POLITECHNIKA WARSZAWSKA

DYSCYPLINA NAUKOWA INŻYNIERIA MATERIAŁOWA DZIEDZINA NAUK INŻYNIERYJNO – TECHNICZNE

Rozprawa doktorska

mgr inż. Anna Maria Kosińska

Właściwości mechaniczne i elektryczne polimerów narażonych na promieniowanie jonizujące

Promotor Prof. dr hab. inż. Jacek Jagielski Promotor pomocniczy dr Iwona Jóźwik

WARSZAWA 2022

Podziękowania

Szczególne podziękowania kieruję do mojego promotora,

Prof. dr hab. inż. Jacka Jagielskiego.

Panie Profesorze dziękuję za poświęcony czas, pomoc, inspirację i długie godziny rozmów o nauce i życiu.

Pracę tę dedykuję Helence, która każdym swoim uśmiechem, pokazuje mi jak piękny jest Świat i uświadamia, że nie ma rzeczy niemożliwych.

STRESZCZENIE

Celem niniejszej rozprawy jest analiza stopnia degradacji izolacji kabli w elektrowniach jądrowych oraz zaproponowanie jednej uniwersalnej metody diagnostycznej, która mogłaby jednoznacznie ocenić integralność strukturalną kabli podczas eksploatacji w środowisku reaktora jądrowego. Dodatkowym celem jest uzyskanie informacji o właściwościach strukturalnych i funkcjonalnych polimerów poddanych naświetlaniu jonami o wysokiej energii, co może służyć opracowaniu nowych materiałów, polimerów z modyfikowaną techniczną warstwą wierzchnią do zastosowań w przemyśle. W pracy dla wyjaśnienia mechanizmu degradacji materiałów polimerowych i elastomerów zastosowano przyśpieszoną technikę opartą o wykorzystanie energetycznych wiązek jonów He⁺, w przypadku których, podobnie jak w przypadku promieniowania gamma, dominują oddziaływania jonizujące.

Badaniom poddano sześć różnych materiałów, jak poli(chlorek winylu) (PVC), kauczuk etylenowo-propylenowo-dienowy (EPDM), politetrafluoroetylen (PTFE), kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy (NBR), kauczuk butadienowo-styrenowy (SBR) oraz kauczuk naturalny (NR). Materiały zostały naświetlone jonami He⁺ oraz poddane działaniu fotonów. Dostęp do reaktora badawczego MARIA, umożliwił także zbadanie próbek rzeczywistych materiałów pracujących w środowisku reaktora jądrowego.

Otrzymane wyniki dowodzą, że podczas procesu naświetlania jony wnikają do polimeru, tracąc energię w wyniku interakcji z jądrami i elektronami bombardowanego materiału. Ustalono, że zmiany właściwości mechanicznych, fizycznych i chemicznych polimerów pod wpływem promieniowania są w dużym stopniu determinowane procesami sieciowania i degradacji. Głównym efektem jonizacji jest oddzielanie atomów wodoru od łańcucha polimerowego poprzez rozszczepienie wiązania C – H. Efekt ten powoduje uwalnianie wodoru z materiału i może przyczyniać się do sieciowania. Proces uwalniania wodoru jest bardzo intensywny i może doprowadzić do uwolnienia nawet 50% wodoru z próbki wyjściowej. Końcowy stan materiału można zatem określić jako węgiel domieszkowany wodorem. W efekcie na powierzchni tworzy się cienka, bogata w węgiel warstwa. Warstwa ta charakteryzuje się dużą twardością (około dziesięciokrotnie wyższą od materiału wyjściowego) i około 5-krotnie niższym współczynnikiem tarcia oraz wielokrotnie podwyższoną odpornością na zużycie. Otrzymane wyniki pomiaru twardości izolacji kabli stosowanych w instalacjach jądrowych mogą stanowić alternatywną metodę oceny stanu izolacji.

Słowa kluczowe: naświetlanie wiązkami jonów, polimery, elastomery, właściwości mechaniczne, właściwości elektryczne

ABSTRACT

The aim of this dissertation is to analize the effect of degradation cable insulation at Nucelar Power Plant and find a universal method for assessing the condition of cables during operation in the nuclear radiation environment.

An additional goal is to obtain information on the structural and functional properties of polymers subjected to He ions irradiation, which may be used to develop materials with a modified surface for industrial applications.

In this work, to explain the mechanism of degradation of polymeric materials and elastomers ion beams were used to modify polymeric materials such as: poly(tetrafloroethylene) (PTFE), poly(vinyl chloride) (PVC), ethylene-propylene-diene rubber (EPDM), nitrile-butadiene rubber (NBR), styrene-butadiene rubber (SBR) and natural rubber (NR) on their chemical composition, physical structure and surface topography. Additional part will be comparison this materials and cables from MARIA reactor and MEVVA accelerator.

High-energy ion beam leads to the release of significant amounts of hydrogen from the surface layer, making macromolecular crosslinking increased, what manifests itself by shrinkage of the surface layer, which in turn causes significant stresses, leading to the formation of a crack pattern on the polymer surface. The hardness of the layer subjected to the ion bombardment process increases even up to 10 times. After modification with the ion beam, a significant decrease in frictional forces was also observed, up to 5-6 times. The microscopic analysis of wear traces confirmed that the wear resistance also significantly increased. Keywords: ion irradiation, polymers, elastomers, mechanical properties, electrical properties

Spis treści

STRESZCZ	ENIE	5
ABSTRACT	7	6
Spis treści		7
1. WPROV	WADZENIE	9
2. EFEKT POLIMERO	Y WYWOŁYWANE PRZEZ PROMIENIOWANIE W MATERIAŁACH WYCH.	. 12
2.1. Roo nieelastycz	dzaje promieniowania. Podstawowe pojęcia: straty energii elastyczne i zne, jonizacja i degradacja, zasięg oddziaływania	. 12
2.1.1.	Promieniowanie alfa	. 14
2.1.2.	Promieniowanie beta	. 14
2.1.3.	Promieniowanie gamma	. 16
2.1.4.	Naświetlanie wiązkami jonów	. 17
2.2. Zm	iany strukturalne w polimerach	. 28
2.3. Ma jonizujące	teriały stosowanie w technologiach jądrowych i wpływ promieniowania go na ich właściwości	. 32
2.4. Zm wpływem	iany właściwości funkcjonalnych w tym mechanicznych i elektrycznych pod promieniowania	. 34
2.5. Pro uszczelnie	blemy związane ze stosowaniem polimerów w elektrowni jądrowej: izolacja, nia, znaczenie, metody testowania	. 37
3. CEL PR	ACY I ZAKRES BADAŃ	. 49
4. TEZY E	BADAWCZE	. 52
5. CZĘŚĆ	DOŚWIADCZALNA	. 53
5.1. Dol	bór i wytwarzanie materiałów badanych w pracy	. 53
5.1.1.	Polichlorek winylu	. 53
5.1.2.	Kauczuk etylenowo-propylenowo-dienowy	. 55
5.1.3.	Politetrafluoroetylen	. 56
5.1.4.	Kauczuk naturalny	. 57
5.1.5.	Kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy	. 58
5.1.6.	Kauczuk butadienowo-styrenowy	. 59
5.2. Prz	ygotowanie mieszanek kauczukowych	. 60
5.3. Mo	dyfikacja materiałów promieniowaniem jonizującym	. 62
5.3.1.	Wyznaczanie parametrów procesów naświetlania	. 62
5.3.2. Pi	rocesy defektowania przy użyciu wiązki jonów	.72
5.3.2.	Naświetlanie przy użyciu akceleratora	.73
5.3.3.	Osłony kabli – Reaktor badawczy MARIA	.74

	5.4.	Metody analityczne stosowane w pracy	75
	5.4.	1. Skaningowa mikroskopia elektronowa	75
	5.4.	2. Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fourier'a	77
	5.4.	3. Spektroskopia Ramana	79
	5.4.4	4. Skaningowa kalorymetria różnicowa	81
	5.4.	5. Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego	84
	5.4.	6. Nanoindentacja	88
	5.4.	7. Badania tribologiczne	90
	5.4.	8. Statyczna próba rozciągania	92
	5.4.	9. Rezystancja elektryczna	96
6.	. WY	NIKI EKSPERYMENTALNE I DYSKUSJA	98
	6.1.	Mikrotopografia powierzchni	98
	6.2.	Struktura wiązań chemicznych w modyfikowanych polimerach	100
	6.3.	Analiza strukturalna metodą spektroskopii Ramana	108
	6.4.	Przemiany fazowe w funkcji temperatury	117
	6.5.	Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego	124
	6.6.	Właściwości mechaniczne naświetlanych elastomerów	132
	6.7.	Badania tribologiczne	140
	6.8.	Statyczna próba rozciągania	146
	6.9.	Rezystancja elektryczna	160
	6.10.	Twardość a rezystancja	162
	6.10	1. Zmiany nanotwardości i rezystancji po naświetlaniu jonami	162
	6.10	2. Twardość i rezystancja po naświetlaniu fotonami	170
	6.10	0.3. Twardość i rezystancja kabli z implantatora jonów MEVVA	175
	6.11.	Odporność zużyciowa	176
7.	. POI	DSUMOWANIE I WNIOSKI	182
8.	. PEF	SPEKTYWY	188
9.	. Spis	publikacji oraz wystąpień konferencyjnych związanych z tematyką rozprawy	189
	9.1.	Publikacje	189
	9.2.	Wystąpienia konferencyjne autorki pracy	192
1(0. B	ibliografia	194

1. WPROWADZENIE

Elektrownie jądrowe (ang. Nuclear Power Plant NPP) odgrywają kluczową rolę w dostarczaniu niskoemisyjnej, niezawodnej i niedrogiej energii elektrycznej na całym świecie. W roku 2019 na świecie działały 443 reaktory jądrowe o łącznej mocy zainstalowanej równej 392.098 GW, a kolejne 54 o łacznej mocy zainstalowanej równej 57.441 GW sa w budowie. W roku 2019 wytworzono 2586 TW⁻h energii elektrycznej, a zrejestrowany całkowity światowy udział energii jądrowej w produkcji energii elektrycznej w wyniósł 18 %¹. Nowe elektrownie jądrowe muszą charakteryzować się nie tylko znacznie wyższą niezawodnością, ale również dłuższym okresem eksploatacji. Obecnie wymogi dla nowych generacji reaktorów jądrowych narzucają warunek jednej poważnej awarii na 100 tysięcy reaktorolat. Dlatego też tak ważne jest przedłużenie żywotności elektrowni jądrowych do 80, a nawet 100 lat, przy zapewnieniu zaostrzonych wymogów bezpieczeństwa. Zanim takie działanie będzie możliwe, należy zrozumieć i wyjaśnić zjawiska degradacji, pod wpływem promieniowania jonizującego, występujące w przypadku różnych materiałów używanych do budowy elementów elektrowni jądrowej. Jednymi z takich materiałów są polimery, z których wykonane są izolacje kabli i przewodów, będących integralna częścią oprzyrządowania, systemów kontroli i bezpieczeństwa elektrowni jądrowej (NPP)². Kable mają kluczowe znaczenie dla bezpiecznej i niezawodnej pracy elektrowni jądrowych. Wynika to z ich powszechnego stosowania w wielu systemach ważnych dla bezpieczeństwa NPP. Ponadto, biorąc pod uwagę fakt, że większość istniejących elektrowni jądrowych osiąga lub nawet przekracza nominalną żywotność projektową, wpływ starzenia na kable jest ważnym zjawiskiem dla wielu z tych systemów. Kwestia prób kontrolowania i zarządzania starzeniem i degradacją kabli, w ostatnich latach stała się zatem szczególnie istotna w kontekście przedłużania licencji i umożliwienia funkcjonowania istniejacych elektrowni w okresie 80 lat, a więc dwa razy dłużej niż pierwotnie planowano¹.

Większość awarii kabli występuje pomiędzy 11 a 30 rokiem eksploatacji, co oznacza mniej niż 40-letni okres eksploatacji. Fakt ten podkreśla znaczenie wdrożenia programu monitorowania stanu kabli. Warto podkreślić, że obecne tendencje w projektowaniu i nadzorze elektrowni jądrowych zakładają okres eksploatacji przekraczający 60 lat i sięgający nawet 80 lat. Oznacza to, że 40 letni okres eksploatacji kabli jest zbyt krótki jak na dzisiejsze wymogi niezawodności instalacji jądrowych. Biorąc pod uwagę eksploatację trwającą ponad 60 lat i dłużej, jak też podwyższone wymogi dotyczące bezawaryjnej eksploatacji, konieczne jest

zastosowanie nowych metod badawczych, pozwalających na bieżący nadzór nad stanem okablowania elektrowni oraz analiz w celu określenia miejsc krytycznych wymagających dodatkowej oceny i konserwacji.

Testowanie i diagnostyka kabli nie jest dziedziną nową, opracowano już wiele standardów, które dostarczają wskazówek na temat różnych metod określania ich stanu. Ocena procesu starzenia się polimerów, jest obecnie jednym z najważniejszych wyzwań, ponieważ na świecie nie ma dużego doświadczenia w eksploatacji kabli w elektrowniach jądrowych pracujących powyżej 40 lat. Charakterystyka procesów starzenia jest istotna ze względów bezpieczeństwa, ponieważ wymiana niektórych kabli jest bardzo utrudniona i wiąże się z koniecznością zatrzymania elektrowni. Kable muszą zapewniać niezakłócone połączenie elektryczne, warunkować bezpieczną eksploatację elektrowni jądrowej i spełniać akceptowalne właściwości mechaniczne i termiczne oraz wytrzymywać bardzo trudne warunki, występujące np. podczas zdarzeń spowodowanych przez utratę chłodzenia (ang. loss-of-coolant accident LOCA)³.

Izolacja w ponad 75% kabli zainstalowanych w elektrowniach jądrowych jest wykonana z takich polimerów jak: polietylen (PE) oraz usieciowany polietylen, polichlorek winylu (PVC), kauczuk etylenowo-propylenowy (EPDM) lub guma etylenowo-propylenowa . Typowe temperatury robocze dla kabli I&C (ang. instrumentation and control I&C systems,) używanych przy niskim prądzie, wynoszą od około 40 °C do 65 °C. Natomiast kable zasilające pracują w temperaturze 80 - 90 °C, z powodu ciągłego przepływu prądu, który generuje samonagrzewanie. Polimery używane na osłony kabli ulegają przede wszystkim degradacji przez utlenianie termiczne w obecności tlenu, które zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury zgodnie ze zmodyfikowanym równaniem Arrheniusa ⁴. Które służy do określeniu energii aktywacji i szybkości reakcji.

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \tag{1.1}$$

Gdzie: k jest stałą szybkości reakcji, E_a energią aktywacji reakcji, A współczynnikiem proporcjonalności, T temperaturą bezwzględną, a R stałą gazową równą R=8,3144621 [$\frac{J}{mol \cdot K}$]. Ważnym czynnikiem, który przemawia za stosowaniem polimerów w elektrowniach jest ich szerokie spektrum zastosowań, oraz fakt że obecnie nie ma innego materiału, który mógłby je zastąpić. W niektórych miejscach instalacji, szczególnie narażonych na promieniowanie, stosuje się izolacje ceramiczną, ma ona jednak wiele wad eksploatacyjnych: jest droga, o dużej

sztywności i narażona na pękanie. Z tego powodu celowe jest zrozumienie mechanizmu degradacji materiałów polimerowych pod wpływem takiego czynnika jak promieniowanie jonizujące. Pomimo kilkudziesięciu lat pracy wciąż wiele pytań pozostaje otwartych, a dostępne opisy mechanizmu starzenia i pogorszenia właściwości elektrycznych materiałów polimerowych są nadal niewystarczające. Z przeglądu literatury wynika, że struktura większości polimerów pod wpływem temperatury i promieniowania jonizującego ulega degradacji. Wpływ tych czynników na zmiany w strukturze jak rozerwanie łańcucha, tworzenie wolnych rodników i sieciowanie wciąż nie jest wystarczająco poznany.

2. EFEKTY WYWOŁYWANE PRZEZ PROMIENIOWANIE W MATERIAŁACH POLIMEROWYCH.

2.1. Rodzaje promieniowania. Podstawowe pojęcia: straty energii elastyczne i nieelastyczne, jonizacja i degradacja, zasięg oddziaływania.

Promieniowanie jest to forma energii przekazywana poprzez wysokoenergetyczne cząstki lub promieniowanie elektromagnetyczne. W przypadku instalacji jądrowych najczęstszymi formami promieniowania są: promieniowanie gamma (promieniowanie elektromagnetyczne) lub oddziaływanie cząstek poruszających się z dużymi prędkościami jak promieniowanie alfa, beta lub wysokoenergetyczne jony i/lub produkty reakcji jądrowych. W przypadku, gdy mamy do czynienia z oddziaływaniem wysokoenergetycznych cząstek, promieniowanie może prowadzić do wybijania atomów materiału z pozycji węzłowych, mówimy wtedy o oddziaływaniach elastycznych. Część energii cząstek i praktycznie cała energia promieniowania elektromagnetycznego tracona jest na wzbudzenia elektronowe, co określa się jako oddziaływania nieelastyczne lub jonizujące. Oddziaływania elastyczne są zwykle krótko zasięgowe (zasięg rzędu milimetra lub mniej), dotyczą zatem głównie paliwa jądrowego. Zagadnienia dyskutowane w przedstawionej pracy dotyczą materiałów polimerowych stosowanych jako izolacja, materiały te są zlokalizowane w zewnętrznych częściach instalacji jądrowej, co oznacza, że głównym mechanizmem przekazu energii są oddziaływania nieelastyczne, jonizujące. W języku potocznym często utożsamia się więc pojęcie "promieniowanie" i "promieniowanie jonizujące".

Promieniowanie jonizujące występuje naturalnie w przyrodzie jako promieniowanie kosmiczne lub jako efekt rozpadu izotopów promieniotwórczych i jest nazywane promieniowaniem tła. Można je także wytwarzać za pomocą różnego rodzaju akceleratorów a także reakcji jądrowych. Promieniowanie jonizujące jest na ogół niemożliwe do wykrycia przez ludzkie zmysły (jednym z rzadkich wyjątków jest tzw. promieniowanie Czerenkowa, niebieska poświata w sąsiedztwie elementów radioaktywnych w wodzie), a przy tym może uszkadzać żywe komórki, powodując negatywne skutki dla zdrowia. Duża dawka promieniowania, na które narażony jest żywy organizm, może przyczynić się do wystąpienia oparzeń popromiennych, choroby popromiennej, prowadzić do uszkodzenia komórek, a nawet

śmierci. Małe dawki promieniowania nie powodują choroby popromiennej, ale mogą zwiększyć ryzyko zachorowania na chorobę nowotworową. W przypadku najmniejszych dawek możliwe jest jednak pojawianie się korzystnych efektów zdrowotnych, jest to tzw. efekt hormezy, zwykle przypisywany eliminacji najsłabszych, a więc uszkodzonych komórek organizmu⁵. Warto przypomnieć, że w niektórych przypadkach promieniowanie stosowane jest jako metoda terapeutyczna, jak np. w sanatorium radonowym w Kowarach.

Do wykrycia i pomiaru poziomu promieniowania stosuje się specjalne urządzenia, takie jak np. liczniki Geigera. Miarą napromieniowania może być liczba zjonizowanych atomów lub energia zdeponowana w materiale. Energię zdeponowaną na jednostkę masy nazywa się dawką pochłoniętą, a jej jednostką jest Gy (grej), zdefiniowaną jako Gy = J/kg.

W organizmach żywych skutki biologiczne napromieniowania zależą od wielkości zdeponowanej energii i od rodzaju tkanki, przez którą promieniowanie zostało pochłonięte. Miarą napromieniowania dla organizmów żywych jest tzw. dawka równoważna, która jest iloczynem dawki pochłoniętej i współczynnika szkodliwości charakteryzującego określony typ promieniowania. Urazy organizmów żywych spowodowane przez cząstki alfa są wielokrotnie większe niż przez cząstki beta czy kwanty gamma. Dlatego współczynnik szkodliwości dla promieniowania beta i gamma wynosi 1, natomiast dla promieniowania alfa 20. Należy jednak pamiętać, że zasięg promieniowania alfa jest niewielki, zwykle mierzony w mikrometrach, co zmniejsza szkodliwość tego promieniowania, a w praktyce oznacza konieczność przeniknięcia emitera do wnętrza organizmu. W celu odróżnienia biologicznego charakteru dawki równoważnej od dawki pochłoniętej, jej jednostką jest Sv (siwert). Siwert to jednostka wyrażająca ilość energii promieniowania, 1 Sv = 1 J/1 kg, pochłoniętą przez żywą tkankę. Przyjęte jest, że wartości dawek określa się w milisiwertach [mSv] lub w mikrosiwertach [µSv]. Najczęściej dawkę odnosi się do jednostki czasu. Wówczas moc dawki, wyraża się w milisiwertach na godzinę [mSv/h] lub w mikrosiwertach na godzinę [µSv/h]. Ze względu na różne właściwości biologiczne komórek będą one różnie reagować na taką samą dawkę promieniowania. Wrażliwość gruczołów płciowych na promieniowanie jest 20 razy większa niż wrażliwość skóry. Po uwzględnieniu wrażliwości tkanek i narządów otrzymujemy dawkę skuteczną wyrażaną w Siwertach.

W wyniku promieniowania kosmicznego człowiek przyjmuje rocznie dawkę około 0,3 mSv, a napromieniowanie z powodu zawartości w ciele potasu ⁴⁰K wynosi około 0,2 mSv. Ze względu na promieniowanie kosmiczne wzrost dawki następuje także wraz z wysokością, 9-godzinny lot samolotem skutkuje przyjęciem dawki wynoszącej około 0,02 mSv. Dla porównania podczas prześwietlenia rentgenowskiego otrzymujemy dawkę rzędu 1 mSv.

Łącznie średnia roczna dawka w Polsce w wyniku naturalnego napromieniowania wynosi około 2,3 mSv, co w ciągu całego życia daje około 200 mSv. Dawka śmiertelna czyli taka, po której otrzymaniu człowiek umiera w ciągu 30 dni, wynosi około 3,5 Sv⁶.

Promieniowanie jonizujące pojawia się w wielu różnych dziedzinach gospodarki, takich jak energetyka jądrowa, medycyna, badania naukowe, produkcja, budownictwo. Promieniowanie może stanowić zagrożenie dla zdrowia stąd rygorystyczne normy bezpieczeństwa wprowadzone przez nadzór jądrowy. Warto podkreślić, że stosowanie tych norm praktycznie wyklucza narażenie ludzi na niekorzystne efekty wpływu promieniowania jonizującego. Stosowanie technik jądrowych ma natomiast ogromny wpływ na poprawę zdrowia społeczeństwa, zwłaszcza dzięki rozwojowi metod diagnostyki i terapii nowotworowych.

2.1.1. Promieniowanie alfa

Cząstki alfa (α) składają się z dwóch protonów i dwóch neutronów połączonych razem w cząsteczkę o budowie jądra helu (2p,2n). Cząstki alfa są wytwarzane przez jądra pierwiastków promieniotwórczych, jednymi z najważniejszych tego typu pierwiastków są uran i rad. Bardzo silnym źródłem promieniowania alfa jest także izotop polonu-210. Proces ich powstawiania określa się mianem rozpadu alfa. Promieniowanie alfa jest promieniowaniem korpuskularnym i charakteryzuje się niewielką przenikliwością ⁷. W powietrzu zasięg promieniowania α ogranicza się do kilku centymetrów, a materią pochłaniającą promieniowanie może być kartka papieru, odzież lub naskórek. Jednak gdy promieniowanie alfa pada na nieosłoniętą tkankę lub wniknie do organizmu drogą oddechową lub pokarmową, może doprowadzić do choroby popromiennej ^{8 9}.

2.1.2. Promieniowanie beta

Jest to rodzaj przenikliwego promieniowania jonizującego wysyłanego przez promieniotwórcze jądra atomowe podczas przemiany jądrowej w postaci strumienia elektronów lub pozytonów. Nazwa ma znaczenie historyczne – powstała, by odróżnić to promieniowanie od mniej przenikliwego promieniowania alfa. Promieniowanie beta i alfa zostały zarejestrowane po raz pierwszy przez Becquerela, który opisał swoje wyniki w serii publikacji w latach 1896–1897¹⁰. Oba rodzaje promieniowania badał następnie Rutherford i w roku 1899 opisał ich różny charakter. Typowym emiterem beta jest stront-90, który jest materiałem powszechnie stosowanym do uzyskiwania cząstek beta. Podczas rozpadu beta z jądra emitowany jest strumień elektronów lub pozytonów poruszających się z prędkością zbliżoną do prędkości światła w próżni. Istnieją dwa rodzaje rozpadu beta, e- i p+, które wytwarzają odpowiednio elektrony i pozytony. W rozpadzie β jądro atomowe jednego pierwiastka zamienia się w jądro innego pierwiastka. Promieniowanie to jest silnie pochłaniane przez materię. Promieniowanie beta jest bardziej przenikliwe niż promieniowanie alfa o porównywalnej energii ^{7 8}. Promieniowanie beta można zwykle zatrzymać folią wykonaną z aluminium. Zasięg promieniowania beta zależy od energii elektronów i gęstości substancji pochłaniającej. Cząstki β emitowane z jądra mogą w różny sposób wchodzić w interakcje z ośrodkiem. Może zachodzić jonizacja i wzbudzenie elektronów atomów ośrodka, emisja promieniowania hamowania na skutek oddziaływania cząstki z polem jądra atomu ośrodka, anihilacja pozytonu lub rozproszenie wsteczne tj. sprężyste odbicie cząstki β od jądra atomu ośrodka. W wodzie promieniowanie beta rozchodzi się z prędkością wyższą niż prędkość światła w tym środowisku i prowadzi do powstania tzw. promieniowania Czerenkowa, efektownego niebieskiego świecenia często obserwowanego w instalacjach jądrowych (Rys. 1.1). Cząstki beta mogą być też wykorzystane w radioterapii do zabijania komórek nowotworowych.



Rys. 1.1 Świecenie wywołane promieniowaniem Czerenkowa. Zdjęcie wykonane w basenie składowania wypalonego paliwa reaktora Maria, Źródło: Narodowe Centrum Badań Jądrowych www.ncbj.gov.pl

2.1.3. Promieniowanie gamma

Promieniowanie gamma to wysokoenergetyczne promieniowanie elektromagnetyczne o długości fali poniżej 0,1 nm. Emitowane jest przez wzbudzone jądra atomowe, podczas rozpadu promieniotwórczego, hamowania wysokoenergetycznych elektronów lub reakcji jądrowych. Promieniowanie gamma jest zaliczane do promieniowania jonizującego wraz z promieniowaniem alfa i beta. Promieniowanie gamma ma charakter falowy i towarzyszy rozpadom alfa lub beta. Powstałe w wyniku rozpadu jądro zwykle pozostaje w stanie wzbudzenia, a następnie może rozpaść się do niższego stanu energetycznego, emitując foton promieniowania gamma ⁸.

Emisja promieniowania gamma może być wywoływana przez wiele różnych czynników takich jak rozpad naturalnych radioizotopów, zmiany w stanie jądra i powłok elektronowych atomów lub cząsteczek podczas przejścia ze stanu wzbudzonego do stanu o niższej energii. Emisję promieniowania obserwuje się także gdy zmianie ulega ruch rotacyjny cząsteczek, gdy zmiana długości wiązania powoduje zmianę prędkości obrotu, a także podczas zmiany pędu cząstek naładowanych poruszających się w silnym polu elektrycznym (np. jąder atomowych) lub magnetycznym (promieniowanie hamowania, promieniowanie synchrotronowe) oraz podczas rozpadu nietrwałych cząstek elementarnych.

Promieniowanie elektromagnetyczne w opisie kwantowym definiowane jest jako strumień fotonów, które nie posiadają masy, ładunku elektrycznego i momentu magnetycznego. Energia fotonu jest odwrotnie proporcjonalna do długości fali. Krótka fala niesie ze sobą większą ilość energii, a długa fala mniejszą ilość energii. Promieniowanie gamma, to promieniowanie o najkrótszej długości fali, co oznacza, że składa się z fotonów o najwyższej energii, wyższej niż 100 keV⁹.

Promieniowanie gamma, wykazuje zdolność pośredniej jonizacji atomów oraz cząstek ośrodka, powoduje więc oderwanie co najmniej jednego elektronu od atomu lub cząsteczki, a nawet emisję elektronu ze struktury materiału. Promieniowanie gamma cechuje się dużą przenikliwością, może stanowić zagrożenie dla organizmów żywych, wprowadzając mutacje w strukturze DNA, może uszkodzić szpik kostny i narządy wewnętrzne. W przeciwieństwie do promieniowania alfa i beta, promieniowanie gamma łatwo przenika przez ciało, a zatem stanowi ogromne wyzwanie w zakresie ochrony przed promieniowaniem, wymagając ekranowania wykonanego z gęstych materiałów, takich jak ołów lub beton.

Materiały polimerowe najczęściej poddaje się działaniu promieniowania gamma (np. emitowanego przez Co-60 lub akceleratory elektronów)¹¹. Jego niewątpliwą zaletą jest fakt, że

promieniowane gamma cechuje się większą zdolnością do wnikania do wnętrza materiału, co pozwala na modyfikowanie znacznych objętości próbek. Oprócz tego promieniowanie gamma może prowadzić do zwiększania przewodności elektrycznej i gęstości optycznej dzięki sieciowaniu i tworzeniu wiązań podwójnych i potrójnych. Energia promieniowania gamma w zakresie od 150 do 300 keV stosowana jest gdy wskazana jest niewielka penetracja, jak np. utwardzanie powierzchni. Energię w zakresie 1,5 MeV używa się do sieciowana materiału gdy konieczna jest większa penetracja ¹².

2.1.4. Naświetlanie wiązkami jonów

Naświetlanie materiałów polimerowych wiązkami jonów zmienia ich właściwości chemiczne i fizyczne podobnie jak promieniowanie gamma, a nieelastyczne oddziaływania jonów z elektronami są dobrym analogiem do wpływu promieniowania gamma. Modyfikacja materiałów za pomocą naświetlania jonami pozwala zapewnić wysoką moc dawki, wysoki liniowy transfer energii (LET, ang. Linear Energy Transfer, energia zdeponowana w materii wzdłuż toru jonu) oraz jeśli jest to wymagane, możliwość dowolnej regulacji temperatury w czasie napromieniowania. W warunkach intensywnego napromieniowania jonami o znacznej energii możliwe jest zaobserwowanie rozpylania (sputteringu) materiału powierzchniowego, efekt ten rośnie wraz z masą padającego jonu. Dla materiałów polimerowych głównym efektem oddziaływania wiązek jonów z materiałem jest oddzielanie atomów wodoru od łańcucha polimerowego poprzez rozszczepienie wiązania C - H. Efekt ten powoduje uwalnianie wodoru z materiału i przyczynia się do sieciowania ^{13 14}.

Implantacja jonowa jest procesem przebiegającym dwuetapowo. Najpierw jony są przyspieszane w akceleratorze do energii zwykle od kilku do kilku tysięcy keV. Przyspieszone jony kierowane są na powierzchnię materiału, który jest poddany implantacji. Jon wnika w głąb materiału oddziałując sprężyście z jądrami atomów materiału i niesprężyście z elektronami. Na skutek zderzeń jon-atom, atomy mogą ulegać wybiciu z sieci, natomiast efektem interakcji pomiędzy jonami a elektronami jest wzbudzenie lub jonizacja atomu. Oba te procesy powodują zmniejszenie energii jonu, a więc wyhamowanie jonu. W trakcie procesu implantacji jony wnikają do polimeru, tracąc energię w wyniku interakcji z jądrami i elektronami atomów implantowanego materiału. Pierwszy z tych procesów nazywamy hamowaniem jądrowym (oddziaływania elastyczne), a drugi hamowaniem elektronowym (oddziaływania nieelastyczne). Suma tych dwóch procesów nazywana jest całkowitą zdolnością hamującą (stopping power). Zdolność hamująca jest liczbowo równa stracie energii E na jednostkę długości drogi, r:

$$S(E) = \frac{dE}{dr} \tag{2.1}$$

Zdolność hamująca jest więc miarą energii traconej przez jon po pokonaniu pewnej drogi przebytej w danym materiale¹⁵.

Oddziaływania jądrowe zachodzą pomiędzy poruszającymi się jonami (lub wybitymi atomami tarczy, tzw. recoiling atoms) a atomami tarczy, rola elektronów otaczających jądra jonów i atomów tarczy jest, w oddziaływaniach elastycznych, zredukowana do przysłaniania ładunku jądra (screening). Oddziaływanie jonu z atomami tarczy jest traktowane jako elastyczne rozproszenie dwóch ciał. Hamowanie jądrowe (zwane również spowalnianiem jądrowym) zmienia się wraz z prędkością jonów i zależy także od ładunków i masy dwóch zderzających się atomów. Staje się dominującym mechanizmem rozpraszania energii jonu wtedy, gdy jon zwalnia do prędkości zbliżonej do prędkości Bohra (prędkości orbitalnej elektronu). Z tego powodu maksymalna strata energii jądrowej występuje pod koniec procesu spowolnienia, przy stosunkowo niskich prędkościach jonu, a więc w pobliżu końca trajektorii jonu. Schematyczna zależność strat energii od energii dla oddziaływań elastycznych (dɛ/dρ)_n i nieelastycznych (dɛ/dρ)_e, gdzie ε jest zredukowaną wartością energii a ρ zredukowaną wartością zasięgu zdefiniowane w teorii LSS (nazwa teorii od pierwsszyh liter nazwisk duńskich uczonych : Lindhard, Scharff i Schiott) ¹⁵ jest przedstawiona na rysunku 2.1.



Rys. 2.1 Schematyczny przebieg zależności spowalniania elastycznego i neelastycznego od energii

Jeśli przekaz energii do atomu tarczy jest wystarczająco duży (większy od energii wybicia, displacement energy (E_d), zwykle wynoszącej ok. 20 eV), oddziaływania elastyczne mogą prowadzić do wybijania atomów z pozycji węzłowych, a w konsekwencji powstawania atomów odrzutu (ang. recoil atoms). Atomy odrzutu tracą swoją energię w wyniku procesów jądrowych i elektronowych, dopóki cała energia zdeponowana przez jon w ciele stałym nie zostanie rozproszona np. poprzez wytwarzanie fononów lub plazmonów, co w ostateczności prowadzi do podniesienia temperatury próbki. Dla większości zakresów energii, oddziaływania jądrowe są zaniedbywalnie małe, dla lekkich jonów takich jak H lub He, lub dla jonów o bardzo wysokiej energii (powyżej 100 MeV), ponieważ przekrój Rutherforda i przenoszenie pędu przez atomy o małej masie lub bardzo dużej prędkości są niewielkie. Odziaływania jądrowe stają się więc dominujące dla ciężkich jonów o stosunkowo niskiej energii.

Spowalnianie elektronowe zachodzi na skutek nieelastycznych zderzeń między elektronami tarczy i przemieszczającym się jonem. Termin "nieelastyczny" oznacza, że zderzenia mogą powodować wzbudzenia w strukturze elektronowej ciała stałego, dlatego też zderzenia nie można traktować jako klasycznego procesu rozpraszania między dwiema naładowanymi cząsteczkami. Ponieważ liczba zderzeń jonów z elektronami jest duża, a stan ładunku jonu podczas przemieszczania się w ośrodku może się zmieniać w bardzo szerokich granicach (do całkowitego pozbawienia jonu elektronów), bardzo trudno jest opisać wszystkie możliwe oddziaływania dla wszystkich możliwych stanów ładunku jonów. Hamowanie

elektronowe określane jest poprzez funkcję strat energii Se(E), która jest średnią ze wszystkich procesów utraty energii dla różnych stanów naładowania. Spowalnianie elektronowe można wyznaczyć z dobrą dokładnością drogą analityczną korzystając z kilku wzorów, z których najbardziej znanym jest wzór Bethe-Blocha¹⁶.

Przy energiach mniejszych niż około 100 keV trudno jest wyznaczyć wielkość spowalniania elektronowego i teoretycznie ustalić hamowanie elektronowe. Dlatego opracowano kilka pół empirycznych wzorów zależności spowalniania elektronowego od energii jonu ¹⁵. Zdecydowanie najczęściej stosowanym dzisiaj jest model opracowany przez Zieglera, Biersacka i Littmarka (ZBL) ¹⁷.

Jon o wysokiej energii zwalnia początkowo głównie przez hamowanie elektronowe i porusza się prawie po prostej ścieżce. Kiedy jon wystarczająco zwolni, zderzenia z jądrami stają się coraz bardziej prawdopodobne, a udział spowalniania jądrowego staje się dominujący. Gdy przekaz energii do atomu tarczy staje się większy od energii wybicia, atomy mogą zostać wybite z pozycji węzłowych i mogą wytworzyć kaskadę kolejnych kolizji w sieci. Należy podkreślić, że większość wybitych atomów tarczy pochodzi ze zderzeń atom - atom, a nie jon – atom, co oznacza że kaskady zderzeniowe są główną przyczyną powstawania defektów radiacyjnych podczas implantacji jonów. Schematycznie procesy te przedstawione są na Rys. 2.2.



Rys. 2.2 Schemat procesów zachodzących podczas oddziaływania wysokoenergetycznego jonu wnikającego do implantowanego materiału. Rysunek z pracy: Otto Meyer, Andrzej Turos, Materials Science Reports, 2 (1987) 371

Strata energii jądrowej powstaje w wyniku zderzeń cząstki energetycznej z jądrami atomów tarczy, co powoduje wybijanie atomów i powstawanie fononów - drgań cieplnych sieci krystalicznej. Kiedy jon zderza się z jądrem atomu sieci, przekazuje mu część swojej energii i przekaz energii do atomu jest wystarczająco duży, większy niż energia wiązania atomu, następuje jego przemieszczenie (ang. displacement) z pozycji węzłowej.

Wybicie atomu powoduje powstawanie wakansów (ang. vacancy) które są nieobsadzoną pozycją węzłowa w sieci przestrzennej. Pojęciem atomy międzywęzłowe (ang. interstitial atoms) określamy atomy, które zostały wybite ze swojego pierwotnego miejsca w sieci i zatrzymały się w ciele stałym. Atomami międzywęzłowymi mogą być także jony, które pozostają w materiale. Zderzenia powodujące zamianę atomów w węźle sieci (ang. replacement collisions) powodują, że wakans powstały po wybiciu atomu z sieci, zostaje zajęty przez inny atom tego samego materiału. Są to przemieszczenia, w których atom oddaje prawie cała swoją energię i nie może już kontynuować przemieszczania, wpada więc w puste miejsce w sieci krystalicznej, pozostawione przez atom, który został wybity z pozycji węzłowej. Wartość energii potrzebnej do wybicia atomu z pozycji węzłowej określa się terminem "energia wybicia" (Ed) (ang. displacement energy). Jest to minimalna energia wymagana do wybicia atomu i przemieszczenia go wystarczająco daleko, aby nie uległ natychmiastowej rekombinacji z własnym wakansem. Wybicie takie powoduje powstawanie tzw. defektów Frenkla, pojedynczy wakans i wybity z tej pozycji własny atom międzywezłowy. Pary Frenkla są podstawowym rodzajem tworzonych defektów radiacyjnych, mogą one następnie transformować w różne stabilne formy defektów jak klastry, pętle dyslokacyjne. Fonony są wytwarzane prawie wyłącznie przez atomy wybite z sieci, dodatkowym mechanizmem może być też sprzężenie elektron-fonon, prowadzące do generacji fononów przez elektrony. Fonony powstają gdy jon lub atom wybity z sieci uderza w atom sieciowy, a energia którą ze sobą niesie, jest mniejsza niż E_d, wtedy atom nie ulega wybiciu, a energia jest rozpraszana w postaci drgań sieci (fononów). Fonony to energia zmagazynowana w drganiach atomów w sieci krystalicznej. Wszystkie atomy w sieci są ze sobą połączone, dlatego kiedy zaczyna wibrować jeden atom, drgania przenoszą się na pozostałe. Właśnie taką wibrację całej sieci opisuje pojęcie fonon. Typowe wartości energii wybicia to 15 eV dla półprzewodników i od 25 eV do 40 eV dla metali. W przypadku materiałów polimerowych wartość ta osiąga od 2 eV do 5 eV, biorąc pod uwagę energię wymaganą do zerwania wiązań kowalencyjnych i przemieszczenia uwolnionego atomu na pewną odległość 17.

Energia wiązania sieciowego E_{latt} (ang. lattice binding energy) to minimalna energia potrzebna do usunięcia atomu z miejsca w sieci. Konieczna by zerwać wiązania pomiędzy atomami i

wybić atom z miejsca w sieci. Wartość energii wiązania sieciowego jest mniejsza niż energia przemieszczenia. Jeszcze niższa jest wartość energii wiązania powierzchniowego E_{surf} (ang. surface binding energy). Energia potrzebna do usunięcia atomu z powierzchni jest mniejsza niż gdyby znajdował się wewnątrz ciała stałego i był otoczony innymi atomami. Atom powierzchniowy ma mniej wiązań elektronowych, które muszą zostać zerwane.

Energia końcowa E_{final} (ang. final energy of a moving atom) to energia poruszającego się atomu, poniżej której jest on uważany za zatrzymany. Jeśli poruszający się atom uderzy w atom sieci i przekaże więcej mu więcej niż E_d , to atom ten zostanie wybity z sieci. Energię określającą ruch wybitego atomu określa się jako E_{recoil} , co odpowiada E_d - $E_{latt} = E_{recoil}$. Atom wybity, jeśli jego energia jest większa niż E_{disp} , może przemieszczać się, uderzać w inne atomy sieci i wybijając je z sieci brać udział w powstawaniu wakansów¹⁸.

Hamowanie elektronowe zależy głównie od stanu naładowania jonu i jego prędkości. Kiedy jon przechodzi przez ośrodek, jego orbitalne elektrony są odpychane w różnym stopniu w zależności od prędkości jonu (Vion). Im wyższa liczba atomowa (Z), tym wyższa energia wymagana do pełnej jonizacji atomu. Dla przykładu potencjały jonizacji dla pierwszego, drugiego i trzeciego elektronu atomu węgla wynoszą odpowiednio 11,26; 24,38 i 47,89 eV, żeby zjonizować atom węgla do C³⁺ wymagane jest więc co najmniej 83,53 eV. Większość strat energii przy jonizacji lub energii wzbudzenia mieści się w zakresie do 100 eV, co jest wystarczające do wytwarzania wolnych rodników w materiałach polimerowych. Spowalnianie elektronowe jest również efektem oddziaływania elektromagnetycznego między dodatnio naładowanym jonem a elektronami tarczy. Można wyróżnić dwa rodzaje oddziaływania: rozproszenie nieelastyczne, odległe zderzenia rezonansowe z niewielkim przenoszeniem pędu (ang. glancing collision) i rozpraszanie sprężyste, zderzenia bliskie z dużym przenoszeniem pędu (ang. knock-on collision). Zarówno jedne jak i drugie zderzenia prowadzą do wzbudzania elektronów w atomach i jonizacji. Wzbudzenie elektronowe to proces, w którym elektron orbitalny jest wzbudzany do wyższego poziomu energii, podczas jonizacji zaś elektron orbitalny jest emitowany z atomu. Glancing collision są dość częste, ale każde zderzenie wiąże się z niewielką stratą energii (<100 eV). Z drugiej strony knock-on collision są bardzo rzadkie, ale każde zderzenie przekazuje dużą energię elektronowi docelowemu (>> 100 eV). Wybite elektrony nazywane są elektronami wtórnymi (δ-rays)¹⁹.

Jak wspomniano powyżej, zarówno hamowanie jądrowe, jak i elektronowe zależą od energii kinetycznej (czyli prędkości) jonu, ponieważ prędkość determinuje czas oddziaływania. Bardzo szybkie jony, poruszające się powyżej prędkości Bohra mają niewielki czas interakcji, wówczas spowalnianie elektronowe zmniejsza się wraz ze wzrostem prędkości. Zakres ten nazywa się zakresem relatywistycznym. Wolne jony, o prędkości niższej niż prędkość Bohra wychwytują elektrony, mają więc niższy ładunek efektywny. Dlatego maksimum w hamowaniu elektronowym występuje w pobliżu prędkości Bohra.

Liniowy transfer energii (LET) określa straty energii na jednostkowej drodze, jest więc miarą energii zdeponowanej na jednostkę długości drogi jonu, często wyrażaną w jednostkach SI eV/nm jon lub po prostu eV/nm ^{20 21}. LET zależy od typu promieniowania; jest bardzo wysoki dla promieniowania alfa, którego cząstki wnikają na niewielką głębokość, wchodząc w reakcje z dużą ilością cząsteczek materii. Dla promieniowania gamma, które wnika głębiej jest odwrotnie, podobna energia jest rozpraszana na większym odcinku drogi co powoduje znacznie mniejsze LET. Kwanty promieniowania gamma deponując energię na dłuższej drodze, powodują więc mniej uszkodzeń przypadających na jednostkę objętości niż promieniowanie alfa, które powoduje znaczne uszkodzenia na mniejszych obszarach.

Parametrem określającym stopień uszkodzeń radiacyjnych jest liczba wybić przypadająca na jeden atom tarczy (ang. displacement per atom, dpa). Jeden dpa to dawka, przy której średnio każdy atom został raz wybity z pozycji w sieci. Termin dawka jest zdefiniowany jako energia zdeponowana na jednostkę masy materiału i wyrażany w jednostkach Grej: 1Gy = 1J/kg (= 100 Rad/kg), podczas gdy termin fluencja wskazuje liczbę zdeponowanych jonów na jednostkę powierzchni materiału (jon / cm²). W wyniku dyskusji w środowisku naukowców zajmujących się wykorzystaniem wiązek jonów uzgodniono, że termin "dawka" zarezerwowany jest dla określenia miary energii zdeponowanej na jednostkę masy, a dla określenia miary implantacji lub naświetlenia jonami należy stosować termin "fluencja" (ang fluence). W przeliczeniu z fluencji na dawkę, jednostkę SI Gray (Gy) otrzymuje się przez pomnożenie fluencji (cm⁻²) przez LET (J/nm) i podzielenie przez ciężar właściwy materiału docelowego (kg/m³), na koniec stosując przelicznik 1 Gy = $6,24 \times 10^{18}$ eV/kg. Obszar, w którym zachodzą oddziaływania wywołane przez jon wnikający do materiału jest określany jako tor jonu (ion track). Obszar ten może być opisany jako cylinder z rdzeniem o promieniu rc (przybliżona odległość graniczna cząstek, w której początkowo następuje wzbudzenie elektronowe) i zewnętrznego obszaru o promieniu (rp) (najbardziej zewnętrzna granica zasięgu elektronów wtórnych)²².



Rys. 2.3 Schematycznie przedstawiony obszar oddziaływań wywołanych przez jon wnikający do materiału - tor jonu, rysunek z pracy: E.H. Lee, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 151 (1999)

Wartości r_c i r_p zmieniają się wraz z energią cząstki. Najbardziej zewnętrzny obszar oddziaływań określony przez promień chemiczny (r_c), czyli odległość, w jakiej mogą zachodzić reakcje chemiczne zainicjowane energią deponowaną przez cząstki. Promień chemiczny jest zatem określany na podstawie rozkładu i szybkości reakcji aktywnych związków chemicznych, takich jak rodniki, kationy, aniony, elektrony i inne aktywowane związki chemiczne. Ponieważ promień chemiczny jest trudny do zmierzenia lub obliczenia, najczęściej używa się terminu promień "efektywny", który określa zakres, w jakim gęstość energii lub stężenie rodników jest znaczące dla danego procesu. W obszarze o efektywnym promieniu od trajektorii cząstki zachodzi sieciowanie, degradacja i inne reakcje chemiczne. Większość zachodzących reakcji sieciowania i innych reakcji chemicznych ma miejsce w obszarze zdefiniowanym przez promień chemiczny (r_c), gdzie stężenia rodników i par jonów są wysokie z powodu powolnej migracji rodników w ośrodku. Wraz ze wzrostem LET zwiększa się gęstość deponowanej energii, a także efektywny promień oddziaływania.

W rzeczywistości depozycja energii zachodzi dyskretnie, a nie w sposób ciągły. Wynika to z tego, że wzbudzenie elektronowe, jest ograniczone przez skwantowane poziomy energii, a jonizacja jest ograniczona przez pewną potencjalną barierę energetyczną, którą należy pokonać, aby elektrony zostały uwolnione z orbity. Ponadto przesunięcie atomowe wymaga pewnej energii progowej, aby zerwać wiązania i przesunąć atom nad pewną barierą potencjału związaną z otaczającymi atomami.

Wraz ze wzrostem LET powstaje więcej par rodników w promieniu toru, ślady są połączone lub zachodzą na siebie, powstaje wysoki gradient stężenia rodników, a zatem zwiększa się promień efektywny. Efektywny promień sieciowania można oszacować pod względem gęstości śladów poprzez narzucenie warunku, że wymagana jest co najmniej jedna para rodników (lub ślad) na nm³, ponieważ odległości między dwoma łańcuchami polimerowymi są w zakresie nm dla większości polimerów. Dlatego też dwa rodniki muszą znajdować się w sąsiednich łańcuchach, aby nastąpiło sieciowanie. Jednocześnie należy pamiętać, że znaczna część rodników nie przyczynia się do sieciowania z powodu rekombinacji. Powyższą teorię zdaje się potwierdzać następujące doświadczenie, w którym żeby osiągnąć nasycenie w polistyrenie implantowanym He i Ar, konieczne było kilka tysięcy śladów na 1 nm³, co sugeruje, że większość rodników została zneutralizowana ²³.

O intensywności procesów sieciowania czyli tworzenia wiązań międzycząsteczkowych i degradacji (rozrywania wiązań w głównym łańcuchu i łańcuchach wewnętrznych) polimeru decyduje wiele procesów fizycznych i chemicznych. Zderzenia jądrowe powodują przemieszczenia atomowe, co może następnie prowadzić do rozszczepienia łańcucha polimeru (degradacji). W pewnych przypadkach nałożenie się fononów może również prowadzić do zerwania wiązań, ale prawdopodobieństwo takich zdarzeń jest niewielkie, ze względu na niewielką energię przenoszoną przez fonony. Polimery mają dość dużą wolną objętość, często większą niż 20%, a gęstość atomowa w tak luźnym układzie jest stosunkowo niewielka w porównaniu do ośrodka o zwartej strukturze sieci, jakim są metale. Dlatego w polimerach większość przemieszczeń jądrowych zachodzi dość niezależnie. W procesach jądrowych prawdopodobieństwo jednoczesnego przesunięcia dwóch atomów z sąsiednich łańcuchów i utworzenia dwóch rodnikowych par do sieciowania jest niewielkie. Jony ciężkie i niskoenergetyczne mają duży jądrowy LET, co prowadzi do degradacji, a zatem na ogół nie są pożądane do sieciowania. Z drugiej strony, gdy elektronowy LET jest wysoki, powoduje powstawanie aktywnych związków chemicznych, kationów, anionów, rodników i elektronów wzdłuż łańcuchów polimerowych. Przyciąganie kulombowskie i odpychanie tych aktywnych składników sieci polimerowej powoduje gwałtowne rozciąganie wiązań i ruch segmentowy w łańcuchach polimerowych, co może następnie prowadzić do zrywania wiązań oraz sieciowania²¹.

Jak wspomniano wcześniej, oddziaływania jądrowe powodują większą degradację ze względu na przekaz energii do jąder atomów tarczy, prowadzący do przemieszczenia atomów. Z tego względu dla ciężkich jonów, gdy przeważają oddziaływania jądrowe, dominującym procesem jest degradacja. Z drugiej strony, oddziaływania elektronowe powodują skuteczne sieciowanie ze względu na przekaz energii głównie do elektronów i w konsekwencji jonizację.

Wielkość jonizacji zależy od energii zdeponowanej wzdłuż toru jonowego lub LET. Zwiększenie energii wiązki elektronów lub promieniowania gamma nie zwiększa LET, wzrasta wtedy jedynie głębokość penetracji. W przypadku wysokiego LET, odgałęzienia łańcuchów nakładają się, co zwiększa prawdopodobieństwo, że pary rodnikowe znajdą się w sąsiednich łańcuchach, a sieciowanie w tym przypadku będzie ułatwione. W przypadku niskich LET rodniki w łańcuchach powstają niezależnie i znajdują się daleko od siebie, zdeponowana energia ma tendencję do ograniczania się do jednego łańcucha i skutkuje jego rozerwaniem.

Należy jednak zauważyć, że sieciowanie jest zależne także od struktury polimeru, a nawet źródła promieniowania jonizującego o niskim LET. Źródła takie jak wiązka elektronowa i promieniowanie ultrafioletowe, mogą powodować w ograniczonym stopniu sieciowanie niektórych polimerów. Wraz ze wzrostem LET rośnie gęstość rodników, a zatem zwiększa się wydajność procesu sieciowania, stopniowo przesuwając system z rozszczepiania na sieciowanie. Sugeruje to, że sieciowanie staje się łatwiejsze, gdy odległość między rozgałęzieniami w łańcuchach zbliża się do 2 nm, co jest w przybliżeniu odległością międzycząsteczkową łańcuchów w polimerach²¹. Wynik ten wydaje się zgodny z warunkiem, że sieciowanie może nastąpić tylko wtedy, gdy mogące ze sobą odziaływać rodniki znajdują się w sąsiednich łańcuchach. Sieciowanie zachodzi, gdy łączą się z sobą swobodnie zwisające na sąsiednich łańcuchach jony lub rodniki. Wiązania podwójne lub potrójne w makrocząsteczkach powstają zaś gdy łączą się dwa sąsiednie rodniki w tym samym łańcuchu. Podczas implantacji, czyli w przypadku najwyższych osiągalnych gęstości strat energii, dominującym procesem w polimerach jest uwalnianie wodoru¹⁴²⁴. Poza wodorem uwalniane są także cząsteczki, które są produktem rozszczepienia grup bocznych łańcucha i segmentów pochodzących z końca łańcucha oraz ich produktów reakcji. Proces uwalniania wodoru jest bardzo intensywny i może doprowadzić do uwolnienia nawet 50% wodoru z próbki wyjściowej, co w przypadku polietylenu powoduje zmianę średniego składu z CH₂ na CH. Końcowy stan materiału można zatem określić jako węgiel domieszkowany wodorem.

Ustalono, że zmiany właściwości mechanicznych, fizycznych i chemicznych polimerów pod wpływem promieniowania są w dużym stopniu determinowane procesami sieciowania i degradacji, sieciowanie zwiększa stabilność mechaniczną, natomiast degradacja obniża wytrzymałość mechaniczną, aczkolwiek może prowadzić też do zwiększenia twardości. Degradacja prowadząca do zerwania wiązań może powodować wzrost rozpuszczalności polimerów w rozpuszczalnikach ²⁰.

Zwykle wraz ze wzrostem gęstości usieciowania wzrasta twardość polimeru, który staje się jenocześnie bardziej kruchy ²⁵. Struktura sieci polimerowej wpływa także na dyfuzyjność

substancji rozpuszczonej ²⁶. Współczynnik dyfuzji (ang. diffusion coefficient D_g) zależy od masy cząsteczkowej, długości pomiędzy wiązaniami polimeru, promienia włókna polimerowego i gęstości usieciowania ²⁷. Sieciowanie poprawia także odporność na zużycie i zarysowanie oraz zmniejsza rozpuszczalność w rozpuszczalnikach chemicznych. Tworzenie się wiązań poprzecznych i sprzężonych wiązań podwójnych i potrójnych prowadzi do wzrostu przewodności elektrycznej i gęstości optycznej polimerów ²¹. Zdelokalizowane elektrony π w sprzężonych wiązaniach są luźno związane, a zatem bardziej ruchliwe niż elektrony σ wiązań kowalencyjnych. Luźno związane elektrony π mogą być wzbudzane za pomocą światła widzialnego, a zatem zachodzą zmiany koloru, ponieważ światło jest absorbowane, gdy elektrony te są wzbudzane.

Implantacja powoduje także powstawanie uszkodzeń jak aniony i kationy lub rodniki, które tworzą szerokie pasmo absorpcyjne. Najpierw pochłaniane jest niebieskie światło, a kolor wraz z rosnącą dawką promieniowania, zmienia się z bladożółtego na czerwono-brązowy ostatecznie dając barwę czarną, lub zbliżoną do czarnego. Przy bardzo wysokich dawkach pojawia się na powierzchni polimeru metaliczny połysk. Dzieje się tak dlatego, gdyż światło jest rozpraszane przez chmurę zdelokalizowanych elektronów π , jest to zjawisko podobne do efektu wolnych elektronów w metalach. W oczywisty sposób zmiany te prowadzą też do spadku rezystancji polimeru.

W przeszłości poświęcono wiele badań na zrozumienie efektów procesów elektronowych i jądrowych w materiałach. Pojawiły się jednak sprzeczne doniesienia dotyczące roli hamowania elektronowego i jądrowego w wytwarzaniu zmian właściwości materiałów polimerowych, a mianowicie skali sieciowania i rozszczepiania. Z konsensusu uzyskanego głownie na podstawie prac przeprowadzonych w Oak Ridge National Laboratory wynika, że dominującym efektem oddziaływań elektronowych jest sieciowanie, a dominującym efektem oddziaływań jądrowych jest degradacja ¹². Jednakże obydwa procesy mogą powodować zarówno sieciowanie jak i degradację. Najważniejszym parametrem kontrolującym oba procesy jest gęstość energii zdeponowanej w materiale. Prace prowadzone w ORNL wykazały także, że reakcja materiałów na wysokoenergetyczne wiązki jonów różniła się od reakcji wywołanych wiązką elektronową i promieniowaniem gamma. Ustalono, że skuteczność sieciowania lub rozszczepiania zależy nie tylko od struktury polimeru, ale także od charakterystyki źródeł promieniowania, a mianowicie energii jonów oraz ich rodzaju ²⁸.

Dla wiązek jonów możemy wyróżnić dwa typy zastosowań. W pierwszym istotne znaczenie ma rodzaj implantowanych jonów, proces ma zatem charakter domieszkowania materiału wybraną domieszką (ion implantation). Mogą one powodować zmiany w właściwościach materiału, takie jak zmiany w oporności elektrycznej czy poprawa właściwości tribologicznych. Drugi typ zastosowań wiązek jonów skupia się nie tyle na rodzaju jonów, co na energii przez nie niesionej. W tym przypadku proces określany jest naświetlaniem wiązką (ion irradiation). Depozycja energii przez jon uderzający w materiał może powodować zmiany w rezystywności lub zmiany właściwości wytrzymałościowych

Niniejsza praca poświęcona zostanie drugiemu kierunkowi zastosowań, używając wiązek jonów jako szybkiej i wydajnej metody modelowania procesów zachodzących w polimerach w trakcie narażenia na promieniowanie jonizujące. Wiązki jonów można również z powodzeniem stosować do modyfikacji właściwości warstwy wierzchniej materiałów polimerowych. Podczas prowadzonych dotychczas badań stosowano wiele podejść do implantacji jonów, z których każde różniło się rodzajem i energią jonów, dawką jonów oraz wielkością deponowanej energii. Zauważono, że dzięki implantacji jonów, można było poprawić adhezję polimerów, wpłynąć na zwilżalność lub uzyskać polimery o podwyższonej twardości i zmniejszonym współczynniku tarcia ^{24 29 30 31 32}.

2.2. Zmiany strukturalne w polimerach

Analiza zawarta w tej pracy koncentruje się na ocenie wpływu działania promieniowania jonizującego na strukturę i właściwości funkcjonalne różnego rodzaju polimerów. Niniejszy rozdział, zawiera przegląd informacji zawartych w dostępnej literaturze dotyczącej materiałów polimerowych poddanych działaniu promieniowania jonizującego.

Badania wpływu promieniowania jonizującego na właściwości materiałów polimerowych rozpoczęto w drugiej połowie XX wieku ³³.Promieniowanie gamma, promieniowanie rentgenowskie i oddziaływanie elektronów na materiały polimerowe było szeroko stosowane w wielu badaniach dotyczących modyfikacji polimerów. Pobudzanie cząsteczek wysoką energią prowadzi do powstania bardzo reaktywnych półproduktów: wolnych rodników, jonów i stanów wzbudzonych, które skutkują powstaniem nowych wiązań i rozrywaniem łańcuchów ³⁴. Promieniowanie jonizujące znajduje zastosowanie do sieciowania tworzyw sztucznych i gumy, modyfikacji powierzchni i utwardzania powłok, wytwarzania produktów termokurczliwych, sterylizacji wyrobów medycznych oraz recyklingu tworzyw sztucznych ³⁵. Oprócz procesów technologicznych wykorzystujących konwencjonalne źródła promieniowania gamma i wiązki elektronów, pojawiły się też techniki wykorzystujące wiązki cząstek (ciężkie jony, lekkie jony, wysoko skupione wiązki elektronów w mikroskopach i impulsy o wysokiej

intensywności), promieniowanie rentgenowskie i koherentne promieniowanie synchrotronowe. Efekt sieciowania (ang. cross-linking), polegający na tworzeniu mostków pomiędzy łańcuchami polimeru, odgrywa znaczącą rolę w materiałach na izolacje przewodów, opony samochodowe, produkty termokurczliwe, przy produkcji foli spożywczej, w procesach utwardzania powłok i farb ^{36 37}. Efektem przeciwnym do sieciowania jest degradacja poprzez pękanie łańcuchów polimerowych (ang. chain scission).

Sposób, w jaki promieniowanie oddziałuje na strukturę, zależy od budowy makrocząsteczki polimeru. Może powodować pękanie makrocząsteczek co prowadzi do utworzenia krótszych fragmentów zakończonych rodnikami. Makro-rodniki w zależności od rodzaju polimeru, a więc budowy makrocząsteczki, reagują ze sobą. Zachodzi wówczas sieciowanie, które objawia się wzrostem twardości, jak to jest w przypadku polietylenu (PE). Fragmenty makrocząsteczek powstałe w następstwie ich pękania zbliżają się do siebie, a powstałe makro-rodniki reagują ze sobą. Materiał sieciuje, stając się bardziej upakowany, jego objętość maleje, a wzrasta gęstość. Zjawiska te prowadzą do skurczu warstwy modyfikowanej, przykład takiego zjawiska zaprezentowany jest na Rys. 2.4.



Rys. 2.4 Obrazy mikroskopowe powierzchni gumy NBR przed (a) i po naświetlaniu wiązką jonów helu o energii 160 keV do fluencji $2x10^{16}$ cm⁻² (b)

Z przeciwnym efektem mamy do czynienia gdy makrocząsteczki polimeru pękają, rodniki nie odnajdują się, a ciężar cząsteczkowy maleje. W ten sposób na promieniowanie reaguje między innymi polipropylen (PP) oraz kauczuk naturalny (NR), a skutkiem tego jest ich degradacja, a więc obniżenie właściwości mechanicznych, w tym twardości.

Budowa makrocząsteczek polietylenu i kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (NBR) powoduje, że zalicza się je do grupy materiałów, dla których reakcje sieciowania przeważają nad reakcjami degradacji. Kauczuki syntetyczne w zdecydowanej większości również zaliczane są do tej grupy. Sieciowanie jest również dominującą reakcją podczas napromieniowywania kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR) oraz polistyrenu (PS) i jego pochodnych. Istotną role odgrywa w tym przypadku także zwartość siarki, która reaguje chemicznie z kauczukiem i może modyfikować makrocząsteczki sadzy, stosowanej jako napełniacz wzmacniający. Na mechanizmy przewodzenia elektrycznego duży wpływ ma dawka napromieniowania, a w niskiej temperaturze przewodnictwo tylko nieznacznie zależy od temperatury. Natomiast w eksperymentach wykonywanych w wyższych temperaturach, struktura sadzy ulega rozpadowi co przyczynia się do wyraźnego spadku przewodnictwa. Opisywany eksperyment prowadzono przy stosunkowo wysokiej dawce napromieniowania 27 kGray, przy której dla próbek zaobserwowano znaczny wzrost przewodności elektrycznej w wyniku zwiększonego usieciowania ³⁸.

W przypadku polichlorku winylu (PVC), który pod wpływem promieniowania gamma ulega degradacji, obserwuje się zarówno pękanie łańcuchów, jak i tworzenie podwójnych wiązań w makrocząsteczkach. PVC posiada łańcuchy, w których występują atomy chloru połączone kowalencyjnie z atomami wegla, zapewniając w ten sposób wiele punktów miejsc oddziaływań specyficznych wzdłuż łańcucha, co prowadzi do silnych oddziaływań nadcząsteczkowych i wynikającej z tego sztywności materiału polimerowego. Dodatki uplastyczniające przerywają międzyłańcuchowe oddziaływanie dipolowe, zapewniając makrocząsteczkom większą elastyczność, ruchliwość, co prowadzi do wzrostu elastyczności polimeru³⁹. Przeprowadono także badania dotyczące zmian w krystaliczności blokowego kauczuku etylenowo-propylenowo-dienowego (EPDM) oraz polietylenu (PE). Porównano degradację EPDM i PE wywołaną promieniowaniem gamma, w temperaturach 22° i 80° C. Zmiany morfologiczne podczas promieniowania gamma w temperaturze otoczenia były podobne dla obu materiałów, natomiast w temperaturze 80 ° C zmiany zachodzące w strukturze różniły się. Polietylen wykazywał znaczny wzrost krystaliczności w funkcji czasu starzenia, efekt w 80 ° C jest nieco większy niż w 23 ° C. Jest to zgodne ze zwiększoną wydajnością pękania łańcucha ze względu na jego większą ruchliwość, umożliwiającą oddzielenie większej ilości rodników w wyższej temperaturze. Próbki EPDM wygrzano dodatkowo w 140 °C przez 24 godziny. EPDM, wykazywał znaczny wzrost krystaliczności w 22 °C, ale tylko niewielki wzrost krystaliczności w 80 °C. Podczas procesu wygrzewania nastąpiło topnienie kryształów i następująca po nim rekrystalizacja. Fragmenty amorficzne częściowo uległy kokrystalizacji z fazą krystaliczną. Wygrzewanie prowadziło również do dodatkowego usieciowania chemicznego, które zmniejszyło zdolność łańcuchów do przegrupowania w celu kokrystalizacji, w następstwie zmniejszenia ich ruchliwości. Zmniejszenie wzrostu fazy krystalicznej przypisano więc stopieniu znacznej frakcji mniejszych krystalitów w temperaturze napromieniowania 80° C. Gdy próbka została przywrócona do temperatury otoczenia, krystality te nie były w stanie uformować się z powodu sieciowania wywołanego działaniem podwyższonych temperatur ⁴⁰.

Naświetlanie lekkimi jonami i/lub jonami o wysokiej energii przekraczającej 1 MeV prowadzi głównie do oddziaływań nieelastycznych czyli jonizacji, przy stosunkowo niskich dawkach również prowadzi do sieciowania. Przy dużych dawkach jonów uwalnianie wodoru z molekuł polimeru jest duże, a atomy wodoru mogą tworzyć molekuły H₂, które skutecznie dyfundują z materiału. Efektem tego procesu jest intensywne uwalnianie wodoru z materiału, sięgające nawet 50% początkowej koncentracji tego pierwiastka ¹⁴. Dla przykładu, bombardowanie jonami polietylenu, który w stanie wyjściowym można opisać jako CH₂ prowadzi ostatecznie do uzyskania składu zbliżonego do CH. Ciężkie jony o stosunkowo niskiej energii (czyli takie, które tracą energię głównie w wyniku oddziaływań elastycznych) powodują wybijanie atomów z łańcuchów polimeru, co prowadzi przede wszystkim do pękania łańcuchów polimeru i degradacji ⁹. Maksymalna głębokość penetracji implantowanego jonu zależy od rodzaju materiału, masy jonu i energii implantacji ^{41 42}.

Podstawową cechą oddziaływania jonów z materiałem jest bardzo wysoka gęstość energii deponowanej przez jony, znacznie przewyższająca inne techniki radiacyjne. Wielkość ta może sięgać w polimerach kilku keV/nm⁴¹. Ponadto możliwe jest uzyskiwanie bardzo wysokich poziomów dawki w krótkim czasie, kontrolowanie grubości warstwy zmodyfikowanej, a proces może być prowadzony w praktycznie dowolnej temperaturze, od temperatury ciekłego helu do ponad 1000 stopni Celsjusza, co oczywiście znacznie przekracza temperatury, w jakich możliwa jest modyfikacja materiałów polimerowych. Implantacja jonów w porównaniu z promieniowaniem gamma wykazuje jednak mniejsze zdolności penetracji w głąb materiału. Grubość warstwy zmodyfikowanej wynosi od ok. 1 mikrometra (w implantatorze jonów) do kilkuset mikrometrów (w cyklotronach)¹². Transfer energii z padających wysokoenergetycznych jonów do materiału docelowego skutkuje złożoną kombinacją rozszczepienia łańcucha polimeru, zerwania wiązania kowalencyjnego, sieciowania i wreszcie uwalniania wodoru ^{28 43 44}. Jak pokazują badania, pękanie łańcuchów polimerowych powoduje także modyfikacje w rozkładzie masy cząsteczkowej, co w przypadku np. polipropylenu wpływa na zmianę charakterystyki płynięcia.

Stopień, w jakim promieniowanie wpływa na polimer, zależy od wielu czynników, takich jak: struktura materiału, morfologia, dawka napromieniania i warunki napromieniania. W literaturze na przykładzie zmiany krystaliczności polietylenu i poli (tlenku 2,6dimetylofenylenu), zwilżalności poliwęglanu i polimetakrylanu metylu, przewodności politetrafluoroetylenu i poliamidu oraz zmian w rozpuszczalności polisiloksanów, opisano zmiany właściwości fizycznych i chemicznych polimerów modyfikowanych wiązkami jonowymi ^{45 46 47 48 49 50 51}.Promieniowanie jonizujące może powodować różnorodne zmany w strukturze tych materiałów. Innego rodzaju polimer, polimetakrylan metylu (PMMA) po poddaniu go działaniu wiązki elektronów i promieniowaniu gamma ulegał degradacji i stawał się bardziej rozpuszczalny w rozpuszczalnikach ^{52 20}. Tendencję do degradacji w przypadku PMMA można przypisać obecności grup metyloestrowych (CH₃OOC–) przyłączonych do struktury szkieletu polimeru. Duże, wiszące grupy ograniczają ruchliwość łańcucha, a tym samym utrudniają sieciowanie. Z drugiej strony, po poddaniu PMMA działaniu jonów Ar o energii 2 MeV i fluencji 1x10¹⁵ cm⁻², sieciowanie zachodzi, a twardość powierzchniowa PMMA znacznie wzrasta, z pierwotnej wartości 0,5 GPa do ponad 10 GPa ²⁸. Jednakże PMMA uważany jest za polimer, w którym procesy degradacji dominują nad procesami sieciowania²⁰.

2.3. Materiały stosowanie w technologiach jądrowych i wpływ promieniowania jonizującego na ich właściwości.

Najpopularniejszymi i obecnie najczęściej stosowanymi materiałami izolacyjnymi w elektrowniach jądrowych są elastomery etylenowo-propylenowe (kopolimer – EPM i terpolimer - EPDM), usieciowany polietylen / usieciowana poliolefina, polietyleny (małej gęstości LDPE, dużej gęstości – HDPE), kopolimer etylenu z octanem winylu (EVA), polichlorek winylu (PVC), kauczuk silikonowy (MVQ / VMQ), polieteroetero keton (PEEK), kopolimer etylenu z tetrafluoroetylenem (ETFE), polioksyfenylen (PPO), kauczuk butylowy (IIR) oraz blendy polimerowe na bazie polimidu czy polichloroprenu ⁵³. Zbadano zachowanie degradacji indukowanej promieniowaniem w komercyjnych materiałach kablowych z polietylenu o niskiej gęstości (LDPE) i kopolimeru etylenu z octanem winylu (EVA). Zmiany właściwości mechanicznych, stabilności termooksydacyjnej oraz gęstości wykazują różną stabilność materiału względem promieniowania gamma emitowanego przez kobalt 60 i promieniowania wiązki elektronów o energii rzędu 160 keV. Różnica w degradacji materiału odzwierciedla znacznie większą penetrację promieniowania gamma niż wiązki elektronów

Polimery PVC i PE były testowane pod kątem narażenia ich na przyspieszone starzenie. Celem tego rodzaju badań było porównanie efektów degradacji dwóch symulacji starzenia (szybkiej i

wolnej). Na podstawie tego doświadczenia wykazano, że wyniki uzyskane dla parametrów odpowiadających przyspieszonemu starzeniu różnią się znacząco od rezultatów starzenia zachodzącego w warunkach rzeczywistych ⁵⁵. Istotnym zanotowania jest także fakt, że zjawiskiem świadczącym o degradacji PVC jest wytworzenie chlorowodoru, który jest na tyle lotny, że mógłby brać udział w inicjacji dalszej degradacji w swoim sąsiedztwie ⁵⁶.

Wcześniejsze badania nad degradacją PVC wykazały także, że pod wpływem podwyższonej temperatury lub promieniowania jonizującego w obecności tlenu materiał ulegał utlenianiu. Przeprowadzono liczne badania wskazujące, że PVC sieciuje głównie pod wpływem napromieniowania w obojętnej atmosferze, a rozpad łańcuchów przeważa w przypadku napromieniowania w powietrzu. Jednakże w niektórych z eksperymentów występowało jednoczesne sieciowanie i rozpad łańcuchów w przypadku napromieniania w powietrzu ⁵⁷.

Do badań wpływu promieniowania elektronowego na mikrostrukturę i właściwości filmów z polialkoholu winylowego (PVA), wykorzystywana była spektroskopia w podczerwieni (FTIR). Na podstawie badań stwierdzono że, przewodność próbki wzrasta wraz ze wzrostem dawki elektronów, a napromieniowanie powoduje powstawanie defektów w miejscu pękania łańcucha polimerowego ⁵⁸. Liczne badania dotyczyły także zachowania struktury polipropylenu (PP) napromieniowanego wiązkami He²⁺, C⁶⁺ i Fe²⁶⁺ a także wpływu LET i fluencji jonów na zmiany w strukturze materiału. Rodzaj wiązań chemicznych napromieniowanych próbek badano za pomocą spektroskopii FTIR. Na podstawie widm FTIR określono zależność rodzaju wiązań chemicznych od wartości LET. Zaobserwowano zmiany w dłuższych sekwencjach łańcucha PP odpowiadające drganiom rozciągającym wiązań C-H w grupach CH₃ (przy 973 cm⁻¹) oraz w grupach CH₃ i CH₂ (przy 899 cm⁻¹) w krótszych segmentach łańcucha. Zaobserwowano także wpływ LET i fluencji na tworzenie wiązań C=C. Widma FTIR pokazują obszary zmian w zakresie wiązań wodorowych, a rozkład łańcuchów zachodzi głównie w warstwie przypowierzchniowej ⁵⁹. Namacalnym dowodem na działanie jonów ciężkich na PTFE, jest zmiana koloru politetrafluoroetylenu z białego na żółty a nawet brązowy. Jest to wynik wpływu degradacji na zdolność absorpcji promieniowania UV przez materiał. W tym przypadku naświetlanie przeprowadzano w próżni (72 MeV) oraz w powietrzu (60 MeV). Wyniki tych eksperymentów były różne, a zasięg jonów w materiale implantowanym w próżni był większy, z uwagi na zastosowanie wyższej energii, oraz fakt, że podczas procesów w powietrzu jony zanim dotrą do materiału, są spowalniane w powietrzu. Efekty wywołane implantacją wystąpiły na głębokości od 190 nm do 400 nm (w zależności od próbki), a wskazywało na to występowanie wiązań podwójnych w materiale. Analiza FTIR pokazuje, że w materiale implantowanym w powietrzu obecna jest duża liczba wiazań C=O. Efekt ten może być związany z utlenianiem się materiału po naświetlaniu jonami. Dodatkowo większa fluencja jonów indukuje tworzenie wyższego stężenia wolnych rodników, a zatem wytwarza sprzężone podwójne wiązania lub miejsca sieciowania, a ich ilość ma rozkład podobny do krzywej Bragga, tzn. z maksimum pod koniec toru ruchu jonów. Przeprowadzone badania dowiodły, że duża ilość sprzężonych wiązań podwójnych jest skutkiem napromieniowania wiązką ciężkich jonów, a ich koncentracja w funkcji głębokości próbki wykazała rozkłady podobne do krzywych Bragga. Wiązki LET o wyższej energii powodowały powstanie dużej gęstości rodników, o dłuższych sekwencjach wiązań podwójnych $C=C^{60}$.

Zrozumienie zmian chemicznych i strukturalnych zachodzących w polimerach po naświetlaniu może pomóc w projektowaniu materiałów, o ulepszonych właściwościach, odpornych na promieniowanie lub o specyficznych wiązaniach, które umożliwiają indukowane promieniowaniem sieciowanie, a w konsekwencji wpłynie na właściwości funkcjonalne materiału⁴².

Powyżej opisano eksperymenty prowadzone na przestrzeni ostatnich kilkudziesięciu lat, mające na celu przybliżenie procesów zachodzących w strukturze materiałów polimerowych, na skutek działania promieniowania jonizującego.

2.4. Zmiany właściwości funkcjonalnych w tym mechanicznych i elektrycznych pod wpływem promieniowania

Promieniowanie jonizujące prowadzi do zmian w strukturze materiałów organicznych zarówno polimerów jak i elastomerów, a to wpływa bezpośrednio na modyfikacje ich właściwości funkcjonalnych. Implantacja powoduje zmiany właściwości chemicznych i fizycznych podobnie jak oddziaływanie promieniowania gamma. Dzięki temu proces implantacji może służyć jako szybki i dokładnie kontrolowany odpowiednik procesów zachodzących w materiale pod wpływem promieniowania jonizującego w instalacji jądrowej. Implantacja jonów daje możliwość modyfikacji właściwości jedynie cienkiej warstwy powierzchniowej materiału, co pozwala na przykład na wytworzenie twardej warstwy odpornej na ścieranie na powierzchni przy zachowaniu elastycznych właściwości wykonanego elementu. Dodatkową zaletą jest ograniczenie modyfikacji do warstwy wierzchniej o grubości zwykle porównywalnej lub nawet mniejszej od długości makrocząsteczek polimeru. W efekcie warstwa modyfikowana pozostaje zakotwiczona w podłożu nienaruszonymi cząsteczkami, co zapewnia bardzo dobrą adhezję i brak niekorzystnej delaminacji warstwy. Ze względu na

rosnące zastosowanie polimerów w środowiskach radiacyjnych spotykanych w elektrowniach jądrowych, statkach kosmicznych, akceleratorach cząstek o wysokiej energii oraz jako materiał osłonowy w satelitach, modyfikacja materiałów przez jony jest przedmiotem szerokiego zainteresowania. Implantacja może również służyć uzyskaniu pożądanych właściwości mechanicznych lub elektrycznych warstwy wierzchniej materiału^{29 61 62}.

W ciągu ostatnich dziesięcioleci przeprowadzono wiele badań polimerów poddanych promieniowaniu jonizującemu, a szczególną uwagę zwrócono na polimery, takie jak kauczuk etylenowo-propylenowy (EPM), kauczuk etylenowo-propylenowo-dienowy (EPDM), kopolimer etylenu z octanem winylu (EVA) i usieciowany polietylen, które testowano w różnych warunkach ^{36 63 64 65 66 67}. Badania wytrzymałości na rozciąganie dowodzą, że pomiar wydłużenia w punkcie zerwania (E_{AB}) jest lepszym wskaźnikiem właściwości mechanicznych materiału niż wytrzymałość na rozciąganie (TS). Jak dowiedziono wartość wytrzymałości na rozciąganie może się zwiększać, a następnie zmniejszać wraz ze starzeniem materiału, podczas gdy E_{AB} zanika wraz z czasem starzenia ⁵³.

W przypadku kauczuku EPDM, powodem, dla którego TS rośnie, a następnie maleje, jest fakt, że TS zależy od gęstości sieciowania i liczby efektywnych łańcuchów sieci. Dlatego TS zwiększa się przede wszystkim wraz ze wzrostem gęstości sieciowania, wówczas ruchliwość i orientacja łańcucha są ograniczone, co z kolei powoduje zmniejszenie liczby efektywnych łańcuchów sieci oraz prowadzi do spadku wartości TS ⁶⁸. Badania kabli wykonanych z LDPE i EVA pokazały, że właściwości mechaniczne badane podczas statycznej próby rozciągania uległy znacznemu pogorszeniu, mimo że promieniowanie β absorbowane jest tylko w ich warstwie wierzchniej ⁵⁴.

Wyniki starzenia osłony kabla wykonanego z polietylenu, wykazały wzrost zawartości frakcji małocząsteczkowej i gęstości materiału oraz spadek odkształcenia przy zerwaniu. Wzrost gęstości materiału był ponadto ściśle związany z zakresem utlenienia materiału, co wynika z pomiarów metodami spektroskopii w podczerwieni FTIR oraz skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC). Wyniki eksperymentu sugerują, że spektroskopia FTIR może być stosowana do pomiarów in situ stopnia utlenienia, w celu uzyskania informacji o stanie izolacji kabla, co umożliwia oszacowanie pozostałego czasu życia. Pomiary mechaniczne wykonywane na powierzchni, jak nanoindentacja, wykazują ścisły związek z odkształceniem przy zerwaniu, a pęknięcia są inicjowane w zdegradowanej warstwie wierzchniej. Ważnym skutkiem starzenia się jest kruchość izolacji kabla. Badania mechaniczne, a przede wszystkim ocena odkształcenia przy zerwaniu, są powszechnie stosowane do oceny stanu izolacji. Naprężenie krytyczne przy zerwaniu wynoszące 50% jest jednym z powszechnie stosowanych kryteriów awarii, często

w połączeniu z kryteriami opartymi na właściwościach funkcjonalnych kabli. Wytrzymałość na rozciąganie jest jednak metodą niszczącą, co motywuje do zastosowania innych metod testowych, które wykorzystują tylko niewielkie ilości próbki, np. pomiary gęstości, czasu indukcji utleniania i stopnia utlenienia za pomocą spektroskopii w podczerwieni. Metody takie są destrukcyjne i wiążą się z pobraniem próbek, co z kolei wymaga demontażu kabla z instalacji. Optymalna metoda inspekcyjna powinna być natomiast szybka, wygodna do stosowania w dowolnym miejscu instalacji i najlepiej, nie wymagać pobierania materiału z badanego elementu (metody in-situ).

Jedną z metod spełniających te warunki mogłaby być spektroskopia dielektryczna (impedancyjna), będąca jednocześnie nieniszczącą i czułą metodą wykazującą dobrą korelację ze stopniem utlenienia materiału. Metoda ta może być stosowana jako technika monitorowania stanu izolacji w zainstalowanych kablach. Na kablach z izolacją wykonaną z usieciowanego polietylenu, starzonych w powietrzu w podwyższonych temperaturach oraz narażonych na promieniowanie gamma emitowane przez kobalt 60, badano zmianę krystaliczności i gęstości. Reakcja utleniania inicjowana przez niską dawkę sprzyjała pękaniu łańcucha w polimerach o strukturze amorficznej. Głównym efektem degradacji wywołanej promieniowaniem było utlenienie i rozpad amorficznych segmentów łańcucha, które doprowadziło do obniżenia odporności polimeru na zerwanie⁶⁹. Badania EPM dowiodły, że istnieje dobra korelacja między właściwościami elektrycznymi i mechanicznymi, a zmiana właściwości elektrycznych mierzonych dla polimerów pracujących w warunkach promieniowania jonizującego może być stosowana jako marker starzenia ⁷⁰. Podczas eksperymentów dotyczących starzenia polimerów przeprowadzanch w CERN wykazano wpływ promieniowania na właściwości mechaniczne PVC i PE. Badania z udziałem promieniowania jonizującego, przeprowadzone w atmosferze azotu lub w próżni doprowadziły do wniosku, że wpływ mocy promieniowania nie jest istotny w atmosferze obojętnej, wniosek ten nie dotyczy eksperymentów z promieniowaniem w obecności tlenu. Dowody zebrane w badaniu wskazują, że główną przyczyną obserwowanych efektów mocy promieniowania dla PE i PVC jest mechanizm rozpadu nadtlenków. To, czy rozpad nadtlenku lub dyfuzja tlenu staną się ważnymi czynnikami przy określaniu szybkości degradacji, zależy jednak od rodzaju materiału, geometrii próbki i uwarunkowań środowiskowych⁷¹. Prace, które były prowadzone nad degradacją kabli w elektrowni jądrowej wykazały, że materiały izolacyjne takie jak polietylen (PE), kauczuk etylenowo-propylenowy (EPM), polichlorek winylu (PVC) i kauczuk silikonowy (IIR), które poddano połączonym testom termicznego starzenia i napromieniowania w zakresie temperatur 80-120 °C, uległy znaczącej degradacji. Materiały te były badane poprzez ocenę wytrzymałości na rozciąganie,
zawartości frakcji żelowej i współczynnika pęcznienia, a także poprzez analizę w podczerwieni (FTIR). Eksperymenty dowiodły, że w przypadku starzenia w podwyższonej temperaturze szybkość utleniania wzrasta wraz ze spadkiem zawartości przeciwutleniaczy. Można to przypisać temu, że zawartość przeciwutleniacza stosowanego jako stabilizator polimerów, zmniejsza się przez parowanie podczas starzenia termicznego w wysokich temperaturach. Natomiast analiza degradacji utleniania, oparta o zawartość przeciwutleniaczy wykazała, że przeciwutleniacz owszem zmniejsza utlenianie termiczne, ale zupełnie nie ma wpływu na to, jaki efekt w materiale wywoła promieniowanie. Wysnuto stąd wniosek, że rolą przeciwutleniacza w polimerze jest zminimalizowanie tworzenia się wolnych rodników podczas utleniania termicznego ⁷². Uszczelnienia z kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (NBR) są jednymi z klasyfikowanych uszczelnień stosowanych w obiektach jądrowych. Jednak przy wysokich dawkach napromieniowania właściwości fizyczne i mechaniczne NBR ulegają pogorszeniu z powodu degradacji wywołanej promieniowaniem, a tym samym wpływają na skuteczność uszczelnienia, skracając ich żywotność. W celu kontrolowania skutków utleniania, do mieszanek kauczukowych dodaje się woski parafinowe lub chemiczne przeciwutleniacze. Gęstość usieciowania mieszanek kauczukowych wzrasta wraz ze wzrostem dawek promieniowania γ. Stopień usieciowania zależy między innymi od budowy chemicznej kauczuku, składników mieszanki oraz dawki napromieniowania. Przedstawione wyniki badań takch jak pomiar gęstości usieciowania, wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie przy zerwaniu, pomiary twardości i odporności na ścieranie wykazały, że kauczuk NBR z dodatkiem przeciwutleniaczy N- (1,3-dimetylobutylo) -N-fenylo-p-fenylenodiaminy (6PPD) ma niższe wartości gęstości usieciowania. Co oznacza, że dodatek PPD ma dobre działanie chroniące kauczuki przed promieniowaniem gamma⁷³.

2.5. Problemy związane ze stosowaniem polimerów w elektrowni jądrowej: izolacja, uszczelnienia, znaczenie, metody testowania.

W niniejszym rozdziale zostały opisane podstawowe, obecnie stosowane, testy pozwalające na ocenę stanu izolacji w kablach i omówione znaczenie tych testów dla bezpieczeństwa instalacji jądrowej. Metody testowania pozwalają kontrolować stan izolacji kabli i przeciwdziałać awariom, które mogą następować w wyniku degradacji, której pod wpływem promieniowania, ulegają materiały polimerowe.

W latach 2012- 2017 zrealizowano projekt NEA CADAK (Cable Aging Data and Knowledge), który był kontynuacją projektu NEA SCAP (Stress Corrosion Cracking and Cable Aging). Celem projektu CADAK było stworzenie technicznych podstaw do oceny żywotności kabli elektrycznych, a także oszacowanie pozostałej żywotności kabli stosowanych w elektrowniach jądrowych. Z projektem wiązano nadzieje, że techniki monitorowania stanu kabli zebrane w ramach CADAK staną się aktualnym źródłem do monitorowania i przewidywania trwałości kabli. W pierwszej fazie projekt CADAK koncentrował się na kontynuowaniu budowy bazy danych zapoczątkowanej w projekcjie SCAP oraz gromadzenia danych z testów, a także działalności badawczej w krajach członkowskich. W drugiej części projektu głównym celem było zebranie informacji o wpływie starzenia na przebicia elektryczne, jednak cel ten nie został osiągnięty, a faza wdrażania nie doszła do skutku. Pierwszym powodem był fakt, iż duża część pozyskanych danych w projekcie SCAP pochodziła z krajów uczestniczących tylko w tym projekcie i niebiorących udziału w projekcie CADAK. Kolejnym powodem było duże zróżnicowanie typów kabli i materiałów izolacyjnych oraz różnice związane z użyciem kabli. Dodatkowo różnice dotyczyły projektów instalacji, lokalnych warunków środowiskowych, procedur dostaw, użycia materiałów i metod produkcji oraz czasu przechowywania, które miały znaczący wpływ na żywotność kabli. Z uwagi na powyższe ograniczenia zakończenie działań związanych z gromadzeniem danych dla wszystkich typów kabli oraz kompleksowa analiza danych nie była możliwa.

Podsumowując projekt zwrócono uwagę na zasadność przyszłych badań nad starzeniem kabli. Celem prac powinno być zarządzanie starzeniem się kabli podczas normalnej eksploatacji przez okres 60 lat i dłużej. Przedłużenie użytkowania powyżej 60 lat wymaga nowych badań materiałów izolacyjnych, dających reprezentatywne wyniki, a także analizy w celu rozpoznania tematów wymagających dodatkowej oceny. Może to być dobry temat do przyszłych badań w ramach międzynarodowych programów badawczych, np. związanych z analizą materiałów pozyskanych z demontowanych instalacji jądrowych ⁷⁴.

Kable narażone na działanie promieniowania, związane z bezpieczeństwem elektrowni prze instalacją są kwalifikowane na określnony czas eksploatacji (np. 40 lat). Wpływ niekorzystnych warunków środowiskowych, takich jak wysokie promieniowanie, wilgotność i temperatura, jest ważną kwestią dla oceny stanu zainstalowanych kabli. Głównymi czynnikami starzenia (stresorami), które należy monitorować, są temperatura (w tym samonagrzewanie) i promieniowanie. Czynniki te przyczyniają się do degradacji właściwości mechanicznych i elektrycznych kabli. Metody badawcze mają na celu określenie postępu starzenia. Główny nacisk kładzie się na izolację, biorąc pod uwagę fakt, że odgrywa ona główną rolę we właściwościach elektrycznych kabli. Monitorowanie warunków środowiskowych w elektrowni jądrowej, które mogą niekorzystnie wpływać na działanie kabli, może dostarczyć cennych informacji przy określaniu żywotności kabli⁷⁴.



Rys. 2.5 Schemat budowy izolacji kabla

Typowa konstrukcja kabla obejmuje przewodnik, izolator, wypełniacz, taśmę (lub ekran) i płaszcz. Przewodnik jest zwykle wykonany z litej miedzi lub plecionki z drutów miedzianych. Izolator jest jednym z głównych elementów zapewniających separację elektryczną między wieloma przewodnikami razem lub między przewodnikami a ziemią. Izolacja kabli wykonana jest z różnych związków na bazie materiałów polimerowych. Izolacja kabla i płaszcz najczęściej wykonane są z polietylenu (PE) oraz usieciowanego polietylenu (XLDPE), polichlorku winylu (PVC), gumy na bazie kauczuku etylenowo-propylenowo-dienowego (EPDM) lub etylenowo-propylenowego (EPM).

Jak wspomniano w poprzednich rozdziałach, struktura materiałów polimerowych zmienia się pod wpływem promieniowania, a odporność na promieniowanie izolacji polimerowych stosowanych w elektrowniach jądrowych (EJ) jest znacząco niższa niż innych materiałów stosowanych w konstrukcji EJ. Z tego powodu kable i przewody muszą być często sprawdzane, co zwiększa koszty operacyjne elektrowni jądrowej ⁷⁰ ⁷² ⁷⁵. Zjawisko degradacji izolacji występuje we wszystkich typach elektrowni, jednak szczególnie krytyczne jest dla reaktorów typu BWR (ang. Boiling Water Reactor). Obecnie na świecie pracuje 65 reaktorów typu BWR ¹. Reaktor na wrzącą wodę (BWR) jest rodzajem reaktora jądrowego na wodę lekką wykorzystywanego do wytwarzania energii elektrycznej. Jest to drugi najczęstszy rodzaj reaktora jądrowego wytwarzającego energię elektryczną po reaktorze typu PWR. Typowy

reaktor BWR obejmuje około 700 km kabli różnych kategorii ⁷⁶. Obu typom reaktorów na wodę lekką (ang. Light-water reactor LWR) towarzyszy zwykle 2,7 tysięcy kilometrów okablowania.

Reaktory BWR są reaktorami jednobiegowymi, co oznacza, że turbina wysokociśnieniowa odbiera parę bezpośrednio z reaktora. W wodzie znajdującej się w rdzeniu reaktora powstaje izotop ¹⁶N o krótkim czasie życia, rzędu 7 sekund. Izotop ¹⁶N jest intensywnym źródłem promieniowania gamma, a jego czas życia jest wystarczająco długi, aby izotop ten przedostał się z reaktora do turbiny. Powoduje to, że cała hala turbin jest obszarem intensywnego promieniowania gamma i w trakcie pracy nie mogą tam przebywać pracownicy. Jednocześnie promieniowanie gamma stanowi istotne zagrożenie dla trwałości izolacji na kablach energetycznych ⁵³. Dodatkowym czynnikiem wpływającym na starzenie się kabli jest temperatura ². W wyniku wewnętrznego samonagrzewania połączonego z promieniowaniem kable energetyczne starzeją się wyjątkowo szybko.

Głównym efektem strukturalnym powodowanym przez promieniowanie jonizacyjne jest znaczna utrata wodoru z materiału, prowadząca do skurczu, zmiany składu chemicznego w wyniku utraty wodoru, wzrostu koncentracji węgla i w konsekwencji spadku rezystancji elektrycznej ⁹ ¹⁴ ²⁴ ²⁹ ³⁰ ⁷⁰ ⁷⁷. Zjawiska te determinują żywotność kabli i powodują, że polimery stają się kruche, sztywne, podatne na pęknięcia i zerwanie, zwiększa się ich twardość i nie są już w stanie wytrzymać naprężeń termicznych, mechanicznych i elektrycznych. Typowym objawem starzenia się kabli i utraty właściwości dielektrycznych izolacji jest tzw. treeing czyli pojawienie się małych pęknięć w kształcie drzewa w izolacji spowodowanych reakcjami elektrochemicznymi.

Materiały izolacyjne stosowane w osłonach kabli są zwykle narażone na działanie wielu szkodliwych czynników środowiskowych w ciągu całego okresu eksploatacji, powodujących ich degradację. W przypadku kabli stosowanych w hermetycznej strefie elektrowni jądrowej (NPP) czynniki te obejmują głównie długotrwałe napromienianie w obecności tlenu przy niskich dawkach i w podwyższonej temperaturze. Dlatego wszystkie kable przeznaczone do stosowania w elektrowni jądrowej muszą być specjalnie kwalifikowane do stosowania w tak specyficznych warunkach pracy. Obecnie zaleca się nie tylko wstępną kwalifikację, ale także monitorowanie rzeczywistego stanu zainstalowanych kabli w regularnych odstępach czasu. Często w tym celu stosowane są metody mechaniczne. Jednak monitorowanie stanu degradacji kabla za pomocą pomiaru jego właściwości mechanicznych jest utrudnione z uwagi na częstą konieczność pozyskania fragmentów kabli, co wymaga odłączenia ich od instalacji. Taki pomiar możliwy jest więc tylko w czasie przestoju instalacji. Dlatego do oszacowania stopnia

degradacji izolacji kabla wskazane jest stosowanie metod nieniszczących. Biorąc pod uwagę, że całościowa wymiana kabli nie jest praktyczna, opłacalne stały się strategie i techniki zarządzania starzeniem się, które obiektywnie oceniają stan kabli i pozostały okres użytkowania ². By zapewnić bezpieczeństwo długofalowego użytkowania kabli zaproponowano stosowanie różnych metod służących ocenie stanu izolacji. Kable testuje się zgodnie z normami międzynarodowymi jak np.: norma PN-EN ISO 15184:2013_04 opisująca oznaczanie twardości powłok metodą ołówkową oraz norma PN-EN ISO 2815:2004, próba wciskania przy użyciu twardościomierza Buchholza oraz sklerometru. Integralność i funkcjonalność kabli jest monitorowana metodami nieniszczącymi i niszczącymi. Właściwości materiałów sprawdza się za pomocą licznych testów monitorowania stanu (ang. condition monitoring CM) jak wydłużenie przy zerwaniu (ang. elongation at break - EAB), pomiar wgłębienia (ang. indenter modulus IM), czas indukcji utleniania (ang. oxidation induction time OIT), które wskazują na postępującą degradację kabli. Istotnym jest określenie wskaźników stanu kabla, czyli takiego parametru, który wykazuje trend zmieniający się wraz z degradacją i może być skorelowany z warunkami eksploatacyjnymi związanymi z bezpieczeństwem. Na przykład parametry stosowane jako wskaźniki stanu mogą monitorować zmiany w chemii materiału (np. degradacja łańcucha polimeru), zmiany właściwości mechanicznych (np. twardość lub wydłużenie przy zerwaniu które stosowane jest jako parametr krytyczny), lub monitorować właściwości elektryczne materiału. Wskaźniki stanu powinny być wrażliwe na skutki starzenia danego materiału i korelować stopień degradacji z funkcjonalnościa kabli. Istotne w tym przypadku jest prognozowanie pozostałego, bezpiecznego okresu użytkowania ⁷⁸.

Przed montażem kabli przeprowadza się także testy kwalifikacji środowiskowej (ang. Environmental Qualification EQ). Podczas analizy EQ stan kabli jest oceniany za pomocą przyspieszonego testów termicznego i radiacyjnego starzenia, które symulują pracę reaktora, testu symulującego utratę chłodzenia rdzenia (LOCA), oraz testów poddania izolacji działaniu wysokiego napięcia. Pozwala to potwierdzić, że izolacja w czasie użytkowania nie ulegnie awarii. Każda z metod EQ dostarcza innych wniosków, jednak większość z nich to metody niszczące, a do ich zastosowania konieczny jest demontaż kabla, po czym nie nadaje się on do dalszej eksploatacji.

Najprostszą z metod testowych jest kontrola wzrokowa, która polega na badaniu kabla na całej długości podczas obchodu elektrowni, niestety sprawdza się to wyłącznie wtedy, gdy degradacja widoczna jest gołym okiem ^{4,77}. Kontrola wzrokowa może zidentyfikować tylko zmiany w wyglądzie, fakturze powierzchni i dostarcza informacji jedynie na temat stanu osłony

kabla ⁷⁸. W celu dokładniejszego określenia stopnia degradacji osłony kabla konieczne jest zastosowanie bardziej zaawansowanych technik.

MAEA (Międzynarodowa Agencja Energii Atomowej), podczas przeprowadzania testów termicznych, zaleca stosowanie przyspieszonego starzenia w temperaturach poniżej 120°C i przy intensywności dawki mniejszej niż 100 Gy / h ze względu na ograniczone utlenienie (ang. diffusion limited oxidation DLO)⁷⁷.

Testy mechaniczne to techniki, które obejmują sprawdzanie kabli pod kątem pęknięć lub zmian tekstury, twardości, utraty masy, właściwości lepko-sprężystych i zmiany rozmiaru (pęcznienie, kurczenie się, deformacja). Wśród najbardziej konwencjonalnych i popularnych metod mechanicznego testowania kabla można wyróżnić pomiar wydłużenia przy zerwaniu kabla i wytrzymałości na rozciąganie. Test wydłużenia przy zerwaniu mierzy naprężenie kabla podczas jego zerwania i jest uznanym standardem oceny stanu, integralności i funkcjonalności materiału izolacyjnego kabla ⁷⁸. Test ten jest wykonywany przez rozciąganie próbki izolacji w kształcie wiosełka (i wymiarach określonych w normie PN-ISO 37:2007) aż do momentu jej zerwania. Test wydłużenia przy zerwaniu dostarcza informacji o wytrzymałości na rozciąganie i module sprężystości kabla, a procent wydłużenia jest najważniejszym kryterium oceny kondycji kabla. Gdy procentowe wydłużenie przy zerwaniu jest mniejsze niż 50%, kabel jest uważany za niezdolny do przetrwania awarii występującej na etapie projektowania (ang. design basis accident DBA) lub w przypadku utraty chłodziwa (LOCA). W teście na rozciąganie mierzy się naprężenie potrzebne do zerwania kabla. W przypadku materiałów polimerowych, wytrzymałość na rozciąganie zaczyna spadać dopiero przy znacznej degradacji materiału. Zarówno pomiar wydłużenia przy zerwaniu jak i wytrzymałości na rozciąganie sa badaniami niszczącymi i wymagają usunięcia kabla z eksploatacji w celu przetestowania ^{77 78}.

Kolejny test mechaniczny, polegający na pomiarze modułu ściskania, polega na sprawdzeniu plastyczności izolacji kabla lub materiału płaszcza w celu ustalenia, czy kabel stał się kruchy lub podatny na pękanie. Test został opracowany w połowie lat osiemdziesiątych przez Electric Power Research Institute (EPRI) i jest przeprowadzany za pomocą urządzenia wykorzystującego małą sondę zagłębiającą się w materiał izolacji. Komputerowy system analizuje twardość kabla poprzez pomiar siły sondy i deformacji polimeru⁷⁹.

Istotną cechą pomiarów mechanicznych jest to, że pokazują stan izolacji kabla tylko w miejscu testowania. Takie metody mogą zatem nie wykryć problemów związanych z degradacją materiału w innych obszarach. Z tych powodów mechaniczne testy żywotności kabli należy łączyć z innymi pomiarami, takimi jak pomiar właściwości elektrycznych i/lub odporności chemicznej.

Chemiczne techniki pomiarowe określają stan kabla poprzez pomiar właściwości chemicznych izolacji kabla, a następnie korelowanie wyników ze znaną miarą wydajności elektrycznej. W testach chemicznych kilka miligramów izolacji kabla jest pobieranych do analizy chemicznej w laboratorium przy użyciu jednej z następujących technik: test czasu / temperatury indukcji utleniania (OIT / OITP) (DSC), spektroskopia w podczerwieni (FTIR), test zawartości żelu/frakcji żelowej oraz testy gęstości.

Testy chemiczne nie są wykonywane na miejscu, wymagają pobrania małej próbki, ale próbka ta jest tak mała, że metody te określa się jako metody nieniszczące.

Przyrządy do skaningowej kalorymetrii różnicowej (ang. Differential Scanning Calorymetry -DSC) można stosować do pomiaru szybkości czasu indukcji utleniania (ang. oxidation induction time OIT) i temperatury indukcji utleniania (ang. oxidation induction temperature OITP) w polimerach. Wartości OIT i OITP korelują ze stopniem degradacji izolacji kabla. OIT z koncentracją pozostałego przeciwutleniacza w polimerze, która zmniejsza się wraz z czasem jego eksploatacji. Aparaty DSC mierzą różnicę w przepływie ciepła między próbką polimeru, utleniającą się pod wpływem ciepła, a pustym naczynkiem na próbki (użytym jako próbka odniesienia) również ogrzewanym. Zawartość przeciwutleniacza w próbce determinuje czas potrzebny do rozpoczęcia utleniania. Całkowite wyczerpanie się przeciwutleniaczy jest sygnałem wskazującym na rozpoczęcie degradacji polimeru. Próbka, której utlenianie jest procesem powolnym, ma znaczną zawartość przeciwutleniaczy, a zatem minimalną degradację. Izolacja kabli przeznaczonych do pracy w warunkach narażenia na promieniowanie lub starzenie termiczne zwykle charakteryzuje się wysoką zawartością przeciwutleniaczy ⁷².

Za pomocą skaningowej kalorymetrii różnicowej badano czas indukcji utleniania (OIT). OIT definiuje się jako odstęp czasu do rozpoczęcia egzotermicznego utleniania materiału w określonej temperaturze w atmosferze tlenu. Zaobserwowano, że w przypadku starzenia izotermicznego, ilość antyutleniacza i czas indukcji utleniania zmniejszają się wraz ze wzrostem dawki promieniowania gamma ⁸⁰. Stabilność termiczną i oksydacyjną można więc określić za pomocą czasu indukcji utleniania, który jest związany z ilością przeciwutleniacza pozostałego w próbce. Pomiar stabilności termicznej za pomocą DSC uważa się za ważną metodę oceny stopnia degradacji izolacji kabla. Podczas pomiaru DSC mikropróbki (ok. 1 - 10 mg) utrzymywane są w atmosferze czystego tlenu, aby umożliwić badanemu materiałowi izolacyjnemu chemiczną reakcję z tlenem. Rejestrowany jest czas początku degradacji termooksydacyjnej (czas indukcji utleniania) lub temperatura na początku degradacji termooksydacyjnej podczas starzenia radiacyjnego i termicznego. Wyniki uzyskane za pomocą

DSC są porównywane z wynikami uzyskanymi przez pomiar wydłużenia przy zerwaniu jako powszechnej techniki oceny starzenia się kabla. Aby ocenić stan polimerowej izolacji kabla, niewielką próbkę kabla można usunąć i przetestować pod kątem OIT lub OITP. Porównanie OIT lub OITP kabla zainstalowanego w elektrowni z OIT lub OITP kabla nieużywanego, wraz stabilności termooksydacyjnej \mathbf{Z} zależnościa podczas degradacji spowodowanej promieniowaniem i naprężeniami termicznymi, może ustalić stopień degradacji kabla. Jednocześnie Bartonicek i inni zwracają uwagę, że jednoczesne starzenie termiczne i radiacyjne, które byłoby najbardziej wiarygodną procedurą symulacji warunków elektrowni jądrowej, zwykle jest co najmniej trudne do przeprowadzenia ⁸¹. Jednorodne naświetlenie promieniowaniem gamma dużych próbek kabli w temperaturze około 100°C jest technicznie trudne, a często wręcz niemożliwe. Proces starzenia należy zatem podzielić na kilka etapów. Weksperymencie przeprowadzono przyspieszone starzenie promieniowaniem przez traktowanie próbek odpowiednio dawkami 10, 20 i / lub 30 kGy i przy intensywności promieniowania odpowiadającemu 36 Gy / h. Intensywność promieniowania na jakie kable są narażone w elektrowni (dane na przykładzie elektrowni Dukovany), nie przekracza 0,1 Gy / h, dawka około 30 kGy, zastosowana w eksperymencie odpowiada więc okresowi eksploatacji ok. 30 lat. Dla wszystkich starych kabli zmierzono właściwości mechaniczne (wydłużenie przy zerwaniu) i stabilność termooksydacyjną przy użyciu DSC. Dzięki testom DBE i post DBE określono również rezystywność izolacji. Eksperyment ten uwidacznia problemy związane z analiza rzeczywistego stanu kabli w elektrowni jądrowej: większość badań wykonywana jest "post-mortem" po okresie eksploatacji i po demontażu kabla z instalacji. Dla bieżącego nadzoru nad stanem instalacji niezbędne jest natomiast przeprowadzanie badań na przewodach zainstalowanych w otroczeniu reaktora w trakcie eksploatacji instalacji jądrowej.

Aby poprawnie ocenić stan kabla zainstalowanego w elektrowni jądrowej, dane dotyczące stabilności termooksydacyjnej muszą być skorelowane z wartościami właściwości mechanicznych. Również na podstawie widm DSC można określić ich wydłużenie przy zerwaniu. W tym przypadku wartość wydłużenia przy zerwaniu odzwierciedla stopień degradacji kabla⁸¹.

Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) jest techniką laboratoryjną do badania struktury molekularnej materiałów, może identyfikować warunki pracy, w których ciepło powoduje kruchość lub pękanie izolacji kabla. Widmo FTIR dostarcza informacji nt. absorbcji przez badany materiał izolacji określonej długości fali promieniowania emitowanego przez laser operujący w zakresie podczerwieni. Analizie poddawana jest wielkość i położenie pasm absorbcji obecnych w widmie FTIR generowanym przez wiązkę promieniowania

przechodzącego lub odbitego od próbki materiału. Długość pochłanianej fali promieniowania ściśle odpowiada częstotliwości wibracji wiązań chemicznych w próbce co pozwala na identyfikację jakościową i ilościową grup chemicznych a nawet struktury cząsteczkowej i nadcząsteczkowej polimeru. Technika FTIR pozwala ustalić, do jakiego stopnia materiał uległ utlenieniu lub degradacji. Im dłużej powierzchnia kabla była wystawiona na działanie ciepła, tym bardziej prawdopodobne jest wystąpienie mierzalnych zmian na widmie FTIR. Metoda FTIR umożliwia uzyskanie informacji o stanie izolacji z niewielkiej objętości materiału. Wymaga to jednak pobrania niewielkiej próbki z izolacji kabla zamontowanego w elektrowni jądrowej.

Monitorowanie zmian we właściwościach elektrycznych izolacji zainstalowanych w elektrowniach jądrowych możliwe jest za pomocą metod niszczących, takich które identyfikują miejsca uszkodzenia kabla przed zainstalowaniem, oraz metod nieniszczących, które lepiej nadają się do identyfikacji degradacji już pracującego kabla².

Właściwości elektryczne, jak wytrzymałość na napięcie i rezystancja izolacji (ang. insulation resistance IR), są najważniejszymi właściwościami funkcjonalnymi kabli, w przypadku gdy pomiar wskazuje na utratę rezystancji kabla, świadczy to jednocześnie o utracie jego funkcjonalności użytkowej ¹.

Wiele z testów elektrycznych jest prostych do wykonania i są stosowane już od dziesiątek lat. Jedną z dwóch podstawowych właściwości izolacji jest rezystancja izolacji, a więc odporność na upływ prądu przez i po powierzchni materiału kabla. Na wartość rezystancji może wpływać długość kabla, wilgotność kabla i izolacji, a także zabrudzenia i zanieczyszczenia powierzchni ⁷⁸. Rezystancja izolacji jest najprostszym i najczęstszym testem monitorowania starzenia się kabla. Określa stopień degradacji materiału izolacji poprzez zasilanie przewodu i pomiar prądu upływu przez zdegradowaną izolację.

Testy nieniszczące można podzielić na pomiary przy użyciu prądu stałego (ang. direct current DC) i prądu przemiennego (ang. alternating current AC). Testy prądu stałego zwykle nie wymagają drogiego sprzętu testowego, ale nie są dedykowane dla niektórych kabli zasilających i kabli używanych w aplikacjach prądu przemiennego. Główną zaletą technik elektrycznych jest to, że można je stosować *in-situ* na zainstalowanych i mniej dostępnych kablach. Testy nieniszczące dostarczają informacji o stanie kabla na całej długości, nie tylko w punktach testowych. Wymaga to jednak odłączenia kabla od instalacji, co często jest skomplikowaną i długotrwałą operacją. Techniki elektryczne pozwalają też na rejestrację zmian w czasie, w celu zarządzania starzeniem ^{77,78}. Istnieją dwa ogólne typy testów kabli elektrycznych *in-situ*. Testy jakości izolacji, które obejmują pomiar rezystancji izolacji, wysoki potencjał (Hi-Pot),

częściowe rozładowanie, współczynnik jakości i współczynnik rozproszenia, a także testy impedancji, które obejmują pomiary LCR (indukcyjność, pojemność i oporność), można wykorzystać technologię reflektometryczną w dziedzinie czasu (time domain reflectometry TDR) oraz częstotliwości (FDR). W teście IR, wysokie napięcie (np. 100 V DC), jest przykładane między każdym przewodem kabla a ekranem kabla, a także między ekranem kabla a uziemieniem. Zasada testu IR polega na tym, że przyłożenie napięcia stałego na izolowany przewód indukuje niewielki prąd w izolacji. Gdy stosowane jest wysokie napięcie, mierzy się prąd upływu przez materiał izolacyjny, aby ustalić jakość izolacji kabla⁷⁹. Dwa inne testy jakości izolacji, wskaźnik polaryzacji (ang. polarization index - PI) i współczynnik absorpcji dielektrycznej (ang. dielectric absorption ratio - DAR), pozwalają uzupełnić informacje o stopniu degradacji kabli uzyskane w badaniu IR. Jest to niezbędne, ponieważ jeśli izolacja bedzie mokra lub zanieczyszczona, wówczas prad upływowy rośnie i może przekroczyć dopuszczalny poziom. Test PI wykrywa pękanie wywołane przez ciepło, promieniowanie, wilgoć i zanieczyszczenie powierzchni. IR jest zatem mierzony w różnych odstępach czasu, a stosunek tych dwóch pomiarów stanowi wskaźnik polaryzacji (PI) lub współczynnik polaryzacji (ang. polarization ratio - PR). Chociaż test PI jest stosunkowo łatwy do przeprowadzenia i nie wymaga dostępu do całego kabla, wymaga odłączenia końcówek i jest niewrażliwy na degradację izolacji (US NRC, 2010b). DAR to kolejny wskaźnik jakości izolacji kabli. Aby określić DAR, IR mierzy się 60 s po przyłożeniu napięcia testowego, a wynik ten dzieli się następnie przez pomiar IR po 30 s. DAR jest subiektywny i należy go rozpatrywać w kontekście IR, bowiem nie jest stricte wskaźnikiem jakości izolacji ^{79,82}. Wartości DAR, PR i PI mniejsze niż 1,0 zwykle wskazują na degradację materiału izolacyjnego, co może być spowodowane zabrudzeniem, wilgocią, pękaniem, starzeniem się lub innymi problemami. Kolejnym testem izolacji jest test wysokiego potencjału prądu stałego (Hi-Pot), który jest testem zero jedynkowym, stosowanym dla kabli elektroenergetycznych średniego napięcia oraz dla wszystkich materiałów izolacyjnych w celu wykrycia pękania spowodowanego przez ciepło, promieniowanie, uszkodzenia mechaniczne, wnikanie wilgoci a także zanieczyszczenie powierzchni. W teście wysokiego napięcia prądu stałego do izolacji przykładany jest potencjał wysokiego napięcia, aby sprawdzić, czy jest on w stanie wytrzymać wyższy potencjał prądu stałego niż zwykle podczas pracy. Zasada testu polega na tym, że jeśli kabel zawiera defekty, przyłożenie wysokiego napięcia spowoduje lokalne uszkodzenie izolacji w obszarze zdefektowanym. Ponieważ izolacja kabli normalnie wytrzymuje stały potencjał pradu stałego bez uszkodzeń, test Hi-Pot jest zwykle stosowany do powtarzalnego testowania izolacji przy wystarczającym napięciu, aby wskazać, czy istnieje ryzyko, że stan izolacji jest na tyle słaby, aby wystąpiło przebicie. Test Hi-Pot jest łatwy do przeprowadzenia i nie wymaga dostępu do całej długości kabla. Jednak kabel musi zostać odłączony w celu przeprowadzenia testu, a zastosowane wysokie napięcie może uszkodzić izolację kabla.

Najpopularniejszą i obecnie najskuteczniejszą metodą pomiaru uszkodzeń izolacji kabli jest test TDR (ang. time domain reflectometry), służący do lokalizowania uszkodzeń wzdłuż kabla, w złączu lub w urządzeniach pasywnych na końcu kabla, poprzez wysyłanie sygnału testowego przez przewodniki w kablu i mierząc odbicie tego sygnału. Działa na podobnej zasadzie co radar. Sygnał prądu stałego jest przesyłany przez kabel, a jego odbicie mierzone jest w celu zidentyfikowania lokalizacji jakiejkolwiek nieciągłości kabla i/lub podłączonego urządzenia. Każda znacząca zmiana impedancji wzdłuż kabla spowoduje odbicie, które pojawi się w sygnale TDR jako zaburzenie, którego amplituda zależy od charakterystyki impedancji kabla. Każdą taką zmianę impedancji wzdłuż kabla spowodowaną efektem elektrycznym można zatem zidentyfikować i zlokalizować za pomocą testu TDR. Wzrost fali odbitej wskazuje na wzrost impedancji, a spadek fali odbitej wskazuje na spadek impedancji. Tak więc szczyty i spadki na wykresie TDR są używane do identyfikacji zmian elektrycznych w kablu ⁷⁹. W ostatnich latach pomiary LCR (ang. inductance (L), capacitance (C), and resistance (R)) zostały dodane do testu TDR, aby poprawić diagnostykę kabli, pomóc zidentyfikować naturę usterki i wskazać jej lokalizację wzdłuż kabla. Stosowane łącznie metody elektryczne, takie jak testy TDR i LCR, zapewniają ogólny obraz stanu kabli, a także dostarczają informacji dzięki którym możliwe jest wcześniejsze wykonanie napraw kabli ^{79,82}. Podobnie jak TDR, pomiary reflektometryczne przy zmiennej częstotliwości FDR (ang. frequency domain reflectometry) mogą identyfikować miejsce występowania i rodzaj degradacji materiału izolacji kabla. W metodzie FDR generator sinusoidalny wysyła fale o zmiennej częstotliwości. Fale te odbijają się od końca kabla, a także od uszkodzeń napotkanych wzdłuż kabla, następnie są mierzone przez licznik częstotliwości, wskaźnik siły odbieranego sygnału lub inną technologie pomiaru wielkości napięcia o wysokiej lub pośredniej częstotliwości. FDR pozwala zlokalizować małe usterki w złączach lub kablach i daje bardziej realistyczny obraz stanu kabla niż reflektometria TDR.

W 2010 roku amerykański urząd dozoru jądrowego (ang. Nuclear Regulatory Commission NRC) ogłosił, że żadna pojedyncza, nieinwazyjna, obecnie dostępna metoda monitorowania stanu nie może być stosowana samodzielnie do oceny stanu kabli elektrycznych w warunkach wypadkowych (US NRC, 2010b). Dotychczas nie przeprowadzono jednak wystarczającej liczby badań, by ustalić jedną procedurę lub technikę dokładnej oceny degradacji izolacji kabli skorelowaną z właściwościami elektrycznymi, mechanicznymi i chemicznymi.

Obecnie badanie elektrycznych markerów starzenia znacznie usprawniło techniki diagnostyczne. Z biegiem lat przemysł jądrowy borykał się z wieloma problemami związanymi z wadliwymi kablami i ich postępującą degradacją, w tym z powodu awarii elektrowni, uszkodzeń sprzętu elektrowni, narażenia na promieniowanie personelu. Ponieważ kable były przyczyną poważnych wypadków, wiele organizacji jak np. Amerykański Departament Energii (ang. U.S. Department of Energy DOE) czy Międzynarodowa Agencja Energii Atomowej (ang. International Atomic Energy Agency IAEA) zaczęło finansować projekty badawczo-rozwojowe, podejmowane w kierunku opracowania techniki testowania kabli ^{2,79}. Wiele elektrowni jądrowych na świecie prowadzi program testowania ograniczonej liczby kabli, ale tylko nieliczne z nich wprowadziły program testowania kabli dla bieżącego okresu eksploatacji. Dane pokazują rosnącą tendencję awarii kabli, które zawodzą w 40-letnim okresie pracy elektrowni.

3. CEL PRACY I ZAKRES BADAŃ

Głównym celem pracy jest zbadanie wpływu wiązki promieniowania jonizującego na właściwości elektryczne, mechaniczne i strukturalne izolacji kabli a także uzyskanie informacji o właściwościach strukturalnych i funkcjonalnych polimerów poddanych działaniu wiązek jonów o wysokiej energii.

Analiza stopnia degradacji izolacji kabli w elektrowniach i wyjaśnenie zachodzących tam zjawisk jest istotne w kontekście zaproponowania metody diagnostycznej. Techniki przedstawione w wielu publikacjach są często stosowane indywidualnie w celu oceny problemów dotyczących izolacji kabli. Jednak, pomimo dostępności metod monitorowania stanu izolacji, żadna z tych technik nie pozwala na kompleksową charakterystykę starzenia się izolacji kabla, w celu ustalenia, czy zmiany, które zachodzą w izolacji, są skorelowane z jej wiekiem i skumulowaną dawką promieniowania. Do tej pory nie ma więc jednej uniwersalnej techniki, która mogłaby jednoznacznie ocenić stan i skalę uszkodzeń radiacyjnych kabli podczas eksploatacji w elektrowni jądrowej.

Z powyższych względów konieczne jest poszerzenie istniejącej wiedzy na temat wpływu defektowania radiacyjnego na właściwości materiałów polimerowych i elastomerów oraz na temat zjawisk fizycznych i chemicznych zachodzących w materiałach stosowanych jako izolacje kabli. Dodatkowym celem jest uzyskanie informacji o właściwościach strukturalnych i funkcjonalnych polimerów poddanych bombardowaniu jonami o wysokiej energii, co może służyć opracowaniu nowych materiałów, polimerów z modyfikowaną techniczną warstwą wierzchnią do zastosowań w przemyśle.

Jako podstawową metodę modyfikacji materiałów stosowaną w pracy wybrano defektowanie materiału przy użyciu wiązek jonów, które podobnie jak promieniowanie gamma wpływa na zmianę właściwości chemicznych i fizycznych polimerów. Istotną zaletą procesu naświetlania jonami jest jego wydajność, a każdy jego parametr jest niezależnie kontrolowany co pozwala na skuteczne modelowanie procesów zachodzących w materiale. Bardzo istotne jest też to, że po naświetlaniu jonami próbki nie są radioaktywne, co umożliwia badanie ich w zwykłych warunkach laboratoryjnych, bez konieczności stosowania komór gorących.

Dostęp do reaktora badawczego MARIA, umożliwił zbadanie próbek rzeczywistych materiałów pracujących w środowisku reaktora jądrowego. Pozwolił też na porównanie uzyskanych wyników z wynikami otrzymanymi dla materiałów, dla których zasymulowano warunki operacyjne za pomocą implantacji jonów.

49

Dodatkowym eksperymentem było poddanie wybranych próbek działaniu fotonów w akceleratorze UNDOSE w Zakładzie Aparatury Jądrowej HITEC NCBJ.

Należy uwzględnić też, że naturalne procesy starzenia izolacji zachodzą w okresie kilku dziesięcioleci, badanie zjawisk degradacji w polu promieniowania wyłącznie na podstawie materiałów pozyskanych z działających instalacji jądrowych jest wysoce niepraktyczne i bardzo czasochłonne.

W niniejszej pracy dla wyjaśnienia mechanizmu degradacji materiałów polimerowych i elastomerów zastosowano przyśpieszoną technikę opartą o wykorzystanie energetycznych wiązek jonów He⁺, w przypadku których, podobnie jak w przypadku promieniowania gamma, dominują oddziaływania jonizujące. Wstępne testy wykonane przy użyciu wiązek jonów wodoru, który jest jeszcze lżejszy niż hel, wskazały na możliwy wpływ implantowanych atomów wodoru pozostających w naświetlanym materiale i zakłócający analizę procesów związanych z uwalnianiem tego pierwiastka z łańcuchów polimerów. Atomy helu, który jest gazem szlachetnym, nie oddziałują chemicznie z defektowanym materiałem, a zatem nie wpływają na reakcje zachodzące pod wpływem depozycji energii w polimerze ¹⁴ ^{24,29,83}.Ogromną zaletą wykorzystania wiązek jonów jest fakt, że czas implantacji wywołującej efekt w strukturze polimeru jest nieporównywalnie krótszy niż w przypadku promieniowania gamma, co pozwala na sprawną obserwację efektów zachodzących w strukturze materiału pod wpływem promieniowania. Należy jednak brać pod uwagę, że maksymalna głębokość penetracji uderzającego w ciało stałe jonu jest dużo mniejsza niż dla promieniowania gamma i ściśle zależy od energii implantacji.

W rozprawie szczególny nacisk położono na materiały, które jak dotąd nie były badane pod kątem zastosowań w środowisku promieniowania jonizującego, a w dostępnej literaturze brakuje informacji na temat badań prowadzonych pod tym kątem. Takimi materiałami są: kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy (NBR), kauczuk butadienowo-styrenowy (SBR) i kauczuk naturalny (NR).

Materiały te wprowadzono do badań ze względu na ich zastosowanie w konstrukcjach mechanicznych (np. uszczelnienia połączeń ruchomych), dużą dostępność i możliwość wykorzystania w zastosowaniach, w których korelacja właściwości mechanicznych i elektrycznych może otwierać nowe pola zastosowania, np. elementy o niskiej podatności na ładowanie elektrostatyczne.

Proponowany temat, według naszej najlepszej wiedzy, nie został dostatecznie wnikliwie przeanalizowany w literaturze w kwestii takich materiałów jak NBR, SBR i NR, a ich zachowanie w środowisku promieniowania jonizującego wciąż pozostaje do końca niezbadane.

Wyniki uzyskane dla tych materiałów zestawiono z opisanymi w literaturze materiałami jak poli(chlorek winylu) (PVC), kauczuk etylenowo-propylenowo-dienowy (EPDM) i politetrafluoroetylen (PTFE), szeroko stosowanymi i mającymi długą historię w kwestii pracy w środowisku promieniowania jonizującego.

4. TEZY BADAWCZE

Możliwe jest skorelowanie zmian strukturalnych i funkcjonalnych materiału polimerowego wywołanych promieniowaniem jonizującym i modelowanie procesów degradacji polimerów za pomocą naświetlania wiązką jonów. Pomiary twardości izolacji kabli stosowanych w instalacjach jądrowych mogą stanowić alternatywną metodę oceny stanu izolacji, a pomiar ten może być wykonany bez odłączenia kabla od instalacji. Analiza stanu materiału izolacji po implantacji jonów za pomocą różnorodnych metod badawczych umożliwia przeprowadzanie przyśpieszonych testów starzenia izolacji i ocenę procesów degradacji zachodzących w materiale. Określenie korelacji pomiędzy twardością a opornością pozwala na dobór optymalnego materiału na izolację stosowanej w warunkach promieniowania. Zmiany strukturalne wywołane promieniowaniem jonizującym mogą mieć znaczący wpływa na własności mechaniczne takie jak: twardość, tarcie i zużycie materiału.

5. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

5.1. Dobór i wytwarzanie materiałów badanych w pracy

5.1.1. Polichlorek winylu

Polichlorek winylu (PVC) należy do polimerów liniowych, charakteryzuje się dużą wytrzymałością mechaniczną. 57% masy PVC stanowi chlor. Obecność chloru nadaje PVC zupełnie inne właściwości niż ma strukturalnie pokrewny polietylen. Gęstość jest również wyższa niż strukturalnie pokrewnych tworzyw sztucznych. Czysty polichlorek winylu jest białym, kruchym ciałem stałym, nierozpuszczalnym w alkoholu i słabo rozpuszczalnym w tetrahydrofuranie.

W pierwszym etapie produkcji polichlorku winylu, w wyniku połączenia etylenu i chloru powstaje produkt pośredni procesu - ditlenek etylenu. Jest on następnie przekształcany w chlorek winylu o wzorze sumarycznym H₂C=CHCl. Etylen powstaje głównie w procesie krakingu termicznego ropy naftowej. Reakcje chemiczne zachodzące podczas krakingu termicznego to pękanie wiązań C-C w długich węglowodorach alifatycznych z wytworzeniem wolnych rodników. Chlor otrzymywany jest przemysłowo za pomocą elektrolizy wodnego roztworu chlorku sodu. Monomery chlorku winylu (ang. vinyl chloride monomer - VCM) w procesie polimeryzacji łączą się w długie łańcuchy polichlorku winylu. Wyróżniamy kilka rodzajów polimeryzacji. Około 80% produkcji obejmuje polimeryzację suspensyjną. Polimeryzacja emulsyjna stanowi około 12%, a polimeryzacja masowa stanowi 8%.

Polimeryzacja emulsyjna polega na emulgowaniu chlorku winylu z wodą przy udziale związków chemicznych zwanych emulgatorami. Polimeryzacja emulsyjna pozwala na otrzymanie E-PVC charakteryzującego się dobrą przezroczystością i chłonnością wody. Niestety jego właściwości izolacyjne są dużo gorsze, w porównaniu do produktów otrzymywanych innymi metodami. Proces polimeryzacji suspensyjnej jest najczęstszym sposobem otrzymywania polichlorku winylu. Uzyskiwany w niej S-PVC jest produktem o dobrych właściwościach izolacyjnych. Trzecim rodzajem polimeryzacji jest polimeryzacja w masie wymagająca stosowania skomplikowanych reaktorów z systemem chłodzenia i mieszania. Otrzymuje się w ten sposób czysty M-PVC o doskonałych właściwościach. Niestety wadą tego procesu jest jego wysoki koszt. Ze sposobu polimeryzacji wynikają więc zróżnicowane właściwości PVC. 90% produkowanego PVC stanowi S-PVC, a 65% S-PVC przetwarzanych jest następnie do postaci twardego, nieplastyfikowanego PVC-U, pozostałe

35% to PVC-P plastyfikowany. Zanim PVC będzie można przetworzyć na gotowe produkty, zawsze wymaga przekształcenia poprzez wprowadzenie dodatków, takich jak stabilizatory cieplne, stabilizatory UV, plastyfikatory, pomoce przetwórcze, modyfikatory udarności, modyfikatory termiczne, napełniacze, środki zmniejszające palność, biocydy, środki porotwórcze i tłumiące dym oraz pigmenty. Większość produktów wykonanych z PVC zawiera plastyfikatory, które są stosowane w celu uczynienia materiału bardziej miękkim i elastycznym oraz obniżenia temperatury zeszklenia. Plastyfikatory działają poprzez zwiększenie przestrzeni i działanie jako środek poślizgowy między łańcuchami polimerów PVC. Większa zawartość plastyfikatora zmniejsza wytrzymałość PVC na rozciąganie i powoduje, że twardy i sztywny PVC przekształca się w elastomer. Jednym z najważniejszych dodatków, ułatwiających przetwórstwo PVC są stabilizatory ciepła, które minimalizują utratę HCl w podwyższonych temperaturach przetwórstwa tworzywa. Stabilizatory ciepła wpływają na opóźnienie procesu degradacji, który zachodzi w temperaturze powyżej 70 °C ⁸⁴.

PVC jest polimerem o dobrych właściwościach izolacyjnych, ale ze względu na jego charakter polarny właściwości izolacyjne są gorsze niż polimerów niepolarnych, takich jak polietylen i polipropylen. Degradacja tworzyw sztucznych w wyniku starzenia pod wpływem czynników atmosferycznych powoduje kruchość powierzchni i mikropęknięcia, w wyniku czego powstają mikrocząstki zwane mikroplastikami, które pozostają w środowisku. Plastyfikowany PVC charakteryzuje się doskonałą przejrzystością, twardością, udarnością, elastycznością, plastycznością i giętkością, a także odpornością na uszkodzenia mechaniczne. PVC-P jest powszechnie stosowany jako izolacja kabli elektrycznych ⁸⁵. PVC należy do tzw. wielkiej czwórki tworzyw. Wraz z PE, PP i PS, pokrywają ponad 60% zapotrzebowania na tworzywa sztuczne. Stały wzrost zapotrzebowania na ten surowiec powoduje, że nadal prowadzone są badania zmierzające do opracowania efektywniejszych metod polimeryzacji chlorku winylu (VCM) i wytwarzania PVC o lepszych właściwościach przetwórczych i użytkowych. Polichlorek winylu (PVC) jest trzecim na świecie najczęściej wytwarzanym syntetycznym polimerem z tworzywa sztucznego po polietylenie i polipropylenie ^{84,85}.



Rys. 5.1 Wzór strukturalny monomeru polichlorku winylu

5.1.2. Kauczuk etylenowo-propylenowo-dienowy

Kauczuk etylenowo-propylenowo-dienowy (ang. ethylene propylene diene monomer rubber EPDM) jest terpolimerem, otrzymuje się go z monomerów etylenu, propylenu i dienu (wprowadzającego do makrocząsteczki podwójne wiązanie), który umożliwia wulkanizację siarkową. Kopolimer etylenowo-propylenowy (EPM) może być sieciowany tylko za pomocą nadtlenku. EPDM jest z reguły polimerem amorficznym, o statystycznym rozmieszczeniu merów etylenu i propylenu w makrocząsteczkach (obecność dienu, z uwagi na niewielką zawartość 3-5% wag., nie ma wpływu na strukturę makrocząsteczki). Większa niż 50-60% zawartość merów etylenowych powoduje, że wykazują one tendencje do formowania się w bloki, co powoduje że polimer przejawia właściwości parakrystaliczne, stając się elastomerem termoplastycznym. Nasycone łańcuchy polimerowe EPDM, które sprawiają, że te materiały mają znacznie lepszą odporność na ciepło, promieniowanie UV i ozon niż guma na bazie nienasyconych kauczuków dienowych (zawierających podwójne wiązanie w każdym z merów), takich jak kauczuk naturalny i SBR. EPDM jest materiałem chemicznie martwym, oznacza to, że po wulkanizacji nie zachodzą w nim żadne procesy chemiczne zmieniające jego właściwości. Kauczuk EPDM cechuje się dużą wytrzymałością na obciążenia mechaniczne oraz pamięcią kształtu. Zachowuje elastyczność w zakresie temperatur od -40 °C do 110 °C. EPDM można formułować tak, aby był odporny na temperatury nawet do 150 °C ⁸⁶. EPDM jest zawsze stosowany w połączeniu z napełniaczami takimi jak sadza czy węglan wapnia i z plastyfikatorami, takimi jak oleje parafinowe. Jest odporny na starzenie w warunkach atmosferycznych. EPDM ma zastosowanie w elementach gdzie wymagana jest duża elastyczność 87.



Rys. 5.2 Wzór strukturalny monomeru kauczuku etylenowo-propylenowo-dienowego (źródło www.researchgate.net)

5.1.3. Politetrafluoroetylen

Politetrafluoroetylen (PTFE) został opatentowany prze firmę DuPont w 1956 roku jako tworzywo o nazwie handlowej Teflon. Jest to syntetyczny fluoropolimer o strukturze $-[-CF2-CF2-]_n$, otrzymywany w wyniku wolnorodnikowej polimeryzacji suspensyjnej lub emulsyjnej tetrafluoroetylenu (TFE) (CF₂=CF₂), która jest procesem silnie egzotermicznym. PTFE jest fluorowęglowym ciałem stałym, ponieważ jest związkiem o wysokiej masie cząsteczkowej składającym się całkowicie z węgla i fluoru. PTFE jest hydrofobowy, co oznacza że ani woda ani substancje zawierające wodę nie zwilżają PTFE.

W wyniku polimeryzacji otrzymuje się tworzywo z dużym udziałem fazy krystalicznej, zbudowane z liniowych cząsteczek. Ponieważ PTFE jest słabo rozpuszczalny w prawie wszystkich rozpuszczalnikach, polimeryzację prowadzi się w wodnej emulsji 87-89. PTFE jest polimerem termoplastycznym, w temperaturze pokojowej jest białym ciałem stałym, o gestości około 2200 kg/m³. Czysty politetrafluoroetylen topi się w temperaturze 327 °C, ale wykazuje bardzo dużą lepkość niepozwalającą na przetwórstwo typowe dla termoplastów jak wytłaczanie lub wtrysk. Najczęściej w tym przypadku stosuje się spiekanie. PTFE posiada szereg właściwości chemicznych i termicznych, niespotykanych w innych termoplastach. Utrzymuje wysoką wytrzymałość w niskich temperaturach i dobrą elastyczność w temperaturach powyżej -80 °C. W temperaturze ok. 260 °C przechodzi z fazy krystalicznej do fazy ciekłokrystalicznej, w której staje się przezroczysty i miękki. Charakteryzuje się też dużą masą molową, a w konsekwencji wysoką temperaturą topnienia fazy krystalicznej wynoszącą ok. 340°C. Ma więc doskonałą odporność na temperatury od -180 do 260°C. Posiada niewielką odporność na promieniowanie wysokoenergetyczne, ulega degradacji w temperaturze 360°C wytwarzając bardzo agresywny i toksyczny fluorowodór. W temperaturach powyżej 650-700°C PTFE ulega depolimeryzacji.

Kolejną ważną cechą PTFE jest jego wysoka odporność chemiczna. Dużą odporność chemiczną zawdzięcza wysokiej energii wiązania między atomami węgla i fluoru, podobnie jak wszystkie fluorowęglowodory. Charakteryzuje się także bardzo dobrą odpornością na promieniowanie UV i wpływ czynników atmosferycznych, w tym ozonu, bardzo dobrą odpornością na starzenie. Jest znakomitym izolatorem elektrycznym. Głównym zastosowaniem PTFE, pochłaniającym około 50% produkcji, jest izolacja przewodów w zastosowaniach lotniczych i komputerowych jak kable koncentryczne ^{90 91 92}.



Rys. 5.3 Wzór strukturalny monomeru politetrafluoroetylenu

5.1.4. Kauczuk naturalny

Kauczuk naturalny powstaje z lateksu naturalnego, który jest mlecznym koloidem, składającym się z poliizoprenu, polisacharydów, skrobi, żywic, białka, kwasów tłuszczowych, węglowodanów oraz soli mineralnych. Jest bazą dla powstania kauczuku naturalnego, elastycznego polimeru węglowodorowego. Kauczuk naturalny NR to wielocząsteczkowy polimer izoprenu, który jest elastomerem. W wyniku wulkanizacji kauczuk staje się materiałem termoutwardzalnym. Ostateczne właściwości elementu gumowego zależą nie tylko od polimeru, ale także od modyfikatorów i napełniaczy, takich jak sadza czy krzemionka. Bardzo często uwodornia się go, chloruje, poddaje cyklizacji i reakcjom z żywicami. Kauczuki naturalne charakteryzują się elastycznością oraz dobrą wytrzymałością mechaniczną także w niskich temperaturach. Charakteryzuje się także zadowalającą odpornością na ścieranie. Nie reagują z alkoholami, estrami, glikolami i ketonami. Nie są stabilne w środowisku wysokich temperatur i nie są ognioodporne. Nie wykazują też dużej odporności na ozon i warunki atmosferyczne. Ulegają pęcznieniu w obecności olejów mineralnych i paliw. Kauczuk naturalny jest obecnie szeroko stosowany ze względu na jego atrakcyjne właściwości po wulkanizacji, w tym między innymi wysoką elastyczność, także w niskich temperaturach, wytrzymałość na zmęczenie i rozdzieranie, przyczepność konstrukcyjną lub niskie nagrzewanie się (and. heat buildup). Te właściwości nadają NR wyróżniającą przewagę nad różnymi typami kauczuków syntetycznych w wielu zastosowaniach. Dwutlenek tytanu (TiO₂) i tlenek cynku (ZnO) to nieorganiczne dodatki wprowadzane do lateksu NR. ZnO poprawia termoodporność wulkanizowanego materiału działając jako aktywator sieciowania kauczuku siarką z przyspieszaczami⁹³. TiO₂ jest natomiast dodawany w celu zwiększenia ochrony przed promieniowaniem UV 94.



Rys. 5.4 Wzór strukturalny monomeru kauczuku naturalnego (źródło www.researchgate.net)

5.1.5. Kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy

Kauczuk NBR to kopolimer butadienu i akrylonitrylu (ACN). Do produkcji NBR, polimeryzacji tzw. gorącej, konieczne są emulgatory, 2-propenenitryl, monomery butadienowe jak 1,3-butadien i 1,2-butadien oraz aktywatory wytwarzające rodniki i katalizator. Woda służy tu jako ośrodek reakcji. Zbiorniki ogrzewa się do 30-40°C, aby ułatwić reakcję polimeryzacji i umożliwić tworzenie się rozgałęzień w polimerze. Ponieważ w wytwarzanie kauczuku nitrylowego zaangażowanych jest kilka monomerów zdolnych do propagowania reakcji, skład każdego polimeru może się różnić. Następnie uzyskany materiał przepuszczany jest przez szereg filtrów w celu usunięcia niepożądanych ciał stałych i stabilizowany za pomocą przeciwutleniaczy. Uzyskany lateks polimerowy jest koagulowany za pomocą azotanu wapnia, siarczanu glinu i innych środków koagulujących. Skoagulowaną substancję następnie przemywa się i suszy. Proces produkcji tzw. zimnego NBR jest bardzo podobny do uzyskiwania gorącego NBR. Zbiorniki do polimeryzacji ogrzewa się jednak do 5-15 °C zamiast 30-40°C. W niższych temperaturach na polimerach powstanie mniej rozgałęzień, przez co ilość rozgałęzień w łańcuchu odróżnia zimny NBR od gorącego ⁹⁵. NBR jest żółty, choć może być zabarwiony na pomarańczowo lub czerwono, w zależności od producenta. Wydłużenie przy zerwaniu wynosi \geq 300% a wytrzymałość na rozciąganie \geq 10 N / mm² (10 MPa). Jego właściwości fizyczne i chemiczne zależą od zawartości merów akrylonitrylowych. Im niższa zawartość ACN (grup akrylonitrylowych), tym niższa temperatura zeszklenia. Zaś im wyższa zawartość ACN, tym lepsza odporność polimeru na niepolarne rozpuszczalniki jak olej, paliwo, ale niższa elastyczność materiału. Większość aplikacji wymagających zarówno odporności na rozpuszczalniki, jak i elastyczności w niskich temperaturach wymaga zawartości ACN około 33%. NBR jest stabilny w zakresie temperatur od -50° C do 105° C. NBR jest bardzo wytrzymały na zerwanie. NBR, podobnie jak kauczuk naturalny, jest wrażliwy na ozon, ketony, estry i aldehydy ⁸⁷.

$$\begin{bmatrix} -(CH_2 - CH = CH - CH_2)_x - CH - CH_2 - \\ & | \\ & CN \end{bmatrix}_n$$

Rys. 5.5 Wzór strukturalny monomeru kauczuku butadienowo- akrylonitrylowego (źródło https://repozytorium.biblos.pk.edu.pl/)

5.1.6. Kauczuk butadienowo-styrenowy

Kauczuk butadienowo-styrenowy (SBR) jest kopolimerem dwóch monomerów, styrenu i butadienu. Mieszanina tych dwóch monomerów jest polimeryzowana z roztworu (S-SBR) lub jako emulsja (E-SBR). SBR jest syntetycznym zamiennikiem kauczuku naturalnego z uwagi na zbliżone właściwości mechaniczne. E-SBR był początkowo wytwarzany na drodze polimeryzacji emulsyjnej inicjowanej przez wolne rodniki. Obecnie roztwór-SBR jest wytwarzany w procesie polimeryzacji anionowej inicjowanej związkami alkilolitowymi. Proces jest jednorodny, co oznacza, że wszystkie składniki ulegają rozpuszczeniu, co pozwala na większą kontrolę nad procesem polimeryzacji. Kauczuk SBR jest bardzo elastyczny, dlatego wielu producentów używa go zamiast kauczuku naturalnego.

SBR wykazuje bardzo dobrą wytrzymałość mechaniczną, przede wszystkim na ścieranie, rozdzieranie oraz dobrą odporność na starzenie, co daje mu przewagę nad kauczukiem naturalnym. Jest oporny na działanie kwasów i zasad nieorganicznych, wody, alkoholi. Charakteryzuje się odpornością na ściskanie, zerwanie i ścieranie. Zachowuje swoje właściwości w temperaturze od -20 °C do 70°C ⁹⁶. Kauczuki SBR wykazują małą odporność na ozon, a promieniowanie słoneczne także może naruszać ich strukturę i funkcjonalność ⁸⁷.

Rys. 5.6 Wzór strukturalny kauczuku butadienowo-styrenowego (źródło https://repozytorium.biblos.pk.edu.pl/)

5.2. Przygotowanie mieszanek kauczukowych

Mieszanki kauczukowe wykonano w Instytucie Technologii Polimerów i Barwników, na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej. Mieszanki przygotowano z czterech rodzajów kauczuków:

NR (kauczuk naturalny, cis-l,4-poliizopren),

NBR (kauczuk butadienowo - akrylonityrlowy o zawartości 18% związanego ACN),

SBR (kauczuk butadienowo - styrenowy, polimeryzacji emulsyjnej, o zawartości 23.5% związanego styrenu),

EPDM (kauczuk etylenowo – propylenowy).

Mieszanka	NR	SBR	NBR	EPDM
Składnik				
RSS II	100	-	-	-
Ker 1500	-	100	-	-
Perbunan NT 1845	-	-	100	-
Keltan EP G2470	-	-	-	100
ZnO	4	4	4	4
stearyna	2	2	2	2
Ultrasil 7000	50	50	50	50
Si 69	3,6	3,6	3,6	3,6
Glikol polietylenowy	2	2	2	2
6PPD	2	2	2	2
wosk	2	2	2	2
TBBS	1,6	1,6	1,6	1,6
S	1,4	1,4	1,4	1,4

Tabela 5.1 Składy mieszanek [cz. wag.]

Składniki, za wyjątkiem siarki i przyspieszacza TBBS, po przygotowaniu i odważeniu ściśle określonych porcji, wsypywano do komory mieszarki laboratoryjnej Brabender Plasticorder, która służy do uplastyczniania kauczuku, sporządzania przedmieszek oraz mieszanek kauczukowych. Jako napełniacz stosowana była krzemionka, która jest składnikiem elastomerów cechujących się wysoką rezystancją elektryczną. Przebieg procesu technologicznego kontrolowany był za pomocą komputera z oprogramowaniem sterującym aparaturą pomiarową. Siarkę i TBBS wprowadzano do mieszanki kauczukowej po jej ostudzeniu, na walcarce laboratoryjnej David Bridge.

Parametry procesu sieciowania tak przygotowanej mieszanki kauczukowej oznaczono za pomocą wulkametru bezrotorowego Następnie wyznaczono kinetykę sieciowania za pomocą wulkametru bezrotorowego Alpha Industries wg normy PN-ISO 3417. Próbki do badań wulkanizowano w formie stalowej pod ciśnieniem w temperaturze 160 °C w czasie t90 oznaczonym wulkametrycznie Proces trwał odpowiednio od 20 minut dla NBR do 30 minut dla EPDM. Z wcześniejszego przeglądu literatury wynika, iż do kontrolowania skutków utleniania, do elastomerów dodaje się chemiczne przeciwutleniacze. Wyniki przeprowadzonych badań dowiodły, że dodatek 6PPD, znacząco wpływa na poprawę właściwości fizycznych i mechanicznych elastomerów narażonych na promieniowanie jonizujące i wywołane tym stażenie. Z tego też powodu do wszystkich mieszanek elastomerowych jako przeciwutleniacz zastosowano 6PPD.

Polichlorek winylu został zakupiony od Anwil S.A. natomiast politetrafluoroetylen od MPS-MECHANIK Spółka z o.o.



Rys. 5.7 Elastomer EPDM po wulkanizacji

5.3. Modyfikacja materiałów promieniowaniem jonizującym

5.3.1. Wyznaczanie parametrów procesów naświetlania

Do wyznaczania parametrów oddziaływania wysokoenergetycznych cząstek z materiałem (głównie jonów) najszerzej stosowanym programem jest program SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter), który jest szeroko stosowany do obliczania szeregu parametrów związanych z implantacją wiązki jonowej i obróbką materiałów za pomocą wiązki jonów ^{41,97–99}.

Program SRIM jest programem symulacyjnym pracującym według metody Monte Carlo, pozwala obliczyć profile głębokości penetracji dla dowolnego rodzaju jonów o energiach od kilkudziesięciu eV do 1 GeV, wyznaczyć straty energii (zarówno w oddziłaywaniach elastycznych jak i nieeleastycznych) oraz zobrazować rozkłady koncentracji jonów i strat energii.

Oprogramowanie SRIM traktuje penetrację jonów w materiale jako serię niezależnych zderzeń binarnych. Głównymi parametrami używanymi do opisu materiału są gęstość materiału i skład pierwiastkowy oraz energia potrzebna na trwałe wybicie atomu z pozycji węzłowej (tzw. Displacement Energy, Ed).

Program SRIM jest szeroko stosowany w badaniach nad implantacją jonów oraz w eksperymentach dotyczących materiałów narażonych na defektowanie radiacyjne.

Możliwe jest zapisanie parametrów każdego pojedynczego zderzenia jonu z atomem materiału poddawanego implantacji (zwanego w tym przypadku tarczą (target)), a także wywołanej tym zderzeniem kaskady. Program wykonuje obliczenia według jednej z dwóch podstawowych opcji: wyznaczanie rozkładu jonów i szybkie obliczanie uszkodzeń (Ion Distribution and Quick Calculation of Damage) lub szczegółowe obliczenia z pełnymi kaskadami uszkodzeń (Detailed Calculation with full Damage Cascades). W pierwszym przypadku brane pod uwagę są tylko zderzenia jonu z atomami tarczy, a koncentracja defektów wyznaczana jest jedynie na podstawie strat energii jonu. Opcja "Detailed Calculation with Full Damage Cascades" pozwala określić energię dla wszystkich atomów, w które uderzają padające jony oraz prześledzić również trajektorie wybitych atomów tarczy i wyznaczyć defekty, wywołane oddziaływaniami wybitych atomów z innymi atomami tarczy. SRIM umożliwia określenie wpływu energii implantacji i fluencji (cm⁻²), na koncentrację defektów w materiale, w tym na wyznaczenie parametru d.p.a (ang. displacement per atom). Aby interpretacja wyników była prawidłowa, trzeba pamiętać o dwóch głównych ograniczeniach jakie posiada program. Po pierwsze, program zakłada iż podczas implantacji nie zachodzi zmiana składu ani akumulacja uszkodzeń w materiale, a trajektoria każdego jonu jest obliczana przy przy założeniu dawki zerowej (czyli przybliżenia pierwszego jonu trafiającego do tarczy), co oznacza że program nie uwzględnia wpływu fluencji jonów, a wszystkie obliczenia wykonywane są dla materiału o początkowym składzie. Program zakłada też, że temperatura procesu wynosi 0 K, nie występują efekty termiczne, które mogły by zmieniać rozkład jonów jak np. dyfuzja termiczna lub wpływać na uszkodzenie materiału (wygrzewanie defektów). Ignorowanie efektów termicznych zmienia wielkość ostatecznych uszkodzeń, należy brać pod uwagę, że ponad 90% defektów wytworzonych w kaskadzie wybiciowej ulega anihilacji w trakcie ewolucji kaskady, czyli w czasie 100 ps¹⁰⁰. Pomimo tych ograniczeń program SRIM jest podstawowym i szeroko stosowanym narzędziem do ilościowej oceny procesu oddziaływania jonów z materiałami.

Przykładowe wyniki symulacji wykonanych przy użyciu programu SRIM ilustrujące jego możliwości zostały zaprezentowane i omówione poniżej.

Rysunek 5.8. pokazuje wyniki symulacji dla każdego jonu. Czerwone punkty to zderzenia pomiędzy jonem a atomami sieci krystalicznej, podczas których atomy wybijane są z ich miejsc węzłowych. Zielone punkty, to zderzenia pomiędzy atomami wybitymi z materiału oraz atomami w sieci krystalicznej tego materiału. To właśnie atomy, które są wybijane z sieci przez jony działające na materiał podczas implantacji, indukują kaskady zderzeń, które dominują w procesie uszkodzenia. Punkt zaznaczany jest gdy przenoszona energia jest wystarczająco duża, aby wybić atom z sieci. W ten sposób rysynek 5.7 pokazuje liczbę przemieszczeń, które wystąpiły. Punkty w kolorze czarnym to punkty wskazujące miejsce zatrzymania jonów ^{41 98}.



Rys. 5.8 Schemat interakcji jonu z atomami materiału zachodzących podczas naświetlania jonami (obraz wygenerowany przez program SRIM)

Dane uzyskiwane podczas symulacji pozwoliły wygenerować wykresy, które obrazują zjawiska zachodzące w materiale. Jonizacja to utrata energii podczas zderzeń jonów z elektronami materiału implantowanego. Elektrony absorbują energię z szybko poruszających się jonów i wybitych atomów, a następnie, w wyniku oddziaływań elektron-fonon, uwalniają ją w postaci ciepła.

Rysunek 5.9 przedstawia zależność strat energii jonu w wyniku jonizacji na skutek oddziaływań z atomami tarczy. W przypadku materiałów polimerowych i elastomerowych w zakresie energii stosowanych w pracy wyraźnie widać, że dominującym efektem zachodzącym w naświetlanym materiale jest jonizacja na skutek oddziaływania jonów i elektronów tarczy.



Rys. 5.9 Rozkłady głębokościowe stopnia jonizacji atomów na skutek odziaływań z jonami (obraz wygenerowany przez program SRIM)

Na Rysunku 5.10. przedstawione są uszkodzenia powstające w materiale podczas implantacji oraz energię jaka jest przekazywana do wybitych atomów tarczy (ang. Energy to Recoils). W programie SRIM można wygenerować wykresy obrazujące rozkłady energii zdeponowanej przez jony helu o energii 60 keV z podziałem na wszystkie pierwiatki wchodzące w skład tarczy.



Rys. 5.10 Rozkłady głębokościowe energii przekazanej do atomów w procesach oddziaływań elastycznych z jonami (obraz wygenerowany przez program SRIM)

Na Rysunku 5.11. pokazane są wykresy obrazujące gęstość energii przekazanej do atomów wchodzących w skład naświetlanego materiału. Obliczenia wykonane dla jonów helu o energii 60 keV. Istotnym wnioskiem płynącym z tych obliczeń jest to, że pomimo iż wodór jest najlżejszym z pierwiastków energia przekazana do atomów wodoru jest duża, często stanowi największą część energii przekazanej przez jony do tarczy. Wniosek ten będzie analizowany w dalszej części pracy. Zdarzenia z wymianą atomów (ang. replacement collisions) zachodzą gdy poruszający się jon lub atom wybija atom sieci, a następnie zajmuje jego pozycję węzłową. Na Rysunku 5.11 zaprezentowano wykresy obrazujące rozkłady podstawowych efektów zderzeń zachodzących w trakcie naświetlania jonami: wybicia z pozycji węzłowych, powstających wakansów i zderzeń z wymianą atomów.



Rys. 5.11 Wykresy przedstawiające rozkłady całkowitej liczby przemieszczeń, liczby wakansów oraz liczby wymian atomów w sieci (obraz wygenerowany przez program SRIM). Obliczenia dla jonów He⁺ o energii 60 keV

Kolejną opcją programu SRIM jest wyznaczenie rozkładu jonów implantowanych do materiału. W wyniku użycia funkcji "Ion Distribution", uzyskano wykresy przedstawiające rozkłady jonów He⁺ w naświetlanych materiałach (Rys. 5.12.).



Rys. 5.12 Wykresy rozkładów głębokościowych jonów He⁺ w elastomerach dla energii jonów He⁺ 60 keV (obraz wygenerowany przez program SRIM)

Po wybraniu opcji "Recoil Distribution" wykres zmienia swoją formę i pokazuje rozkład atomów wybitych z materiału implantowanego. Na rysunku 5.13. pokazane są krzywe dla PTFE, PVC, EPDM, NBR, NR oraz SBR. Na wykresach widać, że atomami które częściej ulegają wybiciu są atomy wodoru ⁴¹.



Rys. 5.13 Rozkład atomów wybitych z elastomerów implantowanych jonami He⁺ o energii 60 keV (obraz wygenerowany przez program SRIM)

Poza innymi opcjami pozwalających na wyznaczenie rozkładów implantowanej domieszki, SRIM posiada też możliwość wyznaczenia standardowej miary pierwotnych uszkodzeń radiacyjnych. Jaką jest liczba wybić na atom tarczy (d.p.a. ang Displacement per Atom).

Aby za pomocą programu SRIM wykonać obliczenia wartości uszkodzeń d.p.a należy znać energię przemieszczenia (Ed) oraz gęstość próbki [g / cm³].

W trybie "Ion Distribution" liczba tworzonych defektów jest szacowana przy użyciu równania Kinchina-Pease, a zatem na podstawie energii przekazanej do atomów, które zostały bezpośrednio wybite przez jon. W trybie "Full Cascade" SRIM śledzi wszystkie przemieszczone atomy, dletego też koncentracja defektów uwzględnia również atomy wybijane przez własne atomy tarczy, które uzyskały wystarczająco dużą energię ¹⁰¹. Liczba wakansów jest utożsamiana z liczbą trwale przemieszczonych atomów. Zarówno jeden jak i drugi tryb mogą służyć do wyznaczania rozkładu defektów w funkcji głębokości ¹⁰².

Aby zastosować SRIM do obliczenia parametru d.p.a oraz porównać wyniki z wynikami badań materiałów naświetlanych neutronami, ważne jest, aby obliczenia dały wartości zgodne z uznanymi standardami. W takim przypadku wskazane jest użycie opcji K - P, wybranie zalecanej energii progowej przemieszczenia, ustawienie zerowej energii wiązania sieci, następnie obliczenie energii uszkodzenia jako sumy energii wybicia atomów i fononów, a w końcu obliczenie liczby przemieszczeń zgodnie z równaniem NRT (Norgett–Robinson–Torrens) ^{99 103}. Warto wspomnieć, że znaczenie modelu NRT nie polega na jego dokładności, ale na jego szerokim przyjęciu jako standardowej wartości odniesienia.

Model NRT jest modelem służącym do obliczania liczby przemieszczeń na atom (d.p.a), opracowany w 1974 roku przez Marka Robinsona i Iana Torrensa ¹⁰⁴. Model NRT jest uznawaną na całym świecie standardową metodą obliczania przemieszczeń atomowych i podaje całkowitą liczbę stabilnych par Frenkla. Energia potrzebna do stworzenia stabilnej pary Frenkla jest określana jako energia przemieszczenia i zależy od kierunku krystalograficznego. Model NRT uwzględnia całkowitą energię zużytą do wytworzenia przemieszczeń atomów, zapewnia wspólną podstawę porównania danych uzyskanych w różnych typach źródeł napromieniowania ¹⁰².

W symulacjach SRIM, dotyczących implantacji jonami He⁺ materiałów takich jak PVC, EPDM, NBR, SBR, NR, PTFE zastosowano tryb "Detailed Calculation with full Damage Cascades" oraz energię jonów rzędu 60keV.

Symulacje obliczeniowe przeprowadzono po kolei dla wszystkich typów materiałów polimerowych i elastomerowych.

Następnie zgodnie ze wzorem:

$$d. p. a = \frac{energy \text{ to recoil } ({}^{eV}/_{\text{Å} \times ion})}{2 \times displacement \text{ energy}} \times fluence \frac{ions}{\text{Å}^2} \times \frac{volume}{atom} \text{Å}^3$$
(5.1)

wykonano obliczenia d.p.a dla wszystkich fluencji, począwszy od 1×10^{15} [cm⁻²], 3×10^{15} [cm⁻²], 1×10^{16} [cm⁻²], 3×10^{16} [cm⁻²] oraz 1×10^{17} [cm⁻²].

Rysunek 5.14. przedstawia wartości d.p.a dla wszystkich badanych materiałów obliczone za pomocą programu SRIM.

Największe wartości d.p.a obserwujemy dla kauczuku EPDM i SBR. Dodatkowo wartość ta rośnie wraz ze wzrostem fluencji i przyjmuje najwyższe wartości dla najwyższej fluencji stosowanej w pracy równej 1x10¹⁷ [cm⁻²]. Wówczas dawka jonów He⁺ padająca na materiał jest najwyższa, co skutkuje największą ilością kolizji jon – elektron oraz jon – atom, powodujących wybicie atomu z pozycji węzłowej w sieci i jego przemieszczenie.



Rys. 5.14 Rozkłady głębokościowe stopnia zdefektowania wyrażone w jednostkach (d.p.a)

5.3.2. Procesy defektowania przy użyciu wiązki jonów

Pierwszym etapem eksperymentu było poddanie materiałów naświetlaniu jonami He⁺ z energią wiązki 60 keV, zastosowana fluencja jonów wzrastała od 1×10^{15} cm⁻² do 1×10^{17} cm⁻². Całkowity prąd wiązki jonów wynosił 300 µA, a gęstość prądu zależna była od całkowitej powierzchni naświetlanej probki i nie przekraczała ok. 1 µA/cm². W takim przypadku gęstość mocy padającej wiązki nie przekraczała 0.06 W/cm², a temperatura próbki wynosiła nie więcej niż 100°C.



Rys. 5.15 Komora w implantatorze jonów gazowych wraz ze stolikiem poruszającym się w płaszczyźnie X, Y z zamontowaną próbką elastomeru

Maksymalne wartości strat energii niesprężystej (Se) i jądrowej (Sn) obliczone za pomocą kodu SRIM dla powyższych warunków napromieniowania odpowiadają naświetlaniu jonami He⁺ i wynoszą Se = 160 eV/nm oraz Sn = 11 eV/nm. Jony He⁺ wybrano ponieważ są to jony lekkiego gazu szlachetnego, co pozwala na stosunkowy duży zasięg jonów, nawet do 1 µm oraz na eliminację wpływu reakcji chemicznej implantowanej domieszki z materiałem tarczy ^{14,24,29,83}. W takim przypadku jonizacja dominuje nad degradacją zachodzącą w materiał.


Rys. 5.16 Powierzchnia materiału PVC wyjściowa oraz po naświetlaniu wiązkami jonów He⁺

Naświetlania przeprowadzono w implantatorze jonów gazowych. Stolik X Y, zamontowany w komorze próżniowej implantatora, umożliwiał przesuw materiału pod wiązką, co zapewnia jednorodną modyfikację materiału i ogranicza lokalny wzrost temperatury w trakcie naświetlania. W celu kontroli temperatury próbek, podczas procesu implantacji, jako czujnik temperatury zastosowano termoparę (typu K), najwyższa zmierzona temperatura próbki nie przekraczała 90 ° C.

5.3.2. Naświetlanie przy użyciu akceleratora

Dodatkowym eksperymentem przeprowadzonym w Zakładzie Aparatury Jądrowej HITEC było naświetlanie fotonami materiałów PTFE, PVC, EPDM, NBR, NR, SBR. Do tego celu zastosowano akcelerator o energii elektronów 4 lub 6 MeV. Wiązka generowana jest w impulsach o czasie trwania około 4µs i z częstotliwością do 300hz. Najważniejszym elementem akceleratora jest struktura przyspieszająca z falą stojącą, o częstotliwości rezonansowej 3GHz, zasilana magnetronem. Źródłem elektronów jest wyrzutnia typu triodowego. Podczas naświetlania wiązka elektronowa była konwertowana na promieniowanie rentgenowskie na wsuwanej wolframowej tarczy konwersji. Naświetlanie było prowadzone w czasie 114 godzin, a próbki orzymały dawkę 2745,8 kGy.



Rys. 5.17 Montaż próbek podczas naświetlania fotonami

5.3.3. Osłony kabli – Reaktor badawczy MARIA

Naświetlanie wiązkami jonów podobnie jak promieniowanie gamma ma wpływ na zmianę właściwości chemicznych i fizycznych polimerów.

Dostęp do reaktora badawczego MARIA, umożliwił zbadanie próbek rzeczywistych materiałów pracujących w środowisku reaktora jądrowego.

W tym celu porównano zmiany właściwości mechanicznych i elektrycznych materiału PVC naświetlanego wiązkami jonów He⁺ oraz materiału PVC stosowanego jako osłony kabli w reaktorze MARIA, narażonego na działanie promieniowania gamma.

Jednak określenie faktycznej dawki promieniowania, jaką przyjęły kable wykonane z PVC w czasie zainstalowania w otoczeniu reaktora Maria, jest niezwykle trudne do oszacowania. Jest to trudne z uwagi na to, iż wspomniane osłony kabli nie były zainsatlowane w bezpośrednim sąsiedztwie rdzenia. Aczkolwiek badania dozymetryczne pozwoliły ustalić, że materiały te nie zostały skażone i nadają się do dalszych badań.

Należy zwrócić uwagę, że naturalne procesy starzenia izolacji w reaktorach zachodzą w okresie kilku dziesięcioleci, badanie zjawisk degradacji w polu promieniowania wyłącznie na podstawie materiałów pozyskanych z działających instalacji jądrowych jest wysoce niepraktyczne i bardzo czasochłonne.

5.4. Metody analityczne stosowane w pracy

5.4.1. Skaningowa mikroskopia elektronowa

Morfologia powierzchni materiałów polimerowych i elastomerowych oraz morfologia ich przekrojów poprzecznych była analizowana metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (ang. Scanning Electron Microscopy) SEM. Powierzchnia próbek była rejestrowana najczęściej przy pomocy mikroskopu ZEISS MA EVO 10, a w przypadkach wymagających lepszej rozdzielczości mikroskopów Zeiss Auriga lub Hitachi SU 8230. Przed analizą próbki napylono złotem o grubości ok. 3 nm. Obserwacje SEM prowadzono na powierzchni próbek oraz na przełomach, wykonanych po zanurzeniu próbek w ciekłym azocie. W przypadku obserwacji powierzchni stosowano niską energię elektronów, 5 keV. Przekroje poprzeczne obrazowano przy pomocy mikroskopów Zeiss Auriga i Hitachi SU8230. W przypadku obserwacji na przełomach stosowano energię 2 keV. Skaningowa mikroskopia elektronowa to powszechna technika służąca do badania mikrotopografii, składu i właściwości strukturalnych warstwy wierzchniej materiałów.



Rys. 5.18 Skaningowy mikroskop elektronowy ZEISS AURIGA i ZEISS EVO MA10

Mikroskop elektronowy składa się kolumny, układu pomp wytwarzających próżnię i komputera służącego do sterowania. W skład kolumny wchodzi działo elektronowe i soczewki elektromagnetyczne kondensora. Za układem kondensora znajduje się obiektyw i detektory. Źródło elektronowe emituje elektrony, które są przyspieszane od energii 0,01 keV do 30 keV, a wiązka elektronów nazwaną wiązką pierwotną jest ogniskowana przez soczewki kondensora i obiektywu. Odpowiedni układ soczewek umożliwia kontrolę zbieżności wiązki i uzyskanie wiązki skupionej, o rozmiarach zależnych od powiększenia. Wiązka elektronów może być generowana w wyniku termoemisji lub emisji polowej. Do dział termoemisyjnych zaliczają się katody wolframowe oraz katody z borku lantanu (LaB₆). W mikroskopie skaningowym z termoemisyjną katodą wolframową minimalna średnica wiązki elektronowej wynosi od 2 do 5 nm, a najlepsze zdolności rozdzielcze 4 – 10 nm (przy sygnale elektronów wtórnych). Znacznie lepsze wyniki uzyskuje się przy zastosowaniu działa z emisją polową, wtedy bowiem zdolność rozdzielcza mikroskopu skaningowego może osiągnąć wartość rzędu 1 nm. Stosowanie większych napięć przyspieszających pozwala otrzymywać informację z większych głębokości próbki i uzyskać widma charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego dla cięższych pierwiastków. Niskie napięcie ułatwia detekcję lekkich pierwiastków w próbce, zmniejsza uszkodzenia materiałów polimerowych i pozwala na uzyskanie lepszej rozdzielczości. Długość fali przyspieszanych elektronów jest w przypadku SEM znacznie mniejsza niż długość fali światła widzialnego, co zapewnia dużo lepszą rozdzielczość niż w mikroskopii świetlnej.

Wiązka elektronów, padając na próbkę, wywołuje różne efekty. Dwa sygnały najczęściej wykorzystywane do tworzenia obrazów SEM to elektrony wtórne (ang. secondary electron SE) i elektrony wstecznie rozproszone (ang. backscattered electrons BSE). Elektrony wtórne to elektrony o energii kinetycznej mniejszej niż 50 eV, wybijane są z atomów położonych najbliżej powierzchni materiału a zjawisko to nosi nazwę emisji wtórnej. Wydajność emisji SE silnie zależy od wielkości napięcia przyspieszającego. Ilość emitowanych elektronów wtórnych z próbki daje informacje głównie o mikrotopografii powierzchni próbki. Część elektronów z wiązki pierwotnej ulega rozproszeniu wstecznemu blisko powierzchni próbki, są to elektrony BSE ulegające odbiciu sprężystemu od jąder atomowych próbki ^{105 106}.

Innym sygnałem, stosowanym do uzyskania informacji o strukturze materiału, mającym zastosowanie w SEM jest dyfrakcja elektronów (ang. Electron Backscatter Diffraction EBSD). EBSD pozwala na określenie odkształcenia wewnętrznego i orientacji monokryształów oraz ziaren materiałów polikrystalicznych.

Techniką, którą można stosować podczas badań SEM jest spektrometria dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (ang. Energy Dispersive X-ray Spectrometry, EDS), która wykorzystuje pomiar promieniowania rentgenowskiego. Dzięki temu możliwe jest przeprowadzenie analizy jakościowej jak i ilościowej badanego materiału ¹⁰⁷.

5.4.2. Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fourier'a

Technikę FTIR (ang. Fourier-transform infrared spectroscopy), ATR (attenuated total reflection) zastosowano w celu weryfikacji obecności określonych grup funkcyjnych w analizowanych materiałach oraz w celu wykrycia zmian zachodzących w sieci polimerowej wywołanych na skutek oddziaływania wiązki jonów He⁺ na materiał. Pomiary zaprezentowane w pracy zostały wykonane na urządzeniu Nicolet 8700 FT-IR Spectrometer. Pomiary wykonano w cyklu 16 skanów na próbkę w zakresie częstotliwości 500 – 4000 cm⁻¹. Numeryczną dekonwolucję widm wykonano za pomocą oprogramowania Origin 8.



Rys. 5.19 Urządzenie Nicolet 8700 FT-IR Spectrometer

Technika tłumionego całkowitego odbicia (ang. Attenuated Total Reflectance – ATR) jest obecnie coraz szerzej stosowaną odmianą spektroskopii odbiciowej. FTIR-ATR dostarcza informacji o strukturze i oddziaływaniach międzycząsteczkowych, ujawnia zmiany strukturalne wywołane zewnętrznym zaburzeniem (np. temperaturą lub pH) Spektroskopia FTIR w połączeniu z techniką ATR umożliwia rejestrację widm substancji w stanie ciekłym, stałym lub o konsystencji żelu. Spektroskopia w podczerwieni pozwala na analizę struktury cząsteczek i ich oddziaływania z otoczeniem. Jest to jedna z podstawowych metod stosowanych w badaniu wiązań wodorowych. Spektroskopia FTIR to metoda pomiaru widm absorpcji i transmisji. Celem spektroskopii w podczerwieni jest zmierzenie, jaką ilość światła próbka absorbuje przy każdej długości fali. FTIR pozwala na określenie, jakie grupy funkcyjne obecne są w analizowanym materiale. Promieniowanie elektromagnetyczne z zakresu IR ma częstotliwość zbliżoną do częstotliwości drgań cząsteczek. Drgania atomów w cząsteczkach ujawniają się w widmach optycznych w zakresie podczerwieni. Określone grupy funkcyjne związków organicznych charakteryzują się ściśle określonym zakresem absorpcji promieniowanie IR, nazywa się częstotliwością grupową, a drganie grupy funkcyjnej – drganiem charakterystycznym. Widma IR są bardzo złożone i niezwykle rzadko zdarza się, aby dwa różne związki chemiczne miały w całym zakresie identyczne widma, co umożliwia jednoznaczną ich identyfikację.

W spektrometrze FTIR, polichromatyczna wiązka światła pada na próbkę, a urządzenie mierzy pochłanianie światła przez próbkę. Wiązki światła generowane są przez szerokopasmowe (polichromaryczne) źródło światła z zakresu IR.

Schemat na Rys. 5.20 przedstawia jak światło ze źródła S pada na zwierciadło półprzepuszczalne (ang. beam splitter), które odbija połowę promieniowania, a połowę przepuszcza. Promieniowanie odbite po przejściu drogi optycznej L pada na nieruchome zwierciadło M1, ulega odbiciu od zwierciadła M1 (całkowita droga optyczna wynosi 2 L). Promieniowanie przechodzące, pokonuje odległość 2L po odbiciu od zwierciadła M2, które w przeciwieństwie do zwierciadła M1, ma możliwość precyzyjnie kontrolowanego przesuwu o dodatkową odległość x/2. Promieniowanie przechodzące pokonuje całkowitą drogę optyczną 2L+x. W idealnym przypadku 50% światła jest załamywane w kierunku nieruchomego lustra, a 50% jest przepuszczane w kierunku lustra ruchomego. Różnica dróg optycznych w momencie ponownego spotkania się obu wiązek na zwierciadle półprzepuszczalnym wynosi więc x, powodując różnicę faz i prowadząc do interferencji. Wiązka światła, modulowana jest poprzez ruch zwierciadła, opuszcza interferometr, skupia się na próbce, a po opuszczeniu próbki jest ponownie skupiana na detektorze.



Rys. 5.20 Schemat działania spektroskopii FTIR

5.4.3. Spektroskopia Ramana

Widma Ramana uzyskano przy użyciu konfokalnego mikroskopu Ramana (WITec Alpha 300R, WITec, Niemcy). Laser działał przy długości fali wzbudzenia 532 nm i mocy 2 mW. Sygnał Ramana był zbierany w czasie 1 sekundy, 10 akumulacji. Detektor CCD (chłodzony termoelektrycznie do -60 °C) był używany do zbierania sygnałów Stokesa pod soczewką obiektywu o powiększeniu 50 lub 100 (Zeiss) w zakresie liczby falowej od 100 do 3500 cm⁻¹.



Rys. 5.21 Konfokalny mikroskop Ramana WITec Alpha 300R

Spektroskopia Ramana jest jedną z technik optycznych, które mogą dostarczyć ilościowych informacji o orientacji molekularnej polimerów. To technika spektroskopowa używana do określania drgań wiązań w cząsteczce. W chemii powszechnie stosowana do uzyskiwania informacji o strukturze wiązań, na podstawie których można zidentyfikować cząsteczki. Częstotliwość wibracji jest charakterystyczna dla poszczególnych wiązań chemicznych oraz wskazuje na symetrię cząsteczki. W fizyce ciała stałego spektroskopia Ramana jest stosowana do charakteryzowania materiałów i określania orientacji krystalograficznej próbki.

W spektroskopii Ramana wykorzystywane jest źródło światła monochromatycznego, w zakresie widzialnym, bliskiej podczerwieni lub ultrafioletu, zwykle laser, lecz można też stosować promieniowanie rentgenowskie.

Spektroskopia Ramana jest odpowiednia do mikroskopowego badania minerałów, takich jak polimery, ceramika, komórki oraz substancje organiczne. Problemem, który należy brać pod uwagę jest możliwy wzrost temperatury materiału w analizowanym obszarze. Prostą metodą pozwalającą na stwierdzenie, czy następują zmiany w materiale pod wpływem mocy padającej wiązki lasera jest porównanie kolejnych widm Ramanowskich. Zmiany w kolejnych widmach sugerują, że moc wiązki jest zbyt duża i należy ją ograniczyć przez dobór odpowiednich filtrów. Metoda ta była stosowana w pracy w celu eliminacji przegrzewania próbek materiału w czasie pomiarów. Wybór długości fali lasera zależy głównie od właściwości optycznych próbki oraz celu badania. Wibracje wiązań różnią się gdy bada się je wzdłuż lub prostopadle do osi wiązania. Dostarcza to informacji o orientacji cząsteczek w krysztale lub materiale oraz pomaga zrozumieć orientację makrocząsteczek w sieciach krystalicznych lub próbkach polimerów ¹⁰⁸.

Spektroskopia Ramana jest uzupełnieniem spektroskopii FTIR i dostarcza komplementarnych informacji. Istnieje tak zwane spektroskopowe kryterium polarności wiązania, które wiąże ze sobą te dwie metody. Umożliwia ocenę stopnia spolaryzowania wiązań chemicznych za pomocą porównania widm cząsteczek otrzymanych za pomocą tych dwóch metod.

Cząsteczki, które mają duże intensywności Ramana, często mają niską intensywność IR i odwrotnie. Jeżeli intensywność pasma w podczerwieni rośnie, a w widmie Ramana maleje, oznacza to, że odpowiednie wiązanie chemiczne staje się bardziej spolaryzowane, a różnica wartości ładunku elektrycznego na obu atomach tworzących to wiązanie rośnie. Jeśli wiązanie jest silnie spolaryzowane, niewielka zmiana jego długości, która występuje podczas wibracji, ma nieznaczny wpływ na polaryzację. Wiązania polarne występują w cząsteczkach C - O, N -O, O - H. Tak spolaryzowane wiązania przenoszą swoje ładunki elektryczne podczas ruchu wibracyjnego, co powoduje większą zmianę momentu dipolowego podczas drgań i wytwarza silne pasmo absorpcji IR. Gdy rośnie intensywność pasma Ramanowskiego, a maleje intensywność analogicznego pasma w podczerwieni, świadczy to o wzroście kowalencyjności wiązania. Wiązania C - C, C - H, C = C, ulegają dużym zmianom polaryzacji podczas wibracji ¹⁰⁹.

5.4.4. Skaningowa kalorymetria różnicowa

W celu analizy zmian stopnia krystaliczności materiałów wynikających z poddania ich implantacji jonów zastosowano metodę skaningowej kalorymetrii różnicowej (ang. Differential Scanning Calorimetry) DSC. Pomiary wykonano na urządzeniu Perkin Elmer PYRIS-1, a analizę wyników przy pomocy oprogramowania Origin 8. Pomiary zostały przeprowadzone w cyklu grzania w zakresie temperatury od -50 °C do 400 °C z szybkością grzania 10 °C/min. Masa próbek wynosiła około 2,5 mg. DSC zostało przeprowadzone w celu określenia temperatur charakterystycznych jak temperatury topnienia Tm, temperatury krystalizacji Tc oraz oceny stopnia krystaliczności X_c.



Rys. 5.22 Skaningowy kalorymetr różnicowy - zdjęcie pogladowe

DSC jest metodą szeroko stosowaną do badania materiałów polimerowych w celu określenia ich przemian fazowych. Przemiany fazowe obejmują temperaturę zeszklenia (Tg), temperaturę krystalizacji (Tc) i temperaturę topnienia (Tm). Obserwowane przemiany można wykorzystać do porównania materiałów, chociaż same przejścia nie identyfikują jednoznacznie składu. Kompozycję nieznanych materiałów można uzupełnić stosując techniki uzupełniające, takie jak spektroskopia IR.

DSC pozwala zaobserwować charakter przemian fazowych zachodzących w polimerach amorficznych i semikrystalicznych. Wraz ze wzrostem temperatury, zarówno polimery amorficzne, jak i półkrystaliczne przechodzą przez zeszklenie (Tg). Polimery amorficzne nie wykazują innych przemian fazowych.

Gdy makrocząsteczki w polimerach ułożone są w sposób chaotyczny to tworzy się wówczas faza amorficzna o nieuporządkowanej strukturze i słabych oddziaływaniach. Nierozgałęzione łańcuchy polimerowe mogą się układać w postaci uporządkowanych, równoległych wiązek, tworząc fazę krystaliczną. Charakteryzują się wtedy większym upakowaniem, gdyż leżą bliżej siebie, a faza krystaliczna ma większą gęstość niż amorficzna. Uporządkowanie łańcuchów nie ma wpływu na właściwości chemiczne, ale wyraźnie wpływa

na właściwości fizyczne, jak właściwości mechaniczne, cieplne i optyczne. Polimery o większej krystaliczności wykazują się lepszymi właściwościami mechanicznymi, większą wytrzymałością i twardością, trudniej się odkształcają i mają wyższą temperaturę topnienia. Dlatego tak ważne jest określenie stopnia krystaliczności X_c , a więc masowej zawartości fazy krystalicznej:

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^o} \times 100 \tag{5.2}$$

gdzie ΔH_f jest ciepłem topnienia próbki, ΔH_f^o jest ciepłem topnienia ciała w 100% krystalicznego.

DSC jest techniką termoanalityczną, polega na utrzymywaniu tych samych temperatur dla próbki badanej i próbki kontrolnej oraz pomiarze różnicy strumienia ciepła dostarczanego do obu próbek. Eksperyment może być przeprowadzany w warunkach izotermicznych lub w zmiennej temperaturze, w czasie grzania lub chłodzenia. W DSC temperatura próbki rośnie liniowo w funkcji czasu. Podczas eksperymentu tygiel z badaną próbką i tygiel z próbką kontrolną umieszcza się w uchwytach z czujnikami do pomiaru temperatury. Podstawową zasadą leżącą u podstaw tej techniki jest to, że kiedy próbka badana przechodzi przemiany fazowe, będzie musiało przepłynać do niej więcej lub mniej ciepła niż do próbki kontrolnej, aby utrzymać obie w tej samej temperaturze. To, czy do próbki trzeba dostarczyć mniej, czy więcej ciepła, zależy od tego, czy zachodzący proces jest egzotermiczny, czy endotermiczny. Gdy próbka stała topi się, będzie wymagała dopływu większej ilości ciepła do próbki, aby podnieść jej temperaturę z taką samą szybkością jak temperatura próbki kontrolnej. Wynika to z pochłaniania ciepła przez próbkę w trakcie endotermicznej przemiany fazowej ze stanu stałego w ciekły. Podobnie, gdy w materiale zachodzą procesy egzotermiczne jak krystalizacja, do podniesienia temperatury próbki konieczne będzie dostarczenie mniejszej ilości ciepła niż do próbki kontrolnej. Obserwując różnicę w przepływie ciepła między próbką badaną a kontrolną, kalorymetry różnicowe są w stanie zmierzyć ilość ciepła pochłoniętego lub uwolnionego podczas tych przejść. DSC można również wykorzystać do obserwacji bardziej subtelnych zmian fizycznych, takich jak przejścia szkliste.

Wynikiem eksperymentu DSC jest krzywa strumienia ciepła w funkcji temperatury lub czasu. Istnieją dwa różne sposoby przedstawiania krzywych na wykresie. Uzyskana krzywa może być użyta do obliczenia entalpii przejścia, którą wyraża się za pomocą równania:

$$\Delta H = KA \tag{5.3}$$

gdzie Δ H to entalpia przejścia, K to stała kalorymetryczna, a A powierzchnia pod krzywą. Stała kalorymetryczna będzie się różnić w zależności od urządzenia i może być określona przez analizę próbki o znanych entalpiach przejścia¹¹⁰.

Skaningowa kalorymetria różnicowa może służyć do pomiaru szeregu charakterystycznych właściwości próbki. Za pomocą tej techniki można zaobserwować, w jakich temperaturach zachodzi topnienie, krystalizacja oraz zeszklenie. DSC pozwala na monitorowanie skutków starzenia się materiałów a także określenie stabilności materiału wystawionego na działanie środowiska. DSC można wykorzystać do badania utleniania, a także innych reakcji chemicznych. Sieciowanie cząsteczek polimeru, które zachodzi w procesie utwardzania, jest egzotermiczne i powoduje ujemny pik na krzywej DSC, który pojawia się wkrótce po zeszkleniu. W pewnym momencie cząsteczki mogą uzyskać wystarczającą swobodę ruchu, aby spontanicznie ułożyć się w formę krystaliczną. Punkt na wykresie, w którym do tego dochodzi to temperatura krystalizacji (Tc). To przejście od bezpostaciowego ciała stałego do krystalicznego ciała stałego jest procesem egzotermicznym i pojawia się wówczas najwyższy pik na wykresie sygnału DSC. Wraz ze wzrostem temperatury próbka w końcu osiąga temperaturę topnienia (Tm). Proces topnienia powoduje endotermiczny pik na krzywej DSC ¹¹¹.

Wartości temperatury topnienia i zeszklenia dla większości polimerów są znane i powszechnie dostępne, jednakże metoda DSC może dostarczyć informacji na temat ich degradacji przez obniżenie oczekiwanej temperatury topnienia. Tm zależy od masy cząsteczkowej polimeru i historii termicznej. Analiza pierwszego cyklu grzania pozwala na zlokalizowanie pików, które mogą dostarczyć informacji na temat historii termicznej procesu, przechowywania materiału lub fizycznego starzenia polimeru. Porównanie danych z pierwszego i drugiego cyklu grzania, zebranych przy stałych szybkościach ogrzewania umożliwia poznanie historii przetwarzania polimeru, jak i właściwości materiału ¹¹².

5.4.5. Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego

W celu określenia struktury fazowej materiału przeprowadzono dyfrakcję rentgenowską szerokiego kąta WAXS (Wide-Angle X-Ray Scattering). Eksperymenty zostały

przeprowadzone przy użyciu dyfraktometru Bruker D8 Discover, w geometrii odbiciowej, w trybie Bragg-Brentano, w którym źródło (lampa Cu) i detektor (liniowy Lynxeye) poruszają się symetrycznie po obwodzie koła goniometrycznego. Skany były przeprowadzone w zakresie kątowym 2θ od 5° do 35°, z krokiem 0,02 stopnia i czasem zliczania 1s na każdy krok.



Rys. 5.23 Dyfraktometr Bruker D8 Discover (źródło www.bruker.com)

Podczas pomiarów dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego fale oddziałowują z elektronami atomów w sieci i pobudzają je do drgań z częstotliwością równą częstotliwości padającej fali. Zjawisko rozpraszania fali rentgenowskiej jest wynikiem istnienienia równoległych płaszczyzn sieciowych. Promieniowanie X odbija się od poszczególnych płaszczyzn i ulega interferencyjnemu wzmocnieniu gdy różnica dróg promieni odbitych (Δ S) od równoległych płaszczyzn sieciowych jest równa całkowitej wielokrotności długości fali padającej (λ), rzędowi odbicia.

$$\Delta S = n\lambda \tag{5.4}$$

Wiązka pierwotna promieniowania rentgenowskiego pada na kryształ i ulega rozproszeniu. Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego jest więc wynikiem oddziaływania fali elektromagnetycznej (promieniowanie rentgenowskie) i periodycznego układu atomów w krysztale. Ponieważ fotony promieniowania rentgenowskiego mają wysoką energię i charakteryzują się małymi długościami fal, od 10^{-12} m do 10^{-8} m, jest to ten sam rząd wielkości, co odstępy między płaszczyznami w krysztale. Atomy osiągają wymiary około 0.1 nm, zbliżone do długości fal promieniowania rentgenowskiego. Rentgenowska analiza strukturalna jest wykorzystywana do ustalenia położenia środków mas atomów w sieci krystalicznej. W celu wykonania analizy badany materiał umieszcza się w dyfraktometrze. Próbkę naświetla się silną, monochromatyczną wiązką promieni X, w czasie analizy zmieniając ich kąt padania. W typowej geometrii pomiaru Bragg-Brentano obraca się jednocześnie lampę i detektor, stąd geometrię tą określa się jako Θ - 2Θ .

Katoda w urządzeniu to najczęściej włókno wolframowe, z którego emitowane są elektrony. Emitowane elektrony są przyspieszane przez stałe napięcie rzędu 10 - 100 kV przyłożone pomiędzy katodą i anodą. Anoda jest wykonana zazwyczaj z miedzi, molibdenu a także z kobaltu, chromu, srebra czy żelaza. Najczęściej stosowanym metalem jest miedź, którą można łatwo schłodzić ze względu na jej wysoką przewodność cieplną i która wytwarza silne linie Kα i Kβ. Wiązka elektronów trafiając w anodę ulega hamowaniu i wytwarza promieniowanie rentgenowskie o widmie ciągłym zwanym promieniowaniem hamowania. Zakres promieniowania odpowiada zwykle długości fali od 0,1 do 5 Å. Część elektonów padających na anodę oddziałuje z elektronami powłok atomowych materiału anody i wybija je z najbardziej wewnętrznej powłoki K. A przeskokowi elektronów z następnej powłoki L na K towarzyszy emisja promieniowania Kα. W zależności od powłoki której elektrony uczestniczą w przejściu, uzyskuje się różne fale. Najczęściej stosowanym promieniowaniem jest Kα. Oprócz niego pojawiają się również często linie Kβ¹¹⁰.

Najistotniejszym warunkiem pomiarów są dobre parametry wiązki promieniowania rentgenowskiego. Do tego celu wykorzystuje się elementy optyczne pozwalające na skupienie i monochromatyzację promieniowania.

W przypadku geometrii Bragga-Brentano badaną substancję umieszcza się w kuwecie, która jest obracana. Kąt pomiędzy źródłem promieniowania i płaszczyzną wyznaczoną przez powierzchnię próbki wynosi θ i jest taki sam jak kąt pomiędzy detektorem i próbką, kąt pomiędzy źródłem a detektorem jest równy 2 θ . W porównaniu do geometrii Debye'a-Schererra warunek skupienia wiązki promieniowania nie jest tutaj konieczny. Z uwagi na większe

rozmiary próbek, intensywność otrzymywanego sygnału jest większa niż dla metody transmisyjnej.

Analiza XRD staje się bardziej złożona gdy nie mamy do czynienia z pojedynczym kryształem, bądź z monokryształem. W przypadku próbek proszkowych, tworzące się krystality nie mają tej samej orientacji krystalograficznej, a ich rozmiary są mniejsze. Krystalit to jednorodna struktura w materiale, będąca ośrodkiem spójnego ugięcia promieniowania rentgenowskiego. Dla takich substancji niemożliwe jest uzyskanie całkowitej informacji o strukturze tymi samymi metodami rentgenowskimi jak dla monokryształu. Promieniowanie rentgenowskie padając na pojedynczy krystalit ulega zjawisku dyfrakcji zgodnie z prawem Bragga. Jeśli za próbką ustawimy kliszę fotograficzną bądź odpowiedni detektor, zauważymy, że przy pewnych orientacjach krystalitu otrzymamy pewne sygnały, punkty na ekranie. Każdy pojawiający się refleks jest właściwy dla określonej płaszczyzny krystalograficznej. Gdy zwiększymy ilość krystalitów, na ekranie otrzymamy charakterystyczne okręgi. W skutek różnej orientacji krystalitów, promieniowanie ulega dyfrakcji na różnie zorientowanych płaszczyznach sieciowych. Zatem warunek dyfrakcji jest spełniany wielokrotnie, dla wszystkich możliwych kątów Bragga.

Kształt piku jest ściśle związany z właściwościami badanego materiału, pozwala na określenie czy próbka jest krystaliczna czy amorficzna, oraz czy w sieci występują defekty, jak wakanse i dyslokacje. Intensywność refleksów jest pośrednio powiązana z pozycjami atomów w komórce elementarnej. Za pomocą dyfrakcji można w pewnym zakresie określić również rozmiar krystalitów, do tego celu służy pomiar poszerzenia piku. Umiejscowienie piku na wykresie mówi o parametrach komórki elementarnej i o grupach przestrzennych. Poszerzenie sygnału wynikające z rozmiaru krystalitu jest większe dla wyższych wartości kąta 20. Z drugiej strony dla tego zakresu kątowego występuje znaczny spadek intensywności refleksów, a na poszerzenie piku wpływają też w większym stopniu czynniki instrumentalne i naprężenia sieci. Dla niskich kątów otrzymane piki posiadają pewną asymetrię, co również wpływa niekorzystnie na odczytaną wartość ω.

Za pomocą XRD można wykonać ilościową analizę składu, która pozwala na oszacowanie procentowego składu wagowego faz wchodzących w skład mieszaniny. W tym przypadku pomija się parametry czysto strukturalne (np. układ krystalograficzny, symetria układu itp.) a analizuje się tylko skład fazowy próbki ^{113 114}.

W wyniku analizy XRD otrzymuje się widma dyfrakcyjne tzw. dyfraktogramy, będące zależnością intensywności refleksów dyfrakcyjnych w funkcji odległości międzypłaszczyznowej lub kąta odbicia 20. Widmo dyfrakcyjne jest charakterystyczne dla

danego materiału i pozwala na identyfikację jakościową. Natomiast intensywność pasm na widmie XRD może dostarczyć informacji o składzie ilościowym próbki. Techniki rentgenowskie wykorzystuje się także w celu określenia tekstury materiału, wyznaczenia poziomu naprężeń szczątkowych oraz wyznaczenia wielkości krystalitów. Podczas analizy dyfraktogramów wyznacza się takie parametry jak: położenie kątowe linii dyfrakcyjnych (w celu identyfikacji składu fazowego), intensywność piku (określenie zawartości procentowej faz).

5.4.6. Nanoindentacja

Nanoindentację przeprowadzono w temperaturze pokojowej za pomocą urządzenia Micro Materials Ltd. Do wszystkich pomiarów zastosowano diamentowy wgłębnik w kształcie piramidy Berkovicha (Synton-MDP).



Rys. 5.24 Nanotest Micro Materials

Pomiary wykonano przy obciążeniach od 0,02 mN do 0,07 mN, co pozwoliło na wykonanie wgłębień od 37 nm do 935 nm, w zależności od materiału i dawki implantacji. Głębokość wnikania określono jako maksymalne przemieszczenie wgłębnika podczas obciążenia.

Ponieważ pomiary wykonywano przy stałym maksymalnym obciążeniu, wzrost twardości materiałów doprowadził do zmniejszenia maksymalnych głębokości wgłębienia. Każdy pomiar powtarzano 15 razy. Pomiary wykonano w trybie ze sterowanym obciążeniem (czas narastania obciążenia / zdejmowania obciążenia - 5/3 s, czas zatrzymania przy maksymalnym obciążeniu - 1 s). Okres oczekiwania na korektę wynosił 60 sekund. Kalibracje urządzenia przeprowadzono przy użyciu topionej krzemionki jako standardowego materiału o określonych właściwościach mechanicznych. Test ten powtórzono 15 razy dla 1 mN w celu uzyskania rozsądnych statystyk i określenia dokładnej funkcji pola powierzchni końcówki wgłębnika pod przyłożonym obciążeniem. Krzywe obciążenie - odciążenie dopasowano za pomocą standardowej metody Olivera-Pharra ¹¹⁵.



Rys. 5.25 Wnętrze komory urządzenia do nanoindentacji z widocznym wgłębnikiem

Nanoindentacja jest techniką określania właściwości mechanicznych, która łącząc zastosowanie małych obciążeń, mierzy przemieszczenie wgłębnika (indentera) i pozwala na określenie powierzchni styku między wgłębnikiem a próbką, a w konsekwencji właściwości mechanicznych cienkich warstw powierzchniowych, w szczególności twardości i modułu Younga. Nanoindentację można wykorzystać do określenia lokalnych właściwości materiałów jednorodnych i niejednorodnych ¹¹⁶. Główną zaletą nanoindentacji jest to, że pozwala na określenie właściwości mechanicznych bardzo cienkich warstw, w niektórych przypadkach nawet o grubości ułamka mikrometra, co pozwala na pomiar właściwości mechanicznych warstw implantowanych i defektowanych radiacyjnie, jak te badane w ramach niniejszej pracy.

Dobór wielkości obciążenia uzależniony jest od celu badania i samego materiału. Najczęstszym zastosowaniem nanoindentacji jest pomiar twardości i modułu sprężystości. W teście nanoindentacji twardy indenter o znanych właściwościach mechanicznych, jest wciskany w próbkę. Obciążenie na wgłębniku w trakcie trwania badania jest zwiększane i finalnie osiąga zdefiniowaną wartość. Możliwe jest też zwiększanie obciążenia aż do uzyskania zadanej głębokości odcisku. Zależność siły od czasu może być dowolnie zaprogramowana, co pozwala na precyzyjne zaplanowanie testu. Twardość H określona jest przez iloraz maksymalnego obciążenia P_{max} i powierzchnię wgłębienia resztkowego A_r.

$$H = \frac{P_{max}}{A_r} \tag{5.5}$$

Podczas typowego testu nanoindentacji, siła i przemieszczenie są rejestrowane, gdy końcówka wgłębnika jest wciskana w powierzchnię badanego materiału z określonym profilem obciążenia i odciążenia. Bezpośrednim wynikiem testu jest krzywa obciążenia i przemieszczenia (często nazywana krzywą P-h). Kształt krzywej P-h różni się w zależności od materiału, a zmiany te zwykle odzwierciedlają właściwości mechaniczne ¹¹⁷.

Nachylenie przebiegu krzywej dP / dh na wykresie po odciążeniu, wskazuje na sztywność S badanej próbki. Pozwala to na obliczenie zredukowanego modułu Younga E_r,

$$E_r = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_p(h_c)}}$$
(5.6)

gdzie A_p (h_c) jest rzutem śladu po wgłębniku na określonej głębokości h_c.

Dzięki badaniom nanoindentacyjnym możliwe jest określenie zarówno pojedynczej wartości twardości uzyskanej podczas eksperymentu, jak i twardości w funkcji głębokości. Na podstawie wartości uzyskanych podczas eksperymentu wyznacza się moduł sprężystości, do tego celu zwykle stosowana jest metoda Olivera-Pharra¹¹⁵.

5.4.7. Badania tribologiczne

Tribologia to nauka o zjawiskach zachodzących w trakcie oddziaływania dwóch poruszających się względem siebie powierzchni, a tribotester to ogólna nazwa urządzeń używanych do wykonywania testów zużycia i tarcia, które są przedmiotem badań tribologicznych. Ponieważ zagadnienia tribologiczne występują w prawie każdej dziedzinie inżynierii mechanicznej, stosuje się różne rodzaje tribotesterów w celu modelowania różnego

rodzaju zjawisk występujących w rzeczywistych zastosowaniach. Często tribotestery są wąsko wyspecjalizowane w swojej funkcji, na przykład urządzenia stosowane w medycynie odtwarzające ruchy stawów biodrowego lub kolanowego, czasem są bardziej uniwersalne jak urządzenia typu kula-powierzchnia czy testery czterokulowe.

Zużycie mierzy się porównując masę lub objętość śladu zużycia próbek przed i po badaniu. Sprzęt i metody stosowane do badań zużytych powierzchni obejmują mikroskopy optyczne, mikroskopy SEM, interferencyjne lub mechaniczne urządzenia do pomiaru mikrotopografii powierzchni oraz chropowatości.

Wśród najpopularniejszych typów tribotesterów można wyróżnić testery Pin on disc, Ball on disc, Ring on ring, Twin disc oraz Block on ring.

Tribotestery typu Pin on Disc są szeroko stosowanymi urządzeniami w tribologii. Tester składa się z obracającego się sworznia i stacjonarnej tarczy. Sworzeń może mieć różne kształty, płaskie, trójkątne lub kuliste. Końcówki o kształcie kulistym w testerze typu ball on disc, zwykle zwykle wykonane są z kulek łożyskowych lub kulek ceramicznych. Testy tribologiczne można przeprowadzać na szerokiej gamie materiałów, jak metale, ceramika, tworzywa sztuczne, materiały kompozytowe i powłoki.

W przypadku elastomerów, testy trybologiczne są jedną z najczęściej stosowanych metod do badania ścierania ^{118,119}.

Badania tribologiczne pozwoliły na ocenę charakteru tarcia, odporności na zużycie przez tarcie oraz określenie współczynnika tarcia i zużycia materiałów. Współczynnik tarcia oceniano wykonując testy zużycia za pomocą testera typu pin-on-disc z kulką stalową o średnicy 12.7 mm jako przeciwpróbką. Badania przeprowadzono pod obciążeniem 10 N. W badaniach prędkość obrotową ustalono na 43 s⁻¹, średnica toru poruszającej się kulki wynosiła 2,2 cm a prędkość ślizgu 5 cm / s. Czas trwania jednego testu tarcia dla próbek wynosił 10000 s.



Rys. 5.26 Tribotester T-10 z urządzeniem sterującym Spider8

5.4.8. Statyczna próba rozciągania

Eksperyment przeprowadzono za pomocą maszyny wytrzymałościowej Instron 8501 z głowicą pomiarową 1kN. Pomiary wykonywano w temperaturze 23 ° C. Szybkość przesuwu głowicy była zależna od typu materiału i wynosiła 5mm/min dla PTFE i PVC, oraz 500mm/min dla elastomerów EDPM, NBR, NR i SBR.



Rys. 5.27 Instron 8501 (źródło: www.researchgate.com)

Próbki do badań mają kształt wiosełek, a ich wymiary są ściśle określone w normie PN-EN ISO 527-1:2020-01. Do eksperymentów użyto próbek o wymiarach części roboczej 25 mm × 4 mm × 2 mm. Statyczną próbę rozciągania wykonano zgodnie z normą PN-EN ISO 527-1:2020-01 dla tworzyw sztucznych oraz ISO 37 dla termoplastów.



Rys. 5.28 Schemat wiosełka do statycznej próby rozciągania

Statyczna próba rozciągania polega na osiowym rozciąganiu znormalizowanej próbki ze stałą szybkością aż do jej zerwania. Celem eksperymentu jest określenie cech wytrzymałościowych materiałów polimerowych i elastomerowych. Za pomocą tej metody możliwe jest wyznaczenie granicy plastyczności, określenie naprężenia przy umownej granicy plastyczności, a także maksymalnego naprężenia rozciągającego, naprężenia zrywającego, wydłużenia względnego przy granicy plastyczności oraz przy maksymalnym naprężeniu i zerwaniu. Dane otrzymane

podczas eksperymentu pozwalają określić właściwości wytrzymałościowe i umożliwiają ocenę jakości polimerów. Próbę rozciągania przeprowadza się na próbkach o stałym przekroju poprzecznym, które zostają obciążone w kierunku osiowym siłą rozciągającą. Siła ta powoduje powstanie naprężeń normalnych σ w przekroju próbki.

W czasie próby rejestruje się zależność siły rozciągającej od przyrostu długości próbki. Wykres, który jest wynikiem takiego pomiaru, jest przedstawiony jako naprężenie w funkcji odkształcenia. Naprężenie definiujemy jako stosunek siły odkształcającej do początkowej powierzchni przekroju poprzecznego rozciąganej próbki, zmierzonej przed przyłożeniem obciążenia:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \tag{5.7}$$

gdzie: F - siła odkształcająca ; A₀ - powierzchnia początkowego przekroju poprzecznego.

Przyłożenie siły powoduje jednocześnie powstanie wydłużenia λ . Jeżeli wielkość tą odniesiemy do długości początkowej uzyskamy wydłużenie względne ε .

$$\lambda = \frac{FL_0}{EA_0} \quad \varepsilon = \frac{\lambda}{L_0} \cdot 100\% \tag{5.8}$$

gdzie: F - rozciągająca siła osiowa, A_0 - pole przekroju poprzecznego próbki przed badaniem λ - wydłużenie całkowite, L_0 - długość początkowa, E – moduł sprężystości podłużnej materiału (Young'a), ε - wydłużenie względne (procentowe).

Wydłużenie względne jest to stosunek odkształcenia bezwzględnego do początkowej długości odcinka pomiarowego l₀.

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \tag{5.9}$$

Wytrzymałość na rozciąganie oblicza się ze wzoru

$$R_m = \frac{F}{A_0} \left[\frac{N}{mm^2}, MPa \right]$$
(5.10)

gdzie: F - maksymalna siła odkształcająca, A_0 - powierzchnia początkowego przekroju poprzecznego odcinka pomiarowego.

Wytrzymałość na rozciąganie jest maksymalnym naprężeniem, jakie materiał przenosi podczas krótkotrwałego rozciągania statycznego. W Międzynarodowym Układzie Jednostek (SI) jednostką jest paskal (Pa) oraz megapaskal (MPa) lub newton na metr kwadratowy (N / m²). Do badań należy stosować urządzenie zapewniające utrzymanie stałej prędkości posuwu uchwytu. Maszyna wytrzymałościowa powinna być wyposażona w następujące urządzenia: uchwyty do próbek, z których jeden jest połączony z częścią nieruchomą (stacjonarną) maszyny, a drugi z częścią ruchomą, oraz ekstensometr umożliwiający pomiar wydłużenia odcinka pomiarowego próbki z dokładnością co najmniej 1 %.

Materiały plastyczne, w tym również większość metali, przed pęknięciem ulegają odkształceniu plastycznemu, a podczas pomiaru pojawia się przewężenie ¹²⁰.

Mechanizmy odkształcania polimerów termoplastycznych pod wpływem przyłożonego obciążenia polegają na rozluźnieniu wiązań między łańcuchami cząstek i względnym ruchu łańcuchów. Obecność w materiale fazy krystalicznej wpływa na jego właściwości. Wzrost stopnia krystaliczności zwiększa wytrzymałość, sztywność, twardość, odporność chemiczną.



Rys. 5.29 Przykładowe krzywe naprężenie-odkształcenie dla polimerów (krzywa 1 – materiał kruchy, 2 i 3 – materiały ciągliwe)

Na wykresie naprężenie – odkształcenie (rys. 5.28.) obserwujemy jak wzrost przyłożonej siły powoduje powstawanie wydłużenia λ .

Odkształcenia trwałe pojawiają się po przekroczeniu pewnego naprężenia zwanego granicą plastyczności. Dla wielu materiałów granica plastyczności jest trudna do określenia, gdyż nie istnieje wyraźnie przejście z zakresu sprężystego do plastycznego. Wyznacza się wtedy umowną granicę plastyczności R_{0,2%}. Na osi odkształceń odkłada się odcinek odpowiadający 0,2% odkształcenia trwałego, a następnie prowadzi prostą równoległą do prostoliniowego odcinka wykresu rozciągania. Miejsce punktu przecięcia tej prostej z krzywą rozciągania jest umowną granicą plastyczności R_{0,2%}.

Dalsze zwiększanie naprężenia powoduje nieliniowy wzrost odkształcenia czyli płynięcie materiału, aż do wystąpienia przewężenia zwanego szyjką. Naprężenie, w którym pojawia się szyjka, zwane jest wytrzymałością na rozciąganie R_m, wartość ta jest lokalnym maksimum krzywej. Dalsze rozciąganie próbki powoduje jej zerwanie przy naprężeniu zrywającym R_u. W materiałach plastycznych maksymalna wytrzymałość na rozciąganie może być wyższa niż granica plastyczności. Najwyższy punkt krzywej naprężenie-odkształcenie to ostateczna wytrzymałość na rozciąganie.

5.4.9. Rezystancja elektryczna

Właściwości elektryczne, jak rezystancja izolacji, która jest jednym z najważniejszych parametrów funkcjonalności izolacji kabli, zostały zmierzone za pomocą miernika Fluke Insulation. Pomiar wykonano dwiema koncentrycznymi elektrodami, gdzie średnica większej elektrody zewnętrznej wynosiła 50 mm, a średnica wewnętrznej elektrody 25 mm. Przestrzeń pomiędzy elektrodami wynosiła 2 mm, elektrody zostały zaprojektowane i wykonane zgodnie z normą PN-85 C-04259/01. Wysokość elektrod dobrano tak, aby nacisk na powierzchnię badanego materiału określony w normie wynikał z samego ciężaru elektrod. Pomiary rezystancji powierzchni przeprowadzono także zgodnie z normą PN-85 C-04259/01⁷⁹. Rezystancja została zmierzona przy potencjale 1 kV. Elektrody wykonano w taki sposób, by ciśnienie na mierzonej próbce było równe 0,1 MPa. Do czyszczenia powierzchni materiału przed każdym pomiarem stosowano alkohol izopropylowy. Każdy pomiar powtarzano 15 razy, aby zapewnić prawidłowe zebranie danych i oszacwać rozrzuty pomiarowe.



Rys. 5.30 Elektroda i miernik Fluke do pomiaru rezystancji elektrycznej

Pomiar rezystancji izolacji opiera się na pomiarze natężenia prądu płynącego przez izolację pod wpływem przyłożonego napięcia stałego. Wartość rezystancji izolacji wyznacza się z prawa Ohma:

$$R = \frac{U}{I} \tag{5.11}$$

gdzie: U - napięcie probiercze stałe, w V; I - prąd płynący przez izolację, w A.

Rezystancję izolacji elektrycznej ustala się za pomocą pomiarów punktowych, które pozwalają ogólnie ocenić stan sprawdzanej izolacji oraz pomiarów uzyskanych w funkcji czasu, w wyniku których można dokładnie ocenić stan badanej izolacji. Pomiar rezystancji izolacji przewodu wykonuje się prądem stałym, aby wyeliminować wpływ pojemności na wynik pomiaru. W czasie pomiaru mierzy się natężenie prądu płynącego przez układ izolacyjny pod wpływem przyłożonego napięcia stałego. Wartość zmierzonej rezystancji izolacji odczytuje się na skali przyrządu opisanej w Ω^{121} .

6. WYNIKI EKSPERYMENTALNE I DYSKUSJA

6.1. Mikrotopografia powierzchni

Implantacja jonów powoduje modyfikacje struktury i właściwości funkcjonalnych warstwy wierzchniej polimeru. Rdzeń materiału do którego nie docierają jony pozostaje elastyczny i może napinać sztywną warstwę wierzchnią, podlegającą skurczowi, co powoduje powstawanie na niej pęknięć. Na rys. 6.1. widać, że wraz ze wzrostem dawki zwiększa się skurcz materiału co powoduje, że zwiększa się zarówno długość, jak i szerokość pęknięć.

Na obrazach przełomów wyrażnie widoczna jest implantowana warstwa wierzchnia. Zauważyć można pęknięcia i płynne przejście warstwy do rdzenia, który nie uległ modyfikacji wiązką jonów ¹²¹.



Rys. 6.1 Obrazy topografii powierzchni i przekrojów próbek uzyskane za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej

6.2. Struktura wiązań chemicznych w modyfikowanych polimerach

W widmie wyjściowego PTFE (rys.6.2) obserwujemy charakterystyczne pasma przy 1200 cm⁻¹ i 1142 cm⁻¹, które przypisuje się odpowiednio asymetrycznym i symetrycznym drganiom rozciągającym CF2¹²².Wspomniane pasma, charakter rystyczne dla wyjściowego PTFE, po implantacji wraz ze wzrostem dawki zmniejszaja swoja intensywność, co świadczy o pękaniu wiązań C–F. Kołysanie i rozciąganie wiązania CF₂ obserwuje się przy 638 cm⁻¹, zaś pasma widoczne przy 553 cm⁻¹ i 504 cm⁻¹, odpowiadają zginaniu i kołysaniu wiązania CF_2 , co jest zgodne z danymi literaturowymi ¹²³ ¹²⁴ ¹²⁵ ¹²⁶. Porównanie widma materiału wyjściowego i widma PTFE po naświetlaniu jonami He⁺ wskazuje, że po naświetlaniu pojawiają się nowe pasma, co sugeruje tworzenie się nowych rodzajów grup chemicznych. Intensywność pasm absorpcji rośnie wraz ze wzrostem fluencji jonów. Pasmo pojawiające się pomiędzy 3500 cm⁻¹ a 3000 cm⁻¹ mówi o obecności grup -OH, co z kolei świadczy o degradacji materiału. Pasmo to zwiększa swoją intensywność wraz ze wzrostem fluencji naświetlania, co dowodzi że degradacja materiału postępuje wraz ze zwiększaniem fluencji jonów. Co potwierdzają także modelowania SRIM i wzrost wartości dpa dla wyższych fluencji. Pasma pojawiające się przy 2922 cm⁻¹ i 2849 cm⁻¹ dla PTFE naświetlonego, mogą wskazywać na występowanie wiązań C-H¹²⁷¹²⁸. Pasma obserwowane przy 1717 cm⁻¹ odpowiadające ugrupowaniom CF=CF zwiększają swoją intensywność wraz ze wzrostem fluencji jonów He⁺. Pasmo występujące przy 983 cm⁻¹ zwiastuje występowanie grupy CF₃ ^{129 130}. Należy wspomnieć, że energia wiązania C– H wynosi 414,2 kJ / mol i jest mniejsza niż energia wiązania C-F rzędu 485,3 kJ / mol, z tego wynika iż wiązanie C-H jest łatwiejsze do zerwania.



Rys. 6.2 Widma FTIR dla materiału PTFE poddanego naświetlaniu rosnącymi fluencjami jonów helu

Na kolejnym rysunku 6.3. widoczne są widma FTIR dla wyjściowego PVC oraz PVC po naświetlaniu wiązką jonów. Główną strukturą łańcuchów PVC jest –CH₂-CH-Cl, a więc główne pasma pochodzić będą od grup alkanów. Szerokie pasmo pomiędzy 3500 cm⁻¹ a 3000 cm⁻¹, którego intensywność wzrasta wraz z fluencją jonów, wskazuje na występowanie grup - OH. Pasma obserwowane przy 2958 cm⁻¹ i 2924 cm⁻¹, odpowiadają odpowiednio rozciąganiu wiązań CH i CH₂. Natomiast pasmo widoczne przy 1723 cm⁻¹ odpowiada drganiom w grupie karbonylowej C=O ¹³¹. Pasmo przy 1425 cm⁻¹ wskazuje na CH₂ w fazie zginania, a pasmo przy 1335 cm⁻¹ świadczy o odkształceniu wiązania CH₂¹³². Pasmo przy 1235 cm⁻¹ do 1114 cm⁻¹ odpowiadają rozciąganiu łańcuchów głównych równolegle lub prostopadle do płaszczyzny łańcucha. Pasmo przy 712 cm⁻¹ pochodzi od kołysania wiązań C–Cl, a pasmo 635 cm⁻¹ od rozciągania wiązania C-Cl ¹³³. W przypadku PVC po naświetlaniu wiązką jonów intensywność większości pasm widocznych na widmie maleje. Zwiększa się intensywność pasma oznaczającego występowanie grupy -OH oraz pojawia się pasmo przy 1723 cm⁻¹ pochodzące od drgań C=O, co świadczy o powstawaniu grup karbonylowych oraz o utlenianiu materiału.

Zanikanie pasm odpowiadających wiązaniom C–Cl oznacza, że PVC degraduje także poprzez eliminację chlorowodoru.



Rys. 6.3 Widma FTIR dla materiału PVC poddanego naświetlaniu rosnącymi fluencjami jonów helu

Kolejnym materiałem jest osłona PVC kabla wyjściowego oraz kabla stosowanego w Reaktorze Maria. Jak można zauważyć występowanie pasm jest podobne do opisanego powyżej widma PVC. Występują jednak pewne różnice. Pasma pojawiające się około 2845 cm⁻¹ i 2917 cm⁻¹, odpowiadające rozciąganiu wiązania C-H, charakteryzują się wyższą intensywnością, która z kolei dodatkowo wzrasta dla kabla skażonego w reaktorze. Pasmo występujące przy 1422 cm⁻¹ odpowiada zginaniu w grupach CH₂, a dla kabla skażonego jego intensywność nieznacznie spada, co wskazuje na mniejszy udział grup CH₂. Pasmo przy 1254 cm⁻¹ świadczy o kołysaniu wiązań C-H, a jego intensywność jest niższa niż w przypadku wcześniej omawianego materiału PVC. Pasma występujące przy 873 cm⁻¹ oraz 960 cm⁻¹ odpowiadają rozciąganiu łańcuchów głównych. Natomiast pasma występujące przy 712 cm⁻¹ świadczą o kołysaniu wiązań C-Cl, a przy 687 cm⁻¹ o rozciąganiu wiązań C–Cl. Dla wszystkich tych pasm obserwujemy wzrost intensywności dla materiału skażonego ^{131,133}. Rozległy wzrost obserwowany w obszarze widmowym od 1500 cm⁻¹ do 1900 cm⁻¹, wskazuje na tworzenie się grup karbonylowych ¹³⁴.



Rys. 6.4 Widma FTIR dla osłony kabla PVC zdemontowanego z reaktora MARIA i materiału wyjściowego

Widmo FTIR wyjściowego kauczuku EPDM (rys. 6.5) posiada pasma przy 2848 cm⁻¹ i 2916 cm⁻¹, wskazujące na występowanie asymetrycznych i symetrycznych drgań rozciągających CH₂. Pasmo przy 2916 cm⁻¹ sugeruje asymetryczny tryb rozciągania, w którym dwa wiązania C–H grupy metylowej rozciągają się, podczas gdy trzecie się kurczy. Pasmo przy 2848 cm⁻¹ powstaje w wyniku symetrycznego rozciągania, w którym wszystkie trzy wiązania C–H rozciągają się i kurczą w tym samym momencie. Pasmo przy 1538 cm⁻¹ wskazuje na występowanie wiązań C=C, a pasmo występujące przy 1464 cm⁻¹ przypisano drganiom C–H. Pasmo przy 1077 cm⁻¹ wskazuje na występowanie drgań rozciągających C-O, a pasmo przy 722 cm⁻¹ na kołysanie grup -CH₂ ¹³⁵.

Dla EPDM po implantacji jonów pojawia się szerokie pasmo w zakresie 3000 cm⁻¹ – 3500 cm⁻¹, które wskazuje na drgania rozciągające O–H. Pasma absorpcji w tym rejonie przypisywane są głównie obecności grup hydroksylowych i wodoronadtlenkowych. Wzrost fluencji jonów powoduje powstanie większej liczby tych grup, co świadczy także o degradacji materiału ¹³⁶ ¹³⁷. Intensywność pasm przy 2916 cm⁻¹ i 2848 cm⁻¹ przypisanych do grup –CH₂- zmniejszyła

się, natomiast intensywność pasma przy 1077 cm⁻¹ przypisywanego grupom C–O uległa wzmocnieniu, dostarczając dowodów na zachodzące reakcje utleniania. W widmie EPDM po naświetlaniu wiązką jonów można zauważyć pasmo absorpcji występujące przy 1615 cm⁻¹ odpowiadające rozciąganiu wiązań C=C. Pasmo absorpcji przy 1464 cm⁻¹ oraz przy 1538 cm⁻¹ zmniejszyły swoją intensywność ¹³⁸. Wzrost instensywności obserowana jest dla pasm przy 722 cm⁻¹ i 795cm⁻¹ odpowiadających występowaniu grup CH₂.



Rys. 6.5 Widma FTIR dla materiału EPDM poddanego naświetlaniu rosnącymi fluencjami jonów helu

W widmie na rysunku 6.6. dla wyjściowego NBR zauważyć można charakterystyczne pasma, przy 2915 cm⁻¹ i 2848 cm⁻¹ odpowiadające odpowiednio asymetrycznym wibracjom rozciągającym CH₂ w nasyconym łańcuchu węglowodorowym oraz symetrycznym wibracjom rozciągającym CH₂, ich intensywność maleje dla materiału po naświetlaniu jonami ¹³⁹. Pasmo absorpcji przy 2236cm⁻¹ odpowiada wibracjom rozciągającym wiązań C≡N, a intensywność pasma nie ulega zmianie na widmie NBR po inaświetlaniu. Kolejne pasmo widoczne przy 1538 cm⁻¹ wskazuje na występowanie wiązań C=C, pasmo to dla NBR po naświetlaniu zanika, co wskazuje na rozrywanie podwójnych wiązań w strukturze merów butadienowych elastomeru ⁹⁵. Pasma absorpcji przy 1462 cm⁻¹ pochodzą od wibracji wiązań CH₂, a ich intensywność po naświetlaniu wiązką jonów zmniejsza się. Warto zauważyć, że pasmo przy 1076 cm⁻¹ występuje we wszystkich wulkanizatach. Pasmo to przypisuje się asymetrycznym drganiom rozciągającym C–O ¹³⁵. Pasmo przy 960 cm⁻¹ przypisywane jest drganiom wahadłowym C-H merów butadienowych NBR, intensywność tego pasma po naświetlaniu rośnie wraz ze wzrostem fluencji jonów ¹⁴⁰. W widmie NBR po naświetlaniu wiązką jonów obserwujemy szerokie pasmo absorpcji w zakresie 3000 cm⁻¹- 3500 cm⁻¹ oznaczające drgania rozciągających N-H. Przy 1714 cm⁻¹ dla implantowanego NBR pojawia się pasmo absorpcji, ozmaczające występowanie grup C=O, a jego intensywność zwiększa wraz ze wzrostem fluencji, co sugeruje tworzenie się na końcach łańcuchów grup karbonylowych ¹⁴¹. Pojawienie się pasma przy 1698 cm⁻¹ świadczy o drganiach wiązań podwójnych C=O występujących w grupie COOH ¹⁴². Degradacja wywołana naświetlaniem wiązką jonów He⁺ spowodowała wytworzenie się grup karbonylowych i karboksylowych.



Rys. 6.6 Widma FTIR dla materiału NBR poddanego naświetlaniu rosnącymi fluencjami jonów helu

Na widmie FTIR dla NR (rys. 6.7) obserwujemy pasma absorpcji przy 2955 cm⁻¹, 2915cm⁻¹ oraz 2848 cm⁻¹, które kolejno odpowiadają drganiom rozciągającym wiązań C-H oraz asymetrycznym i symetrycznym drganiom rozciągającym w CH₂, po naświetlaniu wiązką jonów intensywność tych pasm zmniejsza się. Przy 1538 cm⁻¹ występuje charakterystyczne pasmo dla drgań zginających w wiązaniu C-H ⁹⁴. W zakresie 1473- 1462 cm⁻¹ widoczne jest pasmo wskazujące na drgania zginające wiązań CH2, a przy 1377 cm⁻¹ na drgania zginające CH₃, intensywność tych pasm dla NR po naświetlaniu zmniejsza się ¹⁴³. Dla materiału po naświetlaniu pojawia się pasmo widoczne w obszarze 3000 cm⁻¹ - 3500cm⁻¹ świadczące o występowaniu grup OH, a intensywność pasma wzrasta wraz w fluencją naświetlania. W widmie NR po naświetlaniu można także zauważyć pasmo absorpcji występujące przy 1647 cm⁻¹ i odpowiadające rozciąganiu wiązań C=C ^{144,145}.



Rys. 6.7 Widma FTIR dla materiału NR poddanego naświetlaniu rosnącymi fluencjami jonów helu

Widmo wyjściowego SBR widoczne na rysunku 6.8. charakteryzuje się pasmem absorpcji, które występuje przy 2915 cm⁻¹ oraz 2848 cm⁻¹ i świadczy o asymetrycznym i symetrycznym rozciąganiu wiązań CH₂. Dla SBR po naświetlaniu wiązką jonów intensywność tych pasm spada, co może świadczyć o pękaniu wiązań C-H. Kolejne pasmo występuje przy

1462 cm⁻¹ i wskazuje na występowanie CH₂, a jego intensywność także spada wraz ze wzrostem fluencji jonów ¹⁴⁶. Kolejne pasmo przy 961 cm⁻¹ oznacza drgania podwójnych wiązań C=C, a jego intensywność wzrasta wraz ze wzrostem fluencji naświetlania i może wskazywać na większy udział wiązań C=C w łańcuchu ⁹⁶. Następne pasma, które obserwuje się przy 907 cm⁻¹ są charakterystyczne dla drgań zginających C-H, natomiast pasma przy 757 cm⁻¹ i 719 cm⁻¹, odpowiadają wiązaniom C-H i C=C, a ich intensywność rośnie po naświetlaniu wiązką jonów ¹⁴⁷. Występowanie pasma przy 698 cm⁻¹ świadczy o drganiach wiązań C-H, wzrost intensywności tego pasma można zaobserwować po naświetlaniu jonami. Dla SBR po naświetlaniu pojawia się również szerokie pasmo w zakresie 3000 cm⁻¹ – 3500 cm⁻¹, które odpowiada drganiom rozciągającym wiązań C=O ¹⁴⁸ oraz pasma przy 1638 cm⁻¹ i 1600 cm⁻¹, które wskazują na drgania wiązań C=C.



Rys. 6.8 Widma FTIR dla materiału SBR poddanego naświetlaniu rosnącymi fluencjami jonów helu

6.3. Analiza strukturalna metodą spektroskopii Ramana

Do określenia grup funkcyjnych materiałów polimerowych wykorzystano spektroskopię Ramana. Pozycje pasm określono na podstawie widm (Rys. 6.9 - Rys. 6.15) i podano w Tabeli 6.1. Dokładność ich wyznaczenia jest kluczowa, gdyż już nieznaczne przesunięcia pasma na widmie Ramana może wskazywać na powstawanie naprężeń w łańcuchach polimeru.
wyjściowa	1x10 ¹⁵ cm ⁻²	3x10 ¹⁵ cm ⁻²	1x10 ¹⁶ cm ⁻²	3x10 ¹⁶ cm ⁻²	1x10 ¹⁷ cm ⁻²
PTFE					
298	298	293	293	293	293
390	390	390	390	390	390
580	580	580	606	606	602
739	739	739	739	739	739
1216	1220	1224	1220	1216	1220
1307	1307	1302	1298	1302	1298
1384	1384	1384	1384	1384	1384
PVC					
634	-	-	-	-	-
1438	-	-	-	-	-
2916	-	-	-	-	-
-	1377	1390	1372	1368	1363
-	1597	1597	1584	1584	1588
EPDM					
1355	1359	1359	1359	1359	1340
1576	1580	1580	1580	1576	1576
NBR					
1443	-	-	-	-	-
2883	-	-	-	-	-
-	-	-	1350	1366	1362
-	-	-	1583	1587	1582
NR					
-	1368	1360	1372	1368	1368
-	1584	1584	1584	1584	1584
SBR					
2883	-	-	-	-	-
-	1356	1364	1352	1360	1364
-	1580	1588	1576	1584	1588

Tabela 6.1. Pozycje pasm na widmach polimerów przed i po naświetlaniu wiązką jonów (przesunięcie ramanowskie [cm⁻¹])

Widma Ramana uzyskane dla PTFE (Rys. 6.9) wskazały na obecność grup COF, CF-CF₂ i COO^{+ 149}. Dla materiału PTFE po naświetlaniu wiązką jonów, zaobserwowano wzrost krystaliczności, o czym świadczy wzrost intensywności sygnału w zakresie 700 cm⁻¹. Można zaobserwować pasma charakterystyczne dla grup CF₂ w pozycjach w pobliżu 298 cm⁻¹ i 390 cm⁻¹, dubletu CF₂ w pozycjach 580 cm⁻¹ i 598 cm⁻¹ oraz tripletu F₂ i CF₂ w pozycjach 1384 cm⁻ ¹, 1307 cm⁻¹ i 1216 cm⁻¹. Wzrost krystaliczności najprawdopodobniej związany jest z szybszą degradacją wywołaną przez oddziaływania jonizacyjne fazy amorficznej niż krystalicznej.



Rys. 6.9 Widma Ramana uzyskane dla PTFE poddanego naświetlaniu rosnącymi fluencjami jonów helu

Na rysunku 6.10. przedstawiono widma ramanowskie zarejestrowane dla materiału PVC. Po naświetlaniu jonami He⁺ wykazuje on znaczne zmiany. Wydaje się, że nawet

najmniejsza fluencja jonów powoduje degradację powierzchni PVC. Znaczne zmiany strukturalne, będące wynikiem naświetlania można zauważyć poprzez zanik wszystkich pasm Ramana. Na widmie dla wyjściowego PVC widoczne jest pasmo zlokalizowane przy 2916 cm⁻ ¹, które odpowiada drganiom rozciągającym wiązania C-H w grupach CH₂. Występują też drgania rozciągające wiązań C-CI przy 634 cm^{-1 150}. Widma Ramana materiału PVC po naświetlaniu, wskazują na występowanie dwóch intensywnych pasm Ramana zlokalizowanych przy 1377 cm⁻¹ i 1597 cm⁻¹, charakterystycznych dla amorficznego węgla. Pasma te powstają w wyniku drgań rozciągających wiązania C-C (tzw. pasmo D odpowiadające atomom węgla w hybrydyzacji sp³) i C=C (tzw. pasmo G odpowiadające hybrydyzacji sp²). Pasmo ramanowskie zlokalizowane w pozycji 1597 cm⁻¹ jest charakterystyczne dla drgań rozciągających wiązań C=C w sprzężonych związkach aromatycznych oraz warstwach grafitowych, natomiast pasmo zlokalizowane przy 1377 cm⁻¹ przypisuje się defektom powstającym strukturze wegla ¹⁵¹. Gdy PVC ulega degradacji, obserwuje sie tworzenie sie wiazań C=C i nawet jeśli steżenie tych wiązań jest bardzo niskie, można je wykryć spektroskopią Ramana¹⁵². Dobrze znany efekt dla PVC pochodzi z reakcji dehydrohalogenacji, w wyniku której powstaje podwójne wiązanie wzdłuż szkieletu łańcucha. Po utworzeniu podwójnego wiązania sąsiedni atom chloru staje się miejscem allilowym; allilowe atomy chloru są dobrze znane jako wysoce nietrwałe, a zatem szczególnie podatne na późniejszą reakcję oderwania¹⁵³.

Widać, że widma Ramana są prawie identyczne dla wszystkich próbek naświetlanego PVC, a pasma ramanowskie ulegają przesunięciu po naświetlaniu z różnymi dawkami jonów He⁺, patrz Tabela 6.1.



Rys. 6.10 Widma Ramana uzyskane dla PVC poddanego naświetlaniu rosnącymi fluencjami jonów helu

Ze zgoła odmienną sytuacją, widoczną na rysunku 6.11 mamy do czynienia w przypadku widm Ramana dla kabla PVC zdemontowanego z reaktora MARIA. Widma te od widm dla kabla wyjściowego różnią się jedynie mniejszą intensywnością pasm. Spadek intensywności pasm oznacza spadek krystaliczności materiału. Pasma Ramana widoczne przy 2940 cm⁻¹ odpowiadają drganiom wiązania C-H, natomiast pasma przy 1440 cm⁻¹ wskazują na drgania deformacyjne grup CH₂ i CH₃, zaś pasmo przy 650 cm⁻¹ oznacza drgania wiązań C-Cl ^{154,155}. Najprawopodobniej degradacja materiału kabla była dużo niższa, niż innych próbek poddanych naświetlaniu wiązkami jonów. Związane jest to z niskim narażeniem kabli przez

promieniowanie jonizujące w reaktorze, co jest niezbędne dla zapewnienia długotrwałej, bezpiecznej eksploatacji.



Rys. 6.11 Widma Ramana uzyskane dla osłony kabla PVC

Kolejnym polimerem badanym metodą spektroskopii Ramana był EPDM (rys. 6.12.). Najintensywniejsze pasmo Ramana zarejestrowano przy 1576 cm⁻¹, co jest związane z wibracjami w płaszczyźnie ściany grafitowej (pasmo G). Jak pokazano na rysunku, dwa pasma można zaobserwować w każdej próbce EPDM, niezależnie od fluencji wiązki jonów. Pasmo zlokalizowane przy 1355 cm⁻¹, można przypisać drganiom rozciągającym wiązanie C-C (tzw. pasmo D odpowiadające atomom węgla w hybrydyzacji sp³) ^{86 68}. Zarejestrowane pasma Ramana po naświetlaniu wiązkami jonów wydają się być mniej intensywne.



Rys. 6.12 Widma Ramana uzyskane dla EPDM poddanego naświetlaniu rosnącymi fluencjami jonów helu

Rysunek 6.13. przedstawia widma Ramana dla NBR. Wszystkie pasma pochodzące od wiązań C-H zlokalizowanych przy 2883 cm⁻¹ zarejestrowane w wyjściowym materiale zanikły po naświetlaniu jonami. Widmo ramanowskie otrzymane dla NBR naświetlanego jonami o fluencji 1x10¹⁵ cm⁻² charakteryzują się efektem fluorescencji, co jest przyczyną pasma słabej jakości i niskiej intensywności zarejestrowanego sygnału. Fluorescencja może być związana z kolorem próbki. Jak wiadomo czarny kolor, wynikający ze wzbogacenia warstwy wierzchniej w węgiel w wyniku uwalniania wodoru prowadzi do pojawienia się tego niekorzystnego zjawiska. Materiał NBR naświetlony wiązką jonów z fluencją 3x10¹⁵ cm⁻² również wykazuje

fluorescencję. Można jednak zauważyć pasma Ramana położone w pozycjach 1350 cm⁻¹ i 1583 cm⁻¹, które można przypisać do drgań rozciągających wiązań C-C i C=C.



Rys. 6.13 Widma Ramana uzyskane dla NBR poddanego naświetlaniu rosnącymi fluencjami jonów helu

Fluorescencja spowodowana zanieczyszczeniami uniemożliwiła uzyskanie widma Ramana naturalnego kauczuku. Jest szczególnym problemem w materiałach usieciowanych. Jest to główny powód, dla którego nie możemy porównać pasm Ramana kauczuku naturalnego przed i po implantowaniem jonami. Najbardziej znacząca zmiana pojawia się w zakresie 2000 cm⁻¹ – 1000 cm⁻¹. Nowe pasma można zobaczyć przy 1584 cm⁻¹ i 1360 cm⁻¹. Pasmo przy 1584 cm⁻¹ jest charakterystyczne dla wibracji wiązań podwójnych C=C. Natomiast pasmo przy 1363 cm⁻¹ wskazuje na drgania rozciągające wiązanie C-C (pasmo D) ¹⁵⁶.



Rys. 6.14 Widma Ramana uzyskane dla NR poddanego naświetlaniu rosnącymi fluencjami jonów helu

Dominujące pasmo ramanowskie dla materiału SBR, znajduje się w regionach 2915 cm⁻¹ i wskazuje na asymetryczne rozciąganie CH₂. W SBR po naświetlaniu wiązką jonów pasmo występujące przy 1580 cm⁻¹ wskazuje na rozciąganie wiązań C=C (tzw. pasmo G odpowiadające hybrydyzacji sp²), zaś występowanie pasma 1356 cm⁻¹ świadczy o drganiach rozciągających wiązanie C-C (tzw. pasmo D odpowiadające atomom węgla w hybrydyzacji sp³) ^{96,157}.



Rys. 6.15 Widma Ramana uzyskane dla SBR poddanego naświetlaniu rosnącymi fluencjami jonów helu

6.4. Przemiany fazowe w funkcji temperatury

Celem tych pomiarów było zbadanie wpływu naświetlania wiązkami jonów He⁺ o różnej fluencji na właściwości termiczne, w związku ze zmianami strukturalnymi zachodzącymi w materiałach polimerowych i elastomerach oraz oceny stopnia sieciowania i degradacji łańcuchów na skutek działania promieniowania. Stosunek między degradacją a sieciowaniem był wcześniej omawiany na podstawie wyników eksperymentów przy użyciu spektroskopii FTIR. Sieciowanie i degradacja to główne procesy wpływające na zmianę zachowania termicznego badanego materiału. DSC pozwoliło na obserwację różnicy przepływu ciepła dla próbek wyjściowych i poddanych naświetlaniu jonów, określenie temperatur topnienia (Tm), zeszklenia (Tg) i krystalizacji (Tc).

W celu analizy historii termicznej materiałów przed i po implantacji na wykresach DSC został przedstawiony pierwszy cykl grzania.

Pomiary DSC dla PTFE przeprowadzono w cyklu grzania w zakresie temperatury od -20 °C do 400 °C z szybkością grzania 10 °C/min. Wynikiem pomiaru DSC jest krzywa strumienia ciepła w funkcji temperatury. Na wykresie wyróżnia się dwa maksima oznaczające przemianę endotermiczną, odpowiadające Tm₁ w 22,8°C oraz 31,4°C dla próbki wyjściowej oraz 23,6°C oraz 32,2°C dla próbki po naświetlaniu wiązką jonów He⁺ o fluencji 1x10¹⁷ cm⁻². Widoczny jest także wyraźny pik odpowiadający Tm2 przy 331,3°C dla próbki wyjściowej oraz 332,6 °C dla próbki po naświatlaniu. Wartym zauważenia jest fakt, iż temperatury topnienia dla próbek po naświetlaniu wiązką jonów wzrosły, oznacza to, że w celu stopienia kryształów PTFE po naświetlaniu trzeba dostarczyć do próbki więcej energii celem jej stopienia. Pozwoliło to Guenounowi i współautorom na sformułowanie wniosku, że naświetlanie wiązkami jonów wpływa na zwiększenie stopnia krystalizacji i powoduje wzrost temperatury topnienia (Tm)¹⁵⁸. Może być to efektem usieciowania poprzez powstające rodniki tlenkowe lub też szybszą dekompozycją fazy amorficznej, co zwiększa procentowy udział fazy krystalicznej. Może też sugerować, że część łańcuchów PTFE wcześniej charakteryzujących się ułożeniem amorficznym, po naświetlaniu wykazuje uporządkowanie. Naświetlanie wiązką jonów modyfikuje strukturę chemiczną poprzez zmniejszenie długości łańcucha. Krótsze łańcuchy wykazują łatwiejszą krystalizację, tworząc większe krystality o wyższej temperaturze topnienia. Wyższa krystaliczność powoduje wzrost gęstości a wpływa to na niższą przepuszczalność wilgoci i wyższą wytrzymałość mechaniczną materału. Należy zwrócić szczególną uwagę, że granica między obszarem krystalicznym a obszarem amorficznym nie jest wyraźna w polimerze, nie jest możliwe dokładne zmierzenie frakcji części krystalicznej, dlatego pojęcie stopnia krystaliczności nie ma jednoznacznego wymiaru fizycznego. Jednak trend wzrostu krystaliczności indukowany promieniowaniem jest prawidłowy. Wykresy DSC dla PTFE nie wykazują zeszklenia. Ze względu na sztywność łańcucha właściwą dla silnych oddziaływań elektrostatycznych, stopnia pojemności cieplnej przy przejściu w stan szklisty nie można wykryć metodami kalorymetrycznymi¹⁵⁹.



Rys. 6.16 Wykres cyklu grzania dla materiału PTFE przed i po naświetlaniu wiązką jonów He⁺

Kolejnym materiałem, dla którego zbadano wpływ naświetlania na przemiany termiczne jest PVC. Pomiary PVC zostały przeprowadzone w cyklu grzania w zakresie temperatury od 20°C do 160°C z szybkością grzania 2 °C/min. Przebieg wszystkich trzech krzywych na wykresie charakteryzuje się podobnym trendem. Z przebiegu krzywej wyjściowego PVC i PVC przed użyciem w reaktorze możemy zauważyć, że wykazują one pojedynczą wartość Tg określaną jako odchylenie endotermiczne od linii podstawowej, która wynosi około Tg= 93°C ¹⁶⁰. Natomiast dla PVC skażonego, pracującego w reaktorze wartość Tg spada do 80°C ¹⁶¹. Taki spadek temperatury sugeruje spadek stabilności termicznej PVC po ekspozycji na działanie promieniowania jonizującego ¹⁶². Jednakże jak wynika z literatury proces sieciowania wpływa tylko w niewielkim stopniu na temperaturę zeszklenia ¹⁶³.Innych przemian na wykresie nie zaobserwowano, gdyż jak opisano w literaturze, występują one poza analizowanym zakresem temperatur ¹⁵⁰.



Rys. 6.17 Wykres cyklu grzania dla materiału PVC i osłony kabla PVC przed i po eksploatacji w reaktorze MARIA

Pomiary DSC dla EPDM zostały przeprowadzone w cyklu grzania w zakresie temperatury od -60°C do 150°C z szybkością grzania 2°C/min. W przypadku gumy z EPDM zanotowano obniżenie temperatury zeszklenia. Najprawdopodobniej jest ono spowodowane sieciowaniem indukowanym naświetlaniem i może wskazywać na spadek stabilności termicznej gumy po naświetlaniu wiązką jonów. Temperatura topnienia dla materiału EPDM nie została określona, ponieważ to jest materiał amorficzny ¹⁶⁴. Przy analizie tych wyników nie można jednak wykluczyć, że obserwowane efekty związane są ze zmienionym kontaktem cieplnym warstwy zmodyfikowanej wiązką jonów z podłożem. Efekt ten wart jest dalszego zbadania, ktore wykracza jednak poza ramy tej pracy.



Rys. 6.18 Wykres cyklu grzania dla materiału EPDM przed i po naświetlaniu wiązką jonów He⁺

Pomiary DSC dla NBR przeprowadzono w cyklu grzania w zakresie temperatury od -50°C do 220°C z szybkością grzania 10°C/min. NBR jest elastomerem charakteryzującym się amorficznym ułożeniem łańcuchów. Temperatura zeszklenia kauczuku NBR jest wyższa niż innych kauczuków butadienowych, ze względu na obecność polarnego podstawnika nitrylowego ¹⁶⁵. Zeszklenie NBR według danych literaturowych można zaobserwować w przedziale od -60°C do -10°C ^{166 165}. Z uwagi na zakres pomiarowy urządzenia nie zarejestrowano temperatury zeszklenia. Inne przemiany w NBR nie zostały zaobserwowane ze względu na jego amorficzną budowę.



Rys. 6.19 Wykres cyklu grzania dla materiału NBR przed i po naświetlaniu wiązką jonów He⁺

Pomiary DSC dla NR przeprowadzono w cyklu grzania w zakresie temperatury od - 50°C do 250°C z szybkością grzania 10°C/min. Podczas przeprowadzanego pomiaru z uwagi na zakres pomiarowy urządzenia nie zarejestrowano temperatury zeszklenia. Tg dla kauczuku naturalnego jest niższa niż przypadku NBR i SBR i według danych literaturowych osiąga wartość około -60°C ¹⁵⁷. Występowanie przemian egzo- i endotermicznych z uwagi na amorficzną budowę NR nie zostało zarejestrowane.



Rys. 6.20 Wykres cyklu grzania dla materiału NR przed i po naświetlaniu wiązką jonów He⁺

Pomiary DSC dla SBR przeprowadzono w cyklu grzania w zakresie temperatury od -50°C do 200°C z szybkością grzania 10°C/min. Temperatury zeszklenia kauczuków SBR są wyższe niż kauczuków butadienowych. Wynika to ze spadku ruchliwości segmentowej makrocząsteczek tych kopolimerów pod wpływem grup bocznych. Duże podstawniki, takie jak pierścień fenylowy, w głównym łańcuchu zmniejszają ruchy obrotowe wokół liniowych wiązań makrocząsteczek SBR, co zwiększa sztywność łańcucha, a tym samym zwiększa Tg¹⁶⁵. Z przebiegu krzywych na wykresie wynika, że temperatura zeszklenia dla SBR wyjściowego i po naświetlaniu wiązką wynosi Tg = -48°C, co pokrywa się z danymi z literatury ¹⁶⁵. Należy zauważyć, że niższe Tg oznacza występowanie mniejszej ilości wiązań poprzecznych, lub sytuację gdy łańcuchy są ułożone zwarto, zmniejszając średnią wolną objętość ¹⁶⁷. SBR jest elastomerem semikrystalicznym, jednak z uwagi na zakres pomiarowy urządzenia przemiany egzo i endotermiczne nie zostały ujęte na wykresie ⁹⁶.

Obserwacja krzywych strumienia ciepła w funkcji temperatury otrzymanych w badaniach DSC wskazała, że implantacja jonów wpływa na stopień krystaliczności materiałów. Badania DSC ujawniły, że materiały po naświetlaniu wiązką jonów ulegają równoczesnym reakcjom sieciowania i pękania łańcucha.



Rys. 6.21 Wykres cyklu grzania dla materiału SBR przed i po naświetlaniu wiązką jonów He⁺

6.5. Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego

Przy analizie wyników dyfrakcji rentgenowskiej należy na wstępie wspomnieć, że grubość warstwy modyfikowanej wynosi nieco mniej niż jeden mikrometr, co jest wartością mniejszą, niż głębokość, z jakiej zbierany jest sygnał dyfrakcyjny. Wszystkie pomiary zawierają więc informację zarówno z warstwy modyfikowanej jonami, jak też z niezmodyfikowanego podłoża. PTFE jest termoplastem semikrystalicznym, a od stopnia krystaliczności zależą jego właściwości fizyczne. Analiza widm dla szerokokątnego rozpraszania promieni rentgenowskich WAXS (ang. wide angle X-ray scattering) dla PTFE, pozwala na określenie położenia linii dyfrakcyjnych co pozwala na identyfikację składu fazowego próbki. Pomiędzy 14°a 18° można zauważyć niewielki refleks od fazy amorficznej. Natomiast przy 2θ równym 18° widoczny jest refleks od fazy krystalicznej odpowiadający płaszczyźnie (100) krystalicznego PTFE. Zaś przy 2θ 31,5° występuje refleks od płaszczyzny (110) ^{168 169}. Dzięki dekonwolucji pików wykonanej za pomocą programu Origin oszacowano

krystaliczność materiału na poziomie 70%, przy czym po naświetlaniu wiązkami jonów He⁺ o niskich fluencjach, wartość ta nie ulega znaczącej zmianie, a dla fluencji 1x10¹⁷ [cm⁻²] przyjmuje wartość 74%. Rozmiar krystalitów obliczono przy użyciu programu Full Pro Suite, rozmiar krystalitów wyjściowego PTFE wynosi 28 nm po implantacji wartość ta nieznacznie rośnie.



Rys. 6.22 Widmo dyfrakcyjne dla szerokokątnego rozpraszania promieni rentgenowskich WAXS dla PTFE po naświetlaniu rosnącymi fluencjami jonow He⁺

Komercyjnie wytwarzany poli(chlorek winylu) (PVC) charakteryzuje się około 10% krystalicznością. Ten stosunkowo niski poziom uporządkowania łańcuchów ma istotny wpływ zarówno na jego przetwarzanie, jak i właściwości. Refleksy na wykresie dyfrakcji rentgenowskiej dla PVC wyjściowego można zaobserwować przy 2θ równym 7°, 12°, 14°, 23.5° oraz 29° odpowiadające płaszczyznom (100), (020), (010), (200), (210), (011), (201) oraz (211) ¹⁷⁰. Jednakże, ze względu na niską krystaliczność PVC oraz zróżnicowane rozmiary krystalitów, dyfraktogramy rentgenowskie PVC mogą być trudne do zdefiniowania. Dla przykładu pik występujący przy 23,5° może odpowiadać zarówno płaszczyźnie (210), (011) lub (201) w tym samym obszarze kątowym. W materiale wyjściowym obserwujemy więcej

refleksów świadczących o różnym ułożeniu krystalitów, a co za tym idzie o występowaniu wielu płaszczyzn krystalograficznych. Uważa się, że krystality w PVC są cienkimi płytkami, których długość zależy od łańcucha ze względu na ograniczony porządek w polimerze. Jednocześnie o zróżnicowanej wielkości krystalitów świadczy szeroki zakres temperatur topnienia obserwowany dla PVC. Rozkład refleksów na dyfraktogramie w przypadku próbek poddanych naświetlaniu wiązką jonów, jest podobny, jednakże widoczne na dyfraktogramie refleksy charakteryzują się zmienną intensywnością w zależności od fluencji jonów. Widzimy jeden główny refleks, pozostałe zaś zmiejszają swoją intensywność, co może wskazywać, że kryształy ułożone są w jednym określonym kierunku krystalograficznym. Może to także wskazywać na anizotropę strukturalną, czyli krystalizację w preferowanym kierunku¹⁷¹. Wykonianie dekonwolucji pozwoliło określić krystaliczność materiału wyjściowego na poziomie 71%. Dla materiału po naświetlaniu jonami wraz z rosnącą fluencją jonów krystaliczność materiału spadała dla PVC 1x10¹⁵ wynosiła 58,7%, dla PVC 1x10¹⁶ 44,3%, natomiast dla dawki 1x10¹⁷ tylko 36%. Rozmiar krystalitów oszacowano za pomoca Full Pro Suite, rozmiar krystalitów wyjściowego PVC wynosi 30 nm, wartość ta dla materiału PVC poddanego działaniu wiązek jonów pozostaje niezmienna.



Rys. 6.23 Widmo dyfrakcyjne dla szerokokątnego rozpraszania promieni rentgenowskich WAXS dla PVC po naświetlaniu rosnącymi fluencjami jonow He⁺

W ramach pracy wykonano również pomiary dla kabli zdemontowanych w reaktorze MARIA, badano kable wykonane z PVC. Dla kabla PVC wyjściowego obserwuje się wyraźny refleks przy $2\theta = 29^{\circ}$ odpowiadający płaszczyźnie (211), charakteryzujący się wysoką intensywnością. Oznacza to, że kryształy ułożone są w jednym kierunku krystalograficznym charakterystycznym dla tej płaszczyzny. W przypadku materiału pracującego w środowisku promieniowania intensywność refleksu pochodzącego od płaszczyzny (211) spada, pojawia się też drugi refleks przy $2\theta = 27^{\circ}$ odpowiadający płaszczyźnie (210). Wskazuje to na zachodzące w materiale zmiany strukturalne, kryształy ułożone są w dwóch różnych kierunkach krystalograficznych, które odpowiadają dwóm różnym grupom płaszczyzn ¹⁷¹. Dekonwolucja pików określiła krystaliczność kabla wyjściowego na poziomie 26%. Dla kabla użytego w reaktorze MARIA krystaliczność spadła do 23%. Rozmiar krystalitów oszacowano za pomocą programu Full Pro Suite, rozmiar krystalitów dla kabla wyjściowego wynosi 30 nm natomiast dla kabla narażonego na promieniowanie jonizujące 33 nm.



Rys. 6.24 Widmo dyfrakcyjne dla szerokokątnego rozpraszania promieni rentgenowskich WAXS dla osłony kabla PVC przed i po eksploatacji w reaktorze MARIA

Wykres przedstawia widmo dyfrakcyjne XRD dla próbki kauczuku EPDM wyjściowego oraz naświetlanego jonami He⁺. Profil charakteryzuje się dwoma refleksami związanych

z dyfrakcją krystalitów oraz szerokiego refleksu związanego z rozpraszaniem fazy amorficznej. Refleks na wykresie dyfrakcji widoczny przy 20 w zakresie 20° - 26° i odnosi się do gumy EPDM. Szeroki sygnał widoczny na dyfraktogramie pochodzi od fazy amorficznej i świadczy o wysokim stopniu nieuporządkowania. Dodatkowo na wykresach XRD pojawiły się dwa charakterystyczne refleksy przy 20 = 31,5° i 20 = 34,5° odpowiadające płaszczyznom sieci (100) oraz (002) od ZnO. Refleksy są wąskie co świadczy o krystaliczności ZnO, który jest dodatkiem podczas syntezy materiału ¹⁷². Podczas eksperymentu zauważono, że intensywność refleksu pochodzącego od fazy amorficznej rośnie po naświetlaniu wiązką jonów. Refleksy 20 = 7° i 20 = 20° od EPDM naświetlanego wiązką jonów o fluencji 1x10¹⁵ cm⁻² i 1x10¹⁶ cm⁻² charakteryzują się intensywnością znacznie wyższą od wyjściowego EPDM. Intensywność refleksów dla EPDM naświetlanego jonami o fluencji 1x10¹⁷ cm⁻² ma intensywność zbliżoną do wyjściowego materiału. Na różnicę w intensywności refleksów wpływają zachodzące zmiany strukturalne.

Niższa intensywność refleksu od fazy amorficznej charakteryzuje uporządkowanie materiału. Ponieważ degradacja w polimerach często zachodzi najpierw w fazie amorficznej, dlatego też pomiary rentgenowskie mogą wykazywać, szczególnie na początku procesu degradacji, wzrost krystaliczności. Jednak nie oznacza to zmiany ilości fazy krystalicznej, gdyż ona jeszcze nie zaczęła degradować, w pierwszej kolejności degraduje faza amorficzna więc krystaliczność liczbowo jest wyższa.

Powszechnie wiadomo, że podczas działania na kauczuk promieniowania zarówno sieciowanie, jak i procesy degradacji zachodzą jednocześnie, ale z różną szybkością ¹⁷³. Wpływ na materiał podwyższonej temperatury oraz naświetlania jonami i zachodzące wówczas sieciowanie

łańcuchów powoduje, że gdy materiał powraca do temperatury otoczenia, krystality nie mogą się odtworzyć z powodu sieciowania ⁴⁰.



Rys. 6.25 Widmo dyfrakcyjne dla szerokokątnego rozpraszania promieni rentgenowskich WAXS dla EPDM po naświetlaniu rosnącymi fluencjami jonow He⁺

Wykres NBR wyróżnia się wysokim poziomem szumów tła oraz obecnością amorficznego szerokiego refleksu, charakterystycznego dla materiałów amorficznych. Ze względu na niekrystaliczną strukturę elastomeru NBR na dyfraktogramie wykrywany jest szeroki refleks widoczny w zakresie od $2\theta = ° 15°$ do $2\theta = 26°$. Odpowiada on amorficznej budowie NBR ^{174 175}. Na dyfraktogramie widoczne są także dwa refleksy przy $2\theta = 31,5°$ i $2\theta = 34,5°$ odpowiadające płaszczyznom sieci (100) i (002) ZnO. Tlenek cynku jest dodatkiem stosowanym przy syntezie materiału. Intensywność refleksu po naświetlaniu jonami o dwóch najniższych fluencjach maleje. Oznacza to degradację, która rozpoczyna się od fazy amorficznej, bardziej wrażliwej na jonizację. Dla materiału naświetlanego wiązką jonów o najwyższej fluencji intensywność refleksu znów wzrasta i osiąga wartość porównywalną do NBR wyjściowego.



Rys. 6.26 Widmo dyfrakcyjne dla szerokokątnego rozpraszania promieni rentgenowskich WAXS dla NBR po naświetlaniu rosnącymi fluencjami jonow He⁺

Krzywa obserwowana na dyfraktogramie posiada charakterystyczny szeroki refleks pochodzący od amorficznej struktury elastomerów NR¹⁷⁶. Kolejne piki pochodzące od fazy krystalicznej można zauważyć przy $2\theta = 31,5^{\circ}$ i $2\theta = 34,5^{\circ}$ odpowiadające płaszczyznom sieci (100), (002) ZnO. Intensywności refleksów po naświetlaniu wiązkami jonów maleją. Wiąże się to z degradacją fazy amorficznej, bardziej wrażliwej na jonizację.



Rys. 6.27 Widma dyfrakcyjne dla szerokokątnego rozpraszania promieni rentgenowskich WAXS dla NR po naświetlaniu rosnącymi fluencjami jonow He⁺

Widmo dyfrakcyjne elastomeru SBR wykazywało się szerokim refleksem przy około $2\theta = 20^{\circ}$. Refleksy przy $2\theta = 31,5^{\circ}$ oraz $2\theta = 35^{\circ}$ przypisuje się charakterystycznym płaszczyznom tlenku cynku, który był środkiem pomocniczym w procesie wulkanizacji SBR ¹⁷⁷. Dla SBR po naświetlaniu wiązkami jonów He⁺ intensywności refleksów maleją, ma na to wpływ degradacja fazy amorficznej, która charakteryzuje się większą wrażliwością na działanie wiązek jonów.



Rys. 6.28 Widma dyfrakcyjne dla szerokokątnego rozpraszania promieni rentgenowskich WAXS dla SBR po naświetlaniu rosnącymi fluencjami jonow He⁺

6.6. Właściwości mechaniczne naświetlanych elastomerów

Podstawową reakcją zachodzącą w polimerach i elastomerach narażonych na promieniowanie jest oderwanie grup bocznych i uwolnienie rodników, prowadzące do sieciowania, przy dalszym działaniu promieniowania dochodzi do rozerwania łańcucha głównego. Reakcja rozpadu prowadząca do znacznego skrócenia długości łańcucha, powoduje pogorszenie właściwości mechanicznych i zmniejszenie twardości. Sieciowanie powoduje wzrost twardości polimeru.

Przedstawione w pracy wyniki dotyczą obciążeń wynoszących 0,05 mN. Zastosowanie mniejszych obciążeń prowadziło do dużych rozrzutów uzyskiwanych wyników, natomiast większe obciążenia oznaczały większe głębokości penetracji, co mogło wpływać na pomiary twardości ze względu na interakcję z niezmodyfikowanym materiałem na dużych głębokościach. Głębokości wgłębienia przy obciążeniu 0,05 mN wynosiły od 76 nm do 516 nm, a więc były zawsze mniejsze niż grubość zmodyfikowanej warstwy. Jedną z tzw. reguł pomiarów nanotwardości jest to, że głębokość penetracji nie powinna przekrazać 1/10 grubości

warstwy tak, aby wyeliminować wpływ podłoża. Tym niemniej, ostatnie wyniki wskazują, że dla pomarów twardości wystarczające jest, aby głębokość penetracji nie przekraczała ½ grubości warstwy, kryterium 1/10 jest wymagane dla pomiarów modułu Younga ¹⁷⁸.

Wyniki pomiarów nanotwardości pokazują zachodzenie zmian twardości wraz ze wzrostem fluencji wiązki jonów. Wyniki charakteryzują się dość dużymi rozrzutami, co prawdopodobnie wynika z małej twardości materiałów, złożonej morfologii powierzchni próbek i chropowatości powierzchni.

W elastomerach poddanych eksperymentom jako napełniacz zastosowano krzemionkę (w materiałach stosowanych jako izolacja nie należy stosować zwykłego wypełniacza jakim jest sadza), co przełożyło się na wyższą twardość gumy. W przypadku materiałów organicznych, w których warstwa wierzchnia, w wyniku uwalniania wodoru jest podatna na kurczenie się, po napromieniowaniu dochodzi do powstawania pęknięć, które zaobserwowano na obrazach uzyskanych za pomocą mikroskopii SEM. W skali lokalnej skurcz materiału powoduje wygładzenie powierzchni materiału (Rysunek 6.1.), aczkolwiek pojawiają się również pęknięcia na powierzchni materiału, co może prowadzić do błędów podczas pomiarów metodą nanoindentacji. W celu ograniczenia tych efektów oraz aby zwiększyć wiarygodność wyników, każdy pomiar powtórzono 15 razy. Należy zauważyć, że w rzeczywistych zastosowaniach promieniowanie będzie modyfikować całą objętość materiału, a nie tylko jego cienką warstwę wierzchnią. Dzięki temu możliwe będzie zastosowanie większych sił, a tym samym większych głębokości penetracji, co powinno doprowadzić do zmniejszenia błędów eksperymentalnych.

Na wykresie zależności twardości od zastosowaniej fluencji jonów, można zauważyć znaczny wzrost twardości warstwy wierzchniej wraz ze wzrostem fluencji jonów. Średnie wartości twardości wzrastają dla PTFE 4-krotnie, od 0,096 GPa dla próbki wyjściowej do 0,406 GPa dla próbki naświetlonej wiązką jonów o fluencji 1 × 10¹⁷ cm⁻². Jednakże dominującym efektem zachodzącym w strukturze PTFE podczas działania promieniowania jest rozerwanie łańcucha. Wzrost twardości jest przypisywany sieciowaniu. Ponieważ właściwości mechaniczne polimerów semikrystalicznych są zależne od stopnia krystaliczności to stała zawartość twardej fazy krystalicznej i malejący w miarę wzrostu fluencji jonów udział miękkiej fazy amorficznej, pociągają za sobą wzrost nanotwardości ¹⁷⁹. Do podobnych wniosków prowadzą wyniki badań DSC, gdzie po naświetlaniu wzrasta temperatura topnienia, co może sugerować, że część łańcuchów PTFE wcześniej charakteryzujących się ułożeniem amorficznym, po naświetlaniu wykazuje uporządkowanie, może to być efekt dosieciowania.

Porwierdzają to także badania XRD oraz stopień krystaliczności polimeru, który wzrasta po naświetlaniu.



Rys. 6.29 Wykres zależności twardości od fluencji dla PTFE po naświetlaniu rosnącymi fluencjami jonow He⁺

W przypadku PVC również obserwuje się wzrost nanotwardości wraz ze wzrostem fluencji jonów. Wartość nanotwardości dla próbki wyjściowej wynosi 0.02 GPa, wartość ta po naświetlaniu wzrasta i osiąga wartość 0.22 GPa dla próbki naświetlaniej wiązką jonów o fluencji 1x10¹⁷ cm⁻². Oznacza to 10-krotny wzrost twardości. Wzrost nanotwardości dla materiału PVC po naświetlaniu wyraźnie wskazuje, że w tych polimerach dominującą reakcją jest sieciowanie. Wartości błędu wskazują zaś na rozrzut wartości nanotwardości dla poszczególnych punktów pomiarowych. Powodem dla którego wartości błędów pokazują zmienne wartości jest niejednorodność powierzchni, jej znaczna chropowatość oraz pęknięcia, które pojawiają się na powierzchni po naświetlaniu jonami. Efekty te tłumaczą fakt, że rozrzuty twardości są małe dla próbki wyjściowej i rosną wraz z dawką jonów ¹⁸⁰.



Rys. 6.30 Wykres zależności twardości od fluencji dla PVC po naświetlaniu rosnącymi fluencjami jonow He⁺

Podobnie sytuacja przedstawia się dla kabla PVC narażonego na promieniowanie jonizujące w reaktorze MARIA. Nanotwardość kabla wyjściowego wynosi 0.02 GPa podobnie jak materiału PVC (PolAnvil). Natomiast dla kabla po eksploatacji w reaktorze, wartość ta wzrasta 3-krotnie i przyjmuje wartość 0.06 GPa. Taki wynik również wskazuje, że dominującą reakcją zachodzącą w strukturze polimeru podczas działania promieniowania było sieciowanie łańcuchów, które przełożyło się na wzrost twardości. Jednocześnie warto podkreślić jakościową zgodność obserwowanych efektów dla izolacji kabla eksploatowanego w reaktorze jądrowym i materiałów naświetlanych wiązką jonów, co potwierdza słuszność przyjętej koncepcji badawczej.



Rys. 6.31 Wykres zależności twardości od fluencji dla osłony kabla PVC z reaktora MARIA

Podobne zmiany zaobserwowano dla EPDM. Na wykresie przedstawiającym zależność twardości od fluencji wiązki jonów dla EPDM widać, że wartości nanotwardości rosną wraz zwiększającą się fluencją jonów. Twardość dla materiału wyjściowego wynosi 0.012 GPa natomiast dla najwyższej fluencji wartość wzrasta do 0.241 GPa, oznacza to 20-krotny wzrost. W przypadku elastomerów narażonych na promieniowanie dominującą reakcją jest siecowanie łańcuchów, to zjawisko odpowiada za wzrost twardości.



Rys. 6.32 Wykres zależności twardości od fluencji dla EPDM po naświetlaniu rosnącymi fluencjami jonow He⁺

Najbardziej wyraźne zmiany zaobserwowano dla NBR. Twardość materiału wyjściowego wynosiła 0.0065 GPa, natomiast dla dawki 1×10¹⁷ cm⁻² materiał wykazywał twardość na poziomie

0.175 GPa, co oznaczało 26-krotny wzrost twardości materiału. W przypadku NBR podobnie jak dla EPDM za wzrost twardości odpowiadało sieciowanie warstwy powierzchniowej i połączone z nim uwalnianie wodoru z warstwy wierzchniej, co powoduje ewolucję składu warstwy w kierunku węgla domieszkowanego wodorem.



Rys. 6.33 Wykres zależności twardości od fluencji jonów dla NBR po naświetlaniu rosnącymi fluencjami jonow He⁺

Twardość wyjściowego NR wynosi 0.015 GPa. Również w tym przypadku wraz ze wzrostem fluencji jonów następuje wzrost twardości. Dla NR naświetlanego wiązką jonów o fluencji 3x10¹⁶ cm⁻² twardość przyjmuje wartość 0.08 GPa. Trend ten ulega odwróceniu przy dalszym wzroście fluencji jonów. Dla fluencji 1x10¹⁷ cm⁻² twardość drastycznie spada do wartości 0.022GPa. Na efekt ten może wpływać starzenie materiału, które inaczej niż dla pozozstałych elastomerów, prowadzi do degradacji a nie do sieciowania. Procesy sieciowania i degradacji zachodzące w elastomerach, można scharakteryzować następująco, w pierwszej kolejności w materiałe narażonym na promieniowanie zapoczątkowane zostają reakcje sieciowania, a gęstość usieciowania materiału wzrasta. Z biegiem czasu ilość wolnych rodników maleje i osiąga on maksymalną gęstość usieciowania, a dominującym efektem staje się degradacja. Z otrzymanych wartości można wysnuć wniosek, że NR wykazuje większą wrażliwość na promieniowanie, a degradacja zaczyna dominować, wcześniej niż dla materiałów EPDM i NBR.



Rys. 6.34 Wykres zależności twardości od fluencji jonów dla NR po naświetlaniu rosnącymi fluencjami jonow He⁺

Podobnie sytuacja kształtuje się dla SBR. W tym przypadku materiał osiąga najwyższą twardość 0.11 GPa dla fluencji 3x10¹⁵ cm⁻². Wówczas dominującą reakcją w materiale jest sieciowanie. Dla wyższych fluencji jonów twardość wykazuje trend spadkowy. Dla dawki 1x10¹⁷ cm⁻² przyjmuje wartość 0.023 GPa. Można więc zauważyć, że materiał osiąga maksymalną gęstość usieciowania, a reakcje degradacji zaczynają dominiować na wcześniejszym etapie, podobnie jak w kauczuku naturalnym NR.



Rys. 6.35 Wykres zależności twardości od fluencjji jonów dla SBR po naświetlaniu rosnącymi fluencjami jonow He⁺

6.7. Badania tribologiczne

Współczynnik tarcia określono wykonując testy zużycia za pomocą testera typu pin-on-disc z kulką stalową jako przeciwpróbką. Badania przeprowadzono pod obciążeniem 10 N. W badaniach prędkość obrotową ustalono na 43 s⁻¹, średnica toru poruszającej się kulki wynosiła 2.2 cm a prędkość ślizgu 5 cm / s. Czas trwania jednego testu tarcia dla próbek wynosił 10000 s.

Prowadzone przez autora pracy badania tribologiczne opisane do tej pory w publikacjach naukowych, dotyczące elastomeru NBR wskazują, że naświetlanie wiązkami jonów w znaczący sposób wpływa na zmanę współczynnika tarcia^{14,24,29,30}.

Działanie implantacji jonów przyczynia się do zmniejszenia współczynnika tarcia, z powodu wzrostu stopnia usieciowania warstwy wierzchniej i uwalniania wodoru z warstwy wierzchniej, co powoduje, że warstwy narażone na działanie wiązek jonów, są dużo twardsze niż wyjściowy materiał. Spadek współczynnika tarcia związany z większą twardością warstwy wierzchniej, prowadzi do lepszego rozłożenia obciążenia na powierzchni materiału. Zjawisko to zmniejsza odkształcenie sprężyste znajdującego się pod spodem materiału i ostatecznie siły tarcia.

Dla polimeru PTFE wartość współczynnika tarcia wykazuje spadek z 0.07 dla materiału wyjściowego do 0.01 dla materiału po naświetlaniu jonami He⁺. Zmiany właściwości tarcia wywołane naświetlaniem jonami w przypadku PTFE są determinowane przez pęknięcie łańcuchów makrocząsteczek, wzrost krystaliczności i stopnia usieciowania oraz tworzenie się grup funkcyjnych.



Rys. 6.36 Zmiana współczynnika tarcia w czasie dla PTFE przed i po naświetlaniu wiązką jonów He⁺

Dla PVC wartość współczynnika tarcia charakteryzuje się niewielkim spadkiem z 0.5 do 0.35 dla PVC naświetlanego wiązką jonów o fluencji 1x10¹⁷ cm⁻². Jak wcześniej wspomniano naświetlanie wiązkami jonów powoduje sieciowanie łańcuchów, co wpływa na twardość materiału i przekłada się na spadek współczynnika tarcia.



Rys. 6.37 Zmiana współczynnika tarcia w czasie dla PVC przed i po naświetlaniu wiązką jonów He⁺

Działanie naświetlania wiązkami jonów przyczynia się do zmniejszenia współczynnika tarcia gumy EPDM. W tym przypadku spadek współczynnika tarcia jest znaczący z 1.1 dla EPDM wyjściowego do 0.25 dla EPDM po naświetlaniu jonami. Jest to wynikiem wzrostu twardości spowodowanej sieciowaniem.



Rys. 6.38 Zmiana współczynnika tarcia w czasie dla EPDM przed i po naświetlaniu wiązką jonów He⁺

Współczynnik tarcia elastomeru NBR spada z ok. 1 dla materiału wyjściowego do 0.3 dla NBR po naświetlaniu z fluencją 1×10^{17} cm⁻². Tak jak w przypadku EPDM jest to związane z sieciowaniem, które wpływa na wzrost twardości warstwy wierzchniej elastomeru.



Rys.6.39 Zmiana współczynnika tarcia w czasie dla NBR przed i po naświetlaniu wiązką jonów He⁺

W przypadku elastomeru NR obserwowany jest spadek współczynnika tarcia z 1.4 do wartości 0.5, w początkowej fazie eksperymentu. W 3000 sekundzie wartość ta zaczyna gwałtownie wzrastać, może to mieć związek z bardzo dużym uszkodzeniem mechanicznym podczas badań. Wycieranie warstwy tóra poddana została naświetlaniu zachodzi tu bardzo szybko, a zużycie materiału przekracza grubość warstwy modyfikowanej już w czasie testu, począwszy od ok. 1000 sekund.


Rys. 6.40 Zmiana współczynnika tarcia w czasie dla NR przed i po naświetlaniu wiązką jonów He⁺

Elastomer SBR charakteryzuje się znaczącym spadkiem wartości współczynnika tarcia, który dla materiału wyjściowego wynosi 1 natomiast po naświetlaniu osiąga wartość 0.3. Wiąże się to podobnie jak w przypadku pozostałych materiałów, ze wzrostem twardości spowodowanej sieciowaniem.



Rys. 6.41 Zmiana współczynnika tarcia w czasie dla SBR przed i po naświetlaniu wiązką jonów He⁺

6.8. Statyczna próba rozciągania

Badania wytrzymałości na zerwanie dowodzą, że pomiar wydłużenia w punkcie zerwania (E_{AB}) jest lepszym wskaźnikiem niż wytrzymałość na rozciąganie (TS). Jak dowiedziono, wartość wytrzymałości na rozciąganie może się zwiększać, a następnie zmniejszać wraz ze starzeniem materiału, podczas gdy wartość E_{AB} maleje wraz z czasem starzenia⁵³.

Wyniki otrzymane podczas statycznej próby rozciągania zostały przedstawione w postaci wykresów naprężenia w funkcji odkształcenia. Wybrano krzywe dla najwyższych wartości odkształcenia zarówno dla materiału wyjściowego, jak i materiału po naświetlaniu wiązkami jonów. Dzięki otrzymanym wynikom określono wytrzymałość na rozciąganie TS oraz wydłużenie przy zerwaniu E_B . W przypadku wszystkich próbek początkowy przebieg krzywej jest liniowy przy małych szybkościach odkształcania, po czym następuje zmiana nachylenia krzywej wskazującej na odkształcenie plastyczne (Rys. 6.41). Wytrzymałość na rozciąganie dla PTFE wyjściowego wynosi 10.42 ± 0.5 MPa, dla PTFE po naświetlaniu zmniejsza się do 8.38 ± 1 MPa (Rys. 6.42).

Podobna zależność zachodzi dla wydłużenia przy zerwaniu, gdzie wartości wynoszą odpowiednio 210 % dla PTFE wyjściowego i 90 % dla PTFE naświetlanego. Krzywe zobrazowane na wykresach wskazują, że naświetlanie wiązkami jonów ma wpływ na naprężenia w materiale PTFE (Rys. 6.43) ^{181,182}.



Rys. 6.42 Wykres naprężenia w funkcji odkształcenia dla materiału PTFE przed i po naświetlaniu wiązką jonów He⁺



Rys. 6.43 Wytrzymałość na rozciąganie materiału PTFE przed i po naświetlaniu wiązką jonów He⁺





Przedstawione na wykresie krzywe odpowiadają najwyższym wartościom odkształcenia PVC wyjściowego i PVC poddanego naświetlaniu jonami.

Na każdej z krzywych można wyróżnić trzy etapy. Początkowy odcinek jest liniowy i w tym miejscu zachodzi odkształcenie sprężyste. Drugi etap to faza umocnienia, w której krzywa rozciągania zaczyna zmieniać się w sposób nie liniowy, a odkształcenie rośnie szybciej. Trzeci etap to faza wzmacniania.

W drugim odcinku liniowym, czyli późniejszym etapie naprężenia, sztywność próbki wzrasta stopniowo, ponieważ łańcuchy są całkowicie wyprostowane. W procesie rozciągania włókna osnowy są poddawane znacznym naprężeniom rozciągającym, a defekty (mikropęknięcia, wgłębienia) i uszkodzenia w materiale szybko rozszerzają się pod wpływem naprężenia rozciągającego, aż do osiągnięcia nasycenia ¹⁸³.

W wyniku degradacji zaobserwowaliśmy spadek wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia przy zerwaniu folii PVC, a także zmniejszenie maksymalnej siły odkształcającej ³⁹.

Otrzymane wyniki wskazują, że naświetlanie jonami ma wpływ na wytrzymałość materiału i jego wydłużenie przy zerwaniu. Działanie wiązek jonów na polimery skutkuje pękaniem wiązań, dając wolne rodniki, które w obecności tlenu reagują wg mechanizmu łańcuchowego tworząc nietrwałe związki. Prowadzi to do pękania i sieciowania łańcuchów polimeru.

Wytrzymałość na rozciąganie dla wyjściowego PVC wynosi 14.5 ± 0.5 MPa, po naświetlaniu jonami spada do 12.9 ± 1 MPa. Interesującym efektem jest to że grubość warstwy zmodyfikowanej wynosi ok 1 µm podczas gdy grubość próbki ponad 1 milimetr, a zatem trzy rzędy wielkości więcej. Mierzalne zmiany w wytrzymałości na rozciąganie spowodowane naświetlaniem jonami wskazują zatem na istotną rolę warstwy wierzchniej materiału również w przypadku właściwości objętościowych. Zmiany w wytrzymałości na rozciąganie są nieodłącznym efektem starzenia materiałów PVC.

W przypadku polimerów występuje odwrócenie trendu zmian wytrzymałości na rozciąganie podczas starzenia. Wytrzymałość w pierwszej fazie spada, a następnie rośnie. Spadek związany jest z pękaniem łańcucha, wówczas masa cząsteczkowa maleje, a wzrost wiąże się z usieciowaniem wtedy masa cząsteczkowa rośnie. Jednym z czynników, który może silnie wpływać na wytrzymałość na rozciąganie, jest zmiana gęstości usieciowania. Obszar, w którym wytrzymałość na rozciąganie zaczyna rosnąć, jest poprzedzony osiągnięciem wystarczającego stopnia usieciowania, a wzrost wytrzymałości na rozciąganie w wyniku starzenia związany jest z rozległym sieciowaniem materiału ^{57,153}.

Na wykresie (Rys. 6.47) wydłużenie przy zerwaniu dla materiału wyjściowego wynosi 273 %, po naświetlaniu wiązką jonów wartość ta spada do 230 %. Taka zmiana prawdopodobnie związana jest z przyśpieszoną inicjalizacją pęknięć na powierzchni implantowanej, na której pojawiają się rozszczepienia materiału wynikające ze skurczu warstwy naświetlonej jonami.

149



Rys. 6.45 Wykres naprężenia w funkcji odkształcenia dla materiału PVC przed i po naświetlaniu wiązką jonów He⁺



Rys. 6.46 Wytrzymałość na rozciąganie materiału PVC przed i po naświetlaniu wiązką jonów He⁺



Rys. 6.47 Wydłużenie przy zerwaniu materiału PVC przed i po naświetlaniu wiązką jonów He⁺

W mieszankach kauczukowych napromienianie powoduje dwie konkurujące ze sobą reakcje, tworzenie się wiązań poprzecznych i pękanie łańcuchów. Na podstawie tych procesów można wyjaśnić zarówno gwałtowny wzrost, jak i spadek wartości wytrzymałości gumy na rozciąganie.

Wzrost wartości wytrzymałości na rozciąganie wskazuje, że główną reakcją w tym przypadku jest sieciowanie łańcuchów elastomeru (Rys. 6.49)¹⁸⁴.

Powodem, dla którego wytrzymałość na rozciąganie rośnie, jest fakt, że zależy bezpośrednio od gęstości sieciowania i efektywnego przenoszenia łańcuchów w sieci kauczuku EPDM. Dlatego wytrzymałość na rozciąganie zwiększa się przede wszystkim wraz ze wzrostem gęstości sieciowania. Jeśli jednak nastąpiłoby dalsze naświetlanie jonami lub zastosowano by wyższą dawkę to wówczas nastąpiłoby dalsze sieciowanie, które spowodowałoby że ruchomość i orientacja łańcucha zostałyby ograniczone. A to z kolei wpłynęłoby na zmniejszenie liczby efektywnych łańcuchów sieci oraz doprowadziło do spadku wartości wytrzymałości na rozciąganie ¹⁸⁵. Spadek wytrzymałości na rozciąganie może być także spowodowany degradacją materiału ¹⁸⁶.

Rys. 6.50 ilustruje wpływ naświetlania jonami na wydłużenie EPDM przy zerwaniu. Jak można zauważyć wartość wydłużenia przy zerwaniu maleje po poddaniu EPDM działaniu wiązki jonów.



Rys. 6.48 Wykres naprężenia w funkcji odkształcenia dla materiału EPDM przed i po naświetlaniu wiązką jonów He⁺



Rys. 6.49 Wytrzymałość na rozciąganie materiału EPDM przed i po naświetlaniu wiązką jonów He⁺



Rys. 6.50 Wydłużenie przy zerwaniu materiału EPDM przed i po naświetlaniu wiązką jonów He⁺

NBR należy do grupy elastomerów, sieciującej pod wpływem promieniowania o wysokiej energii. Powszechnie wiadomo, że narażenie polimerów typu sieciującego na promieniowanie zapewnia lepszą stabilność i właściwości mechaniczne. Aby osiągnąć pożądaną gęstość usieciowania NBR, wymagane są wysokie dawki promieniowania.

Jednakże, tak jak w przypadku innych elastomerów, przy najwyższych dawkach dominować będzie pękanie łańcuchów prowadzące do pogorszenia właściwości mechanicznych. Dzieje się tak ponieważ wraz ze wzrostem dawki wzrasta też gęstość usieciowania, co powoduje że wolne rodniki mają trudności ze znalezieniem innych i połączeniem się. Stąd prawdopodobieństwo usieciowania spada, a efekt degradacji stopniowo zaczyna odgrywać główną rolę ⁷³.

Jak widać na Rys. 6.52 który przedstawia wykres dla NBR po naświetlaniu jonami wartości wytrzymałości na rozciąganie maleją. Dzieje się tak po wpływem działania jonów na materiał, powodujących pękanie łańcuchów polimerowych, które w przypadku wysokich dawek, dominuje nad sieciowaniem i prowadzi do degradacji materiału, przejawiającej się niższą wytrzymałością na rozciąganie.

Wynika z tego zależność między wytrzymałością na rozciąganie a gęstością usieciowania NBR. Procesy zachodzące w strukturze materiału można podzielić na dwie fazy. W fazie pierwszej wytrzymałość na rozciąganie wzrastała w sposób ciągły i osiągała maksymalną wartość wraz ze wzrostem gęstości usieciowania. W drugiej fazie wytrzymałość na rozciąganie zaczyna spadać wraz z dalszym wzrostem gęstości usieciowania. Gdy gęstość usieciowania osiąga wartość krytyczną, mobilność segmentów łańcucha jest ograniczona, co zaburza orientację łańcuchów sieciowych i powoduje koncentrację naprężeń. Zmniejsza to także liczbę efektywnych łańcuchów sieci przestrzennej i w konsekwencji prowadzi do spadku wytrzymałości na rozciąganie ¹³⁹.

Wykres (Rys. 6.53) ilustruje zmianę wydłużenia przy zerwaniu (%) po naświetlaniu jonami. Dla wyjściowego NBR wydłużenie przy zerwaniu przyjmuje najwyższą wartość. Dla NBR po działaniu jonów wartość ta gwałtownie spada. Wyniki te pokazują, że spadek E_B jest spowodowany skutecznym wzrostem sieciowania przy dużych dawkach, co powoduje, że nie są one w stanie dalej rozciągać się po odkształceniu ¹⁸⁷.



Rys. 6.51 Wykres naprężenia w funkcji odkształcenia dla materiału NBR przed i po naświetlaniu wiązką jonów He⁺



Rys. 6.52 Wytrzymałość na rozciąganie materiału NBR przed i po naświetlaniu wiązką jonów He⁺



Rys. 6.53 Wydłużenie przy zerwaniu materiału NBR przed i po naświetlaniu wiązką jonów He⁺

Naświetlanie jonami prowadzi do powstania struktury, która jest silniej usieciowana, a łańcuchy makrocząsteczek tracą swbodę rotacji. Wyniki pokazują, że NR po naświetlaniu

jonami charakteryzuje się wzrostem wytrzymałości na rozciąganie. Efekt ten jest trudny do wyjaśnienia, wydaje się, że może być związany ze zmianami w inicjacji pęknięcia w obszarze warstwy modyfikowanej jonami.

W przypadku elastomeru NR materiał wyjściowy w ogóle nie uległ zerwaniu. Natomiast po naświetlaniu jonami w strukturze kauczuku nastąpiło usieciowanie, które spowodowało, że wartość jego wydłużenia przy zerwaniu zmiejszyła się.



Rys. 6.54 Wykres naprężenia w funkcji odkształcenia dla materiału NR przed i po naświetlaniu wiązką jonów He⁺



Rys. 6.55 Wytrzymałość na rozciąganie materiału NR przed i po naświetlaniu wiązką jonów He⁺



Rys. 6.56 Wydłużenie przy zerwaniu materiału NR przed i po naświetlaniu wiązką jonów He⁺

Zmiany wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia przy zerwaniu, zależą od fluencji naświetlania, przy niższych fluencjach można zaobserwować poprawę tych właściwości, gdyż

złożony mechanizm sieciowania i pękania łańcucha, zależy głównie od dawki promieniowania ¹⁸⁸.

Ze względu na wzrost gęstości usieciowania SBR naświetlanie wiązkami jonów pogorszyło wytrzymałość materiału na rozciąganie ¹⁸⁹.

Wytrzymałość na rozciąganie kompozytu kauczukowego zależy od wielu czynników, najważniejszym z nich jest gęstość usieciowania. Wytrzymałość na rozciąganie wzrasta, gdy gęstość usieciowania wzrasta. Maleje zaś gdy postępujący proces sieciowania wpływa na ruchliwość i rotację łańcuchów, powodując zmniejszenie efektywnych łańcuchów sieci i prowadząc do spadku wytrzymałości na rozciąganie.

Wydłużenie SBR przy zerwaniu zmniejsza się z powodu usieciowania, będąc konsekwencją zmniejszonej ruchliwości makrocząsteczek.

Przy niższej wartości gęstości usieciowania deformacja łańcuchów przed zerwaniem przyczynia się do dużych wartości wydłużenia. Przy większej gęstości usieciowania matryca polimeru staje się sztywna, a wiązania poprzeczne między łańcuchami polimeru spowalniają ruch segmentalny, powodując zerwanie próbki przy niższej wartości wydłużenia ¹⁹⁰.



Rys. 6.57 Wykres naprężenia w funkcji odkształcenia dla materiału SBR przed i po naświetlaniu wiązką jonów He⁺



Rys. 6.58 Wytrzymałość na rozciąganie materiału SBR przed i po naświetlaniu wiązką jonów He⁺



Rys. 6.59 Wydłużenie przy zerwaniu materiału SBR przed i po naświetlaniu wiązką jonów He⁺

6.9. Rezystancja elektryczna

Pomiary miały na celu analizę zmian rezystancji powierzchni implantowanych materiałów. Wartość rezystancji mierzono testerem Fluke. Każdy z badanych materiałów wykazywał różne zmiany oporności elektrycznej od dawki jonów. W przypadku większości materiałów można zaobserwować wzrost rezystancji powierzchniowej dla najniższych fluencji jonów. Efekt ten można prawdopodobnie przypisać usunięciu takich zanieczyszczeń powierzchniowych z powierzchni próbki jak cząsteczki wody lub plastyfikatora. Pomiary rezystancji elektrycznej wykazały, że wartość ta maleje wraz ze wzrostem fluencji jonów podczas naświetlania. Najwyższą rezystancję w stanie wyjściowym zmierzono dla PTFE, ale materiał ten jest podatny na nagłe i drastyczne spadki rezystancji. W przypadku PTFE rezystancja wzrastała wraz z fluencją jonów i dopiero dla fluencji 3x10¹⁶ cm⁻² nastąpił jej spadek. Wartość rezystancji dla fluencji 1×10^{17} cm⁻² wynosi 7 M Ω i jest 5 rzędów niższa niż wyjściowa. Wyraźnie widać, że najmniejszy wpływ uszkodzeń radiacyjnych odnotowano dla polimeru EPDM, dla którego wartość rezystancji utrzymywała się na stałym poziomie i który wykazuje spadek wartości rezystancji elektrycznej dopiero przy fluencji 1×10^{17} cm⁻². Z przeprowadzonych pomiarów jasno wynika, że dla pozostałych próbek znaczny spadek oporu elektrycznego rozpoczyna się przy 1×10¹⁶ cm⁻². Polimer PVC, znany jako najpowszechniej stosowany w środowisku radiacyjnym, już przy fluencji 1x10¹⁶ cm⁻² wykazuje najniższą wartość oporności, podobnie jak NBR. Wartość rezystancji NBR wykazuje najniższe wartość oporu elektrycznego już dla materiału wyjściowego.



Rys. 6.60 Wykres zależności rezystancji dla różnych materiałów od fluencji jonów He⁺

Wartość rezystancji dla wyjściowego kabla PVC przyjmuje wartość 300 GΩ, wartość ta spada dla kabli poddanych promieniowaniu jonizującemu w reaktorze MARIA do 60 GΩ. Efekt spadku rezystancji wraz z dawką naświetlania jonami w przypadku wszystkich materiałów jest najprawdopodobniej związany ze zmianami stechiometrii materiałów wywołanymi masowym uwalnianiem wodoru, a więc z postępującą przemianą polimeru w strukturę grafitową wzbogaconą w wodór. Pomiary te wskazują, że nawet dla kabli spełniających jeszcze warunki techniczne ale narażonych na długotrwałe wystawienie na promieniowanie jonizujące obserwuje się znaczący spadek oporności izolacji. Promieniowanie jonizujące ma więc, jak widać, istotny wpływ na własności izolacji kabli.



Rys. 6.61 Wykres zależności rezystancji kabla wyjściowego PVC i kabla PVC narażonego na promieniowanie

6.10. Twardość a rezystancja

6.10.1. Zmiany nanotwardości i rezystancji po naświetlaniu jonami

W przypadku materiału PTFE widoczny jest wyraźny spadek rezystancji i jednoczesny wzrost nanotwardości dla materiału po naświetlaniu jonami He⁺.



Rys. 6.62 Zależność nanotwardości i rezystancji PTFE od fluencji jonów

Podobnie sytuacja wygląda dla materialu PVC gdy nanotwardość osiąga wartość 0.08 GPa, następuje gwałtowny spadek rezystancji.



Rys. 6.63 Zależność nanotwardości i rezystancji PVC od fluencji jonów

Dla osłony kabli PVC początkowe wartości nanotwardości i rezystancji wynoszą odpowiednio 0,02 GPa i 300 G Ω . Wartości te dla osłon kabli PVC użytych w reaktorze MARIA ulegają zmianie nanotwardość rośnie do wartości 0,06 GPa, w tym samym czasie rezystancja maleje i osiąga wartość 60 G Ω .



Rys. 6.64 Zależność nanotwardości i rezystancji kabla wyjściowego PVC i kabla PVC stosowanego w reaktorze MARIA

Z podobną tendecją spotykamy się dla materiału EPDM. Wyjsciowy materiał cechuje się nanotwrdością na poziomie 0.022 GPa i oporem rzędu 2200 GΩ. Po naświetleniu trend ten ulega odwróceniu, a wartość rezystancji zaczyna spadać gdy nanotwardość osiąga wartość 0.05 GPa.



Rys. 6.65 Zależność nanotwardości i rezystancji EPDM od fluencji jonów

W przypadku materiału NBR po naświetlaniu jonami twardość wzrasta z wartości 0.0065 GPa dla materiału wyjściowego do wartości 0.175 GPa dla materiału naświetlanego najwyższą dawką. Jednak w przypadku rezystancji nie obserwuje się znaczącej zmiany, ponieważ już dla materiału wyjściowego wartość oporu jest niska, najniższa wśród badanych polimerów i wynosi 14 GΩ.



Rys. 6.66 Zależność nanotwardości i rezystancji NBR od fluencji jonów

Dla materiału NR po naświetlaniu jonami obserwujemy wzrost twardości, jednak dla wyższej fluencji 1×10^{17} , wartość ta zaczyna spadać. Takie zachowanie można uzasadnić tym, że w tym monencie w materiale zaczynają przeważać reakcje degradacji. W przypadku rezystancji po działaniu jonów na materiał wartość ta zaczyna spadać dla fluencji 1×10^{16} .



Rys. 6.67 Zależność nanotwardości i rezystancji NR od fluencji jonów

Z podobnym efektem mamy do czynienia w przypadku materiału SBR tu także twardość po naświetlaniu zaczyna rosnąć. W tym przypadku podobnie jak dla NR dla wyższych fluencji $1x10^{16}$ wartość ta spada, można przypuszczać, że w tym momencie reakcje degradacji zaczynają dominować nad reakcjami sieciowania. Wartość rezystancji także spada dla fluencji $3x10^{15}$.



Rys. 6.68 Zależność nanotwardości i rezystancji SBR od fluencji jonów

Subiektywnie wybraną granicą bezpiecznej eksploatacji materiałów izolacyjnych jest 60% ich początkowej rezystancji. Można zauważyć, że materiały izolacyjne tracą swoje właściwości, gdy twardość wzrasta powyżej danego progu, w tym przypadku 40% maksymalnej twardości. Po osiągnięciu 80% najwyższej twardości wszystkie badane materiały utraciły swoje właściwości izolacyjne. Można stwierdzić, że zmiany rezystancji elektrycznej są ściśle skorelowane ze zmianami twardości. Pomiary twardości mogą więc służyć jako wskaźnik pogorszenia właściwości izolacyjnych materiałów organicznych stosowanych jako izolatory. Przedstawione w pracy wyniki wskazują na wyraźną korelację między rezystancją elektryczną a twardością materiałów polimerowych narażonych na promieniowanie jonizujące. Wydaje się, że pomiary twardości mogą służyć jako wczesny wskaźnik pogorszenia właściwości elektrycznych polimerów (głównie kauczuków) stosowanych jako izolacja w instalacjach jądrowych lub w każdym innym sprzęcie pracującym w środowisku promieniowania (np. akceleratorach, dyfrakcji rentgenowskiej).

6.10.2. Twardość i rezystancja po naświetlaniu fotonami

Twardość materiałów elastomerowych przed i po naświetlaniu fotonami, została zmierzona metodą Shore'a zgodnie z normą PN-ISO 868, wgłębnikiem odpowiadającym normie PN-93/C-04206. Pomiar skali twardości metodą Shore'a oznacza metodę statycznego pomiaru twardości takich materiałów jak guma, sztywne tworzywa sztuczne oraz elastomery. Jej pomysłodawcą był Albert F. Shore, który opracował przyrząd nazwany durometrem. Pomiar tą metodą polega na wciśnięciu wgłębnika w materiał minimum 10 mm od krawędzi próbki. Wgłębnik do materiałów miękkich jak guma posiada stępioną końcówkę, zaś do materiałów twardszych jest to igła. Wgłębnik wystaje z podstawy, a po dociśnięciu do materiału sprężyna wciska go w materiał. Po chwili ustala się równowaga między naciskiem sprężyny a odpowiedzią tworzywa, a wskazówka pokazuje na skali wyrażonej w stopniach Shore'a otrzymaną wartość zawierającą się w przedziale od 0 do 100. Do materiałów miękkich stosowane są twardościomierze typu A, do twardszych typu C i D. Wyniki uzyskiwane z pomiarów prowadzonych przy użyciu różnych typów twardościomierzy nie są porównywalne, dlatego zawsze w wyniku należy podać oznaczenie który typ twaddościomierza był stosowany. Skale durometrowe oznacza się przykładowymi symbolami Shore A, Shore D lub ShA, ShD lub HA, HD lub Duro A, Duro D. Ogromną zaletą stosowania twardościomierzy do oceny stanu izolacji elektrycznej jest to, że można wykonywać pomiary bez odłączania kabla od instalacji, a więc bez koniecznych przestojów w pracy reaktora.

W przypadku naświetlania materiału fotonami w materiale zaszły zmiany, które spowodowały mierzalny wzrost twardości i spadek oporu elektrycznego. Czas naświetlania nie był jednak wystarczająco długi, by pod wpływem promieniowania w materiale zaszły reakcje sieciowania i degradacji, które spowodowałyby zmiany twardości i rezystancji materiałów podobne do tych, mierzonych po naświatlaniu wiązkami jonów He⁺.

W przypadku materiału PTFE już niewielki czas naświetlania i dawka którą przyjął materiał powoduje, że można zaobserwować wzrost twardości i spadek rezystancji.



Rys. 6.69 Zmiana twardości i rezystancji PTFE na skutek działania fotonów

Dla materiału PVC obserwuje się znaczący spadek rezystancji. Jeśli chodzi o wartość twardości zarówno przed jak i po naświetlaniu przyjmuje wartość w granicach 98 HA.



Rys. 6.70 Zmiana twardości i rezystancji PVC na skutek działania fotonów

W przypadku EDPM po naświetlaniu fotonami twardość nie zmienia się i wynosi 87 HA. Rezystancja po naświetlaniu spada do wartości 1300 GΩ.



Rys. 6.71 Zmiana twardości i rezystancji EPDM na skutek działania fotonów

Dla materiału NBR obserwuje się niewielki wzrost twardości z 80 HA dla materiału wyjściowego do 85 HA po naświetlaniu fotonami. Wartość rezystancji także wzrasta z 15 G Ω dla materiału wyjściowego do 28 G Ω po naświetlaniu.



Rys. 6.72 Zmiana twardości i rezystancji NBR na skutek działania fotonów

Dla materiału NR podobnie jak dla NBR, obserwuje się nieznaczny wzrost twardości z 79 HA dla materiału wyjściowego do 80 HA po naświetlaniu. Wartość rezystancji także wzrasta z 1400 GΩ dla materiału wyjściowego do 2000 GΩ po naświetlaniu.



Rys. 6.73 Zmiana twardości i rezystancji NR na skutek działania fotonów

Dla materiału SBR po naświetlaniu zachodzi podobne zjawisko jak dla materiałów NBR i NR. W tym przypadku także obserwuje się niewielki wzrost twardości z 78 HA dla materiału wyjściowego do 82 HA po naświetlaniu. Wartość rezystancji rośnie z 2000 G Ω dla materiału wyjściowego do 3000 G Ω po naświetlaniu fotonami.

W przypadku działania fotonów na materiały NBR, NR i SBR dawka promieniowania gamma jest za mała żeby zaszła grafityzacja. Wydaje się, więc że efekt wzrostu rezystancji w trakcie naświetlania może być związany z faktem, iż podczas naświetlania następuje wzrost temperatury próbki, a promieniowanie gamma może powodować dosieciowanie polimeru. Oba te czynniki mogą wpływać na wydzielanie plastyfikatora na powierzchni, co w konsekwencji powoduje wzrost rezystancji.



Rys. 6.74 Zmiana twardości i rezystancji SBR na skutek działania fotonów

6.10.3. Twardość i rezystancja kabli z implantatora jonów MEVVA

Metodą Shore'a zgodnie z normą PN-ISO 868 mierzono także twardości osłon kabli pozyskanych z implantatora jonów MEVVA. W przypadku osłony kabla z implantatora MEVVA, dla kabli pracujących w implantatorze w miejscu narażonym na promieniowanie zaobserwowano zmianę twardości oraz rezystancji elektrycznej. W przypadku kabla nowego przed zamontowaniem implantatorze MEVVA twardość wynosiła 82 HA, wartość ta dla wzrasta do 85 HA w przypadku kabla wymontowanego z urządzenia. Zmienia się także wartość rezystancji elektrycznej, która z wartości 5000 G Ω dla kabla wyjściowego maleje do 4000 G Ω dla kabla wymontowanego z urządzenia.

Mamy w tym przypadku także do czynienia z zależnością spadku rezystancji i wzrostu twardości na skutek działania promieniowania na materiał polimerowy.



Rys. 6.75 Zmiana twardości i rezystancji kabla wyjściowego PVC i kabla PVC pracującego w akceleratorze MEVVA

6.11. Odporność zużyciowa

Dodatkowym punktem tej pracy, obrazującym jak naświetlanie jonami może wpływać na zmany właściwości funkcjonalnych elastomerów były testy nanotwardości i tarcia. Materiały NBR stosowane są jako uszczelnienia połączeń ruchomych, które muszą odpowiadać na wiele wymagań, takich jak zdolność do pracy w szerokim zakresie temperatur oraz odporność na starzenie i utlenianie. Wspólną cechą takich materiałów jest stosunkowo wysoki współczynnik tarcia prowadzący do zwiększonego zużycia i wzrostu temperatury w obszarze styku.

Powszechnie wiadomo, że implantacja jonów prowadzi do zmiany właściwości użytkowych materiałów, wobec tego głównym celem tego doświadczenia było poprawienie właściwości powierzchni poprzez zastosowanie naświetlania jonami He⁺ elastomeru na bazie NBR. Materiały NBR charakteryzowały się zwiększoną wytrzymałością materiału poprzez dodanie płatków grafenu do sadzy stosowanej jako napełniacz. NBR naświetlano jonami He⁺ o energii 50 keV i 150 keV w zakresie fluencji od 3×10^{13} cm⁻² do 3×10^{16} cm⁻² oraz energią 70 keV i fluencją od 1×10^{14} cm⁻² do 1×10^{16} cm⁻².

W celu oszacowania grubości warstwy, która wejdzie w interakcje z jonami i obliczenia d.p.a, wykonano kalkulacje kodem SRIM. Jak pokazano na Rys. 6.76 głębokość penetracji jonów He⁺ wnikających w materiał rośnie wraz z energią jonów. Grubość zmodyfikowanej warstwy przyjmuje wartość 0.7 μm dla energii 50 keV i 1.3 μm dla 150 keV.



Rys. 6.76 Wykres głębokości wnikania jonów He - SRIM

Przeprowadzone badania wykazały, że twardość wzrasta wraz ze wzrostem fluencji naświetlania wiązką jonów. Efekt ten jest bardziej widoczny w przypadku elastomerów NBR bez dodatku napełniacza grafenowego i nświetlonych wiązką jonów o energii 150 keV. W tym przypadku twardość wzrasta z 0.01 GPa do 0.12 GPa po naświetleniu. Jednocześnie twardość NBR z napełniaczem grafenowym wzrasta z 0.01 GPa do 0.10 GPa.

Wysokie odchylenie standardowe zaznaczone na wykresach wynika z chropowatości próbek oraz uwzględnienia wszystkich zebranych krzywych L-D (żadnych danych nie pominięto). Poza tym należy pamiętać, że mierzone próbki były bardzo elastyczne, a ze względu na stosunkowo cienką strefę naświetlania stosowano niewielkie obciążenia.

Naświetlone warstwy są znacznie twardsze niż materiał wyjściowy. Twarda warstwa wierzchnia, prowadzi do rozłożenia obciążenia na znacznie większą objętość, a co za tym idzie do zmniejszenia odkształcenia elastomeru ¹⁹¹.



Rys. 6.77 Zmiana nanotwardości w zależności od fluencji jonów

Aby potwierdzić tę hipotezę, przeprowadzono testy tarcia przy użyciu tribometru typu pinon-disc ze stalową kulką o średnicy 12.7 mm jako przeciwpróbką. Badania przeprowadzono pod stałym obciążeniem 10 N.

Materiał NBR z dodatkiem płatków grafenu Rys. 6.78 a oraz materiał NBR bez dodatku grafenu Rys. 6.78 b, po naświetlaniu jonami z energią 50 keV, wskazują na znaczny spadek współczynnika tarcia. W przypadku próbek z grafenem, współczynnik ten spada z wartości około 1,0 dla NBR wyjściowego do 0,3–0,4 dla NBR po naświetlaniu wiązką jonów (Rys. 6.78 a). Dla NBR bez dodatku grafenu współczynnik tarcia spada z 0,53 dla NBR wyjściowego do 0,3 dla NBR po naświetlaniu jonami He⁺. Przeprowadzone eksperymenty uzasadniają, że wzrost energii napromieniowania (z 50 keV do 150 keV) prowadzi do dalszego obniżenia współczynnika tarcia prawdopodobnie na skutek tworzenia się grubszej warstwy modyfikowanej.



Rys. 6.78 Zmiana współczynnika tarcia w czasie NBR a) z dodatkiem, b) bez dodatku płatków grafenu

Elastomery NBR z napełniaczem grafenowym naświetlone wiązkami jonów He⁺ o energii 70 keV, poddano testom tarcia. Na poniższym wykresie widać, że współczynnik tarcia przyjmuje wartość 1,05 dla NBR wyjściowego po naświetlaniu spada do wartości 0,3. Na wykresie widać jak podczas procesu tarcia zachowuje się warstwa i po jakim czasie następuje jej wytarcie. Jest to zależne od fluencji naświetlania.



Rys. 6.79 Zmiana współczynnika tarcia w czasie dla materiału NBR naświetlanego rosnącymi fluencjami jonów He⁺

Po określeniu współczynnika tarcia próbki zostały przecięte, a głębokość śladu zużycia zmierzona podczas obserwacji SEM. Celem eksperymentu była ocena zmian odporności na zużycie w zależności od zastosowanej fluencji jonów. Na Rys. 6.80 widoczna jest powierzchnia oraz obrazy przełomów. Obrazy te wyraźnie pokazują zmniejszającą się głębokość śladu zużycia i mniejsze uszkodzenia powierzchni wraz ze wzrostem fluencji naświetleń. Materiał NBR naświetlony jonami He⁺ z energią 70 keV i fluencją 1×10^{16} cm⁻² nie nosi widocznych śladów zużycia nawet po najdłuższym trwającym 10000 s cyklu tarcia.



Rys. 6.80 Obrazy SEM śladów zużycia powierzchni NBR po testach tarcia, powierzchnia i przekroje

Głównym i najistotniejszym wnioskiem płynącym z tych doświadczeń jest fakt, iż naświetlenie jonami He⁺ prowadzi do wzrostu twardości modyfikowanej warstwy, a także do znacznego zmniejszenia współczynnika tarcia oraz znacząco poprawia odporność elastomeru NBR na zużycie cierne. Wydaje się zatem, że zmniejszenie współczynnika tarcia jest związane z większą twardością warstwy wierzchniej, co prowadzi do lepszego rozłożenia obciążenia na powierzchni materiału. Zjawisko to zmniejsza odkształcenie sprężyste znajdującego się pod spodem materiału i ostatecznie siły tarcia.

Naświetlanie jonami elastomeru NBR lub NBR domieszkowanego grafenem prowadzi do kurczenia się i wygładzania warstwy wierzchniej polimeru, co sugeruje, że uzyskane efekty mogą być spowodowane masowym uwalnianiem wodoru z ich warstwy wierzchniej. W efekcie na powierzchni gumy tworzy się cienka, bogata w węgiel warstwa. Warstwa ta charakteryzuje się dużą twardością (około dziesięciokrotnie większą od materiału nienaświetlonego), większą hydrofilowością i co najważniejsze 5-6 krotnie niższym współczynnikiem tarcia oraz drastycznie podwyższoną odpornością na zużycie cierne. Modyfikacja warstwy wierzchniej
NBR jonami He⁺ może prowadzić do ciekawych efektów mających możliwe zastosowania przemysłowe ^{29–31}. Efekt ten został zastosowany praktycznie do modyfikacji uszczelnień stosowanych w siłownikach pneumatycznych. Siłowniki zostały poddane standardowym testom eksploatacyjnym do ponad 1 miliona cykli. Po testach siłowniki zostały rozebrane, stwierdzono znacznie mniejsze zużycie uszczelnień po modyfikacji. Interesującym efektem jest to, że siłowniki z modyfikowanymi usczelnieniami mogą pracować nieco szybciej, ok. 15%. Użycie takich siłowników pozwoliłoby więc na zwiększenie wydajności linii produkcyjnych wykorzystujących automatykę pneumatyczną.

7. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Wnioski płynące z wykonanych eksperymentów dowodzą, że naświetlanie wiązkami jonów powoduje zachodzenie reakcji sieciowania i degradacji w polimerach. Podstawową reakcją zachodzącą w plastomerach i elastomerach jest oderwanie atomów wodoru i grup bocznych oraz uwolnienie rodników, prowadzące do sieciowania, a przy dalszym działaniu promieniowania do rozerwania łańcucha głównego. Degradacja polega na pękaniu makrocząsteczek polimeru i obniżaniu jego ciężaru cząsteczkowego. Gdy ten process przeważa, obserwuje się pogorszenie właściwości mechanicznych, w tym twardości, jednak wszystko zależy od struktury makrocząsteczek, która decyduje o możliwości rekombinacji wolnych rodników.

Na samej powierzchni dodatkowo możemy mieć do czynienia z utlenianiem, które powoduje degradację i dominuje nad sieciowaniem. Obserwacje SEM wskazują, że w przypadku działania jonów, sieciowaniu ulega warstwa wierzchnia, a rdzeń materiału do którego nie docierają jony pozostaje elastyczny. Warstwa wierzchnia ulega znacznemu skurczowi, głównie w wyniku intensywnego uwalniania wodoru z warstwy, co powoduje napinanie sztywnej powierzchni i powstawanie pęknięć. Ze wzrostem dawki promieniowania lub fluencji jonów rośnie stopień usieciowania, co powoduje zwiększanie się długości i szerokości powstałych pęknięć.

Wnioski wysnute na podstawie obrazów mikroskopowych SEM potwierdzają wyniki uzyskane podczas badania FTIR i RAMAN. W przypadku FTIR o utlenianiu materiału podczas naświetlania jonami świadczy pojawienie się nowych pasm, wskazujących na tworzenie się nowych rodzajów grup chemicznych. Pasmo karbonylowe jest charakterystycznym końcowym produktem reakcji utleniania. Oznacza drgania wiązań podwójnych C=O co świadczy o utlenianiu materiałów. Pasmo od grup –OH, które pojawiaja się w materiałach po naświetlaniu, również wskazuje na degradację materiału. Intensywność pasm absorpcji rośnie wraz ze wzrostem fluencji jonów. Degradacja wywołana naświetlaniem jonami powoduje więc wytworzenie grup karbonylowych, karboksylowych i hydroksylowych. Intensywności pasm odpowiadających wiązaniom CH₂, wyraźnie widoczne dla materiałów wyjściowych po naświetlaniu maleją, co wskazuje na ich mniejszy udział i świadczy o uwalnianiu atomów wodoru z materiału ¹²¹.

Spektroskopia FTIR wykazała korelację między tworzeniem się i wzrostem pasm w regionie karbonylowym, a spadkiem wydłużenia przy rozciąganiu.

Spektroskopia Ramana potwierdza wyniki analizy FTIR. Po naświetlaniu dla wszystkich materiałów zaobserwowano zmiany w widmach. Już przesunięcie pasma na widmie Ramana może wskazywać na naprężenia w łańcuchach polimeru, a naświetlanie z niską fluencją jonów już powoduje degradację materiałów. W przypadku PVC wszystkie pasma Ramana obecne w wyjściowym materiale zniknęły po naświetlaniu. Dla większości materiałów po naświetlaniu obserwujemy dwa pasma charakterystyczne dla amorficznego węgla. Pasma te powstają w wyniku drgań rozciągających wiązania C-C (tzw. pasmo D odpowiadające atomom węgla w hybrydyzacji sp³) i C=C (tzw. pasmo G odpowiadające hybrydyzacji sp²) w sprzężonych związkach aromatycznych oraz warstwach grafitowych.

Skaningowa kalorymertria różnicowa wskazuje, że sieciowanie i degradacja to główne procesy wpływające na zmianę zachowania termicznego badanych materiałów. Badania DSC potwierdziły, że materiały poddane naświetlaniu ulegają równoczesnym reakcjom sieciowania i pękania makrocząstczek. Obserwacja krzywych strumienia ciepła w funkcji temperatury wskazała, że naświetlanie wiązkami jonów wpływa także na stopień krystaliczności materiałów semikrystalicznych. Po naświetlaniu jonami PTFE temperatury topnienia wzrosły, co oznacza, że w celu stopienia kryształów konieczne jest dostarczenie wyższej energii. Może to sugerować, że część łańcuchów wcześniej charakteryzujących się ułożeniem amorficznym, po naświetlaniu jonami wykazuje uporządkowanie. Może być to związane też z szybszą degradacją fazy amorficznej wywołaną przez oddziaływania jonizacyjne i wzrostem procentowego udziału fazy krystalicznej w warstwie wierzchniej polimeru. Wyższa krystaliczność powoduje wzrost gęstości, a to wpływa na wyższą wytrzymałość mechaniczną materału.

Naświetlanie wiązkami jonów wpływa na zwiększenie stopnia krystalizacji i powoduje wzrost temperatury topnienia. Istotne są także zmiany temperatury zeszklenia, która dla kabla PVC z reaktora MARIA oraz elastomeru EPDM wykazuje spadek po naświetlaniu. Niższa temperatura zeszklenia oznacza występowanie mniejszej ilości wiązań poprzecznych, spowodowane zmniejszeniem ciężaru cząsteczkowegopolimeru wskutek degradacji.

Analiza widm WAXS, pozwala na identyfikację składu fazowego próbki za pomocą określenia położenia linii dyfrakcyjnych. W przypadku PTFE po naświetlaniu jonami refleksy, zmiejszają swoją intensywność, co może oznaczać anizotropę strukturalną, czyli krystalizację w preferowanym kierunku. Pomiary rentgenowskie mogą wykazywać, szczególnie na początku procesu degradacji, wzrost krystaliczności, z uwagi na to, że na początku degraduje faza amorficzna, krystaliczność liczbowo jest wyższa. Warto wspomnieć, iż krótsze łańcuchy wykazują większą zdolność do uporządkowania co dodatkowo przekłada się na wzrost krystaliczności.

Dla elastomerów EPDM, NBR, NR i SBR pojawia się refleks od fazy amorficznej, a spadek intensywności tego refleksu świadczy o tym, że w przypadku polimerów degradacja na skutek naświetlania jonami, bardzo często zachodzi najpierw w fazie amorficznej.

Wyniki pomiarów nanotwardości wskazują na istotne zmiany twardości wraz ze wzrostem fluencji naświetlania. Reakcja rozpadu prowadząca do znacznego skrócenia długości łańcucha, powoduje pogorszenie właściwości mechanicznych i zmniejszenie twardości. Sieciowanie powoduje wzrost twardości polimeru. Na wykresach zależności twardości od zastosowaniej fluencji, można zauważyć znaczny wzrost twardości warstwy wierzchniej wraz ze wzrostem fluencji jonów. Dla większości polimerów poddanych badaniom, dominującą reakcją zachodzącą podczas działania promieniowania jest sieciowanie. Inaczej dzieje się w przypadku PTFE gdzie dominującym efektem jest pękanie makrocząsteczek. PTFE jest polimerem semikrystalicznym, którego właściwości mechaniczne są zależne od stopnia krystaliczności. Stała zawartość twardej fazy krystalicznej i malejący w miarę wzrostu fluencji promieniowania udział miękkiej fazy amorficznej, pociągają za sobą wzrost nanotwardości ¹⁹². Do podobnych wniosków prowadzą, wspomniane wyżej badania XRD i stopień krystaliczności polimeru, który wzrasta po naświetlaniu oraz wyniki badań DSC, gdzie po naświetlaniu wzrasta temperatura topnienia, co może sugerować, że degradacja wywołaną przez oddziaływania jonizacyjne zachodzi szybciej dla fazy amorficznej niż krystalicznej, przyczyniając się do wzrostu udziału fazy krystalicznej w materiale.

W przypadku elastomerów procesy sieciowania i degradacji można scharakteryzować następująco, w pierwszej kolejności w materiale narażonym na promieniowanie zapoczątkowane zostają reakcje sieciowania, a gęstość usieciowania materiału wzrasta. Z biegiem czasu ilość wolnych rodników maleje i osiągnięta zostaje maksymalna gęstość usieciowania, a dominującym efektem staje się degradacja. Wśród elastomerów NR i SBR wykazują większą wrażliwość na promieniowanie, a degradacja zaczyna dominować wcześniej niż dla materiałów EPDM i NBR.

Wnioski płynące z badań nanotwardości potwierdza badanie zmian współczynnika tarcia. Naświetlanie wiązką jonów przyczynia się do zmniejszenia współczynnika tarcia, z powodu sieciowania warstwy wierzchniej, co powoduje, że staje się ona dużo twardsza niż wyjściowy materiał. Spadek współczynnika tarcia, związany z większą twardością warstwy wierzchniej, prowadzi do lepszego rozłożenia obciążenia na powierzchni materiału. Zjawisko to zmniejsza odkształcenie sprężyste znajdującego się pod spodem zmodyfikowanego na powierzchni materiału i ostatecznie obniża opory tarcia i zużycie cierne. W przypadku PTFE zmiany właściwości tarcia wywołane naświetlaniem jonami są determinowane przez pękanie

łańcucha, wzrost krystaliczności i tworzenie się grup funkcyjnych (utlenianie zwiększające hydrofilowość tworzywa).

Dodatkowym punktem tej pracy było zbadanie wpływu jonów na właściwości funkcjonalne elastomerów NBR, stosowanych jako uszczelnienia połączeń ruchomych. Wspólną cechą takich materiałów jest wysoki współczynnik tarcia prowadzący do dużych oporów ruchu i zwiększonego zużycia. Naświetlanie elastomeru NBR jonami prowadzi do kurczenia się warstwy wierzchniej polimeru, powodując masowe uwalnianie wodoru z warstwy wierzchniej. W efekcie na powierzchni NBR tworzy się cienka, bogata w węgiel warstwa. Warstwa ta charakteryzuje się dziesięciokrotnie większą twardością niż materiał wyjściowy, 6 krotnie niższym współczynnikiem tarcia oraz podwyższoną odpornością na zużycie. Naświetlanie, warstwy wierzchniej elastomeru NBR, jonami He⁺ może prowadzić do ciekawych efektów mających możliwe zastosowania przemysłowe.

Z punktu widzenia możliwości zastosowań praktycznych uzyskane wyniki pomiarów własności mechanicznych naświetlanych elastomerów można podsumować w postaci wykresu zaprezentowanego na Rysunku 7.1 przedstawiającego zależność zużycia od drogi tarcia dla rosnących fluencji jonów.



Rys. 7.1 Zależność głębokości śladu wytarcia od drogi tarcia dla NBR naświetlanego wiązką jonów He⁺

W wyniku naświetlania możliwe jest więc uzyskanie radykalnego spadku zużycia elastomerów jak również kilkukrotnego zmniejszenia sił tarcia. Efekt ten wykorzystano przy opracowaniu nowego rodzaju uszczelnień siłowników pneumatycznych. Przeprowadzone pełne próby (do ponad miliona cykli) wykazały zarówno zmniejszenie zużycia w warunkach eksploatacyjnych, jak również możliwość przyśpieszenia pracy siłowników.

Badania wytrzymałości na zerwanie dowodzą, że pomiar wydłużenia w momencie zerwania (EAB) jest lepszym wskaźnikiem niż wytrzymałość materiału na rozciąganie (TS). Jak dowiedziono, wartość wytrzymałości na rozciąganie może się zwiększać, a następnie zmniejszać wraz ze starzeniem materiału, podczas gdy EAB maleje wraz z czasem starzenia. Działanie promieniowania prowadzi do pękania makrocząsteczek i sieciowania łańcuchów polimeru. Wytrzymałość na rozciąganie w pierwszej fazie spada, a następnie rośnie. Spadek wytrzymałości na rozciąganie związany jest z rozerwaniem łańcucha, wówczas jego masa cząsteczkowa maleje. Wzrost wytrzymałości wiąże się z usieciowaniem, a wtedy masa cząsteczkowa rośnie. Jednak gdyby nastąpiło dalsze naświetlanie lub zastosowano by wyższą dawkę to wówczas dalsze sieciowanie ograniczyłoby ruchliwość i rotację łańcucha, a to z kolei wpłynęłoby na zmniejszenie liczby efektywnych łańcuchów sieci i doprowadziło do spadku wartości wytrzymałości na rozciąganie. Dzieje się tak ponieważ wraz ze wzrostem dawki wzrasta też gęstość usieciowania, co powoduje, że wolne rodniki mają trudności ze znalezieniem innych i rekombinację. Gdy gęstość usieciowania osiąga wartość krytyczną i mobilność segmentów łańcucha jest ograniczona, zaburza to rotację łańcuchów sieciowych, powoduje koncentrację naprężeń oraz zmniejsza liczbę efektywnych łańcuchów sieciowych. W takim przypadku prawdopodobieństwo usieciowania spada, a efekt degradacji stopniowo zaczyna odgrywać główną rolę.

Wydłużenie przy zerwaniu zmniejsza się z powodu sieciowania i powoduje zmniejszenie ruchliwości i możliwości wydłużania się makrocząsteczek. Przy mniejszej wartości gęstości usieciowania orientacja łańcuchów przed zerwaniem przyczynia się do wzrostu naprężenia. Przy większej gęstości usieciowania matryca polimeru staje się sztywna, a wiązania poprzeczne między łańcuchami polimeru spowalniają ruch segmentalny, powodując zerwanie próbki przy niższej wartości wydłużenia. Procent wydłużenia jest najważniejszym kryterium oceny kondycji kabla. Gdy procentowe wydłużenie przy zerwaniu jest mniejsze niż 50%, kabel jest uważany za niezdolny do przetrwania awarii.

Pomiary rezystancji elektrycznej wykazały, że wartość ta maleje wraz ze wzrostem fluencji jonów podczas naświetlania. Efekt spadku rezystancji wraz z fluencją naświetlania jonami w przypadku wszystkich materiałów jest związany ze zmianami stechiometrii materiałów wywołanymi masowym uwalnianiem wodoru, a więc z postępującą przemianą polimeru w strukturę grafitową.

Stwierdzono, że zmiany rezystancji elektrycznej są ściśle skorelowane ze zmianami twardości. Można zauważyć, że materiały izolacyjne tracą swoje właściwości, gdy twardość wzrasta powyżej danego progu, w tym przypadku 40% maksymalnej twardości. Po osiągnięciu 80% najwyższej twardości wszystkie badane materiały utraciły swoje właściwości izolacyjne. Pomiary twardości mogą więc służyć jako wskaźnik pogorszenia właściwości izolacyjnych materiałów organicznych stosowanych jako izolacja w instalacjach jądrowych oraz aparaturze działającej w środowisku promieniowania ^{121,192}.

Wyniki pomiarów korelacji pomiędzy twardością a opornością naświetlanych materiałów podsumowano na Rys.7.2 ilustrującym w jaki sposób można wykorzystać te pomiary dla szybkiej oceny stanu izolacji w instalacjach narażonych na promieniowanie jonizacyjne.



Rys. 7.2 Schemat podziału wyników pomiarów twardości i oporności na obszary umownie określone jako "bezpieczne" i "stwarzające zagrożenie"

Podsumowując, wyniki uzyskane w pracy pozwoliły na uzyskanie nowych informacji o zachowaniu materiałów organicznych w warunkach narażenia na promieniowanie jonizujące, stwierdzenia możliwości uzyskania istotnej poprawy własności tribologicznych elastomerów stosowanych jako materiału na uszczelnienia połaczeń ruchomych i stworzenie podstaw szybkiej metody oceny stanu izolacji elektrycznej w instalacjach jądrowych.

8. PERSPEKTYWY

W przyszłości planuje się przeprowadzenie eksperymentu naświetlania próbek za pomocą elektronów w CERN oraz porównanie zmian zachodzących w strukturze na skutek działania wiązek elektronów oraz jonów. Przewidywane jest kontynuowanie analizy wpływu promieniowania jonizującego na własności materiałów polimerowych pod kątem przygotowania NCBJ do pełnienia funkcji Technology Support Organization (TSO) w ramach Polskiego Programu Energetyki Jądrowej.

9. Spis publikacji oraz wystąpień konferencyjnych związanych z tematyką rozprawy

9.1. Publikacje

Publikacje związane z tematyką rozprawy doktorskiej:

Study of the electrical properties of ion irradiated polymer materials

<u>A. Kosińska</u>, J. Jagielski, M. Wilczopolska, D.M. Bieliński, M. Okraska, I. Jóźwik, Ł. Kurpaska, K. Nowakowska-Langier Surface and Coatings Technology [100] Vol. 388 (2020) 125562 DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.125562

Functional characteristics of ion-irradiated elastomers used as insulation materials: comparison between mechanical and electrical properties

<u>A. Kosińska</u>, J. Jagielski, Ł. Kurpaska, E. Wyszkowska, M. Clozel, J. Zagórski, B. Staszkiewicz, K. Gniadek, D. Bieliński Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B [70] Vol. 473 (2020) 6 DOI: 10.1016/j.nimb.2020.04.007

Functional properties of low energy ion-irradiated acrylonitrile-butadiene rubber

<u>A. Kosinska</u>, J. Jagielski, U. Ostaszewska, E. Wyszkowska, M. Clozel, L. Kurpaska, M. Romaniec Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B [70] Vol. 443 (2019) 15 DOI: 10.1016/j.nimb.2018.12.052

Ion-irradiated butadiene acrylonitrile rubber reinforced with graphene filler

J. Jagielski<u>, A. Kosińska</u>, U. Ostaszewska, M. Romaniec, L. Kurpaska, I. Jozwik Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B [25] Vol. 03 (2018) 26 DOI: 10.1016/j.nimb.2018.03.012

Structural and functional properties of ion-irradiated graphene-reinforced elastomers

J. Jagielski, U. Ostaszewska, R. Kozinski, A. Hassa-Zaloba, M. Romaniec, Ł. Kurpaska, <u>A.</u> <u>Kosińska</u>, D. Grambole, I. Józwik Surface and Coatings Technology [35] Vol. 306 (2016) 176-180 DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.05.067 Hydrogen release from irradiated elastomers measured by Nuclear Reaction Analysis
J. Jagielski, U. Ostaszewska, D. Bielinski, D. Grambole, M. Romaniec, I. Józwik, R.
Kozinski, <u>A. Kosińska</u>
Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B [25] Vol. 371 (2016) 216-219
DOI: 10.1016/j.nimb.2015.09.058

Publikacje nie związane z tematyką rozprawy doktorskiej:

Effects of Fe atoms on hardening of a nickel matrix: Nanoindentation experiments and atom-scale numerical modeling

Ł. Kurpaska, F. Dominguez, Y. Zhang, K. Mulewska, H. Bei, W.J. Weber, <u>A. Kosińska</u>, W. Chromiński, I. Jóźwik, R. Alvarez-Donado, S. Papanikolaou, J. Jagielski, M. Alava Materials & Design Vol. 217 (2022) 110639, DOI: 10.1016/j.matdes.2022.110639

Qualitative and semi-quantitative phase analysis of TiO2 thin layers by Raman imaging

J. Jasiński, M. Lubas, K. Suchorab, M. Gawęda, Ł. Kurpaska, M. Brykała, <u>A. Kosińska</u>, M. Sitarz, J. Jagielski
Journal of Molecular Structure Vol. 1260 (2022) 132803,
DOI:10.1016/j.molstruc.2022.132803

Research on chemical soldering in early medieval jewellery: the case of lunula-type Viking Age ornaments

E. Miśta-Jakubowska, R. CzechBłońska, W. Duczko, A. Gójska, G. Żabiński, P.Ciepielewski,
R. Diduszko, <u>A. Kosińska</u>, A. Brojanowska
Archaeometry Vol. 64 (2021) 698
DOI: 10.1111/arcm.12730

Coating in ultra-high vacuum cathodic-arc and processing of Pb films on Nb substrate as steps in preparation of Nb-Pb photocathodes for radio-frequency, superconducting eguns

J. Lorkiewicz, R. Nietubyc, R. Diduszko, J. Sekutowicz, <u>A. Kosińska</u>, R. Mirowski, M. Kuk, A. Trembicki, Vacuum Vol. 179 (2020) 109524 DOI: 10.1016/j.vacuum.2020.109524

Influence of ion irradiation on the nanomechanical properties of thin alumina coatings deposited on 316L SS by PLD

A. Zaborowska, Ł. Kurpaska, E. Wyszkowska, M. Clozel, M. Vanazzi, F. Di Fonzo, M. Turek, I. Jóźwik, <u>A. Kosińska</u>, J. Jagielski
Surface and Coatings Technology Vol. 386 (2020) 125491
DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.125491

Structural and mechanical properties of different types of graphite used in nuclear applications

Ł. Kurpaska, M. Frelek-Kozak, M. Wilczopolska, W. Bonicki, R. Diduszko, A. Zaborowska,
E. Wyszkowska, M. Clozel, <u>A. Kosińska</u>, I. Cieslik, M. Duchna, I. Jozwik, W. Chmurzynski,
G. Olszewski, B. Zajac, J. Jagielski
Journal of Molecular Structure Vol. 1217 (2020) 128370
DOI: 10.1016/j.molstruc.2020.128370

Investigation of the intermediate layers located between niobium substrate and lead films destined for superconducting photocathodes

<u>A. Kosińska</u>, M.Barlak, D.Derewnicka-Krawczyńska, J.Lorkiewicz, J.Sekutowicz, R.Nietubyć
 Surface and Coatings Technology Vol. 352 (2018) 501
 DOI: 10.1016/j.surfcoat.2018.08.031

Optimization of cathodic arc deposition and pulsed plasma melting techniques for growing smooth superconducting Pb photoemissive films for SRF injectors

R. Nietubyć, J. Lorkiewicz, J. Sekutowicz, J. Smedley, <u>A. Kosińska</u>
Nuclear Inst. and Methods in Physics Research A Vol. 891 (2018) 78
DOI: 10.1016/j.nima.2018.02.033

Tribological Properties of AISI 316L Steel Surface LayerImplanted with Rare Earth Element

B. Sartowska, M. Barlak, L. Waliś, W. Starosta, J. Senatorski, <u>A. Kosińska</u>
Acta Physica Polonica A Vol. 128 (2015)
DOI: 10.12693/APhysPolA.128.923

Review and present status of preparation of thin layer lead photocathodes for e-injectors of superconducting RF linacs

J. Lorkiewicz, R. Nietubyć, J. Sekutowicz, M. Barlak, D. Kostin, <u>A. Kosińska</u>, R. Barday, R. Xiang-Rong, R. Mirowski, W. Grabowski, J. Witkowski Proc. SPIE[0] Vol. 9662 (2015) DOI: 10.1117/12.2205443

9.2. Wystąpienia konferencyjne autorki pracy

NOMATEN Winter School 2021 Paris, France

Structural, mechanical and electrical properties of ion-irradiated polymers used as cable insulation in NPPs

A. Kosińska, J. Jagielski, I. Jóźwik, M. Wilczopolska, D. Bieliński, M. Okraska, E.Wyszkowska, M. Clozel (poster)

21st International Conference Surface Modification Of Materials By Ion Beams SMMIB 2019 Tomsk, Russia

Studies of the electrical properties of ion irradiation polymer materials

A. Kosińska, J. Jagielski, M. Wilczopolska, D.M. Bieliński, M. Okraska, I. Jóźwik, Ł. Kurpaska, K. Nowakowska-Langier (poster)

2019 European XFEL Users Meeting and Satellite MeetingsProperties of low energy ion-irradiated polymersA. Kosińska, J. Jagielski, E. Wyszkowska, M. Clozel, Ł. Kurpaska (poster)

21st International Conference on Ion Beam Modification of Materials - IBMM 2018 San Antonio, USA
Functional properties of low energy ion-irradiated acrylonitrile-butadiene rubber
A. Kosińska, J. Jagielski, U. Ostaszewska, E. Wyszkowska, M. Clozel, Ł. Kurpaska, M.

Romaniec (poster)

YUCOMAT 2015, Herceg Novi, Montenegro

Improvement of Pb-based thin layers deposited on Nb substrate, A. Kosińska, M. Barlak, J. Lorkiewicz, J. Sekutowicz, R. Nietubyć, Ł. Kurpaska, K. Nowakowska-Langier (wystąpienie)

10. Bibliografia

- 1. IAEA. Nuclear Power Reactors in the World 2020 Edition. (IAEA, 2020).
- 2. Shumaker B.D. *et al.* Cable Condition Monitoring for Nuclear Power Plants. *Instrumentation International Workshop Proceedings* 142 (2012).
- Verardi, L., Fabiani, D. & Montanari, G. C. Electrical aging markers for EPR-based low-voltage cable insulation wiring of nuclear power plants. *Radiation Physics and Chemistry* 94, 166–170 (2014).
- 4. *IAEA Annual Report 2011*. (2011).
- Kraska Aleksandra & Bilski Bartosz. EXPOSURE OF HEALTHCARE PERSONNEL TO IONIZING RADIATION IN THE LIGHT OF RADIATION HORMESIS HYPOTHESIS. *Medycyna Pracy* 63, 371–376 (2012).
- 6. Moskal, P. Dawki promieniowania jądrowego. *Foton* **112**, (2011).
- 7. Charlesby A. Atomic Radiation and Polymers. (Pergamon press, 1960).
- 8. Salamon, J. *Wpływ promieniowania naturalnego na zdrowie człowieka*.
- 9. Drobny Jiri George. *Ionizing Radiation and Polymers: Principles, Technology, and Applications*. (Elsevier, 2013).
- 10. Welsh, J. S. Beta Radiation. *The Oncologist* **11**, 181–183 (2006).
- 11. Girard-Perier, N., Dorey, S., Marque, S. R. & Dupuy, N. *Mapping the scientific research on the gamma irradiated polymers degradation (1975-2018).* (2019).
- 12. Clough, R. L. *High-energy radiation and polymers: A review of commercial processes and emerging applications.* www.elsevier.com/locate/nimb.
- Turos, A. *et al.* The effects of ion bombardment of ultra-high molecular weight polyethylene. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 249, 660–664 (2006).
- Jagielski, J. *et al.* Hydrogen loss from elastomers subjected to ion irradiation. *Materials Chemistry and Physics* 127, 342–346 (2011).

- Lindhard, Y. J., Scharff, M., Schiøt, H. E. & København, T. RANGE CONCEPT S AND HEAVY ION RANGE S (NOTES ON ATOMIC COLLISIONS, II). nr. 14 Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk vol. 33 (1963).
- Burcham E. & Jobes M. *Nuclear and Particle Physics*. (Longman Group Limited, 1995).
- 17. Ziegler, J. F., Biersack, J. P., Ziegler, J. F. & Watson, •. ZIEGLER (top) is Manager of the Radiation Physics Group. (1960).
- Norgett M I, Robinson M T & Torrens I M. A PROPOSED METHOD OF CALCULATING DISPLACEMENT DOSE RATES. (1975).
- Chatterjee A, Maccabee H D & Tobias C A. Radial Cutoff LET and Radial Cutoff Dose Calculations for Heavy Charged Particles in Water. *Radiation Research* 54, 479– 494 (1973).
- 20. Hall, T. M., Wagner, A. & Thompson, L. F. Ion beam exposure characteristics of resists: Experimental results. *Journal of Applied Physics* **53**, 3997–4010 (1982).
- 21. Lee Eal H. Ion-beam modification of polymeric materials fundamental principles and applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **151**, 29 (1999).
- 22. Kondyurin Alexey & Bilek Marcela. *Ion Beam Treatment of Polymers: Application Aspects from Medicine to Space*. (2014).
- Lee, E. H., Rao, G. R. & Mansur, L. K. Hardness enhancement and crosslinking mechanisms in polystyrene irradiated with high energy ion-beams. *Materials Science Forum* 248–249, 135–146 (1997).
- Jagielski, J. *et al.* Hydrogen release from irradiated elastomers measured by Nuclear Reaction Analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 371, (2016).
- 25. Safranski, D. L. & Gall, K. Effect of chemical structure and crosslinking density on the thermo-mechanical properties and toughness of (meth)acrylate shape memory polymer networks. *Polymer (Guildf)* **49**, 4446–4455 (2008).

- Tokuyama, H., Nakahata, Y. & Ban, T. Diffusion coefficient of solute in heterogeneous and macroporous hydrogels and its correlation with the effective crosslinking density. *Journal of Membrane Science* 595, (2020).
- Amsden, B. Solute diffusion within hydrogels. Mechanisms and models. *Macromolecules* 31, 8382–8395 (1998).
- Lee E.H., Rao G.R. & Mansur L.K. Super-hard-surfaced Polymers by High-energy Ion-beam Irradiation. *Trends in Polymer Science* 229–237 (1996).
- 29. Jagielski, J. *et al.* Structural and functional properties of ion-irradiated graphenereinforced elastomers. *Surface and Coatings Technology* **306**, (2016).
- 30. Jagielski, J. *et al.* Ion-irradiated butadiene acrylonitrile rubber reinforced with graphene filler. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **435**, (2018).
- Kosinska, A. *et al.* Functional properties of low energy ion-irradiated acrylonitrilebutadiene rubber. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 443, (2019).
- Celina, M., Kudoh, H., Renk, T. J., Gillen, K. T. & Clough, R. L. Pulsed Ion Beam Irradiation Effects on Surfaces of Polymeric Materials. Polym. Adv. Technol vol. 9 (1998).
- 33. Schilling, F. C., Tonelli,', A. E. & Choll12, A. 1. A 13C NMR Study of the Effect of y-Irradiation on the Chain Dynamics of Poly(ethylene oxide).
- Chmielewski, A. G., Haji-Saeid, M. & Ahmed, S. Progress in radiation processing of polymers. in Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms vol. 236 44–54 (2005).
- 35. Sedlacek, O. et al. The effect of ionizing radiation on biocompatible polymers: From sterilization to radiolysis and hydrogel formation. (2017).
- Zimek, Z., Przybytniak, G., Nowicki, A., Mirkowski, K. & Roman, K. Optimization of electron beam crosslinking for cables. *Radiation Physics and Chemistry* 94, 161–165 (2014).

- 37. Głuszewski, W. CHEMIA RADIACYJNA JAKO ŹRÓDŁO UNIKATOWYCH TECHNOLOGII SYNTEZY I MODYFIKACJI POLIMERÓW Radiation chemistry as a source of unique technologies of synthesis and modification of polymers. vol. 60.
- Elwy, A., Nasr, G. M., Hamza, S. S. & Ibrahim, S. S. MATERIAL BEIIAVIOUR Influence of Gamma Irradiation on the Electrical Conductivity of FEFKBR Loaded with Different Concentrations of Sulphur. Polymer Testing vol. 15 (1996).
- Maria Vinhas, G., Maria Souto-Maior, R., Maria Lapa, C. & Medeiros Bastos de Almeida, Y. Degradation Studies on Plasticized PVC Films Submited to Gamma Radiation 497. Materials Research vol. 6 (2003).
- 40. Assink, R. A., Celina, M., Gillen, K. T., Clough, R. L. & Alam, T. M. *Morphology changes during radiation-thermal degradation of polyethylene and an EPDM copolymer by 13 C NMR spectroscopy.* www.elsevier.nl/locate/polydegstab.
- Ziegler, J. F., Ziegler, M. D. & Biersack, J. P. SRIM The stopping and range of ions in matter (2010). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 268, 1818–1823 (2010).
- 42. Rahnamoun, A. *et al.* Chemical dynamics characteristics of Kapton polyimide damaged by electron beam irradiation. *Polymer (Guildf)* **176**, 135–145 (2019).
- Svorgk, V., Arenholz, E., Rybka ', V. & Hnatowicz ', V. AFM surface morphology investigation of ion beam modified polyimide. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 122, 663–667 (1997).
- 44. Fragal, M. E., Compagnini, G., Torrisi, L. & Puglisi, O. *Ion beam assisted unzipping of PMMA*.
- 45. Herden, V., Klaum• Unzer, S. & Schnabel, W. *Crosslinking of polysilanes by ion beam irradiation*.
- 46. Oth, A. T., Bell, T., Bert Oti, I., Mohai, M. & Zelei, B. Surface modi®cation of polyethylene by low keV ion beams.
- 47. Das, A., Ghosh, G., Dhara, S. & Patnaik, A. ž N beam induced nano-cluster formation in poly 2,6-dimethyl / phenylene oxide thin films. (1999).

- 48. Guzman, L. et al. Polymer surface modification by ion implantation and reactive deposition of transparent films. Surface and Coatings Technology vol. 103 (1998).
- 49. Koh, S.-K. et al. Ar 1 ion irradiation in oxygen environment for improving wettability of polymethylmethacrylate. http://journals.cambridge.org (2015).
- 50. Popok, V., Odzhaev, V., Kozlov, I., Karpovich, I. & Sviridov, D. Ion beam effects in polymer films: Structure evolution of the implanted layer. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B vol. 129 (1997).
- Švorčík V., Miček I., Rybka V., Palmetshofer L. & Hnatowicz V. Ion beam ablation of polytetrafluoroethylene. *Journal of Applied Polymer Science* 1257–1261 (1998).
- Randall, J. N., Flanders, D. C., Economou, N. P., Donnelly, J. P. & Bromley, E. I. High resolution ion beam lithography at large gaps using stencil masks. *Applied Physics Letters* 42, 457–459 (1983).
- 53. Murty, K. Linga. Materials' ageing and degradation in light water reactors : mechanisms and management. 417 (2013).
- Bartoníček, B., Plaček, V. & Hnát, V. Comparison of degradation effects induced by gamma radiation and electron beam radiation in two cable jacketing materials. *Radiation Physics and Chemistry* 76, 857–863 (2007).
- Plaček, V. & Kohout, T. Comparison of cable ageing. *Radiation Physics and Chemistry* 79, 371–374 (2010).
- 56. Celina, M., Clough, R. L. & Jones, G. D. Initiation of polymer degradation via transfer of infectious species. *Polymer Degradation and Stability* **91**, 1036–1044 (2006).
- Clough, R. L. & Gillen, K. T. COMPLEX RADIATION DEGRADATION BEHAVIOR OF PVC MATERIALS UNDER ACCELERATED AGING CONDITIONS*. Radtat. Phys. Chem vol. 22 (1983).
- Ismayil, Ravindrachary, V., Sanjeev, G. & Praveena, S. D. Electron beam induced modifications in the microstructure of PVA/Li2B4O7 polymer films: Positron annihilation study. *Radiation Physics and Chemistry* 151, 69–76 (2018).
- 59. Oka, T. *et al.* Changes to the chemical structure of isotactic-polypropylene induced by ion-beam irradiation. *Radiation Physics and Chemistry* **80**, 278–280 (2011).

- 60. Gowa, T. *et al.* Study on depth profile of heavy ion irradiation effects in poly(tetrafluoroethylene-co-ethylene). *Radiation Physics and Chemistry* 80, 264–267 (2011).
- 61. Grossman, E. & Gouzman, I. Space environment effects on polymers in low earth orbit. in *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* vol. 208 48–57 (2003).
- 62. Woods, R. J. (Robert J. & Pikaev, A. K. (Alekseĭ K. Applied radiation chemistry : radiation processing. 535 (1994).
- 63. Zimek, Z., Przybytniak, G. & Nowicki, A. Optimization of electron beam crosslinking of wire and cable insulation. *Radiation Physics and Chemistry* **81**, 1398–1403 (2012).
- Linde, E., Verardi, L., Pourmand, P., Fabiani, D. & Gedde, U. W. Non-destructive condition monitoring of aged ethylene-propylene copolymer cable insulation samples using dielectric spectroscopy and NMR spectroscopy. *Polymer Testing* 46, 72–78 (2015).
- 65. Gong, Y. *et al.* Comparative study on degradation of ethylene-propylene rubber for nuclear cables from gamma and beta irradiation. *Polymer Testing* **60**, 102–109 (2017).
- Boguski, J. & Przybytniak, G. Benefits and drawbacks of selected condition monitoring methods applied to accelerated radiation aged cable. *Polymer Testing* 53, 197–203 (2016).
- 67. Šarac, T., Quiévy, N., Gusarov, A. & Konstantinović, M. J. Influence of γ-irradiation and temperature on the mechanical properties of EPDM cable insulation. *Radiation Physics and Chemistry* 125, 151–155 (2016).
- Zhao, Q., Li, X. & Gao, J. Aging behavior and mechanism of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) rubber in fluorescent UV/condensation weathering environment. *Polymer Degradation and Stability* 94, 339–343 (2009).
- Linde, E., Verardi, L., Fabiani, D. & Gedde, U. W. Dielectric spectroscopy as a condition monitoring technique for cable insulation based on crosslinked polyethylene. *Polymer Testing* 44, 135–142 (2015).

- Verardi, L., Fabiani, D. & Montanari, G. C. Electrical aging markers for EPR-based low-voltage cable insulation wiring of nuclear power plants. *Radiation Physics and Chemistry* 94, 166–170 (2014).
- Clough, R. L. & Gillen, K. T. RADIATION-THERMAL DEGRADATION OF PE AND PVC: MECHANISM OF SYNERGISM AND DOSE RATE EFFECTS 1. *Radiat Phys Chem* 18, 661–669 (1981).
- Seguchi, T., Tamura, K., Ohshima, T., Shimada, A. & Kudoh, H. Degradation mechanisms of cable insulation materials during radiation-thermal ageing in radiation environment. *Radiation Physics and Chemistry* 80, 268–273 (2011).
- 73. Ahmed, F. S., Shafy, M., Abd El-megeed, A. A. & Hegazi, E. M. The effect of γirradiation on acrylonitrile-butadiene rubber NBR seal materials with different antioxidants. *Materials and Design* **36**, 823–828 (2012).
- 74. NUCLEAR ENERGY AGENCY COMMITTEE ON THE SAFETY OF NUCLEAR INSTALLATIONS Cable Ageing in Nuclear Power Plants Report on the first and second terms (2012-2017) of the NEA Cable Ageing Data and Knowledge (CADAK) Project. (2018).
- 75. Yastrebenetsky Michael & Kharchenko Vyacheslav. Nuclear power plant instrumentation and control systems for safety and security. *Nuclear Power Plant Instrumentation and Control Systems for Safety and Security* 1–450 (2014) doi:10.4018/978-1-4666-5133-3.
- 76. Verardi Luca. Aging of nuclear power plant cables: in search of non-destructive diagnostic quantities. *Dissertation thesis Studiorum Università di Bologna* (2014).
- 77. IAEA Nuclear Energy Series Assessing and Managing Cable Ageing in Nuclear Power Plants. http://www.iaea.org/Publications/index.html (2012).
- 78. Benchmark Analysis for Condition Monitoring Test Techniques of Aged Low Voltage Cables in Nuclear Power Plants Final Results of a Coordinated Research Project IAEA TECDOC SERIES. in (INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2017).
- 79. Hashemian, H. M. Aging management of instrumentation & control sensors in nuclear power plants. *Nuclear Engineering and Design* vol. 240 3781–3790 (2010).

- Liu, S., Veysey, S. W., Fifield, L. S. & Bowler, N. Quantitative analysis of changes in antioxidant in crosslinked polyethylene (XLPE) cable insulation material exposed to heat and gamma radiation. *Polymer Degradation and Stability* 156, 252–258 (2018).
- Bartonicek B, Hnat V & Placek V. Assessment of the insulation degradation of cables used in nuclear power plants. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 151, 423–426 (1999).
- Hashemian, H. M. Ageing of electric cables in light water reactors (LWRs). in Materials Ageing and Degradation in Light Water Reactors: Mechanisms and Management 284–311 (Elsevier Ltd., 2013). doi:10.1533/9780857097453.2.284.
- Bielinski, D. M., Pieczynska, D., Ostaszewska, U. & Jagielski, J. Modification of rubber by ion bombardment. in *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, *Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* vol. 282 141–144 (2012).
- 84. *PVC poly(vinyl chloride)*.
- Allsopp, M. W. & Vianello, G. Poly(Vinyl Chloride). Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (2000) doi:10.1002/14356007.A21_717.
- Wypych, G. Handbook of polymers EPDM. in *Handbook of Polymers* 117–120 (Chem-Tech Publishing, 2012). doi:10.1016/b978-1-895198-47-8.50042-4.
- 87. Ullmann Fritz & Gerhartz Wolfgang. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. (1994).
- 88. Pielichowski, Jan. & Puszyński, Andrzej. Preparatyka polimerów. (2005).
- 89. Pielichowski Jan. Technologia tworzyw sztucznych: skrypt dla studentów. 1980 https://books.google.pl/books?id=ABZamwEACAAJ&dq=ISBN+83-204-2831-9,+OCLC+749536587&hl=pl&sa=X&ved=2ahUKEwi_l-HAvJv4AhXLmosKHbvCAPgQ6AF6BAgDEAE.
- 90. Wapler, M. C. *et al.* Magnetic properties of materials for MR engineering, micro-MR and beyond. *Journal of Magnetic Resonance* **242**, 233–242 (2014).
- 91. Wypych G. Handbook po polymers PTFE. (2012).
- 92. DUPONT. Properties Handbook Teflon PTFE.

- Seentrakoon, B., Junhasavasdikul, B. & Chavasiri, W. Enhanced UV-protection and antibacterial properties of natural rubber/rutile-TiO2 nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability* 98, 566–578 (2013).
- Riba, J. R., González, N., Canals, T. & Cantero, R. Identification of natural rubber samples for high-voltage insulation applications. *Computers and Chemical Engineering* 124, 197–205 (2019).
- 95. Wypych G. Handbook of polymers -NBR. (2012).
- 96. Wypych G. Handbook of polymers SBR. Anal. Appl. Pyrolysis vol. 82 (2012).
- 97. Wstęp do SRIM / TRIM. www.srim.org/SRIM/SRIMPICS/STOPPLOTS.htm.
- 98. SRIM Tutorial 4 Target Damage.
- 99. Stoller, R. E. et al. On the use of SRIM for computing radiation damage exposure. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 310, 75–80 (2013).
- 100. Meyer, O. & Turos, A. LATI'ICE SITE OCCUPATION OF NON-SOLUBLE ELEMENTS IMPLANTED IN METALS.
- Kinchin, G. H. & Pease, R. S. The Displacement of Atoms in Solids by Radiation. *Reports on Progress in Physics* 18, 1 (1955).
- 102. Nordlund Kai et al. Primary Radiation Damage in Materials. Review of Current Understanding and Proposed New Standard Displacement Damage Model to Incorporate in Cascade Defect Production Efficiency and Mixing Effects. https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:46066650 (2015).
- 103. Nordlund, K. *et al.* Improving atomic displacement and replacement calculations with physically realistic damage models. *Nature Communications* **9**, (2018).
- Robinson, M. T. & Torrens, I. M. Computer simulation of atomic-displacement cascades in solids in the binary-collision approximation. *Physical Review B* 9, 5008 (1974).
- Goldstein, J. I. *et al. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. (Springer US, 2003). doi:10.1007/978-1-4615-0215-9.
- 106. Hafner, B. Scanning Electron Microscopy Primer.

- 107. Hafner, B. Energy Dispersive Spectroscopy on the SEM: A Primer.
- Grzybowski, J. M., Khanna, R. K. & Lippincott, E. R. Evidence of ion-pairing in the polarized Raman spectra of a Ba2+ CrO doped KI single crystal. *Journal of Raman Spectroscopy* 4, 25–30 (1975).
- McCreery Richard L. Raman Spectroscopy for Chemical Analysis. John Wiley & Sons (2005).
- 110. Przygocki Władysław. Metody fizyczne badań polimerów. (PWN, 1990).
- Soudani, K., Cerezo, V. & Haddadi, S. Rheological characterization of bitumen modified with waste nitrile rubber (NBR). *Construction and Building Materials* 104, 126–133 (2016).
- 112. Geiger, M. & Scientist, A. Thermal Analysis of Rubbers and Elastomers. (2017).
- 113. Hammond Christopher. *The Basics of Crystallography and Diffraction. Oxford University Press* (2001).
- 114. Luger Peter. Rentgenografia strukturalna monokryształów. (PWN, 1988).
- 115. Oliver, W. C. & Pharr, G. M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *Journal of Materials Research* 19, 3–20 (2004).
- Pharr, G. M. Measurement of mechanical properties by ultra-low load indentation. *Materials Science and Engineering: A* 253, 151–159 (1998).
- 117. Schuh Christopher A. Nanoindentation studies of materials. *Materials today* 9, 32–40 (2006).
- Stachowiak Gwidon W, Batchelor Andrew W & Stachowiak Grażyna B. *Experimental Methods in Tribology*. (Elsevier, 2004).
- Stachowiak Gwidon W & Batchelor Andrew W. *Engineering Tribology*. (Elsevier, 1993).
- Methods of Test for Vulcanized Rubber, Part 1: Tensile Stress-Strain Properties PN-EN ISO 527-1:2020-01.

- Kosińska, A. *et al.* Study of the electrical properties of ion irradiated polymer materials. *Surface and Coatings Technology* 388, (2020).
- Rosado, D., Meléndez-Ortiz, H. I., Ortega, A., Gallardo-Vega, C. & Burillo, G. Modification of poly(tetrafluoroethylene) with polyallylamine by gamma radiation. *Radiation Physics and Chemistry* 172, (2020).
- Henda, R., Wilson, G., Gray-Munro, J., Alshekhli, O. & McDonald, A. M. Preparation of polytetrafluoroethylene by pulsed electron ablation: Deposition and wettability aspects. *Thin Solid Films* 520, 1885–1889 (2012).
- 124. Kwong, H. Y., Wong, M. H., Wong, Y. W. & Wong, K. H. Superhydrophobicity of polytetrafluoroethylene thin film fabricated by pulsed laser deposition. *Applied Surface Science* 253, 8841–8845 (2007).
- 125. Norton, M. G., Jiang ', W., Dickinson, J. T. & Hipps ', K. W. Pulsed laser ablation and deposition of fluorocarbon polymers.
- 126. Piwowarczyk, J. *et al.* XPS and FTIR studies of polytetrafluoroethylene thin films obtained by physical methods. *Polymers (Basel)* **11**, (2019).
- 127. Wang, S., Li, J., Suo, J. & Luo, T. Surface modification of porous poly(tetrafluoraethylene) film by a simple chemical oxidation treatment. *Applied Surface Science* 256, 2293–2298 (2010).
- 128. Mohammadian-Kohol, M., Asgari, M. & Shakur, H. R. Effect of gamma irradiation on the structural, mechanical and optical properties of polytetrafluoroethylene sheet. *Radiation Physics and Chemistry* 145, 11–18 (2018).
- 129. Lappan, U., Geiûler, U. & Lunkwitz, K. Changes in the chemical structure of polytetra⁻uoroethylene induced by electron beam irradiation in the molten state. www.elsevier.com/locate/radphyschem.
- 130. Wu, Y. et al. The degradation behavior and mechanism of polytetrafluoroethylene under low energy proton irradiation. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 430, 47–53 (2018).
- Tikka, H. K., Suvanto, M. & Pakkanen, T. A. Soiling of pure PVC studied by FTIR, optical microscopy, and AFM. *Journal of Colloid and Interface Science* 273, 388–393 (2004).

- Ramesh, S., Leen, K. H., Kumutha, K. & Arof, A. K. FTIR studies of PVC/PMMA blend based polymer electrolytes. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 66, 1237–1242 (2007).
- Giannoukos, K. & Salonitis, K. Study of the mechanism of friction on functionally active tribological Polyvinyl Chloride (PVC) – Aggregate composite surfaces. *Tribology International* 141, (2020).
- 134. Celina, M., Ottesen, "D K, Gillen, K. T. & Clough, R. L. F'TIR emission spectroscopy applied to polymer degradation. Polymer Degradation and Stability vol. 58 (1997).
- Rybiński, P., Janowska, G. & Plis, A. Thermal properties and flammability of ethylenevinyl acetate rubbers (EVM) and their cross-linked blends with nitrile rubber (NBR). *Thermochimica Acta* 568, 104–114 (2013).
- Hacioğlu, F., Özdemir, T., Çavdar, S. & Usanmaz, A. Possible use of EPDM in radioactive waste disposal: Long term low dose rate and short term high dose rate irradiation in aquatic and atmospheric environment. *Radiation Physics and Chemistry* 83, 122–130 (2013).
- 137. Pourmand, P. *et al.* Effect of gamma radiation on carbon-black-filled EPDM seals in water and air. *Polymer Degradation and Stability* **146**, 184–191 (2017).
- Li, C., Ding, Y., Yang, Z., Yuan, Z. & Ye, L. Compressive stress-thermo oxidative ageing behaviour and mechanism of EPDM rubber gaskets for sealing resilience assessment. *Polymer Testing* 84, (2020).
- Liu, J., Li, X., Xu, L. & Zhang, P. Investigation of aging behavior and mechanism of nitrile-butadiene rubber (NBR) in the accelerated thermal aging environment. *Polymer Testing* 54, 59–66 (2016).
- 140. Gunasekaran, S., Natarajan, R. K. & Kala, A. FTIR spectra and mechanical strength analysis of some selected rubber derivatives. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular* and Biomolecular Spectroscopy 68, 323–330 (2007).
- 141. Zhang, J. *et al.* Thermal-oxidative aging behaviors of shape memory nitrile butadiene rubber composite with dual crosslinking networks. *Polymer Degradation and Stability* 179, (2020).

- 142. Laskowska, A. *et al.* Ionic elastomers based on carboxylated nitrile rubber (XNBR) and magnesium aluminum layered double hydroxide (hydrotalcite). *Express Polymer Letters* 8, 374–386 (2014).
- 143. Pongsathit, S. & Pattamaprom, C. Irradiation grafting of natural rubber latex with maleic anhydride and its compatibilization of poly(lactic acid)/natural rubber blends. *Radiation Physics and Chemistry* 144, 13–20 (2018).
- Najwa Thajudin, N. L., Zainol, M. H. & Shuib, R. K. Intrinsic room temperature selfhealing natural rubber based on metal thiolate ionic network. *Polymer Testing* 93, (2021).
- 145. Wei, X. *et al.* Studying the mechanisms of natural rubber pyrolysis gas generation using RMD simulations and TG-FTIR experiments. *Energy Conversion and Management* 189, 143–152 (2019).
- 146. Martínez-Barrera, G., López, H., Castaño, V. M. & Rodríguez, R. Studies on the rubber phase stability in gamma irradiated polystyrene-SBR blends by using FT-IR and Raman spectroscopy. *Radiation Physics and Chemistry* 69, 155–162 (2004).
- 147. Fernández-Berridi, M. J., González, N., Mugica, A. & Bernicot, C. Pyrolysis-FTIR and TGA techniques as tools in the characterization of blends of natural rubber and SBR. *Thermochimica Acta* 444, 65–70 (2006).
- 148. Yin, D. H., Zhang, Y., Peng, Z. L. & Zhang, Y. X. A comparison between the SBR vulcanizates reinforced by magnesium methacrylate added directly or prepared in situ. www.elsevier.com/locate/europolj.
- 149. Wyszkowska, E. *et al.* Functional properties of poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) gasket working in nuclear reactor conditions. *Journal of Molecular Structure* 1157, 306–311 (2018).
- 150. Wypych G. Handbook of polymers PVC poly(vinyl chloride). (2012).
- Solodovnichenko, V. S. *et al.* Synthesis of Carbon Materials by the Short-term Mechanochemical Activation of Polyvinyl Chloride. in *Procedia Engineering* vol. 152 747–752 (Elsevier Ltd, 2016).

- Gilbert, M., Ho, K. C., Hitt, D. J. & Vrsaljko, D. Assessment of PVC stabilisation using hydrotalcites - Raman spectroscopy and other techniques. *Polymer Degradation and Stability* 98, 1537–1547 (2013).
- 153. Campi, F. *et al.* A study of the behavior of bi-oriented PVC exposed to ionizing radiation and its possible use in nuclear applications. *Radiation Physics and Chemistry* 99, 86–91 (2014).
- Ludwig, V. *et al.* Analysis by Raman and infrared spectroscopy combined with theoretical studies on the identification of plasticizer in PVC films. *Vib Spectrosc* 98, 134–138 (2018).
- 155. ELLAHIt, S., Hester, R. E. & J Williams, K. P. *Waveguide resonance Raman spectroscopy of degraded PVC*. vol. 51 (1995).
- Healey, A. M., Hendra, P. J. & West, Y. D. A Fourier-transform Raman study of the strain-induced crystallization and cold crystallization of natural rubber. vol. 37 (1996).
- 157. Prasertsri, S., Lagarde, F., Rattanasom, N., Sirisinha, C. & Daniel, P. Raman spectroscopy and thermal analysis of gum and silica-filled NR/SBR blends prepared from latex system. *Polymer Testing* **32**, 852–861 (2013).
- Guenoun, G., Faou, J. Y., Régnier, G., Schmitt, N. & Roux, S. PTFE crystallization mechanisms: Insight from calorimetric and dilatometric experiments. *Polymer (Guildf)* 193, (2020).
- 159. Henri, V., Dantras, E., Lacabanne, C., Dieudonne, A. & Koliatene, F. Thermal ageing of PTFE in the melted state: Influence of interdiffusion on the physicochemical structure. *Polymer Degradation and Stability* **171**, (2020).
- Altenhofen Da Silva, M., Adeodato Vieira, M. G., Gomes Maumoto, A. C. & Beppu, M. M. Polyvinylchloride (PVC) and natural rubber films plasticized with a natural polymeric plasticizer obtained through polyesterification of rice fatty acid. *Polymer Testing* 30, 478–484 (2011).
- Najafi, V. & Abdollahi, H. Internally plasticized PVC by four different green plasticizer compounds. *European Polymer Journal* 128, (2020).

- 162. Yong, M., Zhang, Y., Sun, S. & Liu, W. Properties of polyvinyl chloride (PVC) ultrafiltration membrane improved by lignin: Hydrophilicity and antifouling. *Journal of Membrane Science* 575, 50–59 (2019).
- Mendizabal, E., Cruz, L., Jasso, C. F., Burillo, G. & Dakin, V. I. RADIATION CROSSLINKING OF HIGHLY PLASTICIZED PVC. Radiat. Phys. Chem vol. 47 (1996).
- 164. Balaji, A. B., Ratnam, C. T., Khalid, M. & Walvekar, R. Effect of electron beam irradiation on thermal and crystallization behavior of PP/EPDM blend. *Radiation Physics and Chemistry* 141, 179–189 (2017).
- Rybiński, P., Kucharska-Jastrząbek, A. & Janowska, G. Thermal properties of diene elastomers. *Polymer Science - Series B* 56, 477–486 (2014).
- 166. Jang, J., Kawazoe, M. & Yoshida, H. Characterization of Phase Separated Structure and Interface in SBR/NBR blend by AFM and DSC. (2012).
- 167. de Falco, A., Lamanna, M., Goyanes, S., Daccorso, N. B. & Fascio, M. L. Thermomechanical behavior of SBR reinforced with nanotubes functionalized with polyvinylpyridine. in *Physica B: Condensed Matter* vol. 407 3175–3177 (2012).
- Li S.T., Arenholz E., Heitz J. & Bäuerle D. Pulsed-laser deposition of crystalline Teflon (PTFE) films. *Applied Surface Science* 125, 17–22 (1998).
- Zhao, Y. & Zou, M. Experimental investigation of the wear mechanisms of thin PDA/PTFE coatings. *Progress in Organic Coatings* 137, (2019).
- Mammi, M. & Nardi, V. Mesomorphic and Crystalline States in Polyvinyl Chloride by X-Ray Diffraction. *Nature 1963 199:4890* 199, 247–249 (1963).
- 171. Gilbert, M., Ross, D. H. & Bowen, A. X-ray pole figures for oriented PVC.
- Akhlaghi, S. *et al.* Effect of zinc oxide nanoparticles on isothermal cure kinetics, morphology and mechanical properties of EPDM rubber. *Thermochimica Acta* 527, 91–98 (2012).
- 173. Mohamed, R. M., EL-Nemr, K. F. & Raslan, H. A. Properties of ethylene propylene diene rubber/white and black filler composites cured by gamma radiation in presence

of sorbic acid. *Journal of Macromolecular Science* (2019) doi:10.1080/10601325.2019.1581574.

- 174. Radi, H., Hussein, R. & Afify, T. A. Efficient method for enhancement of physicomechanical properties of γ-irradiated nitrile rubber (NBR)/CuO nanoparticles. *Journal* of Molecular Structure vol. 1197 204–209 (2019).
- 175. Habib, N., Woei Chieng, B., Mazlan, N. & Rashid, U. Elastomeric Nanocomposite Based on Exfoliated Graphene Oxide and Its Characteristics without Vulcanization Electrodeposition of Polypyrrole and Reduced Graphene Oxide onto Carbon Bundle Fibre as Electrode for Supercapacitor View project. https://www.researchgate.net/publication/342115901.
- 176. Wei, K. K., Leng, T. P., Keat, Y. C., Osman, H. & Rasidi, M. S. M. The potential of natural rubber (NR) in controlling morphology in two-matrix epoxy/NR/graphene nano-platelets (GNP) systems. *Polymer Testing* 77, (2019).
- 177. Zhang, Y. *et al.* Characterization of kaolinite/styrene butadiene rubber composite: Mechanical properties and thermal stability. *Applied Clay Science* 124–125, 167–174 (2016).
- Pelegri, A. A. & Huang, X. Nanoindentation on soft film/hard substrate and hard film/soft substrate material systems with finite element analysis. *Composites Science and Technology* 68, 147–155 (2008).
- 179. Chai, L. *et al.* Influence of the gamma irradiation dose on tribological property of polytetrafluoroethylene. *Tribology International* **144**, (2020).
- 180. Nowicki, M., Richter, A., Wolf, B. & Kaczmarek, H. Nanoscale mechanical properties of polymers irradiated by UV. *Polymer (Guildf)* **44**, 6599–6606 (2003).
- 181. Peng, T. *et al.* Design of PP/EPDM/NBR TPVs with tunable mechanical properties via regulating the core-shell structure. *Polymer Testing* **90**, (2020).
- 182. Shu, R., Shen, R. & Liu, J. Experimental investigation of the mechanical properties of PTFE scrims under high temperature conditions. *Engineering Failure Analysis* 122, (2021).
- Lanlan, Z., Yingying, Z., Wei, S., Junhao, X. & Jigang, X. A nonlinear damage constitutive model of PVC coated fabrics. *Structures* 30, 368–377 (2021).

- 184. Ahmadi, S. J., Huang, Y. D., Ren, N., Mohaddespour, A. & Ahmadi-Brooghani, S. Y. The comparison of EPDM/clay nanocomposites and conventional composites in exposure of gamma irradiation. *Composites Science and Technology* 69, 997–1003 (2009).
- Zhao, Q., Li, X. & Gao, J. Aging of ethylene–propylene–diene monomer (EPDM) in artificial weathering environment. *Polymer Degradation and Stability* 92, 1841–1846 (2007).
- 186. Mohamed, M. A., Shaltout, N. A. & el Miligy, A. A. The effect of gamma irradiation and particle size of CaCO3 on the properties of HDPE/EPDM blends. *Arabian Journal* of Chemistry 4, 71–77 (2011).
- 187. Yasin, T., Ahmed, S., Yoshii, F. & Makuuchi, K. R adiation vulcanization of acrylonitrile-butadiene rubber with polyfunctional monomers. Reactive & Functional Polymers vol. 53 www.elsevier.com/locate/react (2002).
- Dubey, K. A. *et al.* Radiation effects on SBR-EPDM blends: A correlation with blend morphology. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* 44, 1676–1689 (2006).
- Maciejewska, M. & Zaborski, M. Thermal analysis and mechanical methods applied to studying properties of SBR compounds containing ionic liquids. *Polymer Testing* 61, 349–363 (2017).
- Abdel-Hakim, A., El-Basheer, T. M. & Abdelkhalik, A. Mechanical, acoustical and flammability properties of SBR and SBR-PU foam layered structure. *Polymer Testing* 88, (2020).
- Bowden Frank Philip & Tabor David. *The Friction and Lubrication of Solids*. (Oxford University Press, 2001).
- 192. Kosinska, A. *et al.* Functional characteristics of ion-irradiated elastomers used as insulation materials: Comparison between mechanical and electrical properties. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 473, 6–9 (2020).