsteczki, jest możliwe gdy energia atomów/cząsteczek padających na powierzchnię jest mniejsza niż energia desorpcji. Dla atomów metali energia desorpcji jest na poziomie od 0,1 do 0,5 eV. Daje to możliwość adsorpcji atomów metali ze strumienia gazów w temperaturze nie większej niż 10^5K . Na powierzchni wytworu następuje równowaga pomiędzy procesem adsorpcji i desorpcji. Znajdujące się na powierzchni atomy mogą migrować i łączyć się w większe skupiska, tworząc w ten sposób wielotomowe ziarna, będące zarodkami krystalizacji. Następnie poprzez koalescencję zarodków tworzą się tak zwane „wyspy”. Te z kolei zwiększają swój rozmiar tworząc ciągłą powłokę [80].



Rys. 3 Zmiany morfologii powierzchni warstwy srebra zależne od czasu osadzania [80]

Badania nad optymalizacją procesu metalizacji w celu obniżenia temperatury doprowadziły do zastosowania związków metaloorganicznych (MOCVD) [96]. Ten sposób osadzania jest o wiele bardziej złożony w porównaniu z metodą wysokotemperaturową i posiada kilka zakresów mających wpływ na jego przebieg. W tradycyjnej metodzie CVD szybkość wzrostu warstwy metalicznej jest zależna między innymi od temperatury podłoża,

ciśnienia panującego w komorze, jak również składu chemicznego fazy gazowej. Natomiast w metodzie MOCVD zależność tempa wzrostu w funkcji temperatury posiada następujące zakresy [80,90]:

- **Zakres kinetyczny** – dla niższych temperatur, w którym prędkość osadzania zależna jest od przebiegu reakcji na powierzchni wytworu. W tym zakresie szybkość wzrostu warstwy metalicznej przebiega według krzywej wykładniczej i rośnie wraz z temperaturą podłoża. Zależność tą można wyrazić równaniem Arrheniusa:

$$I_R = A \cdot e^{\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right)} \quad (6)$$

gdzie: I_R – szybkość procesu osadzania, A – współczynnik częstości zderzeń, E_A – energia aktywacji osadzania, R – stała gazowa, T – temperatura reakcji osadzania.

- **Zakres dyfuzyjny** – znajdujący się w przedziale temperatur średnich, w którym zauważalny jest dalszy wzrost prędkości osadzania, choć nie tak gwałtowny jak w poprzednim zakresie. Ograniczenie szybkości wzrostu uwarunkowane jest procesami dyfuzji lub transportu mas,
- **Zakres desorpcji** – zakres temperatur wysokich, gdzie zauważalny jest spadek prędkości osadzania. Powodem tego jest rozkład par prekursora, wzrost prędkości desorpcji warstwy prekursora oraz jej składników.

Jednym z czynników determinujących szybkość osadzania się warstwy metalicznej na wytworze jest ciśnienie wewnątrz reaktora. Jego spadek powoduje, że reakcje zachodzące w fazie gazowej zaczynają odgrywać mniejszą rolę w porównaniu do reakcji zachodzących na powierzchni metalizowanego detalu. Przy ciśnieniach o bardzo niskich wartościach transport cząsteczek z fazy gazowej praktycznie zanika. Wówczas tempo wzrostu warstwy metalicznej jest zależne od szybkości desorpcji atomów/cząsteczek z podłoża, temperatury gazu i temperatury wytworu.

W ogólnym ujęciu reakcje, które występują w procesie osadzania CVD można zakwalifikować do trzech grup:

- **Reakcje rozkładu** – zachodzą jako procesy wysokotemperaturowe (powyżej 600°C), oraz reakcje mające miejsce w temperaturze z przedziału od 20 do 600°C i dotyczą prekursorów. W pierwszym przypadku (powyżej 600°C) jako

prekursorów używa się najczęściej chlorków metali. Jednak w przypadku rozkładów niskotemperaturowych wówczas prekursorami są związki metaloorganiczne. Reakcje rozkładu prekursorów nie są skomplikowane, natomiast w praktycznym ujęciu pojawiają pewne trudności. Podczas rozkładu prekursorów występuje wiele reakcji, które prowadzą do otrzymania nie jednego ale kilku związków nielotnych. Sytuacja taka prowadzi do powstania niejednorodności strukturalnych i zanieczyszczeń w warstwie metalicznej [97].

- **Reakcje redukcji** – metoda umożliwia obniżenie temperatury procesu osadzania warstwy metalicznej na wytworze. Dzieje się tak dzięki zastosowaniu chemicznie aktywnego pierwiastka zwanego reduktorem, który ulega rozkładowi. Aktywność reduktora w stosunku do związku redukowanego determinuje szybkość reakcji, która nie może być nadto wysoka, by nie zachodziła w fazie gazowej i w ten sposób nie powodowała zarodkowania metalu i powstawania proszku tego metalu. Skutki zbyt szybkiej reakcji wpływają bowiem znacząco na właściwości i budowę warstwy metalicznej wytworu.
- **Reakcje transportu chemicznego** – w tym etapie osadzania materiał potrzebny do metalizowania transportowany jest w postaci związku lotnego w kierunku od źródła do powierzchni detalu metalizowanego. Dobór odpowiedniego prekursora determinuje tempo wzrostu warstwy metalicznej oraz jej strukturę. Badano również związki chemiczne aby opracować, na drodze syntezy takie, które umożliwiają prowadzenie procesu metalizowania przy dużych szybkościach osadzania warstwy, jednocześnie w niskich temperaturach. Wskutek realizacji tych badań, ustalono cechy, jakimi powinny się charakteryzować prekursorzy MOCVD [80,90,98]:
- odpowiednia lotność, tak aby otrzymać w umiarkowanych temperaturach parowania właściwe tempo wzrostu,
- stabilność dającą pewność, że rozkład nie wystąpi podczas parowania,
- wystarczająco dużą różnicę temperatur pomiędzy temperaturą parowania a rozkładu,
- wysoka czystość,
- rozkład nie wprowadzający zanieczyszczeń resztkowych,
- stabilność termiczna produktów ubocznych umożliwiającą łatwe ich usunięcie z reaktora,
- powszechnie produkowane, przy zaangażowaniu niewielkich kosztów,
- neutralne lub o niskim ryzyku dla otoczenia.

Wybór właściwego prekursora jest decyzją krytyczną – decyduje on bowiem o właściwościach warstwy metalicznej. Determinuje on również wybór metody CVD i parametry prowadzenia procesu [99]. Najczęstszymi metodami stosowanymi do określenia właściwości prekursorów są: analiza termogravimetryczna (TGA) oraz różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) [96,97,100].

1.2.3. Chemiczne metalizowanie bezprądowe

Metoda zwana jest również metodą chemiczną. Nie używa się w niej zewnętrznego źródła energii elektrycznej. Tworzenie się warstwy metalicznej na powierzchni wytworu jest efektem przepływu elektronów z metalu lub substancji redukującej do jonów metalu osadzanego znajdujących się w kąpeli. Przy czym cząstki metalu lub reduktora muszą być bardziej elektroujemne niż jony metalu osadzanego, znajdującego się w kąpeli [101]. Metoda ta znana jest od ponad osiemdziesięciu lat. Pierwszy patent z 1950 roku należał do Brennera i Riddella [102]. W tamtych latach proces przebiegał wolno i nieefektywnie a powstałe warstwy metaliczne były złej jakości – charakteryzowały się niewystarczającą adhezją do podłoża i niejednorodnością naniesionej warstwy [89,103,104]. Na przestrzeni lat udoskonalona metoda realizowana jest w wielu wariantach:

- **Metalizowanie na drodze wymiany.** Oparta na zjawisku powszechnie znanym – wypierania w roztworze przez metale mniej szlachetne (bardziej elektroujemne) metali bardziej szlachetnych (bardziej elektrododatnich). Schemat tej reakcji wygląda następująco:



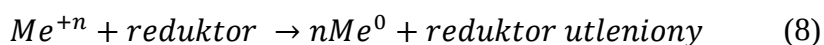
Przykładem takiego procesu może być zanurzenie żelaznego przedmiotu w roztworze siarczanu miedziowego, w efekcie czego element żelazny pokrywa się miedzią [105]. Proces zachodzi do momentu pokrycia całości powierzchni detalu miedzią tak, że roztwór kąpeli nie ma już kontaktu z żelazem. W ten sposób otrzymuje się powłoki bardzo cienkie od 0,02 do 0,5 μm . Natomiast szybkość reakcji zależy od następujących parametrów:

- stężenia roztworu,
- temperatury,
- różnicy potencjałów w szeregu napięciowym metalu pokrywającego i pokrywającego.

Prawidłowo przeprowadzony proces powinien wykorzystywać metale o niezbyt dużych odległościach w szeregu napięciowym metali. Niedotrzymanie tego warunku skutkuje dużą

intensywnością procesu i otrzymaniem nieprawidłowej powłoki. Przykładem zestawu składników o zbyt dużej różnicy potencjałów może być choćby cynk i srebro, natomiast zestawienie cyny i żelaza oraz niklu i żelaza nie wykazuje zbyt wielkiej odległości w szeregu napięciowym, dając dobry rezultat doświadczenia [103,105].

Metalizowanie przez redukcję chemiczną. Jest to proces polegający na redukcji pierwiastka (metalicznego) z postaci jonowej do postaci wolnej – metalicznej. Doświadczenie polega na przyłączeniu do jonu odpowiedniej liczby elektronów. Źródłem elektronów jest tak zwany reduktor – substancja zdolna do oddawania elektronów. Zachodząca reakcja opisana jest następującym równaniem:



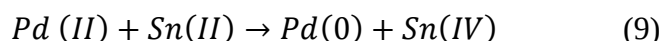
Najpowszechniej stosowane są związki organiczne. Redukcja inicjowana jest przez dodanie do kąpeli reduktora i przebiega w całej objętości roztworu. Natomiast tylko niewielka część metalu zredukowanego osadza się w postaci warstwy metalicznej na wytworze. Stąd metoda ta jest uznana za nieekonomiczną i dlatego stosowana jest tylko wtedy, gdy inne metody nie zdają egzaminu. Redukcja metali z soli prostych następuje zbyt szybko stąd otrzymane warstwy nie są najlepszej jakości. Dlatego zamiast soli prostych stosuje się związki kompleksowe metalu. W praktycznym ujęciu jej zastosowanie ma miejsce przy srebrzeniu nieprzewodników takich jak szkło czy tworzywa sztuczne, gdzie na wymienione wcześniej materiały nanosi się roztwór natryskowo za pomocą pistolet, w którym do mieszaniny zawierającej związku srebra, zostaje dodany reduktor, który jest przemieszany w dyszy urządzenia, tuż przed wyrzuceniem całości ze strumieniem powietrza na powierzchnię srebrzoną.

Szybkość osadzania warstwy na podłożu zależy od:

- trwałości związku kompleksowego,
- potencjału redoks,
- stężenia soli metalu,
- pH roztworu,
- temperatury procesu.

Metalizowanie katalityczne, w tym autokatalityczne. To szczególna odmiana pokrywania wytworu przez redukcję. Parametry doświadczenia takie jak stężenie i rodzaj związku metalu, reduktora oraz pozostałych składników są tak dobierane, aby w

przygotowanej kąpieli reakcja nie zachodziła. Dopiero bezpośredni kontakt roztworu z katalizatorem rozpoczyna proces, i co ważne redukcja zachodzi wyłącznie na powierzchni katalizatora. Zadaniem katalizatora jest zwiększenie szybkości reakcji na skutek zmniejszenia energii aktywacji reagujących cząstek lub atomów. Warunkiem koniecznym metody jest użycie jako katalizatora metalu osadzanego. Dzięki takiemu rozwiązaniu po pokryciu podłoża proces redukcji jest kontynuowany dzięki autokatalizie. Daje to możliwość otrzymania zakładanej grubości powłoki oraz ogranicza to straty materiałowe z uwagi na to, że reakcja redukcji przebiega tylko na powierzchni katalizującej. W przypadku powlekania warstwą metaliczną wytworów wykonanych z tworzyw sztucznych najczęstszym katalizatorem jest pallad. Pierwiastek ten musi być wcześniej osadzony na powierzchni wytworu. Gdy w procesie osadzania zastosuje się metal, który wykazuje się właściwościami katalizującymi wówczas tenże osadzany metal umożliwia kontynuowanie procesu redukcji w sposób autokatalityczny [103,105,106]. Katalizatory używane w procesie metalizowania chemicznego to głównie pallad, ale również miedź, srebro i złoto (w ograniczonym stopniu). Najbardziej powszechnym jest katalizator palladowo-cynowy, który powstaje na skutek reakcji soli palladu i cyny [89]:



W ten sposób osadzony pallad jest katalizatorem dla następnego etapu procesu – chemicznego pokrywania powierzchni wytworu wykonanego z tworzywa sztucznego warstwą metaliczną. Najczęściej osadzonym metalem na powierzchniach polimerowych jest miedź. Swoją powszechność zawdzięcza dużej przewodności elektrycznej oraz oddziaływaniu autokatalitycznemu. Miedziowanie jako proces technologiczny wykorzystywany szeroko w przemyśle elektronicznym przede wszystkim do produkcji obwodów drukowanych, układów scalonych oraz wytwarzania półprzewodników. Miedź jest również doskonałym podkładem dla następnych warstw metalu na przykład niklu. Powstałe warstwy metaliczne są grubości (dla miedzi) od 0,1 do 0,5 μm . Warto podkreślić, że współczynnik rozszerzalności cieplnej miedzi ($1,7 \frac{1}{^\circ\text{C}}$) jest zbliżony do współczynnika rozszerzalności termicznej większości polimerów (np. ABS $1,8 \div 2,0 \frac{1}{^\circ\text{C}}$).

Natomiast niklowanie chemiczne wykazuje się pewnymi zaletami w porównaniu do miedziowania. Kąpiele używane w tym procesie charakteryzują się mniejszą toksycznością oraz większą stabilnością chemiczną. Proces osadzania prowadzony jest z większą szybkością, a otrzymane w ten sposób warstwy wykazują lepszą adhezję do powierzchni polimerów.

Niklowanie natomiast prowadzi się w wyższej temperaturze, niż w przypadku miedziowania – do około 80°C. Otrzymane warstwy mają grubość od 0,3 do 0,8 μm [1,3,4].

1.3. Metalizowanie prądowe tworzyw polimerowych

Bezpośrednie metalizowanie tworzyw polimerowych nie jest możliwe (z wyjątkiem opisanych w dalszej części rozprawy polimerów i kompozytów przewodzących). Powodem tego jest wysoka wartość rezystywności powierzchniowej/skrośnej tych materiałów. Metalizowanie prądowe tworzyw polimerowych odbywa się po wcześniejszym przygotowaniu powierzchni przez naniesienie cienkiej warstwy metalicznej (metodami wcześniej opisanymi). Taką powierzchnię można uznać za warstwę metalu i stosować do jej dalszego metalizowania techniki galwaniczne. Jest to szczególnie istotne z uwagi na niezwykle cienkie warstwy nanoszone przy pomocy metod PVD czy CVD, które mogą ulec zniszczeniu w wyniku np. przepływu prądu o zbyt dużym natężeniu.

Innym sposobem stworzenia właściwych warunków dla metalizacji prądowej jest zmniejszenie rezystywności tworzywa. Realizuje się to przez zastosowanie napelnaczy przewodzących. Wówczas taki kompozyt, podobnie jak polimery przewodzące, można metalizować prądowo w sposób bezpośredni. W niniejszej pracy dokonano przeglądu najważniejszych pozycji naukowych, w których podejmowano próbę metalizacji prądowej wyżej wymienionych polimerów i kompozytów przewodzących.

1.3.1. Metody metalizowania prądowego

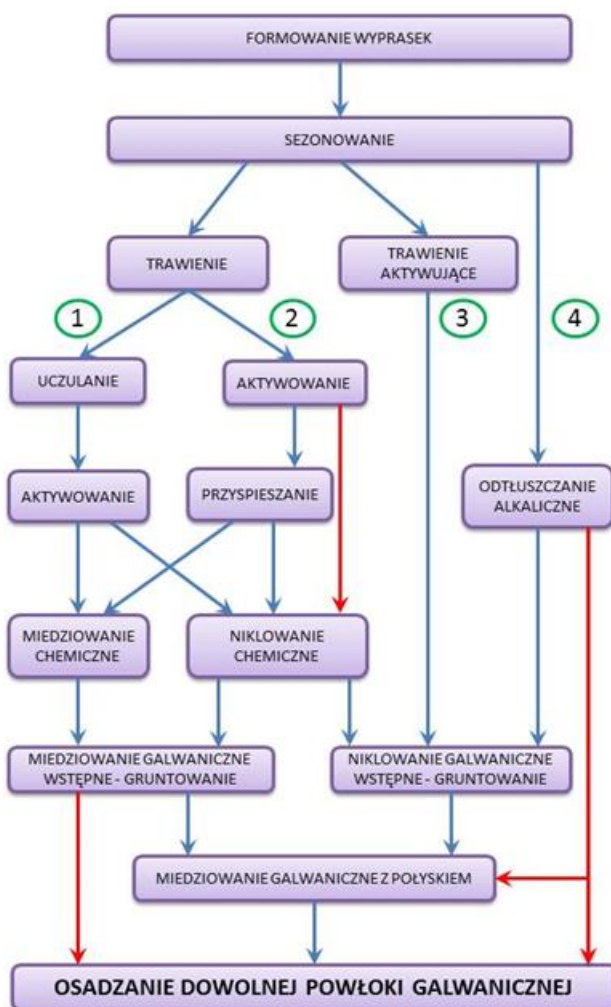
Metalizowanie elektrochemiczne jest metodą osadzania warstwy metalicznej na danym wytworze przy użyciu zewnętrznego źródła energii elektrycznej i jest efektem przepływu prądu elektrycznego pomiędzy dwoma elektrodami. Technologia pokrywania tworzyw polimerowych, wcześniej przygotowanych fizycznie/chemicznie/autokatalitycznie, metodą galwaniczną nie różni się od metod stosowanych przy pokrywaniu wytworów metalowych. Jest ona dobrze znana i opisana w literaturze techniczno-naukowej stąd nie jest zasadne zagłębiać się za nadto w tę tematykę. Warto natomiast uwypuklić problemy, które nie występują przy galwanicznym pokrywaniu elementów metalowych, a stanowią duże wyzwanie i problem techniczny przy powlekanii polimerów [103,104, 105].

Obórka technologiczna tworzywa polimerowego ma na celu przede wszystkim:

- rozwinięcie powierzchni tworzywa tak, aby zapewnić dobre zaczerpienie się na nim metalu,

- uzyskanie przewodności elektrycznej powierzchni tworzywa polimerowego na drodze redukcji chemicznej, w tym autokatalitycznej,
- pokrycie galwaniczne wytworu z tworzywa polimerowego.

Proces pokrywania warstwą metaliczną tworzywa sztucznego można podzielić na cztery sposoby, które prezentuje Rys. 4. Pierwszy z nich – po okresie sezonowania wytwór jest najpierw oczyszczany i odtłuszczany. Następnie detale są zanurzane w kąpieli trawiącej. Głównym składnikiem tych kąpiei są kwas siarkowy oraz związki chromu sześciowartościowego Cr(VI): bezwodnik chromowy, dwuchromiany, chromiany sodowe lub potasowe.



Rys. 4 Schemat przebiegu procesów technologicznych pokrywania galwanicznego tworzyw polimerowych wykonanych z ABS (kolorem niebieskim zaznaczono typowe drogi procesu, kolorem czerwonym nietypowe (nierekomendowane) przebiegi procesu)

Oprócz wymienionych składników w roztworze trawiącym występują również środki powierzchniowo-czynne i tzw. moderatory (dodatki łagodzące agresywność czynnika

trawiącego). Po wytrawieniu detal płucze się oraz zanurza w kąpeli redukującej (roztwór kwasu solnego 5-7%, siarczyny lub wodorosiarczyny). Redukcja ma na celu przeprowadzenie pozostałych resztek Cr(VI) do stanu Cr(III). Jest to konieczne z uwagi na pozostałości Cr(VI), które w następnych kąpielach będą miały charakter redukujący ingerując w przebieg procesu [105]. Po wykonaniu redukcji wytwór dokładnie jest płukany i zanurzany jest w kąpeli uczulającej. W skład roztworu wchodzi kwas solny (HCl) oraz chlorek cyny (SnCl_2). Kąpiel przeprowadza się w temperaturze otoczenia przez czas do kilku minut. Następnie detal poddany jest strumieniowi wody, celem usunięcia pozostałości detergentów. Tak przygotowany wytwór trafia do kąpeli aktywującej. Ten etap procesu ma na celu osadzenie niewielkich ilości metalu szlachetnego w miejscu jonów cyny. Kąpielami aktywującymi są roztwory soli srebra, złota, platyny i palladu. Na przykład azotan srebra (AgNO_3) i woda amoniakalna (NH_4OH) lub chlorek palladu i kwas solny. Po etapie aktywacji detal płucze się w wodzie, po czym przeprowadza się kąpiel chemicznego miedziowania. W tej części procesu otrzymuje się warstwę metaliczną na skutek osadzania bezprądowego o grubości od 0,1 do 0,3 μm . Następnie, po wcześniejszym płukaniu, detal wiesza się na uchwycie galwanizerskim i zanurza się w kąpeli gruntującej. Celem tego zabiegu jest otrzymanie warstwy o grubości 3 do 5 μm . Pogrubienie warstwy otrzymanej na drodze bezprądowego osadzania jest konieczne, aby ta cienka warstwa (od 0,1 do 0,3 μm) nie uległa uszkodzeniu przy stosowaniu standardowych gęstości prądu. Po zwiększeniu grubości warstwy metalicznej detal poddaje się dotrawieniu (kwas siarkowy 6-8%), płukaniu i pokrywa galwanicznie. Najczęściej, przed finalnym procesem galwanicznym, stosuje się miedziowanie z połyskiem – powłoka ta nie tylko wygładza mikrochropowatość powierzchni detalu ale również niweluje naprężenia pomiędzy warstwą wierzchnią (na przykład niklem) a podłożem (tworzywem). Naprężenia te są wynikiem różnych współczynników rozszerzalności termicznej polimeru oraz niklu. Na tak przygotowanej, błyszczącej powłoce miedzianej można osadzić dowolną powłokę galwaniczną [105].

Drugi ze sposobów (Rys. 4) pokrywania warstwą metaliczną tworzywa sztucznego jest modyfikacją pierwszego. Różni się od przebiegu klasycznego zastosowaniem kąpeli aktywowania w roztworach palladu zamiast kąpeli uczulania w roztworach soli cynawych,. Następnie zaadsorbowany w postaci jonowej pallad zostaje zredukowany do palladu metalicznego. Zaletą tego sposobu jest możliwość dobrania takich warunków i materiałów by adsorpcja palladu zachodziła prawie wyłącznie na powierzchni polimeru.

Trzeci ze sposobów pokrywania warstwą metaliczną tworzywa polimerowego jest udoskonaleniem opisywanego procesu. Połączono w jedną operację trawienie, uczulanie oraz aktywację.

Natomiast przebieg czwartego ze sposobów odnosi polimerów przewodzących i przewodzących kompozytów polimerowych charakteryzują się niską rezystywnością, pozwalającą na bezpośrednią metalizację. Po odtłuszczeniu detalu można przystąpić bezpośrednio do pokrywania galwanicznego.

Z uwagi na szczególną strukturę oraz skład chemiczny wytworów z ABS powłoki galwaniczne wykazują w tym przypadku lepszą przyczepność w porównaniu do innych tworzyw polimerowych, np. polistyrenu czy poliamidu. Jest tak dlatego, że w tym tworzywie znajduje się pewna ilość butadienu w postaci fazy rozproszonej – cząstek o kształcie kulistym o średnicach nie większych niż $1\mu\text{m}$, rozłożonych dość równomiernie w objętości tworzywa. Faza ta jest mniej odporna chemicznie od fazy akrylonitrylu-styrenu – szczególnie mniej odporna na utlenianie. Dzięki obróbce w środowisku kwaśnym faza butadienowa ulega wytrawieniu co powoduje powstanie w materiale mikrojam, których średnice otworów wejściowych są mniejsze od średnic powstałych jam. Przy tak przygotowanej strukturze, osadzanie metalu powoduje to mechaniczne zakotwienie warstwy metalicznej w tworzywie [107]. Wyrwanie czy oderwanie tak osadzonej warstwy nie jest możliwe bez uszkodzenia tworzywa. Z uwagi na to że, rozmiar miejsc po wytrawieniu jest rzędu $1\mu\text{m}$, to uzyskuje się powierzchnie wytworu delikatnie zmatowioną. Następny etap procesu – miedziowanie z połyskiem niweluje te nierówności dając wygładzenie powierzchni. Zbyt duży czas ekspozycji tworzywa na trawienie może spowodować zanik korzystnej struktury warstwy wierzchniej. Wówczas wloty (wejścia) do jam ulegają powiększeniu i osiągają rozmiar średnicy samej jamy lub nawet większe. Przy takim podłożu nie możliwe jest właściwe zakotwiczenie warstwy metalicznej [105].

1.3.2. Metalizowanie prądowe warstw metalicznych

Osadzane elektrolitycznie metale mają strukturę krystaliczną a zewnętrzna postać osadzanych powłok zależy przede wszystkim od szybkości wzrostu kryształów i szybkości powstawania nowych zarodków krystalicznych. Przy sprzyjających warunkach powstawania zarodków kryształów otrzymuje się drobnoziarnistą warstwę metaliczną. Gdy liczba zarodków jest mała lecz ich tempo wzrostu jest szybkie, wówczas powstają stosunkowo duże kryształy. Głównymi czynnikami wpływającymi na stan i wygląd powłoki są [105]:

- **Gęstość prądu** – definiowana jako stosunek całkowitego natężenia prądu I do całkowitej powierzchni S . Niskie gęstości prądu powodują, że redukcja jonów następuje powoli, a szybkość wzrostu powstałych już na powierzchni zarodków jest większa niż szybkość powstawania nowych zarodków. Sprzyja to powstawaniu powłok grubokrystalicznych. Natomiast większa gęstość prądu zwiększa szybkość powstawania zarodków. Skutkuje to powstawaniem drobnoziarnistej powłoki. Gdy oddziałuje się bardzo dużymi gęstościami prądu wówczas w pobliżu katody znacząco maleje stężenie redukujących się jonów. Powoduje to tendencje wzrostu kryształów w kierunku warstw roztworu o większym stężeniu jonów. Sprzyja to powstawaniu dendrycznych narostów na podłożu. Przy dużych wartościach gęstości prądu może dochodzić do wydzielania się wodoru, co może prowadzić do powstania porowatych i gąbczastych powłok. Wyładowanie jonów wodorowych skutkuje spadkiem ich stężenia w pobliżu katody, a co za tym idzie zubożeniem tego obszaru. Prowadzić to może do osadzania wraz z metalem wodorotlenków lub soli zasadowych. Obecność wodorotlenków może powodować również rozdrobnienie ziarna oraz pociemnienie powłoki. Również rodzaj płynącego prądu ma wpływ na stan i wygląd powłoki. Stwierdzono, że stosując określoną pulsację prądu można uzyskać zmniejszenie porowatości nanoszonych powłok [108,109].
- **Stężenie elektrolitu** – powiązane jest ściśle z gęstością prądu oraz mieszaniem kąpieli galwanicznej. Zwiększenie stężenia lub mieszanie elektrolitu umożliwia stosowanie większych gęstości prądu bez obawy tworzenia się struktury grubokrystalicznej lub wydzielania się wodoru. Kąpiele galwaniczne o dużym stężeniu elektrolitu skutkują otrzymaniem powłok bardziej zwartych i dobrze przyczepnych. Większe stężenie elektrolitu zwiększa jego przewodność, zmniejsza się spadek napięcia i wpływa korzystnie na głębokość kąpieli (zwana czasami zdolnością rozpraszania – tendencja do osadzania na całej powierzchni powłoki o jednakowej grubości [110]). Ze wzrostem stężenia elektrolitu spada szybkość powstawania zarodków, co powoduje spadek szybkości wzrostu kryształów w kierunku prostopadłym do powierzchni.
- **Rodzaj elektrolitu** – rodzaj elektrolitu ma kluczowy wpływ na charakter powłoki. Przykładowo miedź z roztworu kompleksowych cyjanków wydzielą się w postaci drobnokrystalicznej, natomiast z roztworu siarczanów (bez dodatków nabłyszczających) – w postaci grubokrystalicznej. W praktyce używa się często kąpieli

zawierających osadzany metal w postaci kompleksowego cyjanku. Powłoki otrzymywane w ten sposób charakteryzują się powierzchnią drobnoziarnistą.

- **Temperatura kąpeli galwanicznej** – wzrost temperatury sprzyja dyfuzji, co zapobiega powstawaniu gruboziarnistej struktury lub powłok gąbczastych przy dużych gęstościach prądu. Jednocześnie zwiększa szybkość wzrostu kryształów co sprzyja jednak powstawaniu powłoki gruboziarnistej. Wzrost temperatury odpowiedzialny jest również za spadek nadnapięcia wodoru (nadnapięcie – odchylenie potencjału elektrody od wartości równowagi przy przepływie prądu [110]), co sprzyja wydzielaniu się wodoru gazowego. Powoduje to zmniejszenie kwasowości roztworu w przestrzeni przy katodzie oraz wydzielanie się soli zasadowych. Wzrost temperatury powoduje również wzrost przewodności roztworu, a co za tym idzie zmniejszenie spadku napięcia w kąpeli. Innym skutkiem wyższej temperatury jest spadek polaryzacji co pogarsza głębokość kąpeli. Pogorszenie głębokości kąpeli kompensowane jest wzrostem przewodności kąpeli galwanicznej. W ogólności stosowanie nieznacznie wyższych temperatur od temperatury pokojowej jest korzystne dla procesu osadzania powłok.
- **Mieszanie kąpeli** – skutkuje zmniejszeniem warstwy dyfuzyjnej zatem umożliwia zwiększenie gęstości prądu a w konsekwencji szybkości osadzania. Powoduje również polepszenie odprowadzania jonów z powierzchni anody, zmniejsza polaryzację anodową i umożliwia podwyższenie wydajności anodowej. Mieszanie odgrywa kluczową rolę w nabłyszczaniu – umożliwia lepszy transport do katody związków nabłyszczających, które najczęściej są obojętne elektrycznie.
- **Obecność substancji powierzchniowo czynnych.** Często metale redukują się do postaci dużych kryształów (np. z kąpeli octanowych – podczas ołowiowania). Natomiast w obecności niewielkich ilości substancji koloidalnych lub związków powierzchniowo czynnych otrzymuje się powłoki wygładzone o zadawalającej jakości. Dodatki nabłyszczające powodują obniżenie napięcia powierzchniowego, co ułatwia odrywanie się pęcherzyków wodoru od powierzchni katody. Dodatki te ulegają adsorpcji na zarodkach kryształu, hamując ich wzrost przez co wyładowujące się jony muszą tworzyć nowe zarodki. Powoduje to powstanie drobnokrystalicznych powłok. Natomiast zbyt duże stężenie substancji nabłyszczających spowodować może powstanie kruchych powłok o słabej adhezji do podłoża.
- **Właściwości podłoża, na którym osadza się powłokę.** Materiał podłoża odgrywa decydującą rolę w procesie osadzania powłoki galwanicznej. Wykazano w wielu

przypadkach, że orientacja kryształów w pierwszych warstwach powłoki jest przedłużeniem struktury materiału podłoża. Istotna jest zatem czystość chemiczna metalu elektrody, stan jej powierzchni, zanieczyszczenia (tlenki metalu, tłuszcze, smary).

1.3.3. Metalizowanie polimerów przewodzących

Polimery przewodzące, znane jako "polimery sprzężone", lub polimery przewodzące „wewnętrznie” to wielocząsteczkowe związki posiadające system sprzężonych wiązań w łańcuchu głównym. Przewodzenie elektronów odbywa się wzdłuż łańcucha głównego polimeru i jest możliwe dzięki obecności wiązań sprzężonych. Mechanizm przewodnictwa związany jest z obecnością energetycznego pasma przewodzenia wynikającego z delokalizacji elektronów w wiązaniach podwójnych. Elektrony mogą być uwalniane z jednego ze sprzężonych wiązań podwójnych obecnych w łańcuchu. Pierwiastki takie jak jod lub sód wprowadzone do takiego materiału polimerowego mogą oddawać elektrony, które jako wolne elektrony przyczyniają się do zwiększenia przewodnictwa. Zastosowanie zewnętrznego pola elektrycznego powoduje uporządkowany ruch tych elektronów. Inną grupą polimerów przewodzących są polimery, które połączone są z makrocząsteczkami zawierającymi grupy zdolne do dysocjacji jonowej - lub zawierające grupy zdolne do odwracalnych reakcji redoks. Reakcje te obejmują wymianę elektronów między grupą oddającą elektrony (reduktorem) a grupą przyjmującą elektrony (utleniaczem). Przewodzenie opiera się na zasadzie transferu elektronów między grupami redoks [111,112]. Najczęściej opisywanymi w literaturze polimerami przewodzącymi są: poliacetylen (PAC), polianilina (PANi), polipirol (PPy), politiofen (PT), poli (p-fenylene) (PPP), poli (3,4-etylenodioksytiofen) (PEDOT) [113,114].

Poliacetylen (PAC) - jest sprzężonym polimerem o różnych właściwościach, w tym: przewodnictwie elektrycznym (niedomieszkowany polimer posiada przewodnictwo na poziomie 10^{-7} S/cm), fotoprzewodnictwie, przepuszczalności gazów i innych [115,116,117,118,119,120,121]. Domieszkowany jodem, chlorem i bromem ma przewodność elektryczną 10^9 razy większą niż bez tych dodatków. Ekspozycja na powietrze zmienia jego właściwości - z wysoce elastycznego staje się kruchy i traci srebrzysty połysk. Zmiany te są również skorelowane ze spadkiem przewodności elektrycznej [122,123].

Politiofen (PT) - należy do grupy polimerów przewodzących prąd elektryczny, który w czystej postaci wykazuje przewodnictwo na poziomie 10^{-9} S/cm, natomiast po domieszkowaniu wartość ta wzrasta do 10^3 S/cm. Jest rozpuszczalny w wielu rozpuszczalnikach organicznych,

zarówno domieszkowany, jak i niedomieszkowany [124,125]. Oprócz dobrego przewodnictwa elektrycznego, politiofen wykazuje silną elektroluminescencję [126].

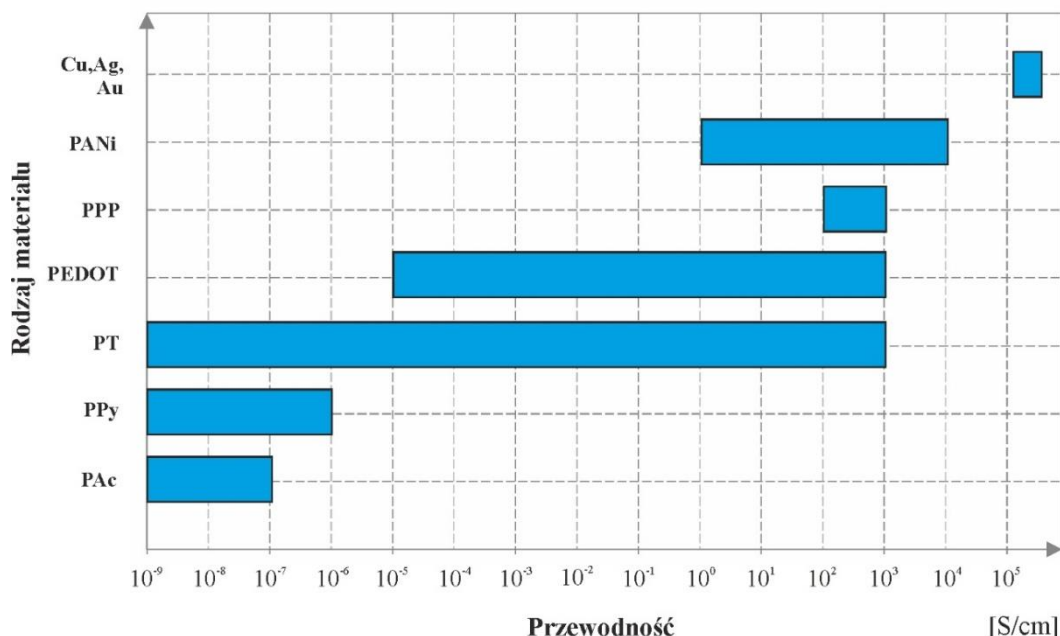
Polipirol (PPy) - wytwarzany w procesie elektropolimeryzacji lub na drodze syntezy chemicznej, charakteryzuje się biokompatybilnością, co umożliwia jego zastosowanie w różnego rodzaju biosensorach [127,128]. Może być stosowany m.in. w implantach neuronowych [129]. Przewodnictwo elektryczne czystego, niedomieszkowanego polipirolu mieści się w zakresie od 10^1 do 10^2 S/cm [128]. Domieszkowanie substancjami takimi jak AsF_5 , SbF_3 , AlCl_3 , ZrCl_5 poprawia przewodnictwo do poziomu charakterystycznego dla metali.

Poli(p-fenylene) (PPP) – polimer posiadający przewodnictwo elektryczne w zakresie od 10^2 do 10^3 S/cm [130,131]. Jego właściwości elektryczne mogą być dalej modyfikowane przez domieszkowanie [114]. Pochodna polifenylenu - poli (p-fenyleneowinyli) wykazuje silne właściwości elektroluminescencyjne i nieliniowe właściwości optyczne. Po przyłożeniu źródła prądu polimer emituje światło (w zakresie od ok. 495 do ok. 589 nm). Dzięki tym właściwościom znajduje zastosowanie w budowie wyświetlaczy OLED (Organic Light-Emitting Diode) [131].

Polianilina (PANi) - powstaje w wyniku anodowego utleniania aniliny w kwasie siarkowym [132] i charakteryzuje się wysoką przewodnością elektryczną, prostą syntezą i wysoką stabilnością w warunkach atmosferycznych [133]. W czystej postaci osiąga przewodność do 10^4 S/cm [122]. Domieszkowana polianilina znalazła zastosowanie w lakierach i mieszaninach absorbujących promieniowanie mikrofalowe. Jest doskonałym materiałem antystatycznym, stosowanym również w bateriach litowo-polimerowych jako elektrody zanurzone w roztworze elektrolitu. Posiada właściwości elektroluminescencyjne, stąd znajduje zastosowanie w produkcji polimerowych diod LED i wyświetlaczy OLED. PANi jest również wykorzystywana do produkcji czujników stosowanych w biomateriałach [134] lub jako osnowa dla nanokompozytów [135,136].

Poli(3,4-etylenodioksytiofen) (PEDOT) - przezroczysty i wysoce przewodzący polimer zaliczany do polimerów elektrochromowych zmieniający swój kolor pod wpływem przepływu prądu elektrycznego. Przy odpowiedniej kontroli warunków produkcji, przewodnictwo elektryczne warstwy PEDOT może być modyfikowane w zakresie od $1 \cdot 10^{-5}$ do $1 \cdot 10^3$ S/cm [137]. Opisano nawet, że polimer ten może osiągać przewodność elektryczną około $4,6 \cdot 10^3$ S/cm [138]. Może być stosowany w wyświetlaczach OLED, panelach dotykowych, bateriach

litowo-polimerowych (odwracalne ogniwa galwaniczne), organicznych ogniwach fotowoltaicznych lub jako składnik powłok antystatycznych [131,137].



Rys. 5 Porównanie zakresu przewodności elektrycznej polimerów przewodzących i metali (Cu, Au, Ag)

Rys. 5 ilustruje porównanie zakresów przewodności polimerów przewodzących „wewnętrznie” oraz metali takich jak złoto, srebro i miedź. Niższa wartość słupka dla danego polimeru odpowiada wartości przewodności niezmodyfikowanego polimeru. Podobnie, najwyższa wartość słupka odpowiada przewodności polimeru po modyfikacji. Można zaobserwować, że z wyjątkiem PANi, wszystkie pozostałe polimery mają wartość przewodnictwa elektrycznego o kilka rzędów wielkości niższą niż wspomniane metale. Oznacza to istotny problem z metalizacją prądową tychże materiałów, ponieważ natężenie prądu przepływającego przez kąpiel galwanizerską zależy właśnie od przewodności elektrycznej elektrody, na której nanoszona ma być warstwa metaliczna, w tym przypadku polimeru przewodzącego. Decyduje to o jakości, wydajności i szybkości procesu powlekania.

Polimery przewodzące wewnętrznie zaczęto wykorzystywać jako powłokę do metalizacji prądowej dielektryków, w tym materiałów polimerowych. Naukowcy pod kierownictwem Yfantis wykorzystali PPy jako powłokę dla podłoża z ABS i FR4 (żywica epoksydowa wzmocniona włóknem szklanym) [139]. Próbki ABS lub FR4 zanurzono w roztworze $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, a następnie dodano wodny roztwór pirolu, co spowodowało chemiczną

polimeryzację pirolu do polipirolu na powierzchni podłoża. Następnie przygotowane próbki poddano metalizowaniu prądowemu w kąpeli zawierającej jony miedzi. Wyniki pokazały, że miedź początkowo osadzała się na powierzchni, w pobliżu przyłącza elektrycznego. Dalszy wzrost następował szybciej w obszarze wcześniej osadzonej miedzi niż w pozostałej części warstwy PPy. Stwierdzono, że chociaż warstwa PPy miała wystarczającą przewodność elektryczną do osadzania prądowego, jej wartość była znacznie niższa niż samej miedzi, a zatem pokrycie powierzchni polimeru warstwą metaliczną było nieskuteczne [139].

Hepel wraz ze współpracownikami zbadali wpływ wymiany jonowej PPy na osadzanie miedzi i niklu na elektrodach złotych [140]. W badaniu tym wykorzystano technikę EQCM (Electrochemical Quartz Crystal Microbalance), która umożliwiła monitorowanie zmiany masy elektrody związanej z osadzaniem lub wymianą jonów między warstwą powierzchniową a elektrolitem. Zastosowano trzy rodzaje elektrod: elektrodę złotą bez powłoki polimerowej, elektrodę pokrytą niedomieszkowanym PPy oraz elektrodę pokrytą mieszaniną PPy i sulfonianu polistyrenu (PSS). Stwierdzono, że rodzaj i właściwości powierzchni podłoża mają istotne znaczenie dla początkowego procesu osadzania. Warstwy PPy otrzymane w wyniku elektropolimeryzacji w obecności jonów zachowują się jak membrana anionowymienna - półprzepuszczalna membrana przeznaczona do transportu anionów [141]. Natomiast, warstwa stanowiąca mieszaninę PPy/PSS, w której aniony PSS zostały trwale uwięzione, działała jak membrana kationowymienna, umożliwiając transport kationów. W kąpeli metalizacyjnej zastosowano roztwór CuSO_4 , a metalizację przeprowadzono przy różnych napięciach w odstępach czasowych wynoszących 30 sekund. Uzyskano wyższą szybkość osadzania warstwy miedzi na mieszaninie PPy/PSS w porównaniu z czystym PPy. W wyniku eksperymentu na elektrodzie pokrytej czystym PPy osadziło się $4,9 \mu\text{g}$ miedzi, a na elektrodzie pokrytej PPy/PSS około $6,6 \mu\text{g}$. Stwierdzono, że miedź osadzała się nie tylko na powierzchni, ale również przenikała do wnętrza porów polimeru, powodując powstawanie kompozytowej warstwy powierzchniowej PPy/PSS/Cu.

Badano także procesy osadzania miedzi na polipirolu poprzez elektoredukcyjne wytrącanie z kompleksów miedzi [142]. Warstwa polimeru została osadzona na elektrodach węglowych. Badania przeprowadzono metodą RDE (Rotating Disk Electrode), w której podczas eksperymentu wykorzystywany jest układ trzech obracających się elektrod, indukujących strumień jonów metalu do elektrody [143]. Metoda ta jest również wykorzystywana w badaniach mechanizmów związanych z reakcjami redoks. Ilość wprowadzonego metalu oszacowano na podstawie pomiarów kulometrycznych. Zbadano również morfologię warstw

polimerowych i rozmieszczenie cząstek metalu za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). W artykule tym stwierdzono, że proces zarodkowania początkowo zachodzi na granicy elektrody i polimeru. Następnie następuje wzrost na powierzchni warstwy polimeru. Wykazano również, że osnowa polimerowa zawiera dobrze rozproszone wtrącenia cząstek miedzi.

Badacze pod kierunkiem Nichols'a przeanalizowali początkowe etapy osadzania miedzi na powierzchni polimeru [144]. Czysta warstwa PPy o grubości około 35 μm i przewodności elektrycznej 150 S/cm została pokryta złotem jako elektrodą. Zaobserwowano, że zarodkowanie miedzi następuje najpierw w miejscach defektów powierzchniowych, takich jak krawędzie warstwy polimeru. W początkowej fazie osadzanie nie występuje na płaskiej centralnej powierzchni próbki. Wzrost lokalnie osadzonych aglomeratów miedzi zachodzi głównie poprzecznie do powierzchni podłoża i prowadzi do pełnego pokrycia powierzchni. Wykazano również, że niższy potencjał jest odpowiedzialny za szybkość wzrostu warstwy metalicznej.

Elektroosadzanie miedzi na cienkich warstwach PEDOT było również przedmiotem badań [145]. Eksperymenty galwaniczne przeprowadzono w prostym, jednokomorowym ogniwie elektrochemicznym zawierającym elektrodę z folii miedzianej pokrytej PEDOT jako elektrodę roboczą i elektrodę odniesienia. Jako elektrolit zastosowano roztwór $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$. Grubość osadzonej warstwy została określona za pomocą spektroskopii fluorescencyjnej. Zauważono, że potencjał elektryczny w warstwie polimeru nie był stały, ale zmieniał się wzdłuż długości próbki. Spowodowało to spadek szybkości osadzania miedzi wraz ze wzrostem odległości od kontaktu z elektrodą. Pomiary SEM wykazały, że aglomeraty miedzi początkowo tworzą się tylko w pobliżu elektrody. Ich dalszy wzrost ma charakter dendrytyczny, a w końcowej fazie łączą się, tworząc ciągłą warstwę.

Literatura specjalistyczna z zakresu metalizacji prądowej polimerów przewodzących nie zawiera zbyt wielu pozycji. Może to wynikać z niezadowalających wyników metalizacji (brak jednorodnych warstw na całej powierzchni polimeru). W pracach [139,142,145] uzyskano podobne wyniki. Początkowo warstwa metaliczna tworzyła się w pobliżu styku elektrycznego. Wykazano, że skuteczność metalizacji maleje wraz ze wzrostem odległości od punktu styku elektrod. Wynika to z proporcjonalnej zależności przewodności elektrycznej od długości odcinka przewodzącego polimeru. Pole elektryczne ma większą wartość w pobliżu styku elektrody z polimerem przewodzącym. Stąd zjawisko osadzania warstwy metalicznej zachodzi

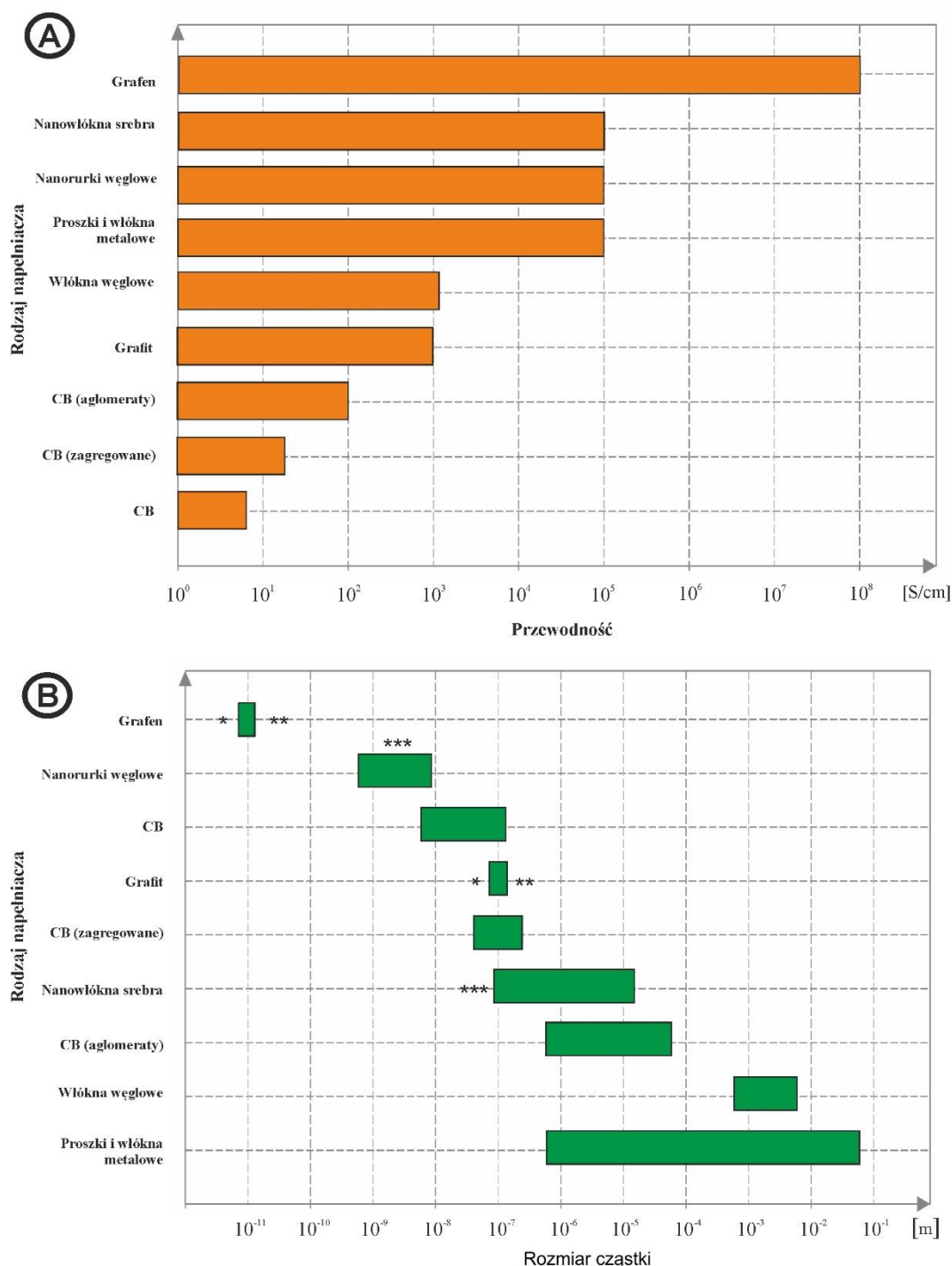
bardziej efektywnie w obszarze kontaktu elektrycznego i zanika w miarę oddalania się od niego. W pracy [140] przedstawiono wyniki metalizacji PPy i jego mieszaniny z PPS. Interesujące jest to, że wprowadzenie napelniacza przewodzącego, jakim jest PPS, spowodowało powstanie grubszych warstw metalicznych oraz włączenie ziaren miedzi do osnowy polimerowej, dzięki czemu uzyskano nowy kompozyt polimerowy o bardzo dobrych właściwościach adhezyjnych warstwy metalicznej. Badania z pracy [144] wykazały, że metalizacja PPy jest bardziej efektywna w miejscach defektów, np. na krawędziach elektrod polimerowych.

1.3.4. Kompozyty przewodzące i ich metalizowanie prądowe

Zastosowanie metody metalizowania prądowego generalnie nie jest możliwe w przypadku tworzyw polimerów. Wynika to z wartości przewodności elektrycznej tych materiałów. Natomiast możliwe jest połączenie materiału polimerowego z przewodzącymi napelniaczami w celu zwiększenia przewodności elektrycznej. Najczęściej stosowanymi napelniaczami przewodzącymi są cząstki metalu, włókna metalowe, sadza, grafit, grafen, nanorurki węglowe i włókna węglowe. Przewodność elektryczna tych kompozytów zależy głównie od udziału objętościowego napelniacza przewodzącego i jego przewodności elektrycznej. Małe cząstki napelniacza skutkują dużymi odległościami między ich centrami, co oznacza, że przewodność całego kompozytu jest ograniczona do przewodności elektrycznej osnowy polimerowej (w zależności od wyboru materiału osnowy) [146]. Zwiększenie liczby cząstek napelniacza zmniejsza odległości między nimi, aż do osiągnięcia pewnej wartości krytycznej, przy której następuje gwałtowny wzrost przewodności elektrycznej. Ta krytyczna wartość nazywana jest progiem perkolacji – zawartość napelniacza, powyżej której w osnowie kompozytowej tworzą się ciągłe obszary przewodzące. Przewodność elektryczna może różnić się o kilka rzędów wielkości przy niewielkich różnicach w zawartości napelniacza. Dopiero, gdy jego zawartość jest wystarczająco duża, liczne obszary przewodzące tworzą trójwymiarową sieć przewodzącą. Wówczas dalszy wzrost objętości napelniacza nie powoduje znaczących zmian przewodności [147,148,149,150].

Na Rys. 6 zestawiono najczęściej stosowane napelniacze. Pokazano poziomy przewodności elektrycznej i wielkość cząstek napelniaczy dodawanych do osnów polimerowych. Niższa wartość każdego słupka danych odpowiada minimalnej wartości rozmiaru cząstki i analogicznie, najwyższa wartość słupka danych odpowiada maksymalnej wartości cząstki napelniacza. W przypadku grafenu i grafitu trudno jest mówić o wielkości cząstek, dlatego wprowadzono pojęcie odległości między sąsiednimi atomami w jednej

warstwie (*) i odległości między warstwami (**). Podobnie w przypadku nanorurek węglowych (CNT) i nanowłókien srebra (AgNWs) - długość cząsteczki pokazana jako wyższa wartość słupka pomiarowego, natomiast niższa wartość słupka odpowiada wartości średnicy rurki (***). Te szczególne przypadki są oznaczone znacznikami na Rys. 6b.



Rys. 6 Wybrane napelniacze przewodzące: a) porównanie przewodności elektrycznej, b) porównanie rozmiaru cząstek. Opracowano na podstawie [151,152,153,154,155,156,157,158,159,160,161,162,163,164,165,166,167]

Warto zwrócić szczególną uwagę na grafen i nanorurki węglowe. Dodanie tych napełniaczy do osnowy polimerowej znacząco zmienia właściwości elektryczne kompozytu polimerowego. Grafen charakteryzuje się wysoką przewodnością elektryczną, sięgającą 10^8 S/cm i pozwala na uzyskanie wysokich gęstości prądu rzędu 10^8 A/cm², czyli kilkukrotnie więcej niż w przypadku przewodników metalicznych. Jest to bardzo ważna cecha, która może wpływać na wydajność i szybkość procesu metalizacji kompozytu polimerowego. Nanorurki są również stosowane jako napełniacze. Jednościenne nanorurki (SWCNT) mają właściwości przewodzące i półprzewodnikowe, podczas gdy wielościenne nanorurki węglowe (MWCNT) mają właściwości przewodzące [168,169]. Przy wyborze napełniacza warto zwrócić uwagę na wielkość cząstek. Napełniacze powinny być stosowane w różnych skalach: milimetrów, mikrometrów i nanometrów. Pozwala to na stworzenie ścieżek przewodzących wewnątrz osnowy polimerowej. Należy również zwrócić uwagę na współczynnik kształtu cząstek napełniacza (stosunek długości do szerokości/średnicy). Wysoka wartość współczynnika kształtu jest odpowiedzialna za znaczne obniżenie progu perkolacji kompozytu polimerowego. Pozwala to na metalizację prądową kompozytu przy niższym udziale procentowym napełniacza [170,171].

W pracy [172] przedstawiono badania kompozytu o osnowie z polilaktydu (PLA) z dodatkiem wielościennej nanorurki węglowej (MWCNT) oraz sadzy przewodzącej (CB). Napełniacze zostały zdyspergowane i zmieszane w roztworze polimeru poddanym działaniu ultradźwięków. Rozpuszczalnikiem PLA był chlorek etylenu i chloroform, który powodował dobrą dyspersję nanorurek. Rozpuszczalnik został następnie usunięty przez filtrację i suszenie w temperaturze około 60°C (przez 6 godzin), aby zapobiec agregacji cząstek napełniacza. Próbkę została następnie sprasowana w temperaturze około 180°C. Ich przewodność elektryczna była większa niż 10^{-6} S/m. Pomiaru dokonano przy użyciu metody czteroelektrodowej. Próg perkolacji dla kompozytu z nanorurkami wynosił 0,25% mas., podczas gdy dla CB wynosił 2,48% mas. Wartość przewodnictwa elektrycznego dla kompozytu zawierającego CNT była 100 razy wyższa niż dla kompozytu zawierającego CB i wynosiła $5 \cdot 10^{-2}$ S/cm. Przyczyną tej różnicy może być współczynnik kształtu (iloraz długości do szerokości/średnicy cząstki), który w przypadku MWCNT był 1000 większy niż dla CB.

Zbadano również kompozyty o osnowie polimerowej z polietylenu o niskiej gęstości (PE-LD), polipropylenu (PP) i polistyrenu (PS), a także CB jako napełniacza [173]. Jako rozpuszczalniki stosowano toluen, benzen i ksylen. Kompozyty otrzymano z koncentratów zawierających 20% wag. napełniacza. Składniki kompozytu mieszano w komorze przy

prędkości 60 obr/min i temperaturze około 190°C. Próbkę do testów elektrycznych wytworzono metodą prasowania na gorąco. Stwierdzono, że progi perkolacji wynosiły 2 % mas. dla PS, 2 % mas. dla PP i 4 % mas. dla PE-LD. Zaobserwowano również, że na tworzenie się ścieżek przewodzących napełniacza w osnowie miał wpływ rodzaj materiału polimerowego, a także jego stopień krystaliczności. Po przekroczeniu progu perkolacji przewodność PP i PS była rzędu $1 \cdot 10^{-5}$ S/m, podczas gdy dla PE-LD wartość ta wynosiła około $2 \cdot 10^{-4}$ S/m [173].

Określono przewodność elektryczną kompozytów wzmocnionych grafenem na osnowie polichlorku winylu (PVC) lub polimetakrylanu metylu (PMMA) [174]. Przewodząca sieć cząstek grafenu została utworzona przy około 5% mas. jego zawartości w osnowie PMMA i około 10% mas. w PVC. Maksymalne przewodnictwo elektryczne wynoszące około $4 \cdot 10^{-4}$ S/cm osiągnięto przy zawartości grafenu wynoszącej 20% mas. Kompozyt PVC/grafen wykazywał stosunkowo wyższą przewodność niż ten uzyskany przy użyciu osnowy PMMA.

Zbadano właściwości kompozytów polimerowych zawierających cząstki srebra [146]. Jako osnowę zastosowano poliamid (PA6) i politetrafluoroetylen (PTFE) w postaci proszków o rozmiarach cząstek od ok. 40 do ok. 80 μm , podczas gdy cząstki Ag były mniejsze niż 20 μm . Kompozyt przygotowano przez zmieszanie proszków w młynie szybkoobrotowym, a następnie prasowano na gorąco w temperaturze 200°C dla PA6 i 400°C dla PTFE. W testach zawartość napełniacza wynosiła około 30% mas. Wyniki testów wykazały, że przewodność elektryczna otrzymanych kompozytów wynosiła od $28 \cdot 10^{-3}$ S/cm do 5 S/cm [146].

Zbadano również właściwości kompozytów polimerowych zawierających włókna metalowe. W pracy [175] przedstawiono wyniki badań kompozytu o osnowie z polipropylenu (PP) oraz żywicy poliestrowej z wykorzystaniem włókien aluminiowych o wysokim współczynniku kształtu jako napełniacza. Otrzymano przewodność kompozytu poniżej $50 \cdot 10^{-3}$ S/cm. Polipropylen (PP) z napełniaczami w postaci włókien aluminiowych walcowano w temperaturze 200°C [176]. Minimalna szczelina w maszynie walcującej wynosi 3 mm, aby zapobiec pękaniu włókien aluminiowych podczas mieszania. Kompozyty o osnowie z PE mieszano i zestalano w temperaturze 80°C. Próg perkolacji uzyskano dla kompozytu z użyciem włókien o długości 3,05 mm, średnicy 0,127 mm (współczynnik kształtu 24,0) przy zawartości 6% obj., podczas gdy dla kompozytu, w którym włókna miały długość 1,25 mm, średnicę 0,1 mm (współczynnik kształtu 12,5), próg wynosił 11% obj. Powyżej progu perkolacji rezystywność kompozytu nie zmieniła się znacząco. Na podstawie obserwacji określono wpływ współczynnika kształtu na rezystywność próbek. Zastosowanie włókien o długości 3,05 mm,

średnicy 0,127 mm i współczynnika kształtu 24,0 przy zawartości 7,7% obj. skutkowało przewodnością $80 \cdot 10^{-3}$ S/cm [175].

Naukowcy z Uniwersytetu w Tokio zbadali kompozyt o osnowie z ABS napelnianego włóknami miedzi oraz spoiwa lutowniczego [177]. Składniki kompozytu mieszano i ugniatano w temperaturze 210°C przez 10 minut. Włókna miedziane miały długość 6 mm i średnicę 50 μ m. Próbkki do badań prasowano w formie w temperaturze z zakresu od 160 do 180°C i ciśnieniu 100 MPa i 200 MPa. Zauważono problem z płynnością materiału kompozytowego - forma nie była wypełniona. Wynikało to prawdopodobnie ze splątania włókien napelniacza. Badania wykazały, że rezystywność objętościowa próbek znacznie wzrasta podczas ugniatania w warunkach atmosferycznych, co jest prawdopodobnie spowodowane utlenianiem włókien miedzi. Uzyskane wartości przewodności objętościowej wynosiły $5 \cdot 10^3$ S/cm (16,2% obj.); $10,75 \cdot 10^3$ S/cm (30% obj.) i $16,67 \cdot 10^3$ S/cm (40% obj.) [177]. Pomiary zostały wykonane przy użyciu metody czteroelektrodowej. Kontakt elektryczny uzyskano poprzez przylutowanie drutu umieszczonego w wywierconym otworze próbki. Zbadano również zależność zmian rezystywności w funkcji temperatury. W tym celu do próbki przykładano prąd o natężeniu 10A i mierzono zależność rezystywności od zmian temperatury. Znacząca zmiana nastąpiła tylko dla próbki o wymiarach 3x3x90mm. Powodem tego była prawdopodobnie niska zawartość napelniacza (16,2% obj.). Połączenia metaliczne utworzone przez cząstki napelniacza miały mniejszy przekrój dla próbki o wymiarach 3x3x90mm niż 5x6x90mm [177]. Wymuszenie przepływu prądu o natężeniu 10A dla próbki 3x3x90mm skutkowało wzrostem temperatury zgodnie z prawem Joule'a-Lenza. Wzrost temperatury spowodował dalszy wzrost rezystancji. Zależność rezystancji od temperatury może być opisana równaniem [178]:

$$R_T = R_0 \cdot [1 + \alpha \cdot (T - T_0)] \quad (10)$$

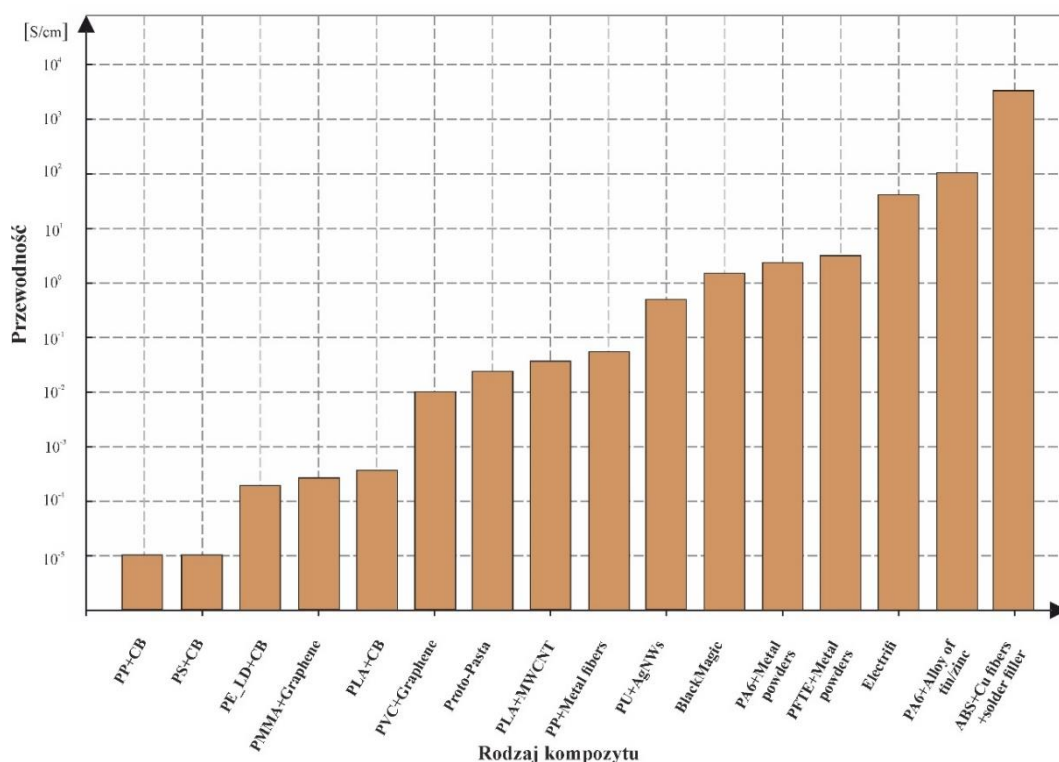
gdzie: R_0 - rezystancja przewodnika w temperaturze początkowej, R_T - rezystancja przewodnika nagrzanego do temperatury T , α - temperaturowy współczynnik rezystancji, który dla miedzi, aluminium i srebra wynosi 0,004 1/°C.

Kontynuacją badań Bigga i Naguchiego [175,177] było stworzenie hybrydowego kompozytu o bardzo wysokiej przewodności elektrycznej [179]. Otrzymany materiał składał się z 15% mas. PA6, 33% mas. stopu cyny i cynku o temperaturze topnienia 199°C oraz 52% mas. włókien miedzianych. Całkowita zawartość napelniacza wynosiła około 85% mas., co stanowi około 44% obj. Zastosowane włókna miedziane miały długość 0,65 mm i średnicę 35 μ m. Próbkki zostały wykonane metodą wtryskową. Przewodność elektryczna była rzędu 10^4 S/m. Testy wykazały niewielką zależność rezystywności od temperatury po podgrzaniu do

temperatury zeszklenia, która dla PA6 mieści się w zakresie od 50 do 60°C. Spadek przewodności odnotowano po przekroczeniu temperatury 170°C. Kompozyt termoplastyczny, silnie napełniony cząstkami metalicznymi, wykazał również zmiany właściwości mechanicznych. Elastyczność kompozytu znacznie spadła w porównaniu do nienapełnionego PA6. Pewne problemy pojawiły się również z prawidłowym napełnieniem formy wtryskowej [179].

Przebadano dostępne na rynku komercyjne przewodzące filamenty do druku 3D [180]. Przetestowano tworzywa termoplastyczne takie jak Electrifi, Black Magic (PLA + grafen) i Proto-Pasta (PLA + CB). Do eksperymentu wykorzystano niedrogą (poniżej 1000 USD) dwumateriałową drukarkę 3D typu open source. Z powodzeniem zbudowano rezystor, cewkę indukcyjną i kondensator, a następnie zmierzono ich impedancje. Zmierzono przewodność wydrukowanych próbek: dla Proto-Pasta wynosiła ona $8,33 \cdot 10^{-2}$ S/cm, dla Black Magic 1,28 S/cm, a dla Electrifi 71,4 S/cm [180]. Do pomiaru przewodności wykorzystano miernik Source Meter - Keithley 2400. Najwyższą wartość przewodności wykazał filament Electrifi. Wytwory wykonane z tego rodzaju materiału można poddawać skutecznej metalizacji prądowej. Zbadano właściwości mechaniczne użytych materiałów. Próbkę z Black Magic i Proto-Pasta, ze względu na wysoką zawartość sadzy i grafenu wykazywały wysoką kruchość i pękały.

Na Rys. 7 zaprezentowano graficzne porównanie wcześniej opisanych wartości przewodności elektrycznych kompozytów z dodatkiem napełniaczy przewodzących. Najwyższe przewodności elektryczne kompozytu uzyskano dla włókien metalowych włókien lutowniczych. Przewodności uzyskane dla tego typu napełniacza (włókna metalowe) zbliżyły się do wartości przewodności elektrycznej metalu, ale były niższe o dwa rzędy wielkości. Z dużym prawdopodobieństwem można założyć, że tak dobre wyniki zależą od wielkości napełniacza i współczynnika kształtu pojedynczej cząstki przewodzącej. Uzyskane wartości przewodności elektrycznej sugerują, że proces metalizacji takiego przewodzącego kompozytu będzie wydajny i szybki.



Rys. 7 Porównanie przewodności elektrycznych przewodzących kompozytów. Opracowano na podstawie [146,172,173,174,175,176,177,179,180]

Zadowalające wyniki z punktu widzenia metalizacji prądowej uzyskano dla proszków metali. Kompozyty te wykazywały niższą przewodność w porównaniu do włókien metalowych, ale na tyle wysoką, by z dużym prawdopodobieństwem założyć, że proces metalizacji prądowej będzie efektywny. Najmniejszą przewodnością elektryczną charakteryzowały się kompozyty polimerowe zawierające CB. Nie było to spowodowane niską przewodnością samego napełniacza, a raczej odległością pomiędzy cząstkami przewodzącymi w osnowie. W tym przypadku prawdopodobieństwo utworzenia ciągłej ścieżki przewodzącej wewnątrz osnowy polimerowej jest znacznie niższe niż w przypadku włókien metalowych lub nanorurek.

W pracy [181] przebadano hybrydowy kompozyt o nazwie Schulatec TinCo 50. Próbką kompozytu stanowiła katodę, podczas gdy anodą była elektroda z czystej miedzi. Kąpiel galwaniczna składała się z kwasu siarkowego i siarczanu miedzi. Doświadczenie powtórzono dla różnych wartości czasu metalizacji i gęstości prądu. Zwiększenie gęstości prądu z 3 do 8 A/dm² wraz z wydłużeniem czasu metalizowania z 6 do 11 minut spowodowało jedynie 12% pokrycie powierzchni próbki. Zbadano również przyczyny tak słabego pokrycia warstwą metaliczną. Analiza morfologiczna wykazała, że tylko 7% powierzchni kompozytu miało

odsłonięte włókna miedzi. Wiele włókien miedzi było pokryte cienką warstwą materiału polimerowego. Poziom adhezji określono jako niewystarczający. Powierzchnia została poddana obróbce mechanicznej poprzez piaskowanie i szlifowanie na mokro. Dzięki temu na powierzchni próbki zaobserwowano 17% obszaru metalicznego (odsłoniętych cząstek miedzi), co umożliwiło metalizację prądową około 45% powierzchni próbki. Zbadano również przewodność elektryczną próbek poddanych metalizacji. Nawet niecałkowicie pokryta próbka (45% powierzchni) wykazała wzrost przewodności o około 70%. Po obróbce mechanicznej osadzona warstwa metaliczna została poddana badaniu adhezji przy pomocy testu odrywania taśmy - nie było możliwe usunięcie naniesionej warstwy z powierzchni.

W kolejnej pracy przedstawiono badania skuteczności metalizacji prądowej dostępnych na rynku filamentów przewodzących [182]. W badaniach użyto komercyjne produkty: Electrifi, Black Magic oraz Proto-Pasta. Na podłożach akrylowych wykonano próbki do testów o wymiarach 0,1x0,5x8 cm. Metalizację prądową przeprowadzono w układzie dwuelektrodowym, gdzie elektrodą roboczą była próbka wydrukowana z filamentu przewodzącego, a przeciwelektrodą folia miedziana. Powierzchnia metalizacji wynosiła 4,25 cm². Kąpiel metalizacyjną stanowił wodny roztwór CuSO₄ (1,0 M), H₂SO₄ (0,5 M) i NaCl (1 mM). Zastosowano źródło prądu stałego, a gęstość prądu podczas metalizacji wynosiła 50 mA/cm². Obliczona wartość szybkości osadzania miedzi wyniosła 1,1 μm/min (przy pełnej wydajności prądowej - 50 mA/cm²). Badania wykazały, że proces osadzania miedzi na powierzchni drukowanej próbki przebiegał nierównomiernie. Wyższy potencjał znajdował się w pobliżu kontaktu elektrycznego, który zmniejszał się wraz z oddalaniem się od miejsca przyłożenia napięcia. Spowodowało to osadzanie się mniejszej ilości miedzi w obszarach oddalonych od styku elektrycznego. Próbka wykonana z filamentu Proto-Paste została pokryta ciągłą warstwą miedzi w odległości 2 cm od styku elektrycznego po godzinie procesu metalizacji. Wraz z oddalaniem się od miejsca podłączenia elektrody do powierzchni próbki zanikała skuteczność osadzania miedzi. Powodem tego zapewne był wzrost rezystancji kompozytu co skutkowało spadkiem gęstości prądu poniżej 3 mA/cm². Podczas metalizacji prądowej próbki wykonanej z filamentu Black Magic po 5 minutach otrzymano warstwę metaliczną w pobliżu styku elektrycznego. Natomiast po godzinie eksperymentu uzyskano pełne pokrycie próbki. Pomiary mikroskopowe wykazały niejednorodność warstwy miedzi, co potwierdziły również pomiary rezystywności. Rezystywność powierzchniowa wzrastała wraz ze wzrostem odległości od kontaktu elektrod. W odległości do 1,5 cm od kontaktu

elektrycznej rezystancja naniesionej warstwy była prawie 7 razy niższa niż mierzona między punktami oddalonymi o 4,5 cm do 6 cm.

W innej pracy przedstawiono wyniki badań nad metalizacją prądową detali wytworzonych techniką 3D z wykorzystaniem drukarki dwugłowicowej [183]. Podczas wydruku 3D, jedna z dwóch głowic podawała nieprzewodzący filament PLA, a jednocześnie druga przewodzący filament Proto-Pasta. Przewodność wytworu została zbadana multimetrem w obu kierunkach: kierunek "x-y" - $81,9 \cdot 10^{-3}$ S/cm i kierunek "z" - $43,3 \cdot 10^{-3}$ S/cm. Do metalizacji prądowej wykorzystano wodny roztwór siarczanu miedzi. Elektrode roboczą stanowił wytwór wydrukowany z materiału przewodzącego, natomiast przeciwelektrodę stanowiła folia miedziana umieszczona w kąpeli równolegle do pokrywanej powierzchni. Źródłem prądu był zasilacz impulsowy, wymuszający przepływ prądu o natężeniu 0,04 A, co odpowiadało gęstości prądu około 2 mA/mm². Proces metalizacji prądowej dla badanych próbek wynosił 2, 4, 6 i 8 godzin. Grubość warstwy metalicznej została określona przy użyciu konfokalnego mikroskopu laserowego. Szybkości osadzania powłoki metalicznej wynosiła dla próbki drukowanej w kierunku "x-y" około 24 μm/h oraz dla próbki drukowanej w kierunku "z" około 17 μm/h. Wykonano badanie morfologii warstwy metalicznej próbek metalizowanych przez 8 godzin z wykorzystaniem tomografii komputerowej. W warstwie miedzi zauważono liczne pęknięcia, szczególnie dla próbki wydrukowanej w kierunku "x-y". Grubość osadzonej warstwy miedzi różniła się w zależności od kierunku drukowania próbki, i tak dla kierunku "x-y" warstwa miała grubość od 130 do 420 μm, a dla kierunku "z" grubość ta wynosiła od 230 do 620 μm. Warstwy metaliczne osadzone na przewodzącym filamencie Proto-Paste, charakteryzowały się znaczną chropowatością. Przeprowadzono badanie wytrzymałości adhezyjnej zgodnie z normą ASTM D3359 [184]. Wyniki wykazały, że przyczepność uzyskanej warstwy metalicznej do podłoża została oceniona na 4A - "śladowe odrywanie wzdłuż szczelin" [183].

W pracy pod kierownictwem Dupenne [185] opisano przygotowanie kompozytu polimerowego składającego się z osnowy poliuretanowej (PU) i nanowłókien srebra (AgNWs). Nanowłókna AgNWs zostały zsyntetyzowane poprzez redukcję AgNO₃ glikolem etylenowym w obecności poli(winylopirolidonu). Szczegółowy przebieg procesu został opisany w [186]. Przewodnictwo pojedynczego nanowłókna srebra badanego w temperaturze pokojowej wynosiło $6,3 \cdot 10^5$ S/cm [185]. W innej pracy wykazano, że zastosowanie AgNWs zamiast sferycznych cząstek srebra znacznie obniżyło próg perkolacji (z 20% obj. do mniej niż 5% obj.) [187]. Powodem tego prawdopodobnie był wysoki współczynnik kształtu AgNWs, który

wynosił 222. Przy tak niskiej zawartości napelniacza możliwe było zachowanie właściwości mechanicznych i niskiej masy kompozytu w porównaniu do zastosowania sferycznych cząstek srebra [185,186]. Przewodność niedomieszkowanego PU wynosi 10^{-12} S/cm. Jednak przy 4% objętościowej zawartości napelniacza przewodność kompozytu wynosiła $6,8 \cdot 10^{-1}$ S/cm. Pomiary przeprowadzono metodą czteroelektrodową [185]. Powyżej progu perkolacji odnotowano skuteczną metalizację prądową kompozytu. W procesie użyto elektrody ze srebra jako anodę i kompozytu jako katody. Metalizowano próbki z kompozytów PU o zawartości od 3% do 6% obj. AgNWs. Optymalne warunki galwanizacji uzyskano przy udziale 4% obj. napelniacza i dla gęstości prądu $0,1 \text{ A/dm}^2$. Szybkość osadzania wynosiła około $7 \mu\text{m/h}$ [185]. Przyczepność warstwy metalicznej do podłoża z kompozytu polimerowego została również określona zgodnie z normą ISO 2409. Zaobserwowano zależność wytrzymałości adhezyjnej od gęstości prądu w procesie metalizacji. Dla wartości gęstości prądu mniejszej niż $0,2 \text{ A/dm}^2$ warstwa powłoka metaliczna miała klasę adhezji 0 – bardzo dobra przyczepność. Zwiększenie wartości gęstości prądu powodowało pogorszenie właściwości adhezyjnych warstwy metalicznej do podłoża.

Przeprowadzono również badania nad kompozytem o osnowie polimeru przewodzącego (politiofenu) napelnionego nanocząstkami niklu (NiNPs) [188]. Politiofen (PT) otrzymano poprzez polimeryzację monomerów tiofenu z nadmanganianem potasu (KMnO_4) na podłożu FR4. Cząstki NiNPs wprowadzono do osnowy polimerowej przy użyciu metody, która nie została szczegółowo opisana w artykule (prawdopodobnie stanowi know-how autorów). Przygotowano próbkę z kompozytu z cząstkami NiNPs oraz próbkę z niedomieszkowanym PT. Obie próbki umieszczono w roztworze z jonami miedzi. Przygotowane próbki pełniły rolę katody, natomiast anodę stanowiła elektroda miedziana. Eksperyment przeprowadzono przy gęstości prądu $3,75 \text{ A/dm}^2$. Po 30 minutach eksperymentu pojawiły się na powierzchni próbki masywne ziarna miedzi, natomiast po godzinie metalizacji zaobserwowano całkowite pokrycie próbki warstwą metaliczną. Szybkość osadzania warstwy miedzi na kompozycie PT+NiNPs wyniosła $14,55 \mu\text{m/h}$ [188]. Badania dowiodły również, że próbka bez cząstek NiNPs nie została pokryta warstwą miedzi. Sformułowano tezę, że cząstki NiNPs muszą być obecne w osnowie PT, aby możliwa była metalizacja prądowa. Przeprowadzono również badania wytrzymałości adhezyjnej zgodnie z normą ISO 2409-1992. Wyniki testów wykazały brak uszkodzeń warstwy metalicznej, co pozwala sklasyfikować przyczepność jako klasę 0 – bardzo dobra wytrzymałość adhezyjna. Wykonano również ścieżki PT+NiNPs na podłożu FR4, które

poddano metalizacji prądowej. W rezultacie uzyskano ścieżki przewodzące o rezystancji 0,35 Ω , które zasilają diodę LED [188].

Podsumowując metalizowanie prądowe kompozytów, należy zauważyć, że w niemal w każdym z przytoczonych przykładów występował problem ze skutecznością metalizacji. Galwanizacja była możliwa w przypadku takich materiałów jak Schulatec TinCo 50, Proto-Pasta czy Black Magic. Niestety uzyskana warstwa metaliczna nie była ciągła i występowała głównie w pobliżu styku elektrycznego i elektrody polimerowej. Nawet obróbka mechaniczna - szlifowanie powierzchni (dla TinCo 50) poprawiło wynik metalizacji tylko do 45% powierzchni próbki. Wyniki testów filamentów powszechnie stosowanych w drukarkach 3D również dały podobny rezultat. Zaobserwowano wyższy potencjał elektryczny w pobliżu miejsca połączenia elektroda-kompozyt polimerowy. W pobliżu tego miejsca osadzanie warstwy metalicznej przebiegało skutecznie, ale zanikało wraz ze wzrostem odległości od punktu kontaktu elektrycznego. Podobne problemy wystąpiły w przypadku metalizacji prądowej polimerów o przewodzących makrocząsteczkach. Brak równomiernego osadzania warstwy metalicznej na całej powierzchni próbki skutkowało wydłużeniem czasu eksperymentu. Uzyskane warstwy różniły się grubością i chropowatością. Zastosowanie nanowłókien srebra jako napełniacza znacząco obniżyło próg perkolacji kompozytu o osnowie z PU. Umożliwiło to pomyślne przeprowadzenie metalizacji prądowej. Otrzymana warstwa metaliczna charakteryzowała się bardzo dobrą przyczepnością i gładkością. Podobnie, domieszkowanie polimeru przewodzącego (PT) nanocząstkami niklu stworzyło kompozyt, który można skutecznie i szybko metalizować prądowo.

1.4. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonej analizy stanu literatury sformułowano następujące główne wnioski:

- Powszechnie stosowanymi na skalę przemysłową metodami nanoszenia powłok metalicznych na materiały polimerowe są metody autokatalitycznego metalizowania bezprądowego, jak również metody PVD czy CVD. Metody te są metodami bezprądowymi, przeznaczone dla materiałów izolacyjnych, jednak wymagają wieloetapowego procesu przygotowania powierzchni wytworu, wieloskładnikowych kąpieli zawierających drogie materiały (np. pallad) czy niebezpieczne dla człowieka – operatora odczynniki chemiczne (np. formaldehyd). Z tego względu istnieje potrzeba

opracowania nowych metod metalizowania, które wyeliminują wady wyżej wspomnianych metod.

- Tylko nieliczne polimery przewodzące mogą być metalizowane prądowo, jednakże polimery te są bardzo drogie, dlatego ich stosowanie może mieć miejsce na małą skalę, a jakość otrzymanych powłok metalicznych jest niezadawalająca z uwagi na niecałkowite pokrycie powierzchni wytworu.
- Podejmowano próby metalizowania prądowego kompozytów polimerowych zawierających wypełniacze przewodzące węglowe i/lub metaliczne, natomiast metalizowanie tych kompozytów okazało się mało skuteczne z uwagi na fakt niecałkowitego pokrycia metalizowanej powierzchni wytworu.
- Metody prądowego metalizowania tworzyw polimerowych w porównaniu z klasycznymi metodami (autokatalitycznymi, PVD, CVD) charakteryzują się większą prostotą polegającą na zastąpieniu szkodliwych dla środowiska, wieloskładnikowych kąpielei jedną, tanią kąpielą o niskiej szkodliwości, jak również upraszczają wieloetapowy proces technologiczny przygotowania powierzchni.
- Brak jest w literaturze przedmiotu kompleksowej analizy wykorzystania promieniowania laserowego w obróbce kompozytów polimerowych z wypełniaczami przewodzącymi i możliwości ich metalizowania prądowego.

2. TEZA BADAWCZA I CEL ROZPRAWY

2.1. Teza badawcza rozprawy

Na podstawie analizy literatury oraz wyników badań wstępnych sformułowano następującą tezę rozprawy:

Zakłada się, że odpowiedni dobór napelniaczy przewodzących oraz ich zawartość w polimerowych tworzywach termoplastycznych umożliwi, poprzez odpowiednie napromienienie laserowe, lokalny wzrost przewodności elektrycznej i metalizację prądową takich kompozytów. Ponadto, zakłada się, że opracowane kompozyty będą miały właściwości ekranujące promieniowanie elektromagnetyczne.

2.2. Cele rozprawy

Podstawowym celem poznawczym rozprawy jest poszerzenie wiedzy na temat właściwości kompozytów polimerowych o wysokiej przewodności elektrycznej przeznaczonych do metalizowania prądowego przy zastosowaniu laserowych technik modyfikacji warstwy wierzchniej. Cele poznawcze polegać będą również na:

- zbadaniu wpływu wybranych napelniaczy przewodzących oraz promieniowania laserowego na wybrane właściwości elektryczne i mechaniczne wytworzonych kompozytów,
- pozyskaniu niezbędnego doświadczenia i wiedzy umożliwiającego opracowanie wytycznych dotyczących modyfikowania warstwy wierzchniej przy pomocy promieniowania laserowego,
- pozyskanie niezbędnego doświadczenia i wiedzy umożliwiających opracowanie wytycznych dotyczących wytwarzania kompozytów przewodzących.

Niezależnie od celu poznawczego, celem użytkowym rozprawy jest opracowanie nowych kompozytów polimerowych przeznaczonych do metalizacji prądowej, modyfikowanych wcześniej przy użyciu metod laserowych. Kompozyty te zawierać będą przewodzące napelnacze węglowe i/lub metaliczne. Zwiększenie przewodności kompozytu oraz modyfikowanie ściśle określonych jego obszarów pozwoli na selektywne metalizowanie

powierzchni tworzywa polimerowego. Osiągnięcie celu rozprawy wymaga realizacji częściowych celów obejmujących w szczególności:

- wybór właściwej osnowy polimerowej kompozytu,
- jakościowy i ilościowy dobór odpowiednich napełniaczy przewodzących,
- scharakteryzowanie wybranych właściwości elektrycznych i mechanicznych otrzymanych kompozytów przewodzących o różnym stopniu zawartości napełniaczy,
- dobór lasera modyfikującego warstwę wierzchnią tworzywa polimerowego i określenie jego warunków pracy,
- dobór odpowiedniej kąpieli metalizowania prądowego oraz określenie optymalnych warunków metalizowania,
- określenie potencjału aplikacyjnego wytworzonego kompozytu.

Z uwagi na potencjalne szerokie zastosowanie nowych kompozytów, szczególnie w przemyśle elektronicznym, elektrotechnicznym, radiotechnicznym, oraz wojskowym, podczas realizacji celów rozprawy dążyć się będzie do otrzymania kompozytów o możliwie dobrej wytrzymałości mechanicznej, obniżenia rezystywności powierzchniowej w obszarach przeznaczonych do metalizowania prądowego, właściwości ekranujących pole elektromagnetyczne, przy zachowaniu dielektrycznego charakteru materiału.

2.3. Sposób realizacji celów rozprawy

Weryfikacja tezy rozprawy i realizacja określonych jej celów wymaga analizy aktualnego stanu wiedzy oraz badań eksperymentalnych należących do różnych dziedzin nauki. Wyniki tej analizy i wnioski z niej wynikające przedstawiono w rozdziale pierwszym. Badania eksperymentalne podzielono na dwie części: badania wstępne i badania zasadnicze.

Celem badań wstępnych był dobór materiałów polimerowych stanowiących osnowę kompozytu, napełniaczy przewodzących, lasera modyfikującego warstwę wierzchnią tworzywa, ustalenie wstępnych warunków modyfikacji laserowej, dobór kąpieli do metalizowania prądowego. Na podstawie tych badań wybrana zostanie osnowa polimerowa i napełniacze kompozytów o właściwościach przewodzących, które mogą być wykorzystane w laserowym selektywnym modyfikowaniu i metalizowaniu prądowym, natomiast celem badań zasadniczych było określenie: docelowego składu kompozytów przewodzących, warunków ich modyfikacji laserowej, warunków metalizowania prądowego, określenie wybranych właściwości elektrycznych i mechanicznych otrzymanego kompozytu.

Większość badań eksperymentalnych została przeprowadzona na Wydziale Inżynierii Materiałowej Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy. Niektóre badania przeprowadzono w:

- Laboratorium EMC firmy ASTAT we Wrześni – badania ekranowania pola elektromagnetycznego,
- Laboratorium Ultraszybkich Laserów firmy Fluence we Wrocławiu – badania ablacji laserowej,
- Laboratorium Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Politechniki Wrocławskiej – badania przenikalności elektrycznej,
- Instytucie Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników - Sieć Badawcza Łukasiewicz w Toruniu – wytłaczanie granulatu kompozytów, badania SEM, EDX.

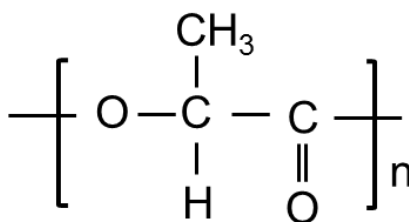
W końcowej części niniejszej rozprawy przeprowadzono szczegółową analizę wyników badań zasadniczych. Na jej podstawie zweryfikowano założone cele poznawcze rozprawy doktorskiej.

3. METODYKA BADAŃ

3.1. Materiały

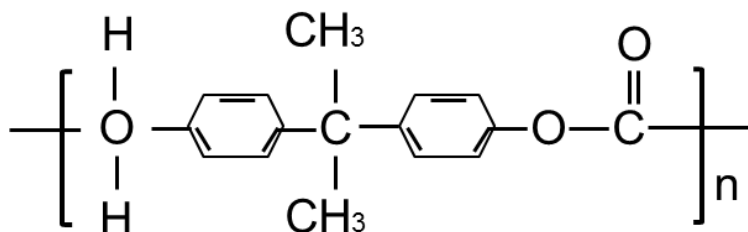
Przedmiotem badań były materiały wytworzone z granulatu następujących tworzyw polimerowych:

- Polilaktyd (PLA) - Ingeo Biopolymer 2003D (Natureworks, USA) o gęstości 1,24 g/cm³ i współczynnika szybkości płynięcia MFR = 7,44 g/10 min. Wzór chemiczny przedstawia rysunek poniżej:



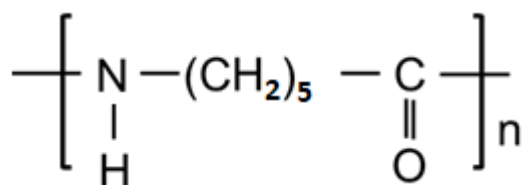
Rys. 8. Wzór strukturalny polilaktydu

- Poliwęglan (PC) – Calibre (Trinseo, USA) o gęstości 1,20 g/cm³ i współczynnika szybkości płynięcia MFR = 15,0 g/10 min. Wzór chemiczny przedstawia rysunek poniżej:



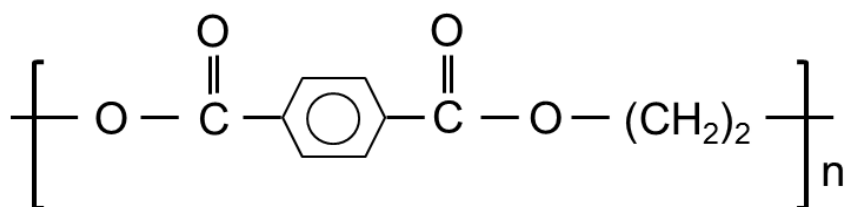
Rys. 9. Wzór strukturalny poliwęglanu

- Poliamid (PA6) – Tarnamid (Azoty, Polska) o gęstości 1,35 g/cm³ i współczynnika szybkości płynięcia MFR = 44,0 g/10 min. Wzór chemiczny przedstawia rysunek poniżej:



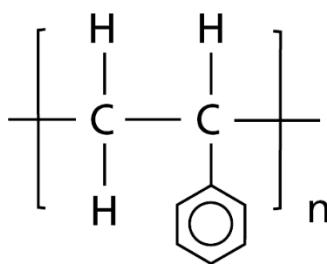
Rys. 10. Wzór strukturalny poliamidu

- Poli(tereftalan etylenu) (PET) – HyGuard (PolyOne, USA) o gęstości 1,38 g/cm³ i współczynnika szybkości płynięcia MFR = 25,0 g/10 min. Wzór chemiczny przedstawia rysunek poniżej:



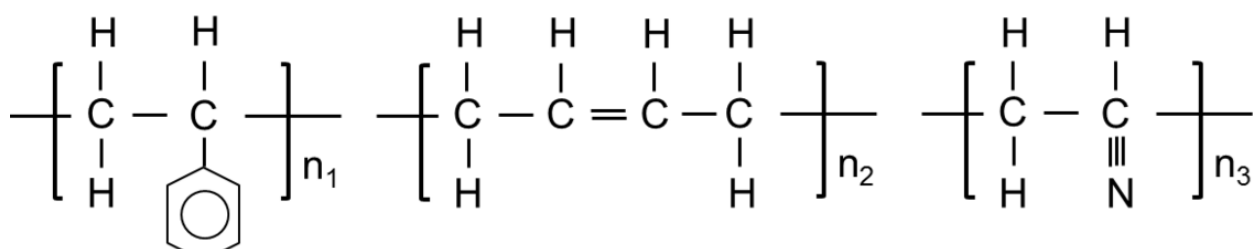
Rys. 11. Wzór strukturalny poli(tereftalanu etylenu)

- Polistyrenu (PS) – Owispol 954E (Dwory, Polska) o gęstości 1,08 g/cm³ i współczynnika szybkości płynięcia MFR = 4,5 g/10 min. Wzór chemiczny przedstawia rysunek poniżej:



Rys. 12. Wzór strukturalny polistyrenu

- Terpolimer akrylonitrylo-butadieno-styrenowy (ABS) – Terluran GP35 (BASF, Niemcy) o gęstości 1,04 g/cm³ i współczynnika szybkości płynięcia MFR = 32,0 g/10 min. Wzór chemiczny przedstawia rysunek poniżej:



Rys. 13. Wzór strukturalny akrylonitrylo-butadieno-styrenu

Do wytworzenia kompozytów polimerowych użyto napełniaczy przewodzących zarówno węglowych jak i metalicznych. W Tab. 3 zestawiono nazwy zastosowanych napełniaczy oraz ich podstawowe właściwości fizyczne.

Tab. 3. Zestawienie wybranych właściwości użytych napelniaczy przewodzących.

Napelniacz	Producent	Średnica/ wielkość cząstki	długość	Masa cząsteczkowa/ właściwa	Temp. topnienia
Proszek cyny (Sn)	Merc, Polska	< 45 μm	-	8,96 g/cm ³	231,9 °C
Proszek miedzi (Cu(P))	Merc, Polska	10-25 μm	-	63,55 g/mol	1083,4 °C
Proszek mosiądzu (CuZn)	Merc, Polska	< 63 μm	-	128,90g/mol	850 °C ÷ 950 °C
Włókna miedzi (Cu(F))	Konektor, Polska	60-70 μm	450 – 650 μm	8,96 g/cm ³	1083 °C
Nanowłókna węglowe (CNF)	Merc, Polska	100 nm	20 – 200 μm	12,01 g/mol	3652 °C ÷ 3697 °C
Wielościenne nanorurki węglowe (MWCNT)	Merc, Polska	50 – 90 nm	-	1,70 – 1,90 g·cm ³	3652 °C ÷ 3697 °C
Nanopłatki grafenu (GNP)	Merc, Polska	-	-	12,01 g/mol	3652 °C
Sadza przewodząca (CB)	Black Diamond, China	23 nm	-	365 g/l	3652 °C ÷ 3697 °C

3.2. Wytworzenie próbek

W niniejszych badaniach próbki zostały przygotowane przy zastosowaniu trzech metod. W początkowej fazie badań wstępnych użyto wtryskarki do wykonania próbek z niedomieszkowanych granulatów tworzyw polimerowych. Próbki wykonano przy użyciu wtryskarki typu TRX 80 ECO 60 (Tederic Machinery Manufacture Co. LTD, Chiny). Temperatury stref (I, II i III) cylindra, głowicy (H), formy oraz ciśnienia wtryskarki zestawiono w Tab. 4. Użyte do wtrysku granulaty zostały uprzednio wysuszone w temperaturze 60°C przez 24 godziny. Końcowym rezultatem procesu wtryskiwania tworzywa polimerowego były płytki o wymiarach 60x60 mm i grubości 1mm.

Tab. 4. Zestawienie wybranych parametrów procesowych wtryskiwania: temperatury poszczególnych stref cylindra wtryskarki (I, II i III) oraz głowicy (H), ciśnienia wtrysku i temperatury formy wtryskowej.

Tworzywo polimerowe	Temperatura (°C)				Ciśnienie Wtrysku (bar)	Temp. Formy (°C)
	I	II	III	H		
PS	200	210	215	220	65	70
PA6	275	285	295	295	65	75
PC	270	275	280	285	150	85
PLA	175	185	195	200	65	40
ABS	210	215	220	225	65	60
PET	260	265	275	280	65	49

W drugim etapie badań wstępnych, po wyborze osnowy z ABS tworzywo to zostało rozdrobione przy użyciu młynka mechanicznego FW135 (Faithful Instrument, Chiny) na cząstki o rozmiarach poniżej 750 μm celem uzyskania lepszej dyspersji napelnacza przewodzącego. Składniki kompozytów były suszone przez 24 godziny a następnie mieszane i ujednolicono wibracyjnie na płycie przez czas 10 min. Dzięki wykorzystaniu drgań o częstotliwości 50 Hz i amplitudzie 1mm, średnia prędkość cząstek była porównywalna, niezależnie od ich masy, co zapobiegało osadzaniu się na spodzie cięższych, a na górze lżejszych cząstek. Tak przygotowane mieszanki zostały umieszczane w formie prasy wulkanizacyjnej AW03 (Argenta, Polska). Temperatura prasowania wynosiła 200 °C, natomiast docisk prasy wynosił 0,7 MPa. Każda próbka była formowana w czasie około 10 min. Tą metodą wykonano próbki kompozytów dla każdego rodzaju napelnacza. Udział objętościowy napelnacza przewodzącego był ustalony na: 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50% obj. kompozytu. Próbki kompozytów zostały przygotowane w dwóch rozmiarach: 60x60 mm o grubości w zakresie od 1,0 do 1,5 mm, oraz 120x120 mm o grubości w zakresie od 1,0 do 1,5 mm. Pierwsze z nich przeznaczone do badań rezystywności elektrycznej i ablacji laserowej, drugie natomiast do badań skuteczności ekranowania. Próbki te, zależnie od składu napelnacza przewodzącego, oznaczono jak zestawiono w Tab. 5.

Tab. 5. Oznaczenia próbek kompozytów do badań wstępnych ze względu na rodzaj napelniaczy przewodzących oraz ich procentowy udział, gdzie:

Oznaczenie	ABS (% obj.)	Sn (% obj.)	Cu(F) (% obj.)
A0	70	15	15
A1	95	2,5	2,5
A2	90	5	5
A3	85	7,5	7,5
A4	80	10	10
A5	75	12,5	12,5

W badaniach zasadniczych próbki zostały wykonane z granulatów przygotowanych przy użyciu współbieżnej wylączarki dwuślimakowej typu Bühler BTSK 20/40D (Bühler AG, Niemcy), charakteryzującej się: współbieżnym układem uplastyczniającym, średnicą ślimaków: D = 20 mm, długość ślimaków: 40D, mocą napędu ślimaków: 4 kW, ogrzewaniem cylindra i głowicy poprzez elektryczne grzejniki patronowe, wodnym chłodzeniem cylindra. Parametry wytłaczania granulatu zestawiono w Tab. 6.

Tab. 6. Podstawowe parametry wytłaczania kompozytów zawierających mieszaninę Cu(F) i Sn.

Parametry wytłaczania	
Temperatura I strefy [°C]	200
Temperatura II strefy [°C]	202
Temperatura III strefy [°C]	204
Temperatura IV strefy [°C]	206
Temperatura głowicy [°C]	208
Prędkość obrotowa ślimaka [min ⁻¹]	100

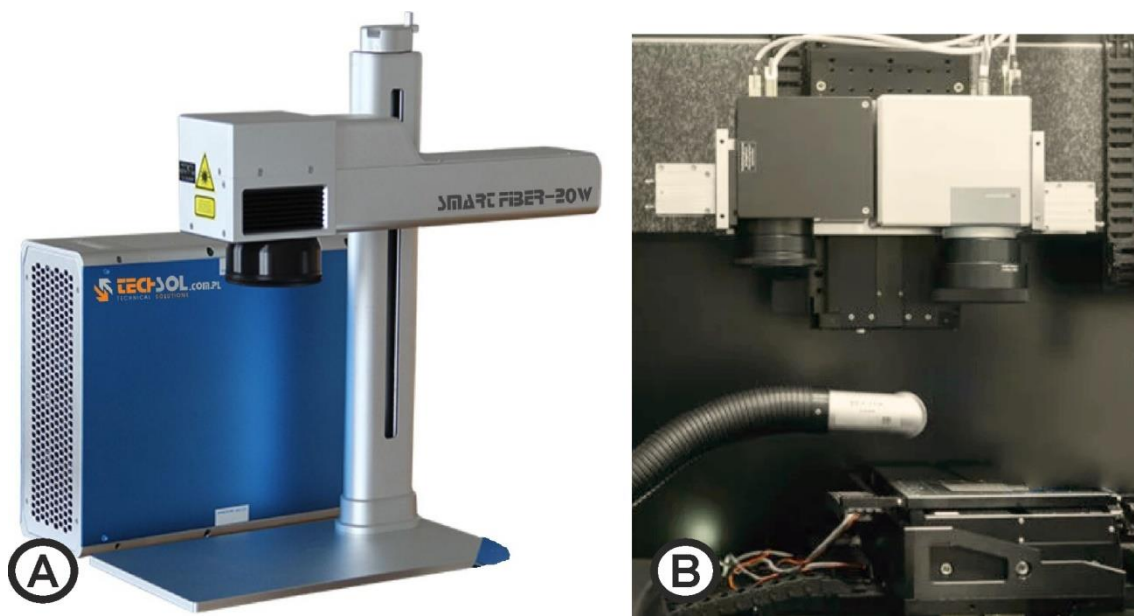
Granulaty kompozytów wykonane zostały w Instytucie Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników – Sieć Badawcza Łukasiewicz w Toruniu. Próbki zostały wytworzone przy użyciu prasy wulkanizacyjnej AW03 (Argenta, Polska), w temperaturze

prasowania 200 °C, i ciśnieniu prasy 0,7 MPa. Każda próbka była formowana w czasie około 10 min.

3.3. Laserowe napromienienie

Na podstawie badań rozpoznawczych oraz analizy literatury stwierdzono, że odpowiedni laser konieczny do fizykochemicznego modyfikowania WW materiałów polimerowych powinien charakteryzować się dużą energią fotonów, umożliwiającą rozrywanie wiązań chemicznych oraz relatywnie krótkim czasem trwania impulsu laserowego. Parametry te zapewniają ograniczenie uszkodzeń termicznych materiału. Z drugiej strony istnieje potrzeba lokalnego (selektywnego) indukowania ciepła w WW materiału polimerowego celem wzajemnego połączenia pomiędzy napełniaczami (lutowania laserowego) w wytworzonych kompozytach polimerowych. Stąd w badaniach zdecydowano się zastosować dwa rodzaje laserów (Rys. 14):

- a) Nd:YAG FIBER TS-20W(TechSol, Polska), charakteryzujący się następującymi parametrami pracy:
 - długość fali 1064 nm (odpowiada to energii fotonu równej 1,16 eV),
 - energia pojedynczego impulsu na wyjściu lasera: 0,8 ÷ 1,0 mJ,
 - czas trwania impulsu: 80 ÷ 140 ns,
 - częstotliwość generowania impulsów: 20 ÷ 60 kHz,
 - minimalna szerokość linii: 15 µm,
- b) Jasper X0-20 (Fluence, Polska), charakteryzujący się następującymi parametrami pracy:
 - długość fali 1030 nm (odpowiada to energii fotonu równej 1,20 eV),
 - dołączany moduł do generacji wyższych harmonicznym HGM – długość fali 343 nm (odpowiada to energii fotonu równej 3,61 eV),
 - energia pojedynczego impulsu na wyjściu lasera: 50 ÷ 100 µJ,
 - czas trwania impulsu poniżej 250 fs,
 - częstotliwość generowania impulsów: 100 kHz ÷ 20 MHz.



Rys. 14. Zastosowane lasery: a) Nd:YAG FIBER TS-20W, b) Jasper X0-20 (widok głowicy skanującej)

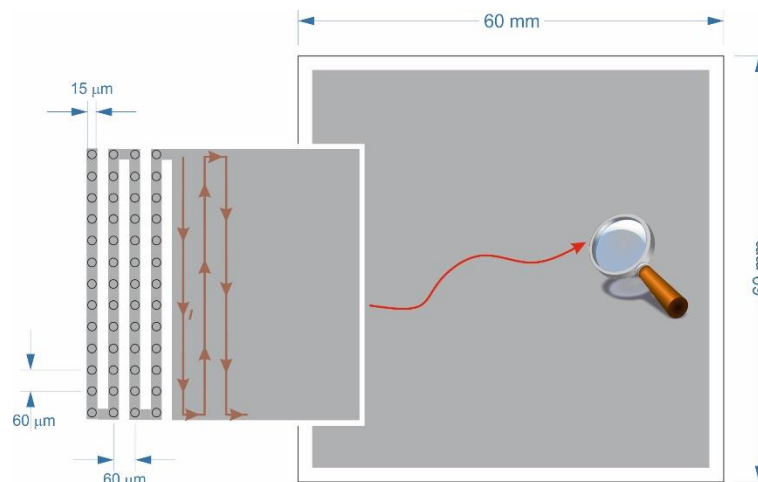
W badaniach wstępnych użyto lasera Nd:YAG FIBER TS-20W, przy użyciu którego wyznaczono wartości mocy progu ablacji. Próbki napromieniano w powietrzu. Skanowano powierzchnię próbek wiązką lasera o stałej mocy i różnych prędkościach, następnie zmieniano moc jednostkową wiązki przy stałej prędkości skanowania. Zbadano również wpływ częstotliwości impulsów lasera na intensywność modyfikacji powierzchni materiału polimerowego.

Z uwagi na znaczną liczbą próbek poddawanych badaniom wprowadzono oznaczenia pozwalające jednoznacznie odróżnić od siebie materiały oraz parametry promieniowania laserowego. Nazwy te zostały zestawione w Tab. 7.

Tab. 7. Oznaczenie próbek ze względu na zastosowaną moc wiązki lasera Nd:YAG, przy prędkości $v=2$ m/s

Rodzaj osnowy	Moc wiązki lasera									
	P=2W	P=4W	P=6W	P=8W	P=10W	P=12W	P=14W	P=16W	P=18W	P=20W
	Nazwa próbki									
PS	PS.2	PS.4	PS.6	PS.8	PS.10	PS.12	PS.14	PS.16	PS.18	PS.20
PA6	PA6.2	PA6.4	PA6.6	PA6.8	PA6.10	PA6.12	PA6.14	PA6.16	PA6.18	PA6.20
PC	PC.2	PC.4	PC.6	PC.8	PC.10	PC.12	PC.14	PC.16	PC.18	PC.20
PLA	PLA.2	PLA.4	PLA.6	PLA.8	PLA.10	PLA.12	PLA.14	PLA.16	PLA.18	PLA.20
ABS	ABS.2	ABS.4	ABS.6	ABS.8	ABS.10	ABS.12	ABS.14	ABS.16	ABS.18	ABS.20
PET	PET.2	PET.4	PET.6	PET.8	PET.10	PET.12	PET.14	PET.16	PET.18	PET.20

Ablacja warstwy wierzchniej została określona na podstawie pomiaru ubytku masy próbki poddanej napromienianiu laserowemu. Na Rys. 15 przedstawiono sposób napromieniowywania próbek wiązką lasera o średnicy $15\ \mu\text{m}$ i odległością między impulsami $60\ \mu\text{m}$.



Rys. 15. Schematyczne przedstawianie sposobu napromieniowania powierzchni próbek

Pomiary każdego rodzaju materiału powtarzano 10 razy ($n = 10$ próbek), następnie wynik pomiaru oszacowano jako średnią arytmetyczną. Niepewność pojedynczego pomiaru określono jako odchylenie standardowe. Po każdym napromieniowaniu próbki wiązką lasera rejestrowano jej ubytek masy za pomocą wagi laboratoryjnej WAS 160/x, (Radwag, Polska). Na podstawie tych pomiarów określono bezwzględny i względny ubytek masy jako:

$$\Delta m = m_1 - m_i \quad (11)$$

$$m_{\%} = \frac{\Delta m}{m_1} \cdot 100 \quad (12)$$

gdzie Δm – bezwzględny ubytek masy próbki, $m_{\%}$ - względny ubytek masy próbki, m_1 – masa próbki nie poddanej oddziaływaniu laserowemu, m_i – masa próbki po i-tym napromieniowaniu laserowemu.

W celu lepszego odzwierciedlenia głębokości zmian ablacyjnych, przeliczono ten ubytek masy na głębokość (H) usuniętej WW polimeru z następującego równania:

$$H = \frac{m_n}{\rho \cdot S} \quad (13)$$

gdzie: ρ – gęstość materiału, S – powierzchnia próbki, $m_{\%}$ - względny ubytek masy próbek.

Korzystając z prawa Lambert’a–Beer’a przedstawionego w równaniu (5) i przekształcając je otrzymano zależność umożliwiającą wyznaczenie głębokości ablacji laserowej jako:

$$H = \frac{1}{\alpha_{eff}} \ln \frac{P_j}{P_{th}} \quad (14)$$

gdzie: H – głębokość ablacji mierzona od powierzchni próbki, P_j – moc padającego promieniowania laserowego, P_{th} – wartość mocy potrzebnej do zainicjowania ablacji laserowej (próg ablacji), α_{eff} – efektywny współczynnik absorpcji promieniowania laserowego.

Korzystając z zależności (14) wyznaczono efektywny współczynnik ablacji oraz wykreślono krzywe ablacji, które umożliwiły wyznaczenie progu ablacji. Próg ablacji wyznaczono jako najniższą wartość mocy wiązki lasera, po przekroczeniu której następuje asymptotyczne odcięcie krzywej ablacji [189]. Jest to najniższa wartość mocy lasera dla której jest zauważalna utrata masy. Wartości progowe ablacji zostały określone przez rzut ortogonalny tych punktów na oś x .

Na podstawie parametrów lasera wyznaczono wartość jednostkowej energii (E_j) impulsu lasera odniesioną do jednostkowej powierzchni jako:

$$E_j = \frac{E}{S_L} \quad (15)$$

gdzie: E – energia pojedynczego impulsu lasera, S_L – powierzchni wiązki lasera.

Wartość energii jednostkowej w progu ablacji wyrazić można jako:

$$E_j^{th} = E_j \cdot \frac{P_{th}}{P_{max}} \quad (16)$$

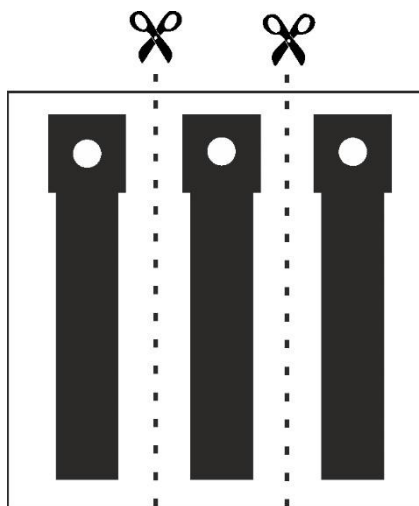
gdzie: P_{max} – maksymalna moc impulsu wiązki lasera.

Korzystając z równania (16) obliczono teoretyczny wzrost temperatury (ΔT) materiału polimerowego w wyniku absorpcji promieniowania laserowego zgodnie z modelem opisanym szczegółowo w pracy [190], który wyraża następujące równanie:

$$\Delta T = \frac{\alpha_{eff} \cdot E_j^{th}}{\rho \cdot c_p} \quad (17)$$

gdzie: ρ – gęstość materiału polimerowego, c_p – ciepło właściwe materiału polimerowego.

W badaniach wstępnych próbki przeznaczone do próby metalizowania prądowego wykonano (wycięto) w postaci pasków 20x60 mm (Rys. 16). Wzdłuż próbki wykonano modyfikację laserową obszaru o szerokości 5 mm zakończonego większym kwadratowym polem o boku 10 mm, w którym wywiercono otwór o średnicy 4 mm umożliwiający przymocowanie zacisku elektrycznego (końcówki oczkowej).



Rys. 16. Przygotowanie próbek do metalizacji prądowej

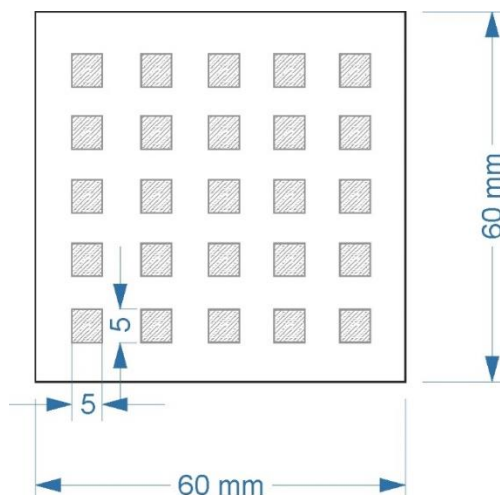
Natomiast w badaniach zasadniczych wytworzone kompozyty poddano napromieniowaniu laserowemu o dwóch długościach fali: 343 nm (UV) oraz 1030 nm (IR) przy użyciu lasera Jasper X0-20. Zastosowany laser femtosekundowy, charakteryzował się czasem trwania impulsu 250 fs, częstotliwością impulsów 100 kHz w trybie UV, natomiast w trybie IR częstotliwością 5 MHz.

Próbki napromieniowano podobnie jak wcześniej w atmosferze powietrza. Sposób prowadzenia wiązki lasera przebiegał analogicznie jak przy użyciu lasera Nd:YAG. W Tab. 8 zestawiono wartości energii wiązki lasera Jasper X0-20 jakimi napromieniowano badane próbki.

Tab. 8. Zestawienie wartości mocy i energii wiązki lasera dla różnych długości fali.

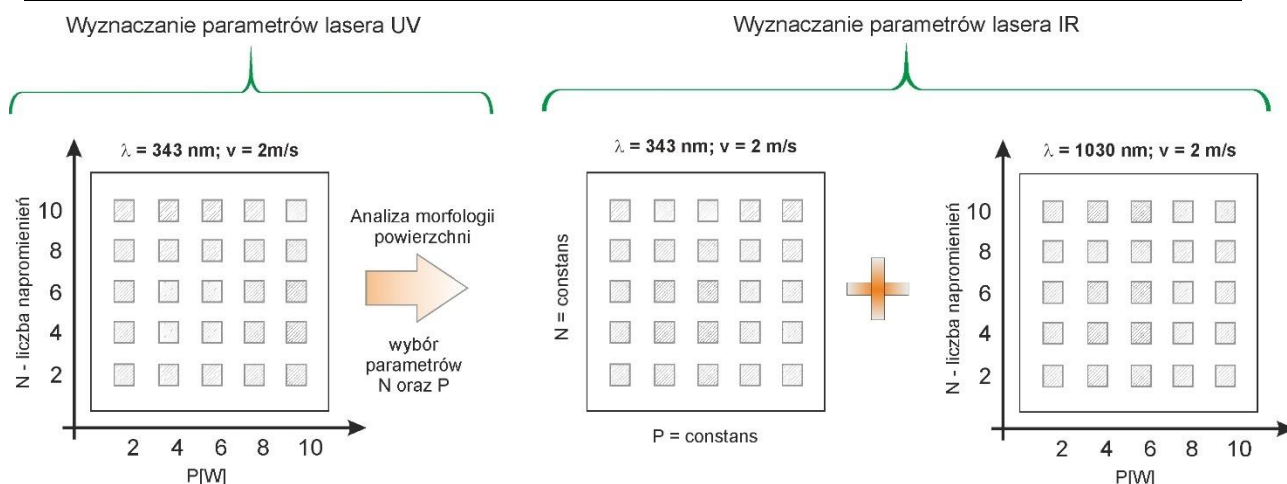
$\lambda = 1030 \text{ nm}; f = 5\text{MHz};$ $t = 250 \text{ fs}$		$\lambda = 343 \text{ nm}; f = 100\text{kHz};$ $t = 250 \text{ fs}$	
3,0 W	0,6 μJ	0,9 W	4,6 μJ
7,1 W	1,4 μJ	2,1 W	10,5 μJ
11,1 W	2,2 μJ	3,4 W	17,0 μJ
14,5 W	2,9 μJ	4,5 W	22,3 μJ
16,9 W	3,4 μJ	5,1W	25,5 μJ

Do badań użyto próbek w postaci płytek 60x60 mm. Dla każdego kompozytu zdefiniowano 25 pól kwadratowych (matryca 5x5), każdy o boku 5 mm (Rys. 17).



Rys. 17. Matryca obszarów napromieniania laserowego

Początkowo napromieniano próbki wiązką o długości fali 343 nm. W każdym polu matrycy wiązka lasera poruszała się ze stałą prędkości (2m/s), natomiast z innymi wartościami mocy i liczby powtórzeń skanowania. Rezultaty napromieniania poddane zostały analizie morfologii powierzchni przy użyciu optycznego mikroskopu cyfrowego celem wyboru parametrów pracy lasera w trybie UV, które zapewniały największe odsłonięcie napelnacza przewodzącego na powierzchni kompozytu. Następnie na nowej płytce tego samego rodzaju kompozytu napromieniono pola wiązką lasera UV, o wcześniej ustalonych parametrach, po czym te same pola napromieniano wiązką o długości fali 1030 nm, zmieniając moc wiązki oraz liczbę powtórzeń modyfikacji. Poglądowy schemat postępowania przedstawiono na Rys. 18.



Rys. 18. Schemat ideowy wyboru parametrów lasera UV i IR

Po napromienieniu próbek wykonano analizę morfologii powierzchni, dokonując jej oceny, czego efektem był wybór odpowiednich wartości mocy i ilości powtórzeń modyfikacji laserowej. Tak wyznaczone parametry lasera w trybie UV oraz IR zastosowano przy napromienieniu próbek przeznaczonych do metalizacji prądowej. Próbki kompozytów pocięto na paski ok 20 mm, na których obszar o szerokości 8 mm napromieniono najpierw promieniowaniem UV, a następnie IR. Napromieniony obszar zakończono kwadratowym polem o boku 10 mm, w którym wywiercono otwór umożliwiający dołączenie kontaktu elektrycznego w postaci końcówki oczkowej.

3.4. Prądowe metalizowanie

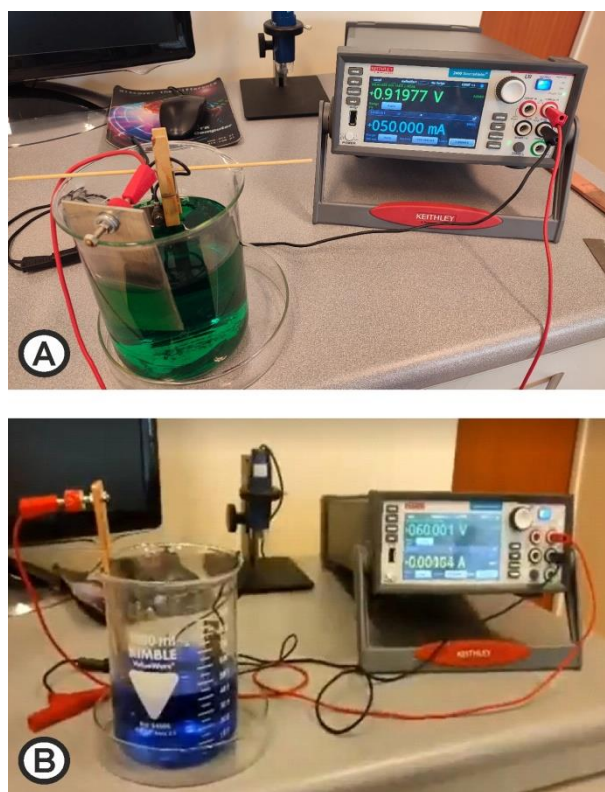
Na podstawie analizy literatury stwierdzono, że obecnie w przemyśle stosuje się szeroko dwa typy kąpiele do prądowego osadzania warstwy miedzi: kąpiele cyjankowe i siarczanowe. Natomiast do galwanicznego osadzania warstwy niklu stosuje się udoskonalone elektrolity Wattsa. Kąpiele cyjankowe wymagają toksycznych roztworów, konieczności unieszkodliwienia odpadów (ścieków) co generuje duże koszty obróbki. W odróżnieniu od kąpiele cyjankowych, kąpiele siarczanowe charakteryzują się prostym składem, dużą trwałością, łatwością konserwacji, niską ceną i nie obciążają środowiska naturalnego. Podstawowymi składnikami kąpiele do miedziowania są siarczan (VI) miedzi (II) oraz kwas siarkowy (VI). Właściwy przebieg procesu miedziowania w kąpiele siarczanowej zależy przede wszystkim od gęstości prądu, temperatury oraz mieszania kąpiele.

Do galwanizacji użyto dwóch rodzajów kąpiele: komercyjną kąpiel do wstępnego niklowania Wilaplat (Wieland, Niemcy) oraz kąpiel siarczanu miedzi rozpuszczonego w kwasie siarkowym i wodzie (1,0M H_2SO_4 /1,0M CuSO_4). W badaniach wstępnych podczas

niklowania stosowano wymuszenie prądowe o wartości 40 mA, a podczas miedziowania wymuszenie prądowe wynosiło 20 mA, natomiast w badaniach zasadniczych podczas miedziowania zastosowano wymuszenia (ograniczenie) prądowe 100 mA.

W badaniach wstępnych jak i zasadniczych próbki do metalizacji przygotowane zostały w podobny sposób. Do wywierconego otworu w próbce przy użyciu zacisku śrubowego zamocowano końcówkę elektryczną (oczkową). Miejsce przyłączenia oraz powierzchnia zacisku oczkowego zostały pokryte silnie przewodzącą pastą srebrną celem zredukowania do minimum rezystancji stuku. Próbka kompozytu umieszczona została w kąpeli galwanizacyjnej tak, aby zacisk elektryczny nie miał kontaktu z roztworem kąpeli. Miało to na celu uniemożliwienie osadzania się warstwy niklu/miedzi na powierzchni przyłącza elektrycznego. Próbka kompozytowa (anoda) umieszczona została naprzeciw elektrody roboczej (katody) w odległości ok 5cm. Elektrody robocze wykonane były z niklu i miedzi odpowiednio dla kąpeli niklowej i miedziowej. Między powierzchnią próbki a zaciskiem elektrycznym naniesiono silnie przewodzącą pastę srebrną celem poprawienia kontaktu elektrycznego.

Na Rys. 19 pokazano stanowisko do metalizowania prądowego z użyciem 2 stosowanych kąpeli galwanicznych. Jako wymuszenie prądowe zastosowano programowalne źródło prądu/napięcia SMU 2460 (Keithley, USA).



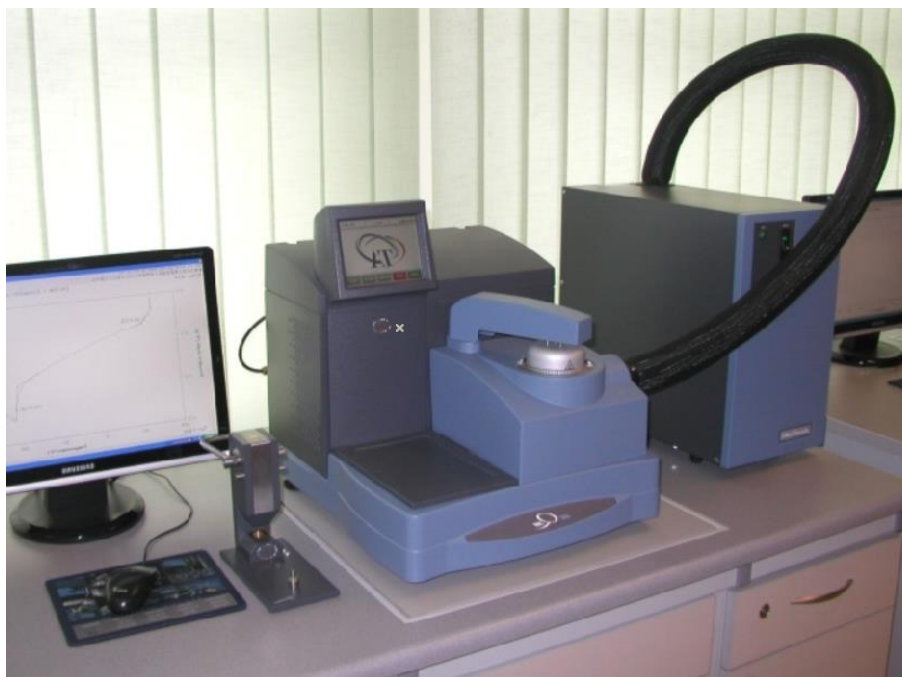
Rys. 19. Widok stanowiska do metalizowania prądowego: a) zestaw do niklowania; b) zestaw do miedziowania; w obu przypadkach zestawy zasilone ze źródła napięcia/prądu SMU 2460 (Keithley, USA)

W badaniach wstępnych proces metalizowania składał się z niklowania (4h), miedziowania (4h) oraz niklowania (1h), i miedziowania (1h). Natomiast w badaniach zasadniczych ograniczono się tylko do miedziowania trwającego 1h.

3.5. Metody badań

3.5.1. Analiza termiczna

W ramach przeprowadzonych badań eksperymentalnych wykonano różnicową kalorymetrię skaningową (DSC). Badania DSC kompozytów wykonano przy użyciu różnicowego kalorymetru skaningowego Q200 (TA Instruments, USA) zgodnie z normą [191]. Widok zastosowanego zestawu pomiarowego prezentuje Rys. 20.



Rys. 20. Stanowisko do badań różnicowej kalorymetrii skaningowej

Badania przeprowadzono metodą przepływu ciepła w atmosferze azotu. Masa próbek wynosiła ok 9,1 mg. Urządzenie zapewniało stałą, jednakową szybkość zmiany temperatury wynoszącą 10°C/min z zakresie od 30°C do 250°C, przy przepływie azotu 50 ml/min. Badanie składało się z trzech etapów: pierwsze ogrzewanie, chłodzenia i drugie ogrzewanie. Analizy dokonano na podstawie wyników drugiego ogrzewania, aby wyeliminować wpływ „historii termicznej”. Na podstawie krzywych DSC wyznaczono: temperaturę maksimum pików topnienia (T_m) oraz zmianę entalpii procesu topnienia (ΔH_m).

Do wyznaczenie ciepła właściwego materiałów zastosowano ten sam różnicowy kalorymetr skaningowy Q200 (TA Instruments, USA). Próbki poddano ogrzewaniu do temperatury 50°C, następnie schładzano je do temperatury 10°C oraz ponownie podgrzewano do temperatury 50°C. Szybkość zmiany temperatury określono na poziomie $\beta = 5^\circ\text{C}/\text{min}$. Ciepło właściwe (c_p) danego materiału wyznaczono dla temperatury próbki równej 25°C z następującej zależności:

$$c_p = \Phi_c \cdot \frac{1}{\beta} \quad (18)$$

gdzie: Φ_c – strumień ciepła na jednostkę masy, c_p – ciepło właściwe materiału polimerowego, β – szybkość zmiany temperatury.

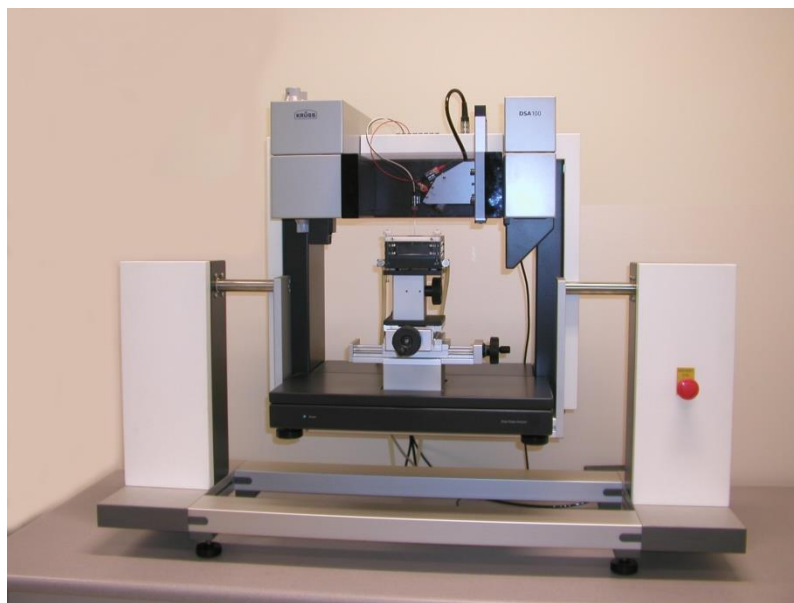
Kolejnym wykonanym badaniem było badanie termograwimetryczne (TG). Próbki ogrzewano od temperatury pokojowej do 1000°C [192,193,194]. Wyznaczono krzywe TG oraz ich pochodne – krzywe DTG. Badania termograwimetryczne kompozytów wykonano za pomocą analizatora Q500 (TA Instruments, USA), zgodnie z normą [195]. Widok zastosowanego stanowiska pomiarowego prezentuje Rys. 21.



Rys. 21. Stanowisko pomiarowe do badań termograwimetrycznych

3.5.2. Zwilżalność i swobodna energia powierzchniowa

Badania kąta zwilżania przeprowadzono przy użyciu goniometru DSA 100 (Krüss GmbH, Niemcy), który zaprezentowano na Rys. 22.



Rys. 22. Widok stanowiska do pomiaru kąta zwilżania

Urządzenie pomiarowe posiada automatyczny system dozujący wybraną ciecz pomiarową, stolik z regulacją położenia w płaszczyznach XYZ, źródło światła z przesłoną, pryzmat oraz kamerę CCD umożliwiającą rejestrację do tysiąca obrazów na sekundę.

W badaniach zastosowano metodę pomiaru dynamicznego kąta napływu. W Tab. 9 zestawiono warunki dynamicznego pomiaru kąta zwilżania.

Tab. 9. Warunki pomiaru dynamicznego kąta zwilżania, gdzie V – objętość kropli, ΔV – szybkość napływu kropli, τ – czas pomiędzy pomiarami kąta zwilżania.

	Woda	Dijodometan
$V [\mu\text{l}]$	3÷9	1÷3
$\Delta V [\mu\text{l}/\text{min}]$	5	5
$\tau [\text{s}]$	0,5	0,25

Dla każdej badanej próbki wykonano ok 150 pomiarów dla kropli wody i około 100 pomiarów dla kropli diiodometanu. Większa liczba pomiarów przy użyciu kropli wody w porównaniu z CH_2I_2 wynika z mniejszej objętości cieczy dyspersyjnej oraz niemniejszym niż 0,25 s interwałem pomiędzy kolejnymi pomiarami. Na podstawie serii pomiarów obliczono

wartość średnią, odchylenie standardowe oraz przedział ufności (przy założeniu rozkładu normalnego).

Swobodną energię powierzchniową wyznaczono stosując metodę Owensa – Wendta [11]. Metoda ta zakłada użycie dwóch różnych cieczy pomiarowych o różnych wartościach składowych polarnej i dyspersyjnej SEP. Warunki te spełniają woda i diiodometan. Charakterystykę cieczy pomiarowych zestawiono w Tab. 10.

Tab. 10. Wartości SEP cieczy pomiarowych.

	Woda	Dijodometan
γ_L [mJ/m ²]	72,8	50,8
γ_L^p [mJ/m ²]	51,0	2,3
γ_L^d [mJ/m ²]	21,8	48,5

W metodzie Owensa – Wendta do wyznaczenia SEP konieczne jest rozwiązanie układu równań [11,57]:

$$\begin{cases} (\gamma_s^d)^{0,5} + 1,53(\gamma_s^p)^{0,5} = 7,80(1 + \cos\theta_1) \\ (\gamma_s^d)^{0,5} + 0,22(\gamma_s^p)^{0,5} = 3,65(1 + \cos\theta_2) \end{cases} \quad (19)$$

gdzie: γ_s^d – składowa dyspersyjna SEP badanego materiału, γ_s^p – składowa polarna SEP badanego materiału, θ_D – kąt zwilżania wodą, θ_W – kąt zwilżania diiodometanem.

3.5.3. Właściwości mechaniczne

W niniejszej pracy wykonano badania właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu, które są podstawowym i najczęściej wykonywanym badaniem wytrzymałości materiałów [196]. Podczas wykonywania tych badań określono następujące właściwości mechaniczne kompozytów:

- moduł sprężystości wzdłużnej (E) – wyznaczany w zakresie wydłużenia od 0,05% do 0,25%,
- wytrzymałość na rozciąganie (σ_M) – jest to maksymalne naprężenie przy rozciąganiu, mierzone podczas rozciągania próbki do chwili jej zerwania,

$$\sigma_M = \frac{F_M}{A} \quad (20)$$

- wytrzymałość na zerwanie przy rozciąganiu (σ_B) – jest to naprężenie przy rozciąganiu zmierzone w chwili zerwania,

$$\sigma_B = \frac{F_B}{A} \quad (21)$$

- wydłużenie względne przy zerwaniu (ε_B) – jest to odkształcenie odcinka pomiarowego badanej próbki w chwili zerwania,

$$\varepsilon_B = \frac{100 \cdot (L_B - L_0)}{L_0} \quad (22)$$

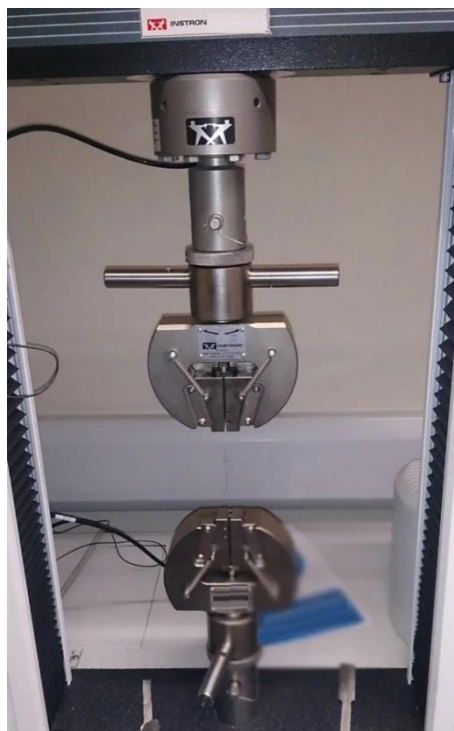
- energia pęknięcia (E_B) – jest podatność materiału na pęknięcie lub złamanie, odpowiada energii pochłanianej w czasie powstawania pęknięcia niszczącego materiał,

$$E_B = \frac{1}{A} \int_0^{x_B} F(x) dx \quad (23)$$

gdzie: F_M – maksymalna zarejestrowana siła, F_B – siła zarejestrowana w chwili zerwania, L_0 – początkowa długość odcinka pomiarowego, L_B – długość odcinka pomiarowego w chwili zerwania, A – pole przekroju poprzecznego próbki, x_B – wydłużenie przy pęknięciu próbki, F – siła rozciągająca.

Do badań przygotowano próbki o długości pomiarowej $35 \pm 0,2$ mm. Badania wykonano przy prędkości rozciągania 1 mm/min. Wykonano po 12 pomiarów dla każdego z kompozytów, z czego do średniej arytmetycznej wybrano 10 pomiarów – pomiary skrajne zostały odrzucone.

Badania wykonano używając laboratoryjną maszynę wytrzymałościową Instron 3367 (Instron, USA), której widok przedstawiono na Rys. 23.



Rys. 23. Stanowisko do badania właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu

Kolejnym badaniem przeprowadzonym w ramach rozprawy doktorskiej była dynamiczna analiza mechaniczna (DMA). Analiza DMA umożliwia określenie zależności między siłą i odkształceniem oraz wnioskowanie o cechach reologicznych badanych materiałów, a także o zachodzących w nich przemianach strukturalnych [192,193,194].

Przy użyciu DMA można wyznaczyć współczynnik tłumienia (K) oraz zespolony moduł Younga (E^*). Składa się on z części rzeczywistej zwanej modułem zachowawczym (E') występującym w fazie z odkształceniem oraz z części urojonej zwanej modułem stratności (E''), która jest przesunięta czasowo względem odkształcenia. Często podaje się także tangens kąta stratności mechanicznej, który stanowi iloraz wartości E'' oraz E' :

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{E''}{E'} \quad (24)$$

Ciała doskonale sprężyste charakteryzują się wartością $E'' = 0$, natomiast ciała doskonale lepkie posiadają wartość $E' = 0$. Materiały polimerowe oraz kompozyty polimerowe na ogół spełniają relację $E'' < E'$ [197].

Badania DMA próbek wykonano zgodnie z normą [198] przy użyciu dynamicznego analizatora mechanicznego Q800 (TA Instruments, USA), którego widok prezentuje Rys. 24.

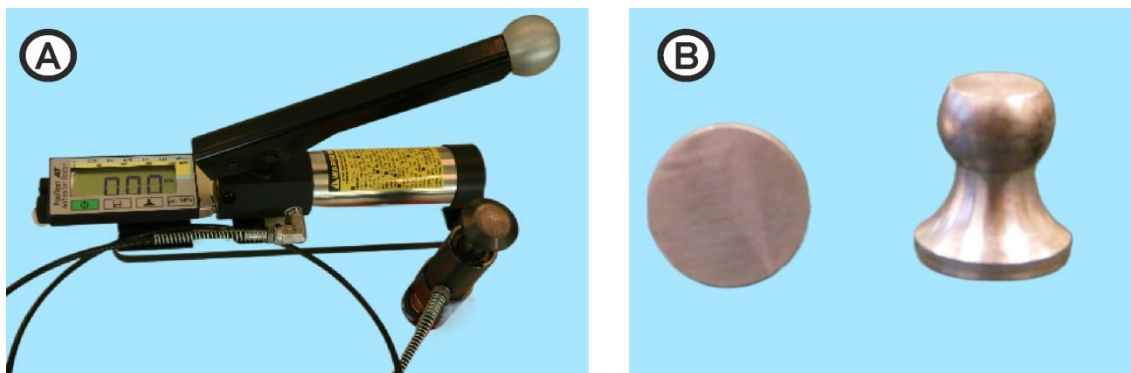


Rys. 24. Stanowisko do badań dynamicznej analizy mechanicznej

Badania te przeprowadzono w atmosferze powietrza, w zakresie wartości temperatury od 30°C do 180°C. We wszystkich badaniach stosowano jednakową szybkość zmiany temperatury, wynoszącą 3°C/min. Dla każdej próbki określono zmianę wartości E' w funkcji temperatury oraz wyznaczono temperaturę przejścia szklanego (T_g).

Badania wytrzymałości złączy adhezyjnych (kompozyt/klej lub kompozyt/warstwa miedzi) zostały wykonane metodą odrywania stempla pomiarowego przyklejonego do powierzchni próbki. Odrywanie tego stempla odbywało się przy użyciu siłownika hydraulicznego. Pomiary wykonane zostały w oparciu o normy [199,200]. Urządzenie pomiarowe posiada mechanizm samoosiowania stempli pomiarowych, zapewniający prostopadłe działanie siły odrywającej do badanej powierzchni. Urządzenie pomiarowe zwracało na wyświetlaczu największą wartość siły odrywającej. Wykonano dla każdego rodzaju badanej próbki po 12 pomiarów. Po odrzuceniu dwóch skrajnych wyników wyznaczono średnią arytmetyczną, odchylenie standardowe i przedział ufności w oparciu o rozkład T-Studenta.

Badania wytrzymałości połączeń adhezyjnych wykonano przy użyciu urządzenia PostiTest AT (DeFelsko, USA) oraz stempli pomiarowych o średnicy 20 mm.

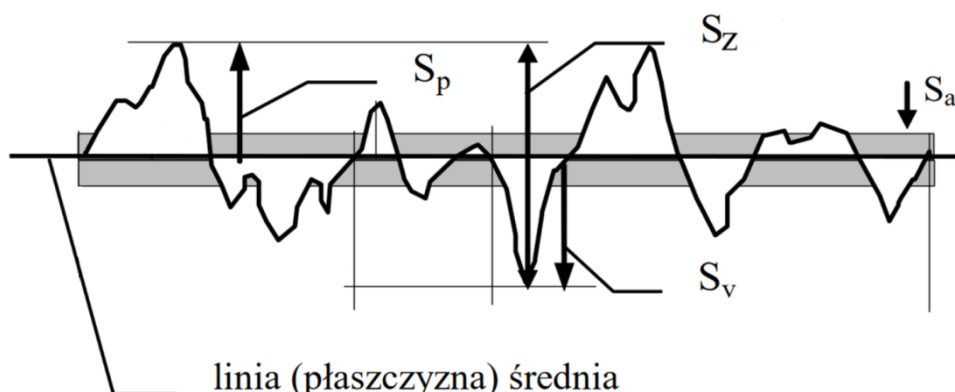


Rys. 25. Zestaw do pomiaru adhezji: a) urządzenie PosiTest AT, b) stempel pomiarowy o średnicy 20 mm

Stemple zostały przyklejone do badanej powierzchni przy użyciu dwuskładnikowego kleju epoksydowego Araldite2011. Dociśnięte do powierzchni siłą ok 6 N i pozostawione na czas 48 godzin (czas utwardzania) w temperaturze pokojowej.

3.5.4. Struktura i morfologia powierzchni

Struktura geometryczna powierzchni (SGP) związana jest ściśle z wytwarzaniem i obróbką elementów (wytworów) maszyn i urządzeń. W miarę rozwoju technologii pojawiły się nowe, bardziej precyzyjne urządzenia pomiarowe jak również nowe możliwości analizy powierzchni w układzie trójwymiarowym (3D) z dokładnością nanometrową. Parametry SGP służą do ilościowej oceny geometrycznego stanu powierzchni analizowanej. Do niedawna oznaczenia SGP zgodnie z normą [201,202] opisywane były wyłącznie wielką literą R z odpowiednimi indeksami np. R_a , R_z , R_q , etc., (z ang. R – roughness) i oznaczało parametry wyznaczone dla profilu (2D). Obecnie, dzięki rozwojowi technologicznemu parametry SGP obliczane są w odniesieniu do powierzchni i oznaczane wielką literą S z indeksami analogicznymi do poprzednich [203,204].



Rys. 26. Schemat profilu geometrycznego powierzchni z zaznaczonymi wybranymi parametrami (wyjaśnienie parametrów w tekście)

Podstawowym kryterium pozwalającym na obliczenie wszystkich parametrów SGP jest średnia płaszczyzna nazywana powierzchnią odniesienia. Jest ona wyznaczana matematycznie metodą najmniejszych kwadratów. Do podstawowych parametrów SGP zalicza się:

- średnie arytmetyczne odchylenia chropowatości S_a , - wartość bezwzględna z różnicy każdego punktu w porównaniu do średniej wysokości powierzchni:

$$S_a = \frac{1}{A} \iint_A |Z(x, y)| dx dy \quad (25)$$

- kwadratowe odchylenie chropowatości S_q – równoznaczna ze standardowym odchyleniem wysokości:

$$S_q = \sqrt{\frac{1}{A} \iint_A |Z^2(x, y)| dx dy} \quad (26)$$

- maksymalna wysokość wzniesień S_p :

$$S_p = \max_A Z(x, y) \quad (27)$$

- maksymalna głębokość dolin S_v :

$$S_v = \left| \min_A Z(x, y) \right| \quad (28)$$

- największa wartość międzyszczytowa S_z – suma największej wysokości i największej głębokości:

$$S_z = S_p + S_v \quad (29)$$

Badania struktury geometrycznej powierzchni wykonano przy użyciu mikroskopu cyfrowego VHX-7000 (Keyence, USA), charakteryzującego się rozdzielczością matrycy 4K, ze zmiennymi obiektywami oraz oprogramowaniem sterującym. Urządzenie umożliwia obserwację powierzchni w trybie „kolor” jak również w trybie „cienia optycznego”, w którym powierzchnia oświetlana była przez spolaryzowane źródło światła z czterech stron. Obraz jest efektem nałożenia obrazów z ujęć oświetlanych pod różnym kątem, czego rezultatem jest otrzymanie bardzo szczegółowego widoku powierzchni zbliżonego do obrazów pochodzących z mikroskopu SEM. Dzięki specjalistycznemu oprogramowaniu analitycznemu możliwe jest określenie parametrów powierzchni, pomiaru wysokości, głębokości, chropowatości, etc.

Oprócz wykorzystania mikroskopu cyfrowego VHX-7000 (Keyence, USA), badania morfologiczne WW zostały wykonane dodatkowo przy użyciu następujących urządzeń:

- cyfrowego mikroskopu optycznego DMS 300 (Leica Microsystems, Germany) o zmiennej ogniskowej 8:1 połączonej z kamerą cyfrową. Umożliwia on obserwację obiektów w czasie rzeczywistym w jakości HD z prędkością odświeżania 30 klatek na sekundę.
- mikroskopu elektronowego (SEM) JSM 6480LV (Jeol, Japan) o rozdzielczości 3,0 nm. Urządzenie to wyposażono w pięcioosiowy stolik eucentryczny z rotacją i pochyleniem komeucentrycznym. Posiada standardowe funkcje: auto focus/auto stygmator, auto gun (regulacja nasycenia i wyrównanie) oraz automatyczny kontrast i jasność. Skany wykonano przy użyciu metody oddziaływania pierwotnej wiązki elektronów wtórnych (SEI), przy wartości i napięcia przyspieszającego wynoszącego 1 kV,

3.5.5. Badania rezystywności elektrycznej

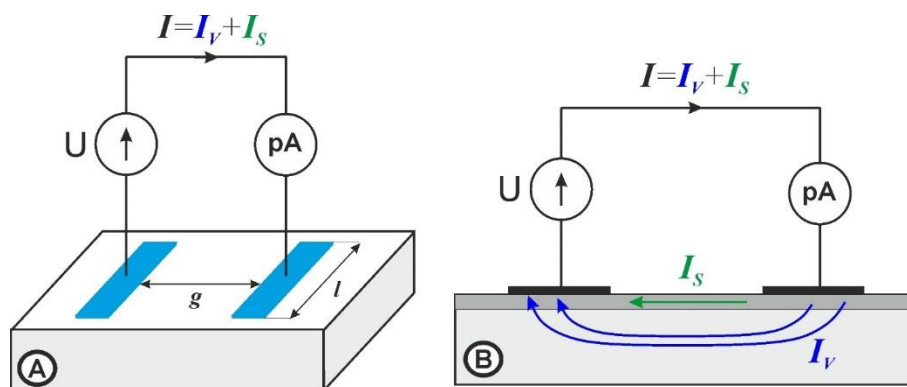
Rezystancja powierzchniowa definiowana jest jako iloraz napięcia stałego U przyłożonego do powierzchni próbki przy użyciu dwóch elektrod oraz prądu I_s płynącego między tymi dwoma elektrodami.

$$R_s = \frac{U}{I_s} \quad (30)$$

gdzie: R_s – rezystancja powierzchniowa, I_s – natężenie prądu płynącego na powierzchni materiału.

Wartość rezystancji powierzchniowej ściśle zależy od stanu powierzchni próbki, warunków środowiska w jakim znajduje się badana próbka, rezystancji kontaktu elektroda – próbka. Problemy te stają się szczególnie wyraźne przy pomiarze dużych rezystancji (np. materiały polimerowe) [205]. Rezystywność powierzchniowa badanej próbki kompozytu polimerowego jest zawsze wartością średnią dla całej efektywnej powierzchni próbki.

Rezystancję powierzchniową można mierzyć w układzie dwuelektrodowym, trójelektrodowym lub czteroelektrodowym. Stosowanie układu dwuelektrodowego daje wynik obarczony większym błędem metody pomiarowej, niż pozostałych układach. Błąd ten jest rezultatem pomiaru sumy prądów: prądu powierzchniowego (I_s) jak również prądu skośnego (I_v). Prąd bowiem płynie nie tylko w warstwie wierzchniej próbki ale również wnika częściowo w głąb materiału. Zjawisko to przedstawiono graficznie na Rys. 27.



Rys. 27. Pomiar rezystancji powierzchniowej w układzie dwuelektrodowym: a) rozmieszczenie elektrod, b) rozływ prądów, gdzie: I_v – prąd skośny, I_s – prąd powierzchniowy

Przyłożenie napięcia do powierzchni próbki powoduje, że pole elektryczne w pewnym stopniu wnika w objętość materiału. Głębokość wnikania pola elektrycznego jest zależna od jego natężenia oraz od odległości między elektrodami. Prąd zaczyna płynąć nie tylko na powierzchni ale również w niższych warstwach badanego materiału. Rezystancja powierzchniowa jest bocznikowana przez pewną rezystancję skośną. Dlatego w takim układzie nie można jednoznacznie zmierzyć rezystancji powierzchniowej, a jedynie rezystancję, która jest wypadkową składowej skośnej i powierzchniowej. Metodą ograniczenia wpływu rezystancji skośnej na pomiar rezystywności powierzchniowej jest zastosowanie elektrody ochronnej umieszczonej po drugiej stronie badanej próbki. Elektroda ochronna powinna być

uziemiona, aby zapewniać najniższy potencjał w układzie elektrycznym. Powoduje to, że prąd skrośny I_v będzie płynął od elektrody pomiarowej w kierunku elektrody ochronnej. Natomiast ustrój pomiarowy (amperomierz) będzie mierzył tylko składową powierzchniową prądu.

Rezystywność powierzchniowa ρ_s określona jest ilorazem natężenia pola elektrycznego oraz gęstości liniowego prądu przepływającego w warstwie wierzchniej próbki:

$$\rho_s = \frac{E}{J_s} \quad (31)$$

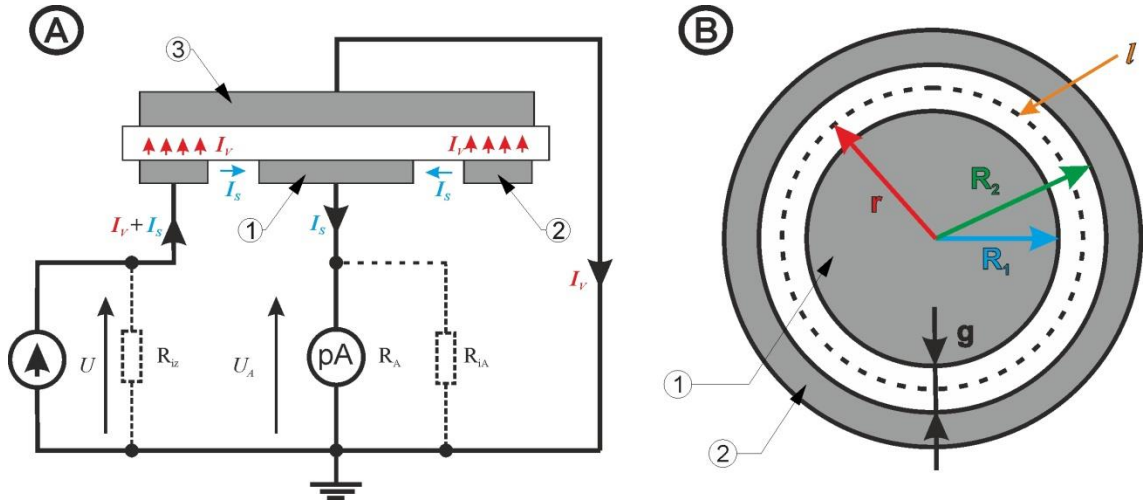
gdzie: E – natężenie stałego pola elektrycznego, J_s – gęstość prądu.

Rezystywność powierzchniowa określana jest jako rezystancja powierzchniowa zredukowana do pola kwadratu o wymiarach stanowiących odległość między elektrodami oraz ich efektywną długość. W praktycznym ujęciu rezystywność wyznacza się metodą pośrednią mierząc rezystancję powierzchniową R_s , efektywną długość elektrody pomiarowej l , oraz szerokość szczeliny między elektrodami g [206,207,208] i określa się zależnością:

$$\rho'_s = R_s \cdot \frac{l}{g} \quad (32)$$

gdzie: l – efektywna długość elektrody, g – odległość między elektrodami (szczelina między elektrodami).

W badaniach eksperymentalnych użyto jeden z najczęściej stosowanych układów pomiarowych do wyznaczania rezystywności powierzchniowej (i skrośnej) - układ trójelektrodowy z zastosowaniem elektrod koncentrycznych [209,210]. Budowa takiego układu jest przedstawiona na Rys. 28.



Rys. 28. a) Schemat układu koncentrycznego, trójelektrodowego do wyznaczania rezystancji skrośnej, gdzie 1 – elektroda pomiarowa, 2 – elektroda napięciowa, 3 – elektroda ochronna;
b) Widok z góry na układ elektrod koncentrycznych

Gęstość prądu powierzchniowego płynącego wzdłuż obwodu o promieniu r pomiędzy elektrodami koncentrycznymi o promieniach R_1 i R_2 wyrażona jest następująco:

$$J_s = \frac{I_s}{2\pi r} \quad (33)$$

Uwzględniając zależność (31) i (33) otrzymujemy:

$$E = \frac{\rho_s \cdot I_s}{2\pi r} \quad (34)$$

W celu wyznaczenia rezystancji powierzchniowej konieczne jest wyznaczenia wartości przyłożonego napięcia do badanej próbki. Napięcie między elektrodami o promieniach R_1 i R_2 można wyznaczyć całkując (34) względem promienia r w następujący sposób:

$$U = \int_{R_1}^{R_2} E dr = \int_{R_1}^{R_2} \frac{\rho_s I_s}{2\pi r} dr = \frac{\rho_s I_s}{2\pi} \int_{R_1}^{R_2} \frac{1}{r} dr = \frac{\rho_s I_s}{2\pi} \ln \frac{R_2}{R_1} \quad (35)$$

Uwzględniając prawo Ohma (30) oraz zależność (35) można wyznaczyć rezystywność powierzchniową w układzie kołowych elektrod koncentrycznych jako:

$$\rho_s'' = R_s \cdot \frac{2\pi}{\ln \frac{R_2}{R_1}} = R_s \cdot \frac{2\pi}{\ln \frac{d_2}{d_1}} \quad (36)$$

gdzie $d_1 = 2R_1$ i $d_2 = 2R_2$ to średnice elektrod.

Pomiar rezystywności w układzie trójelektrodowym koncentrycznym obarczony jest błędem metody pomiarowej. Wynika on z przybliżonej zależności opisującej efektywną długość elektrody. Efektywna długość elektrody wynosi [206,207,208]:

$$l = \pi(d_1 + g) \quad (37)$$

Efektywna długość l obliczona z (37) jest większa niż obwód elektrody pomiarowej. Zakładając, że rezystywność powierzchniowa obliczona na podstawie zależności (36) jest wartością poprawną a rezystywność obliczona na mocy (32) po uwzględnieniu (37) jest wartością przybliżoną, można wyznaczyć błąd metody pomiarowej jako:

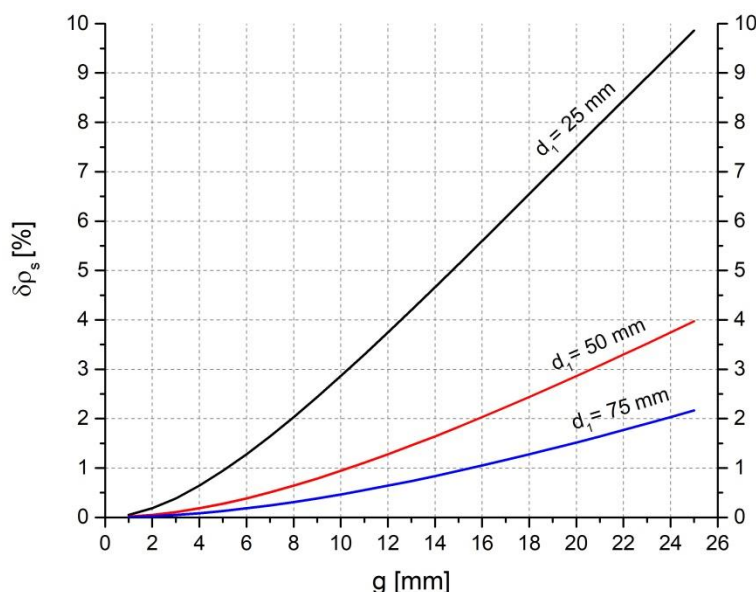
$$\delta_{\rho_s} = \frac{|\rho_s'' - \rho_s'|}{\rho_s''} \cdot 100 \quad (38)$$

gdzie: δ_{ρ_s} – procentowy błąd względny metody pomiarowej, ρ_s'' – wartość poprawna rezystywności powierzchniowej, ρ_s' – wartość przybliżona rezystywności powierzchniowej.

Po rozwiązaniu równania (38) błąd przybliżenia efektywnej długości elektrody wynosi:

$$\delta_{\rho_s} = \frac{d_1 + g}{2g} \ln \frac{d_1 + 2g}{d_1} - 1 \quad (39)$$

Na podstawie zależności (39) można zauważyć, że błąd metody pomiarowej jest funkcją szerokości szczeliny między elektrodami. Na Rys. 29 przedstawiono zależność błędu metody pomiarowej w zależności od szerokości szczeliny międzyelektrodowej.



Rys. 29. Graficzna interpretacja zależności (39) dla różnych średnic elektrod pomiarowych: 25mm, 50mm i 75mm [212]

W niniejszym badaniu zastosowano układ pomiarowy z elektrodą pomiarową o średnicy 50 mm oraz o odległości między elektrodami 3,2 mm. Na tej podstawie można oszacować błąd metody pomiarowej związany z przybliżeniem efektywnej średnicy elektrody na poziomie 0,12%. Wartość tego błędu jest pomijalnie mała.

W badaniach zastosowano metodę zmiennej polaryzacji napięcia. Metoda ta polegała na przyłożeniu do próbki napięcia elektrycznego o wartości 100 V w czasie 60 sekund, po którym kierunek polaryzacji tego napięcia ulega zmianie na przeciwny, natomiast wartość bezwzględna tego napięcia pozostaje stała. Następnie, po zadanym czasie, polaryzacja napięcia ulegała ponownie zmianie. Metoda ta minimalizuje wpływ prądu tła na wyniki pomiarów małych wartości natężenia prądu elektrycznego. Czynniki takie jak: prąd resztkowy, naelektryzowanie próbki, temperatura, wilgotność, właściwości piezoelektryczne próbki, naprężenia mechaniczne próbki, prądy elektrochemiczne oraz prąd urządzenia pomiarowego mają wpływ prąd tła mierzony przez urządzenie. Wartości prądu stosowane w obliczeniach wartości średniej są określone w chwilach t_1 , t_2 , t_3 i t_4 , każdorazowo tuż przed zmianą kierunku polaryzacji napięcia. Wartość prądu stosowana do obliczeń rezystywności obliczana jest jako średnia ważona z czterech kolejnych pomiarów prądu na podstawie następującego wzoru:

$$I = \frac{1 \cdot I_m(t_1) - 3 \cdot I_m(t_2) + 3 \cdot I_m(t_3) - 1 \cdot I_m(t_4)}{1 + 3 + 3 + 1} \quad (40)$$

W rzeczywistości dokonywano pomiaru co najmniej pięciu wartości natężenia prądu, z których pierwsza była odrzucana (nie brana do obliczeń), aby uzyskać lepszą stabilizację pomiarów. Ujemne wartości wag zostały wprowadzone do równania (40) z uwagi na ujemne wymuszenie napięcia. Na Rys. 30 pokazano główne elementy układu pomiarowego używanego podczas badań.

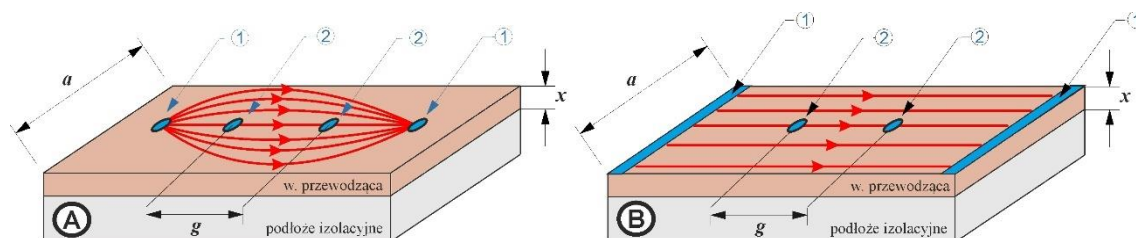


Rys. 30. Układ pomiarowy do wyznaczania rezystywności powierzchniowej: a) źródło napięcia/prądu SMU 2460 (Keithley, USA); b) zestaw elektrod 8009 (Keithley, USA)

Pomiar rezystywności powierzchniowej wykonano zgodnie z normą ASTM D257. Badania zostały wykonane przy użyciu programowalnego źródła napięcia/prądu SMU 2460 (Keithley, USA) o zakresie pomiarowym 10^{-3} do $10^{11} \Omega$ oraz układu elektrod pierścieniowych typu 8009 (Keithley, USA).

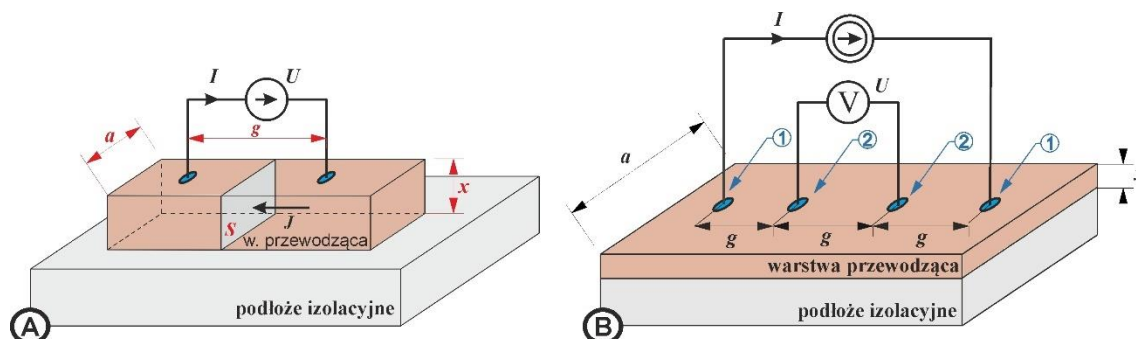
Warstwy przewodzące osadzone na podłożu izolacyjnym charakteryzuje wielokrotnie niższa wartość rezystywności w porównaniu do rezystywności podłoża. Mierzony prąd można podzielić na dwie składowe: prąd płynący przez warstwę przewodzącą oraz prąd płynący przez podłoże izolacyjne. Relacja pomiędzy wartościami tychże prądów jest taka, że w prądzie mierzonym udział prądu przepływającego przez podłoże izolacyjne jest pomijalnie mały w porównaniu do wartości prądu przepływającego przez warstwę przewodzącą. W odniesieniu do warstw przewodzących parametrem określającym dysypacyjne straty energii prądu elektrycznego jest rezystancja. W pomiarze dużych rezystancji takich jak rezystancja powierzchniowa tworzywa polimerowego, rezystancja przewodów łączeniowych pomiędzy elektrodami a urządzeniem pomiarowym jest pomijalnie mała. Natomiast rezystancja warstwy metalicznej naniesionej na podłoże dielektryczne wykazuje wartość porównywalną do rezystancji przewodów łączeniowych. Powoduje to obarczenie wyniku pomiaru dużym błędem. W celu wyeliminowania wpływu rezystancji połączeń układu pomiarowego stosuje się metodę

czteropunktową. Kształt elektrod oraz miejsce podłączenia do badanej próbki ma duży wpływ na wynik pomiarów. Konieczne jest uwzględnienie faktycznego rozptyłu prądu w warstwie wierzchniej próbki przewodzącej [211].



Rys. 31. Rodzaje układów elektrod pomiarowych przy pomiarze rezystancji warstw przewodzących: a) punktowe (ostrzowe), b) płaskie; 1 – elektroda prądowa, 2 – elektroda pomiarowa

Elektrody mogą być dołączone do mierzonej warstwy poprzez docisk, przy użyciu kleju przewodzącego, lub mogą być napyłone metodami fizycznymi. Na Rys. 31 zaznaczono kolorem czerwonym rozptył prądu pomiędzy elektrodami. Takie dołączenie elektrod umożliwia wyznaczenie rezystancji powierzchniowej warstwy odnoszącej się do pola ograniczonego średnicą (rozmiarem) elektrod pomiarowych oraz odległości między nimi. Na styku elektroda pomiarowa – badana warstwa przewodząca mogą wystąpić dodatkowe zjawiska wpływające na wynik pomiaru, takie jak: zjawisko termoelektryczne, efekt Halla, zjawiska chemoelektryczne [212]. W metodzie czteropunktowej występują zniekształcenia rozkładu potencjałów w miejscach przyłączenia elektrod. Aby wyeliminować wpływ powierzchni kontaktu elektrod z badaną warstwą należy stosować elektrody o jak najmniejszej powierzchni styku. Wówczas przyjmuje się, że rozkład potencjału jest liniowy [213,214,215,216].



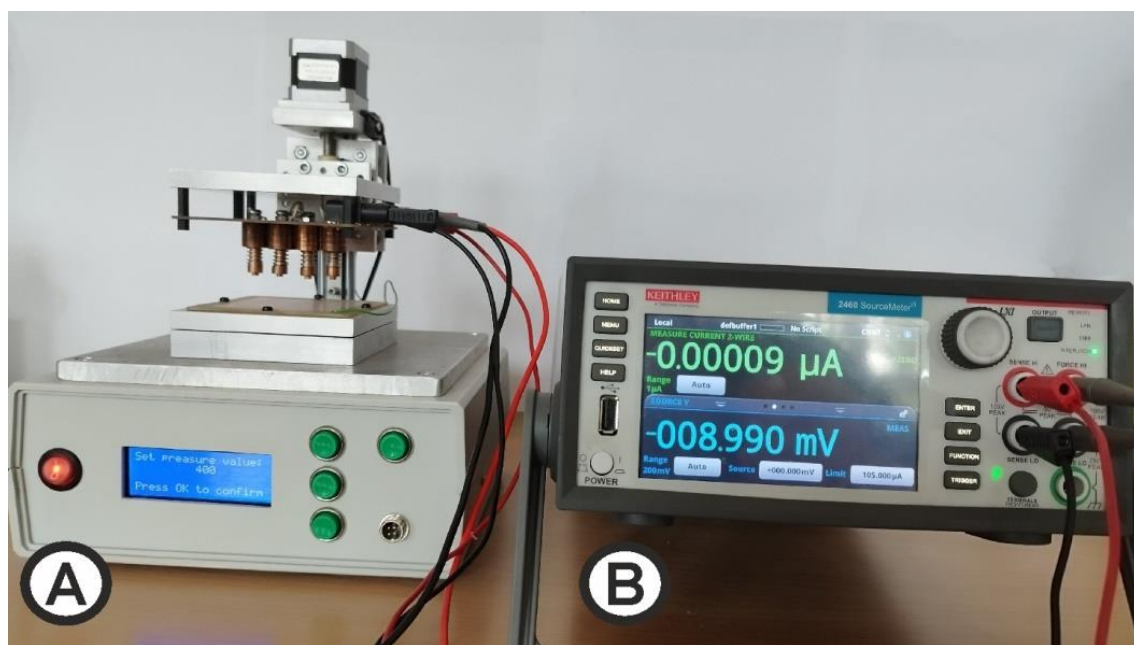
Rys. 32. Współosiowe układy a) dwupunktowy, b) czteroelektrodowy, gdzie 1 – elektrody prądowe, 2 – elektrody napięciowe

W metodzie dwupunktowego pomiaru rezystywności mierzona jest rezystancja, która jest odniesiona do jednostki powierzchni (Rys. 32a). Natomiast metoda czteropunktowa umożliwia odejście od rozpatrywania geometrii obiektu badanego w postaci prostopadłościanu [217]. W metodzie czteroelektrodowej umieszcza się na powierzchni próbki współliniowo cztery elektrody (Rys. 32b). Próbka posiada warstwę przewodzącą o grubości x oraz długość i szerokość znacznie większą niż odległość między powierzchniami styku elektrod. Elektrody natomiast rozmieszczone są zazwyczaj w równej odległości w zachowaniu zależności:

$$g > 2x \quad (41)$$

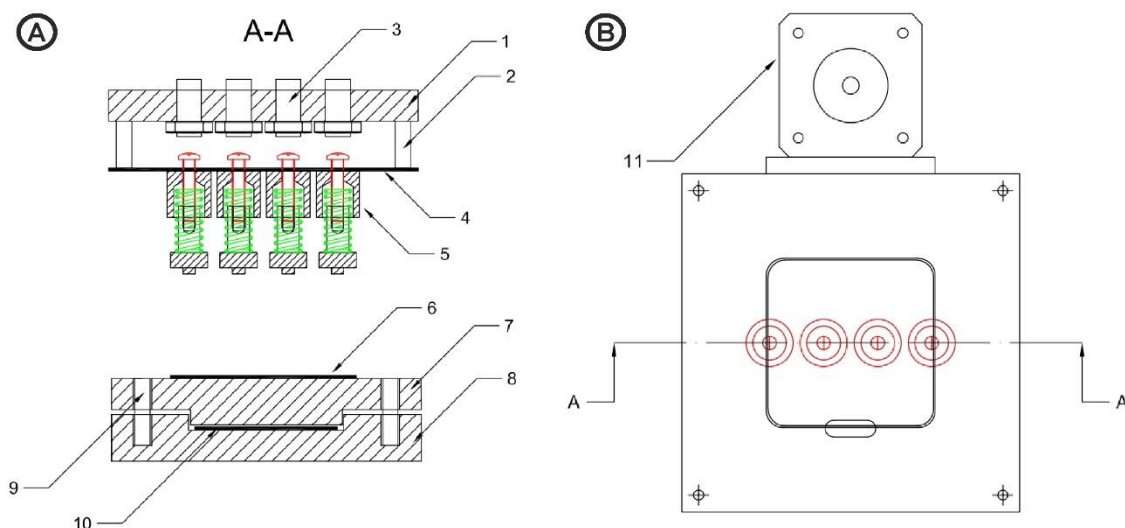
Wówczas mierzona rezystywność wynosi [218]:

$$\rho_s = \frac{\pi \cdot x}{\ln 2} \cdot \frac{U}{I} \quad (42)$$



Rys. 33. Układ pomiarowy do wyznaczania rezystywności warstwy przewodzącej: a) stanowisko z automatycznym dołączaniem elektrod, b) programowalne źródło napięcia/prądu SMU 2460 (Keithley, USA)

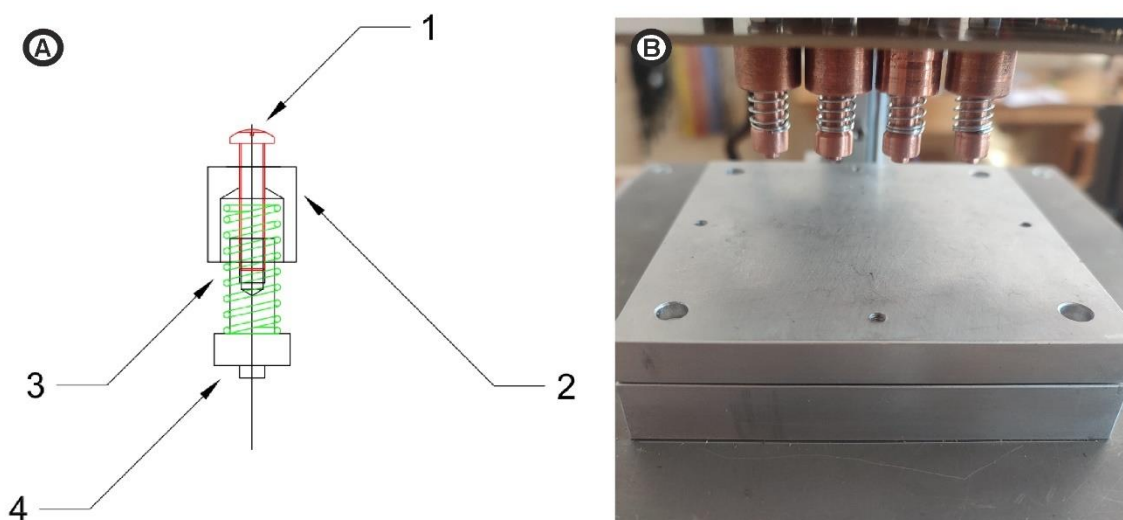
Badania zostały wykonane przy użyciu programowalnego źródła napięcia/prądu SMU 2460 (Keithley, USA) oraz automatycznego stanowiska pomiarowego (Rys. 33), umożliwiającego dołączanie elektrod do próbki pomiarowej. Szkic techniczny zaprezentowano na Rys. 34.



Rys. 34. Szkic złożeniowy stanowiska pomiarowego: a) widok w przekroju w osiach A-A, b) widok urządzenia z góry. 1 – ruchoma platforma, 2 – tuleje mocujące płytę z elektrodami, 3 – pozycjoner, 4 – płytki drukowane, 5 – elektroda, 6 – próbka, 7, 8 – nieruchoma platforma, 9 – sworznie pozycjonujące, 10 – czujnik tensometryczny, 11 – silnik krokowy (napęd ruchomej platformy)

Urządzenie zapewnia stały powtarzalny docisk elektrod do powierzchni próbki. System mikroprocesorowy bada siłę docisku jaką wywiera ruchoma platforma na podstawę urządzenia, w której jest zamontowany czujnik tensometryczny. Układ pracuje w pętli sprzężenia zwrotnego dostosowując siłę nacisku do wartości zadanej przez operatora. Urządzenie może pracować niezależnie lub przyjmować polecenia startu/stopu od urządzenia nadrzędnego (np. SMU 2460).

Warta uwagi jest konstrukcja elektrod zaprezentowana na Rys. 35. Zostały zaprojektowane tak, aby zapewnić prostopadłe działanie siły docisku do powierzchni próbki. Umożliwia to dopasowanie się płaszczyzny głowicy elektrody do ewentualnej nierówności powierzchni badanej próbki. Sprężyna dociskowa wraz z śrubą regulacyjną zapewniają regulację skoku głowicy oraz regulację siły nacisku poszczególnych elektrody. Zaimplementowane oprogramowanie umożliwia procedurę kalibracji i tarowania urządzenia przed wykonaniem pomiaru.



Rys. 35. Elektroda pomiarowa: a) rysunek złożeniowy, b) widok wykonanych i zamontowanych w urządzeniu elektrod. 1 – śruba regulacyjna, 2 – tuleja zewnętrzna pozycjonująca, 3 – sprężyna dociskowa, 4 – głowica elektrody

Urządzenie zostało w całości zaprojektowane, wykonane i zaprogramowane przez Autora niniejszej rozprawy doktorskiej.

3.5.6. Badania przenikalności elektrycznej

Względna przenikalność elektryczna (ϵ_r) materiału izolacyjnego według normy [219, 220] wyraża się ilorazem pojemności (C_x) kondensatora, w którym między elektrodami umieszczono materiał izolacyjny, i pojemności (C_0) kondensatora samych elektrod między którymi znajduje się próżnia [212]:

$$\epsilon_r = \frac{C_x}{C_0} \quad (43)$$

Znając względną przenikalność suchego powietrza (1,00053), wolnego od dwutlenku węgla przy ciśnieniu atmosferycznym można wyznaczyć pojemność kondensatora powietrznego. Przenikalność elektryczna izolatora wynosi:

$$\epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \quad (44)$$

gdzie: ϵ_r – względna przenikalność materiału, ϵ_0 – przenikalność próżni $8,852 \cdot 10^{-12}$ [F/m]

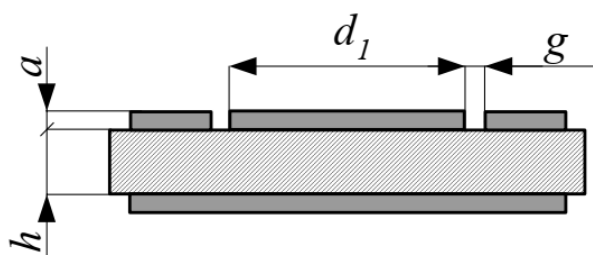
Z uwagi na to, że najczęściej elektrody wykonane są w postaci naniesionej warstwy metalicznej, lub jako przyklejona folia miedziana/aluminiowa nie jest możliwe usunięcie spomiędzy nich materiału izolacyjnego. Dlatego na podstawie wymiarów geometrycznych

elektrod oblicza się pojemność równoważnego kondensatora próżniowego. Pole elektryczne nie zamyka się tylko pomiędzy elektrodami. Rozchodzi się również w przestrzeni wokół elektrod, a na krawędziach jest zniekształcone [221]. W związku z powyższym mierzona pojemność kondensatora C_x jest sumą pojemności geometrycznej kondensatora z izolatorem, pojemności brzegowej kondensatora z izolatorem oraz pojemności rozproszenia. Pojemność geometryczna jest określana przy użyciu tzw. efektywnej powierzchni elektrody (układ dwu lub trójelektrodowy), grubości izolatora oraz przenikalności elektrycznej izolatora:

$$C_0 = 6,95 \cdot 10^{-12} \frac{(d + B \cdot g)^2}{h} \quad (45)$$

gdzie: d – średnica elektrody pomiarowej, g – odległość między elektrodą pomiarową a pierścieniem ochronnym, h – grubość próbki, B – współczynnik uwzględniający powiększenie efektywnej powierzchni elektrody pomiarowej.

Najczęściej stosowanym układem do pomiaru pojemności izolatora jest układ trójelektrodowy, który pokazano na Rys. 36.



Rys. 36. Układ trójelektrodowy do pomiaru pojemności izolatorów z elektrodami okrągłymi

W układzie tym (Rys. 36) współczynnik uwzględniający zwiększenie efektywnej powierzchni elektrody pomiarowej dla $a \ll h$ wynosi [212]:

$$B = 1 - \frac{4}{\pi} \cdot \frac{h}{q} \cdot \ln \cosh \left(\frac{\pi}{4} \cdot \frac{g}{h} \right) \quad (46)$$

Badania przenikalności elektrycznej wykonano w Katedrze Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Politechniki Wrocławskiej zgodnie z normą PN-86/E-04403. Do pomiarów użyto mostek LCR HAMEG HM8118 (Rode & Schwarz, Niemcy) wraz z klatką Faraday'a, układem trójelektrodowym z elektrodami okrągłymi. Średnica elektrody pomiarowej miała 10 mm, a odległość między elektrodą pomiarową a pierścieniem 2mm. Grubość próbki wyznaczono jako średnią z 10 pomiarów wykonanych w losowo wybranych miejscach próbki,

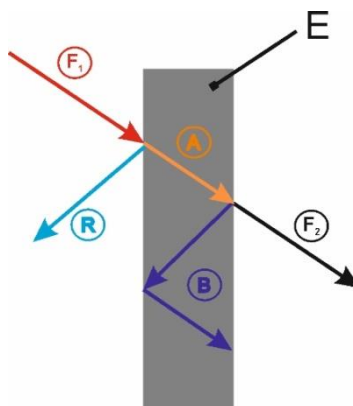
przy użyciu śruby mikrometrycznej MM16/A kl. 0.025. Napięcie probiercze wynosiło 1V. Widok układu pomiarowego prezentuje Rys. 37



Rys. 37. Układ pomiarowy do badania pojemności izolatora

3.5.7. Badania ekranowania pola elektromagnetycznego

Skuteczność ekranowania (SE) zależy od absorpcji, odbicia oraz wielokrotnego wewnętrznego odbicia promieniowania EM [222,223,224,225]. Na Rys. 38 przedstawiono graficzną interpretację zjawiska ekranowania.

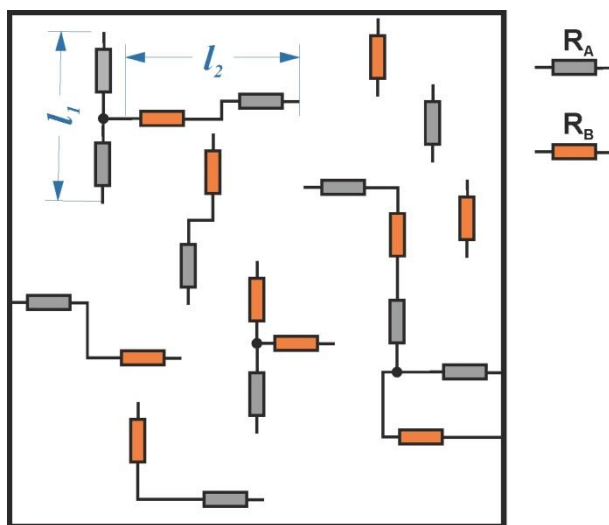


Rys. 38. Schemat propagacji fal EM przy oddziaływaniu z przegrodą materiałową (ekranem), gdzie: E - przegroda, F_1 – fala elektromagnetyczna pochodząca ze źródła, F_2 – fala elektromagnetyczna po przejściu przez przegrodę, A – fala stłumiona podczas przechodzenia przez przegrodę (straty pochłaniania), B – fala wielokrotnie odbita wewnątrz przegrody, R – fala odbita od przegrody

Pierwszym, podstawowym mechanizmem ekranowania jest odbicie. Materiał, który jest nośnikiem znacznej liczby wolnych ładunków elektrycznych (elektronów lub dziur) zapewnia

dobrze odbicie fali EM. Dzieje się tak na skutek oddziaływania wolnych ładunków elektrycznych z polem EM. Materiały, które posiadają dużą ilość wolnych elektronów to metale (miedź, aluminium, złoto srebro etc.), dlatego są one najczęściej wykorzystywane do konstrukcji ekranów EM [226,227,228]. Kolejnym istotnym zjawiskiem mającym wpływ na skuteczności ekranowania jest absorpcja pola EM. Zależy ona w dużej mierze od obecności w materiale dipoli elektrycznych/magnetycznych oraz od grubości samego materiału ekranującego. Materiały wykazujące się wysoką przenikalnością elektryczną (stałą dielektryczną) posiadają dipole elektryczne. Materiały charakteryzujące się takimi własnościami to ferryty, stopy żelaza i niklu, permalloy, tlenki żelaza [229,230]. Kolejnym istotnym zjawiskiem wpływającym na skuteczności ekranowania jest wielokrotne wewnętrzne odbicie. Odbicie promieniowania zachodzi od różnych powierzchni, niejednorodności, granic fazowych, powodując tłumienie amplitudy fali EM [231]. Dobre właściwości posiadają materiały o dużej powierzchni właściwej, takie jak pianki czy materiały porowate oraz kompozyty z dodatkiem napełniaczy o rozwiniętych powierzchniach. Pole EM o wysokiej częstotliwości w ograniczonym stopniu może przeniknąć przez ekran. Głębokość wnikania promieniowania EM zależy od częstotliwości promieniowania, przenikalności magnetycznej ekranu oraz przewodności elektrycznej ekranu. W ogólności, im większa częstotliwość promieniowania EM tym mniejsza transmitancja ekranu. Jest ona definiowana jako głębokość, na której wartość natężenia pola elektrycznego spada do wartości $0,37 (1/e)$.

Zagadnienia związane z teorią pola magnetycznego rozpatrywane są najczęściej dla fali płaskiej i opisane przez równania Maxwella. Przy określaniu zdolności do emitowania promieniowania elektromagnetycznego obwodu elektrycznego ważna jest znajomość wymiarów tego obwodu. Kompozyt przewodzący zawiera przewodzące cząstki napełniaczy, które w trakcie wytwarzania łączą się w losowy sposób tworząc przestrzenną sieć przewodzącą o określonej długości (Rys. 39.). Ilość połączeń oraz ich długość zależy w pewnym stopniu od zawartości procentowej napełniaczy, temperatury przetwarzania czy ciśnienia prasowania. Próbką kompozytu przewodzącego stanowi zatem pewien element obwodu elektrycznego, który połączony jest z klatką Faraday'a. Długość połączonych cząstek jest podstawą do określenia wymiaru fizycznego obwodu elektrycznego.



Rys. 39. Graficzna reprezentacja rozmieszczenia cząstek w próbce kompozytu gdzie: R_A – rezystancja pojedynczej cząstki napelniacza A, R_B – rezystancja pojedynczej cząstki napelniacza B, l_1 , l_2 – długość połączenia elektrycznego stworzonego przez połączone cząstki napelniacza

Zagadnienia związane z teorią pola magnetycznego rozpatrywane są dla jednolitej fali płaskiej i opisane przez równania Maxwella. Gdy obwód elektryczny jest stosunkowo niewielki możliwe jest uproszczenie. Polega ono na uznaniu że obwód elektryczny jest skupiony w jednym punkcie. Uproszczenie to zakłada że przesunięcie w fazie fali EM jest pomijalnie małe. Można wówczas stosować zamiast równań Maxwella prawa Kirchhoffa.

Kryterium, że obwód elektryczny jest mały (skupiony w jednym punkcie), zachodzi, gdy największy wymiar jest mniejszy niż jedna dziesiąta długości fali EM [232,233,234].

$$l < \frac{1}{10} \cdot \lambda \quad (47)$$

gdzie: λ – długość fali

Skuteczność ekranowania próbki można wyznaczyć tylko w idealnych warunkach. Zakłada się, że materiał, z którego wykonana jest próbka jest jednorodny oraz, że znane są jego właściwości fizyczne [235]. Wówczas skuteczność ekranowania można opisać następującą zależnością:

$$SE = A + R + B \quad (48)$$

gdzie: SE – całkowita skuteczność ekranowania [dB], A – ubytek sygnału wynikający z pochłaniania fali EM [dB], R – ubytek sygnału wynikający z odbicia fali EM [dB], B – współczynnik korekcyjny związany z wielokrotnym wewnętrznym odbiciem fali EM [dB].

Skuteczność ekranowania można opisać również jako iloraz natężenia pola elektrycznego lub magnetycznego mierzony bez ekranu i natężenia odpowiednio tych pól za ekranem.

$$SE = 20 \log \frac{E_0}{E_1} \quad (49)$$

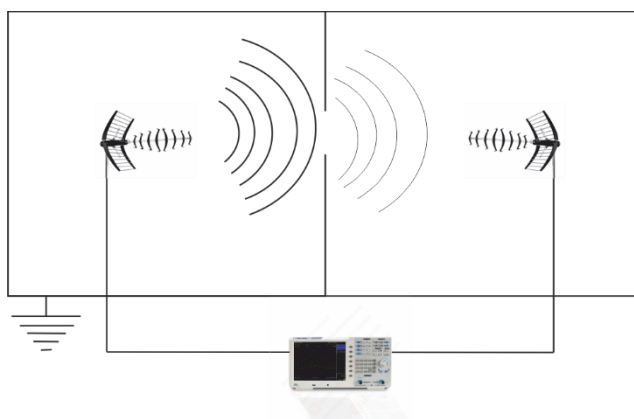
$$SE = 20 \log \frac{H_0}{H_1} \quad (50)$$

gdzie: SE – skuteczność ekranowania, E_0 – natężenie pola elektrycznego bez próbki (ekranu), H_0 – natężenie pola magnetycznego bez ekranu, E_1 – natężenie pola elektrycznego za ekranem, H_1 – natężenie pola magnetycznego za ekranem.

Badanie skuteczności ekranowania wykonane zostały zgodnie z normą IEC 50147-1:2000. Zastosowano dwa zestawy urządzeń pomiarowych do badania natężenia fali płaskiej w zakresach częstotliwości:

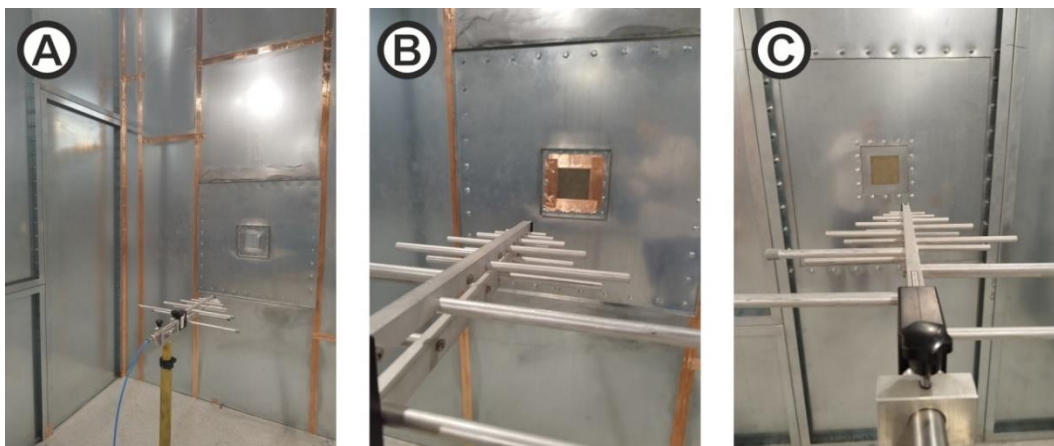
- 300MHz – 1GHz: wzmacniacz i generator NSG 4070B-45 (TESEQ, Germany), analizator widma FSL6 (Rohde&Schwarz, Germany), anteny logarytmiczno-periodyczne UHALP 9108 (Schwarzbeck, Germany),
- 1GHz – 6GHz: wzmacniacz i generator SMB100A (Rohde&Schwarz, Germany), analizator widma FSL6 (Rohde&Schwarz, Germany), anteny różkowe BBHA 9120 D (Schwarzbeck, Germany).

W ramach badań eksperymentalnych przebadano próbki o wymiarach 120x120 mm oddziałując falą EM prostopadle do ich płaszczyzny. Pomiary wykonane zostały w klatce Faradaya zbudowanej z paneli skręcanych bez stosowania absorberów fal EM wewnątrz klatki. Próbki zostały umieszczone w oknie pomiarowym przegrody klatki Faradaya.



Rys. 40. Schemat ideowy układu pomiarowego skuteczności ekranowania

Na Rys. 40 przedstawiono schemat ideowy układu pomiarowego, natomiast na Rys. 41 pokazano budowę rzeczywistej komory pomiarowej z umieszczoną próbką w oknie pomiarowym. Krawędzie próbki „uszczelniono elektromagnetycznie” przy użyciu miedzianej taśmy ekranującej. Taśma ta zapewnia kontakt elektryczny próbki z klatką. Dla zakresu częstotliwości promieniowania EM od 300 MHz do 1 GHz zastosowano anteny logarytmiczno – paraboliczne w odległości 1 m od ekranu, natomiast dla zakresu od 1 do 6 GHz zastosowano anteny różkowe w odległości 30 cm od ekranu. Wszystkie pomiary wykonano dla pionowej i poziomej orientacji anten.



Rys. 41. Układ pomiarowy skuteczności ekranowania: a) ogólny widok budowy klatki Faradaya; b) widok komory pomiarowej od strony nadawczej, c) widok komory pomiarowej od strony odbiorczej

Pomiary SE były zautomatyzowane dzięki zastosowaniu oprogramowania sterującego urządzeniami nadawczo odbiorczymi. Do wyznaczenia wartości SE wykonywano pomiary:

- normalizacyjny – bez bariery ekranującej. Ustawiana jest antena nadawcza naprzeciwko anteny odbiorczej w odległości takiej samej jak przy docelowym ustawieniu w komorze pomiarowej. Pomiar ten wykonuje się dla wszystkich żądanych częstotliwości dla orientacji pionowej i poziomej anten. Wyniki pomiarów stanowią odniesienie dla pomiaru zasadniczego.
- zasadniczy – w oknie pomiarowym umieszcza się próbkę badaną. Ustawia się anteny (nadawczą i odbiorczą) w takiej samej konfiguracji jak przy pomiarze normalizacyjnym. Pomiary wykonuje się dla takich samych wartości częstotliwości i orientacji anten jak w przypadku pomiaru normalizacyjnego.

Różnica pomiędzy wartością natężenia pola EM w pomiarze normalizacyjnym oraz pomiarze zasadniczym, dla danej częstotliwości, stanowi wynik skuteczności ekranowania:

$$SE_i = |SE_{Si} - SE_N| \quad (51)$$

gdzie: SE_i – końcowa wartość skuteczności ekranowania danej próbki kompozytu, SE_{Si} – wartość skuteczności ekranowania danej próbki, SE_N – wartość skuteczności ekranowania klatki Faraday’a bez próbki kompozytu – pomiar normalizacyjny.

Na podstawie powyższych czynności wykreślono charakterystyki SE w funkcji częstotliwości, celem jakościowego porównania właściwości ekranujących badanego materiału.

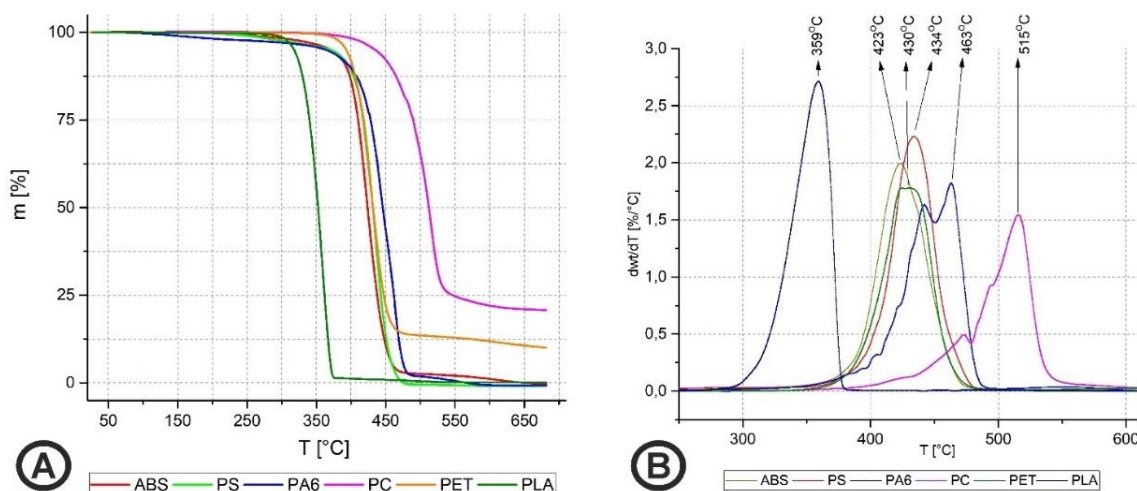
4. BADANIA WSTĘPNE

Z badaniami wstępnymi związane były trzy podstawowe cele. Pierwszym z nich był wybór spośród materiałów polimerowych szeroko stosowanych w przemyśle takich, które są podatne na działanie promieniowania laserowego, w których dochodzi do intensywnego odrywania cząstek osnowy pod wpływem promieniowania laserowego, co umożliwi odsłonięcie napełniaczy przewodzących (punkt 3.3). Drugim celem był wybór odpowiednich napełniaczy, które umożliwiłyby prądową metalizację wytworzonego kompozytu (punkt 3.4). Trzecim celem był wybór odpowiedniego kompozytu umożliwiającego selektywną metalizację prądową po wcześniejszej modyfikacji laserowej (punkt 3.3).

4.1. Wybór osnowy polimerowej

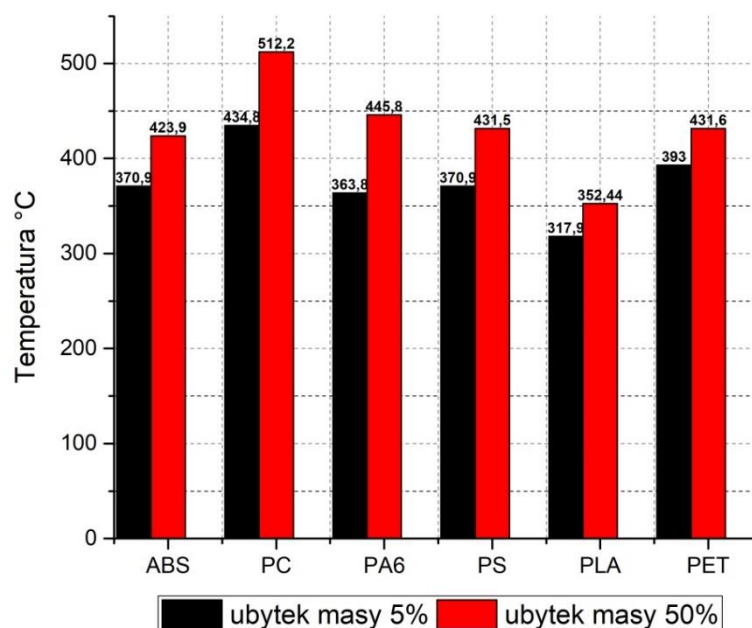
Celem tej części badań wstępnych był wybór osnowy polimerowej kompozytu. Osnowa polimerowa powinna charakteryzować się wysoką skutecznością ablacji, odpowiednią stabilnością termiczną i dobrymi właściwościami adhezyjnymi. W związku z powyższym przeprowadzono niezbędne badania, które zostaną poniżej zaprezentowane.

W celu określenia stabilności termicznej oraz dynamikę rozkładu termicznego wykonano badania termogravimetryczne PLA, PC, PA6, PET, PS oraz ABS. Wyznaczono ubytek masy w funkcji temperatury (krzywe TG oraz pierwsze pochodne tych ubytków – krzywe DTG) dla wszystkich badanych tworzyw polimerowych, które pokazano na Rys. 42. Wyznaczono temperatury dla 5% i 50% ubytku masy.



Rys. 42. Krzywe: a) TG, b) DTG, badanych materiałów polimerowych

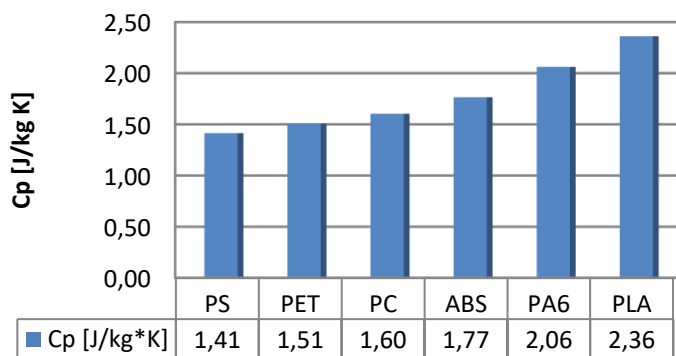
Najmniej stabilny termicznie spośród badanych materiałów okazał się PLA, natomiast najbardziej stabilny termicznie – PC. Pozostałe badane materiały charakteryzowały się zbliżoną stabilnością termiczną w funkcji temperatury.



Rys. 43 Zestawienie wartości temperatur dla 5% oraz 50% ubytku masy

Najniższą temperaturę $T_{5\%}$ odnotowano dla PLA, która wynosiła 317,9 °C, natomiast najwyższą temperaturę początku degradacji zaobserwowano dla PC i wynosiła 434 °C. Materiały ABS i PS miały taką samą wartość temperatury 5% ubytku masy wynoszącą 370,9 °C (Rys. 43).

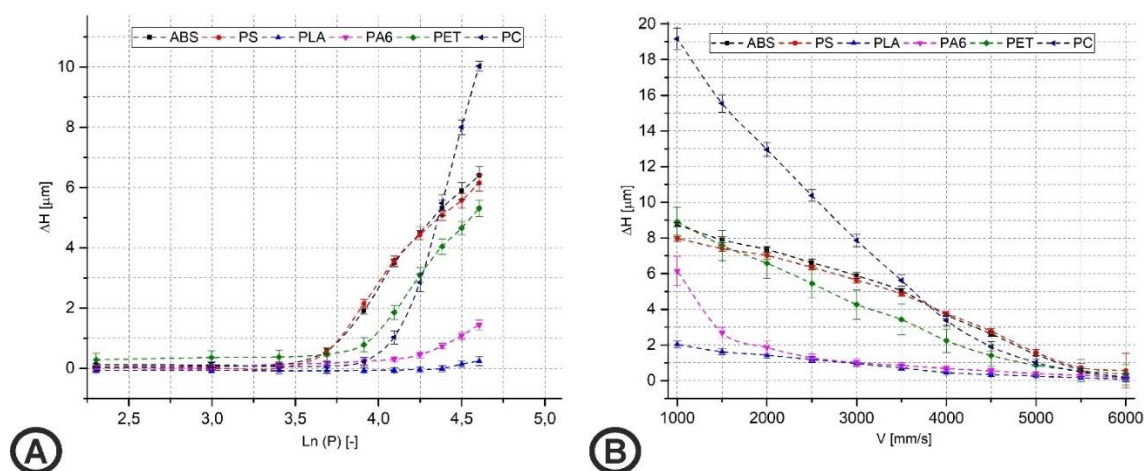
Korzystając z kalorymetru różnicowego wyznaczono wartości ciepła właściwego materiałów polimerowych. Parametr ten informuje o ilościowym zapotrzebowaniu na energię potrzebną do jednostkowej zmiany temperatury jednostkowej masy materiału polimerowego. Wyniki pomiarów i obliczeń zaprezentowano na Rys. 44.



Rys. 44. Zestawienie wartości wyznaczonych współczynników ciepła właściwego badanych materiałów polimerowych

Tworzywem polimerowym, który wymaga dostarczenia najmniej energii cieplnej aby podnieść jego temperaturę okazał się PS aby ($1,41 \frac{J}{kg \cdot K}$), natomiast najwięcej energii dostarczyć trzeba do PLA ($2,36 \frac{J}{kg \cdot K}$).

Następnie wykonano ablację laserową badanych materiałów polimerowych. Napromieniowano próbki wiązką lasera w bliskiej podczernieni (1064 nm) z różną mocą i różną szybkością skanowania wiązki laserowej. Wyznaczano charakterystyki ablacyjne badanych materiałów stosując równanie (13), które zostały zaprezentowane na Rys. 45.



Rys. 45. Charakterystyki ablacyjne badanych materiałów polimerowych a) dla różnych mocy wiązki lasera ($f=20$ kHz, $V=2$ m/s), b) dla różnych prędkości skanowania wiązką lasera ($P=20$ W, $f=20$ kHz)

Zmiany średniego ubytku grubości (ΔH) WW materiału na skutek promieniowania laserowego przy zmiennej prędkości skanowania wiązki laserowej w przypadku ABS, PS, PLA i PET przebiegały liniowo. W przypadku PA6 prędkość skanowania poniżej 1,5 m/s skutkowa

wyraźnymi ubytkami grubości (masy) próbki. Dla materiału PC prędkość wiązki lasera 4,5 m/s była wartością progową, poniżej której wzrosła dynamika utraty grubości (masy) WW próbki.

Zmiany średniego ubytku grubości (ΔH) WW materiału podczas modyfikacji laserowej przy zmiennej mocy wiązki lasera dla PLA i PA6 były niewielkie w całym zakresie zmian mocy. Natomiast dla pozostałych materiałów (ABS, PS, PLA i PET) przekroczenie wartości progowej mocy wiązki lasera (Tab. 11) charakteryzowało się bardzo intensywnym ubytkiem grubości WW materiału. Proces ablacji najbardziej dynamicznie przebiegał dla PC, natomiast ABS, PS i PET charakteryzowały się niższą dynamiką procesu w porównaniu do PC.

Na podstawie wykreślonych charakterystyk i wyznaczonych progów ablacji obliczono na podstawie równania (14) efektywne współczynniki absorpcji promieniowania laserowego materiałów, których wyniki zestawiono w Tab. 11.

Tab. 11. Obliczone wartości współczynnika absorpcji ($\alpha_{\text{eff.}}$), oraz progu ablacji.

Tworzywo	Próg ablacji P_j^{th} [W]	Współ. absorpcji $\alpha_{\text{eff.}}$ [cm^{-1}]
PS	7,3	6,06
PA6	12,7	2,79
PC	12,3	5,57
PLA	15,9	1,15
ABS	7,4	6,50
PET	9,7	6,67

Najniższym współczynnikiem absorpcji charakteryzował się PLA. Materiał ten również miał najwyższy próg ablacji około 15,9 W. Natomiast najwyższym współczynnikiem absorpcji charakteryzował się PET ($6,67 \text{ cm}^{-1}$), którego próg ablacji wynosił 9,7 W. Najniższymi wartościami progu ablacji charakteryzował się PS (7,3W) oraz ABS (7,4W). Biorąc pod uwagę efektywny współczynnik absorpcji promieniowania lasera oraz wartości progów ablacji najkorzystniejszymi wartościami charakteryzował się ABS (niski próg ablacji przy dużym współczynnikiem absorpcji).

Analiza termiczna badanych materiałów polimerowych dała informacje na temat stabilności temperaturowej (krzywe TG) oraz wartości temperatury, przy której zachodzi najbardziej dynamiczny ubytek masy próbki (krzywe DTG). W związku z tym obliczono na

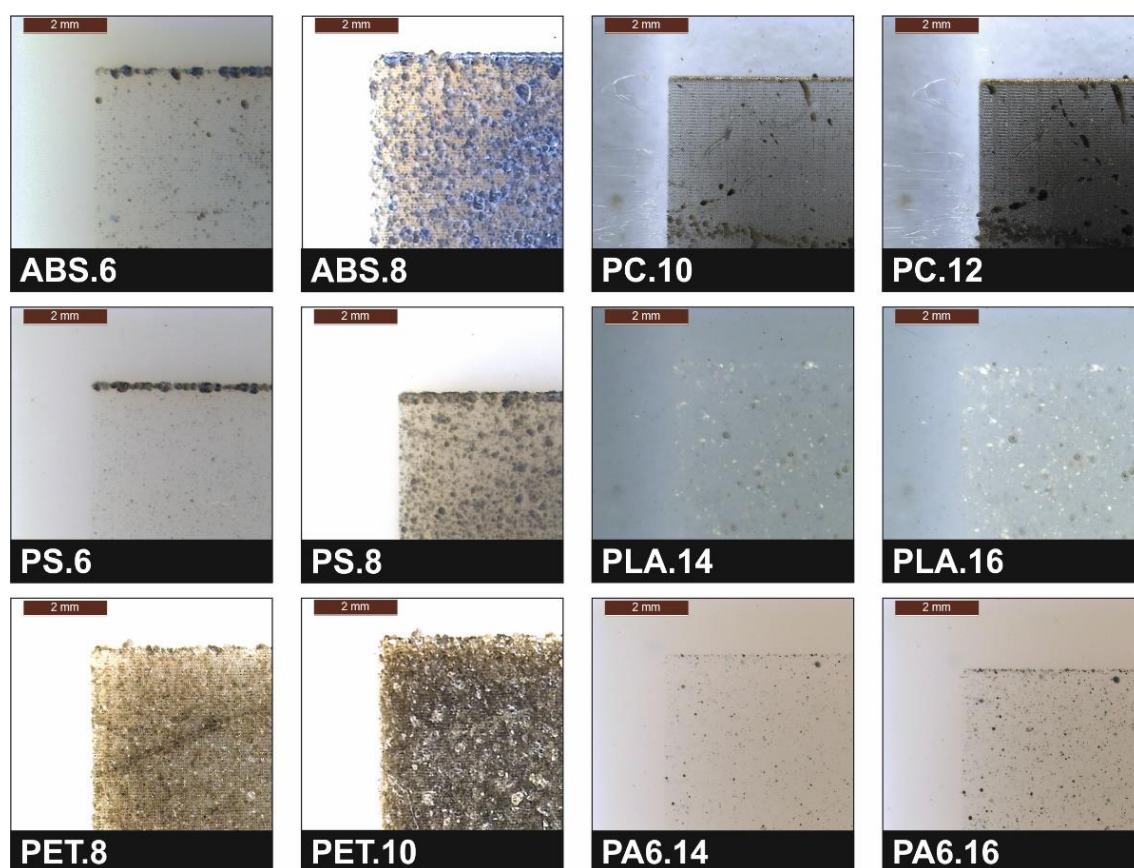
podstawie równania (17) teoretyczny przyrost temperatury materiału polimerowego na skutek absorpcji promieniowania laserowego. Należy nadmienić w tym miejscu, że oszacowanie wartości ΔT ma charakter teoretyczny, a nie faktyczny, a celowość tego działania służyć może ocenie modelu/teorii. Tab. 12 prezentuje zestawienie obliczonych przyrostów temperatury, odpowiadającym im wartościom energii wiązki lasera oraz wartości temperatur – maksimum krzywych DTG.

Tab. 12 Wyznaczone energie wiązki lasera w progu ablacji i wywołane nimi przyrosty temperatury ΔT tworzywa oraz temperatury (T_{DTG}) maksimum krzywych DTG.

Materiał	E_j^{th}	ΔT	T_{DTG}
	[J/mm ²]	[°C]	[°C]
PLA	4,1	160,8	359
PET	2,5	810,3	430
PC	3,1	946,2	515
PA6	3,2	401,6	463
PS	1,9	694,5	434
ABS	1,9	693,5	423

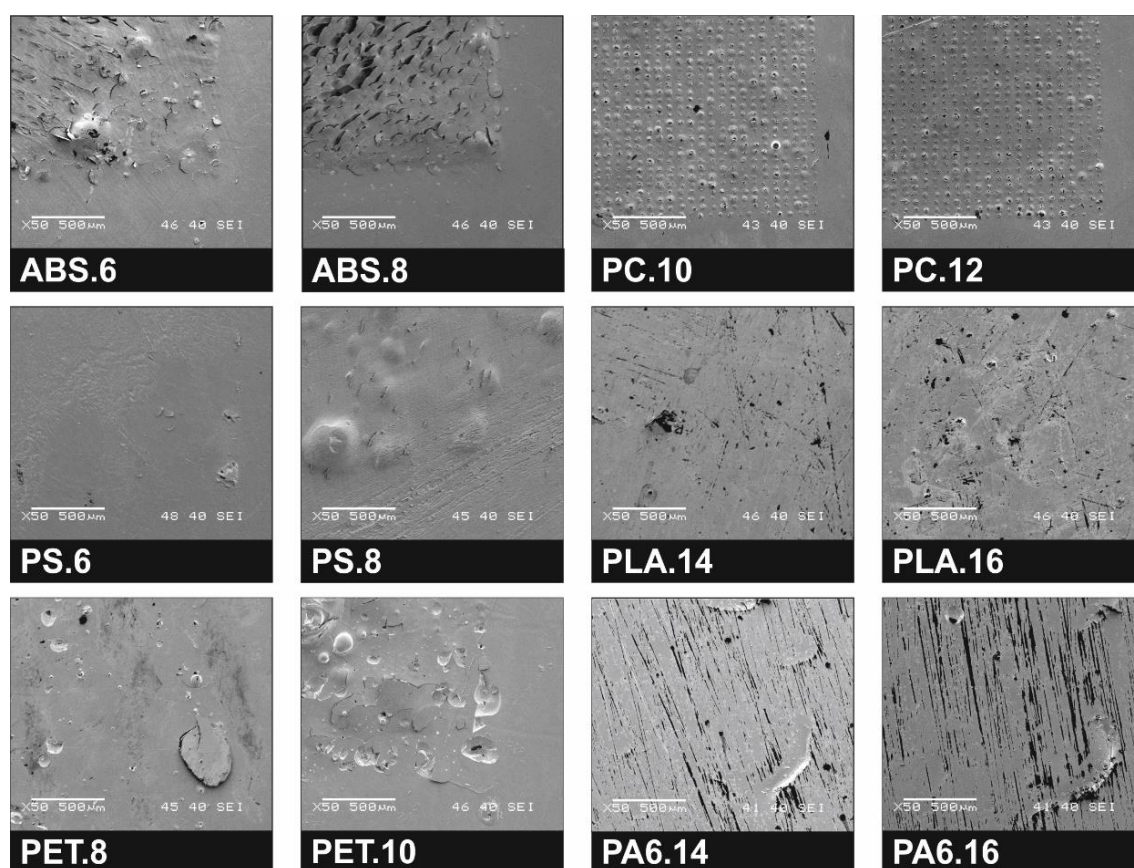
Z analizy danych zawartych w Tab. 12 wynika, że w ABS, PS, PET i PC wiązka lasera powoduje większy teoretyczny przyrost temperatury niż temperatura degradacji tego tworzywa (maksimum na krzywych DTG). W przypadku PLA i PA6 wiązka lasera najprawdopodobniej nie generowała ciepła, którego wartość odpowiada wzrostowi temperatury, w której następuje degradacja cieplna materiału polimerowego, ponieważ badania morfologiczne wskazują na niewielkie zmiany struktury próbek materiału PA6, a niemal niewidoczne dla materiału PLA (Rys. 46).

Po napromieniowaniu wiązką lasera badano zmiany morfologii powierzchni próbek przy użyciu mikroskopu optycznego oraz mikroskopu SEM. Na Rys. 46 pokazano powierzchnie próbek po napromienieniu laserowym o mocy poniżej progu ablacji oraz o mocy powyżej progu ablacji.



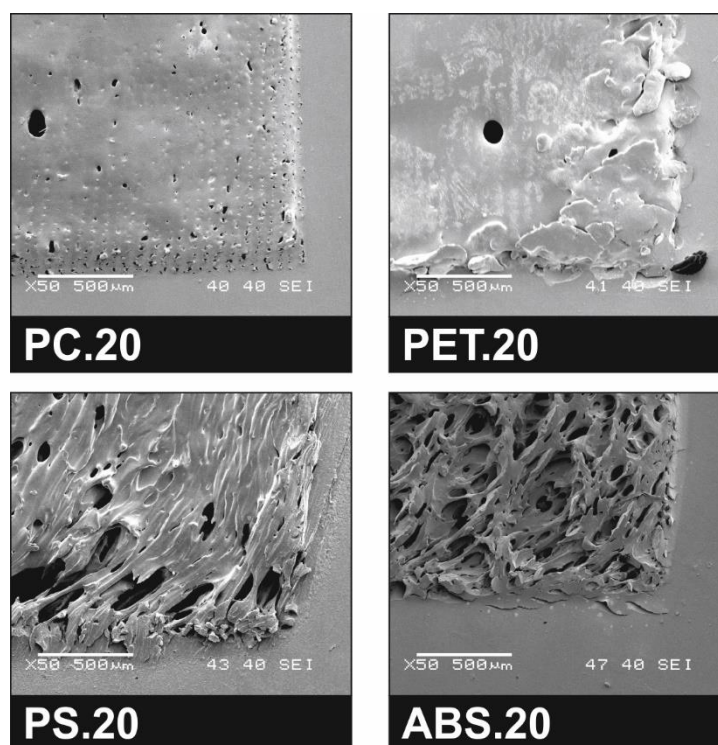
Rys. 46. Obrazy mikroskopii optycznej badanych materiałów polimerowych napromienianych wiązką lasera o mocy poniżej (niższy indeks) i powyżej (wyższy indeks) progu ablacji – oznaczenie próbek Tab. 7

Na powierzchni ABS, PS, PC i PET po przekroczeniu wartości mocy wiązki lasera odpowiadającej progowi ablacji następuje znaczące oddziaływanie promieniowania na powierzchnię próbki, które odzwierciedlają zmiany w strukturze powierzchni. I tak dla ABS i PS przekroczenie 8W, oraz dla PET i PC odpowiednio 10W i 12W mocy lasera powoduje skuteczną ablację powierzchni tworzywa. W przypadku PA6 oddziaływanie promieniowaniem o mocy aż 16W powoduje nieliczne zmiany na powierzchni próbki. Natomiast dla próbki wykonanej z PLA nie zauważono istotnych zmian w WW wskutek przeprowadzonego napromienienia laserowego. Pojawiły się natomiast pewnego rodzaju przebarwienia i pęknięcia występujące wewnątrz tworzywa. W celu lepszej oceny zmian morfologii powierzchni próbek wykonano badania SEM, których wyniki przedstawiono na Rys. 47.



Rys. 47. Obrazy SEM badanych materiałów polimerowych (napromienianych wiązką o mocy poniżej i powyżej progu ablacji) – oznaczenie próbek

Obrazowanie SEM nie wykazało istotnych zmian w WW próbek PLA i PA6, pomimo że na zdjęciach pochodzących z mikroskopu optycznego widać pewne przebarwienia będące prawdopodobnie pęknięciami w strukturze materiału. Można zatem założyć z dużym prawdopodobieństwem, że ewentualne zmiany mogły zachodzić wewnątrz materiału PLA i PA6. W materiałach ABS, PC, PS i PET modyfikowanych laserem o wartości mocy poniżej wartości progu ablacji zauważono tylko niewielkie zmiany w strukturze powierzchni. Po przekroczeniu progu ablacji odnotowano w tych materiałach pęknięcia powierzchni, oderwane fragmenty materiału, pęcherze znajdujące się wewnątrz materiału. Widoczne w WW otwory świadczyć mogą o wydzielaniu się gazu pod wpływem napromieniowania laserowego. W próbkach z PC poddanych promieniowaniu lasera zauważono pojawienie się lokalnie ciemnych przebarwień. Można przypuszczać, że miało to związek z procesem degradacji termicznej prowadzącej do zwęglania się WW.



Rys. 48. Morfologia powierzchni skutecznie modyfikowanych laserowo powierzchni materiałów polimerowych (napromieniowanych wiązką lasera o maksymalnej mocy).

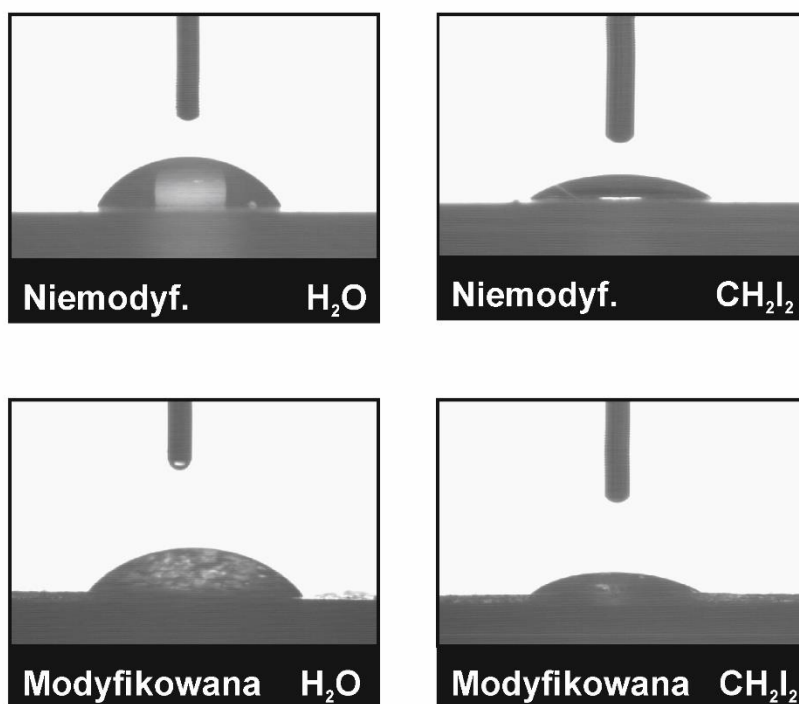
Ablacja laserowa PC i PET oprócz zmian w WW polimeru powodowała zmiany strukturalne zachodzące wewnątrz materiału. Świadczą o tym zaprezentowane na Rys. 48 otwory w próbkach, przez które uwalniały się prawdopodobnie gazowe produkty degradacji termicznej polimeru. Zauważono ślady rozgrzanych, a następnie skrzepniętych fragmentów ułożonych w kierunku poruszania się wiązki lasera. Promieniowanie laserowe podniosło lokalnie temperaturę tworzywa powyżej temperatury topnienia polimeru. W próbce PC.20 (wiązka lasera o maksymalnej mocy) przetopiony został cały obszar napromieniowany. Zaobserwowano liczne otwory przez które wydostawał się gaz w trakcie ablacji. W próbce PET.20 również można zaobserwować przetopienie WW materiału. Ponadto na granicy obszaru modyfikowanego zauważono liczne pęknięcia i oderwania materiału. Powodem tego może być różnica temperatur. Naprężenia cieplne, które powstały w wyniku zmiany temperatury materiału pod wpływem promieniowania laserowego mogły spowodować jego pęknięcie lub deformację. Gradienty temperatury, rozszerzalność cieplna, skurcz oraz szoki termiczne mogły być czynnikami, które doprowadziły do naprężeń cieplnych obszaru napromieniowanego i nienapromieniowanego. Im większa różnica temperatury, tym wyższy poziom naprężeń mechanicznych. Gdy materiał był szybko ogrzewany a następnie chłodzony,

temperatura powierzchni i temperatura wewnętrzna różniły się. Szybkie ogrzewanie materiału powodowało lokalną rozszerzalność cieplną, natomiast chłodzenie wywołało skurcz, w wyniku czego mogły powstać naprężenia cieplne.

Analizując wyniki obrazowania SEM jak i mikroskopii optycznej dla PC, PET zauważono, że w przypadku PC przekroczenie 14 W mocy wiązki laserowej spowodowało rozpoczęcie topnienia się polimeru na skutek oddziaływania termicznego. Natomiast proces topnienia dla PET zachodził po przekroczeniu 10 W mocy wiązki laserowej. Porównanie ze sobą wyników ablacji laserowej PC i PET wskazuje, że PC jest tworzywem, które jest bardziej podatne ablacyjnie na promieniowanie lasera w bliskiej podczerwieni niż PET. W morfologii powierzchni próbek PS i ABS można zauważyć liczne zagłębienia, pory i jamy w strukturze materiału. W przypadku PS widać wpływ cieplnych zmian spowodowanych promieniowaniem lasera. Zauważyć można również ślady rozgrzanych ścieżek materiału polimerowego, ułożonych w kierunku skanowania wiązką lasera. Przyglądając się natomiast morfologii próbki ABS nie zauważono zmian cieplnych spowodowanych oddziaływaniem wiązki lasera. Po przekroczeniu progu ablacji w tym materiale (ABS) miało miejsce intensywne odrywanie się fragmentów materiału polimerowego.

Wytwarzanie warstw metalicznych na materiałach polimerowych jest związane bezpośrednio z fizycznymi i chemicznymi zjawiskami zachodzącymi na granicy podziału tych materiałów. Powszechnie akceptowalny jest pogląd, że zapewnienie trwałego połączenia między warstwą metaliczną a materiałem polimerowym zależy między innymi od zjawisk takich jak zwilżalność i energia powierzchniowa czy reakcje chemiczne zachodzące na granicy rozdziału materiałów. Parametrem charakteryzującym zwilżalność powierzchni jest kąt zwilżania. Dlatego zbadano zwilżalność i obliczono SEP badanych polimerów, zarówno niemodyfikowanych jak i modyfikowanych laserowo.

Wykonano to wyznaczając kąty zwilżania przy użyciu cieczy pomiarowych: wody i diiodometanu. Obliczono również wartość pracy adhezji W_a . Na Rys. 49 przedstawiono obrazy zarejestrowane goniometrem podczas badania jednego z materiałów.

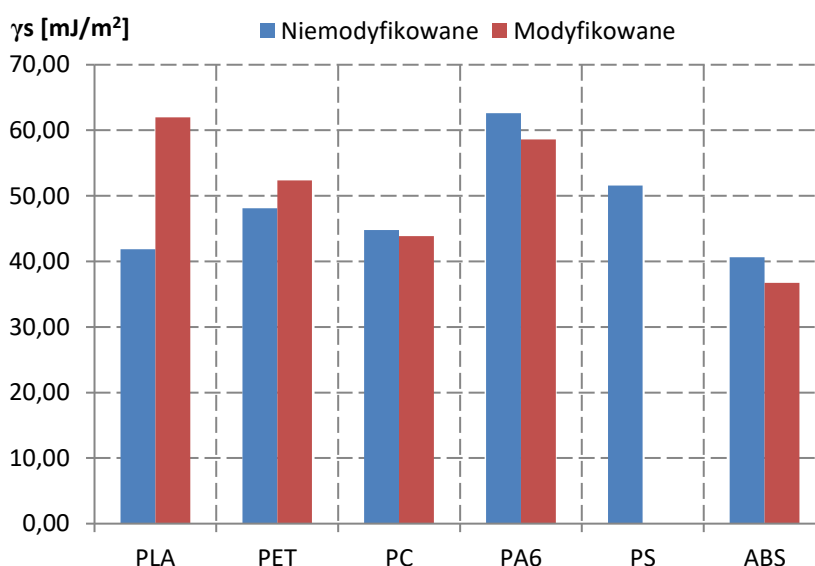


Rys. 49. Obrazy badania kąta zwilżania dla PLA – próbki niemodyfikowane i modyfikowane promieniami laserowymi ($f=20\text{kHz}$, $P=8\text{W}$, $V=2\text{m/s}$), przy użyciu wody oraz diiodometanu

Znajomość SEP ma duże znaczenie w procesach przetwórstwa tworzyw polimerowych. Wartość ta służy do wstępnej oceny właściwości adhezyjnych, np. na zadrukowanie, klejenie, laminowanie, zdobienie czy metalizowanie. W Tab. 13 poniżej zestawiono wyniki obliczeń wartości kątów zwilżania, energii powierzchniowych, pracy adhezji. Natomiast wykres zawarty na Rys. 50 ilustruje porównanie wartości energii powierzchniowej przed i po modyfikacji laserowej.

Tab. 13. Zestawienie wartości: θ_w – kąta zwilżania wyznaczonego za pomocą wody, θ_D – kąta zwilżania wyznaczonego za pomocą diiodometanu, swobodnej energii powierzchniowej (γ_s) oraz pracy adhezji (W_a).

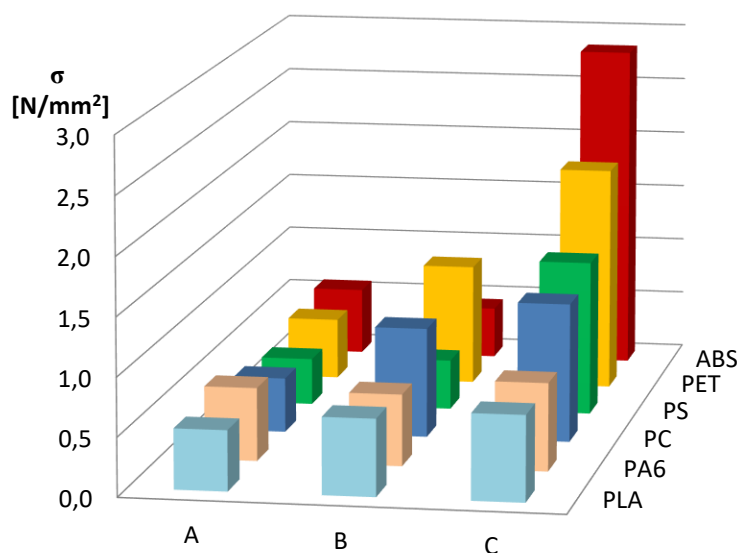
Tworzywo Próbka	θ_w	θ_d	γ_s	γ_{SL}	W_a	
					Woda	Dijodometan
	[°]	[°]	[mJ/m ²]	[mJ/m ²]	[mJ/m ²]	[mJ/m ²]
Niemodyfikowane						
PLA	74,5±0,2	38,7±0,1	41,8	84,4	30,3	8,3
PET	63,1±0,1	31,4±1,9	48,1	89,8	31,1	9,1
PC	72,2±0,2	32,4±0,2	44,8	86,9	30,7	8,7
PA6	36,4±0,1	25,9±0,2	62,6	102,7	32,8	10,8
PS	53,3±0,4	36,6±0,2	51,6	92,9	31,5	9,5
ABS	72,6±0,3	43,2±0,2	40,6	83,3	30,1	8,1
Modyfikowane (v=2 [m/s])						
PLA.20	36,1±0,2	31,1±0,3	62,0	102,2	32,6	10,6
PET.20	57,6±0,3	23,6±0,4	52,4	93,5	31,6	9,6
PC.20	77,2±0,8	32,2±0,1	43,9	86,1	30,5	8,5
PA6.20	43,2±0,1	28,4±0,2	58,6	99,1	32,3	10,3
PS.20	116,8±1,1	-	-	-	-	-
ABS.20	103,9±0,8	49,1±0,2	36,7	80,0	29,6	7,6



Rys. 50 Porównanie wartości SEP badanych materiałów polimerowych

Modyfikowanie WW próbek wykonanych z PLA oraz PET spowodowało wzrost SEP. W materiałach PC, PA6 oraz ABS wartość energii powierzchniowej nieznacząco zmalała. Natomiast próbka wykonana z PS po modyfikacji laserowej wykazywała właściwości mocno hydrofilowe – prędkość rozchodzenia się kropli diiodometanu na powierzchni próbki była na tyle duża, że uniemożliwiła pomiar kąta zwilżania, stąd na wykresie (Rys. 50) nie naniesiono słupka SEP dla modyfikowanego PS.

Przeprowadzono badania wpływu modyfikacji laserowej WW na wytrzymałość klejonych złączy adhezyjnych (szczegóły eksperymentalne w metodyce badań – punkt 3.5.3). W badaniu poddano próbie materiały niemodyfikowane oraz modyfikowane mocą wiązki lasera poniżej oraz powyżej progu ablacji. Wyniki pomiarów i obliczeń przedstawiono na Rys. 51.



Rys. 51. Zestawienie wartości wytrzymałości adhezyjnej badanych tworzyw polimerowych. A – próbki polimerowe niemodyfikowane, B – modyfikowane wiązką lasera o mocy poniżej wartości progu ablacji, C – modyfikowane wiązką lasera o mocy powyżej wartości progu ablacji

W materiałach modyfikowanych wiązką lasera o mocy powyżej progu ablacji, wytrzymałość złącza adhezyjnego znacząco się zwiększyła: ABS – wzrost o ok 390%, PET – wzrost o ok 270% i PS – wzrost o ok 230%. W tych materiałach siła połączeń adhezyjnych była tak znacząca, że próba rozciągania kończyła się uszkodzeniem kohezyjnym próbki – oderwaniem fragmentu materiału polimerowego (Rys. 52).



Rys. 52. Widok rezultatów badania wytrzymałości połączeń adhezyjnych wybranych materiałów.

W przypadku uszkodzenia próbek trudno zatem szacować realną siłę adhezji gdyż była większa niż wytrzymałość materiałów polimerowych. Natomiast w przypadku pozostałych materiałów wzrost wytrzymałości adhezyjnej wskutek modyfikacji laserowej był niewielki.

Z przeprowadzonych badań wynika, że tworzywem polimerowym najbardziej podatnym na działanie promieniowa laserowego powodującego odrywanie cząstek osnowy i potencjalnego odsłaniania wypełniaczy przewodzących, którego modyfikacja laserowa sprzyjała zwiększaniu wytrzymałości złącz adhezyjnych był ABS. Z tego względu do dalszych badań wybrano to tworzywo polimerowe jako osnowę kompozytów przeznaczonych do metalizacji prądowej według przyjętej koncepcji.

4.2. Wybór napelniaczy

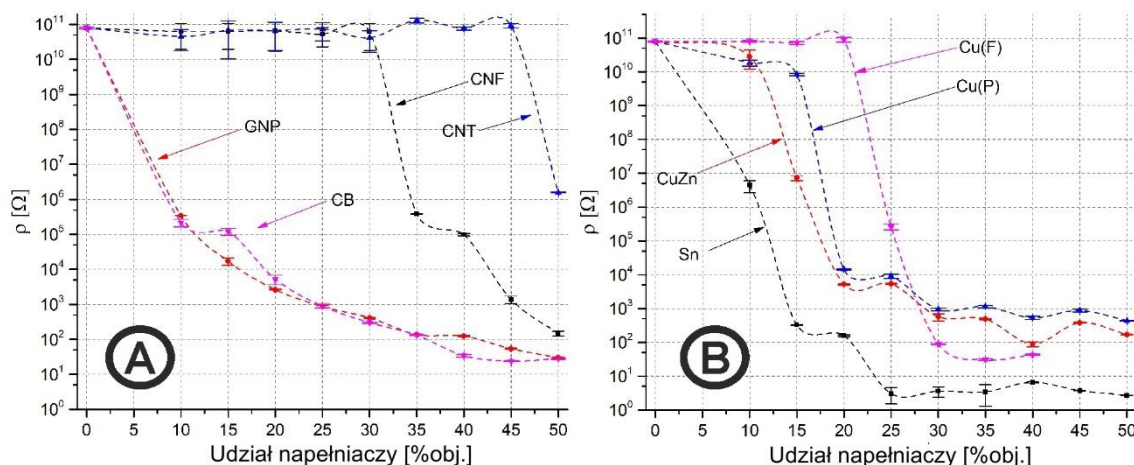
Metalizacja prądowa materiałów możliwa jest w sytuacji, gdy materiały lub/i ich WW posiadały właściwą przewodność elektryczną. Jest to niezbędny warunek aby przepływający ładunek elektryczny mógł „przetransportować” jony metalu w kąpeli galwanicznej z anody do metalizowanego wytworu (katody). Z uwagi na dielektryczny charakter materiałów polimerowych (z wyjątkiem polimerów przewodzących strukturalnie – o wiązaniach sprzężonych) konieczne jest domieszkowanie osnowy polimerowej wypełniaczami przewodzącymi. Celem zatem tej części badań wstępnych był wybór wypełniacza i/lub wypełniaczy spośród komercyjnie dostępnych na rynku.

Dla wykonania kompozytu polimerowego zawierającego napelniacze przewodzące umożliwiające skuteczną metalizację prądową przyjęto następujące kryteria, które zostały uszeregowane według ich znaczenia:

- Napelniacz powinien charakteryzować się wysoką przewodnością elektryczną, dobrą dyspersją w osnowie polimerowej oraz odpornością na promieniowanie laserowe.
- Niemodyfikowany kompozyt powinien wykazywać się wartością rezystywności powierzchniowej charakterystyczną dla dielektryków, co jest istotne z punktu widzenia zastosowania tworzywa kompozytowego. Natomiast laserowe modyfikowanie kompozytu powinno zapewniać obniżenie wartości rezystywności powierzchniowej umożliwiając przeprowadzenia prądowej metalizacji napromieniowanej powierzchni.
- Oddziaływanie lasera powinno powodować odsłanianie cząstek napelniaczy przewodzących.
- Udział procentowy napelniacza w kompozycie powinien być możliwie najmniejszy, ze względu na ciężar materiału oraz koszt jego wytworzenia.
- Skuteczność ekranowania pola elektromagnetycznego powinna być możliwie duża przy zachowaniu dielektryczności kompozytu.

W związku z tym wytworzono kompozyty o osnowie ABS, która została wytypowana do dalszych prac na podstawie wcześniejszych badań wstępnych (szczegóły eksperymentalne wytworzenia kompozytów przedstawiono w punkcie 3.1). Kompozyty te zawierały napelniacze: sadzę przewodzącą (CB), nanopłatki grafenu (GNP), nanorurki węglowe (CNT), nanowłókna węglowe (CNF), włókna miedzi (Cu(F)), proszek miedzi (Cu(P)), proszek mosiądzu (CuZn) lub, proszek cyny (Sn). Każdy kompozyt posiadał stopień napełnienia: 10, 15, 20, 25, 30, 35 40, 45 lub 50% obj. Przeprowadzono szereg badań celem określenia wyżej wymienionych właściwości.

Jednym z głównych badań było wyznaczenie charakterystyk perkolacyjnych i określenie progów perkolacji. W tym celu wykonano pomiary rezystywności powierzchniowej wytworzonych kompozytów. Badania wykonano metodą zmiennej polaryzacji przy użyciu elektrometru oraz układu trójelektrodowego (szczegóły w punkcie 3.5.5). Wytworzone kompozyty podzielono na dwie grupy: zawierające napelniacze węglowe oraz zawierające napelniacze metaliczne. Wyniki badań przedstawiono na Rys. 53.



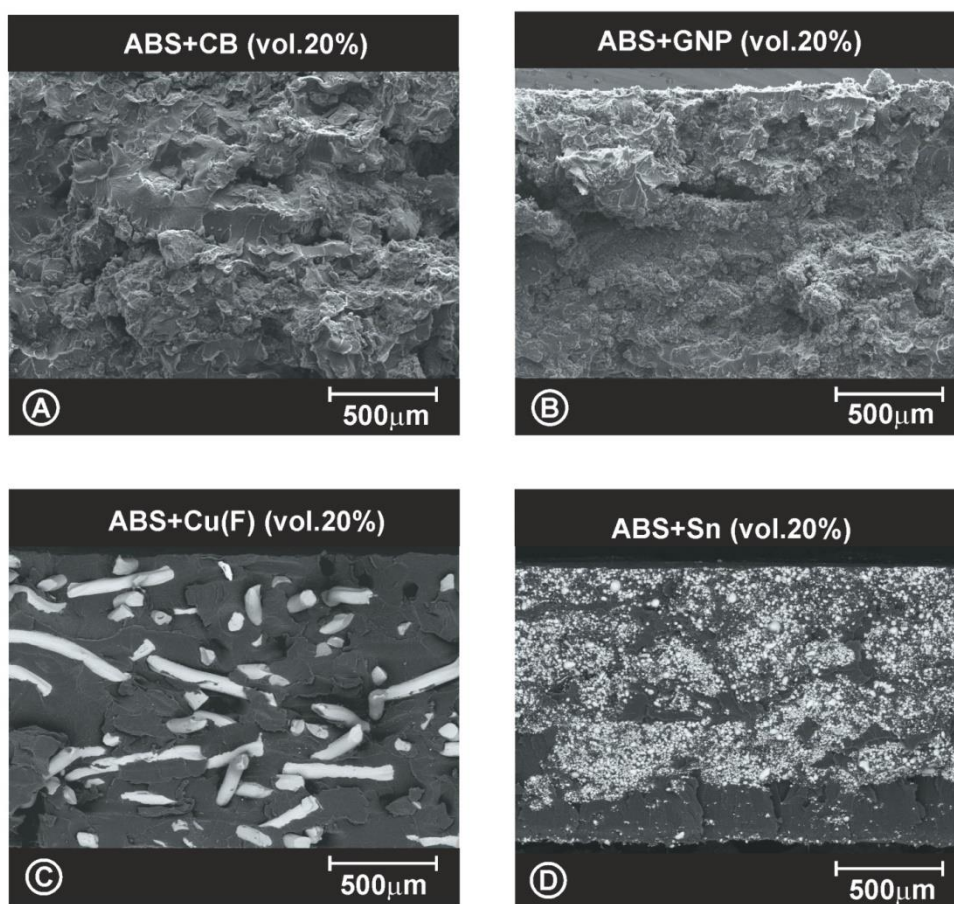
Rys. 53. Rezystywność powierzchniowa ABS o różnej zawartości napelniacza: a) węglowych, b) metalicznych

Krzywe perkolacji dla kompozytów zawierających GNP i CB są do siebie podobne – nie posiadają wyraźnej wartości progowej ale wraz ze zwiększaniem zawartości napelniacza rezystywność powierzchniowa łagodnie maleje. Charakterystyki krzywych perkolacji dla kompozytów zawierających CNT oraz CNF w początkowym zakresie zmian rezystywności były do siebie zbliżone. Kompozyt zawierający CNF charakteryzował się niższym progiem perkolacji (35%) w porównaniu do kompozytu zawierającego CNT (45%). Przyczyną tego mógł być większy współczynnik kształtu (iloraz długości i szerokości cząsteczki napelniacza), który dla CNF był znacząco większy w porównaniu do CNT. Wysoki współczynnik kształtu sprzyja bowiem tworzeniu się wewnętrznych ścieżek przewodzących co wpływa na obniżenie wartości rezystywności kompozytu.

Kompozyt zawierający Sn (proszek cyny) charakteryzował się niskim progiem perkolacji, który wynosił 10% obj. napelniacza, podobnie jak kompozyty zawierające GNP i CB (Tab. 14). Dalsze zwiększanie udziału napelniacza w kompozycie (od 25% do 50%) doprowadziło do ustalenia się wartości rezystywności powierzchniowej na poziomie poniżej $10^1 \Omega$. Jest to wartość charakterystyczna dla przewodników. Tworzywo domieszkowane CuZn (proszek mosiądzu) w porównaniu do domieszkowanego Sn wykazywał wyższy próg perkolacji i wynosił 15% obj. napelniacza. Po przekroczeniu 30% obj. CuZn wartość rezystywności powierzchniowej ustaliła się na poziomie $10^2 \Omega \div 10^3 \Omega$. Kompozyt napęlniony Cu(P) (proszek miedzi) charakteryzował się nieco większą dynamiką zmian rezystywności w porównaniu z kompozytem zawierającym proszek CuZn. Również po przekroczeniu 30% obj. napelniacza Cu(P) wartość rezystywności powierzchniowej ustaliła się na poziomie $10^3 \Omega$.

Kompozyt zawierający 25% obj. Cu(F) (włókna miedzi) charakteryzował się najwyższym progiem perkolacji. Po przekroczeniu 30% obj. napelniacza wartość rezystywności ustaliła się na poziomie $10^1 \Omega$ do $10^2 \Omega$ i była najniższa tuż po wartościach otrzymanych dla kompozytów zawierających Sn.

Aby ocenić dyspersję napelniaczy w kompozytach, wykonano zdjęcia SEM przekrojów poprzecznych próbek. W tym celu przełamano próbki w temperaturze pokojowej i wykonano obrazowania prostopadle do powierzchni złamania.



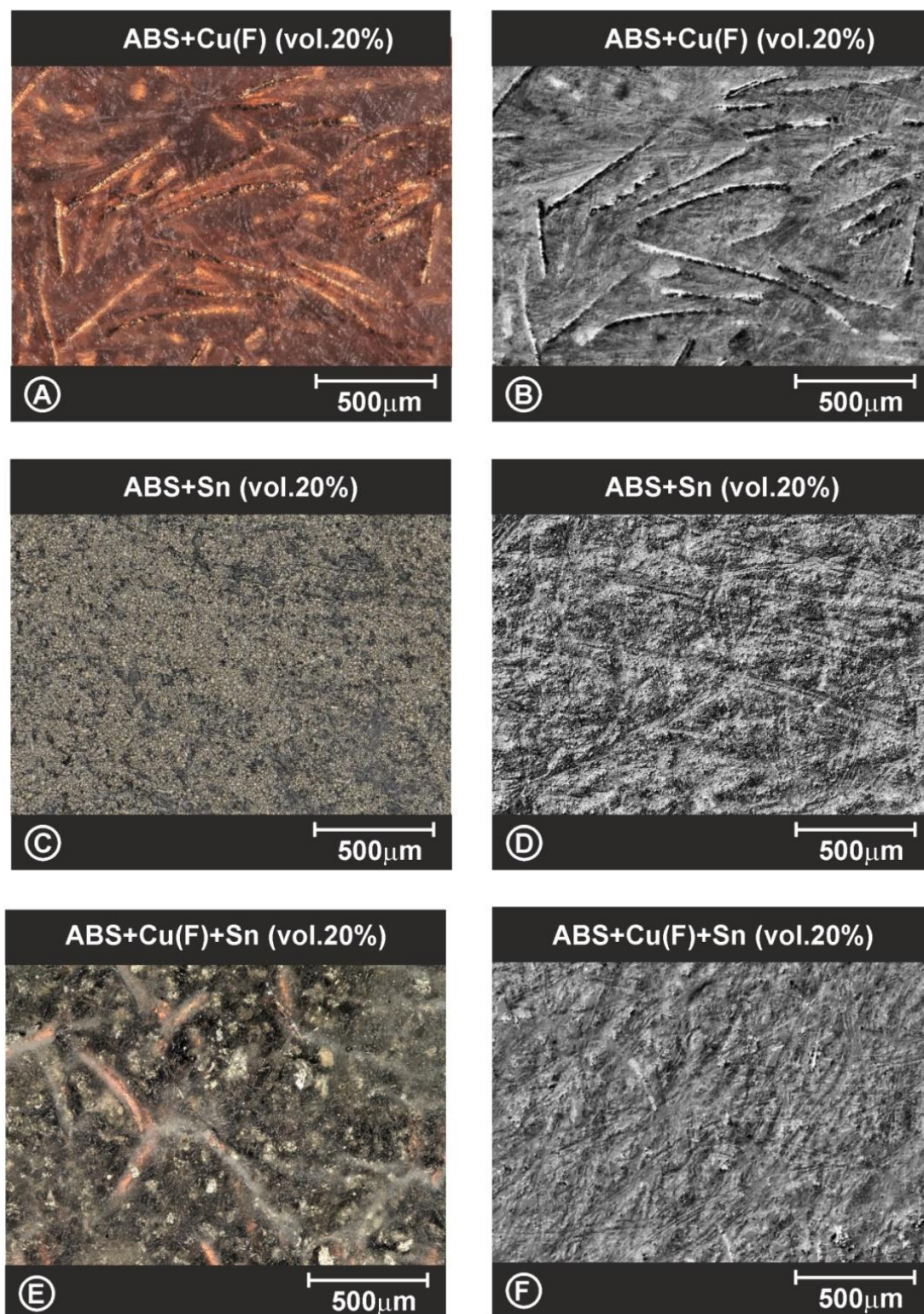
Rys. 54. Zdjęcia SEM przełamów próbek wybranych kompozytów napelnianych dodatkami przewodzącymi (CB, GNP, Cu(F), Sn)

Z analizy zdjęć SEM wynika, że dyspersja napelniaczy węglowych (Rys. 54a i Rys. 54b) była stosunkowo równomierna. Chociaż trudno jest odróżnić napelniacz węglowy od samej osnowy, to można zidentyfikować (konieczne zdjęcie w większej rozdzielczości) niewielkie aglomeraty napelniacza węglowego rozmieszczone stosunkowo równomiernie na całej powierzchni przekroju poprzecznego próbek.

Jak wynika z analizy wyników SEM, także wypełniacze metaliczne zostały zdyspergowane równomiernie w obrębie całej objętości osnowy polimerowej (Rys. 54c, Rys. 54d). Włókna miedzi rozmieszczone są na całej powierzchni w różnych kierunkach, natomiast kompozyt domieszkowany Sn wykazywał się dużą koncentracją cząstek Sn na jednostkę powierzchni, co zauważalne było na powierzchni przełomu próbki. Na podstawie analizy SEM uznano, że uzyskano zadowalającą dyspersję cząstek wypełniaczy w osnowie polimerowej (brak dużych obszarów aglomerowania wypełniaczy).

Wykonano analizę powierzchni wytworzonych próbek na podstawie obrazów mikroskopu optycznego wysokiej rozdzielczości (Rys. 55). Na tych obrazach można zauważyć cząstki wypełniaczy rozmieszczone w kompozycie. W warstwie wierzchniej kompozytu zawierającego Cu(F) zauważyć można włókna miedzi, które nieznacznie wystają ponad powierzchnie. Widać to szczególnie dobrze w trybie „cienia optycznego”. Biorąc pod uwagę rezystywność powierzchniową tego kompozytu, która jest rzędu $10^{11} \Omega$ (Rys. 53), można sądzić, że włókna te są pokryte cienką warstwą osnowy polimerowej. Zauważyć można liczne połączenia, w tym skrzyżowania włókien w obrębie WW kompozytu (Rys. 55a-b). Można zatem wstępnie sądzić, że usunięcie pewnej grubości osnowy z WW kompozytu przy użyciu promieniowania lasera spowoduje odsłonięcie tych włókien, co umożliwi metalizację prądową powierzchni kompozytu.

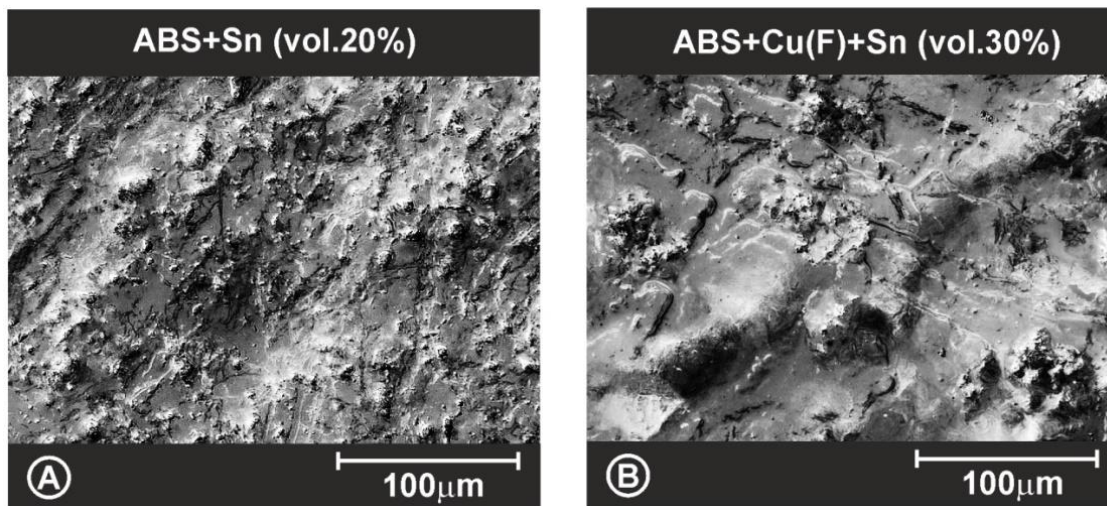
Analiza powierzchni kompozytu zawierającego proszek Sn również wskazuje na obecność cząstek cyny w WW materiału (Rys. 55c-d). Z dużym prawdopodobieństwem można sądzić, że w procesie wytwarzania doszło do uplastycznienia i zdeformowania kształtu cząstek cyny. Temperatura prasowania próbek wynosiła 200°C , natomiast temperatura topnienia cyny wynosi $231,9^{\circ}\text{C}$. Wpływ ciśnienia prasy podczas wytwarzania próbek mógł spowodować zagęszczenie materiału kompozytowego. Spowodować to mogło połączenie niektórych cząstek ze sobą tworząc trójwymiarową sieć przewodzącą (Rys. 55e).



Rys. 55. Widok powierzchni wybranych kompozycji: a), c), e) zdjęcia w trybie „kolor”; b), d), f) zdjęcia w trybie „cienia optycznego”

Kompozyt zawierający mieszaninę napełniaczy Cu(F) i Sn wydaje się być najbardziej interesujący, ze względu na większe, zagregowane cząstki cyny, które powstały

prawdopodobnie na skutek uplastycznienia się Sn w warunkach temperatury i ciśnienia prasy wulkanizacyjnej (Rys. 55e-f). Częstki (Sn) zostały spłaszczone (sprasowane) z większymi częstki włókien miedzi (Rys. 56b).



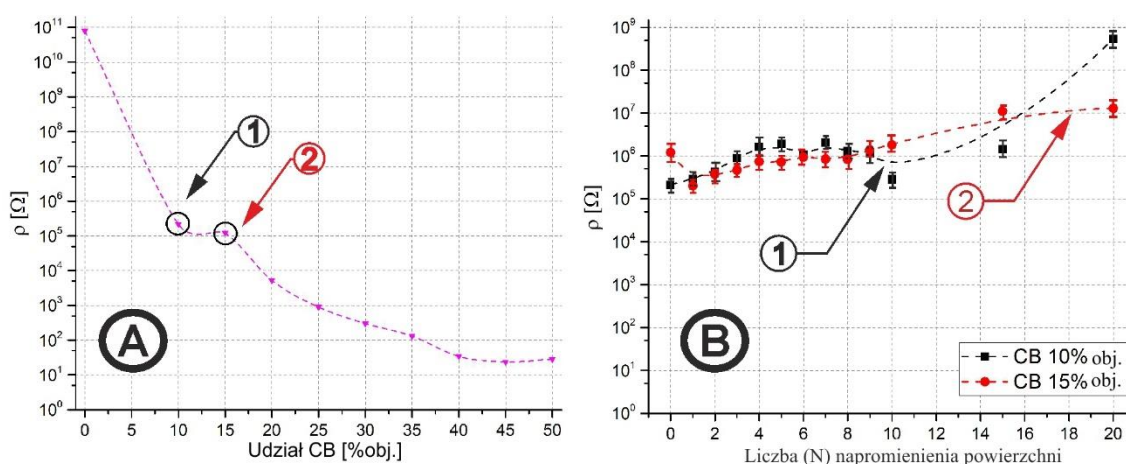
Rys. 56. Widok powierzchni próbek wybranych kompozycji: a) kompozyt napełniony proszkiem cyny, b) kompozyt napełniony proszkiem cyny i włóknami miedzi.

Działanie promieniowania laserowego na powierzchni kompozytu, oprócz usunięcia warstwy osnowy polimerowej, może indukować lokalny wzrost temperatury wystarczający do topnienia cząstek cyny. Korzystając z modelu teoretycznego ustalono, że podczas napromieniowania wiązką laserową o długości fali 1064 nm teoretyczny przyrost temperatury wynosić może prawie 700 °C (Tab. 12). Jest to zatem ponad dwukrotnie więcej niż temperatura topnienia cyny. Przypuszczać zatem można, że włókna miedzi mogą być połączone ze sobą stopioną cyną jak w procesie lutowania. Odślonięte i polutowane włókna miedzi na powierzchni kompozytu powinny skutecznie spowodować obniżenie rezystywności powierzchniowej kompozytu umożliwiając prądową metalizację powierzchni tworzywa.

Biorąc pod uwagę powyższe aspekty wykonano badania wpływu napromieniowania laserowego na rezystywność powierzchniową wytworzonych kompozycji. Na charakterystykach perkolacyjnych badanych kompozycji (Rys. 53) zaznaczono punkty charakterystyczne na każdej z charakterystyk. Punkty te odzwierciedlały zasadniczą zmianę w rezystywności powierzchniowej badanego materiału na skutek zwiększania stopnia napełnienia. Wybrano kompozycje (o stopniu napełnienia jak w zaznaczonych punktach), które poddane zostały badaniu wpływu promieniowania laserowego na rezystywność powierzchniową. Oddziaływano wiązką lasera o mocy 8W i prędkością skanowania wiązką 2 m/s, gdyż te parametry wiązki lasera umożliwiały skuteczną ablację osnowy ABS (Tab. 11).

Napromienienie laserowe powtórzono ($N=20$) dla każdego kompozytu. Po każdym napromienieniu mierzono rezystywność powierzchniową. Wskazanie wybranych punktów charakterystycznych oraz wpływu promieniowania laserowego na rezystywność powierzchniową kompozytów domieszkowanych napełniaczami węglowymi przedstawiono na Rys. 57 do Rys. 60.

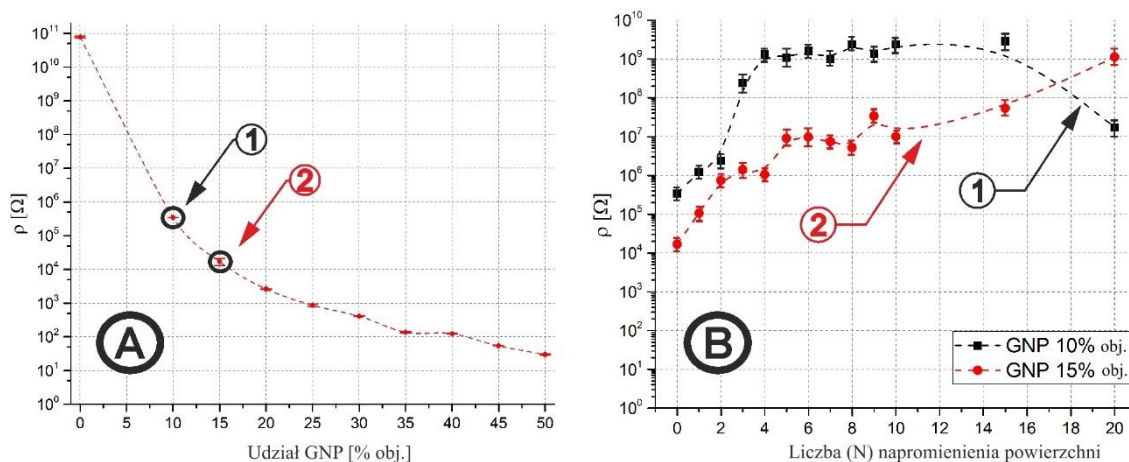
Modyfikacja laserowa powierzchni kompozytu napełnionego sadzą przewodzącą (CB) do $N=8$ razy repetycji skanowania nie zmieniała znacząco rezystywności powierzchniowej, zarówno kompozytu o stopniu napełniania równym 10 jak i 15% obj. (Rys. 57b). W kompozycie o zawartości 10% obj. CB, po 9 repetycjach skanowania zauważono niewielki spadek rezystywności. Natomiast dalsze zwiększanie liczby skanowań skutkowało zwiększeniem rezystywności nawet o trzy rzędy wielkości względem wartości początkowej – to jest wartości rezystywności niemodyfikowanego materiału. Kompozyt zawierający 15% obj. CB już od drugiego napromieniania powierzchni wiązką laserową wykazywał tendencję wzrostu rezystywności powierzchniowej kompozytu.



Rys. 57. Rezystywność powierzchniowa kompozytu zawierającego CB: a) charakterystyka perkolacyjna kompozytu, b) zmiana rezystywności na skutek powtórzeń napromieniwania laserowego powierzchni ($f=20\text{kHz}$, $P=8\text{W}$, $V=2\text{m/s}$)

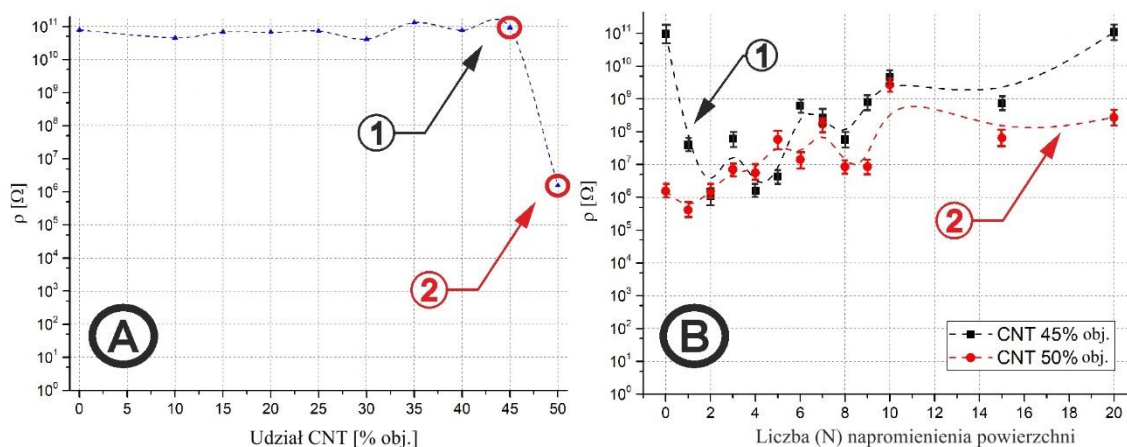
Kompozyty zawierające 10 oraz 15% obj. płatków grafenu (GNP) zwiększały swoją rezystywność powierzchniową wskutek napromieniwania wiązką lasera (Rys. 58b). Powyżej piątego skanowania ($N>5$) rezystywność kompozytu zawierającego 10% obj. GNP ustaliła się na poziomie $10^9 \Omega$ i była o cztery rzędy wielkości wyższa w porównaniu do wartości niemodyfikowanego kompozytu. Dopiero przekroczenie 15 powtórzeń napromieniania spowodowało spadek rezystywności, natomiast wartość ta nadal była wyższa niż wartość rezystywności niemodyfikowanego kompozytu. Kompozyt zawierający 15% obj. GNP

charakteryzował się wzrostem wartości rezystywności powierzchniowej w całym zakresie modyfikacji laserowej.



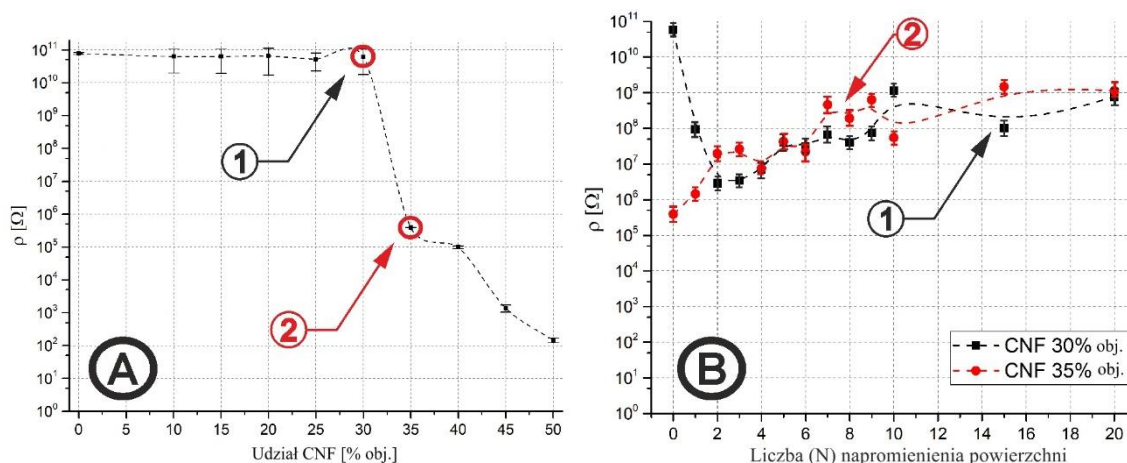
Rys. 58. Rezystywność powierzchniowa kompozytów zawierających GNP: a) charakterystyka perkolacyjna, b) zmiana rezystywności na skutek powtórzeń napromieniowania laserowego powierzchni ($f=20$ kHz, $P=8$ W, $V=2$ m/s)

Kompozyty zawierające 45% obj. nanorurek węglowych (CNT) charakteryzowały się dużymi zmianami rezystywności dla powtórzeń skanowania wiązką laserową w zakresie od 1 do 4 (Rys. 59). Natomiast każde kolejne skanowanie laserowe powierzchni zwiększało jej rezystywność. Wartość rezystywności przy dwudziestu powtórzeniach skanowania wiązką laserową powierzchni osiągnęła wartość sprzed modyfikacji laserowej. W przypadku kompozytu zawierającego 50% obj. CNT, każde napromieniowanie powierzchni materiału skutkowało zwiększaniem rezystywności powierzchniowej. Napromieniowanie wiązką laserową w przypadku tych kompozytów spowodowało wzrost wartości rezystywności o około dwa rzędy wielkości.



Rys. 59. Rezystywność powierzchniowa kompozytów zawierających CNT: a) charakterystyka perkolacyjna, b) zmiana rezystywności na skutek powtórzeń napromieniowania laserowego powierzchni ($f=20$ kHz, $P=8$ W, $V=2$ m/s)

Kompozyt zawierający 30% obj. CNF charakteryzował się spadkiem rezystywności powierzchniowej na skutek modyfikacji laserowej (Rys. 60). Natomiast powyżej czterech powtórzeń napromieniowania wiązką laserową powierzchni rezystywność wzrastała do poziomu $10^9 \Omega$, ale w porównaniu do wartości sprzed modyfikacji laserowej była niższa o dwa rzędy wielkości. Kompozyt CNF 35% obj. od pierwszego modyfikowania laserowego wykazywał tendencje zwiększania się rezystywności powierzchniowej. Przy $N=20$ powtórzeń skanowań rezystywność powierzchniowa wzrosła o prawie 4 rzędy wielkości w porównaniu z wartością niemodyfikowanego kompozytu.



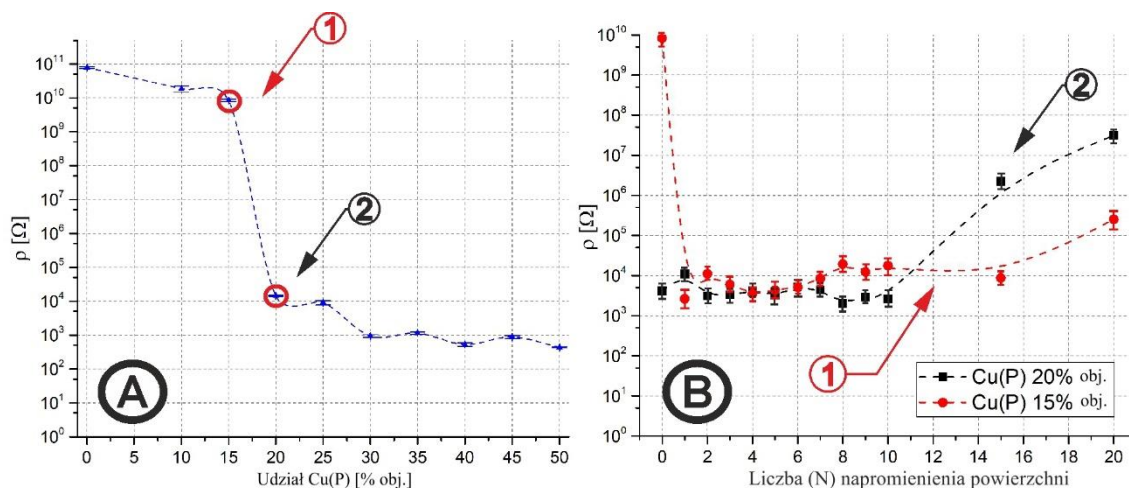
Rys. 60. Rezystywność powierzchniowa kompozytów zawierających CNF: a) charakterystyka perkolacyjna, b) zmiana rezystywności na skutek powtórzeń napromieniowania laserowego powierzchni ($f=20$ kHz, $P=8$ W, $V=2$ m/s)

W niemalże każdym przypadku kompozyty zawierające napełniacze węglowe nie charakteryzowały się tendencją zmniejszenia rezystywności powierzchniowej na skutek promieniowania laserowego. Prawdopodobnie powodem tego stanu rzeczy była niska gęstość napełniaczy, która umożliwiła ich odrywanie wraz z strukturą WW kompozytu wskutek laserowego napromieniowania. W rezultacie rezystywność powierzchniowa kompozytów nawet wzrastała ponad wartość niemodyfikowanego kompozytu. Jest to istotny argument za rezygnacją z tych napełniaczy w dalszych pracach nad docelowymi kompozytami. Zwiększenie rezystywności powierzchniowej, a co za tym idzie obniżenie wartości prądu galwanizacji skutecznie utrudni lub uniemożliwi prądową metalizację kompozytu. W związku z tym na podstawie analizy zebranych danych, które zaprezentowano na Rys. 57 do Rys. 60 postanowiono zrezygnować w dalszych badaniach z kompozytów domieszkowanych napełniaczami CNT oraz CNF, pozostawiając CB oraz GNP.

Badania wpływu promieniowania laserowego na rezystywność powierzchniową kompozytów domieszkowanych napełniaczami metalicznymi przeprowadzono analogicznie do wcześniejszych badań kompozytów z napełniaczami węglowymi. Wyniki badań wybranych kompozytów przedstawiono na: Rys. 61, do Rys. 64.

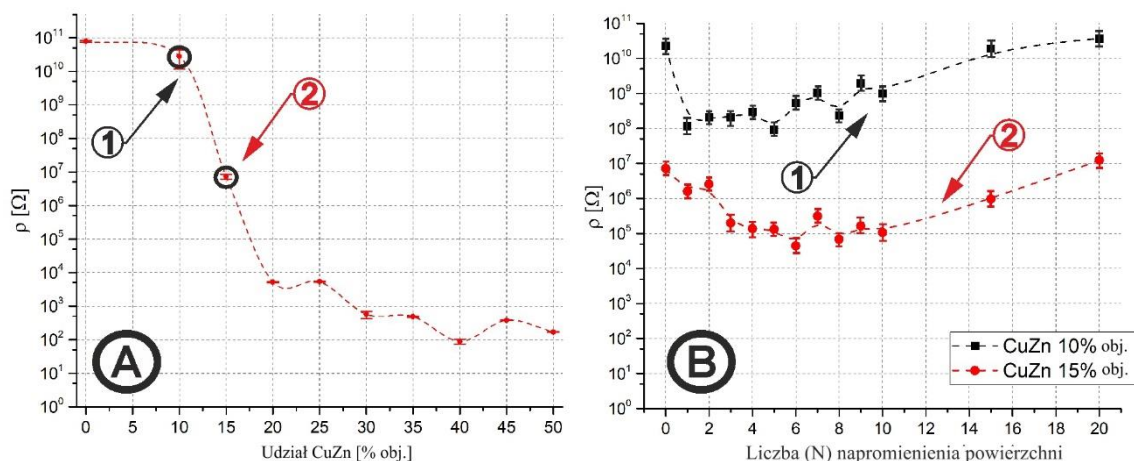
Niemodyfikowany kompozyt zawierający 15% obj. Cu(P) charakteryzował się rezystywnością powierzchniową na poziomie $10^{10}\Omega$, co kwalifikuje go jako materiał dielektryczny (Rys. 61). Natomiast promieniowanie laserowe spowodowało obniżenie rezystywności do poziomu $10^4\Omega$, charakterystycznego dla półprzewodników. Przekroczenie 20 powtórzeń modyfikacji laserowej skutkowało zwiększeniem się wartości rezystywności do

poziomu $10^5 \Omega$, która nadal była niższa o około pięć rzędów wielkości w porównaniu z wartością niemodyfikowanego kompozytu. Kompozyt zawierający 20% obj. Cu(P), poddany modyfikacji laserowej, dla powtórzeń napromieniowania w zakresie od 1 do 10 nie wykazywał istotnej zmiany rezystywności powierzchniowej. Przekroczenie dziesięciu powtórzeń modyfikacji laserowej spowodowało niemalże liniowy wzrost rezystywności. Po 20 powtórzeniach modyfikacji laserowej wartość ta była na poziomie $10^7 \Omega$, co było o około cztery rzędy wielkości więcej niż wartość rezystywności niemodyfikowanego kompozytu.



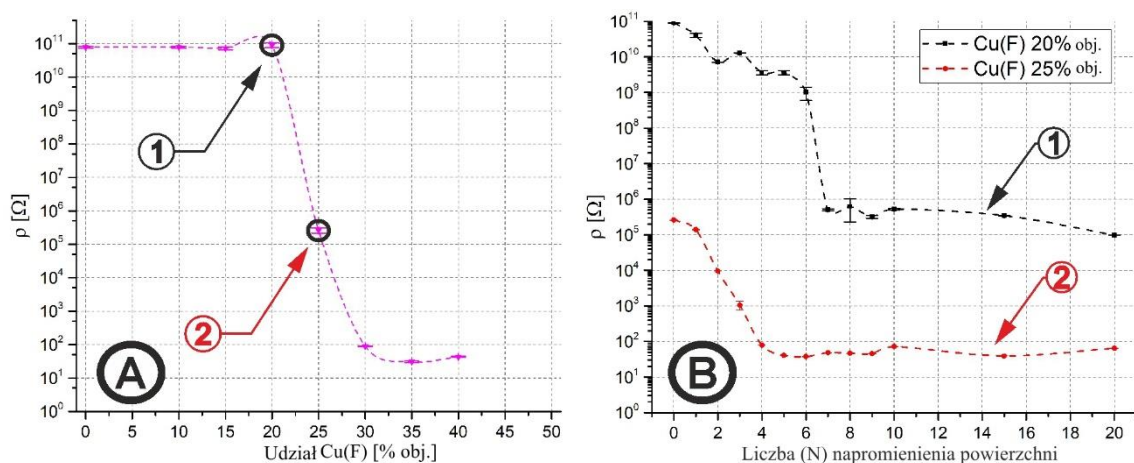
Rys. 61. Rezystywność powierzchniowa kompozytów zawierających Cu(P): a) charakterystyka perkolacyjna kompozytu, b) zmiana rezystywności na skutek powtórzeń napromieniowania laserowego powierzchni ($f=20$ kHz, $P=8$ W, $V=2$ m/s)

Kompozyt zawierający 10% obj. CuZn początkowo (w zakresie do 6 powtórzeń modyfikacji) charakteryzował się spadkiem rezystywności powierzchniowej. Wartość ta spadła o dwa rzędy wielkości w porównaniu do wartości sprzed modyfikacji laserowej (Rys. 62). Dalsza kontynuacja napromieniania powierzchni materiału (w zakresie od 6 do 20 powtórzeń) spowodowała osiągnięcie wartości rezystywności początkowej. Podobne właściwości zaobserwowano dla kompozytu zawierającego 15% obj. CuZn. Kompozyt ten poddawany napromienianiu tracił na wartości rezystywności powierzchniowej wraz kolejną modyfikacją w zakresie do 10 powtórzeń. Po przekroczeniu dziesięciu powtórzeń modyfikacji rezystywność zaczęła wzrastać aż do wartości sprzed modyfikacji laserowej.



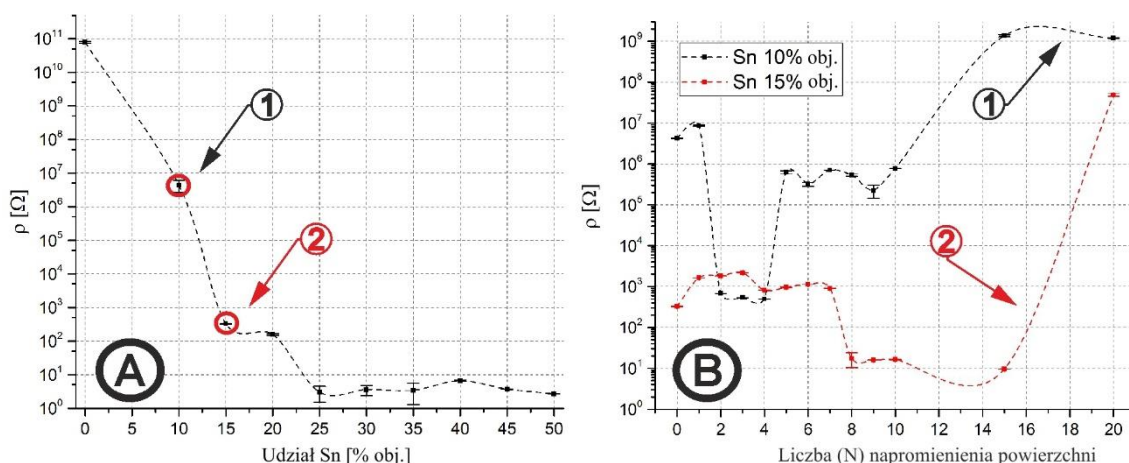
Rys. 62. Rezystywność powierzchniowa kompozytów zawierających proszki CuZn: a) charakterystyka perkolacyjna kompozytu, b) zmiana rezystywności na skutek powtórzeń napromieniowania laserowego powierzchni ($f=20$ kHz, $P=8$ W, $V=2$ m/s)

Kompozyt zawierający 20% obj. Cu(F) przy powtórzeniach modyfikacji laserowej w zakresie od 1 do 6 charakteryzował się wyraźnym spadkiem rezystywności powierzchniowej (Rys. 63). Po przekroczeniu liczby sześciu modyfikacji laserowych nastąpił dalszy, gwałtowny spadek wartości rezystywności do poziomu $10^5 \Omega$. Kontynuacja modyfikacji powodowała dalszy spadek rezystywności ale w stopniu niewielkim. Kompozyt zawierający 25% obj. Cu(F) od początku modyfikacji laserowej wykazywał spadek wartości rezystywności. Po przekroczeniu 4 powtórzeń napromieniowania laserowego wartość rezystywności ustaliła się na poziomie ok $10^2 \Omega$ i była niższa od wartości niemodyfikowanego tworzywa o prawie cztery rzędy wielkości.



Rys. 63. Rezystywność powierzchniowa kompozytów zawierających Cu(F): a) charakterystyka perkolacyjna kompozytu, b) zmiana rezystywności na skutek powtórzeń napromieniowania laserowego powierzchni ($f=20$ kHz, $P=8$ W, $V=2$ m/s)

Kompozyt zawierający 10% obj. Sn po drugim napromieniowaniu charakteryzował się spadkiem rezystywności o ponad cztery rzędy wielkości do poziomu $10^2 \Omega$ (Rys. 64). Następnie wartość ta gwałtownie wzrosła o trzy rzędy wielkości (ilość powtórzeń napromienienia od 5 do 10). Dalsza modyfikacja laserowa spowodowała wzrost wartości rezystywności powyżej wartości niemodyfikowanego materiału. Kompozyt zawierający 15% obj. Sn w początkowej fazie modyfikacji laserowej charakteryzował się niewielkim wzrostem wartości rezystywności powierzchniowej. Natomiast przekroczenie siedmiu powtórzeń modyfikacji spowodowało spadek rezystywności o dwa rzędy wielkości do poziomu charakterystycznego dla przewodników ($10^1 \Omega$). Modyfikowanie powyżej 15 powtórzeń skutkowało znaczącym zwiększeniem wartości rezystywności do poziomu o pięć rzędów wielkości więcej w porównaniu z wartością sprzed modyfikacji. Przyczyną tego wzrostu mogło być odrywanie Sn wraz z cząsteczkami WW.

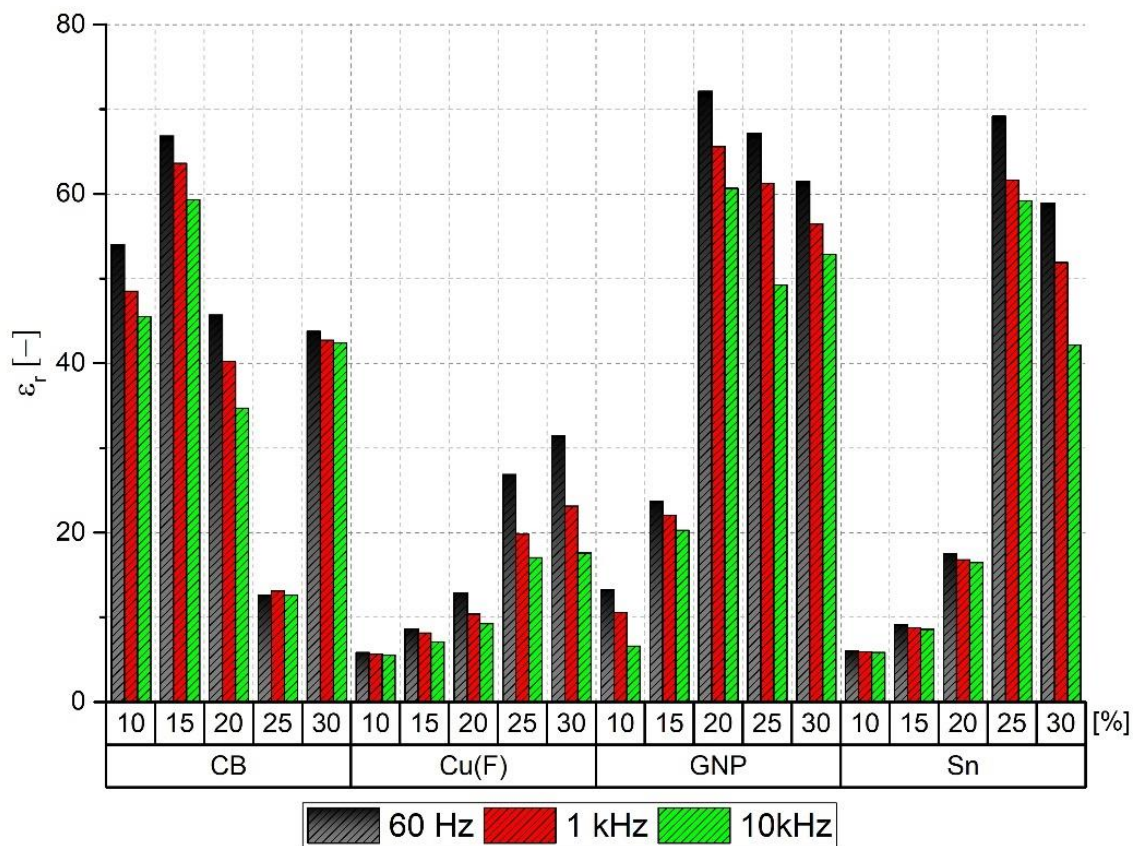


Rys. 64. Rezystywność powierzchniowa kompozytów zawierających Sn: a) charakterystyka perkolacyjna kompozytu, b) zmiana rezystywności na skutek powtórzeń napromieniowania laserowego powierzchni ($f=20$ kHz, $P=8$ W, $V=2$ m/s)

Z przeprowadzonych badań wynika, że kompozyty polimerowe domieszkowane Cu(F) oraz Sn wykazują istotne spadki wartości rezystywności powierzchniowej na skutek modyfikacji laserowej w porównaniu do kompozytów domieszkowanych Cu(P) i CuZn. Z tego względu do dalszych badań wybrano kompozyty polimerowe domieszkowane Cu(F) oraz Sn, które mają największe szanse na skuteczną metalizację prądową według koncepcji przyjętej w rozprawie doktorskiej.

Następnie wykonano badania przenikalności elektrycznej (ϵ_r) wcześniej wytypowanych kompozytów zawierających CB, GNP, Cu(F), Sn w ilości 10, 15, 20, 25 i 30% obj. Pomiarów wykonano metodą pośrednią mierząc pojemność próbki kompozytu i odnosząc ją do

pojemności geometrycznej zgodnie z równaniem (43). Wyniki wyznaczonych wartości ϵ_r zaprezentowano na Rys. 65.



Rys. 65. Przenikalność elektryczna względna ϵ_r kompozytów zawierających CB, Cu(F), GNP, Sn dla częstotliwości napięcia probierczego: 60 Hz, 1 kHz, i 10 kHz.

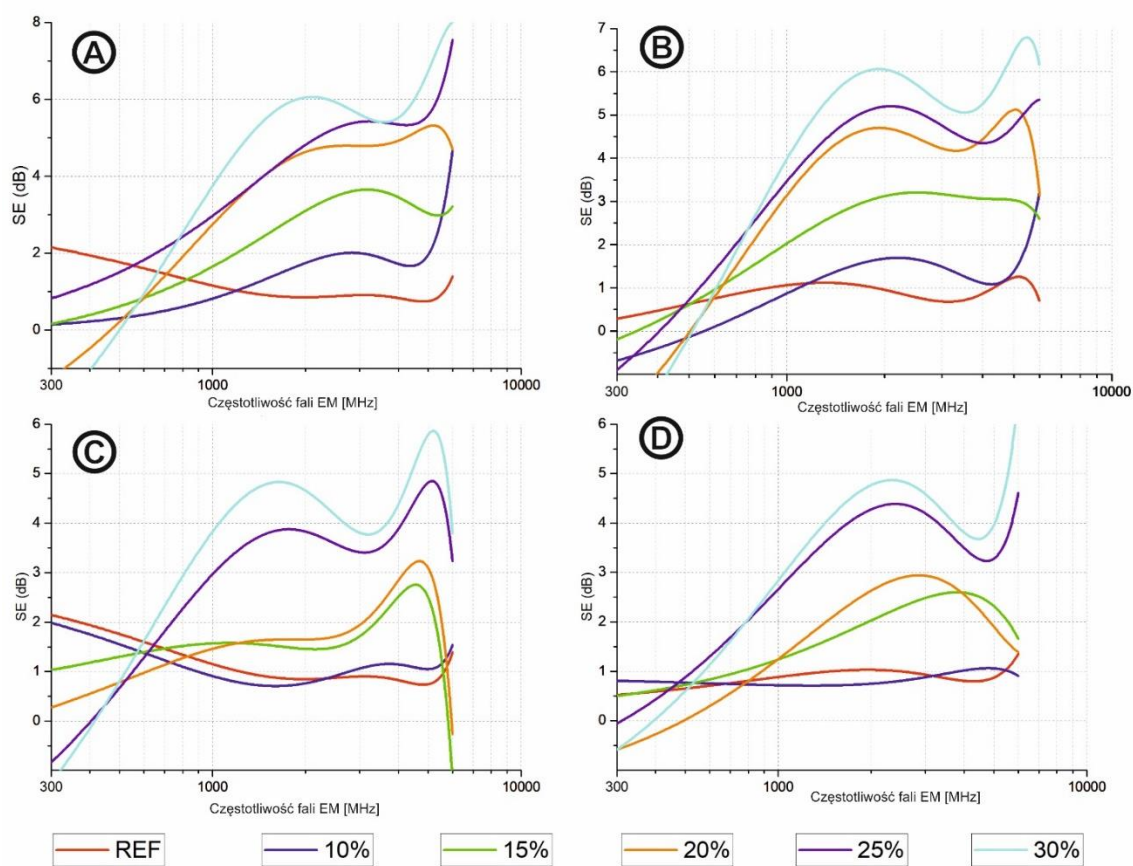
Przenikalność elektryczna badanych kompozytów zależy od częstotliwości przyłożonego do układu napięcia i maleje z jej wzrostem. Wysokie wartości przenikalności elektrycznej kompozytów zawierających CB i GNP wskazują na wysoką przewodność tych materiałów. Koresponduje to z otrzymanymi wynikami rezystywności powierzchniowej (Rys. 53). Analizując otrzymane wyniki przenikalności dla kompozytów zawierających Cu(F) można zauważyć ponad dwukrotny wzrost wartości ϵ_r porównując wyniki dla 20% i 25% obj. tego napełniacza, co odpowiada progowi perkolacji kompozytu zawierającego ten napełniacz (Rys. 53). Analogiczną sytuację zaobserwowano dla kompozytów zawierających Sn. Porównując wartości ϵ_r dla 20% i 25% obj. tego napełniacza odnotowano ponad trzykrotny wzrost przenikalności elektrycznej. Na charakterystyce perkolacyjnej kompozytu zawierającego Sn, odpowiada to znaczącemu obniżeniu wartości rezystywności powierzchniowej.

Przenikalność elektryczna informuje o tym jak podatny na działanie pola elektrycznego jest materiał w nim umieszczony. Im większa wartość ϵ_r tym większa się zdolność materiału

do przeciwstawiania się tworzeniu pola elektrycznego wewnątrz niego. Skrajnym przypadkiem jest metal, w którego wnętrzu natężenie pola elektrycznego wynosi zero. W efekcie czego metal całkowicie ekranuje zewnętrzne pole elektryczne uniemożliwiając przejście przez niego fali EM.

Wykonano badania skuteczności ekranowania pola EM wytworzonych kompozytów. Do badań SE wybrano kompozyty zawierające wypełniacze: sadzę przewodzącą, płatki grafenu, włókna miedzi oraz cynę. Przebadano kompozyty zawierające 10, 15, 20, 25 lub 30% obj. tych wypełniaczy. Nie badano kompozytów o stopniu napełnienia powyżej 30% obj., ponieważ przekroczenie tej zawartości skutkowało bardzo niską wartością rezystywności powierzchniowej, selekcja motywowana była koniecznością zachowania funkcji izolacyjnej kompozytu jako materiału konstrukcyjnego dla urządzeń elektronicznych, elektrycznych, etc.

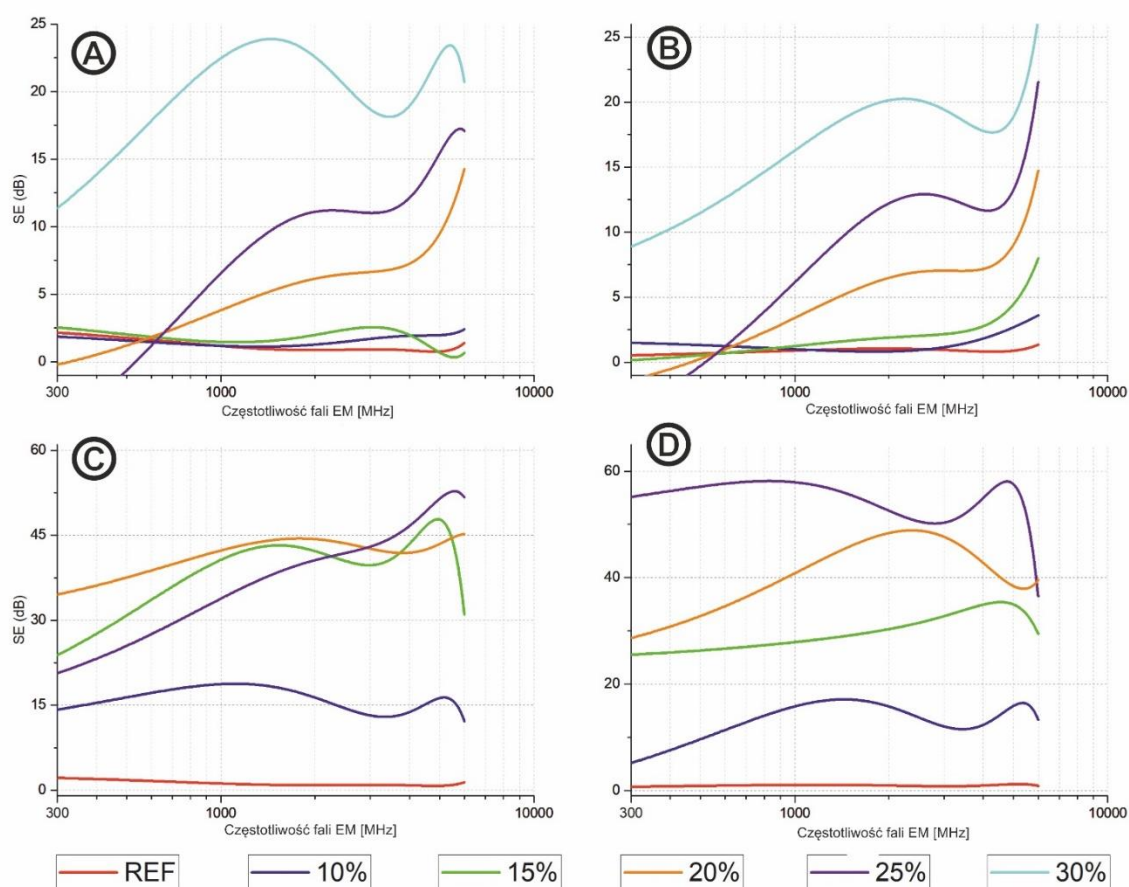
Skuteczność ekranowania wyznaczone na podstawie równania (49). Na Rys. 66 przedstawiono wyniki wyznaczonych wartości SE kompozytów zawierających wypełniacze węglowe, natomiast na Rys. 67 kompozytów z wypełniaczami metalicznymi.



Rys. 66. Skuteczność ekranowania (SE) kompozytów zawierających wypełniacze węglowe: a) CB – pozioma orientacja anteny, b) CB – pionowa orientacja anteny, c) GNP – pozioma orientacja anteny, d) GNP – pionowa orientacja anteny.

Wyniki badania SE dla próbki referencyjnej (ABS nienapełniony) były zbliżone do wyników SE pomiaru normalizacyjnego. Na tej podstawie można twierdzić, że próbka z czystego ABS nie stanowiła bariery tłumiącej pole EM.

Zawartość wypełniaczy węglowych w ABS zwiększyła wartości SE, natomiast wzrost ten w badanym paśmie częstotliwości fali EM był niewielki. Największą wartość SE odnotowano dla kompozytu zawierającego 30% obj. CB. Przy tym stopniu napełniania SE była na niskim poziomie ok 6 dB. Zauważono wzrost SE wraz ze wzrostem częstotliwości fali EM. Otrzymane wykresy nie różnią się zasadniczo dla orientacji pionowej jak i poziomej anten. Dlatego badane kompozyty wydają się być izotropowe ze względu na skuteczność ekranowania.



Rys. 67. Skuteczność ekranowania (SE) kompozytów zawierających napelniacze metaliczne: a) włókna miedzi (Cu(F)) – pozioma orientacja anteny, b) włókna miedzi (Cu(F)) – pionowa orientacja anteny, c) proszek cyny (Sn) – pozioma orientacja anteny, d) proszek cyny (Sn) – pionowa orientacja anteny

Kompozyt zawierający Cu(F) charakteryzował się znacznie wyższymi wartościami SE w porównaniu z kompozytami zawierającymi napelniacze węglowe. Próbkę zawierającą 10% i 15% obj. Cu(F) wykazywały zbliżone charakterystyki SE do próbki referencyjnej (ABS nienapełniony). Niewielkie tłumienie pola EM kompozytu zawierającego Cu(F) w ilości 10% lub 15% obj. mogło wynikać z braku struktur przewodzących i/lub pochłaniających/rozpraszających. Kompozyty o zawartości 15% obj. dla orientacji pionowej wykazywały nieznacznie większe wartości SE dla wyższych częstotliwości (powyżej 4,5 GHz) niż przy orientacji poziomej anteny. Zawartość napelniacza Cu(F) w ilości 20% obj. spowodowała wyraźne zwiększenie SE. Kompozyt zawierający 20% obj. Cu(F) charakteryzował się zbliżonymi wartościami SE do kompozytów z napelniaczami węglowymi w ilości 30% obj. (przy wyższej o ok. 3 rzędy wielkości wartości rezystywności w porównaniu z kompozytami z napelniaczami CB i GNP). Dalsze zwiększanie stopnia napełnienia

kompozytu skutkowało wyraźnym wzrostem wartości SE. Nie odnotowano większych różnic SE dla orientacji pionowej i poziomej anteny dla kompozytów z tym rodzajem napełniacza.

Kompozyty zawierające proszek Sn charakteryzowały się wyższymi wartościami SE w porównaniu do kompozytów domieszkowanych Cu(F). Zawartość 10% obj. Sn skutkowała wartością SE na poziomie ok. 15 dB. Zawartość 15% obj. Sn w kompozycie dawało wyniki SE wyższe niż dla kompozytu domieszkowanego napełniaczem Cu(F) oraz dla pozostałych kompozytów z zawartością CB i GNP. Powodem większych wartości SE w przypadku użycia Sn może być prawie dwukrotnie większa jego masa atomowa niż Cu. Dalsze zwiększanie zawartości Sn skutkowało wzrostem SE. Zauważono wyższe wartości SE dla orientacji pionowej niż poziomej anteny. Dla orientacji poziomej zauważono wyraźny wzrost SE wraz ze zwiększaniem częstotliwości promieniowania fali EM. Powyżej częstotliwości 5 GHz zauważono wyraźny spadek SE. Spadek ten może być to związany z częstotliwością graniczną (odcięcia) dla tego kompozytu, która jest odwrotnie proporcjonalna do iloczynu rezystancji i pojemności obecnych w obwodzie elektrycznym (którego elementem jest badana próbka kompozytu) lub/i zjawiskiem rezonansu elektrycznego. Aby potwierdzić to przypuszczenie należałoby przeprowadzić badania w większym spektrum częstotliwości (np. od 0,3 do 12,5 GHz) przy użyciu wysokospecjalistycznej aparatury, niedostępnej wykonawcy.

Na podstawie przeprowadzonych badań i przyjętych założeń wynika, że napełniacze w postaci Cu(F) oraz Sn w porównaniu do GNP i CB zapewniają dobrą dyspersję w osnowie polimerowej, w istotny sposób obniżają wartość rezystywności powierzchniowej kompozytów, nie zostają usuwane z powierzchni kompozytu na skutek modyfikacji laserowej oraz zapewniają efekt ekranowania pola elektromagnetycznego. Z tego względu do dalszych badań wybrano napełniacze w postaci Cu(F) oraz Sn, jako domieszki kompozytów polimerowych przeznaczonych do metalizacji prądowej według przyjętej koncepcji rozprawy.

4.3. Wybór kompozytów do badań zasadniczych

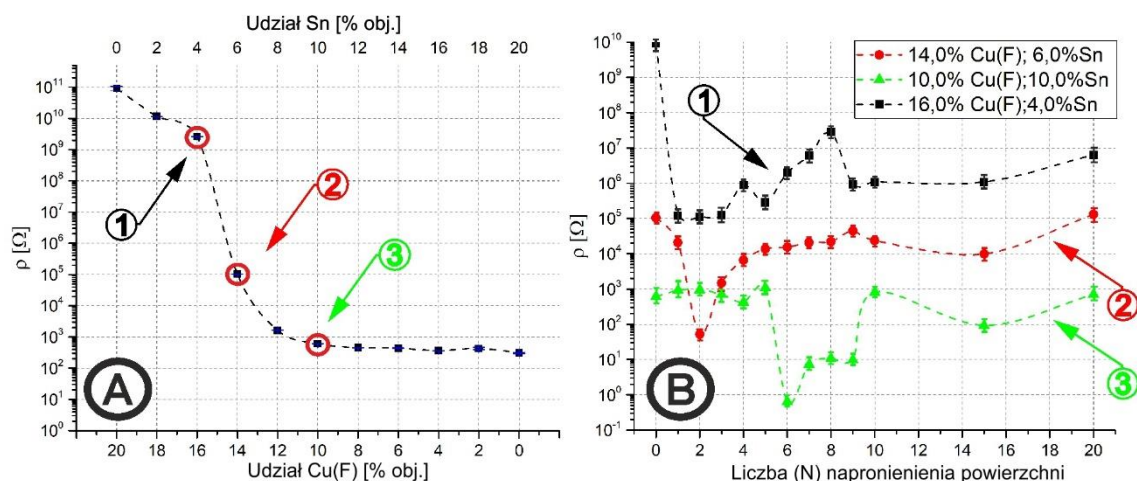
Opracowywane kompozyty polimerowe o osnowie ABS, wraz z dobranymi napełniaczami przewodzącymi – proszkiem cyny i włóknami miedzi (Sn, Cu(F)) dzięki modyfikacji laserowej powinny umożliwić skuteczną prądową metalizację powierzchni tworzywa (założenia niniejszej rozprawy doktorskiej). W zależności od stopnia napełnienia i/lub proporcji napełniacza spodziewana jest również różna skuteczność metalizacji. Dodatkowym atutem wytworzonego kompozytu będzie wysoka skuteczność ekranowania pola EM. W związku z powyższym wykonano niezbędne badania wstępne pozwalające określić

wyżej wymienione właściwości. Wyznaczono charakterystyki perkolacyjne kompozytów zawierających mieszaninę proszków Sn i Cu(F) przy w różnych wzajemnych udziałach procentowych, których skład przedstawia Tab. 14.

Tab. 14. Oznaczenia i stopień napełnienia wytworzonych kompozytów o osnowie ABS.

Oznaczenie próbki:	K25-0	K25-1	K25-2	K25-3	K25-4	K25-5	K25-6	K25-7	K25-8	K25-9	K25-10
Sn [% obj.]	0	2,5	5	7,5	10	12,5	15	17,5	20	22,5	25
Cu(F) [% obj.]	25	22,5	20	17,5	15	12,5	10	7,5	5	2,5	0
Oznaczenie próbki:	K20-0	K20-1	K20-2	K20-3	K20-4	K20-5	K20-6	K20-7	K20-8	K20-9	K20-10
Sn [% obj.]	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
Cu(F) [% obj.]	20	18	16	14	12	10	8	6	4	2	0

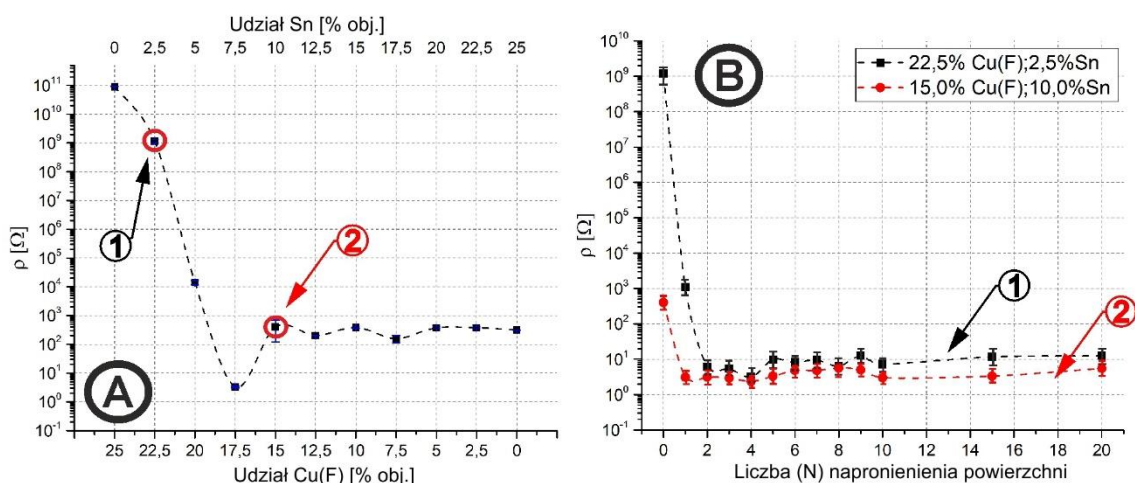
Wyznaczono wpływ modyfikacji laserowej na rezystywność tych kompozytów oraz przeprowadzano ich metalizację prądową. Na charakterystykach perkolacyjnych zaznaczono punkty odpowiadające kompozytom o określonych udziałach procentowych napełniaczy. Kompozyty te zostały poddane modyfikacji laserowej celem sprawdzenia wpływu promieniowania lasera na rezystywność powierzchniową próbek. Wyniki badań kompozytów przedstawiono na: Rys. 68 i Rys. 69.



Rys. 68 Rezystywność powierzchniowa kompozytów zawierających łącznie 20% obj. Sn i Cu(F) w różnych wzajemnych udziałach: a) charakterystyka perkolacyjna kompozytu, b) zmiana rezystywności na skutek powtórzeń napromieniowania laserowego ($f=20$ kHz, $P=8$ W, $V=2$ m/s)

Kompozyt K20-0, bez proszku Sn, a z 20% obj. Cu(F), charakteryzował się rezystywnością powierzchniową rzędu $10^{11}\Omega$. Była to wartość, którą otrzymano we

wcześniej badaniach, których celem był wybór napelniaczy przewodzących (Rys. 53b). Podczas zwiększania udziału proszku cyny (tak aby całościowy stopień napęnienia pozostał bez zmian – 20% obj.) odnotowano zmniejszenie rezystywności powierzchniowej kompozytu. Dla kompozytu K20-2 zawierającego 16% obj. Cu(F) i 4% obj. Sn rezystywność ta znacząco się obniżyła o cztery rzędy wielkości do poziomu $10^5 \Omega$. Zwiększanie udziału proszku cyny powyżej 10% obj. spowodowało ustalenie się wartości rezystywności w przedziale od $10^2 \Omega$ do $10^3 \Omega$. Następnie wybrane materiały poddano badaniu wpływu promieniowania laserowego na wartość rezystywności powierzchniowej. Wskutek 4-krotnej modyfikacji laserowej kompozytu K20-2 (zawierającego 4% obj. Sn i 16% obj. Cu(F)) wartość jego rezystywności powierzchniowej spadła o pięć rzędów wielkości. W zakresie od 5 do 9 repetycji skanowań nastąpił wyraźny wzrost rezystywności do poziomu $10^7 \Omega$, następnie ok dziesięciokrotny spadek, po czym niewielki wzrost do poziomu $10^6 \Omega$ (dla $N=20$). Kompozyt K20-3 o stopniu napęnienia 6% obj. Sn i 14% obj. Cu(F) przy dwóch powtórzeniach napromieniowania charakteryzował się spadkiem wartości rezystywności o trzy rzędy wielkości, natomiast dalsza modyfikacja laserowa powodowała wzrost rezystywności do wartości niemodyfikowanego materiału. Kompozyt K20-5 o stopniu napęnienia 10% obj. Sn oraz 10% obj. Cu(F) podczas napromieniowania w zakresie do 5 powtórzeń nie wykazywał żadnych zmian rezystywności. Modyfikacja w zakresie od 6 do 9 powtórzeń spowodowała obniżenie rezystywności powierzchniowej do poziomu w zakresie od $10^0 \Omega$ do $10^1 \Omega$. Jest to wartość rezystywności charakteryzująca przewodniki. Dalsze powtarzanie modyfikacji poskutkowało zwiększeniem się rezystywności i ustabilizowaniem na poziomie $10^2 \Omega$.



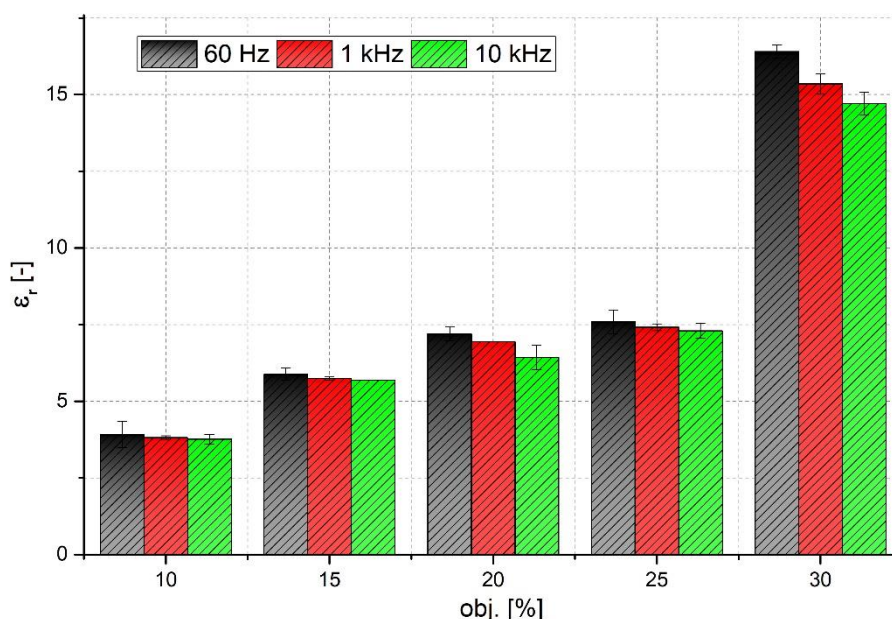
Rys. 69. Rezystywność powierzchniowa kompozytów zawierających łącznie 25% obj. Sn i Cu(F): a) charakterystyka perkolacyjna kompozytu, b) zmiana rezystywności na skutek powtórzeń napromieniowania laserowego powierzchni ($f=20$ kHz, $P=8$ W, $V=2$ m/s)

Kompozyt zawierający 25% obj. mieszaniny napelniaczy Sn i Cu(F) posiadał zbliżoną charakterystykę perkolacyjną do kompozytu o 20% obj. stopniu napelnienia. Wraz ze zwiększaniem udziału proszku Sn w kompozycie wyraźnie malała rezystywność powierzchniowa badanego materiału. Powyżej 10% obj. Sn, wartość rezystywności ustabilizowała się na poziomie $10^2 \Omega$. Kompozyt K25-1 o stopniu napelnienia 2,5% obj. Sn i 22,5% obj. Cu(F) został poddany napromieniowaniu laserowemu. Po drugim powtórzeniu modyfikacji laserowej rezystywność powierzchniowa spadła o osiem rzędów wielkości do poziomu $10^1 \Omega$ i pozostała na tym poziomie do końca przedziału pomiarowego (do N=20). Kompozyt K25-4 o stopniu napelnienia 10% obj. Sn i 15% obj. Cu(F) już po pierwszym skanowaniu wiązką lasera charakteryzował się spadkiem wartości rezystywności powierzchniowej do $10^0 \Omega$ i pozostał na tym poziomie w zakresie do 20 powtórzeń napromieniowania laserowego.

Wykonano badania przenikalności elektrycznej kompozytów zawierających mieszaninę napelniaczy Sn i Cu(F). Przebadano próbki o całkowitym udziale objętościowym tych napelniaczy wynoszącym: 10, 15, 20, 25 lub 30% obj. natomiast objętościowy udział Sn do udziału Cu(F) spełniał warunek 1:1. Jednostkowy udział napelniacza w kompozytach pokazano w Tab. 15, natomiast wyniki badań i obliczeń zaprezentowano na Rys. 70.

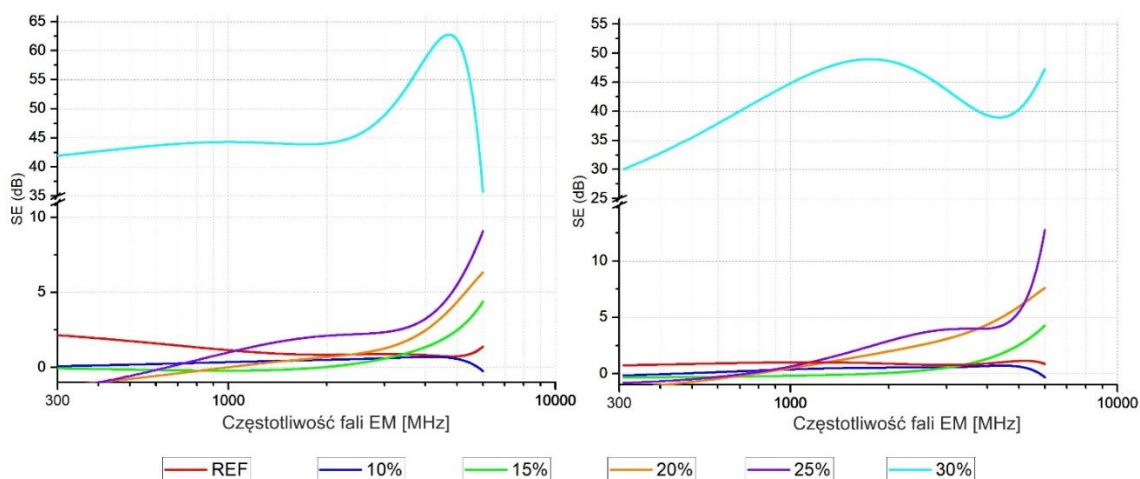
Tab. 15. Stopień napelnienia wytworzonych kompozytów, przeznaczonych do badań przenikalności elektrycznej i skuteczności ekranowania.

Sn i Cu(F) [% obj.]	10	15	20	25	30
Sn [% obj.]	5	7,5	10	12,5	15
Cu(F) [% obj.]	5	7,5	10	12,5	15



Rys. 70. Względna przenikalność elektryczna (ϵ_r) kompozytów o różnym udziale objętościowym mieszaniny Sn i Cu(F) w proporcjach 1:1 dla trzech częstotliwości napięcia probierczego: 60 Hz, 1 kHz, i 10 kHz

Wraz ze zwiększaniem stopnia napełnienia kompozytu w zakresie do 25% obj. wzrastały wartości przenikalności elektrycznej. Przy 30% obj. napełniacza odnotowano ponad dwukrotny wzrost wartości ϵ_r , co z dużym prawdopodobieństwem można oznaczać, że przekroczony został próg perkolacji. Relatywnie niska rezystywność oraz wysokie wartości przenikalności elektrycznej powinny skutkować dobrym tłumieniem fali elektromagnetycznej, dlatego wykonano badanie skuteczności ekranowania kompozytów zawierających mieszaninę Sn i Cu(F) (1:1). Badania te obejmowały pasmo częstotliwości od 300 MHz do 6 GHz. Wyniki badań pokazano na Rys. 71.



Rys. 71. Skuteczność ekranowania(SE) kompozytów zawierających różny udział mieszaniny Cu(F) i Sn (w proporcji 1:1), przy orientacji anten: a) poziomej, b) pionowej

Kompozyty zawierające Sn i Cu(F) o całkowitym stopniu napełnienia od 10 do 20% obj. w polu EM do częstotliwości 3 GHz nie wykazywały wyraźnej tendencji ekranowania. Natomiast powyżej częstotliwości 3GHz zauważono wzrost SE. Przekroczenie stopnia napełnienia kompozytu powyżej 20% obj. powodowało znaczny spadek rezystywności tworzywa (Rys. 68). Wzrost SE dla kompozytów o większej zawartości napełniacza można tłumaczyć lokalnymi obszarami, w których zostały utworzone przewodzące sieci składające się z cząstek napełniacza. W Tab. 16 zestawiono wyniki SE kompozytów zawierających: mieszaninę domieszek 15% obj. Cu(F) oraz 15% obj. Sn z kompozytami zawierającymi tylko jeden napełniacz o tej samej (15%) zawartości objętościowej.

Tab. 16. Skuteczność ekranowania (SE) kompozytów zawierających włókna miedzi, proszek cyny oraz ich mieszaninę przy różnych częstotliwościach (f) fal EM, przy poziomej orientacji anten.

f [GHz]	SE [dB] dla kompozytów zawierających:		
	15% obj. Cu(F)	15% obj. Sn	15% obj. Cu(F) i 15% obj. Sn
1,0	1,4	40,7	44,3
2,0	2,0	42,2	44,2
3,0	2,5	39,7	48,9
4,0	2,0	43,5	58,7
5,0	0,7	47,8	61,9
6,0	0,7	31,0	35,7

Do częstotliwości 2GHz kompozyt zawierający tylko Sn wykazywał istotnie wyższe wartości SE w porównaniu do kompozytu z Cu(F) (przy tej samej zawartości 15% obj.). Natomiast kompozyt zawierający mieszaninę Sn i Cu(F) charakteryzował się nieznacznie większą wartością SE niż kompozyt z Sn. Można zatem sądzić, że zawarty w ABS proszek Sn jest powodem silnego ekranowania pola EM przez materiał.

Od częstotliwości 3GHz (szczególnie w paśmie od 3 do 5 GHz) następuje wzrost wartości SE dla kompozytu zawierającego mieszaninę Cu(F) i Sn, co jest wynikiem zastosowania mieszaniny obu napełniaczy. Kompozyty z jednym rodzajem napełniacza (Sn lub Cu(F)) charakteryzowały się wartościami SE, których suma była wyraźnie niższa od wartości SE dla kompozytu zawierającego ich mieszaninę (Cu(F) i Sn). Zastosowanie mieszaniny dwóch rodzajów napełniacza prawdopodobnie skutkuje lokalnym połączeniem (które miało miejsce podczas formowania na skutek temperatury i ciśnienia) cząstek w jeden większy fragment elektryczny. Wymiary obszarów przewodzących, które prawdopodobnie powstały wewnątrz kompozytu spełniają zależność (47) i prawdopodobnie mogą powodować przesunięcie fazowe padającej fali EM.

Interesującą obserwacją jest pasmowo-zaporowy charakter ekranowania przez materiał przy orientacji poziomej anten. Przekroczenie częstotliwości 3 GHz spowodowało zmianę charakteru ośrodka, w którym rozchodzi się fala EM. Maksimum tłumienia fali EM zaobserwowano przy częstotliwości 4,7 GHz. Amplituda oscylacji indukowanych w materiale kompozytu przez pole EM dla tej częstotliwości osiągnęła maksymalną wartość. Częstotliwości 4,7 GHz odpowiada długości fali $\lambda = 63$ mm. Biorąc pod uwagę zależność (47) (szerzej w punkcie 3.5.7 niniejszej rozprawy), długość obwodu elektrycznego wprowadzająca zauważalne przesunięcie w fazie fali EM powinna być większa niż 6,3 mm. Włókna miedzi użyte do wytworzenia kompozytu charakteryzują się długością w zakresie od 450 do 650 μm . Można zatem sądzić, że podczas formowania próbek, włókna miedzi zostały ze sobą połączone. Brak bowiem cyny w kompozycie (Rys. 67) skutkuje co najwyżej wartością SE około 25 dB (rys. 69). Natomiast kompozyt o zawartości 30% obj. Sn charakteryzuje się tłumieniem fali EM na poziomie prawie około 65 dB. Należy również wziąć pod uwagę, że szybkozmienne pole EM indukuje w obszarach przewodzących prądy wirowe, które stają się źródłem nowego pola EM. Wypadkowe linie sił pola są sumą wektorów indukcji zewnętrznego pola oraz skierowanego przeciwnie pola pochodzącego od prądów wirowych. Dlatego fala EM ulega silnemu tłumieniu przechodząc przez ekran wykonany z kompozytu zawierającego 30% obj. mieszaniny Cu(F) i Sn.

Kompozyt zawierający 30% obj. mieszaniny Sn i Cu(F) poddano próbie metalizowania prądowego. Proporcje użytych napełniaczy wynosiły 1:1, to znaczy 15% obj. Sn oraz 15% obj. Cu(F). Materiał ten w stanie niemodyfikowanym laserowo charakteryzował się rezystywnością powierzchniową rzędu $10^3 \Omega$. Napromieniowano dziesięciokrotnie ($N=10$) powierzchnię próbki laserem Nd:YAG, którego wiązka laserowa charakteryzowała się długością fali 1064 nm, mocą 8W oraz prędkością skanowania 2 m/s. Rezultat metalizowania prądowego pokazany został na Rys. 72.

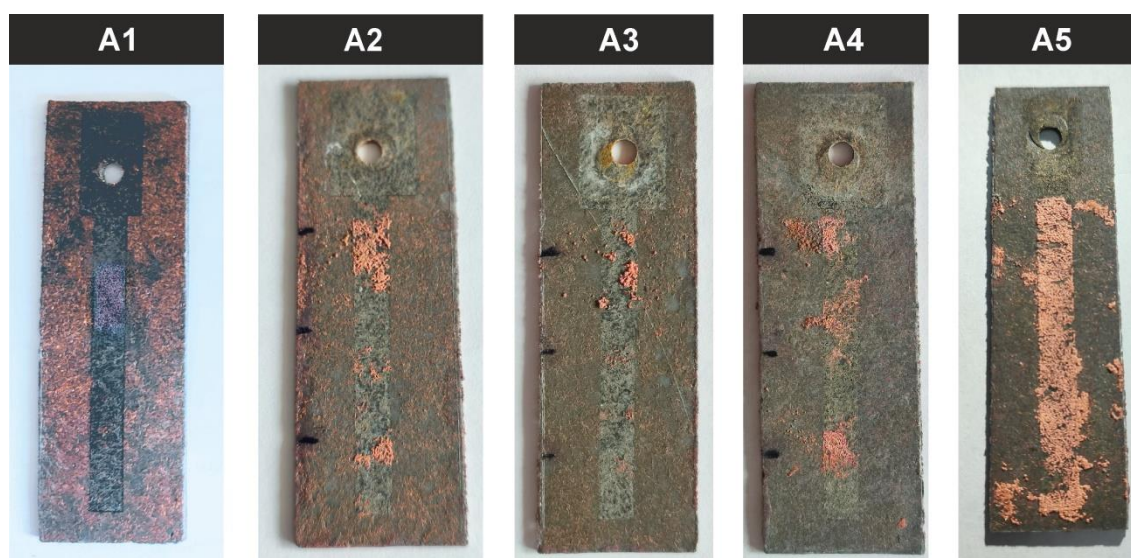


Rys. 72. Widok próbki A0 po metalizacji

Ja widać na Rys. 72 niemalże cała powierzchnia próbki została pokryta warstwą miedzi. Zauważyć można wyraźną granicę zanurzenia próbki w kąpeli galwanizacyjnej. Kompozyt ten po modyfikacji laserowej charakteryzował się rezystywnością powierzchniową rzędu $10^1 \Omega$. Stąd miało miejsce bardzo dobre pokrycie powierzchni próbki warstwą metaliczną. Zbadano rezystywność powierzchniową naniesionej warstwy metalicznej przy użyciu specjalnie zaprojektowanego zestawu pomiarowego – stanowiska automatycznego pomiaru niskich rezystancji/rezystywności (Rys. 33). Wyniki pomiarów wykazały, że rezystywność powierzchniowa warstwy metalicznej była rzędu $10^{-3} \Omega$.

Następnie wykonano próbę metalizacji kompozytów o różnym udziale Sn i Cu(F) 5, 10, 15, 20 i 25% (proporcja 1:1, Tab5). Stopień udziału napełniaczy zapewniał zmianę rezystywności powierzchniowej w zakresie od dielektryka do półprzewodnika. Przed metalizowaniem oddziaływano wiązką lasera w selektywny sposób modyfikując pewien obszar próbki – pasek o szerokości 5 mm wzdłuż próbki zakończony kwadratowym polem o boku 10 mm. Do tego pola przymocowany został kontakt elektryczny. Moc wiązki laserowej wynosiła

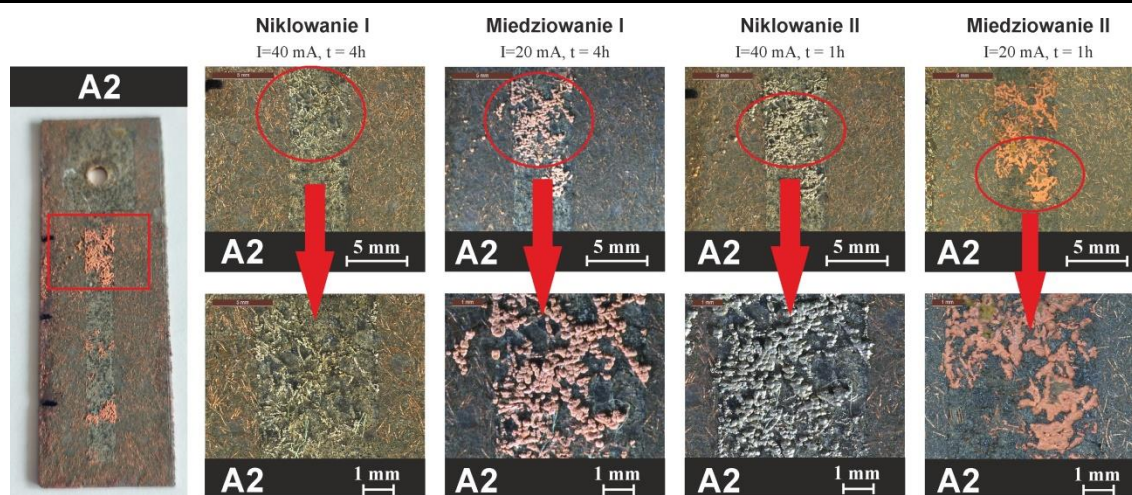
8 W, a jej szybkość skanowania 2 m/s, przy zastosowaniu 10 liczby powtórzeń modyfikacji ($N=10$). Miejsce połączenia zacisku prądowego z powierzchnią próbki pokryto silnie przewodzącą pastą srebrną. Próbkę metalizowano 4-krotnie: najpierw niklowano, następnie miedziowano, po czym niklowano i znowu miedziowano. Na Rys. 73 zaprezentowano wynik czteroetapowego metalizowania prądowego.



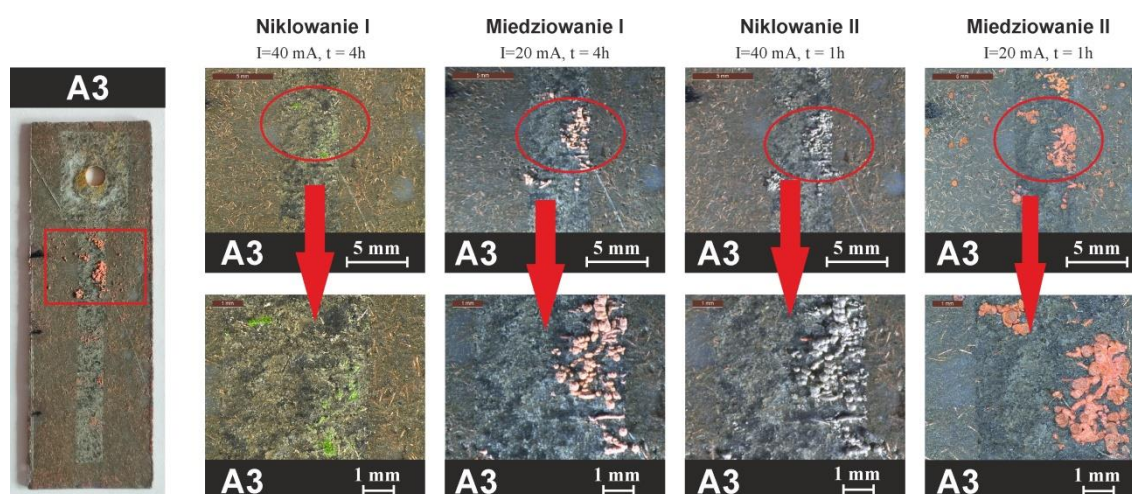
Rys. 73. Efekty metalizowania kompozytu z mieszaniną Sn i Cu(F) modyfikowanego laserem Nd:YAG ($P=8$ W, $v=2$ m/s, $f=20$ kHz, $N=10$)

Pierwsze niklowanie i pierwsze miedziowanie trwało 4 godziny, każda następna kąpiel trwała godzinę. Podczas niklowania wymuszano przepływ prądu o wartości 40 mA, natomiast podczas miedziowania wartość prądu wynosiła 20 mA. Wartości wymuszeń prądowych określono na podstawie przeglądu literatury jako najbardziej skuteczne w procesie metalizowania prądowego przy zastosowanych kąpielach galwanicznych.

Metalizowanie kompozytu A1 (oznaczenia próbek zawarte w Tab. 5) nie przyniosło oczekiwanych efektów. Powodem tego była prawdopodobnie zbyt wysoka rezystywność powierzchniowa kompozytu, uniemożliwiająca przepływ prądu. W kompozytach A2 i A3 warstwa metaliczna osadzała się głównie w okolicy kontaktu elektrycznego. Z pewnym prawdopodobieństwem należy sądzić, że potencjał elektryczny maleje wraz z oddalaniem się od przyłącza elektrycznego, w związku z czym wartość prądu maleje, a z nim skuteczność procesu metalizacji.

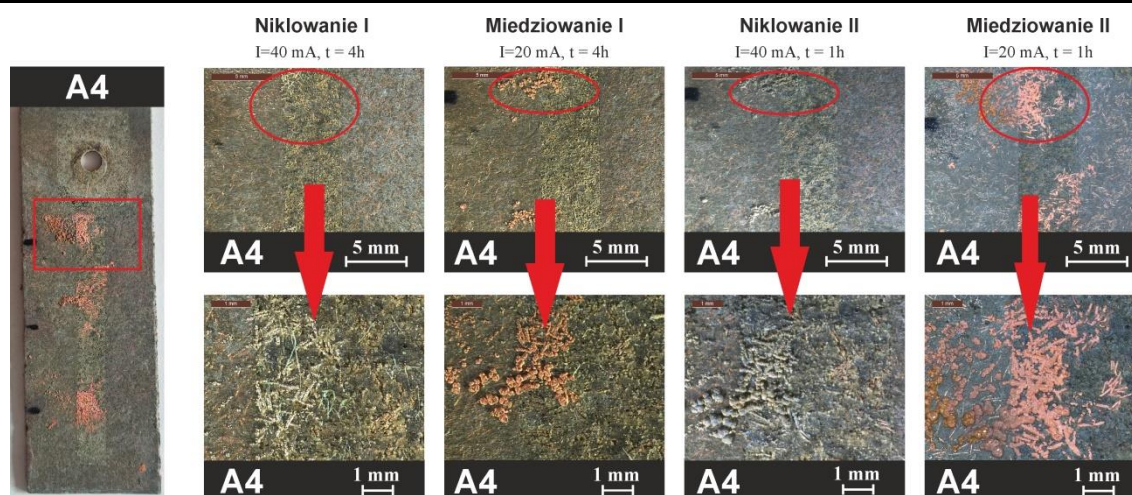


Rys. 74. Efekty metalizowania kompozytu A2 po każdym etapie metalizacji prądowej.



Rys. 75. Efekty metalizowania kompozytu A3 po każdym etapie elektrodepozycji.

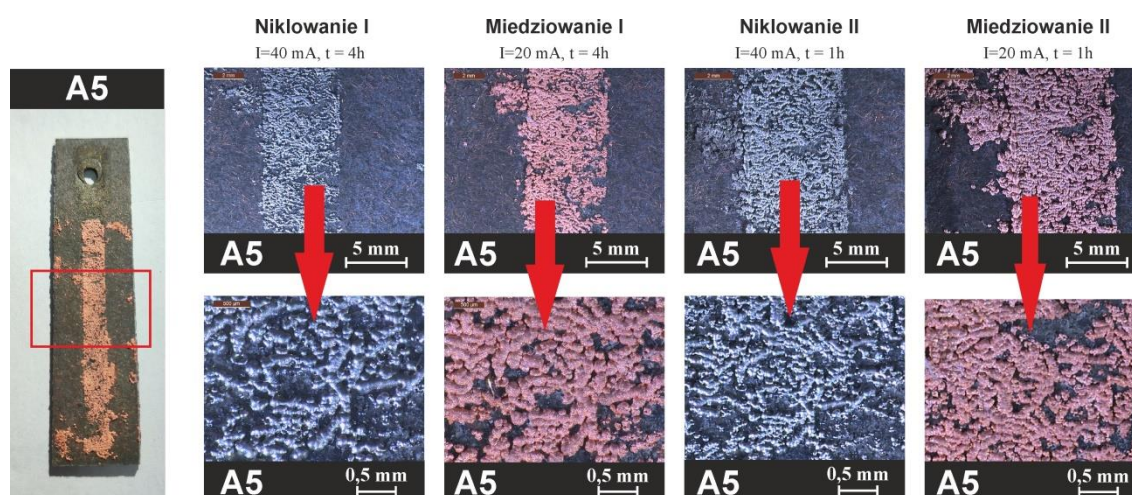
Na Rys. 74 i Rys. 75 pokazano efekty metalizacji prądowej kompozytów A2 i A3 po każdym etapie. Osadzanie metalu ma miejsce na odsłoniętych przez napromienienie laserowe cząstkach napełniaczy. Proces osadzania jonów metali przebiegał podobnie dla obu próbek (A2 oraz A3), choć z większą intensywnością dla kompozytu A2, pomimo niższego stopnia napełnienia. Na naniesionej wstępnej warstwie niklu (niklowanie I) w drugim etapie (miedziowanie I) zauważono wyraźne zarodki miedzi. Naniesiona warstwa metaliczna łączy sąsiadujące ze sobą cząstki napełniaczy umożliwiając przepływ prądu i dalsze osadzanie. Efektem tego jest „rozrastanie się” warstwy metalicznej na galwanizowanej próbce.



Rys. 76. Efekty metalizowania kompozytu A4 po każdym etapie elektrodepozycji

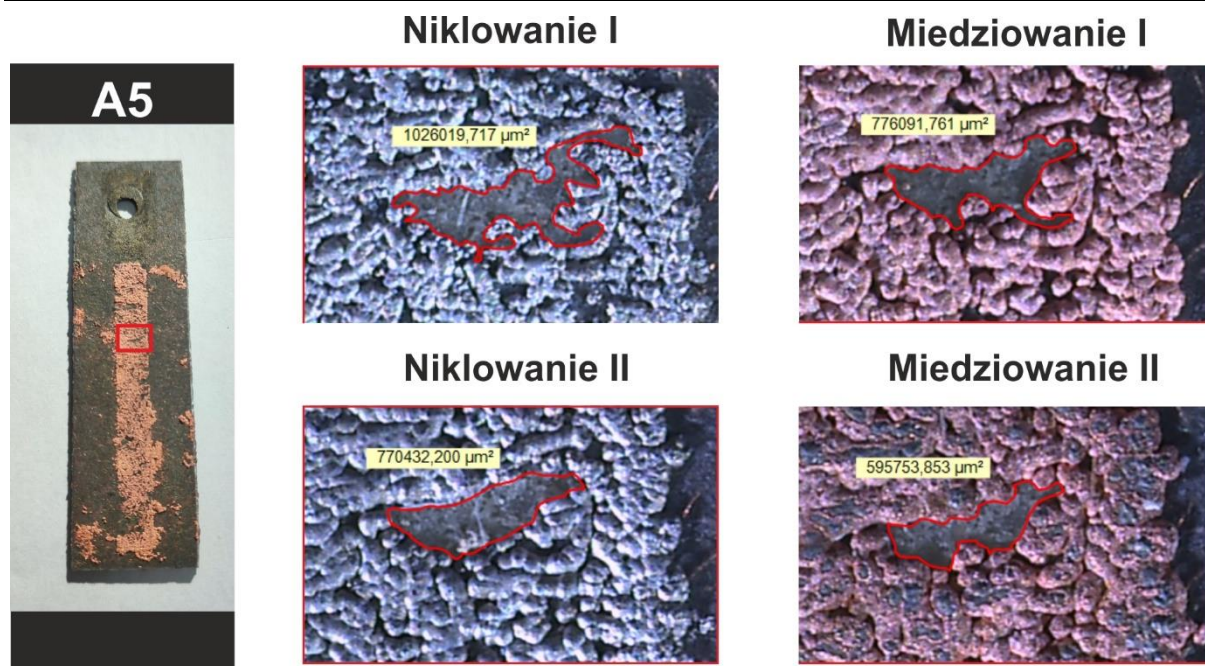
W kompozycie A4 proces metalizacji przebiegał podobnie jak w A2 i A3 z tą różnicą, że zauważono na środku i na końcu zmodyfikowanego laserowo obszaru miejsca zmetalizowane, które wydają się nie być połączone powierzchniowo ze sobą. Prawdopodobnie w WW powstały „ścieżki elektryczne” stworzone przez połączone ze sobą napelniacze, a które nie zostały skutecznie odsłonięte w procesie modyfikacji laserowej.

Najbardziej obiecujące wyniki otrzymano metalizując kompozyt A5. Już po pierwszym niklowaniu zauważyć można liczne miejsca osadzania się warstwy metalicznej. Po kolejnych etapach: miedziowaniu I, niklowaniu II oraz miedziowaniu II zanikały obszary niepokryte warstwą metaliczną.



Rys. 77. Efekty metalizowania kompozytu A5 po każdym etapie elektrodepozycji.

Przy użyciu mikroskopu optycznego i specjalistycznego oprogramowania zmierzono zmianę obszaru, który nie został pokryty warstwą metaliczną (Rys. 78).



Rys. 78. Proces „rozrastania się” warstwy metalicznej podczas metalizowania kompozytu A5

Wybrany, nie metalizowany obszar po drugim miedziowaniu zmniejszył się o prawie 42% względem obszaru powstałego po pierwszym niklowaniu. Powierzchnia pokryta warstwą metaliczną wykazywała się ciągłością elektryczną, która została zbadana multimetrem. Zbadano także rezystywność powierzchniową otrzymanej warstwy przy użyciu skonstruowanego specjalnie w tym celu automatycznego stanowiska do pomiaru niskich rezystancji/rezystywności (Rys. 33). Wyniki pomiarów wykazały, że rezystywność powierzchniowa otrzymanej warstwy metalicznej była rzędu $10^{-3}\Omega$.

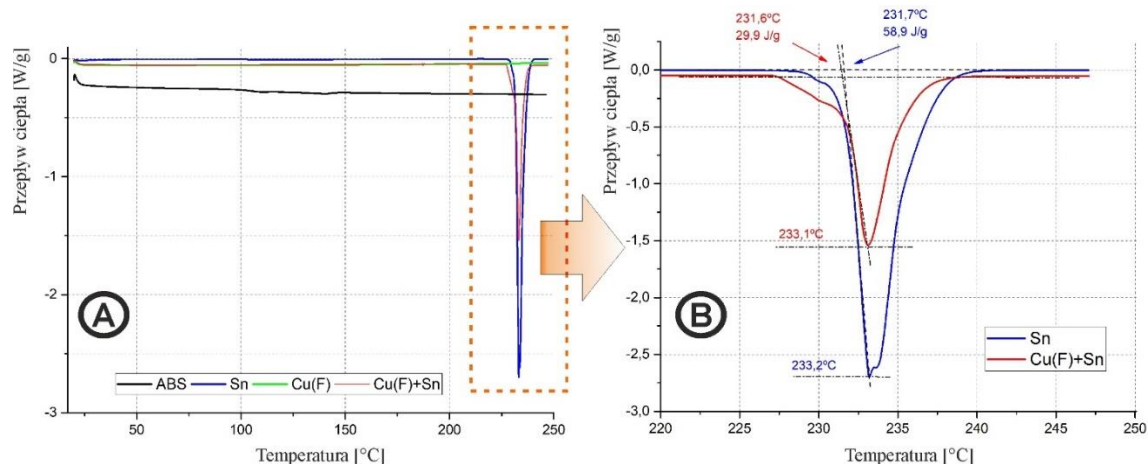
Z badaniami wstępnymi związane były trzy podstawowe cele. Pierwszym z nich był wybór spośród materiałów polimerowych, szeroko stosowanych w przemyśle takich, które są podatne na działanie promieniowania laserowego, w których dochodzi (pod wpływem tego promieniowania) do intensywnego odrywania cząstek osnowy, co umożliwi odsłanianie napełniaczy przewodzących (punkt 4.1). Po wnikliwej analizie wyników badań termograwimetrycznych, swobodnej energii powierzchniowej, wytrzymałości złączy adhezyjnych, analizie mikroskopii optycznej oraz SEM powierzchni próbek wystawionych na ekspozycję promieniowania laserowego, do dalszych badań, jako osnowę, wybrano ABS. Drugim celem badań wstępnych był wybór odpowiednich napełniaczy, które umożliwiłyby prądową metalizację wytworzonego kompozytu (punkt 4.2). Badaniom poddano kompozyty o osnowie ABS oraz napełniaczy węglowych, takich jak: CB, CNF, CNT, GNP oraz napełniaczy metalicznych: Cu(F), Cu(P), CuZn, Sn o różnych stopniach napełnienia. Określono progi

perkolacji oraz wartości rezystywności powierzchniowej dla wykonanych kompozytów, określono ich względne przenikalności elektryczne, jak również skuteczność ekranowania pola elektromagnetycznego. Na podstawie analizy przeprowadzonych badań do dalszego etapu prac badawczych wybrano napełniacze w postaci Cu(F) oraz Sn. Trzecim celem badań wstępnych był wybór odpowiedniego kompozytu umożliwiającego selektywną metalizację prądową, po wcześniejszej modyfikacji laserowej (punkt 4.3). Na podstawie analizy wyników badań rezystywności powierzchniowej, względnej przenikalności elektrycznej, skuteczności ekranowania pola elektromagnetycznego, po analizie skutków modyfikacji laserowej oraz próbach metalizacji prądowej wytworzonych kompozytów, jak również przyjętych kryteriów wyboru kompozytów umożliwiających selektywną metalizację prądową, do dalszych badań wytypowano kompozyt zawierający 25% obj. mieszaniny Sn i Cu(F). Wybrany kompozyt charakteryzuje się znaczącą skutecznością ekranowania pola elektromagnetycznego, niemodyfikowany laserowo charakteryzuje się rezystywnością powierzchniową typową dla izolatorów, natomiast po ekspozycji na promieniowanie laserowe wartość rezystywności powierzchniowej spada do poziomu umożliwiającego selektywną metalizację prądową.

5. BADANIA ZASADNICZE

5.1. Analiza termiczna kompozytów

Przeprowadzono badania DSC celem określenia możliwego wpływu włókien miedzi, proszku cyny oraz mieszaniny proszku cyny i włókien miedzi na przemiany fizyczne w ABS, które przedstawiono na Rys. 79



Rys. 79. Krzywe DSC: a) wszystkich komponentów kompozytu: b) sposób wyznaczania temperatury maksimum pików topnienia oraz zmiany entalpii procesu topnienia

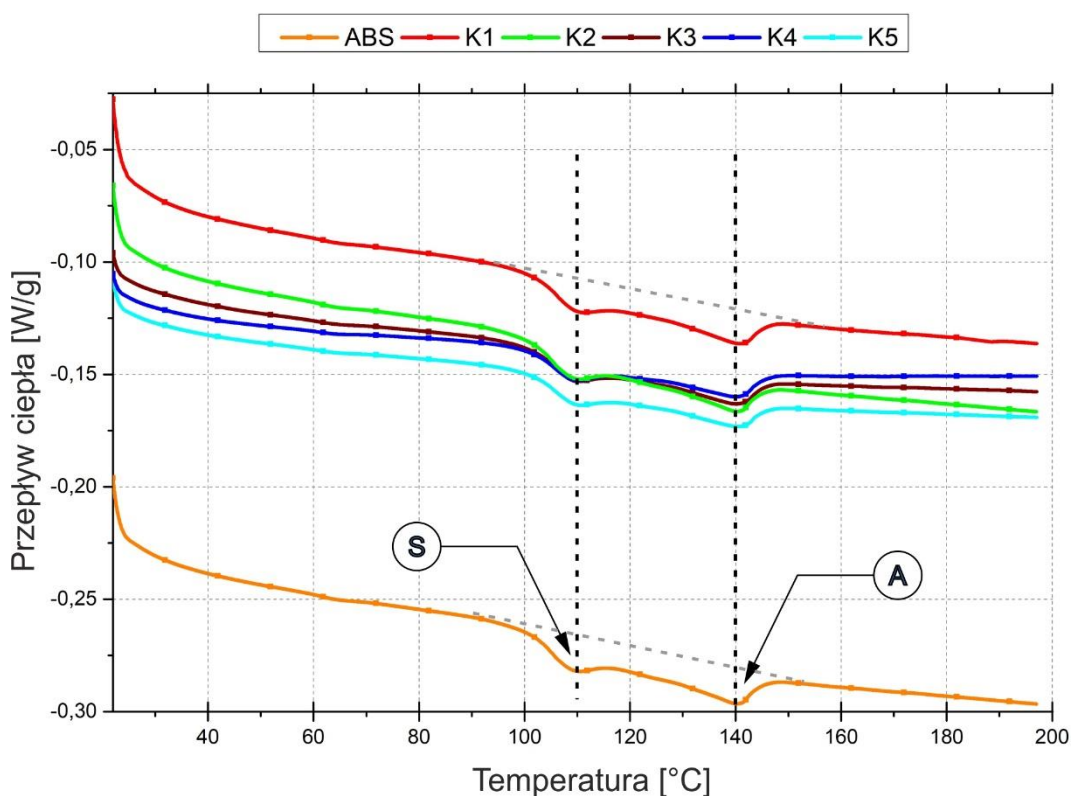
Na krzywej DSC dla włókien miedzi nie zaobserwowano fizycznych przemian cieplnych podczas stopniowego ogrzewania w zakresie temperatur do 250°C (Rys. 79a). W miedzi przemiany fizyczne występują przy znacznie wyższych temperaturach niż w prowadzonym doświadczeniu. Krzywe DSC Sn oraz mieszanki Sn i Cu(F) charakteryzowały się widocznymi, wyraźnymi endotermicznymi pikami topnienia cyny. Wyznaczono temperaturę maksimum pików topnienia Sn, która dla czystego napełniacza w postaci proszku wynosiła 233,2°C, a dla mieszaniny napełniaczy Sn i Cu(F) wynosiła 233,1°C. Obecność miedzi w mieszaninie Sn i Cu(F) zmniejsza energię aktywacji topnienia Sn, ponieważ początek i koniec pików topnienia uległ przesunięciu w stronę niższych wartości temperatury. Wyznaczono entalpię procesu topnienia Sn oraz mieszaniny Sn i Cu(F). Uzyskane wartości wynosiły odpowiednio dla cyny 58,9 J/g, natomiast dla mieszaniny Sn i Cu(F) 29,9 J/g. Na krzywych DSC Sn oraz mieszaniny Sn i Cu(F) zauważyć można piki o różnych wielkościach z uwagi na różną zawartość Sn.

W badaniach zasadniczych przebadano kompozyty zawierające 25% obj. mieszaniny napełniaczy Sn i Cu(F), w różnych proporcjach, których nazwy oraz udziały procentowe podano w Tab. 17.

Tab. 17. Zestawienie oznaczeń próbek kompozytów ze względu na ich skład.

Rodzaj napętniacza	Oznaczenia próbek:				
	K1	K2	K3	K4	K5
Sn [% obj.]	2,5	5	7,5	10	12,5
Cu(F) [% obj.]	22,5	20	17,5	15	12,5

Wyznaczono krzywe DSC dla badanych kompozytów od K1 do K5, które otrzymano podczas drugiego cyklu ogrzewania (Rys. 80). Na ich podstawie obliczono łączną entalpię (entalpia H_{SA}) przejścia szklanego styrenu (S) oraz topnienia krystalicznej fazy poliakrylonitrylu (A), które nachodziły na siebie i zachodziły w zakresie temperatury od 90 do 150°C.



Rys. 80. Krzywe DSC kompozytów K1, K2, K3, K4 i K5 – drugi cykl ogrzewania

Entalpia H_{SA} kompozytów została wyznaczona na podstawie krzywych DSC, które zostały skorygowane faktycznym udziałem masowym osnowy z ABS, zgodnie z równaniem [236]:

$$H_{SA} = \frac{H}{\Phi} \quad (52)$$

gdzie: Φ – stosunek/iloraz masy osnowy polimerowej i masy całego kompozytu

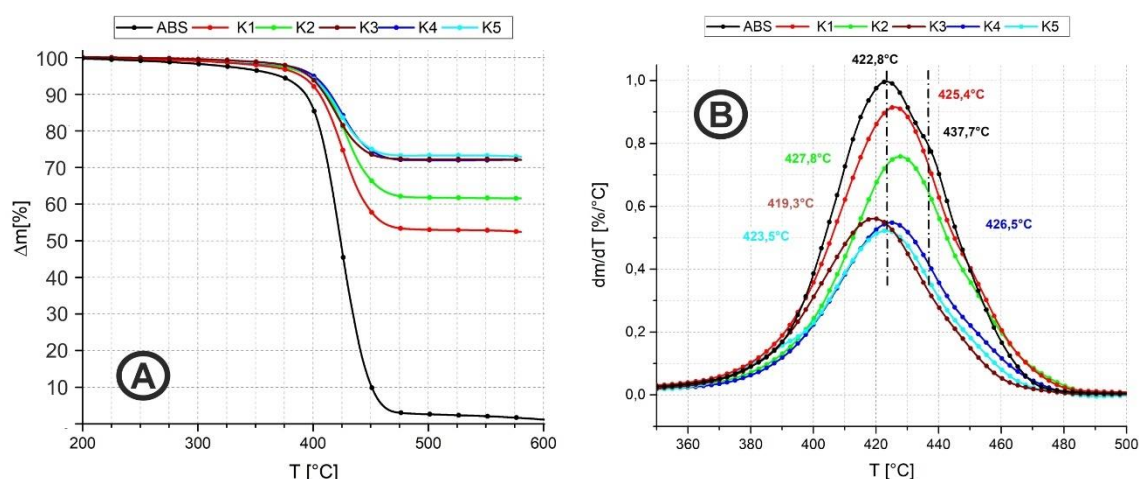
Zastosowany w badaniach napelniaz (mieszanina Sn i Cu(F)) wpływa na przemiany w fazach S – A w warunkach przeprowadzenia eksperymentu. Dodanie napelniacza do osnowy ABS zwiększyło entalpię H_{SA} (Tab. 18). Zmiana udziału cyny z 2,5% obj. do 12,5% obj. spowodowała wzrost entalpii ABS o 2,27 J/g. W Tab. 18 zestawiono obliczone wartości entalpii H_{SA} dla udziału wagowego ($\Phi=0,26$) osnowy w kompozycie oraz temperatury maksimów topnienia (T_1 oraz T_2).

Tab. 18. Wartości całkowite entalpii przemian fazowych bloków styrenu i poliakrylonitrylu.

Materiał	H_{SA}	T_1	T_2
	[J/g]	[°C]	[°C]
ABS	8,3	109,4	140,2
K1	9,1	109,7	139,8
K2	10,0	109,8	139,5
K3	10,2	109,3	139,5
K4	11,1	109,7	139,9
K5	11,4	108,9	139,8

Z uwagi na dużą przewodność cieplną miedź zawarta w kompozytach może wpływać na dystrybucję ciepła w osnowie polimerowej podczas podgrzewania i chłodzenia kompozytu, co może wpływać na przemiany fazowe osnowy polimerowej. Jony miedzi mogą wchodzić w reakcję z polarnymi grupami ABS uniemożliwiając tworzenie uporządkowanych struktur, doprowadzając do zmniejszenia lokalnej krystaliczności polimeru. Natomiast obecność cyny w kompozycie może sprzyjać wzrostowi krystaliczności lub stabilności termicznej polimeru, czego skutkiem może być wzrost entalpii wraz ze wzrostem ilości Sn w kompozytach [237,238].

Wykonano badania termogravimetryczne badanych kompozytów w celu wyznaczenia stabilności termicznej wytworzonych kompozytów. Krzywe TG oraz wartości bezwzględne ich pierwszych pochodnych (krzywe DTG) przedstawiono na Rys. 81.

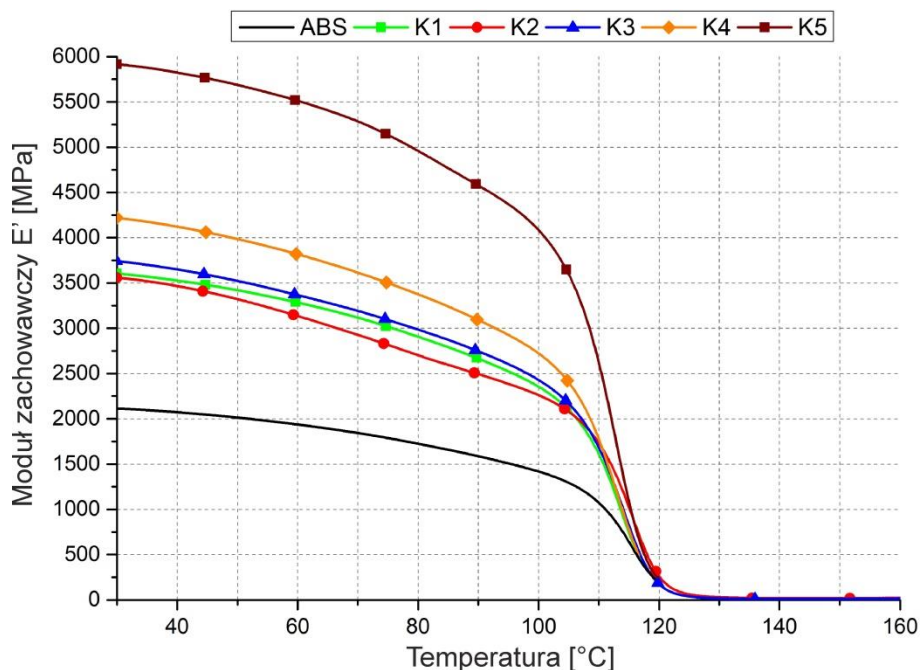


Rys. 81. Krzywe dla próbek od K1 do K5: a) TG, b) DTG

Krzywa DTG czystego ABS różni się kształtem od otrzymanych krzywych DTG dla kompozytów K1÷K5. Wykres dla ABS jest wyraźnie niesymetryczny (posiada dwa lokalne maksima), natomiast w badanych kompozytach zauważyć można tylko jedno maksimum, których wartości zostały naniesione na Rys. 81b. Asymetrię tą można wyjaśnić nałożeniem się degradacji fazy styren–akrylonitryl oraz fazy butadienu, przy czym jako pierwsza degraduje faza butadienu, następnie degraduje faza styren – akrylonitryl [239]. W pewnym zakresie temperatury fazy te nakładają się na siebie, dlatego można zaobserwować asymetrię krzywej DTG dla czystego ABS. Mieszanka napelniaczy Sn i Cu(F) zawarta w kompozytach spowodowała większe przewodnictwo cieplne kompozytów niż czystego ABS. W związku z powyższym spodziewana jest większa dynamika procesów degradacji zarówno w fazie styren – akrylonitryl, jak i fazy butadienu, która może zmniejszyć asymetrię krzywych DTG. Włókna miedzi mogą działać jako katalizator degradacji polimeru [240]. Największy ubytek masy odnotowano dla kompozytów K1 i K2, które zawierały odpowiednio 90 i 80% włókien miedzi w całej objętości napelniaczy przewodzących. Przekroczenie 30% udziału Sn w całkowitej objętości napelniaczy przewodzących ogranicza proces degradacji kompozytów, co można zaobserwować dla krzywych TG dla K3, K4 i K5, dla których ubytek masy był znacząco mniejszy w porównaniu z krzywymi TG dla K1 i K2. Największym ubytkiem masy charakteryzowała się próbka K1 (ok 49%), a najmniejszym – próbki K3, K4, K5 (ok 28%). Temperatures maksymalnej szybkości ubytku masy (maksima DTG) były zbliżone dla wszystkich badanych kompozytów.

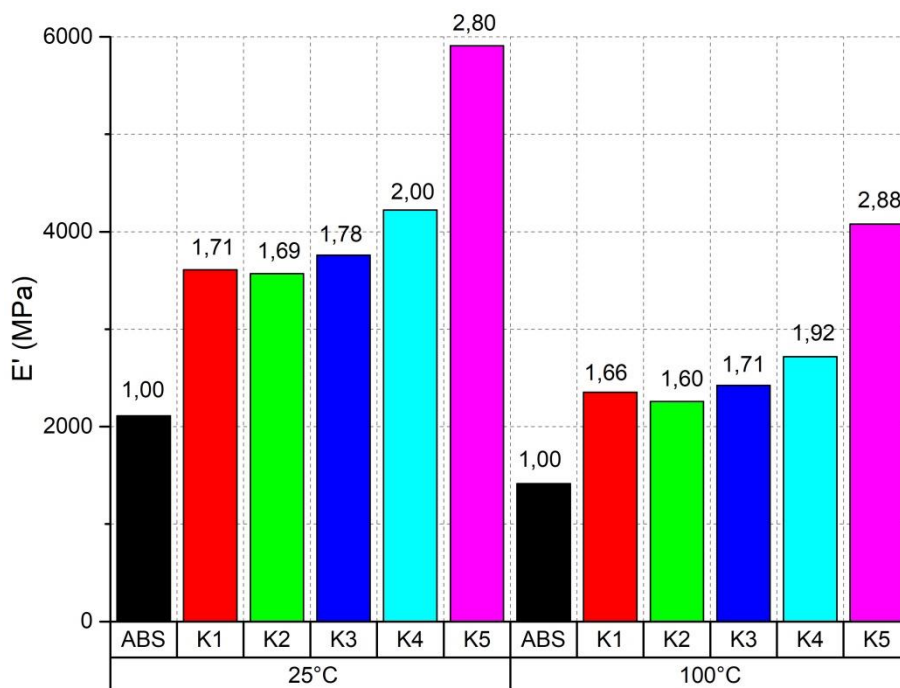
5.2. Właściwości mechaniczne kompozytów

Przebieg zmian wartości modułu zachowawczego E' w funkcji temperatury wytworzonych kompozytów pokazano na Rys. 82.



Rys. 82. Moduł zachowawczy (E') badanych próbek w funkcji temperatury

Zestawienie wartości modułów zachowawczych E' w temperaturze 25°C i 100°C dla wytworzonych kompozytów oraz czystego ABS przedstawiono na Rys. 83. W każdym przypadku wartości E' są wyższe dla kompozytów w porównaniu z czystym ABS. Kluczowa dla właściwości mechanicznych określonych w badaniu DMA jest zawartość proszku cyny w kompozycie. Wraz ze zwiększaniem udziału proszku Sn (dla stałej objętościowej wartości napełnienia), wzrosły wartości modułu zachowawczego. Największe wartości E' odnotowano dla kompozytu K5. Ich krotności w porównaniu do wartości czystego ABS wynosiły odpowiednio: 2,80 ($T=25^{\circ}\text{C}$) i 2,88 ($T=100^{\circ}\text{C}$).



Rys. 83. Wartości modułu zachowawczego (E') wytworzonych kompozytów oraz czystego ABS wyznaczone dla temperatury 25°C oraz 100°C z naniesionymi krotnościami względem czystego ABS.

Wartości modułów zachowawczych mierzone w temperaturze 100°C były porównywalne (K1,K2,K3) lub wyższe (K4, K5) od wartości E' dla czystego ABS w temperaturze 25°C. Oprócz dynamicznej analizy mechanicznej przeprowadzono statyczną próbę rozciągania wytworzonych kompozytów. Wyniki przedstawiono w Tab. 19.

Tab. 19. Zestawienie wyznaczonych wartości: modułu Younga E , wytrzymałości na rozciąganie (σ_M), odkształcenie (ϵ_M) przy σ_M , energii pęknięcia (G_c).

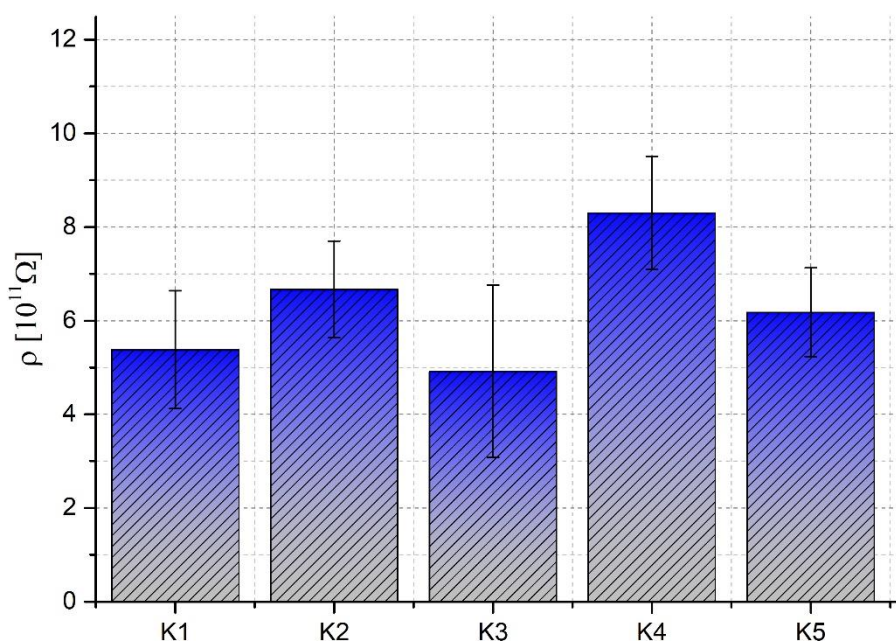
Próbka	E [MPa]	σ_M [MPa]	ϵ_M [%]	G_c [kJ/m ²]
ABS	1406 ± 27	28,1 ± 1,2	2,99 ± 0,28	58,9 ± 0,5
K1	1701 ± 18	12,5 ± 0,8	2,48 ± 0,35	10,0 ± 0,03
K2	1680 ± 26	11,7 ± 1,6	2,26 ± 0,30	10,0 ± 0,03
K3	1789 ± 18	12,6 ± 0,8	2,54 ± 0,47	9,6 ± 0,04
K4	1602 ± 19	12,1 ± 1,1	2,64 ± 0,52	7,1 ± 0,03
K5	1791 ± 24	13,7 ± 1,5	1,58 ± 0,24	7,0 ± 0,01

Dodanie do osnowy napelniacza w postaci proszku cyny i włókien miedzi spowodowało zwiększenie sztywności kompozytu (wzrost wartości E), jednak sama proporcja udziału Sn do

Cu(F) nie wpływa znacząco na zmiany wartości modułu E. Natomiast dodanie napelniaczy Sn i Cu(F) znacząco zmniejszyło wytrzymałość na rozciąganie kompozytów w porównaniu z czystym ABS, który charakteryzował się ponad dwukrotnie większą wartością σ_M niż wytworzone kompozyty. Również wartość energii pęknięcia czystego ABS była znacznie większa ($58,9 \text{ J/m}^2$) w porównaniu z badanymi kompozytami (Tab. 19).

5.3. Właściwości elektryczne kompozytów

W badaniach zasadniczych kompozyty zostały wytworzone z wcześniej przygotowanych granulatów, wytworzonych przy użyciu wylączarki dwuślimakowej. Sam proces prasowania na gorąco tworzywa celem wykonania próbek w postaci płytek był analogiczny do zastosowanego procesu w badaniach wstępnych, natomiast sposób rozproszczenia napelniacza w matrycy różnił się zasadniczo. Stąd zasadne jest zbadanie właściwości elektrycznych kompozytów wytworzonych dwoma różnymi sposobami. Wykonano badania rezystywności powierzchniowej kompozytów K1÷K5, których wyniki zaprezentowano na Rys. 84.

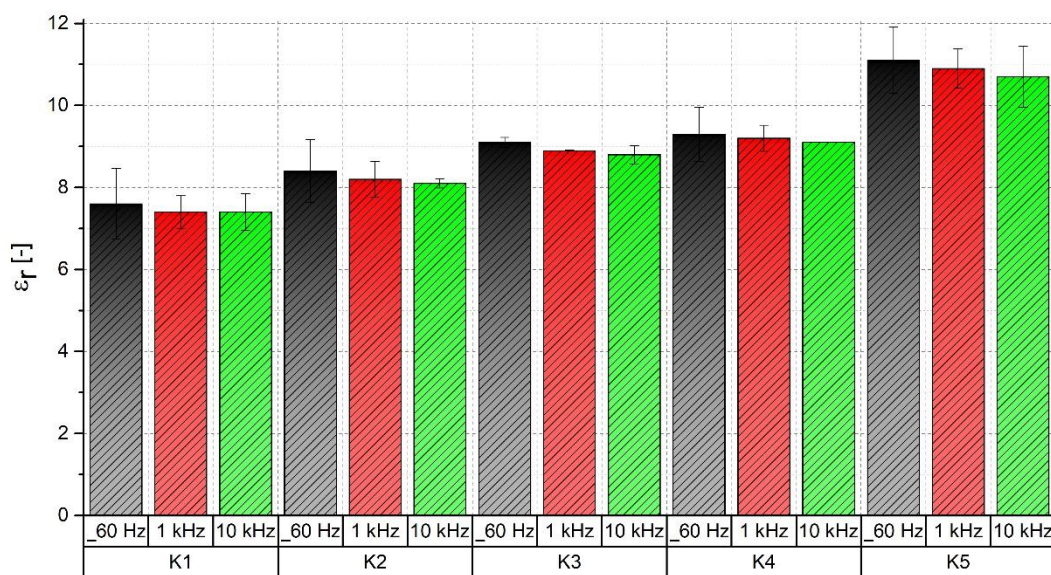


Rys. 84. Rezystywność powierzchniowa kompozytów (od K1 do K5)

Wyniki rezystywności powierzchniowej badanych kompozytów nie różniły się istotnie statystycznie od siebie i były rzędu $10^{11} \Omega$, co klasyfikuje je jako izolatory elektryczne. Natomiast warto porównać te wyniki z wynikami rezystywności kompozytów wytworzonych w badaniach wstępnych zawierających 25% obj. mieszanki Sn i Cu(F) (Rys. 69a). Zasadniczo kompozyty K1÷K5 oraz kompozyty wykonane w badaniach wstępnych (K25-1 do K25-5), są

kompozytami o tych samych stopniach napełniania i identycznym stosunku Cu(F) do Sn, a to co je różni, to metoda wytworzenia. W przypadku kompozytów K25-1 do K25-5 zwiększanie udziału Sn powodowało obniżenie wartości rezystywności do poziomu $10^2 \div 10^3 \Omega$, natomiast zwiększanie udziału Sn w kompozytach K1÷K5 nie powoduje istotnych zmian rezystywności. Przyczyną tego stanu rzeczy może być sposób dyspersji napełniaczy. Kompozyty K1÷K5 wykonano z wcześniej wytłoczonych granulatów, które powstały wskutek mieszania osnowy w stanie roztopionym z napełniaczami przy użyciu współbieżnej dwuślimakowej wylączarki. Podczas tego procesu cząstki napełniacza zostały dokładnie wymieszane w osnowie i niejako powleczone (osłonięte) tworzywem polimerowym. W procesie wytworzenia próbek (płytek) prasowano na gorąco granulatory a cząsteczki przewodzące nie były w stanie połączyć się, tworząc kontakt elektryczny. Natomiast próbki (płytki) z kompozytów K25-1 do K25-5 o różnym udziale Cu(F) i Sn prasowane były z mieszaniny zmielonego ABS z napełniaczami na płycie wibracyjnej. Cząstki napełniacza zostały dokładnie rozproszane w obrębie osnowy polimerowej, natomiast nie zostały nią pokryte i prawdopodobnie w procesie prasowania na gorąco mogły być ze sobą połączone w większe „ścieżki przewodzące” co spowodowało zmniejszenie rezystywności powierzchniowej kompozytów. Oznacza to, że sposób przetwarzania kompozytów wywiera istotny wpływ na wartość ich rezystywności powierzchniowej.

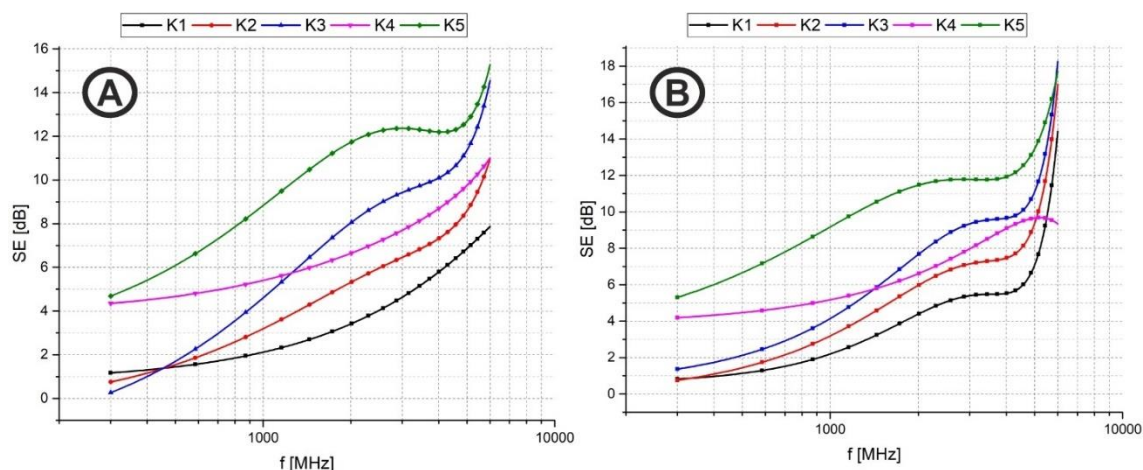
Następnie wykonano badania względnej przenikalności elektrycznej (ϵ_r) wytworzonych kompozytów (Rys. 85).



Rys. 85. Względna przenikalność elektryczna (ϵ_r) kompozytów od K1 do K5 dla częstotliwości: 60Hz, 1kHz i 10 kHz.

Najwyższe wartości przenikalności elektrycznej otrzymano dla kompozytu K5, które wynosiły ok 11, natomiast najniższe otrzymano dla K1, które wynosiły ok 7,5. Zauważono, że wraz ze zwiększaniem częstotliwości napięcia probierczego wartości ϵ_r malały dla wszystkich badanych kompozytów. Z porównania wartości ϵ_r kompozytu K5 z kompozytem przebadanym w badaniach wstępnych K25-5, który posiadał identyczną zawartość objętościową napelnaczy przewodzących wynika, że dla częstotliwości 60 Hz, 1 kHz oraz 10 kHz kompozyt charakteryzował się następującymi kolejno wartościami: 9,3; 9,2 i 9,1 natomiast K25-5 (Rys. 70) charakteryzował się niemal 20% mniejszymi wartościami: 7,6; 7,4, i 7,3. Oznacza to, że sposób wytworzenia kompozytu wpłynął w stopniu znaczącym na wartość przenikalności elektrycznej.

Wytworzone próbki kompozytów od K1 do K5 poddano badaniu skuteczności ekranowania pola EM. Wyniki badań przedstawiono na Rys. 86.



Rys. 86. Skuteczność ekranowania (SE) kompozytów od K1 do K5: a) pozioma orientacja anteny, b) pionowa orientacja anteny.

Oddziaływanie promieniowaniem EM emitowanym z anteny o orientacji pionowej i poziomej w ogólności nie zmienia znacząco wartości SE kompozytów. W zakresie do 4 GHz przebieg charakterystyk przedstawiony na Rys. 86 jest bardzo zbliżony do siebie. Istotna różnica pojawia się przy promieniowaniu w zakresie częstotliwości od 4 do 6 GHz. Dla pionowej orientacji ustawienia anten można zauważyć w tym zakresie bardziej dynamiczne (strome) zwiększanie się wartości SE. Również otrzymane wartości maksymalne SE były większe dla orientacji pionowej anten i wynosiły 17,7 dB, gdzie dla tej samej częstotliwości (6GHz) przy orientacji poziomej uzyskano 15,2 dB. Podobnie jak w przypadku badania przenikalności elektrycznej porównano wyniki SE kompozytu K5 oraz K25-5 (Rys. 71). Kompozyt K5 charakteryzował się większą dynamiką zmian SE w zakresie do 5 GHz w

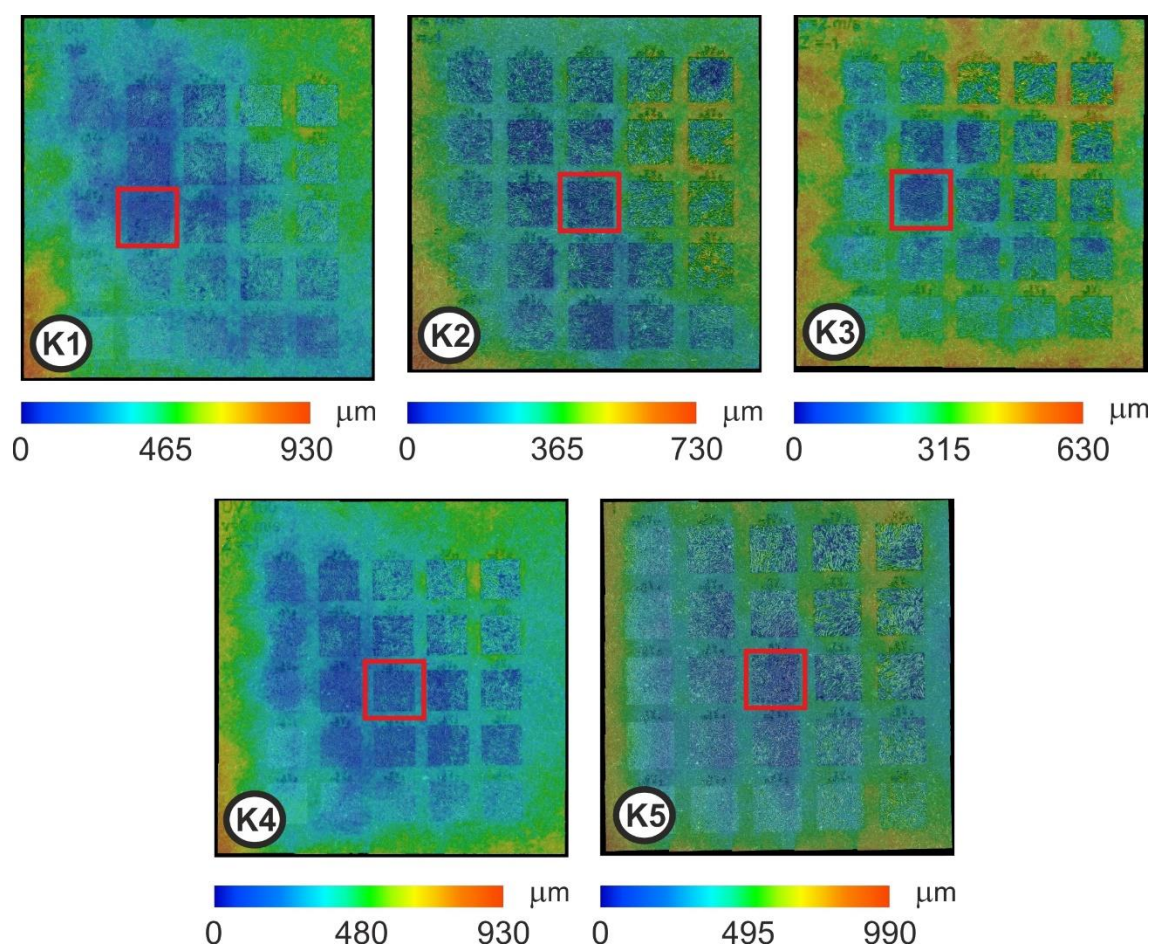
porównaniu do kompozytu K25-5, który wykazywał się wyraźnym zwiększaniem się wartości SE dopiero po przekroczeniu 4 GHz. Maksymalna wartość SE dla orientacji poziomej wynosiła 11,9 dB a dla orientacji pionowej 12,6 dB, i były niższe o ponad 20% w porównaniu z wartościami SE dla kompozytu K5.

Powodem różnic SE kompozytów K5 oraz K25-5 mogły być ich znacząco różne właściwości elektryczne, jak również lepsza dystrybucja napelnacza w osnowie polimerowej w przypadku K5, która miała miejsce w płynnym stanie tworzywa polimerowego w porównaniu do kompozytu uzyskanego przez ręczne mieszanie zmielonego ABS oraz napelnaczy przewodzących. Nie bez znaczenia wydaje się obróbka termiczna kompozytu w trakcie przygotowywania granulatów - mieszania i wytłaczania. Pod wpływem temperatury i ciśnienia wytłaczania mogły powstać połączenia wewnątrz granulek, z których następnie wykonywano próbki metodą prasowania na gorąco.

5.4. Efekty napromieniowania laserowego kompozytów

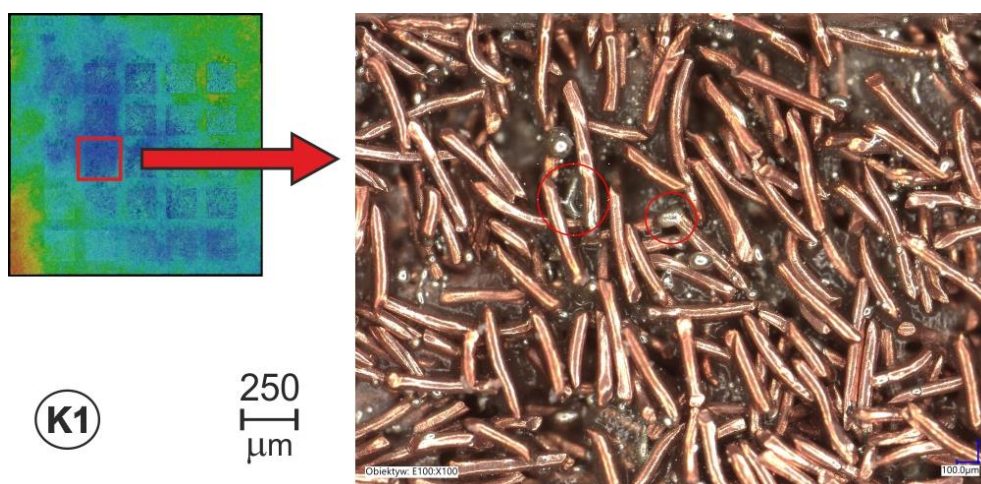
W badaniach zasadniczych użyto lasera, który umożliwia promieniowanie również wyższymi harmonicznymi podstawowej długości fali (1030 nm). Proces modyfikacji laserowej przebiegał dwuetapowo: modyfikacja promieniowaniem o długości fali 343 nm, oraz modyfikacja promieniowaniem o długości fali 1030 nm. Pierwszy etap miał na celu usunięcie osnowy polimerowej i wyeksponowanie cząstek napelnacza na powierzchni kompozytu, następnie na tak przygotowaną powierzchnię napromieniowano wiązką lasera o długości 1030 nm indukując ciepło i doprowadzając do laserowego lutowania cyną włókien miedzi na powierzchni kompozytu. Wyeksponowanie i połączenie cząstek napelnacza na powierzchni kompozytu powinno spowodować spadek rezystywności powierzchniowej oraz potencjalnie umożliwić jego skuteczne metalizowanie prądowe.

Modyfikowano powierzchnię kompozytów promieniowaniem o długości fali 343 nm przy zmiennych parametrach mocy (P) wiązki lasera oraz ilości powtórzeń (N) modyfikacji. Proces modyfikacji miał na celu dobór odpowiednich parametrów lasera, ze względu na moc i liczbę powtórzeń, które w najwyższym stopniu umożliwiają usuwanie warstwy wierzchniej kompozytu, odsłaniając cząsteczki przewodzącego napelnacza. Na Rys. 87. pokazano efekty modyfikacji laserowej powierzchni kompozytów promieniowaniem o długości 343 nm dla różnych wartości mocy (P) oraz ilości powtórzeń (N).

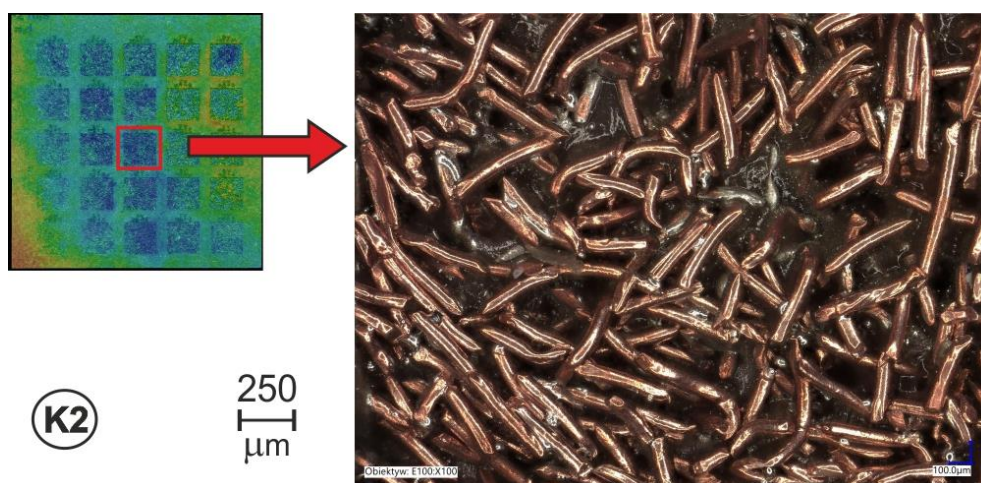


Rys. 87. Zdjęcia mikroskopowe kompozytów napromienionych wiązką laserową o długości fali 343 nm, przy zastosowaniu różnych mocy (P) oraz liczby (N) skanowania powierzchni.

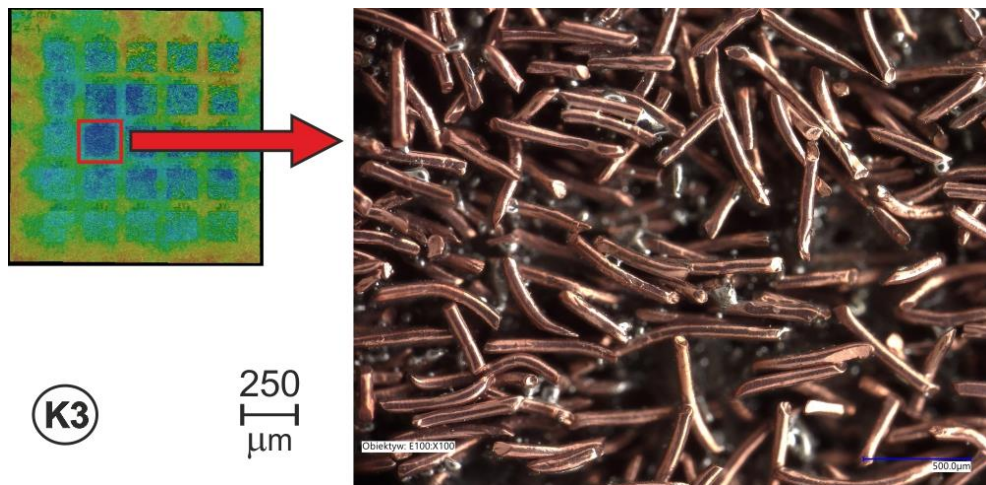
Posługując się oprogramowaniem sterującym mikroskopem optycznym wyznaczono obszary działania lasera, który spowodował największe zagłębienia na powierzchni kompozytu. Obszary te oznaczono na zdjęciach czerwoną ramką. Na Rys. 88 do Rys. 92 zaprezentowano szczegółowe zdjęcia mikroskopowe wytypowanych obszarów.



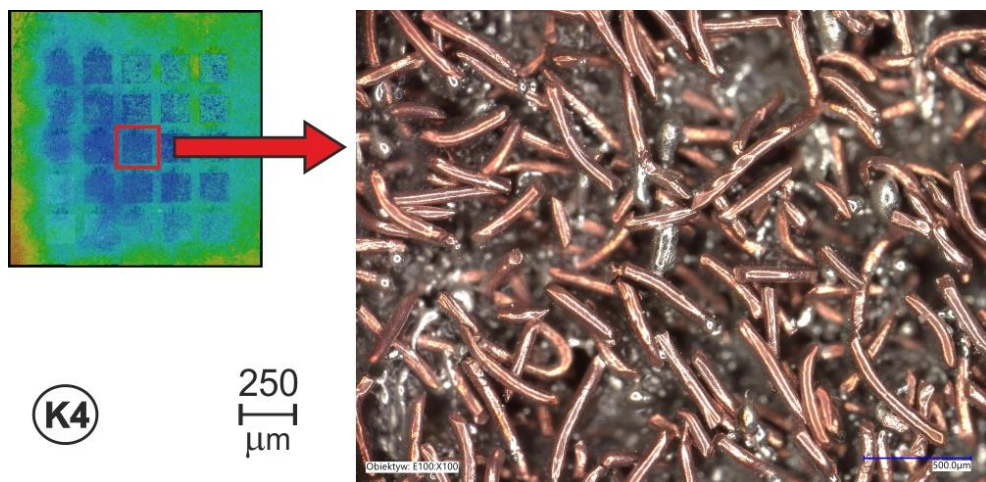
Rys. 88. Zdjęcia mikroskopowe powierzchni kompozytu K1 napromienionego wiązką laserową o długości fali 343 nm, przy zastosowaniu mocy $P=2,1\text{ W}$ oraz liczby modyfikacji powierzchni $N=6$.



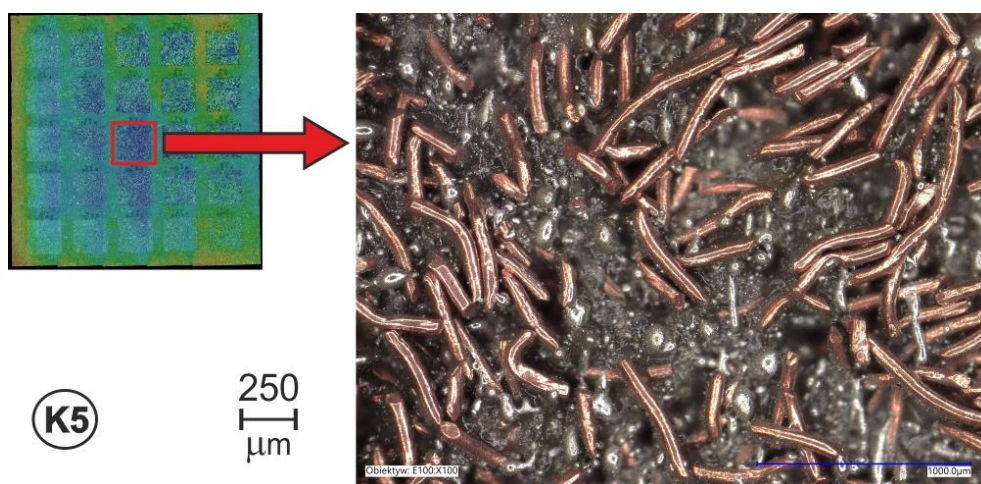
Rys. 89. Zdjęcia mikroskopowe powierzchni kompozytu K2 napromienionego wiązką laserową o długości fali 343 nm, przy zastosowaniu mocy $P=3,4\text{ W}$ oraz liczby modyfikacji powierzchni $N=6$.



Rys. 90. Zdjęcia mikroskopowe powierzchni kompozytu K3 napromienionego wiązką laserową o długości fali 343 nm, przy zastosowaniu mocy $P=2,1$ W oraz liczby modyfikacji powierzchni $N=6$.

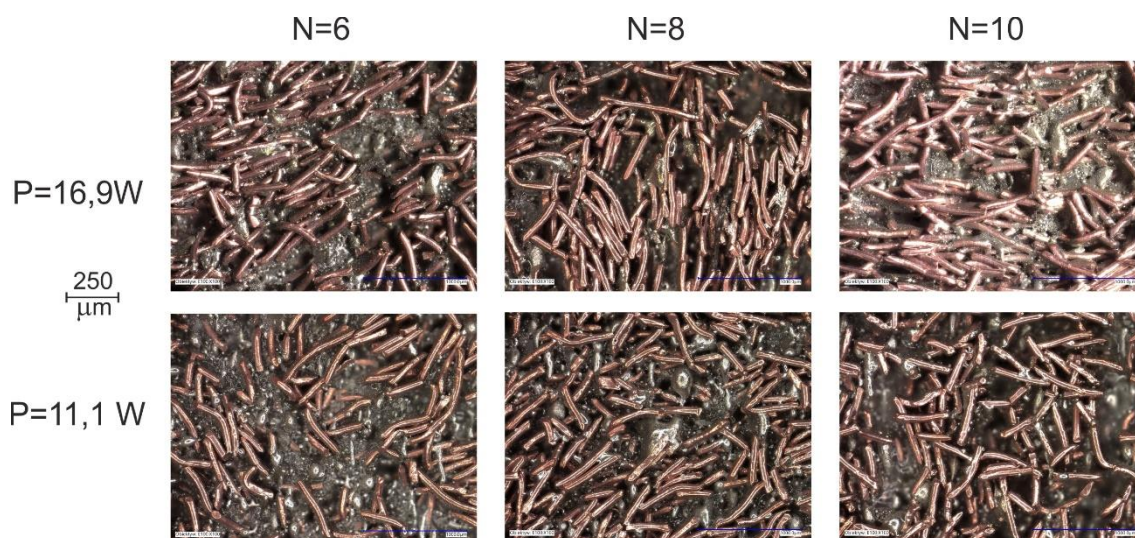


Rys. 91. Szczegółowe zdjęcia powierzchni kompozytu K4 napromienionego wiązką laserową o długości fali 343 nm, przy zastosowaniu mocy $P=3,4$ W oraz liczby modyfikacji powierzchni $N=6$.



Rys. 92. Zdjęcia mikroskopowe powierzchni kompozytu K5 napromienionego wiązką laserową o długości fali 343 nm, przy zastosowaniu mocy $P=3,4$ W oraz liczby modyfikacji powierzchni $N=6$.

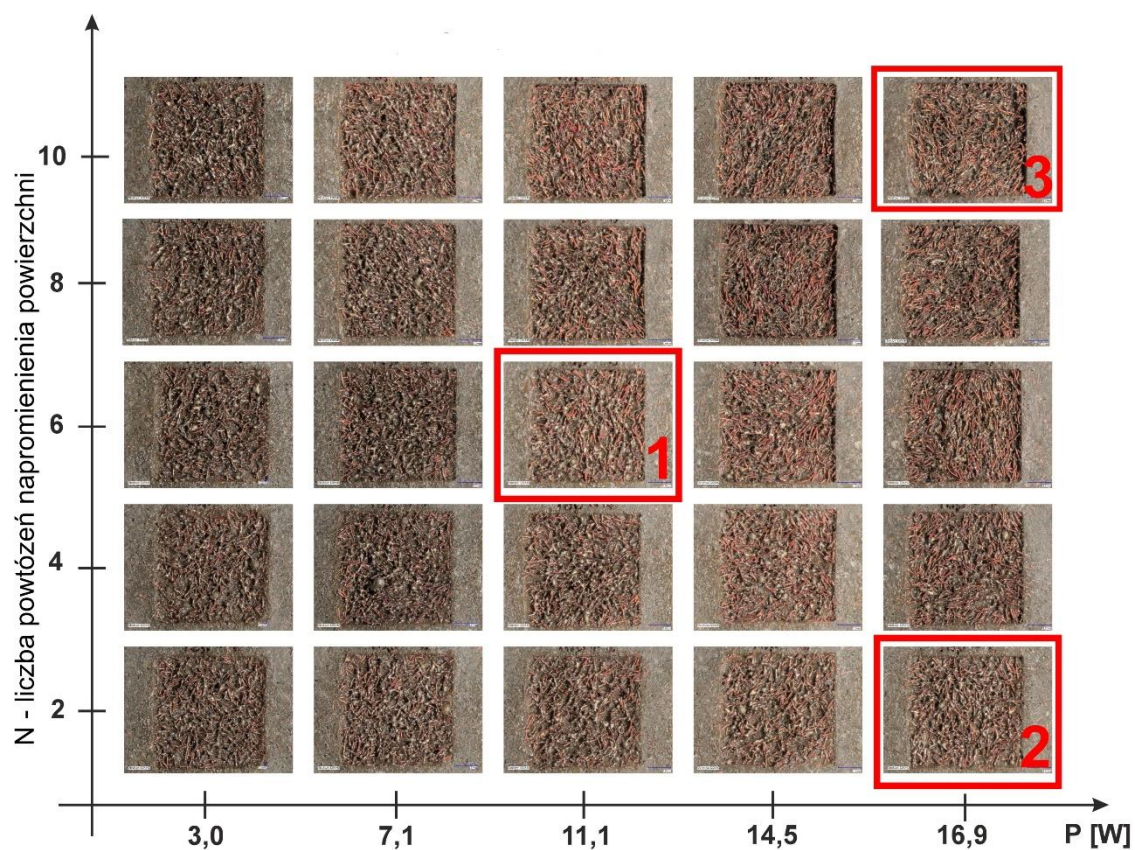
Analizując strukturę geometryczną powierzchni obszaru napromienionego wiązką lasera o długości fali $\lambda = 343$ nm zauważyć można selektywne usuwanie materiału w WW kompozytu. Odślonięte zostały włókna miedzi i cząstki cyny na głębokości do około 400 μm , jak ustalono na podstawie analizy obrazów 3D z mikroskopu optycznego (Rys. 88 do Rys. 92). Korzystając z powiększonego obrazowania dostrzec można cząstki cyny o rozmiarach zadeklarowanych przez producenta proszku cyny Tab. 3), ale również o wiele większe cząstki. Może być to wynikiem termicznego formowania pod ciśnieniem lub zaindukowania się ciepła w procesie ablacji laserowej WW kompozytu, które spowodowało miejscowe stopienie się proszku cyny tworząc większe agregacje Sn. W wielu miejscach stopiony proszek cyny pokrył włókna miedzi, natomiast efekt ten miał charakter niewielki i raczej punktowy, bez wyraźnego łączenia sąsiadujących włókien miedzi poprzez cynę. Badanie ciągłości połączenia elektrycznego multimetrem potwierdziło brak połączeń elektrycznych pomiędzy włóknami lub sporadyczne lokalne połączenia.



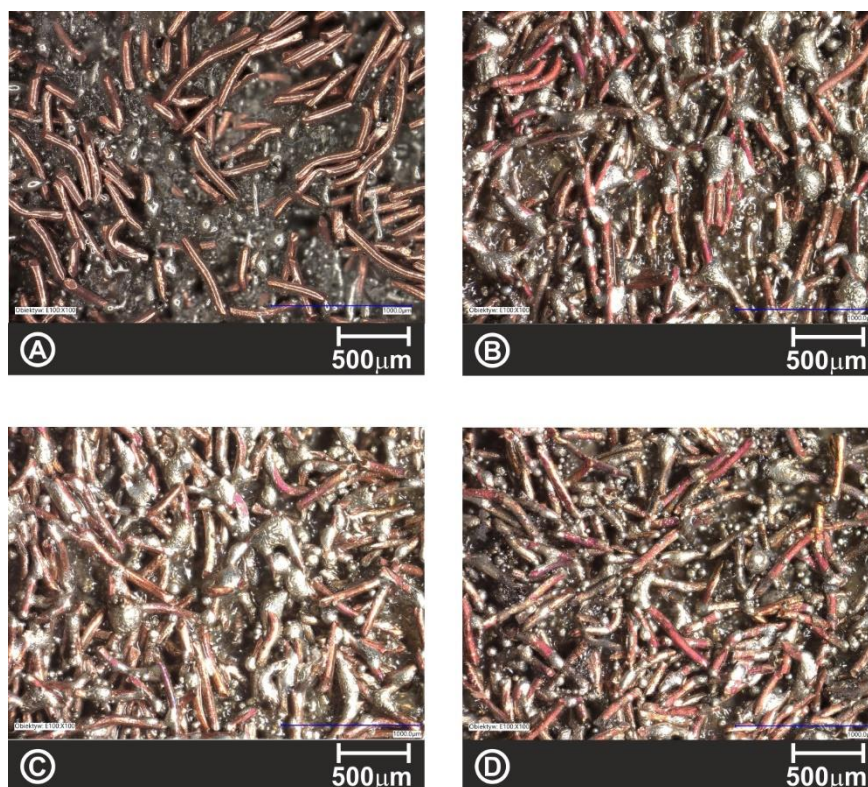
Rys. 93. Obrazy powierzchni kompozytu K5 po oddziaływaniu laserem o długości fali 343 nm, dla różnych wartości mocy (P) wiązki lasera oraz ilości powtórzeń (N) modyfikacji.

Na podstawie analizy zebranego materiału zauważono, że bardziej zasadne jest napromienianie mniejszą wartością mocy wiązki lasera powtarzając kilkakrotnie proces niż działając większą mocą, oraz z większą ilością modyfikacji. Zwiększenie mocy wiązki oraz liczby powtórzeń skutkowało bowiem usuwaniem z kompozytu również cząstek cyny (Rys. 93). Określono, że dla długości fali 343 nm parametry lasera powinny być następujące: moc 3,4 W; prędkość wiązki 2 m/s; 6 powtórzeń napromieniowania ($N=6$). Przy tak skonfigurowanym urządzeniu zachodzi w najwyższym stopniu usuwanie osnowy polimerowej kompozytu, przy minimalnym naruszeniu struktury napelniaczy.

W drugim etapie modyfikacji laserowej napromieniowano powierzchnię kompozytów, która została przygotowana wcześniej przez modyfikację wiązką lasera o długości 343 nm o ustalonych parametrach ($P=3,4$ W; $v=2$ m/s; $N=6$). Tak przygotowaną powierzchnię (odsłonięte cząsteczki napelniaczy) napromieniowano wiązką lasera o długości fali 1030 nm przy zmiennych wartościach mocy (P) oraz liczby (N) powtórzeń modyfikacji. Podobnie jak wcześniej, modyfikacja ta miała na celu wyznaczenie parametrów promieniowania lasera o długości fali 1030 nm, które zapewniłyby najbardziej skuteczne podgrzanie wyeksponowanych włókien miedzi i proszku cyny tak, aby wykonać laserowe lutowanie cząstek napelniaczy, a tym samym stworzyć na powierzchni przewodzącą sieć umożliwiającą prądowe metalizowanie. Badania wykonane zostały dla każdego rodzaju kompozytu ($K1 \div K5$), natomiast na Rys. 94. pokazano efekty modyfikacji laserowej wybranego kompozytu, o największej zawartości Sn ($K5$).



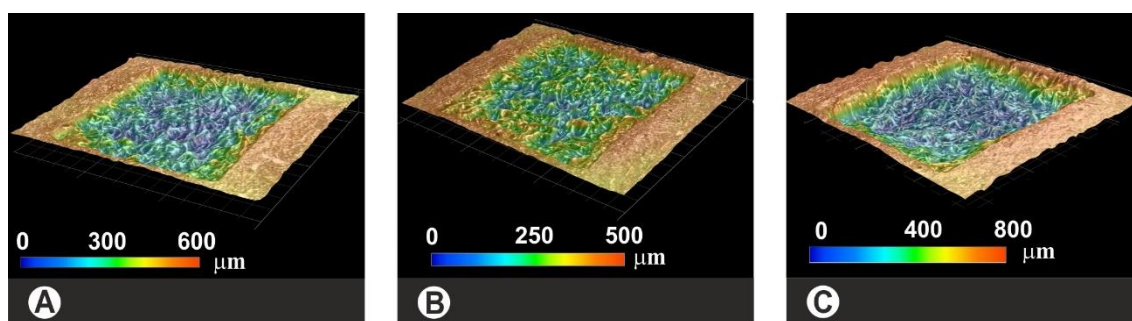
Rys. 94. Efekt ablacji laserowej wybranego kompozytu (K5) wiązką o długości fali 343 nm a następnie laserem o długości fali 1030 nm



Rys. 95. Powierzchnia kompozytu K5 po napromienieniu laserem o parametrach: **A** – ($\lambda=343$ nm; $P=3,4$ W; $v=2$ m/s; $W, N=6$); **B** – ($\lambda=343$ nm; $P=3,4$ W; $v=2$ m/s; $N=6$ następnie $\lambda=1030$ nm; $P=11,1$ W; $v=2$ m/s; $N=6$); **C** – ($\lambda=343$ nm; $P=3,4$ W; $v=2$ m/s; $N=6$ następnie $\lambda=1030$ nm; $P=16,9$ W; $v=2$ m/s; $N=2$); **D** – ($\lambda=343$ nm; $P=3,4$ W; $v=2$ m/s; $N=6$ następnie $\lambda=1030$ nm; $P=16,9$ W; $v=2$ m/s; $N=10$)

Na Rys. 95 zestawiono zdjęcia obszarów kompozytów zaznaczone czerwoną ramką na Rys. 94 oraz pokazano obszar sprzed modyfikacji wiązką 1030 nm, przy czym obszarowi oznaczonemu ramką z opisem „1” odpowiada szczegółowe zdjęcie na Rys. 95b oraz Rys. 96a; obszarowi z opisem „2” odpowiada szczegółowe zdjęcie na Rys. 95c oraz Rys. 96b, oraz obszarowi z opisem „3” odpowiada szczegółowe zdjęcie na Rys. 95d oraz Rys. 96c. W obszarach, w których wcześniej usunięta została osnova polimerowa promieniowanie laserowe o $\lambda=1030$ nm podniosło temperaturę WW powyżej temperatury topnienia cyny. Porównując obrazy przedstawione na Rys. 95a (powierzchnia zmodyfikowana tylko promieniowaniem laserowym UV) z pozostałymi zdjęciami Rys. 95b-d (powierzchnia zmodyfikowana promieniowaniem laserowym UV a następnie IR) zauważyć można liczne miejsca połączenia włókien miedzi przez roztopioną cynę. Szczególnie widoczne jest to dla parametrów promieniowania laserowego $\lambda=1030$ nm; $P=11,1$ W; $v=2$ m/s; $N=6$; (Rys. 95b) następnie $\lambda=1030$ nm; $P=16,9$ W; $v=2$ m/s; $N=2$ (Rys. 95c). Włókna miedzi nie tylko zostały

połączone przy użyciu stopionej cyny, ale również zostały pokryte warstwą cyny. W wielu miejscach pojawiły się większe agregaty cyny tworzące „krople” spajające włókna. W ten sposób na powierzchni kompozytu otrzymano przewodzącą sieć połączonych włókien miedzi. Powierzchnia kompozytu K5 modyfikowana promieniowaniem laserowym $\lambda=1030$ nm; $P=16,9$ W; $v=2$ m/s; $N=10$ wykazywała się stopioną cyną oraz połączeniami między włóknami miedzi (Rys. 95d), natomiast ilość cyny oraz ilość punktów łączy włókien była niższa w porównaniu z powierzchniami modyfikowanymi laserowo przedstawionymi na Rys. 95b i Rys. 95c. Można zatem sądzić, że maksymalna moc wiązki lasera (16,9W) oraz 10 – krotna modyfikacja powierzchni kompozytu spowodowała również ablację części cyny z powierzchni próbki.



Rys. 96. Widok 3D powierzchni kompozytu K5 modyfikowanego promieniowaniem laserowym o długości fali 343 nm a następnie o długości fali 1030nm o parametrach: a) $P=11$, W; $v=2$ m/s; $N=6$, b) $P=16,9$ W; $v=2$ m/s; $N=2$; c) $P=16,9$ W; $v=2$ m/s; $N=10$

Analizując powierzchnie 3D modyfikowanego obszaru zauważono, że różnice wysokości pomiędzy obszarem modyfikowanym a niemodyfikowanym laserowo były większe niż przy napromienianiu tylko wiązką lasera UV (Rys. 96). Może to świadczyć o usuwaniu osnowy polimerowej z WW próbki przez napromienianie laserowe IR (choć nie tak intensywnym jak w przypadku wiązki lasera UV). Analiza morfologii powierzchni kompozytów wykazała, że wiązka lasera o parametrach: 1 ($P=11,1$ W; $v=2$ m/s; $N=6$;) oraz 2 ($P=16,9$ W; $v=2$ m/s; $N=2$;) zapewniała, bardziej intensywne zjawisko łączenia się ze sobą włókien miedzi przez stopiony wiązką lasera proszek cyny. Wykonano również test ciągłości połączenia elektrycznego przy użyciu multimetru. W większości kompozytów modyfikowanych promieniowaniem laserowym o parametrach 1 oraz 2, odnotowano ciągłe połączenia elektryczne między włóknami miedzi, których zmierzona rezystancja charakteryzowała się wartością rzędu $10^{-3} \Omega$.

Dla powierzchni o najlepszych właściwościach przewodnictwa elektrycznego (obszary 1 oraz 2 na Rys. 94) przeprowadzono próbę metalizacji prądowej kompozytów K1÷K5 zmodyfikowanych wiązką lasera UV oraz IR.

5.5. Analiza otrzymanych powłok metalicznych

Dla właściwego odróżnienia próbek metalizowanych prądowo, które wcześniej zostały zmodyfikowane laserowo stosując różne warunki napromienia laserowego, określone jako parametr 1 oraz parametr 2 wprowadzono pomocnicze oznaczenia próbek metalizowanych, które zestawiono w Tab. 20.

Tab. 20. Oznaczenia próbek modyfikowanych wiązką lasera o parametrach 1 oraz 2 i metalizowanych prądowo.

Kompozyt	Oznaczenia próbek napromienionych	
	Parametr 1	Parametr 2
	343 nm: P=3,4W; 2 m/s; n=6); 1030 nm: P=11,1W; v =2 m/s; N=6	343 nm: P=3,4W; 2 m/s; n=6); 1030 nm: P=16,9W; v = 2m/s; N=2
K1	B1	C1
K2	B2	C2
K3	B3	C3
K4	B4	C4
K5	B5	C5

W badaniach zasadniczych metalizowanie prądowe przeprowadzono w kąpeli będącej roztworem siarczanu miedzi i kwasu siarkowego o temperaturze 45°C w czasie 1h. W kąpeli umieszczono w odległości 5 cm od siebie elektrodę miedzianą oraz uprzednio przygotowaną próbkę kompozytu z podłączonym zaciskiem elektrycznym. Elektroda miedziana przed przystąpieniem do metalizacji została wyczyszczona w 5% roztworze kwasu azotowego. Podczas metalizowania kąpiel była mieszana przy użyciu mieszadła magnetycznego. Rezultat metalizowania przedstawiono na Rys. 97.

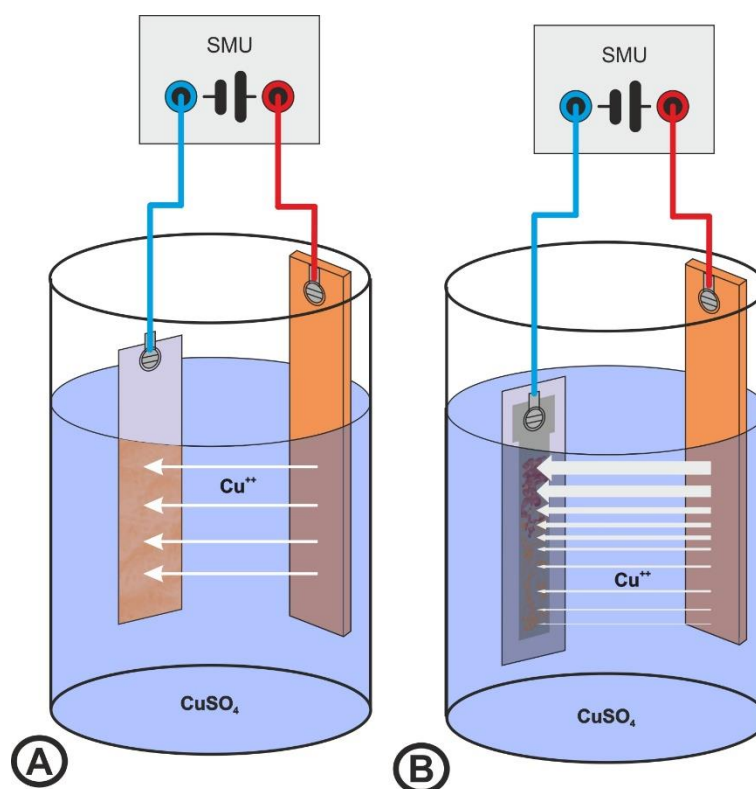


Rys. 97. Efekty metalizowania prądowego opracowanego kompozytu uprzednio modyfikowanego laserem Jasper X0-20

Każda próbka kompozytu została zmetalizowana w różnym stopniu. Największe obszary naniesionej warstwy metalicznej odnotowano dla próbek B3, B4, B5 oraz C3. Analizując powierzchnie próbek B1÷B5 można zauważyć, że wraz ze zwiększaniem stopnia udziału proszku cyny w kompozycie zwiększa się obszar naniesionej warstwy metalicznej. Przy niskich udziałach Sn (2,5% dla B1 i 5 % dla B2) osadzona warstwa występowała głównie w pobliżu zacisku elektrycznego. Powodem tego może być zmniejszanie się potencjału elektrycznego wraz z oddalaniem się od miejsca podłączenia zacisku na próbce. Wykonane badanie ciągłości przewodzenia przy użyciu multimetru potwierdziło brak połączenia pomiędzy częścią zmetalizowaną a obszarem bez naniesionej warstwy miedzi, pomimo lokalnych, mniejszych obszarów przewodzących. Uzyskane warstwy miedzi posiadają strukturę gruboziarnistą i porowatą co może sugerować zbyt duże gęstości prądu użytego w procesie galwanizacji (pkt 1.3.2). Zbyt duża wartość natężenia prądu mogła wiązać się z intensywnym wydzielaniem się wodoru z kąpieli galwanicznej, co mogło doprowadzić do osadzania wraz z metalem wodorotlenków lub soli zasadowych przez co naniesiona powłoka charakteryzowała się ciemnym kolorem.

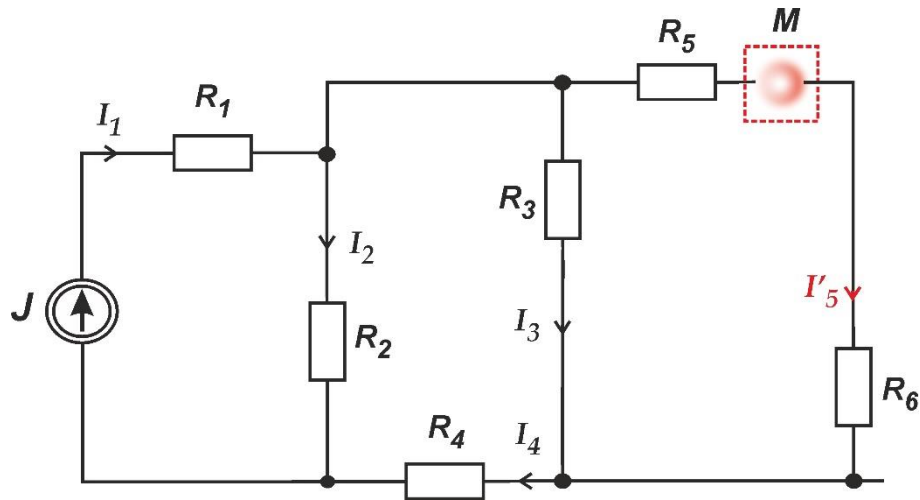
Powłoki metaliczne otrzymane na próbkach C1÷C5 posiadały cechy zbliżone do tych otrzymanych na próbkach B1÷B5, czyli charakteryzowały się gruboziarnistą i porowatą strukturą. Najbardziej intensywne osadzanie miedzi miało miejsce w okolicy podłączenia zacisku elektrycznego. Największy zmetalizowany obszar otrzymano dla próbki C3. Próbką C1 została pokryta warstwą miedzi o kolorze jaśniejszym niż pozostałe próbki z serii. Spowodowane to mogło być niższą wartością prądu metalizacji. Na tej próbce szczególnie zauważalne jest zjawisko osadzania warstwy metalicznej na odsłoniętych włóknach oraz łączenia sąsiadujących ze sobą włókien. Warto zauważyć, że nie cała powierzchnia, która została pokryta warstwą miedzi ma jednakowy kolor. Pojawiają się obszary o ciemniejszym kolorze, co może wskazywać, że gęstość prądu w tym obszarze prawdopodobnie miała większą wartość niż w pozostałych miejscach.

Aby wyjaśnić to zjawisko posłużono się modelem przedstawiającym porównanie metalizowania metali oraz badanych kompozytów przewodzących (Rys. 98).



Rys. 98. Graficzne przedstawienie rozkładu linii pola elektrycznego (wielkość natężenia wyraża grubość strzałki): a) próbek metalowych, b) polimerowych kompozytów przewodzących z napelniającami w postaci włókien miedzi i proszku cyny po wcześniejszej modyfikacji laserowej

Próbka metalowa zanurzona w kąpeli galwanizacyjnej przewodzi całą powierzchnią stykającą się z elektrolitem (Rys. 98a). Różnice potencjałów pomiędzy początkiem a końcem próbki są pomijalnie małe, zatem natężenie prądu w każdym punkcie próbki jest identyczne a co za tym idzie osadzana warstwa jest równomierna. W przypadku modyfikowanego laserowo kompozytu obszar przeznaczony do naniesienia warstwy nie jest tak homogeniczny elektrycznie jak podłoże metaliczne (Rys. 98b). Występują w nim wtrącenia metaliczne – włókna miedzi i proszek cyny, ale również pojawiają się przerwy pomiędzy nimi z osnową polimerową. Podczas wytwarzania kompozytu, a przede wszystkim w procesie jego modyfikacji laserowej, powstają na powierzchni przewodzące ścieżki rozchodzące się w różnych kierunkach i posiadające różne wartości rezystancji (mierząc pomiędzy końcem ścieżki i zaciskiem próbki). Ścieżki te mogą nie być wzajemnie ze sobą połączone lub mogą być połączone w sposób szeregowy, równoległy lub mieszany. Można zatem zastosować rozgałęziony model elektryczny dla takiej próbki. Schemat ideowy uproszczonego modelu elektrycznego próbki kompozytu pokazano na Rys. 99.



Rys. 99. Schemat ideowy modelu elektrycznego elektrody kompozytowej. Gdzie $R_1, \dots, R_6$ – rezystancja cząstki napelnacza (miedź, cyna), M – punkt możliwego połączenia na skutek przyrostu warstwy metalicznej

Zakładając sytuację, że cząsteczki napelnacza o niższym indeksie to cząstki znajdujące się bliżej kontaktu elektrycznego (źródła napięcia/prądu) oraz, że w punkcie M nie ma połączenia elektrycznego pomiędzy R_5 i R_6 to pozostałe rezystancje wymuszają prąd wypadkowy o wartości I_1 , który rozplywa się na składowe I_2 oraz $I_3 = I_4$. Maksymalny prąd, który może popłynąć przez elektrolit jest ograniczony przez źródło napięciowe/prądowe J . Wartość płynącego prądu zgodnie z prawem Ohma będzie zależała od przyłożonego napięcia (U) oraz wypadkowej rezystancji (R_Z) obwodu elektrycznego, który wyraża się zależnością:

$$R_Z = R_1 + \frac{R_2 \cdot R_3 + R_2 \cdot R_4}{R_2 + R_3 + R_4} \quad (53)$$

W sytuacji gdy warstwa metaliczna w punkcie M połączy ze sobą cząstki przewodzące R_5 i R_6 nastąpi zmiana rozplywu prądów – pojawi się nieobecny dotąd prąd I'_5 , który wpłynie na wartości pozostałych prądów. Powodem tego jest nowa wartość rezystancji wypadkowej (R'_Z), która wyraża się następująco:

$$R'_Z = R_1 + \frac{R_2 \cdot (R_4 + R_5 + R_6) + R_4 \cdot (R_5 + R_6)}{R_3 \cdot (R_2 + R_5 + R_6 + R_4) + R_6 \cdot (R_2 + R_4) + R_5 \cdot (R_2 + R_4)} \quad (54)$$

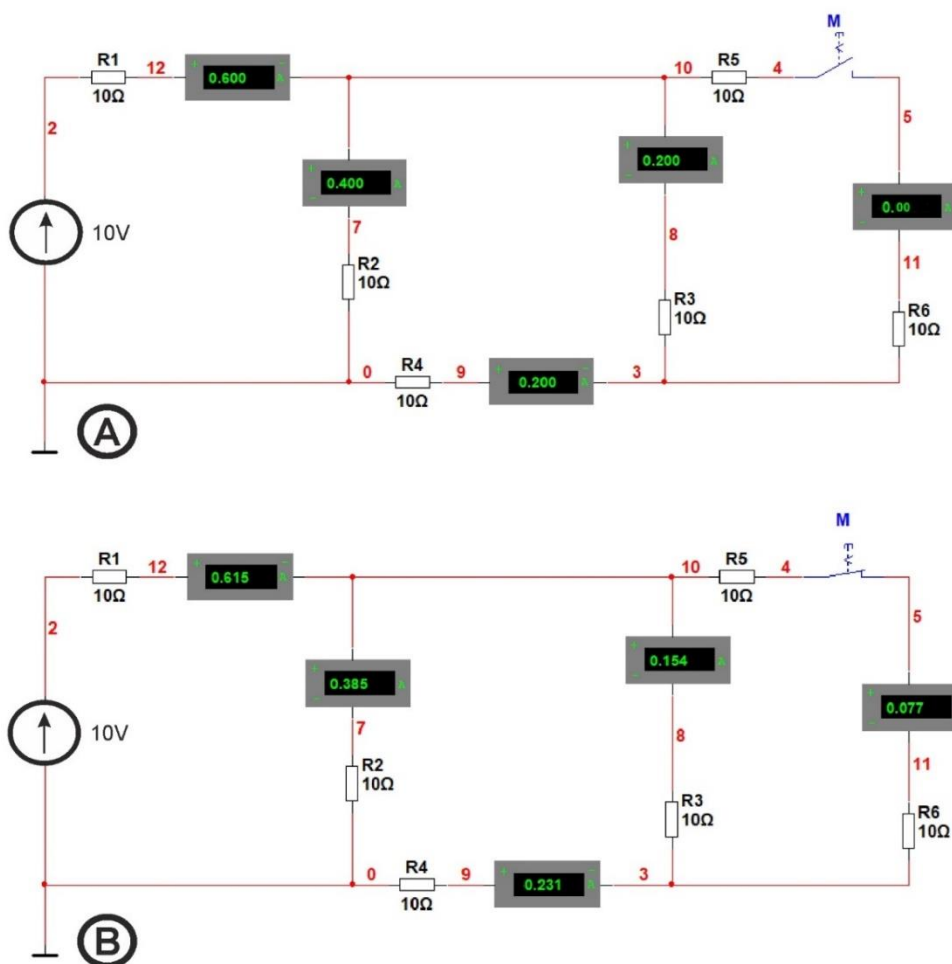
Przy założeniu że: $U = \text{constans}$, $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = R_6$, to nowa wartość wypadkowej rezystancji układu spełnia zależność:

$$R_Z > R'_Z \quad (55)$$

W związku z czym wypadkowy prąd w obwodzie będzie większy niż przed wytworzeniem połączenia w punkcie M.

$$\frac{U}{R'_Z} > \frac{U}{R_Z} \quad (56)$$

Aby potwierdzić powyższe twierdzenie wykonano symulacje komputerową przy użyciu oprogramowania MultiSim Power Pro (National Instruments, USA). Przyjęte wartości rezystancji oraz napięcia prezentowane są na Rys. 100.

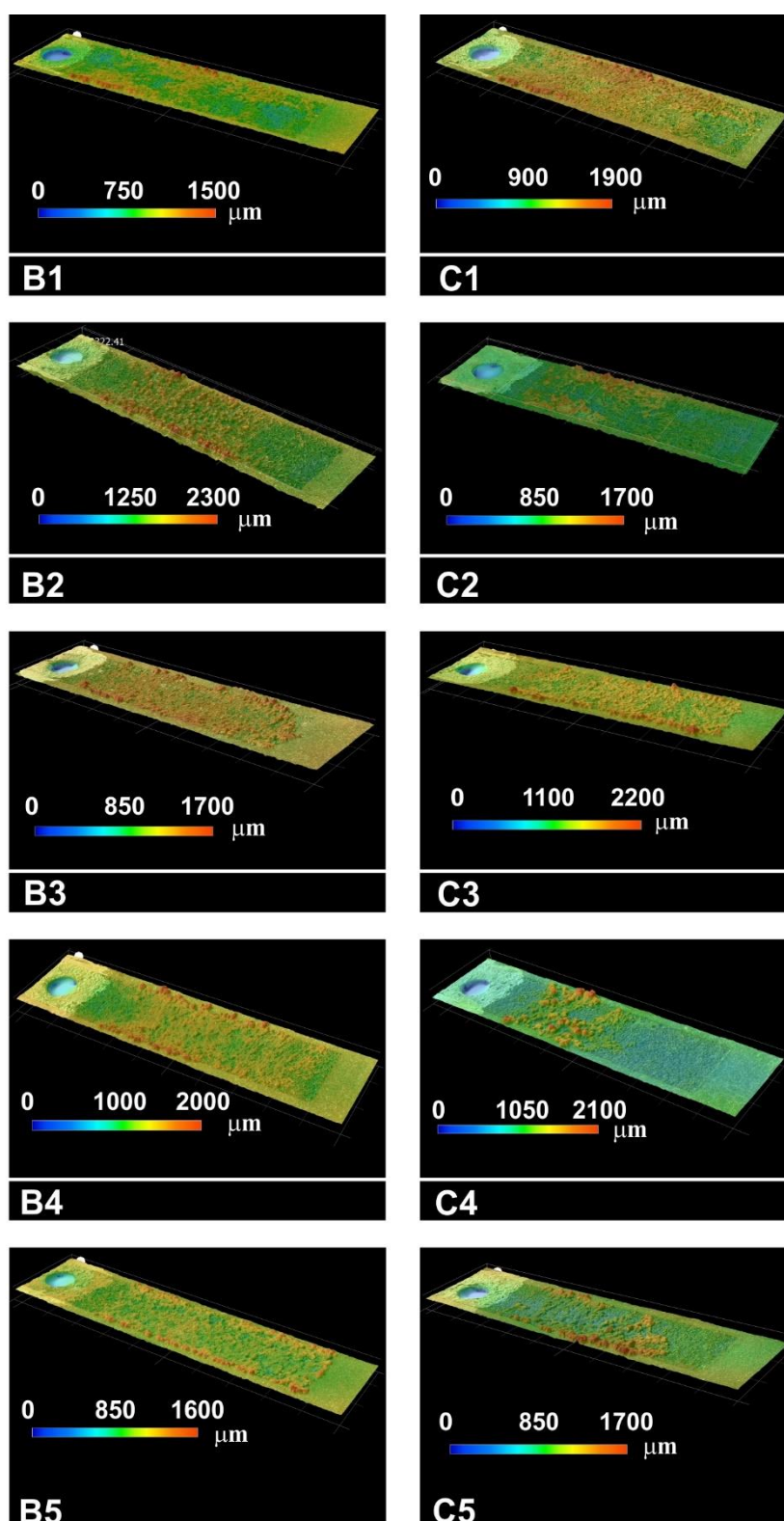


Rys. 100. Wyniki symulacji komputerowej modelu elektrycznego elektrody kompozytowej domieszkowanej napełniaczami metalicznymi: a) przerwa w obwodzie w punkcie M, b) połączenie w punkcie M

Zaobserwowano, że łączenie się kolejnych cząstek napełniacza (czy to przez osadzaną warstwę metaliczną czy to przez roztwór elektrolitu) powoduje wzrost wartości prądów w gałęziach

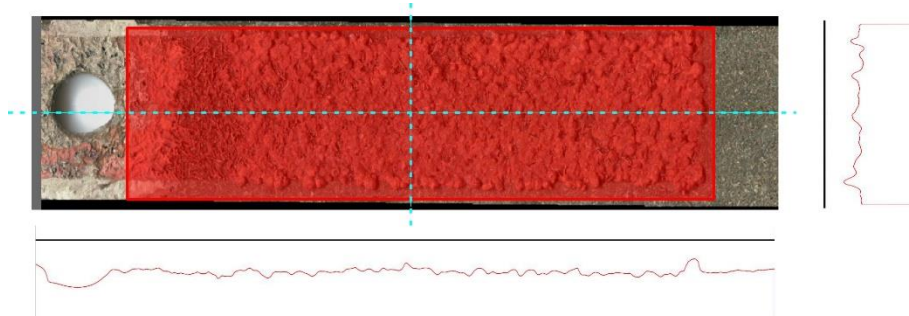
wzdłużnych oraz spadek wartości prądów w gałęziach poprzecznych. Należy również zauważyć, że warunki elektryczne podczas metalizowania nie są stałe, a zmieniają się wraz z pojawieniem się nowych połączeń. Malejąca wartość rezystancji wypadkowej próbki powoduje wzrost prądu metalizacji, który koncentruje się w pobliżu przyłączonego zacisku elektrycznego. Ilość osadzonych jonów metalu (miedzi) zależy od ilości przepływającego ładunku elektrycznego z anody do katody, czyli od natężenia prądu elektrycznego. Gdy wartość natężenia prądu osiągnie maksimum (ustawione ograniczenie na źródle prądu/napięcia) czyli wartość obliczoną na podstawie zalecanych w literaturze gęstości prądów w odniesieniu do żądanej powierzchni metalizowania, wówczas następuje spadek natężenia prądu w gałęziach oddalonych od punktu podłączenia, natomiast wartość prądu w cząstkach blisko tego punktu jest sumą wszystkich prądów składowych (zgodnie z I prawem Kirchhoffa). Powierzchnia cząstek w pobliżu zacisku prądowego jest wielokrotnie mniejsza od powierzchni metalizowania i stąd gęstość prądu w tym obszarze jest wielokrotnie większa od gęstości prądu na drugim końcu próbki. Wynika z tego, że efektywna powierzchnia metalizacji kompozytu jest znacznie mniejsza od wartości teoretycznej i zwiększa się z czasem prowadzenia osadzania. Tłumaczyć to można bardziej intensywne osadzanie się warstwy metalicznej na cząstkach znajdujących się bliżej podłączenia elektrycznego od źródła, stąd warstwy osadzane w tym obszarze charakteryzują się właściwościami znanymi dla zbyt dużych gęstości prądu (struktura gruboziarnista, ciemny kolor etc.). Sposobem zaradzenia tej sytuacji może być działanie w dłuższym czasie niższymi wartościami natężenia prądu, lub zaprogramowanie źródła prądu/napięcia tak, aby prąd był ograniczany i rósł z czasem procesu galwanizacji do wartości maksymalnej (obliczonej na podstawie pola powierzchni metalizowania). Zatem nie można wprost stosować obliczeń gęstości prądu metalizacji znanych z technik galwanizacji produktów metalowych do metalizowania kompozytów polimerowych z wypełniaczami metalicznymi.

W kolejnym etapie badań wykonano ocenę struktury geometrycznej powierzchni (SGP) metalizowanych kompozytów, przy użyciu oprogramowania mikroskopu optycznego. Wykonano skanowanie powierzchni, które umożliwia odwzorowanie trójwymiarowej struktury geometrycznej powierzchni oraz określenie wysokości, depresji oraz pozostałych parametrów struktury powierzchni osadzonej warstwy metalicznej. Wyniki badań topografii powierzchni przedstawiono na Rys. 101.

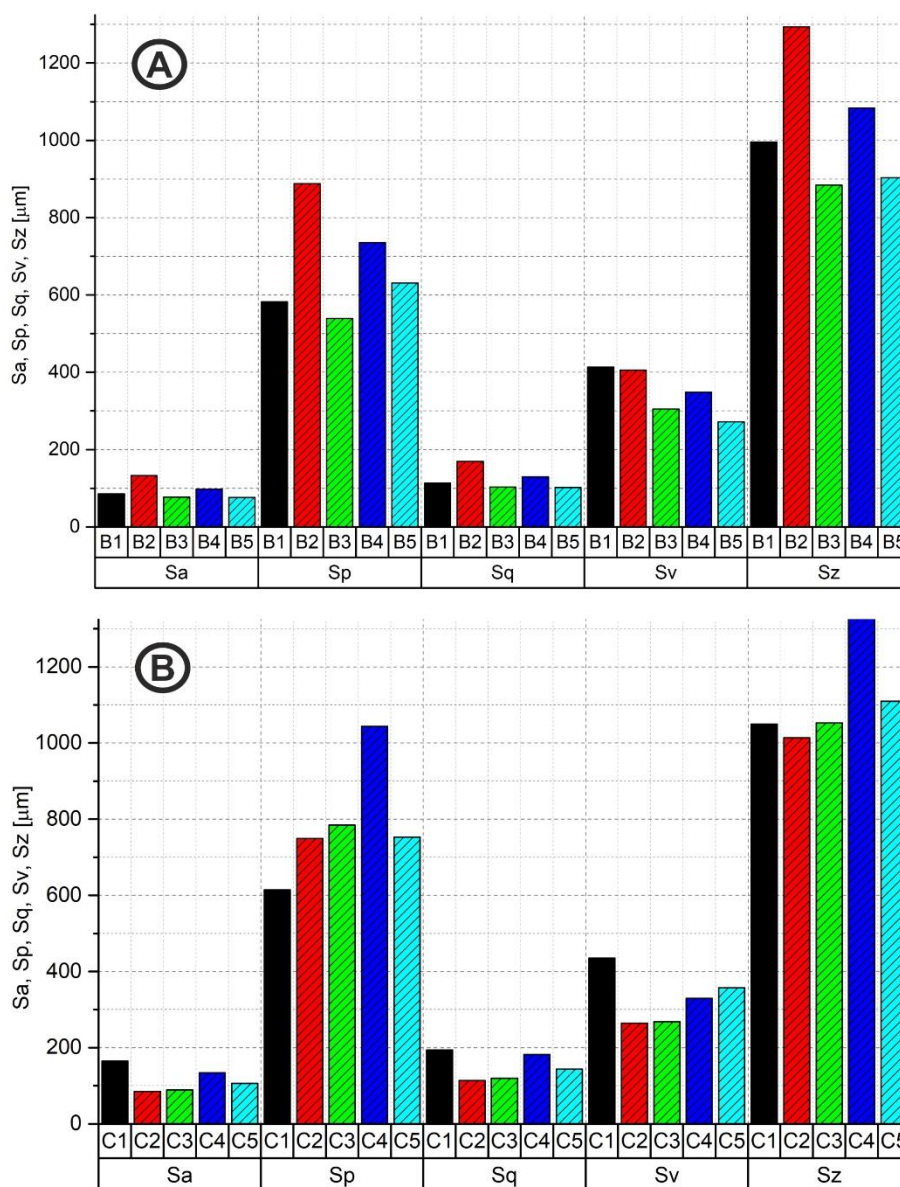


Rys. 101. Topografia powierzchni próbek metalizowanych prądowo

W celu określenia wybranych parametrów SGP (punkt 3.5.4) dla każdej próbki wyznaczono powierzchnię pomiarową w sposób pokazany na Rys. 102, natomiast wyniki analizy SGP dla wszystkich badanych próbek zaprezentowano na Rys. 103.



Rys. 102. Zaznaczenia obszaru, dla którego przeprowadzano analizę SGP (przykładowa próbka B5)

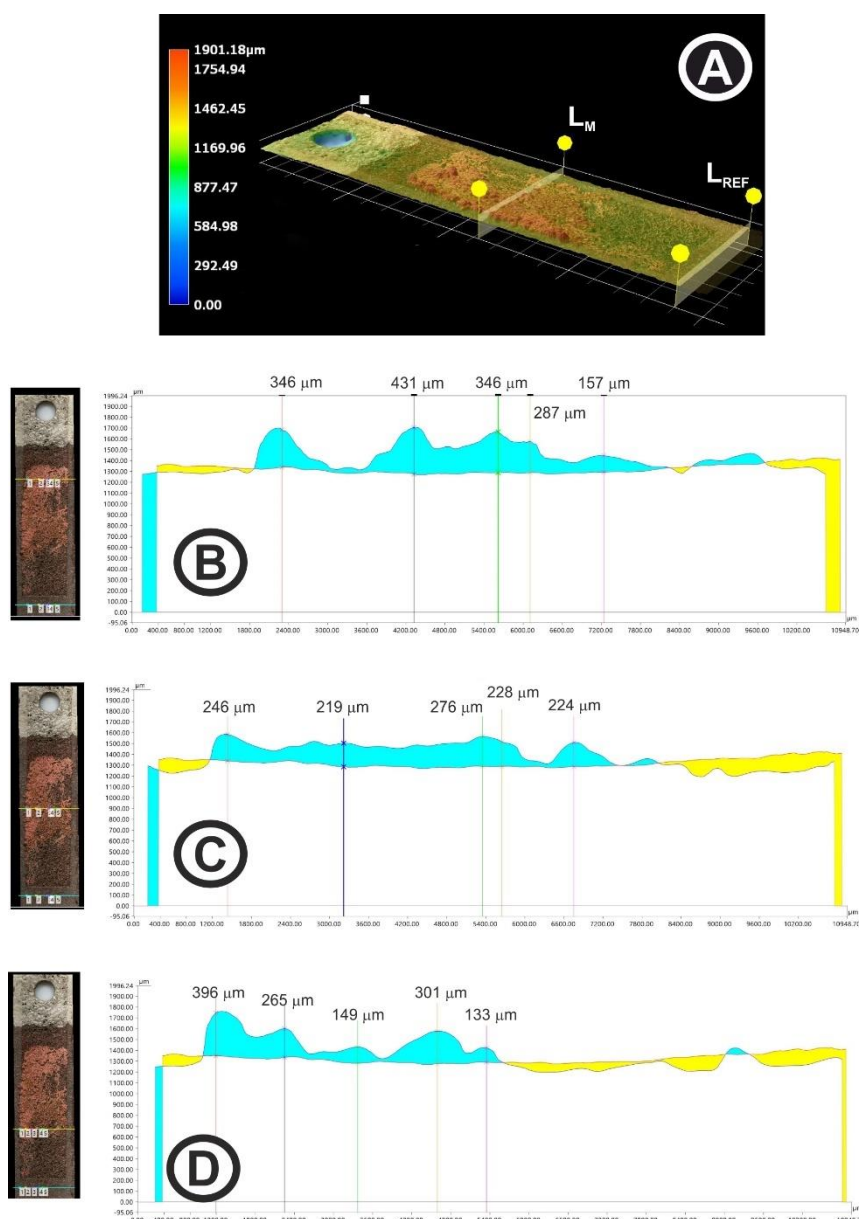


Rys. 103. Zestawienie wyznaczonych parametrów SGP: a) próbek od A1 do A5, b) próbek od B1 do B5

Najwyższą średnią wysokość S_a otrzymano dla próbki B2 oraz C1, która wynosiła odpowiednio 133 μm oraz 164 μm . Wartość ta jest wyznaczona dla tzw. powierzchni średniej – powierzchni powstałej po uśrednieniu wzniesień i wgłębień. Parametr ten oddaje wielkość chropowatości większych powierzchni, eliminując wpływ pojedynczych, nieregularnych wgłębień lub wzniesień. Największą różnicę wysokości pomiędzy średnią wartością wgłębień oraz średnią wartością wzniesień odnotowano dla próbki B2 i C4, dla których wyliczono odpowiednio 1293 μm oraz 1373 μm . Parametr S_z oddaje dobrze stopień chropowatości powierzchni, jednak jest podatny na pojedyncze wzniesienia, które mogą w istotny sposób

wpłynąć na wynik pomiaru. Największą wysokość wzniesienia (S_p) badanej powierzchni metalizowania odnotowano dla próbki B2 oraz C4, i wynosiły one odpowiednio 888 μm i 1043 μm . Wartości S_p można uznać jako największy przyrost warstwy miedzi na powierzchni badanych próbek. Natomiast parametr S_v można interpretować jako maksymalną wartość wgłębienia próbki w badanym obszarze.

Badane próbki charakteryzowały się znaczną nierównością powierzchni (wychodzącą poza pojęcie chropowatości określone m.in. w PN-EN ISO 1302:2004), tj. zmierzone wartości S_z dla wszystkich próbek przekraczały wymienione w normie 320 μm oraz zmierzone S_a przekraczały podane w normie 80 μm dla wszystkich próbek z wyjątkiem próbki A5, która charakteryzowała się wartością 76 μm . W związku z tym bardziej zasadne było określenie linii profilowej oraz wyznaczenie wysokości charakterystycznych punktów powierzchni metalizowanej. Dla każdej próbki wyznaczono przynajmniej 3 linie profilowe i na każdej z nich określono maksymalnie pięć punktów charakterystycznych, dla których wyznaczono grubość naniesionej warstwy metalicznej. Z uwagi na ilość kombinacji związanych z wyznaczeniem grubości osadzonej warstwy w punktach charakterystycznych na Rys. 104 pokazano tylko przykładowy schemat postępowania dla trzech linii profilowych z zaznaczonymi punktami pomiarowymi. Badania wykonano w pełnym zakresie dla każdej z próbek od B1 do B5 oraz od C1 do C5.



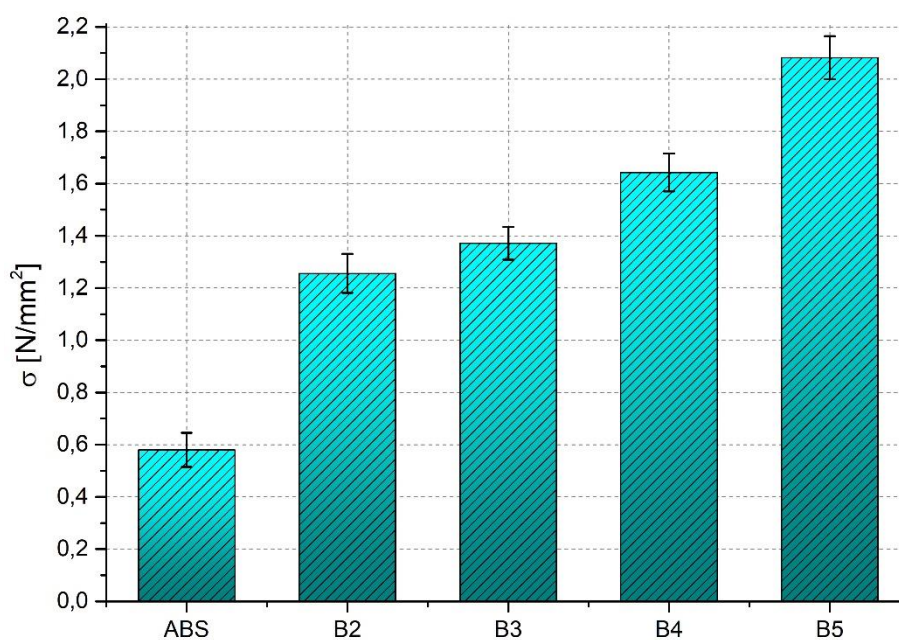
Rys. 104. Profil linii pomiarowej próbki B1: a) sposób wyznaczenia profilu linii odniesienia L_{REF} i linii pomiarowej L_M , b), c), d) kolejne linie pomiarowe z naniesionymi grubościami osadzonej warstwy metalicznej.

Pomiar profilu linii wykazał, że grubości osadzonej warstwy miedzi posiadały różne wartości. Zauważono generalną zasadę, że grubsze warstwy miedzi osadzały się bliżej kontaktu elektrycznego oraz wzdłuż dłuższych krawędzi obszaru modyfikacji laserowej. W tych miejscach (obszarach) grubość warstwy metalicznej potrafiła być kilka razy większa niż w pozostałych metalizowanych obszarach.

Na podstawie analizy zebranych danych stwierdzono, że otrzymane warstwy metaliczne na próbkach od B2 do B5 w wyniku prądowego osadzania po wcześniejszej modyfikacji laserowej 343 nm: P=3,4W; 2 m/s; N=6); 1030 nm: P=11,1W; v =2 m/s; N=6, charakteryzują

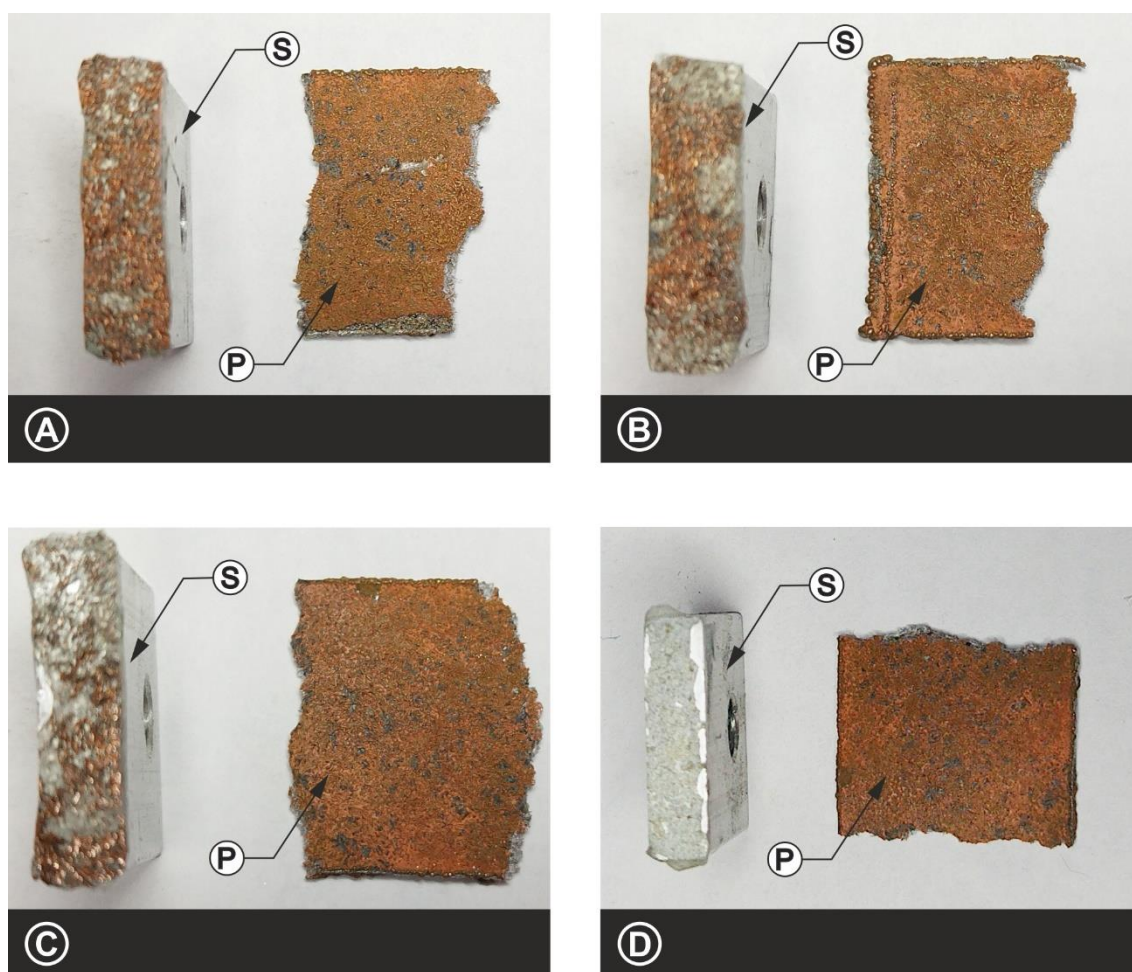
się większą ciągłą powierzchnią, oraz większą grubością w porównaniu do warstw otrzymanych na próbkach od C1 do C5 (343 nm: P=3,4W; 2 m/s; N=6); 1030 nm: P=16,9W; v=2 m/s; N=2). W wyniku tego porównania do dalszych badań wybrano od B2 do B5 jako próbki, na których otrzymano warstwy metaliczne najlepszej jakości: o największej ciągłej powierzchni oraz największej grubości.

Przeprowadzono badania wytrzymałości klejonych złączy adhezyjnych otrzymanych warstw metalicznych (szczegóły eksperymentalne w metodyce badań – punkt 3.5.3). W badaniu poddano próbie próbki od B2 do B5. Wyniki pomiarów i obliczeń przedstawiono na Rys. 105.



Rys. 105. Zestawienie wartości wytrzymałości adhezyjnej warstw metalicznych otrzymanych przez prądowe metalizowanie

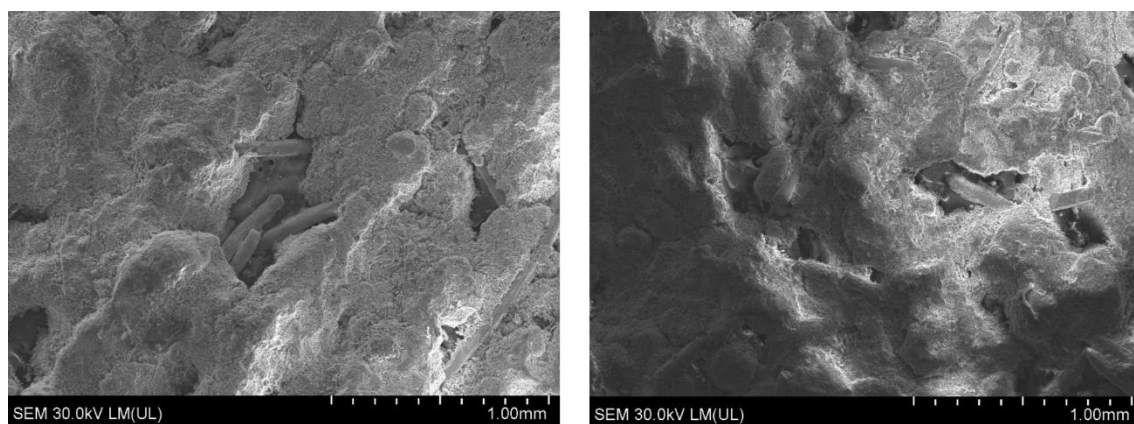
Najwyższą wartość wytrzymałości adhezyjnej otrzymano dla warstwy metalicznej osadzonej na próbce B5, która wynosiła 2,1 N/mm², natomiast najniższą wartością wykazywała się osadzona warstwa na próbce B2, która wynosiła niespełna 1,3 N/mm². Widok rezultatów badania wytrzymałości połączeń adhezyjnych pokazano na Rys. 106.



Rys. 106. Widok rezultatów badania wytrzymałości połączeń adhezyjnych: a) próbka B2, b) próbka B3, c) próbka B4, d) próbka B5(S – stempel, P – próbka)

Najwięcej fragmentów struktury osadzonej warstwy miedzi oderwane zostało z powierzchni próbki B2, odpowiada to najniższej wytrzymałości adhezyjnej spośród wszystkich badanych próbek. W przypadku próbki B5 nie zauważono śladów oderwanych części struktury osadzonej warstwy miedzi. Wraz ze wzrostem zawartości cyny zauważono mniejszą ilość oderwanych fragmentów osadzonej warstwy. Można zatem z pewnym prawdopodobieństwem stwierdzić, że wyższa zawartość proszku cyny w kompozycie odpowiada za wyższe wartości wytrzymałości adhezyjnej.

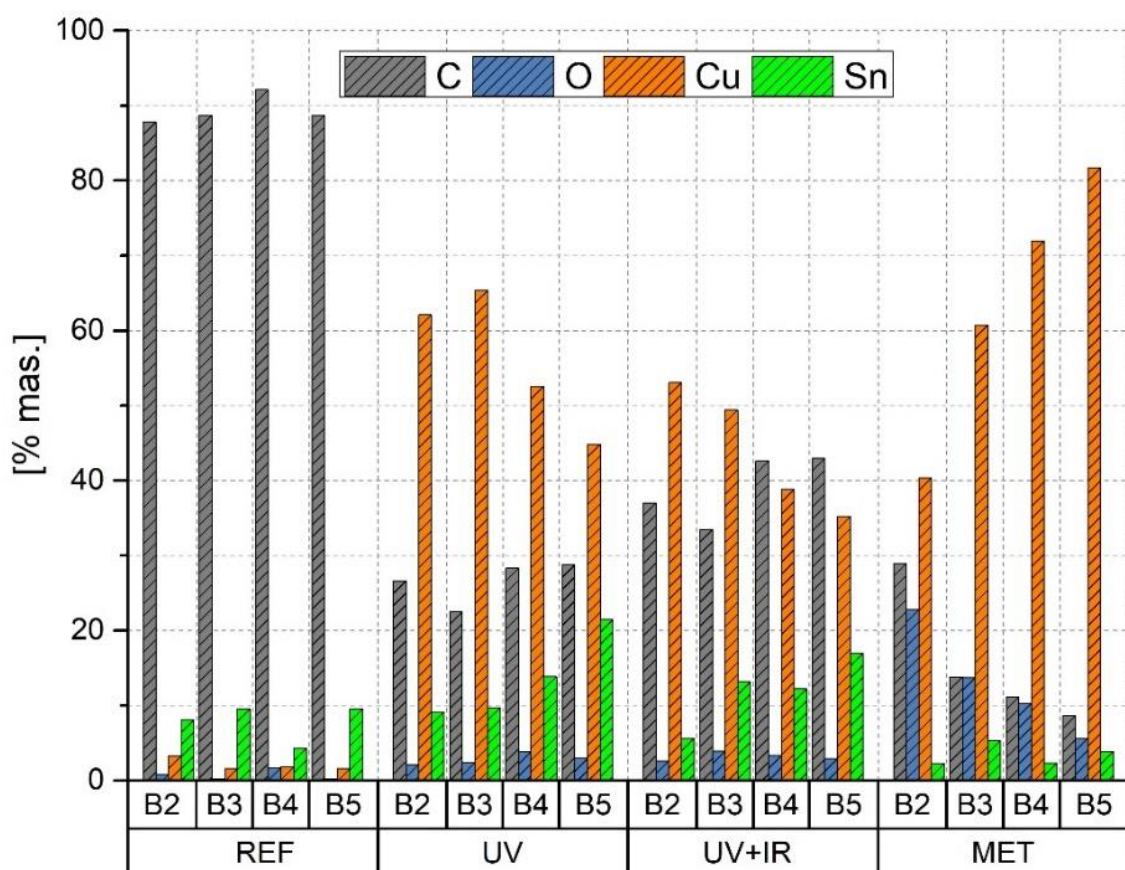
Próbki od B2 do B5 poddano również badaniom SEM-EDX w celu określenia składu pierwiastkowego zmetalizowanych kompozytów. Na Rys. 107 pokazano obrazy SEM powierzchni próbki B5 po metalizacji prądowej, natomiast na Rys. 108 zaprezentowano wyniki analizy EDX.



Rys. 107. Zdjęcia SEM powierzchni warstwy metalicznej osadzonej prądowo na próbce B5

Analiza morfologii otrzymanych w wyniku metalizowania prądowego warstw miedzi wykazała niecałkowite pokrycie metalizowanej powierzchni. Zauważono wgłębienia, w których widoczne są odsłonięte cząstki napelnacza w postaci włókien miedzi (Rys. 107).

Analiza EDX niemodyfikowanych próbek (REF) wykazała, że dominujące sygnały pochodziły od węgla. Wykryto pasmo emisji odpowiadające Sn oraz niewielkie sygnały dla Cu, przy czym wartość zmierzonego sygnału dla Cu była od około 2 do około 3 razy mniejsza niż Sn.



Rys. 108. Udział pierwiastkowy kompozytów: REF: próbki niemodyfikowane; próbki modyfikowane promieniowaniem UV; próbki modyfikowane promieniowaniem UV a następnie modyfikowane IR; MET: próbki po metalizacji prądowej wcześniej modyfikowane UV+IR

Analiza EDX próbki modyfikowanej promieniowaniem laserowym UV wykazała kilkudziesięciokrotny wzrost sygnału pasma emisji Cu oraz kilkukrotnie większy dla Sn. Powodem tego było laserowe usunięcie polimerowej osnowy kompozytu, które wyeksponowało przewodzące cząstki wypełniacza na powierzchni próbki. W identyczny sposób wykonano badania próbek poddanych podwójnej modyfikacji laserowej: najpierw UV, a następnie IR. Udział procentowy Sn nie zmienił się znacznie w porównaniu z jego udziałem po modyfikacji UV. Tylko w niewielkim stopniu spadła zawartość udziału miedzi oraz wzrosła wartość udziału węgla. Można to wyjaśnić termicznym działaniem wiązki lasera IR, który roztopił proszek cyny zawarty w kompozycie, ale nie spowodował jego usunięcia, stąd podobne wartości procentowe. Zaindukowanie ciepła w matrycy polimerowej, pod wpływem promieniowania IR, mogło spowodować pokrycie cząstek wypełniacza warstwą polimeru. Prawdopodobnie dlatego zarejestrowano niższy sygnał dla Cu oraz wyższy dla C. Jako ostatnie zostały zbadane próbki poddane metalizacji prądowej. Wyniki badania EDX wskazują na

kilkukrotny spadek (względem pomiaru próbek UV+IR) sygnału Sn, C, oraz znaczące wzrosty sygnału dla Cu, szczególnie dla próbek B3, B4 i B5. Wskazuje to na intensywne osadzenie warstwy miedzi na powierzchni wytworzonego kompozytu.

6. WNIOSKI KOŃCOWE

Na podstawie analizy wyników badań sformułowano najważniejsze wnioski o charakterze poznawczym i utylitarnym:

- Spośród badanych materiałów polimerowych (ABS, PS, PC, PA6, PLA, PET) najskuteczniejszy proces ablacji laserowej zachodził dla ABS. Obszar modyfikowanej laserowo warstwy wierzchniej charakteryzował się największą ze wszystkich tworzyw siłą wiązania złącza adhezyjnego, która wzrosła o 390% w porównaniu z wartością siły wiązania złącza adhezyjnego niemodyfikowanego tworzywa.
- Zastosowane napełniacze węglowe (GNP i CB) zapewniają obniżenie rezystywności powierzchniowej już przy niskich zawartościach (od 10 do 15% obj.), natomiast w procesie modyfikacji laserowej wartość ta ulega zwiększeniu, a przy kilkukrotnym napromienianiu zbliża się do wartości nienapełnionego tworzywa, co może świadczyć o ich usunięciu z warstwy wierzchniej kompozytu na skutek modyfikacji laserowej. Dlatego napełniacze te nie okazały się korzystne ze względu na realizację planowanego celu badań rozprawy doktorskiej.
- Kompozyty zawierające GNP i CB charakteryzowały się niewielkim stopniem skuteczności ekranowania pola elektromagnetycznego, który wynosił od 3 do 6 dB dla promieniowania elektromagnetycznego o częstotliwości w zakresie od 0,3 do 6 GHz.
- Napełniacze metaliczne Cu(F) i Sn znacząco obniżyły rezystywność powierzchniową kompozytów polimerowych, a podczas modyfikacji laserowej nie zostają usuwane z napromienianej warstwy wierzchniej ale na skutek odrywania się cząstek osnowy polimerowej kompozytu zostają wyeksponowane na powierzchni materiału. Efektem tego jest dalsze obniżenie wartości rezystywności powierzchniowej materiału do poziomu w zakresie od około 10^2 do około $10^3 \Omega$.
- Kompozyty zawierające Cu(F) lub Sn posiadają skuteczność ekranowania pola elektromagnetycznego o częstotliwości w zakresie od 0,3 do 6 GHz odpowiednio: ponad 20 dB (30% obj. Cu(F)) oraz ponad 50 dB (25% obj. Sn).
- Zastosowanie mieszaniny napełniaczy 15% obj. Cu(F) i 15% obj. Sn w kompozycie zwiększa skuteczność ekranowania pola elektromagnetycznego w porównaniu do SE kompozytu z tylko jednym napełniaczem, które w paśmie do 3 GHz wynosi ok 42 dB, a w paśmie od 4 do 6 GHz nawet do 60 dB.

- Zawartość Sn w kompozycie domieszkowanym mieszaniną Cu(F) i Sn znacząco wpływa na wartość rezystywności powierzchniowej kompozytu, natomiast dwuetapowa modyfikacja laserowa takiego kompozytu powoduje odsłonięcie napelniaczy (laser UV) a następnie stopienie (laser IR) proszku Sn i łączenie nim włókien miedzi (lutowanie laserowe), co skutkowało dalszym obniżeniem rezystywności powierzchniowej do poziomu $10^0 \div 10^1 \Omega$.
- Dodanie do osnowy polimerowej ABS mieszaniny napelniacza Cu(F) i Sn powoduje znaczący wzrost modułu zachowawczego E' a zwiększany udział Sn względem Cu(F) w kompozycie odpowiada za dalsze zwiększanie się modułu E' .
- Wprowadzone do osnowy kompozytu napelniacze przewodzące Cu(F) i Sn zwiększają istotnie skuteczność ekranowania pola elektromagnetycznego. Stwarza to możliwość zastosowania tego kompozytu jako obudowy, przegrody czy ekranu, które ograniczają wpływ pola elektromagnetycznego, zarówno na sprzęt elektroniczny jak i ludzi. Dlatego opracowane kompozyty mogą znaleźć zastosowanie w sektorze przemysłowym (radiotechnicznym, elektrotechnicznym, elektronicznym) oraz militarnym.
- Zwiększanie udziału procentowego Sn w kompozycie zwiększa skuteczność ekranowania pola elektromagnetycznego.
- Nowy kompozyt zawierający 15% obj. Cu(F) i 10% obj. Sn oraz kompozyt zawierający 12,5% obj. Cu(F) i 12,5% obj. Sn charakteryzują się dobrymi właściwościami przetwórczymi, ponieważ możliwe jest stosunkowo łatwe ich wytłaczanie, granulowanie, a następnie formowanie odpowiednich detali, które później mogą być metalizowane prądowo.
- Kompozyt o osnowie ABS oraz z napelniaczami metalicznymi w postaci mieszaniny Cu(F) oraz proszku Sn w proporcjach 15% obj. Cu(F) i Sn 10% obj. oraz 12,5% obj. Cu(F) i 12,5% obj. Sn umożliwia selektywne, prądowe metalizowanie powierzchni kompozytu, po wcześniejszym zmodyfikowaniu warstwy wierzchniej przy użyciu promieniowania laserowego o długości fali 343 nm a następnie 1030 nm.
- Niemodyfikowany laserowo obszar nowego kompozytu charakteryzuje się rezystywnością powierzchniową typową dla dielektryków. Umożliwia to stosowanie tego kompozytu jako podłoża dla ścieżek przewodzących prąd elektryczny w układach elektrycznych, elektronicznych czy mechatronicznych.
- Napelniacze przewodzące w postaci proszku Sn i włókien miedzi dodane do termoplastycznej osnowy polimerowej ABS, odpowiednio modyfikowane laserowo,

umożliwiają lokalny wzrost przewodności elektrycznej oraz metalizację prądową wytworzonych kompozytów, ponadto kompozyty te wykazują wyraźne właściwości ekranujące promieniowanie elektromagnetyczne.

6.1. Zakończenie

Niniejsza rozprawa doktorska wyjaśnia tylko niektóre problemy metalizowania prądowego przewodzących kompozytów polimerowych przy użyciu laserowych technik modyfikacji warstwy wierzchniej. Przedstawione zagadnienia i rozwiązane problemy posiadają interdyscyplinarny charakter, które w głównej mierze należą do takich dziedzin nauki jak inżynieria materiałowa oraz elektrotechnika, ale również fizyka, chemia i technologia przetwórstwa tworzyw polimerowych. Mając na względzie czasochłonność, duże koszty prowadzonych prac niemożliwe było pełne poznanie wszystkich aspektów przedłożonego problemu badawczego. Niemniej jednak, pomimo tych ograniczeń, niniejsza rozprawa stanowi istotny, interdyscyplinarny wkład w rozwój nauki z zakresu prądowego, selektywnego metalizowania termoplastycznych kompozytów polimerowych, modyfikowanych laserowo.

Najistotniejszym osiągnięciem niniejszej rozprawy jest opracowanie nowego kompozytu polimerowego o osnowie ABS z napełniaczami przewodzącymi w postaci włókien miedzi oraz proszku cyny, który można selektywnie metalizować prądowo po wcześniejszym modyfikowaniu jego powierzchni. Szczególnie ważne wydaje się być określenie odpowiedniego udziału procentowego Cu(F) oraz Sn, jak również dobór parametrów i rodzaju lasera użytego do modyfikacji warstwy wierzchniej zapewniające skuteczną prądową metalizację powierzchni materiału. Ta część rozprawy doktorskiej jest przedmiotem zgłoszenia patentowego przed Urzędem Patentowym RP (nr P.442699) oraz przed Europejskim Urzędem Patentowym (nr. EP.23168818).

Analizując wyniki badań oraz wnioski z nich płynące, należy uznać, że teza badawcza została zweryfikowana pozytywnie oraz, że cel rozprawy osiągnięto. Należy jednak zaznaczyć, że chociaż po raz pierwszy uzyskano selektywną metalizację prądową, modyfikowanych laserowo kompozytów polimerowych zawierających Cu(F) i Sn, to uzyskane prądowo warstwy metaliczne nie były w pełni ciągłe, i nie pokryły całej napromienionej powierzchni. Z tych względów wskazać można dalsze kierunki eksploracji prac badawczych, które dogłębnie pozwoliłyby na poznanie zaobserwowanych problemów. W pierwszej kolejności należałoby rozszerzyć badania nad składem kompozytu, stosując inne osnowy polimerowe i dodatki przewodzące, jak również w szerszym zakresie zbadać wpływ parametrów promieniowania

laserowego na odsłonięte cząstki przewodzących wypełniaczy oraz na ich „laserowe lutowanie”. Następnie należałoby wykonać w szerszym zakresie parametrów elektrycznych próby metalizowania prądowego aby szczegółowo dookreślić optymalne warunki procesu galwanizacji, jak również zbadać wpływ dodatków czynnych powierzchniowo do kąpieli metalizacyjnej na stan powierzchni warstwy osadzanej.

7. STRESZCZENIE

Przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej było określenie i próba rozwiązania głównych problemów metalizowania prądowego kompozytów polimerowych poprzez dobór napelniaczy przewodzących, określenie ich zawartości w termoplastycznych osnowach polimerowych, oraz odpowiednie napromienienie laserowe. Celem doboru napelniaczy oraz modyfikacji laserowej było uzyskanie lokalnego wzrostu przewodności elektrycznej i skutecznej metalizacji prądowej takich kompozytów. Ponadto, opracowane kompozyty charakteryzowały się właściwościami ekranującymi promieniowanie elektromagnetyczne.

Na podstawie dostępnej literatury przedmiotu przeanalizowano teoretyczne zagadnienia związane z tematem rozprawy. Obejmują one problemy związane z obecnie stosowanymi w przemyśle metodami metalizowania tworzyw polimerowych, metalizowaniem polimerów „przewodzących strukturalnie”, doboru napelniaczy przewodzących dla kompozytów polimerowych oraz metalizowanie prądowe kompozytów polimerowych. Omówiono parametry i warunki przeprowadzania galwanicznego osadzania powłok na metalach jako pewnego rodzaju odniesienia dla metalizacji prądowej polimerów. Do realizacji tezy niniejszej rozprawy zastosowano takie techniki badawcze jak: analiza termiczna, badania zwilżalności oraz swobodnej energii powierzchniowej, badania właściwości mechanicznych w tym wytrzymałość na rozciąganie oraz dynamiczną analizę mechaniczną, określono wytrzymałość złącz adhezyjnych, badania właściwości elektrycznych w tym: badania rezystywności powierzchniowej, przenikalności elektrycznej, badania skuteczności ekranowania pola elektromagnetycznego, badania morfologii powierzchni oraz badania składu chemicznego EDX.

Badania w niniejszej rozprawie zostały podzielone na dwie główne części: badania wstępne oraz badania zasadnicze. W badaniach wstępnych przebadano najbardziej popularne materiały polimerowe (ABS, PS, PLA, PA6, PET, PC) w celu wyboru osnowy najbardziej podatnej na ablację laserową. W badaniach użyto lasera Nd:YAG emitującego promieniowanie o długości fali 1064 nm. Rezultatem tej części badań było wybranie ABS jako materiału na osnowę kompozytu. Następnie wykonano kompozyty o osnowie ABS zawierające domieszki przewodzące: GNP, CB, CNF, CNT, Cu(F), Cu(P), CuZn oraz Sn. Wykonano badania rezystywności powierzchniowej kompozytów oraz wpływu promieniowania laserowego na wartość rezystywności powierzchniowej. Rezultatem badań wstępnych było wybranie

kompozytu o osnowie ABS wraz z domieszkami: proszkiem cyny oraz włóknami miedzi. Kompozyty te były przedmiotem badań zasadniczych.

W badaniach zasadniczych wytworzone kompozyty zostały poddane szczegółowej analizie termicznej, badaniom właściwości mechanicznych, chemicznych, elektrycznych oraz morfologii powierzchni. Rezystywność powierzchniowa tych kompozytów charakteryzuje się wartością typową dla dielektryków, co umożliwia ich stosowanie jako podłoża dla ścieżek przewodzących prąd elektryczny w układach elektrycznych, elektronicznych czy mechatronicznych. Wprowadzone domieszki przewodzące do osnowy kompozytu zwiększają istotnie skuteczność ekranowania pola elektromagnetycznego. Stwarza to potencjalne możliwości zastosowania tego kompozytu jako obudowy, przegrody czy ekrany ograniczających wpływ pola elektromagnetycznego, zarówno na sprzęt elektroniczny jak i ludzi, w sektorze przemysłowym (radiotechnicznym, elektrotechnicznym, elektronicznym) oraz militarnym. Część rozprawy doktorskiej jest przedmiotem zgłoszenia patentowego w Urzędzie Patentowym pod numerem P.442699 oraz przed Europejskim Urzędem Patentowym pod numerem EP.23168818.

Do modyfikacji kompozytów zastosowano dwa typy laserów: Nd:YAG o długości fali 1064 nm, oraz femtosekundowy Jasper X0-20 o podstawowej długości fali 1030 nm wraz z modułem do generacji wyższych harmonicznym HGM o długości fali 343 nm. Dokonano analizy porównawczej rezultatów modyfikowania powierzchni kompozytów promieniowaniem IR ($\lambda=1030$ nm), UV ($\lambda=343$ nm) oraz modyfikowanych najpierw promieniowaniem UV a następnie IR. Dokonano również analizy porównawczej efektów metalizowania prądowego powierzchni kompozytów modyfikowanych UV a następnie IR dla różnych parametrów wiązki lasera. Na podstawie otrzymanych wyników badań stwierdzono, że kompozyty o osnowie ABS, domieszkowane mieszaniną włókien miedzi oraz proszku cyny w proporcjach 15% obj. Cu(F) i 10% obj. Sn lub 12,5% obj. Cu(F) i 12,5% obj. Sn umożliwiają selektywne, prądowe metalizowanie powierzchni kompozytu, po wcześniejszym zmodyfikowaniu warstwy wierzchniej promieniowaniem laserowym o długości fali 343 nm a następnie 1030 nm.

**The doctoral dissertation of M.Sc. Eng. Piotr Augustyn entitled:
Laser-modified and current metallized thermoplastic polymer
composites with electromagnetic field shielding properties.**

ABSTRACT

The subject of this dissertation was to identify and attempt to solve the main problems of the current metallisation of polymer composites by selecting conductive fillers, determining their content in thermoplastic polymer matrices, and appropriate laser irradiation. The aim of the filler selection and laser modification was to achieve a local increase in electrical conductivity and effective current metallisation of such composites. Furthermore, the developed composites were characterised by electromagnetic radiation shielding properties.

Based on the available literature, theoretical issues related to the topic of the dissertation were analysed. These include problems related to the methods of metallization of polymeric materials currently used in industry, metallization of "structurally conductive" polymers, selection of conductive fillers for polymer composites and current metallization of polymer composites. The parameters and conditions for performing electroplated deposition of coatings on metals were discussed as a kind of reference for the current metallization of polymers. To realise the thesis of this dissertation, research techniques such as thermal analysis, wettability and surface free energy studies, mechanical properties studies including tensile strength and dynamic mechanical analysis, adhesion bond strength determination, electrical properties studies including surface resistivity studies, electrical permeability studies, electromagnetic field shielding effectiveness studies, surface morphology studies and EDX chemical composition studies were used.

The research in this dissertation was divided into two main parts: preliminary research and fundamental research. In the preliminary research, the most common polymeric materials (ABS, PS, PLA, PA6, PET, PC) were studied to select the matrix most suitable for laser ablation. An Nd:YAG laser emitting radiation with a wavelength of 1064 nm was used in the study. The result of this part of the research was the selection of ABS as the composite matrix material. ABS matrix composites containing conductive dopants were then made: GNP, CB, CNF, CNT, Cu(F), Cu(P), CuZn and Sn. The surface resistivity of the composites and the effect of laser radiation on the surface resistivity value were investigated. The result of the preliminary

research was the selection of an ABS matrix composite with admixtures: tin powder and copper fibres. These composites were the subject of fundamental research.

In the fundamental studies, the produced composites were subjected to a detailed analysis of thermal, mechanical, chemical, and electrical properties and surface morphology. The surface resistivity of these composites is characterised by a value typical of dielectrics, which allows them to be used as substrates for electrically conductive paths in electrical, electronic or mechatronic systems. The conductive dopants introduced into the composite matrix significantly increase the electromagnetic field shielding effectiveness. This makes it possible to use the composite as casings, baffles or screens limiting the impact of electromagnetic fields, both on electronic equipment and people, in the industrial (radio-technical, electrotechnical, electronic) and military sectors. Part of the dissertation is the subject of a patent application at the Patent Office under number P.442699 and before the European Patent Office under number EP.23168818.

Two types of lasers were used to modify the composites: a Nd:YAG with a wavelength of 1064 nm, and a femtosecond Jasper X0-20 with a basic wavelength of 1030 nm together with a module for the generation of higher harmonics HGM with a wavelength of 343 nm. A comparative analysis of the results of modifying the surface of composites with IR($\lambda=1030$ nm), UV($\lambda=343$ nm) and those modified first with UV and then with IR radiation was performed. A comparative analysis of the surface metallisation effects of composites modified with UV and then IR for different laser beam parameters was also carried out. Based on the results obtained, it was found that ABS matrix composites doped with a mixture of copper fibres and tin powder in proportions of 15% vol. Cu(F) and 10% vol. Sn or 12.5% vol. Cu(F) and 12.5 vol. Sn enable selective current metallization of the composite surface, after prior modification of the surface layer with laser radiation at 343 nm followed by 1030 nm.

8. LITERATURA

1. Mehdizadeh M, Khorasanian M, Baghal S, (2018) Direct electroplating of nickel on ABS plastic using polyanilinesilver surface composite synthesized using different acids. *J Coat Technol Res.* <https://doi.org/10.1007/s11998-018-0075-2>.
2. Guo RH, Jiang SQ, Yuen CWM, Ng MCF, (2009) An alternative process for electroless copper plating on polyester fabric. *J Mater Sci Mater Electron* 20:33–38.
3. Li D., Goodwin K, Yang C, (2008) Electroless copper deposition on aluminum–seeded ABS plastics. *J Mater Sci* 43:7121–7131. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-3031-1>.
4. Domenech SC Jr, Lima E, Drago V, De Lima JC, Borges Jr NG, Avila AOV., Soldi V, (2003) Electroless plating of nickel–phosphorous on surface-modified poly(ethylene terephthalate) films. *Appl Surf Sci* 220:238–250.
5. Kern W, Schuegraf K, (2001) Deposition Technologies and Applications: Introduction and Overview, *Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques* (Second Edition), William Andrew Publishing, <https://doi.org/10.1016/B978-081551442-8.50006-7>.
6. Celozzi S, Araneo R, Lovat G (2008) Electromagnetic shielding. Wiley Inc, Hoboken.
7. Gryz K, Karpowicz J, Kurczewska A, Stefko A (2009) Ograniczenie ryzyka zawodowego przy źródłach pól elektromagnetycznych – przegląd wybranych materiałów barierowych. *Bezpieczeństwo Pracy* 3:22–26.
8. Indulski IA (1987) Kryteria zdrowotne środowiska. Fale radiowe i mikrofae, PZWL, Warszawa.
9. Franke J, (1995) Integrierte Entwicklung neuer Produktund Produktionstechnologien fur raumliche spritzgegossene Schaltungstrager (3-D MID), Dissertation, Erlangen.
10. Mai TT, Schultze JW, Staikov G, Munoz AG (2005) Mechanism of galvanic metallization of CoS—activated insulating polymer surfaces. *Thin Solid Films* 488:321–328.
11. Żenkiewicz M (2000) Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielocząsteczkowych, WNT, Warszawa.
12. Hjertberg T, Sultan B. Å, Sörvik EM (2003) The effect of corona discharge treatment of ethylene copolymers on their adhesion to aluminium, *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, 37, 1183 – 1195.
13. Stepczyńska M, Żenkiewicz M (2009) Praktyczne aspekty modyfikowania warstwy wierzchniej materiałów polimerowych metodą wyładowań koronowych, *Przetwórstwo Tworzyw* 2009, 15, 7 – 11.
14. Ebnesajjad S (2006) *Surface Treatment of Materials for Adhesion Bonding*, William Andrew Publishing, Norwich 2006.

15. Ge J, Turunen MPK, Kivilahti JK (2003) Surface modification and characterization of photodefinable epoxy/copper systems, *Thin Solid Films* 2003, 440, 198–207.
16. Horn H, Beil S, Wesner DA, Weichenhain R, Kreutz EW (1999) Excimer laser pretreatment and metallization of polymers, *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B* 1999, 151, 279–284.
17. Siau S, Vervaet A, Schacht E, Demeter U, Van Calster A (2006) Epoxy polymer surface modification through wet – chemical organic surface synthesis for adhesion improvement in microelectronics, *Thin Solid Films* 2006, 495, 348–356.
18. Tracton A.A (2006) *Coatings technology handbook*, CRC Press, Boca Raton 2006.
19. Baldan A (2004) Adhesively – bonded joints and repairs in metallic alloys, polymers and composite materials: Adhesives, adhesion theories and surface pretreatment, *J. Mater. Sci.* 2004, 39, 1–49.
20. Charbonnier M, Romand M, Harry E, Alami M (2001) Surface plasma functionalization of polycarbonate: Application to electroless nickel and copper plating, *J. Appl. Electrochem.* 2001, 31, 57–63.
21. Yang GH, Kang ET, Neoh KG, Zhang Y, Tan KL (2001) Electroless deposition of copper on polyimide films modified by surface graft copolymerization with nitrogen – containing vinyl monomers, *Colloid Polym. Sci.* 2001, 279, 745–753.
22. Tracton AA (2006) *Coatings technology handbook*, CRC Press, Boca Raton 2006.
23. Aronson C.L, Beholz L.G, Beloskur D, Burland B, Perez J (2005) New pathways for modifying the surface of high density polyethylene: chemically benign adhesion promotion and subsequent reactivity, *Polym. Bull.* 2005, 53, 401–412.
24. Finson E, Kaplan S. L (1997) *Surface Treatment*, The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology, Second Edition, John Wiley & Sons 1997.
25. Gallagher R.S (1995) Manual Cleaning Relies on Solvent Alternatives, *Prec. Clean. – Mag. Critic. Cleaning Technol.* 1995, 29 – 37.
26. Gilbertson T.J (1992) Mixing Water with Electrical Energy: Successful Printing with Water - Based Inks, *Polym. Laminat. Coat.* 1992, 75, 137 – 143.
27. Kim G.G, Kang J.A, Kim J.H, Kim S.J, Lee N.H, Kim S.J (2006) Metallization of polymer through a novel surface modification applying a photocatalytic reaction, *Surf. Coat. Technol.* 2006, 201, 3761–3766.
28. De Bruyn K, Van Stappen M, De Deurwaerder H, Rouxhet L. Celis J.P (2003) Study of pretreatment methods for vacuum metallization of plastics, *Surf. Coat. Technol.* 2003, 163 – 164, 710–715.
29. Żenkiewicz M, Rytlewski P, Malinowski R (2010) Compositional, physical and chemical modification of polylactide, *J. Achiev. Mater. Manufac. Eng.* 2010, 43, 192 – 199.
30. Stryczewska H, (2009) *Technologie plazmowe w energetyce i inżynierii środowiska*, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin 2009.

31. Celiński Z (1980) *Plazma*, PWN, Warszawa 1980.
32. Orajewski W.N (1989) *Plazma na Ziemi i w kosmosie*, PWN, Warszawa 1989.
33. Kordus A (1985) *Plazma. Właściwości i zastosowania w technice*, WNT, Warszawa 1985.
34. Musielok J. (2002) O wyznaczaniu stałych atomowych na podstawie analizy promieniowania niskotemperaturowej plazmy, *Postępy fizyki* 2002, 53, 132 – 136.
35. Akishev Y. S, Grushin M. E, Monich A.E, Napartovich A. P, Trushkin N. I (2003) One - Atmosphere Argon Dielectric-Barrier Corona Discharge as an Effective Source of Cold Plasma for the Treatment of Polymer Films and Fabrics, *High Energy Chem.* 2003, 37, 286 – 291.
36. Slepíčka P, Vasina A, Kolská Z, Luxbacher T, Malinsky P, Macková A, Švorčík V (2010) Argon plasma irradiation of polypropylene, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 2010, 268, 2111 – 2114.
37. Żenkiewicz M, Gołębiewski J (1998) Charakterystyka procesu modyfikowania tworzyw wielkocząsteczkowych za pomocą plazmy niskotemperaturowej, *Polimery* 1998, 43, 351 – 358.
38. Bárdos L, Baránková H (2010) Cold atmospheric plasma: Sources, processes, and applications, *Thin Solid Films* 2010, 518, 6705 – 6713.
39. Stamm M (2007) *Polymer Surfaces and Interfaces. Characterization, Modification and Applications*, Springer, New York 2007.
40. Inagaki N (1996) *Surface Modification and Plasma Polymerization*, CRC Press, Boca Raton 1996.
41. Rytlewski P, Żenkiewicz M (2007) Laserowe modyfikowanie materiałów polimerowych. Cz. I. Fizyczne podstawy działania i kryteria doboru laserów, *Polimery* 2007, 52, 243–250.
42. Wirth P (2003) *Introduction to Industrial Laser Materials Processing*, RoFin, Hamburg 2003.
43. Katayama S, Horiike M, Hirao K, Tsusumi N (2002) *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* 2002, 40, 2800.
44. Ziman J.M (1977) *Wstęp do teorii ciała stałego*, PWN, Warszawa 1977.
45. Baudach S (2001) *Materialbearbeitung schwachabsorbierender Polymere mit NIR-Femtosekunden-Laserpulsen*, Rozprawa doktorska, University of Technology, Berlin 2001.
46. Frerichs H, Stricker J, Wesner D.A, Kreutz E.W (1995) Laser-induced surface modification and metallization of polymers, *Appl. Surf. Sci.* 1995, 86, 405.
47. Petit S, Laurens P, Amouroux J, Arefi-Khonsari F (2000) *Appl. Surf. Sci.* 2000, 168, 300.

- 48 Krüger J., Kautek W (2004) Ultrashort Pulse Laser Interaction with Dielectrics and Polymers Adv. Pol. Sci. 2004, 168, 247.
- 49 Chrisey D.B, Piqué A, McGill R.A, Horwitz J.S, Ringeisen B.R (2003) Laser deposition of polymer and biomaterial films, Chem. Rev. 2003, 103, 553.
50. Sahraoui B, Chevalier R, Rivoire G, Zarembo J, Salle M (1997) Nonlinear optical properties of new hyper-tetrathiafulvalene derivatives: saturable absorption and degenerate four-wave mixing, Optics Communications 1997, 135, 109.
51. Srinivasan R, Braren B, Dreyfus R.W (1987) Ultraviolet laser ablation of polyimide films, J. Appl. Phys. 1987, 61, 372.
52. Qin Z, Zhang J, Zhou H, Song Y, He T (2000) Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 2000, 170, 406.
53. Sauerbrey R., Pettit G (1989) Theory for the etching of organic materials by ultraviolet laser pulses, Appl. Phys. Lett. 1989, 55, 421.
54. Kuper S., Stuke M (1989) UV-excimer-laser ablation of polymethylmethacrylate at 248 nm: Characterization of incubation sites with Fourier transform IR- and UV-Spectroscopy, Appl. Phys. Lett. 1989, 54, 51.
55. Kosmidis C.E., Skordoulis C.D (1993) Dopant-enhanced ablation of nitrocellulose by a nitrogen laser, Appl. Phys. A. 1993, 56, 64.
56. Dabin S (2002) Surface modification of LDPE film by CO₂ pulsed laser irradiation, Europ. Polym. J. 2002, 38, 2489.
57. Żenkiewicz M, Czupryńska J (2003) Wybrane zagadnienia modyfikowania radiacyjnego materiałów polimerowych, Wydawnictwo Akademii Bydgoskiej, Bydgoszcz 2003.
58. Ardelean H, Petit S, Laurens P, Marcus P, Arefi-Khonsari F (2005) Effects of different laser and plasma treatments on the interface and adherence between evaporated aluminium and polyethylene terephthalate films: X-ray photoemission, and adhesion studies, Appl. Surf. Sci., 2005, 243, 304.
59. Zeng J, Netravali A.N (2006) Effects of XeCl excimer laser treatment of Vectran® fibers and their adhesion to epoxy resin, J. Adhesion Sci. Technol. 2006, 20, 387.
60. Fouassier J.P, Rabek J.F (1990) Laser in Polymer Science and Technology: Application, vol. 3, CRC Press, Boca Raton 1990.
61. Bäuerle D (2000) Laser Processing and Chemistry, Springer, Berlin 2000.
62. Pączkowski J (2003) Fotochemia Polimerów: Teoria i Zastosowanie, Wydawnictwo UMK, Toruń 2003.
63. Anisimov S.I., Khokhlov V.A. (1995) Instabilities in Laser-Matter Interaction CRC Press, Boca Raton 1995.
64. Rytlewski P, Żenkiewicz M (2007) Laserowe modyfikowanie materiałów polimerowych. Cz. II. Reakcje indukowane światłem laserowym, Polimery 2007, 52, 403–410.

65. Srinivasan V, Smrtic M.A, (1986) Excimer laser etching of polymers, J. Appl. Phys. 1986, 59, 3861.
66. Dyer P.E, Sidhu J (1986) Excimer laser polymer ablation: twenty years on, J. Appl. Phys. 1986, 57, 1420.
67. Jaleh B, Parvin P, Katoozi M, Zamani Z, Zare A (2005) Etching microscopic defects in polycarbonate due to high dose ArF or KrF laser exposure, Radiat. Measur. 2005, 40, 731.
68. Rytlewski P, Żenkiewicz M (2007) Laserowe modyfikowanie materiałów polimerowych. Cz. III. Ablacja laserowa i zmiany struktury geometrycznej powierzchni, Polimery 2007, 52, 634–639.
69. Ozdemir M, Sadikoglu H (1998) A new and emerging technology: Laser-induced surface modification of polymers, Trends in Food Sci. and Technol. 1998, 9, 159.
70. Lippert T, Nakamura T, Niino H, Yabe A, Laser induced chemical and physical modifications of polymer films: dependence on the irradiation wavelength, Appl. Surf. Sci. 1997, 109/110, 227.
71. Laurens P, Bouali M.O, Sadras M.B. (2000) Characterization of modifications of polymer surfaces after excimer laser treatments Appl. Surf. Sci. 2000, 154-155, 211.
72. Pettit G.H, Sauerbrey R, (1993) Pulsed ultraviolet laser ablation, Appl. Phys. A 1993, 56, 51.
73. Sauerbrey R, Pettit G.H, (1989) Theory for the etching of organic materials by ultraviolet laser pulses Appl. Phys. Lett. 1989, 55, 421.
74. Castex M.C, Bityurin N, Olivero C, Muraviov S, Bronnikowa N, Riedel D (2000) VUV laser ablation of polymers: Photochemical aspect, Appl. Surf. Sci. 2000, 168, 175.
75. Slepicka P, Rebollar E, Heitz J, Svorcik V (2008) Gold coatings on polyethyleneterephthalate nano – patterned by F₂ laser irradiation, Appl. Surf. Sci. 2008, 254, 3585–3590.
76. Chen D, Lu Q, Zhao Y (2006) Laser – induced site – selective seeding on polyimide for electroless copper plating, Appl. Surf. Sci. 2006, 253, 1573–1580.
77. Mattox D.M (1998) Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing. Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control, Noyes Publication, Westwood 1998.
78. Mubarak A, Hamzah E, Toff M.R.M (2005) Review of physical vapour deposition (PVD) techniques for hard coating, J. Mekanikal 2005, 20, 42–51.
79. Forster J, Gopalraja P, Gung T.J, Sundarrajan A, Fu X, Hammond N, Fu J, Kelkar U, and Bhatnagar A (2005) A PVD based barrier technology for the 45 nm mode, Microelectr. Eng. 2005, 82, 594–599.

80. Piszczyk P, Radtke A, Łukasiak Z, Kaczmarek H, Czerniawski T (2016) Nanomateriały wytwarzane z fazy gazowej i polimeryczne nanokompozyty, Seminarium – Laboratorium.
81. Burakowski T, and Wierzchoń T (1995) Inżynieria powierzchni metali, WNT, Warszawa 1995
82. Grigorov G.I, Grigorov K.G, Sporken R, Caudano R (1996) Ion – induced densification of PVD films – a choice of the optimum density of ion bombardment, Appl. Phys. A 1996, 63, 399–401.
83. Wang B, Eberhardt W, Kuck H (2006) Plasma pretreatment of liquid crystal polymer and subsequent metallization by PVD, Vacuum 2006, 81, 325–328.
84. Dietzel Y, Przyborowski W, Nocke G, Offermann P, Hollstein F, Meinhardt J (2000) Investigation of PVD arc coatings on polyamide fabrics, Surf. Coat. Technol. 2000, 135, 75–81.
85. Wagner A.J, Wolfe G.M, Fairbrother D.H (2003) Reactivity of vapor – deposited metal atoms with nitrogen – containing polymers and organic surfaces studied by in situ XPS, Appl. Surf. Sci. 2003, 219, 317–328.
86. Ektessabi A.M, Hakamata S (2000) XPS study of ion beam modified polyimide films, Thin Solid Films 2000, 377–378, 621–625.
87. Wang B, Eberhardt W, Kuck H (2005) Adhesion of PVD layers on liquid crystal polymer pretreated by oxygen – containing plasma, Vacuum 2005, 79, 124–128.
88. Dobrzański L.A (2006) Materiały inżynierskie i projektowanie materiałowe. Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo, WNT, Warszawa 2006.
89. Moraczewski K, Żenkiewicz M (2009) Wybrane metody metalizowania tworzyw polimerowych, Przetwórstwo Tworzyw. 2009, 2, 16 – 23.
90. Jones A.C, Hitchman M.L (2009) Chemical Vapour Deposition Precursors, Processes and Applications, The Royal Society of Chemistry, Cambridge 2009.
91. Dobrzański L.A (2009) Kształtowanie struktury i właściwości powierzchni materiałów inżynierskich i biomedycznych, International OCSCO World Press, Gliwice 2009.
92. Blackman C.S, Carmalt C.J, Parkin I.P, O'Neill S.A, Molloy K.C, Apostolico L (2003) Chemical vapour deposition of crystalline thin films of tantalum phosphide, Mater. Lett. 2003, 57, 2634–2636.
93. Mai T.T, Schultze J.W, Staikov G (2004) Relation between surface preconditioning and metal deposition in direct galvanic metallization of insulating surfaces, J. Solid State Electrochem. 2004, 8, 201–208.
94. Doppelt P (1997) Copper CVD precursors and processes for advanced metallization, Microelectr. Eng. 1997, 37/38, 89–95.

95. Martin L, Esteve J, Borros S (2004) Growth vs. nucleation of conducting polymers thin films obtained by plasma – enhanced chemical vapor deposition, *Thin Solid Films* 2004, 451–452, 74–80.
96. Devi A, Shivashankar S.A (1998) Thermal chemical vapour deposition of copper films from copper ethylacetoacetate microstructure and electrical resistivity, *Journal of Materials Science Letters* 17, 1998, 367 – 369,
97. Kada. T, Ishikawa M, Machida H, Ogura A, Ohshita Y, Soai K (2005) Volatile CVD precursors for Ni film: cyclopentadienylallylnickel, *J. Crystal Growth* 2005, 275, e1115-e1119.
98. Norman J.A.T, Perez M, Schultz S.E, Waechtler T (2008) New precursors for CVD copper metallization, *Microelectr. Eng.* 2008, 85, 2159–2163.
99. Park J, Sudarshan T.S (2001) *Chemical Vapor Deposition*, ASM International, Russell 2001.
100. Norman J.A.T, Perez M, Schultz S.E, Waechtler T. (2008) New precursors for CVD copper metallization, *Microelectr. Eng.* 2008, 85, 2159–2163.
101. Carraro C, Maboudian R, Magagnin L (2007) Metallization and nanostructuring of semiconductor surfaces by galvanic displacement processes, *Surf. Sci. Rep.* 2007, 62, 499–525.
102. Brenner A, Riddell G.E, U.S. Patent 2532284 (5 Gru. 1950).
103. Żenkiewicz M, Moraczewski K, Rytlewski P, Stepczyńska M, Jagodziński B (2017) Metalizowanie bezprądowe tworzyw polimerowych, *Polimery.* 2017, 3, 161 – 236.
104. Paunovic M, Schleinger M (2006) *Fundaments of electrochemical deposition*, Wiley Interscience, Hoboken 2006.
105. Praca Zbiorowa, *Poradnik Galwanotechnika*, WNT, Warszawa 2002.
106. Goodwin D. Li, K, Yang C (2008) Electroless copper deposition on aluminum-seeded ABS plastics, *J Mater Sci*, 2008, 43, 7121–7131.
107. Siau S, Vervaet A, Schacht E, Demeter U, Van Calster A (2006) Epoxy polymer surface modification through wet – chemical organic surface synthesis for adhesion improvement in microelectronic, *Thin Solid Films* 2006, 495, 348–356.
108. Devaraj G, Guruviah S, Seshadri S.K, (1990) Pulse plating, *Materials Chemistry and Physics*, Volume 25, Issue 5, 1990, Pages 439-461, ISSN 0254-0584, [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(90\)90111-M](https://doi.org/10.1016/0254-0584(90)90111-M).
109. Hosokawa K, Matsunaga M, (2009) Pulse Plating, *Journal of the Metal Finishing Society of Japan*, 1983, Volume 34, Issue 3, Pages 98-105, Released on J-STAGE October 30, 2009, Online ISSN 1884-3395, Print ISSN 0026-0614, <https://doi.org/10.4139/sfj1950.34.98>.
110. Hryniewicz T, (1999) *Technologia powierzchni i powłok*, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, 1999, ISBN 83-87424-80-3.

111. Minczewski J, and Marczenko Z, (2020) *Chemia analityczna*, PWN, Warszawa 2020, vol. 1 and vol.2.
112. Jones L, Atkins P, (2019) *Chemia ogólna — cząsteczki, materia, reakcje*, PWN, Warszawa 2019.
113. Nezakati T, Seifalian A, Tan A, Seifalian A.M, (2018) *Conductive Polymers: Opportunities and Challenges in Biomedical Applications*, *Chemical Reviews*, 2018, 118(14), 6766–6843. <http://doi:10.1021/acs.chemrev.6b00275>.
114. Kumar D, Sharma R.C, (1998) *Advances in conductive polymers*, *European Polymer Journal*, 1998, 34(8), 1053–1060.
115. Lam J.W.Y, Tang B.Z, (2005) *Functional Polyacetylenes*, *Acc. Chem. Res.* 2005, 38, 745-754.
116. Rosen B.M, Wilson C. J, Wilson D.A, Peterca M, Imam M.R, Percec V, (2009) *Dendron-Mediated Self-Assembly, Disassembly, and SelfOrganization of Complex Systems*, *Chem. Rev.* 2009, 109, 6275-6540.
117. Yashima E, Maeda K, Iida H. Furusho Y, Nagai K, (2009) *Helical Polymers: Synthesis, Structures, and Functions*, *Chem. Rev.* 2009, 109, 6102-6211.
118. Mao Y, Xu H.P, Zhao H, Yuan W.Z, Qin A, Yu Y, Faisal M, Xiao A.Z, Sun J.Z, Tang B.Z, (2011) *Composites of Quaternized Poly(pyridylacetylene) and Silver Nanoparticles: Nanocomposite Preparation, Conductivity, and Photoinduced Patterning*, *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 13627-13633
119. Masuda T, Higashimura T, (1984) *Synthesis of High Polymers from Substituted Acetylenes: Exploitation of Molybdenum- and TungstenBased Catalysts*, *Acc. Chem. Res.*, 1984, 17, 51-56.
120. Akagi K, Helical A, (2009) *Polyacetylene: Asymmetric Polymerization in a Chiral Liquid-Crystal Field*, *Chem. Rev.*, 2009, 109, 5354-5401.
121. Liu J, Lam J.W.Y, and Tang B.Z, (2009) *Acetylenic Polymers: Syntheses, Structures, and Functions*, *Chem. Rev.*, 2009, 109, 5799-5867.
122. Saechtling H, (2008) *Tworzywa sztuczne – poradnik*, WNT, Warszawa 2008
123. MacDiarmid A.G, Heeger A.J, (1980) *Organic metals and semiconductors: The chemistry of polyacetylene, (CH)_x, and its derivatives*, *Synthetic Metals*, 1980, 1(2), 101–118. [http://doi:10.1016/0379-6779\(80\)90002-8](http://doi:10.1016/0379-6779(80)90002-8)
124. Schopf G, Kossmehl G, (1997) *Polythiophenes – Electrically Conductive Polymers*, *Adv. Polym. Sci.* 1997, 129. DOI: 10.1007/BFb0111619
125. Gondek E, Sanetra J, Armatys P, Nizioł J, Chaczaturian K, Danel A, (2004) *Nowe pirazolochinoliny i ich zastosowanie w organicznych diodach elektroluminescencyjnych z poli(n-winylokarbazolem) w charakterze matrycy*, *Polimery* 2004, 49, 163-170.

126. Leclerc M, and Faid K, (1997) Electrical and Optical Properties of Processable Polythiophene Derivatives: Structure-Property Relationships, *Adv. Mater.*, 1997, 9, 1087-1094
127. Li X.G, Huang M.R, Duan W, and Yang Y.L, (2002) Novel Multifunctional Polymers from Aromatic Diamines by Oxidative Polymerizations, *Chem.Rev.* 2002, 102, 2925-3030
128. Guimard N.K, Gomez N, Schmidt C.E, (2007) Conducting Polymers in Biomedical Engineering, *Prog. Polym. Sci.* 2007, 32, 876-921
129. Fonner J.M, Schmidt C.E, Ren P.A, (2010) Combined Molecular Dynamics and Experimental Study of Doped Polypyrrole, *Polymer* 2010, 51, 4985-4993.
130. Chaturvedi V, Tanaka S, Kaeriyama K, (1992) Preparation of poly(p-phenylene) via processable precursors, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1992, 22, 1658. <http://doi:10.1039/c39920001658>
131. Gibas E, (2016) Polimery i dodatki przewodzące, *Przetwórstwo Tworzyw* 2016, 6, 519-529
132. Rasmussen S.C, (2017) The Early History of Polyaniline: Discovery and Origins, *Substantia* 2017, 1(2): 99-109. doi: 10.13128/substantia-30
133. Kargirwar S.R, Thakare S.R, Choudhary M.D, Kondawar S.B, Dhakate S.R, (2011) Morphology and Electrical Conductivity of Self-doping Polyanilines Synthesized via Selfassembly, *Process, Adv. Mater. Lett.* 2011, 2, 397-401
134. Tiwari A, Kumar R, Prabakaran M, Pandey R.R, Kumari P, Chaturvedi A, Mishra A.K, (2010) Nanofibrous Polyaniline Thin Film Prepared by Plasma-Induced Polymerization Technique for Detection of NO₂ Gas, *Polym. Adv. Technol.* 2010, 21, 615-620.
135. Long Y, Chen Z, Wang N, Li J, Wan M, (2004) Electronic Transport in PANI-CSA/ PANI-DBSA Polyblends, *Phys. B* 2004, 344, 82-87.
136. Lee I.S, Lee J.Y, Sung J.H, Choi H.J, (2005) Synthesis and Electrorheological Characteristics of Polyaniline-Titanium Dioxide Hybrid Suspension, *Synth. Met.* 2005, 152, 173-176.
137. Lövenich W, (2014) PEDOT-properties and applications, *Polymer Science Series C* 2014, 56(1), 135-143.
138. Worfolk B.J, Andrews S.C, Park S, Reinspach J, Liu N, Toney M.F. and Bao Z, (2015) Ultrahigh electrical conductivity in solution-sheared polymeric transparent films, *PNAS* 2015, 112(46), 14138-14143. <http://doi:10.1073/pnas.1509958112>.
139. Yfantis DK, Kakos SI, Lamprakopoulos S, Depountis S, Yfantis CD (2006) Copper electrodeposition on insulators (plastics) using highly conductive polypyrrole films. *International conference on environment, ecosystems, and development, Venice, Italy*, (pp 20-22).

140. Hepel M, Chen Y-M, Stephenso R (1996) Effect of the composition of polypyrrole substrate on the electrodeposition of copper and nickel. *J Electrochem Soc* 143(2):498. <https://doi.org/10.1149/1.1836471>.
141. Danks TN, Slade RCT, Varcoe JR (2002) Comparison of PVDF- and FEP-based radiation-grafted alkaline anionexchange membranes for use in low temperature portable DMFCs. *J Mater Chem* 12(12):3371–3373.
142. Zouaoui A, Ste´phan O, Carrier M, Moutet JC (1999) Electrodeposition of copper into functionalized polypyrrole films. *J Electroanal Chem* 474(2):113–122. [https://doi.org/10.1016/s0022-0728\(99\)00310-1](https://doi.org/10.1016/s0022-0728(99)00310-1).
143. Bard AJ, Faulkner LR (2001) *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, Hoboken.
144. Nichols RJ, Schroer D, Meyer H (1995) An in situ scanning probe microscopy study of copper electrodeposition on conductive polypyrrole. *Electrochim Acta* 40(10):1479–1485. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(95\)00051-f](https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)00051-f).
145. De Leeuw DM, Kraakman PA, Bongaerts PFG, Mutsaers CMJ, Klaassen DBM (1994) Electroplating of conductive polymers for the metallization of insulators. *Synth Met* 66(3):263–273. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(94\)90076-0](https://doi.org/10.1016/0379-6779(94)90076-0).
146. Myalski J, Wieczorek J (2009) Właściwości kompozytów polimerowych zawierających cząstki srebra, *Kompozyty* 9(2):175–180.
147. Hansne A, Hinrichsen EL (1992) Some remarks on percolation. *Phys Scr* 44:55–61.
148. McLachlan DS (1988) Measurement and analysis of a model dual-conductivity medium using a generalised effective-medium theory, *J Phys C Solid State Phys* 21(8):1521–1532. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/21/8/025>.
149. Newnham RE, Skinner DP, Cross LE (1978) Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites. *Mater Res Bull* 13(5):525–536. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(78\)90161-7](https://doi.org/10.1016/0025-5408(78)90161-7).
150. Pal R (2007) On the Electrical Conductivity of Particulate Composites. *J Compos Materials*. <https://doi.org/10.1177/0021998307076489>.
151. Król IA, Redlich G, Obersztyn E, Fortuniak K, Maklewska E, Olejnik M, Bartczak A (2010) Surowce o właściwościach elektroprowadzących w wyrobach wysokospecjalistycznych. *Techniczne Wyroby Włókiennicze* 18:12.
152. Renishaw (2020) Proszki metali do wytwarzania przyrostowego. <https://www.renishaw.pl/pl/proszki-metali-do-wytwarzania-przyrostowego-31457> dostęp 01.06.2020.
153. Mayer P, Kaczmar JW (2008) Właściwości i zastosowania włókien węglowych i szklanych. *Tworzywa Sztuczne i Chemia* 6:52–56.

154. Olszewski PK, Tarnawski I, Falkiewicz–Dulik M (2017) Synteza i właściwości elektroprzewodzące materiałów na bazie silikonu do zastosowań w przemyśle obuwniczym. *Technologia i Jakość Wyrobów* 62:4–16.
155. McCunney RJ, Muranko HJ, Long CM, Hamade AK, Valberg PA, Morfeld P (2012) Carbon Black. In: Bingham E, Cohrssen B, Powell CH (eds) *Patty's Toxicology*. Wiley, Hoboken. <https://doi.org/10.1002/0471435139.tox111.pub2>.
156. Singh M, Vander Wal R (2018) Nanostructure quantification of carbon blacks. *C* 5(1):2. <https://doi.org/10.3390/c5010002>.
157. Wang M-J, Gray CA, Reznick SR, Mahmud K, Kutsovsky Y (2003) Carbon black. *Encycl Polym Sci Technol*. <https://doi.org/10.1002/0471440264.pst477>.
158. Spahr ME, Gilardi R, Bonacchi D (2017) Carbon black for electrically conductive polymer applications. *Polym Polym Compos*. https://doi.org/10.1007/978-3-319-28117-9_32.
159. Rozpłoch F, Patyk J, Stankowski J (2007) Graphenes bonding forces in graphite. *Acta Physica Polonica* 112(3):557–562.
160. Geim AK, Kim P (2008) Carbon wonderland. *Sci Am* 298(4):90–97. <https://doi.org/10.1038/scientificamerican0408-90>.
161. Geim AK (2009) Graphene: status and prospects. *Science* 324(5934):1530–1534. <https://doi.org/10.1126/science.1158877>.
162. Novoselov KS, Jiang D, Schedin F, Booth TJ, Khotkevich VV, Morozov SV, Geim AK (2005) Two-dimensional atomic crystals. *PNAS* 102(30):10451–10453. <https://doi.org/10.1073/pnas.0502848102>.
163. Pereira VM, Castro-Neto AH, Peres NMR (2009) Tightbinding approach to uniaxial strain in graphene. *Phys RevB*. <https://doi.org/10.1103/physrevb.80.045401>.
164. Lee C, Wei X, Kysar JW, Hone J (2008) Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science* 321(5887):385–388. <https://doi.org/10.1126/science.1157996>.
165. Liao L, Lin YC, Bao M, Cheng R, Bai J, Liu Y, Duan X (2010) High-speed graphene transistors with a self-aligned nanowire gate. *Nature* 467(7313):305–308. <https://doi.org/10.1038/nature09405>.
166. Moser J, Barreiro A, Bachtold A (2007) Current-induced cleaning of graphene. *Appl Phys Lett* 91(16):163513. <https://doi.org/10.1063/1.2789673>.
167. Hebda M, Łopata A (2012) Grafen–Materiał Przyszłości. *Mechanika*, 109(8-M):45–53
168. Huczko A (2004) Nanorurki Węglowe: Czarne diamenty XXI wieku. Bel Studio, Warszawa.
169. Aqel A, El-Nour KMM, Ammar RAA, Al-Warthan A (2012) Carbon nanotubes, science, and technology part (I) structure, synthesis and characterization. *Arab J Chem* 5(1):1–23. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.08.022>.

170. Thostenson ET, Ren Z, Chou TW (2001) Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Compos Sci Technol* 61(13):1899–1912. [https://doi.org/10.1016/s0266-3538\(01\)00094-x](https://doi.org/10.1016/s0266-3538(01)00094-x).
171. Dobrzańska-Danikiewicz AD, Łukowiec D, Cichocki D, Wolany W (2020) Nanokompozyty złożone z nanorurek węglowych pokrytych Nanokryształami metali szlachetnych. <http://www.openaccesslibrary.com/vol22015/1.pdf>. Dostęp 15.08.2020.
172. Pietrzak Ł, Jeszka J (2010) Nanokompozyty polilaktyd/wielościennne nanorurki węglowe - otrzymywanie i właściwości elektryczne. *Polimery* 55:7–8.
173. Frąckowiak S, Kozłowski M (2010) Polimerowe kompozyty elektroprowadzące jako materiały o potencjale sensorycznym. *Polimery* 55:5.
174. Joseph J, Koroth AK, John DA, Sidpara AM, Paul J (2019) Highly filled multilayer thermoplastic/graphene conducting composite structures with high strength and thermal stability for electromagnetic interference shielding applications. *J Appl Polym Sci* 136(29):47792. <https://doi.org/10.1002/app.47792>.
175. Bigg DM (1979) Mechanical, thermal, and electrical properties of metal fiber-filled polymer composites. *Polym Eng Sci* 19(16):1188–1192. <https://doi.org/10.1002/pen.760191610>.
176. Biało D (2001) Wytwarzanie kompozytów w procesach metalurgii proszków. *Kompozyty* 1(1):89–92.
177. Naguchi H, Kakagawa T (2000) Development of high conductivity plastic using short copper fiber. *Seikei-Kakou* 12(2):111–114.
178. Halliday D (2009) *Podstawy fizyki*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2009, 137–139. ISBN 978-83-01-14076-2.
179. Gardiner FL, Carter EJ (2009) Polymer Electronics – A Flexible Technology. In: Michaeli W, Pfefferkorn T, Fagner J (eds) *Highly Conductive Plastics-Custom-formulated Functional Materials for Injection Mouldable Electronic Applications*. Smithers Rapra Technology, Shawbury, 43–56.
180. Flowers PF, Reyes C, Ye S, Kim MJ, Wiley BJ (2017) 3D printing electronic components and circuits with conductive thermoplastic filament. *Addit Manuf* 18:156–163. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2017.10.002>.
181. Islam A, Hansen HN, Tang PT (2017) Direct electroplating of plastic for advanced electrical applications. *CIRP Ann* 66(1):209–212. <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2017.04.124>.
182. Kim MJ et al (2019) One-step electrodeposition of copper on conductive 3D printed objects. *Addit Manuf* 27:318–326. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.03.016>.
183. Angel K, Tsang HH, Bedair SS, Smith GL, Lazarus N (2018) Selective electroplating of 3D printed parts. *Addit Manuf* 20:164–172. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.01.006>.

184. ASTM D3359-17 Standard test methods for rating adhesion by tape test (2021)
<https://www.astm.org/Standards/D3359.htm>.
185. Dupenne D, Lonjon A, Dantras E, Pierre' T, Lubineau M, Lacabanne C (2021) Carbon fiber reinforced polymer metallization via a conductive silver nanowires polyurethane coating for electromagnetic shielding. *J Appl Polym Sci*.
<https://doi.org/10.1002/app.50146>.
186. Cortes LQ, Lonjon A, Dantras E, Lacabanne C (2014) High-performance thermoplastic composites poly(etherketone ketone)/silver nanowires: Morphological, mechanical and electrical properties. Elsevier, Amsterdam.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.03.016>.
187. Sun Y, Yin Y, Mayers BT, Herricks T, Xia Y (2002) Uniform silver nanowires synthesis by reducing AgNO₃ with ethylene glycol in the presence of seeds and poly(vinylpyrrolidone). *Chem Mater* 14(11):4736–4745.
<https://doi.org/10.1021/cm020587b>.
188. Li J et al (2018) Direct activation of copper electroplating on conductive composite of polythiophene surface-coated with nickel nanoparticles. *Compos Part B Eng* 154:257–262. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.08.019>.
189. Phipps CR (2007) *Laser Ablation and its Applications*. Springer Nature, Switzerland,
https://books.google.pl/books?hl=pl&lr=&id=iQjSBwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA1&dq=laser+ablation+threshold+papers&ots=wE-NCGIL97&sig=JOVNPHfRi9QebMfK2h1moOdBtDo&redir_esc=y#v=onepage&q=laser%20ablation%20threshold%20papers&f=false, Dostęp 20.06.2024.
190. Rytlewski P (2015) *Studium laserowego i plazmowego modyfikowania warstwy wierzchniej materiałów polimerowych*. Wydawnictwo Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego, Bydgoszcz.
191. PN-EN ISO 11357-1:2002. *Tworzywa sztuczne. Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC). Zasady ogólne*.
192. Wunderlich B (2005) *Thermal Analysis of Polymeric Materials*. Springer-Verlag, Berlin 2005.
193. Pielichowski K (2009) *Dynamiczna analiza mechaniczna (DMA)*, Laboratorium 2009, 11–12, 50–52.
194. Menard K.P. (1999) *Dynamic Mechanical Analysis. A Practical Introduction*, CRC Press, Boca Raton 1999.
195. PN-EN ISO 11358:2004. *Tworzywa sztuczne. Temograwimetria (TG) polimerów. Zasady ogólne*.
196. PN EN ISO 527-1:1998. *Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu. Zasady ogólne*.
197. Koszkuł J (1998) *Materiały polimerowe*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1998.

198. ASTM D 4065 06. Standard Practice for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: Determination and Report of Procedures.
199. ASTM D4541. Standard test method for pull – off strength of coatings using portable adhesion testers.
200. PN – EN ISO 4624:2004. Farby i lakiery – próba odrywania do oceny przyczepności.
201. PN-EN ISO 25178-2:2012. Specyfikacje geometrii wyrobów (GPS) – Struktura geometryczna powierzchni: Przestrzenna – Część 2: Terminy, definicje i parametry struktury geometrycznej powierzchni.
202. PN-EN ISO 25178-6:2011. Specyfikacje geometrii wyrobów (GPS) – Struktura geometryczna powierzchni: Przestrzenna – Część 6: Klasyfikacja metod pomiaru struktury geometrycznej powierzchni.
203. Starzyński G, (2018) Wykorzystanie profilometrii 3D w badań kontaktu powierzchni, XXIV Seminarium – Nieniszczące Badania Materiałów, Zakopane 2018.
204. Romański P, Burdek M, Ciepiela W, Suliga M, Pilarczyk J (2003) Wpływ prędkości wyciskania n wybrane parametry chropowatości powierzchni wyciskanych profili ze stopu aluminium AlMgSi0,5, Hutnik – Wiadomości Hutnicze, 2003.
205. Lisowski M, Rzońca R (2003) Właściwości elektryczne Tarflenu. Pr Nauk Inst Pod Elektrotechniki i Elektrotechnologii Politech Wrocławskiej Konf Vol. 38:137–142.
206. IEC 93:1980. Methods of test for volume resistivity and surface resistivity of solid electrical insulating materials.
207. PN-88/E-04405. Materiały elektroizolacyjne stałe. Pomiary rezystancji.
208. ASTM D 257-99. Standard test methods for dc resistance or conductance of insulating materials.
209. Blythe AR (1984) Electrical resistivity measurements of polymer materials. Polym Test 4:195–209. [https://doi.org/10.1016/0142-9418\(84\)90012-6](https://doi.org/10.1016/0142-9418(84)90012-6).
210. Maryniak WA, Uehara T, Noras MA (2003) Surface Resistivity and Surface Resistance Measurements Using a Concentric Ring Probe Technique, Advanced Energy, Application Note.
211. Honda M (1989) The Impedance Measurement Handbook. A Guide to Measurement Technology and Techniques, Hewlett Packard, 1989.
212. Lisowski M (2004) Pomiary rezystywności i przenikalności elektrycznej dielektryków stałych, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2004.
213. Moroń Z (2003), Pomiary przewodności elektrycznej cieczy przy małych częstotliwościach, Politechnika Wrocławska, Wrocław 2004.
214. Ašmontas S, Kleiza J, Kleiza V, (2008), A method for measuring the specific electrical conductivity of an anisotropically conductive medium, Acta Physica Polonica A, Vol. 113, No. 6, p. 1559-1569.

215. Stec W (2008) Metoda bezstykowego wyznaczania rezystancji cienkich warstw przewodzących, Rozprawa Doktorska, AGH, Kraków.
216. Wu B, Huang X, Han Y, Gao Ch, Peng G, Liu C, Wang Y, Cui X, Zou G (2010), Finite element analysis of the effect of electrodes placement on accurate resistivity measurement in a diamond anvil cell with van der Pauw technique, Journal of Applied Physics, Vol. 107, No. 10, p. 104903-1 - 104903-4.
217. Heaney M.B (1999), Electrical conductivity and resistivity, chapter in 'The measurement, instrumentation and sensors handbook', ed. by J.G. Webster, CRC Press LLC, London 1999.
218. Valdes L.B (1954) Resistivity measurements on germanium, Proc. Institute of Radio Engineers, Vol. 42, p. 420-427.
219. IEC 250:1969. Recommended methods for the determination of the permittivity and dielectric dissipation factor of electrical insulating materials at power, audio and radio frequencies including metre wavelengths.
220. PN-86/E-04403. Materiały elektroizolacyjne stałe. Metody pomiaru przenikalności elektrycznej i współczynnika strat dielektrycznych.
221. Siciński Z (1968) Badanie materiałów elektroizolacyjnych, WNT, Warszawa, 1968.
222. Barbucha R, Kocik M, Mizeraczyk J, et al (2008) Laser direct imaging of tracks on PCB covered with laser photoresist. Bull Polish Acad Sci Tech Sci 56:17–20.
223. Sebastian MT, Ubic R, Jantunen H (2017) Microwave materials and applications.
224. Gaoui B, Hadjadj A, Kious M (2017) Enhancement of the shielding effectiveness of multilayer materials by gradient thickness in the stacked layers. J Mater Sci Mater Electron 28:11292–11299. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-6920-8>.
225. Stobiecki M, Przesmycki R (2020) Pomiar skuteczności ekranowania wybranej komory bezodbiciowej. Elektron - Konstr Technol Zastos 1:18–23. <https://doi.org/10.15199/13.2020.3.4>.
226. Thomas S, Grohens Y, Pottathara YB (2019) Industrial applications of nanomaterials. Elsevier.
227. Do Amaral Junior MA, Marcuzzo JS, Pinheiro BDS, et al (2019) Study of reflection process for nickel coated activated carbon fiber felt applied with electromagnetic interference shielding. J Mater Res Technol 8:4040–4047. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.07.014>.
228. Pandey R, Tekumalla S, Gupta M (2019) EMI shielding of metals, alloys, and composites. In: Materials for Potential EMI Shielding Applications: Processing, Properties and Current Trends. Elsevier, pp 341–355.
229. Ma Z, Mang C, Weng X, et al (2018) The influence of different metal ions on the absorption properties of nano-nickel zinc ferrite. Materials (Basel) 11:590. <https://doi.org/10.3390/ma11040590>.

230. Yang Y, Li M, Wu Y, et al (2016) Size-dependent microwave absorption properties of Fe₃O₄ nanodiscs. RSC Adv 6:25444–25448. <https://doi.org/10.1039/c5ra28035d>.
231. Singh AK, Shishkin A, Koppel T, Gupta N (2019) Porous materials for EMI shielding. In: Materials for Potential EMI Shielding Applications: Processing, Properties and Current Trends. Elsevier, pp 287–314.
232. Clayton R.P (2006) Introduction to Electromagnetic Compatibility. Second Edition, Wiley Inc., New York.
233. Alan D (2010) Radio Frequency Circuit Design, Second Edition, Wiley Inc., New York.
234. Montrose MI (2010) Printed Circuit Board Design Techniques for EMC Compliance, Second Edition, Wiley Inc., New York.
235. PN-EN 50147-1:2000, Kompatybilność elektromagnetyczna (EMC) - Komory bezodbiciowe - Pomiar tłumienności ekranu.
236. Rytlewski, P, Jagodziński, B, Karasiewicz, T, Augustyn, P, Kaczor, D, Malinowski, R, Szabliński K, Mazurkiewicz M, Moraczewski K (2020) Copper Filled Poly(Acrylonitrile-co-Butadiene-co-Styrene) Composites for Laser-Assisted Selective Metallization. Materials 2020, 13, 2224. <https://doi.org/10.3390/ma13102224>.
237. Luyt A.S, Molefi J.A, Krump H (2006) Thermal, mechanical and electrical properties of copper powder filled low-density and linear low-density polyethylene composites, Polymer Degradation and Stability; Vol. 91; Issue 7, 2006; 1629-1636, <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.09.014>.
238. Teh, P.L, Ng, H, Yeoh, Ck (2011) Recycled Copper as the Conductive Filler in Polyester Composites; Malaysian Polymer Journal, Vol. 6, No. 1, p 98-108, 2011
239. Suzuki, M. Wilkie, C. (1995) The thermal degradation of acrylonitrile - butadiene - styrene terpolymer as studied by TGA/FTIR. Polym. Degrad. Stab. 1995, 47, 217–221 (PDF) Copper Filled Poly(Acrylonitrile-co-Butadiene-co-Styrene) Composites for Laser-Assisted Selective Metallization. Available.
240. Kisin, S, Scaltro, F, Malanowski, P, et all, (2007) Chemical and structural changes at the ABS polymer–copper metal interface. Polymer Degradation and Stability. 92. 605–610. [10.1016/j.polymdegradstab.2007.01.001](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.01.001).