

Měření mikrotvrdosti modifikovaných polymerů

Bc. Jiří Kovář

Diplomová práce
2015



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav výrobního inženýrství
akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jiří Kovář**
Osobní číslo: **T13685**
Studijní program: **N3909 Procesní inženýrství**
Studijní obor: **Konstrukce technologických zařízení**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Měření mikrotvrlosti modifikovaných polymerů**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracovat literární studii na dané téma.
2. Příprava zkušebních těles pro experimentální část.
3. Provedení experimentu.
4. Vyhodnocení naměřených výsledků.

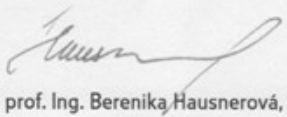
Rozsah diplomové práce:
Rozsah příloh:
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**
Seznam odborné literatury:
Dle doporučení vedoucího DP.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Martin Ovsík, Ph.D.**
Ústav výrobního inženýrství
Datum zadání diplomové práce: **30. ledna 2015**
Termín odevzdání diplomové práce: **13. května 2015**

Ve Zlíně dne 30. ledna 2015


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




prof. Ing. Berenika Hausnerová, Ph.D.
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užit své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně

.....

²¹ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²¹ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě díla vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacího zařízení (školní dílo).

²¹ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užit či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlídá k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá měřením mikrotvrlosti modifikovaných polymerů, respektive lineárního Polyethylenu, za pomoci Instrumentované vnikací zkoušky tvrdosti - DSI. Pro zkoušená tělíška byla použita modifikace radiačního β záření ve firmě BGS Beta - Gamma - Service GmbH & Co. Vzorky polymeru byly ozařovány různými dávkami ozáření. Výsledné naměřené mechanické vlastnosti se porovnaly s neozářeným materiálem. Dále se vyhodnotily vlastnosti získaného ozářeného komoditního materiálu s jinými konstrukčními materiály.

Klíčová slova:

PE, polymer, β záření, mikrotvrlost, Vickers, indentace, DSI

ABSTRACT

The thesis deals measurement of microhardness modified polymers, especially Linear Polyethylen, for using Instrumented indentation test of hardness - DSI. For measured samples were used modification β radiation in company BGS Beta - Gamma - Service GmbH & Co. Polymer samples were radiated by different type of size radiation. The resulting measured mechanical properties were compared with unirradiated samples of material. Then properties of the best radiated material were evaluated with other construction materials.

Keywords:

PE, polymer, β radiation, microhardness, Vickers, indentation, DSI

Chtěl bych poděkovat vedoucímu své diplomové práce Ing. Martinu Ovsíkovi, Ph.D. za všechny cenné rady a připomínky, kterým směrem by se měla má práce ubírat.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	11
I TEORETICKÁ ČÁST	13
1 ZÁKLADNÍ POJMY A TŘÍDĚNÍ POLYMERŮ	14
1.1 HISTORIE A ROZVOJ POLYMERŮ.....	14
1.1.1 Celosvětová situace ve výrobě plastů	15
1.2 TŘÍDĚNÍ POLYMERŮ DLE RŮZNÝCH HLEDISEK	16
1.2.1 Aplikace	16
1.2.2 Teplotní chování.....	17
1.2.3 Nadmolekulární struktura.....	17
1.2.4 Dělení dle přísad	18
1.2.5 Polarita	19
1.2.6 Původ.....	19
1.3 ZÁKLADNÍ REAKCE.....	19
1.3.1 Polymerace	19
1.3.2 Polyadice	19
1.3.3 Polykondenzace.....	20
2 POLYETHYLEN	21
3 MODIFIKACE VLASTNOSTÍ POLYMERŮ	23
3.1 SÍŤOVÁNÍ POLYMERŮ	23
3.2 IONIZUJÍCÍ ZÁŘENÍ.....	24
3.2.1 Polymery radiačně síťované.....	25
4 VLASTNOSTI POLYMERŮ, JEJICH NORMALIZACE A ZKOUŠENÍ	27
4.1 ZÁKLADNÍ MECHANICKÉ VLASTNOSTI.....	27
5 ZKOUŠKY TVRDOSTI	29
5.1 TVRDOST PODLE BRINELLA.....	31
5.1.1 Podmínky zkoušky tvrdosti podle Brinella	32
5.2 TVRDOST PODLE VICKERSE	33
5.2.1 Podmínky zkoušky tvrdosti podle Vickerse.....	34
5.3 TVRDOST PODLE ROCKWELLA.....	35
5.3.1 Podmínky zkoušky tvrdosti podle Rockwella.....	35
5.3.2 Normalizované druhy zkoušek.....	36
5.4 TVRDOST PODLE KNOOPA	36
5.4.1 Podmínky zkoušky tvrdosti podle Knoopu	38
5.5 TVRDOST PODLE BERKOVICHE	39
5.5.1 Podmínky zkoušky tvrdosti podle Berkoviche	39
5.6 MIKROTVRDOST	39
5.6.1 Mikrotvrdomost polymerních materiálů	40
5.6.2 Porovnání mikrotvrdomosti polymerů a kovů	40
6 INSTRUMENTOVANÁ VNIKACÍ ZKOUŠKA TVRDOSTI – DSI	42

6.1	PRINCIP METODY	42
6.2	STANOVENÍ VÝSLEDKŮ DSI ZKOUŠKY	43
6.2.1	Tvrdość podle Martense, HM_s	43
6.2.2	Vtisková tvrdość H_{IT}	43
6.2.3	Vtiskový modul E_{IT}	44
6.2.4	Vtiskové tečení	45
6.2.5	Vtisková relaxace	45
6.2.6	Plastická a pružná část práce vnikacího procesu	46
II	PRAKTICKÁ ČÁST	48
7	SHRNUTÍ TEORETICKÉ ČÁSTI A CÍLE PRAKTICKÉ ČÁSTI DIPLOMOVÉ PRÁCE	49
7.1	STANOVENÉ PARAMETRY PRO MĚŘENÍ METODOU DSI	49
8	PŘÍPRAVA ZKOUŠENÝCH VZORKŮ	50
8.1	VSTŘIKOVACÍ PODMÍNKY	50
8.2	SÍŤOVÁNÍ	52
8.3	ZKUŠEBNÍ TĚLESA	52
9	MĚŘENÍ MIKROTVRDOŚTI	54
9.1	PARAMETRY ZKOUŠKY	54
9.2	MĚŘÍCÍ PŘÍSTROJ	54
10	ZHODNOCENÍ NAMĚŘENÝCH DAT	56
10.1	VÝSLEDKY PŘI ZATÍŽENÍ 0,5 N	57
10.1.1	Indentanční křivky (závislost hloubky vtisku P_d na čase t a zatěžující síly F_N na hloubce vtisku P_d)	57
10.1.2	Vtisková tvrdość H_{IT}	59
10.1.3	Vtiskový modul E_{IT}	59
10.1.4	Vtiskové tečení - creep - C_{IT}	60
10.1.5	Tvrdość dle Vickerse - HV	61
10.1.6	Porovnání jednotlivých složek deformační práce vnikacího procesu	63
10.1.7	Koeficient zpětné deformace - η_{IT}	64
10.2	VÝSLEDKY PŘI ZATÍŽENÍ 1 N	65
10.2.1	Indentanční křivky (závislost hloubky vtisku P_d na čase t a zatěžující síly F_N na hloubce vtisku P_d)	65
10.2.2	Vtisková tvrdość H_{IT}	67
10.2.3	Vtiskový modul E_{IT}	68
10.2.4	Vtiskové tečení - creep - C_{IT}	69
10.2.5	Tvrdość dle Vickerse - HV	70
10.2.6	Porovnání jednotlivých složek práce vnikacího procesu	71
10.2.7	Koeficient zpětné deformace - η_{IT}	72
11	POROVNÁNÍ A DISKUZE VÝSLEDKŮ	73
11.1	DISKUZE VÝSLEDKŮ V ZÁVISLOSTI NA RŮZNÉM ZATÍŽENÍ	73
11.2	POROVNÁNÍ OZÁŘENÉHO LINEÁRNÍHO PE S JINÝMI MATERIÁLY	77
	ZÁVĚR	80
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	82
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	85
	SEZNAM OBRÁZKŮ	87

SEZNAM TABULEK.....	89
SEZNAM PŘÍLOH.....	90

ÚVOD

Rozvoj chemického průmyslu se datuje od 19. století a to výrobou anorganických chemikálií. První polymery se objevily před první světovou válkou (bakelit). Vývojem techniky se sortiment polymerů rozšiřoval, což si vyžádalo přínos nových typů. Také rozšiřující se technologie a způsoby zpracování usilují o zvětšení kapacit a zvýšení efektivnosti výroby.

V současnosti jsou klasické materiály (keramika, sklo, kov) nahrazovány polymerními materiály především ve strojírenství, elektrotechnice a potravinářském průmyslu. Vlivem toho jsou stále větší nároky na vlastnosti (mechanické a fyzikální), zpracovatelnost a cenovou dostupnost.

V České republice se řadí plastikářský i gumárenský průmysl k jedné z nejvýznamnějších oblastí. Průmysl zpracování polymerů má zde bohatou tradici a mnoho celosvětových inovačních vynálezů.

Slovem polymer označujeme makromolekulární látky, jež se skládají z dlouhé lineární řady vzájemně spojených atomů, které mohou být přerušeny např. větvením.

Polymery se dělí s ohledem na jejich vlastnosti a cenu do tří skupin (standardní, konstrukční a vysoce výkonné). Proto je základem volit materiál dle použití a konstrukční složitosti dílce. Tímto se dostáváme k otázce, zda není vhodné běžné komoditní materiály modifikovat a získat zlepšené vlastnosti. Jednou z možností, jak docílit zlepšených vlastností a kvality materiálu, je použití dodatečného ozařování. Toto ozařování máme trojího typu (záření alfa, beta, gama). Pro polymerní materiály jsou převážně používána záření beta a gama. Hlavní rozdíl mezi oběma zářeními spočívá ve schopnosti proniknout do určité hloubky a intenzitě dávky ozáření.

Důležitou částí práce je vnikací zkouška pro stanovení tvrdosti DSI - Depth Sensing Indentation. Metoda se proti jiným typům měření tvrdosti vyznačuje monitorováním zatížení a hloubky vtisku. Stanovení výsledků je v podstatě stejné jako u konvenčních metod, avšak navíc se zjišťuje vtiskový modul a pružně-plastická tvrdost. Výhodou metody je výpočet výsledků bez optického proměřování vtisku.

Diplomová práce je rozdělena na dvě části. V první teoretické části je práce zaměřena na rozebrání dané problematiky pro lepší pochopení tématu (polymery, vlastnosti polymerů, zkoušky). Dále popisuje nejpoužívanější metody pro měření tvrdosti, hlavně pak

stanovení výsledků Instrumentované vnikací zkoušky tvrdosti DSI, které budou potřebné pro praktickou část.

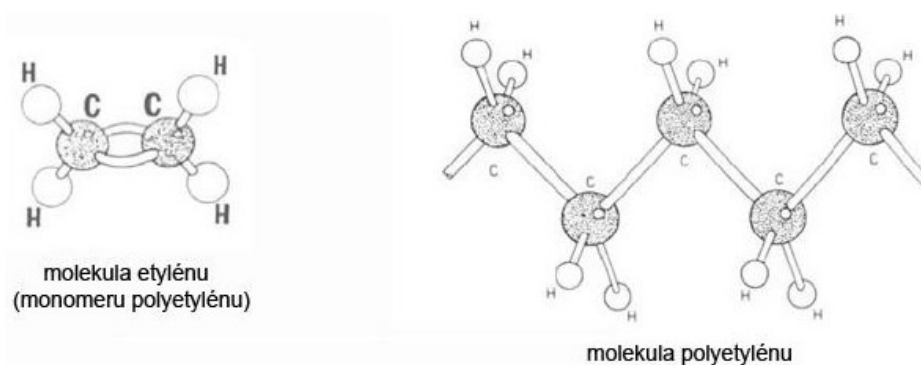
Praktická část práce se zabývá popisem přípravy zkušebních těles z daného materiálu lineárního Polyethylenu (vstřikování, ozařování) a jejich následného měření mikrotvrdomosti. Poté se naměřená data vyhodnotí a bude zkoumán vliv záření na mechanické vlastnosti polymeru. Při měření zkoušky mikrotvrdomosti budou použita dvě různá zatížení. Závěrem dojde k porovnání zlepšených vlastností lineárního Polyethylenu (LLDPE) s konstrukčními materiály.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 ZÁKLADNÍ POJMY A TŘÍDĚNÍ POLYMERŮ

Jako polymer označujeme všechny makromolekulární látky přírodní nebo syntetické. Jednotlivé články řetězců jsou značeny jako mery (např. $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$) na rozdíl od monomeru (např. $\text{CH}_2=\text{CHCl}$). Monomery jsou nízkomolekulární sloučeniny, které umožňují vzájemným spojováním dvou nebo několika vazebných míst ve svých molekulách vytvářet polymery. Jestliže monomer obsahuje pouze dvě místa (funkce) schopná vytvořit kovalentní chemickou vazbu, vznikají polymery lineární. Při větším počtu funkcí se mohou vytvářet polymery rozvětvené nebo prostorově zesítěné. [1, 2, 7]

Základní stavební (monomerní) jednotka charakterizuje chemickou strukturu polymeru, ta nejvýznamněji rozhoduje o jeho fyzikálních, chemických a mechanických vlastnostech. Mimo látek polymerní povahy obsahují plasty ještě další aditiva (příspěvky), jejichž účelem je dosáhnout specifické úpravy vlastností. [1,2,7]



Obr. 1. Příklad struktury molekuly ethylénu a polyethylénu [3]

1.1 Historie a rozvoj polymerů

Počátky rozvoje chemického průmyslu spadají do 19. století, kdy se začala rozmáhat výroba anorganických chemikálií. Ke zrychlení jeho tempa došlo počátkem 20. století, což souvisí s celkovým rozvojem techniky a zejména se vzrůstem těžby uhlí v Německu, Anglii, Francii a později i v USA. Uhlí přestalo být pouze spalováno a stalo se významnou surovinou za současného komplexního využívání produktů karbonizace uhlí. [4, 23]

První plasty se objevily ve větším množství na trhu teprve několik let před první světovou válkou. Nejdříve to byl bakelit - fenolformaldehydová pryskyřice. [4, 23]

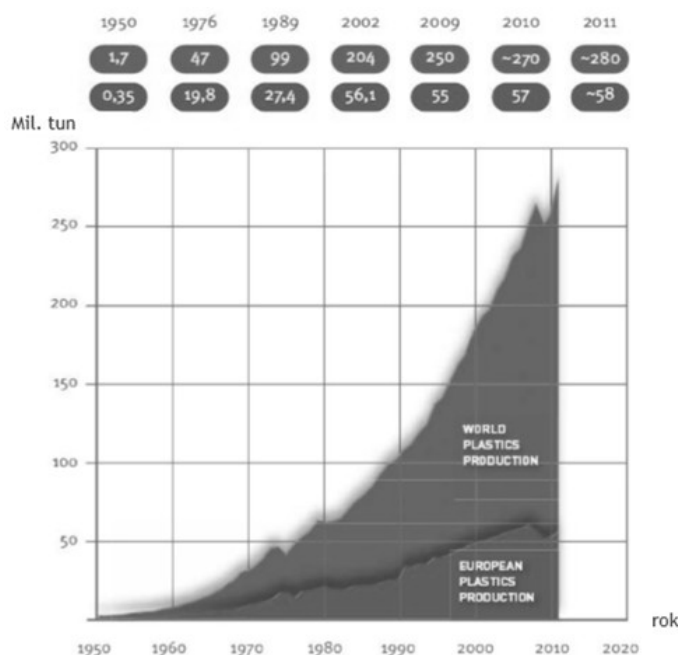
S rozvojem techniky se sortiment polymerů značně rozšiřoval. Na trh přicházejí stále nové typy a ve zpracovatelských závodech je o ně velký zájem. Stále se rozšiřující

výrobní závody usilují o komplexní využití produktů, o zvětšení kapacit a o stálé zvyšování efektivity výroby. [4, 23]

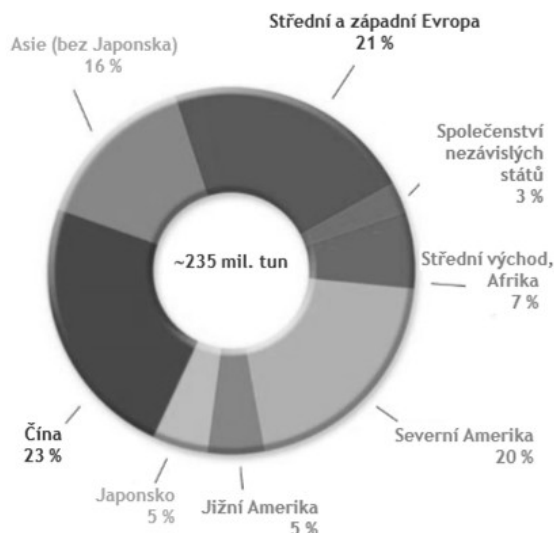
Pojem „makromolekulární látka“ nebo polymer poprvé definoval roku 1922 H. Staudinger, a to jako látku, jejíž molekuly obsahují více než 1000 atomů. Tato hranice byla stanovena poměrně nízko a na základě dnešních poznatků se považují za makromolekulární ty látky, jejichž relativní molekulová hmotnost je nižší než 10 000. Tedy délka těchto řetězců může být různá, ale pro komerční polymerní řetězce se uvádí od 1000 do 10 000 těchto methylenových skupin. [4, 23]

1.1.1 Celosvětová situace ve výrobě plastů

V současnosti se světová produkce plastů pohybuje okolo 280 milionů tun ročně. Klasické materiály jsou nahrazovány plastickými hmotami zejména ve strojírenství, stavebnictví, elektrotechnice a potravinářském průmyslu. Světová produkce plastů ročně stále roste, příkladem je rok 2012, který oproti předešlému roku zaznamenal nárůst přibližně o 3 %. [29]



Obr. 2. Produkce plastů v letech 1950 - 2011 [5]



Obr. 3. Celosvětová produkce plastů [5]

1.2 Třídění polymerů dle různých hledisek

Polymery se třídí dle mnoha různých hledisek (např. aplikace, chování za působení teploty, nadmolekulární struktury, druhu přísad, polarity a původu).

1.2.1 Aplikace

Podle aplikace dělíme polymery do tří skupin na plasty **standardní**, **konstrukční**, **vysoko výkonné**. Toto rozdělení lze vidět v *Tab. 1*. Nejvyšším zástupcem jsou plasty vysoko výkonné, jejich nevýhodou je ovšem vysoká nákupní cena. Proto je vhodné volit materiál dle použití a konstrukční složitosti dílce.

Tab. 1. Klasifikace plastů dle aplikace

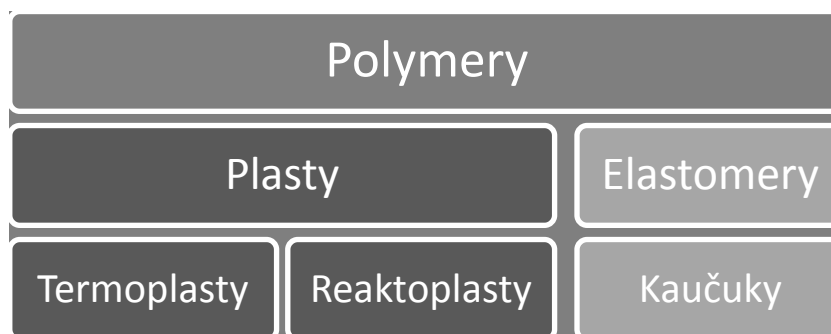
Skupina	Zástupce
Standardní plasty (<100°C)	Polyofeliny (PP, PE), polystyrénové hmoty (PS), polyvinylchlorid (PVC)
Konstrukční plasty (100°C-150°C)	Polyamid (PA), polykarbonát (PC), polyoximetylén (POM), polymethylmetakrylát (PMMA), akrylonitril-butadien-styren (ABS), polyuretan (PU)
Vysoce výkonné plasty (>150°C)	Polysulfon (PSU), polyfenylénsulfid (PPS), polytetrafluoretylén (PTFE), polyimidy (PI)

1.2.2 Teplotní chování

Plasty se člení na **termoplasty** a **reaktoplasty**. Další skupinou spadající mezi polymery jsou **elastomery**.

Termoplast se vyznačuje tím, že lze opakovaně ohřevem převést do stavu taveniny nebo viskózního toku a ochlazením tuhne při teplotách, které jsou charakteristické pro daný druh termoplastu. Tato vlastnost je základem recyklační technologie termoplastů.

Na rozdíl od termoplastů, reaktoplasty procházejí při zpracovatelském procesu chemickou reakcí a účinkem tepla, záření nebo síťovacích činidel vytvářejí husté, prostorově zesíťované struktury, v nichž jsou původní molekuly vzájemně spojovány kovalentními vazbami. Tento proces je nazýván vytvrzování. U kaučuků je to zase vulkanizace. Reaktoplast ve vytvrzeném stavu nelze znovu roztavit a rozpustit. Recyklace u reaktoplastů je proto mnohem obtížnější než u termoplastů a vyžaduje odlišné postupy. [7]



Obr. 4. Dělení polymerů podle chování při zahřívání nebo ochlazování

Historie elastomerů je nevyhnutelnou součástí celého vývoje polymerního průmyslu. Elastomery jsou plastické hmoty vyznačující se vysokou elasticitou, mohou se roztahovat a vracet do původního stavu. Elastomery na bázi termoplastů neprocházejí chemickou změnou struktury. Proces měknutí a následného tuhnutí lze opakovat z teoretického hlediska bez omezení, probíhá zde pouze děj fyzikální. [6, 3, 17]

1.2.3 Nadmolekulární struktura

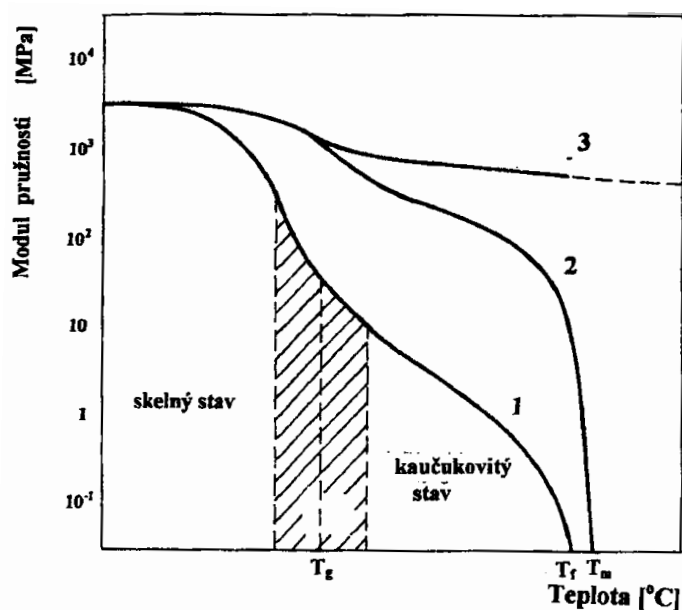
Jedná se o stupeň uspořádanosti, kdy nadmolekulární struktura je nadřazena makromolekulám.

a) **amorfní polymery** (sklovitý, neuspořádané) - nejnižší stupeň uspořádanosti, klubka molekul (10 - 20 nm), vyšší forma svazky.

b) **krystalické polymery** (vysoce uspořádané) - základní lamely nebo fibrily, případně skládáním sférolity (oblasti struktury III. řádu - až mm).

Mezi amorfni polymery řadíme např. PMMA, PS, PC, SAN. Vlivem nízkého indexu lomu (1,4 - 1,6) jsou průhledné, resp. čiré (92 % propustnosti světla) nebo transparentní. Amorfni polymery jsou zpracovatelné do teploty skelného přechodu. [3, 8]

Krystalizující polymery nemají v reálných podmínkách technologického zpracování možnost dokonalé krystalizace, tzn., že krystalizace se nezúčastní veškerá polymerní hmota, ale krystalizuje jen určitá procentuální část polymeru. Část takového polymeru zkrystalizuje, ale zbylá zůstane v amorfni stavu. Mluvíme proto o tzv. **semikrystalických polymerech**. Míra uspořádanosti ve struktuře se vyjadřuje tzv. stupněm krystalinity. Stupeň krystalinity udává relativní podíl krystalické oblasti ve hmotě. Zástupci semikrystalických polymerů jsou PE, PP, PA, PTFE, POM atd. Zpracovatelská oblast je do teploty tání T_m . [3]



Obr. 5. Schematické průběhy závislosti modulu pružnosti na teplotě [7]

1 - amorfni, 2 - semikrystalické, 3 - síťované

1.2.4 Dělení dle přísad

Mezi nejdůležitější přísady polymerů patří stabilizátory, změkčovadla, síťovací činidla, barvicí činidla a plniva. Stabilizátory (tepelné, světelné, radiační, biologické, anti-oxidanty, antiozonanty aj.) udržují vlastnosti na původních hodnotách během zpracování, skladování a použití. Změkčovadla upravují zpracovatelnost, ohebnost, mrazuvzdornost

ap. Barvicí činidla zajišťují estetické vlastnosti daných výrobků (barviva a pigmenty). Cílem plniv (saze, uhličitán vápenatý aj.) je zlepšit mechanické vlastnosti, některé fyzikální vlastnosti, nebo zpevnění plastu. Síťovými činidly se vytvrzují pryskyřice, např. nenasyčené polyestery, epoxidy. [7]

1.2.5 Polarita

Chování v elektrickém poli (vyplývá z různé afinity elektronu v kovalentní vazbě - souvisí s elektroizolačními vlastnostmi, zvyšuje se i navlhavost): [8]

- **polární** (osamocené dipóly - PA),
- **nepolární** (vykompenzují se, dipóly symetrické - PTFE, PE, PS).

1.2.6 Původ

Nebo bychom mohli říct dle výchozích surovin:

- a) přírodní,
- b) syntetické.

1.3 Základní reakce

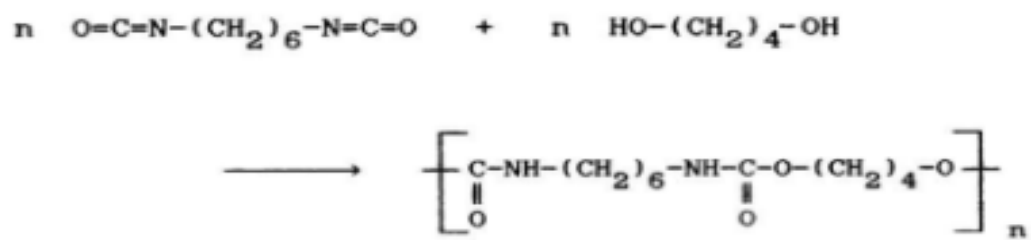
Syntetické polymery vznikají třemi typy chemických reakcí: polymerací, polyadící a polykondenzací. Jedná se v podstatě o velmi jednoduché chemické reakce, které se mnohokrát opakují, takže původní nízkomolekulární sloučenina monomer přechází ve vysokomolekulární látku zvanou polymer. [3, 9]

1.3.1 Polymerace

Polymerace je řetězová chemická reakce o velkém počtu molekul monomeru, při níž vznikají dlouhé makromolekuly polymeru. Při této reakci se nevytváří vedlejší produkty, chemické složení monomeru je stejné jako chemické složení polymeru. [9]

1.3.2 Polyadice

Reakce molekul sloučeniny, které obsahují násobné vazby, nebo jsou tvořeny kruhy s malým počtem členů. Mohou být mimo vzájemné spojování (řetězení) schopny adičních reakcí se sloučeninami, jejichž molekuly obsahují vhodné funkční skupiny. Mají-li tyto sloučeniny ve svých molekulách alespoň dvě funkční skupiny, může mnohonásobnou adicí vzniknout polymer. Takové reakci proto říkáme polyadice. [9]



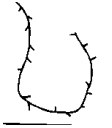


Obr. 6. Příklad vzniku polyuretanů z diizokyanátu a glykolů [9]

1.3.3 Polykondenzace

Polykondenzace je reakce, během níž vzniká ze dvou nízkomolekulárních látek polymer a nějaká jiná nízkomolekulární látka. Většinou je to voda. [9]

Tab. 2. Molekulová struktura a vlastnosti různých stupňů Polyethylenu [34]

Typ PE	Molekulová struktura (schéma)	Stupeň větvení na 1000 C-atomů	Stupeň krystalinity [%]	Tání (rozsah krystalizace) [°C]	Hustota [g/cm ³]	Pevnost	Prodloužení, tuhost	Max. teplota použití [°C]
PE-LD		vysoký, 20-40 dlouhé a krátké řetězové větve	40 - 55	100 - 110 (80 - 95)	0,915 - 0,935	malá	vysoká	cca. 90
PE-LLD		střední, 15-30 krátké řetězové větve na 6 C-atomů	55 - 65	120 - 130 (105 - 115)	0,92 - 0,94	střední	střední, místy velmi vysoká	cca. 95
PE-HD		malý, 1-10 krátké řetězové větve na 1-2 C-atomů	70 - 75	125 - 135 (115 - 120)	0,93 - 0,97	vysoká	nízká	cca. 100

Polyethylen se průmyslově používá na výrobu sáčků, cedníků, nádoby odolné proti kyselinám a hydroxidům, hadice, instalační zařízení a hračky.

3 MODIFIKACE VLASTNOSTÍ POLYMERŮ

Pod pojmem modifikace polymerů si můžeme představit velký počet způsobů přeměn polymerů, jak fyzikálních, tak chemických. Tyto přeměny se provádějí za účelem získání nových vlastností polymerního materiálu. Se stoupajícími nároky na vlastnosti polymerů, nám stoupá i význam uplatnění v různých oblastech použití.

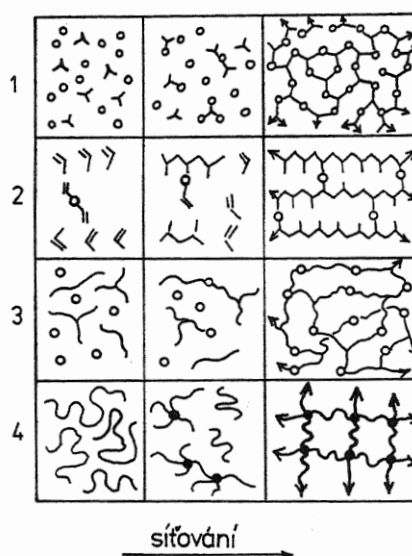
Základní způsoby modifikace: [9]

- fyzikální – mechanické smíšení dvou a více polymerů,
- mechanochemická – mechanickou cestou, např. hnětením, vzniknou u polymerních řetězců reaktivní úseky, které se mohou propojit nebo reagovat s přítomným monomerm schopným polymerace,
- chemická – vzniká chemickou reakcí účinných látek s reaktivními skupinami polymerních řetězců.

3.1 Sít'ování polymerů

Tímto pojmem se rozumí vzájemné spojování řetězců polymeru za vzniku prostorové sítě. Vzhledem k značné délce makromolekulárního řetězce stačí přídavek malého množství sít'ovacího činidla, aby molekulová hmotnost polymeru vzrostla nekonečně.

Sesít'ováním polymery ztrácejí rozpustnost (v rozpouštědlech bobtnají, tzn. zvětšují svůj objem), tavitelnost a termoplasticitu. Naopak získávají tvarovou stálost při vyšších teplotách, někdy i vyšší odolnost vůči chemikáliím. Čím dojde u polymeru k hustějšímu sesít'ování, tím obtížněji do něj mohou vnikat nízkomolekulární látky, a tím více klesá bobtnavost a navlhavost. [9]

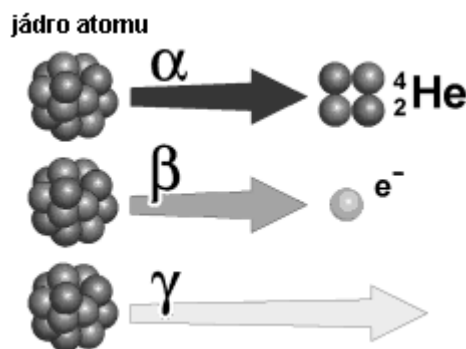


Obr. 8. Schéma vzniku sítě [26]

1 – polykondenzace/polyadice nízkomolekulárních látek, 2 – síťující kopolymerace typu styren-divinylbenzen, 3 – spojování reaktivně konečných předpolymerů, zpravidla polyadiční reakcí, 4 – nahodilé sesíťování vysokomolekulárních polymerů

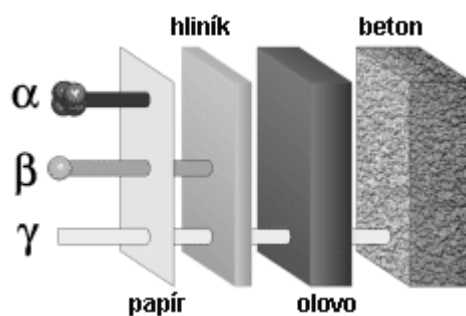
3.2 Ionizující záření

- **záření alfa** - je tvořeno jádry helia, které tvoří dva protony a dva neutrony. Záření alfa může být úplně zastaveno již pouhým listem papíru nebo tenkou vrstvou naší pokožky. Pohyb alfa částic je poměrně pomalý, ale za to mají silné ionizační účinky na okolí.
- **záření beta** - tvoří jej elektrony (β^-) nebo pozitrony (β^+) provázené přeměnami radioaktivních prvků. Jejich pohyb je rychlejší a nesou kladný nebo záporný náboj. Jejich pohyb může být ovlivněn elektrickým polem. Elektrony jsou pronikavější než u α -částic. Mohou proniknout vrstvou vody o tloušťce 1 až 2 cm. Beta záření zastaví vrstva kovu o tloušťce 1 mm.
- **záření gama** - jedná se o fotonové záření s čárovým spektrem, které je vysíláno atomovými jádry při radioaktivních a jiných jaderných a subjaderných dějích. Paprsky tohoto záření mohou proniknout i lidským tělem. Naopak silná stěna betonu či olova může záření pohltnout. [25, 29]



Obr. 9. Druhy ionizujících záření [25]

Sítování polymerů provádíme nejčastěji beta nebo gama zářením. Interakcí záření s polymerem vzniknou polymerní radikály (rozpad vazeb C-H), díky rekombinaci v řetězci vytvoří síť a to tak, že se spojí dva volné radikály mezi sousedními řetězci za vzniku vazby C-C. U těchto jejich účinků odpovídajících ionizujících záření se jedná buď o elektromagnetické vlny (záření gama) nebo o částicové záření (beta záření). Vlivem vazebných technologií dojde u polymerních materiálů k radiačnímu sesítování, které určuje v první řadě dávka ozáření, a ta změní vlastnosti materiálu. Tedy hlavní rozdíl mezi oběma zářeními spočívá: a) ve schopnosti, jak proniknou materiálem; b) v intenzitě dávky ozáření. [28]



Obr. 10. Propustnost jednotlivých typů ionizujícího záření [25]

3.2.1 Polymery radiačně sítované

U β záření se pracuje s vysokými hodnotami dávek ozáření, avšak s omezenou hloubkou. Na druhé straně záření gama má schopnost proniknout do velkých hloubek materiálu při nízkých dávkách ozáření. Při sítování polymerních materiálů jsou potřeba relativně vysoké dávky záření. Proto se dnes používá převážně elektronové β záření. Hlavní oblastí použití γ záření je radiační sterilizace u zdravotnických produktů a potravin. Stále více se však používá i pro sítování polymerů, neboť poskytuje oproti elektronovému

zářeni výhody z hlediska větší hloubky proniknutí, například u složitých objemných tvarových dílů. [28]

Podle oblasti použití výrobků je rozhodující výběr materiálu. Pokud k tomu využijeme technologie radiačního síťování, můžeme dostat výrobky s technickými výhodami a ekonomickými zisky. U výrobků z termoplastů, elastomerů a termoplastických elastomerů se radiační síťování využívá průmyslově. [28]

Vlivem radiačního síťování se mění tyto mechanické vlastnosti plastů: [28]

- zvýšení pevnosti (zejména z dlouhodobého hlediska)
- zvýšení modulu
- zvýšení tvrdosti
- redukce studeného tečení - (creepu)
- pokles poměrného prodloužení při přetržení (tažnosti)
- vylepšení meze únavy (při střídavém ohybu)
- vylepšení povrchové pevnosti vůči otiskům a nespojitosti vstřikovaných dílů
- vylepšení odolnosti proti vnitřnímu pnutí a redukce přenosu a růstu
- vylepšení zotavení materiálu "memory effect"
- vylepšení otěruvzdornosti (podmíněně)
- vylepšení chování materiálu při dlouhodobém zatížení vnitřním tlakem.

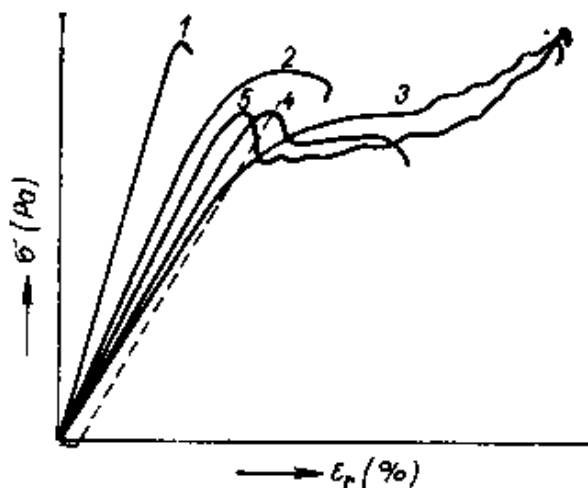
4 VLASTNOSTI POLYMERŮ, JEJICH NORMALIZACE A ZKOUŠENÍ

Správné hodnocení fyzikálně mechanických vlastností makromolekulárních látek je základem jejich správné aplikace. Aby se jednotlivé hodnoty mohly vzájemně porovnávat, byly vypracovány závazné normy pro jejich stanovení. V zásadě se vždy sleduje těchto šest hlavních skupin vlastností: [4]

1. mechanické,
2. tepelné,
3. elektrické,
4. optické,
5. stárnutí,
6. ostatní.

4.1 Základní mechanické vlastnosti

- Mez pevnosti v tahu a modul pružnosti v tahu



Obr. 11. Typy pracovních diagramů plastů [4]

1 - křehký materiál, 2 - houževnatý materiál, 3 - houževnatý materiál s velkým prodloužením, 4 - materiál vyznačující se horní a dolní mezí kluzu, 5 - materiál s horní a dolní mezí kluzu a velkou roztažností

Při měření meze pevnosti v tahu se získávají velmi důležité poznatky o mechanických vlastnostech materiálu. Zkušební těleso se upne do čelistí trhačského stroje.

Napětí působí konstantní rychlostí, zvětší-li se však nad mez kluzu, zkušební těleso se přetrhne. Obě veličiny se udávají v Pascalech (Pa). Na Obr. 11 je grafické znázornění napětí σ v závislosti na deformaci ε_r .

- Mez pevnosti v ohybu

Měří se velikostí tlaku působícího na zkušební těleso obdélníkového průřezu. Udává se v Pascalech. Zkouška se provádí obvykle na principu nosníku volně ležícího na dvou podpěrách. V podstatě se získávají obdobné číselné údaje jako při měření meze pevnosti v tahu.

- Rázová houževnatost

Udává se v Joulech na čtvereční metr ($J.m^{-2}$). Rázovou houževnatostí se rozumí práce spotřebovaná za podmínek daných uspořádáním zkoušky k přetržení zkušební tělesa a vztažená na plochu průřezu zkušební tělesa. Materiál při praktickém používání bývá vystaven dynamickému namáhání (rázům).

- Vrubová houževnatost

Udává se také v Pascalech (Pa). Zkouška se od předchozí metody liší pouze v tom, že zkušební tělísko se opatří vrubem.

- Mez pevnosti v tlaku

Je dána poměrem maximálního zatížení, které vydrží zkušební těleso, a jeho původní plochou průřezu. Těleso se vloží mezi tlakové desky trhacího stroje a rovnoměrně se zvětšuje tlak až do porušení tělesa. Mez pevnosti v tlaku se udává v Pascalech (Pa).

- Únava materiálu

Proces probíhající ve zkušebním tělese v důsledku statického nebo časově proměnlivého namáhání způsobuje, že k porušení materiálu dochází při menších napětích, než přísluší pevnosti zjištěné krátkodobými zkouškami. Probíhá jako místní porušování soudržnosti materiálu a je etapový (vznik trhliny a její růst).

- Tvrdost

Odpor, který klade materiál proti vnikání cizího tělesa. [4]

5 ZKOUŠKY TVRDOSTI

Zkouška tvrdosti je levnou a rychlou zkouškou, která slouží k měření mechanických vlastností materiálu. Tvrdost se určuje vtlačováním vnikacího tělíska (indentoru) definovanou silou do povrchu zkoušeného materiálu. Tvrdost se pak hodnotí podle rozměrů důlků, hloubky vniku apod. Při zkoušce se zkoušený dílec neporuší, proto je vhodná ke zkoušení hotových výrobků. Hodnoty tvrdosti jsou závislé na době působení cizího tělesa, na jeho vlastnostech a rozměrech, velikosti zatížení, elastických vlastnostech zkoušeného materiálu a na teplotě při zkoušce. Tyto podmínky jsou pro velké množství užívaných zkoušek tvrdosti různé a způsobují, že u jednoho materiálu může být stanovena řada různých tvrdostí, které lze navzájem srovnat jen empiricky.

Z mnoha druhů užívaných zkoušek tvrdosti jsou nejdůležitější čtyři základní metody:

- a) vrypová,
- b) vtisková,
- c) odrazová,
- d) kyvadlová.

Tvrdost se posuzuje dle deformace za působení stálé síly nebo podle síly při stejné deformaci materiálu. [10, 11, 12]

Tvrdost se obvykle uvádí bez jednotek, pouze s označením způsobu zkoušky. Zkoušky tvrdosti dělíme:

- Statické - zatížení se pozvolna zvyšuje do maximální hodnoty.

- Vrypové - tvrdost posuzujeme podle šířky vrypu. (Martens)
- Vnikací - nejpoužívanější druh zkoušek, princip metody spočívá v zatlačování velmi tvrdého tělesa do povrchu zkoušeného materiálu. Zkoušky se od sebe liší druhem použitého zkušebního tělíska a způsobem vyhodnocování zkoušky. (Brinell, Knoop, Rockwell, Vickers, Berkovich)

- Dynamické - vnikací těleso působí na zkoušený materiál rázem.

- Vnikací - jsou buď porovnávací nebo přímé.
- Odrazové - pracují na principu měření odrazu zkušebního tělíska spuštěného z určité výšky. (Shore) [13]

K hodnocení tvrdosti se užívá tzv. Mohseovy stupnice tvrdosti. Stupnice obsahuje 10 nerostů, z nichž každý následující je schopen vyrýt do všech předcházejících nerostů vryp. [11]

Tab. 3. Nerosty podle Mohseovy stupnice tvrdosti

Tvrdost	Látka	Chemický název	Chemický vzorec
1	Mastek	kyselý metakřemičitan hořečnatý	$H_2Mg_3(SiO_3)_4$
2	Sůl kamenná	chlorid sodný	NaCl
3	Vápenec	uhličitan vápenatý	$CaCO_3$
4	Kazivec	fluorid vápenatý	CaF_2
5	Apatit		$Ca_5(PO_4)_3(OH^-, Cl^-, F^-)$
6	Živec	křemičitan hlinito-draselný	$KAlSi_3O_8$
7	Křemen	oxid křemičitý	SiO_2
8	Topas		Al_2SiO_4
9	Korund	oxid hlinitý	Al_2O_3
10	Diamant	uhlík	C

Metoda se používá v mineralogii. Pro měření technických materiálů není příliš vhodná. Stupně Mohseovy stupnice jsou poměrně velké a nerovnoměrně rozdělené. [14]

Stupnice některých materiálů používaných ve strojírenství je znázorněna v *Tab. 4.*

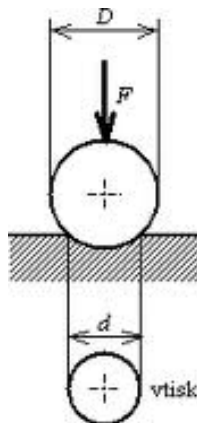
Tab. 4. Tabulka tvrdosti některých látek [11]

Látka	Tvrdost	Látka	Tvrdost
Grafit	0,5	Čisté železo	4,5
Cín	1,5	Platina	4,5
Olovo	1,5	Ocel měkká	5
Hliník	2,0	Iridium	6
Zlato	2,5	Plantinitridium	6,5
Stříbro	2,5	Ocel tvrdá	8,5
Antimon	3,5	Tvrde (slinuté) kovy	9,8

5.1 Tvrdost podle Brinella

(ČSN 42 0371-78) Při tomto měření se do zkoušeného materiálu zatlačuje určitou silou F ocelová kalená kulička o průměru D . Kulička směřuje kolmo k povrchu během stanovené doby. Následuje odlehčení a změří se průměr vtisku d . Průměr vtisku d se hodnotí vhodným měřicím přístrojem ve dvou na sebe kolmých směrech. [2, 15]

Běžně se užívá kuliček průměru 10 mm, 5 mm, 2,5 mm a pro předměty tenké nebo předměty malých rozměrů ze stejnorodého materiálu také kuliček 1,25 mm, 1 mm a 0,625 mm. Dovolená odchylka průměru kuličky je $\pm 0,5 \%$. [11]



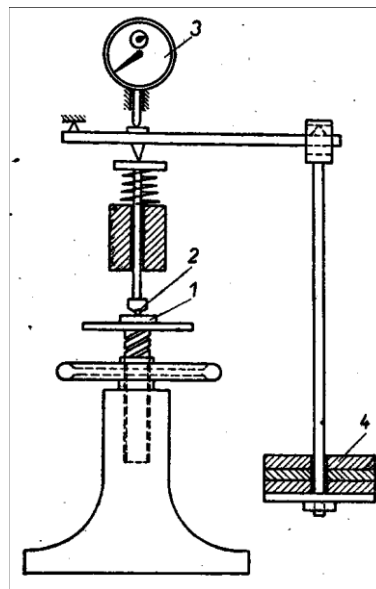
Obr. 12. Princip zkoušky tvrdosti dle Brinella [16]

5.1.1 Podmínky zkoušky tvrdosti podle Brinella

Doba zatěžování se volí u ocelí a litin 10 až 15 s, u neželezných kovů může být podle měřeného materiálu 10 až 180 s. Pro plastické hmoty se hloubka důlků měří po 10 s, 30 s, event. 60 s. [2, 12]

Přesnost měření je závislá na správném proměření vtisku. U Brinellovi zkoušky je měření vtisku poměrně nepřesné. Vtisk může být někdy nezřetelný nebo nesouměrný. Na průměru vtisku má velký vliv i vtažení materiálu po kraji vtisku (nezpevněné materiály) nebo naopak vtažení obvodového valu (u materiálu zpevněného). Příčinou další chyby bývá deformace použité vlačované kuličky (z kalené oceli). Pro materiály, které mají tvrdost vyšší než $HB = 400$, není ocelová kulička vhodná a používají se kuličky ze slinutých karbidů (SK). [15]

Tloušťka materiálu musí být větší než osminásobek hloubky vtisku, jinak se do výsledku zkoušky projevuje tvrdost podložky. [13]



Obr. 13. Schéma zařízení pro zkoušku tvrdosti podle Brinella [12]

1 - zkušební těleso, 2 - kulička, 3 - setinový indikátor, 4 - závaží

Brinellův tvrdoměr se vyrábí v různých velikostech. Velké stabilní přístroje se užívají pro práci v laboratořích. Malé tvrdoměry pro dílny a montáže. [15]

Tvrдость podle Brinella je definována jako poměr zátěžné síly k ploše vtisku (kulový vrchlík):

$$HB = \frac{0,102F}{A} \quad (1)$$

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

kde: F - zátěžná síla [N]

A - plocha vtisku [mm^2]

d - průměr vtisku [mm]

D - průměr kuličky [mm]

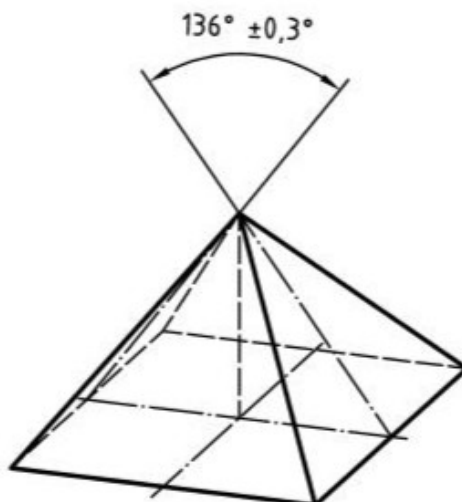
HB - označení tvrdosti dle Brinella

0,102 - koeficient 1/9,81 [2, 13]

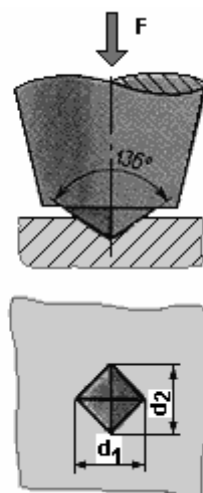
Označení tvrdosti se skládá ze značky HB a k ní připojených údajů o podmínkách zkoušky v pořadí průměr kuličky, zatížení, doba působení. Příklad zápisu zkoušky: 121 HB 5/250/30. [13]

5.2 Tvrдость podle Vickerse

(ČSN 42 0374) Při zjišťování tvrdosti podle Vickerse se vtlačuje do zkoušeného materiálu čtyřboký jehlan o vrcholovém úhlu stran 136° . K určení tvrdosti se měří po odlehčení s velkou přesností délky úhlopříček (d_1 a d_2) a vypočítáme průměrnou hodnotu. [2, 13]



Obr. 14. Úhel diamantového jehlanu podle Vickerse [22]



Obr. 15. Princip zkoušky tvrdosti dle Vickerse [15]

5.2.1 Podmínky zkoušky tvrdosti podle Vickerse

Zkušební zatěžující síla bývá od 10 N do 1000 N. Doba zatížení je volena od 10 s do 180 s. Tvrdost definujeme poměrem zátěžné síly k ploše vtisku. Velkou předností Vickersova způsobu určování tvrdosti je, že při zkoušce lze použít různých zátěžných sil, aniž by se měnily hodnoty tvrdosti. V praxi se využívá tabulek, kde podle délky úhlopříčky d a použité síly F je uvedena odpovídající tvrdost. [11, 13, 15]

Tvrdost se označuje bezrozměrným číslem před písmeny HV.

$$HV = \frac{0,102 \cdot 2F \cdot \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{d^2} \quad (3)$$

$$HV = 0,189 \frac{F}{d^2} \quad (4)$$

kde: F - zátěžná síla [N]

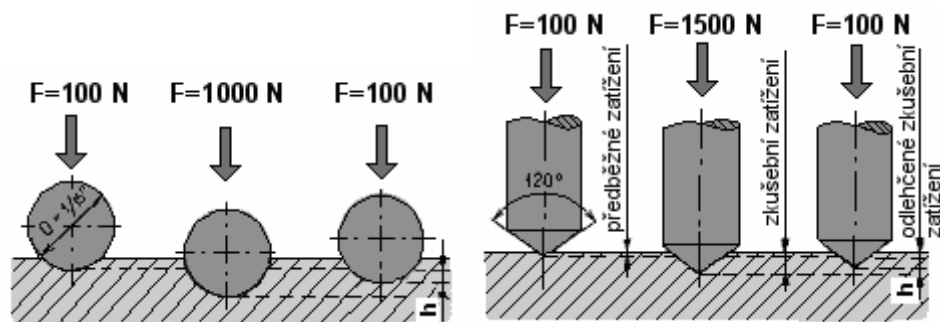
d - aritmetický průměr délky úhlopříček vtisku [mm] [11]

Označení tvrdosti se skládá ze značky HV a k ní připojených údajů o podmínkách zkoušky v pořadí zatížení v desítkách Newtonů, doba působení. Příklad zápisu zkoušky: HV 50/30. [13]

5.3 Tvrdost podle Rockwella

(ČSN 42 0373) Zkouška tvrdosti podle Rockwella, ačkoliv patří mezi zkoušky vnikací (vtiskové), je prováděna na zcela jiném základě než předchozí zkoušky Brinellovy nebo Vickersovy. Měřítkem pro posouzení tvrdosti není u této metody plocha vtisku, ale jeho hloubka. Do zkoušeného materiálu je vtlačována buď ocelová kulička (pro měkký materiál), nebo diamantový kužel (pro tvrdý materiál).

Ocelová kulička je z kalené oceli a má průměr 1/16", což odpovídá asi 1,59 mm. Plastické hmoty se zkoušejí kuličkou z kalené oceli o průměru 1/2, 1/4, 1/8 palce (12,7 mm, 6,35 mm, 3,17 mm). Vtlačovaný diamantový kužel má vrcholový úhel $\alpha = 120^\circ$. Špička kužele je kulovitá o poloměru zakřivení $r = 0,2$ mm. Při měření se zjišťuje číslo tvrdosti. Jednotkou čísla tvrdosti je hloubka vtisku 0,002 mm. [11, 12, 15]



Obr. 16. Principy zkoušky tvrdosti dle Rockwella [15]

5.3.1 Podmínky zkoušky tvrdosti podle Rockwella

Na rozdíl od předchozích metod měříme hloubku vtisku mezi dvěma stupni zatížení (předběžné a celkové). Předběžné zatížení vylučuje nepřesnosti povrchové vrstvy.

Zkoušecí tělísko se dotýká materiálu a nejprve se zatíží předběžnou silou 100 N, což je výchozí poloha pro měření. Vynulujeme stupnici. Poté zatížíme na plné zatížení tak, aby se za dobu 3 až 6 sekund dosáhlo zatížení předepsané normou (např. předběžné zatížení 100 N + zkušební zatížení silou 1400 N = celkové zatížení silou 1500 N). Následně odlehčíme na původní zatížení 100 N a v tomto stavu se zjistí přírůstek h (hloubky vtisku), který nastal oproti výchozí poloze při 100 N.

Zkouška je rychlá a přesná a umožňuje měřit v širokém rozsahu tvrdostí. Vpichy jsou velmi malé, maximálně hloubka 0,2 mm. Je vhodná pro kontrolu velkých sérií výrobků. [13, 15]

5.3.2 Normalizované druhy zkoušek

U nás jsou normalizovány tři druhy zkoušek podle Rockwella. Tvrdost zjištěnou při těchto zkouškách označujeme HRA, HRB a HRC. Volba typu zkoušky závisí na předpokládané tvrdosti zkoušeného materiálu.

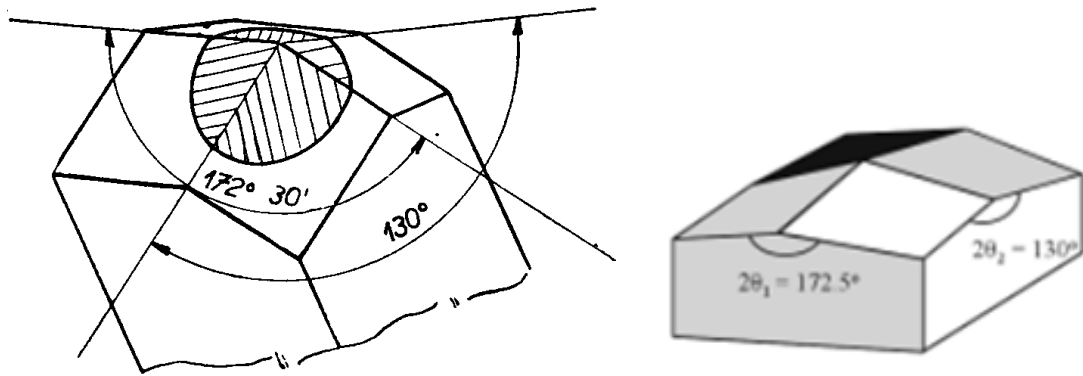
HRA - zkušebním tělískem je diamantový kužel s vrcholovým úhlem 120° , celkové zatížení 600 N (100 + 500 N). Zkouška je vhodná pro křehké materiály a pro měření tvrdosti tenkých vrstev.

HRB - zkušebním tělískem je ocelová kulička průměru 1/16", celkové zatížení 1000 N (100 + 900 N). Zkouška je vhodná pro materiály s nižší a střední tvrdostí.

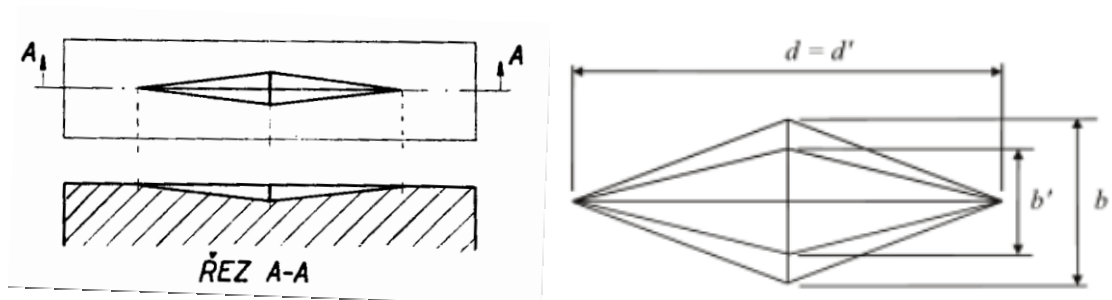
HRC - zkušebním tělískem je diamantový kužel s vrcholovým úhlem 120° , celkové zatížení 1500 N (100 + 1400 N). Zkouška je vhodná pro měření tvrdších materiálů (doporučuje se rozsah 20 až 67 HRC). [13, 15]

5.4 Tvrdost podle Knoop

Měření podle Knoop se liší od předchozích typů především tvarem jehlanu. Do povrchu materiálu je vtlačován pod zatížením silou F čtyřboký diamantový jehlan. Poměr úhlopříček je 7:1, úhly 130° a $172,5^\circ$ a poměr délky úhlopříčky k hloubce je 30.



Obr. 17. Diamantový jehlan podle Knoopa [11, 35]

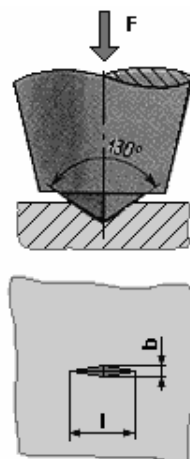


Obr. 18. Vzhled tvaru vtisku Knoopova jehlanu [11, 35]

Délka delší diagonály zbytkového napětí je přibližně stejná při plném zatížení a povolení. Velikost kratší diagonály snižující z b do b' způsobuje elastické zotavení během nezatížení.

Metoda podle Knoop se řadí mezi metody měření mikrotvrdosti. Metoda je vhodná pro křehké materiály nebo pro materiály, u kterých nesmí být použita síla větší než 3,6 kg, dále pro tenké plastové desky a tenké kovové desky. [15]

Tak jako u jiných metod měření tvrdosti, tak i u metody podle Knoop je kladen velký důraz na úpravu povrchu zkoušeného materiálu.



Obr. 19. Principy zkoušky tvrdosti dle Knoop [15]

5.4.1 Podmínky zkoušky tvrdosti podle Knoop

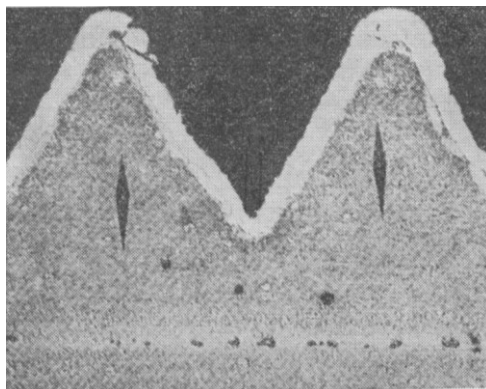
Metodu měření tvrdosti dle Knoop vyjadřujeme jako poměr zatěžující síly k délce delší úhlopříčky vtisku. Zatěžovací síla se u metody dle Knoop pohybuje v rozsahu 25 - 3600 g, tedy 0,25 - 36 N.

$$HK = \frac{1,4509 \cdot F}{l} \quad (5)$$

F - zatěžující síla [N]

l - rozměr delší úhlopříčky vtisku [mm] [15]

Výhodou této zkoušky tvrdosti je velký vtisk, který umožňuje zkoušení jemných drátů a plechů, součástí povrchově kalených nebo nitrídaných, a vůbec drobných součástí. [11]



Obr. 20. Vzhled vtisku Knoopova jehlanu provedeného do závitu ocelové součásti, při zvětšení 150x [11]

5.5 Tvrдость podle Berkoviche

Tvrдость podle Berkoviche (H_{CH}) je analogická tvrđosti HV (Vickerse), pouze indentor má tvar trojbokého diamantového jehlanu. Úhel mezi výškou jehlanu a bočními stěnami je $65,3^\circ$. Metoda má výhodu experimentálního rázu – trojboký jehlan lze vybrousit do téměř ideální špičky. Ta hraje roli zejména při malých velikostech vtisku. [12]

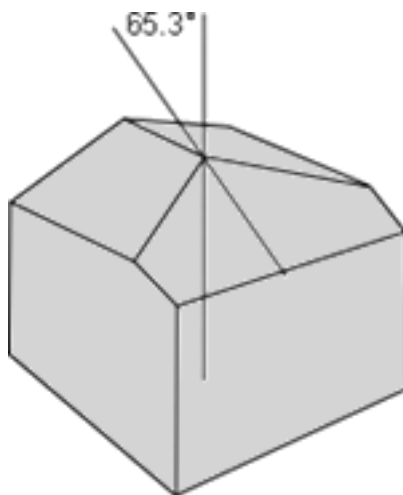
5.5.1 Podmínky zkoušky tvrđosti podle Berkoviche

Tvrđost podle Berkoviche je vyjádřena jako poměr síly, které působí na materiál a plochy.

$$H_{CH} = \frac{1570 \cdot F}{l^2} \quad (6)$$

F - velikost zatěžující síly jehlanu [N]

l - výška trojúhelníku změřená na vtisku [mm] [21]



Obr. 21. Tvar trojbokého diamantového jehlanu podle Berkoviche [24]

5.6 Mikrotvrđost

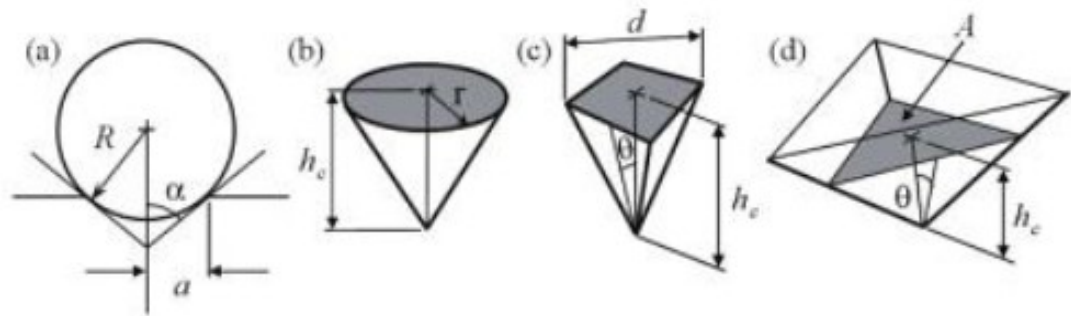
Zatím co při makrotvrđosti se zjišťuje tvrđost kovu jako krystalického celku, tak při mikrotvrđosti lze stanovit tvrđosti jednotlivých strukturních součástek kovu. [11]

Krystalické polymery obsahují někdy sférolity. Při měření tvrđosti běžnými metodami nelze tvrđost jednotlivých fází měřit odděleně. Stopa po měřícím elementu (kuličce, jehlanu) je příliš velká a její plocha se může rozprostírat jak přes část sférolitu, tak i přes

amorfní fázi jej obklopující. V takových a podobných případech je výhodná metoda mikro-
tvrdosti.

Mezi jednotlivé typy měření mikrotvrdosti můžeme řadit i metodu pomocí Vickerse. Dalším způsobem může být korekce na základě Meyerova exponentu nebo korekce na základě pokusných vtisků. Tvrdost jemných válcových předmětů můžeme určovat podle Meincka a Attingera. Na podobném principu jako metoda Vickerse je stanovení mikrotvrdosti dle Chruščova a Berkoviče. [12]

K usnadnění volby zatížení při měření mikrotvrdosti jsou stanoveny tabulky, kde je možno odečíst největší přípustné zatížení pro určitou tvrdost a velikost zkoušeného předmětu. [11, 19]



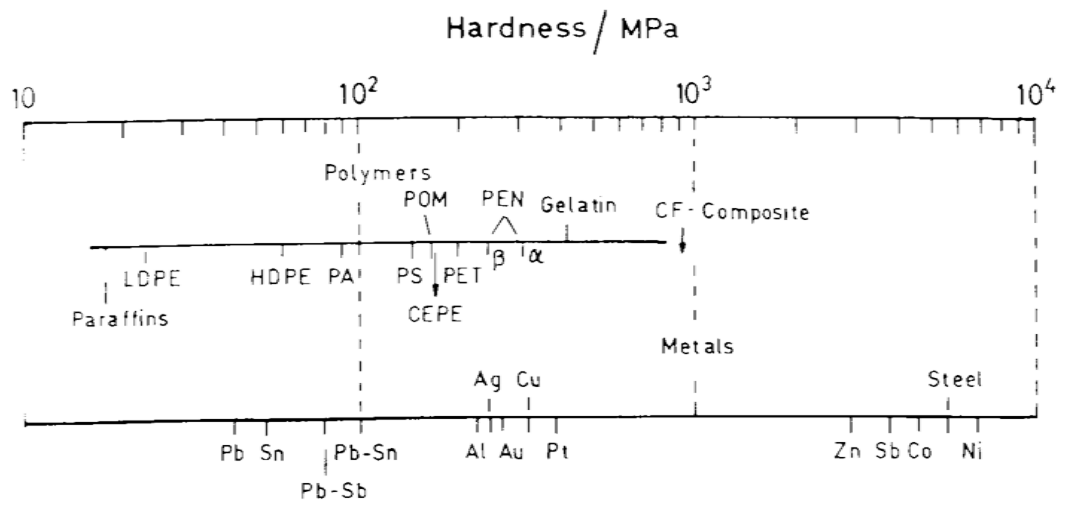
Obr. 22. Vnikací parametry pro a) sférické, b) kónické, c) Vickersův a d) Berkovichův indentor (není v měřítku) [35]

5.6.1 Mikrotvrdost polymerních materiálů

Je odolnost proti lokální deformaci - je to komplexní vlastnost související s mechanickými vlastnostmi jako moduly, síla, elasticita a plasticita. Vztah k mechanickým vlastnostem není jednoduchý, i když je spojitost s vysokým modulem a silou, které koreluje s vyšším stupněm mikrotvrdosti u typů materiálu. [18]

5.6.2 Porovnání mikrotvrdosti polymerů a kovů

Parafíny, PE a kovy, jako olovo a cín, mají hodnoty mikrotvrdosti pod 100 MPa. Semikrystalický polyoxymethylen, PET, prodloužené řetězce PE, (polyethylen 2,6 naftalen) a kovy, jako hliník, zlato, stříbro, měď a platina, mají hodnoty mezi 100 a 300 MPa. Hodnoty mikrotvrdosti uhlíkových vláken polymerních kompozitů jsou okolo 900 MPa a pro kovy zinek a kobalt jsou 2000 a 4000 MPa, zatímco pro bílou ocel to je 5000 MPa. [18]



Obr. 23. Porovnání mikrotvrlosti různých materiálů [18]

6 INSTRUMENTOVANÁ VNIKACÍ ZKOUŠKA TVRDOSTI – DSI

Vnikací zkouška pro stanovení tvrdosti DSI (Depth Sensing Indentation) byla zpracována tak, aby uživatel měl možnost vyhodnotit vtisky do materiálu s ohledem na zatížení a posun vnikacího tělesa v průběhu plastické a pružné deformace. Sledováním úplného cyklu nárůstu a odlehčování zkušebního zatížení se mohou stanovit stejné hodnoty tvrdosti jako u konvenční metody. Podstatnější je však skutečnost, že mohou být stanoveny také další vlastnosti materiálu, jako vtiskový modul a pružně-plastická tvrdost. Všechny tyto hodnoty mohou být vypočteny bez optického proměření vtisku. [20]

Tento typ zkoušky se specifikuje pro tři druhy rozsahů.

Tab. 5. Rozsahy použití

Rozsah makro	Rozsah mikro	Rozsah nano
$2 \text{ N} \leq F \leq 30 \text{ kN}$	$2 \text{ N} > F, h > 0,2 \text{ } \mu\text{m}$	$h \leq 0,2 \text{ } \mu\text{m}$

Stanovení tvrdosti a materiálových vlastností je umožněno nepřetržitým monitorováním zatížení a hloubky vtisku. Použité tvary a materiály vnikacího tělesa, které je z tvrdšího materiálu než materiál zkoušený, mohou být následující: [20]

- Diamantové vnikací těleso tvaru čtyřbokého jehlanu se čtvercovou základnou a vrcholovým úhlem mezi protilehlými stěnami $\alpha = 136^\circ$ (jehlan podle Vickerse).
- Diamantový jehlan s trojúhelníkovou základnou (jehlan podle Berkoviche).
- Tvrdokovová kulička (zejména ke stanovení elastického chování materiálů).
- Diamantové sférické vnikací těleso.

6.1 Princip metody

Principem metody je současné měření okamžité změny hloubky průniku indentoru do zkoumaného materiálu a v průběhu celého zatěžovacího a odlehčovacího procesu také měření nárůstu či poklesu zatížení. Grafickým zpracováním dat vzniká charakteristická indentační křivka, závislost zatížení na hloubce vtisku. První fází 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 zatěžován maximální silou, což umožňuje zkoumat jev nazývaný creep (nebo-li vtiskové tečení). [21]

6.2 Stanovení výsledků DSI zkoušky

Instrumentovaná zkouška vyhodnocuje elastický modul, tečení materiálu (creep), lomovou houževnatost, fázové transformace a práci vynaloženou na vtisk. [21]

6.2.1 Tvrdość podle Martense, HM_s

Metoda určení tvrdosti podle Martense, ze směrnice závislosti rostoucí zatížení/hloubka vtisku, má tu výhodu, že u homogenních materiálů není nutno stanovit nulový bod. Tvrdość lze stanovit ze závislosti zatížení/hloubka vtisku následující upravenou metodou:

$$HM_s = \frac{F}{m^2 \cdot A_s(h)/h^2} \quad (7)$$

kde m – směrnice stanovená z lineární regrese z rovnice $h = m \cdot \sqrt{F}$

$A_s(h)/h^2 = 26,43$ pro vnikací těleso podle Vickerse a Berkoviche [20]

6.2.2 Vtisková tvrdost H_{IT}

Vtisková tvrdost H_{IT} je hodnota odolnosti k trvalé deformaci nebo poškození. [20]

$$H_{IT} = \frac{F_{max}}{A_p} \quad (8)$$

kde F_{max} – maximální zkušební zatížení

A_p – příčný řez kontaktní plochy vnikacího tělesa a zkušebního tělesa určený z křivky závislosti zatížení na hloubce vtisku a ze znalosti funkce plochy vnikacího tělesa

Plocha A_p u vnikacího tělesa podle Vickerse se stanoví ze vztahu:

$$A_p = 24,50 \cdot h_c^2 \quad (9)$$

U dokonalého vnikacího tělesa podle Berkoviche:

$$A_p = 23,96 \cdot h_c^2 \quad (10)$$

kde h_c – je hloubka kontaktu vnikacího tělesa se zkušebním tělesem vypočtená jako:

$$h_c = h_{max} - \varepsilon(h_{max} - h_r) \quad (11)$$

ε - korekční faktor (pro kužel hodnota 0,73; pro metodu Vickers se udává 0,75)

6.2.3 Vtiskový modul E_{IT}

Vtiskový modul E_{IT} se vypočítá ze směrnice tečny, sloužící k výpočtu vtiskové tvrdosti H_{IT} , a je srovnatelný s Youngovým modulem materiálu. Avšak mezi vtiskovým modulem E_{IT} a Youngovým modulem se mohou vyskytovat značné rozdíly v případě, kdy vtisková deformace je provázána deformacemi „pile-up“ nebo „sink-in“. Tyto efekty způsobují změnu projekční plochy.

$$E_{IT} = \frac{1 - (v_s)^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - (v_i)^2}{E_i}} \quad (12)$$

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2C\sqrt{A_p}} \quad (13)$$

kde v_s - Poissonův poměr zkušebního tělesa

v_i - Poissonův poměr vnikacího tělesa (u diamantu 0,07)

E_r - redukovaný modul vtiskového kontaktu

E_f - modul vnikacího tělesa (u diamantu $1,14 \times 10^6$ N/mm²)

C - kontaktní poddajnost, tj. dh/dF křivky odlehčení hodnocený v maximu zkušebního zatížení (reciproká hodnota kontaktní tuhosti)

A_p - průmět kontaktní plochy, hodnota funkce vtiskové plochy v kontaktní hloubce

$\sqrt{A_p} = 4,950 \times h_c$ - pro vnikací těleso podle Vickerse a Berkoviche

$\sqrt{A_p} = 4,895 \times h_c$ - pro vnikací těleso podle Berkoviche [20]

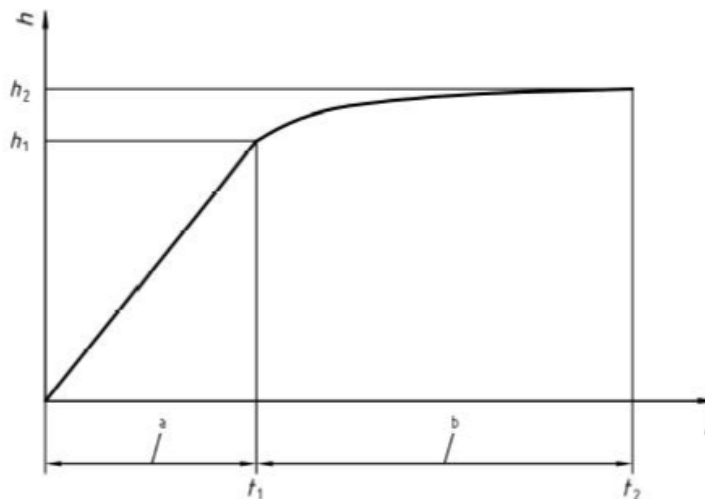
6.2.4 Vtiskové tečení

Nebo-li creep udává změnu hloubky vtisku při konstantním zatížení. Vtiskové tečení - creep je hodnota tečení materiálu.

$$C_{IT} = \frac{h_2 - h_1}{h_1} \cdot 100 \quad (14)$$

kde h_1 - hloubka vtisku v mm v čase (t_1), kdy je dosaženo zkušebního zatížení, které začíná být udržováno na konstantní úrovni

h_2 - hloubka vtisku v mm v čase (t_2), konec výdrže zkušebního zatížení na konstantní úrovni



Obr. 24. Znárodnění vtiskového tečení [20]

a - vložení zkušebního zatížení, b - zkušební zatížení udržované na konstantní úrovni od t_1 do t_2

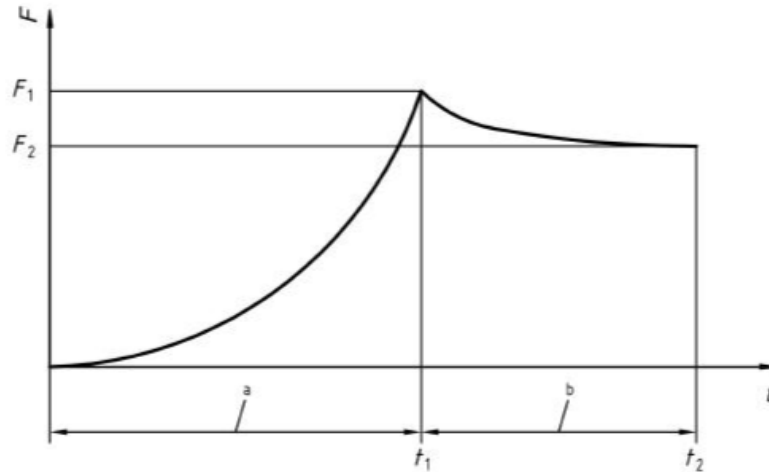
6.2.5 Vtisková relaxace

Jestliže se při konstantní hloubce vtisku měří změna zkušebního zatížení, může se vypočítat relativní změna zkušebního zatížení. Jedná se o hodnotu relaxace materiálu.

$$R_{IT} = \frac{F_1 - F_2}{F_1} \cdot 100 \quad (15)$$

kde F_1 - zatížení v newtonech po dosažení hloubky vtisku, která je udržovaná na konstantní úrovni

F_2 - zatížení v newtonech po čase, kdy byla hloubka vtisku udržovaná na konstantní úrovni [20]



Obr. 25. Znárodnění vtiskové relaxace [20]

a - doba po dosažení hloubky vtisku, b - výdrž od t_1 do t_2 při konstantní hloubce vtisku

6.2.6 Plastická a pružná část práce vnikacího procesu

Celková mechanická práce W_{total} vnikacího procesu je pouze částečně spotřebovaná jako deformační práce plastická W_{plast} . V průběhu odlehčování zkušebního zatížení je zbytková část považována za práci pružné (elastické) zpětné deformace W_{elast} . Podle definice mechanické práce, $W = \int F \cdot dh$, se obě části jeví jako odlišné plochy. Vztah

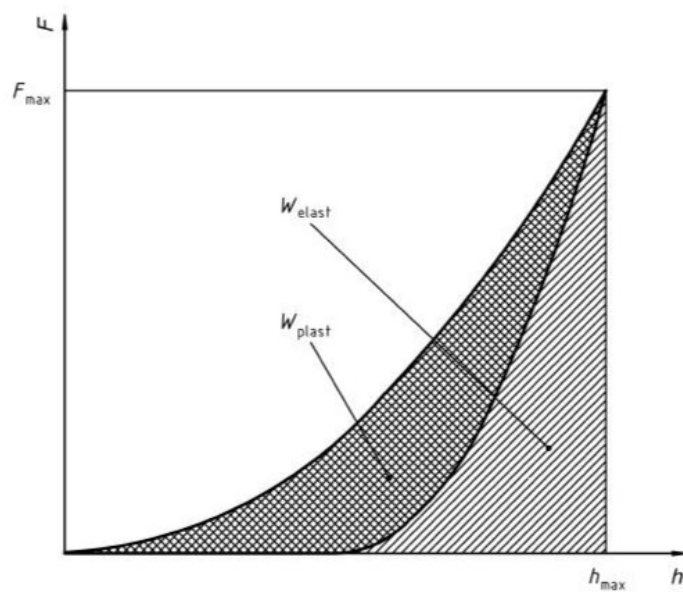
$$\eta_{IT} = \frac{W_{elast}}{W_{total}} \cdot 100 \quad (16)$$

obsahuje informaci, která je vhodná k charakterizování zkušebního tělesa, kde

$$W_{total} = W_{elast} + W_{plast} \quad (17)$$

Plastická část W_{plast}/W_{total} je pak

$$100 \% - \eta_{IT} \quad (18)$$



Obr. 26. Plastická a elastická část práce vnikacího procesu [20]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

7 SHRNUÍ TEORETICKÉ ČÁSTI A CÍLE PRAKTICKÉ ČÁSTI DIPLOMOVÉ PRÁCE

Teoretická část diplomové práce měla čtenáře seznámit s problematikou daného tématu. Popsala pojmy a třídění polymerních materiálů, zejména pak materiálu určeného pro použití v praktické části práce. Dále se zabývala modifikacemi vlastností polymerů. Především bylo probráno β záření. V neposlední řadě byl vypracován přehled nejpoužívanějších metod pro měření tvrdosti, jejich vyhodnocení a různých typů indentorů. Pro praktickou část má velký význam i stanovení parametrů pro měření mikrotvrdosti metodou DSI.

Cílem praktické části je vyhodnotit vlastnosti lineárního PE pomocí Instrumentované vnikací zkoušky - DSI. Před samotným měřením mikrotvrdosti je zapotřebí nejdříve zkušební tělíska vyrobit, a to na vstřikovacím stroji ARBURG typu Allrounder 470H. Ozáření se provede ve společnosti BGS Beta-Gamma-Service GmbH & Co, v Německu. Zkušební tělíska se podrobí ozáření o dávkách 33 kGy, 66 kGy, 99 kGy, 132 kGy, 165 kGy a 198 kGy. Hodnoty zkoušky se naměří na školním přístroji Micro-Combi Tester od firmy CSM Instruments (ČSN EN ISO 14577). Tím bude zkoumáno, jak dané dávky radiačního záření ovlivní Linear PE oproti neozářenému materiálu. Následovat bude statistické vyhodnocení naměřených dat, které určí, zda pro zvolený materiál je dodatečné ozařování vhodné a účelné.

7.1 Stanovené parametry pro měření metodou DSI

Metoda DSI obsahuje komplexní vyhodnocení vlastností měřeného materiálu. Pro měřený materiál lineární Polyethylen budou stanoveny tyto parametry:

- Vtisková tvrdost - H_{IT} [MPa]
- Vtiskový modul - E_{IT} [GPa]
- Vtiskové tečení - Creep - C_{IT} [%]
- Tvrdost dle Vickerse - HV
- Plastická část práce vnikacího procesu - W_{plast} [μ J]
- Elastická část práce vnikacího procesu - W_{elast} [μ J]
- Celková práce vnikacího procesu - W_{total} [μ J]
- Koeficient zpětné deformace - η_{IT} [%]

8 PŘÍPRAVA ZKOUŠENÝCH VZORKŮ

Zkoušené vzorky byly vyrobeny z materiálu popsaného v *Tab. 6*.

Tab. 6. Parametry materiálu

Typ	LLDPE
Název	LLDPE DNDA - 8335
Výrobce	Dow Chemical USA

8.1 Vstřikovací podmínky

Příprava zkušebních vzorků proběhla vstřikováním na vstřikovacím stroji firmy ARBURG typu Allrounder 470H viz. *Obr. 27*. Parametry pro vstřikování (*Tab. 7*) byly na stroji nastaveny dle doporučení výrobce. Vstřikování proběhlo do dutiny formy určené pro výrobu testovacích vzorků. Forma byla jednonásobná.

Použité vstřikovací podmínky:

Tab. 7. Parametry pro vstřikování

Vstřikovací tlak	[MPa]	60
Dráha dávkování	[mm]	20
Doba chlazení	[s]	25
Teplota formy	[°C]	45
T. pod násypkou	[°C]	50
Teplotní pásmo 1	[°C]	190
Teplotní pásmo 2	[°C]	200
Teplotní pásmo 3	[°C]	210
Teplotní pásmo 4	[°C]	215

Parametry vstřikovacího stroje od společnosti ARBURG jsou vypsány v *Tab. 8* a byly použity z katalogu pro daný typ stroje.

Tab. 8. Parametry vstřikovacího stroje ARBURG Allrounder 470H

Uzavírací jednotka		
Uzavírací síla	1000	kN
Otevírací síla	350	kN
Rozsah při otevření	500	mm
Vzdálenost mezi vodícími sloupy	470 x 470	mm
Vyhazovací síla	40	kN
Zdvih vyhazovače	175	mm
Velikost upínací desky	637 x 637	mm

Vstřikovací jednotka		
Průměr šneku	35	mm
Zdvih šneku	150	mm
Poměr šneku L/D	20	
Objem dávky	144	cm ³
Vstřikovací tlak	200	MPa
Vstřikovací rychlost	430	cm ³ · s ⁻¹
Krouticí moment šneku	380	Nm
Přítlačná síla trysky	60	kN
Objem násypky	50	l

Pohon a připojení		
Čistá hmotnost stroje	4700	kg
Olejové náplně	160	l
Výkon pohonu	31	kW
Celkový příkon	80	kW



Obr. 27. Vstřikovací stroj typu ARBURG Allrounder 470H

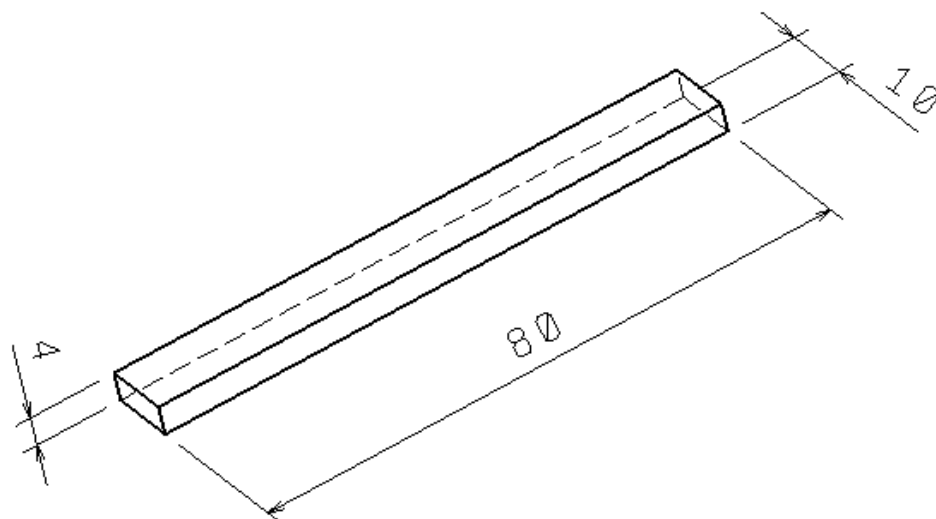
8.2 Sít'ování

Po vyrobení zkušebních těles vstřikováním byly vzorky odeslány do firmy BGS Beta-Gamma-Service GmbH & Co. KG v pobočce Saalan der Donau. Společnost využívá vysokoenergetické záření pro radiační sít'ování.

Zkušební vzorky byly vystaveny záření β v normální atmosféře za pokojové teploty. Zdrojem elektronového β záření byl toroidní elektronový urychlovač Rhodotron – o energii 10 MeV – a o výkonu 200 kW. Hodnota rozsahu dávek záření byla stanovena na základě zkušeností z praxe průmyslového ozařování v rozmezí 33 až 198 kGy. Každý průjezd pod scannerem urychlovače se rovnal dávce záření 33 kGy. Pro ověření přesné absorbované dávky záření jednotlivých zkušebních těles byl vložen dozimetr a dávka byla následně kontrolována fotometricky na zkušebním přístroji Spectronic Genesys 5.

8.3 Zkušební tělesa

Velikost zkušebních těles byla zvolena na základě jednonásobné formy pro výrobu těchto výstřiků. Rozměry (80 x 10 x 4 mm) a tvar jsou popsány na Obr. 28.



Obr. 28. Rozměry zkušebního tělíska

9 MĚŘENÍ MIKROTVRDOSTI

Měření Instrumentované zkoušky vtiskové tvrdosti bylo provedeno na přístroji Micro-Combi Tester od firmy CSM Instruments (Švýcarsko) dle normy ČSN EN ISO 14577. Zkouška byla provedena na vzorcích připravených dle popisu kapitoly 8. Vzorky byly ozářeny dávkami β záření 33 kGy, 66 kGy, 99 kGy, 132 kGy, 165 kGy a 198 kGy. Pro srovnání výsledných vlastností byl odzkoušen i neozářený materiál. Každý vzorek materiálu byl podroben dvanácti měření. Tím musela být na přístroji nastavena matice o velikosti 3 x 4. U zkoušky byla použita dvě zatížení 0,5 a 1 N.

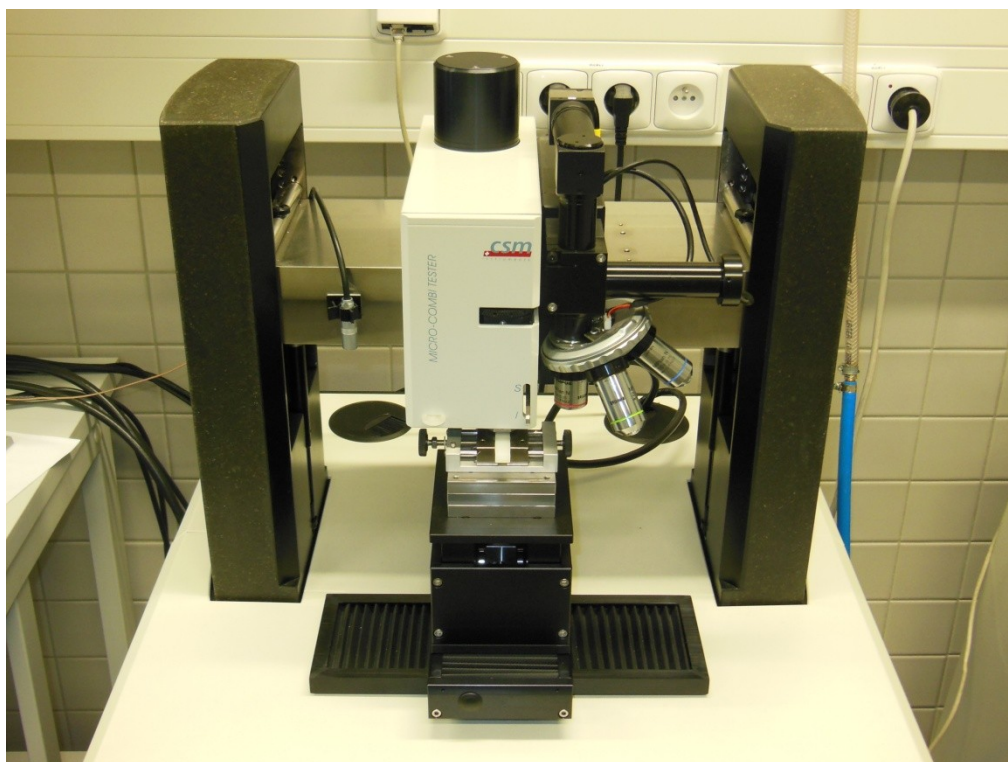
9.1 Parametry zkoušky

- použité zatížení – 0,5 N a 1 N
- výdrž na max. zatížení - 90 s
- rychlost zatěžování a odtěžování – 0,5 N/min a 1 N/min
- Poissonovo číslo - 0,3.

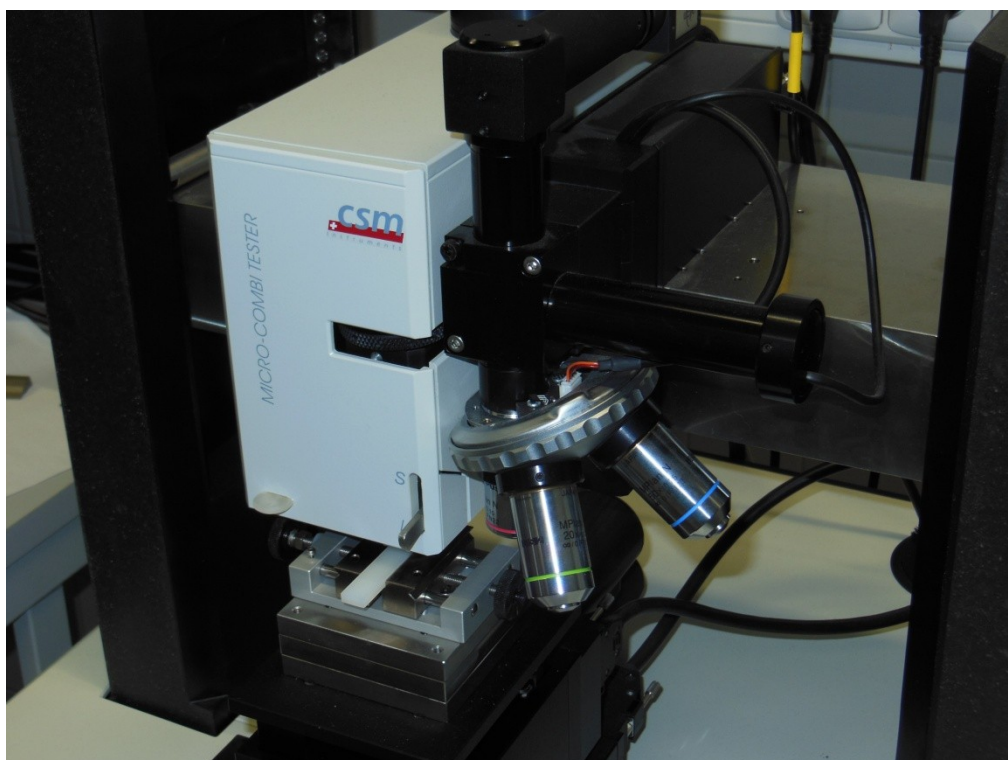
Jako vnikací těleso pro měření mikrotvrdosti byl použit čtyřboký diamantový jehlan s vrcholovým úhlem 136° (Vickersův indentor). Detailnější popis průběhu tohoto typu zkoušky je uveden v kapitole 5. Měření bylo provedeno metodou DSI a vyhodnocení naměřených mechanických vlastností bylo zpracováno metodou Oliver & Pharr.

9.2 Měřicí přístroj

Tato podkapitola uvádí přístroj Micro-Combi Tester od firmy CSM Instruments na němž byla měřena mikrotvrdost daných vzorků viz. *Obr. 29* a *Obr. 30*.



Obr. 29. Měřicí zařízení Micro-Combi Tester



Obr. 30. Měřicí hlava a optické zařízení přístroje Micro-Combi Tester

10 ZHODNOCENÍ NAMĚŘENÝCH DAT

Naměřená data byla získána podrobením zkoušek vzorků lineárního PE na přístrojích popsanych v předešlých kapitolách.

Bylo vyhodnoceno dvanáct měření pro každý typ vzorku, které se lišily velikostí ozářených dávek. Nejdříve byla zkouška provedena pro neozářený vzorek a dále pro šest různých dávek ozáření. Tato měření jsme provedli pro dva typy zatížení (0,5 N a 1 N). Důvodem bylo zjištění závislosti velikosti síly na hloubce vtisku vnikacího tělesa.

Data byla zpracována metodou podle Olivera a Pharra. Tato metoda vznikla na přelomu 80. a 90. let na základě experimentálních měření.

Při měření byla data získána ve formátu *.txt. Z formátu *.txt byla převedena do programu Microsoft Office Excel. Zde se zpracovala do konečných výsledků.

Z dvanácti měření datových souborů bylo provedeno základní statistické vyhodnocení.

- **aritmetický průměr** - součet všech hodnot vydělený jejich počtem

$$\bar{x} = \frac{1}{n} (x_1 + x_2 + \dots + x_n) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (19)$$

n - počet měření

x_i - naměřené proměnné

\bar{x} - aritmetický průměr

- **rozptyl** - definován jako střední hodnota kvadrátů odchylek od střední hodnoty

$$s^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (20)$$

s^2 - rozptyl

- **směrodatná odchylka** - definována jako odmocnina z rozptylu náhodné veličiny

$$s = \sqrt{s^2} \quad (21)$$

s - směrodatná odchylka

s^2 - rozptyl

10.1 Výsledky při zatížení 0,5 N

V této kapitole jsou vyhodnoceny výsledky, kdy byly vzorky zatěžovány silou 0,5 N. V Tab. 9 jsou zobrazeny všechny výsledky získané touto zkouškou při daném zatížení. Detailnější výsledky měření jsou rozebrány v dalších podkapitolách.

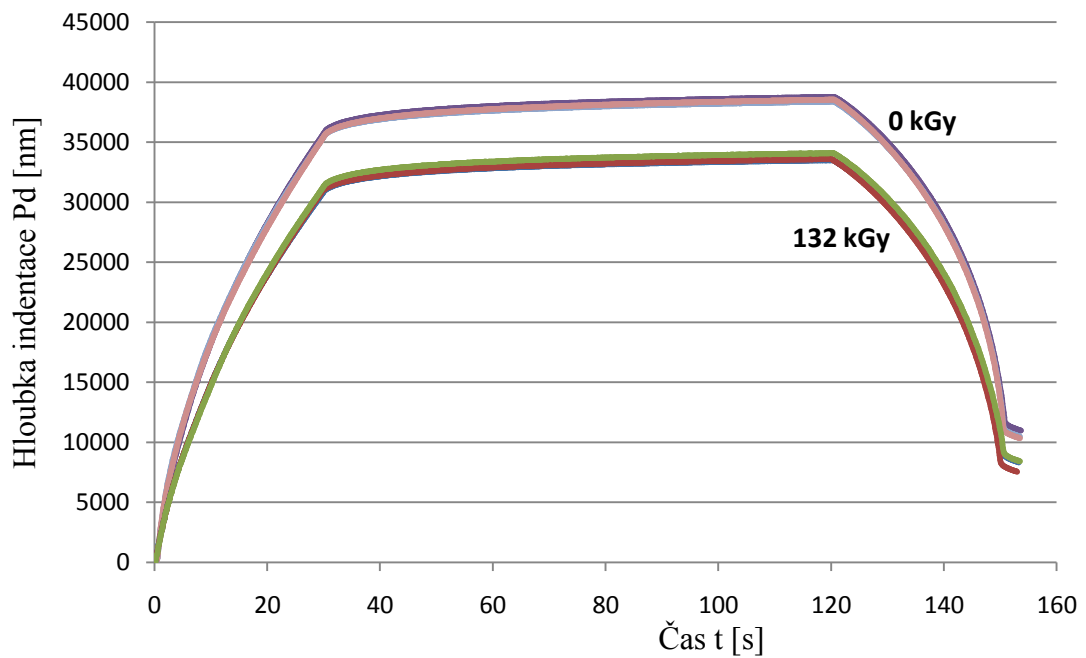
Tab. 9. Výsledky zkoušky při zatížení 0,5 N

	0 kGy	33 kGy	66 kGy	99 kGy	132 kGy	165 kGy	198 kGy
H_{IT} [MPa]	21,8925	22,5787	25,1246	26,2496	28,3087	24,9822	24,654
E_{IT} [GPa]	0,245561	0,249256	0,268304	0,278984	0,29159	0,265359	0,261221
C_{IT} [%]	7,641	7,343	7,908	8,052	8,307	8,113	7,844
HV [Vickers]	2,06635	2,13111	2,37141	2,4776	2,67194	2,35797	2,32701
F_{max} [mN]	500,067	499,629	499,966	493,989	497,996	494,161	498,548
h_{max} [nm]	38349,7	37909,71	36136,55	35206,94	34231,3	36116,21	36519,67
A_p [mm ²]	2,29E+10	2,23E+10	1,99E+10	1,89E+10	1,76E+10	1,99E+10	2,03E+10
W_{elast} [μJ]	4,299444	4,319311	4,211706	4,071791	4,091151	4,170714	4,288423
W_{plast} [μJ]	3,773124	3,573189	3,543011	3,524932	3,538990	3,634935	3,615957
W_{total} [μJ]	8,072567	7,892500	7,754717	7,596723	7,630141	7,805649	7,904380
η_{IT} [%]	53,263	54,729	54,313	53,597	53,623	53,433	54,255

10.1.1 Indentanční křivky (závislost hloubky vtisku Pd na čase t a zatěžující síly F_N na hloubce vtisku Pd)

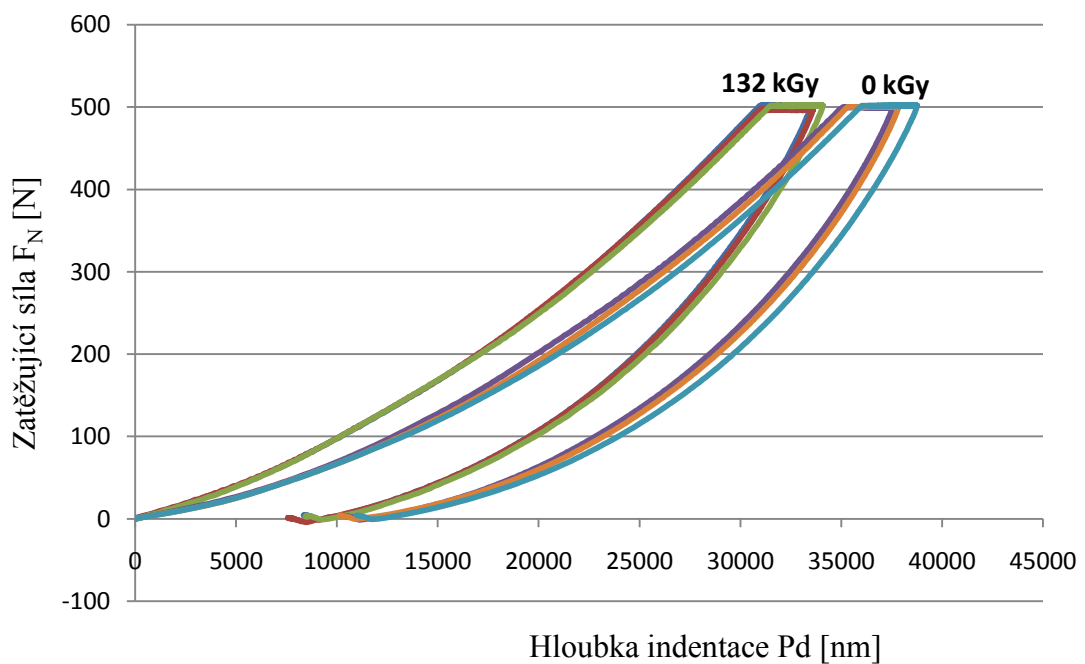
Indentanční křivky charakterizují celý indentanční proces. Pro popis indentančních křivek (při zatížení 0,5 N) byly přednostně vybrány vzorky neozářeného materiálu a vzorky ozářeného materiálu dávkou 132 kGy, u kterého byly naměřeny největší mechanické vlastnosti.

Z Obr. 31 je pozorovatelné vtiskové tečení nebo-li creep, který u obou vzorků, jak neozářeného, tak ozářeného 132 kGy, začíná při čase okolo 30 s. Konec creepu je patrný v čase 120 s. Hodnota hloubky indentace Pd za konstantního zatížení vzrostla během creepu o $2 \cdot 10^3$ nm.



Obr. 31. Závislost hloubky vtisku Pd na čase t

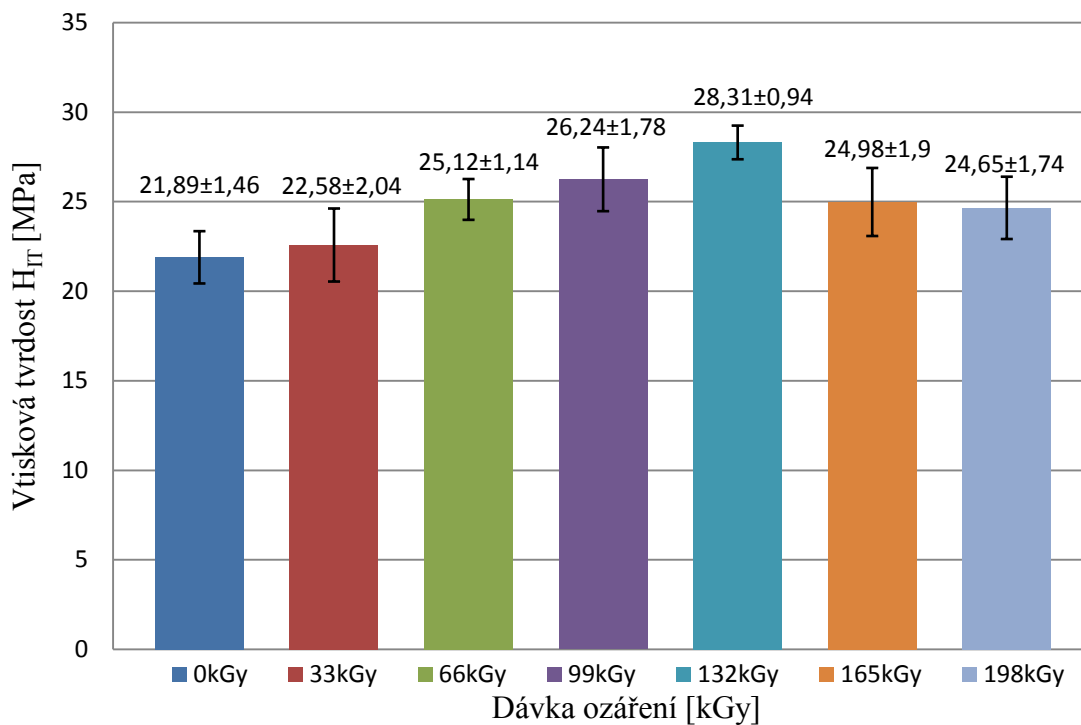
Tyto křivky (Obr. 32) ukazují velmi důležitý vztah mezi hloubkou vtisku a zatěžující silou. Ukazují cenné informace o chování testovaného materiálu (v tomto případě lineárního PE) a modifikovaných vrstev. Z výsledků je prokázán vliv na mechanické vlastnosti. Neozářený materiál má nižší tvrdost než ozářený a také vykazuje větší vtiskovou plochu. Hloubka vtisku je vlivem zvýšené tvrdosti nižší.



Obr. 32. Závislost zatěžující síly F_N na hloubce vtisku Pd

10.1.2 Vtisková tvrdost H_{IT}

Vtisková tvrdost H_{IT} je mírou resistance k trvalé deformaci nebo poškození. Vtiskovou tvrdost můžeme definovat jako poměr maximálního zatížení ke kontaktní ploše v zatížení.



Obr. 33. Vyhodnocení vtiskové tvrdosti H_{IT} u různých hodnot ozáření

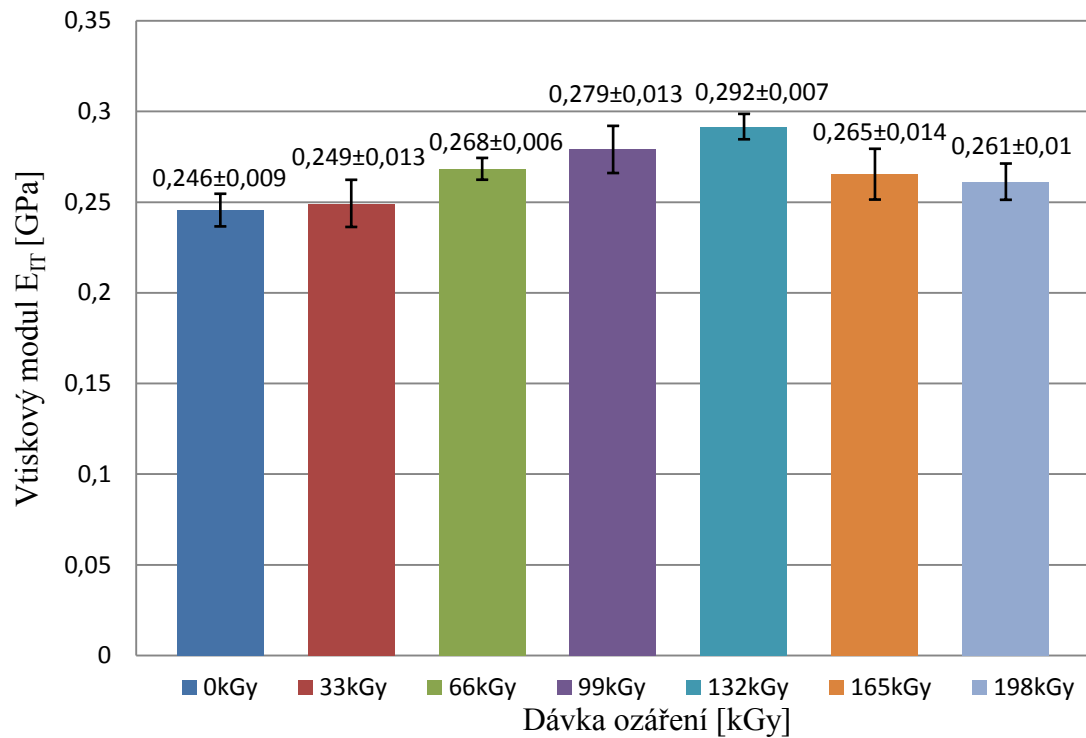
Z Obr. 33. lze vyčíst, že při zkoušce měření mikrotvrdomosti byla nejnižší hodnota vtiskové tvrdosti H_{IT} u neozařené vzorku lineárního PE, ta činí $H_{IT} = 21,89 \pm 1,46$ MPa. Následně s rostoucí dávkou ozáření se začíná zvyšovat i hodnota vtiskové tvrdosti až do dávky ozáření 132 kGy, kdy je hodnota nejvyšší $H_{IT} = 28,31 \pm 0,94$ MPa. V porovnání vtiskové tvrdosti nejvyšší hodnoty k nejnižší je o 30% větší.

Poté s dalšími dávkami dochází k poklesu vtiskové tvrdosti. Tato skutečnost může být zapříčiněna tím, že vlivem takto vysokých dávek už dochází k degradaci materiálu, což má nepříznivý vliv na lineární PE.

10.1.3 Vtiskový modul E_{IT}

Pomocí DSI metody používané pro zkoušky mikrotvrdomosti byl naměřen modul. Modul měřený tímto způsobem je odborně nazýván vtiskový modul E_{IT} . Vtiskový modul se pomocí metody DSI určuje z odlehčující křivky. Ideální E_{IT} má stejnou hodnotu jako

elastický modul nebo Youngův modul, to však nemusí platit pro některé materiály. Hodnota E_{IT} může být jiná vlivem chování materiálu (efekt pile-up), s tím není počítáno v analýze naměřených dat. Z toho důvodu jsou porovnávány moduly z více technik testování na různých typech vzorků. Efekt "pile-up" zapříčiňuje snížení projekční plochy.

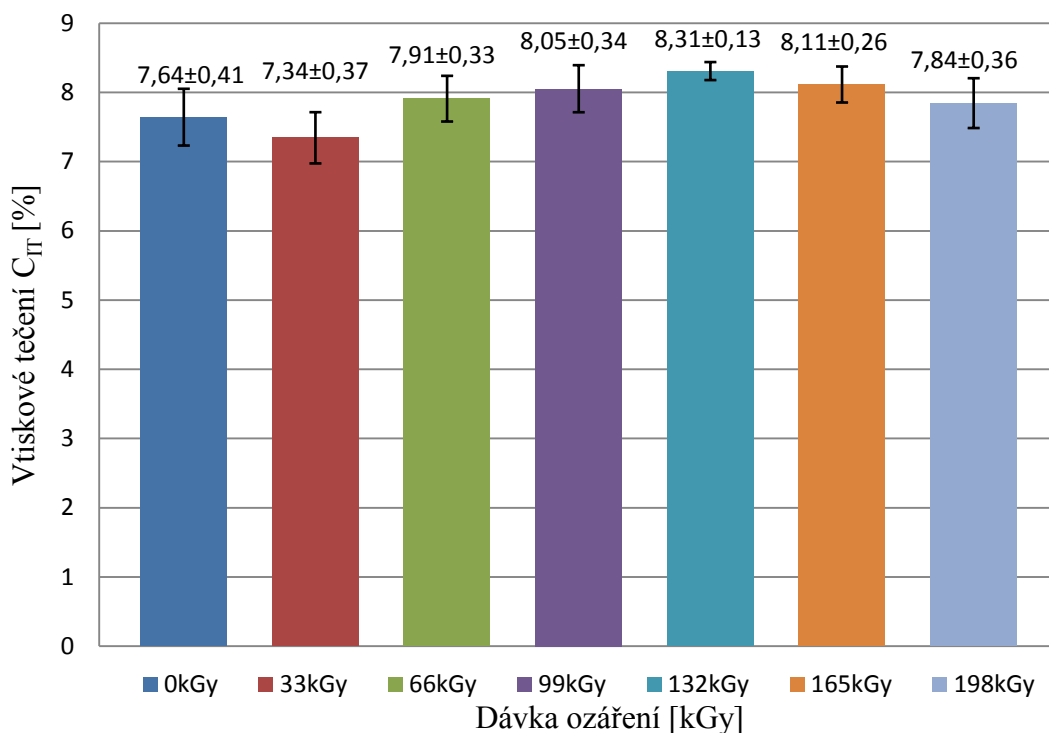


Obr. 34. Vyhodnocení vtiskového modulu E_{IT} u různých hodnot ozáření

Na Obr. 34 je zobrazeno vyhodnocení vtiskového modulu E_{IT} . Zde vidíme, že nejnižší hodnoty se dosahuje u neozářeného vzorku $E_{IT} = 0,246 \pm 0,009$ GPa. Při ozáření dávkou 132 kGy došlo ke zvýšení na $E_{IT} = 0,292 \pm 0,007$ GPa, což je opět nejvyšší hodnota jako u vtiskové tvrdosti H_{IT} . Tato hodnota stoupla o 19%. Při dalších dávkách ozáření dochází opět ke klesající tendenci vtiskového modulu, což může být způsobeno degradací materiálu.

10.1.4 Vtiskové tečení - creep - C_{IT}

Udává změnu hloubky vtisku při daném konstatním zatížení. Jedná se o hodnotu tečení materiálu, nazývanou creep.

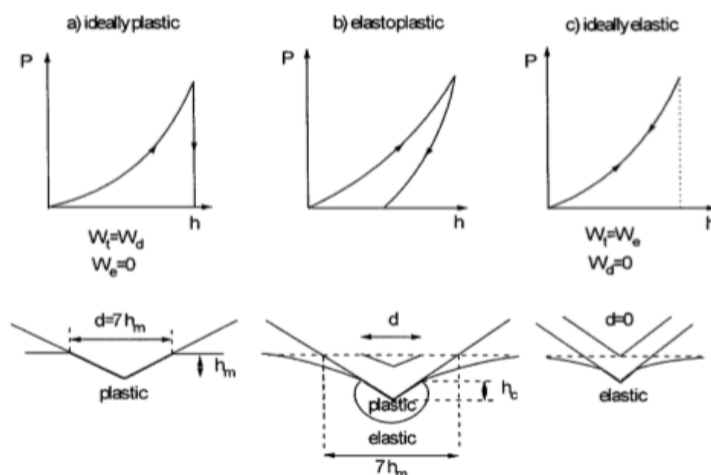


Obr. 35. Vyhodnocení vtiskového tečení C_{IT} u různých hodnot ozáření

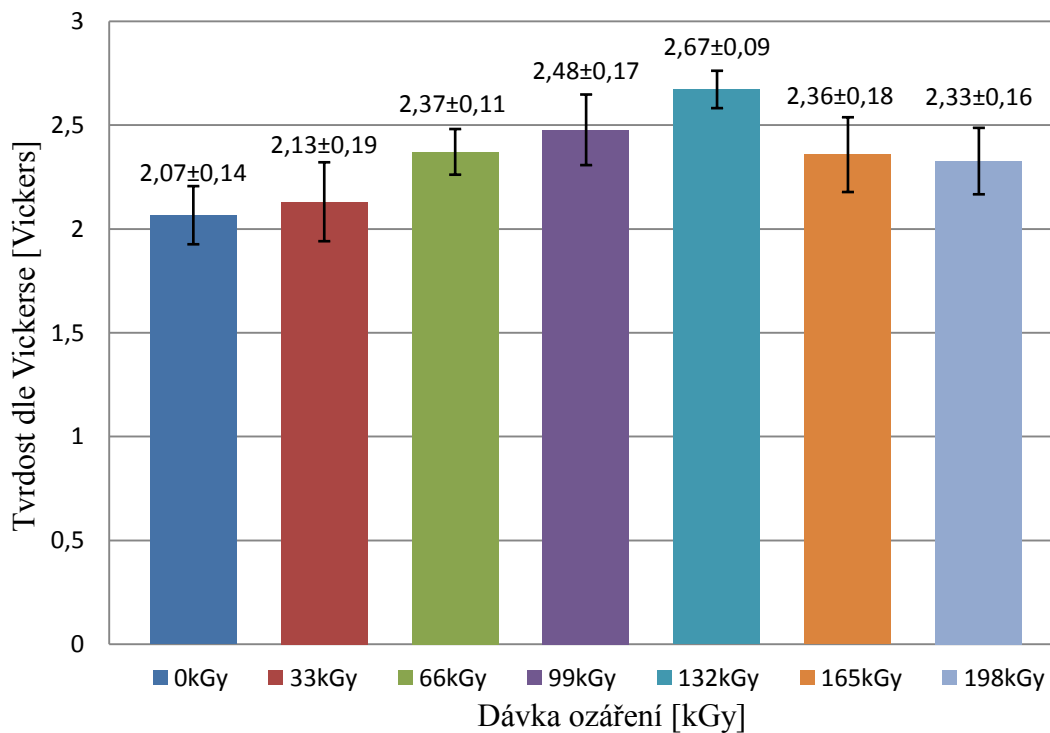
Nejnižší hodnota vtiskového tečení u lineárního PE je při dávce ozáření 33 kGy, $C_{IT} = 7,34 \pm 0,37$ %. Oproti neozářenému vzorku klesla na $C_{IT} = 7,64 \pm 0,41$ %, to je o 4 %. Při vyšších dávkách začíná vtiskové tečení stoupat až na hodnotu $C_{IT} = 8,31 \pm 0,13$ %, a to při ozáření 132 kGy. Procentuální rozdíl neozářeného vzorku a vzorku o ozáření 132 kGy činí 9 %. Zvýšíme-li dávky ozáření vzorku na 165 kGy, dochází již k poklesu hodnot naměřených dat.

10.1.5 Tvrdość dle Vickerse - HV

Na Obr. 36, který je zobrazen níže, je viditelné chování různých materiálů během zkoušky tvrdosti dle Vickerse.



Obr. 36. Schématický obrázek ukazující chování různých materiálů během zkoušky tvrdosti dle Vickerse [36]

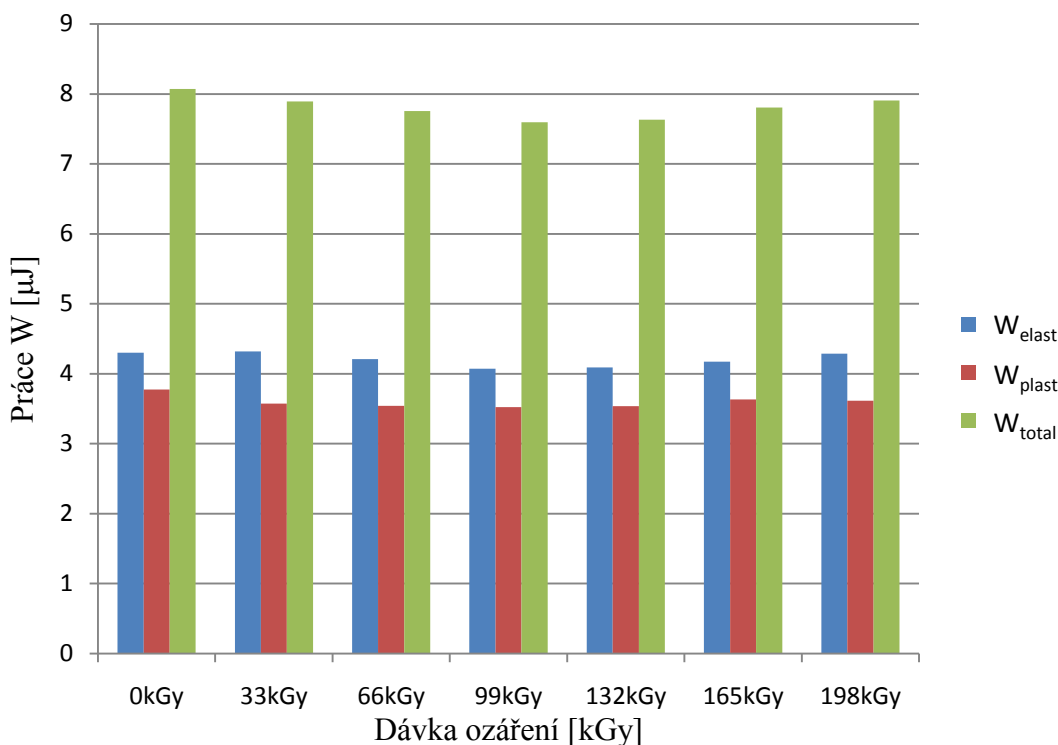


Obr. 37. Vyhodnocení tvrdosti dle Vickerse u různých hodnot ozáření

Tvrdost dle Vickerse HV při zkoušce mikrotvrdosti byla nejmenší u neozářeného vzorku. Hodnota činí $HV = 2,07 \pm 0,14$ Vickerse. Nejvyšší hodnota je u dávky ozáření 132 kGy $HV = 2,67 \pm 0,09$ Vickerse. Rozdíl je vyjádřen 29 %. Jako u předchozích výsledků s vyšším množstvím dávky ozáření začíná materiál vykazovat nižší hodnoty HV.

10.1.6 Porovnání jednotlivých složek deformační práce vnikacího procesu

Jednotlivé složky deformační práce instrumentované vnikací zkoušky tvrdosti dělíme na elastickou W_{elast} a plastickou W_{plast} část. Elastická část práce se projevuje v průběhu odlehčování zkušebního zatížení a je považována za práci pružné zpětné deformace. Plastická část určuje odolnost vůči plastické deformaci. Obě tyto složky jsou graficky popsány na *Obr. 26* v kapitole 6.



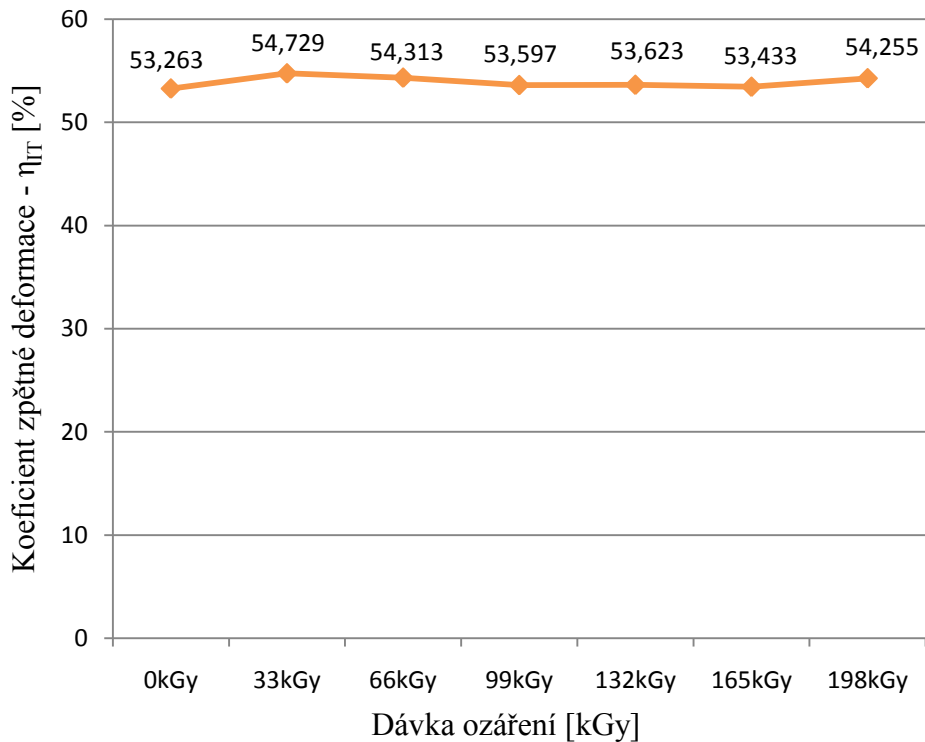
Obr. 38. Porovnání jednotlivých složek práce pro různé hodnoty ozáření

Obr. 38 ukazuje, že nejvyšší hodnoty složek práce jsou u neozářeného vzorku. S ozářením začíná práce klesat až na nejnižší stav, který je při dávce ozáření 99 kGy a 132 kGy. V *Tab. 9* ovšem při detailnějším pohledu lze vidět, že nejnižších hodnot dosahuje elastická a plastická část deformační práce při 99 kGy.

Je tedy pozorovatelné, že se zvyšující se vtiskovou tvrdostí H_{IT} , vtiskovým modulem E_{IT} , vtiskovým tečením C_{IT} a tvrdostí dle Vickerse HV se elastická W_{elast} a plastická W_{plast} práce snižuje.

10.1.7 Koeficient zpětné deformace - η_{IT}

Je poměr práce elastické části W_{elast} a práce celkové W_{total} . Koeficient zpětné deformace popisuje povrchovou strukturu zkoušených vzorků lineárního PE.



Obr. 39. Porovnání koeficientu zpětné deformace u různých hodnot ozáření

Koeficient zpětné deformace η_{IT} je nejnižší u neozářeného vzorku. Po ozáření dávkou 33 kGy stoupl na nejvyšší hodnotu. Při dalším působení záření hodnoty klesaly, ovšem jakmile bylo dosaženo ozáření nejvyšší dávkou 198 kGy, tak nastal opět nárůst. Toto chování je možné dát do souvislosti s vtiskovým tečením C_{IT} , kdy po prvotním ozáření docházelo k poklesu hodnot a vlivem vyšších dávek ozáření opět k nárůstu.

10.2 Výsledky při zatížení 1 N

Tak jako v předchozím měření při 0,5 N, tak i v tomto případě při zatížení 1 N byla zpracována Tab. 10 s výsledky. Další podkapitoly opět vyhodnocují dané veličiny podrobně.

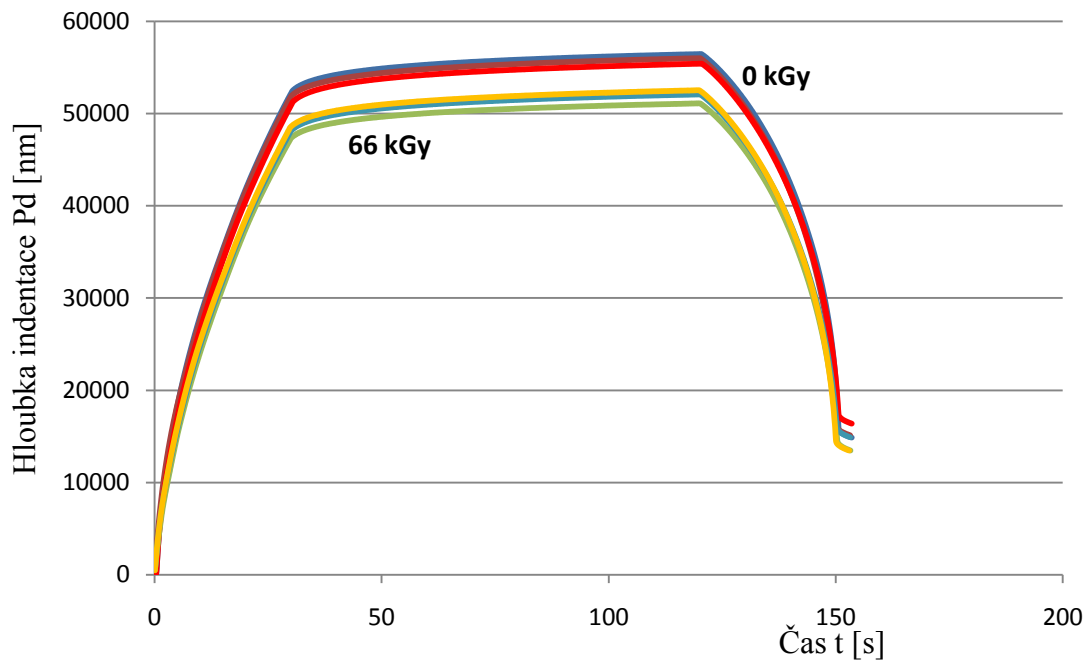
Tab. 10. Výsledky zkoušky při zatížení 1 N

	0kGy	33kGy	66kGy	99kGy	132kGy	165kGy	198kGy
H_{IT} [MPa]	19,7946	21,3613	23,1956	22,058	22,1161	21,5703	20,5797
E_{IT} [GPa]	0,248856	0,258053	0,273083	0,266152	0,262515	0,255467	0,245656
C_{IT} [%]	7,797	7,794	8,255	7,728	8,137	8,189	7,82
HV [Vickers]	1,86834	2,0162	2,18932	2,08198	2,08747	2,03594	1,94244
F_{max} [mN]	997,815	994,056	991,16	995,667	993,575	990,047	996,98
h_{max} [nm]	55701,25	53937,01	51915,28	53139,41	53189,31	53756,13	55157,92
A_p [mm ²]	5,05E+10	4,67E+10	4,28E+10	4,53E+10	4,51E+10	4,6E+10	4,86E+10
W_{elast} [μJ]	11,595909	11,560604	11,269140	11,438293	11,593873	11,598873	11,981718
W_{plast} [μJ]	11,106917	10,764717	10,752589	10,694763	11,158035	11,209116	11,284876
W_{total} [μJ]	22,702826	22,325321	22,021729	22,133056	22,751908	22,807989	23,266594
η_{IT} [%]	51,076	51,785	51,174	51,677	50,961	50,849	51,499

10.2.1 Indentanční křivky (závislost hloubky vtisku Pd na čase t a zatěžující síly F_N na hloubce vtisku Pd)

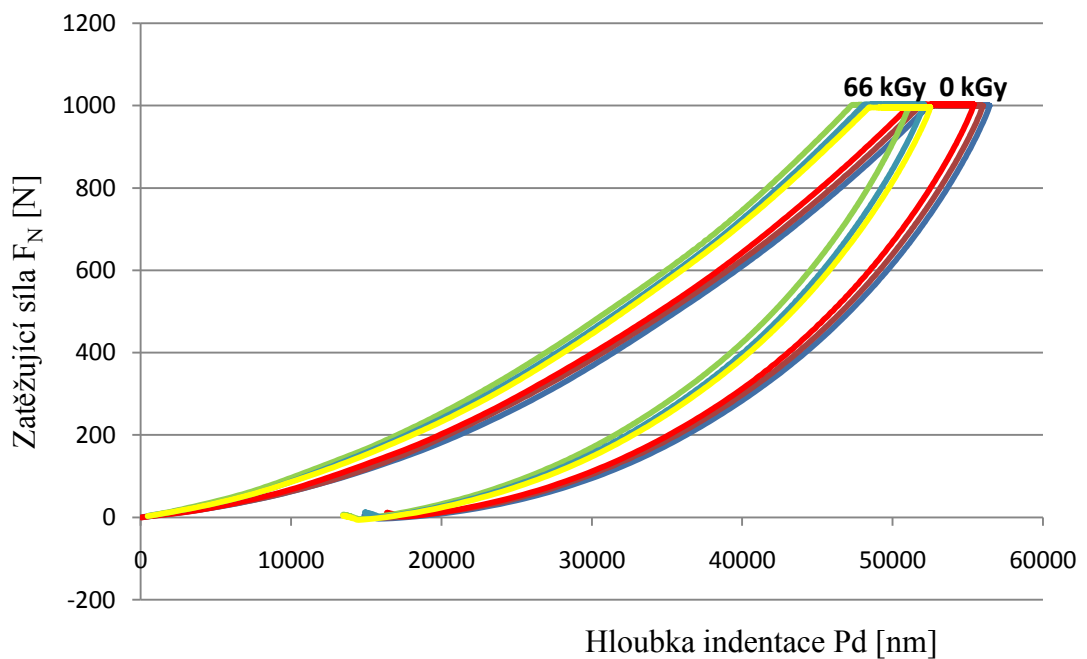
Pro popis indentančních křivek při zatížení 1 N byly vybrány vzorky neozářeného materiálu a vzorky ozářeného materiálu dávkou 66 kGy. Byla vybrána data nejnižší a nejvyšší naměřené mikrotvrdoosti pro přehlednější porovnání těchto složek.

Na Obr. 40 můžeme vidět vtiskové tečení nebo-li creep, který u obou vzorků, jak neozářeného, tak ozářeného 66 kGy, začíná při čase okolo 30 s. Konec creepu je patrný v čase 120 s. Hodnota hloubky indentace Pd za konstantního zatížení vzrostla během creepu o $2 \cdot 10^3$ nm. Tímto lze říct, že chování vtiskového tečení je shodné pro oba typy zatížení, tedy 0,5 N a 1 N, neboť časy začátku a konce creepu a také nárůst hloubky, o kterou se indenter dostal, je stejný.

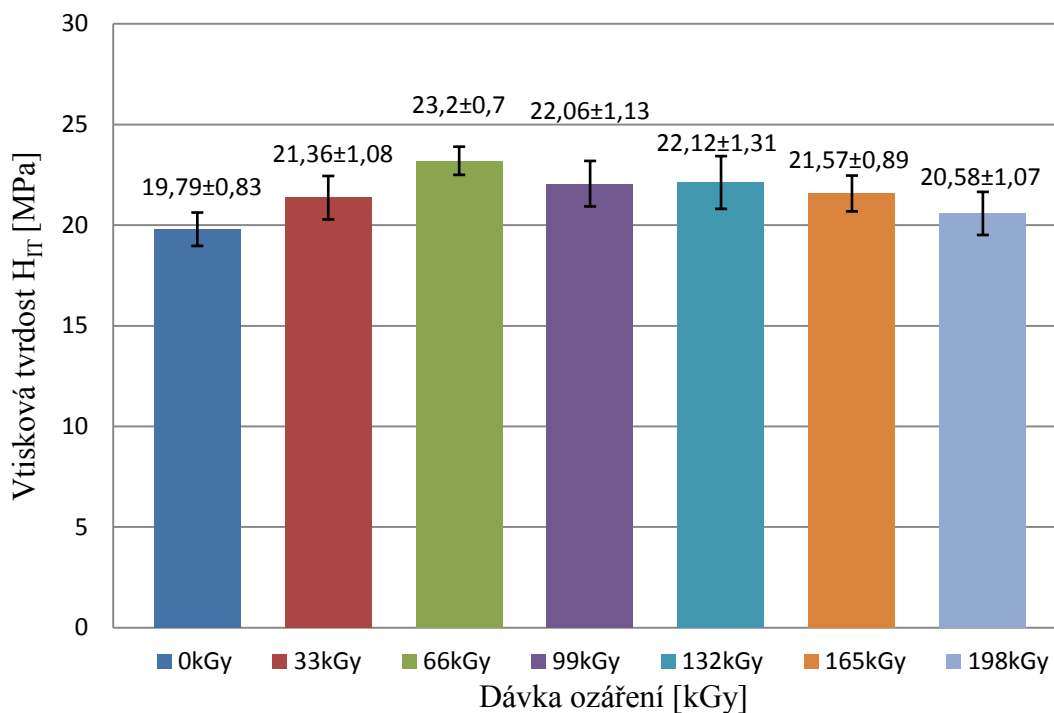


Obr. 40. Závislost hloubky vtisku Pd na čase t

Obr. 41 opět ukazuje vliv zatěžující síly F_N na hloubce vtisku Pd. Popisuje rozdíl neozářeného vzorku a vzorku ozářeného 66 kGy.



Obr. 41. Závislost zatěžující síly F_N na hloubce vtisku Pd

10.2.2 Vtisková tvrdost H_{IT} 

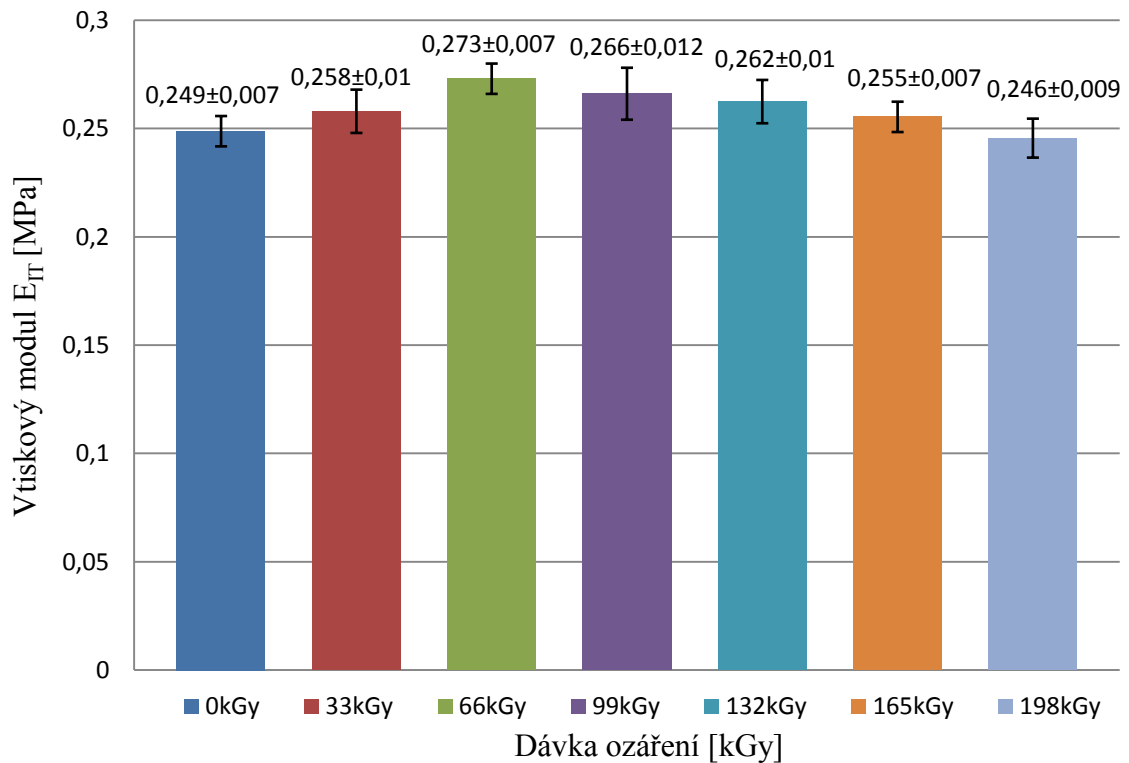
Obr. 42. Vyhodnocení vtiskové tvrdosti H_{IT} u různých dávek ozáření

Obr. 42. ukazuje, že při měření mikrotvrdosti při zatížení 1 N, byla vtisková tvrdost H_{IT} nejmenší u vzorku, který nebyl ozářen. Hodnota neozářeného lineárního PE je $H_{IT} = 19,79 \pm 0,83$ MPa. Oproti tomuto výsledku, nejlepší H_{IT} dosáhl vzorek při ozáření 66 kGy, $H_{IT} = 23,2 \pm 0,7$ MPa. Hodnota vzorku 66 kGy je tedy o 18 % vyšší v porovnání s neozářeným.

Budou-li vzorky podrobeny vyšším dávkám, bude H_{IT} klesat. Lze říci, že radiační síťování do dávky 66 kGy zlepšuje vtiskovou tvrdost, ale pokud použijeme vyšších dávek, tak materiál vlivem radiace začíná degradovat.

Následně jsou-li srovnány nejlepší změřené vtiskové tvrdosti u rozdílných zatížení, tak u zatížení 0,5 N je $H_{IT} = 28,31 \pm 0,94$ MPa a u 1 N je $H_{IT} = 23,2 \pm 0,7$ MPa. Procentuální rozdíl tak činí 18 %.

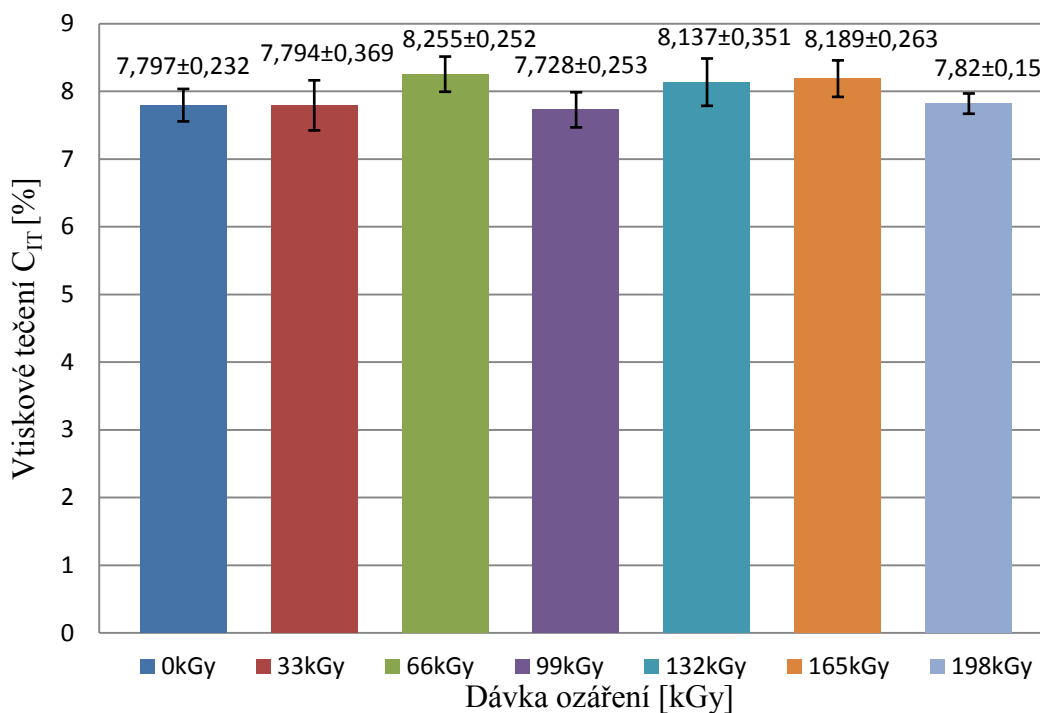
10.2.3 Vtiskový modul E_{IT}



Obr. 43. Vyhodnocení vtiskového modulu E_{IT} u různých hodnot ozáření

V Obr. 43 lze vidět hodnoty vtiskového modulu E_{IT} pro různé dávky ozáření. Jak je možné pozorovat, tak nejnižších výsledků E_{IT} dosáhla měření neozářeného a vzorku ozářeného 198 kGy. Nejlepšího vtiskového modulu dosáhl vzorek ozářený 66 kGy, $E_{IT} = 0,273 \pm 0,007$ GPa. Parametry E_{IT} vzrostly o 10%.

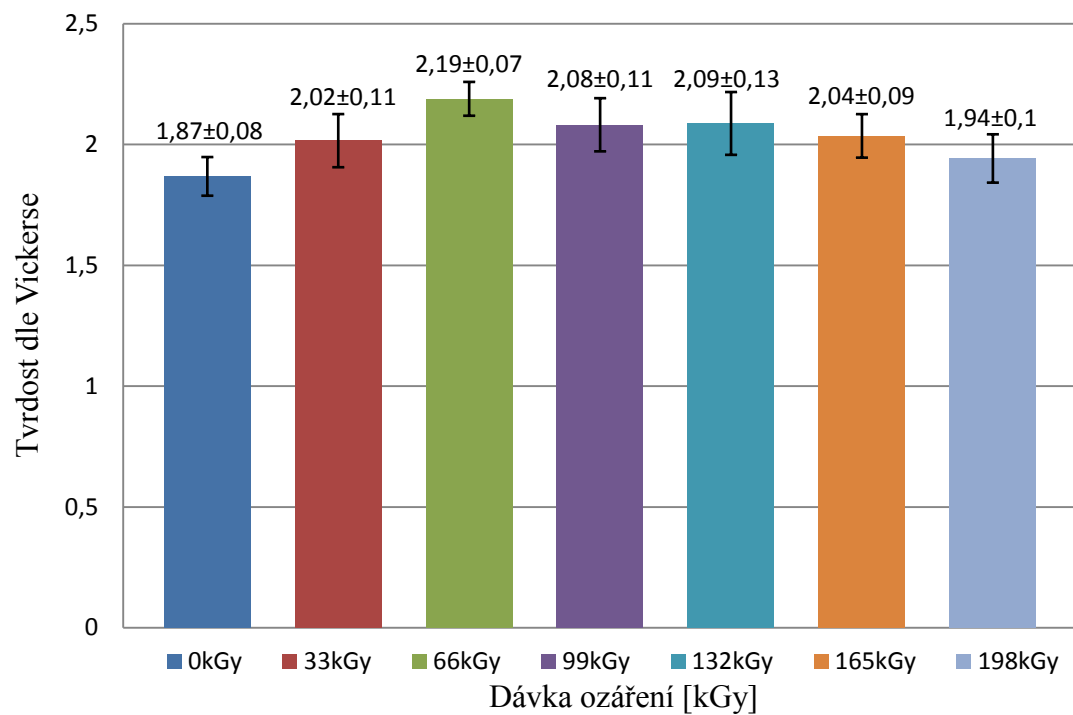
Se zvyšující se dávkou ozáření začne vtiskový modul klesat a to ihned po dosažení nejlepšího E_{IT} . Je to stejná tendence jako u vtiskové tvrdosti H_{IT} .

10.2.4 Vtiskové tečení - creep - C_{IT} 

Obr. 44. Vyhodnocení vtiskového tečení C_{IT} u různých hodnot ozáření

Jak je možno vidět v Obr. 44, tak naměřená data vtiskového tečení C_{IT} u lineárního PE jsou více nepravidelné na rozdíl od jiných měřených veličin. Neozářený vzorek má $C_{IT} = 7,797 \pm 0,232$ %. Po ozáření dávkou 33 kGy creep lehce klesne. Jakmile ovšem ozáříme vzorek 66 kGy, tak dostaneme nejlepší změřený výsledek u této zkoušky $C_{IT} = 8,255 \pm 0,252$ %. Poté vzorek ozářený dávkou 99 kGy vykazuje nejnižší naměřený creep. Následně dojde u dávek 132 kGy a 165 kGy opět k nárůstu hodnot. U dávky 198 kGy je hodnota creepu podobná jako u neozářeného lineárního PE. Nejlepší vtiskové tečení vzrostlo o 6 % oproti neozářenému materiálu.

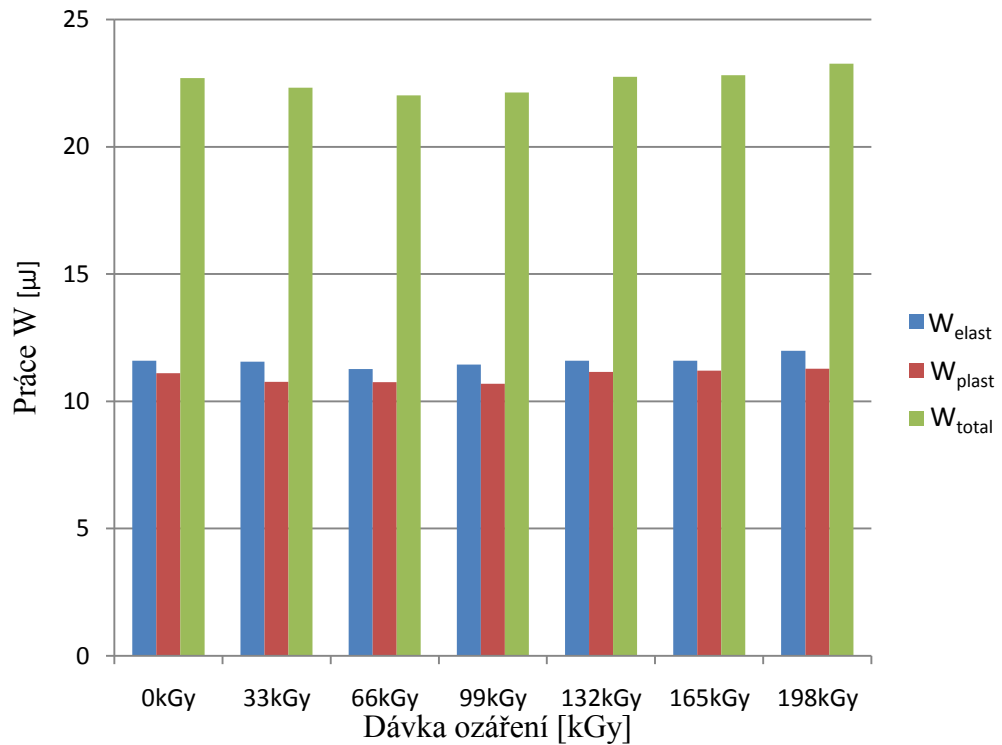
10.2.5 Tvrdost dle Vickerse - HV



Obr. 45. Vyhodnocení tvrdosti dle Vickerse u různých dávek ozáření

Při zkoušce mikrotvrdosti lineárního PE u zatížení 1 N tvrdost dle Vickerse je nejvyšší u ozářeného materiálu dávkou 66 kGy $HV = 2,19 \pm 0,07$ Vickerse. Pro neozářený vzorek je $HV = 1,87 \pm 0,08$ Vickerse. Procentuální zlepšení činí 18 %.

10.2.6 Porovnání jednotlivých složek práce vnikacího procesu

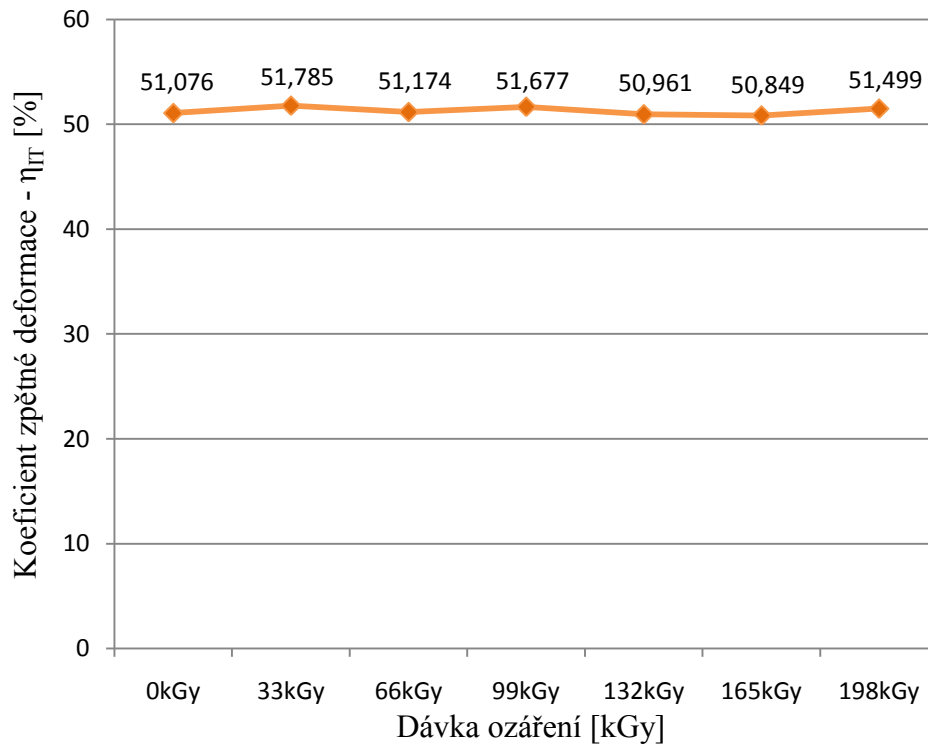


Obr. 46. Porovnání jednotlivých složek práce pro různé hodnoty ozáření

Výsledky jednotlivých složek práce pro 1 N se svým chováním nijak neliší od výsledků při zatížení 0,5 N. Nejmenších hodnot složek práce se dosáhlo u vzorku ozářeného dávkou 66 kGy.

Platí tedy, že se zvyšující se vtiskovou tvrdostí H_{IT} , vtiskovým modulem E_{IT} , vtiskovým tečením C_{IT} a tvrdostí dle Vickerse HV se elastická W_{elast} a plastická W_{plast} práce snižuje.

10.2.7 Koeficient zpětné deformace - η_{IT}



Obr. 47. Porovnání koeficientu zpětné deformace u různých dávek ozáření

Dle výsledků v *Obr. 47* je možné soudit, že koeficient zpětné deformace η_{IT} má úzkou spojitost s vtiskovým tečením C_{IT} . Roste-li hodnota creepu, η_{IT} klesá.

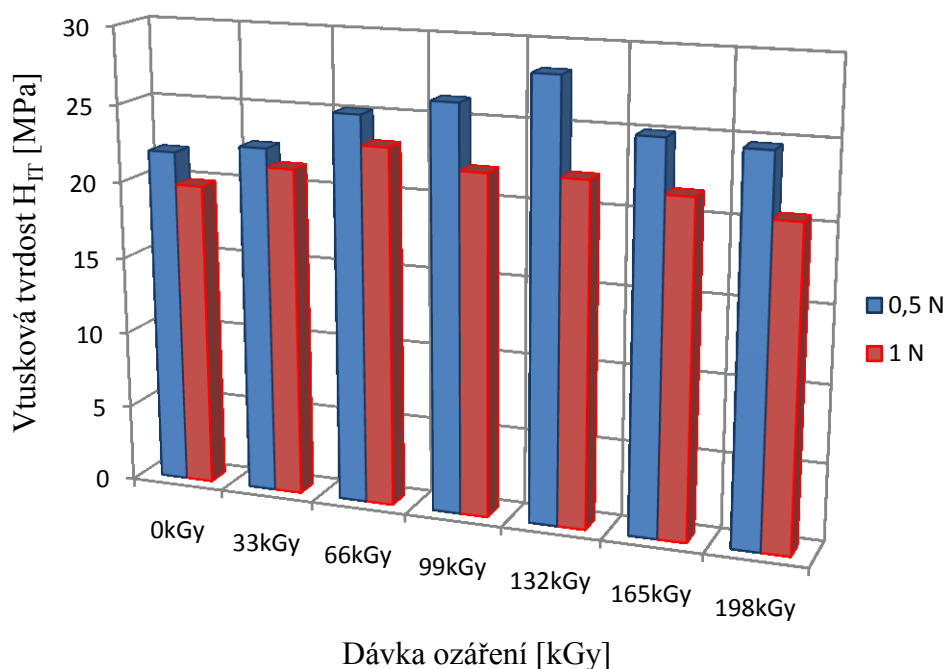
Nejvyšší dosažená hodnota koeficientu je pro ozářený materiál dávkou 33 kGy. Tento výsledek je shodný i pro měření zkoušky při zatížení 0,5 N. Nejnižší výsledek je pozorovatelný pro vzorek o dávce ozáření 165 kGy.

11 POROVNÁNÍ A DISKUZE VÝSLEDKŮ

Vyhodnocení výsledků v předchozích kapitolách bylo provedeno jednotlivě. Nyní se výsledky porovnají i v závislosti použití různých zatížení (0,5 N; 1 N). Diskuze výsledků bude hodnocena pro veličiny vtisková tvrdost, vtiskový modul, vtiskové tečení a tvrdost dle Vickerse.

Dalším ukazatelem výsledků pro daný lineární Polyethylen byla změna zmíněných mechanických vlastností mikrotvrdosti vůči jiným polymerním materiálům. Byly porovnány vlastnosti ozářeného komoditního lineárního Polyethylenu s vlastnostmi konstrukčních polymerních materiálů.

11.1 Diskuze výsledků v závislosti na různém zatížení



Obr. 48. Vtisková tvrdost H_{IT} pro různé zatížení a dávky ozáření

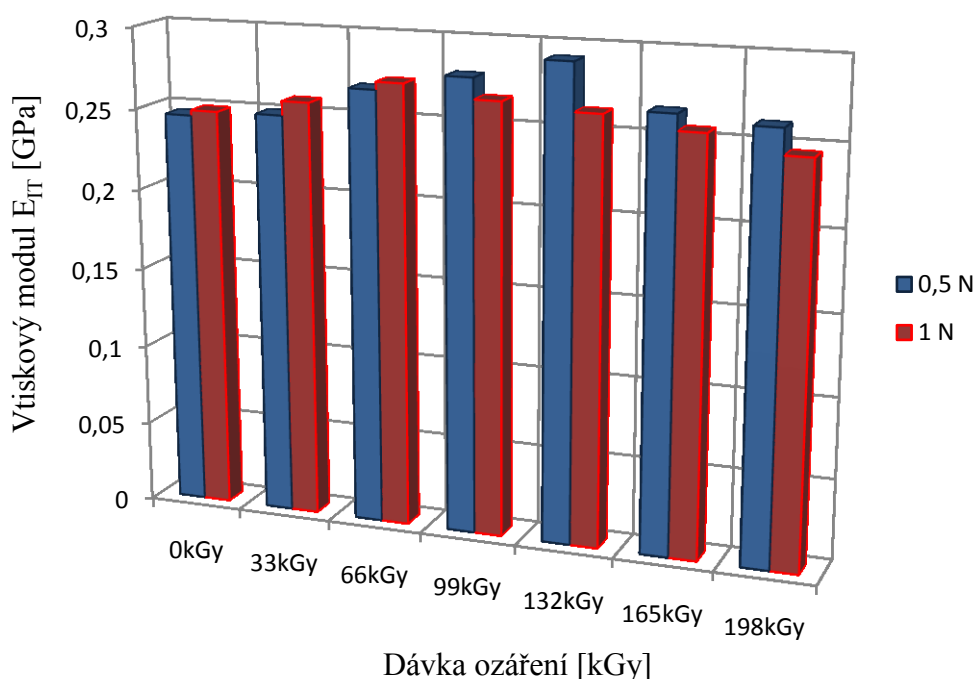
U měření mikrotvrdosti dle zkoušky DSI pro vtiskovou tvrdost H_{IT} u různých hodnot zatížení vychází nejlépe vzorek ozářený dávkou 132 kGy při zatížení 0,5 N. Pro zatížení 1 N je nejlepší vzorek o ozáření 66 kGy. Na Obr. 48 je pozorovatelné, že hodnoty u zatížení 0,5 N jsou vždy vyšší než hodnoty zatížené 1 N pro stejné dávky β záření.

Nižší hodnoty vtiskové tvrdosti pro vyšší zatížení mohou být způsobeny skutečností, že indentor při zatížení 1 N pronikne do větší hloubky. To dokazuje, jak jsou dávky ozáření schopné prostoupit jen do určité hloubky.

Tendence obou zvolených zatížení je totožná až na to, že nejvyšší hodnoty u zatížení 1 N dosáhne materiál již při 66 kGy a následně naměřené hodnoty klesají. Výsledek této části zkoušky může být přikládán degradaci materiálu ve vyšších hloubkách při zvolené vyšší dávce ozáření.

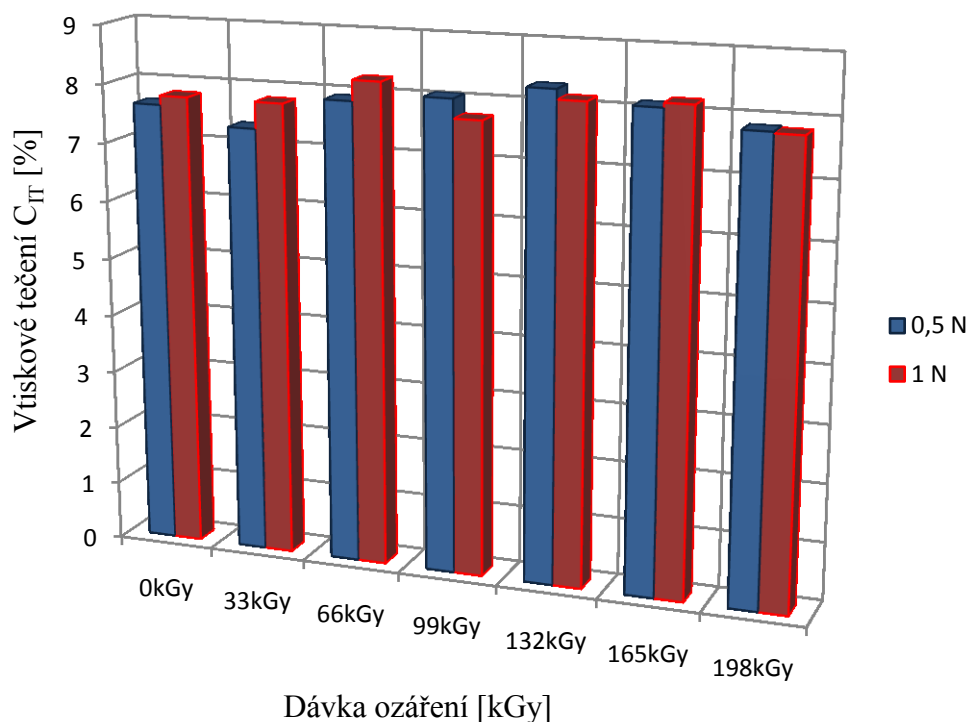
Tedy při ozáření 99 kGy, kdy pro zatížení 0,5 N vtisková tvrdost roste a pro 1 N klesá, dokazuje, jak se materiál chová pro stejné ozáření v různých hloubkách.

Zlepšení mechanických vlastností vtiskové tvrdosti se pohybuje do 30 %.



Obr. 49. Vtiskový modul E_{IT} pro různé zatížení a dávky ozáření

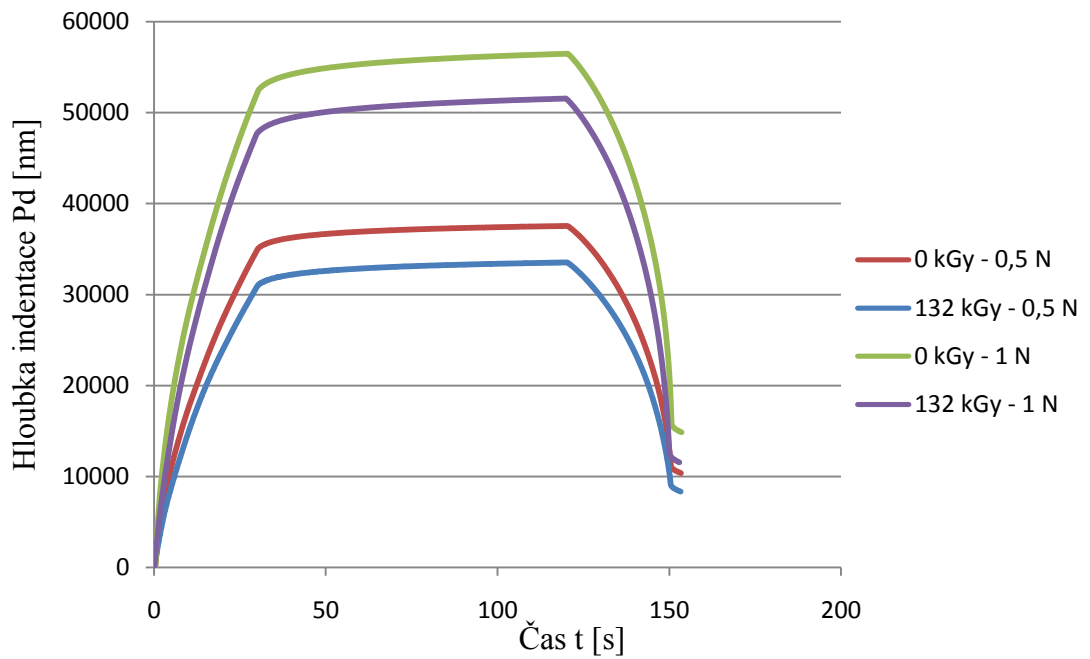
Vyhodnocení vtiskového modulu E_{IT} (Obr. 49) je obdobné jako u předešlé vtiskové tvrdosti testovaného lineárního PE. Hodnota E_{IT} se, pro materiál zatížený 0,5 N, zvyšuje až do dávky ozáření 132 kGy, poté dochází k velmi značnému poklesu. Pro zatížení 1 N E_{IT} roste do dávky β záření 66 kGy.



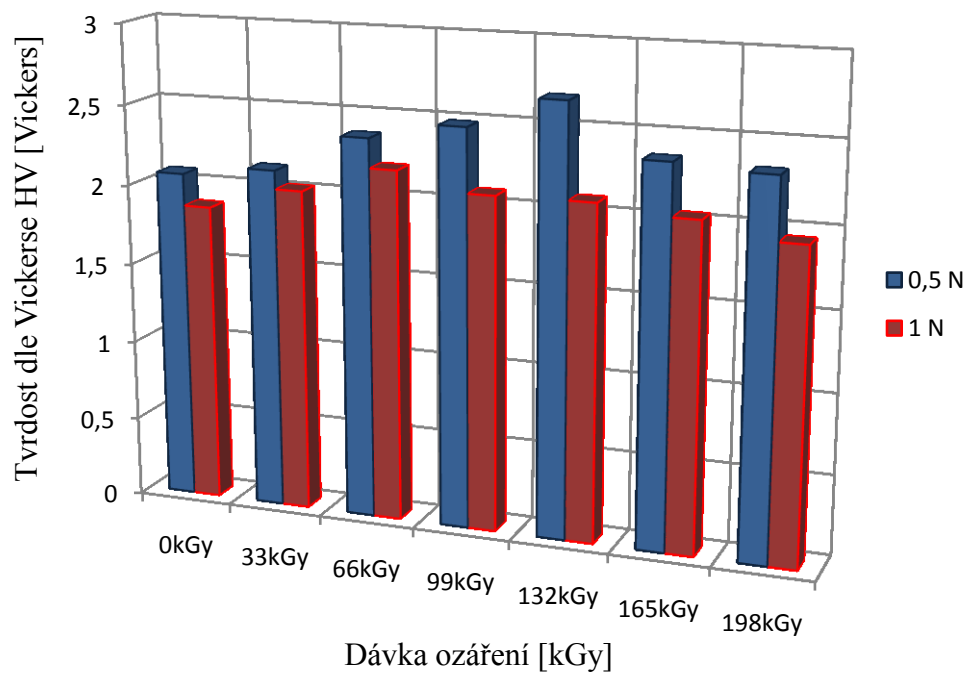
Obr. 50. Vtiskové tečení C_{IT} pro různé zatížení a dávky ozáření

Měření zkoušky vtiskového tečení (Obr. 50) vykazuje nepravidelné výsledky. Nicméně až na vzorky o ozáření 33 kGy a 99 kGy, vykazují poměrně shodné hodnoty. To dokazuje, že vezmou-li se v úvahu různé typy zatížení, kdy se indenter dostane do odlišných hloubek, tak vtiskové tečení v těchto místech je přibližné. Největší rozdíl mezi zatížením 0,5 N a 1 N činí 4 %, naopak nejmenší je 0,3 %.

Zkušební tělísko ozářené dávkou 132 kGy dosahuje nejvyšší hodnoty vtiskového tečení - creepu. Nejnižší hodnoty má vzorek o ozáření 33 kGy a zatížení 0,5 N. V Obr. 51 je znázorněn indentační průběh závislosti hloubky indentace P_d a času t . Vybrány byly křivky indentace pro nejvyšší hodnoty vtiskové tvrdosti, tvrdosti dle Vickerse a vzorky neozářeného materiálu. Na tomto grafickém obrázku lze také vidět praktický průběh creepu, který je teoreticky popsán v kapitole 6.



Obr. 51. Indentační křivky pro různé zatížení lineárního PE

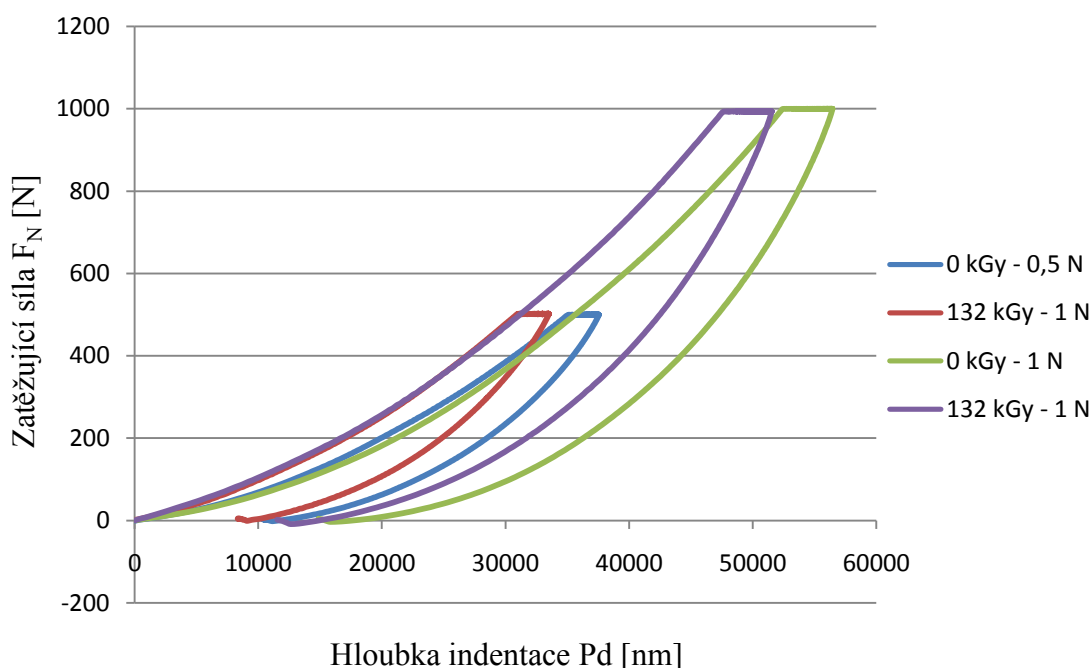


Obr. 52. Tvrdość dle Vickerse HV pro různé zatížení a dávky ozáření

U instrumentované vnikací zkoušky pro měření mikrotvrdości byla naměřena tvrdość dle Vickerse (Obr. 52) největší u vzorku o ozáření 132 kGy. Tento vzorek byl zatížen silou 0,5 N. Procentuální zlepšení činí oproti neozářenému vzorku 29 %. U vzorků zatíže-

1 N došlo vlivem β záření jen k mírnému zlepšení. To dokazuje procentuální rozdíl 3,5 % mezi všemi ozářenými vzorky. Z toho lze usuzovat, že elektronové záření má výrazný vliv na tvrdost dle Vickerse pouze v nižších hloubkách materiálu.

Závislost zatěžující síly na hloubce vtisku (indentace) lze vidět na *Obr. 53*. Tento obrázek znázorňuje grafický průběh indentačních křivek pro různá zatížení (0,5; 1 N). Dále nám ukazuje rozdíl v průběhu indentace pro ozářený a neozařený materiál. Jako ozářený materiál bylo vybráno zkušební tělísko o dávce ozáření 132 kGy, z důvodu dosažení nejlepší vtiskové tvrdosti a tvrdosti dle Vickerse.



Obr. 53. Indentační křivky pro různé zatížení lineárního PE

11.2 Porovnání ozářeného lineárního PE s jinými materiály

Materiál LLDPE vykazuje po β radiačním záření zlepšené mechanické vlastnosti mikrotvrdosti pro měřené veličiny Instrumentovanou vnikací zkouškou tvrdosti DSI (vtisková tvrdost, vtiskový modul, tvrdost dle Vickerse) až na vtiskové tečení. Vlivem ozařování všechny hodnoty rostou, to je ovšem negativní pro creep, od kterého očekáváme klesající průběh (čím nižší, tím lepší). Tato skutečnost dává otázku, zda je výhodné tento typ materiálu dodatečně ozařovat nebo ne. V konečném výsledku bude důležité, pro jaké druhy výrobků bude lineární PE použit s ohledem na preferované vlastnosti.

Porovnáme zkoumaný materiál LLDPE s jinými typy Polyetylenu (LDPE, HDPE) a Polypropylenu (PP), pro parametry vtisková tvrdost H_{IT} a vtiskový modul E_{IT} při zatížení

0,5 N. Vybrané materiály nejsou podrobeny ozáření. V následujících tabulkách *Tab. 11* až *Tab. 13* jsou popsány dané naměřené vlastnosti.

Tab. 11. Vybrané vlastnosti DSI zkoušky pro PP

Vtisková tvrdost H_{IT} [MPa]	Vtiskový modul E_{IT} [GPa]
40,43	0,81

Tab. 12. Vybrané vlastnosti DSI zkoušky pro LDPE

Vtisková tvrdost H_{IT} [MPa]	Vtiskový modul E_{IT} [GPa]
19,37	0,19

Tab. 13. Vybrané vlastnosti DSI zkoušky pro HDPE

Vtisková tvrdost H_{IT} [MPa]	Vtiskový modul E_{IT} [GPa]
36,45	1,28

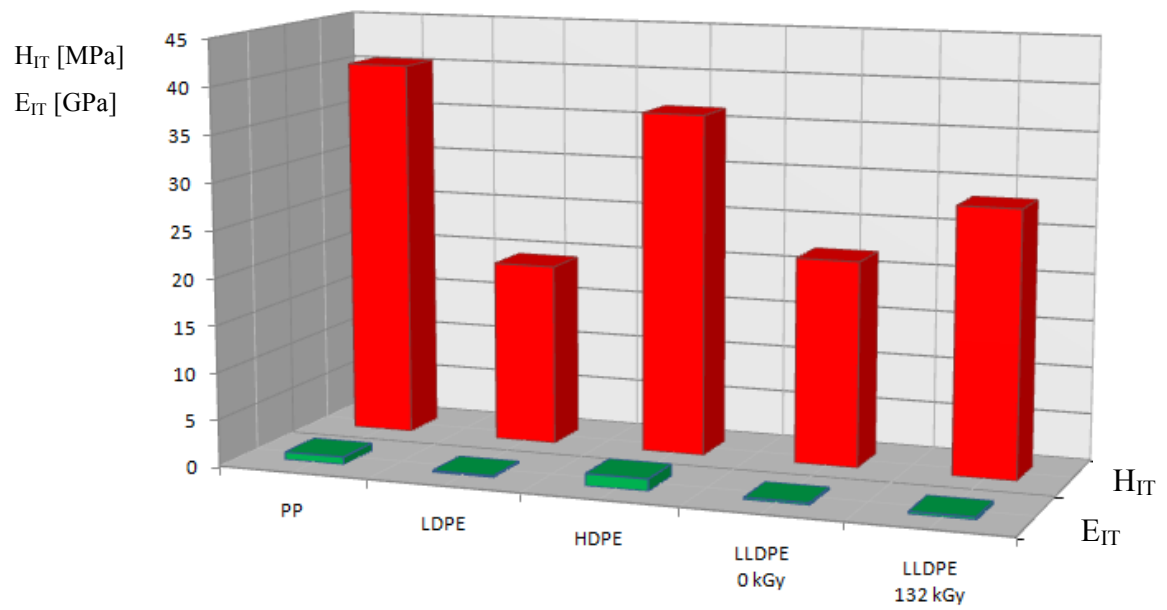
Pro drobné zrekapitulování *Tab. 14* obsahuje vybrané hodnoty měření materiálu Linear PE.

Tab. 14. Vybrané vlastnosti DSI zkoušky pro LLDPE

Ozáření [kGy]	Vtisková tvrdost H_{IT} [MPa]	Vtiskový modul E_{IT} [GPa]
0	21,89	0,25
132	28,31	0,29

Dle tabulek je patrné, že lineární PE je svými vlastnostmi mezi LDPE a HDPE. Po ozáření LLDPE se vtisková tvrdost a vtiskový modul zvýšil, ale hodnot HDPE i tak nedosahuje. Tento případ nastává i při porovnání s PP.

Grafické porovnání LLDPE s dalšími materiály je přehledně znázorněno na *Obr. 54*.



Obr. 54. Porovnání mechanických vlastností LLDPE s jinými materiály

ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývala měřením mikrotvrdomosti modifikovaného, respektive ozařovaného polymeru za pomoci Instrumentované vnikací zkoušky tvrdosti - DSI. Ozařování bylo provedeno radiačním β zářením. Vybraný materiál, na kterém byla demonstrována zkouška, je lineární nízkohustotní Polyetylen (LLDPE - Linear Low Density Polyethylen). Materiál je dodáván firmou Dow Chemical USATM pod obchodním názvem LLDPE DNDA - 8335.

Hlavním cílem bylo zkoumání vybraných mechanických vlastností polymeru po dodatečném elektronovém β ozařování. Zda tato modifikace je výhodná a účelná pro zlepšené chování materiálu.

Práce byla rozdělena pro větší přehlednost na dvě části. V první teoretické části se zaměřuje na problematiku rozebíraného tématu. Popisuje polymery a materiál použitý v další praktické části, dále postupy a jednotlivé nejpoužívanější metody pro měření tvrdosti. Význam pro praktickou část má i stanovení parametrů měření mikrotvrdomosti metodou DSI.

Po seznámení čtenáře s teoretickými základy, práce obsahuje přípravu zkoušených vzorků, na kterých bylo měření provedeno. Vzorky byly připraveny metodou vstříkovaní na vstříkovacím stroji typu ARBURG Allrounder 470H. Tento stroj je součástí vybavení FT UTB. Tyto vyrobené vzorky byly poslány na dodatečné ozáření do firmy BGS Beta-Gamma-Service GmbH & Co. Rozsah záření pro stanovení nejvhodnější dávky byl zvolen po 33 kGy v rozmezí 33 kGy a 198 kGy (33 kGy, 66 kGy, 99 kGy, 132 kGy, 165 kGy a 198 kGy).

Samotné měření mikrotvrdomosti zkouškou DSI bylo provedeno na školním přístroji Micro-Combi Tester dle normy ČSN EN ISO 14577. Na tomto přístroji byl použit indentor typu Vickers. Pro získání většího množství výsledků se při zkoušce využila dvě zatížení 0,5 N a 1 N. Další důvodem zvolení více zatížení bylo zjištění závislosti velikosti síly na hloubce indentace. Data byla vyhodnocena metodou Oliver & Pharr ve formě grafů a tabulek.

Po vyhodnocení naměřených dat lineárního Polyetyleny se jeví jako nejvýhodnější dávka β ozáření 132 kGy. Hodnota vtiskové tvrdosti H_{IT} stoupla oproti neozářenému vzorku o 30%. Vtiskový modul E_{IT} vzrostl opět proti neozářenému vzorku o 19 %. Tvrdost dle

Vickerse vykazovala rozdíl neozářeného a ozářeného materiálu 132 kGy 29 %. Výsledky vtiskového tečení C_{IT} - creepu stouply o 9 %, což má negativní vliv, neboť rostoucí vtiskové tečení je nežádoucí. Jednotlivé složky elastická a plastická práce se snižovaly s rostoucí dávkou ozáření až do hodnoty 132 kGy. Poté, tak jako u jiných veličin, se vlastnosti zhoršovaly vlivem degradace materiálu. Výsledky měření při zatížení 1 N jsou nižší než u zatížení 0,5 N. Vykazují ovšem vyrovnanější hodnoty. To dokazuje, že do hloubek okolo $53 \cdot 10^3$ nm - $55 \cdot 10^3$ nm, do kterých indentor vnikl, už elektronové β záření nepronikne nebo jen velmi málo.

V porovnání s jinými polymerními materiály si LLDPE vedl po ozáření lépe než neozářený vzorek, ovšem hodnot vtiskové tvrdosti H_{IT} a vtiskového modulu E_{IT} u HDPE a PP nedosáhl.

V dnešní době je praktické využití ozařovaného PE hlavně u trubek pro sítě podlahového vytápění nebo pro zásobování teplou vodou. Radiační síťování může být označeno jako jednoduchá a ekologická metoda pro široké spektrum využití. Výhodou je, že radiační síťování si většinou vystačí bez chemických přísad a bez jakéhokoliv dodatečného namáhání výrobků. Dalším kladem je ušetření investic, za pořizování drahých konstrukčních materiálů. Např. trubkové profily se vytlačují běžným způsobem a poté se ozářením zesílují.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] VESELÝ, Karel. *Polymery: struktura, syntézy, vlastnosti, zpracování*. Brno: Česká společnost průmyslové chemie, 1992, 177 s. ISBN 8002009517.
- [2] PLUHAŘ, Jaroslav. *Nauka o materiálech*. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1989, 549 s.
- [3] TECHNICKÁ UNIVERZITA LIBEREC, Fakulta strojní. *Plasty a jejich zpracovatelské vlastnosti* [online]. [cit. 2014-9-26]. Dostupné z: <http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/01.htm>
- [4] PECH, Jaroslav. *Výroba plastů*. Vyd. 1. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1977, 164 s.
- [5] TECHNICKÁ UNIVERZITA LIBEREC, Fakulta strojní. *Zpracování plastů - cvičení 1: Produkce plastů* [online]. [cit. 2014-9-28]. Dostupné z: <www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/stud_materialy/tzn/c1/ZPL1.pdf>
- [6] NEDBAL, Radomír. *Pracovní skripta: Strojírenská technologie IV*. Zlín, 1998.
- [7] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu II*. 2., opr. a rozš. vyd. Brno: CERM, 2002, 392 s. ISBN 80-7204-248-3.
- [8] *Polymerní materiály: Struktura polymerních materiálů* [online]. [cit. 2014-10-2]. Dostupné z: <<http://tzs.kmm.zcu.cz/polymery.pdf>>
- [9] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 3., přeprac. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2011, 276 s. ISBN 978-80-7080-788-0.
- [10] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu I*. Brno: CERM, c2001, 505 s. ISBN 8072041932.
- [11] PÍŠEK, František, Ladislav JENÍČEK a Přemysl RYŠ. *Nauka o materiálu*. 2. rozš. vyd. Praha: Academia, 1966, 632 s.
- [12] RYBNIKÁŘ, František. *Analýza a zkoušení plastických hmot*. Vyd. 1. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1965, 418 s.
- [13] NEDBAL, Radomír. *Pracovní skripta: Strojírenská technologie I*. Zlín, 1998.

- [14] BUREŠ, Jiří. *Mohsova stupnice tvrdosti* [online]. [cit. 2014-10-2]. Dostupné z: <<http://www.converter.cz/tabulky/tvrdost-mohs.htm>>
- [15] *Tvrdost* [online]. 18. 4. 2011 [cit. 2014-10-2]. Dostupné z: <<http://www.merenitvrdosti.cz/tvrdost.html>>
- [16] *Vlastnosti kovových materiálů a jejich zkoušení* [online]. [cit. 2014-10-2]. Dostupné z: <<http://jhamernik.sweb.cz/vlastnosti.htm>>
- [17] HOLDEN, Geoffrey. *Understandingthermoplasticelestomers*. Munich: Hanser, 2000, vii, 110 s. ISBN 1-56990-289-5.
- [18] BALTA CALLEJA, F a Stojko Christov FAKIROV. *Microhardnessofpolymers*. Cambridge: Cambridge University Press, 2000, xiii, 237 s. ISBN 0-521-64218-3.
- [19] *Fyzikální základy vědy o materiálu* [online]. [cit. 2014-10-10]. Dostupné z: <<http://www.ped.muni.cz/wphy/fyzvla/>>
- [20] CSN EN ISO 14577-1 *Kovové materiály - Instrumentovaná vnikací zkouška stanovení tvrdosti a materiálových parametrů - Část 1: Zkušební metoda*, Říjen 2002. 31s.
- [21] OVŠÍK, Martin. *Výzkum možností nových metod měření tvrdosti polymerů*. Zlín, 2013. 178 s. Dizertační práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [22] 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.
- [23] BRYDSON, John Andrew. *Plastics materials*. 3rd ed. London: Newnes - Butterworth, 1975, 731 s. ISBN 0-408-00142-9.
- [24] *Nanoindenter Tips* [online]. [cit. 2014-10-25]. Dostupné z: <<http://www.surface-tec.com/nanotips.php>>
- [25] *Druhy ionizujícího záření* [online]. [cit. 2014-10-25]. Dostupné z: <http://www.kdejinde.cz/edee/content/file/static/encyklopedie/encyklopedie-energetiky/03/druhy_5.html>
- [26] MEISSNER, Bohumil a Václav ZILVAR. *Fyzika polymerů: struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. 1. vyd. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1987, 306 s.

- [27] DROBNY, Jiri George. *Radiation technology for polymers*. BocaRaton, Florida: CRC Press, c2003, 206 s. ISBN 1587161087.
- [28] *Vliv radiačního síťování na vlastnosti* [online]. 1. 1. 2006 [cit. 2014-10-25]. Dostupné z: <http://www.technickytydenik.cz/rubriky/archiv/vliv-radiacniho-sitovani-na-vlastnosti_12165.html>
- [29] *Plastics Europe*. [online]. [cit. 2014-12-03]. Dostupné z: <<http://www.plasticseurope.org/>>
- [32] *Polyethylen*. [online]. [cit. 2014-12-03]. Dostupné z: <<http://www.mpipksdresden.mpg.de/mpidoc/quantumchemistry/ChemieAlltag/Polyethylen/polyethylen.html>>
- [33] *Polymerace: Proces polymerace*. [online]. [cit. 2014-12-03]. Dostupné z: <<http://xantina.hyperlink.cz/organika/polymerace.html>>
- [30] *Polyetylén: technológia a použitie polymérov etylénu*. 1. vyd. Bratislava: Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry, 1966, 781 s.
- [31] RAFF, R a James Boyd ALLISON. *Polyethylene*. New York: Interscience Publishers, 1956, xi, 551 s.
- [34] EHRENSTEIN, Gottfried W. *Polymeric materials: structure, properties, applications*. Munich: Hanser Publishers, c2001, xviii, 277 s. ISBN 1-56990-310-7.
- [35] FISCHER-CRIPPS, Anthony C. SPRINGER SCIENCE & BUSINESS MEDIA. *Nanoindentation*. 3rd ed. New York: Springer, 2011, 282 s. ISBN 14-419-9872-1.
- [36] J. GUBICZA, A. JUHÁSZ a J. LENDVAI. *Journal of Materials Research. A new method for hardness determination from depth sensing indentation tests*. 30.7.1996, s. 6-8.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PE	Polyethylen
LDPE	Low-Density Polyethylen – Nízko-hustotní Polyethylen
LLDPE	Linear Low-Density Polyethylen – Lineární nízko-hustotní Polyethylen
HDPE	High-Density Polyethylen
HB	Tvrlost dle Brinella
HV	Tvrlost dle Vickerse
HRA	Tvrlost dle Rockwella – diamantový kužel s vrcholovým úhlem 120°
HRB	Tvrlost dle Rockwella – ocelová kulička průměru 1/16“
HRC	Tvrlost dle Rockwella – diamantový kužel s vrcholovým úhlem 120°
HK	Tvrlost dle Knoop
H _{CH}	Tvrlost dle Berkoviche
DSI	Depth Sensing Indentation
HM _s	Tvrlost dle Martense
H _{IT}	Vtisková tvrdost [MPa]
E _{IT}	Vtiskový modul [GPa]
C _{IT}	Vtiskové tečení [%]
R _{IT}	Vtisková relaxace [%]
W _{elast}	Elastická složka deformační práce [μJ]
W _{plast}	Plastická složka deformační práce [μJ]
W _{total}	Celková deformační práce [μJ]
η _{IT}	Koeficient zpětné deformace [%]
T _m	Teplota tání [%]
PP	Polypropylen
σ	Napětí [MPa]

ε_r	Poměrná deformace [%]
F	Zatěžující síla [N]
D	Průměr kuličky [mm]
d	Průměr vtisku [mm]
A_p	Průmět (příčný řez) kontaktní plochy vnikacího tělíska [mm ²]
A	Plocha vtisku [mm ²]
ν_i	Poissonův poměr vnikacího tělesa
ν_s	Poissonův poměr zkušebního tělesa
Pd	Hloubka indexace [nm]

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1. Příklad struktury molekuly ethylénu a polyethylénu [3]</i>	14
<i>Obr. 2. Produkce plastů v letech 1950 - 2011 [5]</i>	15
<i>Obr. 3. Celosvětová produkce plastů [5]</i>	16
<i>Obr. 4. Dělení polymerů podle chování při zahřívání nebo ochlazování</i>	17
<i>Obr. 5. Schematické průběhy závislosti modulu pružnosti na teplotě [7]</i>	18
<i>Obr. 6. Příklad vzniku polyuretanů z diizokyanátu a glykolů [9]</i>	20
<i>Obr. 7. Polymerizace a řetězec PE [32, 33]</i>	21
<i>Obr. 8. Schéma vzniku sítě [26]</i>	24
<i>Obr. 9. Druhy ionizujících záření [25]</i>	25
<i>Obr. 10. Propustnost jednotlivých typů ionizujícího záření [25]</i>	25
<i>Obr. 11. Typy pracovních diagramů plastů [4]</i>	27
<i>Obr. 12. Princip zkoušky tvrdosti dle Brinella [16]</i>	31
<i>Obr. 13. Schéma zařízení pro zkoušku tvrdosti podle Brinella [12]</i>	32
<i>Obr. 14. Úhel diamantového jehlanu podle Vickerse [22]</i>	34
<i>Obr. 15. Princip zkoušky tvrdosti dle Vickerse [15]</i>	34
<i>Obr. 16. Principy zkoušky tvrdosti dle Rockwella [15]</i>	35
<i>Obr. 17. Diamantový jehlan podle Knoopova [11, 35]</i>	37
<i>Obr. 18. Vzhled tvaru vtisku Knoopova jehlanu [11, 35]</i>	37
<i>Obr. 19. Principy zkoušky tvrdosti dle Knoopova [15]</i>	38
<i>Obr. 20. Vzhled vtisku Knoopova jehlanu provedeného do závitu ocelové součásti, při zvětšení 150x [11]</i>	38
<i>Obr. 21. Tvar trojbokého diamantového jehlanu podle Berkoviche [24]</i>	39
<i>Obr. 22. Vnikací parametry pro a) sférické, b) kónické, c) Vickersův a d) Berkovichův indentor (není v měřítku) [35]</i>	40
<i>Obr. 23. Porovnání mikrotvrdosti různých materiálů [18]</i>	41
<i>Obr. 24. Znárodnění vtiskového tečení [20]</i>	45
<i>Obr. 25. Znárodnění vtiskové relaxace [20]</i>	46
<i>Obr. 26. Plastická a elastická část práce vnikacího procesu [20]</i>	47
<i>Obr. 27. Vstřikovací stroj typu ARBURG Allrounder 470H</i>	52
<i>Obr. 28. Rozměry zkušebního tělíska</i>	53
<i>Obr. 29. Měřicí zařízení Micro-Combi Tester</i>	55
<i>Obr. 30. Měřicí hlava a optické zařízení přístroje Micro-Combi Tester</i>	55

<i>Obr. 31. Závislost hloubky vtisku P_d na čase t</i>	58
<i>Obr. 32. Závislost zatěžující síly F_N na hloubce vtisku P_d</i>	58
<i>Obr. 33. Vyhodnocení vtiskové tvrdosti H_{IT} u různých hodnot ozáření</i>	59
<i>Obr. 34. Vyhodnocení vtiskového modulu E_{IT} u různých hodnot ozáření</i>	60
<i>Obr. 35. Vyhodnocení vtiskového tečení C_{IT} u různých hodnot ozáření</i>	61
<i>Obr. 36. Schématický obrázek ukazující chování různých materiálů během zkoušky tvrdosti dle Vickerse [36]</i>	62
<i>Obr. 37. Vyhodnocení tvrdosti dle Vickerse u různých hodnot ozáření</i>	62
<i>Obr. 38. Porovnání jednotlivých složek práce pro různé hodnoty ozáření</i>	63
<i>Obr. 39. Porovnání koeficientu zpětné deformace u různých hodnot ozáření</i>	64
<i>Obr. 40. Závislost hloubky vtisku P_d na čase t</i>	66
<i>Obr. 41. Závislost zatěžující síly F_N na hloubce vtisku P_d</i>	66
<i>Obr. 42. Vyhodnocení vtiskové tvrdosti H_{IT} u různých dávek ozáření</i>	67
<i>Obr. 43. Vyhodnocení vtiskového modulu E_{IT} u různých hodnot ozáření</i>	68
<i>Obr. 44. Vyhodnocení vtiskového tečení C_{IT} u různých hodnot ozáření</i>	69
<i>Obr. 45. Vyhodnocení tvrdosti dle Vickerse u různých dávek ozáření</i>	70
<i>Obr. 46. Porovnání jednotlivých složek práce pro různé hodnoty ozáření</i>	71
<i>Obr. 47. Porovnání koeficientu zpětné deformace u různých dávek ozáření</i>	72
<i>Obr. 48. Vtisková tvrdost H_{IT} pro různé zatížení a dávky ozáření</i>	73
<i>Obr. 49. Vtiskový modul E_{IT} pro různé zatížení a dávky ozáření</i>	74
<i>Obr. 50. Vtiskové tečení C_{IT} pro různé zatížení a dávky ozáření</i>	75
<i>Obr. 51. Indentační křivky pro různé zatížení lineárního PE</i>	76
<i>Obr. 52. Tvrdost dle Vickerse H_V pro různé zatížení a dávky ozáření</i>	76
<i>Obr. 53. Indentační křivky pro různé zatížení lineárního PE</i>	77
<i>Obr. 54. Porovnání mechanických vlastností LLDPE s jinými materiály</i>	79

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1. Klasifikace plastů dle aplikace</i>	16
<i>Tab. 2. Molekulová struktura a vlastnosti různých stupňů Polyethylenu [34]</i>	22
<i>Tab. 3. Nerosty podle Mohseovy stupnice tvrdosti</i>	30
<i>Tab. 4. Tabulka tvrdosti některých látek [11].....</i>	31
<i>Tab. 5. Rozsahy použití</i>	42
<i>Tab. 6. Parametry materiálu.....</i>	50
<i>Tab. 7. Parametry pro vstřikování</i>	50
<i>Tab. 8. Parametry vstřikovacího stroje ARBURG Allrounder 470H</i>	51
<i>Tab. 9. Výsledky zkoušky při zatížení 0,5 N</i>	57
<i>Tab. 10. Výsledky zkoušky při zatížení 1 N.....</i>	65
<i>Tab. 11. Vybrané vlastnosti DSI zkoušky pro PP</i>	78
<i>Tab. 12. Vybrané vlastnosti DSI zkoušky pro LDPE</i>	78
<i>Tab. 13. Vybrané vlastnosti DSI zkoušky pro HDPE</i>	78
<i>Tab. 14. Vybrané vlastnosti DSI zkoušky pro LLDPE</i>	78

SEZNAM PŘÍLOH

