



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

DISERTAČNÍ PRÁCE

Výzkum možností nových metod měření tvrdosti polymerů

Research of New Methods of Polymer Hardness Testing

Ing. Martin Ovsík

Program: P3909 Procesní inženýrství

Obor: 3909V013 Nástroje a procesy

Školitel: doc. Ing. David Maňas, Ph.D.

Zlín 2013

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych na tomto místě poděkoval mému školiteli doc. Ing. Davidovi Maňasovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady a obětavý přístup při řešení disertační práce a absolvování doktorského studia.

Rád bych také poděkoval doc. Ing. Miroslavu Maňasovi, CSc. a Ing. Michalu Staňkovi, Ph.D. za cenné připomínky, rady a pomoc při zpracování této práce. Mé poděkování patří také zaměstnancům Fakulty technologické a především zaměstnancům Ústavu výrobního inženýrství FT UTB ve Zlíně.

Upřímné poděkování také patří mé rodině za trvalou morální i materiální podporu, kterou mi poskytovala během celého studia.

ABSTRAKT

Disertační práce se zabývá výzkumem možností využití nových indentačních metod pro hlubší charakterizaci mechanického chování polymerů. Pro měření a zkoumání vlastností, jako jsou vtisková tvrdost, vtiskový modul, vtiskové tečení a deformační práci při vtisku indentoru, byla využita metoda Instrumentované zkoušky tvrdosti DSI (Depth Sensing Indentation). K posouzení možností využití Instrumentované zkoušky tvrdosti byly studovány vlastnosti základních polymerů a polymerů modifikovaných ozařováním. Byly studovány změny vlastností v závislosti na aplikované dávce záření.

Klíčová slova: mikrotvrdost, Instrumentovaná zkouška tvrdosti (DSI), mechanické vlastnosti, radiační síťování, modifikace polymerů, beta záření

ABSTRACT

The doctoral thesis deals with research of possible utilization of new indentation methods for deeper characterization of polymer's mechanical behavior. The depth sensing indentation method (DSI) has been used for a measuring and investigating of polymer properties such as indentation hardness, indentation modulus, indentation creep and deformation work during indenter indentation. Properties of basic polymers and polymers modified by irradiation were studied for assessment of possible utilization of instrumented hardness test. Dependence of properties changes on applied irradiation dose was studied.

Keywords: microhardness, Depth Sensing Indentation (DSI), mechanical properties, radiation cross-linking, modification of polymers, beta rays

OBSAH

ÚVOD	21
1 POLYMERNÍ MATERIÁLY	25
1.1 ROZDĚLENÍ POLYMERŮ	25
1.2 POLYOLEFINY	29
1.2.1 Polyetylen (PE).....	29
1.2.2 Polypropylen (PP).....	31
2 MODIFIKACE VLASTNOSTÍ POLYMERŮ	34
2.1 FYZIKÁLNÍ MODIFIKACE.....	34
2.2 MECHANOCHEMICKÁ MODIFIKACE	34
2.3 CHEMICKÉ MODIFIKACE	35
3 SÍŤOVÁNÍ POLYMERŮ	36
3.1 ZPŮSOBY TVORBY SÍŤE	36
3.2 SÍŤOVACÍ PROSTŘEDKY	37
3.3 IONIZAČNÍ ZÁŘENÍ.....	38
3.3.1 Rozdělení ionizačního záření.....	39
3.3.2 Měrné jednotky charakterizující ionizační záření	39
3.3.3 Využití ionizačního záření v praxi.....	40
3.4 RADIAČNÍ SÍŤOVÁNÍ POLYMERŮ.....	40
3.4.1 Princip radiačního síťování.....	41
3.4.2 Síťování pomocí záření beta.....	42
3.4.3 Síťování pomocí záření gama	42
3.4.4 Rozdíl mezi beta a gama zářením.....	43
3.4.5 Vliv radiačního síťování na vlastnosti polymerů	44
3.4.6 Radiačně síťovatelné polymery	45
3.4.7 Radiační síťování polyolefinů	46
3.4.8 Radiační síťování polyetylenů.....	47
3.4.9 Radiační síťování polypropylenu	47
4 METODY MĚŘENÍ TVRDOSTI	48
4.1 INDENTAČNÍ ZKOUŠKY TVRDOSTI.....	49
4.1.1 Zkouška tvrdosti podle Brinella	49
4.1.2 Zkouška tvrdosti podle Rockwella	51
4.1.3 Zkouška tvrdosti podle Vickerse	52
4.1.4 Zkouška tvrdosti podle Berkoviche.....	54
4.1.5 Zkouška tvrdosti podle Knoopu.....	55
5 INSTRUMENTOVANÁ ZKOUŠKA TVRDOSTI - DSL	57
5.1 METODY ZPRACOVÁNÍ INDENTAČNÍCH DAT	58
5.1.1 Metoda Doernera a Nixe.....	59
5.1.2 Metoda Olivera a Pharra - multibodová	60

5.1.3	Metoda Fielda a Swaina - dvoubodová.....	61
5.2	INDENTAČNÍ KŘIVKY	63
5.3	STANOVENÍ PARAMETRŮ	66
5.3.1	Tvrdost.....	67
5.3.2	Modul pružnosti	68
5.3.3	Vtiskové tečení.....	69
5.3.4	Vtisková relaxace	69
5.3.5	Deformační práce	70
5.4	FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ PŘESNOST INDENTAČNÍHO MĚŘENÍ.....	71
5.4.1	Kolísání teploty	71
5.4.2	Určení bodu prvního dotyku indentoru	72
5.4.3	Poddajnost měřicího přístroje	72
5.4.4	Geometrie indentoru.....	72
5.4.5	Tvar vtisku.....	73
5.4.6	Vliv velikosti vtisku (ISE)	75
5.4.7	Jakost povrchu vzorku.....	76
5.4.8	Zbytkové napětí.....	77
5.4.9	Vliv substrátu	78
6	SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY.....	83
7	CÍL DISERTAČNÍ PRÁCE	85
8	ZVOLENÉ METODY ZPRACOVÁNÍ	86
8.1	VÝBĚR POLYMERNÍHO MATERIÁLU.....	86
8.1.1	Polypropylen (PP)	86
8.1.2	Polyetylen (LDPE, HDPE).....	86
8.2	PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH TĚLES.....	87
8.2.1	Procesní parametry	88
8.3	OZAŘOVÁNÍ ZKUŠEBNÍCH TĚLES.....	89
8.4	INSTRUMENTOVANÁ ZKOUŠKA TVRDOSTI.....	90
8.5	ŘEZÁNÍ A LEŠTĚNÍ VZORKŮ	91
8.5.1	Řezání vzorků.....	92
8.5.2	Leštění vzorků	92
8.6	MĚŘENÍ STRUKTURY	93
8.6.1	Gelová zkouška	93
8.6.2	Širokouhlá rentgenová difrakce	93
8.6.3	Mikrotomové řezy	94
8.6.4	Ramanova spektroskopie	94
9	HLAVNÍ VÝSLEDKY PRÁCE	95

9.1	TVRDOTA PODLE VICKERSE (Z OBRAZU VTISKU)	96
9.2	INSTRUMENTOVANÁ ZKOUŠKA TVRDOTI (DSI)	99
9.3	MĚŘENÍ MIKRO-MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ METODOU DSI PŘI ZATÍŽENÍ 1N.....	99
9.3.1	Vtisková tvrdost H_{IT} , Vickersova tvrdost.....	105
9.3.2	Vtiskový modul E_{IT}	108
9.3.3	Deformační práce.....	112
9.3.4	Vtiskové tečení (creep) C_{IT}	115
9.4	MĚŘENÍ MIKRO-MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ V RŮZNÝCH VZDÁLENOSTECH OD POVRCHU VZORKŮ	121
9.4.1	Vtisková tvrdost H_{IT}	122
9.4.2	Vtiskový modul E_{IT}	126
9.4.3	Deformační práce.....	129
9.5	POROVNÁNÍ MIKRO-MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ PŘI RŮZNÝCH ZATĚŽUJÍCÍCH SILÁCH	134
9.5.1	Vtisková tvrdost H_{IT} při různých zatěžujících silách	139
9.5.2	Vtisková modul E_{IT} při různých zatěžujících silách.....	142
9.5.3	Koeficient zpětné deformace n_{IT} při různých zatěžujících silách	144
9.6	STRUKTURNÍ VLASTNOSTI.....	147
9.6.1	Gelová zkouška.....	147
9.6.2	Širokoúhlá rentgenová difrakce.....	151
9.6.3	Snímky mikroskopu zhotovené na mikrotomových řezech	156
9.6.4	Ramanova spektroskopie	160
10	PŘÍNOS PRÁCE PRO VĚDU A PRAXI	163
11	ZÁVĚR.....	164
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	167
	SEZNAM PUBLIKACÍ AUTORA	173
	CV AUTORA.....	177

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1.1 Rozdělení polymerů</i>	25
<i>Obr. 1.2 Struktura polymerů</i>	26
<i>Obr. 1.3 Struktura polymerů a) lineární; b) rozvětvená;</i>	26
<i>Obr. 1.4 Struktura kopolymerů- a) náhodná;</i>	27
<i>Obr. 1.5 Semikrystalický polymer [86]</i>	28
<i>Obr. 1.6 Strukturní vzorec a molekula etylenu C₂H₄ [17]</i>	29
<i>Obr. 1.7 Strukturní vzorec a molekula polypropylenu [17]</i>	31
<i>Obr. 3.1 Aktivátory síťování – a) triallylcyanuran (TAC),</i>	38
<i>Obr. 3.2 Princip radiačního síťování [19]</i>	41
<i>Obr. 3.3 Síťování pomocí záření beta [19]</i>	42
<i>Obr. 3.4 Síťování pomocí záření gama [19]</i>	43
<i>Obr. 3.5 Schopnost pronikání beta a gama záření [19]</i>	43
<i>Obr. 3.6 Vlastnosti polymerů v závislosti na dávce ozáření</i>	45
<i>Obr. 3.7 Radiačně síťovatelné polymery [19]</i>	45
<i>Obr. 4.1 Zkouška podle Brinella [29]</i>	50
<i>Obr. 4.2 Zkouška podle Rockwella [29]</i>	51
<i>Obr. 4.3 Výběr úhlu Vickersova jehlanu [1]</i>	53
<i>Obr. 4.4 Zkouška podle Vickerse [29]</i>	53
<i>Obr. 4.5 Zkouška podle Berkoviche [24]</i>	55
<i>Obr. 4.6 Zkouška podle Knoopova [24]</i>	55
<i>Obr. 4.7 Schematické znázornění projekční plochy Knoopova indentoru</i>	56
<i>Obr. 5.1 Indentační křivka (a), časovým diagramem indentační</i>	57
<i>Obr. 5.2 Průběh zatěžování a odlehčování indentoru: a) zatížení,</i>	58
<i>Obr. 5.3 Schematické znázornění hloubky vtisku [30]</i>	59
<i>Obr. 5.4 Indentační křivka [69]</i>	60
<i>Obr. 5.5 Indentační křivka</i>	62
<i>Obr. 5.6 Nespojitý průběh indentačních křivek</i>	63
<i>Obr. 5.7 Závislost zatížení – čas (a), hloubka průniku – čas (b)</i>	64
<i>Obr. 5.8 Charakteristické tvary indentačních křivek pro různé materiály</i>	65
<i>Obr. 5.9 Indentační křivka [69]</i>	66
<i>Obr. 5.10 Schéma zatěžování a odlehčování [16]</i>	66
<i>Obr. 5.11 Vyjádření vtiskového tečení [16]</i>	69
<i>Obr. 5.12 Vyjádření vtiskové relaxace [16]</i>	70
<i>Obr. 5.13 Indentační křivka – deformační práce [16]</i>	70
<i>Obr. 5.14 Tvar vtisku, (a) nakupení okraje vtisku (pile-up),</i>	74
<i>Obr. 5.15 Schéma efektu sink-in (a) a pile-up (b) [79]</i>	74
<i>Obr. 5.16 Hodnocení efektu pile-up a sink-in [69]</i>	75
<i>Obr. 5.17 Povrchové trhliny [68]</i>	78
<i>Obr. 8.1 Vstřikovací stroj ARBURG ALLROUNDER 420 C</i>	87
<i>Obr. 8.2 Rozměry zkušebního tělesa</i>	87
<i>Obr. 8.3 Linka na ozařování</i>	90
<i>Obr. 8.4 Mikrotvrdoměr – Micro Combi Tester</i>	91

<i>Obr. 8.5 Přesná automatická pila BUEHLER IsoMet 4000</i>	92
<i>Obr. 8.6 Leštička BUEHLER EcoMet 250 PRO</i>	93
<i>Obr. 8.7 Rotační mikrotom Leica RM 2255</i>	94
<i>Obr. 8.8 Ramanova spektroskopie.....</i>	94
<i>Obr. 9.1 Obrazy vtisků zkušebního tělesa bez vnitřní napjatosti</i>	96
<i>Obr. 9.2 Obrazy vtisků zkušebního tělesa s vnitřní napjatosti</i>	97
<i>Obr. 9.3 Obrazy vtisků do amorfního polymeru PMMA</i>	97
<i>Obr. 9.4 Obrazy vtisků do semikrystalického polymeru PP</i>	98
<i>Obr. 9.5 Obrazy vtisků do semikrystalického polymerů PB(a) a PA(b)</i>	98
<i>Obr. 9.6 Závislost indentační síly na indentační hloubce - PP + TAIC</i>	100
<i>Obr. 9.7 Závislost indentační hloubky na čase indentace - PP + TAIC</i>	100
<i>Obr. 9.8 Závislost indentační síly na indentační hloubce - PP plněný + TAIC.....</i>	101
<i>Obr. 9.9 Závislost indentační hloubky na čase indentace - PP plněný + TAIC.....</i>	101
<i>Obr. 9.10 Závislost indentační síly na indentační hloubce - PP.....</i>	102
<i>Obr. 9.11 Závislost indentační hloubky na čase indentace - PP.....</i>	102
<i>Obr. 9.12 Závislost indentační síly na indentační hloubce - HDPE.....</i>	103
<i>Obr. 9.13 Závislost indentační hloubky na čase indentace - HDPE.....</i>	103
<i>Obr. 9.14 Závislost indentační síly na indentační hloubce - LDPE.....</i>	104
<i>Obr. 9.15 Závislost indentační hloubky na čase indentace - LDPE</i>	104
<i>Obr. 9.16 Vtisková tvrdost a Vickersova tvrdost - PP + TAIC</i>	105
<i>Obr. 9.17 Vtisková tvrdost a Vickersova tvrdost - PP plněný + TAIC</i>	106
<i>Obr. 9.18 Vtisková tvrdost a Vickersova tvrdost- PP.....</i>	107
<i>Obr. 9.19 Vtisková tvrdost a Vickersova tvrdost - HDPE.....</i>	107
<i>Obr. 9.20 Vtisková tvrdost a Vickersova tvrdost - LDPE</i>	108
<i>Obr. 9.21 Vtiskový modul - PP+ TAIC</i>	109
<i>Obr. 9.22 Vtiskový modul - PP plněný + TAIC.....</i>	109
<i>Obr. 9.23 Vtiskový modul - PP.....</i>	110
<i>Obr. 9.24 Vtiskový modul - HDPE</i>	111
<i>Obr. 9.25 Vtiskový modul – LDPE</i>	111
<i>Obr. 9.26 Deformační práce - PP + TAIC.....</i>	112
<i>Obr. 9.27 Deformační práce - PP plněný + TAIC</i>	113
<i>Obr. 9.28 Deformační práce - PP</i>	114
<i>Obr. 9.29 Deformační práce - HDPE</i>	114
<i>Obr. 9.30 Deformační práce - LDPE</i>	115
<i>Obr. 9.31 Indentační křivky - vtiskové tečení - PP + TAIC</i>	116
<i>Obr. 9.32 vtiskové tečení - PP + TAIC.....</i>	116
<i>Obr. 9.33 Indentační křivky - vtiskové tečení - PP plněný + TAIC</i>	117
<i>Obr. 9.34 Vtiskové tečení - PP plněný skelným vláknem + TAIC.....</i>	118
<i>Obr. 9.35 Indentační křivky - vtiskové tečení - PP.....</i>	118
<i>Obr. 9.36 Vtiskové tečení - PP</i>	119
<i>Obr. 9.37 Indentační křivky - vtiskové tečení - HDPE.....</i>	119

<i>Obr. 9.38 Vtiskové tečení - HDPE</i>	120
<i>Obr. 9.39 Indentační křivky - vtiskové tečení - LDPE</i>	120
<i>Obr. 9.40 Vtiskové tečení - LDPE</i>	121
<i>Obr. 9.41 Schéma testu mikrotvrdosti napříč průřezem tělesa</i>	122
<i>Obr. 9.42 Vtisková tvrdost vs vzdálenost - PP + TAIC</i>	122
<i>Obr. 9.43 Vtisková tvrdost vs vzdálenost - PP plněný + TAIC</i>	123
<i>Obr. 9.44 Vtiskové tvrdost vs vzdálenost - PP</i>	124
<i>Obr. 9.45 Vtisková tvrdost vs vzdálenost - HDPE</i>	124
<i>Obr. 9.46 Vtisková tvrdost vs vzdálenost - LDPE</i>	125
<i>Obr. 9.47 Vtiskový modul vs vzdálenost - PP + TAIC</i>	126
<i>Obr. 9.48 Vtiskový modul vs vzdálenost - PP plněný + TAIC</i>	126
<i>Obr. 9.49 Vtiskový modul vs vzdálenost - PP</i>	127
<i>Obr. 9.50 Vtiskový modul vs vzdálenost - HDPE</i>	127
<i>Obr. 9.51 Vtiskový modul vs vzdálenost – LDPE</i>	128
<i>Obr. 9.52 Elastická deformační práce vs vzdálenost - PP + TAIC</i>	129
<i>Obr. 9.53 Plastická deformační práce vs vzdálenost - PP + TAIC</i>	129
<i>Obr. 9.54 Elastická deformační práce vs vzdálenost - PP plněný + TAIC</i> ..	130
<i>Obr. 9.55 Plastická deformační práce vs vzdálenost - PP plněný + TAIC</i> ..	130
<i>Obr. 9.56 Elastická deformační práce vs vzdálenost - PP</i>	131
<i>Obr. 9.57 Plastická deformační práce vs vzdálenost - PP</i>	131
<i>Obr. 9.58 Elastická deformační práce vs vzdálenost - HDPE</i>	132
<i>Obr. 9.59 Plastická deformační práce vs vzdálenost – HDPE</i>	132
<i>Obr. 9.60 Elastická deformační práce vs vzdálenost - LDPE</i>	133
<i>Obr. 9.61 Plastická deformační práce vs vzdálenost - LDPE</i>	133
<i>Obr. 9.62 Indentační křivky při různých zatížení – PP + TAIC</i>	134
<i>Obr. 9.63 Indentační křivky při různých zatížení – PP + TAIC</i>	135
<i>Obr. 9.64 Indentační křivky při různých zatížení – PP plněný + TAIC</i>	135
<i>Obr. 9.65 Indentační křivky při různých zatížení – PP plněný + TAIC</i>	136
<i>Obr. 9.66 Indentační křivky při různých zatížení – PP</i>	136
<i>Obr. 9.67 Indentační křivky při různých zatížení – PP</i>	137
<i>Obr. 9.68 Indentační křivky při různých zatížení – HDPE</i>	137
<i>Obr. 9.69 Indentační křivky při různých zatížení – HDPE</i>	138
<i>Obr. 9.70 Indentační křivky při různých zatížení – LDPE</i>	138
<i>Obr. 9.71 Indentační křivky při různých zatížení – LDPE</i>	139
<i>Obr. 9.72 Vtisková tvrdost při různých zatížení – PP + TAIC</i>	139
<i>Obr. 9.73 Vtisková tvrdost při různých zatížení – PP plněný + TAIC</i>	140
<i>Obr. 9.74 Vtisková tvrdost při různých zatížení – PP</i>	140
<i>Obr. 9.75 Vtisková tvrdost při různých zatížení – HDPE</i>	141
<i>Obr. 9.76 Vtisková tvrdost při různých zatížení – LDPE</i>	141
<i>Obr. 9.77 Vtiskový modul při různých zatížení – PP + TAIC</i>	142
<i>Obr. 9.78 Vtiskový modul při různých zatížení – PP plněný + TAIC</i>	142
<i>Obr. 9.79 Vtiskový modul při různých zatížení – PP</i>	143
<i>Obr. 9.80 Vtiskový modul při různých zatížení – HDPE</i>	143

<i>Obr. 9.81 Vtiskový modul při různých zatížení – LDPE</i>	144
<i>Obr. 9.82 Koeficient zpětné deformace při různých zatížení – PP + TAIC ..</i>	144
<i>Obr. 9.83 Koeficient zpětné deformace – PP plněný + TAIC</i>	145
<i>Obr. 9.84 Koeficient zpětné deformace při různých zatížení – PP</i>	145
<i>Obr. 9.85 Koeficient zpětné deformace při různých zatížení – HDPE.....</i>	146
<i>Obr. 9.86 Koeficient zpětné deformace při různých zatížení – LDPE</i>	146
<i>Obr. 9.87 Obsah Gelu PP + TAIC</i>	147
<i>Obr. 9.88 Vtisková tvrdost a obsah gelu – PP + TAIC</i>	147
<i>Obr. 9.89 Obsah gelu - PP plněný skelnými vlákny + TAIC</i>	148
<i>Obr. 9.90 Vtisková tvrdost a obsah gelu – PP plněný + TAIC</i>	148
<i>Obr. 9.91 Obsah gelu - HDPE</i>	149
<i>Obr. 9.92 Vtisková tvrdost a obsah gelu – HDPE.....</i>	149
<i>Obr. 9.93 Obsah gelu - LDPE</i>	150
<i>Obr. 9.94 Vtisková tvrdost a obsah gelu - LDPE.....</i>	150
<i>Obr. 9.95 Širokoúhlá rentgenová difrakce – PP + TAIC.....</i>	151
<i>Obr. 9.96 Krystalinita – PP + TAIC</i>	152
<i>Obr. 9.97 Širokoúhlá rentgenová difrakce – PP plněný + TAIC.....</i>	152
<i>Obr. 9.98 Krystalinita – PP plněný + TAIC.....</i>	153
<i>Obr. 9.99 Širokoúhlá rentgenová difrakce - PP.....</i>	153
<i>Obr. 9.100 Krystalinita – PP.....</i>	154
<i>Obr. 9.101 Širokoúhlá rentgenová difrakce - HDPE.....</i>	154
<i>Obr. 9.102 Krystalinita – HDPE.....</i>	155
<i>Obr. 9.103 Širokoúhlá rentgenová difrakce - LDPE</i>	155
<i>Obr. 9.104 Krystalinita – LDPE.....</i>	156
<i>Obr. 9.105 Snímky mikrotomových řezů – PP + TAIC</i>	157
<i>Obr. 9.106 Snímky mikrotomových řezů – PP plněný + TAIC</i>	157
<i>Obr. 9.107 Snímky mikrotomových řezů zhotovených mikroskopem - PP....</i>	158
<i>Obr. 9.108 Snímky mikrotomových řezů zhotovených mikroskopem – HDPE</i>	159
<i>Obr. 9.109 Snímky mikrotomových řezů zhotovených mikroskopem – LDPE</i>	159
<i>Obr. 9.110 Ramanova spektroskopie – PP + TAIC</i>	160
<i>Obr. 9.111 Ramanova spektroskopie – PP plněný + TAIC</i>	160
<i>Obr. 9.112 Ramanova spektroskopie - PP</i>	161
<i>Obr. 9.113 Ramanova spektroskopie - HDPE</i>	161
<i>Obr. 9.114 Ramanova spektroskopie - LDPE</i>	162

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1.1 Charakteristické vlastnosti polyetylenu [17] [28]</i>	30
<i>Tab. 1.2 Vlastnosti polypropylenu [17] [28]</i>	32
<i>Tab. 3.1 Vliv radiačního síťování na vlastnosti polymerů [18] [19]</i>	44
<i>Tab. 3.2 Vliv radiačního síťování na vlastnosti polymerů a aplikace</i>	46
<i>Tab. 4.1 Rozsah zkušebního zatížení</i>	52
<i>Tab. 8.1 Procesní parametry vstřikování PP</i>	88
<i>Tab. 8.2 Procesní parametry vstřikování PE</i>	89

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

α	Úhel indentoru
β	Geometrický korekční faktor
η_{IT}	Koeficient zpětné deformace
λ	Koeficient funkcí materiálových vlastností a tvaru indentoru
ν_i	Poissonův poměr vnikacího tělesa
ν_s	Poissonův poměr
A	Skutečná plocha
A_i	Ideální plocha
A_p	Projekční plocha
$A_p(h)$	Průmět kontaktní plochy vnikacího tělesa
A_s	Plocha povrchu
$A_s(h)$	Plocha povrchu vnikacího tělesa
C	Kontaktní poddajnost
C_{IT}	Vtiskové tečení (creep)
d^*	Změřená úhlopříčka vtisku
d	Střední průměr vtisku
D	Průměr kuličky
DSI	Instrumentovaná zkouška tvrdosti (Depth Sensing Indentation)
E	Youngův modul
E_i	Modul vnikacího tělesa
E_{IT}	Vtiskový modul
E_r	Redukovaný modul
E^*	Komplexní modul
F	Zatěžující síla
F_s	Síla při částečném odlehčení
F_1	Zatížení při dosažení hloubky vtisku
F_2	Zatížení při konstantní hloubce
g	Gravitační zrychlení
h	Hloubka vtisku
h_c	Hloubka indentace

h_e	Elastická hloubka
h_{es}	Elastická vzdálenost
h_{max}	Maximální indentační hloubka
h_r	Zbytková hloubka
h_s	Hloubka při částečném odlehčení
h_p	Kontaktní hloubka
h_1	Hloubka vtisku v čase t_1
h_2	Hloubka vtisku v čase t_2
H	Tvrдость
HBS	Tvrдость podle Brinella při použití kalené kuličky
HBW	Tvrдость podle Brinella při použití kuličky se slinutých karbidů
H_{CH}	Tvrдость podle Berkoviche
H_{IT}	Vtisková tvrдость
HR	Tvrдость podle Rockwella
HM	Martensova tvrдость
HV	Tvrдость podle Vickerse
H_0	Absolutní tvrдость
ISE	Vliv velikosti vtisku
K	Mez kluzu
KHN	Knoopovo číslo tvrlosti
l	Výška trojúhelníku změřená na vtisku
L_v	Vickersova korekční délka
P	Zatěžující síla
P_{max}	Maximální zatěžující síla
PA	Polyamid
PBT	Polybutylentereftalát
PC	Polykarbonát
PE	Polyetylen
PMMA	Polymethylmethakrylát
PP	Polypropylen
PS	Polystyren

PUR	Polyuretan
PVC	Polyvinylchlorid
R_{IT}	Vtisková relaxace
S	Kontaktní tuhost
TAC	Triallylcyanuran
TAIC	Triallylizocyanuran
T_g	Teplota zesklnění
T_m	Teplota tání
TPE	Termoplastický elastomer
W	Zátěž
W_{elast}	Elastická deformační práce vnikacího procesu
W_{plast}	Plastická deformační práce vnikacího procesu
W_{total}	Celková mechanická práce vnikacího procesu

ÚVOD

Nedílnou součástí rozvoje lidské civilizace je hledání nových materiálů. Stále náročnější požadavky kladené na materiály s sebou přinášejí potřebu nových progresivních materiálů s unikátními a komplexními vlastnostmi. Je zřejmé, že každý materiál reaguje se svým okolím prostřednictvím svého povrchu. Jednou z možností jak změnit nejen povrchové vlastnosti materiálu a zvýšit tak jeho životnost, je modifikace materiálů pomocí radiačního záření. Mezi jedny z nejdůležitějších mechanických vlastností patří vysoká tvrdost, velká houževnatost, odolnost proti opotřebení či nízký koeficient tření.

Tvrdost patří mezi jednu ze základních mechanických charakteristik, jak konstrukčních tak nekonstrukčních materiálů a její hlavní podstatou je styk materiálu, o jehož vlastnosti se zajímáme a které neznáme s jiným materiálem, jehož vlastnosti jsou dobře známé. Měření tvrdosti má v průmyslu po desetiletí až století svou nezastupitelnou roli. Počátky zkoušek tvrdosti jsou datovány do 19. století v mineralogii, kdy rakouský mineralog Friedrich Mohs (1822) vytvořil stupnici minerálů pomocí vrypového testu, jehož principem je, že tvrdší materiál byl schopen zanechat vryp v materiálu měkčím. Jedná se o tabulku deseti minerálů seřazených podle tvrdosti od nejměkčího mastku, až po nejtvrdší diamant, který se stal nedílnou součástí všech zkoušek tvrdosti, neboť z diamantu je vytvořena většina vnikacích tělísek (indentorů).

Vývoj měření tvrdosti zažil velký rozvoj v první polovině 20. století, kdy vznikly dodnes hojně používané metody pro měření tvrdosti, jako je například zkouška podle Brinella, Rockwella nebo Vickerse. Avšak neustále rostoucí nároky nejen na materiály, ale také na miniaturizaci přístrojů a vybavení se odrazily i ve vědeckém přístupu k tvrdosti. Moderní metody měření tvrdosti jsou logickou odpovědí na požadavky, které si současný trend vývoje v průmyslových odvětvích žádá. Neustálé zmenšování a současně snaha o ekonomicky výhodnou výrobu běžně užívaných produktů, ať už z oboru elektrotechniky nebo třeba strojírenství, klade vyšší požadavky na kvalitu materiálů, ale zároveň také na rozměry součástí. Neschopnost, dříve standardních metod měření tvrdosti, podávat objektivní výsledky při měření tenkých vrstev materiálu tak dala vzniknout metodám měření mikro a nanotvrdosti.

Jako přelomový mezník v oblasti měření tvrdosti lze označit sedmdesátá léta 20. století, kdy byly položeny základy vtiskové metodě DSI (Depth Sensing Indentation), pro niž byl zvolen český ekvivalent Instrumentovaná zkouška tvrdosti. Díky spojení počítače s měřicím přístrojem se metoda DSI stala jedním z nejmocnějších prostředků využívajících vtiskový princip pro zjištění typických vlastností daného materiálu. Samotná tvrdost není jedinou veličinou, která se získá z metody DSI, další důležité mechanické vlastnosti získané metodou DSI jsou elastický modul, creepové chování materiálu, lomová houževnatost a práce

vynaložené na vtisk. Principem metody DSI je plynulý záznam okamžité změny hloubky průniku indentoru do zkoumaného materiálu v závislosti na plynulém nárůstu (poklesu) zatížení v průběhu celého procesu.

Předložená práce se zabývá výzkumem nových možností měření tvrdosti polymerů. Cílem práce je posoudit použitelnost Instrumentované zkoušky tvrdosti pro měření vlastností polymerních materiálů a testovat jejich citlivost na porovnání vlastností neozářeného polymeru a polymeru vystaveného účinkům β - záření.

TEORETICKÁ ČÁST

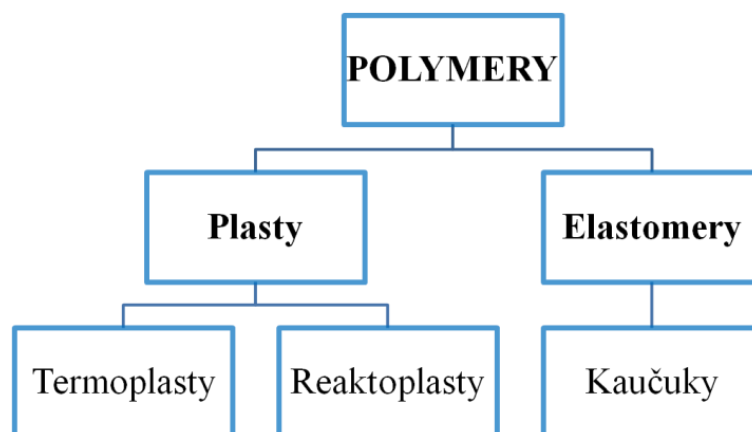
1 POLYMERNÍ MATERIÁLY

Polymery jsou chemické látky s neobvyklou šíří vlastností, obsahující ve svých molekulách většinou atomy uhlíku, vodíku, kyslíku, dusíku, chlóru a jiných prvků. Polymery jsou ve formě výrobku v tuhém stavu, ale v určitém stádiu zpracování jsou ve stavu kapalném, dovolujícím, většinou za zvýšené teploty a tlaku, udělit budoucímu výrobku nejrůznější tvar, podle předpokládaného použití. [17] [18]

Díky tomu, že polymery mají obrovské molekuly, jejichž relativní molekulová hmotnost se pohybuje od desítek tisíc do milionů, jsou nazývány makromolekulární látky. Základní stavební částice polymerů se nazývá makromolekula, která vzniká spojením molekul nízkomolekulárních látek – monomerů – chemickými vazbami. [17]

1.1 Rozdělení polymerů

Polymery jsou děleny do dvou skupin. První je skupina plastů a druhá je skupina elastomerů. [17]

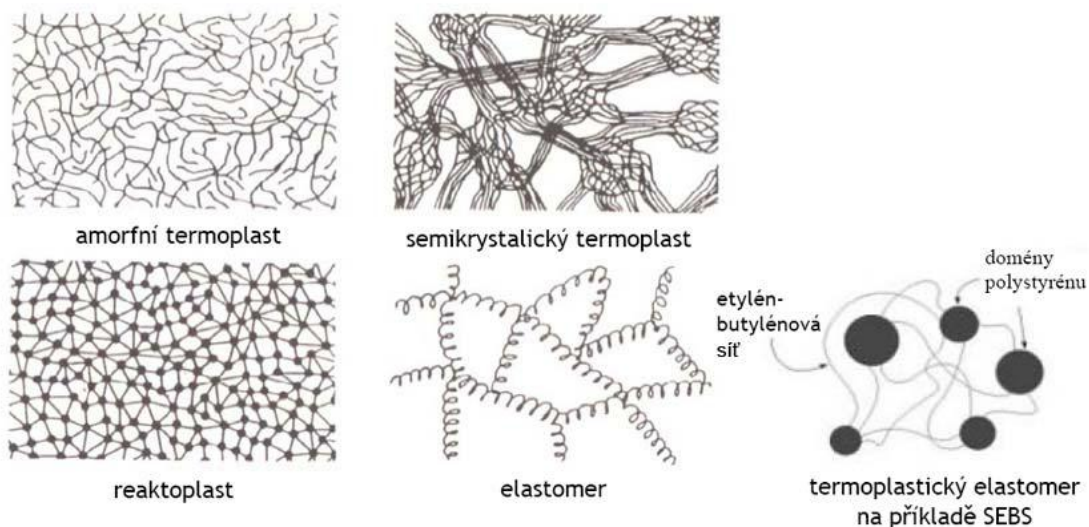


Obr. 1.1 Rozdělení polymerů

Plasty jsou za běžných podmínek většinou tvrdé, často i křehké. Při zvýšené teplotě se stávají plastickými a tvarovatelnými. Pokud je změna z plastického do tuhého stavu vratná, nazýváme je termoplasty. Pokud jde o změnu nevratnou, která je výsledkem chemické reakce probíhající za zvýšené teploty, mluvíme o reaktoplastech. [17] [18]

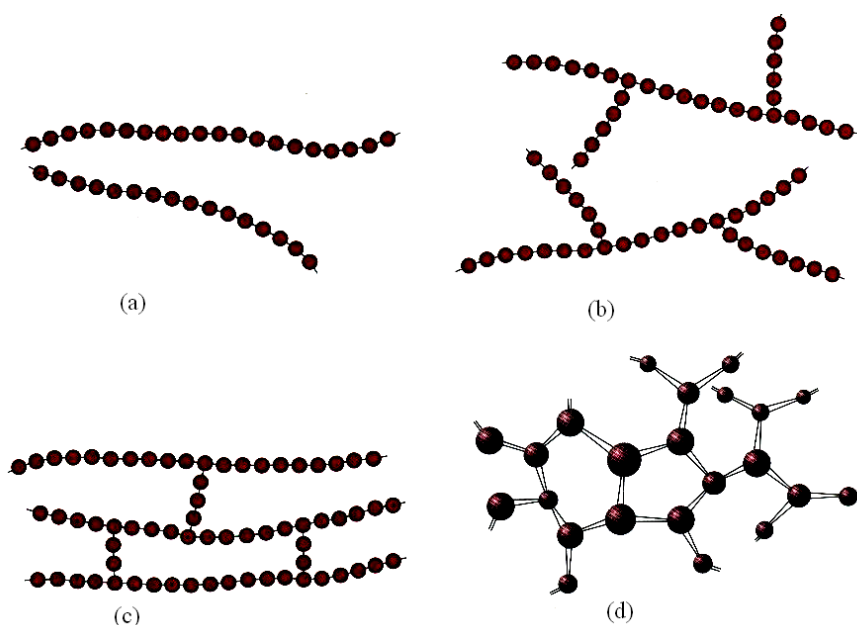
Elastomer je vysoce elastický polymer, který se může za běžných podmínek, při malém zatížení, značně deformovat bez přerušení, přičemž deformace je převážně vratná. [17]

Vlastnosti polymerů závisí na jejich fázovém stavu, molekulové hmotnosti a chemickém složení. [17]



Obr. 1.2 Struktura polymerů

Spojováním strukturních jednotek vznikají makromolekulární látky, což se děje tzv. polyreakcí. Každá strukturní jednotka musí mít minimálně dvě místa schopná chemicky reagovat s dalšími molekulami. Reakce schopná je například karboxylová skupina - COOH nebo alkoholová skupina - OH. Při dvou reakčních místech v molekule jsou molekuly schopné chemicky se vázat se dvěma sousedními molekulami. Tak vznikají lineární molekuly ve tvaru řetězce vytvářející lineární polymer. Mezi těmito pružnými řetězci působí slabé Van der Waalsovy vazby. [86]

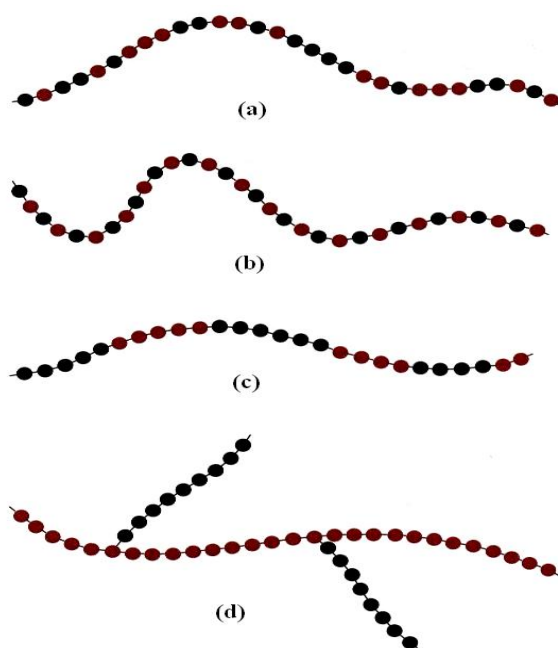


Obr. 1.3 Struktura polymerů a) lineární; b) rozvětvená; c) se zkříženými články; d) zesíťovaná [86]

Polymery s makromolekulami vyznačující se hlavním řetězcem, z něhož vystupují postranní větve, se nazývají rozvětvené polymery. Celá struktura má menší hustotu než lineární polymery.

Sousední řetězce polymerů, které jsou mezi sebou propojeny články vázanými pomocí silné kovalentní vazby, se nazývají polymery se zkříženými články. Sem patří různé elastické materiály, jako je např. přírodní i syntetický kaučuk. Při třech a více reakcí schopných místech se mohou strukturální jednotky spojovat také směrem do prostoru a vznikají prostorově zesíťované molekuly, zesíťovaný polymer. Tyto polymery mají díky svým zesíťovaným molekulám jiné fyzikální a chemické vlastnosti než polymery lineární. [86]

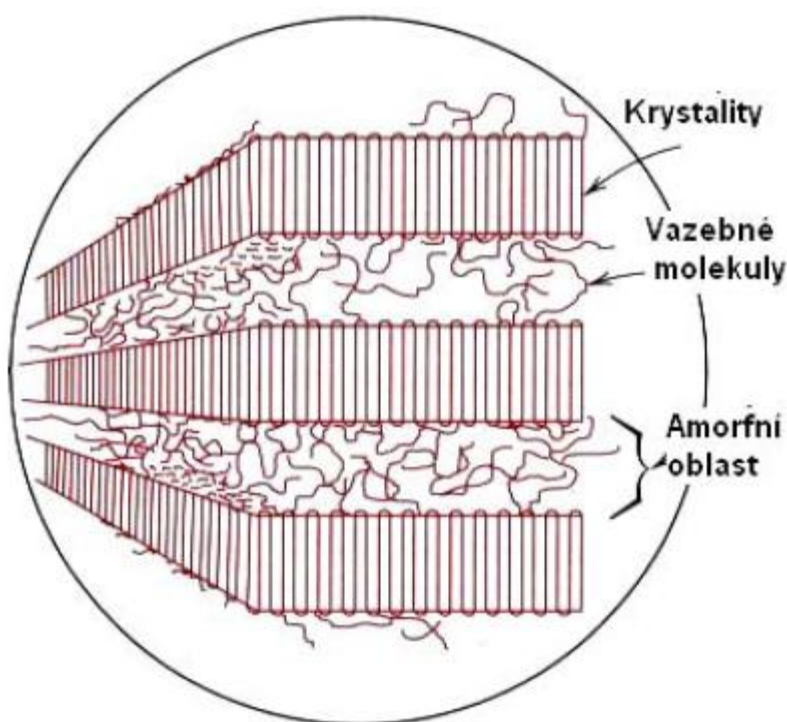
Polymery vznikající polymerací více, než jednoho druhu monomerů, jsou nazývány kopolymery. Monomery se mohou střídát buď náhodně, nebo střídavě. Vznikají tak různé struktury kopolymerů – náhodná, alternující, statistická, roubovaná.



Obr. 1.4 Struktura kopolymerů- a) náhodná;
b) alternující; c) statistická; d) roubovaná [86]

Důležitým pojmem při výrobě polymerů je polymerační stupeň. Vyjadřuje počet opakujících se základních jednotek (monomerů) v řetězci molekuly a u pevných látek nabývá hodnot kolem stovek až tisíců. Samozřejmě všechny řetězce nejsou stejně dlouhé. Jejich polymerační stupeň kolísá kolem jedné hodnoty, které říkáme střední polymerační stupeň. Označujeme jej písmenem n . Polymerační stupeň zásadně ovlivňuje vlastnosti dané látky. Čím je hodnota polymeračního stupně (molekulové hmotnosti) vyšší, tím je polymer tužší, odolnější proti nárazům, ale po roztavení je hůře tvárný. [17] [86]

Velká délka makromolekul je na překážku jejich úplné krystalizaci. Přesto i u polymerů pozorujeme krystalický stav takový, že makromolekuly jsou v omezeném objemu pravidelně uspořádány. Polymery vykazují určitý stupeň uspořádanosti, který se označuje jako stupeň krystalinity (pohybuje se od 40 do 90 %) a vyjadřuje relativní podíl uspořádaných oblastí, uložených mezi oblastmi amorfními. Nemůže nikdy dosáhnout 100 %, proto se krystalické plasty označují jako semikrystalické. Patří sem PE, PP, PA, PTFE, POM, atd. Jsou mléčně zakalené, index lomu je větší oproti amorfním polymerům, jsou charakterizovány houževnatostí materiálu, pevnost a modul pružnosti roste se stupněm krystalinity. Použitelnost semikrystalických plastů je do teploty tání T_m . Mnohé polymery, krystalizující z taveniny, vytvářejí tzv. sférolity, které mají, jak zní jejich název, kulovitý tvar. [86]



Obr. 1.5 Semikrystalický polymer [86]

Amorfni plasty jsou takové, ve kterých makromolekuly zaujímají zcela nahodilou pozici. Patří sem např. PS, PMMA, PC, apod. Jsou charakteristické tvrdostí, křehkostí, vysokou pevností a modulem pružnosti a jsou vzhledem k nízkému indexu lomu (1,4 až 1,6) průhledné, resp. dle propustnosti světla čiré (92 % propustnosti světla), transparentní anebo průsvitné (60 % propustnosti světla). Součinitel teplotní roztažnosti α je menší než u semikrystalických polymerů. Použitelnost amorfniích polymerů je do teploty zeskenění T_g .

1.2 Polyolefiny

Pod pojmem polyolefiny rozumíme homopolymery a kopolymery olefinů neboli alkenů, tj. uhlovodíků, které obsahují ve svých molekulách jednu dvojnou vazbu. K nejrozšířenějším patří homopolymery a kopolymery etylenu (ethenu) a polypropylenu (propenu) a homopolymer 1-butenu. [17] [28]

Polyolefiny jsou největší skupinou vyráběných syntetických polymerů, což je způsobeno hlavně snadnou dostupností surovin pro výrobu monomeru. Polyolefiny jsou tedy cenově nejvýhodnější polymery. Dalším důvodem pro jejich široké rozšíření je snadná zpracovatelnost různými technologickými postupy a široce využitelné výsledné vlastnosti. [17] [28]

Mezi hlavní představitele polyolefinů patří polypropylen (PP) a polyetylen (PE).

1.2.1 Polyetylen (PE)

Základní strukturou polyetylenu je uhlovodíkový řetězec, který nese žádné substituenty. Pojmem polyetylen označujeme homopolymery etylenu a jeho kopolymery ethenu s α -olefiny (1-butenem, 1-hexenem, 1-oktenem nebo 4-methyl-1-pentenem) s malým obsahem komonomeru (do 10%). Segmenty řetězců makromolekul tvoří krystalické oblasti, jejichž četnost a rozloha se zvětšuje se zvětšující se lineárností makromolekul. Za prakticky zcela lineární je možno považovat tzv. polymethylen. Jejich vlastnosti jsou silně závislé na molekulové hmotnosti, prostorovém uspořádání merů v řetězci makromolekuly a stupni krystalinity. [17] [28]



Obr. 1.6 Strukturální vzorec a molekula etylenu C_2H_4 [17]

Existují dva základní typy polyetylenů, které se dělí na základě rozvětvení makromolekul, a to na: [17] [28]

- Lineární – vysokohustotní HDPE (High-Density Polyethylene).
- Rozvětvený – nízkohustotní LDPE (Low-Density Polyethylene).

Dále se můžeme setkat s polyetylenem o střední hustotě MDPE (Middle-Density Polyethylene), lineárním nízkohustotním polyetylenem LLDPE (Linear-

Low-Density Polyethylene) a polyetylénem o velmi vysoké hustotě UHMWPE (Ultra High Molecular Weight Polyethylene).

LDPE se vyrábí radikálovou polymerací při vysokých teplotách a extrémně vysokých tlacích.

HDPE se vyrábí třemi základními technologickými postupy, a to roztokovým, suspenzním a v plynné fázi.

Tab. 1.1 Charakteristické vlastnosti polyetylenů [17] [28]

Vlastnost	Polyetylen	
	lineární	rozvětvený
Hustota [kg m ⁻³]	do 960	do 930
Krystalinita [%]	do 93	do 64
Pevnost v tahu [MPa]	do 25	do 10
Tažnost [%]	do 1000	do 1000

Polyetylen je tuhá látka, elastická, téměř průhledná, popř. s mléčným zakalením. Všechny typy PE mají vysokou krystalinitu. Teplota tání se pohybuje mezi 105 až 136°C. PE má vysokou houževnatost a tažnost, je velmi stálý proti chemickým činidlům. Způsob přípravy ovlivňuje strukturu, molekulovou hmotnost a vlastnosti PE. Zásadní rozdíl mezi jednotlivými druhy spočívá ve stupni větvení, který ovlivňuje rozsah krystalinity a hustotu. [17] [28]

Výhodnými charakteristikami PE jsou: [17] [28]

- nízká cena,
- snadná zpracovatelnost,
- výborné elektroizolační vlastnosti,
- velmi dobrá chemická odolnost,
- tuhost a vláčnost i při nízkých teplotách,
- zdravotní nezávadnost.

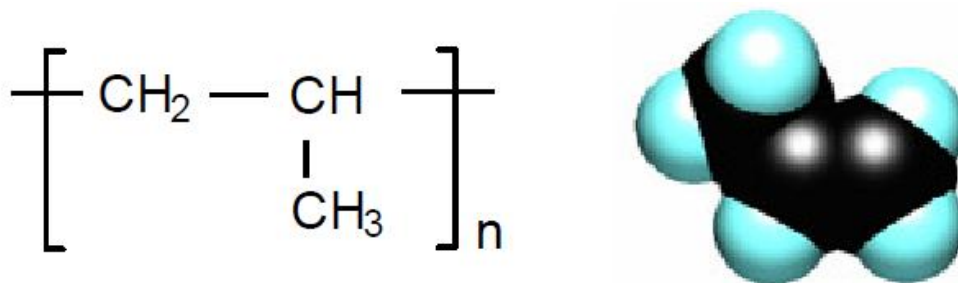
Použitelnost PE je omezena: [17] [28]

- nízkým bodem měknutí,
- sklonem nízemolekulárních typů k praskání pod napětím,
- sklonem k oxidaci,
- zákalem materiálu v tlustších vrstvách,
- voskovitým vzhledem a nízkou odolností proti poškrábání,
- nízkou pevností v tahu,
- vysokou permeabilitou plynů,
- hořlavostí.

Každý typ polyetylenu má své možnosti použití podle toho, zda je žádoucí vysoká vláčnost rozvětvených typů, nebo vyšší pevnost lineárního polyetylenu. Polyetylen se zpracovává všemi obvyklými metodami zpracování termoplastů. Použití nachází jak pro technické výrobky (fólie, trubky, pláště, kabely, kanystry), tak pro spotřební zboží (výrobky pro domácnost, hračky). PE je nejrozšířenějším obalovým materiálem. Polyetylen typu UHMW slouží např. k výrobě kluzných vodících elementů, částí pluhových radlic, ložisek, šneků vytlačovacích strojů, součástí kloubních protéz, lisovacích forem na keramiku. [17]

1.2.2 Polypropylen (PP)

Výroba polypropylenu se podobá výrobě polyetylenu nízkotlakým způsobem. Při výrobě polypropylenu je důležité pochopení spojitosti mezi takticitou makromolekul a vlastnostmi vzniklého polymeru. Relativní orientace methylové skupiny sousedních monomerů má velký vliv na schopnost polypropylenu vytvářet krystaly. Na rozdíl od ostatních polymerů obsahujících vinylovou skupinu se polypropylen nevyrábí radikálovou polymerizací. Takový postup by vedl k náhodné orientaci methylové skupiny - vzniká tzv. ataktický polypropylen, který je amorfní. Amorfní polypropylen je málo pevný a jako konstrukční materiál téměř nepoužitelný. V současnosti většina produkovaného polypropylenu se vyrábí za přítomnosti chloridu titanu jako katalyzátoru, kdy vzniká izotaktický polypropylen. Všechny methylenové skupiny jsou na jedné straně řetězce a molekuly nabývají tvar helix (závitnice) a jsou schopny vytvářet ve velké míře krystaly. [17] [28]



Obr. 1.7 Strukturní vzorec a molekula polypropylenu [17]

Polypropylen můžeme rozdělit podle struktury na: [17]

- Izotaktický PP – má všechny methylskupiny na stejné straně této roviny,
- Syndiotaktický PP - má všechny methylskupiny střídavě nad rovinou a pod ní,
- Ataktický PP – má statistickou distribuci konfigurací.

Podobně jako polyetylen má i polypropylen prakticky nepolární strukturu. Vlastnosti polypropylenu závisejí na jeho izotakticitě, molekulové hmotnosti a

stupni polydisperzity. Vzhledem ke stupni krystalinity dosahující 60% až 75% je však neprůhledný. Teplota tání čistého izotaktického polypropylenu je 176°C. Kromě vyšší teploty měknutí a tím i použitelnosti při vyšších teplotách se polypropylen liší od lineárního polyetyleny nižší hustotou, menší odolností vůči mrazu, oxidaci a povětrnosti, ale na druhé straně větší pevností, tvrdostí a odolností vůči oděru. Je také méně propustný pro plyny a páry. Odolnost polypropylenu vůči chemikáliím je ve srovnání s polyetylenem rovněž větší, zvláště při zvýšených teplotách. Přehled základních vlastností polypropylenu uvádí tabulka 1.2. [17] [23]

Tab. 1.2 Vlastnosti polypropylenu [17] [28]

Vlastnost	Polypropylen
Hustota [kg m ⁻³]	900 až 910
Pevnost v tahu [MPa]	22 až 32
Tažnost [%]	120 až 700
Houževnatost [kJ m ⁻²]	10 až 15
Navlhavost [%]	0,1

Ačkoliv je polypropylen podobný HDPE, liší se od něj zejména: [17]

- nižší hustotou,
- vyšší teplotou měknutí,
- lepší odolností vůči korozi za napětí,
- vyšší pevností v tahu a v tlaku, vyšší tvrdostí a vyšší odolností proti oděru,
- křehkostí při teplotách pod 0°C,
- větší citlivostí vůči oxidaci,
- menší propustností pro plyny a páry.

Krystalická struktura PP se dá významně ovlivnit podmínkami při zpracování. Velmi rychlým ochlazením taveniny PP lze získat vysoce transparentní výrobek. Rychlým ochlazením vznikají sférolity o velmi malých průměrech, přičemž rozdíl indexu lomu krystalické a amorfni fáze je malý. S přibývajícím průměrem sférolitů klesá rázová houževnatost a stoupá tuhost. Zvýšení houževnatosti, transparence a flexibility lze tedy dosáhnout snížením stupně krystalinity. [17]

PP lze použít na různé výrobky, u nichž jsou žádané tuhost, mechanická pevnost a dobré elektroizolační vlastnosti. V automobilovém průmyslu se např. uplatňují vstříkované dílce z PP na přístrojové desky, ventilátory aj. Ve spotřebním průmyslu se PP uplatňuje jako součásti vysavačů, ventilátorů,

mixerů, kufrů aj. Odolnost vůči sterilizačním teplotám umožňuje použít PP na dílce injekčních stříkaček. Dále se používá PP na trubky, folie, obaly na potraviny aj. Široká je aplikace PP při výrobě textilních vláken. Polypropylen se také používá jako alternativa k polyvinylchloridu pro izolaci elektrických kabelů v málo větraných prostředích. [17] [28]

2 MODIFIKACE VLASTNOSTÍ POLYMERŮ

Modifikace polymerů zahrnuje velký počet způsobů fyzikálních a chemických přeměn polymerních materiálů. Jedná se o záměrnou přeměnu polymerů prováděnou za účelem získání nového polymerního materiálu s odlišnými vlastnostmi. Rostoucí nároky na užité vlastnosti polymerů sebou přináší i zvyšující se význam jejich modifikace. [17]

K modifikaci polymerů se používá těchto základních způsobů:

- fyzikální modifikace,
- mechanochemické modifikace,
- chemické modifikace.

2.1 Fyzikální modifikace

Fyzikální modifikací se modifikující látky do polymerních řetězců nezabudovávají, ale zůstávají dispergovány ve hmotě polymerů. Mezi fyzikální modifikace polymerů patří: [17]

- **Mísení dvou a více polymerů** – velmi jednoduchá metoda, která mnohdy vede k vynikajícím mechanickým vlastnostem vzniklé polymerní směsi. Tak je tomu např. u houževnatého polyvinylchloridu připraveného smíšením polyvinylchloridu s butadienakrylonitrilovým kaučukem.
- **Použití přísad** – přísady ovlivňují fyzikální a mechanické vlastnosti polymeru. Makromolekulární látka plní funkci pojiva a určuje základní fyzikální a mechanické vlastnosti polymerů. Přísady mohou být organické nebo anorganické podstaty, jsou to plniva, stabilizátory, maziva, barviva, změkčovadla, iniciátory, nadouvadla, tvrdidla, retardéry hoření, apod.

2.2 Mechanochemická modifikace

K mechanochemické modifikaci polymerů dochází reakcí aktivních částic, které vznikají při mechanické destrukci makromolekulárních řetězců. Používá se dvou základních metod:

- **Mechanická degradace směsi polymerů** – vznikají tak modifikované polymery kombinací makroradikálů, eventuálně reakcí makroradikálů s mechanicky aktivovanými polymerními řetězci.
- **Mechanické degradace polymerů v přítomnosti monomerů** – vznikající makroradikály iniciují polymeraci přítomného monomeru.

2.3 Chemické modifikace

Chemickou modifikací polymerů rozumíme úmyslnou přeměnu chemické struktury polymerů působením účinných chemických látek nebo reakčních podmínek. Z hlediska délky makromolekulárních řetězců lze chemické reakce polymerů rozdělit na reakce, při kterých: [20]

- **Polymerační stupeň zůstává zachován** – nazývají se též polymer-analogické přeměny a patří sem reakce jako např. halogenace, esterifikace, hydrolýza a další.
- **Polymerační stupeň se mění** - Zvětšování nebo snižování velikosti makromolekul – např. roubováním, síťováním, degradací nebo depolymerací. Záměrného snižování polymeračního stupně se využívá jen ojediněle.

3 SÍŤOVÁNÍ POLYMERŮ

Pod pojmem síťování polymerních materiálů rozumíme vzájemné spojování makromolekul chemickými vazbami tak, že vytvářejí trojrozměrnou prostorovou síť. Vznikají buď zesíťováním lineárního nebo rozvětveného polymeru, nebo vzájemnou reakcí dvou nebo více monomerů. [25]

Síťování lineárních polymerů je charakteristické pro kaučuky, kde pak mluvíme o vulkanizaci. V poslední době se síťování uplatňuje i u jiných lineárních polymerů, např. polyetylen, polypropylen a polyvinylchlorid, kterým tento proces propůjčuje některé výhodné vlastnosti, zejména tvarovou stálost za zvýšených teplot a zlepšení fyzikálně-mechanických vlastností.

Lineární polymer obsahující v řetězci reaktivní místa je schopen reagovat se síťovacím činidlem za vzniku chemických příčných vazeb. Příčná vazba spojuje strukturální jednotky různých řetězců. Dvojfunkční příčná vazba spojuje dvě strukturální jednotky, což je v praxi nejčastější případ. Má-li molekula síťovacího činidla více reaktivních míst, vznikne polyfunkční (obecně f-funkční) příčná vazba; v jednom místě je pak spolu spojeno f strukturálních jednotek různých řetězců. [17] [18]

Zesíťované polymery nejsou rozpustné v rozpouštědlech, i když se v nich v lineárním stavu výborně rozpouštěly, většinou jimi bobtnají a jsou netavitelné, proto je účelné vytvořit síťovou strukturu až v hotovém výrobku. Do určitého, velmi malého stupně zesíťování si zachovávají jistou tepelnou tvarovatelnost, která však prudce klesá se vzrůstající koncentrací příčných vazeb. [17]

3.1 Způsoby tvorby sítě

Ke vzniku prostorové sítě polymerů můžeme dojít různými způsoby, a to zejména: [17]

- polykondenzací nebo polyadící tří a vícefunkčních monomerů,
- kopolymerací monomerů, z nichž alespoň jeden má vyšší funkčnost než 2,
- zabudováním příčných vazeb mezi lineární nebo rozvětvené makromolekulární řetězce,
- vzájemnou reakcí makromolekulárních řetězců s vhodnými reaktivními skupinami.

Chemickým spojováním dvou funkčních jednotek vznikají lineární polymery. Je-li některá ze složek více než dvou funkční, dochází v průběhu reakce k větvení a později i ke vzniku nekonečně trojrozměrné struktury, prostorové sítě – gelu. [17] [18]

Při síťování probíhají následující děje: [17] [18]

- v první fázi vzrůstají rozměry molekul i polydisperzita systému,
- při určitém stupni reakce dospěje systém do bodu gelace, ve kterém MW vzroste nad všechny meze a v systému se objeví první stopy nekonečné struktury - gelu,
- po překročení bodu gelace se systém skládá ze dvou částí: z nekonečné struktury - gelu, a z molekul konečné velikosti - solu, který lze od gelu oddělit extrakcí; gel je nerozpustný, v rozpouštědle pouze botná,
- v dalším průběhu reakce obsah solu klesá a jeho molární hmotnost i polydisperzita se zmenšují,
- v gelu vznikají tzv. elasticky aktivní řetězce sítě, které při deformaci nesou napětí a určují velikost modulu pružnosti gelu a jeho rovnovážný stupeň nabotnění.

Kvantitativním popisem tvorby sítě se zabývá teorie síťování. Její pracovní postup je založený na statistických úvahách. Základy teorie položil Flory a Stockmayer, kteří užívali metody kombinatoriky. Novější je Gordonova teorie větvičích procesů a tvorby síťovaných polymerů. Je založena na grafovém (či stromovém) modelu chemických struktur a na generaci těchto struktur pomocí kaskádové teorie. Umožňuje vypočítat všechny důležité charakteristiky síťovaného systému, jako velikost molekul v rozpustné části systému, kritické podmínky pro vznik gelu, obsah gelu, koncentraci elasticky aktivních řetězců atd., ze znalosti počátečního složení systému, typu mechanismu a stupně síťovací reakce. [18]

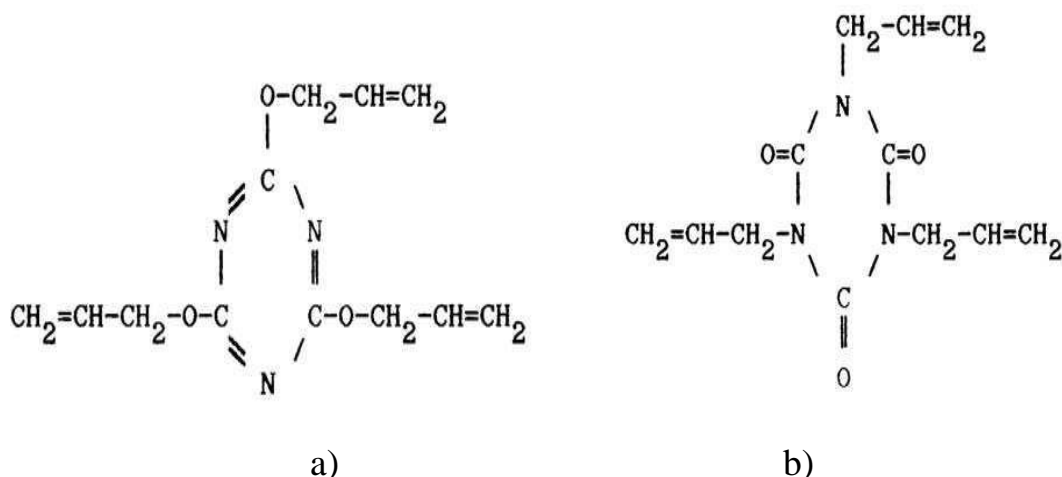
Proces síťování může být spuštěn mnohými způsoby, velmi progresivní metodou je radiační síťování.

3.2 Síťovací prostředky

Síťovací prostředky jsou látky, které se účastní síťovacích reakcí, tj. spojování lineárních nebo rozvětvených makromolekulárních řetězců příčnými vazbami do struktury prostorové sítě: [17]

- **Síťovací činidla** – Jsou nejdůležitější ze síťovacích prostředků, protože bez nich k síťování některých polymerů nemůže dojít, jsou totiž průvodcem příčných vazeb. Nejdůležitějším průmyslově používanými prostředky k síťování termoplastů jsou organické peroxidy a záření o vysoké energii, zejména záření γ nebo svazky urychlených elektronů.
- **Aktivátory síťování** – jsou přísady, které aktivují síťovací reakci, tj. zmenšují její aktivační energii. To se projevuje menší závislostí síťování na teplotě a podstatně zvyšují účinek síťovací reakce, tj. v jejich přítomnosti vznikne z určitého množství síťovacího činidla více příčných vazeb (hustší síť).

Při síťování organickými peroxidy jsou aktivními částicemi radikály, vzniklé jejich rozpadem. V polymerech, kde tyto radikály mají malou síťovací účinnost, se osvědčily přísady vícefunkčních monomerů, které ji výrazně zvyšují, neboť přednostně reagují s nestálými radikály na stálejší. Zvýšení síťovací účinnosti v jejich přítomnosti činí často více než 20 %. Nejběžnějšími aktivátory tohoto typu jsou triallylcyanuran (TAC) a triallylizocyanuran (TAIC). [17]



Obr. 3.1 Aktivátory síťování – a) triallylcyanuran (TAC),
 b) triallylizocyanuran (TAIC) [17]

3.3 Ionizační záření

Pod pojmem záření (radiace) obecně rozumíme procesy, při nichž dochází k přenosu energie prostorem. Ionizujícím zářením nazýváme takové záření, jehož kvanta mají natolik vysokou energii, že jsou schopna vyrážet elektrony z atomového obalu a tím látku ionizovat. [17]

Ionizující záření je schopné při průchodu prostředím způsobit jeho ionizaci, tj. vytvořit z původně elektricky neutrálních atomů kladné a záporné ionty (iontové páry). S ohledem na charakter ionizačního procesu lze ionizující záření rozdělit na přímo ionizující a nepřímo ionizující. [18]

Přímo ionizující záření je tvořeno nabitými částicemi (elektrony, pozitrony, protony, částice alfa a beta apod.), které mají dostatečnou kinetickou energii k tomu, aby mohly vyvolat ionizaci. Nepřímo ionizující záření zahrnuje nenabitě částice (fotony, neutrony apod.), které samy prostředí neionizují, ale při interakcích s prostředím uvolňují sekundární, přímo ionizující nabitě částice. Ionizace prostředí je pak způsobena těmito sekundárními částicemi. [18]

Zdroje ionizujícího záření mohou být radionuklidy (přirozené nebo umělé) nebo generátory (RTG lampa, urychlovače apod.). Radionuklidy mají nestabilní atomová jádra, rozpadají se a emitují ionizující záření. [21]

3.3.1 Rozdělení ionizačního záření

Dělení podle charakteru ionizačního procesu: [18] [19]

- **Přímo ionizující** – je tvořeno nabitými částicemi (elektrony, pozitrony, protony, částice α a β apod.), které mají dostatečnou kinetickou energii k tomu, aby mohly vyvolat ionizaci.
- **Nepřímo ionizující** – zahrnuje nenabitě částice (fotony – částice γ , neutrony apod.), které samy prostředí neionizují, ale při interakcích s prostředím uvolňují sekundární nabitě částice, které způsobují ionizaci prostředí.

Dělení podle způsobu přenosu energie: [18] [19]

- **Vlnové** – šíří se prostorem ve formě vln, jež se odpoutávají od zdroje a přenášejí do prostoru část energie z tohoto zdroje. Příkladem mohou být elektromagnetické vlny.
- **Korpuskulární** – jsou to pohybující se částice, které jsou emitovány zdrojem, velkou rychlostí letí prostorem a přenášejí tak kinetickou energii (popř. i elektrický náboj) ze zdroje do okolního prostoru. Příkladem je záření β (proud rychle letících elektronů) nebo α (proud heliových jader).

Dělení podle chování v elektrickém a magnetickém poli a podle schopností proniknutí do polymeru:

- Alfa záření,
- Beta záření,
- Gama záření.

3.3.2 Měrné jednotky charakterizující ionizační záření

- **Kinetická energie elektronu**

Kinetická energie elektronu vyjádřená v joulech je velmi malé číslo, používá se z praktických důvodů jednotka elektrovolt (eV). Jeden elektrovolt odpovídá kinetické energii, kterou získá elektron urychlený ve vakuu napětím jednoho voltu. [18]

$$1\text{eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J} \quad (3.01)$$

- **Dávka**

Je definovaná jako poměr střední energie předané ionizujícím zářením látce o dané hmotnosti. Základní jednotkou absorbované dávky je Gray (Gy). Je to energie jednoho joulu absorbovaná v kilogramu látky. Dříve užívaná jednotka byla rad. [18]

$$1 \text{ Gy} = 1 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} = 100 \text{ rad} \quad (3.02)$$

- **Dávková intenzita**

Je definována jako přírůstek dávky za časový interval. Dříve se používal pojem dávková rychlost. Jednotkou je $Gy \cdot s^{-1}$ nebo $W \cdot kg^{-1}$. [18]

$$1 Gy \cdot s^{-1} = 1 W \cdot kg^{-1} \quad (3.03)$$

- **Aktivita**

Charakterizuje množství radioaktivní látky. Je to počet radioaktivních přeměn v látce vztažený na jednotku času. Jednotkou aktivity je Becquerel (Bq). [18]

$$1 Bq = 1 \text{ rozpad/s} \quad (3.04)$$

3.3.3 Využití ionizačního záření v praxi

Ionizující záření nachází uplatnění v mnoha oborech lidské činnosti. Vedle průmyslových aplikací se jedná hlavně o aplikace v lékařství (jak v diagnostických metodách, tak při terapii).

K praktickým použitím ionizačního záření patří sledování homogenizace procesu, studium kinetiky reakcí, studium pochodů ve vysoké peci, lékařská diagnostika, měření rychlosti proudění různých materiálů, vyhledávání netěsnosti potrubí, kontrola opotřebení materiálů atd. [26]

Jako radiační technologie jsou označovány procesy výroby materiálů nebo jejich modifikace, založené na fyzikálních, chemických či biologických změnách vlastností látek nebo objektů v důsledku ozáření ionizujícím zářením. Jako příklad lze uvést radiační syntézu látek, radiační terapii v medicíně, radiační ošetřování potravin, sterilizaci farmaceutických přípravků a medicínského nářadí, iontovou implantaci, elektronovou a iontovou litografii a v neposlední řadě radiační síťování polymerních materiálů. [26]

3.4 Radiační síťování polymerů

Síťování polymerů je proces, při kterém dochází ve struktuře polymeru k propojování makromolekulárních řetězců za vzniku prostorové sítě. Některé polymery vyžadují přítomnost síťovacího činidla. [18]

Hlavní přednosti radiačního síťování polymerů: [18]

- ionizační záření zušlechťuje levnější standardní nebo konstrukční plasty a propůjčuje jim mechanické, tepelné a chemické vlastnosti velmi drahých High-tech polymerů,
- k síťování dochází až po zpracovatelském procesu (např. vytlačování, vyfukování, vstřikování) na hotových výrobcích často bez nutnosti použití dalších přísad,
- síťování probíhá za normální teploty a tlaku bez zbytečného namáhání výrobků,

- variace ozařovacích parametrů, kterými lze v ozařovaném dílu měnit stupeň síťování a dále tak ovlivňovat vlastnosti materiálu podle požadovaných nároků,
- ozáření je možné i pro kombinace materiálů, např. polymery s kovy.

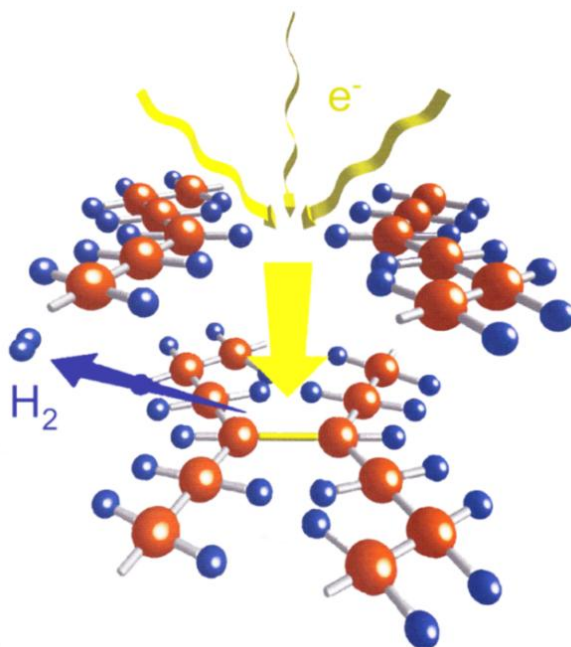
Výhodou je, že proces síťování je proveden až po zpracovatelském procesu (po vstříkovaní, vytlačování nebo vyfukování). Další výhodou je variace ozařovacích parametrů, kterými lze měnit stupeň síťování v ozařovaném dílu a ovlivňovat tak vlastnosti materiálu. [18]

3.4.1 Princip radiačního síťování

Radiační síťování zahrnuje proces formování chemických vazeb mezi jednotlivými molekulami nebo mezi jednotlivými částmi jedné molekuly. Je to proces, při kterém je materiál vystaven ionizujícímu záření za vzniku volných radikálů. [17] [18]

Při radiačním síťování je základní předpoklad, že při působení ionizačního záření dochází převážně k síťování a nedochází ke štěpení makromolekul - degradaci. Oba procesy síťování a degradace probíhají paralelně.

To, který z procesů převažuje, závisí na chemické struktuře polymeru, kde vodíkově-uhlíkové polymery se strukturou $-\text{CH}_2-\text{CHR}-$ převážně síťují a polymery se strukturou $-\text{CH}_2-\text{CR}_1\text{R}_2-$ degradují během ozařování. Kde R_1 a R_2 představují radikály, které nejsou ani vodíkové ani halogenové atomy. Existuje ovšem jedna výjimka tohoto všeobecně platného pravidla: PVA (polyvinyl alkohol) při ozařování degraduje. [17] [18]

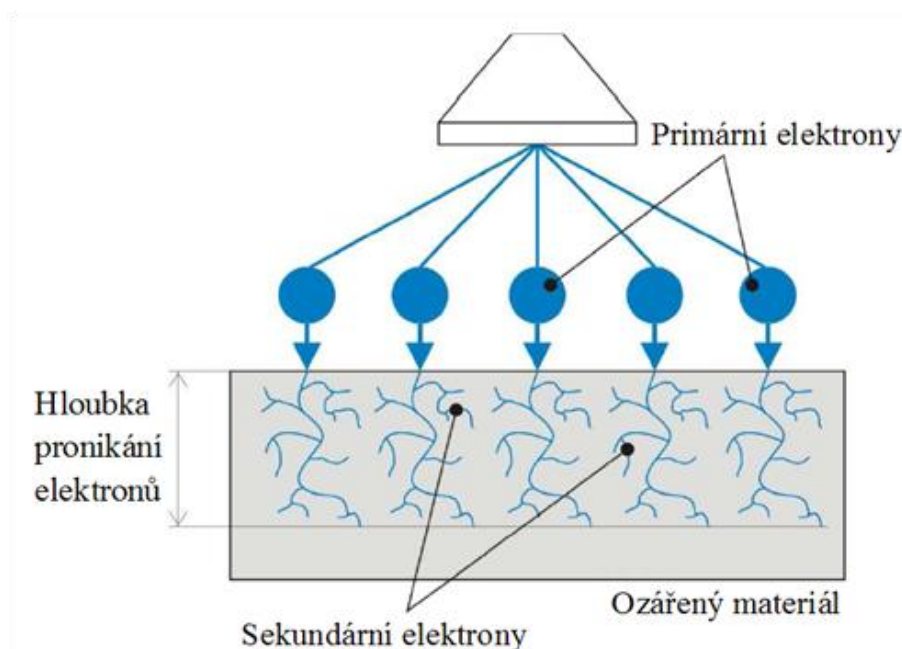


Obr. 3.2 Princip radiačního síťování [19]

3.4.2 Sítování pomocí záření beta

Sítování polymerních materiálů beta zářením se provádí za pomoci urychlených elektronů, jejichž zdrojem je urychlovač elektronů. Žhavicí katoda elektronového urychlovače emituje elektrony, které jsou následně urychlovány v elektromagnetickém poli. Rychlost, resp. energie elektronů, je závislá na střídavém napětí mezi žhavicí katodou a anodou. Z katody vystupující elektrony jsou usměřňovány elektromagnetickým polem do svazků a urychlovány. Jednotlivé části urychlovače elektronů jsou uloženy v tlakové nádobě, která je naplněna izolujícím plynem, který brání elektrickému výboji (obr. 3.3). [17] [18]

Jelikož jsou pro sítování polymerních materiálů potřebné relativně vysoké dávky záření, používá se pro většinu plastových dílů elektronové beta záření. Na základě vysokého výkonu používaných elektronových urychlovačů se dosahuje vysokých výrobních rychlostí produkce ozařování a ozářením ze dvou stran se zlepšuje hospodárnost procesu. [18]

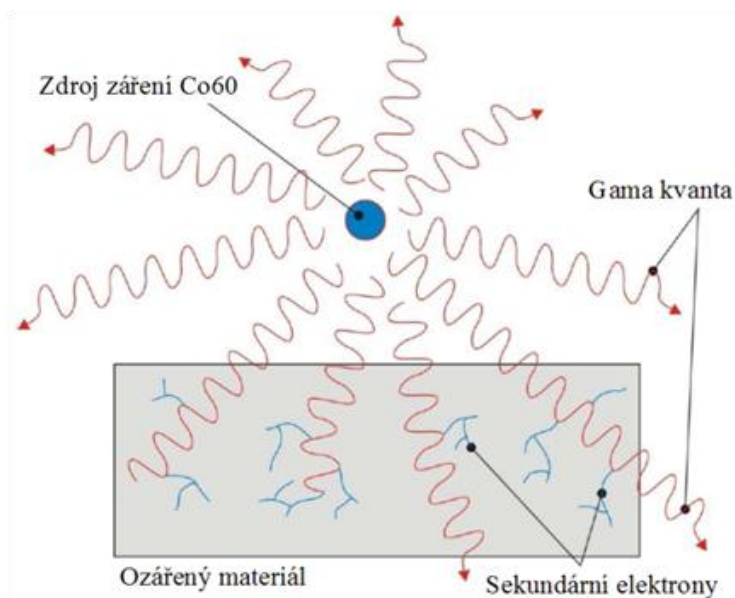


Obr. 3.3 Sítování pomocí záření beta [19]

3.4.3 Sítování pomocí záření gama

Pro sítování polymerů pomocí záření gama se dnes obvykle používá jako zdroj záření radionuklid kobalt Co^{60} , který emituje záření gama se střední energií cca 1,3 MeV a vysokou penetrací. U gama zařízení není možné samotný zdroj záření jednoduše vypnout. Aby bylo možné bez rizika vstoupit do ozařovacího prostoru, musí být záření odcloněno. Z tohoto důvodu jsou zdroje záření ponořeny do vodní nádrže. Sloupec vody nad zdrojem plní funkci clony (obr. 3.4). [17] [18]

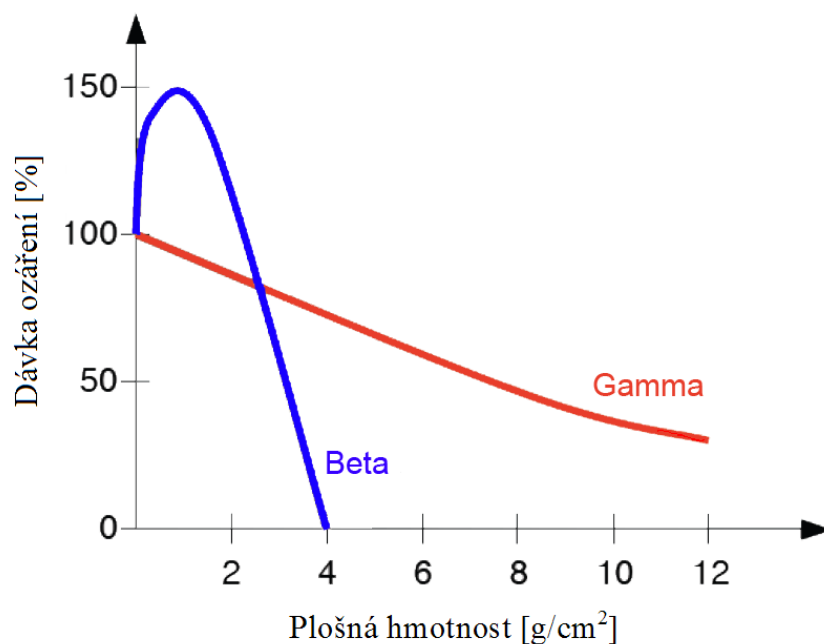
Záření gama má oproti záření beta vysokou schopnost penetrace při relativně nízké intenzitě dávky ozáření. Doba ozařování činí v závislosti na požadované dávce až několik hodin, proto je ozařováno více m^3 současně. Gama záření je používané především u složitých objemných tvarových dílů, protože poskytuje výhody oproti beta záření z hlediska větší hloubky proniknutí. Hlavní oblastí využití gama záření je v současnosti sterilizace. [19]



Obr. 3.4 Sítování pomocí záření gama [19]

3.4.4 Rozdíl mezi beta a gama zářením

Hlavní rozdíl mezi oběma druhy záření spočívá ve schopnosti pronikání materiálem a intenzitě dávky ozáření. (Obr. 3.5).



Obr. 3.5 Schopnost pronikání beta a gama záření [19]

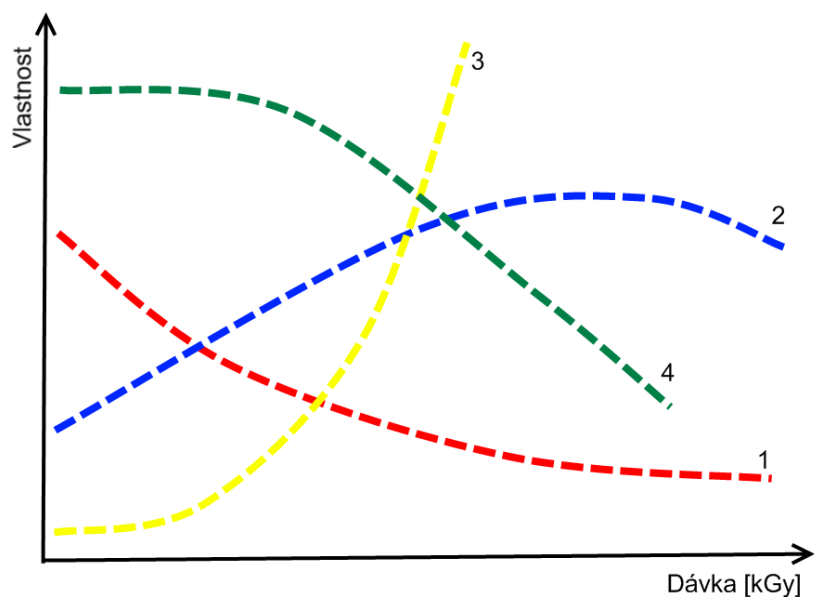
V zařizních s urychlovači elektronů se pracuje s vysokými intenzitami dávek záření, ale s omezenou hloubkou pronikání závislou na energii. Naproti tomu záření gama má vysokou schopnost penetrace (hloubky pronikání) při relativně nízké intenzitě dávky záření. Výkon dávky ozáření je závislý na instalované celkové aktivitě gama zařizních. [18] [19]

3.4.5 Vliv radiačního síťování na vlastnosti polymerů

V důsledku ozařování dochází v materiálu nejčastěji ke změně mechanických, teplotních a chemických vlastností. Jak moc se tato změna projeví, záleží především na ozařovaném materiálu a dávce ozáření. Díky radiačnímu síťování získávají také některé termoplasty v poměrně širokých teplotních oblastech vlastnosti elastomerů. Ty se projevují především nad teplotou tání krystalů, resp. teplotou skelného přechodu neupraveného polymeru. [19]

Tab. 3.1 Vliv radiačního síťování na vlastnosti polymerů [18] [19]

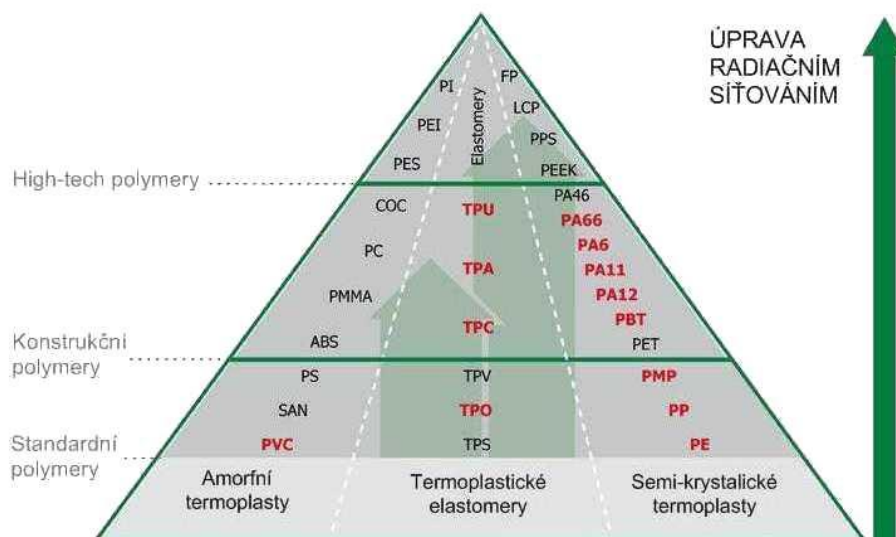
ZMĚNA VLASTNOSTÍ	
MECHANICKÉ	<ul style="list-style-type: none"> nárůst Youngova modulu pružnosti zvýšení pevnosti pokles poměrného prodloužení při přetržení redukce tečení (creepu) nárůst tvrdosti zlepšení meze únavy (při střídavém ohybu) zlepšení odolnosti proti vnitřnímu pnutí zlepšení otěruvzdornosti zlepšení chování při dlouhodobém zatížení vnitřním tlakem
TEPELNÉ	<ul style="list-style-type: none"> zlepšení tvarové stálosti za tepla zlepšení trvalé deformace při zatížení tlakem (tahem) zvýšení tepelné odolnosti zvýšení odolnosti proti vniknutí žhavého drátu vyšší odolnost vůči stárnutí
CHEMICKÉ	<ul style="list-style-type: none"> snížení rozpustnosti zlepšení odolnosti proti bobtnání zvýšení odolnosti proti vzniku trhlin způsobených pnutím zlepšení odolnosti vůči hydrolýze zvýšení olejuvzdornosti



Obr. 3.6 Vlastnosti polymerů v závislosti na dávce ozáření
 1 – tažnost, 2 – pevnost v tahu, 3 – tvarová stálost za tepla,
 4 – botnání [19]

3.4.6 Radiačně síťovatelné polymery

Pro výběr vhodného materiálu jsou rozhodující užité vlastnosti a oblasti použití výrobků. Pokud je k tomu využita technologie radiačního síťování, mohou být polymerům standardním a konstrukčním propůjčeny vlastnosti „dražších“ high-tech polymerních materiálů a tak tyto materiály v mnoha aplikacích nahradit. [17] [18]



Obr. 3.7 Radiačně síťovatelné polymery [19]

Hlavními zástupci radiačně síťovatelných polymerních materiálů používaných pro technickou praxi jsou polypropylen (PP), polyetylen (LDPE, HDPE), polyvinylchlorid (PVC), polybutylentereftalát (PBT) a polyamid (PA) a termoplastické elastomery. Některé polymery vyžadují přítomnost síťovacích činidel.

Tab. 3.2 Vliv radiačního síťování na vlastnosti polymerů a aplikace

Aplikace	Materiál	Zlepšené vlastnosti
Palivové potrubí pro automobilový průmysl	Polyamidy 6, 66, 11 a 12	Tepelná odolnost Odolnost proti hydrolyze Pevnost v tlaku Pevnost
Vlnité trubky Tlakové a sací potrubí Ochranné trubky	PE, EVA, TPE	Tepelná odolnost Pevnost v tlaku Odolnost proti okujím ze svařování
Smršťovací trubky Smršťovací hadice	PE	Zotavení materiálu "memory effect"
Těsnění Profily	PE, TPE	Odolnost proti chemikáliím Tvarová stálost za tepla Snížené tečení (creep) Nárůst tvrdosti Shore
Kabely a izolace vodičů	PE, TPU, PUR, PVC	Tepelná odolnost Odolnost proti chemikáliím Odolnost proti otěru

3.4.7 Radiační síťování polyolefinů

Ozařování polyolefinů, především Polyetylenů a Polypropylenů, představuje důležitou oblast zpracování polymerů pomocí ozařování. Polyolefiny mohou být ozařovány v mnoha podobách, např. prášky, folie, vstřikované a lisované díly, nebo jako izolace drátů a kabelů. Kabely, vodiče nebo trubky vyžadují speciální zacházení, protože ozařování z jedné strany není někdy dostatečné, proto výrobek musí být smotaný tak, aby byl ozářený po celém obvodu. Velké a tlusté výrobky musí být často ozařovány několikrát. [18]

3.4.8 Radiační síťování polyetylenů

Účinek ionizačního záření lze shrnout v následujících bodech: [18]

- rozšíření vodíku,
- vznik uhlík-uhlík (C-C) vazeb,
- zvýšení nenasycenosti na rovnovážný stav,
- snížení krystalinity,
- povrchová oxidace během ozařování na vzduchu.

Vznik C-C vazeb je nejvýznamnější efekt u ozařování drátů, kabelů a smrštitelných výrobků z PE. HDPE obsahuje vinylovou skupinu v molekule. Při nižších dávkách záření tato vinylová skupina způsobuje zvýšení molekulové hmotnosti, tím v řetězci tvorbu Y-vazeb mezi vinylovou skupinou a sekundárními alkylovými radikály produkovanými zářením. Při pokojové teplotě je polyetylen v semikrystalické podobě. Amorfni oblast má hustotu 800kg/m^3 a hustota krystalické oblasti je o 25% vyšší. K síťování u polyetylenů dochází především v amorfni oblasti, při teplotě nižší než 70°C , kdy je PE pod teplotou α přechodu a tedy při teplotě nižší než je teplota tání krystalické oblasti. Jádro krystalické oblasti zesíťovaného polyetylenů obsahuje zbytkové volné radikály. V důsledku ozáření je hustota zesíťovaných vazeb v polyetylenů téměř rovnoměrně rozložená, zatímco v krystalické části zesíťovaného PE je relativně málo zesíťovaných vazeb. Zesíťování polyetylenů vyžaduje poměrně málo celkové energie, je rychlejší a ekologičtější než u některých jiných materiálů. [18]

3.4.9 Radiační síťování polypropylenu

Komerční polypropyleny mají až 95% isotaktického obsahu, což znamená, že methylové skupiny jsou na stejné straně řetězců. PP je vysoce krystalický, a proto nemusí být vystaven záření dlouhou dobu. Stejně jako u jiných polyolefinů jsou volné radikály tvořeny spolu se vznikem vodíku. Tvoří-li se radikály na závěsném methyly, výsledná reakce je zesíťování. Tvoří-li se radikály na hlavním řetězci, mohou konce řetězců reagovat s vodíkem, a tím dochází k rozštěpení (degradaci). Při ozařování dochází současně k procesu zesíťování a rozštěpení, což vede ke ztrátě některých mechanických vlastností. Aby převládal u polypropylenu proces zesíťování a ne rozštěpení, vyžaduje polypropylen přítomnost síťovacího činidla. [18]

Změny vlastností polymerů v důsledku ozáření mohou být více či méně výrazné. Pro popis změn vlastností je v předložené práci využito Instrumentované zkoušky tvrdosti.

4 METODY MĚŘENÍ TVRDOSTI

Nejčastěji používané metody měření tvrdosti jsou vnikací metody, spočívající ve vtlačování indentoru (vnikacího tělíska) definovanou silou do povrchu zkoušeného materiálu. V principu existují dva způsoby měření tvrdosti. První způsob pracuje na principu, kdy je indentor vtlačen do materiálu tak, aby došlo k plastické deformaci materiálu. Tyto metody označujeme jako metody vnikací (indentační). Druhý způsob měření tvrdosti je založen na principu elastické interakce povrchu materiálu a zkušební tělíska. [8]

Vnikací těleso nesmí podléhat plastické deformaci, a proto musí dosahovat vysoké hodnoty tvrdosti, Youngova modulu a meze pevnosti. Nejčastěji je funkční částí indentoru diamant. Vzhledem k tomu, že při měření tvrdosti dochází k víceosému namáhání měřeného vzorku, jsou výsledné hodnoty tvrdosti ovlivněny celou řadou faktorů. Výsledná hodnota tvrdosti závisí na:

- elastických vlastnostech měřeného materiálu - zejména modulu pružnosti v tahu a ve smyku,
- plastických vlastnostech zkoušeného materiálu - zejména meze kluzu a míře deformačního zpevnění,
- velikosti zatěžující síly, kterou indentor vniká do měřeného vzorku.

Je tedy zřejmé, že výsledná hodnota tvrdosti je ovlivněna materiálovými vlastnostmi měřeného vzorku.

Zkoušky tvrdosti se rozdělují do několika skupin. Podle použitého principu měření tvrdosti na: [8]

- vrypové - tvrdým hrotem se při malém zatížení vytvoří na broušeném povrchu zkoušeného materiálu rýha resp. vryp a podle šířky tohoto vrypu se následně určí tvrdost měřeného materiálu,
- odrazové - při této zkoušce se tvrdost měří podle velikosti odrazu závaží s kulovitě vybroušeným diamantovým hrotem, který dopadá z určité výšky na zkoušený předmět,
- vtiskové – tvrdost se určuje z velikosti a tvaru vtisku způsobeného vnikajícím tělískem.

Další rozdělení zkoušek tvrdosti můžeme provést podle aplikovaného zatížení na zkušební těleso a podle odezvy materiálu na působící zatížení: [6]

- statické - (Brinell, Rockwell, Vickers) - jsou nejrozšířenější zkoušky tvrdosti, zkušební tělíska je vtlačováno do zkoumaného vzorku předem definovanou silou,
- dynamické - (Poldi kladívko, Shoreho skleroskop, duroskop) - používají se ve výrobě jako kontrolní zkoušky, síla působí relativně vysokou rychlostí na zkušební těleso.

Statické zkoušky tvrdosti se dle normy ČSN ISO 14577-1 rozdělují podle velikosti zatěžující síly působící na indentor a hloubky vtisku do tří skupin: [12]

- zkoušky makrotvrdosti - $2\text{N} < F < 30000\text{N}$,
- zkoušky mikrotvrdosti - $2\text{N} > F, h > 200\text{nm}$,
- zkoušky nanotvrdosti - $0,1\text{N} > F, h < 200\text{nm}$.

Kde F značí maximální sílu a h maximální hloubku vytvořeného vtisku.

Dříve se pro měření tvrdosti používala tzv. klasická zobrazovací metoda založená na vyšetřování rozměrů reziduálního vtisku. Tato metoda je velice jednoduchá a její podstata spočívá ve styku zkušebního tělesa (indentoru), jehož vlastnosti jsou předem známé, se zkoušeným materiálem, o jehož vlastnosti se zajímáme a které neznáme, jako např. elastický modul a tvrdost. [2]

S postupným rozvojem technologie tenkých vrstev a požadavků na měření lokálních mechanických vlastností se klasické metody měření tvrdosti staly nedostatečné.

Jedním z hlavních důvodů pro vznik nové indentační techniky byla snaha o zjištění mechanických vlastností tenkých vrstev. Z toho důvodu vznikla nová indentační metoda DSI (Depth Sensing Indentation), pro niž byl zvolen český ekvivalent Instrumentovaná vnikací zkouška tvrdosti.

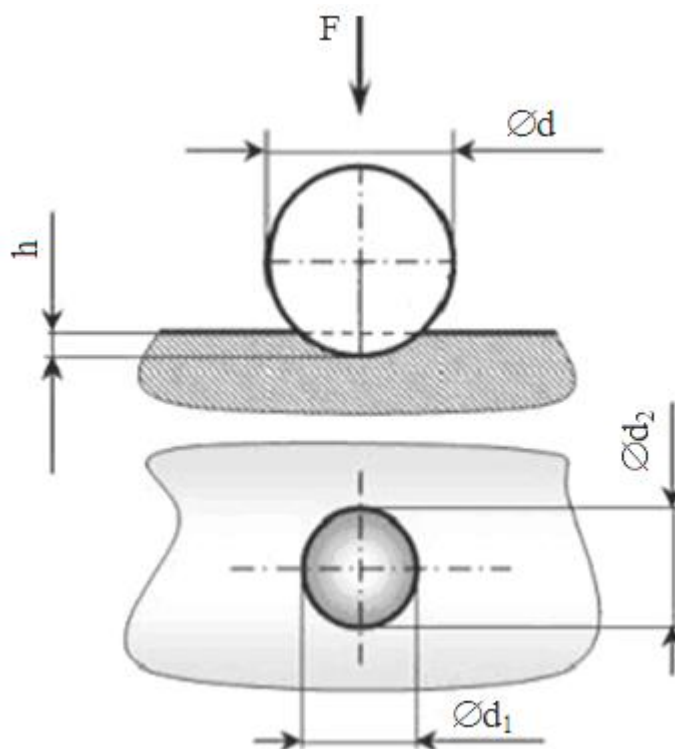
4.1 Indentační zkoušky tvrdosti

Výsledkem většiny testů tvrdosti na mnoha materiálech je elastická a plastická deformace testovaného vzorku. V případě křehkých materiálů k plastické deformaci dojde nejčastěji u indentorů s ostrými hroty a hranami, jako je např. Vickersův indentor, neboť v ostrých hranách dochází k vyšší koncentraci napětí. Pro kuželové indentory je obvykle pozorován značný nárůst plastické deformace, a protože elastické deformace jsou zanedbatelné ve srovnání s deformacemi plastickými, lze tak vzorek pokládat za čistě plastický. V případě kulových indentorů je odezva materiálu elasticko-plastická a plastická deformace je obvykle popisována členy elastického tlaku, které způsobuje okolní materiál. Indentační zkoušky tvrdosti se běžně používají za účelem zjištění tvrdosti materiálu, ale Vickersův, Berkovichův a Knoopův diamantový indentor se používají i k získání dalších mechanických vlastností pevných látek, jako je například pevnost, houževnatost a vnitřní úroveň zbytkových napětí. [2]

4.1.1 Zkouška tvrdosti podle Brinella

Tuto zkoušku tvrdosti vynalezl v roce 1900 Švédský metalurg Johan August Brinell. Jedná se o zkoušku vtiskovou, která využívá plastické deformace zkoušeného materiálu za působení statické síly. [8]

Leštěná kulička ze slinutých karbidů je vtlačována do zkušebního tělesa a po odlehčení zkušebnímu zatížení F se měří průměr vtisku d . Metoda s užitím kuličky ze slinutých karbidů je označována (HBW). Dříve se též užívala kulička z kalené oceli (HBS), tu už dnes norma nepřipouští. Průměr kuličky je dán tloušťkou materiálu. Zkoušený materiál by měl být alespoň 10x tlustší než průměr kuličky. Povrch zkoušeného materiálu určený k provedení zkoušky musí být hladký, rovný, bez cizích tělísek a mazadel. Na protilehlé straně zkoušeného materiálu nesmí být po provedení zkoušky patrná deformace. Obvykle používané průměry kuliček jsou: 1 mm, 2,5 mm, 5 mm a 10 mm. Zkušební zatížení se pohybuje v rozmezí $9,807 \div 29,42 \cdot 10^3$ N. Doba pro dosažení zkušebnímu zatížení se pohybuje od 2 do 8 sekund. Zkušební zatížení působí 10 až 15 sekund. [6]



Obr. 4.1 Zkouška podle Brinella [29]

Tvrdoost podle Brinella je úměrná poměru získaného podělením zkušebnímu zatížení F plochou zaobleného povrchu vtisku S : [29]

$$HBW = \frac{F}{S} \quad (4.01)$$

$$HBW = 0,102 \cdot \frac{2 \cdot F}{\pi \cdot D \cdot (D - \sqrt{D^2 - d^2})} \quad (4.02)$$

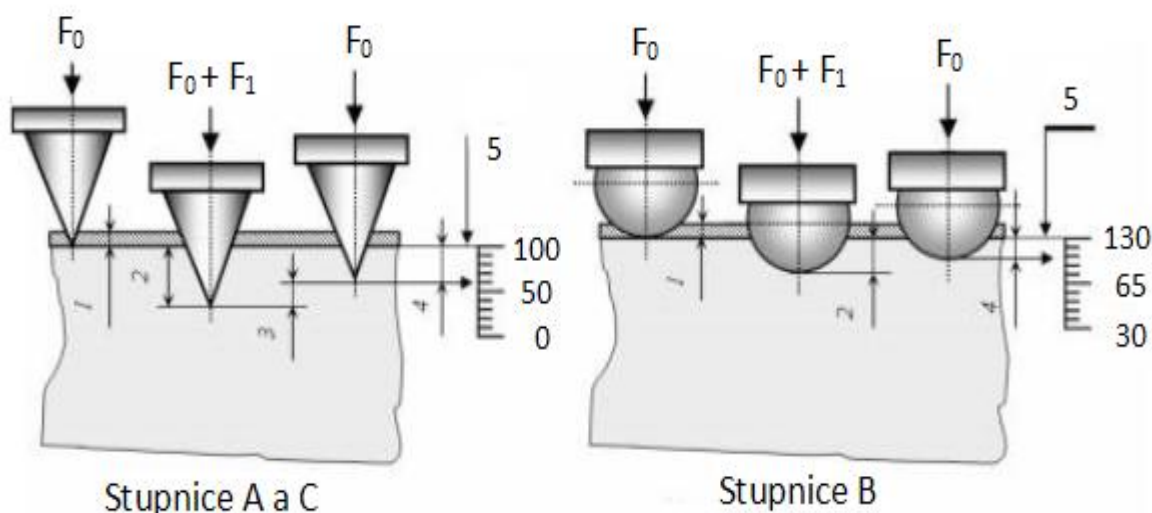
kde F je zkušební zatížení, D je průměr kuličky, d je střední průměr vtisku.

Brinellova metoda je typická v tom, že plocha vtisku je relativně velká, díky čemuž lze zkoušet i materiály s heterogenní strukturou. Tato zkouška je převážně vhodná ke zkoušení měkkých a středně tvrdých materiálů.

4.1.2 Zkouška tvrdosti podle Rockwella

Rockwellova zkouška je zkouškou vtiskovou, využívající plastické deformace za působení statické síly. Rockwellova zkouška tvrdosti byla vynalezena Hugh M. a Stanley P. Rockwellovými roku 1919. [5]

Základní princip je obdobný jako u metody podle Brinella. Rockwellova tvrdost je vyhodnocována z hloubky vtisku v měřeném materiálu. Tato metoda navíc využívá oproti metodám Brinell a Vickers předběžného zatížení F_0 . Pod tímto zatížením působí indentor na materiál (po dobu maximálně 3 sekund) a vytváří vtisk o hloubce 1, teprve poté je zatížení zvýšeno o přídavné zatížení F_1 , které prohloubí vtisk o hloubku 2, na celkové zkušební zatížení F (doba náběhu zatížení z F_0 na F je v rozmezí 1 až 8 sekund). Následuje 4 ± 2 s výdrž na zkušebním zatížení a poté následuje pokles zatěžující síly z hodnoty F na F_0 . Tvrdost je vyhodnocována po odlehčení z hloubky vtisku 4, obr. 4.2. [29]



Obr. 4.2 Zkouška podle Rockwella [29]

Zkouška podle Rockwella dovoluje dva geometrické tvary indentorů. Prvním je kulička, vyráběna z oceli nebo tvrdokovu, o možných průměrech 1,5875 mm nebo 3,175. Druhým možným vnikajícím tělesem je diamantový kužel s vrcholovým úhlem 120° . Vzhledem k existenci více možných indentorů a různých velikostí zátěžných sil existuje několik možných způsobů značení tvrdosti: [24]

- diamantový kužel - HRA, HRC, HRD, HRN,
- kulička - HRB, HRE, HRF, HRG, HRH, HRK, HRT.

Taktéž pro různé způsoby měření existuje více možných vztahů pro konečné vyhodnocení tvrdosti: [24]

$$HRA, HRC, HRD = 0,100 - \frac{h}{0,002} \quad (4.03)$$

$$HRB, HRE, HRF, HRG, HRH, HRK = 0,130 - \frac{h}{0,002} \quad (4.04)$$

$$HRN, HRT = 0,100 - \frac{h}{0,001} \quad (4.05)$$

kde HRx je tvrdost podle Rockwella a h je hloubka vtisku po odlehčení na F₀.

Metoda měření tvrdosti podle Rockwella má široké uplatnění při měření kovových i nekovových materiálů. Největší výhodou měření tvrdosti podle Rockwella je především v její rychlosti, protože není potřeba měřit parametry vtisku. Přístroje určené k měření tvrdosti dle Rockwella udávají přímo hodnotu tvrdosti, je proto možné tuto metodu relativně snadno zautomatizovat. [24]

4.1.3 Zkouška tvrdosti podle Vickerse

Jako autoři metody jsou označováni R. L. Smith a G. E. Sandland, kteří metodu vyvinuli v roce 1922. Název metoda získala podle firmy Vickers, ve které byl zkonstruován první tvrdoměr pro tuto metodu. [24]

Zkoušku tvrdosti a mikrotvrdosti dle Vickerse popisuje norma ČSN EN ISO 6507-1 pro tři různé oblasti zatížení (viz. tab. 4.1).

Tab. 4.1 Rozsah zkušebního zatížení

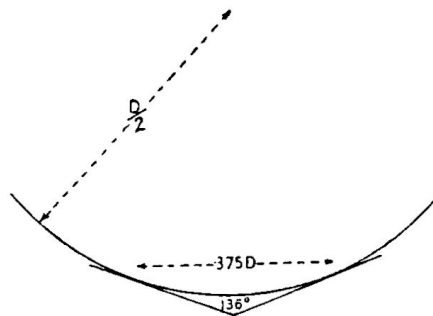
Rozsah zkušebního zatížení, F [N]	Označení tvrdosti	Rozdělení zkoušek
$F \geq 49,03$	HV 5	Zkouška tvrdosti podle Vickerse
$1,961 \leq F \leq 49,03$	HV 0,2 sž HV 5	Zkouška tvrdosti podle Vickerse při nízkých zatížení
$0,09807 \leq F \leq 1,961$	HV 0,01 sž HV 0,2	Zkouška mikrotvrdosti podle Vickerse

Při zkoušce tvrdosti podle Vickerse je do měřeného vzorku vtlačován pravidelný čtyřboký jehlan vyrobený z diamantu s vrcholovým úhlem 136°. Tento úhel je volen tak, aby tření co nejméně ovlivňovalo výsledek a dále proto, aby se hodnoty tvrdosti příliš neodlišovaly od tvrdosti stanovené metodou dle Brinella. Velikost tvrdosti je dána jako podíl zatěžující síly F a velikosti plochy vtisku A_s. K určení tvrdosti se změří úhlopříčka vtisku d. Vickersova tvrdost (VH) se vypočítá ze vztahu: [29]

$$VH = \frac{1}{g} \cdot \frac{2 \cdot F \cdot \sin \frac{136}{2}}{d^2} \quad (4.06)$$

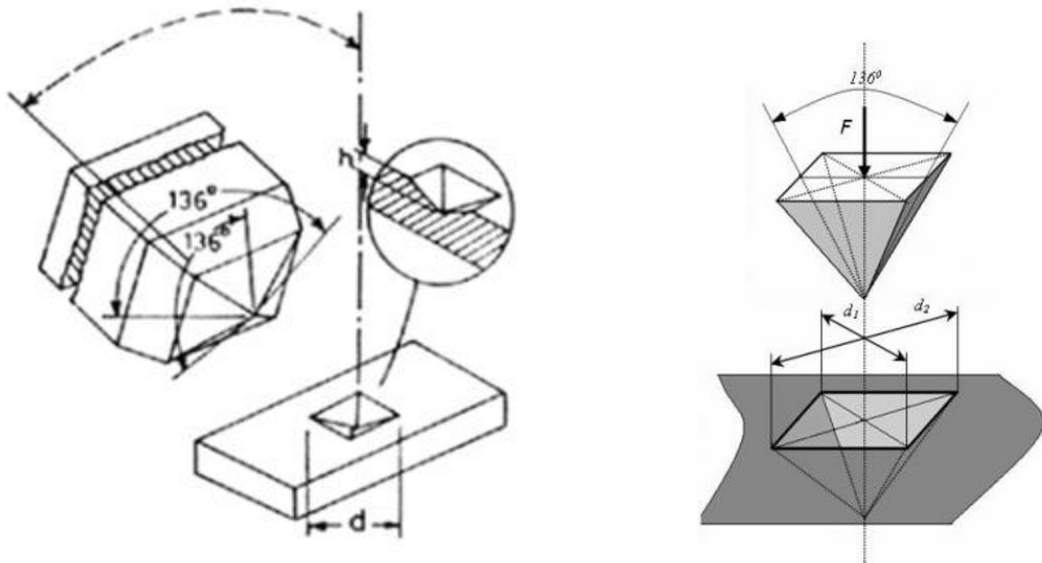
kde F je maximální zatěžující síla dosažená během testu, d je velikost úhlopříčky.

Úhel mezi protilehlými stěnami Vickersova jehlanu (136°) byl navržen na základě analogie s Brinellovým testem. Při Brinellově testu se používá kulička o průměru D , která nejčastěji vytváří vtisky o průměrech v rozsahu mezi $0,25D$ a $0,5D$. Průměrná hodnota je tedy $0,375D$. Vedeme-li tečny ke kontaktním bodům vtisku, pak průměr a obvod kuličky zahrnuje právě úhel 136° (obr. 4.3). [1]



Obr. 4.3 Výběr úhlu Vickersova jehlanu [1]

Jednou z podmínek, kladených při výrobě Vickersova indentoru z diamantu, je sbíhavost hran do jednoho bodu, tj. vrcholu. Všechny čtyři stěny pravidelného jehlanu musí mít vzhledem k ose jehlanu stejný úhel, mohou se lišit nejvýše o $0,5^\circ$. Délka společné hrany mezi dvěma stěnami nesmí přesáhnout $0,5 \mu\text{m}$.



Obr. 4.4 Zkouška podle Vickerse [29]

Tloušťka zkušebního tělesa (vzorku) musí být nejméně 1,5 násobek délky úhlopříčky vtisku. Na protilehlé straně zkušebního tělesa nesmí být po zkoušce patrné viditelné stopy deformace. Vzdálenost středů každého vtisku od okraje zkušebního tělesa musí být nejméně 2,5 násobek průměrné hodnoty úhlopříček vtisku. [3]

Hodnoty mikrotvrdomosti jsou ve srovnání s hodnotami makrotvrdomosti vždy větší. Typický růst hodnot mikrotvrdomosti s klesajícím zatížením se přisuzuje tzv. ISE (Indentation Size Effect – vliv velikosti vtisku). Hlavní příčinou ISE je nárůst elastické deformace ve srovnání s deformací plastickou, což se projeví při odlehčení indentoru a důsledkem je menší plocha průmětu vtisku.

Předností zkoušky tvrdosti podle Vickerse je nezávislost tvrdosti na velikosti zatěžující síly, tedy měření je možné provádět i při velice malých zatěžujících silách. Zkouška podle Vickerse se nehodí na měření materiálů s velkou mírou povrchové hrubosti a silnou heterogenní strukturou povrchu. [8]

4.1.4 Zkouška tvrdosti podle Berkoviche

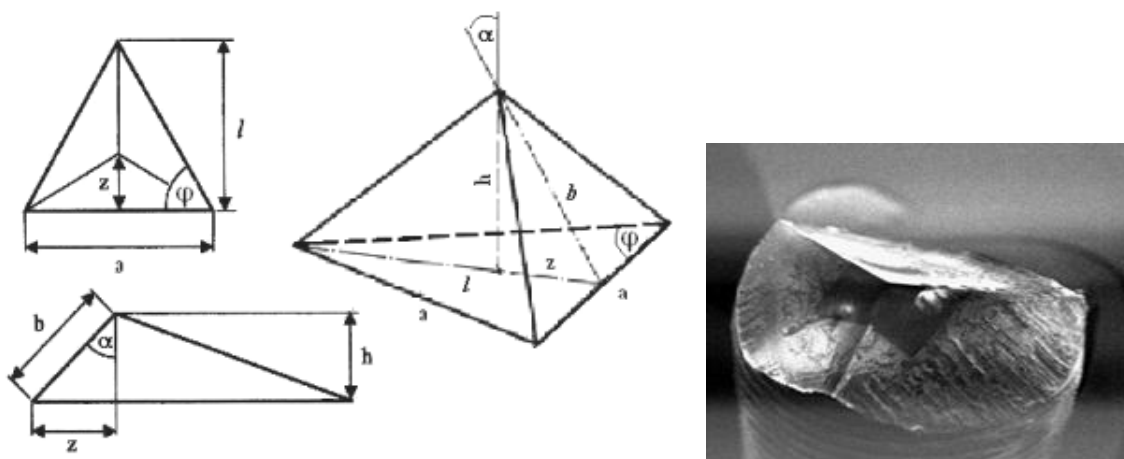
Berkovichův třístěnný indentor spatřil světlo světa roku 1951.

Zkouška tvrdosti podle Berkoviche využívá pro měření nepravidelný trojboký jehlan s diamantu s úhlem $65,27^\circ$ mezi bočními stěnami a výškou jehlanu, což odpovídá podmínce stejného poměru projekční plochy k hloubce vtisku, jako má Vickersův jehlan. Hodnota tvrdosti podle Berkoviche (H_{CH}) je vyjádřena jako poměr velikosti zatěžující síly a plochy, obr. 4.5: [24]

$$H_{CH} = 1570 \cdot \frac{F}{l^2} \quad (4.07)$$

kde F je velikost zatěžující síly jehlanu a l je výška trojúhelníku změřená na vtisku.

Hlavním důvodem pro vytvoření Berkovichova indentoru byl problém s výrobou čtyřbokého jehlanu a dodržení geometrických podmínek sbíhavosti hran Vickersova jehlanu, který v případě výroby třístěnného jehlanu odpadá. Díky svému tvaru je třístěnný jehlan méně citlivý na nárazy a neopatrné zacházení. V současné době se Berkovichův indentor používá pro nanoindentační zkoušky. [2] [4]

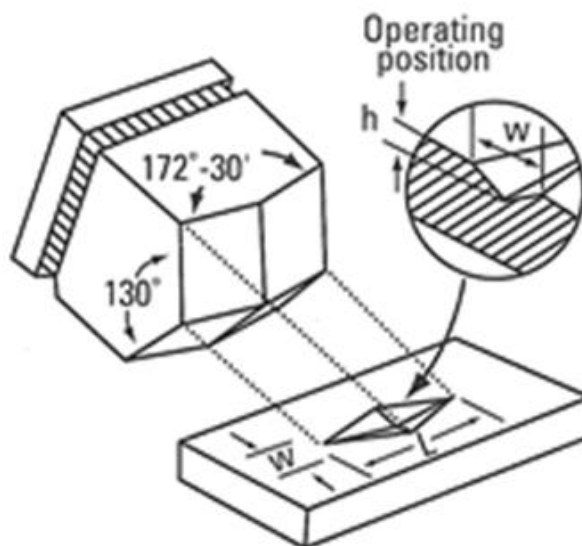


Obr. 4.5 Zkouška podle Berkoviche [24]

4.1.5 Zkouška tvrdosti podle Knoop

Knoopův indentor byl vyvinut v roce 1939 F. Knoopem, C. G. Petersem a W. B. Emersonem jako alternativa k Vickersovu indentoru. Knoopův indentor byl vyvinut speciálně pro vtiskové zkoušky s nízkým zatížením. [24]

Knoopův indentor má tvar čtyřstěnného diamantového jehlanu, jehož vtisky mají tvar kosodélníka. Protilehlé hrany svírají úhel 172° a 130° (obr. 4.6). Poměr délek vedlejší a hlavní úhlopříčky je 1:7,11 a poměr délky hlavní úhlopříčky ke hloubce vtisku je 30:1. [3]



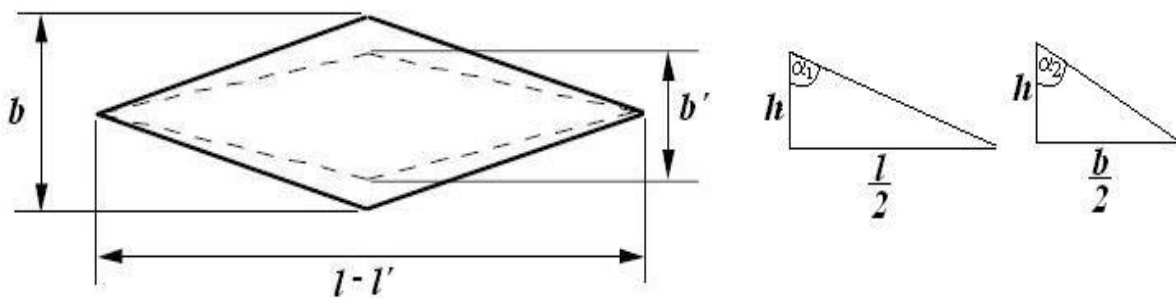
Obr. 4.6 Zkouška podle Knoopa [24]

Knoopovo číslo tvrdosti (KHN) je definováno jako poměr působícího zatížení na indentor a velikosti nezotavené projekční plochy: [24]

$$KHN = \frac{F}{A_p} \approx \frac{F}{l^2 \cdot C} \quad (4.08)$$

kde F je působící zatěžující síla, A_p značí projekční plochu, l je velikost naměřené delší úhlopříčky a C je geometrická konstanta, která souvisí s geometrií indentoru.

Knoopův indentor se s výhodou používá pro zjištění tvrdosti na křehkých materiálech, neboť na rozdíl od Vickersova a Brinellova indentoru je délka hlavní úhlopříčky snadněji měřitelná. Zatěžující síla působící při úplném zatížení na krátkou a dlouhou úhlopříčku musí být stejná. Vzhledem k téměř přímému úhlu, který svírají hrany ve směru dlouhé úhlopříčky, způsobuje při indentaci delší úhlopříčka v měřeném materiálu větší koncentraci napětí. Výsledkem je, že materiál po odlehčení kolabuje dovnitř vytvořeného vtisku ve směru kratší úhlopříčky. Problémem elastického zotavení vtisku se zabývali autoři Marshall, Noma a Evans, kteří uvažovali jako indentor kužel s eliptickou podstavou. [1]

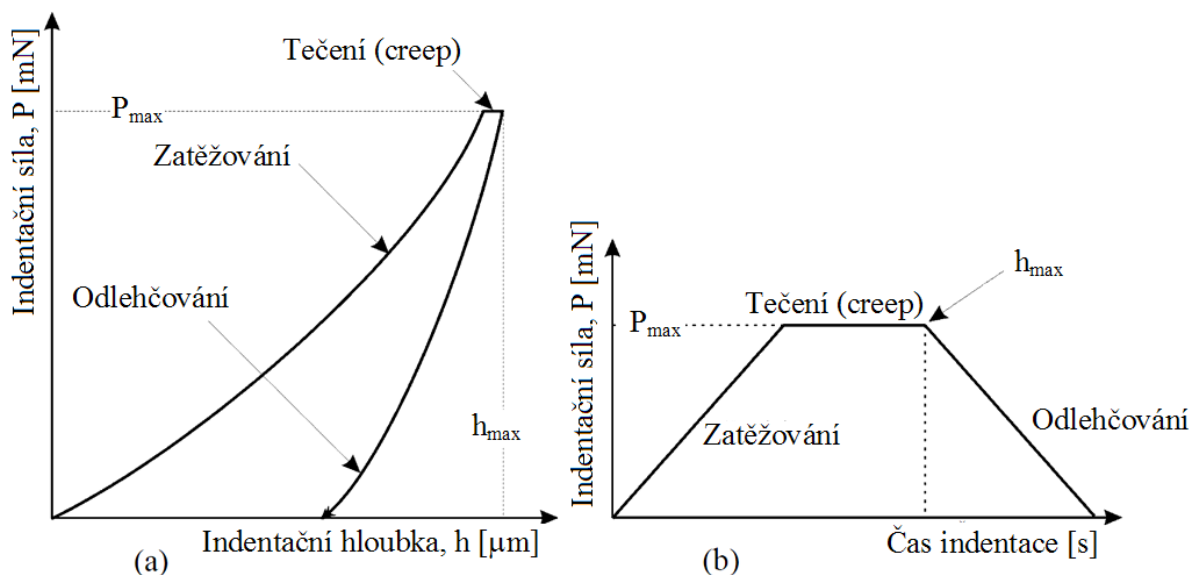


Obr. 4.7 Schematické znázornění projekční plochy Knoopova indentoru

5 INSTRUMENTOVANÁ ZKOUŠKA TVRDOSTI - DSI

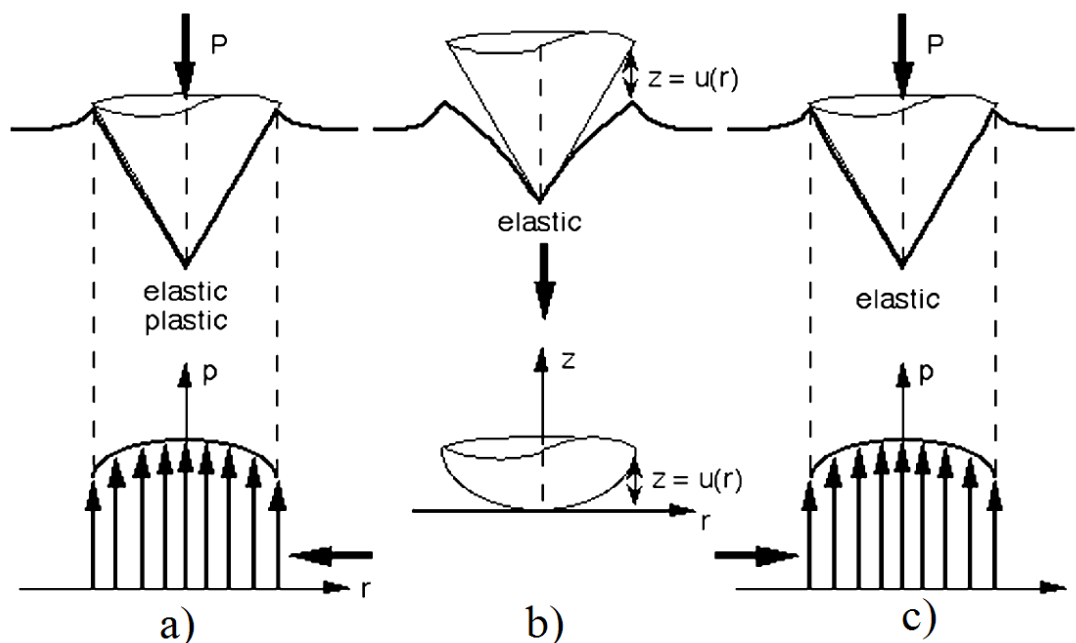
Dříve se pro měření tvrdosti používala tzv. klasická zobrazovací metoda založená na zjišťování rozměrů reziduálního vtisku. Ta se postupně s rozvojem technologie tenkých vrstev a požadavků na měření lokálních mechanických vlastností stala nedostatečnou. Její hlavní nevýhody spočívaly zejména v nemožnosti měřit mechanické vlastnosti velmi tenkých nebo velmi elastických vrstev. Tyto důvody vedly ke vzniku nové indentační techniky nazývané DSI (Depth Sensing Indentation), pro niž byl zvolen český ekvivalent Instrumentovaná zkouška tvrdosti. Metoda DSI datuje svůj vznik v sedmdesátých letech dvacátého století, jejíž autoři byli Bulichev a Alekin. Zásadní vylepšení metodologie, analýzy a shromáždění dat provedli až Oliver a Pharr na počátku let osmdesátých. V porovnání s ostatními metodami měření tvrdosti je DSI metodou novou. [1]

Principem metody je současná detekce okamžité změny hloubky průniku indentoru do zkoumaného materiálu a nárůstu/poklesu zatížení v průběhu celého zatěžovacího a odlehčovacího procesu. Grafickým zpracováním dat vzniká charakteristická indentační křivka zatížení-hloubka vtisku (obr. 5.1). První fázi klasického indentačního cyklu je řízené zatěžování, během kterého je na indentor definovanou rychlostí aplikována zatěžující síla. Druhá fáze cyklu se označuje jako odlehčování a spočívá v postupném snižování zatěžující síly až na nulovou hodnotu. Často se mezi zatěžování a odlehčování vkládá prodleva (výdrž na aplikovaném zatížení), během které je vzorek vystaven maximální zatěžující síle, což umožňuje zkoumat creep (tečení). [2] [3]



Obr. 5.1 Indentační křivka (a), časovým diagramem indentační zkoušky (b). [2]

Během zatěžování dochází k elasticko-plastické deformaci a tvar vtisku odpovídá tvaru indentoru (obr. 5.2 a), nicméně během odlehčování dochází k elastickému zotavení a dochází ke změně tvaru vtisku, kde tvar vtisku neodpovídá tvaru indentoru (obr. 5.2 b). Během opětovného zatížení se kontaktní plocha postupně zvyšuje až do plného zatížení. Při procesu opětovného zatížení a odlehčování dochází u obou procesů k elastické deformaci (obr. 5.2 c). [69]



Obr. 5.2 Průběh zatěžování a odlehčování indentoru: a) zatížení, b) odlehčení, c) opětovné zatížení [69]

Pomocí Instrumentované zkoušky lze vyhodnotit elastický modul, tečení materiálu (creep), lomovou houževnatost, fázové transformace a práci vynaloženou na vtisk. [2]

5.1 Metody zpracování indentačních dat

Základem matematických analýz naměřených indentačních dat jsou Herzovy rovnice, tj. předpokladem je pouze existence čistě elastického kontaktu.

Při indentaci materiálů s čistě plastickým chováním má zatěžovací část indentační křivky také parabolický průběh a odlehčovací část je rovnoběžná se svislou osou.

Zatím neexistuje teorie, která by přesně popisovala případ indentace do elasticko-plastického materiálu. Analytické řešení vede ke složitým nelineárním rovnicím s množstvím parametrů popisující chování materiálu. [1]

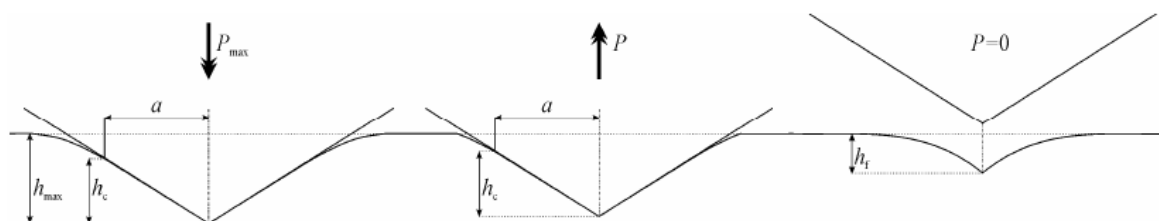
První ucelenou koncepci metody, určenou pro extrakci tvrdosti a elastického modulu z indentačních dat, vytvořili Doerner a Nix, která je podrobně popsána v

práci [30]. Jejich přístup je založen na předpokladu, že charakter počáteční fáze elastického odlehčování konického indentoru je podobný odlehčování materiálu válcovým indentorem (kontaktní oblast zůstává konstantní během odlehčování). [30]

Oliver a Pharr později na základě mnoha indentačních experimentů s různými materiály došli k závěru, že předpoklad přímky při odlehčování není zcela správný. Odlehčovací křivky navrhli aproximovat mocninou funkcí. [69]

5.1.1 Metoda Doernera a Nixe

Autory této metody jsou Doerner a Nix, kteří při indentačních experimentech s Berkovičovým indentorem pozorovali lineární charakter počátečních fází odlehčovacích křivek u široké skupiny materiálů. Ve své analýze nahradili Berkovičův indentor konickým a vyšli z rovnic pro plochý razník. Metoda je založena na předpokladu, že v prvních fázích odlehčování zůstává poloměr kontaktního kruhu konstantní. Hrot je stále ve stejném kontaktu s deformovaným povrchem, pouze se snižuje indentační hloubka v důsledku elastické regenerace povrchu. To znamená, že počáteční fáze odlehčování je lineární, tj. je podobná plochému razníku. [30]



Obr. 5.3 Schematické znázornění hloubky vtisku [30]

Zásadní je v tomto případě mezní hloubka h_c , při které je ještě poloměr kontaktního kruhu konstantní. Její výpočet je založen na lineární extrapolaci počáteční lineární fáze odlehčování křivky až do nulové zatěžovací síly; průsečík s vodorovnou osou posunutí reprezentuje h_c . Jakmile je určena kontaktní hloubka h_c , lze pomocí známé geometrie hrotu spočítat průmět kontaktní plochy a následně modul s tvrdostí. [30]

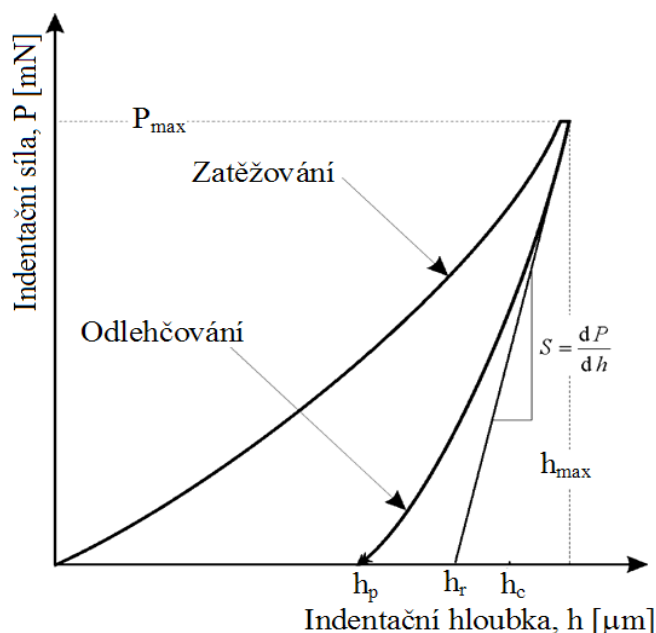
V práci [5] bylo zjištěno, že počáteční úseky (přibližně jedna třetina) naměřených odlehčovacích křivek byly přibližně lineární. Proto byly vztahy odvozené původně pro válcový indentor použity pro začátek odlehčování za předpokladu, že plocha kontaktu je v tomto úseku konstantní. Extrapolací počátečního úseku byla určena velikost plastické složky hloubky proniknutí, která byla dosazena do vztahu pro výpočet tvrdosti, obr. 5.3:

$$H = \frac{P}{A_c} = \frac{c \cdot P}{h_c^2} \quad (5.01)$$

kde P je zatěžující síla, c je geometrická konstanta a h_c je hloubka indentace. Problémem této metody je, že výsledky závisí na tom, kolik bodů počátečního úseku odlehčovací křivky se zahrne do výpočtu. Přesto je tato metoda často používána a je považována za vyhovující zejména u materiálů s větším podílem plastické deformace.

5.1.2 Metoda Olivera a Pharra - multibodová

Metoda je založena na předpokladu elasticko-plastického zatěžování a elastického odlehčování. Základními měřenými veličinami vystupujícími v analýze jsou maximální zatěžující síla P_{\max} , maximální indentační hloubka h_{\max} a kontaktní tuhost S , definovaná jako směrnice tečny počáteční části odlehčovací křivky. Metoda v podstatě vychází z přístupu Doernera a Nixe, odlehčovací fáze se však nepředpokládá lineární, nýbrž je aproximována mocninnou funkcí. [69] [70]



Obr. 5.4 Indentační křivka [69]

Princip multibodové metody spočívá v určení sklonu tangenty, vedené k počátku křivky odlehčení, přičemž průsečík tangenty s osou x určuje kontaktní hloubku h_p . Derivací rovnice určíme sklon tangenty (obr. 5.4): [69] [70]

$$\frac{dP}{dh} = 2 \cdot \frac{2 \cdot E^* \operatorname{tg} \alpha}{\pi} \cdot h_e \quad (5.02)$$

kde zatěžující síla P je: [2]

$$P = \frac{1}{2} \cdot \frac{dP}{dh} \cdot h_e \quad (5.03)$$

Vztah pro hloubku h_a : [2]

$$h_a = \left[\frac{2 \cdot (\pi - 2)}{\pi} \right] \cdot \frac{P_{\max}}{dP/dh_{\max}} \quad (5.04)$$

Nahradíme-li hranatou závorku symbolem ε , lze kontaktní hloubku h_c vyjádřit jako: [2]

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \cdot \frac{P_{\max}}{dP/dh} = h_{\max} - \varepsilon \cdot (h_{\max} - h_f) \quad (5.05)$$

kde $\varepsilon = 0,72$ pro konický indentor a $\varepsilon = 0,75$ pro sférický indentor, Vickersův a Berkovichův indentor. Je-li známa tvarová funkce hrotu $A_p = f(h_c)$, pak lze tvrdost H určit ze vztahu: [70]

$$H = \frac{P_{\max}}{A_p \cdot (h_c)} \quad (5.06)$$

Komplexní elastický modul vypočítáme: [2]

$$E^* = \frac{dP}{dh} \cdot \frac{1}{2 \cdot a} = \frac{1}{2} \cdot \frac{dP}{dh} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{A}} \quad (5.07)$$

Až doposud nebyl zohledněn nesymetrický charakter Berkovichova indentoru. Ukazuje se, že je třeba pro Berkovichův indentor použít geometrický korekční faktor $\beta = 1,034$, který zahrnuje odchylku pyramidálního od osově symetrického indentoru, pro který byl vztah původně odvozen: [70]

$$\frac{dP}{dh} = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{dP}{dh} \quad (5.08)$$

5.1.3 Metoda Fielda a Swaina - dvoubodová

Pro určení kontaktní hloubky vtisku h_p využili Field a Swain dvou bodů z křivky odlehčení při přímé aplikaci Hertzových rovnic: [76] [77]

$$h_t = h_p + h_a = h_p + \frac{\pi - 2}{\pi} \cdot h_e \quad (5.09)$$

Vyjádření kontaktní hloubky: [67]

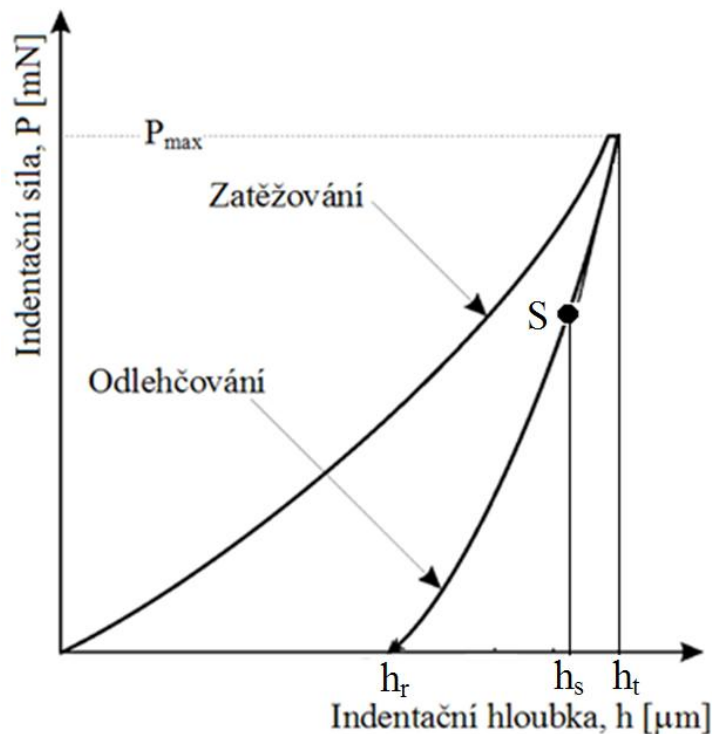
$$h_p = h_t - \left[\frac{\pi - 2}{\pi} \right] \cdot h_t + \left[\frac{\pi - 2}{\pi} \right] \cdot h_r \quad (5.10)$$

Pro určení zbytkové hloubky h_r musíme vyjádřit obecnou elastickou hloubku, kterou musí indentor při odlehčení z maximálního zatížení urazit:

$$h_e = P_t^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\pi}{2 \cdot E^* \cdot \operatorname{tg} \alpha} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.11)$$

Předpokládejme, že v průběhu odlehčování indentor znovu zatížíme, čemuž na odlehčovací křivce bude odpovídat bod S (obr. 5.5). Hrot indentoru v hloubce h_s je zatížen silou P_s a do zbytkové hloubky h_r musí urazit elastickou vzdálenost h_{eS} :

$$h_{eS} = h_s - h_r \quad (5.12)$$



Obr. 5.5 Indentační křivka

Zbytková hloubka vtisku:

$$h_r = \frac{\left(\frac{P_t}{P_s} \right)^{\frac{1}{2}} h_s - h_t}{\left(\frac{P_t}{P_s} \right)^{\frac{1}{2}} - 1} \quad (5.13)$$

kde h_s je odlehčená hloubka, h_r je zbytková hloubka.

V posledních letech jsou indentační křivky analyzovány pomocí různých metod, což umožňuje získat další informace o vlastnostech v mikro- a nanoobjemech. Např. v práci [31] je popsána metoda určování závislosti napětí -

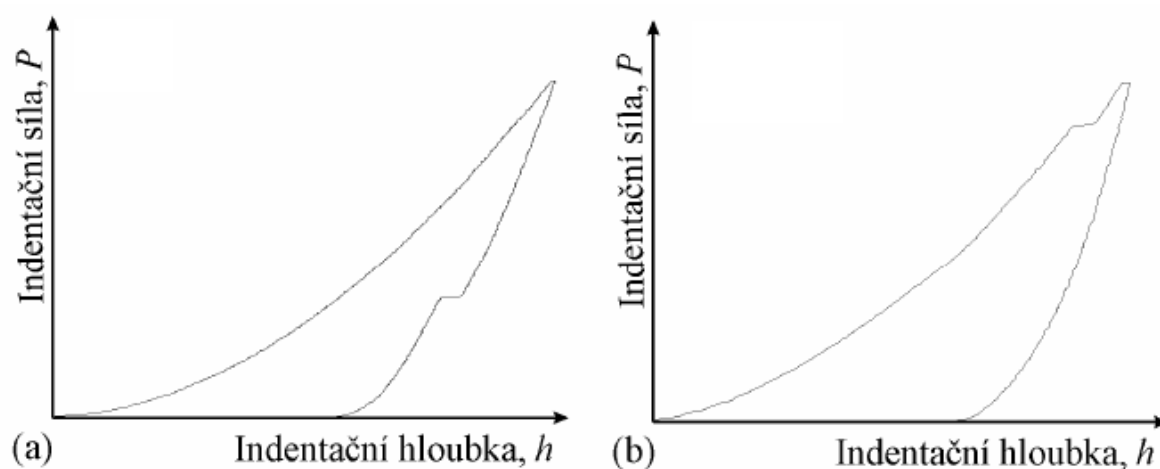
deformace z indentačních křivek naměřených na tvrdých materiálech. V práci [32] je podrobně popsána metoda určování zbytkových pnutí v povrchových vrstvách kompaktních materiálů i v systémech tenká vrstva - substrát. V člancích [33] a [34] je popsána metoda určování mechanických vlastností z indentačních křivek naměřených s ostrými indentory. Kromě tvrdosti a modulu pružnosti lze zjistit i koeficient zpevnění a mez kluzu. Metoda zahrnuje vliv deformace tvaru vtisku (pile-up, sink-in). V práci [35] bylo zjištěno, že pokud je parametr $h_r/h_{max} > 0,7$, nastane výrazný vznik návalku okolo vtisku a analýza metodou Olivera a Pharra může vykazovat významnou chybu. V práci [36] byla na základě rozměrové analýzy a metody konečných prvků odvozena škálová teorie pro indentaci elasticko-plastického materiálu se zpevněním. Metoda zahrnuje vliv deformace tvaru vtisku. Byly odvozeny nové vztahy pro získání hodnot tvrdosti a modulu pružnosti. Tyto přístupy mohou být také použity k identifikaci mechanismů porušování při indentačních experimentech.

5.2 Indentační křivky

Metoda DSI se v praxi používá na širokém a rozmanitém množství materiálů, měkkými polymery počínaje a tvrdými uhlíkovými diamantu podobnými vrstvami konče.

Podstatou instrumentované zkoušky mikrotvrdosti je kontinuální záznam zatěžující síly P a okamžité polohy indentoru h . Grafické vyjádření této závislosti se označuje jako indentační křivka. [2]

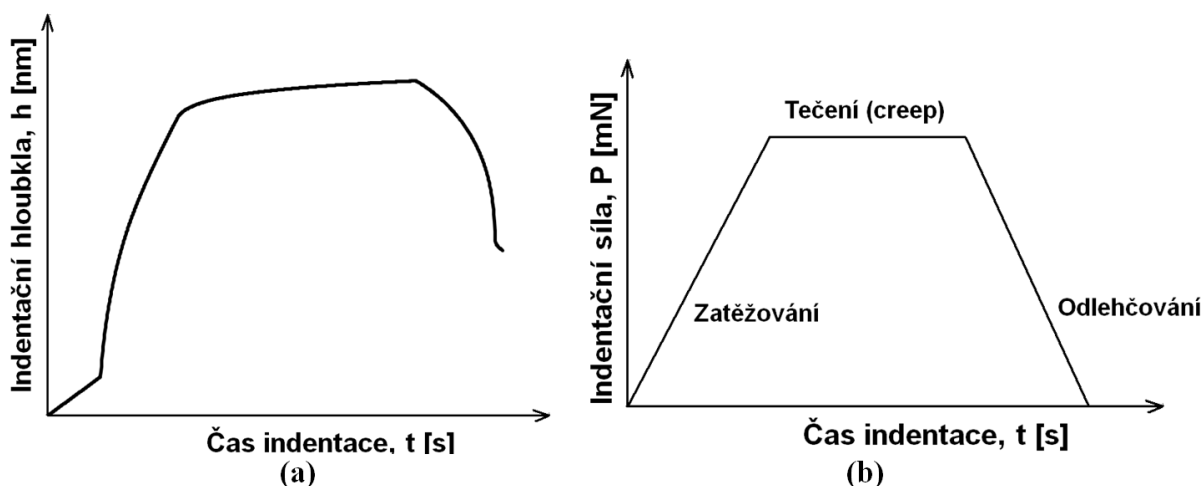
Odezva měřeného materiálu na indentaci je hlavním činitelem, který ovlivňuje tvar indentační křivky. Tvar indentační křivky a to jak zatěžující tak odlehčující fáze neslouží pouze k výpočtu tvrdosti a modulu pružnosti, ale je zdrojem dalších velmi důležitých informací, např. fázová transformace, trhliny a delaminace vrstvy se na indentační křivce projeví nespojitým průběhem (obr. 5.6). [1]



Obr. 5.6 Nespojitý průběh indentačních křivek

(a) fázová transformace, (b) praskání při transformaci [2]

Jako doplňkovou informaci vypovídající o odezvě materiálu na plynulé zatěžování/odlehčování lze použít grafickou závislost zatížení – čas nebo závislost hloubka průniku – čas (obr. 5.7).



Obr. 5.7 Závislost zatížení – čas (a), hloubka průniku – čas (b)

Při zatěžování indentoru jsou počáteční deformace elastické. S postupným zatěžováním indentoru dochází ke zvyšování tlaku pod indentorem, překročí-li takto indukované napětí mez kluzu, pak se již výrazně projevuje plastická deformace. Obecně je zatěžující křivka pro elasticko-plastický materiál popsána tzv. Mayerovým zákonem: [2] [78]

$$P = \lambda \cdot h^m \quad (5.14)$$

kde koeficient λ je funkcí materiálových vlastností a tvaru indentoru.

Při odlehčování indentoru u čistě elastického materiálu se odlehčovací křivka kryje s křivkou zatěžovací, což koresponduje s nulovou plastickou deformací. Studiu odlehčovacích křivek byla doposud věnována značná pozornost. Nejčastěji se odlehčovací křivka popisuje následujícím předpisem: [78]

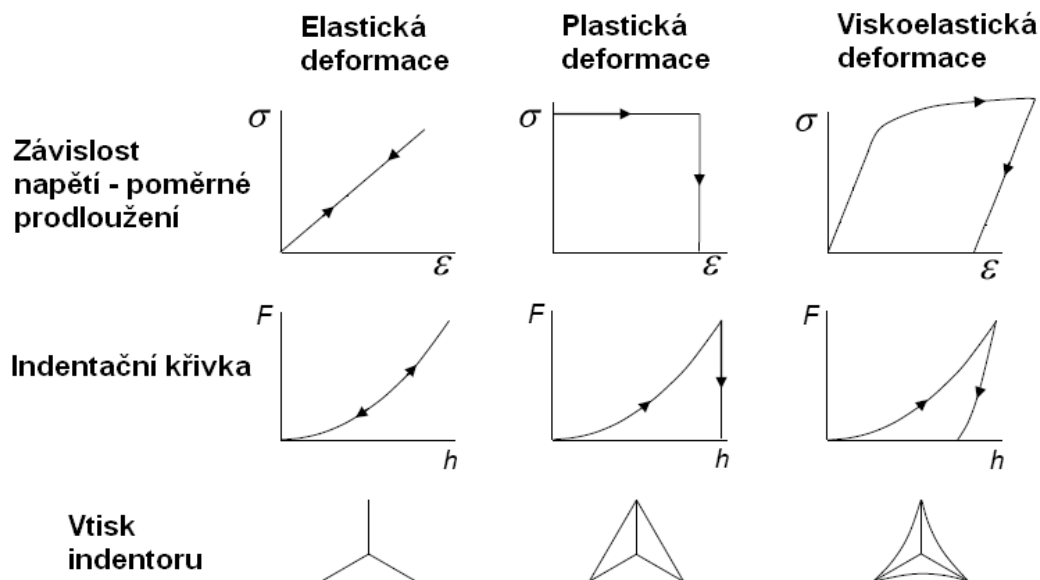
$$P = \lambda \cdot (h - h_f)^m \quad (5.15)$$

kde parametr λ závisí na indentační hloubce a není materiálovou konstantou. Pro konický indentor je hypotetická hodnota exponentu $m = 2$, reálně se však hodnota pohybuje v rozmezí 1,2 až 1,7.

Vzhledem ke skutečnosti, že indentační zkoušky iniciují v materiálu trojosý stav napjatosti, můžeme zde vidět rozdíl mezi grafickými průběhy klasické zkoušky v tahu tj. jednoosý stav napjatosti a trojosým stavem napjatosti vyvozeným pomocí instrumentované zkoušky tvrdosti (obr. 5.8). [1]

Podle reakce na vnější silové působení lze materiály rozdělit do tří skupin viz obr. 5.8:

- elastické,
- plastické,
- elasticko-plastické (viskoelastické).



Obr. 5.8 Charakteristické tvary indentačních křivek pro různé materiály

V případě čistě elastické odezvy na indentaci nenastává žádná plastická deformace tj. žádný viditelný zbytkový vtisk. Napětí, které indenter indukuje ve vzorku, se uloží jako elastická deformační energie, která se v průběhu odlehčování zcela uvolní. U materiálu čistě plastického nedochází během indentace k elastické deformaci. Jestliže uvnitř vzorku nedošlo k rozvoji elastické deformace v průběhu zatěžování, je výsledkem celého indentačního cyklu vtisk, jehož hloubka odpovídá hloubce při maximálně zatíženém indenteru. [35]

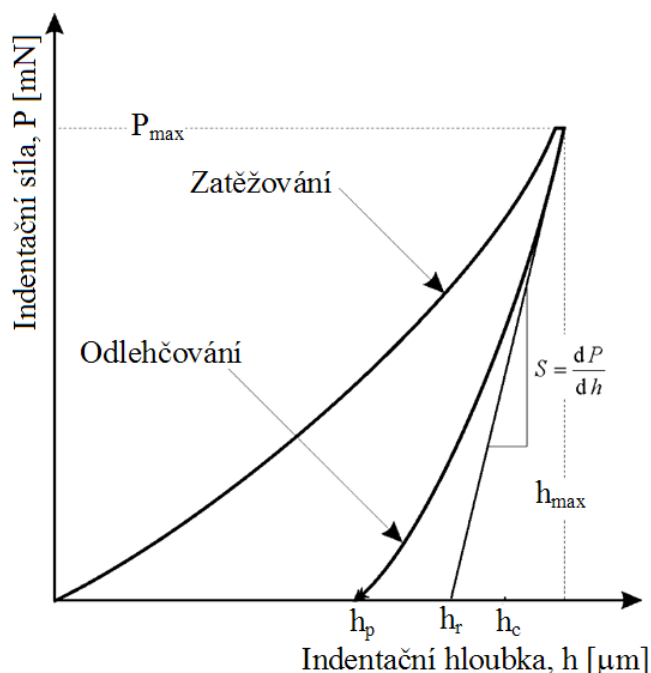
Avšak většina materiálů, zejména konstrukčních, reaguje na vnější zatížení elasto-plasticky a jejich indentační křivky tak tvoří střed mezi indentačními křivkami, které vytváří předchozí dvě skupiny materiálů. Zatěžující křivka elasto-plastického materiálu je určena jak elastickou, tak plastickou deformací indentovaného materiálu.

Je nutné poznamenat, že zatím neexistuje teorie, která by přesně popisovala proces indentace do elasticko-plastického materiálu. Analytická řešení vedou ke složitým nelineárním rovnicím s množstvím parametrů, popisujících chování materiálu, za pomoci metody konečných prvků (FEM). Problém popisu procesu indentace do elasticko-plastického materiálu se zabývají a popisují autoři v pracích [37], [38].

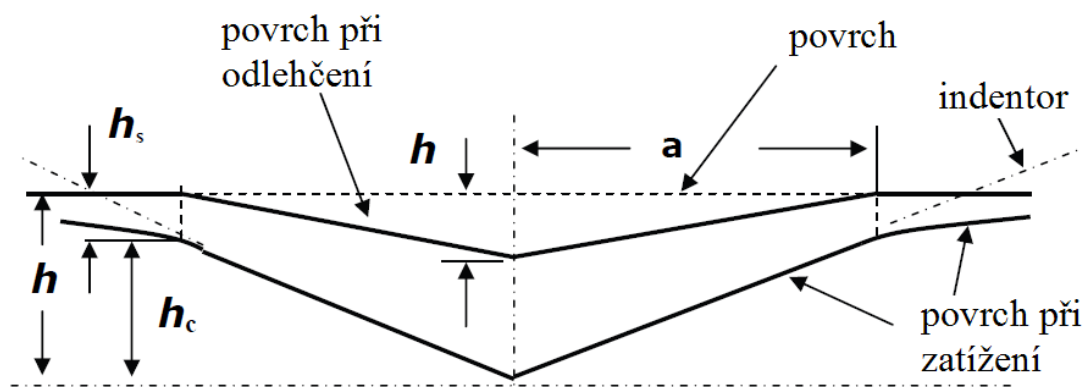
5.3 Stanovení parametrů

Výsledkem Instrumentované zkoušky mikrotvrdomosti jsou okamžité hodnoty zatěžující síly P a hloubky h . K výpočtu tvrdosti a elastického modulu z těchto dat se v současnosti nejčastěji používá metoda navržená Oliverem a Pharrm. [70]

Metoda je založena na předpokladu elasticko-plastického zatěžování a elastického odlehčování. Základními měřenými veličinami vystupujícími v analýze jsou maximální zatěžující síla P_{\max} , maximální indentační hloubka h_{\max} a kontaktní tuhost S , která je definovaná jako směrnice tečny počáteční části odlehčovací křivky (obr. 5.9). [2] [51]



Obr. 5.9 Indentační křivka [69]



Obr. 5.10 Schéma zatěžování a odlehčování [16]

Kontaktní tuhost S se vypočítá podle následujícího vztahu: [16]

$$S = \left(\frac{dP}{dh} \right)_m \quad (5.16)$$

Průběh zatěžující síly P bude, obr. 5.10:

$$P = P_{\max} \cdot \left(\frac{h - h_p}{h_{\max} - h_p} \right)^m \quad (5.17)$$

Hloubka h_c se vypočítá jako hloubka kontaktu vnikacího tělesa se zkušebním tělesem při P_{\max} a h_r je hloubka průsečíku tečny s osou hloubky vtisku: [16]

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \cdot (h_{\max} - h_r) \quad (5.18)$$

$$h_r = h_{\max} - \frac{P_{\max}}{S} \quad (5.19)$$

5.3.1 Tvrdost

Vtisková tvrdost H_{IT} je mírou rezistence k trvalé deformaci nebo poškození.

Vtisková tvrdost H_{IT} se obecně definuje jako maximální zatěžující síla P_{\max} podělené průmětem kontaktní plochy vnikacího tělesa s tělesem zkušebním A_p . [12] [16]

$$H_{IT} = \frac{P_{\max}}{A_p} \quad (5.20)$$

kde plocha povrchu A_p se určí pro vnikací těleso podle Vickerse: [16]

$$A_p = 24,50 \cdot h_c^2 \quad (5.21)$$

kde plocha povrchu A_p se určí pro vnikací těleso podle Berkoviche: [16]

$$A_p = 23,96 \cdot h_c^2 \quad (5.22)$$

Martenzova tvrdost HM se stanoví z křivky zatížení/hloubka vtisku v oblasti rostoucího zkušebního zatížení. Tvrdost podle Martenze zahrnuje plastickou a pružnou deformaci, tedy HM může být spočítána pro všechny materiály. [16]

Martenzova tvrdost HM je definována jako zatěžující síla P podělená plochou povrchu vnikacího tělesa $A_s(h)$ ve vzdálenosti h od hrotu a je vyjádřena v N/mm^2 , tedy: [12] [16]

$$HM = \frac{P}{A_s(h)} \quad (5.23)$$

kde plocha povrchu A_s se určí pro vnikací těleso podle Vickerse: [16]

$$A_s(h) = \frac{4 \cdot \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{\cos^2\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \cdot h^2 \quad (5.24)$$

kde plocha povrchu A_s se určí pro vnikací těleso podle Berkoviche: [16]

$$A_s(h) = \frac{3 \cdot \sqrt{3} \cdot \tan \alpha}{\cos \alpha} \cdot h^2 \quad (5.25)$$

Tvrdoost podle Vickerse HV se určí jako: [12] [16]

$$HV = \frac{P_{\max}}{9,81 \cdot A_c(h_c)} \quad (5.26)$$

5.3.2 Modul pružnosti

Další materiálové veličiny, které lze získat z indentačních zkoušek metodou DSI, jsou vtiskový neboli indentační modul E_{IT} , redukovaný modul E_r a komplexní modul E^* .

V ideálním případě má vtiskový modul přesně stejný význam jako elastický (Youngův) modul. Obecně se vtiskový modul určí ze směrnice tečny sloužící k výpočtu vtiskové tvrdosti H_{IT} , přičemž pro indentační vtiskový modul platí: [12] [16]

$$E_{IT} = E^* \cdot (1 - \nu_s^2) \quad (5.27)$$

kde ν_s je Poissonův poměr zkušební tělesa a volí se pro kovové materiály 0,2 až 0,4 a pro polymerní materiály 0,3 až 0,4 a E^* je komplexní modul.

Redukovaný modul E_r je definován z následující rovnice: [12] [16]

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2 \cdot C \sqrt{A_p}} \quad (5.28)$$

kde A_p je průmět kontaktní plochy a C je kontaktní poddajnost.

Komplexní modul E^* je určen jako: [12] [16]

$$E^* = \frac{1}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}} \quad (5.29)$$

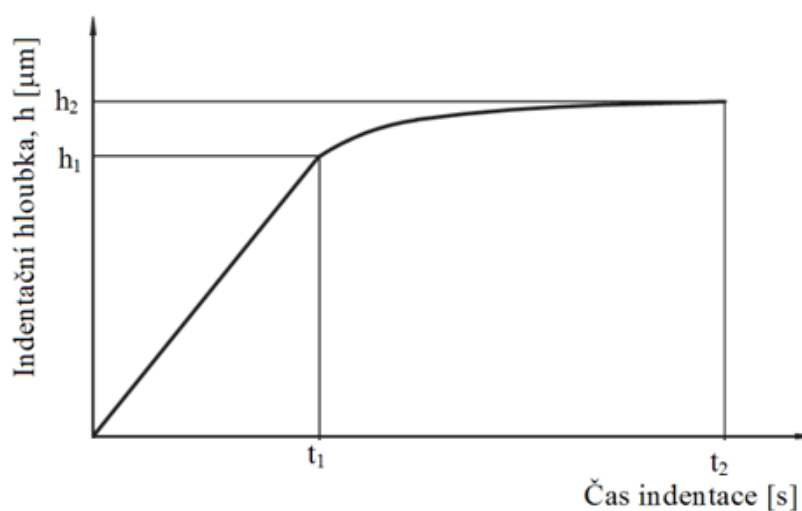
kde E_i je modul vnikacího tělesa, E_r je redukovaný modul vtiskového kontaktu a ν_i je Poissonův poměr vnikacího tělesa (u diamantu 0,07). [12] [16]

5.3.3 Vtiskové tečení

Jestliže se při konstantním zatížení měří změna hloubky vtisku, může se vypočítat relativní hloubka vtisku, jedná se o hodnotu tečení materiálu (creep). Vtiskové tečení C_{IT} je určeno ze vztahu: [12] [16]

$$C_{IT} = \frac{h_2 - h_1}{h_1} \cdot 100 \quad (5.30)$$

kde h_1 je hloubka vtisku v čase t_1 , kdy je dosaženo zkušebního zatížení a h_2 je hloubka vtisku v čase t_2 , při výdrži na dosaženém maximálním zkušebním zatížení (obr 5.11). [12]



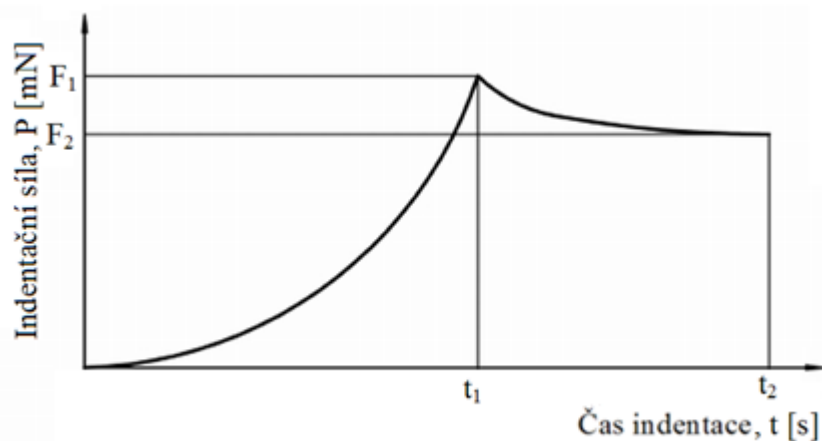
Obr. 5.11 Vyjádření vtiskového tečení [16]

5.3.4 Vtisková relaxace

Jestliže se při konstantní hloubce vtisku měří změna zkušebního zatížení, může se vypočítat relativní změna zkušebního zatížení, nebo-li hodnota relaxace R_{IT} : [12] [16]

$$R_{IT} = \frac{P_1 - P_2}{P_1} \cdot 100 \quad (5.31)$$

kde P_1 je zatížení po dosažení hloubky vtisku, která je udržována na konstantní úrovni a P_2 je zatížení po čase, kdy byla hloubka vtisku udržována na konstantní úrovni, obr. 5.12.



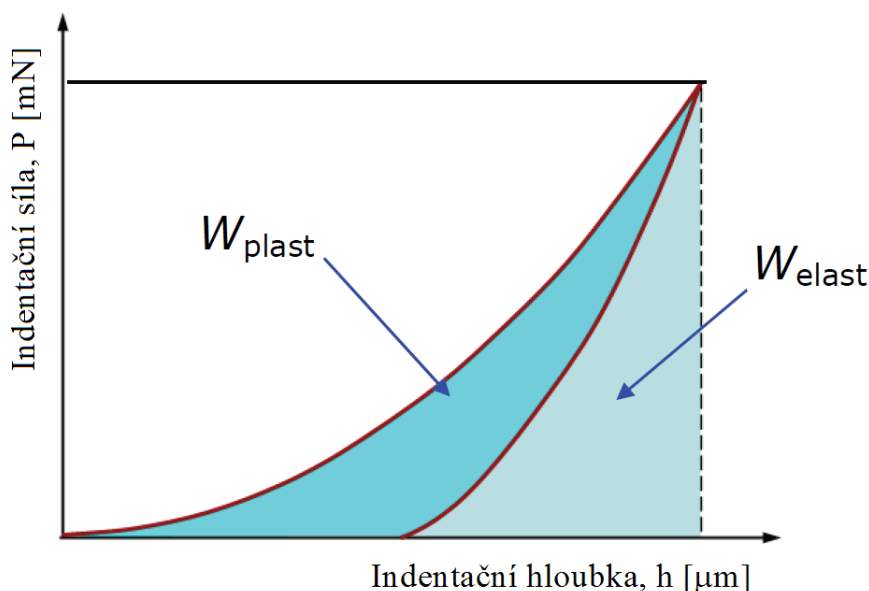
Obr. 5.12 Vyjádření vtiskové relaxace [16]

5.3.5 Deformační práce

Indentační křivka (obr. 5.13) je obecně zdrojem velkého množství informací. Celková práce W_{total} spotřebovaná v průběhu indentačního cyklu je rovna ploše pod zatěžovací křivkou. Plocha mezi zatěžovací a odlehčovací křivkou udává nevratnou plastickou práci W_{plast} a plocha pod odlehčovací křivkou zase vratnou elastickou práci W_{elast} . Koefficient zpětné relaxace η_{IT} je popsán jako podíl elastické práce W_{elast} a celkové práce W_{total} . [12] [16]

$$W_{total} = W_{plast} + W_{elast} \quad (5.32)$$

$$\eta_{IT} = \frac{W_{elast}}{W_{total}} \cdot 100 \quad (5.33)$$



Obr. 5.13 Indentační křivka – deformační práce [16]

5.4 Faktory ovlivňující přesnost indentačního měření

Na rozdíl od běžných zkoušek tvrdosti je podstatou Instrumentované zkoušky tvrdosti nepřímé určení hodnot tvrdosti z přesného určení hloubky průniku indentoru do měřeného vzorku. V praxi je však přesné změření hloubky indentace a zatěžující síly obtížné a výsledky tak bývají ovlivněny chybami.

Faktory ovlivňující přesnost měření lze rozdělit do dvou skupin:

- Vliv vlastností měřicího přístroje:
 - kolísání teploty,
 - určení bodu prvního dotyku indentoru,
 - tuhost měřicího přístroje,
 - geometrie indentoru.
- Vlastnosti povrchu měřeného materiálu:
 - tvar vtisku (pile-up, sink-in),
 - vliv velikosti vtisku (ISE),
 - jakost povrchu měřeného vzorku,
 - zbytkové napětí,
 - vliv substrátu.

Vliv zmíněných faktorů na samotný průběh Instrumentované zkoušky tvrdosti patří v současnosti mezi priority výzkumu.

5.4.1 Kolísání teploty

V průběhu indentačních zkoušek se obecně vyskytují dva druhy kolísání teploty. První z nich je výsledkem plastického tečení uvnitř měřeného vzorku, tj. creepu. Creep pozorujeme při konstantní zatěžující síle, kdy dochází k růstu hloubky vtisku, protože vnikací hrot proniká hlouběji do materiálu vzorku. Dalším důvodem změny hloubky vtisku je změna rozměrů přístroje v důsledku kolísání teploty (prodloužení, zkrácení), což je bohužel k nerozeznání od creepu materiálu. Jestliže se změní rychlost změny hloubky s časem při konstantním zatížení v jakémkoli okamžiku Instrumentované zkoušky tvrdosti, lze pak vypočítat kolísání teploty a na základě její velikosti regulovat zaznamenávání hloubky během Instrumentované zkoušky tvrdosti. [1]

Detailní studii kolísání teploty provedli ve své práci autoři Feng a Zhang [87]. Zjistili, že nárůst teploty uvnitř materiálu může být značný, ale objemy materiálu při mikro a nano-indentacích zkouškách jsou tak malé, že jakákoliv změna v rozměrech vzorku je menší než 0,1% z celkové hloubky indentace, což je zanedbatelné. Je třeba si uvědomit, že lokální zvýšené teploty uvnitř vzorku mohou ovlivnit např. viskozitu a tvrdost měřeného materiálu. Pro výpočet úrovně kolísání teploty se obecně doporučuje použít data získaná na konci odlehčení, protože zde při nízkém zatížení existuje malá pravděpodobnost, že uvnitř zkoušeného materiálu dojde ke creepu. Naopak pro určení creepového chování zkoušeného vzorku se zatížení udržuje ve své maximální hodnotě.

Rychlost kolísání teploty se určí lineární regresí z naměřené indentační charakteristiky zatížení/hloubka při konstantní zatěžující síle. [87]

5.4.2 Určení bodu prvního dotyku indentoru

Klíčem pro správné změření hloubky vtisku a tedy vyhodnocení tvrdosti a dalších vlastností je určení nulové polohy indentoru. Ideální situace by nastala v případě, že by se hrot indentoru dotýkal povrchu měřeného vzorku. Vznikl by tak prvotní kontakt hrotu indentoru a povrchu měřeného vzorku bez toho, aniž by byl povrch vzorku nějakým způsobem deformačně ovlivněn. V praxi se však nulová poloha povrchu vzorku běžně určuje tak, že zkušební hrot pronikne do povrchu materiálu při nejmenším možným zatížením, které je měřicí přístroj schopen vyvinout, řádově 10 μN . Minimální hloubka průniku indentoru je pak označena jako výchozí a následující změřená hloubka bude počáteční hloubkou ovlivněna. [1]

5.4.3 Poddajnost měřicího přístroje

Poddajnost měřicího přístroje ovlivňuje do určité míry přesnost samotného měření tvrdosti. Použití vyšších hodnot poddajnosti přístroje, než jsou ve skutečnosti, vede ke snížení naměřených hodnot velikosti hloubky vtisku a naměřené poddajnosti vzorku, takže určené hodnoty modulu pružnosti a tvrdosti jsou vyšší, než ve skutečnosti. Je-li modul pružnosti konstantní, poddajnost vzorku klesá s rostoucí hloubkou vtisku, tedy i zatížením, což přispívá k růstu naměřených hodnot. Chyba je větší při vyšších hodnotách zatěžující síly a u zkušebního vzorku s vyšším modulem pružnosti a nižší tvrdostí. Poddajnost přístroje je definována jako podíl změny rozměru přístroje a tomu odpovídající změně velikosti zatěžující síly. [3]

5.4.4 Geometrie indentoru

Vzhledem ke skutečnosti, že klíčovou hodnotou pro určení tvrdosti pomocí Instrumentované zkoušky tvrdosti je projekční plocha, určená z hloubky průniku indentoru do zkušebního vzorku, bude důležitým faktorem tvar indentoru. Veškeré analýzy předpokládají ideální tvar hrotu indentoru, což je v praxi často nedosažitelné. K odchylkám od ideálního tvaru hrotu indentoru přispívá opotřebení a v případě diamantových indentorů anizotropie krystalu. Znalost přesné geometrie hrotu je jedním z důležitých faktorů ovlivňujících výsledky indentačního měření, podle autorů v práci [39] je to dokonce největším zdrojem chyby při mikro a nano-indentacním měření. Skutečný tvar hrotu je kritický zejména pro velmi malé indentační hloubky, při vyšších hloubkách již odchylky od ideálního tvaru hrotu indentoru výrazně naměřené hodnoty neovlivňují. Uvádí se, že přibližně od 600 nm indentační hloubky lze uvažovat ideální charakter. [3] [39]

K určení reálné projekční plochy při dané hloubce vtisku je třeba uvažovat korekční faktor, který ukazuje stupeň odchýlení od ideální hodnoty. Za předpokladu, že skutečná plocha je A a ideální plocha je A_i , pak je korekční faktor vyjádřen jako poměr A/A_i .

Pro skutečnou plochu platí:

$$A = \pi \cdot \left[\frac{dP}{dh} \cdot \frac{1}{2E^*} \right]^2 \quad (5.34)$$

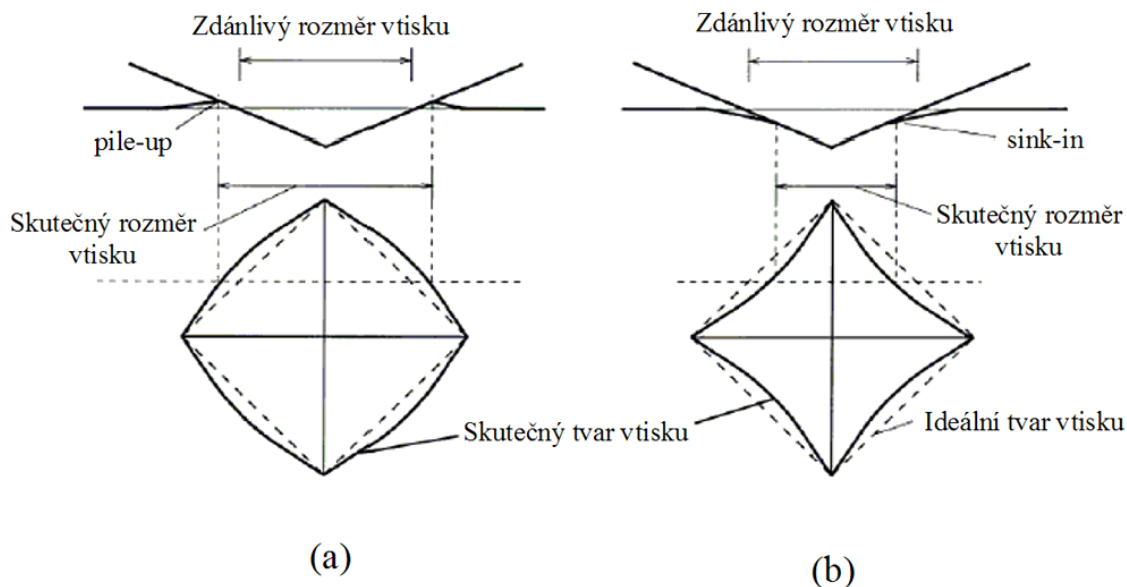
Poměr A/A_i se pak většinou vynáší v závislosti na hloubce. Je-li hodnota poměru A/A_i větší než jedna, znamená to opotřebení hrotu indentoru a výsledkem je pak větší hodnota tvrdosti. Je-li poměr A/A_i naopak menší než jedna znamená to, že indentor má menší poloměr hrotu než je jeho nominální hodnota a získané hodnoty tvrdosti jsou pak menší. [1]

5.4.5 Tvar vtisku

Hlavním cílem indentačních zkoušek je určení mikrotvrdosti a současně elastického modulu zkoušeného vzorku, deformační práce, creepu, zaznamenáním průběhu hodnot působícího zatížení na indentor a hloubky průniku indentoru. Jestliže se zkoušený vzorek plasticky deformuje, zůstává v jeho povrchu trvalý vtisk. Velikost vzniklého vtisku při Instrumentované zkoušce tvrdosti je příliš malý na přesné měření optickými technikami, tak jako je tomu u konvenčních zkoušek tvrdosti. Při odlehčování dochází k tzv. relaxaci velikosti vtisku, tj. materiál se pokouší dostat do svého původního tvaru působením elastických deformací. [1] [4]

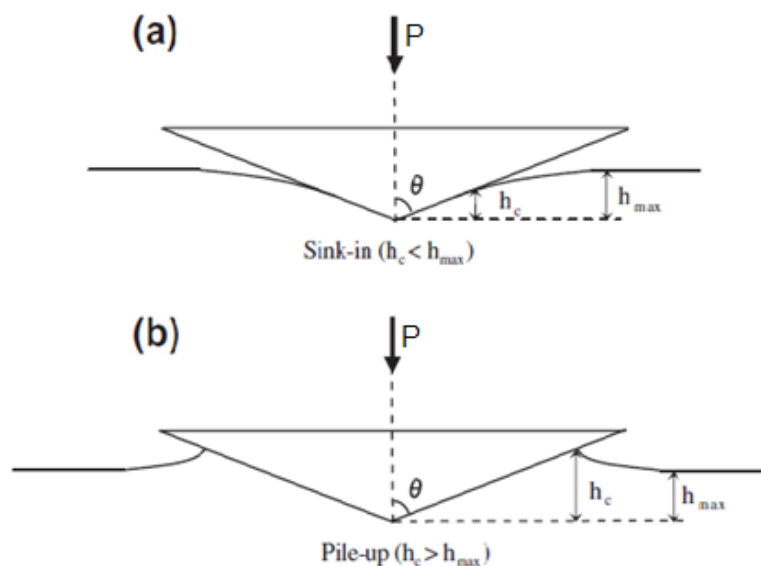
Počáteční deformace vznikající při zatěžování hrotu indentoru jsou většinou elastické. S postupným zvyšováním zatěžující síly dochází ke zvyšování tlaku pod indentorem. Překročí-li takto indukované napětí mez kluzu, pak se projevuje výrazná plastická deformace. [2]

Existují dva základní typy deformací okolo vtisku, a to efekt pile-up a sink-in (obr. 5.14). Pokud v průběhu indentace dochází pouze k elastickým deformacím, materiál se vtáhne okolo vtisku, mluvíme o efektu sink-in (obr. 2.14 b). Většinou u kovových materiálů dochází k nakupení materiálu okolo vtisku, mluvíme o efektu pile-up (obr. 2.14 a). V praxi však dochází k elasticko-plastickému kontaktu a pak zde může dojít buď k vtáhnutí materiálu okolo vtisku tj. sink-in, nebo k jeho nakupení okolo vtisku, pak mluvíme o pile-up. Je důležité poznamenat, že analýza dle Olivera a Pharra předpokládá čistě elastický kontakt, u něhož dochází k efektu sink-in. Vyskytne-li se efekt pile-up, má pak negativní vliv na určení reálné velikosti projekční plochy. Jak zjistili autoři Bolshakov a Pharr v práci [40], efekt pile-up snižuje skutečnou projekční plochu až o 60 %, což zvyšuje hodnotu tvrdosti a modulu. [40] [41]



Obr. 5.14 Tvar vtisku, (a) nakupení okraje vtisku (*pile-up*),
 (b) vtažení okraje vtisku (*sink-in*) [3]

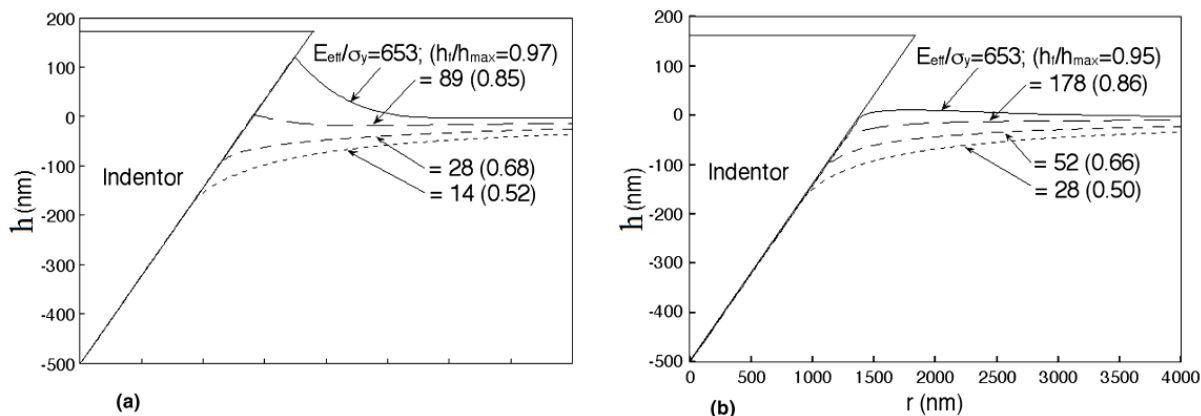
To, zda-li v případě elasticko-plastické nebo plastické deformace dojde k *sink-in* nebo *pile-up* efektu, lze popsat na základě poměru E/Y , kde E je Youngův modul a Y mez kluzu. Obecně platí, že je-li poměr pro daný materiál E/Y velký, pak při indentaci bude dominovat *pile-up*. Naopak je-li poměr E/Y malý, projevuje se při indentaci spíše efekt *sink-in*. [40] [69]



Obr. 5.15 Schéma efektu *sink-in* (a) a *pile-up* (b) [79]

Pro hodnocení, zda-li došlo k efektu *sink-in* nebo *pile-up* použili autoři v pracích [35], [40] a [69] poměr h/h_{max} , kde h je konečná hloubka vtisku a h_{max}

je maximální hloubka vtisku. Poměr h/h_{\max} je ohraničen dvěma extrémy tj. $0 \leq h/h_{\max} \leq 1$. Spodní limit vypovídá o čistě elastickém chování materiálu, zatímco horní limit naznačuje čistě plastické chování materiálu. Všechny materiály, u nichž je poměr menší než 0,7 vykazují sink-in, zatímco pro poměr větší než 0,7 lze předpokládat rozsáhlý efekt pile-up (obr. 5.16).



Obr. 5.16 Hodnocení efektu pile-up a sink-in [69]

Existují velké množství prací, které se zabývají vlivem efektu pile-up a sink-in, např. Pharr [35], Bolshakov [40], Lee [41], Hochstetter [42], Rabe [43], Oliver [69], Taljat [71], Zhigang Wang [73].

5.4.6 Vliv velikosti vtisku (ISE)

Vliv velikosti vtisku při indentaci je odvozen z anglického názvu Indentation Size Effect – ISE. Tento efekt se výrazně projevuje při zkouškách mikro a nano-tvrdomosti při zatížení nižších než 5N, kdy dochází k nárůstu tvrdosti se snižujícím se zatížením. Pro indentory, které jsou geometricky podobné Vickersově pyramidě platí, že tvrdost musí být nezávislá na působícím zatížení. Proto vliv ISE vzbudil ve vědecké veřejnosti velkou pozornost. Jako nejčastější příčiny ISE lze v literatuře nalézt: [45]

- v okamžiku, kdy se sníží zatěžující síla, začínají se výrazně projevovat vibrace a chvění měřicího přístroje a důsledkem je zvětšení velikosti vtisku a tak pokles tvrdosti,
- zvýšení tvrdosti je důsledkem mechanického leštění povrchu vzorku, kdy jistá vrstva materiálu deformačně zpevnila,
- při klasickém měření velikosti vtisku z obrazu vtisku (např. úhlopříčky) je obvyklé rozlišení optického mikroskopu $\pm 0,5 \mu\text{m}$, a proto je přesnost při nižších zatěžujících silách horší v důsledku obtížně měřitelných vtisků.

Příčinu ISE lze také přisoudit charakteristickým vlastnostem materiálů, které souvisejí z jeho vnitřní strukturou, jak je zřejmé z práce Bückleho [44].

Vzhledem k definici tvrdosti $H = P/A$ se lze v literatuře setkat s mnoha modely, které se snaží ISE vysvětlit za pomoci nesprávně odečtené velikosti vtisku a nebo průběhem indentační síly tj. odezvou materiálu na indentaci. Například Farges a Degout [45] ve své práci vytvořili empirický model vysvětlující ISE na základě nakupení materiálu okolo vtisku, tedy efektu pile-up a tím chybně odečtené úhlopříčky vtisku. Pro Vickersův indentor zavedl tzv. Vickersovu korekční délku L_v a změřenou hodnotu tvrdosti vyjádřil jako:

$$H^* = H_0 + \frac{2 \cdot L_v \cdot H_0}{d^*} \quad (5.35)$$

kde d^* je změřená úhlopříčka vtisku, H_0 je tzv. absolutní tvrdost tj. makrotvrdost nezávislá na zatěžující síle.

Na počátku devadesátých let dvacátého století se však v literatuře objevují práce, v nichž autoři pokládají ISE za charakteristickou odezvu materiálu při nižších zatěžujících silách a zmíněný vliv vysvětlují na základě pohybu dislokací. Problémem ISE z hlediska pohybu dislokací se zabývají autoři v pracích [47] a [48]. Autoři v těchto pracích provedli rozsáhlé měření mikrotvrdosti na různě orientovaných rovinách monokrystalů wolframu a molybdenu, vzniklé vtisky detailně studovali pomocí STM (Scanning Tunneling Microscopy) a TEM (Transmission Electron Microscopy).

Další práce, které se zabývají problémem ISE z hlediska gradientu plastické deformace, jsou práce Nixe a Gaoa [51], práce Flecka a Hutchinsona [52] a práce autorů Wei a Hutchinson [53].

Je také nezbytné zdůraznit, že efekt ISE se nevyskytuje pouze u vtiskových zkoušek, jak můžeme vidět v pracích [49] a [50], kde autoři podávají jasný důkaz, že vliv ISE se projevuje i při zkoušce v krutu a ohybu jako nárůst pevnostních vlastností materiálu, kdy dochází ke zpevnění materiálu.

5.4.7 Jakost povrchu vzorku

Je obecně známo, že mnoho užitných vlastností materiálů závisí na vlastnostech jejich povrchů, jedná se převážně o technologické vlastnosti jako je tření nebo abrazivost. Technologické charakteristiky často rozhodují o spolehlivosti a životnosti jednotlivých částí nebo zařízení. Další nepostradatelnou skupinou jsou chemické vlastnosti povrchů, z nichž nejdůležitější je odolnost materiálů proti korozi. [1]

Je zřejmé, že povrch jakéhokoliv materiálu nebude nikdy dokonale rovný. Na makroskopické úrovni má jakost povrchu zanedbatelný vliv na vtiskovou zkoušku tvrdosti, neboť rozměr a hloubka vtisku dalekosáhle přesahují velikost povrchových nerovností. Avšak při makro a nano-indentacních zkouškách je již jakost povrchu důležitý faktor. Charakter jakosti povrchu vnáší chyby do určení

kontaktní plochy mezi indentorem a vzorkem. Obecně není kontakt mezi dvěma tělesy řízen pouze materiálovými vlastnostmi, ale také vlastnostmi topografickými. [3]

Důsledkem povrchových nerovností je nerovnoměrný kontakt mezi indentorem a měřeným vzorkem. Nerovnoměrný kontakt zvyšuje lokální napětí, materiál se tak deformuje do větších hloubek při relativně nízkém zatížení. Výsledkem je v případě nízké jakosti povrchu nižší hodnota tvrdosti ve srovnání s vyšší jakostí povrchu stejného zkušebního vzorku. Při použití sférických indenterů má jakost povrchu daleko větší vliv na výslednou velikost hodnoty tvrdosti než při použití kuželových indenterů. [1]

5.4.8 Zbytkové napětí

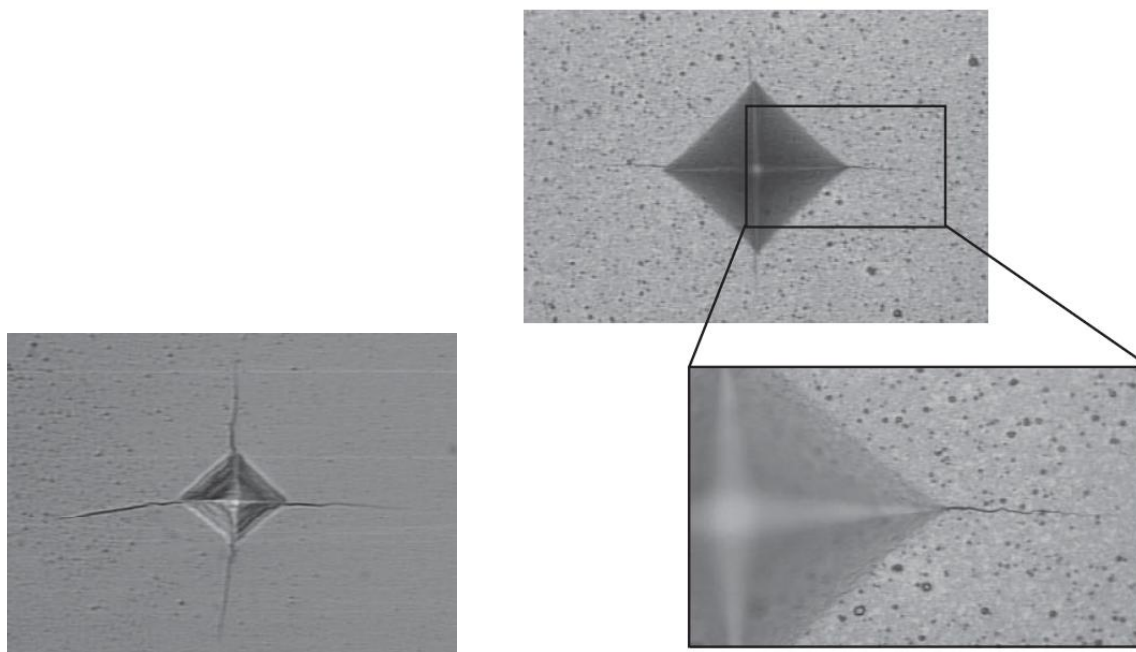
Základní charakteristiky povrchové vrstvy jsou určeny podmínkami výroby. Poslední výrobní proces má rozhodující vliv nejen na samotný povrch či povrchovou vrstvu, ale také na celou součástku. Zbytková napětí jsou definována jako napětí, která se v materiálu vyskytují bez působení vnějšího zatížení. Povrchová zbytková napětí mohou být prospěšná, ale i škodlivá. Obecně jsou tahová napětí považována za nežádoucí a škodlivá. Naopak, tlaková napětí zlepšují únavové vlastnosti materiálu a omezují vznik a šíření povrchových trhlin.

Hlavní příčinou vzniku zbytkových napětí jsou [1]:

- nerovnoměrná plastická deformace v obrobeném povrchu materiálu,
- nerovnoměrný ohřev a ochlazování materiálu, které vyvolá jeho roztažení a smrštění,
- nerovnoměrné změny struktury, vyvolané působením tepla a mechanických sil,
- chemické procesy, spojené s reakcí částic, pronikajících do povrchové vrstvy.

V případě indentačních metod existuje přímá souvislost mezi změnou tvrdosti a napětím, pokud hodnoty napětí leží v rozsahu platnosti Hookova zákona. Obecně platí, že tahová napětí způsobují výraznější změnu velikosti tvrdosti než napětí tlaková. [1]

Autoři Lee a Kwon [88] ve své práci demonstrovali, že v případě tenké vrstvy lze velikost zbytkového napětí určit z křivek závislosti zatížení/hloubka pro materiál bez zbytkového napětí a se zbytkovým napětím. Předpokladem je, že hloubka průniku indenteru do zkoušeného vzorku se zbytkovým napětím a bez napětí musí být stejná. [88]



Obr. 5.17 Povrchové trhliny [68]

Jak uvádějí autoři v pracích [67] a [68] zbytkové napětí mohou způsobovat v průběhu zatěžování indentoru vytvoření povrchových trhlin. U Vickersova a Berkovichova indentoru vznikají trhliny v rozích indentace a negativně tak ovlivňují přesnost měření (obr 5.17).

5.4.9 Vliv substrátu

Jednou z nejčastějších aplikací mikroindentačních a nanoindentačních zkoušek je měření mechanických vlastností tenkých vrstev. Standardní metody vyhodnocování indentačních dat však byly vyvinuty hlavně pro monolitické materiály. Aby bylo možné tyto metody použít také pro tenké vrstvy, je třeba si uvědomit určitá omezení a přizpůsobit jim experimentální parametry. Až doposud byla uvažována vždy jen samotná tenká vrstva, v praxi se však vždy jedná o systém tenká vrstva-substrát [2].

Problematikou kompozitní odezvy systému vrstva-substrát je věnována celá řada prací. Počínaje jednoduchými empirickými modely Tsui [55], Bull [56], Jonsson-Hogmark [57], Burnett-Page [58] až po sofistikované kombinované metody založené na modelování metodou konečných prvků [59], [60].

V materiálovém výzkumu nás nejčastěji zajímají pouze mechanické vlastnosti tenké vrstvy a nikoli celého systému vrstva-substrát. V podstatě existují dva způsoby jak měřit pouze vlastnosti vrstvy. První možnost je nejprve provést měření a potom z kombinované odezvy vrstva-substrát extrahovat vlastnosti vrstvy a substrátu. Druhý způsob umožňuje provést měření takovým způsobem, aby byl vliv substrátu zanedbatelný.

Základní podmínkou správného měření tvrdosti je plně rozvinutá plastická zóna. V případě tvrdosti tenkých vrstev je důležité, aby plastická zóna nebyla ovlivněna substrátem. Nejčastěji je používáno tzv. desetiné pravidlo, spočívající v indentaci pouze do hloubky jedné desetininy tloušťky vrstvy. Ačkoli je 10 % v praxi často používáno, jedná se pouze o orientační hodnotu, jak je uvedeno v pracích [61] a [62].

V případě měření elastického modulu tenké vrstvy se z fyzikální podstaty vlivu substrátu vyhnout nelze. Důvodem je elastická deformace vrstvy včetně substrátu v důsledku působící zatěžující síly. Existují však přístupy, jak vliv substrátu vyjádřit, např. v pracích [63], [64], [65].

Dalším důležitým činitelem ovlivňujícím charakter elastických a plastických deformačních polí generovaných při indentaci mohou být samotné reziduální vtisky. V praxi se totiž provádí větší množství měření, která se následně statisticky vyhodnotí. V práci [66] je uvedeno, že vzdálenost mezi dvěma vtisky by měla být alespoň pětinásobek průměru největšího vtisku. V případě indentace v řezu by měl být vtisk umístěn od rozhraní či volného povrchu ve vzdálenosti alespoň trojnásobku rozměru největšího vtisku.

PRAKTICKÁ ČÁST

6 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

Hledání nových materiálů je nedílnou součástí rozvoje lidské civilizace. V technické praxi se neustále požaduje efektivnější a ekonomičtější výroba materiálů. Postupem času také stoupají nároky na mechanické vlastnosti materiálů. Použití polymerních materiálů se v poslední době uplatňuje stále častěji v mnoha průmyslových odvětvích, proto i na ně jsou kladeny tyto zvýšené nároky. Polymery v současnosti nahrazují tradičně používané materiály, jako jsou dřevo, kov, keramika a sklo. Mezi jejich hlavní přednosti lze zařadit relativně snadnou zpracovatelnost, široké spektrum dostupných technologií výroby, nízkou měrnou hmotnost a další specifické vlastnosti polymerů. Velkou roli také hraje cenová dostupnost a rozvoj technologií, kterými lze zlepšovat jejich vlastnosti a tím i rozšiřovat oblast jejich použití.

Jedním ze způsobů, jak docílit u polymerních materiálů požadovaných vlastností a kvalit pro námi zvolenou aplikaci, je využití dodatečné modifikace ozářováním. Ozářením radiačním síťováním vybraných typů materiálu je možné optimalizovat vlastnosti levných komoditních či konstrukčních polymerů tak, že dojde k vylepšení jejich mechanických, tepelných a chemických vlastností. Pomocí ozáření se pak tyto běžné polymery přiblíží některými svými vlastnostmi vysoce odolným konstrukčním nebo speciálním polymerům.

Ve světle zvýšených nároků na vlastnosti materiálů při jejich miniaturizaci se ukázalo, že jako naprosto nejmocnějším a dá se říci univerzálním nástrojem používaným v případě vyšetření chování materiálů, jsou právě vtiskové zkoušky tvrdosti. Vtiskové zkoušky svojí jednoduchostí a množstvím získaných informací a také svým označením jako nedestruktivní, snadno překonávají ostatní zkoušky.

V současné době většina používaných metod pro měření tvrdosti, které vyhodnocují tvrdost z obrazu vtisku, jsou obtížně použitelné u polymerních materiálů, protože u polymerů dochází k relaxaci obrazu vtisku a tedy výsledky tvrdosti jsou zkreslené, někdy až neměřitelné. Běžně využívané metody měření tvrdosti polymerů jako je Shore nebo IRHD, dávají pouze hodnoty tvrdosti a to v makro hledisku. Z tohoto důvodu byla využita pro měření tvrdosti metoda DSI, pro niž byl zvolen český ekvivalent Instrumentovaná zkouška tvrdosti, která vyhodnocuje mikro-mechanické vlastnosti z projekční plochy a hloubky vtisku. Velkou výhodou zkoušky tvrdosti metodou DSI je získání dalších mechanických vlastností popisující chování zkoumaného polymerního materiálu. Kromě tvrdosti to je elastický modul, creep, lomová houževnatost a práce vynaložené na vtisk.

V současné době se zkouška mikrotvrdosti měřená pomocí metody DSI-Instrumentované zkoušky tvrdosti používá převážně pro určování mikro-mechanických vlastností kovových materiálů a různých povlaků, pro polymerní materiály není tak rozšířenou metodou.

Disertační práce předkládá výsledky rozsáhlého a systematického měření mikrotvrdomosti metodou DSI – Instrumentovanou zkouškou tvrdosti polymerních materiálů. K posouzení vlastností použitím metody DSI a její dostatečné citlivosti na změny vlastností byla provedena měření na standardních polymerech a na polymerech modifikovaných pomocí beta záření a to jak v povrchové vrstvě, tak i v různých hloubkách pod povrchem. Ve studované literatuře nebyly výsledky srovnatelné co do rozsahu a hloubky měření nalezeny.

7 CÍL DISERTAČNÍ PRÁCE

Cílem disertační práce je výzkum nových možností měření tvrdosti polymerů. K měření bylo využito Instrumentované zkoušky tvrdosti (DSI – Depth Sensing Indentation) k porovnání změn mikro-mechanických vlastností vybraných polymerů modifikovaných působením radiačního záření.

Postup při řešení disertační práce:

- Volba vhodných typů polymerních materiálů

Polymerní materiály zvolit podle jejich použitelnosti v praxi a na základě vhodnosti pro radiační sítování po konzultacích s výrobcem radiačně sítovatelných materiálů.

- Příprava zkušebních těles

Zkušební tělesa vyrobit vstřikováním za dodržení vstřikovacích podmínek předepsaných výrobcem.

- Ozařování zkušebních těles

Zhotovená zkušební tělesa vystavit působení urychlených elektronů při stanovených dávkách intenzity záření.

- Provedení zkoušek mikrotvrdomosti

Na zkušebních tělískách provést zkoušky mikrotvrdomosti, a to zkouška mikrotvrdomosti vyhodnocující tvrdost z obrazu vtisku a Instrumentované zkoušky tvrdosti.

- Vyhodnocení výsledků experimentů

Vyhodnocení experimentů a statistické vyhodnocení naměřených dat.

8 ZVOLENÉ METODY ZPRACOVÁNÍ

Disertační práce se zabývá výzkumem nových možností měření tvrdosti polymerů pomocí indentačních metod. K zjištění mikro-mechanických vlastností modifikovaných polymerů a dalších vlastností byla použita metoda Instrumentované zkoušky tvrdosti (DSI).

8.1 Výběr polymerního materiálu

Pro experimentální část byly, po konzultaci s výrobcem radiačně síťovaných polymerů, vybrány materiály vhodné pro radiační síťování. Byly vybrány tři typy materiálů patřící do skupiny Polyolefynů. Hlavním důvodem výběru materiálů z této skupiny je jejich snadná modifikace β – zářením a častá aplikace v technické praxi.

8.1.1 Polypropylen (PP)

Pro experimentální část byl vybrán jako jeden z polymerních materiálů polypropylen, který síťuje pomocí β – záření pouze za přítomnosti speciálního síťovacího činidla. Pro testovaný polypropylen bylo použito síťovací činidlo s označením TAIC (triallylizocyanuran) v množství 6 objemových procent. Celý proces přípravy granulátu se síťovacím činidlem byl realizován ve firmě PTS Plastic Technology Service. Pro posouzení využitelnosti Instrumentované zkoušky tvrdosti pro zachycení různých i nepatrných změn v mikro-mechanických vlastnostech byl kromě polypropylenu se síťovacím činidlem, které umožňuje proces síťování v PP, ještě použit identický polypropylen bez síťovacího činidla, u kterého by měl po ozáření spíše převládat proces štěpení (degradace). Pomocí metody DSI bude měřen a porovnáván původní neozářený PP s ozářeným PP.

Polypropylén neplněný a plněný skelným vláknem, který již obsahuje speciální síťovací činidlo TAIC, které má umožnit následné síťování ionizačním β – zářením:

- Polypropylen (PP) s označením V-PTS-CREALEN-EP-2300L1*M800.
- Polypropylen (PP) plněný 25% skelných vláken s označením V-PTS-CREALEN-EP8G5HS*M0083.

Polypropylen bez síťovacího činidla:

- Polypropylen (PP) s označením PP-PTS-DUCOR_1100L*.

8.1.2 Polyetylen (LDPE, HDPE)

Jako další materiály vybrané pro experimentální část jsou polyetyleny, které k síťování pomocí β – záření nevyžadují přítomnost síťovacího činidla:

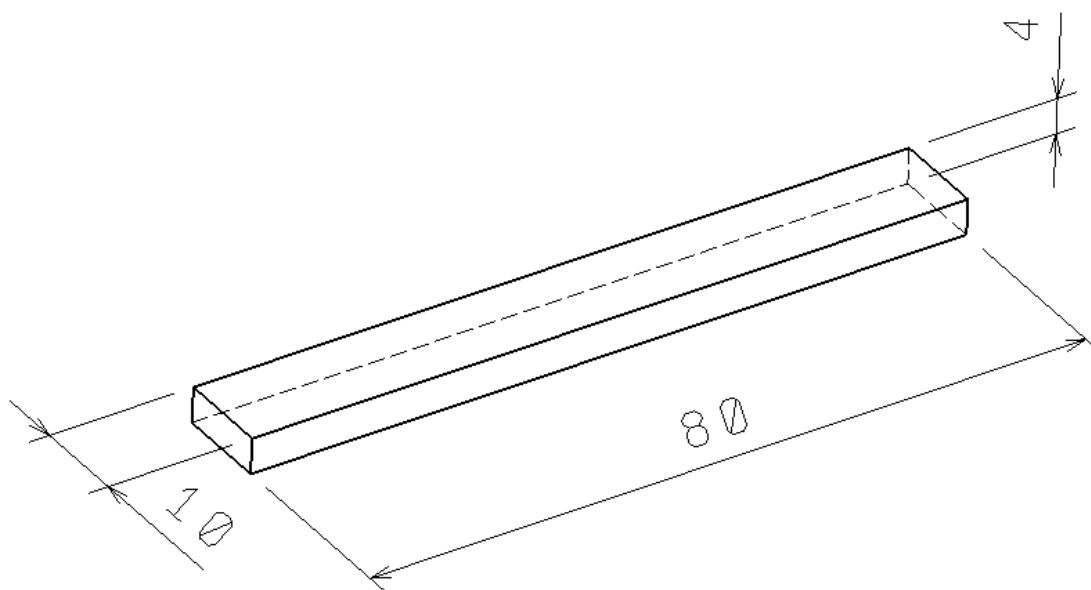
- Nízkohustotní polyetylen (LDPE) s označením LDPE DOW 780E.
- Vysokohustotní polyetylen (HDPE) s označením HDPE DOW 25055E.

8.2 Příprava zkušebních těles

Zkušební tělesa z polymerního materiálu byla pro zkoušku mikrotvrdosti vyrobena technologií vstřikování na vstřikovacím stroji ARBURG ALLROUNDER 420 C. Tvar zkušebních těles byl vyroben dle normy ČSN EN ISO 527-1. Vstřikovací parametry byly nastaveny dle doporučení výrobce materiálu.



Obr. 8.1 Vstřikovací stroj ARBURG ALLROUNDER 420 C



Obr. 8.2 Rozměry zkušebního tělesa

8.2.1 Procesní parametry

a) Polypropylen

Procesní parametry při přípravě zkušebních těles Polypropylenu vstřikováním:

Tab. 8.1 Procesní parametry vstřikování PP

Materiál	PP + TAIC	PP s 25% GF + TAIC	PP
Procesní podmínky			
Vstřikovací rychlost [mm/s]	50	50	40
Vstřikovací tlak [MPa]	80	80	90
Doba vstřikování polymeru [s]	0,5	0,5	0,6
Doba chlazení [s]	40	50	20
Teplota formy [°C]	50	50	40
Dráha dávkování [mm]	40	40	40
Celkový čas dotlaku [s]	5	10	8
Dotlak [MPa]	8	12	60
Teploty pásem plastikační jednotky			
Teplota pod násypkou [°C]	30	30	30
Pásma 1 [°C]	210	210	190
Pásma 2 [°C]	220	220	200
Pásma 3 [°C]	230	230	210
Pásma 4 [°C]	240	240	220

b) Polyetylen

Procesní parametry při přípravě zkušebních těles Polyetylenu vstřikováním:

Tab. 8.2 Procesní parametry vstřikování PE

Materiál	LDPE	HDPE
Procesní podmínky		
Vstřikovací rychlost [mm/s]	50	60
Vstřikovací tlak [MPa]	60	80
Doba vstřikování polymeru [s]	0,4	0,4
Doba chlazení [s]	30	20
Teplota formy [°C]	40	40
Dráha dávkování [mm]	28	40
Celkový čas dotlaku [s]	30	25
Dotlak [MPa]	50	60
Teploty pásem plastikační jednotky		
Teplota pod násypkou [°C]	60	60
Pásmo 1 [°C]	190	200
Pásmo 2 [°C]	200	205
Pásmo 3 [°C]	210	210
Pásmo 4 [°C]	215	225

8.3 Ozařování zkušebních těles

Pro materiál polypropylen bylo použito síťovací činidlo s označením TAIC triallylizocyanuran v množství 6 objemových procent. TAIC umožní při ozařování základního materiálu to, aby se jednotlivé volné radikály polypropylenu chemicky navázaly na dané činidlo a vytvořil se tak určitý stupeň zesíťování. Celý proces přípravy granulátu se síťovacím činidlem byl realizován ve firmě PTS Plastic Technology Service.

Polyetyleny jsou bez přítomnosti síťovacího činidla, protože nevyžadují k síťování pomocí β – záření jeho přítomnost.

Připravená zkušební tělíska byla ozářena následujícími dávkami β – záření:

- PP (neplněný a plněný 25% skelných vláken) + TAIC – neozářený a ozářený dávkami 15, 33, 45, 66 a 99 kGy,
- PP bez síťovacího činidla – neozářený a ozářený dávkami 33, 66 a 99 kGy,

- LDPE a HDPE – neozářený a ozářený dávkami 33, 66, 99, 132, 165 a 198 kGy.

Realizace procesu ozáření zkušebních tělísek byla uskutečněna ve firmě BGS Beta-Gamma Service v Německu. Zdrojem elektronového β – záření byl vysokonapěťový urychlovač typu Rhodotron o maximální energii 10 MeV.



Obr. 8.3 Linka na ozařování

8.4 Instrumentovaná zkouška tvrdosti

Měření Instrumentované zkoušky tvrdosti bylo provedeno na přístroji Micro Combi Tester od firmy CSM Instruments dle normy ČSN EN ISO 6507-1.

Zvolené parametry zkoušky:

- aplikované zatížení - 0,5 N, 1 N a 5 N,
- výdrž na maximálním zatížení - 90 s,
- zatěžující a odtěžující rychlost - 1 N/min (pro 0,5N), 2 N/min (pro 1N) a 10 N/min (pro 5N),
- Poissonovo číslo - 0,3.

Zvolené parametry indentačního tečení (creep):

- aplikované zatížení - 1 N,
- výdrž na maximálním zatížení - 21600 s,
- zatěžující a odtěžující rychlost - 2 n/min,
- Poissonovo číslo - 0,3.

Jako vnikací tělísko (indenter) byl použit čtyřboký diamantový jehlan s vrcholovým úhlem 136° (Vickersův indenter). Měření byla provedena metodou DSI (Depth Sensing Indentation) a vyhodnocení mikro-mechanických vlastností bylo provedeno metodou Oliver & Pharr.



Obr. 8.4 Mikrotvrdoměr – Micro Combi Tester

8.5 Řezání a leštění vzorků

Pro určení mikro-mechanických vlastností a struktury v různých vzdálenostech od povrchu vzorku byly zkušební vzorečky řezány a leštěny.

8.5.1 Řezání vzorků

Řezání vzorků bylo provedeno na přesné automatické pile BUEHLER IsoMet 4000.

Parametry řezání:

- typ řezného kotouče - Diamantový řezný kotouč IsoMet 30 HC,
- rozměry řezného kotouče - 178 mm x 0,76 mm,
- otáčky řezného kotouče - 1800 ot/min,
- posuv - 16 mm/min.



Obr. 8.5 Přesná automatická pila BUEHLER IsoMet 4000

8.5.2 Leštění vzorků

Leštění vzorků bylo provedeno na leštičce BUEHLER EcoMet 250 PRO. Vzorky byly leštěny v několika krocích, nejprve pomocí brousících kotoučů z různými zrnitostmi a následné doleštění vzorku bylo pomocí textilního plátna a diamantové suspenze s velikostí brousících zrn 3 μm .

Parametry leštění:

- přítlačná síla - 25 N,
- otáčky vzorků - 30 ot/min,
- otáčky plátna - 300 ot/min.



Obr. 8.6 Leštička BUEHLER EcoMet 250 PRO

8.6 Měření struktury

Pro ověření výsledku Instrumentované zkoušky tvrdosti bylo provedeno měření struktury a to Gelová zkouška, Širokoúhlá rentgenová difrakce, snímky mikrotomových řezů a Ramanova spektroskopie.

8.6.1 Gelová zkouška

Gelová zkouška pro stanovení stupně zesíťování byla provedena dle normy EN ISO 579. Postup gelové zkoušky je následující, nejprve je provedena navážka 1g (ozářeného materiálu ionizačním zářením) navážená s přesností na tři desetinná místa a smíchána s 100-250 ml rozpouštědla. Pro PP je použit Xylol, který rozpouští amorfni část polypropylénu, sesíťovaná část se nerozpouští. Směs se nechá extrahovat po dobu 6 hodin. Následně se pomocí destilace oddělí rozpuštěné složky. Pro odstranění zbytkového Xylolu se zesíťovaný extrakt promyje destilovanou vodou. Takto očištěný extrakt je sušen 6 - 8 hodin při sníženém tlaku ve vakuové sušárně při 100°C. Vysušený a ochlazený zbytek se opět zváží na tři desetinná místa a porovná s původní hmotností navážky. Výsledek je uváděn v procentech jako stupeň zesíťování.

8.6.2 Širokoúhlá rentgenová difrakce

Tato metoda byla použita pro sledování krystalické struktury. Přístroj, který byl použit, byl od firmy PANalytical – X'PERT PRO MPD (MultiPurpose Diffractometr) s monochromatickým zářením $\text{CuK}\alpha$ a niklovým filtrem. Všechna měření byla řízena při 40 kV a 30 mA. Úhel dopadu od 10° do 30° s krokem 0,013°.

8.6.3 Mikrotomové řezy

Vzorky byly připraveny nařezáním plátků v příčném směru o tloušťce 40 μm na rotačním mikrotomu Leica RM 2255. Tyto řezy byly zkoumány pod mikroskopem a byla určována změna struktury v celém průřezu testovaného materiálu.



Obr. 8.7 Rotační mikrotom Leica RM 2255

8.6.4 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektra byla měřena InVia Basis Raman Microscope od firmy Renishaw, který je vybaven konfokálním mikroskopem Leica DM 2500, který má rozlišení až 2 μm . Jako excitační zdroj sloužil laser o vlnové délce 514 nm o výstupním výkonu 20 mW. Vzorky byly měřeny při výkonu 0,5 mW, měřícím času 10 s a 5 akumulací spektra. Pro mikroměření byl použit objektiv mikroskopu se zvětšením 50x. Měřící stopa byla cca 2 μm . Vzorky byly měřeny v rozmezí 500 až 1600 cm^{-1} .



Obr. 8.8 Ramanova spektroskopie

9 HLAVNÍ VÝSLEDKY PRÁCE

Jako měřené materiály byly vybrány polymery ze skupiny polyolefinů, které byly modifikovány pomocí beta záření. Měřené materiály:

- Polypropylen + síťovací činidlo.

Pro materiál polypropylen bylo použito síťovací činidlo s označením TAIC triallylizocyanuran v množství 6 objemových procent.

- Polypropylen plněný 25% skelnými vlákny + síťovací činidlo.

Byl studován polypropylen plněný 25% skelných vláken s přidavkem 6% síťovacího činidla TAIC.

- Polypropylen bez síťovacího činidla.

Je známo, že u polypropylenu nedochází k výraznému síťování po ozařování bez přítomnosti síťovacího činidla. Změny, ke kterým dochází, jsou nevýznamné. Cílem studie bylo posoudit, zda je metoda DSI dostatečně citlivá i na malé změny mechanických vlastností.

- Vysokohustotní polyetylen (HDPE).

Jako další testovaný materiál metodou DSI byl vybrán HDPE z důvodu, že k modifikaci pomocí radiačního síťování nevyžaduje přítomnost síťovacího činidla. Pomocí metody DSI byly porovnávány mikro-mechanické vlastnosti neozářeného a ozářeného HDPE různými dávkami záření.

- Nízkohustotní polyetylen (LDPE).

Metodou DSI byly porovnávány mikro-mechanické vlastnosti neozářeného a ozářeného LDPE různými dávkami záření. LDPE nevyžaduje k modifikaci pomocí záření přítomnost síťovacího činidla.

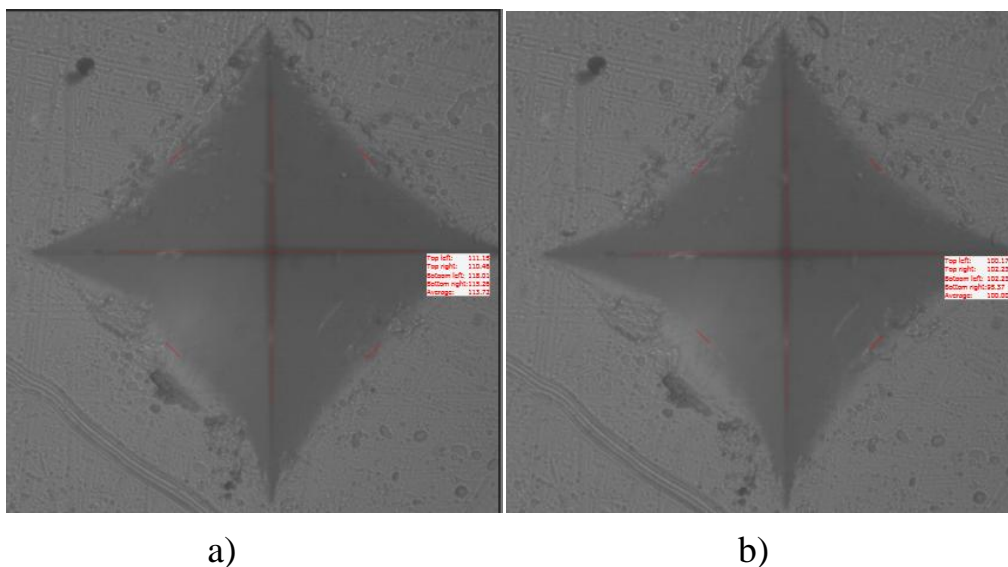
V práci byla provedena měření, která nejlépe charakterizují využitelnost metody DSI pro popis mikro-mechanických vlastností modifikovaných polymerů a vliv záření na strukturu. Porovnány byly vlastnosti polymerů ozářených a původních. Byla provedena tato měření:

- tvrdost podle Vickerse (vyhodnocení z obrazu vtisku),
- Instrumentovaná zkouška tvrdosti (DSI),
- Gelová zkouška,
- Širokouhlá rentgenová difrakce,
- snímky zhotovené na mikrotomových řezech pomocí mikroskopu,
- Ramanova spektroskopie.

9.1 Tvrdost podle Vickerse (z obrazu vtisku)

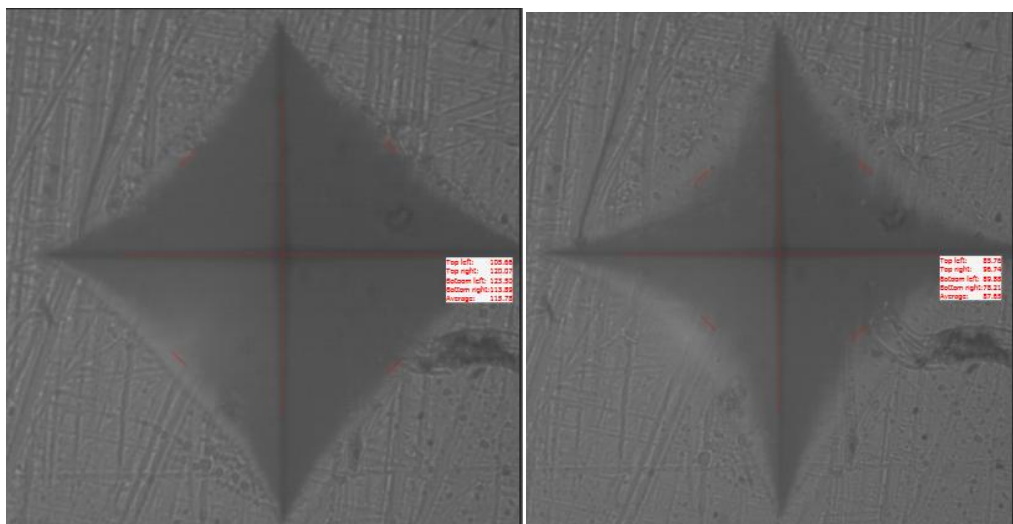
Pro úvodní měření mikrotvrdosti bylo vybráno měření tvrdosti dle Vickerse. Měření zahrnovalo širokou škálu polymerních materiálů běžně používaných v průmyslové sféře. Jako vnikací těleso (indentor) byla použita Vickersova pyramida vyrobená z diamantu. Tento indentor je běžně používán pro měření tvrdosti jak kovových, tak polymerních materiálů. Měření probíhalo na mikrotvrdoměru DM 2D od firmy AFFRI dle normy ČSN EN ISO 6507-1. Tvrdost dle Vickerse v prvotním měření byla určována z obrazu vtisku, který byl vytvořen na testovaném zkušebním tělese. Zatížení bylo zvoleno v celé škále možností mikrotvrdoměru (0,1 N – 10 N). Měřením tvrdosti byla ověřována jeho vhodnost použití na polymery s rozdílnými vlastnostmi a strukturou.

Z naměřených výsledků tvrdosti vyplynulo, že standardní měření tvrdosti metodou Vickers, kde vyhodnocení tvrdosti probíhá z obrazu vtisku vytvořeného na zkušebním testovacím tělese, není u všech typů polymerních materiálů jednoduché. Vytvořené obrazy vtisku na polymerních materiálech na rozdíl od kovů relaxují a tím mění tvar a velikost vytvořeného vtisku. Pokud je hodnota tvrdosti vyhodnocena z vytvořeného vtisku v polymerním materiálu, dochází při určení hodnoty tvrdosti k výrazné chybě měření. Jak bylo při měření několikrát prokázáno, největší míra relaxace obrazu vtisku probíhá u polymerních materiálů ihned po vyjetí indentoru z testovaného zkušebního tělesa (obr. 9.1 a 9.2). Během několika málo sekund dojde k velmi výrazné změně velikosti a tvaru vtisku v polymeru. Na rozdíl od kovových materiálů, u kterých neprobíhá žádná významná relaxace tvaru vtisku, vykazují polymerní materiály výrazné viskoelastické chování, které značně ovlivňuje proces měření tvrdosti.



Obr. 9.1 Obrazy vtisků zkušebního tělesa bez vnitřní napjatosti

a) před relaxací, b) po relaxaci

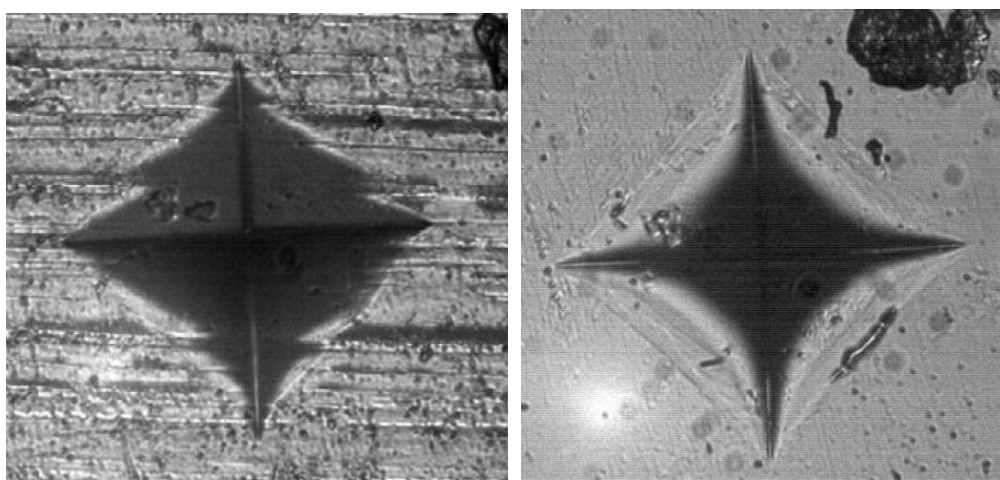


a)

b)

*Obr. 9.2 Obrazy vtisků zkušebního tělesa s vnitřní napjatostí
a) před relaxací, b) po relaxaci*

Nejvhodnější typy polymerních materiálů pro měření tvrdosti polymerů metodou Vickers, kde je hodnota tvrdosti určována z obrazu vtisku, se představují amorfní polymery jako PVC, PC a PMMA (obr. 9.3). Jedná se o polymery bez přítomnosti krystalických částí. Vtisky v amorfních polymerech všeobecně vykazují mnohem lepší kvalitu obrazu z důvodu jejich morfologie a chování. Jejich viskózní složka deformace umožňuje zhotovení velmi kvalitního vtisku indentoru. Vratné deformace mohou posléze poskytnout velmi cenné informace o zkoušeném typu polymeru a podmínkách jeho zpracování.

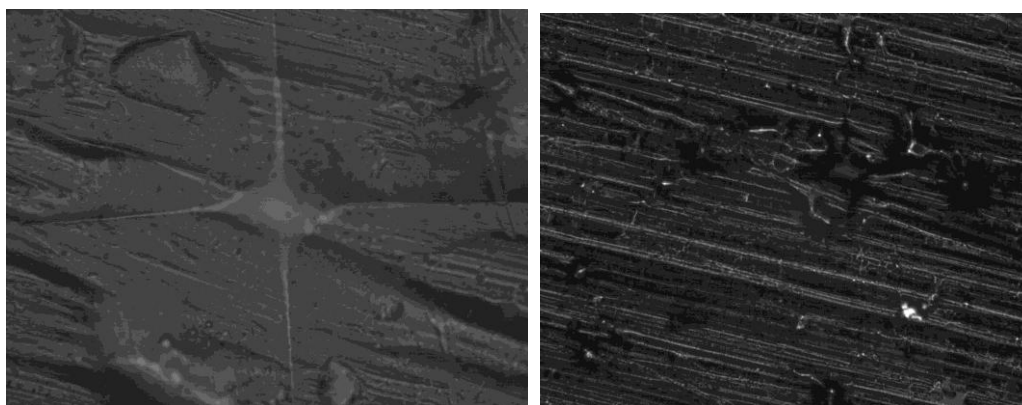


a)

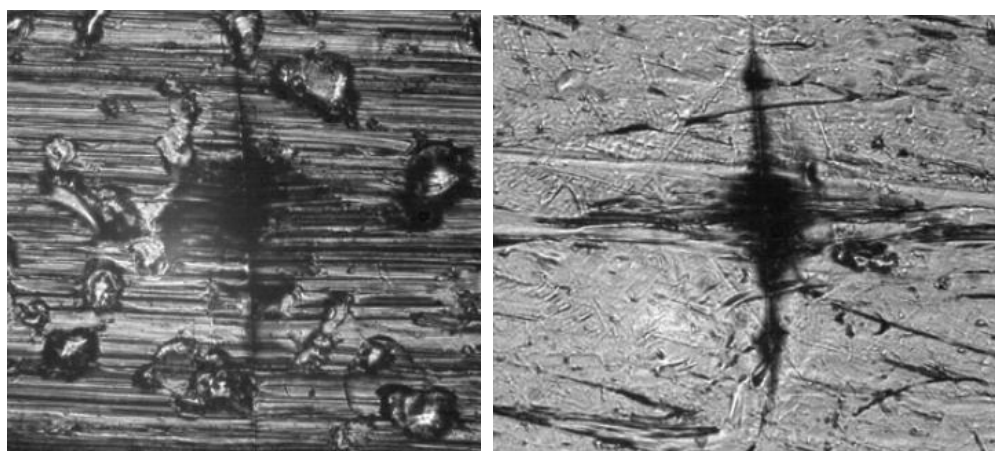
b)

*Obr. 9.3 Obrazy vtisků do amorfního polymeru PMMA
a) neleštěný povrch, b) leštěný povrch*

Druhou testovanou skupinou polymerů jsou semikrystalické polymery, které na rozdíl od amorfních polymerních materiálů nejsou vhodné pro měření zmíněnou metodou (obr. 9.4 a 9.5). Výsledky měření nelze brát za optimální z důvodu obtížně čitelného obrazu vtisku vytvořeného v polymerním zkušebním tělese. Semikrystalické polymery jsou tvořeny jak krystalickou, tak amorfni částí. Pokud byl vtisk proveden do části krystalické, byl zcela nevýrazný a jeho vyhodnocení bylo z důvodu jeho kvality nemožné. To bylo způsobeno jeho elastickou deformací. Někde však vtisk zasahoval i do části amorfni a zde bylo možné provést jistou detekci obrazu, která vedla k jistému, ne příliš přesnému výsledku. V některých případech je obrázek vtisku výrazně ovlivněn strukturou materiálu (obr. 9.3). Tím se úloha rozpoznání vtisku výrazně komplikuje a pro její úspěšné vyřešení by bylo nutné předpokládat znalost použitého materiálu a jeho obrazové charakteristiky. Navíc tato metoda umožňuje získat pouze informaci o tvrdosti měřeného materiálu. Výhodou, odhlédneme-li od problematického vyhodnocování z obrazu vtisku, je jednoduchost použité metody.



Obr. 9.4 Obrazy vtisků do semikrystalického polymeru PP



a)

b)

Obr. 9.5 Obrazy vtisků do semikrystalického polymerů PB(a) a PA(b)

Z uvedeného vyplývá, že výzkum a vývoj v oblasti zpracování obrazu vtisku do polymerních materiálů je velmi důležitým pro získání celé řady informací ze samotného vtisku. Doposud byla z obrazu vtisku stanovena pouze hodnota tvrdosti, která poskytuje důležitou informaci o testovaném materiálu. Použitím Instrumentované zkoušky tvrdosti je možné z charakteru naměřených dat a z obrazu samotného vtisku predikovat o jaký typ polymerního materiálu jde, jaký byl proces jeho zpracování a popřípadě další strukturní vlastnosti, jako jsou vtiskový modul, vtiskové tečení, deformační práce. Nesmírně důležitou naměřenou veličinou je hodnota modulu pružnosti. Ta se zjišťuje u Instrumentované zkoušky tvrdosti z odlehčující části naměřené indentační křivky. Také relaxace provedeného vtisku v testovaném polymeru může poskytnout cenné informace, pokud bude správně matematicky popsána. Měření touto metodou umožňuje získat zmíněné informace i u polymerních materiálů, které nejsou standardními metody měřitelné.

9.2 Instrumentovaná zkouška tvrdosti (DSI)

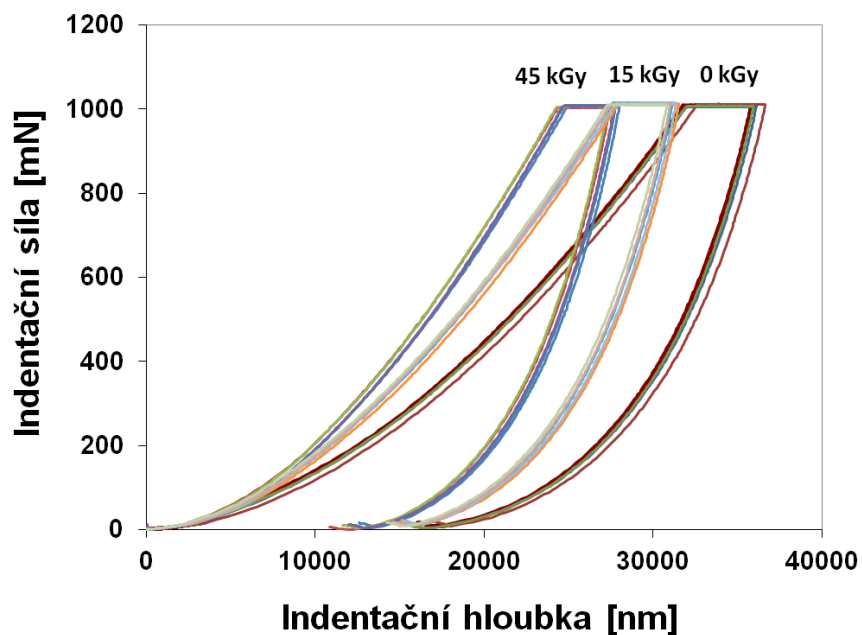
Při měření metodou DSI bylo provedeno deset měření u každého vzorku. Získané výsledky byly statisticky vyhodnoceny a znázorněny pomocí Box-plotových diagramů.

9.3 Měření mikro-mechanických vlastností metodou DSI při zatížení 1N

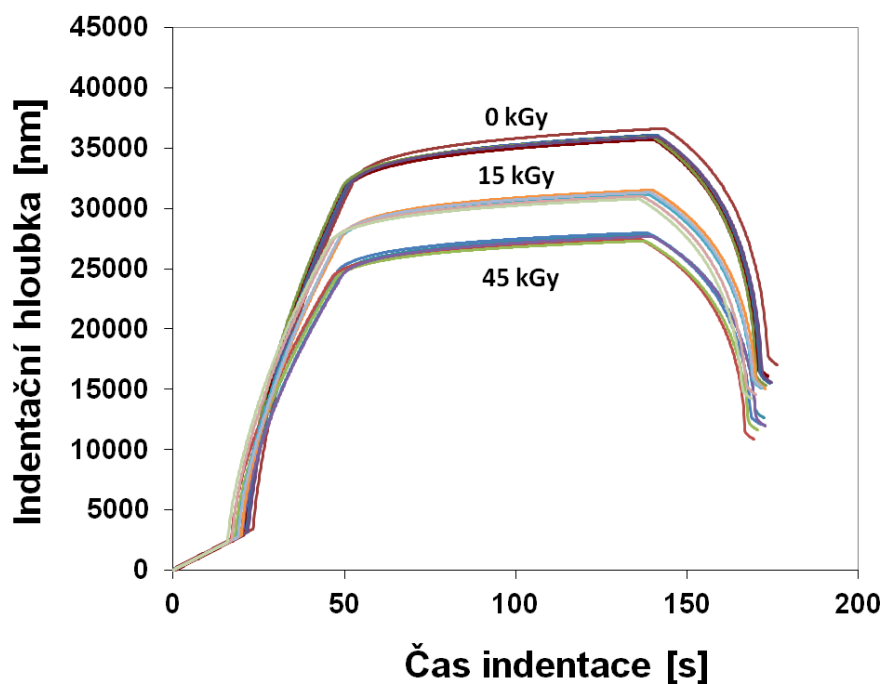
Metoda DSI je určena nejen pro měření tvrdosti/mikrotvrdosti polymerů. Z výsledků měření je možné získat řadu dalších údajů pro komplexní posouzení mechanického chování polymerů. Základním zdrojem informací jsou indentační charakteristiky získané z průběhu měření zaznamenávající průběh zatěžující síly v závislosti na hloubce proniknutí indentoru. Význam indentačních charakteristik bude prezentován na základě posuzování změn mechanického chování testovaných polymerů generovaných radiačním sít'ováním.

Z obr. 9.6 je zřejmá změna vlastností polypropylenu s přídavkem sít'ovacího činidla před a po ozáření různými dávkami. V obrázku 9.6 a 9.7 jsou zaznamenány největší změny vlastností, které se projeví při dávkách záření do 45 kGy.

Obr. 9.7 charakterizuje závislost indentační hloubky na čase při aplikaci konstantní zatěžující síly. Zatímco indentační křivky dávají možnost získat hodnoty vtiskové tvrdosti, vtiskového modulu a velikosti deformační elastické, plastické a celkové práce potřebné pro vytvoření vtisku, časový průběh indentační hloubky je důležitým průběhem měření pro určení creepového chování polymerů (vtiskové tečení).



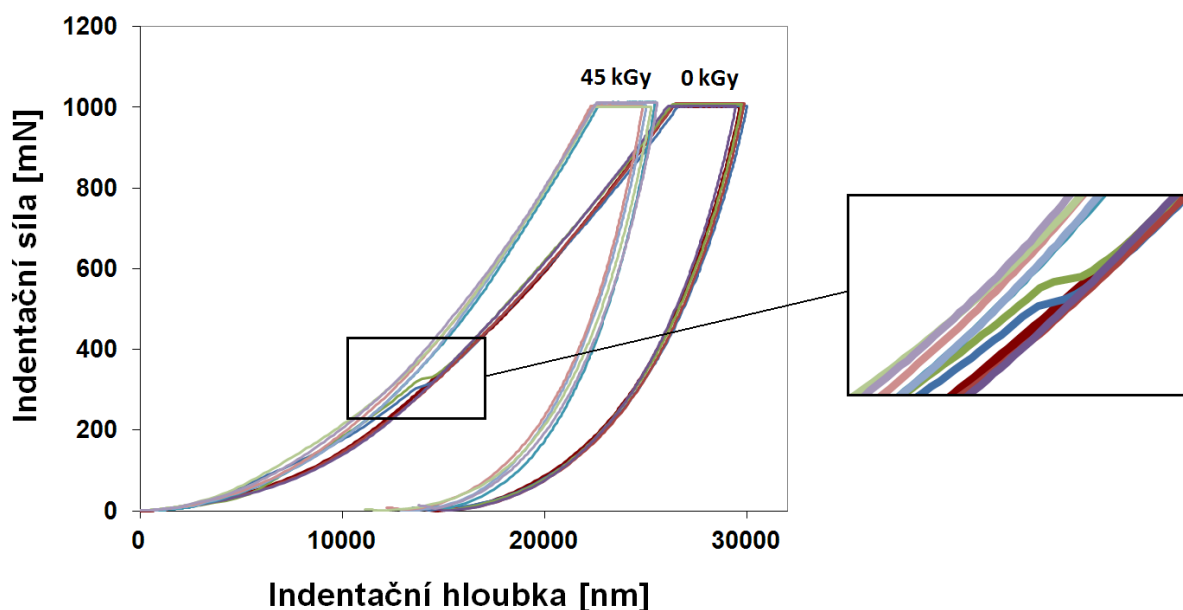
Obr. 9.6 Závislost indentační síly na indentační hloubce - PP + TAIC



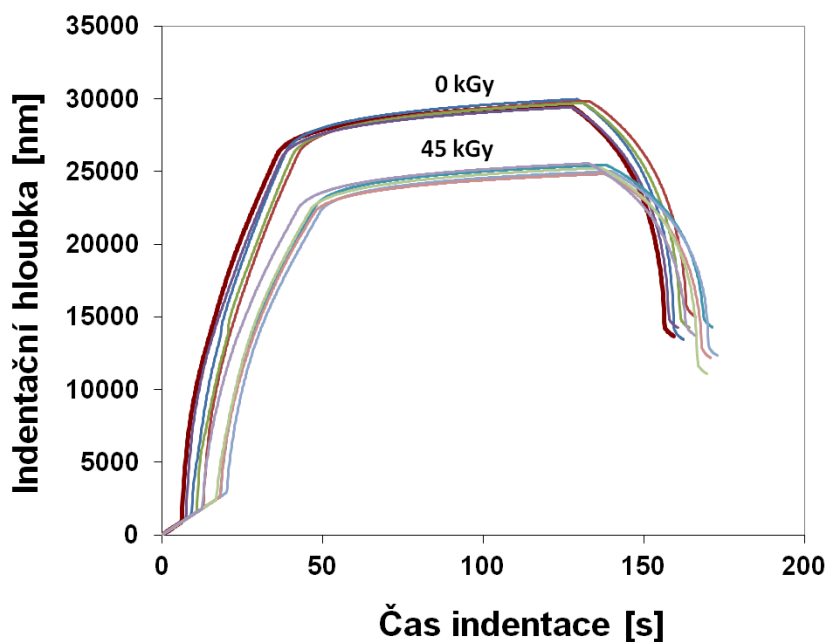
Obr. 9.7 Závislost indentační hloubky na čase indentace - PP + TAIC

Na obrázku 9.8 a 9.9 jsou graficky znázorněny indentační charakteristiky stanovené metodou DSI. Pro vyšší přehlednost grafu byla graficky znázorněna pouze závislost neozářeného (0 kGy) a ozářeného (45 kGy) PP plněný 25% skelných vláken, u kterého byla naměřena nejvyšší hodnota mechanických vlastností.

Za pomoci velice přesného polohování a detekce okamžité hloubky indentoru umožňuje metoda DSI zachytit a zaznamenat plnivo (skelná vlákna) v testovaném polymeru. Jak je vidět na obr. 9.8 u některých indentačních křivek, bylo při hloubce 13000 nm detekováno plnivo - skelná vlákna.



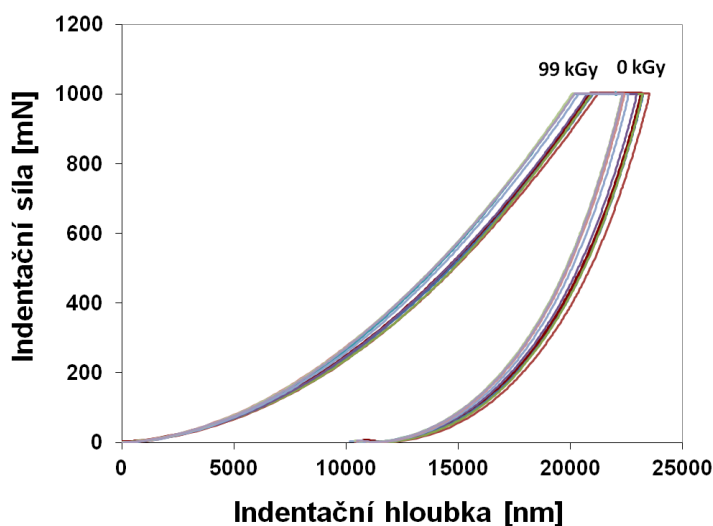
Obr. 9.8 Závislost indentační síly na indentační hloubce - PP plněný + TAIC



Obr. 9.9 Závislost indentační hloubky na čase indentace - PP plněný + TAIC

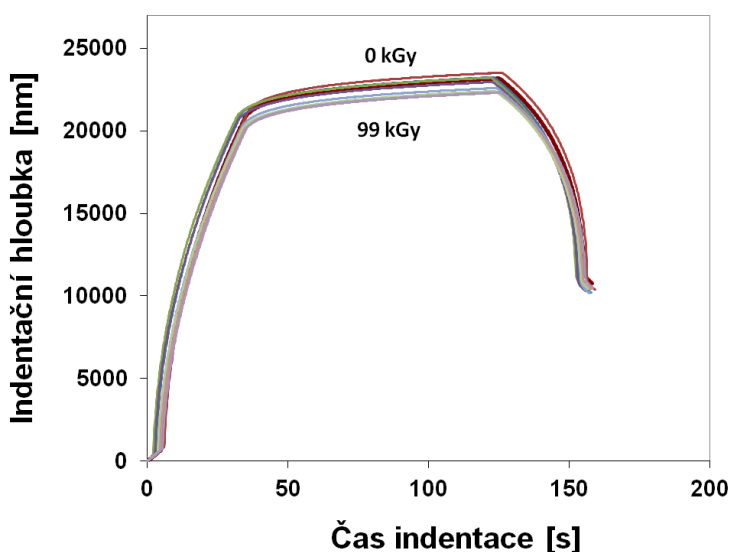
PP bez síťovacího činidla byl ozářen třemi dávkami beta záření, a to 33 kGy, 66 kGy a 99 kGy.

Indentační charakteristiky u materiálu PP bez síťovacího činidla jsou uvedeny na obrázku 9.10 a 9.11. Jak je zřejmé z indentačních křivek, při dávce záření 0 kGy byla naměřena nejnižší hodnota tvrdosti, zatímco u ozářeného PP dávkou 99 kGy byla naměřena nejvyšší hodnota tvrdosti. Jak je patrné z indentačních charakteristik pro neozařený a ozářený PP dávkou záření 99 kGy, byly zachyceny jen nepatrné rozdíly jak v indentační hloubce, tak i u všech mikro-mechanických vlastnostech.



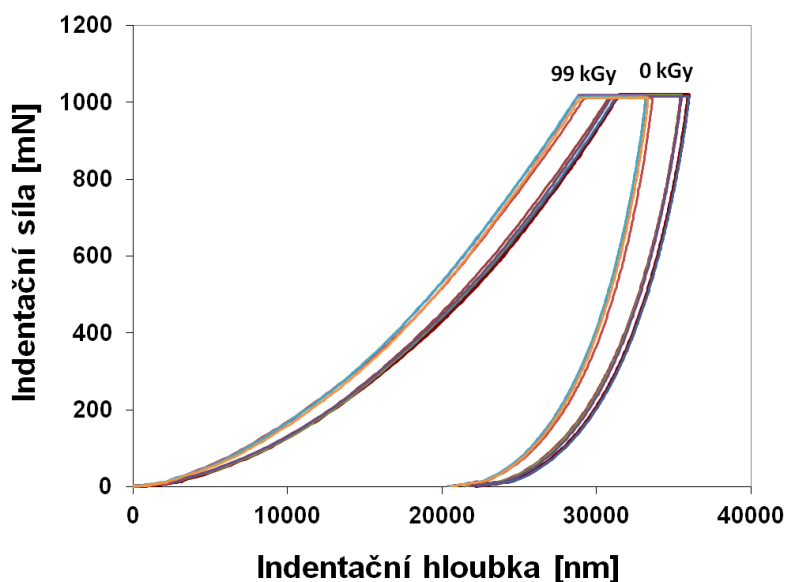
Obr. 9.10 Závislost indentační síly na indentační hloubce - PP

Obrázek 9.11 charakterizuje závislost indentační hloubky na čase indentace, díky níž lze určit například relaxaci materiálu nebo vtiskové tečení (creep). Z naměřených hodnot vyplývá, že ozařování mírně ovlivňuje creepové chování polymerů.



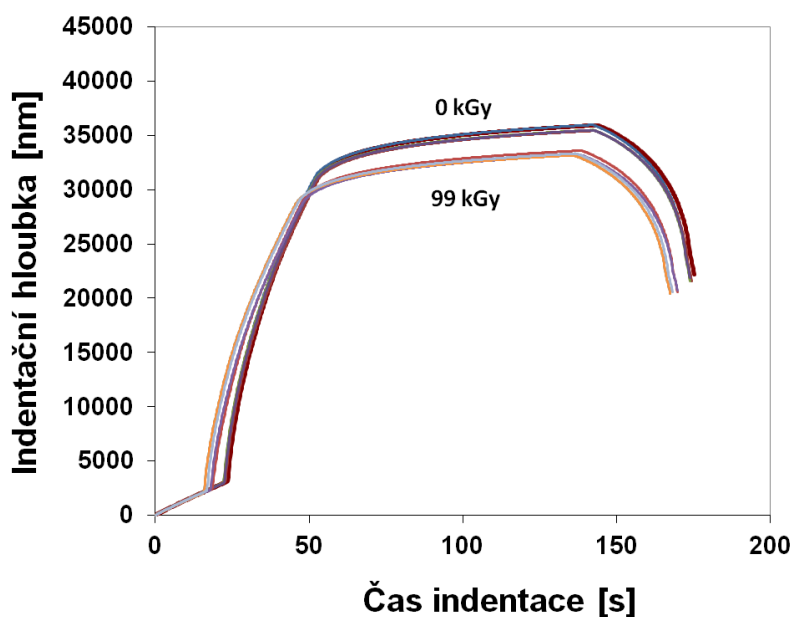
Obr. 9.11 Závislost indentační hloubky na čase indentace - PP

U indentačních charakteristik (obr. 9.12 a 9.13) provedených u HDPE je zřejmé, že tvary křivek jsou obdobné jako u PP. Při prvotním pohledu na indentační charakteristiky je zřejmé, že u HDPE bylo naměřeno poměrně menší relaxace hloubky vtisku v porovnání s PP. Přesná detekce hloubky průniku indentoru u metody DSI umožňuje zachytit i relaxaci hloubky indentoru a další chování.



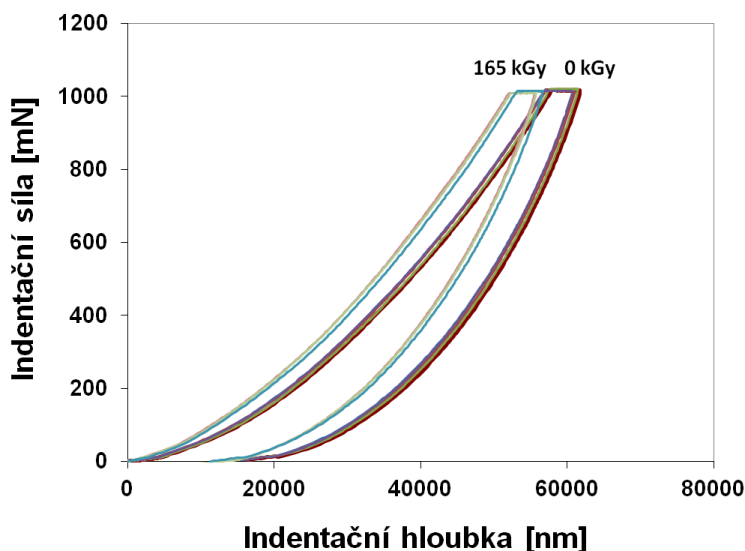
Obr. 9.12 Závislost indentační síly na indentační hloubce - HDPE

Na obrázku 9.13 lze pozorovat, jak se mění indentační hloubka v závislosti na čase při dosažení konstantního zatížení, kdy dochází k propadávání indentoru do větší hloubky (vtiskové tečení).

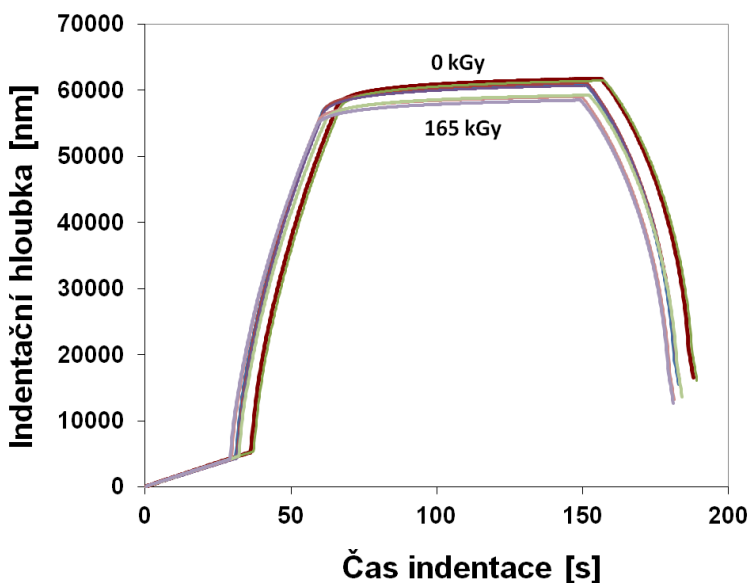


Obr. 9.13 Závislost indentační hloubky na čase indentace - HDPE

Jak je zřejmé z obrázku 9.14 a 9.15 u LDPE byla zachycena poměrně výrazná relaxace hloubky indentace. Po dosažení maximální zatěžující síly dosáhl indentor hloubky přibližně 60000 nm a po odlehčení indentoru došlo k relaxaci hloubky vtisku, hloubka byla přibližně 15000 nm. Pomocí metody DSI je možné zaznamenat změnu hloubky indentace v průběhu odlehčování – relaxaci.



Obr. 9.14 Závislost indentační síly na indentační hloubce - LDPE



Obr. 9.15 Závislost indentační hloubky na čase indentace - LDPE

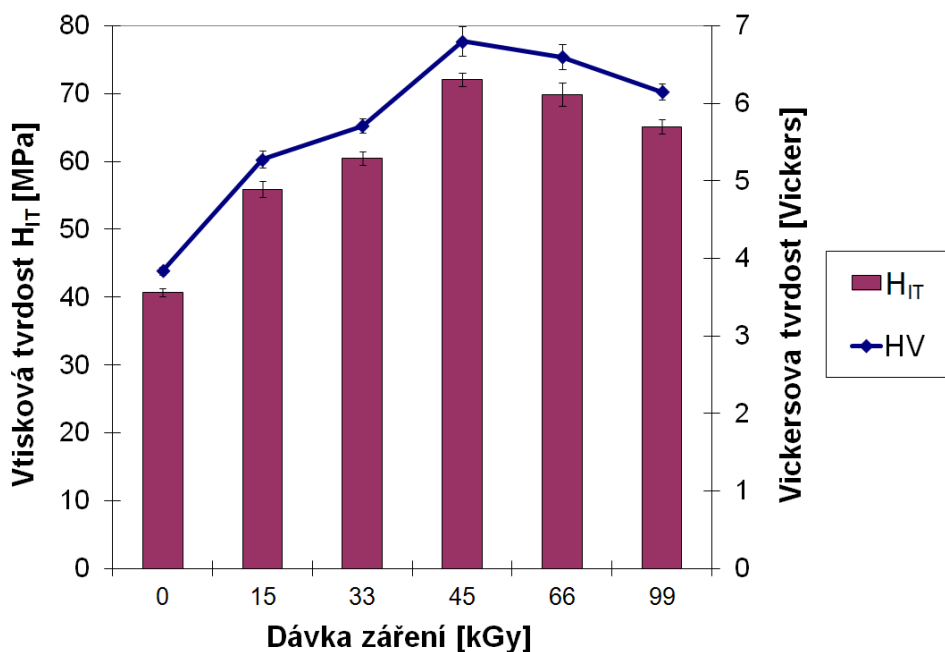
Na obrázku 9.15 je vidět, jak se mění indentační hloubka v závislosti na čase indentace při dosažení maximálního zatížení, kdy dochází k propadávání indentoru do větší hloubky, tedy dochází k vtiskovému tečení (creep). U neozařeného LDPE byla naměřena vyšší hodnota vtiskového tečení, zatímco u ozařeného LDPE dávkou 165 kGy je vtiskové tečení poměrně nižší.

Metoda DSI je velice přesná metoda pro měření mechanických vlastností. Její velice přesné polohování a detekce okamžité polohy indentoru umožňuje zachytit jak výrazné změny hloubky indentace a mechanických vlastností např. u PP s přídavkem síťovacího činidla nebo HDPE, tak je možné zaznamenat i nepatrné změny mechanické vlastnosti, jak bylo naměřeno u PP bez síťovacího činidla. Také je možné detekovat změnu v relaxaci materiálu, kdy u LDPE byla zaznamenána výrazná relaxace hloubky indentace. Také pomocí indentačních křivek je možné zaznamenat plnivo v polymeru, jak lze vidět na obr. 9.8.

9.3.1 Vtisková tvrdost H_{IT} , Vickersova tvrdost

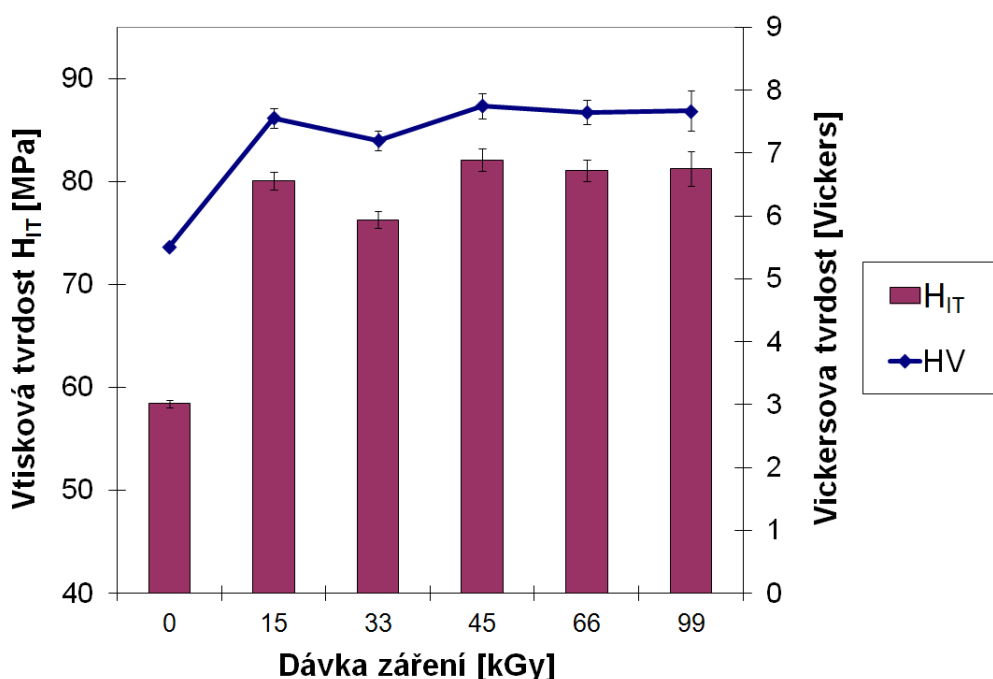
Základní veličinou získanou při Instrumentované zkoušce tvrdosti je vtisková tvrdost a Vickersova tvrdost. Vtisková tvrdost je mírou rezistence k trvalé deformaci nebo poškození a je definována jako maximální zatěžující síla podělená průmětem kontaktní plochy.

Z naměřených hodnot vyplývá, že radiační síťování se u PP projeví zvýšenou tvrdostí testovaného polymeru. Nejmenší hodnota vtiskové i Vickersovy tvrdosti byla naměřena u neozářeného polypropylenu (0 kGy). Nejvyšší hodnota obou tvrdostí byla naměřena u polypropylenu ozářeného dávkou 45 kGy. Rozdíl ve tvrdosti obou testovaných vzorků byl cca 77%. Z obr. 9.16 vyplývá, že vtisková i Vickersova tvrdost jsou radiačním síťováním výrazně ovlivněny. Pokles hodnot tvrdosti po aplikování dávek záření vyšších než 45 kGy je pravděpodobně způsobena degradací materiálu po ozařování.



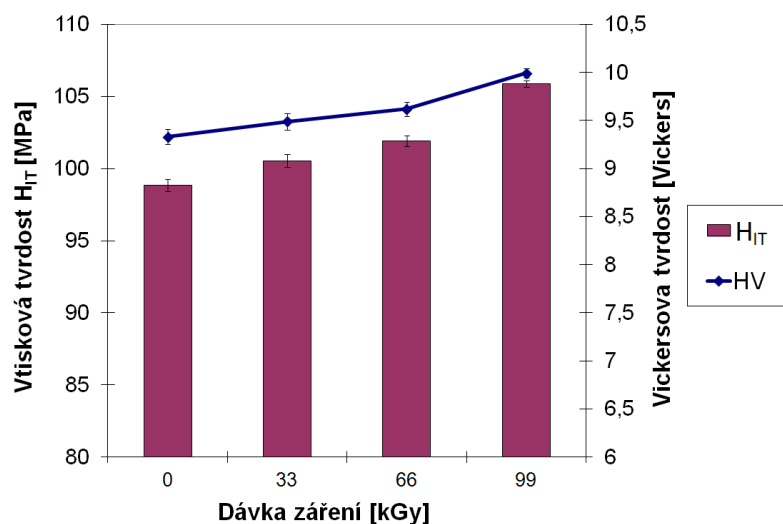
Obr. 9.16 Vtisková tvrdost a Vickersova tvrdost - PP + TAIC

Podobné vlastnosti jako u PP neplněného byly naměřeny metodou DSI u PP plněného 25% skelných vláken. Radiační síťování se také u PP plněného projevuje nárůstem vtiskové tvrdosti testovaného polymeru. Nejmenší hodnoty vtiskové tvrdosti byly naměřeny u neozářeného PP plněného 25% skelných vláken. Naopak nejvyšších hodnot bylo dosaženo u PP plněného 25% skelných vláken ozářeného dávkou 45 kGy, asi o 47% vyšší ve srovnání s neozářeným PP, jak je patrné na obrázku 9.17. Výraznou změnu tvrdosti způsobí již dávka 15 kGy. Při bližším pohledu na výsledky Vickersovy tvrdosti je zřejmé, že při dávce záření 45 kGy došlo k nárůstu asi o 40% vůči neozářenému PP plněného 25% skelných vláken. Vyšší dávka ozářením hodnotu vtiskové tvrdosti a Vickersovy tvrdosti výrazně neovlivňuje, dochází jen k nepatrným změnám.



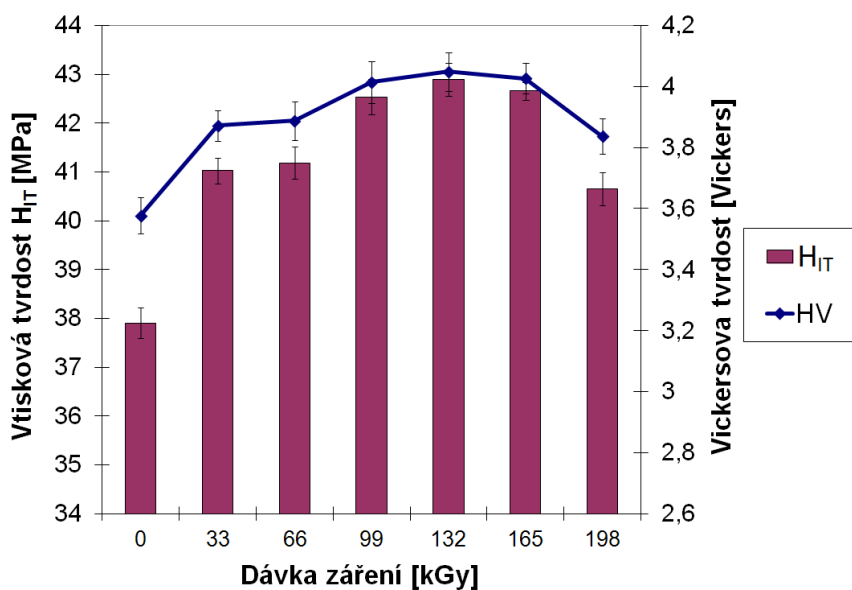
Obr. 9.17 Vtisková tvrdost a Vickersova tvrdost - PP plněný + TAIC

Jak je zřejmé z výsledků vtiskové tvrdosti u PP bez síťovacího činidla, metoda DSI se jeví jako vhodná metoda pro určení a zachycení i méně výrazných rozdílů v hodnotách tvrdosti (obr. 9.18). Nejnižší hodnota tvrdosti byla naměřena u PP neozářeného, naopak nejvyšších hodnot bylo naměřeno u dávky záření 99 kGy, kde došlo k nárůstu o 6% vůči neozářenému vzorku. Jak vyplývá z výsledků, metoda DSI je vhodná i pro detekci poměrně malých rozdílů v hodnotách tvrdosti v povrchové vrstvě u PP bez přítomnosti síťovacího činidla.



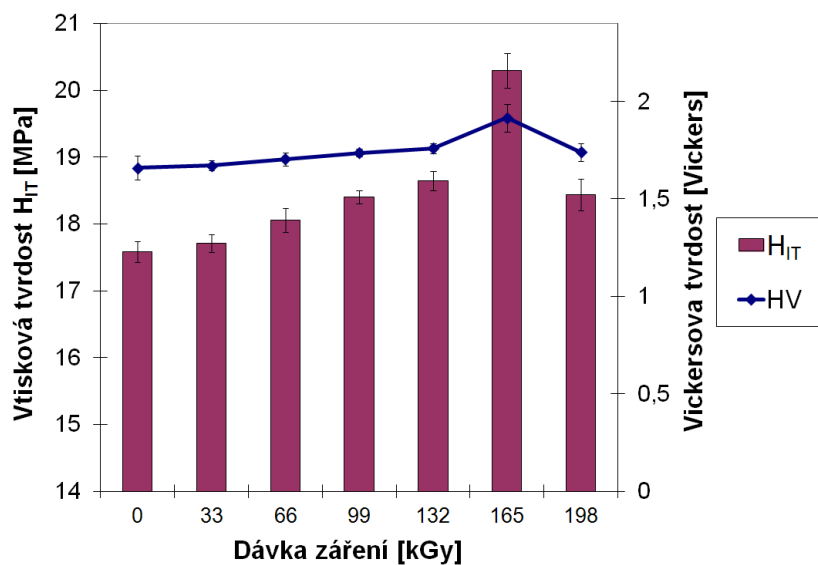
Obr. 9.18 Vtisková tvrdost a Vickersova tvrdost- PP

Radiační síťování se u HDPE projevuje zvýšením hodnot tvrdostí. Nejmenší hodnoty vtiskové tvrdosti a Vickersovy tvrdosti byly naměřeny u neozařené HDPE. Naopak nejvyšších hodnot bylo dosaženo u HDPE ozařené dávkou 132 kGy. Rozdíl v tvrdosti obou testovaných těles byl přibližně 14%. Vyšší dávka ozaření hodnotu vtiskové tvrdosti a Vickersovy tvrdosti výrazně neovlivňuje. Nárůst tvrdosti je způsoben síťováním v důsledku ozaření testovaného zkušební tělesa. Z obr. 9.19 vyplývá, že vtisková i Vickersova tvrdost jsou radiačním síťováním výrazně ovlivněny. Pokles obou hodnot po aplikaci dávek záření vyšších jak 132 kGy je z největší pravděpodobnosti způsoben degradací materiálu po ozaření.



Obr. 9.19 Vtisková tvrdost a Vickersova tvrdost - HDPE

U LDPE, který k síťování nevyžaduje přítomnost síťovacího činidla, se při měření metodou DSI projevují podobné tendence jako u HDPE. Nejmenší hodnoty vtiskové tvrdosti a Vickersovy tvrdosti byly naměřeny u neozářeného LDPE. Naopak nejvyšších hodnot bylo dosaženo u LDPE ozářeného dávkou 165 kGy, asi o 17% vyšší ve srovnání s neozářeným LDPE, jak je patrné na obrázku 9.20. Nárůst tvrdosti je způsoben síťováním v důsledku ozáření testovaného zkušební tělesa. Se zvyšující se dávkou záření dochází k postupnému nárůstu tvrdosti až po dávku 165 kGy a pak byl naměřen pokles tvrdosti, což může být způsobené degradací povrchu vlivem záření.



Obr. 9.20 Vtisková tvrdost a Vickersova tvrdost - LDPE

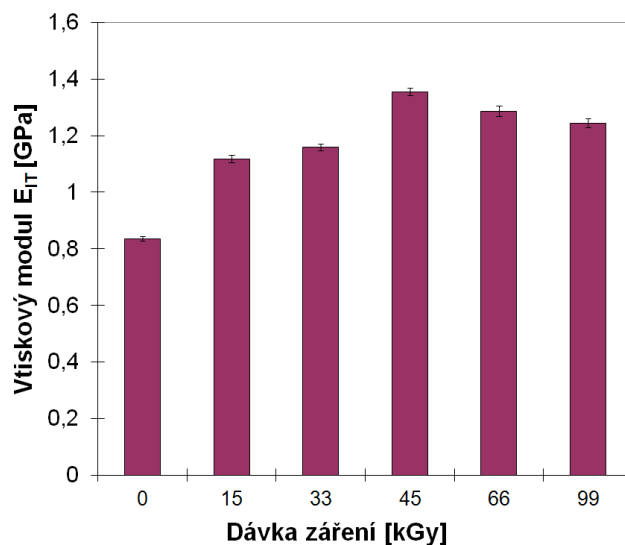
Jak bylo demonstrováno na předchozím měření škály materiálů, metoda DSI se jeví jako velice přesná a jednoduchá metoda pro zachycení výrazných či méně výrazných rozdílů v hodnotách vtiskové tvrdosti a tvrdosti podle Vickerse. U PP bez přítomnosti síťovacího činidla byly naměřeny jen poměrně malé rozdíly v tvrdostech při různých dávkách záření, naopak u PP s činidlem nebo HDPE byly naměřeny poměrně značné rozdíly v hodnotách tvrdostí. Získané výsledky tvrdostí odpovídají výsledkům gelové zkoušky u jednotlivých materiálů.

9.3.2 Vtiskový modul E_{IT}

Další důležitou veličinou, která lze získat z Instrumentované zkoušky tvrdosti je vtiskový modul. Vtiskový modul je určený ze směrnice tečny odtěžující křivky a odpovídá elastickému (Youngověmu) modulu.

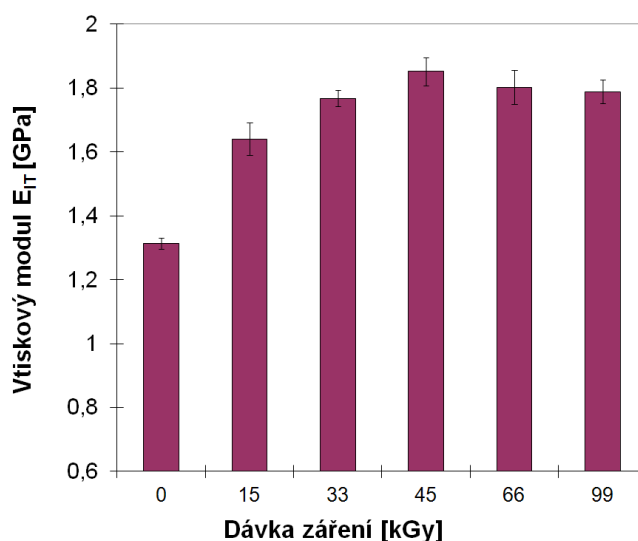
Podobné výsledky jako u vtiskové tvrdosti byly naměřeny i u vtiskového modulu, který do značné míry koresponduje s vtiskovou tvrdostí (obr. 9.16). Nejvyšší hodnoty vtiskového modulu bylo dosaženo u PP ozářeného dávkou 45

kGy, asi o 60% vyšší ve srovnání s neozářeným PP. Naopak nejmenších hodnot bylo naměřeno u vtiskového modulu neozářeného PP, jak je patrné na obrázku 9.21. To velmi dobře koresponduje s tendencí, která byla zjištěna při tahových zkouškách a měření modulu pružnosti.



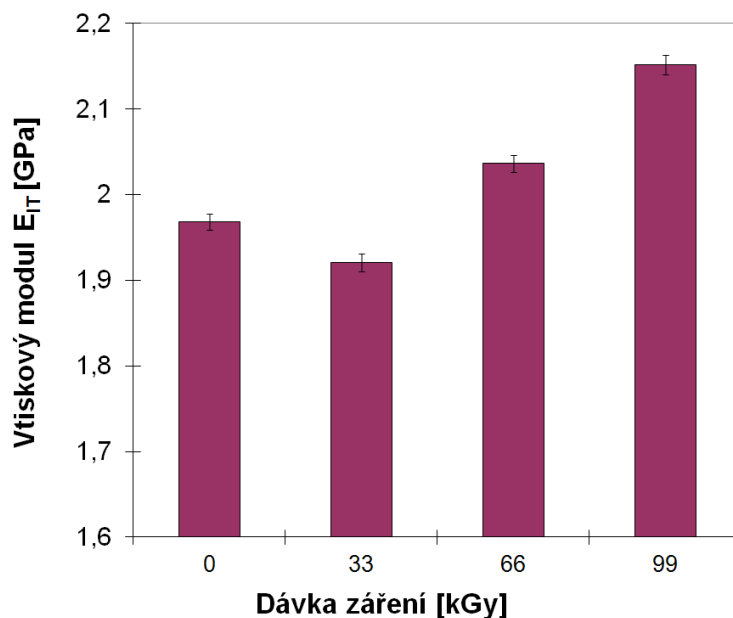
Obr. 9.21 Vtiskový modul - PP+ TAIC

Podobné výsledky vtiskového modulu u PP neplněného byly naměřeny u PP plněného metodou DSI. Nejvyšší hodnoty vtiskového modulu bylo dosaženo u PP plněného 25% skelných vláken ozářeného dávkou 45 kGy, asi o 42% vyšší ve srovnání s neozářeným PP plněným 25% skelných vláken. Naopak nejmenších hodnot bylo u vtiskového modulu dosaženo u neozářeného PP plněného 25% skelných vláken, jak je patrné na obrázku 9.22. Při bližším pohledu na výsledky určené metodou DSI je zřejmé, že u nejvyšších dávek záření dochází k poklesu vtiskového modulu, což je pravděpodobně způsobeno degradací materiálu vlivem ozáření.



Obr. 9.22 Vtiskový modul - PP plněný + TAIC

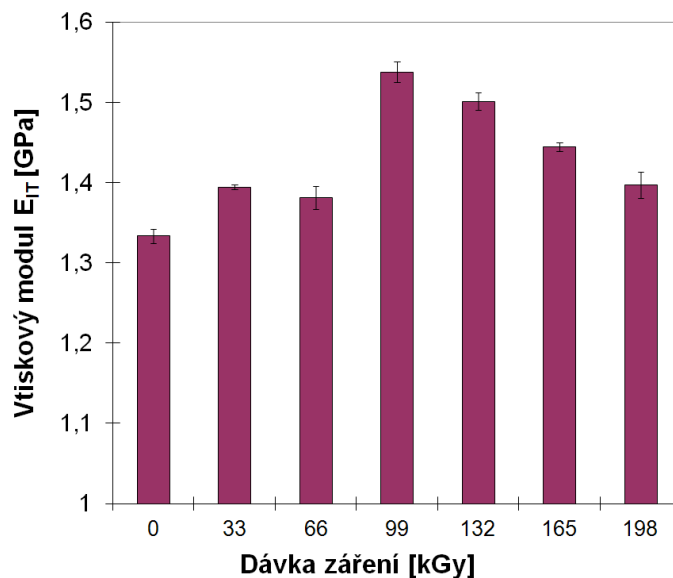
Hodnoty vtiskového modulu u PP bez síťovacího činidla, který byl ozáren různými dávkami záření, vykazují poměrně malé rozdíly, což koresponduje s výsledky vtiskové tvrdosti určené metodou DSI. Nejvyšší hodnoty vtiskového modulu byly naměřeny u PP ozárený dávkou 99 kGy, což je asi o 10% vyšší hodnota než u neozáreného vzorku. U dávky záření 33 kGy došlo k mírnému poklesu vtiskového modulu vůči neozárenému PP, jak je zřejmé z obr. 9.23.



Obr. 9.23 Vtiskový modul - PP

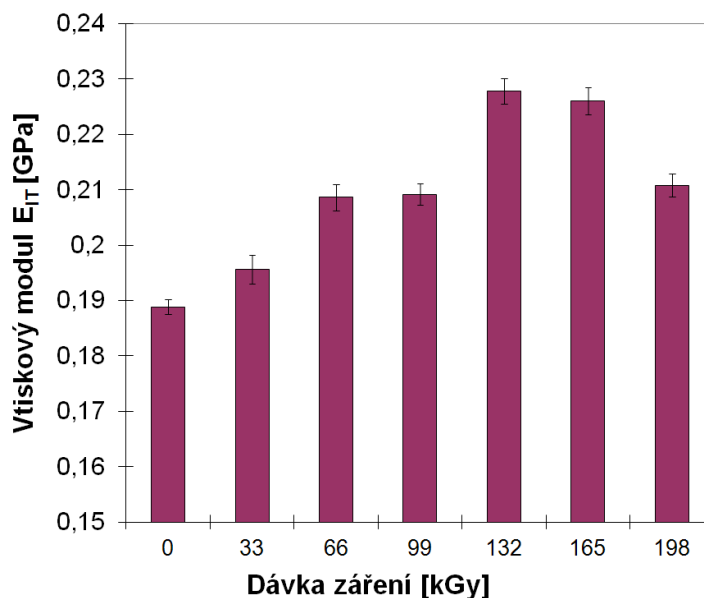
U testovaných vzorku HDPE a LDPE, které nevyžadují k síťování přítomnost síťovacího činidla, byly naměřeny významné rozdíly v hodnotách vtiskových modulů.

Nejmenší hodnota vtiskového modulu byla naměřena u neozáreného polymeru. Nejvyšší hodnota vtiskového modulu byla naměřena u HDPE ozáreného dávkou 99 kGy. Rozdíl v modulu obou testovaných vzorků byl asi 17%, jak je zřejmé na obr. 9.24. Při vyšších dávkách záření (132 kGy až 198 kGy) došlo k snižování hodnot vtiskového modulu, což může být způsobeno degradací materiálu. Tendence, které vykazuje vtiskový modul, odpovídají tendencím vtiskové tvrdosti určené metodou DSI (obr. 9.19).



Obr. 9.24 Vtiskový modul - HDPE

Ve výsledcích vtiskového modulu se objevuje obdobná tendence jako u měření vtiskové a Vickersovy tvrdosti u testovaného LDPE (obr. 9.20). Nejvyšší hodnoty vtiskového modulu byly naměřeny u LDPE ozářeného dávkou 132 kGy, naopak nejmenších hodnot bylo u vtiskového modulu dosaženo u LDPE neozářeného. Rozdíl v obou hodnotách činil přibližně 21%, jak můžeme vidět na obr. 9.25. Pokles obou hodnot po aplikaci dávek záření vyšších jak 132 kGy je z největší pravděpodobností způsoben degradací materiálu po ozáření.



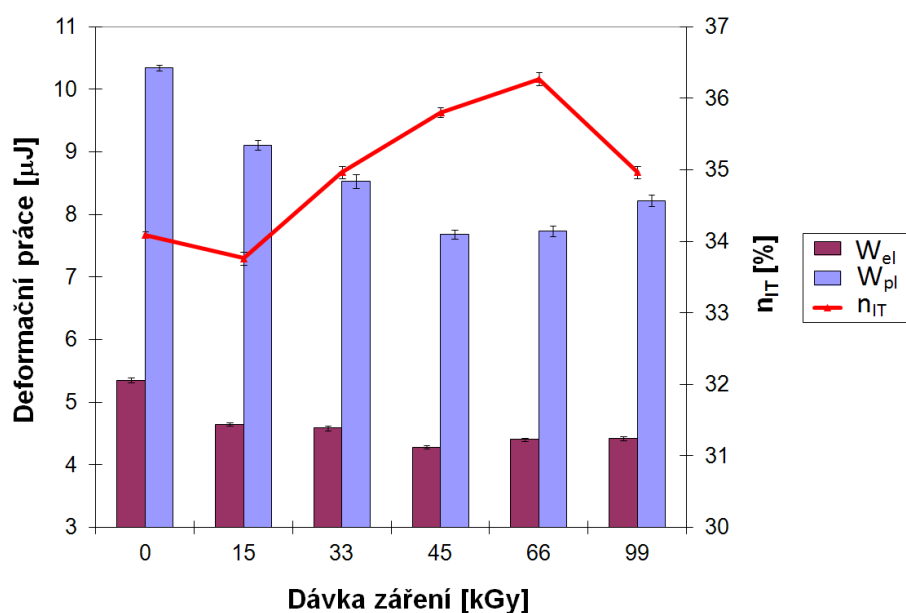
Obr. 9.25 Vtiskový modul – LDPE

Jak lze vidět na předchozím měření vtiskového modulu testovaných polymerů po radiačním síťování, metoda DSI je velice rychlá a přesná metoda pro určení modulu testovaných polymerů. Výsledky velmi dobře korespondují s tendencí, která byla zjištěna při tahových zkouškách a měření modulu pružnosti. Velkou výhodou metody DSI je, že se nejedná o destruktivní zkoušku, tedy je možné získat hodnoty modulu i na hotovém výrobku.

9.3.3 Deformační práce

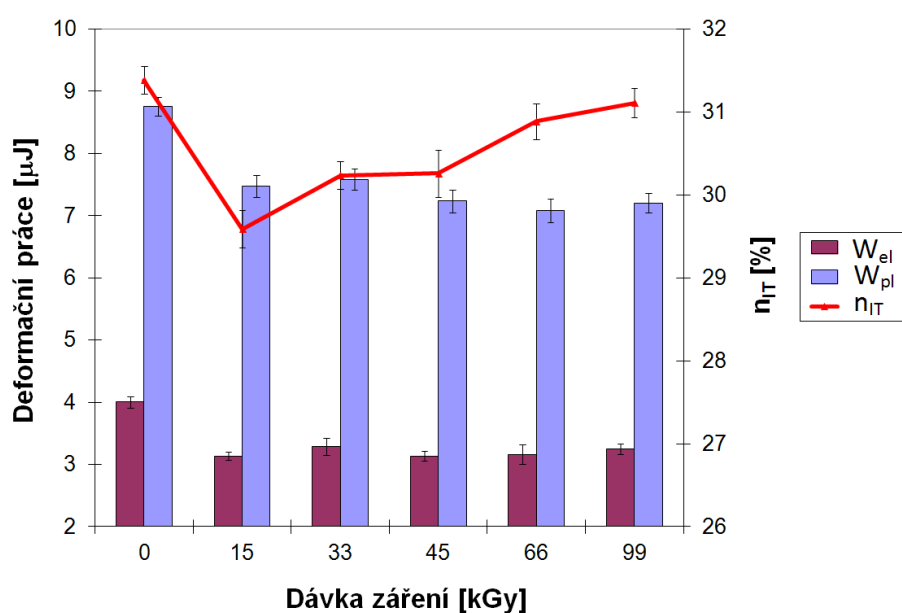
Mezi další velmi důležité materiálové parametry získané při Instrumentované zkoušce tvrdosti patří elastická (W_{el}), plastická část deformační práce (W_{pl}) a koeficient zpětné deformace (η_{IT}). Všechny tyto veličiny jsou určeny z indentační křivky, tedy ze závislosti indentační síly na hloubce indentace. Elastická část deformační práce je rovna ploše pod odlehčovací křivkou a určuje, jak materiál reaguje na aplikované zatížení mírou vratné deformace. Plastická část deformační práce je rovna ploše mezi zatěžovací a odlehčovací křivkou a naopak od elastické části deformační práce určuje houževnatost testovaného materiálu a jeho odolnost vůči plastické deformaci.

Nejvyšších hodnot části plastické a elastické deformační práce bylo dosaženo u neozářeného PP. Naopak nejnižší hodnoty všech složek deformační práce byly dosaženy u dávky záření 45 kGy. S ozářením testovaných zkušebních těles došlo k poklesu hodnot jak elastické části deformační práce, tak i plastické části, jak je patrné na obrázku 9.26. Porovnáme-li tyto výsledky s tvrdostí (obr. 9.16), je patrný pokles W_{el} i W_{pl} s nárůstem tvrdosti. U koeficientu zpětné deformace dosáhla nejnižších hodnot dávka záření 15 kGy, naopak nejvyšších hodnot koeficientu zpětné deformace bylo naměřeno u dávky záření 66 kGy. Ve výsledcích se projevuje obdobná tendence jako u měření vtiskové a Vickersovi tvrdosti.



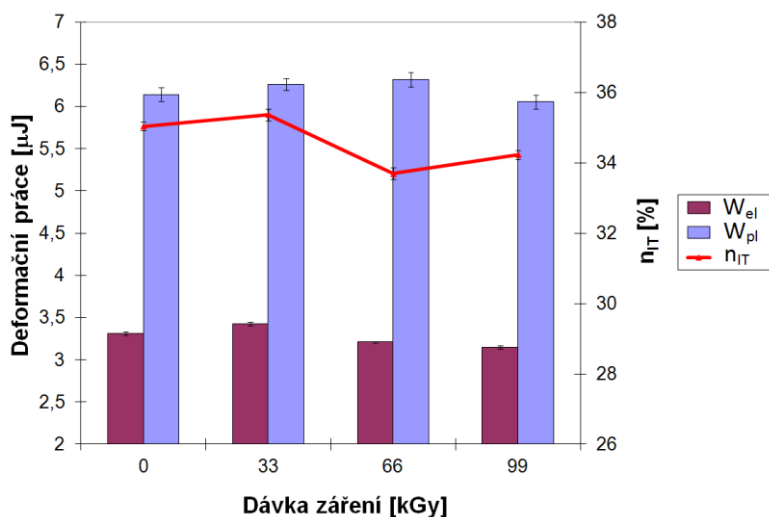
Obr. 9.26 Deformační práce - PP + TAIC

U deformačních prací plněného PP lze pozorovat obdobná tendence jako u PP neplněného (obr. 9.26). Z naměřených hodnot vyplývá, že radiační síťování plněného PP se projeví poklesem deformačních prací. Nejmenší hodnota části plastické a elastické deformační práce byla naměřena u dávky ozáření 66 kGy. Nejvyšší hodnota obou složek deformační práce byla naměřena u neozářeného PP plněného 25% skelných vláken. S ozářením testovaných zkušebních těles došlo k poklesu hodnot jak elastické části deformační práce, tak i plastické části, jak je patrné na obrázku 9.27. U koeficientu zpětné deformace bylo naměřeno maximálních hodnot u neozářeného vzorku, zatímco nejnižších hodnot bylo naměřeno u dávky záření 15 kGy. Se zvyšující dávkou záření došlo k nárůstu koeficientu zpětné deformace. Ve výsledcích deformační práce se projevuje obdobná tendence jako u měření vtiskové a Vickersovy tvrdosti.



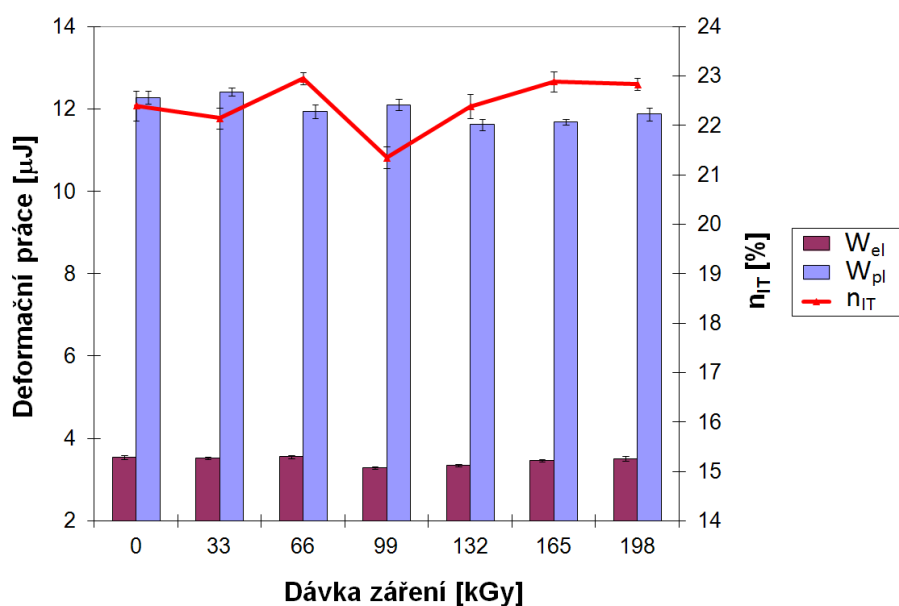
Obr. 9.27 Deformační práce - PP plněný + TAIC

U PP ozářeného bez přítomnosti síťovacího činidla bylo naměřeno jen nepatrných rozdílů v hodnotách deformačních prací a koeficientu zpětné deformace při porovnání neozářeného a ozářeného polymeru, jak je zřejmé z obr. 9.28. Použitá metoda měření je schopna zaregistrovat i velmi malé změny sledovaných vlastností. Z tohoto pohledu může metoda DSI představovat velmi důležitý nástroj pro popis chování polymerních materiálů s dostatečnou přesností.



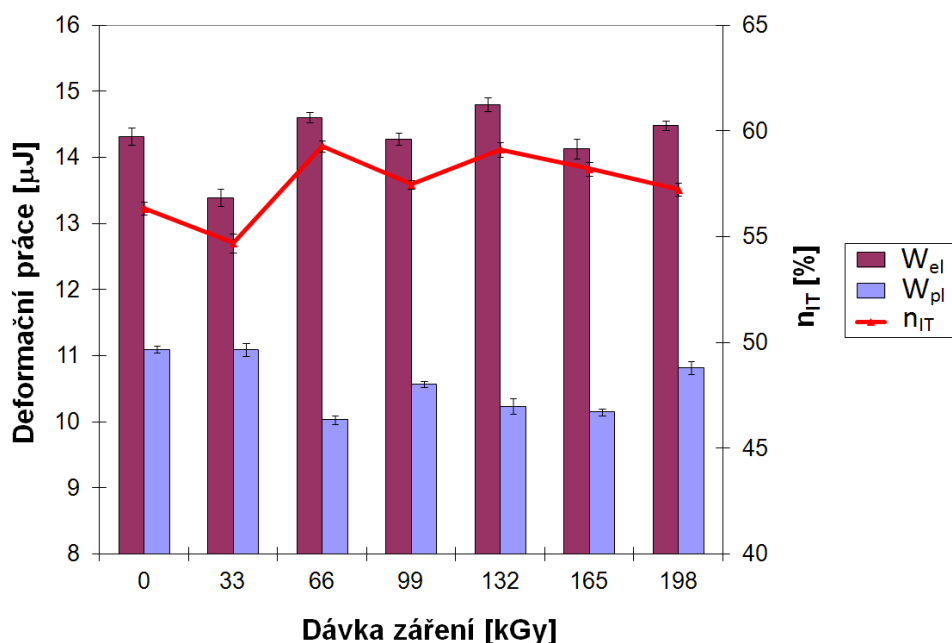
Obr. 9.28 Deformační práce - PP

Z hlediska posuzování chování HDPE byly naměřeny nejvyšší hodnoty části plastické a elastické deformační práce u neozařeného HDPE. Naopak nejnižší hodnoty všech složek deformační práce bylo dosaženo u dávky ozáření 132 kGy. S ozářením testovaných zkušebních těles došlo k poklesu hodnot jak elastické části deformační práce, tak i plastické části, jak je patrné na obrázku 9.29. U koeficientu zpětné deformace dosáhla nejnižších hodnot dávka záření 99 kGy, naopak nejvyšších hodnot koeficientu zpětné deformace bylo naměřeno u dávky záření 66 kGy. Při porovnání výsledků deformačních prací získaných metodou DSI s výsledky tvrdostí (obr. 9.19) je zřejmý pokles elastické a plastické části deformační práce s nárůstem hodnot tvrdostí.



Obr. 9.29 Deformační práce - HDPE

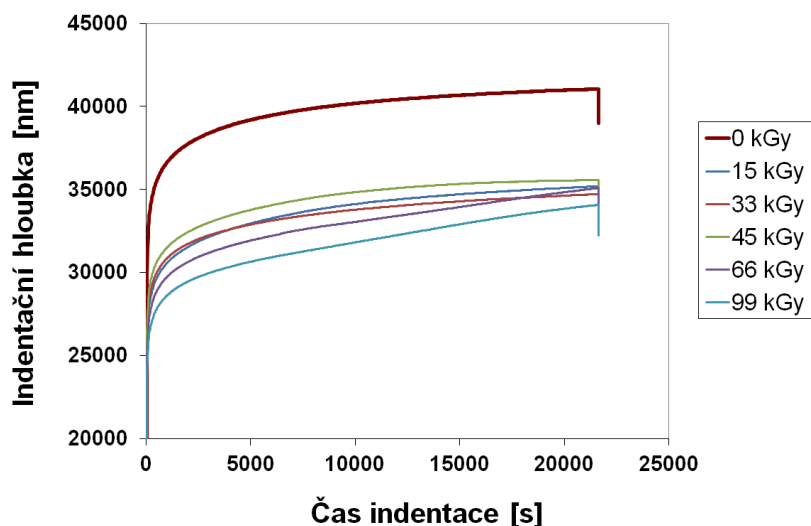
Z naměřených hodnot metodou DSI vyplývá, že radiační síťování u LDPE se projevuje změnou deformační práce. Nejvyšších hodnot části elastické deformační práce bylo naměřeno u LDPE ozářeného dávkou 132 kGy. Naopak nejnižší hodnoty elastické deformační práce byly dosaženy u dávky záření 33 kGy. U plastické deformační práce bylo naměřeno nejvyšší hodnoty u neozářeného LDPE. Naopak nejnižší hodnoty plastické deformační práce bylo dosaženo u dávky ozáření 66 kGy. S ozářením testovaných zkušebních těles došlo k poklesu hodnot jak elastické části deformační práce, tak i plastické části, jak je patrné na obrázku 9.30. U koeficientu zpětné deformace bylo naměřeno maximálních hodnot u LDPE ozářeného dávkou 66 kGy, zatímco nejnižších hodnot bylo naměřeno u dávky záření 33 kGy. Se zvyšující dávkou záření došlo k nárůstu koeficientu zpětné deformace ve srovnání s neozářeným LDPE. Při porovnání výsledků tvrdosti s deformační prací je zřejmý pokles obou částí deformační práce se zvyšující se tvrdostí. Je nutné poznamenat, že sledované hodnoty jsou značně rozkolísané.



Obr. 9.30 Deformační práce - LDPE

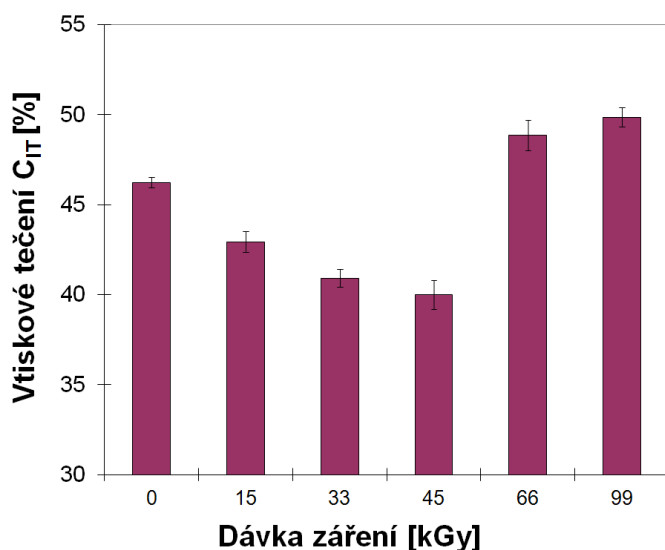
9.3.4 Vtiskové tečení (creep) C_{IT}

Pomocí Instrumentované zkoušky tvrdosti byl studován vliv dávky záření na creepové chování testovaného polymeru. Charakteristická veličina – vtiskové tečení je určeno ze závislosti indentační hloubky na čase indentace. Po dosažení maximální zatěžující síly 1 N následuje výdrž po dobu 21600 s na maximální síle. Vtiskové tečení se projeví postupným propadáváním indentoru.



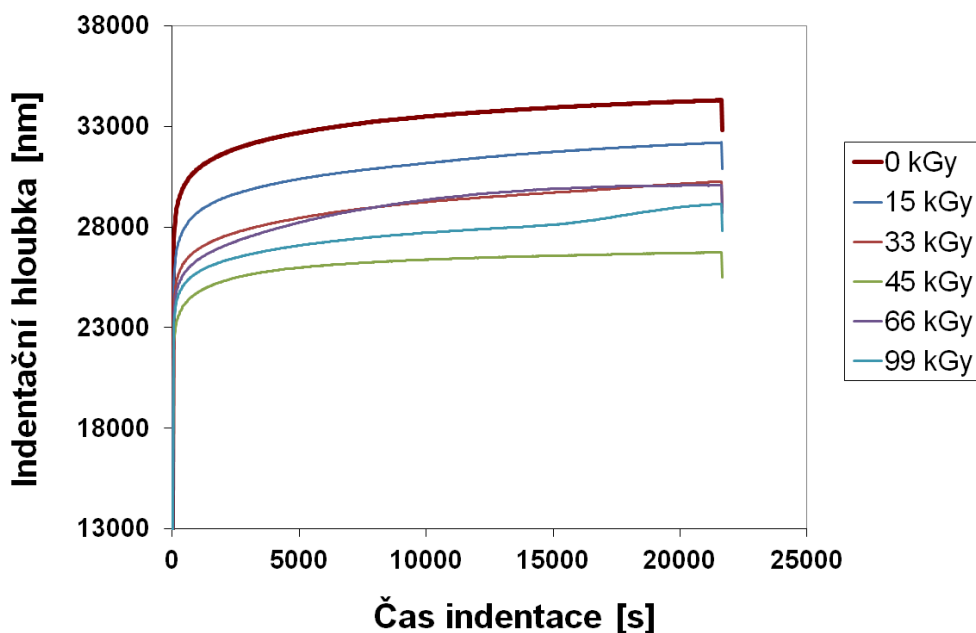
Obr. 9.31 Indentační křivky - vtiskové tečení - PP + TAIC

Průběh změny indentační hloubky v závislosti na čase při konstantní zatěžující síle je znázorněn na obr. 9.31. Výsledky ukazují, že radiační síťování příznivě ovlivňuje creepové chování (vtiskové tečení) studovaného polypropyleny, jak je patrné z obr. 9.32. Z výsledků získaných z Instrumentované zkoušky tvrdosti bylo zjištěno, že nejnižší hodnoty vtiskového tečení byly u PP ozářeného dávkou 45 kGy, které byly o 15% nižší ve srovnání s neozářeným PP. Nejvyšší hodnoty vtiskového tečení byly naměřeny u PP ozářeného dávkou 99 kGy. U vyšších dávek záření byl naměřen výrazný nárůst vtiskového tečení, což může být způsobeno degradací studovaného polymeru, zejména v povrchových vrstvách. Porovnáme-li výsledky vtiskového tečení s výsledky tvrdostí (obr. 9.16) je zřejmé, že výsledky spolu korespondují. Se zvyšující se tvrdostí dochází k poklesu vtiskového tečení.



Obr. 9.32 vtiskové tečení - PP + TAIC

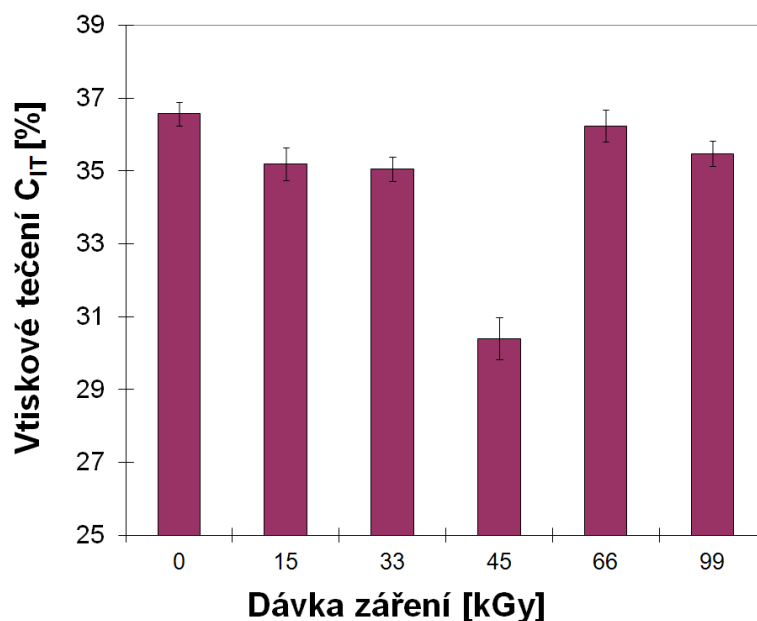
Na obr. 9.33 lze pozorovat rozdíly indentačních křivek a tedy i vtiskového tečení plněného PP ozářeného různými dávkami beta záření. Vtiskové tečení se projevuje při indentaci postupným propadáváním indentoru při konstantním zatížení. Průběh změny indentační hloubky při konstantním zatížení je graficky zobrazen na obr. 9.33. Vtiskové tečení plněného PP vykazuje podobné tendence jako u PP neplněného. Rozdíl mezi naměřenými hodnotami dosahují více než 25%.



Obr. 9.33 Indentační křivky - vtiskové tečení - PP plněný + TAIC

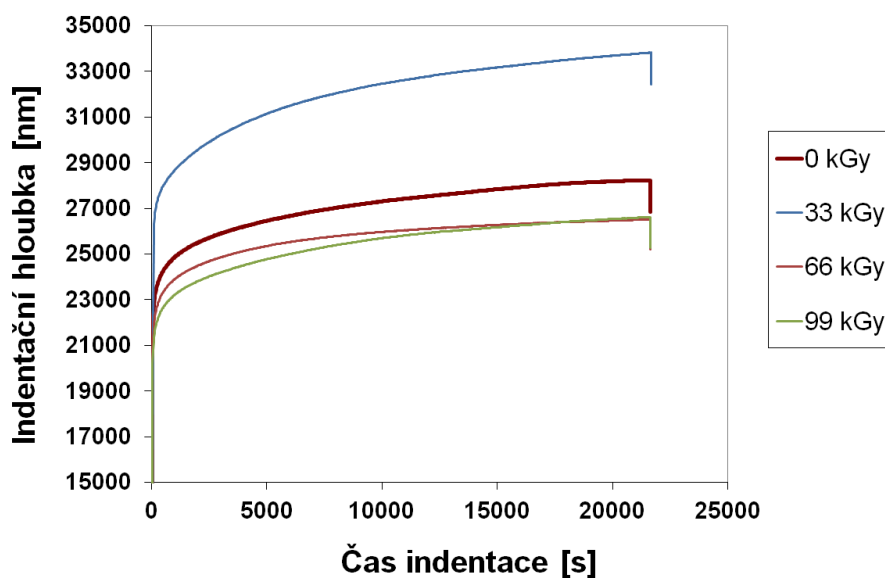
Jak vyplývá z předchozích výsledků Instrumentované zkoušky tvrdosti, ozáření má velmi příznivý vliv i na vtiskové tečení zkoušeného PP plněného 25% skelných vláken, jak je patrné z obr. 9.34. Největší hodnota vtiskového tečení byla naměřena u neozářeného polymeru. Nejnižší hodnota vtiskového tečení byla naměřena u plněného PP 25% skelných vláken ozářeného dávkou 45 kGy. Rozdíl ve vtiskovém tečení obou testovaných polymerů byl cca 20%. Vyšší dávky záření způsobují opětovný nárůst vtiskového tečení, což může být následek degradace povrchové vrstvy.

Tendence, která byla naměřena u vtiskového tečení, odpovídá tendenci získané u vtiskové tvrdosti a modulu určené metodou DSI. Se zvyšující se hodnotou tvrdosti došlo k poklesu hodnot vtiskového tečení.



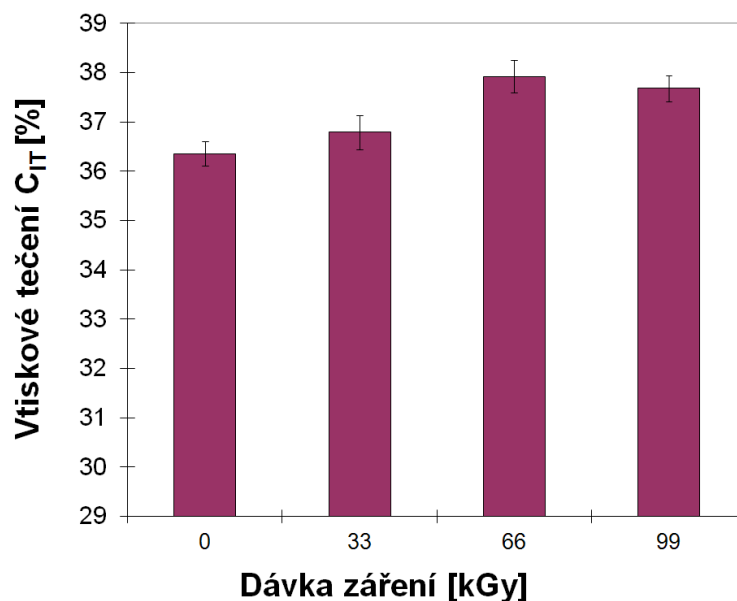
Obr. 9.34 Vtiskové tečení - PP plněný skelným vláknem + TAIC

Na obr. 9.35 jsou znázorněny indentační křivky pro PP neozařený a PP ozářený bez přítomnosti síťovacího činidla.



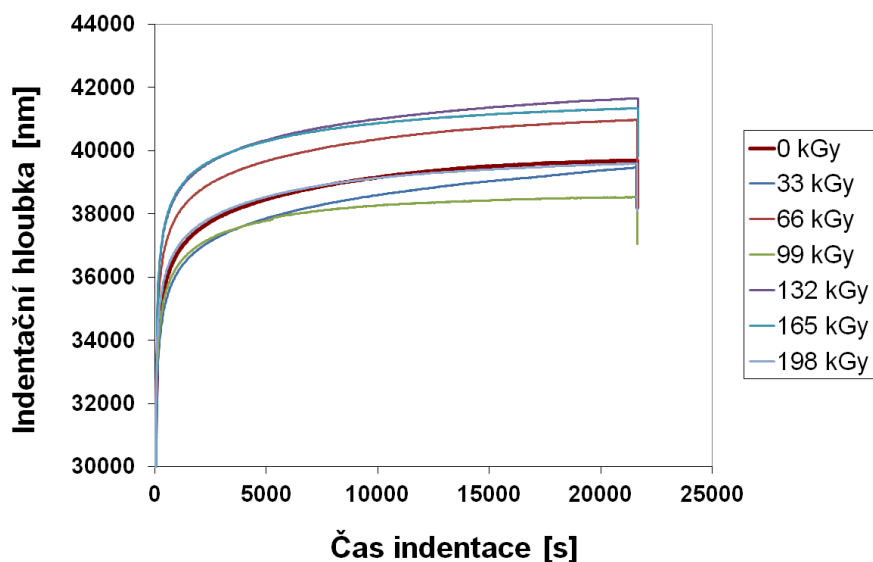
Obr. 9.35 Indentační křivky - vtiskové tečení - PP

Výsledky vtiskového tečení jsou graficky zobrazeny na obr. 9.36. Z výsledků získaných z Instrumentované zkoušky tvrdosti bylo zjištěno, že nejnižší hodnoty vtiskového tečení byly naměřeny u původního polymeru (0 kGy), které byly o 11% nižší ve srovnání s PP ozářeným dávkou 66 kGy. Nejvyšší hodnoty vtiskového tečení byly naměřeny u PP ozářeného dávkou 66 kGy.



Obr. 9.36 Vtiskové tečení - PP

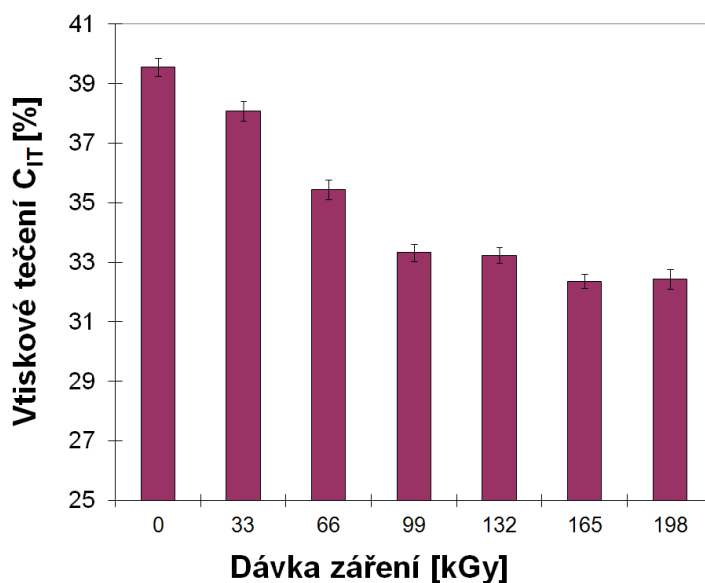
Metodou DSI byl studován i vliv creepového chování (vtiskové tečení) u HDPE. Průběh změny indentační hloubky v závislosti na indentačním čase při konstantním zatížení a při různých dávkách radiačního záření je znázorněn na obr. 9.37. Vtiskové tečení se projevuje postupným propadáváním hrotu indentoru při konstantním maximálním zatížení.



Obr. 9.37 Indentační křivky - vtiskové tečení - HDPE

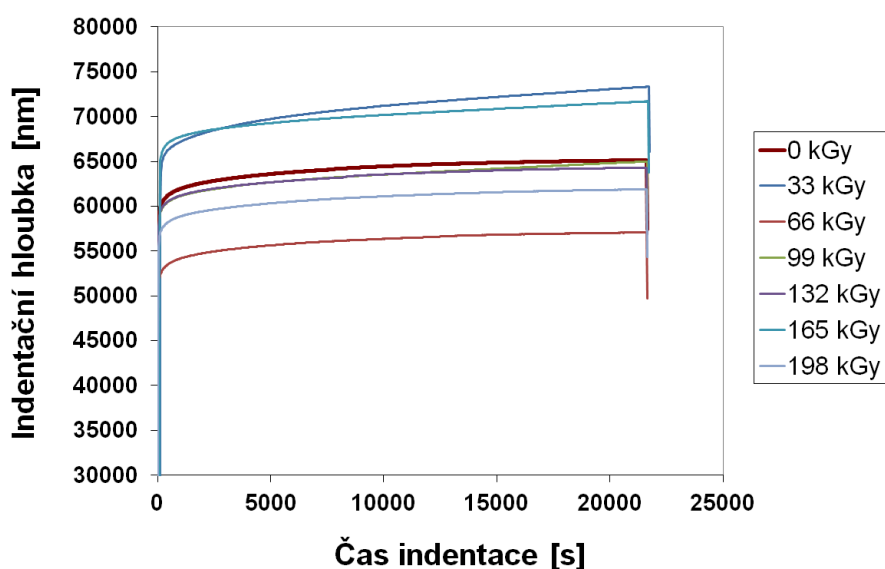
Jak je zřejmé z obr. 9.38, ozařování má velmi dominantní vliv na vtiskové tečení testovaného polymeru. Nejvyšší hodnota vtiskového tečení byla detekována u neozařeného polymeru a s následujícím nárůstem intenzity záření dochází k výraznému poklesu hodnot vtiskového tečení u testovaného HDPE.

Nejnižších hodnot bylo naměřeno u HDPE ozářeného dávkou záření 165 kGy. Rozdíl v hodnotách vtiskového tečení činil přibližně 23%.



Obr. 9.38 Vtiskové tečení - HDPE

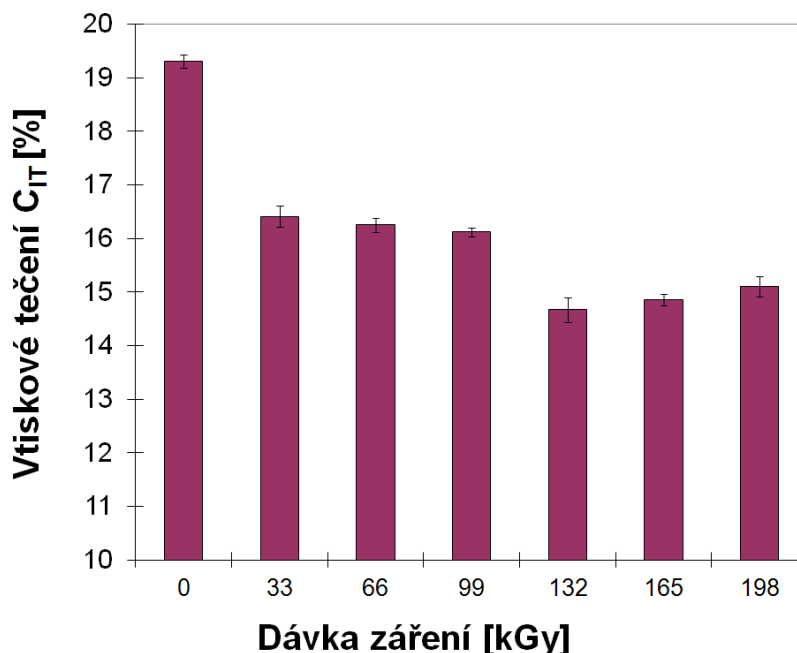
Na obrázku 9.39 jsou zaznamenány tvary indentačních křivek sloužících k určení vtiskového tečení (creepu) neozářeného LDPE a LDPE ozářeného různými intenzitami záření.



Obr. 9.39 Indentační křivky - vtiskové tečení - LDPE

Z grafického vyjádření vtiskového tečení (obr. 9.40) lze pozorovat, že ozáření má příznivý vliv na vtiskové tečení zkoušeného LDPE. Z výsledků získaných z Instrumentované zkoušky tvrdosti bylo zjištěno, že nejnižší hodnoty

vtiskového tečení byly u LDPE ozářeného dávkou 132 kGy, které byly o 33% nižší ve srovnání s neozářeným LDPE, kde byly naměřeny maximální hodnoty vtiskového tečení.



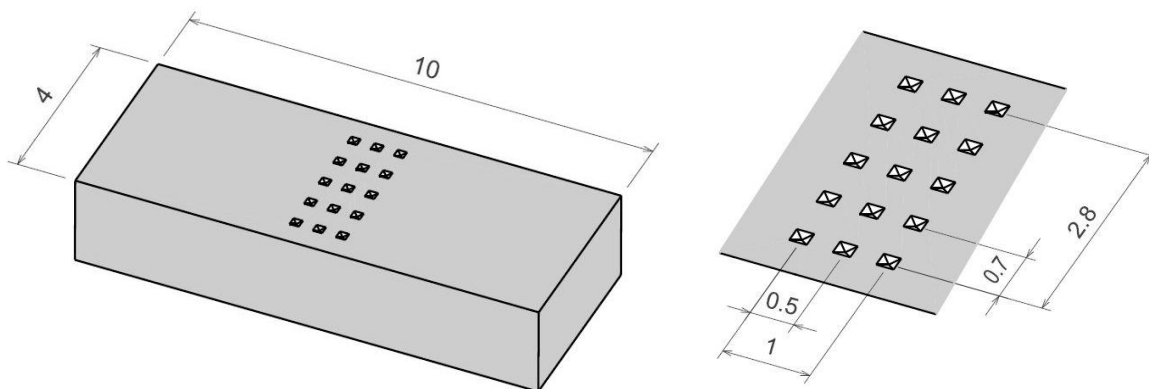
Obr. 9.40 Vtiskové tečení - LDPE

Jak je zřejmé z předchozích výsledků, metoda DSI se jeví vhodnou metodou pro detekci a záznam creepového chování (vtiskové tečení) testovaných polymerů. Díky velice přesnému záznamu okamžité polohy hrotu indentoru umožňuje zachytit i poměrně malé rozdíly v hodnotách vtiskového tečení. Velkou výhodou metody DSI je poměrně rychlé a jednoduché určení jednotlivých hodnot vtiskového tečení v porovnání s běžně používanými metodami měření creepového chování, kdy dochází ke zdlouhavému měření řádově až ve stovkách až tisících hodin. Další velkou výhodou je, že nedochází k destrukci testovaného materiálu, tedy je možné měřit creepové chování i na hotovém výrobku.

9.4 Měření mikro-mechanických vlastností v různých vzdálenostech od povrchu vzorků

Rozměry indentoru a mimořádně přesné polohování umožňují použití zařízení a metody DSI ke studiu vtiskové tvrdosti a dalších charakteristik popisujících mikro-mechanické chování napříč průřezem testovaného zkušebního tělesa.

Schéma průběhu testu v celém průřezu vzorku je znázorněn na obr. 9.41.

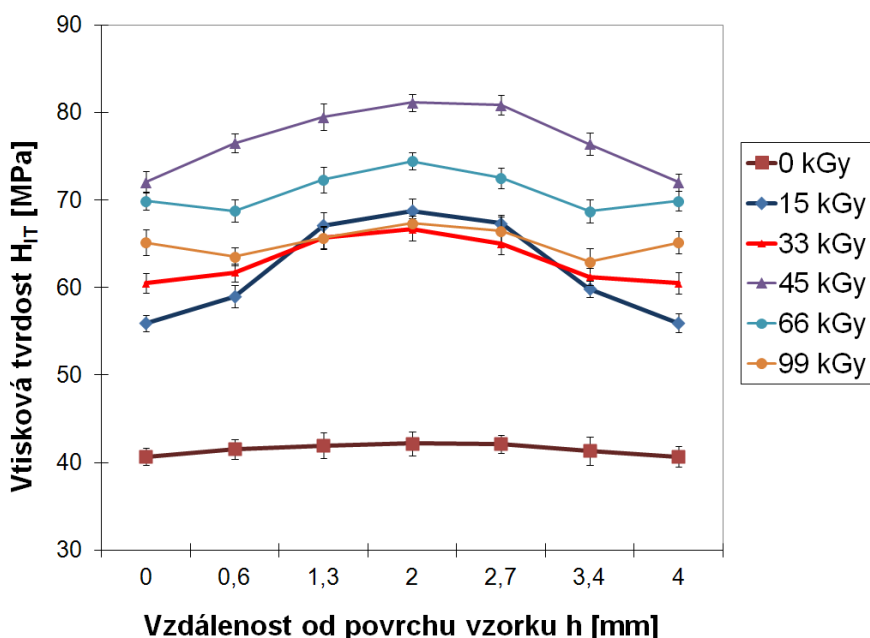


Obr. 9.41 Schéma testu mikrotvrdosti napříč průřezem tělesa

9.4.1 Vtisková tvrdost H_{IT}

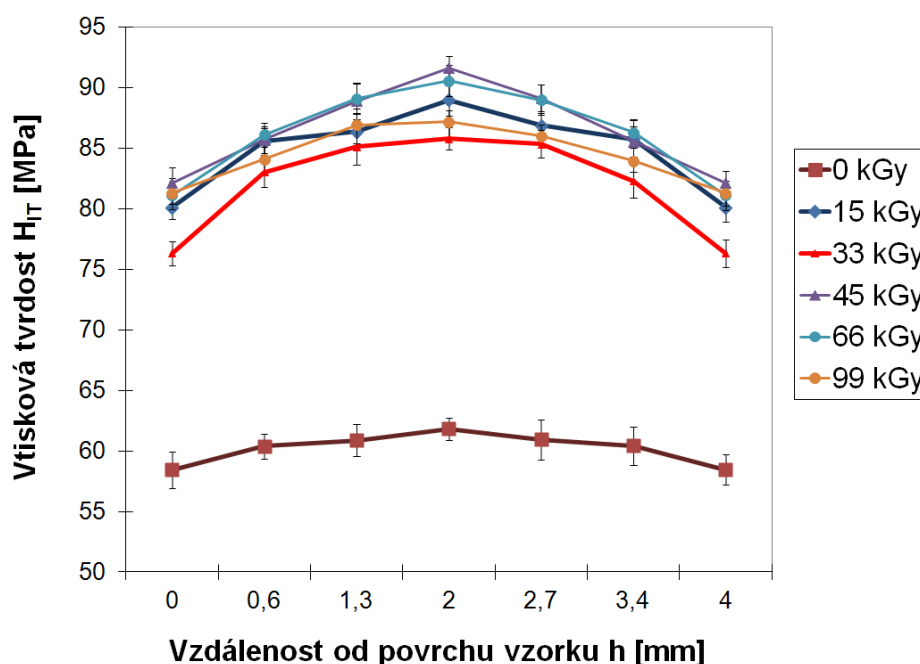
Vtisková tvrdost patří mezi základní mikro-mechanické vlastnosti určené metodou DSI.

Jak je patrné z obrázku 9.42, pomocí metody DSI byla měřena vtisková tvrdost v celém průřezu testovaného polymeru u neozářeného PP a u PP ozářeného různou intenzitou beta záření. Se zvyšující se vzdáleností od povrchu vzorku dochází k nárůstu vtiskové tvrdosti a to u všech dávek záření. U dávky 45 kGy dochází ke zvýšení vtiskové tvrdosti ve vzdálenosti 2 mm od okraje vzorku asi o 14% vůči okraji vzorku.



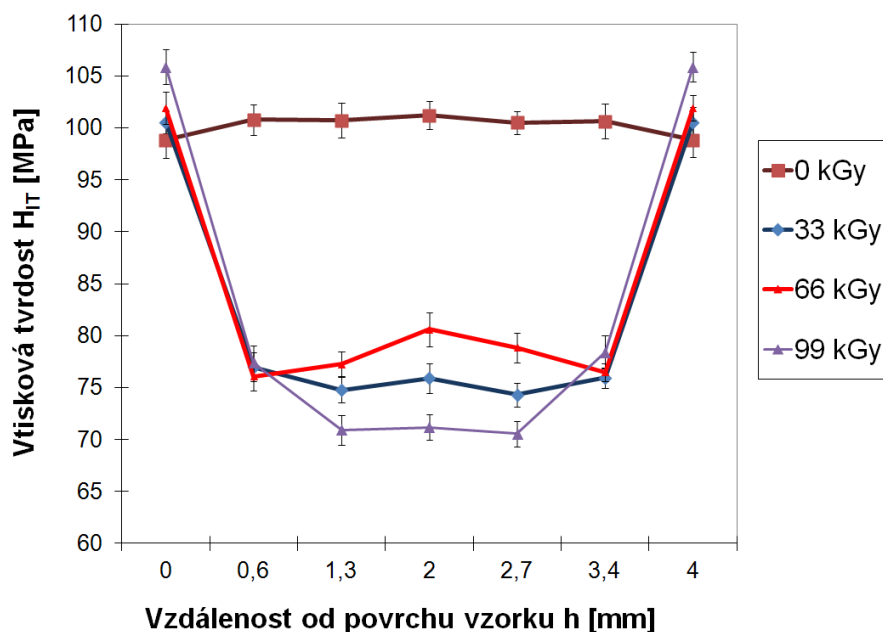
Obr. 9.42 Vtisková tvrdost vs vzdálenost - PP + TAIC

Porovnání naměřených hodnot vtiskové tvrdosti neozářeného a ozářeného PP plněného 25% skelných vláken v závislosti na různých vzdálenostech od povrchu vzorku jsou zobrazeny na obr. 9.43. Jak je patrné z obrázku, se zvyšující se vzdáleností od povrchu vzorku dochází k nárůstu vtiskové tvrdosti a to u všech dávek záření. U dávky 45 kGy dochází ke zvýšení vtiskové tvrdosti ve vzdálenosti 2 mm od povrchu vzorku asi o 12% vůči povrchu vzorku. U neozářeného PP plněného 25% skelných vláken byl naměřen nárůst hodnot ve vzdálenosti 2 mm od povrchu vzorku asi o 5% vůči povrchu vzorku.



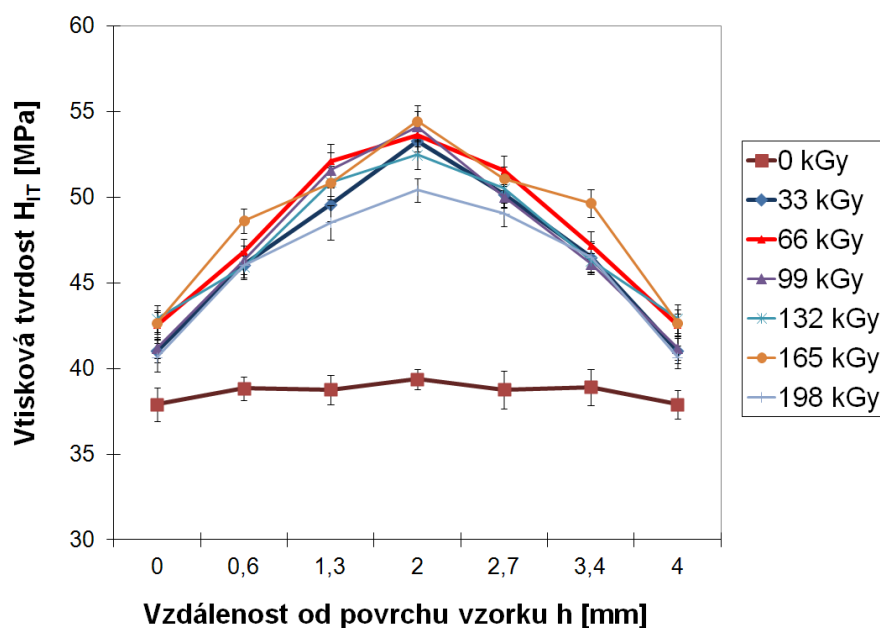
Obr. 9.43 Vtisková tvrdost vs vzdálenost - PP plněný + TAIC

Velice zajímavé výsledky vtiskové tvrdosti byly naměřeny u PP, který byl ozářen bez přítomnosti síťovacího činidla. Jak vyplývá z výsledků Instrumentované zkoušky tvrdosti, u testovaných ozářených vzorků došlo k výrazným změnám vtiskové tvrdosti v celém průřezu vzorku. Na povrchu ozářeného vzorku byla naměřena mnohem vyšší hodnota vtiskové tvrdosti než v prostředku vzorku (2 mm od okraje). Pokles vtiskové tvrdosti je přibližně o 33%, jak je patrné na obr. 9.44. U neozářeného PP je ve všech hloubkách vtisková tvrdost téměř konstantní. Výsledky vtiskové tvrdosti odpovídají obsahu krystalické fáze určené Širokoúhlou rentgenovou diffrakcí a se snímky mikrotomových řezů zhotovených pomocí mikroskopu.



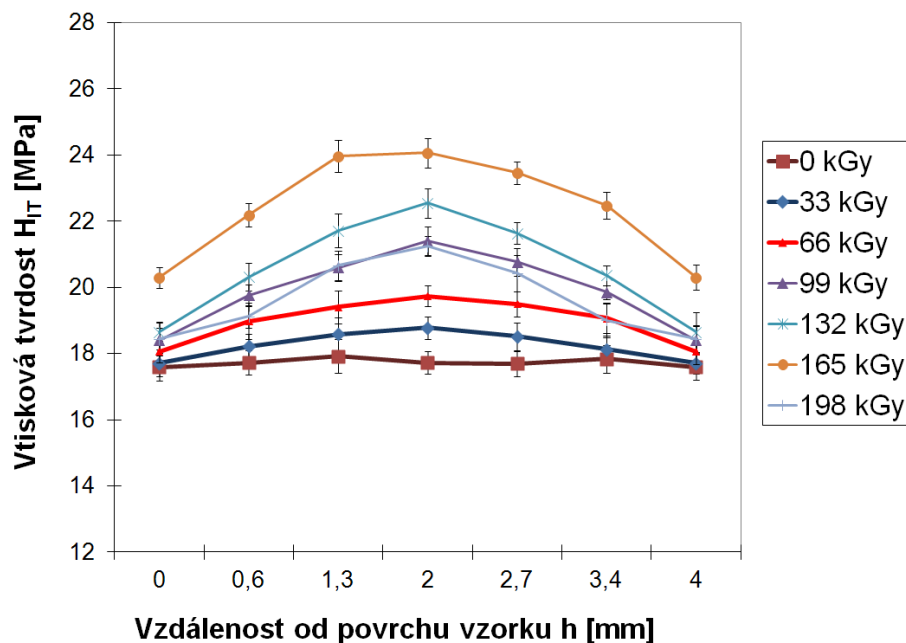
Obr. 9.44 Vtiskové tvrdost vs vzdálenost - PP

U testovaného HDPE a LDPE byly naměřeny obdobné tendence jako u PP s přidavkem síťovacího činidla TAIC. U neozářeného HDPE byl naměřen mírný nárůst hodnot vtiskové tvrdosti ve středu vzorku (2 mm od povrchu) v porovnání s okrajem vzorku. Při ozáření HDPE různými intenzitami záření došlo k nárůstu hodnot vtiskové tvrdosti směrem ke středu vzorku (2 mm od okraje). Nárůst vtiskové tvrdosti ve středu vzorku u všech dávek záření je přibližně 22 % v porovnání s povrchem (obr. 9.45).



Obr. 9.45 Vtisková tvrdost vs vzdálenost - HDPE

Jak je vidět na obrázku 9.46, při ozáření LDPE došlo k nárůstu hodnot vtiskové tvrdosti směrem ke středu vzorku (2 mm od okraje). Nárůst vtiskové tvrdosti ve středu vzorku u dávky záření 165 kGy je přibližně 20 % v porovnání s povrchem. U dávky 66 kGy došlo k nárůstu tvrdosti ve středu vzorku asi o 9% vůči povrchu vzorku. U neozařené LDPE jsou naměřené hodnoty po celém průřezu velmi vyrovnané.



Obr. 9.46 Vtisková tvrdost vs vzdálenost - LDPE

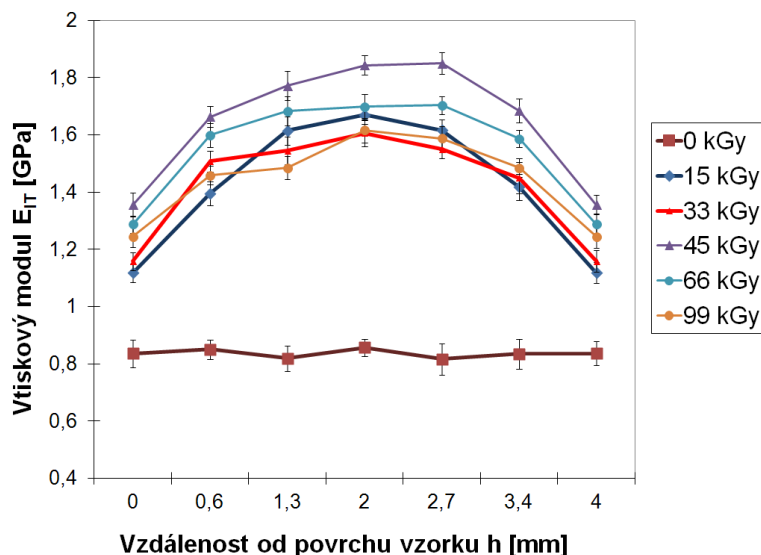
Výsledky vtiskové tvrdosti získané metodou DSI napříč průřezem vzorku korespondují se strukturním měření provedené Širokoúhlou rentgenovou difrakcí a se snímky mikrotomových řezů zhotovených mikroskopem. Na povrchu testovaného PP byly naměřeny nižší hodnoty mikro-mechanických vlastností oproti středu tělesa, což odpovídá změně obsahu krystalické a amorfnní části.

Jak ukazují výsledky měření, konstrukce mikrotvrdoměru, vysoká přesnost polohování a bezvýznamné ovlivnění okolí vpichu předurčuje metodu DSI ke studiu vlastností polymerů, případně změn vlastností vyvolaných po celé tloušťce výrobků. Použitá metoda je schopna zaznamenat i velmi malé změny mechanických vlastností testovaných polymerů po celém průřezu jejich tloušťky. Téměř u všech polymerů byl naměřen nárůst tvrdosti vzhledem ke středu vzorku. Pouze u PP bez síťovacího činidla vykazoval výrazný pokles hodnot tvrdosti směrem ke středu testovaného polymeru. Díky vysoké přesnosti indentoru a měřícího zařízení bylo možno zaznamenat jak malé rozdíly v celém průřezu, tak i poměrně významné rozdíly.

9.4.2 Vtiskový modul E_{IT}

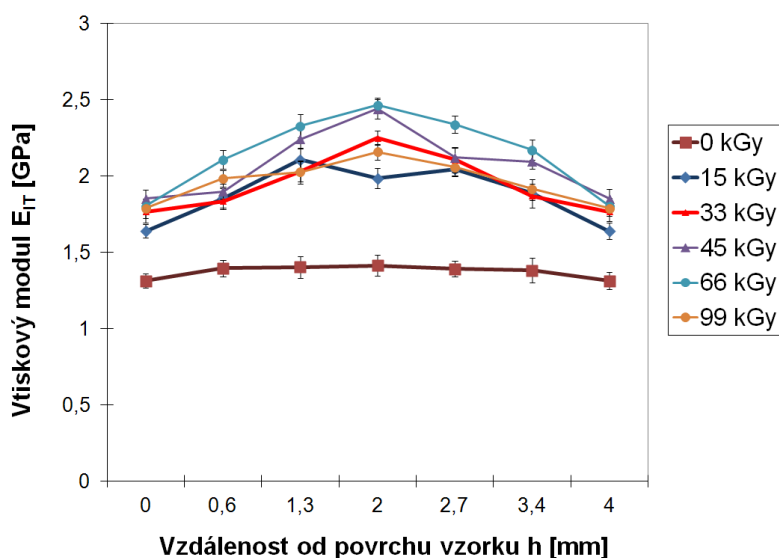
U vtiskového modulu byly naměřeny obdobné tendence jako u vtiskové tvrdosti měřené napříč celým průřezem testovaného polymeru.

Se zvyšující se vzdáleností od povrchu vzorku dochází k nárůstu vtiskového modulu, ve vzdálenosti 2 mm je nárůst asi o 28% vůči povrchu vzorku. U neozářeného polymeru (PP) jsou naměřené hodnoty v celém průřezu velmi vyrovnané, jak je zřejmé z obr. 9.47.



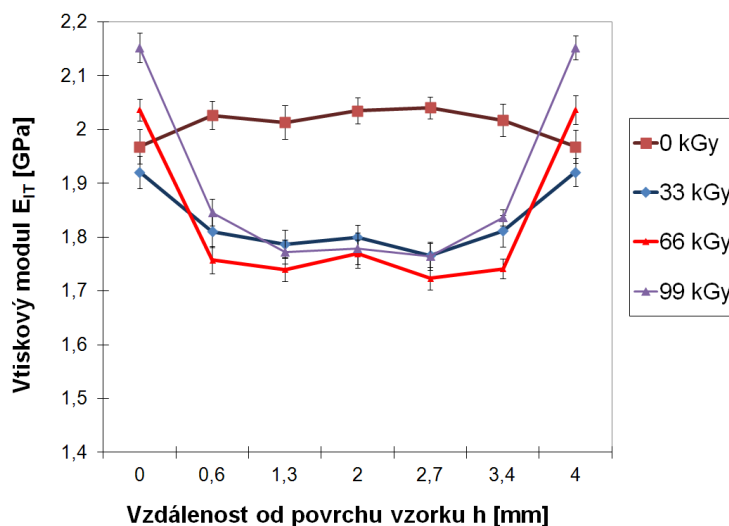
Obr. 9.47 Vtiskový modul vs vzdálenost - PP + TAIC

Podobná tendence jak u neplněného PP lze pozorovat i u vtiskového modulu plněného PP (obr. 9.48). Se zvyšující se vzdáleností od povrchu vzorku dochází k nárůstu vtiskového modulu. U neozářeného tělíska jsou naměřené hodnoty po celé šířce tělíska velmi vyrovnané.



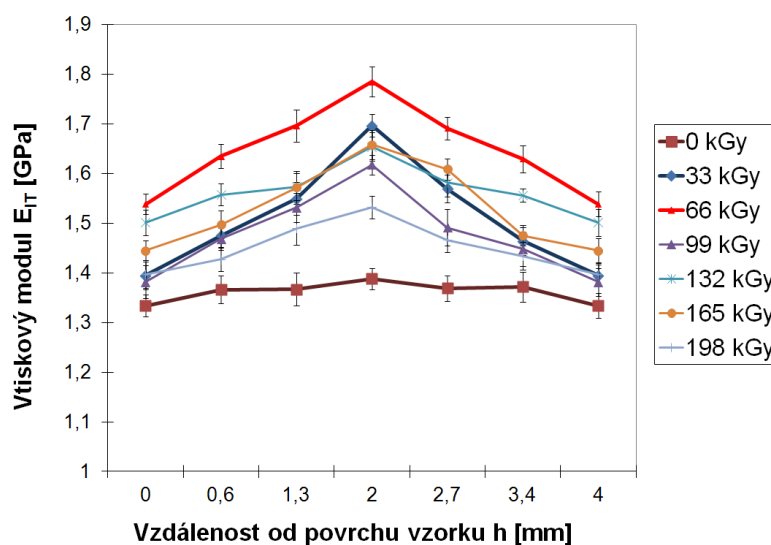
Obr. 9.48 Vtiskový modul vs vzdálenost - PP plněný + TAIC

Opačných výsledků jako u předchozích polymerů bylo naměřeno u PP, který byl ozářen bez přítomnosti síťovacího činidla. Zde byl naměřen pokles hodnot vtiskového modulu směrem ke středu testovaného polymeru. Tyto výsledky korespondují s výsledky vtiskové tvrdosti (obr. 9.44). Se zvyšující se vzdáleností od povrchu vzorku dochází k poklesu vtiskového modulu, přibližně o 20%. U neozářeného vzorku byl naměřen mírný nárůst hodnot uprostřed vzorku vůči povrchu vzorku, obr. 9.49.



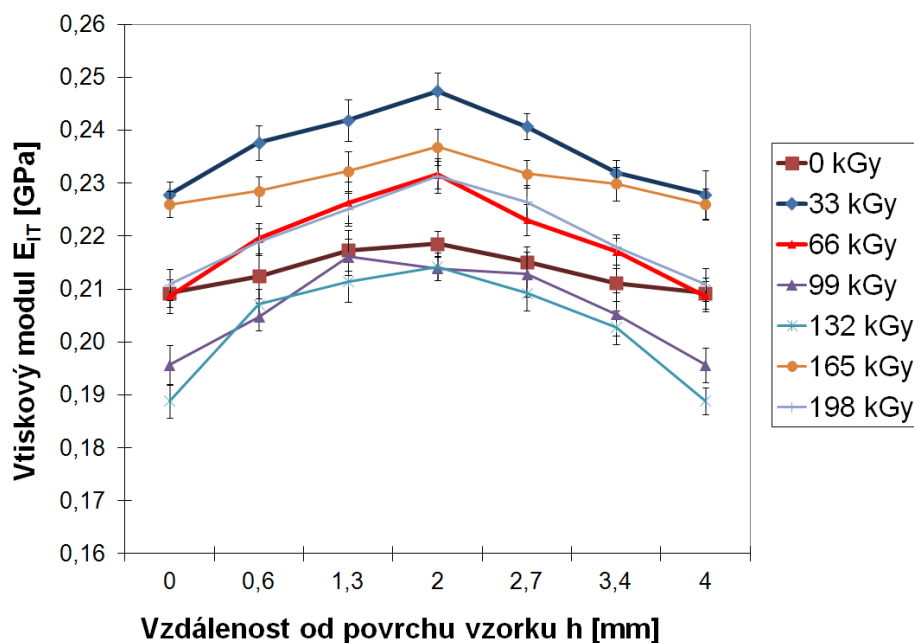
Obr. 9.49 Vtiskový modul vs vzdálenost - PP

Jak je vidět na obrázku 9.50, při ozáření HDPE došlo k nárůstu hodnot vtiskového modulu směrem ke středu vzorku (2 mm od okraje). Nárůst vtiskového modulu ve středu vzorku činí přibližně 16 % v porovnání s povrchem. U neozářeného HDPE jsou naměřené hodnoty po celém průřezu velmi vyrovnané.



Obr. 9.50 Vtiskový modul vs vzdálenost - HDPE

Podobná tendence v hodnotách vtiskového modulu jak u ozářeného HDPE lze pozorovat i u vtiskového modulu ozářeného LDPE (obr. 9.51). Se zvyšující se vzdáleností od povrchu vzorku dochází k nárůstu vtiskového modulu, ve vzdálenosti 2 mm je nárůst asi o 10% vůči povrchu vzorku. U neozářeného vzorku byl naměřen nárůst hodnot vtiskového modulu ve středu vzorku asi o 4% vůči povrchu vzorku.



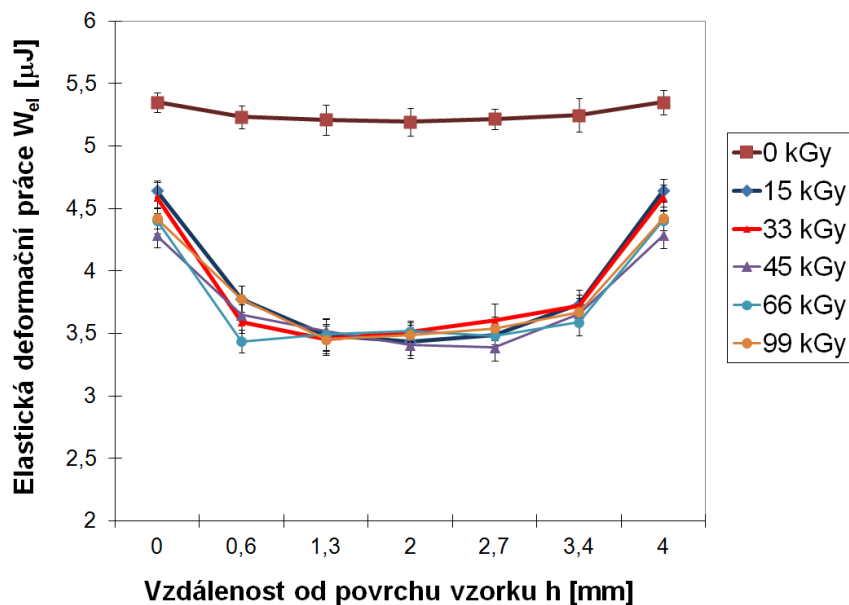
Obr. 9.51 Vtiskový modul vs vzdálenost – LDPE

Výsledky vtiskového modulu získané metodou DSI napříč celým průřezem vzorku korespondují se strukturním měření provedené Širokoúhlou rentgenovou difrakcí a se snímky mikroskopu zhotovené na mikrotomových řezech. Na povrchu testovaného PP byly naměřeny nižší hodnoty mikro-mechanických vlastností oproti středu tělesa, což odpovídá změně obsahu krystalické a amorfnní části.

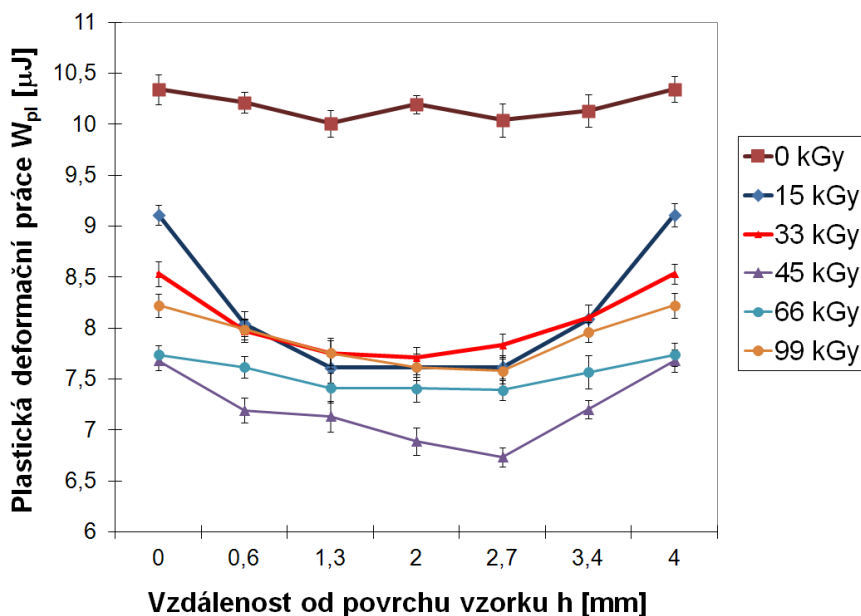
Jak bylo zjištěno v předchozím měření, metoda DSI se ukázala jako vhodnou metodou pro měření vtiskového modulu napříč celým průřezem testovaného polymeru. Téměř u všech polymerů byl naměřen nárůst vtiskového modulu vzhledem ke středu vzorku. Pouze u PP bez síťovacího činidla vykazoval výrazný pokles hodnot modulu směrem ke středu testovaného polymeru. Díky vysoké přesnosti hrotu indentoru a měřícího zařízení bylo možno zaznamenat jak malé rozdíly vtiskového modulu v celém průřezu, tak i poměrně významné rozdíly. Výsledky vtiskového modulu odpovídají výsledkům vtiskové tvrdosti změřené metodou DSI napříč celým průřezem vzorku.

9.4.3 Deformační práce

Opačných výsledků jak u vtiskové tvrdosti a vtiskového modulu se dosáhlo u elastické (obr. 9.52) a plastické deformační práce (obr. 9.53). Se zvyšující se vzdáleností od okraje vzorku dochází k poklesu deformačních prací, ve vzdálenosti 2 mm je pokles asi o 29% vůči okraji vzorku. U neozářeného vzorku došlo jen k nepatrnému poklesu obou složek deformační práce.

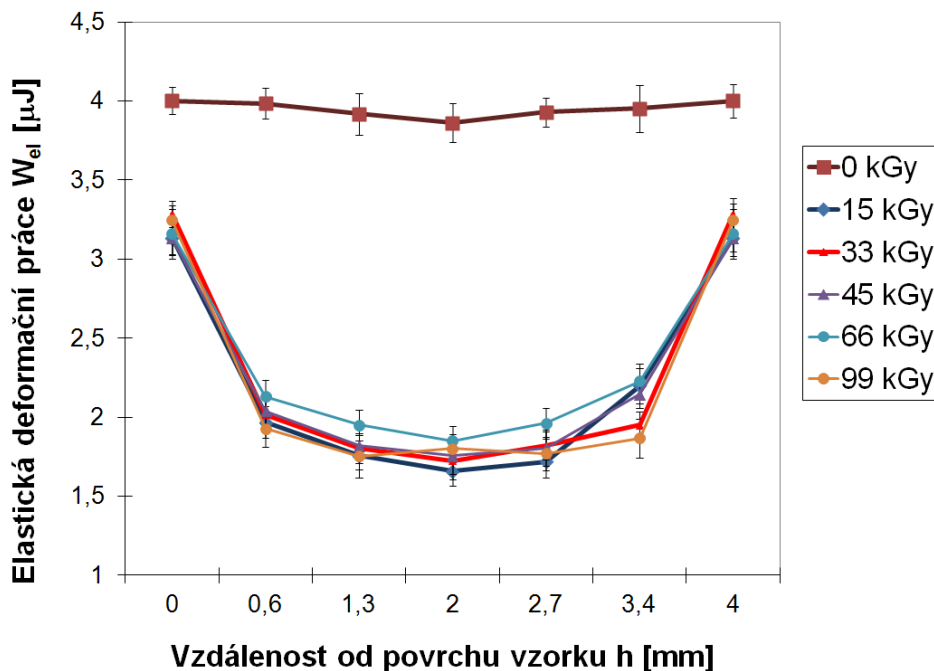


Obr. 9.52 Elastická deformační práce vs vzdálenost - PP + TAIC

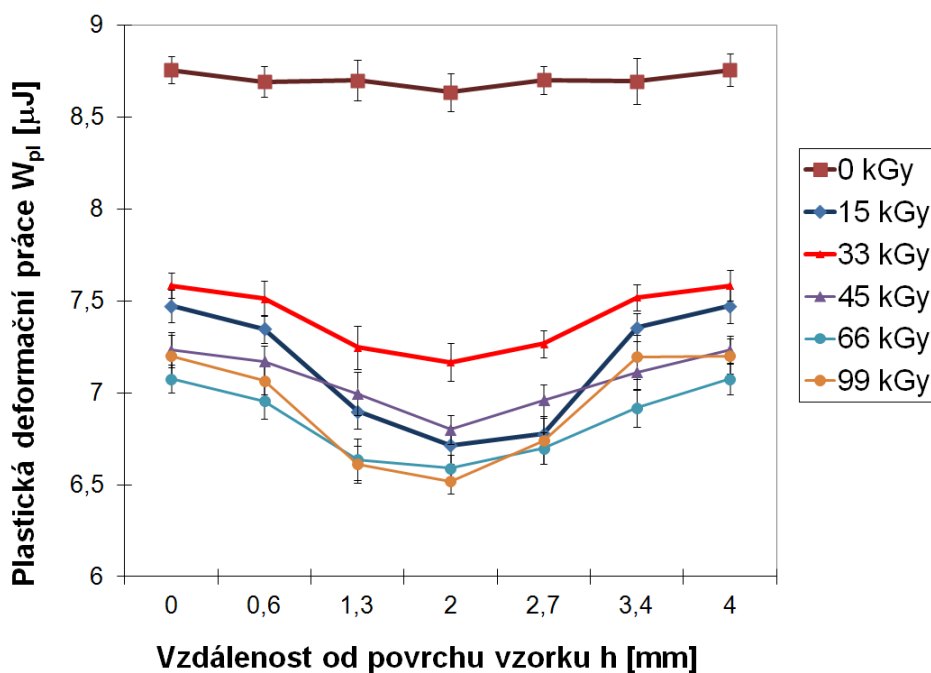


Obr. 9.53 Plastická deformační práce vs vzdálenost - PP + TAIC

U PP plněného 25% skelných vláken byly naměřeny obdobné tendence jako u PP neplněného. Se zvyšující se vzdáleností od povrchu vzorku došlo k poklesu deformačních prací (obr. 9.54 a 9.55). Neozářený plněný PP vykazuje konstantní hodnoty deformačních prací v celém průřezu vzorku.

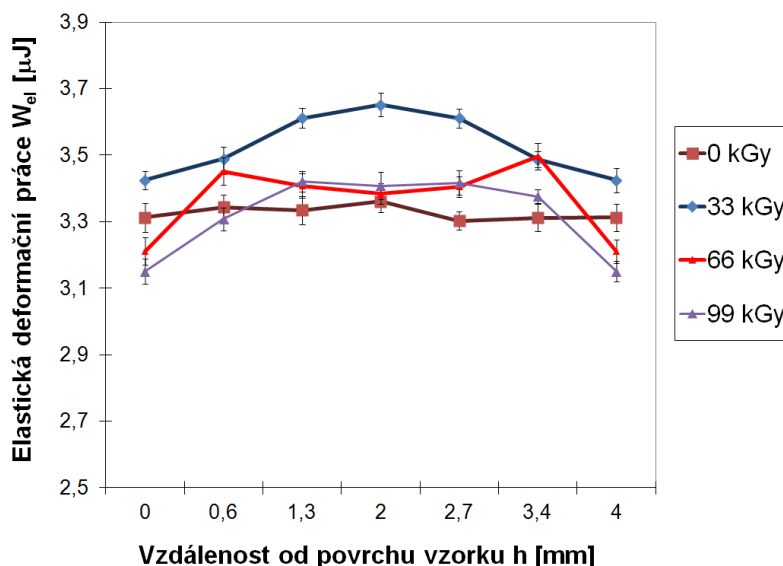


Obr. 9.54 Elastická deformační práce vs vzdálenost - PP plněný + TAIC

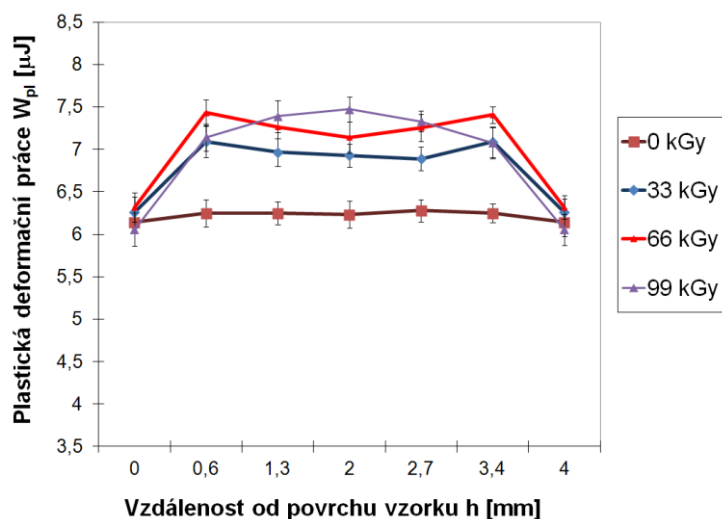


Obr. 9.55 Plastická deformační práce vs vzdálenost - PP plněný + TAIC

Opačných výsledku jak u PP se síťovacím činidlem bylo naměřeno u PP ozářeného bez přítomnosti síťovacího činidla. Jak je patrné z obr. 9.56 a 9.57, se zvyšující se vzdáleností od povrchu vzorku dochází k nárůstům obou složek deformačních prací. U neozářeného vzorku bylo naměřeno v celém průřezu tělesa téměř nemněné hodnoty.



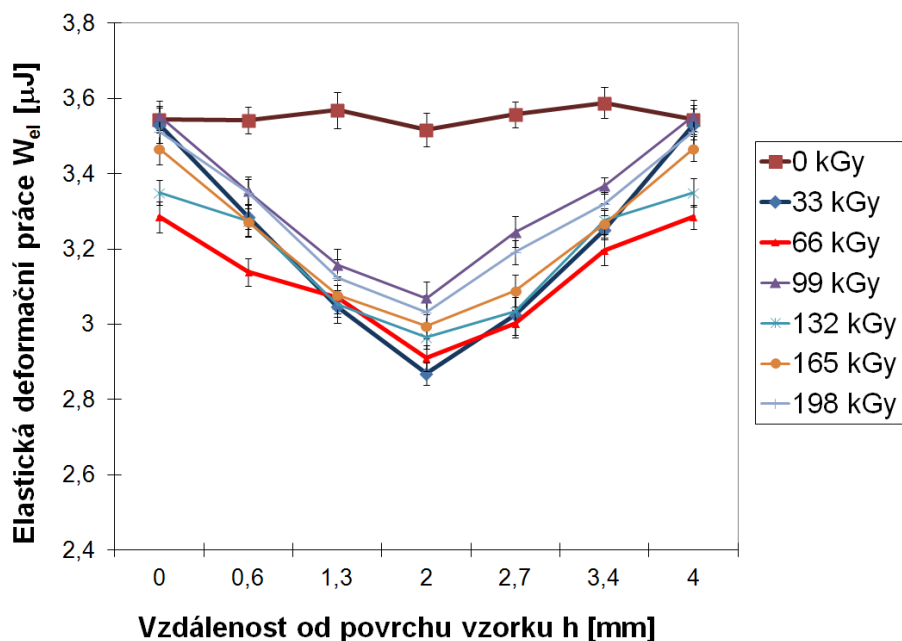
Obr. 9.56 Elastická deformační práce vs vzdálenost - PP



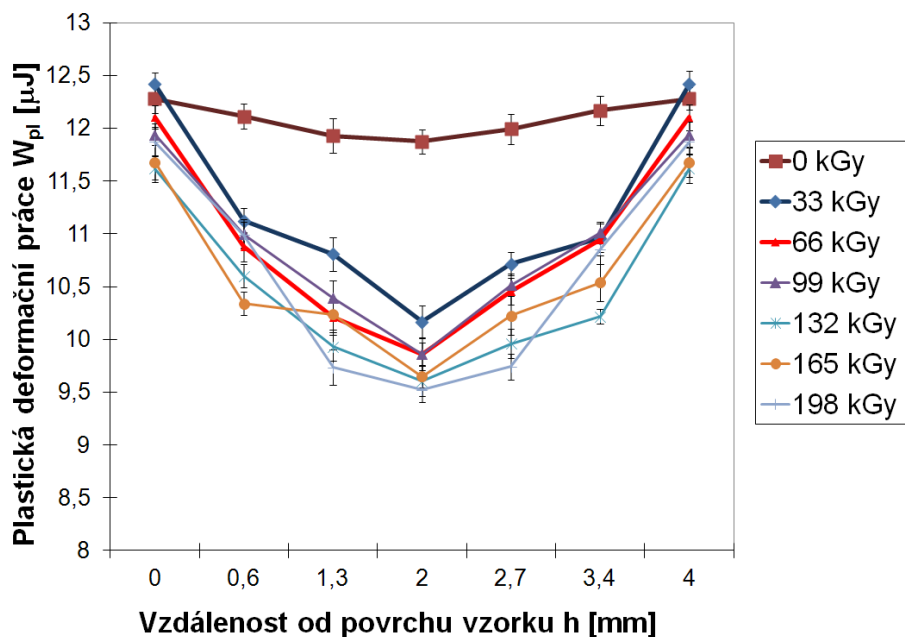
Obr. 9.57 Plastická deformační práce vs vzdálenost - PP

Výsledky získané v celém průřezu vzorku nám naznačují, že se zvyšující se vzdáleností od povrchu vzorku dochází k poklesu hodnot mikrotvrdosti. Tyto výsledky byly ověřeny pomocí Širokoúhlé rentgenové difrakce a se snímky mikrotomových řezů zhotovených mikroskopem, které nám ukázaly změnu obsahu krystalické a amorfni fáze, což koresponduje se zkouškou tvrdosti.

Opačných výsledků jako u vtiskové tvrdosti a modulu pružnosti se dosáhlo u elastické deformační práce (obr. 9.58) a plastické deformační práce (obr. 9.59) měřené na testovaném HDPE ozářeném různými intenzitami záření. Se zvyšující se vzdáleností od povrchu vzorku dochází k poklesu deformačních prací, ve vzdálenosti 2 mm je pokles asi o 20% vůči povrchu vzorku. U neozářeného HDPE byl naměřen mírný pokles hodnot deformační práce směrem ke středu testovaného tělesa.

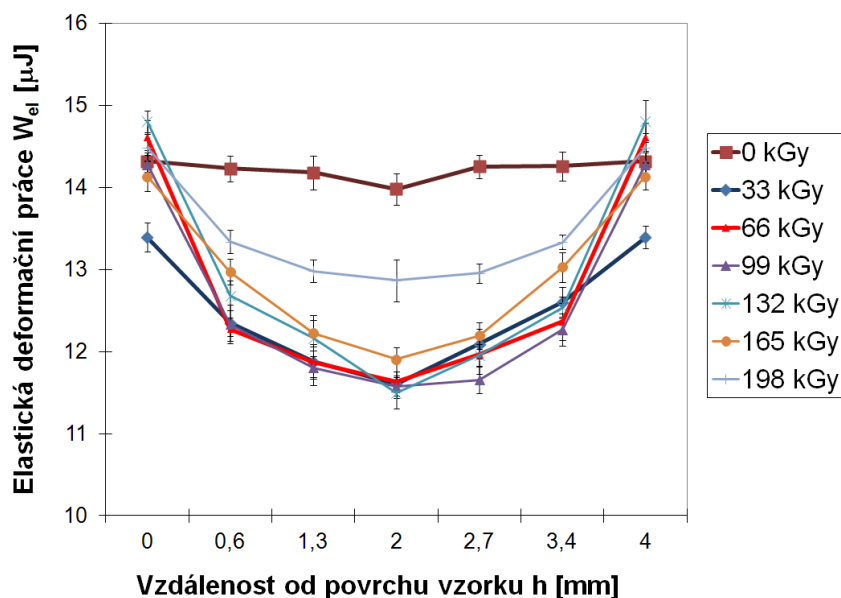


Obr. 9.58 Elastická deformační práce vs vzdálenost - HDPE

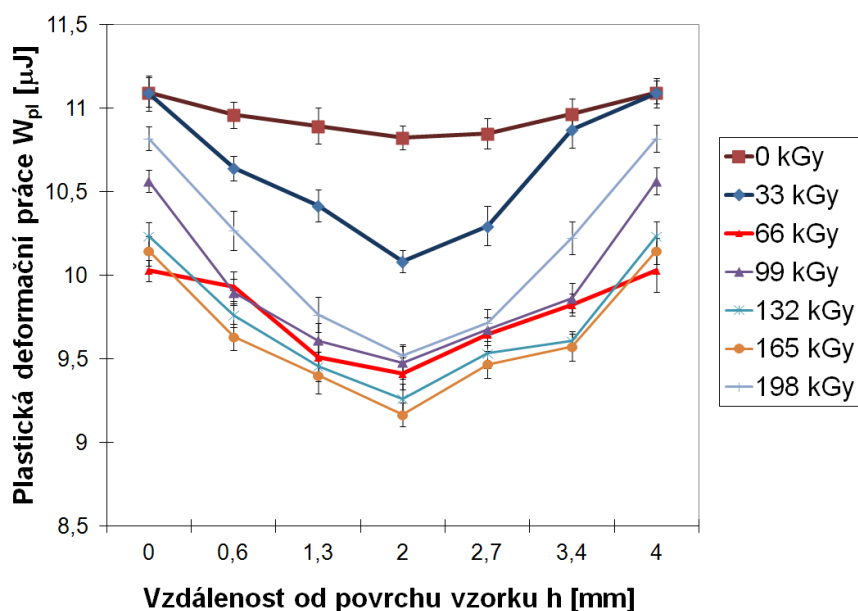


Obr. 9.59 Plastická deformační práce vs vzdálenost – HDPE

Na obr. 9.60 je znázorněna elastická deformační práce a na obr. 9.61 je zobrazena plastická deformační práce určená metodou DSI. Se zvyšující se vzdáleností od povrchu vzorku došlo k poklesu deformačních prací, ve vzdálenosti 2 mm je pokles asi o 19% vůči povrchu vzorku. U neozařeného LDPE byly naměřeny deformační práce téměř konstantní.



Obr. 9.60 Elastická deformační práce vs vzdálenost - LDPE



Obr. 9.61 Plastická deformační práce vs vzdálenost - LDPE

Naměřené výsledky metodou DSI v různých vzdálenostech od povrchu vzorku odpovídají výsledkům struktury a převážně změně obsahu krystalické a

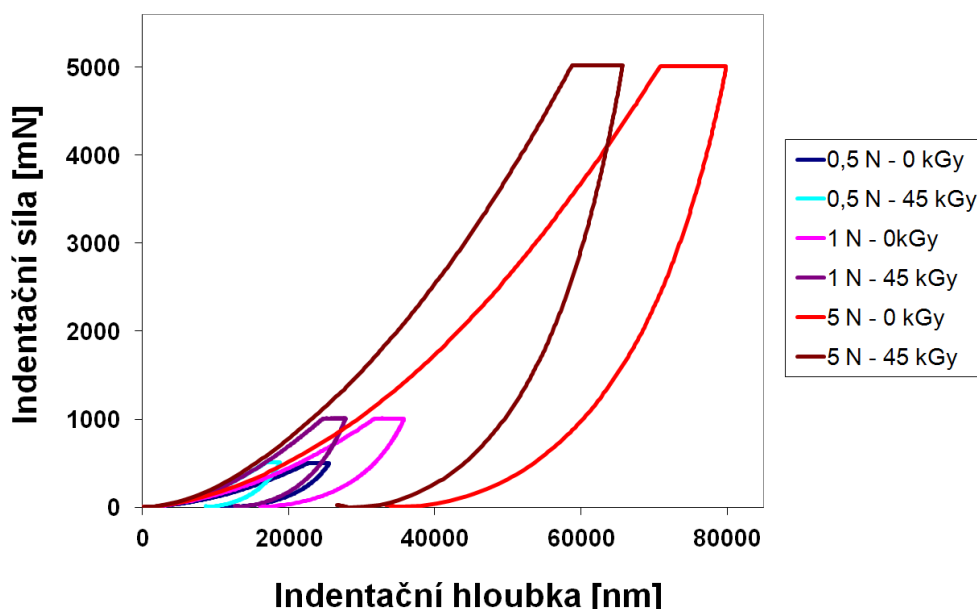
amorfní fáze určené pomocí Širokoúhlé rentgenové difrakce a se snímky mikroskopu zhotovených na mikrotomových řezech.

Jak je patrné z výsledků Instrumentované zkoušky tvrdosti (DSI), tato metoda se prokázala jako vhodná metoda k měření a popisu mikro-mechanickému chování nejen povrchové vrstvy, ale také napříč celým průřezem testovaného polymeru. Díky vysoké přesnosti hrotu indentoru a přesnému polohování měřícího zařízení je možné zaznamenat i ty nejmenší změny mechanických vlastností jako je vtisková tvrdost, vtiskový modul a deformační práce.

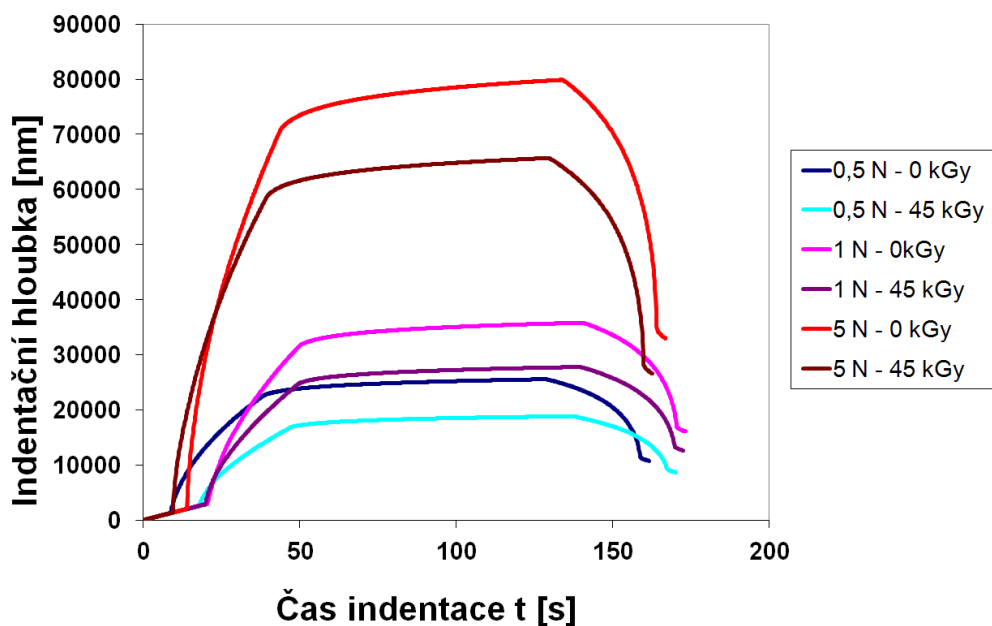
9.5 Porovnání mikro-mechanických vlastností při různých zatěžujících silách

Základním zdrojem informací při Instrumentované zkoušce tvrdosti jsou indentační charakteristiky získané v průběhu indentačního měření. Metoda DSI zaznamenává plynulou změnu hloubky indentace v závislosti na čase. Následující obrázky zobrazují porovnání indentačních charakteristik při různých zatěžujících silách.

Obrázky 9.62 a 9.63 zobrazují vybrané indentační křivky tj. průběh indentační síly v závislosti na rostoucí indentační hloubce a průběh indentační hloubky na čase indentace pro neozařený a ozařený PP dávkou 45 kGy pro tři různé zatěžující síly 0,5 N, 1 N a 5 N. Při dávce záření 45 kGy byly naměřeny nejvyšší hodnoty mikro-mechanických vlastností.

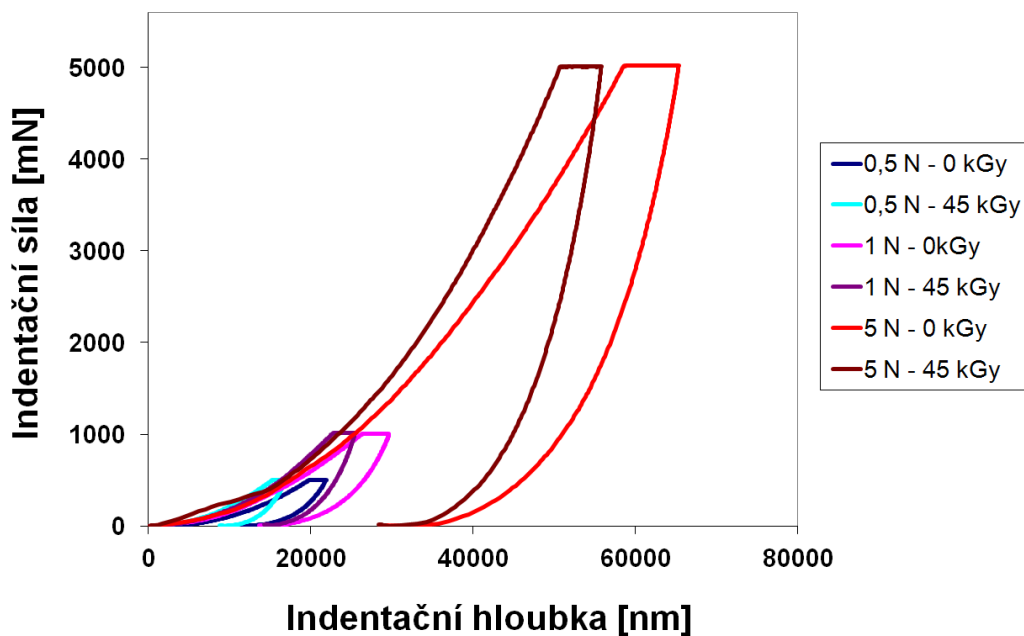


Obr. 9.62 Indentační křivky při různých zatížení – PP + TAIC

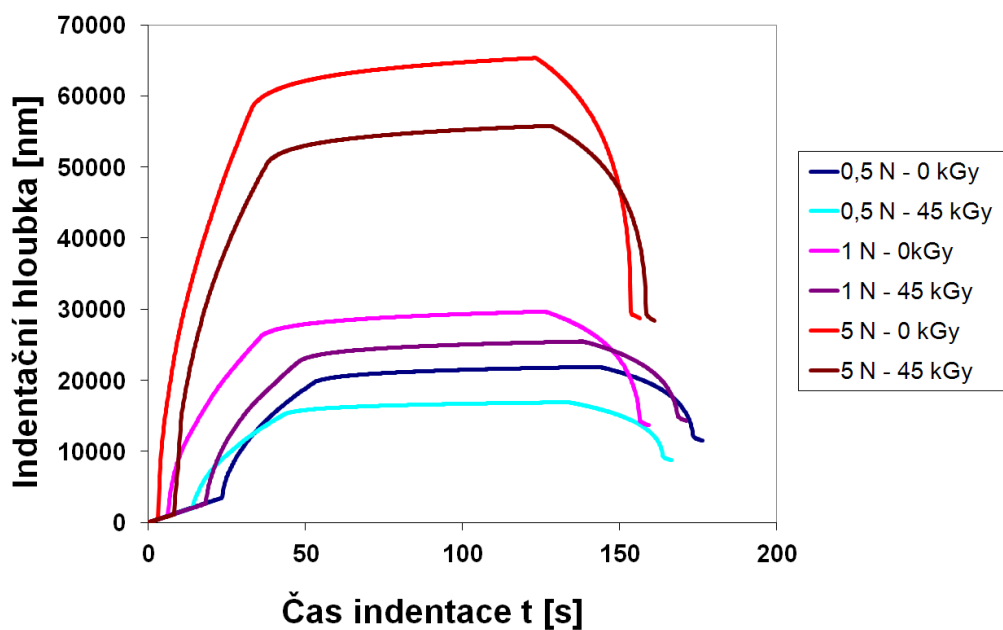


Obr. 9.63 Indentační křivky při různých zatížení – PP + TAIC

Obrázky 9.64 a 9.65 zobrazují průběh indentačních křivek pro tři zatížení (0,5 N, 1 N a 5 N) u plněného PP 25% skelných vláken. Na obrázcích lze pozorovat rozdíl v průběhu indentačních křivek pro neozářený a ozářený PP plněný 25% skelných vláken. Dávka záření byla vybrána 45 kGy z důvodu dosažené nejvyšší hodnoty vtiskové tvrdosti.

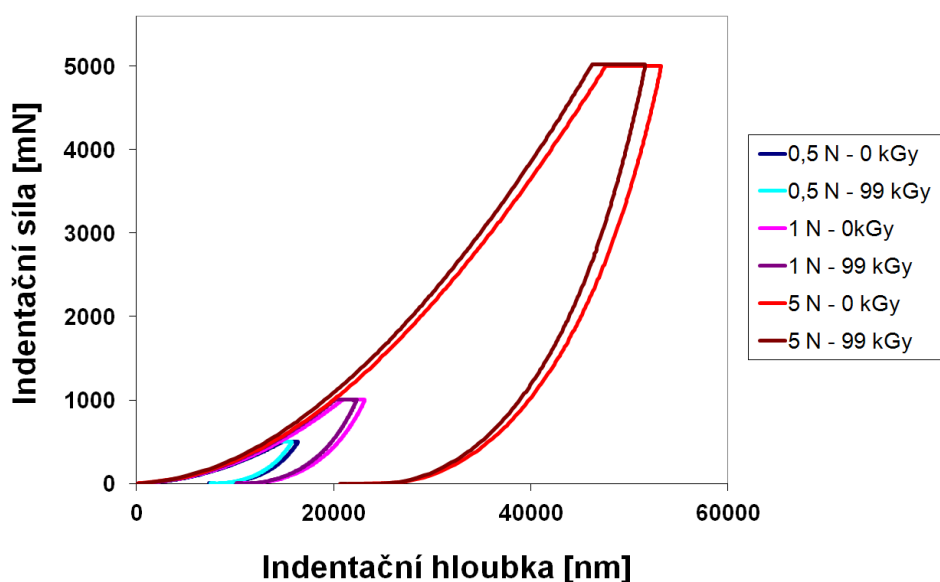


Obr. 9.64 Indentační křivky při různých zatížení – PP plněný + TAIC

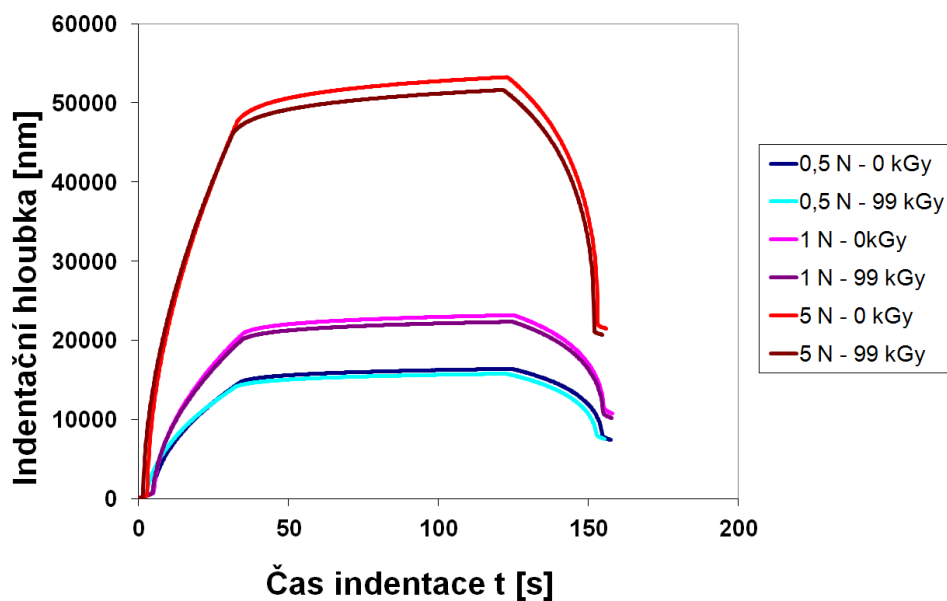


Obr. 9.65 Indentační křivky při různých zatížení – PP plněný + TAIC

Následující obrázky 9.66 a 9.67 graficky porovnávají průběh indentačních křivek v závislosti na velikosti zatěžující síly a maximální indentační hloubce v případě neozářeného a ozářeného PP dávkou 99 kGy. Dávka záření 99 kGy byla vybrána z důvodu naměřené nejvyšší hodnoty vtiskové tvrdosti a vtiskového modulu.

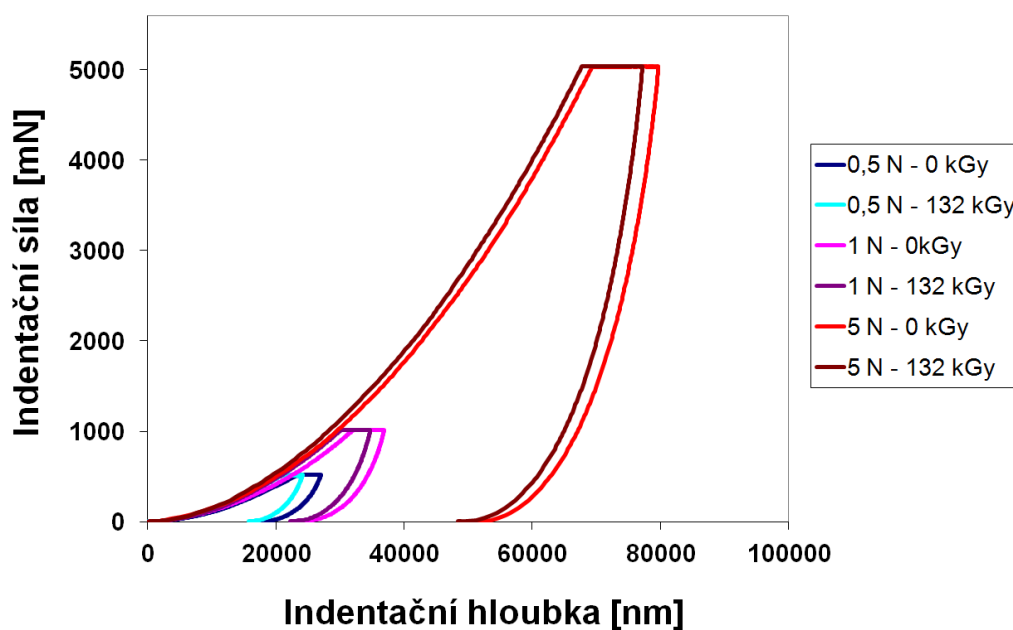


Obr. 9.66 Indentační křivky při různých zatížení – PP

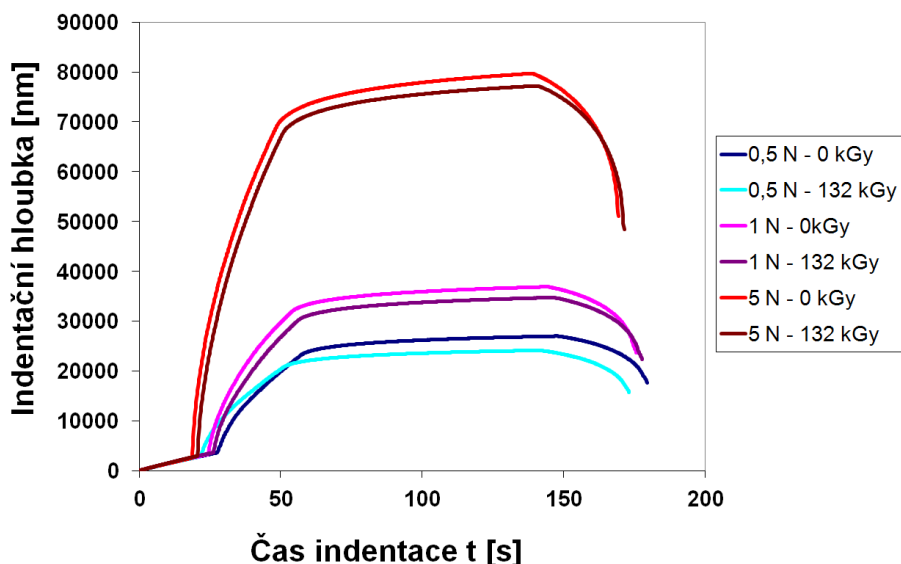


Obr. 9.67 Indentační křivky při různých zatížení – PP

Následující obrázky 9.68 a 9.69 zobrazují vybrané indentační křivky tj. průběh indentační síly v závislosti na rostoucí indentační hloubce a průběh indentační hloubky na čase indentace pro neozařené a ozařené HDPE dávkou 132 kGy pro tři různé zatěžující síly 0,5 N, 1 N a 5 N. Dávka záření 132 kGy byla vybrána z toho důvodu, že u vzorku byly naměřeny nejvyšší hodnoty vtiskových tvrdostí.

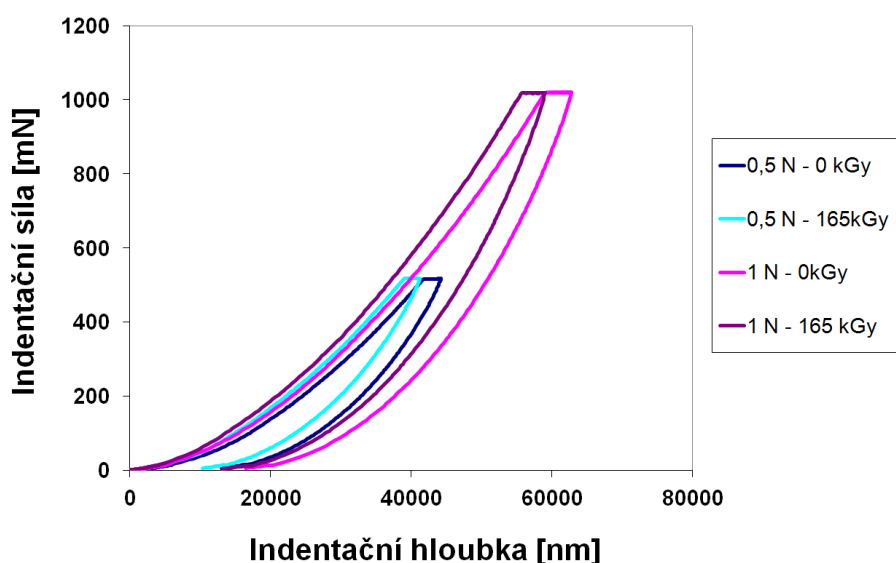


Obr. 9.68 Indentační křivky při různých zatížení – HDPE

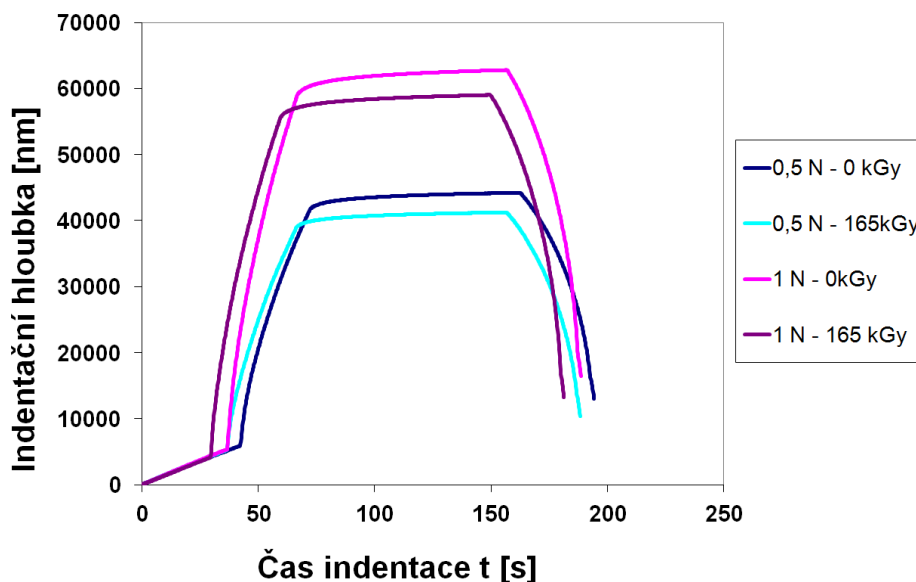


Obr. 9.69 Indentační křivky při různých zatížení – HDPE

Následující obrázky 9.70 a 9.71 graficky porovnávají průběh indentačních křivek v závislosti na velikosti zatěžující síly a maximální indentační hloubce v případě neozařeného a ozařeného LDPE dávkou záření 165 kGy. Dávka záření 165 kGy byla vybrána z důvodu naměřené nejvyšší hodnoty vtiskové tvrdosti a vtiskového modulu. U LDPE byly naměřeny pouze dvě zatěžující síly (0,5 N a 1 N), protože zatěžující sílu 5 N nebylo možné naměřit z důvodu překročení maximální hloubky indentace. Na obr. 9.71 je vidět výrazná relaxace testovaného polymeru. Po dosažení maximální zatěžující síly dosáhl indentor hloubky přibližně 60000 nm a po odlehčení indentoru došlo k relaxaci hloubky vtisku, hloubka byla přibližně 15000 nm. Pomocí metody DSI je možné zaznamenat změnu hloubky indentace při odlehčení – relaxaci.



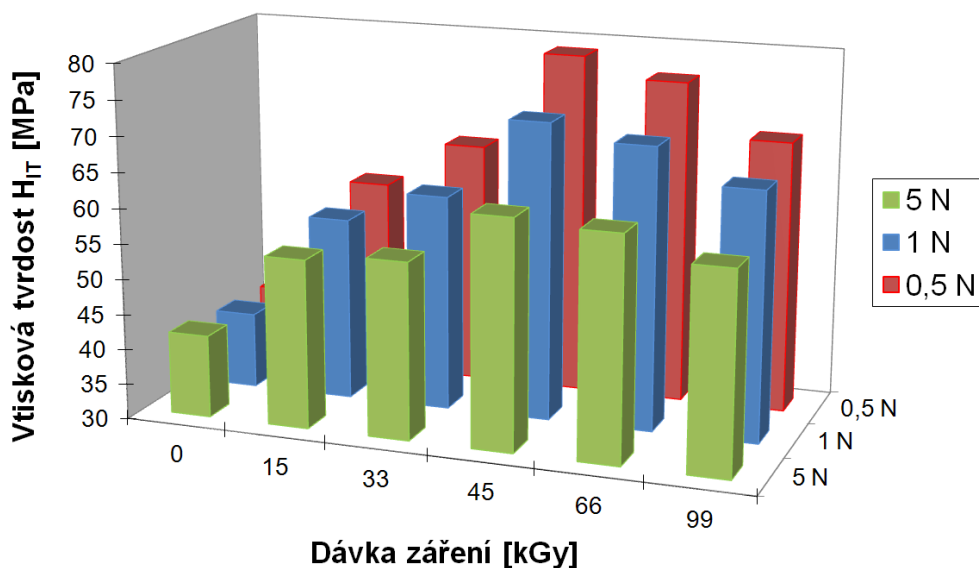
Obr. 9.70 Indentační křivky při různých zatížení – LDPE



Obr. 9.71 Indentační křivky při různých zatížení – LDPE

9.5.1 Vtisková tvrdost H_{IT} při různých zatěžujících silách

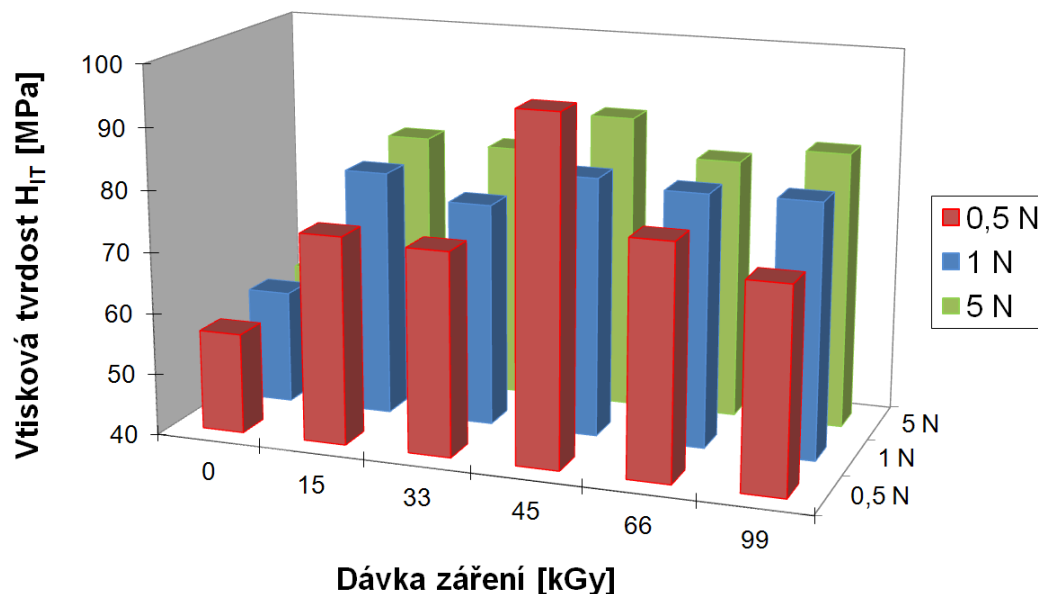
Grafické vyhodnocení naměřených výsledků vtiskové tvrdosti u PP v závislosti na různých dávkách záření a různých zatěžujících silách jsou vyneseny v obr. 9.72. Hodnoty vtiskové tvrdosti jsou téměř konstantní u nižších dávek záření při všech zatěžujících silách. U vyšších dávek záření byl naměřen pokles hodnot se zvyšujícím se zatížením.



Obr. 9.72 Vtisková tvrdost při různých zatížení – PP + TAIC

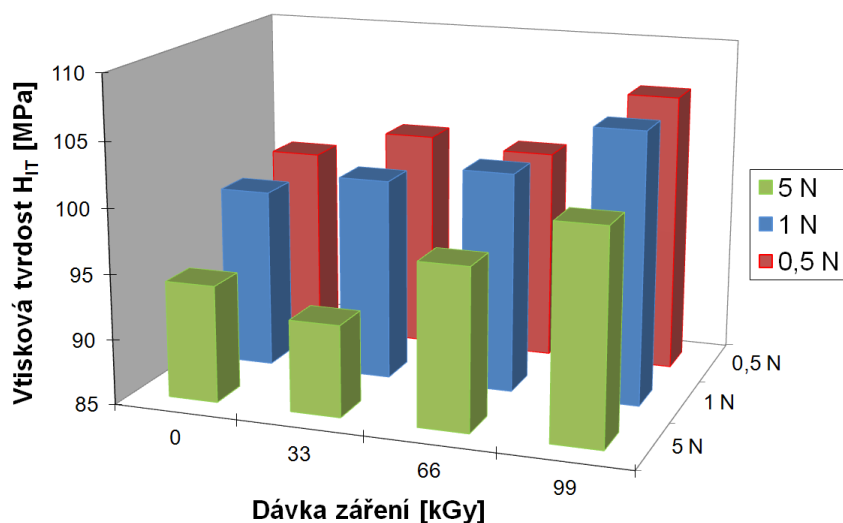
Porovnání naměřených hodnot vtiskové tvrdosti neozářeného a ozářeného PP plněného 25% skelných vláken v grafické podobě v závislosti na různých zatěžujících silách je vyneseno v obr. 9.73. Jak je patrné, téměř u všech dávek

záření se zvyšující se zatěžující silou dochází k nárůstu vtiskové tvrdosti, což koresponduje i s výsledky naměřenými v různých vzdálenostech od povrchu vzorku.



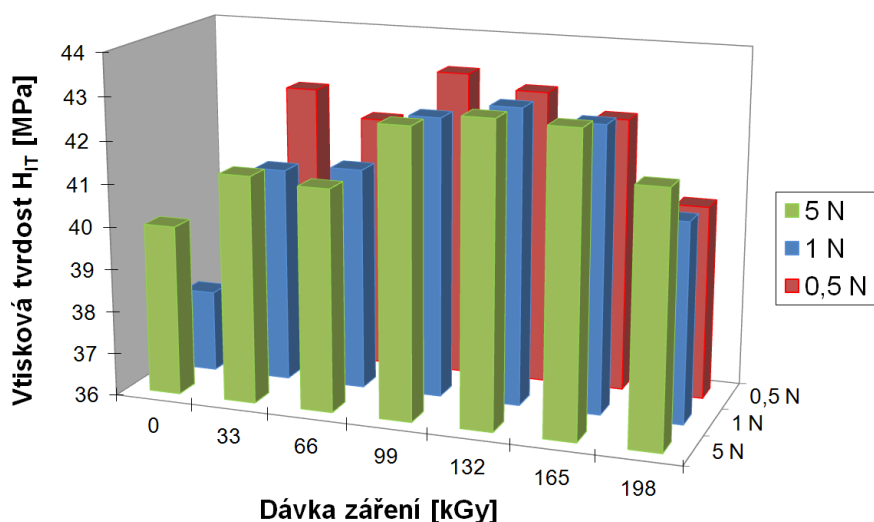
Obr. 9.73 Vtisková tvrdost při různých zatížení – PP plněný + TAIC

Grafické vyhodnocení naměřených výsledků vtiskové tvrdosti u PP bez síťovacího činidla v závislosti na různých dávkách záření a různých zatěžujících silách jsou vyneseny v obr. 9.74. Hodnoty vtiskové tvrdosti PP výrazně ovlivňuje velikost zatěžující síly. Se zvyšující se zatěžující silou dochází k podstatnému poklesu hodnot vtiskové tvrdosti. Tyto výsledky korespondují s měřením vtiskové tvrdosti v různých vzdálenostech od povrchu vzorku, kde došlo taktéž k poklesu všech hodnot.



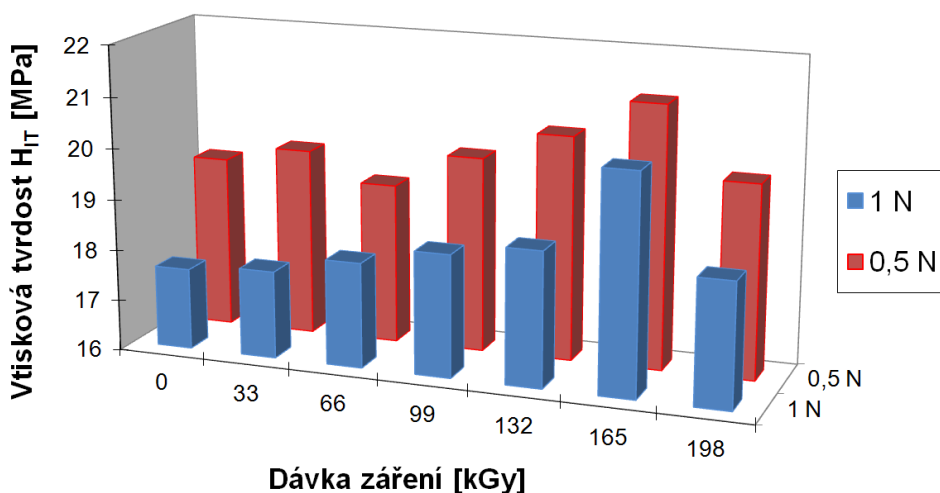
Obr. 9.74 Vtisková tvrdost při různých zatížení – PP

Porovnání naměřených hodnot vtiskové tvrdosti neozářeného a ozářeného HDPE v grafické podobě v závislosti na různých zatěžujících silách je vyneseno v obr. 9.75. Jak je patrné, téměř u všech dávek záření se zvyšující se zatěžující silou dochází k nárůstu vtiskové tvrdosti, což koresponduje i s výsledky naměřenými v různých vzdálenostech od povrchu vzorku.



Obr. 9.75 Vtisková tvrdost při různých zatížení – HDPE

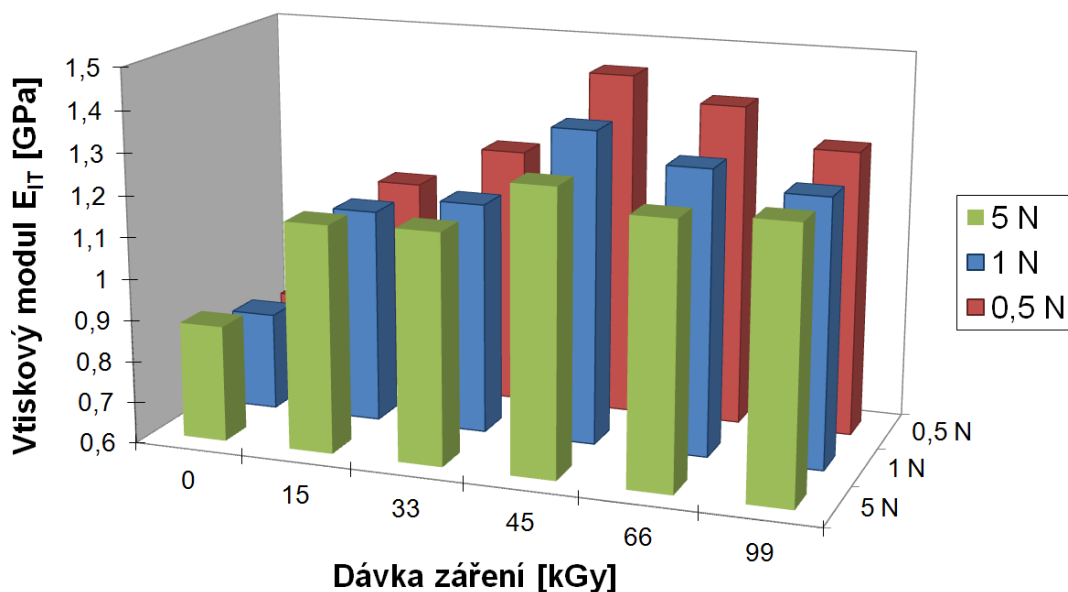
Grafické vyhodnocení naměřených výsledků vtiskové tvrdosti u LDPE v závislosti na různých dávkách záření a různých zatěžujících silách jsou vyneseny v obr. 9.76. U hodnot vtiskové tvrdosti byly naměřeny podstatné rozdíly při různých zatěžujících silách. Při zatížení 0,5 N bylo naměřeno vyšších hodnot než u zatížení 1 N.



Obr. 9.76 Vtisková tvrdost při různých zatížení – LDPE

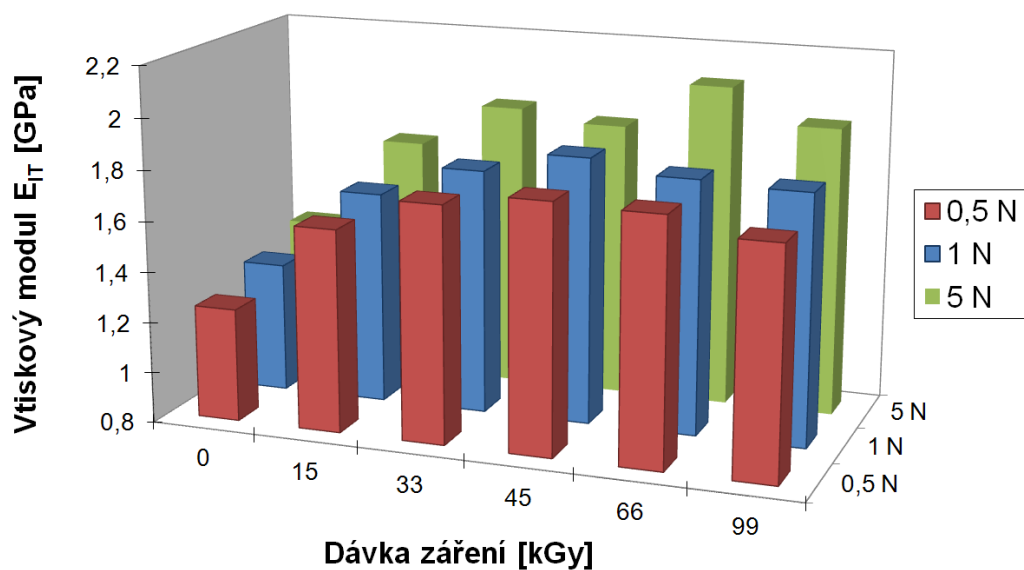
9.5.2 Vtisková modul E_{IT} při různých zatěžujících silách

Podobné výsledky jako u vtiskové tvrdosti byly naměřeny i u vtiskového modulu testovaného PP (obr. 9.77).



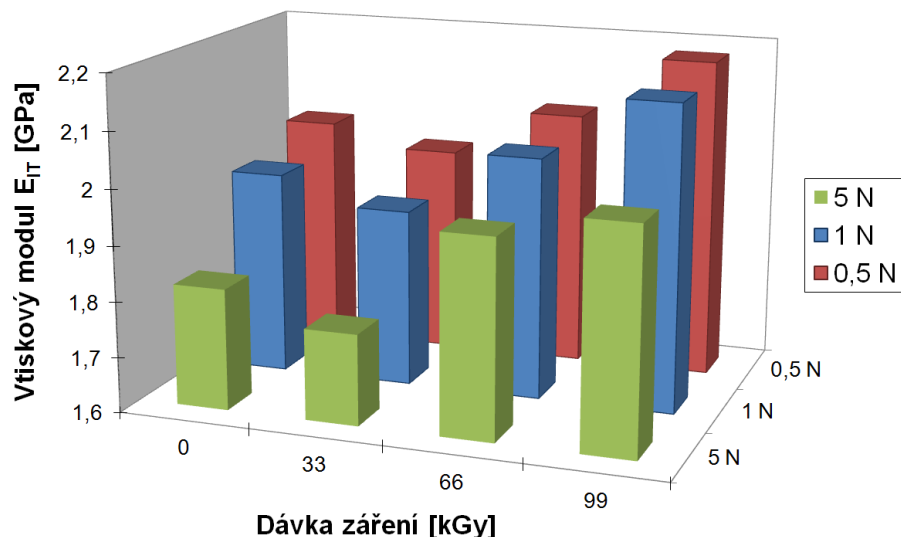
Obr. 9.77 Vtiskový modul při různých zatížení – PP + TAIC

Grafické vyhodnocení vtiskového modulu v závislosti na dávce záření při různých zatěžujících silách je zobrazeno na obr. 9.78. Jak je patrné, téměř u všech dávek záření se zvyšující se zatěžující silou dochází k nárůstu vtiskové tvrdosti u PP plněného 25% skelných vláken, což koresponduje i s výsledky naměřenými v různých vzdálenostech od povrchu vzorku.



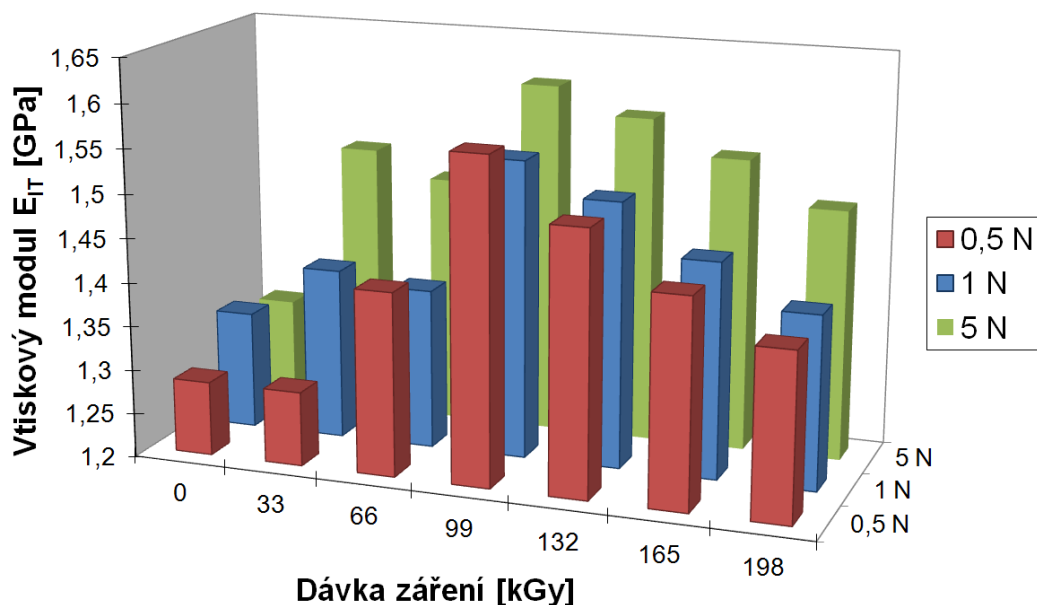
Obr. 9.78 Vtiskový modul při různých zatížení – PP plněný + TAIC

Grafické vyhodnocení naměřených výsledků vtiskového modulu u PP bez přítomnosti síťovacího činidla v závislosti na různých dávkách záření a různých zatěžujících silách jsou vyneseny v obr. 9.79. Hodnoty vtiskového modulu PP výrazně ovlivňuje velikost zatěžující síly. Se zvyšující se zatěžující silou dochází k podstatnému poklesu hodnot vtiskového modulu. Tyto výsledky korespondují s měřením vtiskového modulu v různých vzdálenostech od povrchu vzorku, kde došlo taktéž k poklesu všech hodnot.



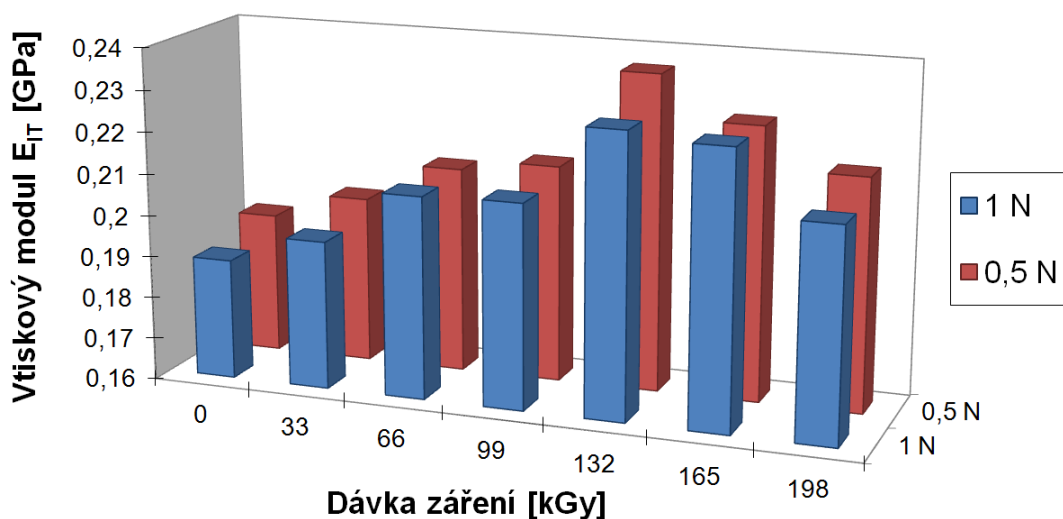
Obr. 9.79 Vtiskový modul při různých zatížení – PP

U testovaného HDPE vykazuje vtiskový modul při různých zatěžujících silách obdobné tendence (obr. 9.80), jako byly naměřeny u vtiskové tvrdosti (obr. 75).



Obr. 9.80 Vtiskový modul při různých zatížení – HDPE

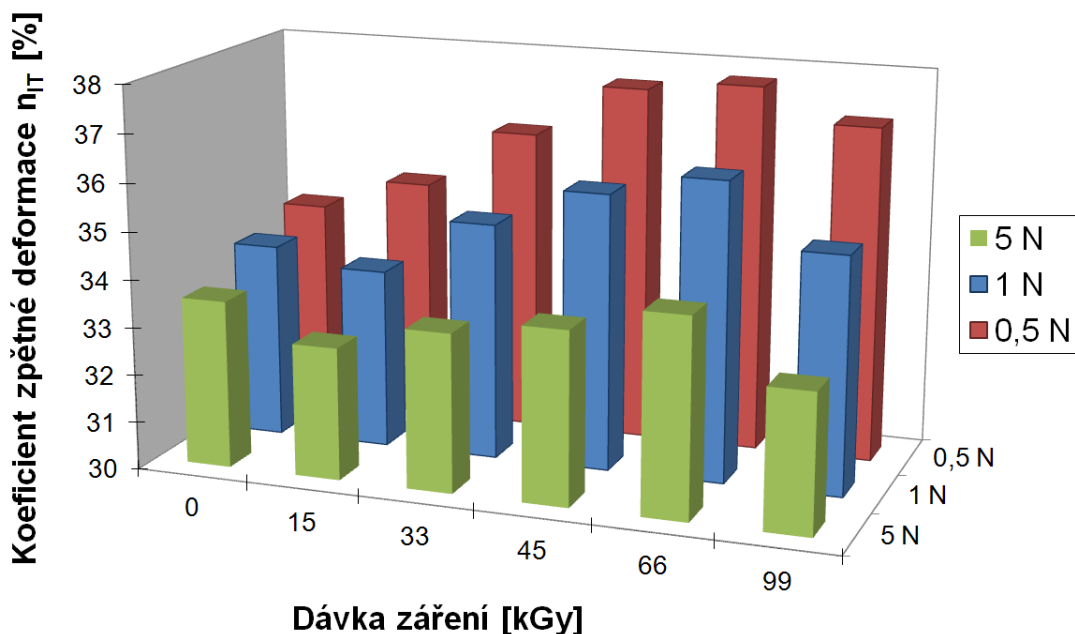
U LDPE jsou hodnoty vtiskového modulu při obou zatěžujících silách podobné (obr. 9.81).



Obr. 9.81 Vtiskový modul při různých zatížení – LDPE

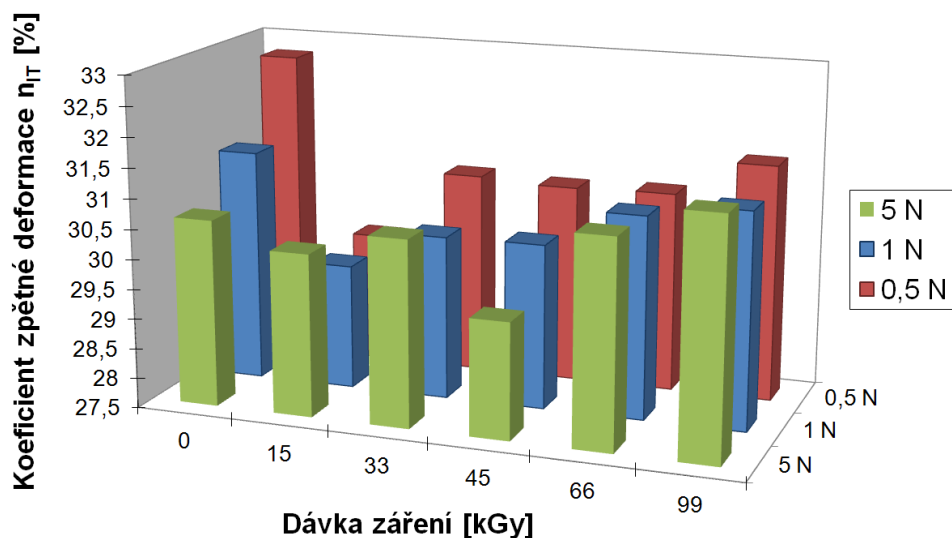
9.5.3 Koeficient zpětné deformace n_{IT} při různých zatěžujících silách

Z výsledků koeficientů zpětné deformace u PP lze usuzovat, že se zvyšující se zatěžující silou dochází k poklesu všech hodnot koeficientu zpětné deformace, pouze u neozářeného vzorku jsou hodnoty konstantní, jak je zřejmé z obr. 9.82.



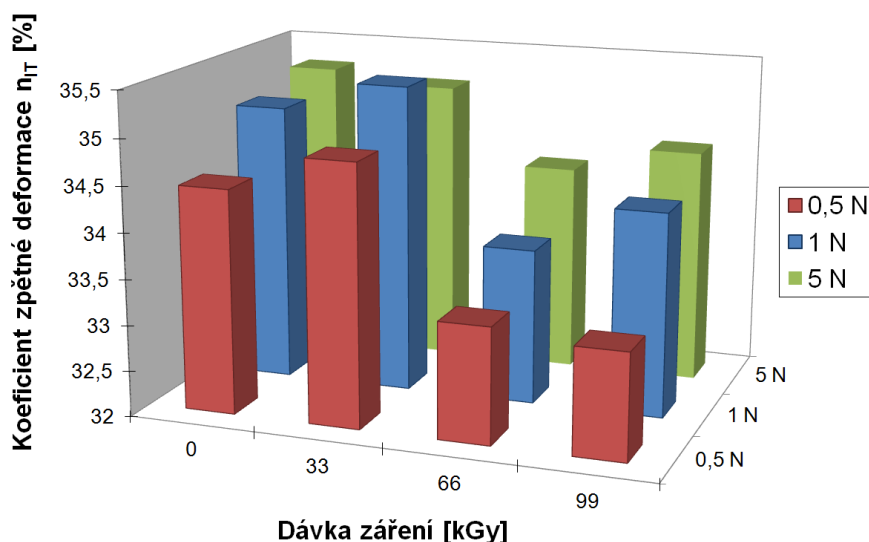
Obr. 9.82 Koeficient zpětné deformace při různých zatížení – PP + TAIC

Hodnoty koeficientu zpětné deformace (obr. 9.83) u plněného PP vykazují obdobné výsledky jako hodnoty vtiskové tvrdosti a vtiskového modulu.



Obr. 9.83 Koeficient zpětné deformace – PP plněný + TAIC

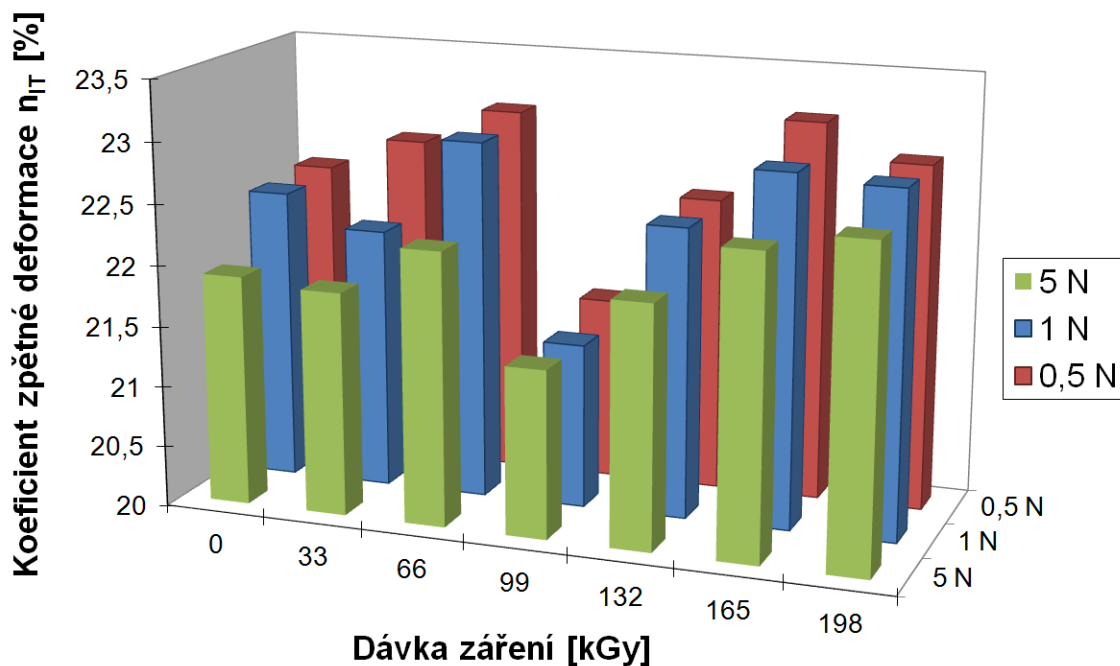
Obr. 9.84 graficky znázorňuje závislost koeficientu zpětné deformace na dávce záření a velikosti indentační síly. Se zvyšujícím se zatížením dochází ke zvýšení hodnot koeficientu zpětné deformace testovaného PP, který byl ozářen beta zářením bez přítomnosti síťovacího činidla.



Obr. 9.84 Koeficient zpětné deformace při různých zatížení – PP

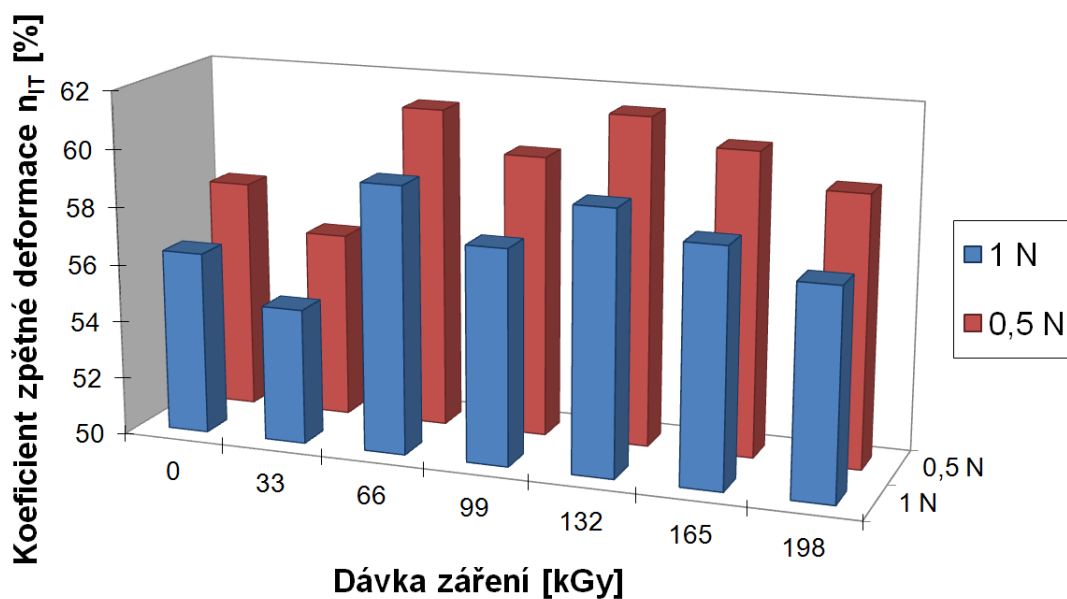
Na obr. 9.85 je graficky znázorněna závislost koeficientu zpětné deformace u HDPE na dávkách záření a velikosti zatěžující síly. Jak můžeme vidět, se zvyšující se zatěžující silou byl naměřen pokles hodnot koeficientu zpětné

deformace a to při všech dávkách záření. Nejnížší hodnoty koeficientu zpětné deformace byly naměřeny u zatěžující síly 5 N.



Obr. 9.85 Koeficient zpětné deformace při různých zatížení – HDPE

Obr. 9.86 graficky znázorňuje závislost koeficientu zpětné deformace na dávce záření a velikosti indentační síly u zkoušeného LDPE. Se zvyšujícím se zatížením dochází ke snížení hodnot koeficientu zpětné deformace.



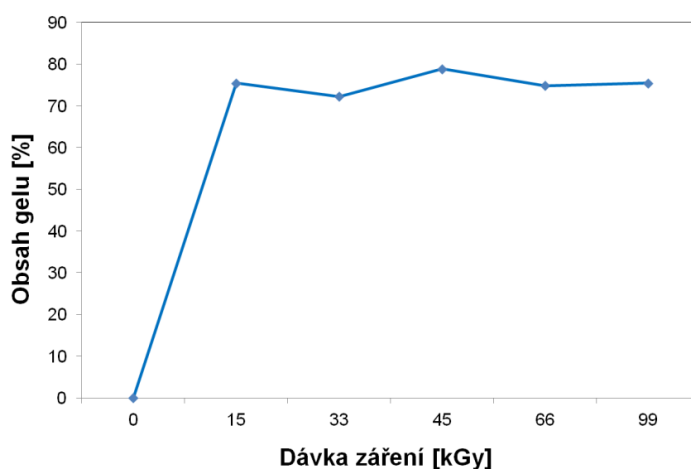
Obr. 9.86 Koeficient zpětné deformace při různých zatížení – LDPE

9.6 Strukturní vlastnosti

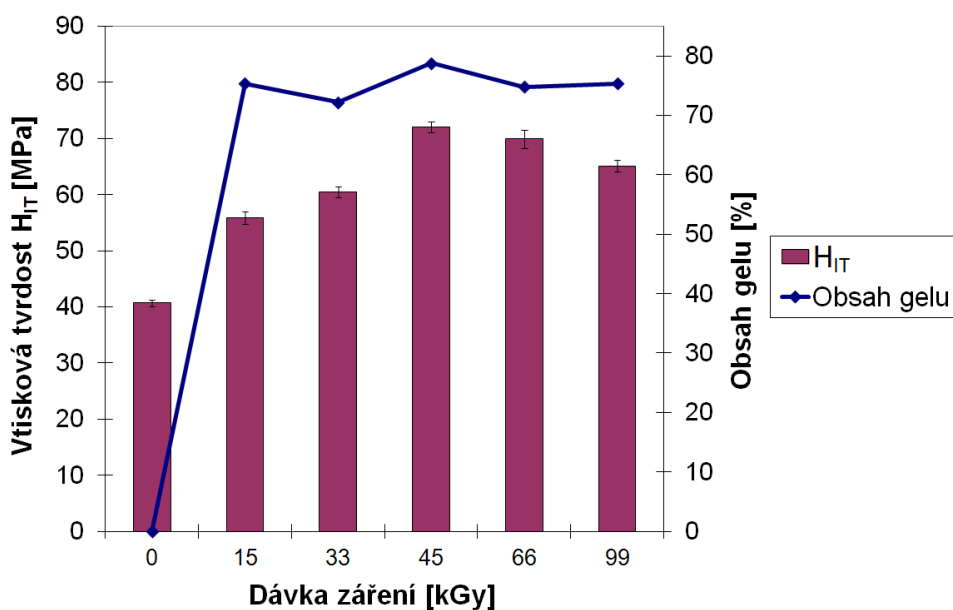
Pro potvrzení výsledků a změn mikro-mechanických vlastností testovaných polymerů určených metodou DSI byla provedena další měření, která byla nazvána strukturní měření. Cílem těchto měření je popsat změny ve struktuře a morfologii u testovaných polymerů ozářených beta zářením.

9.6.1 Gelová zkouška

Gelová zkouška se provádí za účelem změření stupně zesílení (obsahu gelu) v testovaném polymeru. Stupeň zesílení u PP v závislosti na aplikované dávce záření je zřejmý z obrázku 9.87. Maximální hodnota obsahu gelu u PP je při dávce záření 45 kGy. Jak je zřejmé z obr. 9.88, stupeň zesílení (obsah gelu) se projeví na vlastnostech ozářeného polymeru.

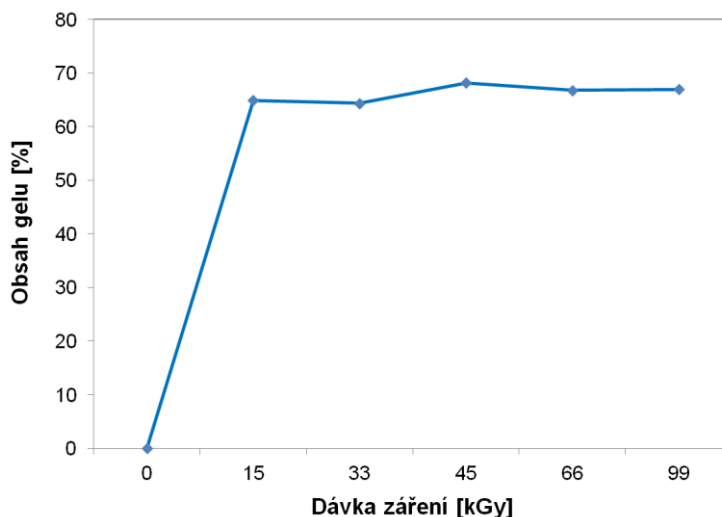


Obr. 9.87 Obsah Gelu PP + TAIC

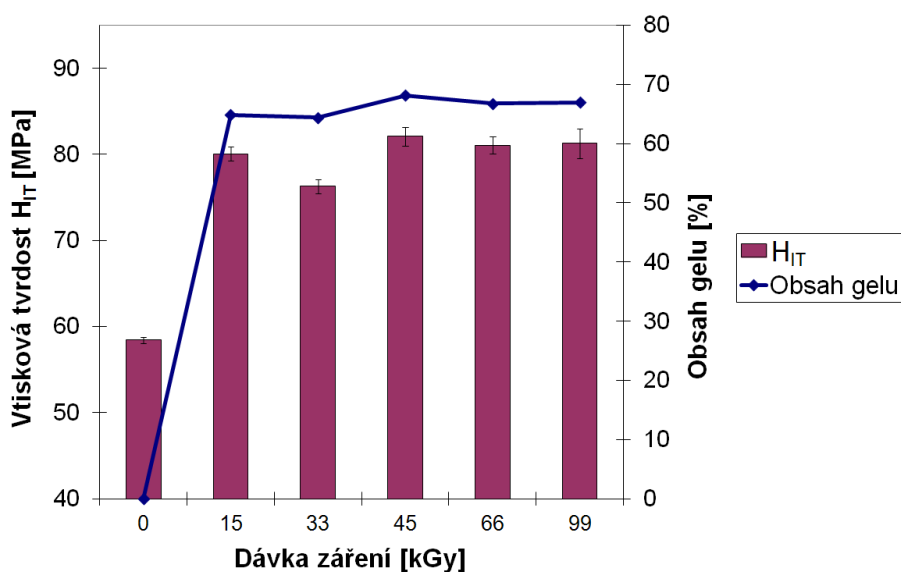


Obr. 9.88 Vtisková tvrdost a obsah gelu – PP + TAIC

Obsah gelu u PP plněného 25% skelných vláken v závislosti na aplikované dávce záření je zřejmý z obrázku 9.89. Maximální hodnota obsahu gelu u PP plněný 25% skelných vláken je při dávce záření 45 kGy, což koresponduje i s výsledky Instrumentované zkoušky tvrdosti (obr. 9.90).

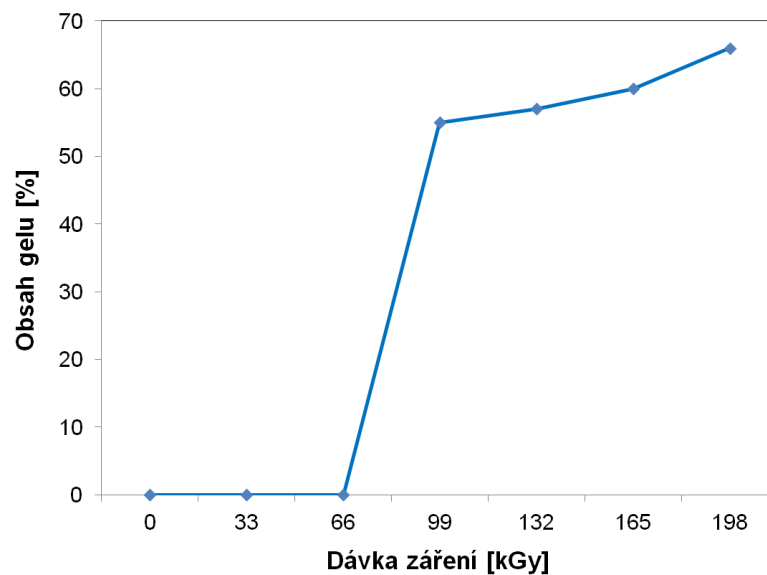


Obr. 9.89 Obsah gelu - PP plněný skelnými vlákny + TAIC

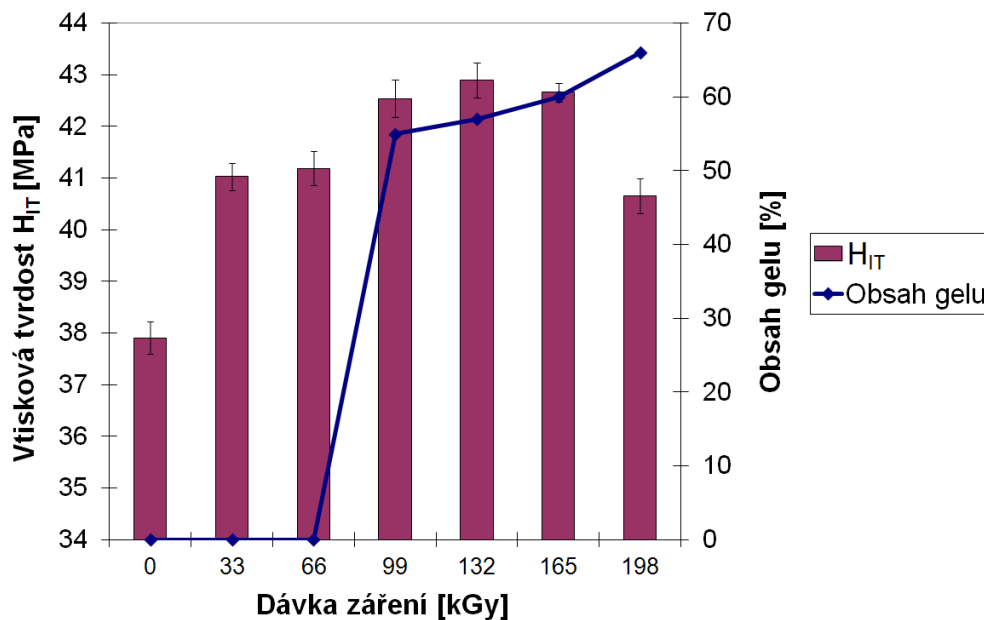


Obr. 9.90 Vtisková tvrdost a obsah gelu – PP plněný + TAIC

Na obr. 9.91 je grafická závislost obsahu gelu na dávce záření u testovaného HDPE. Maximální hodnota obsahu gelu byla naměřena u dávky záření 198 kGy, což odpovídá výsledkům mikro-mechanických vlastností získaných metodou DSI, jak je uvedeno na obr. 9.92.

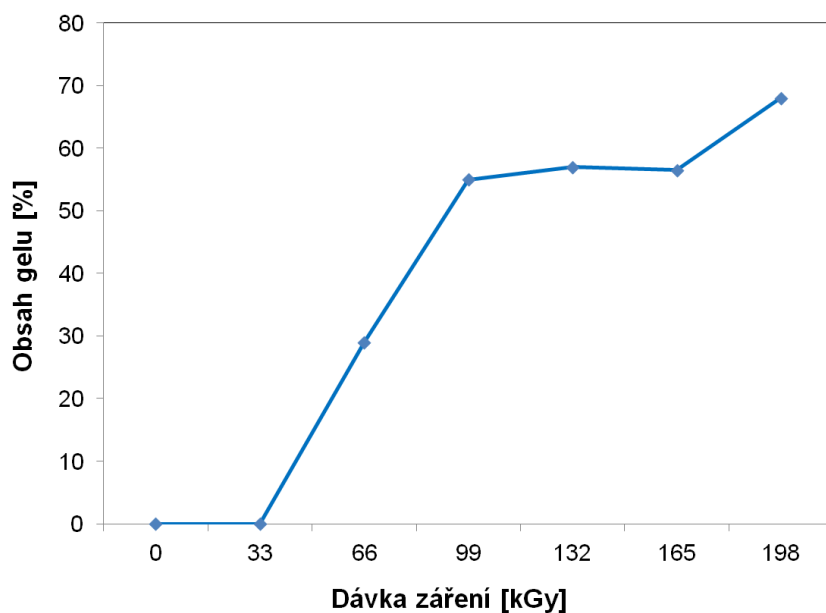


Obr. 9.91 Obsah gelu - HDPE

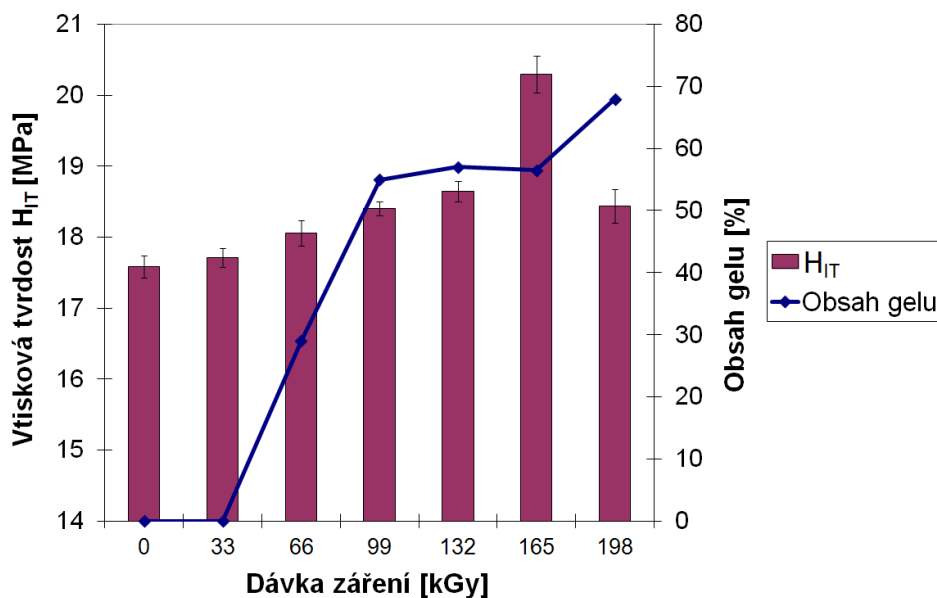


Obr. 9.92 Vtisková tvrdost a obsah gelu – HDPE

Stupeň zesítnění u LDPE v závislosti na aplikované dávce záření je zřejmý z obrázku 9.93. Maximální hodnota obsahu gelu u LDPE byla naměřena při dávce záření 198 kGy. Výsledky obsahu gelu určené gelovou zkouškou odpovídají výsledkům mechanických vlastností určených metodou DSI, jak je patrné na obr. 9.94.



Obr. 9.93 Obsah gelu - LDPE



Obr. 9.94 Vtisková tvrdost a obsah gelu - LDPE

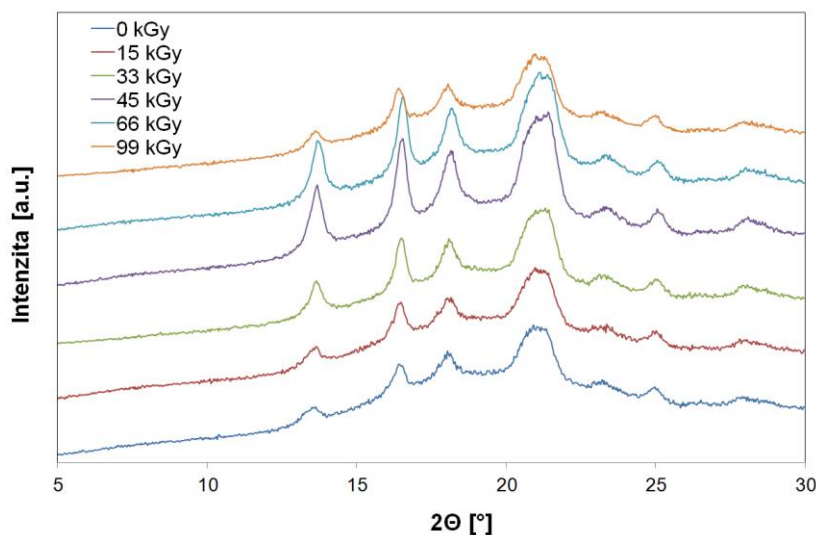
Jak je zřejmé z měření stupně zesíťení (obsahu gelu) u testovaných polymerů, výsledky obsahu gelu velice úzce korespondují s výsledky mikro-mechanických vlastností určených metodou DSI.

9.6.2 Širokoúhlá rentgenová difrakce

Pomocí Širokoúhlé rentgenové difrakce byla měřena změna obsahu krystalické a amorfní fáze jak na povrchu testovaného polymeru, tak i v jeho středu.

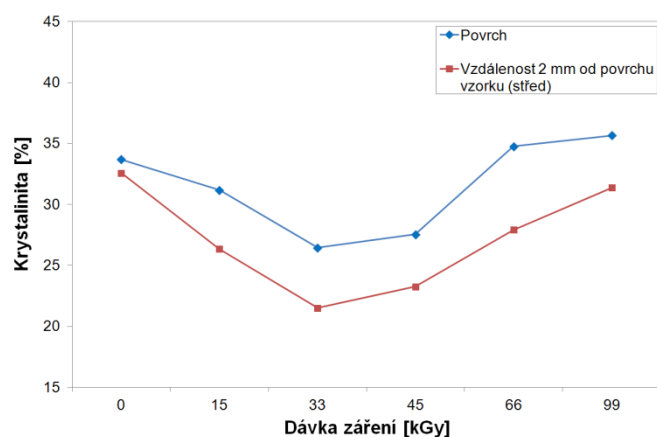
Z naměřených výsledků Širokoúhlé rentgenové difrakce vyplývá, že největší množství krystalické fáze bylo zjištěno u neozářeného PP a u PP ozářeného dávkou 66 kGy a 99 kGy, která rovněž ukázala nejnižší hodnoty mikrotvrlosti a mikrotuhosti povrchové vrstvy. Z obr. 9.95 a 9.96 je patrné, že se zvyšováním dávky záření došlo k výrazným změnám v obsahu krystalické fáze. U dávky záření 33 kGy a 45 kGy je vidět výrazný pokles v množství krystalické fáze, zde bylo také naměřeno výrazné zvýšení hodnot mikrotvrlosti a mikrotuhosti. Snížení krystalické fáze má za následek výrazné zvýšení mikrotvrlosti v porovnání s amorfní. Jak je patrné z obr. 9.96, menší obsah krystalické fáze byl zjištěn ve středu testovaného zkušební vzorku v porovnání s povrchem zkušební vzorku. Pro potvrzení výsledků z Širokoúhlé rentgenové difrakce, byly pro jednotlivé dávky záření připraveny a porovnány mikrotomové řezy.

Výsledky studie nasvědčují tomu, že průběh krystalizace se bude v jednotlivých místech průřezu lišit. Obsah krystalické fáze je na povrchu testovaného vzorku vyšší než v jeho středu. Metoda DSI je schopna zaznamenat a kvantifikovat změny v mechanickém chování jednotlivých vrstev testovaného polymerního vzorku.



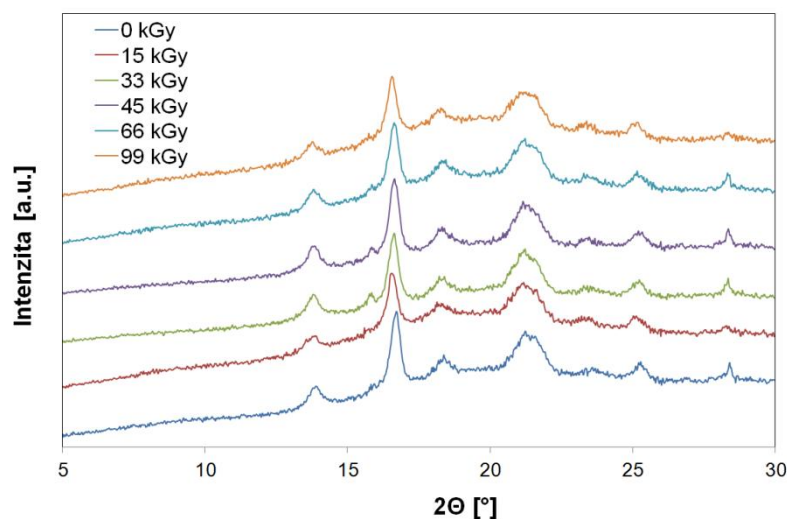
Obr. 9.95 Širokoúhlá rentgenová difrakce – PP + TAIC

Širokoúhlá rentgenová difrakce byla měřena u Polypropylenu jak na povrchu vzorku, tak ve středu vzorku po odbroušení jednotlivých vrstev (vzdálenost 2 mm od povrchu vzorku).



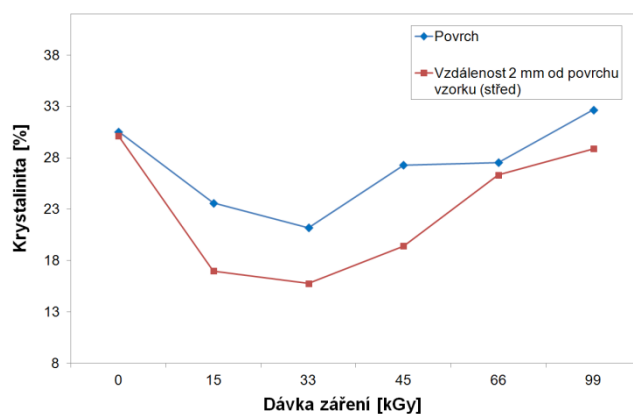
Obr. 9.96 Krystalinita – PP + TAIC

Jak je znázorněno na obr. 9.97 a 9.98 pomocí Širokoúhlé rentgenové difrakce u PP plněného 25% skelných vláken bylo stanoveno, že nejmenší množství krystalické fáze bylo zjištěno u dávky záření 33 kGy, která rovněž ukázala nejvyšší hodnoty mikrotvrdosti a mikrotuhosti povrchové vrstvy, zatímco vyšší hodnoty krystalické fáze byly naměřeny u neozařeného testovaného plněného PP a ozařeného dávkou 99 kGy. U vyšších dávek záření byl naměřen nárůst množství krystalické fáze. Jak je patrné z obr. 9.98, menší množství krystalické fáze bylo naměřeno ve středu testovaného zkušební vzorku v porovnání s povrchem zkušební vzorku. To vypovídá o tom, že v povrchové vrstvě dochází k větší dokrystalizaci než ve středu testovaného vzorku. To potvrzují rovněž výsledky mikrotvrdosti a mikrotuhosti v různých vrstvách určené metodou DSI.



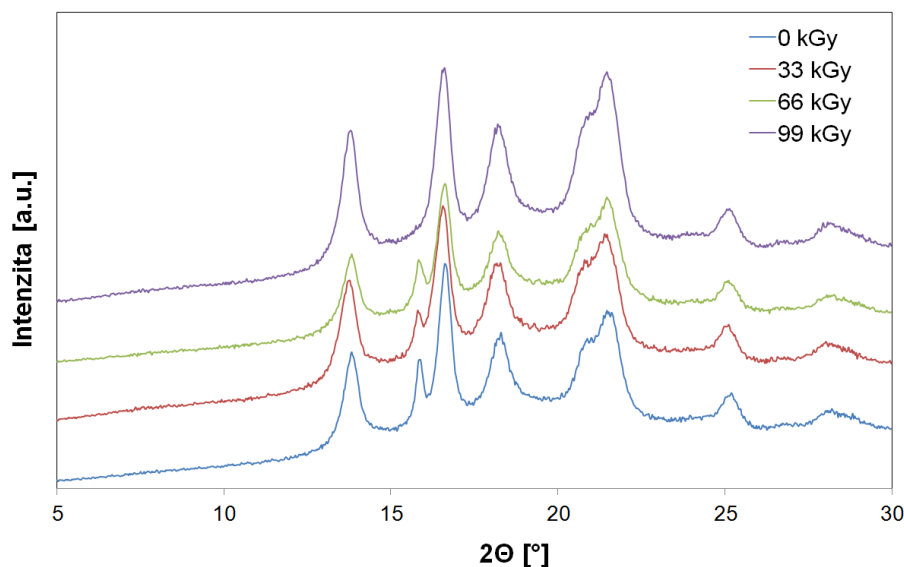
Obr. 9.97 Širokoúhlá rentgenová difrakce – PP plněný + TAIC

Širokoúhlá rentgenová difrakce byla měřena u Polypropylenu plněného 25% skelnými vlákny jak na povrchu vzorku, tak ve středu vzorku po odbroušení jednotlivých vrstev (vzdálenost 2 mm od povrchu vzorku).



Obr. 9.98 Krystalinita – PP plněný + TAIC

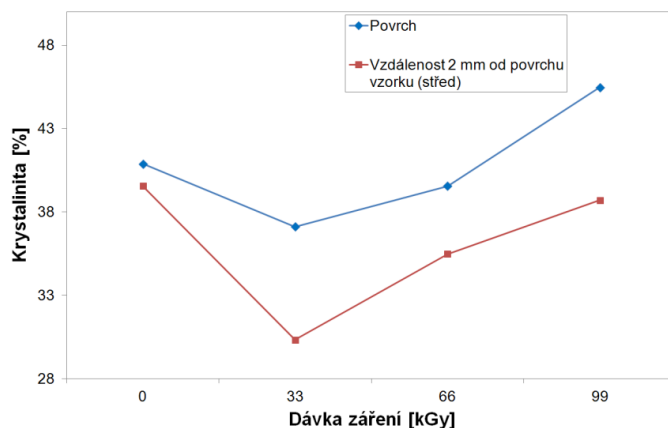
Výsledky, které byly naměřeny při Instrumentované zkoušce tvrdosti, do značné míry korespondují s výsledky určenými pomocí Širokoúhlé rentgenové difrakce. Největší množství obsahu krystalické fáze bylo naměřeno u dávky záření 99 kGy, která rovněž ukázala nejvyšší hodnoty mikrotvrdosti a mikrotuhosti povrchové vrstvy. Nejmenší hodnoty krystalické fáze byly naměřeny u dávky záření 33 kGy, kde došlo k mírnému propadu oproti neozářenému polypropylenu.



Obr. 9.99 Širokoúhlá rentgenová difrakce - PP

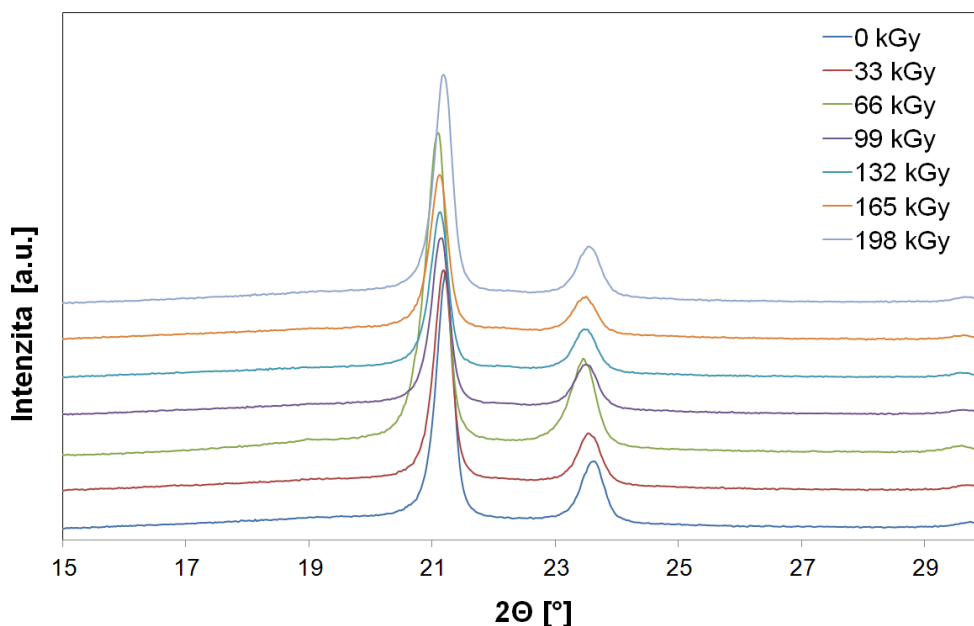
Širokoúhlá rentgenová difrakce byla měřena u polypropylenu bez přítomnosti síťovacího činidla jak na povrchu vzorku, tak ve středu vzorku po odbroušení jednotlivých vrstev (vzdálenost 2 mm od povrchu vzorku). Jak je patrné z obr. 9.100, menší množství krystalické fáze bylo naměřeno ve středu testovaného zkušební vzorku v porovnání s povrchem testovaného polymeru. To nasvědčuje tomu, že v povrchové vrstvě dochází k větší dokrystalizaci než je

tomu ve středu testovaného vzorku, což koresponduje s výsledky mikrotvrdomosti a mikrotuhosti polypropylenu určené metodou DSI.



Obr. 9.100 Krystalinita – PP

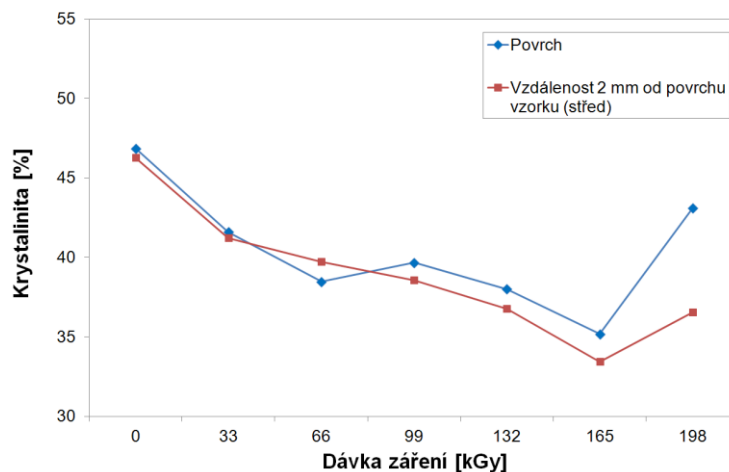
U testovaného HDPE pomocí Širokoúhlé rentgenové difrakce bylo naměřeno, že největší množství krystalické fáze bylo zjištěno u neozářeného vzorku HDPE, která rovněž ukázala nejnižší hodnoty mikrotvrdomosti a mikrotuhosti povrchové vrstvy. Se zvyšující se dávkou záření byl naměřen pokles množství krystalické fáze, nejnižší hodnoty byly u dávky záření 165 kGy, jak je patrné z obr. 9.101 a 9.102.



Obr. 9.101 Širokoúhlá rentgenová difrakce - HDPE

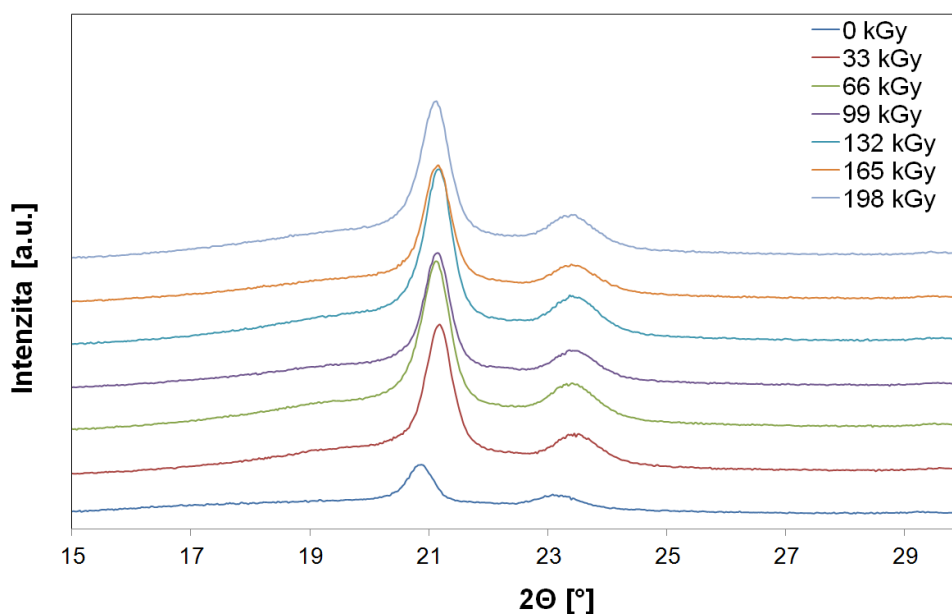
Širokoúhlá rentgenová difrakce byla měřena u HDPE jak na povrchu vzorku, tak ve středu vzorku po odbroušení jednotlivých vrstev (vzdálenost 2 mm od povrchu vzorku). Jak je zřejmé z obr. 9.102, menší množství krystalické fáze

bylo naměřeno ve středu testovaného zkušební vzorku v porovnání s povrchem zkušební vzorku. To odpovídá výsledkům mikro-mechanických vlastností určených metodou DSI v celém průřezu, protože ve středu vzorku byla naměřena vyšší hodnota tvrdosti a dalších vlastností jako na povrchu.

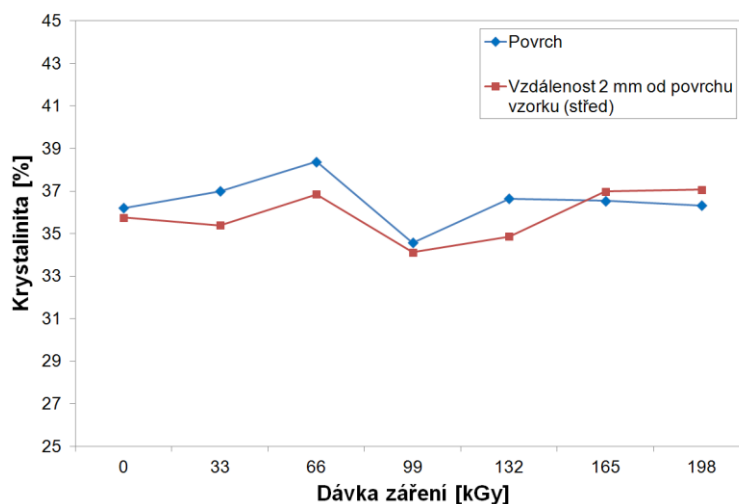


Obr. 9.102 Krystalinita – HDPE

Jak je patrné na obr. 9.103 a 9.104, největší množství krystalické fáze bylo naměřeno u LDPE ozářeného dávkou 66 a 198 kGy, naopak se zvyšující se dávkou záření byl naměřen mírný pokles množství krystalické fáze. Nejnižší množství krystalické fáze bylo naměřeno u neozářeného vzorku LDPE. Jak je patrné z obr. 9.104, objem krystalické fáze na povrchu vzorku a v jeho středu je téměř stejný.



Obr. 9.103 Širokouhrlá rentgenová difrakce - LDPE

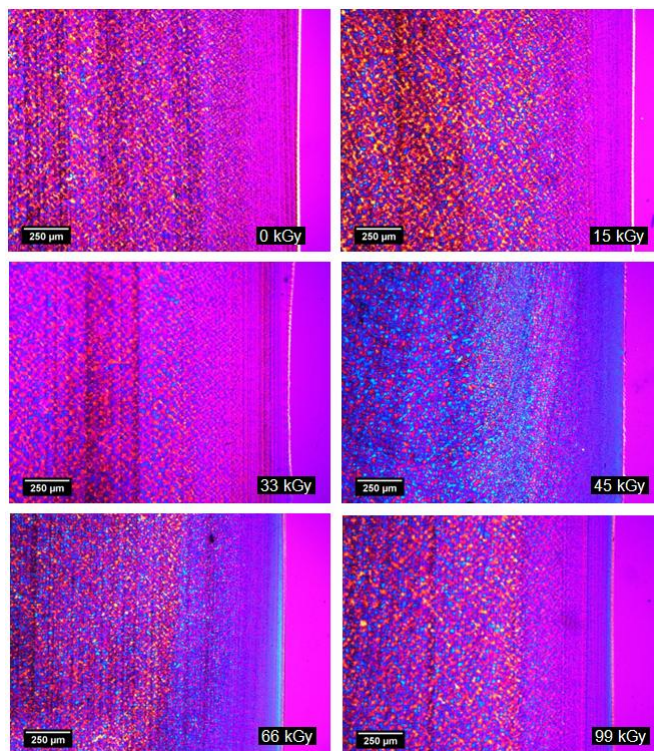


Obr. 9.104 Krystalinita – LDPE

Jak bylo prokázáno na předchozím měření Širokoúhlé rentgenové difrakce u testovaných polymerů, průběh krystalizace se bude v jednotlivých místech průřezu lišit. Obsah krystalické fáze je na povrchu testovaného vzorku vyšší než v jeho středu. Metoda DSI je schopna zaznamenat a kvantifikovat změny v mechanickém chování jednotlivých vrstev testovaného polymerního vzorku.

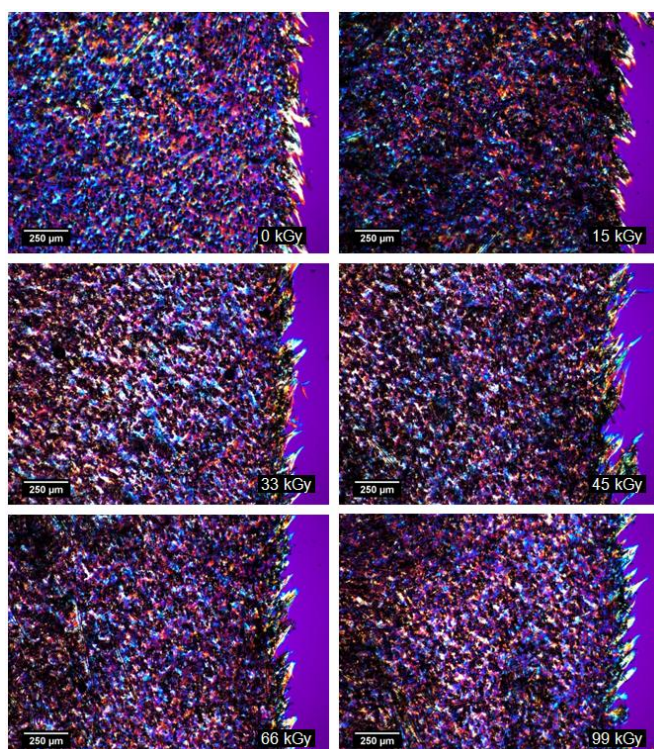
9.6.3 Snímky mikroskopu zhotovené na mikrotomových řezech

Aby byly potvrzeny výsledky mikro-mechanických vlastností získaných metodou DSI, byly pro jednotlivé dávky záření připraveny a porovnány mikrotomové řezy. Z obr. 9.105 je patrné, že se zvyšováním dávky záření došlo ke změnám v množství krystalické fáze. U dávky záření 45 kGy a vyšší je vidět výrazná změna v množství krystalické fáze jak v povrchové vrstvě, tak i směrem ke středu testovaného vzorku v porovnání s amorfni fází, což potvrzují výsledky Širokoúhlé rentgenové difrakce.



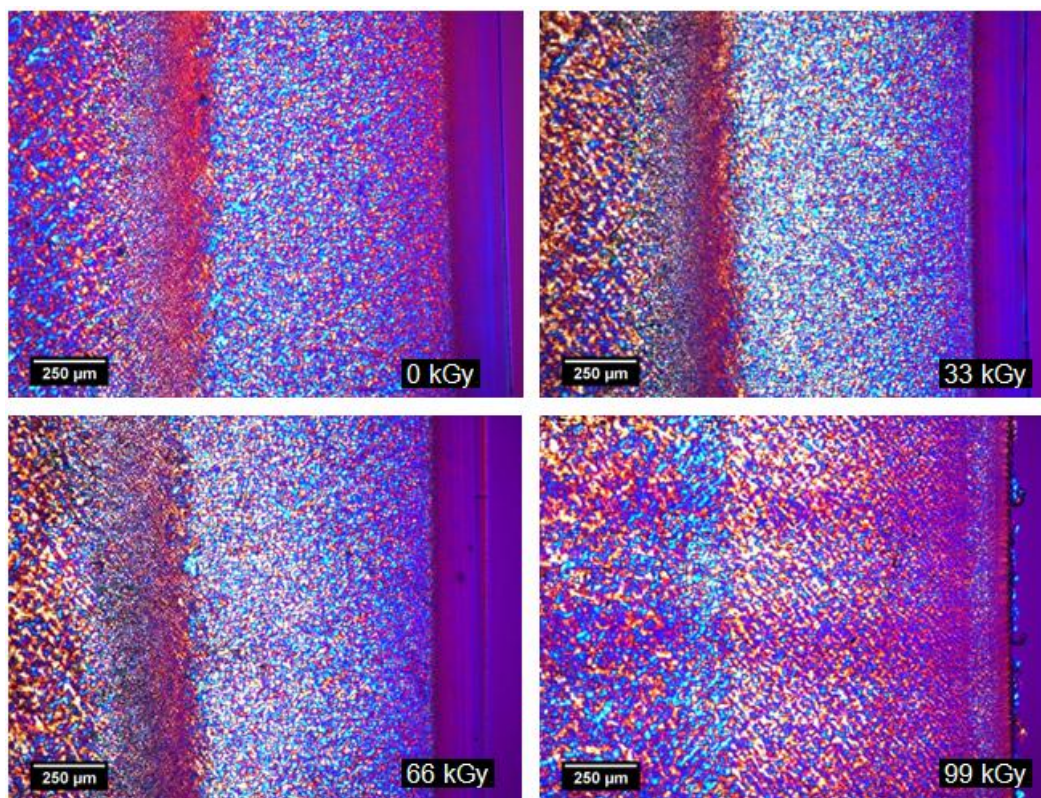
Obr. 9.105 Snímky mikrotomových řezů – PP + TAIC

U PP plněného 25% skelných vláken nejsou tak výrazné změny v obsahu krystalické fáze v celém průřezu, jak tomu je u neplněného PP (obr. 9.106).



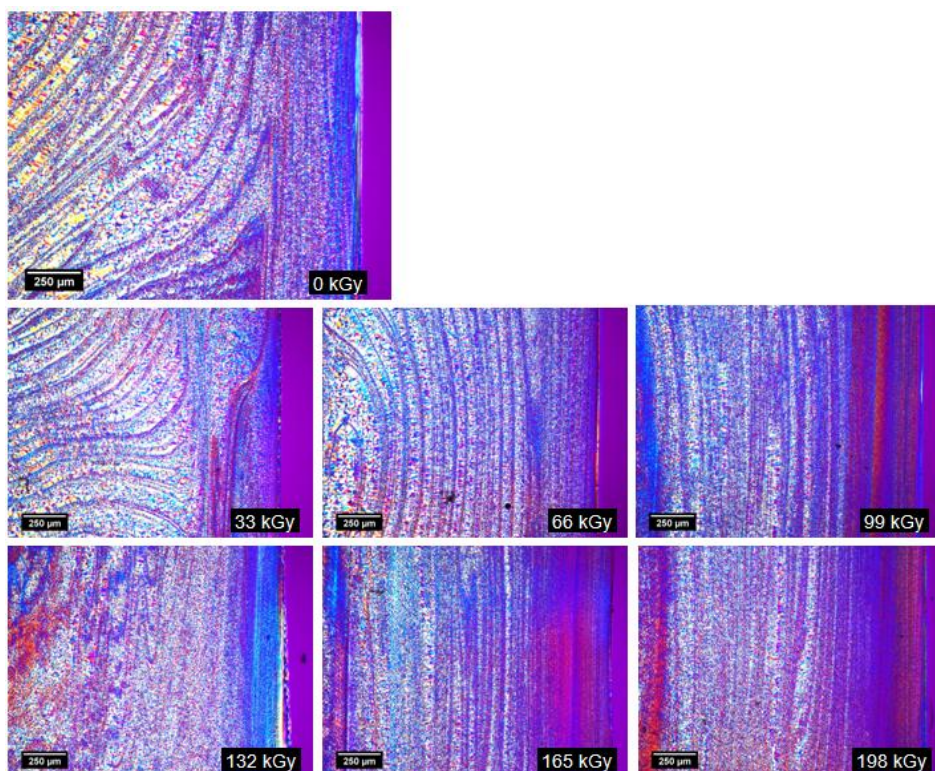
Obr. 9.106 Snímky mikrotomových řezů – PP plněný + TAIC

Značné rozdíly v obsahu krystalické a amorfni fáze po celém průřezu byly naměřeny u PP ozářeného bez přítomnosti síťovacího činidla. Z obr. 9.107 je patrné, že se zvyšováním dávky záření došlo k výrazným změnám v množství krystalické fáze. U neozářeného vzorku je vidět výrazná amorfni oblast v povrchové vrstvě. Se zvyšující se dávkou záření dochází k úbytku amorfni oblasti a k následné dokrystalizaci. U dávky záření 99 kGy bylo naměřeno větší množství krystalické fáze v porovnání s amorfni fází, která téměř zmizela, což potvrzují výsledky Širokouhlé rentgenové difrakce. Ve středu vzorku došlo taktéž ke změně v objemu krystalické fáze, což koresponduje s výsledky mikrotvrlosti zjištěné metodou DSI. Nejmenší množství krystalické fáze bylo zjištěno u neozářeného vzorku, kde byly taktéž naměřeny nižší hodnoty mikrotvrlosti a mikrotuhosti v povrchové vrstvě. Větší množství krystalické fáze má za následek výrazné zvýšení mikrotvrlosti v porovnání s amorfni.

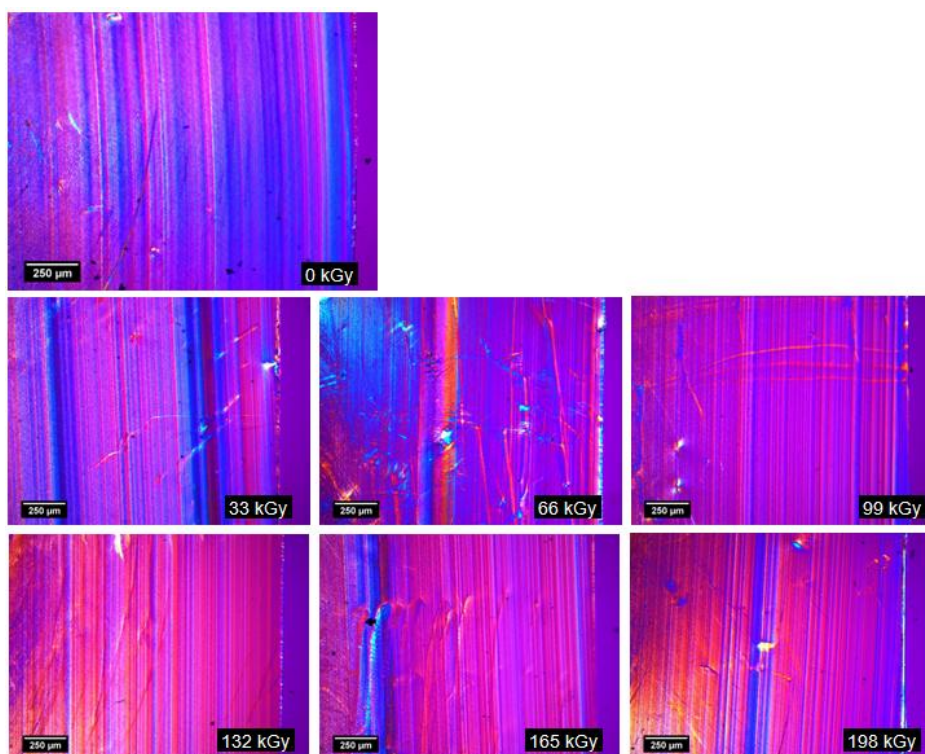


Obr. 9.107 Snímky mikrotomových řezů zhotovených mikroskopem - PP

Jak je vidět u snímků mikrotomových řezů provedených na HDPE a LDPE, nejsou tady pozorovatelné až tak výrazné změny v obsahu krystalické a amorfni fáze napříč celým průřezem vzorku (obr. 9.108 a 9.109).



Obr. 9.108 Snímky mikrotomových řezů zhotovených mikroskopem – HDPE

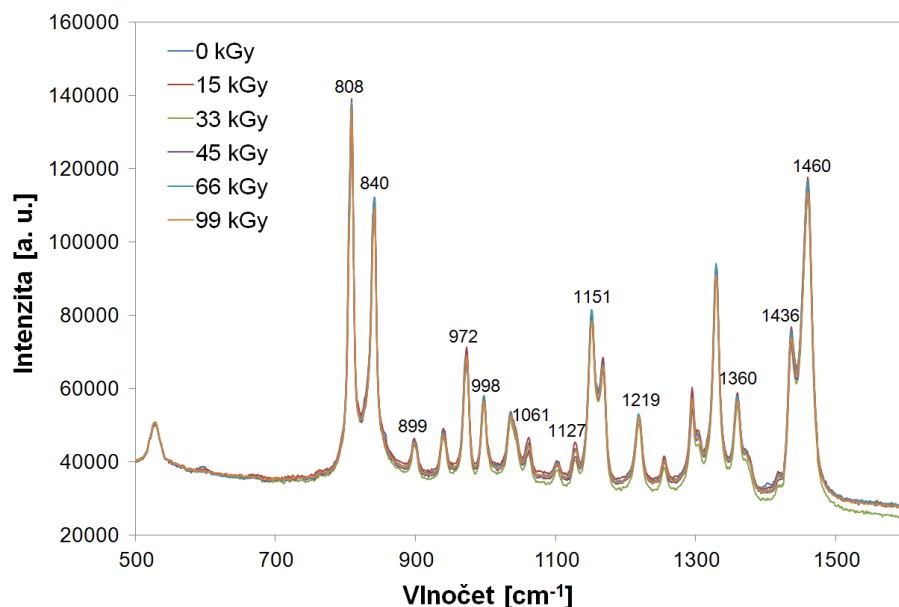


Obr. 9.109 Snímky mikrotomových řezů zhotovených mikroskopem – LDPE

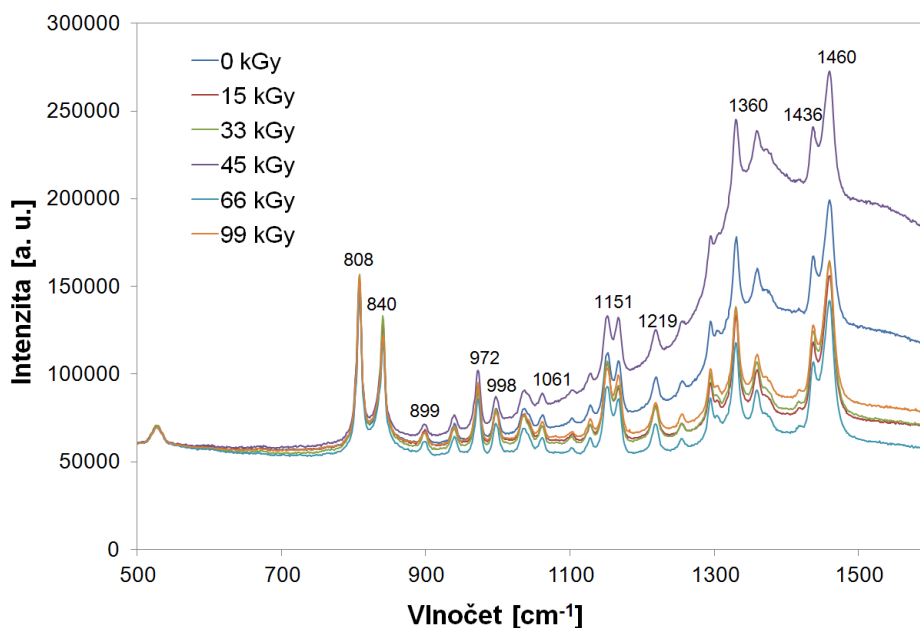
9.6.4 Ramanova spektroskopie

Pro další informaci o chování testovaných polymerů a potvrzení výsledků mikrotvrlosti určené metodou DSI bylo provedeno měření Ramanovi spektroskopie.

Ramanova spektroskopie analyzovaných vzorků PP s přidavkem síťovacího činidla nevykazují tak výrazné změny v závislosti na dávce záření ve srovnání se Širokoúhlou rentgenovou difrakcí a se snímky mikrotomových řezů (obr. 9.110 a 9.111).

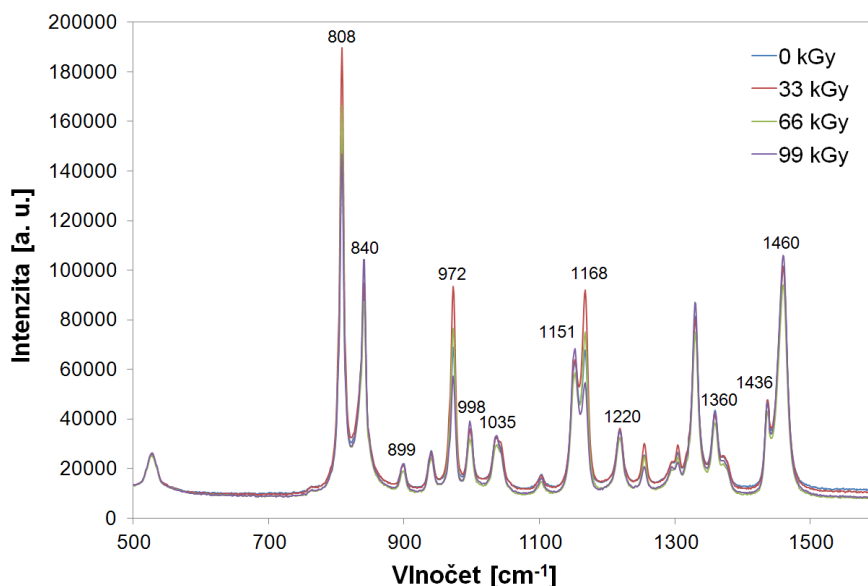


Obr. 9.110 Ramanova spektroskopie – PP + TAIC



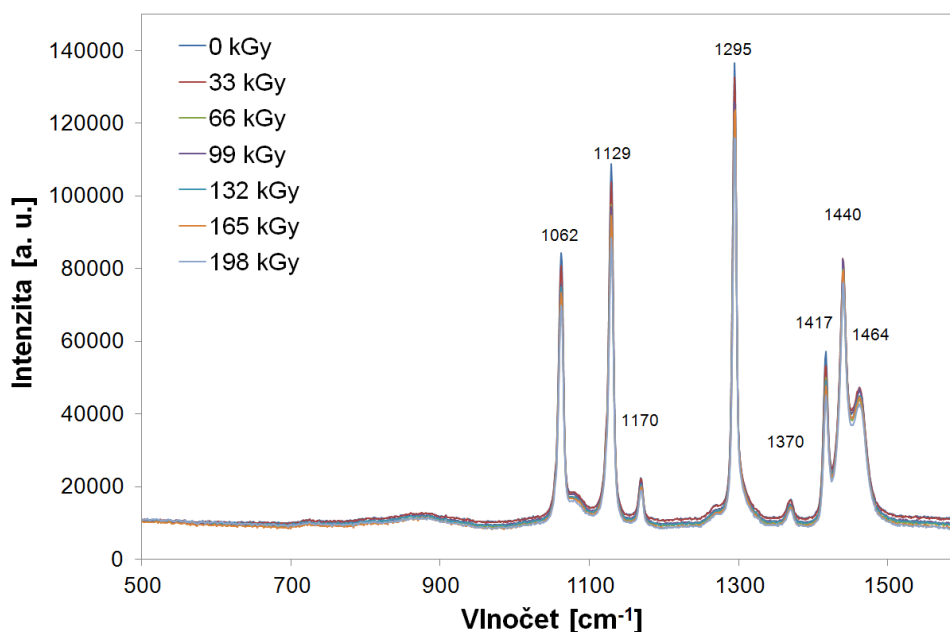
Obr. 9.111 Ramanova spektroskopie – PP plněný + TAIC

Ramanova spektroskopie testovaného polypropylenu bez přítomnosti síťovacího činidla ozářeného různými dávkami záření ukázala určité změny ve struktuře, např. při ploše pásu 1168 cm^{-1} došlo k nárůstu vazby C – C a CH_3 se zvyšující se dávkou záření, naopak při ploše pásu 1151 cm^{-1} došlo k poklesu CH (obr. 9.112).



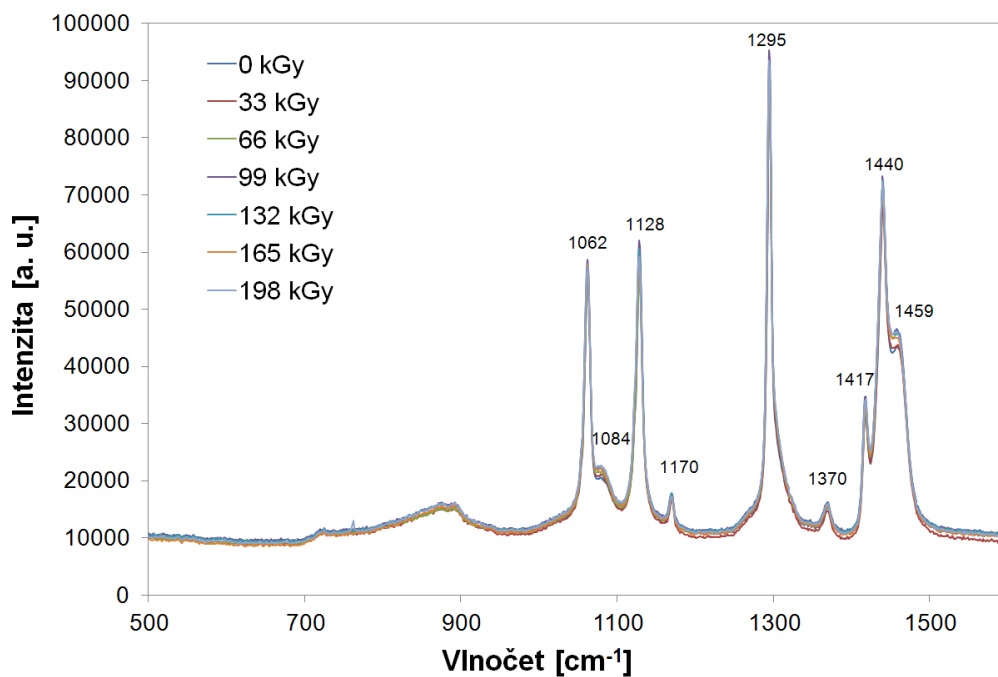
Obr. 9.112 Ramanova spektroskopie - PP

U testovaných vzorků HDPE a LDPE Ramanova spektroskopie vykazovala jen nepatrné změny ve struktuře při porovnání neozářených a ozářených vzorků různými intenzitami záření (obr. 9.113 a 9.114).



Obr. 9.113 Ramanova spektroskopie - HDPE

Při ploše pásu 1084 cm^{-1} je vidět změna v relativním zastoupení vazeb C–C, kdy došlo k nárůstu vazby C – C se zvyšující se dávkou záření, naopak při ploše pásu 1459 cm^{-1} došlo k nárůstu CH_2 se zvyšující se dávkou záření.



Obr. 9.114 Ramanova spektroskopie - LDPE

10 PŘÍNOS PRÁCE PRO VĚDU A PRAXI

Předpokládám, že hlavní přínosy práce budou v následujících směrech:

- Vytvoření přehledu použitelnosti Instrumentované zkoušky tvrdosti pro popis mikro-mechanických změn (vtiskové tvrdosti, vtiskového modulu, vtiskového tečení a deformační práce) pro různé druhy polymerních materiálů.
- Nahrazení běžně používaných metod pro měření mechanických vlastností metodou DSI.
- Využití výsledků měření pro bližší popis chování polymerů s návazností na jejich aplikaci.
- Doporučení Instrumentované zkoušky tvrdosti pro měření výrazných či méně výrazných změn chování polymerů, které jsou jinými metodami obtížně detekovatelné nebo vůbec neměřitelné.

11 ZÁVĚR

Předložená práce se zabývá výzkumem nových možností měření tvrdosti polymerů. Měření tvrdosti bylo provedeno pomocí Instrumentované zkoušky tvrdosti (DSI - Depth Sensing Indentation) na přístroji Micro-combi tester od společnosti CSM.

K prvotnímu měření mikrotvrdoměru bylo použito měření tvrdosti dle Vickerse vyhodnocující tvrdost z obrazu vtisku. Měření zahrnovalo širokou škálu polymerních materiálů běžně používaných v průmyslové sféře. Jako vnikací těleso (indentor) byla použita Vickersova pyramida vyrobená z diamantu a měření probíhalo na mikrotvrdoměru DM 2D od firmy AFFRI. Z naměřených výsledků mikrotvrdoměru vyplynulo, že standardní měření tvrdosti metodou Vickers, kde vyhodnocení tvrdosti probíhá z obrazu vtisku vytvořeného na zkušebním testovacím tělese, není u všech typů polymerních materiálů jednoduché. Nejvhodnější typy polymerních materiálů pro měření tvrdosti polymerů metodou Vickers, kde je hodnota tvrdosti určována z obrazu vtisku, se jeví amorfní polymery jako PVC, PC a PMMA. Naopak semikrystalické polymery nejsou vhodné pro měření zmíněnou metodou. Výsledky měření nelze brát za optimální z důvodu obtížně čitelného obrazu vtisku vytvořeného v polymerním zkušebním tělese. Vytvořené obrazy vtisku na polymerních materiálech na rozdíl od kovů relaxují a tím mění tvar a velikost vytvořeného vtisku. Pokud je hodnota tvrdosti vyhodnocena z vytvořeného vtisku v polymerním materiálu, dochází při určení hodnoty tvrdosti k výrazné chybě měření. Jak bylo při měření několikrát prokázáno, největší míra relaxace obrazu vtisku probíhá u polymerních materiálů ihned po vyjetí indentoru z testovaného zkušebního tělesa.

Z tohoto důvodu bylo přistoupeno k testování polymerů novými metodami, mezi které patří měření mikrotvrdoměru metodou DSI – Instrumentovaná zkouška tvrdosti, která poskytuje kromě hodnoty tvrdosti celou řadu dalších důležitých informací jako je vtiskový modul, spotřebované deformační práce, vtiskové tečení (creep) apod. Měření touto metodou umožňuje získat zmíněné informace i u polymerních materiálů, které nejsou standardními metody měřitelné.

K popisu naměřených hodnot byly vybrány polymery ze skupiny polyolefinů, a to polypropylen PP, polyetyleny HDPE a LDPE, které byly modifikovány pomocí beta záření. PP síťuje pomocí β – záření pouze za přítomnosti speciálního síťovacího činidla, proto byl PP vybrán ve třech případech, a to PP bez síťovacího činidla, PP se síťovacím činidlem a PP plněný skelným vláknem se síťovacím činidlem. Polyetyleny nevyžadují k síťování síťovací činidlo. Všechny vybrané polymery byly modifikovány pomocí různých dávek beta záření. Naměřené hodnoty byly graficky znázorněny a vyhodnoceny.

Metoda DSI je určena nejen pro měření tvrdosti/mikrotvrdoměru polymerů. Základním zdrojem informací jsou indentační charakteristiky získané z průběhu

měření, zaznamenávající průběh zatěžující síly v závislosti na hloubce proniknutí indentoru. Zatímco indentační křivky dávají možnost získat hodnoty vtiskové tvrdosti, vtiskového modulu a velikosti deformační elastické, plastické a celkové práce potřebné pro vytvoření vtisku, časový průběh indentační hloubky je důležitým průběhem měření pro určení creepového chování polymerů (vtiskové tečení). Pomocí indentačních křivek je možné učit kromě mechanických vlastností také relaxaci materiálu nebo také detekovat nestejnorodost testovaného polymeru jako jsou např. skelná vlákna, která byla zachycena u některých křivek u PP plněného. Také je možné detekovat změnu v relaxaci materiálu, kdy u LDPE byla zaznamenána výrazná relaxace hloubky indentace.

Metoda DSI je velice přesná, jednoduchá a rychlá metoda pro zachycení větších či menších rozdílů v hodnotách vtiskové tvrdosti, tvrdosti podle Vickerse a vtiskového modulu testovaných polymerů generovaných radiačním síťováním. U PP bez přítomnosti síťovacího činidla byly naměřeny jen poměrně malé rozdíly v tvrdostech a modulu při různých dávkách záření, nárůst byl přibližně 6%, naopak u PP s činidlem, LDPE nebo HDPE byly naměřeny poměrně značné rozdíly v hodnotách tvrdostí a modulu, rozdíl byl až 80%. Velkou výhodou metody DSI je v tom, že se nejedná o destruktivní zkoušku, tedy je možné získat hodnoty tvrdosti a modulu i na hotovém výrobku.

Další velice důležitou vlastností určenou metodou DSI je vtiskové tečení (creep). Vtiskové tečení je určeno ze závislosti indentační hloubky na čase indentace. Vtiskové tečení se projeví postupným propadáváním indentoru při konstantním zatížení. Jak je zřejmé z výsledků, metoda DSI je vhodnou metodou pro detekci a záznam creepového chování (vtiskové tečení) testovaných polymerů. Změna creepového chování u testovaného polymeru se pohybovala přibližně od 30% u LDPE až po 11% u PP. Velkou výhodou určení vtiskového tečení pomocí metody DSI je poměrně rychlé a jednoduché změření jednotlivých hodnot vtiskového tečení, v porovnání s běžně používanými metodami měření creepového chování, kdy dochází ke zdoluhavému měření řádově až ve stovkách až tisících hodin. Další velkou výhodou je, že nedochází k destrukci testovaného materiálu, tedy je možné měřit creepové chování i na hotovém výrobku.

Rozměry indentoru a mimořádně přesné polohování umožňují použití zařízení a metodu DSI ke studiu vtiskové tvrdosti a dalších charakteristik popisujících mikro-mechanické chování napříč průřezem testovaného zkušebního tělesa. Jak bylo zjištěno v předchozím měření, metoda DSI se ukázala jako vhodnou metodou pro měření vtiskové tvrdosti, vtiskového modulu a deformační práce napříč celým průřezem testovaného polymeru. Téměř u všech polymerů byl naměřen nárůst tvrdosti, modulu a deformační práce vzhledem ke středu vzorku. Pouze u PP bez síťovacího činidla vykazoval výrazný pokles hodnot směrem ke středu testovaného polymeru, přibližně 33%. Díky vysoké přesnosti indentoru a

měřicího zařízení bylo možno zaznamenat jak malé rozdíly v celém průřezu tak i poměrně významné rozdíly.

Na základě doposud naměřených hodnot se jeví, že radiační síťování má pozitivní vliv na mechanické vlastnosti měřené Instrumentovanou zkouškou tvrdosti a to převážně na vtiskovou tvrdost, vtiskový modul, vtiskové tečení a deformační práci. Je nutné také podotknout, že vyšší dávka intenzity záření nemusí vždy znamenat vyšší zlepšení požadovaných vlastností. Pro konkrétní aplikaci je vždy nutné hledat vhodnou dávku intenzity záření.

Výsledky získané z Instrumentované zkoušky tvrdosti byly podpořeny měřením struktury, kde bylo provedeno měření Gelové zkoušky, Širokouhlé rentgenové difrakce, snímků mikrotomových řezů zhotovených mikroskopem a Ramanovy spektroskopie. Z výsledků je patrná změna v obsahu krystalické a amorfni fáze, jak na povrchu testovaného tělesa, tak i v jeho středu, což odpovídá změně mikro-mechanických vlastností.

Z uvedených výsledků vyplývá, že výzkum a vývoj v oblasti zpracování obrazu vtisku do polymerních materiálů je velmi důležitým pro získání celé řady informací ze samotného vtisku. Doposud byla z obrazu vtisku stanovena pouze hodnota tvrdosti, která poskytuje důležitou informaci o testovaném materiálu. Použitím Instrumentované zkoušky tvrdosti můžeme z charakteru naměřených dat a z obrazu samotného vtisku predikovat, o jaký typ polymerního materiálu jde, jaký byl proces jeho zpracování a popřípadě další strukturní vlastnosti, jako je vtiskový modul, vtiskové tečení, deformační práce. Nesmírně důležitou naměřenou veličinou je hodnota modulu pružnosti. Ta se zjišťuje u Instrumentované zkoušky tvrdosti z odlehčující části naměřené křivky tvrdosti. Také relaxace provedeného vtisku v testovaném polymeru může poskytnout cenné informace, pokud bude správně popsána. Měření touto metodou umožňuje získat zmíněné informace i u polymerních materiálů, které nejsou standardními metodami měřitelné.

Doposud získané a vyhodnocené výsledky měření signalizují, že popis vlastností polymerů metodou DSI- Instrumentované zkoušky tvrdosti se jeví jako velmi zajímavá a použitelná metoda pro měření mikro-mechanických vlastností nejen v povrchové vrstvě, ale také v různých vzdálenostech od povrchu vzorku (v celém průřezu tělesa) a umožňuje podrobný popis chování polymerních materiálů.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] DUŠEK, Jiří. *Tvrdomost, mikrotvrdomost, nanotvrdomost - čisté kovy měřené metodou DSI*. Brno, 2008. 171 s. Dizertační práce. Masarykova univerzita v Brně.
- [2] ČTVRTLÍK, R. *Fyzikální vlastnosti tenkých vrstev*. Olomouc, 2012. 145 s. Dizertační práce. Univerzita Palackého v Olomouci.
- [3] BLÁHOVÁ, O. *Nanoindentační měření povrchových vrstev*. Plzeň, 2007. 112 s. Habilitační práce na strojní fakultě Západočeské univerzity v Plzni.
- [4] BALTA CALLEJA, F a Stojko Christov FAKIROV. *Microhardness of polymers*. Cambridge: Cambridge University Press, 2000, xiii, 237 s. ISBN 0-521-64218-3.
- [5] DOLEŽAL, P., PACAL, B.,: *Hodnocení mikrotvrdomosti struktur materiálů*. VUT Brno, 2006, 41 s.
- [6] TICHAVA, M.,: *Měření tvrdosti pryže a plastů v současném zkušebnictví: Technická zpráva VUGPT Zlín*. Zlín, 1985.
- [7] POKLUDA, J., KROUPA, F. a OBDRŽÁLEK, L. *Mechanické vlastnosti a struktura pevných látek: kovy, keramika, plasty*. 1. vyd. Brno: PC-DIR, 1994, 385 s. ISBN 8021405759.
- [8] PTÁČEK, L. a kol.,: *Nauka o materiálu I*, Brno : Akademické nakladatelství CERM, 2001, 505 s.
- [9] PTÁČEK, L. a kol.,: *Nauka o materiálu II*, Brno : Akademické nakladatelství CERM, 2002. ISBN 80-7204-248-3.
- [10] PLUHAŘ, J. a kolektiv, : *Nauka o materiálech*. SNTL Praha, 1989, 549 s. ISBN 04-205-89.
- [11] HLUCHÝ, M., KOLOUCH, J.,: *Strojírenská technologie 1*, 1. díl. Scienta Praha, 2007, 267 s. ISBN 978-80-86960-26-5.
- [12] CSN EN ISO 14577-1 *Kovové materiály - Instrumentovaná vnikací zkouška stanovení tvrdosti a materiálových parametrů - Část 1: Zkušební metoda*, Říjen 2002. 31s.
- [13] CSN EN ISO 14577-2 *Kovové materiály - Instrumentovaná vnikací zkouška stanovení tvrdosti a materiálových parametrů - Část 2: Ověřování a kalibrace zkušebních strojů*, Červen 2003. 26s.
- [14] CSN EN ISO 14577-3 *Kovové materiály - Instrumentovaná vnikací zkouška stanovení tvrdosti a materiálových parametrů - Část 3: Kalibrace referenčních destiček*, Červen 2003. 15s.
- [15] CSN EN ISO 14577-4 *Kovové materiály - Instrumentovaná vnikací zkouška stanovení tvrdosti a materiálových parametrů - Část 4: Zkušební metoda pro kovové a nekovové materiály*, Říjen 2007. 30s.
- [16] Indentation Software manual. CSM Instrument, <http://www.csm-instruments.com>, Peseux, Switzerland. 117s.
- [17] DUCHÁČEK, V.: *Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 2. vyd. VŠCHT v Praze, 2006. 280 s, ISBN 80-7080-617-6.

- [18] DROBNÝ, J.G.: *Radiation Technology for Polymers*, Boca Raton: CRC Press, 2003, 206s, ISBN 1-58716-108-7.
- [19] Radiační síťování plastů. BGS Beta-Gamma-Service GmbH & Co. KG, 40 s.
- [20] HOLÍK, Z. *Vliv záření na vlastnosti polymerů, Změna vybraných mechanických vlastností v závislosti na absorbované dávce intenzity záření*. Zlín, 2011. 32s. Pojednání ke státní doktorské zkoušce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [21] DAVIDSON, S. *Exploring the Science, Technology and Applications of U.V. and E.B. Curing*: London UK, 1999, 290 s. ISBN 0947798412.
- [22] LENFELD, P. *Technologie II : Plasty a jejich zpracovatelské vlastnosti* [online]. [cit. 2012-12-11]. Dostupný z WWW: http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/01.htm
- [23] RYBNÍKÁŘ, F., et al. *Analýza a zkoušení plastických hmot*. Praha, SNTL, MÍR, 1965. 420 s. ISBN 04-628-65.
- [24] BRZOBOHATÝ, T.,: *Současné trendy v metodách měření tvrdosti*, Brno, 2010, 32 s.
- [25] MEISSNER, B.; ZILVAR, V.: *Fyzika polymerů. Struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. 1. Vyd. Praha: SNTL, 1987. 308s.
- [26] ŠVEC, J. *Radioaktivita a ionizující záření*, [online]. 2005 [cit. 2013-04-16]. Dostupný z WWW: <<http://www.fbi.vsb.cz/miranda2/export/sites-root/fbi/050/cs/sys/resource/PDF/studijni-materialy/zareni.pdf>>
- [27] Radioaktivita a ionizující záření, [online]. [cit. 2013-04-14]. Dostupný z WWW: <http://www.surao.cz/cze/Informacni-koutek/Dokumenty-ke-stazeni/Brozury>.
- [28] MLEZIVA, J., ŠŇUPÁREK, J.: *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*, 2. vyd. Nakladatelství sobotáles, 2000. 537 s, ISBN 80-85920-72-7.
- [29] MatNet, [online]. [cit. 2012-11-28]. *Skúšky tvrdosti*. Dostupné z WWW: <<http://www.matnet.sav.sk/index.php?ID=531>>.
- [30] DOERNER, M.F., NIX, W.D. A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments (1986) *Journal of Materials Research*, 1 (4), pp. 601-609.
- [31] JAYARAMAN, S. et al. *International Journal of Solids and Structures* 35 (1998) p. 365
- [32] SURESH, S., GIANNAKOPOULOS, A.E. *Acta Mater.* 46 (1998) p. 5755
- [33] GIANNAKOPOULOS, A.E., SURESH, S. *Scripta Materialia* 40 (1999) p. 1191
- [34] VENKATESH, T.A. et al. *Scripta Materialia* 42 (2000) p. 833
- [35] PHARR, G. M. Measurement of mechanical properties by ultra-low load indentation. *Materials Science and Engineering*. 1998, p. 151 – 159.
- [36] CHENG, Y.T., CHENG, C.M. *Surface and Coatings Technol.* 133-134 (2000) p. 417.

- [37] QIAN, X., CAO, Y. Dependence of the representative strain on the hardening functions of metaloid materials in indentation. *Acta Materialia Inc.* 57 (2007) p. 57-60.
- [38] YAN, J., KARLSSON, A.M., CHEN, X. Determining plastic properties of a material with residual stress by using conical indentation. *International Journal of Solids and Structures* 44 (2007) p. 3720-3737.
- [39] HERRMANN, K., JENNETT, N.M., WEGENER, W., MENEVE, J., HASCHE, K., SEEMANN, R. Progress in determination of the area function of indenters used for nanoindentation (2000) *Thin Solid Films*, 377-378, pp. 394-400.
- [40] BOLSHAKOV, A. and PHARR, G. M. Influences of pile-up on the measurement of mechanical properties by load and depth sensing indentation techniques. *J. Mater. Res.* 13. (1998) p. 1049-1058.
- [41] LEE, Y.H., BAEK, U., KIM, Y.I., NAHM, S.H. On the measurement of pile-up corrected hardness based on the early Hertzian loading analysis (2007) *Materials Letters*, 61 (19-20), pp. 4039-4042.
- [42] HOCHSTETTER, G., JIMENEZ, A., LOUBET, J.L. Strain-rate effects on hardness of glassy polymers in the nanoscale range. Comparison between quasi-static and continuous stiffness measurements (1999) *Journal of Macromolecular Science - Physics*, 38
- [43] RABE, R., BREGUET, J. M., SCHVALLER, P., STAUSS, S., HAUG, F.J., PATSCHEIDER, J., MICHLER, J. Observation of fracture and plastic deformation during indentation and scratching inside the scanning elektron microscope (2004) *Thin Solid Films*, 469-470 (SPEC. ISS.), pp. 206-213.
- [44] BÜCKLE, H. In Science of hardness testing and its research applications. edited by J.H. Westbrook and H. Conrad (American society for metals, Metals Park, Ohio, (1971) ch. 33, p. 453-491.
- [45] FARGES, G. and DEGOUT, D. Interpretation of the indentation size effect in Vickers microhardness measurements-absolute hardness of materials. *Thin Solid Films*. 181 (1989) p. 365-374.
- [46] IOST, A. and BIGOT, R. Indentation size effect: reality or artefact. *J. Mater. Sci.* 31 (1996) p. 3573-3577.
- [47] STELMASHENKO, N. A. and WALLS, M. G. et al. Microindentation on W and Mo oriented single crystals an STM study. *Acta Metall. Mater.* 41 (1993) p. 2855-2865.
- [48] STELMASHENKO, N. A. and L. M. Brow. Deformation structure of microindentations in W(100): a transmission electron microscopy study. *Philosophical Magazine A*, 74 (1996) p. 1195-1206.
- [49] FLECK, N. A., MULLER, G. M., ASHBY, M. F., HUTCHINSON, J. W. Strain gradient plasticity: theory and experiment. *Acta Metall. Mater.* 42 (1994) p. 475-487.

- [50] STÖLKEN, J. S. and EVANS, A. G. A microbend test method for measuring the plasticity length scale. *Acta Materialia*. 46 (1998) p. 5109-5115.
- [51] NIX, W. D. and GAO, H. Indentation size effects in crystalline materials: A law for strain gradient plasticity. *J. Mech. Phys. Solids*. 46 (1998) p. 411-425.
- [52] FLECK, N. A., HUTCHINSON, J. W. A reformulation of strain gradient plasticity. *J. Mech. Phys. Solids*. 49 (2001) p. 2245-2271.
- [53] WEI, Y. and HUTCHINSON, J. W. Hardness trends in micron scale indentation. *J. Mech. Phys. Solids*. 51 (2003) p. 2037-2056.
- [54] HILL, R. *The Mathematical Theory of Plasticity*. London: Oxford University Press, 1950. 355 p. ISBN 0-19-850367-9.
- [55] TSUI, T.Y., ROSS, C.A., PHARR, G.M. A method for making substrate-independent hardness measurements of soft metallic films on hard substrates by nanoindentation (2003) *Journal of Materials Research*, 18 (6), pp. 1383-1391.
- [56] BULL, S.J. Modelling the hardness response of bulk materials, single and multilayer coatings (2001) *Thin Solid Films*, 398-399, pp. 291-298.
- [57] JONSSON, B., HOGMARK, S. Hardness measurements of thin films (1984) *Thin Solid Films*, 114 (3), pp. 257-269.
- [58] BURNETT, P.J., PAGE, T.F. Surface softening in silicon by ion implantation (1984) *Journal of Materials Science*, 19 (3), pp. 845-860.
- [59] HE, J.L., VEPREK, S. Finite element modeling of indentation into superhard coatings (2003) *Surface and Coatings Technology*, 163-164, pp. 374-379.
- [60] SUN, Y., BELL, T., ZHENG, S. Finite element analysis of the critical ratio of coating thickness to indentation depth for coating property measurements by nanoindentation (1995) *Thin Solid Films*, 258 (1-2), pp. 198-204.
- [61] MALZBENDER, J., DEN TOONDER, J.M.J., BALKENENDE, A.R., DE WITH, G. Measuring mechanical properties of coatings: A methodology applied to nano-particle-filled sol-gel coatings on glass (2002) *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 36 (2-3).
- [62] LICHINCHI, M., LENARDI, C., HAUPT, J., VITALI, R. Simulation of Berkovich nanoindentation experiments on thin films using finite element method (1998) *Thin Solid Films*, 312 (1-2), pp. 240-248.
- [63] HUAJIAN, G., CHENG-HSIN, C., JIN, L. Elastic contact versus indentation modeling of multi-layered materials (1992) *International Journal of Solids and Structures*, 29 (20), pp. 2471-2492.
- [64] KORSUNSKY, A.M., MCGURK, M.R., BULL, S.J., PAGE, T.F. On the hardness of coated systems (1998) *Surface and Coatings Technology*, 99 (1-2), pp. 171-183.

- [65] TSUI, T.Y., PHARR, G.M. Substrate effects on nanoindentation mechanical property measurement of soft films on hard substrates (1999) *Journal of Materials Research*, 14 (1), pp. 292-301.
- [66] JENNETT, N. M., et al. Indicoat Final Report: Determination of Hardness and Modulus of Thin Films and Coatings by Nanoindentation. National Physics Laboratory, Teddington, 2001.
- [67] FRONTINI, P. and FASCE, L. A. et al. Instrumented Indentation to Characterize Mechanical Behavior of Materials. (2011).
- [68] RANDALL, N. et al. Micro Hardness Tester (MHT) for fracture toughness determination of brittle materials. Applications Bulletin CSM Instruments Advanced Mechanical Surface Testing. (1998).
- [69] 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*. 2004, Vol. 19, no. 1.
- [70] OLIVER, W. C., PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*. 1992, Vol. 7, no. 6, p. 1564 – 1583.
- [71] TALJAT, B., PHARR, G. M. Development of pile-up during spherical indentation of elastic–plastic solids. *International Journal of Solids and Structures*. 2004, p. 3891 - 3904.
- [72] QIN, J., HUANG, Y., HWANG, K. C., SONG, J., PHARR, G. M. The effect of indenter angle on the microindentation hardness. *Acta Materialia*. 2007, Vol. 55, p. 6127–6132.
- [73] ZHIGANG WANG, BEI, H., GEORGE, E. P., PHARR, G. M. Influences of surface preparation on nanoindentation pop-in in single-crystal Mo. *Scripta Materialia*. 2011, Vol. 65, p. 469 – 472.
- [74] HERBERT, E. G., OLIVER, W. C., PHARR, G. M. Nanoindentation and the dynamic characterization of viscoelastic solids. *Journal of physics D: Applied Physics*. 2008.
- [75] HUANG, Y., ZHANG, F., HWANG, K. C., NIX, W. D., PHARR, G. M., FENG, G. A model of size effects in nano-indentation. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. 2006, Vol. 54, p. 1668–1686.
- [76] FIELD, J. S., SWAIN, M. V. A simple predictive model for spherical indentation. *J. Mater. Res*. 1993, Vol. 8, p. 297-306.
- [77] FIELD, J. S., SWAIN, M. V. Determining the mechanical properties of small volumes of material from submicrometer spherical indentations. *J. Mater. Res*. 1995, Vol. 10, p. 101-112.
- [78] CHENG, Y. T., CHENG, C. M. Scaling, dimensional analysis and indentation measurement. *Material Science and Engineering R: Reports*. 2004, Vol. 44.

- [79] WENYI YAN, CHUNG LUN PUN, SIMON, G. P. Conditions of applying Oliver-Pharr method to the nanoindentation of particles in composites. *Composites Science and Technology*. 2012, Vol. 72, p. 1147-1152.
- [80] PEREZ, C. J., VALLES, E. M., FAILLA, M. D. The effect of post-irradiation annealing on the crosslinking of high-density polyethylene induced by gamma-radiation. *Radiation Physics and Chemistry* 79, 2010, p 710–717.
- [81] KHONAKDAR, H. A., JAFARI, S. H., WAGENKNECHT, U., JECHNICHEN, D. Effect of electron-irradiation on cross-link density and crystalline structure of low- and high-density polyethylene. *Radiation Physics and Chemistry* 75, 2006, p 78–86.
- [82] ANDERSSON, L. H. U., TJERTBERG, T. The effect of different structure parameters on the crosslinking behaviour and network performance of LDPE. *Polymer* 47, 2006, p 200–210.
- [83] GHEYSAARI, D., BEHJAT, A. Radiation crosslinking of LDPE and HDPE with 5 and 10 MeV electron beams. *European Polymer Journal* 37, 2001, p. 2011–2016.
- [84] SHUKUSHIMA, S., HAYAMI, H., ITO, T., NISHIMOTO, S. Modification of radiation cross-linked polypropylene. *Radiation Physics and Chemistry* 60, 2001, p. 489–493.
- [85] OLIANI, W. L., LIMA, L. F. C. P., PARRA, D. F., DIAS, D. B., LUGAO, A. B. Study of the morphology, thermal and mechanical properties of irradiated isotactic polypropylene films. *Radiation Physics and Chemistry* 79, 2010, p. 325–328.
- [86] Keramika, kompozity, polymery, [online]. [cit. 2013-03-14]. Dostupný z WWW: <http://www.ped.muni.cz/wphy/FyzV1a/FMkomplet3.htm>.
- [87] FENG, X., BRESSEL, W. J., ZHANG, M. Role of network connectivity on the elastic, plastic and thermal behavior of covalent glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Volume 222, 1997, p. 137–143.
- [88] LEE, Y. H., Kwon, D. Measurement of residual-stress effect by nanoindentation on elastically strained (100) W. *Scripta Materialia*, Volume 49, Issue 5, 2003, p. 459–465.

SEZNAM PUBLIKACÍ AUTORA

Časopisy v databázi Web of Science

1. **Ovsik, M.**, Manas, D., Manas, M., Stanek, M., Hribova, M., Kocman, K., Samek, D., "Irradiated Polypropylene Studied by Microhardness and WAXS", 2012, Chemické listy, Volume 106, pp. S507-510. ISSN 0009-2770.
2. Manas, D.; Hribova, M.; Manas, M.; **Ovsik, M.**; Stanek, M.; Samek, D.; "The effect of beta irradiation on morphology and micro hardness of polypropylene thin layers", 2012, Thin Solid Films, Volume 530, pp. 49-52. ISSN 0040-6090.
3. Manas, M.; Manas, D.; Stanek, M.; Mizera, A.; **Ovsik, M.** Modification of polymer properties by irradiation properties of thermoplastic elastomer after radiation cross-linking. Asian Journal of Chemistry, 2013, Volume 25, Issue 9, s. 5124-5128. ISSN 09707077.

Časopisy v databázi Scopus

4. **Ovsik, M.**, Manas, D., Manas, M., Stanek, M., Kyas, K., Bednarik, M., Mizera, A. "Microhardness of HDPE influenced by Beta Irradiation", International Journal of Mathematics and Computers in Simulation, Volume 6, Issue 6, 2012, p. 566-574, ISSN 1998-0159.
5. **Ovsik, M.**, Manas, D., Manas, M., Stanek, M., Sanda, S., Kyas, K., Reznicek, M. "Microhardness of PA6 Influenced by Beta Low Irradiation Doses", International Journal of Mathematics and Computers in Simulation, Volume 6, Issue 6, 2012, p. 575-583, ISSN 1998-0159.
6. **Ovsik, M.**, Manas, D., Manas, M., Stanek, M., Bednarik, M., Kratky, P., "Effect of Beta Low Irradiation Doses on the Indentation Hardness of Glass Fiber-Filled Polypropylene", 2013, Chemické listy, Volume 107, pp. 68-70. ISSN 0009-2770.
7. Manas, D.; Manas, M.; Stanek, M.; Sanda, S.; Cerny, J.; **Ovsik, M.**; Pata, V. Wear of off - road tires evaluation. Chemické listy, 2011, roč. 105, č. 15 S. ISSUE, s. 264-266. ISSN 0009-2770.
8. Mizera, A., Manas, M., Holik, Z., Manas, D., Stanek, M., Cerny, J., Bednarik, M., **Ovsik, M.** "Properties of HDPE after Radiation Cross-Linking", International Journal of Mathematics and Computers in Simulation, Volume 6, Issue 6, 2012, p. 584-591, ISSN 1998-0159.
9. Mizera, A., Manas, M., Holik, Z., Manas, D., Stanek, M., Cerny, J., Bednarik, M., **Ovsik, M.** " Properties of Selected Polymers after Radiation

Cross-Linking“, International Journal of Mathematics and Computers in Simulation, Volume 6, Issue 6, 2012, p. 592-599, ISSN 1998-0159.

10. Cerny, J., Manas, D., Holik, Z., **Ovsik, M.**, Bednarik, M., Mizera, A., Stanek, M., Manas, M. “Wear of Heavy Industry Tires“, International Journal of Mathematics and Computers in Simulation, Volume 7, Issue 1, 2013, p. 9-16, ISSN 1998-0159.
11. Cerny, J., Manas, D., Holik, Z., **Ovsik, M.**, Bednarik, M., Mizera, A., Manas, M., Stanek, M. “ Methods of Design of Ergonomics Parts“, International Journal of Mathematics and Computers in Simulation, Volume 7, Issue 1, 2013, p. 17-24, ISSN 1998-0159.
12. Vaskova, H., Manas, D., **Ovsik, M.**, Manas, M., Stanek, M. “ Microhardness of Polyamide 12 after Crosslinking Due to Beta Radiation“, International Journal of Mathematics and Computers in Simulation, Volume 7, Issue 1, 2012, p. 83-90, ISSN 1998-0159.
13. Manas, D., Manas, M., Stanek, M., **Ovsik, M.**, Kratky, P., Javorik, J., Bednarik, M., “Microhardness of Polymers (Poly butylene Terephthalate) PBT“, 2013, Chemicke listy, Volume 107, pp. 62-63. ISSN 0009-2770.
14. Bednarik, M., Manas, D., Manas, M., Navratil, J., **Ovsik, M.**, Kyas, K., Mizera, A., “Strenght of Bonded Joints of LDPE After Surface Treatment Beta Radiation“, 2013, Chemicke listy, Volume 107, pp. 103-105. ISSN 0009-2770.
15. Kratky, P., Manas, D., Manas, M., Stanek, M., **Ovsik, M.**, Javorik, J., Bednarik, M., “Nanohardness of Polymers (Poly Propylene)“, 2013, Chemicke listy, Volume 107, pp. 139-141. ISSN 0009-2770.

Časopisy recenzované

16. **Ovsik, M.**; Maňas, D.; Šanda, Š.; Maňas, M.; Staněk, M.; Pata, V.; Hrdina, J.; Daněk, M. Měření tvrdosti vybraných technických materiálů. Strojírenská technologie, 2011, roč. 16, č. 5, s. 24-29. ISSN 1211-4162.
17. **Ovsik, M.**, Manas, D., Manas, M., Stanek, M. “Microhardness of Modified Polypropylene“, 2012, Plasty a kaučuky, Volume 49, pp. 27-29. ISSN 0322-7340.

Konference v databázi Scopus

18. **Ovsik, M.**; Manas, D.; Stanek, M.; Manas, M.; Cerny, J.; Bednarik, M.; Mizera, A. Microhardness of modified thermoplastics. In Annals of DAAAM for 2011 & Proceedings of the 22nd International DAAAM Symposium "Intelligent Manufacturing & Automation: Power of

- Knowledge and Creativity". Vienna: DAAAM International Vienna, 2011, s. 1187-1188. ISBN 978-3-901509-83-4.
19. **Ovsik, M.**, Manas, D., Manas, M., Stanek, M., Kyas, K., Bednarik, M., Mizera, A. "Effect of Beta Irradiation on the Microhardness of HDPE," in Proc. 16th WSEAS International Conference on Circuits & Systems, Kos Island, Greece, 2012, pp. 285-288. ISBN 978-1-61804-108-1.
 20. **Ovsik, M.**, Manas, D., Manas, M., Stanek, Sanda, S., M., Kyas, Reznicek, M. "Effect of Beta Low Irradiation Doses on the Microhardness of PA6," in Proc. 16th WSEAS International Conference on Circuits & Systems, Kos Island, Greece, 2012, pp. 289-293. ISBN 978-1-61804-108-1.
 21. Stanek, M.; Manas, D.; Manas, M.; **Ovsik, M.**; Skrobak, A.; Krumal, M. Thermal Effects on Metals at Plasma Cutting. In Annals of DAAAM for 2011 & Proceedings of the 22nd International DAAAM Symposium "Intelligent Manufacturing & Automation: Power of Knowledge and Creativity". Vienna: DAAAM International Vienna, 2011, s. 0159-0160. ISBN 978-3-901509-83-4.
 22. Kyas, K.; Stanek, M.; Manas, D.; Manas, M.; **Ovsik, M.**; Skrobak, A.; Krumal, M. Thermal Effects on Steels at Flame Cutting. In Annals of DAAAM for 2011 & Proceedings of the 22nd International DAAAM Symposium "Intelligent Manufacturing & Automation: Power of Knowledge and Creativity". Vienna: DAAAM International Vienna, 2011, s. 0737-0738. ISBN 978-3-901509-83-4.
 23. Manas, D.; Stanek, M.; Manas, M.; **Ovsik, M.**; Pata, V.; Cerny, J. Thermal Effects on Steels at Laser Cutting. In Annals of DAAAM for 2011 & Proceedings of the 22nd International DAAAM Symposium "Intelligent Manufacturing & Automation: Power of Knowledge and Creativity". Vienna: DAAAM International Vienna, 2011, s. 0413-0414. ISBN 978-3-901509-83-4.
 24. Manas, D.; Stanek, M.; Manas, M.; **Ovsik, M.**; Pata, V.; Cerny, J. Visualisation of Tire Tread Behaviour at Wear Process. In Annals of DAAAM for 2011 & Proceedings of the 22nd International DAAAM Symposium "Intelligent Manufacturing & Automation: Power of Knowledge and Creativity". Vienna: DAAAM International Vienna, 2011, s. 0415-0416. ISBN 978-3-901509-83-4.
 25. Manas, D.; Hribova, M.; Manas, M.; Stanek, M.; **Ovsik, M.** The Effect of Beta Irradiation on Morphology and Microhardness Polypropylene thin Layers. Size - Strain VI, 2011.
 26. Vaskova, H., Manas, D., **Ovsik, M.**, Manas, M., Stanek, M. "Instrumented Microhardness Test and Raman Spectroscopy Analyses of Beta-Irradiated Polyamide 12," in Proc. 16th WSEAS International Conference on Circuits

- & Systems, Kos Island, Greece, 2012, pp. 329-332. ISBN 978-1-61804-108-1.
27. Cerny, J., **Ovsik, M.**, Bednarik, M., Mizera, A., Manas, D., Manas, M., Stanek, M. "Modern Methods of Design of Ergonomics Parts," in Proc. 16th WSEAS International Conference on Circuits & Systems, Kos Island, Greece, 2012, pp. 321-324. ISBN 978-1-61804-108-1.
 28. Cerny, J., **Ovsik, M.**, Bednarik, M., Mizera, A., Manas, D., Manas, M., Stanek, M. "Tire Wear of Technical Vehicle," in Proc. 16th WSEAS International Conference on Circuits & Systems, Kos Island, Greece, 2012, pp. 325-328. ISBN 978-1-61804-108-1.
 29. Mizera, A., Manas, M., Manas, D., Stanek, M., Cerny, J., Bednarik, M., **Ovsik, M.** "Properties of Polymers after Radiation Cross-linking," in Proc. 16th WSEAS International Conference on Circuits & Systems, Kos Island, Greece, 2012, pp. 303-306. ISBN 978-1-61804-108-1.
 30. Mizera, A., Manas, M., Manas, D., Stanek, M., Cerny, J., Bednarik, M., **Ovsik, M.** "Modification of Polymer Properties by Irradiation, Properties of HDPE after Radiation Cross-linked," in Proc. 16th WSEAS International Conference on Circuits & Systems, Kos Island, Greece, 2012, pp. 299-302. ISBN 978-1-61804-108-1.

Mezinárodní konference

31. **Ovsík, M.**; Zmekov, M.; Maňas, D.; Maňas, M.; Staněk, M. Možnosti měření mikrotvrdomosti polymerů. In VIII. Mezinárodní nástrojářská konference ITC 2011. Zlín : Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2011, s. 1-8. ISBN 978-80-7454-026-4.

CV AUTORA

Osobní údaje

Jméno a příjmení, tituly: Martin Ovsík, Ing.
Datum a místo narození: 6. března 1986, Uherské Hradiště
Bydliště: Košíky 80, 687 04 Traplice
Telefon: +420 725 575 819
E-mail: ovsik@ft.utb.cz
Státní příslušnost: ČR

Školní vzdělání

9/2010 – dosud UTB ve Zlíně, Fakulta technologická
doktorský studijní program: Procesní inženýrství
studijní obor: Nástroje a procesy

9/2008 – 6/2010 UTB ve Zlíně, Fakulta technologická
magisterský studijní program: Procesní inženýrství
studijní obor: Výrobní inženýrství
zakočeno: titul Ing. s vyznamenáním

9/2005 – 6/2008 UTB ve Zlíně, Fakulta technologická
bakalářský studijní program: Procesní inženýrství
studijní obor: Technologická zařízení
zakočeno: titul Bc. s vyznamenáním

9/2001 – 6/2005 Střední průmyslová škola, Zlín
obor: Strojírenství
zaměření: počítačové CAD/CAM
zakočeno: maturitní zkouška

Pracovní zkušenosti

1/2011 – dosud UTB ve Zlíně, Fakulta aplikované informatiky,
Centrum bezpečnostních, informačních a
pokročilých technologií (CEBIA – Tech)
pozice: Ph.D. student, člen výzkumného týmu
Aplikace inženýrské informatiky
náplň práce: výzkumná činnost, spolupráce
s průmyslem

9/2010 – dosud

UTB ve Zlíně, Fakulta technologická, Ústav výrobního inženýrství

pozice: lektor – externista

náplň práce: vedení diplomových a bakalářských prací, příprava a výuka cvičení odborných předmětů Nauka o materiálech I, II, Aplikovaná mechanika, Technické kreslení I, II, Strojírenská technologie

Pedagogická činnost

Nauka o materiálech I, II, Aplikovaná mechanika, Technické kreslení I, II, Počítačová podpora konstrukce, Strojírenská technologie

Znalosti a dovednosti

Anglicky – aktivně

Software (CATIA, Inventor, Autocad, Moldflow plastic inside, Cadmould, Cosmos DesignStar)

Členství

Akademický senát Fakulty technologické Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně (člen ekonomické komise)

Studentská komora Rady vysokých škol v Praze (člen ekonomické komise)

