

# **Termogravimetrická analýza kompozitních materiálů**

Bc. Jan Přindiš

---

Diplomová práce  
2009



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav inženýrství polymerů  
akademický rok: 2008/2009

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jan PŘINDIŠ**  
Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Technologie a management**  
  
Téma práce: **Termogravimetrická analýza kompozitních materiálů**

Zásady pro vypracování:

1. výběr materiálu v návaznosti na řešené úkoly CPM
2. literární rešerše
3. experiment – studie termické a termooxidační stability zvolených materiálů
4. zpracování dat a vyvození závěrů

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

1. EHRENSTEIN, G.W.; RIEDEL, G.; TRAWIEL, P. Thermal analysis of plastics : theory and practice. Munich: Hanser ; Cincinnati : Hanser Gardner Publications, 2004. xxix, 368 p. ISBN 156990362X (Hanser Gardner Publications), 3446226737 (Carl Hanser Verlag).
2. PANDEY, J.K.; REDDY, K.R.; KUMAR, A.P.; SINGH, R.P. An overview on the degradability of polymer nanocomposites. Polymer Degradation and Stability, 2005. Vol. 88, č. 2, s. 234–250. ISSN 0141-3910.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. et Ing. Ivo Kuřitka, Ph.D.**  
Centrum polymerních materiálů

Datum zadání diplomové práce: **11. února 2009**

Termín odevzdání diplomové práce: **15. května 2009**

Ve Zlíně dne 11. února 2009

  
doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.  
*děkan*



  
doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.  
*vedoucí katedry*

## **ABSTRAKT**

Pod pojmem termogravimetrická analýza TGA nebo také zkráceně termogravimetrie TG, se rozumí termoanalytická metoda, která kvantitativně sleduje změnu hmotnosti vzorku (úbytek, přírůstek). Výsledkem měření je termogravimetrická křivka, která uvádí okamžitou hmotnost vzorku v závislosti na teplotě a čase. V této diplomové práci se zaměřím na termogravimetrickou charakterizaci kompozitních materiálů přidělených v návaznosti na řešené úkoly CPM. Vybranými materiály k analýze jsou částicové kompozity na bázi karbidu wolframu v matrici směsi polymerů EVA, LDPE a parafín. Tyto kompozity jsou zpracovávány technologií powder injection molding PIM. Mým úkolem je analyzovat co se děje z tepelného hlediska při procesu slinutí u této technologie PIM.

**Klíčová slova:** termická analýza, termogravimetrie, kompozitní materiály, částicové kompozity, částice karbidu wolframu, PIM technologie

## **ABSTRACT**

Term of termogravimetric analysis TGA or shortly thermogravimetri TG, is thermoanalysis method, which monitors weight modification of sample. The result of the measurement is a thermogravimetric curve, which shows sample weight in dependence on temperature and time. In my thesis I will focus on thermogravimetric characteristics of composite materials, which is based on my CPM task. The selected materials are particle composites on wolfram carbide basis. These composites are compounds with EVA, parafin, LDPE polymers and particles of wolfram carbide. These composites are processed by powder injection molding technology. The aim of my thesis is to analyse what's happening in this technology PIM from the thermic point of view in the composites.

**Keywords:** termic analysis, thermogravimetric, composite materials, particle composites, particles of wolfram carbide, PIM technology

Děkuji svému vedoucímu Ing. et Ing. Ivo Kuřítkovi, Ph.D. et Ph.D. za vedení a cenné rady během vypracování této diplomové práce.

Prohlašuji, že jsem na diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků, je-li to uvedeno na základě licenční smlouvy, budu uveden jako spoluautor.

Ve Zlíně dne .....

.....

Podpis diplomanta

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>7</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>8</b>
<b>1 METODY TERMICKÉ ANALÝZY</b> .....	<b>9</b>
1.1 CHARAKTERIZACE A ROZDĚLENÍ METOD TERMICKÉ ANALÝZY.....	9
1.1.1 Charakterizace metod.....	9
1.1.2 Rozdělení metod.....	11
1.2 HISTORICKÝ VÝVOJ A VYUŽITÍ METOD TERMICKÉ ANALÝZY .....	13
<b>2 TERMOGRAVIMETRIE</b> .....	<b>14</b>
2.1 PRINCIP TERMOGRAVIMETRIE .....	14
2.2 INTERPRETACE DAT .....	15
2.3 PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ .....	17
<b>3 KOMPOZITNÍ MATERIÁLY</b> .....	<b>20</b>
3.1 VLASTNOSTI A VÝZNAM KOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ .....	20
3.1.1 Matrice .....	21
3.1.2 Vytužovací materiál.....	22
3.2 TECHNOLOGICKÉ ZPRACOVÁNÍ KOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ.....	24
3.3 VÝHLED DO BUDOUCNA A VYUŽITÍ KOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ.....	26
<b>4 STANOVENÍ CÍLŮ DIPLOMOVÉ PRÁCE</b> .....	<b>28</b>
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>29</b>
<b>5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	<b>30</b>
5.1 POUŽITÝ MATERIÁL K EXPERIMENTU .....	30
5.2 PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ A POUŽITÉ POMŮCKY .....	30
5.3 PŘEHLED POUŽITÝCH VZORKŮ.....	31
5.4 PŘÍPRAVA VZORKŮ.....	32
5.5 TERMOGRAVIMETRICKÁ ANALÝZA – POSTUP MĚŘENÍ.....	33
<b>6 VÝSLEDKY A DISKUZE</b> .....	<b>34</b>
6.1 VZOREK KOMPOZITNÍ MATRICE .....	34
6.2 VZORKY KOMPOZITU OZNAČENÉ BC 17S, ČÍSLO ŠARŽE BC17S6010.....	36
6.2.1 BC 17S 30 % .....	37
6.2.2 BC 17S 40 % .....	37
6.2.3 BC 17S 45 % .....	38
6.2.4 BC 17S 50 % .....	38
6.2.5 BC 17S 55 % .....	39
6.2.6 BC 17S samotný prášek karbidu wolframu bez polymerní matrice.....	39
6.3 VZORKY KOMPOZITU OZNAČENÉ BC 10U, ČÍSLO ŠARŽE BC10U5015.....	40
6.3.1 BC 10U 30 % .....	40

6.3.2	BC 10U 40 % .....	40
6.3.3	BC 10U 45 % .....	41
6.3.4	BC 10U 50 % .....	41
6.3.5	BC 10U 55 % .....	42
6.3.6	BC 10U samotný prášek karbidu wolframu bez polymerní matrice .....	42
6.4	VZORKY KOMPOZITU OZNAČENÉ BC 37S, ČÍSLO ŠARŽE BC37S7011 .....	42
6.4.1	BC 37S 30 % .....	43
6.4.2	BC 37S 40 % .....	43
6.4.3	BC 37S 45 % .....	44
6.4.4	BC 37S 50 % .....	44
6.4.5	BC 37S 55 % .....	44
6.4.6	BC 37S samotný prášek karbidu wolframu bez polymerní matrice .....	45
6.5	VZORKY KOMPOZITU OZNAČENÉ BC 75H, ČÍSLO ŠARŽE BC75H7021 .....	45
6.5.1	BC 75H 30 % .....	46
6.5.2	BC 75H 40 % .....	46
6.5.3	BC 75H 45 % .....	46
6.5.4	BC 75H 50 % .....	46
6.5.5	BC 75H 55 % .....	47
6.5.6	BC 75H samotný prášek karbidu wolframu bez polymerní matrice .....	47
6.6	DISKUSE VÝSLEDKŮ .....	48
6.6.1	Hmotnostní úbytky polymerní matrice u jednotlivých vzorků .....	48
6.6.2	Vyhodnocení průběhu TG křivek .....	49
6.6.3	Vzhled, tvarová stálost a soudržnost vzorku při manipulaci .....	51
<b>ZÁVĚR .....</b>		<b>52</b>
<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</b>		<b>54</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>		<b>57</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>		<b>59</b>
<b>SEZNAM TABULEK .....</b>		<b>60</b>
<b>SEZNAM GRAFŮ .....</b>		<b>61</b>
<b>SEZNAM PŘÍLOH .....</b>		<b>62</b>

## ÚVOD

Stále vyšší nároky průmyslových odvětví si kladou stále vyšší nároky na materiál, na jeho vlastnosti, zpracovatelnost a také na jeho termickou a termooxidační stabilitu. Studium problematiky tepelného rozpadu materiálů se zabývá vědní obor zvaný termická analýza. Termogravimetrická analýza TGA je jednou z metod termické analýzy sledující závislost změny hmotnosti vzorku v závislosti na působící teplotě. Jedná se o kvantitativní i kvalitativní termickou analýzu.

Polymerní kompozity jsou materiály, které v nynější době stále více nahrazují spotřební materiály, jako jsou kovy, sklo, dřevo atd. Kompozity mohou být směsí těchto základních materiálů, tvořících v kompozitech nespojitou fázi, tzv. vyztužení neboli plnivo. Vyztuže jsou „spojovány“ do celků pomocí polymerních matric typu polyamidy, epoxidové pryskyřice atd. Otázka materiálů z kompozitních polymerů, jejich příprava, složení a hlavně aplikace těchto materiálů, je stále do budoucna otevřena. Zajímavou oblastí je využití kompozitů pro zformování výrobku v určité fázi procesu jeho výroby, přičemž v konečném produktu se polymerní kompozit jako takový již nenachází.

V této diplomové práci se zaměřuji na termogravimetrickou analýzu částicových kompozitních materiálů, přesněji se jedná o vzorky práškového karbidu wolframu v polymerní matici. Tento práškový karbid wolframu, ač se jedná o velmi tvrdý materiál, lze také zpracovávat plastikářskou technologií, a to technologií Powder injection molding PIM. Je to možné díky tomu, že je zpracováván ve směsi s polymerní maticí. Tato matrice, poté co je výrobek vylisován, se naruší a odpaří. Působením vysoké teploty se práškový materiál speče a stane se jedním tělesem. Touto celkem jednoduchou cestou vzniká houževnatý a tvrdý výrobek s přesnými rozměry.



## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

# 1 METODY TERMICKÉ ANALÝZY

## 1.1 Charakterizace a rozdělení metod termické analýzy

### 1.1.1 Charakterizace metod

Pod pojmem termická analýza chápeme změnu fyzikálně-chemických vlastností působením zvyšující se teploty na daný vzorek. Změna je sledována v závislosti na čase. Jedná se tedy o kvantitativní a kvalitativní analytické metody, z jejichž výsledků získáváme charakterizaci o termické stabilitě daného zkoumaného materiálu [1].

Základním jevem důležitým pro metody termické analýzy je změna entalpie  $\Delta H$ . Každou látku lze charakterizovat obsahem volné Gibbsovy energie  $G$ , která je dána výrazem, kde  $H$  je entalpie,  $T$  je absolutní teplota,  $S$  je entropie:

$$G = H - TS$$

Každý systém má za určité teploty snahu dosáhnout stavu, který odpovídá nižšímu obsahu volné Gibbsovy energie. Příkladem je přechod látky z jedné krystalické formy do druhé, přechod přes jednotlivé mezistupně, jako je tání, sublimace, var, krystalická přeměna, chemická reakce atd. Výsledkem těchto přeměn je látka, která má za dané teploty menší obsah volné entalpie a je tudíž stabilnější [1, 2].

Jak již bylo řečeno, základním hybným faktorem termických metod je tepelná energie. Teplo je fyzikální veličina popisující část vnitřní energie, kterou systém přijme nebo odevzdá do okolí, aniž by systém konal nějakou práci [3]. Jedná se o tepelnou výměnu energeticky nabuzených částic dvou a více systémů, mezi nimiž tato výměna probíhá. Samozřejmě systém s vyšší tepelnou energií obsahuje více těchto energeticky nabuzených částic. Teplo je předáváno (vyměňováno mezi soustavami) třemi možnými způsoby, a to vedením, sáláním nebo prouděním.

Vedení neboli kondukce, je děj, při kterém částice látky v oblasti vyšších kinetických energií předávají část své pohybové energie prostřednictvím vzájemných srážek částicím v oblasti nižších kinetických energií. Částice se přitom nepřemísťují, ale kmitají kolem svých rovnovážných poloh [3].

Vedení tepla lze rozdělit na dva druhy, a to:

- ustálené (stacionární) vedení tepla - teplotní rozdíl mezi jednotlivými částmi tělesa se v čase nemění
- neustálené (nestacionární) vedení tepla - teplotní rozdíly mezi jednotlivými částmi tělesa, mezi kterými se teplo přenáší, se postupně vyrovnávají [4].

Sáláním neboli radiací, se rozumí elektromagnetické vlnění, které vysílá všemi směry záření o vlnové délce  $\lambda = 0,7 - 10\mu\text{m}$ . Směr šíření paprsků je vždy z teplejšího do chladnějšího tělesa. Sálání je proces, při kterém energeticky nabuzená soustava emituje (uvolní) do prostoru energii ve formě částic.

Energie vyzařována sáláním závisí na několika faktorech:

- teplota tělesa - množství vyzařené energie je popsáno Planckovým vyzařovacím zákonem, který vyjadřuje závislost intenzity záření  $I$  absolutně černého tělesa na frekvenci  $\omega$ :

$$dI = \frac{\hbar}{\pi^2 c^2} \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} d\omega$$

kde:  $\omega$  je úhlová frekvence záření,  $I$  je intenzita záření,  $T$  je teplota absolutně černého tělesa,  $\hbar$  je redukovaná Planckova konstanta,  $c$  je rychlost světla ve vakuu a  $k$  Boltzmannova konstanta [5].

- barva povrchu - nejmenší množství tepla je vyzařováno stříbřitě lesklými povrchy, největší černými. Toho se využívá například při konstrukci termosek, kde jsou povrchy stříbřitě lesklé pro minimalizaci předávání tepla sáláním. Jiným příkladem jsou naopak chladiče kosmických lodí, které jsou černé pro maximalizaci vysálaného tepla. Při teplotách nad  $1000^\circ\text{C}$  je ale pro většinu materiálů již rozdíl zanedbatelný a s malou chybou lze počítat s tím, že se prakticky všechna tělesa chovají jako absolutně černé těleso [5].

- plocha - energie vyzařovaná sáláním je přímo úměrná ploše povrchu vyzařujícího tělesa.

Prouděním, též konvekcí tepla, dochází k proudění hmoty o různé teplotě. Tepelné proudění se uplatňuje pouze u kapalin a plynů. Pohybem hmoty dochází k promíchávání jednotlivých částí, které mají odlišnou teplotu, a tím se přenáší teplo mezi různými částmi

hmotného útvaru. Jestliže těleso pohlcuje tepelné záření, jeho teplota se zvyšuje. Zvýšení teploty tělesa závisí na teplotě a vzdálenosti zdroje záření od tělesa, na barvě a úpravě povrchu tělesa [4, 5].

Mezi povrchem dvou soustav výměny tepla na fázovém rozhraní je obecně přestup velmi složitý. Zavádí se proto součinitel přestupu tepla, který děj popisuje v jednoduché formě:

$$k = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}$$

K měření teploty v termické analýze se uplatňuje různých druhů teploměrů, jako expanzní teploměry, teploměry založené na měření tenze par, elektrické odporové teploměry, termoelektrické články, optické a radiační pyrometry a další. Teplota se měří ve vzorku nebo v těsné blízkosti u vzorku [1].

### 1.1.2 Rozdělení metod

Metody termické analýzy se rozdělují podle změny sledované fyzikálně-chemické veličiny v návaznosti tepelných změn na vzorek. Změna působeného tepla na vzorek se odehrává buď skokově nebo plynule. Měřenou fyzikálně-chemickou veličinou rozumíme tu vlastnost vzorku nebo okolí, která je měřena v závislosti na čase bez ohledu na to, jaký druh čidla zprostředkovává informaci o hodnotě této vlastnosti.

Diferenční metody jsou takové metody termické analýzy, u kterých je měřenou veličinou rozdíl mezi určenou vlastností zkoumaného vzorku a vzorku referenčního.

Simultánní metody termické analýzy jsou takové, které dovolují určovat dvě a více měřených veličin současně na stejném vzorku, přičemž měření určité veličiny a rozdílu mezi ní a její hodnotou v referenčním stavu se za simultánní metodu nepovažuje.

Kombinované metody termické analýzy jsou metody, které nepoužívají pro paralelní měření stejného vzorku (tzv. komplementární měření).

Diskontinuální metody většinou zahrnují aplikaci dvou či více simultánních technik na stejném vzorku, přičemž odebírání vzorku pro druhou techniku je diskontinuální [2].

V Tabulce 1 jsou rozděleny metody termické analýzy podle jejich sledované veličiny. Jsou zde uvedeny i přístroje na měření každé této metody.

název metody	sledovaná fyzikálně-chemická veličina	zařízení
Termogravimetrie (TG)	změna hmotnosti	termováhy
Diferenční termogravimetrie (DTG)	prvá derivace změny hmotnosti	diferenční termováhy
Diferenční termická analýza (DTA)	teplotní rozdíl mezi vzorkem a srovnávanou látkou	přístroj pro DTA
Derivační DTA (DDTA)	prvá derivace teplotního rozdílu	přístroj pro DTA
Entalpická termická analýza	množství tepla dodaného vzorku	diferenční kalorimetr
Měření měrného tepla	měrné teplo	kalorimetr
Efluenční plynová analýza	množství sledovaného plynu	plynový analyzátor
Pyrolýza	produkty pyrolýzy	plynový chromatograf, MS, IR
Tepelná Luminiscenční analýza	světelná emise	fotonásobič, termoluminiscenční aparatura
Dilatometrie	změna objemu	dilatometr
Elektrická vodivostní analýza	změna elektrického odporu	odporový most
Vysokoteplotní rentgenová difrakce	změna mřížkových rozměrů	rentgenový difraktometr
Termometrická titrace	teplotní změna v závislosti na čase nebo na objemu titr. činidla	termometrické titrační zařízení
Klasická termická analýza	teplota v závislosti na čase; tepelný obsah v závislosti na teplotě	zařízení pro termickou analýzu, kalorimetr

Tabulka 1 Metody termické analýzy [1]

## 1.2 Historický vývoj a využití metod termické analýzy

Prvotní myšlenkou průběhu chemických reakcí v závislosti na čase nebo na teplotě přerušovaným nebo plynulým vážením se zabýval Duval, Le Chatelier nebo též Chevenardem. S prvním použitím této techniky se setkáváme již v pracích z let 1893 a 1914, i když váhy tehdy použité nebyly nazývány termováhami. Termováhy, zařízení umožňující vyjádřit graficky nebo zapsat změny hmotnosti vzorku podrobeného termické analýze, začal první nazývat v roce 1915 Japonec Honda. U nás se o rozvoj termogravimetrických metod zasloužil Škramovský se svým týmem. V roce 1932 popsal vlastní konstrukci s fotografickým záznamem [1, 2].

Metody termické analýzy jsou využívány již dlouhou dobu. Aplikace těchto metod sahá do všech koutů chemických odvětví, a tudíž by se o tomto tématu dalo psát mnoho stran. Jen ve zkratce uvádím využití těchto metod k měření teplot přechodů (tání, skelný přechod, krystalizace), stupně krystalinity, reakční kinetiky, k zjištění oxidační stability, účinnosti antioxidantů. Zde se jednalo spíše o měření fyzikálních vlastností. Nicméně termomechanická analýza je využívána i pro zjišťování mechanických vlastností jako jsou koeficient teplotní roztažnosti a moduly v tahu a smyku [1, 4, 5].

Historický vývoj metod vede obvykle k vývoji různých sdružení a organizací. V tomto případě, pro termickou analýzu, se organizace jmenuje Mezinárodní organizace pro termickou analýzu a kalorimetrii - The International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC) a jejím cílem je podpora mezinárodní spolupráce v oblasti termické analýzy a kalorimetrie prostřednictvím vědeckého výboru, kongresů, výměny informací, a koordinaci činnosti v oblasti standardizace a názvosloví. ICTAC vznikla původně z ICTA - The International Confederation for Thermal Analysis. Mezinárodního komitétu pro termickou analýzu, která byla založena na První mezinárodní konferenci o termické analýze v Aberdeenu ve Skotsku v září 1965. V roce 1992 chtěla ICTA zdůraznit vztah mezi termickou analýzou a kalorimetrii a přejmenovala se na ICTAC. Organizace je řízena výkonným výborem. Ve výkonném výboru jsou zastoupeni individuální členové i zástupci jednotlivých národních organizací. Dále jsou v něm předsedové vědeckých komisí (pro udělení ceny, kalorimetrii, vzdělávání, geologické obory, kinetiku, názvosloví, publikační činnost a standardizaci) [6].

## 2 TERMOGRAVIMETRIE

### 2.1 Princip termogravimetrie

V této diplomové práci se využívám jednu ze základních metod termické analýzy, a to termogravimetrii. Principem metody je sledování změny hmotnosti zahřívaneého vzorku. Patří mezi dynamické i statické analytické metody, tudíž je hmotnost sledována buď jako dynamická metoda při změnách teploty a nebo při konstantní teplotě jako metoda statická. Změny hmotností látek při jejich zahřívání vyjadřujeme rovnicí:

$$m_{AB}(s) = m_A(s) + m_B(g)$$

Při zahřívání dochází k uvolňování plynné složky, a to zapříčiňuje snížení hmotnosti zkoumané látky. S těmito změnami se setkáváme např. u tepelného rozkladu hydrátů. Může také docházet k opačným jevům, kdy látka při zahřívání reaguje s plynem a zvýší svoji hmotnost:

$$m_A(s) + m_B(g) = m_{AB}(s)$$

Příkladem mohou být oxidace neušlechtilých kovů, kdy vzniká oxid nebo hydroxid příslušného kovu.

Termogravimetrická měření ovlivňuje mnoho faktorů působících na měřený vzorek:

a) vlivy plynoucí z vlastností použitého materiálu na zařízení a pomůcky

- reakce zkoumané látky s kelímkem a reakčních zplodin s částmi aparatury
- tvar, velikost a materiál kelímku
- indukční vlivy vinutí pece
- usazování a kondenzace reakčních produktů

b) vlivy vlastností vzorku

- množství vzorku a velikost části
- tepelná vodivost vzorku
- způsob úpravy vzorku před analýzou

c) vlivy konstrukční a metodické

- způsob měření teploty, vliv rychlosti ohřevu a přenosu tepla
- citlivost vah a rychlost registračního systému
- vliv atmosféry reakčního prostoru

## 2.2 Interpretace dat

Ze závislostí naměřených hodnot času, úbytku hmotnosti a teploty, získáváme termogravimetrické křivky. Změny hmotnosti se vyjadřují v závislosti na teplotě  $m = f(T)$  resp. v závislosti na čase  $m = f(t)$  [1, 7]. Tuto závislost lze popsat rovnicí, kde  $G$  je hmotnost vzorku,  $\beta$  představuje rychlost nárůstu teploty:

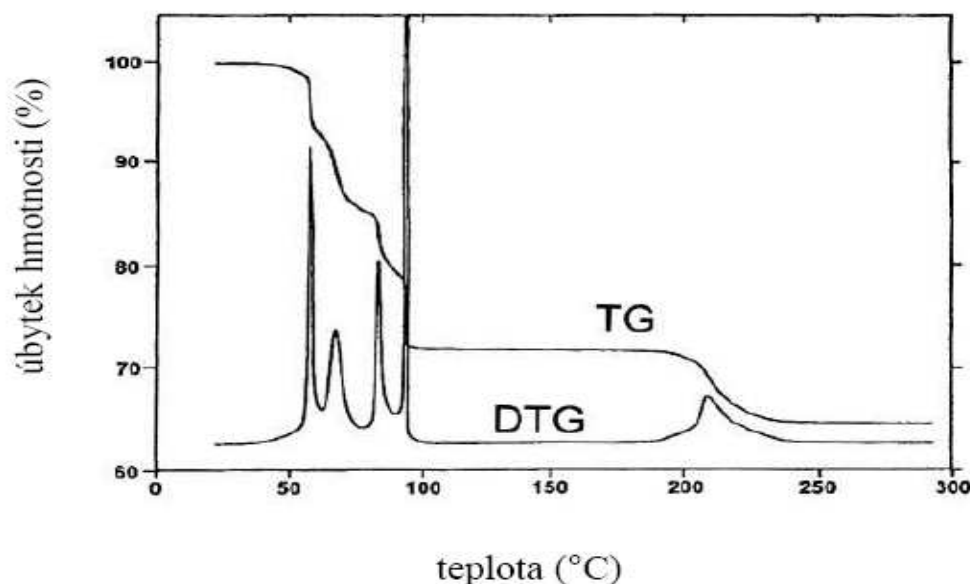
$$\frac{dG}{dt} = \frac{-A}{\beta} * e^{\frac{-E}{RT}} * f(G)$$

Po separaci proměnných, integraci a zavedení proměnné  $x = E/R.T$  postupně dostaneme rovnici, která obsahuje důležitou aktivační energii zkoumané látky a charakterizuje probíhající proces:

$$\frac{1}{A[g(G_{krit}) - g(G_0)]} = \frac{E}{\beta} * R * F(x_{krit})$$

kde funkce  $g(G)$  zachycuje integraci  $f(G)$ ,  $G_0$  a  $G_{krit}$  vyjadřují výchozí a kritériální hmotnost vzorku,  $F(x_{krit})$  reprezentuje hodnotu degradace vzorku [8].

Na osu  $x$  se vynáší čas. Na osu  $y$  změna hmotnosti, nejčastěji v %, od počáteční hmotnosti. Dále se vynáší na osu  $Y$  teplota a derivovaná hodnota hmotnosti.



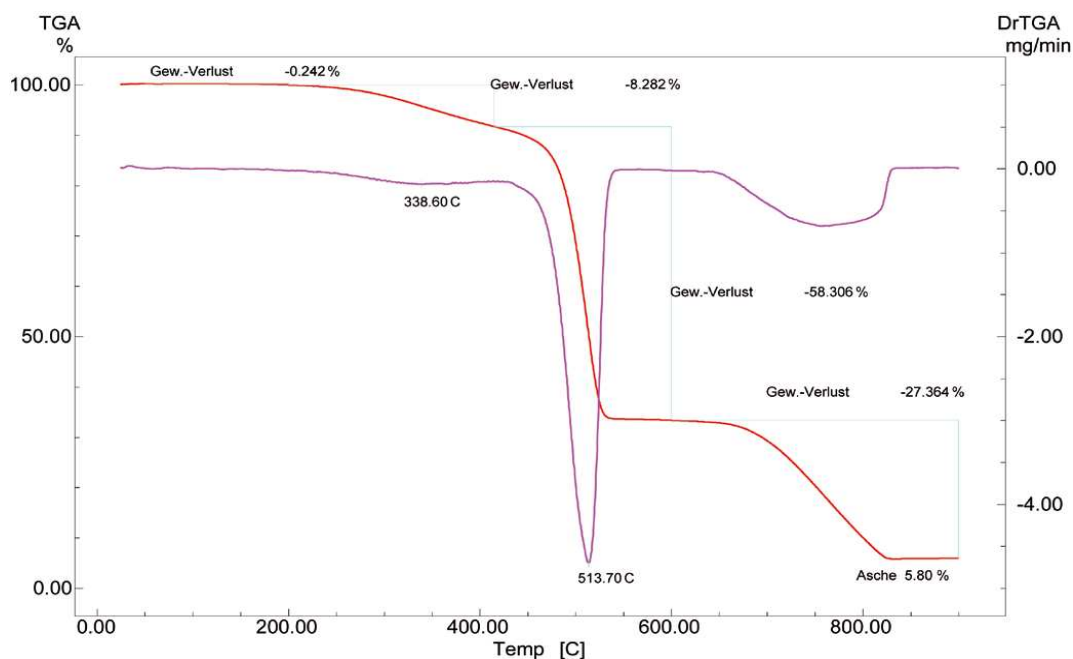
Graf 1 Ukázka křivky TG a křivky derivační – DTG

Derivační křivky DTG mají oproti normálním křivkám TG určité výhody. Vykazují podobnost s křivkami diferenční termické analýzy a dovolují do jisté míry jejich vzájemné srovnávání [7].



Tvar křivky je ovlivněn rychlostí ohřevu. Vysoká rychlost ohřevu může vést k opominutí malých změn, které mohou být pro charakterizaci vzorku značně významné. Začátek křivky je vodorovný (prodleva) a znázorňuje vyhřívání pece a ustálení podmínek měření. Poté začne klesat v ose Y v určitých intervalech, to znázorňuje úbytek hmotnosti ze vzorku z důvodu jeho degradace. Tyto poklesy trvají do doby, než je vzorek celý zdegradovaný a dospěl do stavu, kdy už se neuvolňují další složky. Zbytek vzorku po analýze, popel, nám též dává důležitou informaci k jeho pozdější aplikaci a to jeho vzhled.

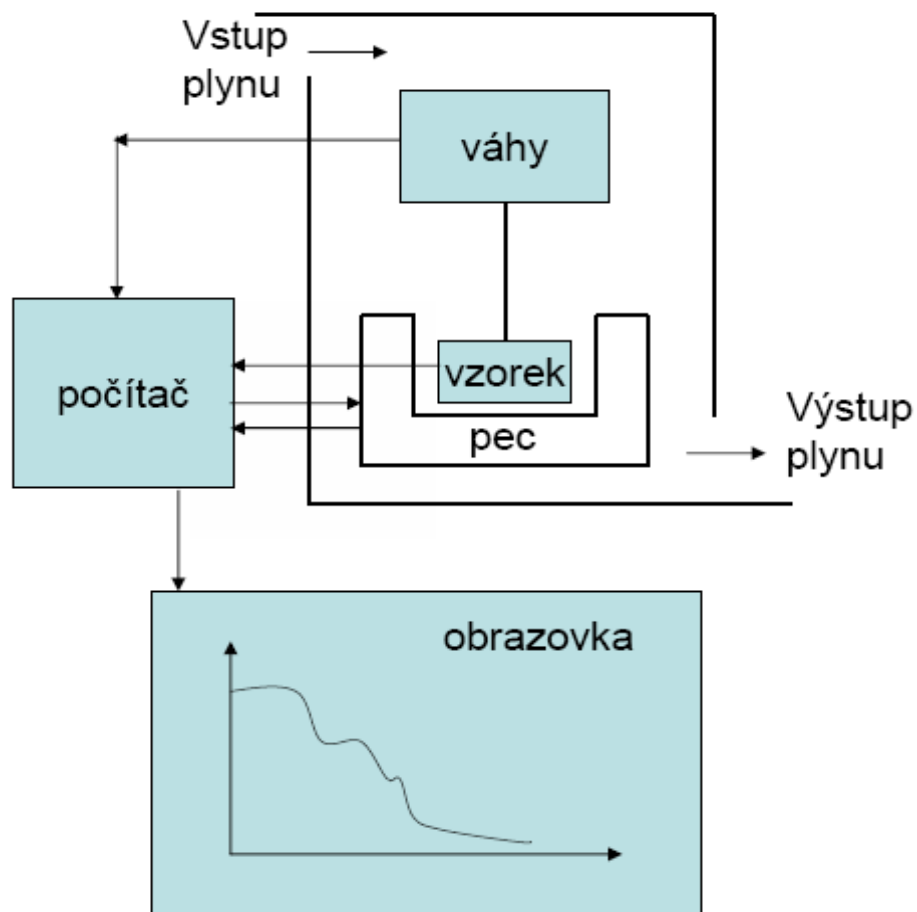
Termogravimetrie se dá použít v široké škále materiálů. Podmínkou je schopnost změny hmotnosti při působení vysokých teplot. Pokud vzorek odolává (nedegraduje, neplyňuje se), je pro tuto metodu nepoužitelný. Z výsledku měření je možné získat informace o složení polymerních směsí, o její termické a oxidační stabilitě, termickém rozkladu a také vlivu aditiv na vzorek. Také můžeme určit obsah pomocných látek, rozpouštědel a plniv ve vzorku. Informace o termické stabilitě zkoumaného materiálu jsou důležité pro jeho další aplikaci a použití. Ukázkou interpretace dat je rozklad SBR pryže při zahřívání 20°C/min. Při teplotě 600°C byla změněna atmosféra z dusíku na vzduch. V přítomnosti kyslíku došlo ke spálení všech organických složek a zůstal pouze anorganický popel. Výsledkem analýzy pryže bylo následující složení: 0,2 % vysoce těkavých složek, 8,3 % středně těkavých složek, 58,3 % SBR polymeru, 27,4 % sazí a 5,8 % anorganického popela [9].



Graf 2 TG křivka rozkladu SBR pryže [9]

### 2.3 Přístrojové vybavení

Termogravimetrický přístroj, též termováhy, se skládají z tepelně řízené pece, do které se vkládá platinový kelímek se vzorkem, z velmi citlivého váhového mechanismu vážící úbytek (přírůstek) hmotnosti, ze systému proudícího inertního plynu k vytvoření stálé atmosféry pro dokonalé měření, z chladicího okruhu pece a z počítače, který sbírá a vyhodnocuje data. Základní schéma termogravimetru - Obrázek 1



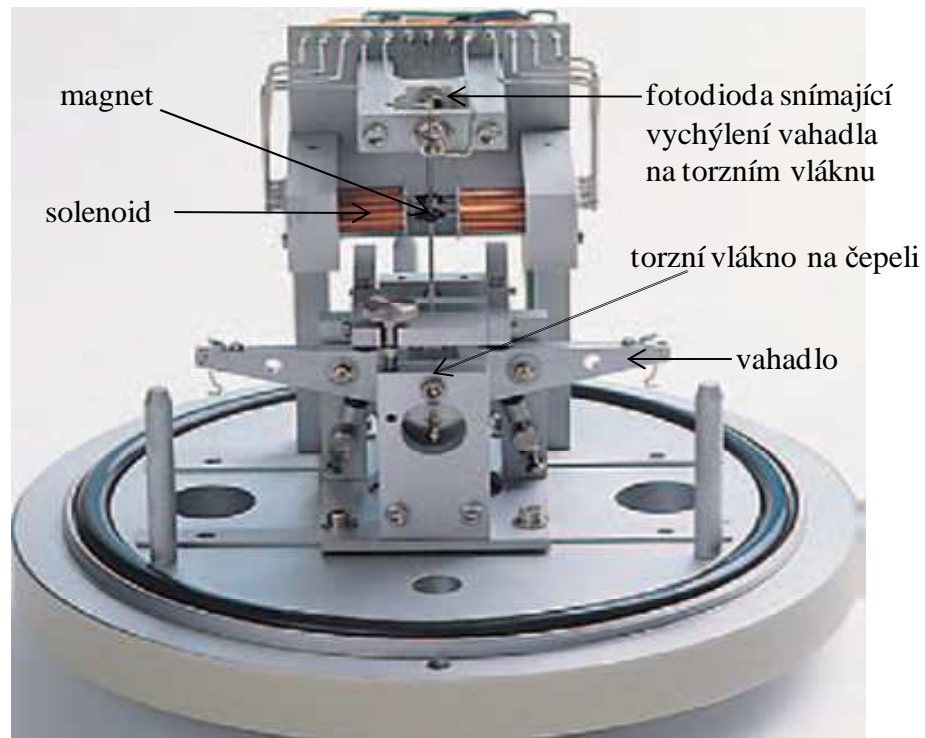
Obrázek 1 Součásti termogravimetrického analyzátoru

Pec je válcová, obsahující odporová elektrická topidla. Při práci s magnetickými vzorky se musí brát v úvahu magnetické pole vybuzevané odporovým článkem. Nejvíce se uplatňuje přestup tepla vedením skrz pevné části pece a plyny. Přispívá k tomu velký teplotní gradient, zvláště když se jedná o vzorek polymeru s malou tepelnou vodivostí [10]. Způsob vytápění sáláním má význam jen při ohřevu na vysoké teploty a používají se infra-

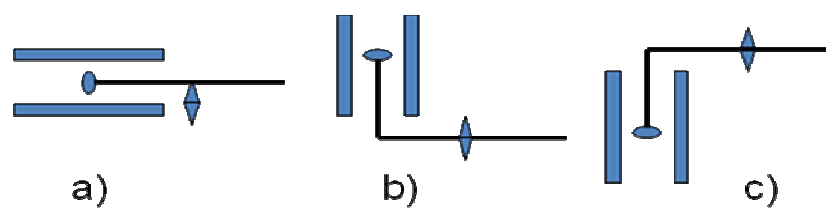
červené zářiče či mikrovlnné záření. Regulace a ovládání teploty je s přesným vážením nejobtížnější a kritický aspekt pro přesnou analýzu [11]. Nejběžnější tepelný program při analýze je lineární nárůst (pokles) teploty. Izotermické programy jsou užívány pro měření změny ve vzorku jako funkce času. Speciální teplotní program může pracovat jako kombinace lineárních a izotermických částí. Teplota se obvykle měří termoelektrickými články [11]. Termoelektrický článek tvoří dva vodiče z různých kovů, vodivě spojených. V tomto spoji působí teplota odlišná od teploty působící na druhém konci termočlánku. Vzniká elektrické napětí, jehož velikost závisí na rozdílu teplot mezi měřicím a porovnávacím koncem. Chlazení topného válce se uskutečňuje pomocí průtoku chladícího média, nejčastěji vody. Též k chlazení přispívá proudící inertní plyn v celém měřicím prostoru analyzátoru.

Váhy jsou většinou umístěny nad válcem pece, v některých případech jsou ale umístěny pod topným válcem nebo vodorovně vedle něj jak je patrné na obrázku 3. Váhový mechanismus je velmi citlivý na okolní ruchy a vlivy. I sebemenší otřes u přístroje způsobuje nepřesné vážení. Nejběžnější je analytické dvouramenné vahadlo uložené na torzním vlákně. Při změně hmotnosti se zapisují výchylky vahadla od rovnovážných poloh. Změny poloh se zaznamenávají fotograficky, elektromechanicky nebo elektronicky. Pro zjištění a odstranění systematických chyb je nutné kalibrování vah [11]. Váhy jsou uloženy ve skleněných nebo kovových utěsněných krytech. Kelímek je na vahách pověšen na platinových, různě dlouhých závěsech s očky. Jejich kombinací můžeme docílit užití různých typů kelímků v jednom termogravimetrickém přístroji.

Atmosféra v přístroji musí být konstantní, neměnná. Rovnovážený mechanismus nesmí být narušený nepravidelným průtokem plynu. Jako proudící plyn se používají dva typy plynů. Jedním je inertní plyn zabraňující oxidaci vzorku při tepelném procesu, jako je helium, argon nebo dusík. Druhým typem používaných atmosfér je kyslík nebo vodík. Tyto podporují oxidativní a štěpné reakce při tepelném působení na vzorek [12]. Před začátkem vlastního měření se musí komora nechat odvětrat a posléze napustit zvoleným plynem. Proud plynu musí být plynulý a jen takový, aby nám „nesfoukl“ vzorek z kelímku. Používají se dva způsoby pro naplnění komory před vlastním měřením. Jedním je rychlé vysátí předchozí atmosféry v systému pomocí vakuové pumpy a následné naplnění správným plynem pro měření. Toto je rychlé řešení, ale jen pro vzorky, které by se z kelímku nerozptýlily do prostoru pece. Druhým řešením je pomalá výměna předchozího plynu vpomýváním nosným plynem., což je velmi zdlouhavé [11].



Obrázek 2 Ukázka elektrických vah používaných v TG [13]



Obrázek 3 Varianty uložení kelímku k válci pece



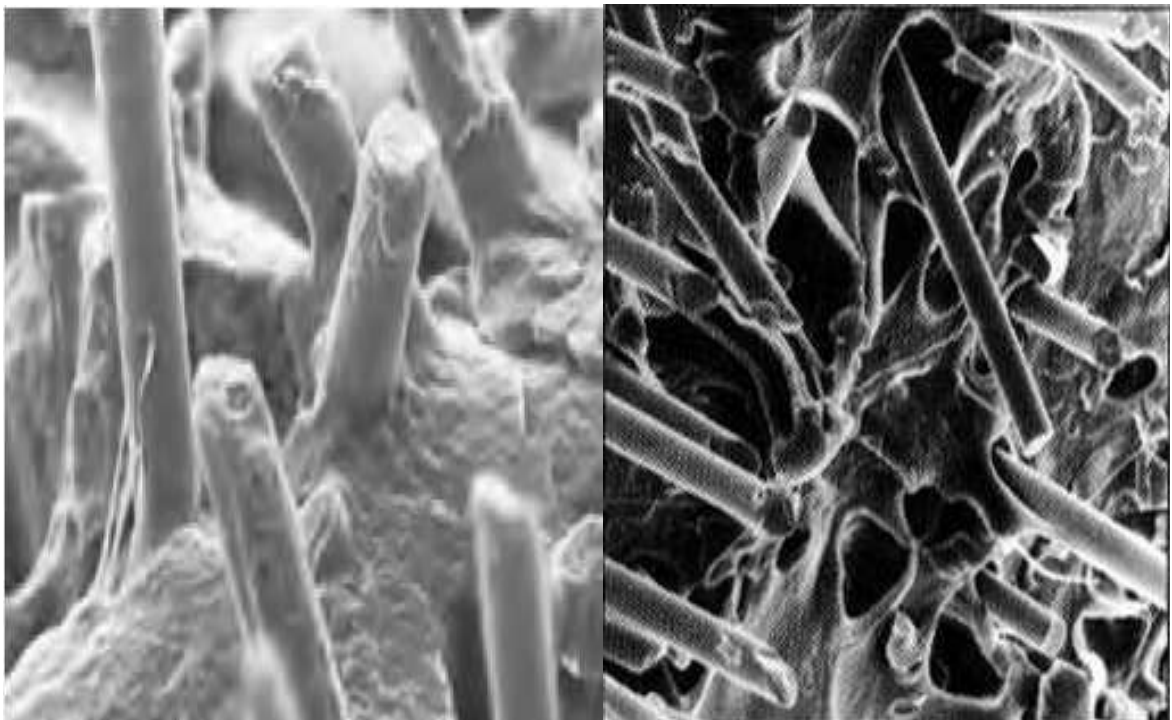
Obrázek 4 Typy kelímků používaných na TG analýzu

### 3 KOMPOZITNÍ MATERIÁLY

#### 3.1 Vlastnosti a význam kompozitních materiálů

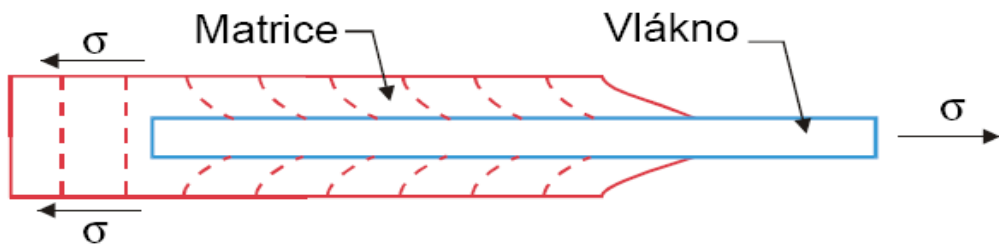
Kombinací dvou nebo více materiálů rozdílných složek získáváme nový materiál, který vykazuje mechanické, elektrické, tepelné, chemické a fyzikální vlastnosti o mnoho lepší, než jeho jednotlivé složky = synergický efekt. Tyto vlastnosti vykazují kompozitní materiály a jsou silně ovlivněny vlastnostmi materiálůvých složek, jejich distribucí a interakcemi mezi nimi. Kompozit je tedy heterogenní směs dvou a více materiálůvých odlišných složek – fází, mající mezi sebou fázová rozhraní. V současné době je na trhu dostupná široká škála kompozitních materiálů, lišících se typem matrice a charakterem výztuže. Důležitým aspektem konečných vlastností je také způsob výroby kompozitu [14].

Kompozitní polymery obsahují základní dvě fáze, jedna je spojitá, říká se jí matrice. A druhá je nespojitá, slouží jako výztuž (vyztužovací materiál ve formě částic, vláken, tkanin, rohoží atd.) [15]. Kompozity mohou být lehké a přitom pevné a tuhé. Ukázka detailu fázového rozhraní - Obrázek 5. Na pravém obrázku je patrná špatná adheze PP matrice ku skelné výztuži.



Obrázek 5 Detail fázového rozhraní matrice PP/výztuž krátká skelná vlákna [15]

Velmi žádoucí vlastností kompozitů je pevnost v tahu, vhodná volba vyztužujícího vlákna, dobrá adheze mezi vlákny a matricí a tím i dokonalý přenos síly z matrice na výztuž.



Obrázek 6 Přenos namáhání z matrice na výztuž [16]

Mezi největší výhody použití kompozitních materiálů patří:

- jsou elektromagneticky neutrální, vodivé i nevodivé podle charakteru plniva i matrice a nepodléhají korozi (vysoká únavová odolnost)
- malá hmotnost materiálu a z ní vycházející snadná manipulace
- vysoká pevnost vzhledem k vlastní hmotnosti

Mezi nevýhody při používání těchto materiálů patří:

- nízký modul pružnosti skleněných vláken
- nižší odolnost proti UV záření (matricových pryskyřic)

### 3.1.1 Matrice

Matrice je vlastně pojivem kompozitního materiálu. Obklopuje a spojuje výztuž. Matrice po zatvrdnutí fixuje tvar konečného produktu. V některých případech tomu napomáhá samotná výztuž, př. sendvičové nebo voštinové kompozity. Matrici dělíme kvůli její fixaci na dvě skupiny a to matrice z termoplastů a termosetů.

Termoplastická matrice jakou je polystyren, polypropylen, polykarbonát a další typy konstrukčních plastů. Jak je známo, termoplasty jsou díky slabým fyzikálním mezimolekulárním interakcím opakovaně tepelně zpracovatelné. Díky těmto interakcím se nesíťují a tvoří dlouhé řetězce s opakujícími se jednotkami schopnými různé krystalinity. Tímto vykazují spíše tužší, méně houževnatější matrici.

Opakem je matrice z termosetů. Bývá houževnatější, více poddajnější. U termosetů je primární vlastností jejich neopakovatelné zpracování z důvodu síťujících reakcí mezi jed-

notlivými řetězci makromolekuly. Tyto zesíťované řetězce se již nedají tepelně oddělit. Do termosetických matric se řadí epoxidy, formaldehydové, fenolické, vinylesterové, nasycené a nenasyčené pryskyřice, nenasyčené polyestery atd. [14].

### 3.1.2 Vyztužovací materiál

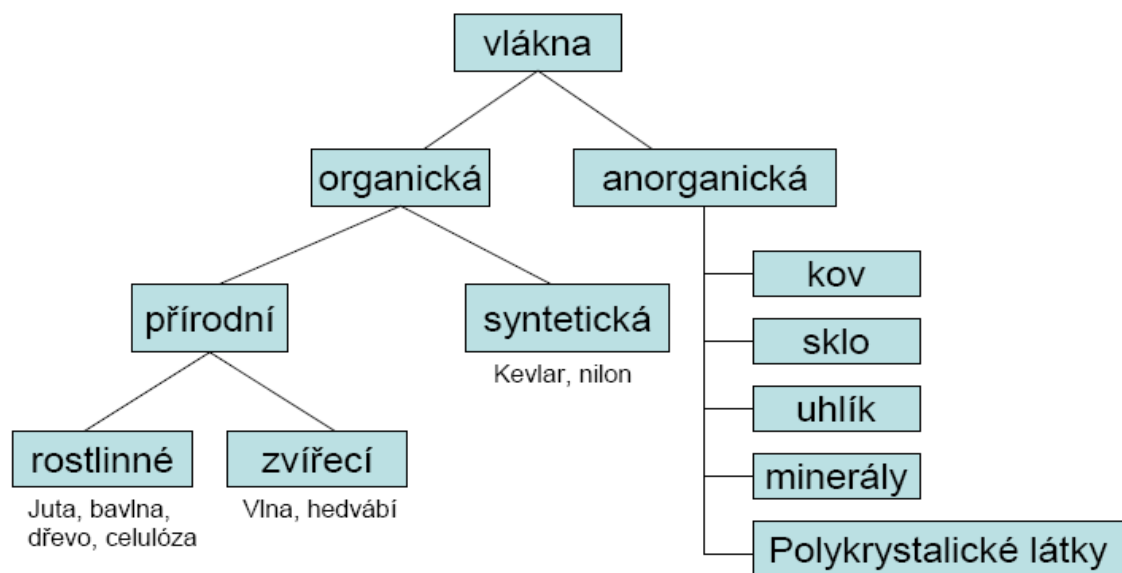
Nejčastěji používaným vyztužovacím materiálem u kompozitů jsou skelná vlákna. Tyto typy kompozitů patří mezi vláknové kompozity. U nich je vyztužujícím materiálem vlákno. Dalším typem jsou kompozity částicové, vyztužujícím materiálem jsou částice o velikosti od 1 do 20 $\mu\text{m}$ . Povrchová úprava výztuží pro lepší adhezi k pojivu. Výztuž se povléká vrstvičkou vhodné matrice (apretace), což zlepšuje jejich zpracovatelnost.

Vláknové kompozity jsou specifické svojí výztuží z vláken o průměru 5-20  $\mu\text{m}$  a délkou větší jak 20  $\mu\text{m}$ . Nejčastěji užívaná vlákna jsou uhlíková, skelná, borová a jejich modifikace jako různé typy kevlaru a nylonu. Tento typ kompozitů je velmi závislý na anizotropii při mechanických vlastnostech. Aby se potlačilo této vlastnosti, jsou vlákna tažena tak, aby se jejich směr překrýval a tvořil vrstvy tkanin – prepregy. Potom tyto kompozity dosahují obrovských pevností jak v tahu, tak v tlakovém namáhání a silně se zvyšuje tuhost kompozitu [17]. Pro vyztužování matric je k dispozici celá škála vláken, která se stále rozšiřuje. K výztuži je využíváno jak organických, tak anorganických vláken, Obrázek 7. I rozmanitá je škála forem vláknových výztuží. Základem je vlákno, které je namotáváno do pramence na buben, jeden pramenec tvoří svazek o 200-400 vláken. Pro výrobky kde převládá jeden směr namáhání (tyčovina) se používá převážně tohoto typu vyztužení. Je-li ale na kompozit kladen požadavek vícesměrného namáhání, jsou jako výztuže používány tkaniny, rouna a rohože. Při použití tohoto typu výztuže je rychlejší růst tloušťky stěny z důvodu progresivnějšího vrstvení [17]. Technologicky se používají následující formy výztuže:

- Roving: podobné klubku bavlny, vyrábí se jako tzv. přímá nebo skaná vlákna do sebe o nekonečné délce navíjená na cívku.
- Vyztužující rohož: netkaná výztuž, vyrábí se lisováním nasekaných rovingů uložených do mřížkového tvaru. Jelikož je netkaná, rovingy se spojují naimpregnováním pryskyřicí nebo termoplastem a dodatečným tepelným zalisováním. Kompozity tohoto typu mají velký podíl pryskyřičné matrice, tudíž jsou houževnatější. Zde můžeme také řadit výztuž typu voštiny. Jsou to lisované,

nejčastěji kovové pláty, které se používají hlavně k odlehčení kompozitu. Pláty přenášejí tahová a smyková napětí. Nejčastěji jsou používány hliníkové slitiny, kompozitní desky, oceli nebo také například překližka. Vnitřní vyplňující vlákno má dvě důležité funkce. Za prvé, odděluje vnější povrchy a brání deformacím ve směrech kolmých k vnějším plátům. Za druhé, zajišťuje určitý stupeň zpevnění podél rovin, které jsou vůči vnějším plátům kolmé [16].

- Tkanina: je tkaná výztuž a je shodná s textilním materiálem. Je tkána různými způsoby vazeb. Zajišťuje vyšší koncentraci vláken, je zde menší podíl pryskyřičné matrice, tudíž je kompozit tužší a pevnější. Tkanina tkaná hrubým způsobem je používána do středu kompozitů a na tlustostěnné kompozity. Tkanina jemně tkaná s co nejmenšími oky [14].



Obrázek 7 Schéma nejčastěji využívaných vláknových výztuží [14]

Částicové kompozity jsou heterogenní směsi matrice a malých částí výztuže. Částice je nevláknový útvar definovaný svým průměrem, jejichž orientace v kompozitu je nahodilá a nepravidelná. Můžeme říci, že částicové výztuže v kompozitu mohou někdy sloužit jako plnivo pro zvýšení vnitřního mezifázového povrchu a při dobré adhezi matrice – výztuž. Nejčastěji používané částicové výztuže jsou karbidy křemíku (SiC), wolframu (WC), oxid hlinitý (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), hydroxid hlinitý Al(OH)<sub>3</sub> a částicové skelné výztuže, také různá plniva jako jsou vápenec, grafit, mastek atd. Vložení různých plniv do polymerních materiálů výrazně působí na jejich pevnost, tuhost a na jiné vlastnosti důležité při konstrukčním vyu-



žití. Kaučukové částice vložené do polymeru, který je obvykle křehký, vytvářejí energetické bariéry růstu trhlin a zvyšují pevnost, tuhost, kompozitu, nenabízejí možnost podstatného zvýšení tahové pevnosti [18]. Plnění částicových výztuží do polymerů je také v mnohých případech výhodné snížením ceny konečného kompozitu z důvodu levnějšího plniva ve formě částic, než matrice, která je plnivem nahrazena. Velkým rozvojem prochází tzv. nanokompozity s plnivem o velikosti částic v řádu 10 nm ( $10^{-9}$ m). Na významu nabývají i plněné plasty s řízenou dobou života, které jsou po určité době hydrolyticky nestabilní a rozpadnou se na neškodné produkty. Částicové kompozity jsou ve většině případů, na rozdíl od vláknových kompozitů, izotropní, tedy mají vlastnosti nezávislé na směru. V těchto kompozitech je modul pružnosti zvyšován přidavkem plniva. Rychlost růstu modulu je větší, když je tvar částic není kulovitý, ale spíše vláknitý a částice jsou více orientovány.

### 3.2 Technologické zpracování kompozitních materiálů

Způsoby zpracování kompozitních materiálů se liší jejich typem výztuže a vlastnostmi matrice. Významná je odlišnost ve způsobu zpracování kompozitních materiálů v porovnání s materiály tradičními. Ve většině případů je totiž kompozitní materiál vyráběn v jednom kroku s konečným produktem (laminace sportovních lodí, navíjení rybářských prutů, tažení profilů, atd.)

U částicových výztuží jsou kompozity vyráběny míšením práškového plniva a tekuté matrice. Míchání je efektivní provádět v kontinuálních mixerech, tzv. kompaundovacích zařízeních [17]. Tato směs se dá dále zpracovávat základními plastikářskými technologiemi, jako je tlakové a vakuové tvarování do formy, vstřikování, reakční vstřikování RIM, metoda nanášení kompozitu do formy sprejem a odstředivé lití založené na principu odstředivé síly a tekutosti taveniny [14]. Tvarování je buď do pozitivní a nebo negativní formy za tepla. Tavenina je lisována do konečného stavu. Tato technologie se dá použít i při ručním kladení vláknových rohoží a pozdějším dolisováním s matricí. Vstřikování je jednou z nejpoužívanějších plastikářských technologií převážně pro termoplasty. Tavenina kompozitu (tedy disperze plniva v tavenině matrice) se za tlaku vstřikuje do formy, kde se výrobek chladí. Na stěnách výrobku je orientace částic nahodilá, směrem do středu je orientace částic ve směru vtoku [15].

V této práci se zabývám kompozitními materiály s wolframovými částicemi zpracovávány technologií PIM – powder injection molding. Tato technologie je schopná pokrýt

výroby jak malých, tak i objemnějších vzorků. Je založena na principu kombinace dvou metod a to plastikářského injekčního vstřikování a metalurgického tepelného spékání (slinování) finálního výrobku [19]. Celý proces PIM technologie je znázorněn, Obrázek 8. Základem je smísení vyztužujících kovových nebo také často keramických částic (práškový materiál), binderu (matrice, pojivo) a případných aditiv v mixerech do formy vhodné k injekčnímu vstřikování. Typická směs obsahuje okolo 35 - 50 hmotnostních % binderu [20]. Vstříknutý a zchlazený výrobek se nechá strukturně rozrušit (k snadnějšímu odstranění binderu) a poté se nechá tepelně slinovat na finální výrobek. Binder v analyzovaném materiálu zajišťuje vysoký index toku taveniny, tudíž je kompozitní materiál s kovovými částicemi schopen se podrobit procesu vstřikování. Jeho pozdějším odstraněním při slinování se docílí celokovového výrobku vyrobeného plastikářskou technologií vstřikování, která je známá svojí schopností levné masové výroby rozměrově dokonalých a složitých tvarů. Binder nemusí být odstraněn všechen, záleží na požadované hustotě materiálu. K rozkladu a narušení binderu jsou používány metody, jako jsou rozpouštění, tepelné rozpady atd. Důležité je také způsob odstranění, aby nedocházelo k narušení povrchu, nevznikaly trhliny ve struktuře anebo povrch nebyl pokryt puchýři [20]. Při slinutí zbylých kovových částic po odstranění binderu dostává výrobek konečné požadované mechanické vlastnosti a tvrdost. Otázkou zůstává co s volným objemem po odstranění binderu. Konstrukce formy na vstřikování musí počítat s větším objemem polotovaru, který při pozdějším odstranění binderu a slinování dosáhne požadovaných rozměrů.



Obrázek 8 Schéma průběhu PIM technologie [20]

Technologie výroby vláknových kompozitů je rozdílná od výroby částicových v tom, že u částicových se pracuje se směsí kompozit-výztuž, u vláknových jsou tyto složky odděleně. Vláknová výztuž slouží jako „držák“ celého výrobku a matrice je pojivo výztuže. Toho se dá využít při ručních pracích, jakou je ruční kladení do formy. Výhodou této techniky jsou minimální náklady na stroje a jednoduchost technologie. Za nevýhody se dá považovat malá produkce, pouze jeden kvalitní povrch atd. Rozšířenou metodou je pultruze, tažení profilů přes tvářecí formu. Vlákná jsou naváděna a tvarována přes lázeň s matricí do formy, kde jsou tlakově tvarována do požadovaného tvaru profilu. Forma je tepelně dohřívána, aby měla vlákna a matrice čas zrelaxovat. Poté profil chladne, je odtahován a řezán na požadované délky. Další technologií výroby vláknových kompozitů je ovíjení, které je založené na kontinuálním navíjení svazku vláken již namočených do matrice na kruhovou, smrštitelnou formu. Jádro je po zchlazení a zafixování tvaru vyňato [14].

### 3.3 Výhled do budoucna a využití kompozitních materiálů

Budoucnost vyžaduje stále kvalitnější, ekologicky únosné a cenově dostupné materiály. Cílem kompozitu s polymerní matricí je především vysoká pevnost, dostupnost, zpracovatelnost a stoprocentní využitelnost. Mořský led praská mnohem obtížněji, než led na sladkovodní ploše. Mořská slaná voda totiž obsahuje krystalky soli, které jako u kompozitního materiálu tvoří výztuž a tedy způsobí vyšší ohebnost a houževnatost než u sladkovodního ledu. Veřejnost vidí kompozity jako něco novodobého, ale není tomu tak. Pod pojem kompozitní materiál můžeme zahrnout kupříkladu hliněné stavby vyztužené rákosem a bambusem nebo jílové cihly se slámou, tzv. vepřovice. V raných dobách bylo užívání kompozitů spíše věcí neznalostí jiných materiálů. V dnešní době kompozity buď nahrazují materiály již nedostupné (vytěžené) a nebo materiály s horšími vlastnostmi. Aktuálním ukázkovým případem je a bude nahrazení těžkých, většinou železných součástí motorových osobních i nákladních vozidel, lehčími kompozitními materiály z důvodu nižší spotřeby pohonných hmot [14, 17, 18]. V současné době umožňuje výroba kompozitů připravit kompozitní materiály s vlastnostmi vhodnými pro použití v medicíně a interakce těchto materiálů s biologickými tkáněmi. Jedná se o nahrazování živých tkání příslušným biomateriálem, kompozitem, samozřejmě s těmi nejlepšími vlastnostmi. Perspektivní využití v ortopedii ve formě mezitělových rozpěrek, používaných při ošetření úrazů bederní páteře. Kompozity na bázi skelných vláken nalézají uplatnění také v podobě náhrad nebo spojovacích elementů (zubní můstky, kostní hřeby a šrouby, dlahy atd.). Také vývoj všesměrných kompozitů na bázi

polysiloxanové matrice, která se vyznačuje výbornými biokompatibilními vlastnostmi [21, 22]. Vývoj kompozitů pro stavebnictví je směřován na problematiku v oblasti trvanlivosti s ohledem na fyzikálně-mechanické aspekty, což je střídavé působení mrazu, růst houževnatosti, odolnost proti požáru, elektrické vlastnosti a únavové chování těchto materiálů [23].

S budoucí vyhlídkou kompozitních materiálů je také právoplatně spjat vývoj již zmiňované PIM technologie. V posledních letech se tato technologie přemístila z laboratoře do komerční výroby, chemického průmyslu a také lékařství. Průmysl PIM technologie předpovídá 20-40% nárůst využití této technologie v období několika let [20].

## 4 STANOVENÍ CÍLŮ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Na základě zadání a provedené rešerše literatury byly stanoveny následující cíle diplomové práce:

1. provést TG analýzu zadaných vzorků
2. pozorovat a srovnávat jejich vzhled a ostatní zjevné vlastnosti před a po analýze (například mechanickým působením pinzetou se myslí lehké odstranění z kelímku a přenesení do ochranného sáčku, přičemž lze pozorovat, zda si vzorek uchovává tvar, nebo se rozpadá)
3. z TG analýzy vyvodit charakteristiku vzorků při zpracování metodou PIM

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 5.1 Použitý materiál k experimentu

- druh materiálu: směsný kompozit polymeru a karbidu wolframu částicového charakteru
- polymerní matrice: 26%<sub>(hm)</sub> EVA + 21%<sub>(hm)</sub> parafin + 53%<sub>(hm)</sub> LDPE; hustota polymerní směsi je 0,9215 g.cm<sup>-3</sup>, hustota polymerní směsi v tavenině při zpracovatelské teplotě je 0,77 g.cm<sup>-3</sup> [25].
- plnivo: karbid wolframu WC částicového charakteru v procentovém zastoupení, nejdůležitější charakteristikou práškového plniva použitého k přípravě kompozitu, jejíž vliv se sleduje v tomto experimentu, je velikost středního zrna po mletí. Hustota materiálu je 14,94 g.cm<sup>-3</sup> [25].

označení vzorku	číslo šarže	velikost středního zrna po mletí (μm)	materiálový list a osvědčení o jakosti
BC 17S	BC17S6010	1,24	Příloha 1
BC 10U	BC10U5015	1,24	Příloha 2
BC 37S	BC37S7011	3,32	Příloha 3
BC 75H	BC75H7021	7,38	Příloha 4

Tabulka 2 Přehled velikosti středního zrna vzorků v μm

### 5.2 Přístrojové vybavení a použité pomůcky

- termogravimetr Setaram Setsys Evolution 1200TG,
- stolní PC ke sběru a vyhodnocení dat spárovaný s termogravimetrem
- vzorkovací kleště děrovací kovové s průměrem 2 – 4,5mm
- 2 tlakové láhve – helium a stlačený vzduch
- 2 pinzety, špachtle



Obrázek 9 Termogravimetr Setaram Setsys Evolution 1200TG

### 5.3 Přehled použitých vzorků

Vzorky byly seřazeny do čtyř skupin (šarží) podle velikosti středního zrna wolframových částic. Každá šarže se dělila na 5 dalších vzorků o stejné velikosti středního zrna wolframových částic. Tyto částice se lišily v objemovém procentovém zastoupení karbidu wolframu.

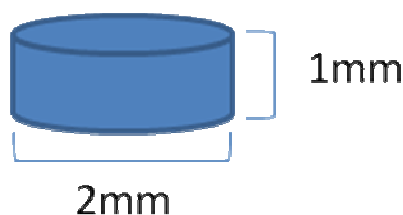


označení vzorku	objemová koncentrace wolframových částic v %					čistý WC
	hmotnostní koncentrace wolframových částic v %					
BC 17S	30 %	40 %	45 %	50 %	55 %	čistý WC
	87,4 %	91,5 %	92,9 %	94,2 %	95,2 %	
BC 10U	30 %	40 %	45 %	50 %	55 %	čistý WC
	87,4 %	91,5 %	92,9 %	94,2 %	95,2 %	
BC 37S	30 %	40 %	45 %	50 %	55 %	čistý WC
	87,4 %	91,5 %	92,9 %	94,2 %	95,2 %	
BC 75H	30 %	40 %	45 %	50 %	55 %	čistý WC
	87,4 %	91,5 %	92,9 %	94,2 %	95,2 %	

Tabulka 3 Přehled vzorků měřených TG analýzou

#### 5.4 Příprava vzorků

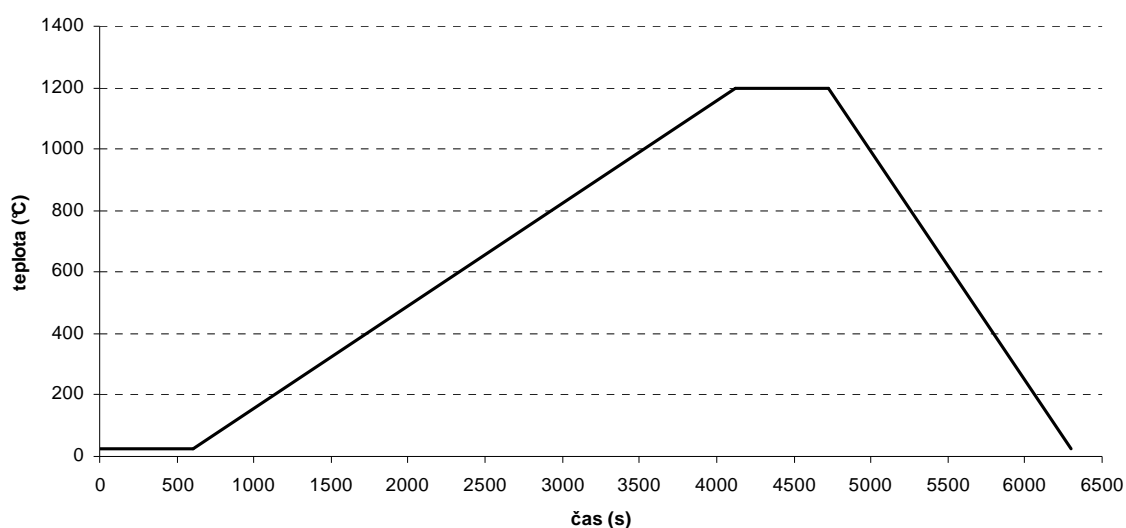
- Příprava vzorků pro TG analýzu: směs byla připravována v laboratorním hnětiči (Brabender Plasticorder PL-2000-6, mixer type W 50E) při teplotě 150°C a 80 rpm. Hnětací komora byla zaplněna z 70-80 %. Malá část (1/5) z polymerní matrice byla předeřtá v mixeru (hnětiči). Než byl přidán WC prášek a zbylý binder po dobu 1 minuty, směs se mixovala 5 minut. Po dobu 2-3 minutách za konstantního kroutícího momentu byla směs hotová. Poté byla směs slisována při teplotě 150°C na desky o tloušťce 1mm a z nich vrtáním vyřezány kruhové destičky o průměru 20mm.
- Úprava vzorku pro TG analýzu: z předem nalisovaných kruhových destiček se pomocí děrovacích kleští vyseklo vzorkové kolečko, Obrázek 10, které se vkládalo na střed platinového kelímku.
- Barva vzorku tmavě šedá, povrch hladký bez pórů a trhlin,



Obrázek 10 geometrie vzorku pro TG analýzu

## 5.5 Termogravimetrická analýza – postup měření

Vzorky jsou analyzovány v termogravimetru Setaram Setsys Evolution 1200TG. Nejprve se zvážil prázdný kelímek, poté kelímek se vzorkem. Rozdíl z těchto hodnot je hmotnost vzorku, která je používána při měření. Pec termogravimetru byla vyčerpána pomocí vakuové pumpy, poté byla pec zaplněna inertním plynem – heliem a následně proplachována tímto plynem po dobu 20 minut. Při měření byl průtok inertního plynu 30 ml/min za standardních podmínek, rychlost ohřevu 20°C/min a nastavený široký rozsah měření (wide range). Průběh teplotního režimu v peci termogravimetru pro měření každého vzorku je zobrazen Graf 3. Naměřená data se exportovala z programu Setsoft 2000 do programu Excel a zde se zpracovávala do grafů pro další vyhodnocení. Veškerá termogravimetrická data jsou vyjadřována v hmotnostních procentech.



Graf 3 Teplotní průběh v peci při analýze za časovou jednotku

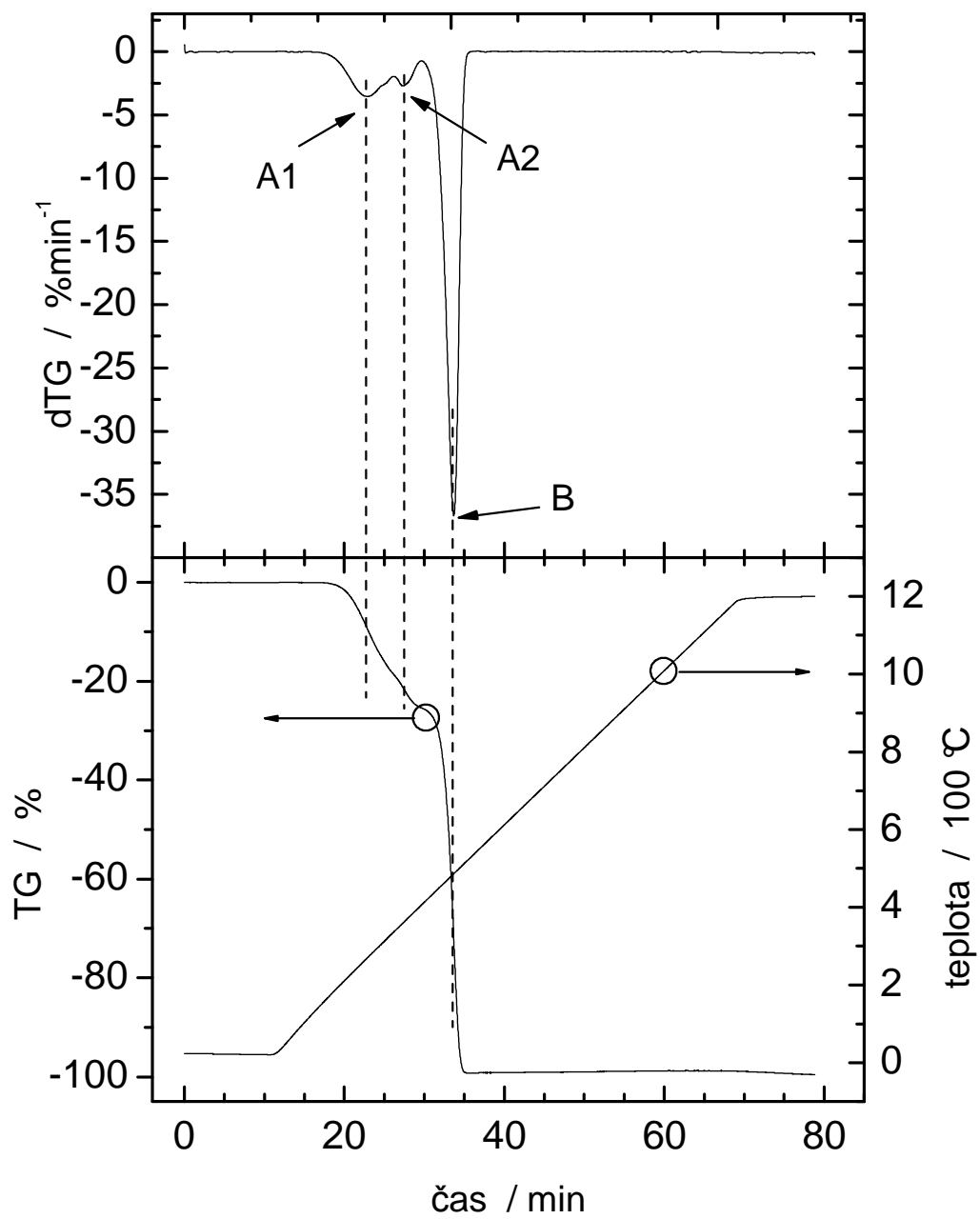
## 6 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 6.1 Vzorek kompozitní matrice

Matrice wolframového kompozitu, pojivo – tzv. „binder“ je složen z 26 %<sub>(hm)</sub> kopolymeru etylenu s vinylacetátem, z 21 %<sub>(hm)</sub> parafinu a z 53 %<sub>(hm)</sub> nízkohustotního polyetyleny. Matrice je na pohled mléčně zakalená. Při TG analýze došlo k celkovému úbytku hmotnosti 100 %, což znamená, že za daných podmínek se zplyní veškerá hmota pojiva. S pomocí diferenciálního záznamu průběhu TG křivky (dTG - Graf 4) je možné rozlišit tři stupně procesu (Tabulka 4). V prvním a druhém stupni dochází pravděpodobně k odstranění EVA. Tepelný rozklad EVA probíhá ve dvou fázích, a to v první fázi (pík při teplotě 275°C, pík A1) dochází ke ztrátě kyseliny octové. Druhým úbytkem s maximální rychlostí při teplotě 368°C (pík A2) dochází ke štěpení řetězců zbylého materiálu [24]. V posledním, třetím stupni (pík B), dochází ke zplynění parafinu a LDPE najednou. Tyto tři stupně úbytků hmotnosti matrice při TG analýze jsou typickým obrazem, který při TG analýze všech materiálů poslouží jako stěžejní kritérium z pohledu posouzení vlastností při jeho dalším užití v technologickém zpracování metodou PIM.

úsek TG křivky	dTG v oblasti příslušného minima	úbytek hmotnosti	teplota příslušného minima
	[%/min]	[%]	[°C]
1. pík A1	3,45	19,1	275,2
2. pík A2	2,45	6,5	368,5
3. pík B	36,60	74,4	487,7

Tabulka 4 Vyhodnocení TG analýzy polymerní matrice

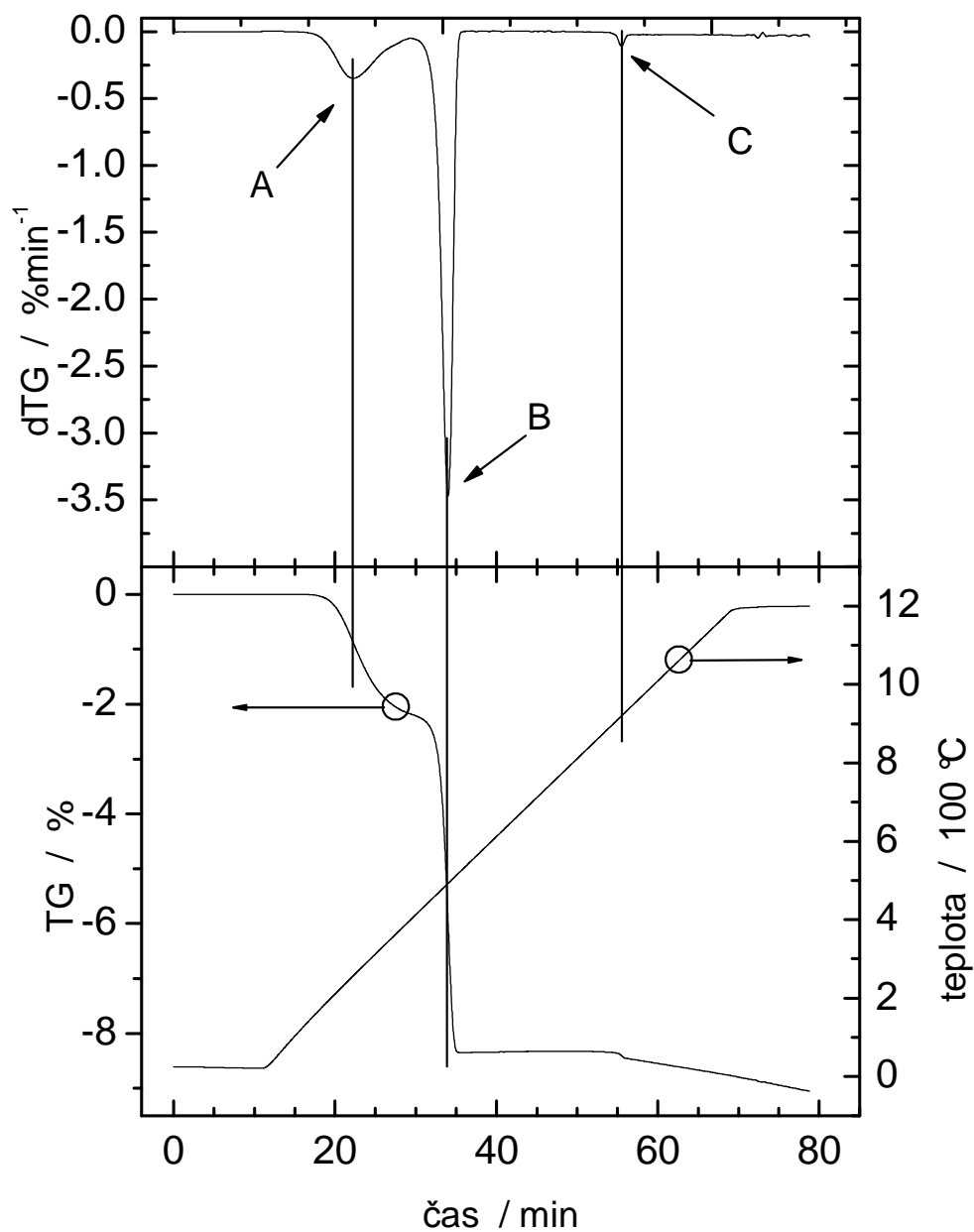


Graf 4 TG analýza polymerní matrice

## 6.2 Vzorky kompozitu označené BC 17S, číslo šarže BC17S6010

Grafy se záznamem experimentálních dat a derivací TG křivek jsou uvedeny - Příloha 5.

U této šarže s nejmenší hodnotou střední velikostí zrna  $1,24 \mu\text{m}$  (shodnou se vzorkem BC 10U) má vzorek monomodální distribuci velikosti částic. Při TG analýze každého vzorku byl zaznamenán úbytek hmotnosti ve třech stupních: A, B, C. Pro ilustraci výkladu Graf 5 znázorňující TG analýzu vzorku BC 17S 40 %.



Graf 5 TG analýza vzorku BC 17S 40 % pro výklad TG a dTG křivek

První pík (A) odpovídá teplotou píku A1 matrice, pík A2 není vyvinut a na dTG záznamu je nelze rozlišit. Druhý (B) odpovídá píku B matrice, tj. úbytku parafinu a LDPE. Třetí (C), s nejmenší hodnotou úbytku, odpovídá procesu slinutí WC prášku okolo teploty 900 - 1000°C (u vzorku 10U se stejnou zrnitostí to byla teplota stejná, u vzorku 37S a 75H s vyšší zrnitostí to byla teplota vyšší, 1050 - 1150°C). Vzhled vzorků po analýze a mechanické vlastnosti napovídají, čím menší zrnitost, tím stačí méně energie (v podobě tepla) aby se WC začal spékat. Na druhou stranu je zapotřebí energie (tepla) více k tomu, aby se z materiálu o menší zrnitosti dostala zplyněná polymerní matrice. S rostoucím podílem WC v kompozitu se zvyšovala schopnost udržet původní tvar vzorku i po TG analýze, čili ohřevu na 1200°C. Zatímco u 30 % kompozitu se vzorek během TG analýzy roztekl a po skončení analýzy se při jemném mechanickém působení pinzetou rozpadl na prášek, tak vzorek s procentovým zastoupením 45 % a více po analýze držel tvar a jemné mechanické namáhání pinzetou vydržel. Celkově se vzorky z této šarže po analýze jeví světlejší, kromě samotného prášku, který na pohled barvu nezměnil.

### 6.2.1 BC 17S 30 %

Tento vzorek se při TG analýze působením tepla do 1200°C roztekl po dnu kelímku, a při mechanickém odškrabání pinzetou se rozpadl na prášek. Zesvětlal. Povrch pórovitý. Z toho usuzuji, že pro výrobní technologii PIM není vhodný.

úsek TG křivky	dTG v oblasti příslušného minima	úbytek hmotnosti	čas (s)	teplota příslušného minima
	[%/min]	[%]		[°C]
1. pík A	0,46	3,1	1397	275,1
2. pík B	4,77	9,1	2056	498,6
3. pík C	0,14	0,3	4036	920,3

Tabulka 5 Přehled dat z TG analýzy pro vzorek BC 17S 30 %

### 6.2.2 BC 17S 40 %

Tento vzorek s 40% WC se při TG analýze celý neroztekl, ale jeho oválný tvar se zdeformoval a kraje se zaoblily. Při mechanickém odškrabání pinzetou se rozpadl na prášek. Též zesvětlal. Povrch pórovitý. Myslím si, že pro metodu PIM je nevhodný.

úsek TG křivky	dTG v oblasti příslušného minima	úbytek hmotnosti	čas (s)	teplota příslušného minima
	[%/min]	[%]		[°C]
1. pík A	0,33	2,2	1390	268,5
2. pík B	3,45	6,2	2044	493,4
3. pík C	0,10	0,14	3337	922,6

Tabulka 6 Přehled dat z TG analýzy pro vzorek BC 17S 40 %

### 6.2.3 BC 17S 45 %

U tohoto vzorku je již patrná tvarová odolnost vůči vysoké teplotě při TG analýze. Vzorek si udržel tvar, nerozpadl se. Malým mechanickým působením pinzetou se rozpadl na dvě půlky. Zesvětlal. Myslím si, že pro svoji křehkost, se tento vzorek pro technologické zpracování metodou PIM stále nehodí.

úsek TG křivky	dTG v oblasti příslušného minima	úbytek hmotnosti	čas (s)	teplota příslušného minima
	[%/min]	[%]		[°C]
1. pík A	0,28	1,8	1359	258,5
2. pík B	2,90	5,1	2042	493,0
3. pík C	0,08	0,12	3287	907,1

Tabulka 7 Přehled dat z TG analýzy pro vzorek BC 17S 45 %

### 6.2.4 BC 17S 50 %

Tento vzorek si při TG analýze udržel tvar, neroztekla se. Při mechanickém působení pinzetou se nerozpadl. Zesvětlal. Povrch hladký. Myslím, že by mohl být vhodný pro zpracovatelskou PIM metodu.

úsek TG křivky	dTG v oblasti příslušného minima	úbytek hmotnosti	čas (s)	teplota příslušného minima
	[%/min]	[%]		[°C]
1. pík A	0,23	1,5	1351	260,3
2. pík B	1,94	3,4	2030	491,3
3. pík C	0,07	0,12	3288	906,4

Tabulka 8 Přehled dat z TG analýzy pro vzorek BC 17S 50 %

### 6.2.5 BC 17S 55 %

Tento vzorek si udržel tvar, neroztekł se, při mechanickém působení pinzetou se nerozpadl. Zesvětlal. Povrch hladký. Myslím, že by mohl být vhodný pro zpracovatelskou PIM metodu.

úsek TG křivky	dTG v oblasti příslušného minima	úbytek hmotnosti	čas (s)	teplota příslušného minima
	[%/min]	[%]		[°C]
1. pík A	0,18	1,2	1350	260,7
2. pík B	1,92	3,3	2037	490,4
3. pík C	0,10	0,14	3348	926,2

Tabulka 9 Přehled dat z TG analýzy pro vzorek BC 17S 55 %

### 6.2.6 BC 17S samotný prášek karbidu wolframu bez polymerní matrice

Hodnoty teploty pro odstranění vlhkosti (1. pík, cca 108°C) jsou u tohoto vzorku, společně se vzorkem 10U, nejvyšší. Důvodem je malá zrnitost a větší energetické nároky k překonání par v malém mezičásticovém prostoru WC. Nutno poznamenat, že úbytek je na samé mezi chyby metody. Teplota u 2. píku (C) je, společně se vzorkem 10U, ze všech sledovaných plniv nejmenší. Důvodem mohou být malé rozměry částic WC, kdy při slinovací procesu není zapotřebí tolik energie ve formě tepla k započetí procesu spékání. Změnou objemu již při malém počátku slinutí dochází ke změně vztahové síly působící na vzorek, a proto se tento proces zaznamenal jako hmotnostní úbytek. K úplnému slinutí karbidu wolframu dochází dle literatury při teplotách 1480 až 1500°C s výdrží na slinovací teplotě 26 až 60 minut [26]. Maximální teplota při TG analýze byla 1200°C, tudíž slinovací proces karbidu byl zachycen jen na počátku.

úsek TG křivky	dTG v oblasti příslušného minima	úbytek hmotnosti	čas (s)	teplota příslušného minima
	[%/min]	[%]		[°C]
1. pík	0,01	0,05	940	108,21
2. pík C	0,23	0,20	3626	1018,0

Tabulka 10 Přehled dat z TG analýzy pro vzorek BC 17S samotný WC bez matrice



### 6.3 Vzorky kompozitu označené BC 10U, číslo šarže BC10U5015

Grafy se záznamem experimentálních dat a derivací TG křivek jsou uvedeny - Příloha 6.

Vzorky označené 10U mají velikost středního zrna shodnou (1,24  $\mu\text{m}$ ) s předešlým vzorkem 17S, avšak bimodální distribuci velikosti částic. Před samotnou analýzou bylo při zhotovování vzorků pozorováno, že se vzrůstajícím procentickým zastoupením WC roste křehkost vzorků. Důkazem je špatná soudržnost při vysekávání vzorového tvaru, materiál se „drobil“, takže vzorky s vhodnou geometrií bylo nutné vybrat z mnoha připravených exemplářů. I vzorky po analýze byly na dotek křehčí než vzorky 17S, tudíž pro technologickou metodu PIM se zdají být již nevhodnými. Důvodem by mohla být právě bimodální distribuce velikosti částic. U každého vzorku byly zaznamenány 3 úbytky hmotnosti (A, B, C) jako u předešlého materiálu. Hodnoty teplot slinutí karbidu u tohoto vzorku, stejné jako u vzorku 17S, jsou oproti vzorkům 37S a 75H nižší. Opět je to způsobeno nízkou velikostí středního zrna částic, kde bylo zapotřebí méně energie.

#### 6.3.1 BC 10U 30 %

Tento vzorek po TG analýze držel tvar, neroztekl se, povrch byl mírně pórovitý. Při malém mechanickém působení pinzetou se rozpadl na prášek. Zesvětlal. Myslím si, že pro technologii PIM se nehodí.

úsek TG křivky	dTG v oblasti příslušného minima	úbytek hmotnosti	čas (s)	teplota příslušného minima
	[%/min]	[%]		[°C]
1. pík A	0,57	3,3	1391	274,8
2. pík B	5,32	9,1	2052	496,9
3. pík C	0,12	0,11	3342	922,2

Tabulka 11 Přehled dat z TG analýzy pro vzorek BC 10U 30 %

#### 6.3.2 BC 10U 40 %

Tento vzorek po TG analýze držel tvar, neroztekl se. Povrchově mírně pórovitý. Zesvětlal. Působením mechanického napětí pinzetou se rozpadl na kousky. Myslím si, že je nevhodný pro PIM technologii.

úsek TG křivky	dTG v oblasti příslušného minima	úbytek hmotnosti	čas (s)	teplota příslušného minima
	[%/min]	[%]		[°C]
1. pík A	0,35	2,2	1390	275,9
2. pík B	3,56	6,2	2043	493,6
3. pík C	0,10	0,1	3255	894,1

Tabulka 12 Přehled dat z TG analýzy pro vzorek BC 10U 40 %

### 6.3.3 BC 10U 45 %

Tento vzorek po TG analýze držel tvar, neroztekł se. Zesvětlal. Po analýze byl povrch hladký. Mechanickým působením se rozpadł na kusy. Myslím si, že je nevhodný pro PIM technologii.

úsek TG křivky	dTG v oblasti příslušného minima	úbytek hmotnosti	čas (s)	teplota příslušného minima
	[%/min]	[%]		[°C]
1. pík A	0,29	1,9	1415	282,3
2. pík B	2,96	5,2	2042	493,6
3. pík C	0,15	0,11	3263	899,8

Tabulka 13 Přehled dat z TG analýzy pro vzorek BC 10U 45 %

### 6.3.4 BC 10U 50 %

Tento vzorek po TG analýze držel tvar, neroztekł se. Zesvětlal. Po analýze povrch hladký. Mechanickým působením se rozpůlil. Myslím si, že je nevhodný pro PIM technologii.

úsek TG křivky	dTG v oblasti příslušného minima	úbytek hmotnosti	čas (s)	teplota příslušného minima
	[%/min]	[%]		[°C]
1. pík A	0,26	1,5	1377	257,9
2. pík B	2,44	4,2	2042	493,3
3. pík C	0,08	0,11	3239	890,5

Tabulka 14 Přehled dat z TG analýzy pro vzorek BC 10U 50 %

### 6.3.5 BC 10U 55 %

Tento vzorek po TG analýze držel tvar, neroztekł se. Zesvětlal. Po analýze povrch hladký. Mechanickým působením se nerozpadl. Myslím, že by mohl být vhodný pro PIM technologii.

úsek TG křivky	dTG v oblasti příslušného minima	úbytek hmotnosti	čas (s)	teplota příslušného minima
	[%/min]	[%]		[°C]
1. pík A	0,20	1,2	1382	270,4
2. pík B	1,98	3,4	2042	493,7
3. pík C	0,08	0,11	3250	892,1

Tabulka 15 Přehled dat z TG analýzy pro vzorek BC 10U 55 %

### 6.3.6 BC 10U samotný prášek karbidu wolframu bez polymerní matrice

Barva vzorku prášku po analýze stejná jako před samotnou analýzou. Hodnoty teploty pro odstranění vlhkosti (1. pík) jsou u tohoto vzorku, společně se vzorkem 17S, nejvyšší. Důvodem je malá zrnitost a větší energetické nároky k překonání par v malém mezičásticovém prostoru WC. Nutno poznamenat, že úbytek je na samé mezi chyby metody. Teplota u 2. píku je, společně se vzorkem 17S, ze všech sledovaných plniv nejmenší. Důvodem mohou být malé rozměry částic WC, kdy při slinovacím procesu není zapotřebí tolik energie ve formě tepla k započítí procesu spékání. Změnou objemu již při malém počátku slinutí dochází ke změně vztahové síly působící na vzorek, a proto se tento proces zaznamenal jako hmotnostní úbytek.

úsek TG křivky	dTG v oblasti příslušného minima	úbytek hmotnosti	čas (s)	teplota příslušného minima
	[%/min]	[%]		[°C]
1. pík	0,009	0,03	853	101,3
2. pík C	0,24	0,24	3848	1091,0

Tabulka 16 Přehled dat z TG analýzy pro vzorek BC 10U samotný WC bez matrice

## 6.4 Vzorky kompozitu označené BC 37S, číslo šarže BC37S7011

Grafy se záznamem experimentálních dat a derivací TG křivek jsou uvedeny - Příloha 7.

Tato šarže má velikost středního zrna po mletí 3,32  $\mu\text{m}$ , a je střední hodnotou ze všech analyzovaných šarží. Při TG analýze vzorků z této šarže byly zaznamenány 3 úbytky hmotnosti jako u předešlých šarží (A, B, C). S rostoucím procentuálním složením WC prášku ve vzorku dochází po TG analýze k „uhlazení“ povrchu, jevil se od vzorku 40 % a výše hladký. Vzorky z této šarže držely tvar, jen u 30 % vzorku došlo k zaoblení hran. Samotný prášek byl na pohled méně „hrudkovatý“ než předešlé vzorky prášku WC. Důvodem mohou být větší rozměry částic WC než u předešlých vzorků. Všechny vzorky z této šarže zesvětlaly, pouze samotný prášek WC zůstal tmavě šedý jako před analýzou.

#### 6.4.1 BC 37S 30 %

Tento vzorek po TG analýze držel tvar, ale okraje se mírně roztekly. Zesvětlal. Povrch je po tepelném namáhání popraskaný. Mechanickým působením se nerozpadl. Myslím, že pro PIM technologii není vhodný.

úsek TG křivky	dTG v oblasti příslušného minima	úbytek hmotnosti	čas (s)	teplota příslušného minima
	[%/min]	[%]		[°C]
1. pík A	0,46	3,2	1401	278,9
2. pík B	4,82	9,3	2052	496,3
3. pík C	0,12	0,14	3891	1108,9

Tabulka 17 Přehled dat z TG analýzy pro vzorek BC 37S 30 %

#### 6.4.2 BC 37S 40 %

Tento vzorek po TG analýze držel tvar, ani okraje se neroztekly. Zesvětlal. Povrch je po tepelném namáhání hladký. Po analýze byl přilepený ke kelímku. Mechanickým působením se nerozpadl. Myslím, že by mohl být vhodný pro PIM technologii.

úsek TG křivky	dTG v oblasti příslušného minima	úbytek hmotnosti	čas (s)	teplota příslušného minima
	[%/min]	[%]		[°C]
1. pík A	0,31	2,2	1408	273,6
2. pík B	3,43	6,3	2050	497,3
3. pík C	0,14	0,15	3911	1112,9

Tabulka 18 Přehled dat z TG analýzy pro vzorek BC 37S 40 %

### 6.4.3 BC 37S 45 %

Tento vzorek po TG analýze držel tvar, ani okraje se neroztekly. Zesvétlal. Povrch je po tepelném namáhání hladký. Po analýze byl přilepený ke kelímku. Mechanickým působením se nerozpadl. Myslím, že by mohl být vhodný pro PIM technologii.

úsek TG křivky	dTG v oblasti příslušného minima	úbytek hmotnosti	čas (s)	teplota příslušného minima
	[%/min]	[%]		[°C]
1. pík A	0,26	1,9	1393	273,9
2. pík B	2,69	5,1	2046	494,349
3. pík C	0,19	0,23	3981	1134,1

Tabulka 19 Přehled dat z TG analýzy pro vzorek BC 37S 45 %

### 6.4.4 BC 37S 50 %

Tento vzorek po TG analýze držel tvar, okraje se neroztekly. Zesvétlal. Povrch je po tepelném namáhání hladký. Po analýze byl přilepený ke kelímku. Mechanickým působením se nerozpadl. Myslím, že by mohl být vhodný pro PIM technologii.

úsek TG křivky	dTG v oblasti příslušného minima	úbytek hmotnosti	čas (s)	teplota příslušného minima
	[%/min]	[%]		[°C]
1. pík A	0,23	1,5	1414	280,9
2. pík B	2,34	4,3	2048	496,0
3. pík C	0,09	0,12	3843	1090,1

Tabulka 20 Přehled dat z TG analýzy pro vzorek BC 37S 50 %

### 6.4.5 BC 37S 55 %

Tento vzorek po TG analýze držel tvar, ani okraje se neroztekly. Zesvétlal. Povrch je po tepelném namáhání hladký. Mechanickým působením se nerozpadl. Myslím, že by mohl být vhodný pro PIM technologii.

úsek TG křivky	dTG v oblasti příslušného minima	úbytek hmotnosti	čas (s)	teplota příslušného minima
	[%/min]	[%]		[°C]
1. pík A	0,21	1,3	1378	274,4
2. pík B	1,92	3,5	2049	497,3
3. pík C	0,012	0,03	3222	885,203

Tabulka 21 Přehled dat z TG analýzy pro vzorek BC 37S 55 %

#### 6.4.6 BC 37S samotný prášek karbidu wolframu bez polymerní matrice

Tento vzorek prášku WC měl vzhledově stejný objem jako u předchozích dvou vzorků, ale váha tohoto vzorku byla větší. Po TG analýze byl spečený, při mechanickém působení se rozpadl. Barva stejná jak před analýzou. Před analýzou byl, oproti předešlým práškům, méně hrudkovatý. Pro 1. pík (odpaření nepatrného množství vlhkosti) je hodnota teploty v rozmezí mezi vzorky s nejmenší velikostí částic (17S a 10U) a mezi 75H (s největší velikostí částic). Z toho plyne, že na odpaření vlhkosti se nemusí dodávat takové množství tepelné energie jako u vzorků s malou zrnitostí, ale zase více energie než u vzorku s větší zrnitostí (75H). U 2. píku při srovnání s ostatními šaržemi jsou hodnoty teploty vyšší. Tomu odpovídá vyšší střední velikost zrna.

úsek TG křivky	dTG v oblasti příslušného minima	úbytek hmotnosti	čas (s)	teplota příslušného minima
	[%/min]	[%]		[°C]
1. pík	0,007	0,012	889	99,5
2. pík C	0,25	0,28	3988	1136,9

Tabulka 22 Přehled dat z TG analýzy pro vzorek BC 37S samotný WC bez matrice

#### 6.5 Vzorky kompozitu označené BC 75H, číslo šarže BC75H7021

Grafy se záznamem experimentálních dat a derivací TG křivek jsou uvedeny - Příloha 8.

Oproti ostatním šaržím je u této šarže s největší střední velikosti částic vidět, že TG analýza zaznamenala úbytky všech třech složek z matrice (A1, A2, B). Oba píky (A1, A2) pravděpodobně ukazují na zplynění kopolymeru EVA z matrice. Tepelný rozklad EVA probíhá ve dvou fázích, a to v první fázi (pík okolo teploty 280°C) dochází ke ztrátě kyseliny octové. Druhým úbytkem okolo teploty 370°C je zahrnuto štěpení řetězců zbylého materiálu [24]. Domnívám se, že takto velký úbytek byl zapříčiněn nejvyšší hodnotou střední velikost zrna ze všech šarží. Velký mezičásticový prostor dovoluje polymerní matrici dobré zplynění a proto docházelo u této šarže k největším úbytkům matrice. 4. pík (C), zaznamenává změnu hmotnosti při počátku slinutí karbidu působením změny vztlakové síly na vzorek. Teplota posledního 4. píku je 1200°C a byla maximální teplotou ve srovnání všech šarží při probíhající analýze.

### 6.5.1 BC 75H 30 %

Tento vzorek po TG analýze se roztekl na dno kelímku a přilepil se k němu. Po mechanickém namáhání se rozpadl na prach. Zesvětlal. Povrch byl mírně rozpraskaný, bylo patrné, že se tvořily malé bublinky. Myslím, že pro PIM technologii není vhodný.

úsek TG křivky	dTG v oblasti příslušného minima	úbytek hmotnosti	čas (s)	teplota příslušného minima
	[%/min]	[%]		[°C]
1. pík A1	0,43	2,4	1369	268,5
2. pík A2	0,32	1,0	1643	357,8
3. pík B	4,42	9,3	2029	489,7
4. pík C	0,024	0,2	4253	1162,4

Tabulka 23 Přehled dat z TG analýzy pro vzorek BC 75H 30 %

### 6.5.2 BC 75H 40 %

Tento vzorek se po TG analýze roztekl po dnu kelímku a přilepil se k němu. Po mechanickém namáhání se rozpadl na prach. Zesvětlal. Povrch byl mírně rozpraskaný, bylo patrné, že se tvořily malé bublinky. Myslím, že pro PIM technologii není vhodný.

úsek TG křivky	dTG v oblasti příslušného minima	úbytek hmotnosti	čas (s)	teplota příslušného minima
	[%/min]	[%]		[°C]
1. pík A1	0,27	1,7	1384	264,7
2. pík A2	0,25	0,6	1619	354,5
3. pík B	3,03	6,3	2029	490,7
4. pík C	0,02	0,19	4230	1196,2

Tabulka 24 Přehled dat z TG analýzy pro vzorek BC 75H 40 %

### 6.5.3 BC 75H 45 %

Vzorek chybí.

### 6.5.4 BC 75H 50 %

Tento vzorek se po TG analýze roztekl po dnu kelímku a přilepil se k němu. Po mechanickém namáhání se rozpadl na kousky. Zesvětlal. Povrch byl mírně rozpraskaný, bylo patrné, že se tvořily malé bublinky. Pro PIM technologii není vhodný.

úsek TG křivky	dTG v oblasti příslušného minima	úbytek hmotnosti	čas (s)	teplota příslušného minima
	[%/min]	[%]		[°C]
1. pík A1	0,17	1,1	1355	266,6
2. pík A2	0,14	0,41	1667	363,2
3. pík B	2,04	4,0	2032	490,1
4. pík C	0,03	0,04	3800	1076,9

Tabulka 25 Přehled dat z TG analýzy pro vzorek BC 75H 50 %

### 6.5.5 BC 75H 55 %

Tento vzorek se po TG analýze roztekl po dni kelímku a přilepil se k němu. Po mechanickém namáhání se rozpadl na kousky. Zesvětlal. Povrch byl mírně rozpraskaný, bylo patrné, že se tvořily malé bublinky. Pro PIM technologii není vhodný.

úsek TG křivky	dTG v oblasti příslušného minima	úbytek hmotnosti	čas (s)	teplota příslušného minima
	[%/min]	[%]		[°C]
1. pík A1	0,14	0,9	1373	264,9
2. pík A2	0,12	0,3	1677	371,5
3. pík B	1,80	3,5	2028	490,1
4. pík C	0,05	0,06	3928	1113,1

Tabulka 26 Přehled dat z TG analýzy pro vzorek BC 75H 55 %

### 6.5.6 BC 75H samotný prášek karbidu wolframu bez polymerní matrice

Tento vzorek prášku WC měl vzhledově stejný objem jako u předchozích třech vzorků, ale váha tohoto vzorku byla největší. Před analýzou, oproti předešlým práškům, se jevil jako jemný prášek bez hrudek. Po TG analýze se jevil světlejší než před analýzou a působením tepla se spekl. Při mechanickém působení pinzetou se rozpadl na prášek. Pro 1. pík (odpaření nepatrného množství vlhkosti) je hodnota teploty nejmenší ve srovnání se všemi šaržemi. Z toho plyne, že k odpaření vlhkosti u tohoto vzorku není nutné dodat takové množství tepelné energie jak u ostatních vzorků. U 2. píku jsou hodnoty teploty, při srovnání s šaržemi 17S a 10U vyšší, s šarží 37S shodná. Tomu odpovídá nejvyšší střední velikost zrna. Musí se dodávat více tepelné energie, aby docházelo k počátku slinovacího procesu.



úsek TG křivky	dTG v oblasti příslušného minima	úbytek hmotnosti	čas (s)	teplota příslušného minima
	[%/min]	[%]		[°C]
1. pík	0,005	0,009	787	59,5
2. pík C	0,02	0,1	3690	1134,5

Tabulka 27 Přehled dat z TG analýzy pro vzorek BC 75H samotný WC bez matrice

## 6.6 Diskuse výsledků

Cílem této diplomové práce bylo analyzovat zadané vzorky analytickou metodou zvanou termogravimetrie. Z naměřených hodnot vyvodit charakteristiku vzorků pro zpracovatelskou technologii powder injection molding PIM. Důležitým kritériem při charakterizaci materiálu bylo také pozorování vzhledu vzorků před a po TG analýzou. Jako vzorek byl přidělen polymerní kompozit o složení: polymerní matrice a částicová výztuž. Matrice obsahovala 26 %<sub>(hm)</sub> kopolymeru ethylenu s vinylacetátem, z 21 %<sub>(hm)</sub> parafinu a z 53 %<sub>(hm)</sub> nízkohustotního polyethylenu. Plnivem kompozitu byl částicový karbid wolframu. Vzorky byly děleny do čtyř šarží podle velikosti středního zrna po mletí v  $\mu\text{m}$ , Tabulka 2. Dále každá šarže byla dělena podle objemového a hmotnostního složení matrice a karbid wolframu, Tabulka 3. Termogravimetrickou metodou byla také analyzována samotná polymerní matrice a z každé šarže prášek karbidu wolframu o různé velikosti středního zrna.

### 6.6.1 Hmotnostní úbytky polymerní matrice u jednotlivých vzorků

Z odečtených objemových % úbytků jednotlivých píků u vzorku a jejich sumací byl získán celkový objemový úbytek polymerní matrice z daného vzorku. Přepočtem z objemového na hmotnostní úbytek pomocí hustoty byl získán hmotnostní úbytek polymerní matrice z daného vzorku. Z těchto hmotnostních úbytků bylo možné říci kolik procent, z celkové hmotnosti matrice ve vzorku před analýzou, odešlo ze vzorku. Z těchto argumentů je možné také posoudit vhodnost vzorku pro zpracovatelskou technologii PIM.

	30 %	40 %	45 %	50 %	55 %
BC 17S	98,34 %	98,37 %	98,87 %	85,05 %	93,38 %
BC 10U	100,23 %	99,65 %	100,68 %	98,26 %	97,77 %
BC 37S	100,66 %	99,22 %	98,46 %	100,34 %	99,81 %
BC 75H	102,13 %	101,38 %	chybí	94,40 %	97,81 %

Tabulka 28 Přehled hmotnostních úbytků matrice ze vzorku (hodnoty vyšší než 100 % viz komentář v textu níže!)

Z tabulky je zřejmé, že po TG analýze nezůstala ve vzorcích skoro žádná polymerní matrice. Jako chybu stanovení odhadněme dvě až tři hmotnostní %, neboť se jedná o hodnoty stanovené jako podíl z malých úbytků hmotnosti, tedy zatížený větší relativní chybou, než určení jednotlivého úbytku hmotnosti. Nejmenší úbytek byl zaznamenán u vzorku BC 17S 50 %. Důvodem tohoto úbytku mohla být malá velikost středního zrna karbidové výplně a také vyšší koncentrace tohoto karbidu. Naopak největší úbytky byly u vzorků 75H 30 % a 75H 40%, a to zjevně úplné (hodnoty v rámci chyby přesahují 100 %). Toto mohlo být zapříčiněno malou koncentrací karbidové výztuže a také největší střední velikostí částic ze všech měřených šarží, tedy největším průměrem pórů. Myslím si, že pro technologii PIM z pohledu hmotnostního úbytku matrice, jsou vzorky vesměs vhodné, kromě vzorků BC 17S 50 % a 55 % a BC 75H 50 %.

### 6.6.2 Vyhodnocení průběhu TG křivek

Při Tg analýze se projevilo, že u všech vzorků dochází v podstatě k podobným hmotnostním úbytkům při působení stejné teploty. Příklady TG křivek jsou: Graf 4 pro čistou matici a Graf 5 pro BC 17S 40 %. Průběh tepelného namáhání v termogravimetru byl následující. Se vzrůstající teplotou a časem docházelo k zplyňování a uvolňování polymerní matrice. Prvním (A1) a druhým (A2) úbytkem hmotnosti dochází k odstranění EVA. Tepelný rozklad EVA probíhá ve dvou fázích, a to v první fázi (pík okolo teploty 260°C) dochází ke ztrátě kyseliny octové. Druhým úbytkem, okolo teploty 370°C, je zahrnuto štěpení řetězců zbylého materiálu [24]. Třetím (B) úbytkem dochází ke zplynění parafinu a LDPE najednou. Tento třetí úbytek (teplota okolo 490°C) byl hmotnostně největší a představoval

skoro 75 % úbytku z celkové hmotnosti matrice. Nicméně, druhý úbytek s teplotou okolo 360°C byl zaznamenán jen u čisté polymerní matrice a u vzorku 75H s nejvyšší střední velikostí zrna. U vzorků 17S, 10U a 37S tento úbytek na TG křivce nebyl, a že v kompozitu mohlo malé množství polymerní matrice zůstat nadále. Z vypočtených hmotnostních úbytků se jedná u vzorku 17S max. o 25 %. U vzorků 10U a 37S jde jen o 2 %, což je výsledek v rámci odhadované chyby měření. Toto je možné považovat za způsobené vlivem velikosti zrna na tvar a geometrické charakteristiky mezičásticového prostoru. Pro průchod relativně malými a dlouhými póry neměly zbylé řetězce kopolymeru EVA po tepelné degradaci dostatečnou energii ve srovnání s ostatními materiály, kdy došlo k jejich úplnému odstranění. U dalších vzorků mohlo dojít k překrytí prvního A1 a druhého A2 píku, jelikož z vypočtených hmotnostních úbytků je patrné, že v kompozitu po analýze zůstala jen malá část matrice. První pík byl zaznamenán u všech vzorků a zahrnoval obvykle 19 % úbytek hmotnosti z celkové váhy matrice. 6 % patřilo již zmiňovaným zbylým řetězcům z kopolymeru EVA, které částečně zůstaly v kompozitu při tepelné degradaci.

Druhou složkou kompozitu, částicovým plnivem, byl samotný prášek karbidu wolframu. Při TG analýze těchto prášků bylo zjištěno, že dochází při teplotě do 100°C k odpaření nepatrného množství vlhkosti a při teplotě kolem 900 – 1150°C k počátečnímu slinovacímu procesu karbidu. K úplnému slinutí karbidu wolframu dle literatury dochází při teplotách 1480 až 1500°C s výdrží na slinovací teplotě 26 až 60 minut [26]. První pík úbytku vlhkosti nebyl zaznamenán ani u jedno z kompozitních vzorků, TG křivka zaznamenala jen úbytek hmotnosti při slinování karbidu, když docházelo ke zmenšení objemu a tudíž ke změně vztlakové síly působící na vzorek.

Celkově lze tvrdit, že u všech vzorků byl:

1. První hmotnostní úbytek (A1) způsobený úbytkem kyseliny octové. U všech vzorků byla teplota shodná okolo 250,0 – 275,0°C a procentický úbytek z celkového objemu byl v rozmezí 1,2 – 3,3 %. Významným trendem u tohoto píku byl fakt, že se vzrůstajícím množstvím WC v kompozitu klesal objemový úbytek polymerní matrice při TG analýze.
2. Druhý hmotnostní úbytek (A2) způsobený štěpením řetězců zbylého materiálu, který se projevil jen u TG analýzy samotné matrice při teplotě 357,8°C a 6,5 % objemového úbytku a u vzorku 75H při teplotě 355,5°C a 0,96 %. 75H byl vzorek s největší střední velikostí zrna. U vzorků 17S, 10U a 37S s menší velikostí zrna neměly plyny dostatečnou te-

plnou energii k překonání menšího prostoru mezi zrny než u vzorku 75H a tudíž část mohla být držena vně kompozitu. Taktéž mohlo dojít k překrytí prvního A1 a druhého A2 píku, jelikož z vypočtených hmotnostních úbytků je patrné, že v kompozitu po analýze zůstala jen malá část matrice.

3. Třetím hmotnostním úbytkem (B) došlo ke zplynění parafinu a LDPE najednou. Teplota u všech vzorků byla v rozmezí 487,0 – 497,6°C a procentickém úbytku z celkové objemu vzorků v rozmezí 3,3 – 9,3 %. Významným trendem u tohoto píku byl fakt, že se zvyšujícím se množstvím WC v kompozitu klesal úbytek polymerní matrice při TG analýze.
4. Čtvrtým úbytkem (C), zaznamenaným při TG analýze na grafech byl úbytek hmotnosti způsobený změnou vztlakové síly okolo vzorku během začátku slinování karbidu wolframu. Toto probíhalo při teplotách 891,1 – 1196,2°C s objemovým úbytkem 0,028 – 0,234 %. U tohoto píku pozorujeme trend rostoucí teploty úbytků (slinování) s rostoucí velikostí středního zrna.

### 6.6.3 Vzhled, tvarová stálost a soudržnost vzorku při manipulaci

Porovnáme-li vzhled vzorků po analýze, vzhled samotných prášků a jejich odezvu na mechanické namáhání při manipulaci, konstatuji, že čím menší velikost částice plniva, tím stačí méně energie (v podobě tepla) aby se WC začal spékat. Na druhou stranu je zapotřebí energie (tepla) více k tomu, aby se z materiálu o menší zrnitosti dostala zplyněná polymerní matrice.

Z pohledu křehkosti a mechanického namáhání pinzetou si myslím, že nejlépe obstála šarže BC 37S a nejhůře BC 75H. Myslím si, že vzorky šarže BC 17S by byly vhodné teprve od vzorku 50% a výše. Nižší koncentrace se roztekly. U šarže BC 10U se vzorky neroztekly, ale rozpadly. Jen s koncentrací 55 % se nerozpadl. Všechny vzorky šarže BC 37S, krom 30 %, by byly vhodné. Šarže BC 75H by nebyla vhodná vůbec. Vzorky se roztekly a rozpadly. Měření ovšem probíhalo jen do teploty 1200°C. Při vyšších teplotách by mohly vzorky lépe slinovat a být tedy tvrdšími a poddajnějšími. Proto lze vzorky rozdělit do tří kategorií, na zcela nevhodné, tj. ty, které ztrácejí tvar za daných podmínek, na pravděpodobně nevhodné, které nevyhovují z mechanického hlediska potřebám transportu polotovaru a na vzorky pravděpodobně vhodné, které za daných podmínek vykazují vhodné charakteristiky pro další průběh sintrování.

## ZÁVĚR

Na základě termogravimetrické analýzy sady vzorků kompozitních materiálů studovaných pro PIM technologie připravených z karbidu wolframu o různé distribuci velikosti částic a polymerního pojiva v různých koncentracích. Bylo zjištěno:

1. Pro výchozí látky
  - a. Teplota hmotnostního úbytku odpovídajícího počátku spékání karbidu wolframu závisí na granulometrii materiálu. Materiál začíná sintrovat od teploty 1017°C pro nejmenší střední velikost zrna až po 1135°C pro největší střední velikost zrna.
  - b. Karbid wolframu obsahuje pouze nepatrné množství lehce zplynitelných látek, nejpravděpodobněji vlhkost, v řádu setin hmotnostního procenta, což v podstatě spadá do rozmezí chyby měření. Uvolňování těchto látek závisí na rozměrech částic výplně. Z tohoto hlediska se karbid wolframu v oblasti teplot nižších než 980°C chová jako virtuálně neviditelný v TG křivkách.
  - c. Polymerní matrice tvořená směsí EVA, parafinu a LDPE tepelně degraduje ve třech rozlišitelných krocích, které jsou do značné míry dobře patrné i při analýze kompozitu, jsou cenným vodítkem pro interpretaci změřených TG křivek.
2. Studované kompozitní materiály vystavené vysokým teplotám při TG analýze vykazují různé chování:
  - a. Polymerní matrice z připravených materiálů většinou při žhání odchází kvantitativně, teploty maximální rychlosti jednotlivých stupňů jejího rozkladu jsou víceméně nezávislé na typu použitého plniva a jeho objemové koncentraci.
  - b. Pokud v průběhu ohřevu vzorku nedojde k úplnému odstranění polymerní matrice, je takový materiál pro PIM technologii také nevhodný. Jev byl zaznamenán u vzorků BC 17S 50 % a 55 %, což lze vysvětlit vlivem vysokého stupně plnění a malými rozměry částic. Dále u vzorku BC 75H 50 %, kde vysvětlení chybí.
  - c. Materiálové složení vzorků, které po vyžhání na 1200°C udrží tvar, ale nelze s nimi manipulovat bez mechanického porušení, je nutné považovat za méně vhodné pro PIM technologii.

- d. Pokud dojde v průběhu ohřevu k úplné ztrátě tvaru (roztečení) nebo i jen mírné deformaci (zaoblení hran), jsou tyto vzorky pro PIM technologii nevhodné. K tomu docházelo zejména u nižších hodnot plnění (vždy u 30 %, většinou u 40 %) a nebo pokud byly rozměry částic karbidu wolframu příliš velké (BC 75H).
- e. V případě materiálu s největší střední velikostí zrna karbidu wolframu (BC 75H) byl povrch vzorků po vyžhání pokryt prasklinami a stopami puchýřů či bublin, což nasvědčuje degradaci matrice spojené s vytékáním taveniny z tělesa s příliš velkými póry.
- f. Ze srovnání chování vzorků BC 17S a BC 10U, které mají stejnou střední velikost zrna, ale různé distribuce velikosti částic, vyplývá, že bimodální distribuce BC 10U je pro zpracování materiálu PIM technologií nevhodná.
- g. Vhodný materiál po vyžhání udrží tvar, má hladký povrch, odplynula se veškerá matrice a se vzorkem lze manipulovat. Takovými se ukázaly materiály připravené z BC 37S a to při objemovém podílu plniva vyšším než 40 %, u materiálu BC 10U se jako vhodný ukázal pouze vzorek s plněním 55 %.

Souhrnně jsou vlastnosti studovaných materiálů z hlediska vhodnosti pro PIM technologii vyjádřeny tabulkou Tabulka 29. Je zřejmé, že testování materiálů má při vývoji složení kompozitních materiálů pro PIM technologii velký přínos v podobě rychlého hodnocení vlastností materiálu a vyloučení nevhodných složení směsí.

vzorek	30 %	40 %	45 %	50 %	55 %
BC 17S	N	N	N	N	N
BC 10U	N	N	MV	MV	V
BC 37S	N	V	V	V	V
BC 75H	N	N	chybí	N	N

Tabulka 29 souhrn posouzení vhodnosti materiálů pro PIM technologii přípravy výrobků ze slinutého karbidu wolframu. N = nevhodný, MV = méně vhodný, V = vhodný, na základě zkoumaných kritérií

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] BLAŽEK, A. Moderní metody v chemické laboratoři: Termická analýza. 1. vyd. Praha: Státní Nakladatelství technické literatury, 1972. 296 s. ISBN 04-626-72.
- [2] ŠESTÁK, J. *Měření termofyzikálních vlastností pevných látek*. 1. vyd. Praha: Nakladatelství Československé akademie věd, 1982. 348 s. ISBN 509-21-857.
- [3] PŘÍSPĚVATELÉ WIKIPEDIE . *Teplo* [online]. Wikipedie: Otevřená encyklopedie., 2009, 6. 02. 2009, 09:49 UTC [cit. 2009-02-10]. Dostupný z WWW: <<http://cs.wikipedia.org/w/index.php?title=Teplo&oldid=3591676>>.ISSN 3591676.
- [4] ŠESTÁK, J., RIEGER, F. *Přenos hybnosti, tepla a hmoty*. 2. vyd. Praha: Nakladatelství ČVUT, 1993. 299 s. ISBN 80-01-01715-X.
- [5] PŘÍSPĚVATELÉ WIKIPEDIE . *Tepelná výměna* [online]. Wikipedie: Otevřená encyklopedie, 2006, 15. 11. 2008, 09:50 UTC [cit. 2009-02-10]. Dostupný z WWW:<[http://cs.wikipedia.org/wiki/Tepeln%C3%A1\\_v%C3%BDm%C4%9Bna](http://cs.wikipedia.org/wiki/Tepeln%C3%A1_v%C3%BDm%C4%9Bna)>. ISSN 3281565.
- [6] *The International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC)* [online]. 1999 , 12.Jan.2009 [cit. 2009-02-11]. Dostupný z WWW: <<http://www.ictac.org/index.html>>.
- [7] LITOŠ, J., Experimentální metody. ČVUT, experimentální centrum, [cit. 2009-02-12]. Dostupný z WWW: <<http://ecentrum.fsv.cvut.cz/cz/vyuka/kestazeni.html>>.
- [8] SUŠÍK, J. *Aspekty termických analýz*. 1. vyd. Západočeská univerzita v Plzni / Fakulta elektrotechnická. Plzeň: Západočeská univerzita, 2007. ISBN 978-80-7043-5. s. 370-374.
- [9] POMMERENKE, K.. Termoanalytické metody. *CHEMagazín : Ověřování jakosti polymerů s použitím termické analýzy*. 2008, roč. XVIII, č. 1, s. 22-23.
- [10] ČERNOŠKOVÁ, E., ČERNOŠEK, Z. *Methods of thermal analysis in plant cryo-preservation*. Faltus M.. Praha: Crop Research Institute, 2007. ISBN 978-80-87011-. . Some methods of thermal analysis, principles and applications, s. 2-13.

- [11] GROENEWOUD, W. M. *Characterisation of polymers by thermal analysis*. London : Elsevier, 2001. ISBN 978-0-444-506. Thermogravimetry, s. 61-76.
- [12] *Commisioning maintenance : Setsys Evolution 1200*. Setaram. [s.l.] : [s.n.], 2003. 236 s.
- [13] *Setaram Instrumentation* [online]. 2005 [cit. 2009-04-03]. Dostupný z WWW: <<http://www.setaram.com/SETSYS-Evolution-TGA.htm>>.
- [14] JANČÁŘ, J. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. 1. vyd. Vysoké učení technické v Brně : [s.n.], 2003. 194 s. ISBN 80-214-2443-5.
- [15] VILČÁKOVÁ J., Polymerní kompozity přírodní a syntetické, Interní studijní materiály UTB Zlín.
- [16] MAREŠ, T. *Kompozity*. Praha: České vysoké učení technické, [200-]. 8 s. Dostupný z WWW: <<http://drone.fsid.cvut.cz/student/LudekVyvoda/d1.pdf>>.
- [17] DAĐOUREK, K. *Kompozitní materiály - druhy a jejich využití*. 1. vyd. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2007. 113 s. ISBN 978-80-7372-279-1.
- [18] BAREŠ, R. *Kompozitní materiály*. 1. vyd. Praha: Státní Nakladatelství technické literatury, 1988. 328 s.
- [19] LIU, Z.Y., LOH, N.H., TOR, S.B. *Materials Characterization 49*. School of Mechanical and Production Engineering: Nanyang Technological University, 2002. Characterization of powder injection molding feedstock, s. 313-320.
- [20] ALCOCK, J., STEPHENSON, S.. *The Powder Injection Moulding Process* [online]. Materials World, 1996 [cit. 2009-03-23]. Dostupný z WWW: <<http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=1080>>.
- [21] *Laboratoř biomechaniky člověka: Výzkum kompozitních materiálů pro aplikaci v medicíně* [online]. Praha: ČVUT, 2006 [cit. 2009-03-17]. Čeština. Dostupný z WWW: <<http://www.biomechanika.cz/index.php?pg=vyzkum-kompozitnich-materialu-pro-aplikaci-v-medicine>>.



- [22] BARTÁK, M., VEBROVÁ, J., RYCHLÁ, R. *Nový slovník cizích slov pro 21. století*. 1. vyd. Praha: Nakladatelství Plot, 2008. 367 s. ISBN 978-80-86523.
- [23] KERŠNER, Z., ŘOUTIL, L., VESELÝ, V. *Výsledky únavových zkoušek pokročilého stavebního kompozitu*. Brno: Vysoké učení technické, 2008. 2 s. Dostupný z WWW:<[http://www.cideas.cz/free/okno/technicke\\_listy/5tlv/TL08CZ\\_2523-22.pdf](http://www.cideas.cz/free/okno/technicke_listy/5tlv/TL08CZ_2523-22.pdf)>.
- [24] doc. Ing. Berenika Hausnerová, Ph.D. a Ing. Michal Machovský, ústní sdělení
- [26] T. R. Hull, D. Price, Y. Liu, C. L. Wills and J. Brady, “An investigation into the decomposition and burning behaviour of Ethylene-vinyl acetate copolymer nanocomposite materials”, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 82, s. 365-371, 2003.
- [27] BIELIK, A. *Způsob výroby slinutého karbidu*. [s.l.]: Severografia, n.p., Mos, 1989. 4s. dostupný z WWW: <http://spisy.upv.cz/Patents/FullDocuments/257/257582.pdf>.

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

TGA	Termogravimetrická analýza
TG	Termogravimetrie
CPM	Centrum polymerních materiálů
G	Gibbsova energie
H	Entalpie
S	Entropie
T	Absolutní teplota
$\lambda$	Vlnová délka
$\mu\text{m}$	mikrometr
$\omega$	úhlová frekvence
$I$	intenzita záření
$\hbar$	redukovaná Planckova konstanta
$c$	rychlost světla ve vakuu
$k$	Boltzmannova konstanta
$\alpha$	Součinitel přestupu tepla
$\lambda$	Tepelná vodivost
$\delta$	Šířka stěny
$^{\circ}\text{C}$	Stupeň Celsia
ICTAC	The International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry
ICTA	The International Confederation for Thermal Analysis
$m_{\text{AB}}(\text{s})$	Hmotnost pevné směsi dvou složek A, B
$m_{\text{A}}(\text{s})$	Hmotnost pevné složky A
$m_{\text{B}}(\text{g})$	Hmotnost plynné složky B
$m = f(T)$	Hmotnost je funkcí teploty

---

$m = f(t)$	Hmotnost je funkcí času
G	Hmotnost izolantu
$\beta$	Rychlost nárůstu teploty
A	
E	Ekvivalent energie klidové hmotnosti
$G_0$	Výchozí hmotnost vzorku
$G_{krit}$	Kriteriální hmotnost vzorku
$F(x_{krit})$	Hodnota degradace vzorku
R	Plynová konstanta
%	Procenta
SBR	Butadien-styrenový kaučuk
PP	Polypropylen
nm	Nanometr
RIM	Reaction injection moldin technology
PIM	powder injection molding
EVA	kopolymer etylénu s vinylacetátem
LDPE	polyetylen o nízké hustotě
WC	karbid wolframu
rpm	Revolutions per minutes - otáčky za minutu

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

Obrázek 1 Součásti termogravimetrického analyzátoru .....	17
Obrázek 2 Ukázka elektrických vah používaných v TG [13] .....	19
Obrázek 3 Varianty uložení kelímku k válci pece .....	19
Obrázek 4 Typy kelímků používaných na TG analýzu .....	19
Obrázek 5 Detail fázového rozhraní matrice PP/výztuž krátká skelná vlákna [15].....	20
Obrázek 6 Přenos namáhání z matrice na výztuž [16].....	21
Obrázek 7 Schéma nejčastěji využívaných vláknových výztuží [14] .....	23
Obrázek 8 Schéma průběhu PIM technologie [20].....	25
Obrázek 9 Termogravimetr Setaram Setsys Evolution 1200TG .....	31
Obrázek 10 geometrie vzorku pro TG analýzu .....	33

**SEZNAM TABULEK**

Tabulka 1 Metody termické analýzy [1] .....	12
Tabulka 2 Přehled velikosti středního zrna vzorků v $\mu\text{m}$ .....	30
Tabulka 3 Přehled vzorků měřených TG analýzou .....	32
Tabulka 4 Vyhodnocení TG analýzy polymerní matrice .....	34
Tabulka 5 Přehled dat z TG analýzy pro vzorek BC 17S 30 % .....	37
Tabulka 6 Přehled dat z TG analýzy pro vzorek BC 17S 40 % .....	38
Tabulka 7 Přehled dat z TG analýzy pro vzorek BC 17S 45 % .....	38
Tabulka 8 Přehled dat z TG analýzy pro vzorek BC 17S 50 % .....	38
Tabulka 9 Přehled dat z TG analýzy pro vzorek BC 17S 55 % .....	39
Tabulka 10 Přehled dat z TG analýzy pro vzorek BC 17S samotný WC bez matrice .....	39
Tabulka 11 Přehled dat z TG analýzy pro vzorek BC 10U 30 % .....	40
Tabulka 12 Přehled dat z TG analýzy pro vzorek BC 10U 40 % .....	41
Tabulka 13 Přehled dat z TG analýzy pro vzorek BC 10U 45 % .....	41
Tabulka 14 Přehled dat z TG analýzy pro vzorek BC 10U 50 % .....	41
Tabulka 15 Přehled dat z TG analýzy pro vzorek BC 10U 55 % .....	42
Tabulka 16 Přehled dat z TG analýzy pro vzorek BC 10U samotný WC bez matrice .....	42
Tabulka 17 Přehled dat z TG analýzy pro vzorek BC 37S 30 % .....	43
Tabulka 18 Přehled dat z TG analýzy pro vzorek BC 37S 40 % .....	43
Tabulka 19 Přehled dat z TG analýzy pro vzorek BC 37S 45 % .....	44
Tabulka 20 Přehled dat z TG analýzy pro vzorek BC 37S 50 % .....	44
Tabulka 21 Přehled dat z TG analýzy pro vzorek BC 37S 55 % .....	44
Tabulka 22 Přehled dat z TG analýzy pro vzorek BC 37S samotný WC bez matrice .....	45
Tabulka 23 Přehled dat z TG analýzy pro vzorek BC 75H 30 % .....	46
Tabulka 24 Přehled dat z TG analýzy pro vzorek BC 75H 40 % .....	46
Tabulka 25 Přehled dat z TG analýzy pro vzorek BC 75H 50 % .....	47
Tabulka 26 Přehled dat z TG analýzy pro vzorek BC 75H 55 % .....	47
Tabulka 27 Přehled dat z TG analýzy pro vzorek BC 75H samotný WC bez matrice .....	48
Tabulka 28 Přehled hmotnostních úbytků matrice ze vzorku .....	49
Tabulka 29 souhrn posouzení vhodnosti materiálů pro PIM technologii .....	53

**SEZNAM GRAFŮ**

Graf 1 Ukázka křivky TG a křivky derivační – DTG .....	15
Graf 2 TG křivka rozkladu SBR pryže [9].....	16
Graf 3 Teplotní průběh v peci při analýze za časovou jednotku.....	33
Graf 4 TG analýza polymerní matrice .....	35
Graf 5 TG analýza vzorku BC 17S 40 % pro výklad TG a dTG křivek.....	36
Graf 6 TG křivky vzorku BC 17S 30 %.....	71
Graf 7 TG křivky vzorku BC 17S 40 %.....	72
Graf 8 TG křivky vzorku BC 17S 45 %.....	73
Graf 9 TG křivky vzorku BC 17S 50 %.....	74
Graf 10 TG křivky vzorku BC 17S 55 %.....	75
Graf 11 TG křivky vzorku BC 17S čistý prášek WC.....	76
Graf 12 TG křivky vzorku BC 10U 30 % .....	77
Graf 13 TG křivky vzorku BC 10U 40 % .....	78
Graf 14 TG křivky vzorku BC 10U 45 % .....	79
Graf 15 TG křivky vzorku BC 10U 50 % .....	80
Graf 16 Tg křivky vzorku BC 10U 55 % .....	81
Graf 17 TG křivky vzorku BC 10U čistý prášek WC.....	82
Graf 18 TG křivky vzorku BC 37S 30 %.....	83
Graf 19 TG křivky vzorku BC 37S 40 %.....	84
Graf 20 TG křivky vzorku BC 37S 45 %.....	85
Graf 21 TG křivky vzorku BC 37S 50 %.....	86
Graf 22 TG křivky vzorku BC 37S 55 %.....	87
Graf 23 TG křivky vzorku BC 37S čistý prášek WC.....	88
Graf 24 TG křivky vzorku BC 75H 30 % .....	89
Graf 25 Tg křivky vzorku BC 75H 40 % .....	90
Graf 26 TG křivky vzorku 75H 50 % .....	91
Graf 27 TG křivky vzorku BC 75H 55 % .....	92
Graf 28 TG křivky vzorku BC 75H čistý prášek WC.....	93
Graf 29 Tg křivky vzorku polymerní matrice .....	94

**SEZNAM PŘÍLOH**

Příloha 1: Šarže číslo BC17S6010 distribuční křivka + osvědčení o jakosti.....	63
Příloha 2: Šarže číslo BC10U5015 distribuční křivka + osvědčení o jakosti.....	65
Příloha 3: Šarže číslo BC37S7011 distribuční křivka + osvědčení o jakosti.....	67
Příloha 4: Šarže číslo BC75H7021 distribuční křivka + osvědčení o jakosti.....	69
Příloha 5: Grafy experimentálních dat a derivací TG křivek – šarže BC17S6010 .....	71
Příloha 6: Grafy experimentálních dat a derivací TG křivek – šarže BC10U5015 .....	77
Příloha 7: Grafy experimentálních dat a derivací TG křivek – šarže BC37S7011 .....	83
Příloha 8: Grafy experimentálních dat a derivací TG křivek – šarže BC75H7021 .....	89
Příloha 9: Grafy experimentálních dat a derivace TG křivky – polymerní matrice.....	94

Příloha 1: Šarže číslo BC17S6010 distribuční křivka + osvědčení o jakosti



**PARTICLE SIZE DISTRIBUTION**

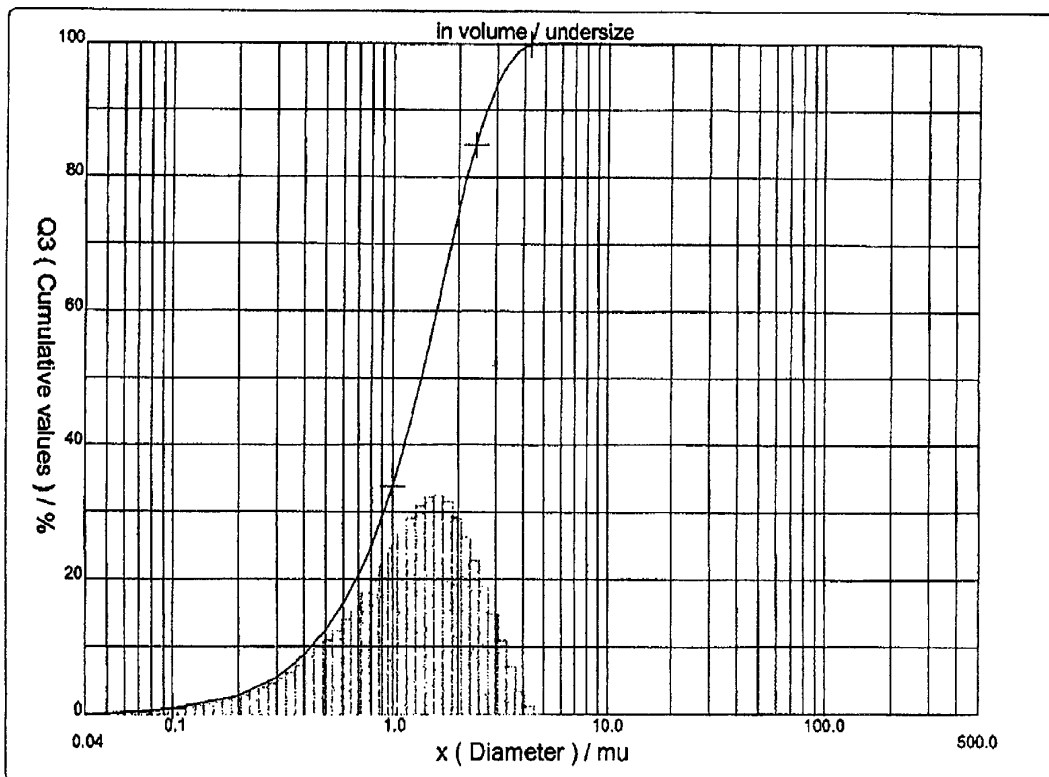
CILAS 1064 Liquid

Range : 0.04 µm - 500.00 µm / 100 Classes

Sample Ref : WC 11911/BC17S6010 Im Type produit : WC Client : OSRAM Bruntál spol. s r. o. Comments : US during mas.,50W Liquid : water Dispersing agent : HMF Operator : Havirova Company : OSRAM Bruntal spol. s r. o. Location : laboratoř Date : 03.10.2006 Time : 15:04:46 Measurement number 12069	Ultrasounds : 100 s (+during) Concentration : 179 Diameter at 10% : 0.43 µm Diameter at 50% : 1.36 µm Diameter at 90% : 2.71 µm Fraunhofer Density/Factor : _____ Specific surface : _____ Auto. dilution/top up : Yes / No Nb Measur./Rins. : 20 / 4
---	--

Customer defined classes		in volume / undersize								
x	0.10	0.50	0.70	0.90	1.20	1.50	1.80	2.10	2.50	2.90
Q3	0.91	12.33	20.44	29.26	42.94	56.18	67.98	77.50	86.64	92.64
x	3.50	4.00	4.50	5.00	5.50	6.00	7.00	10.00	20.00	100.0
Q3	97.56	99.34	99.87	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

x : diameter / µm    Q3 : cumulative value / %    q3 : population density / %





## OSVĚDČENÍ O JAKOSTI

Č. : 1120-2007

Wolfram karbidový prášek

Typ : BC17U

Zákazník: **Universita T.B. ve Zlíně**  
 Fakulta technologická  
 Nám. T.G.M. 275  
 762 72 Zlín  
 ČESKÁ REPUBLIKA

Analytické číslo : 11911/06  
 Číslo šarže : BC17S6010  
 Hmotnost (kg) : 25

Parametr	Jednotka	Výsledky měření
Střední velikost zrna (FSSS)	( $\mu\text{m}$ )	1,24
Porozita		0,563
Střední velikost zrna po mletí (FSSS <sub>lm</sub> )	( $\mu\text{m}$ )	1,24
Porozita		0,555
Sypná hustota (Scott)	(g.cm <sup>-3</sup> )	2,67
Setřesná hustota (Tap)	(g.cm <sup>-3</sup> )	4,85
O <sub>2</sub>	(%)	0,098
C celkový	(%)	6,14
C volný	(%)	0,03
Al	(ppm)	10
Ca	(ppm)	4
Co	(ppm)	5
Cr	(ppm)	12
Cu	(ppm)	2
Fe	(ppm)	53
K	(ppm)	3
Mg	(ppm)	<1
Mn	(ppm)	3
Mo	(ppm)	17
Na	(ppm)	7
Ni	(ppm)	8
Pb	(ppm)	<5
S	(ppm)	3

Datum vydání: 17.12.2007

**Sylvania Tungsten spol. s r.o.**  
 Zahradní 46, CZ-792 01 Bruntál  
 IČO: 27808408

**SYLVANIA Tungsten**®

Ing. Jiří Šulc  
 vedoucí laboratoře

Výsledky zkoušek uvedené v tomto protokolu se vztahují pouze na uvedenou šarži.  
 Bez písemného souhlasu laboratoře nesmí být certifikát reprodukován jinak než celý.

Příloha 2: Šarže číslo BC10U5015 distribuční křivka + osvědčení o jakosti



PARTICLE SIZE DISTRIBUTION

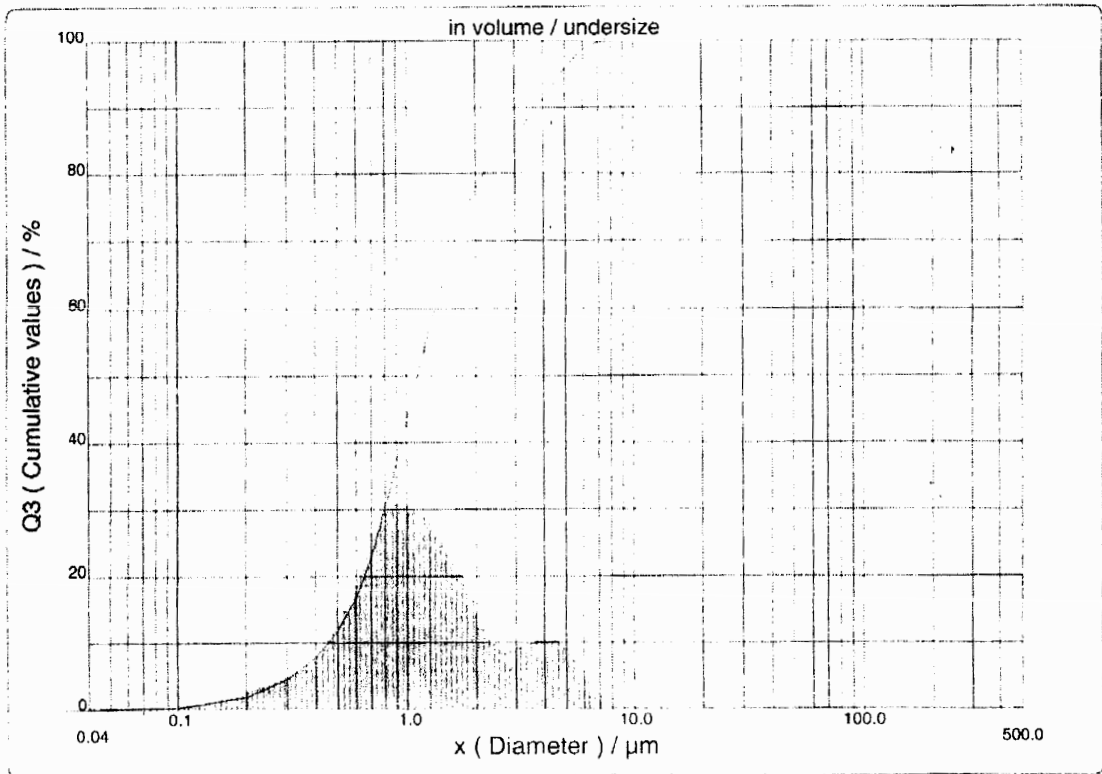
CILAS 1064 Liquid

Range : 0.04 µm - 500.00 µm / 100 Classes

Sample Ref	: WC 6049/BC10U5015 lm	Ultrasounds	: 100	s (+during)
Type product	: WC	Concentration	: 116	
	: OSRAM Bruntál spol. s r. o.	Diameter at 10%	: 0.45	µm
Comments	: US during mas., 50W	Diameter at 50%	: 1.11	µm
Liquid	: water	Diameter at 90%	: 3.75	µm
Dispersing agent	: HMF	Mean diameter	: 1.59	µm
Operator	: Ondrakova	Fraunhofer		
Company	: OSRAM Bruntal spol. s r. o.	Density/Factor		-----
Location	: laboratoř	Specific surface		-----
Date	: 03.05.2005	Time	: 09:24:26	
Measurement number	: 10353	Auto. dilution/top up	: Yes / No	
		Nb Measur./Rins.	: 20 / 4	

Customer defined classes						in volume / undersize				
x	0.10	0.50	0.70	0.90	1.20	1.50	1.80	2.10	2.50	2.90
Q3	0.46	11.73	22.95	37.04	54.31	66.16	74.08	79.05	82.76	85.25
x	3.50	4.00	4.50	5.00	5.50	6.00	7.00	10.00	20.00	100.0
Q3	88.66	91.33	93.78	95.85	97.48	98.64	99.70	100.00	100.00	100.00

x : diameter / µm    Q3 : cumulative value / %    q3 : population density / %



**OSRAM****OSVĚDČENÍ O JAKOSTI**

Č.: 0447-2005

**Wolfram karbid prášek**

Typ: BC10U

Zákazník: **Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně**  
Fakulta technologická  
nám. T.G.Masaryka 275  
762 72 Zlín  
ČESKÁ REPUBLIKA

Analytické číslo : 6049/05  
Číslo šarže : BC10U5015  
Hmotnost (kg) : 25

Parametr		Výsledky měření
Velikost středního zrna (FSSS)	(micr.)	1.26
Porozita		0.531
Velikost středního zrna po mletí	(micr.)	1.24
Porozita po mletí		0.519
Sypná hustota (Scott)	(g.cm-3)	2.64
Setřesná hustota (Tap)	(g.cm-3)	4.85
O2	(%)	0.069
C celkový	(%)	6.12
C volný	(%)	0.02
Al	(ppm)	9
Ca	(ppm)	7
Co	(ppm)	7
Cr	(ppm)	23
Cu	(ppm)	2
Fe	(ppm)	228
K	(ppm)	2
Mg	(ppm)	<1
Mo	(ppm)	16
Na	(ppm)	3
Ni	(ppm)	12
Pb	(ppm)	2
S	(ppm)	1

Datum vydání: 09.06.2005

OSRAM Bruntál spol. s r. o.  
Zahradní 46 • CZ - 79201 Bruntál

**OSRAM** 

Ing. Jiří Šulc  
vedoucí laboratoře

Výsledky zkoušek uvedené v tomto protokolu se vztahují pouze na uvedenou šarž.  
Bez písemného souhlasu laboratoře nesmí být certifikát reprodukován jinak než celý.

Příloha 3: Šarže číslo BC37S7011 distribuční křivka + osvědčení o jakosti



PARTICLE SIZE DISTRIBUTION

CILAS 1064 Liquid

Range : 0.04 mu - 500.00 mu / 100 Classes

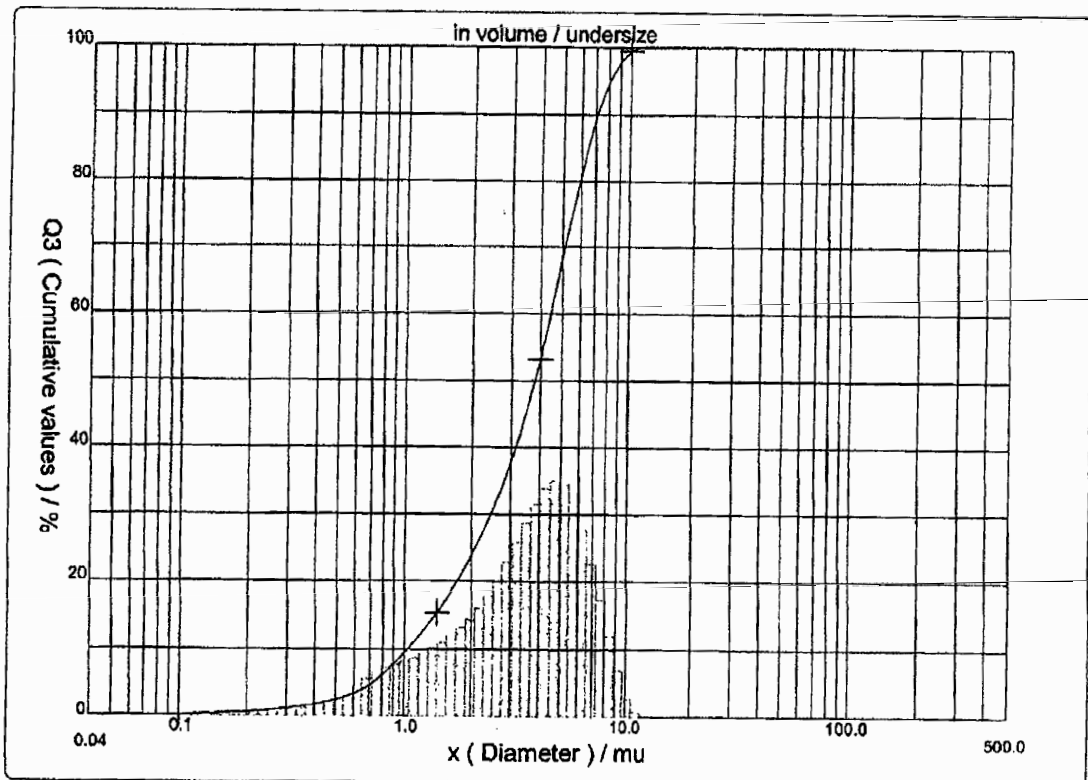
Sample Ref : WC 13585/BC37S7011 lm	Ultrasounds : 100 s (+during)
Type produit : WC	Concentration : 155
Client : OSRAM Bruntál spol. s r. o.	Diameter at 10% : 1.04 mu
Comments : US during mas.,50W	Diameter at 50% : 3.80 mu
Liquid : water	Diameter at 90% : 7.14 mu
Dispensing agent : HMF	Fraunhofer
Operator : Tvrda	Density/Factor
Company : OSRAM Bruntal spol. s r. o.	Specific surface
Location : laboratoř	Auto. dilution/top up : Yes / No
Date : 07.12.2007 Time : 13:04:25	Nb Measur./Rins. : 20 / 4
Measurement number 13901	

Customer defined classes

in volume / undersize

x	0.10	0.50	0.70	0.90	1.20	1.50	1.80	2.10	2.50	2.90
Q3	0.17	2.39	4.57	7.78	12.44	16.74	20.94	25.09	30.65	36.38
x	3.50	4.00	4.50	5.00	5.50	6.00	7.00	10.00	20.00	100.0
Q3	45.42	53.14	60.82	68.11	74.74	80.49	89.12	99.29	100.00	100.00

x : diameter / mu Q3 : cumulative value / % q3 : population density / %



## OSVĚDČENÍ O JAKOSTI

Č. : 1119-2007

Wolfram karbidový prášek

Typ : BC37S

Zákazník: **Universita T.B. ve Zlíně**  
 Fakulta technologická  
 Nám. T.G.M. 275  
 762 72 Zlín  
 ČESKÁ REPUBLIKA

Analytické číslo : 13585/07  
 Číslo šarže : BC37S7011  
 Hmotnost (kg) : 25

Parametr	Jednotka	Výsledky měření
Střední velikost zrna (FSSS)	( $\mu\text{m}$ )	3,83
Porozita		0,457
Střední velikost zrna po mletí (FSSS <sub>lm</sub> )	( $\mu\text{m}$ )	3,32
Porozita		0,446
Sypná hustota (Scott)	(g.cm <sup>-3</sup> )	4,36
Setřesná hustota (Tap)	(g.cm <sup>-3</sup> )	6,82
O <sub>2</sub>	(%)	0,045
C celkový	(%)	6,15
C volný	(%)	0,02
Al	(ppm)	10
Ca	(ppm)	3
Co	(ppm)	70
Cr	(ppm)	27
Cu	(ppm)	2
Fe	(ppm)	127
K	(ppm)	2
Mg	(ppm)	<1
Mn	(ppm)	3
Mo	(ppm)	17
Na	(ppm)	3
Ni	(ppm)	20
Pb	(ppm)	<5
S	(ppm)	<1

Datum vydání: 17.12.2007

**Sylvania Tungsten spol. s r.o.**  
 Zahradní 1442/46, CZ-792 01 Bruntál  
 IČO: 27808408, DIČ: CZ27808408  
**SYLVANIA Tungsten**®  
 Ing. Jiří Šulc  
 vedoucí laboratoře

Výsledky zkoušek uvedené v tomto protokolu se vztahují pouze na uvedenou šarži.  
 Bez písemného souhlasu laboratoře nesmí být certifikát reprodukován jinak než celý.

Příloha 4: Šarže číslo BC75H7021 distribuční křivka + osvědčení o jakosti



PARTICLE SIZE DISTRIBUTION

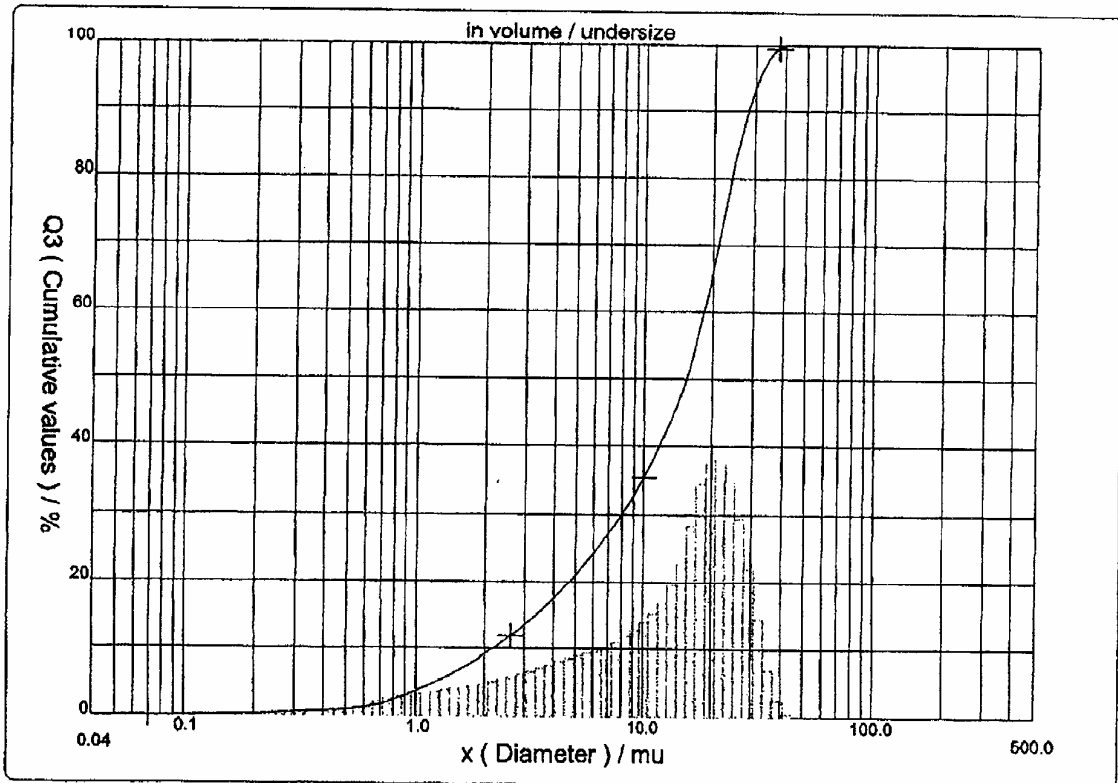
CILAS 1064 Liquid

Range : 0.04 mu - 500.00 mu / 100 Classes

Sample Ref	: WC 14118/BC75H7021 Im	Ultrasounds	: 100 s (+during)
Type produit	: WC	Concentration	: 199
Client	: OSRAM Bruntál spol. s r. o.	Diameter at 10%	: 2.19 mu
Comments	: US during mas.,50W	Diameter at 50%	: 15.38 mu
Liquid	: water	Diameter at 90%	: 28.06 mu
Dispersing agent	: HMF	Fraunhofer	
Operator	: Svitničková	Density/Factor	_____
Company	:	Specific surface	_____
Location	:	Auto. dilution/top up	: Yes / No
Date	: 31.01.2008 Time : 14:56:26	Nb Measur./Rins.	: 20 / 4
Measurement number	: 14013		

Customer defined classes		in volume / undersize								
x	0.10	0.50	0.70	0.90	1.20	1.50	1.80	2.10	2.50	2.90
Q3	0.12	1.01	1.83	3.11	4.96	6.60	8.14	9.58	11.37	13.07
x	3.50	4.00	4.50	5.00	5.50	6.00	7.00	10.00	20.00	100.0
Q3	15.49	17.42	19.28	21.04	22.72	24.30	27.26	35.41	66.00	100.00

x : diameter / mu Q3 : cumulative value / % q3 : population density / %



## OSVĚDČENÍ O JAKOSTI

Č. : 119-2008

Wolfram karbidový prášek

Typ : BC75H

Zákazník: universita Tomáše Bati ve Zlíně

Analytické číslo : 14118/07  
Číslo šarže : BC75H7021  
Hmotnost (kg) : 50

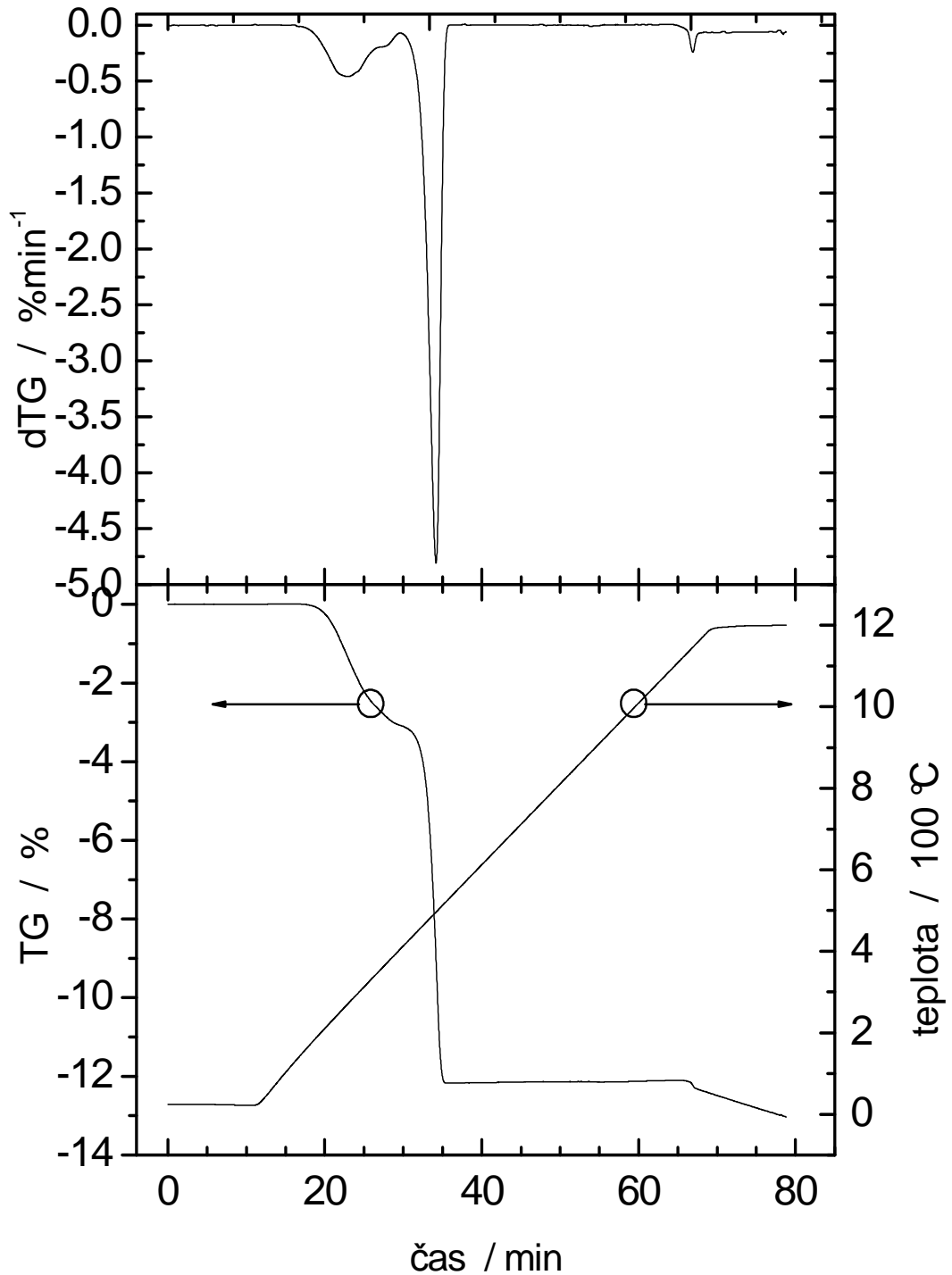
Parametr	Jednotka	Výsledky měření
Střední velikost zrna (FSSS)	( $\mu\text{m}$ )	35,65
Porozita		0,369
Střední velikost zrna po mletí (FSSS <sub>lm</sub> )	( $\mu\text{m}$ )	7,38
Porozita		0,377
Sypná hustota (Scott)	(g.cm <sup>-3</sup> )	8,46
Setřesná hustota (Tap)	(g.cm <sup>-3</sup> )	9,22
O <sub>2</sub>	(%)	0,007
C celkový	(%)	6,13
C volný	(%)	0,02
Al	(ppm)	10
Ca	(ppm)	1
Co	(ppm)	85
Cr	(ppm)	37
Cu	(ppm)	1
Fe	(ppm)	62
K	(ppm)	2
Mg	(ppm)	<1
Mn	(ppm)	2
Mo	(ppm)	11
Na	(ppm)	2
Ni	(ppm)	19
Pb	(ppm)	<5
S	(ppm)	1

Datum vydání: 31.1.2008

Ing. Jiří Šulc  
vedoucí laboratoře

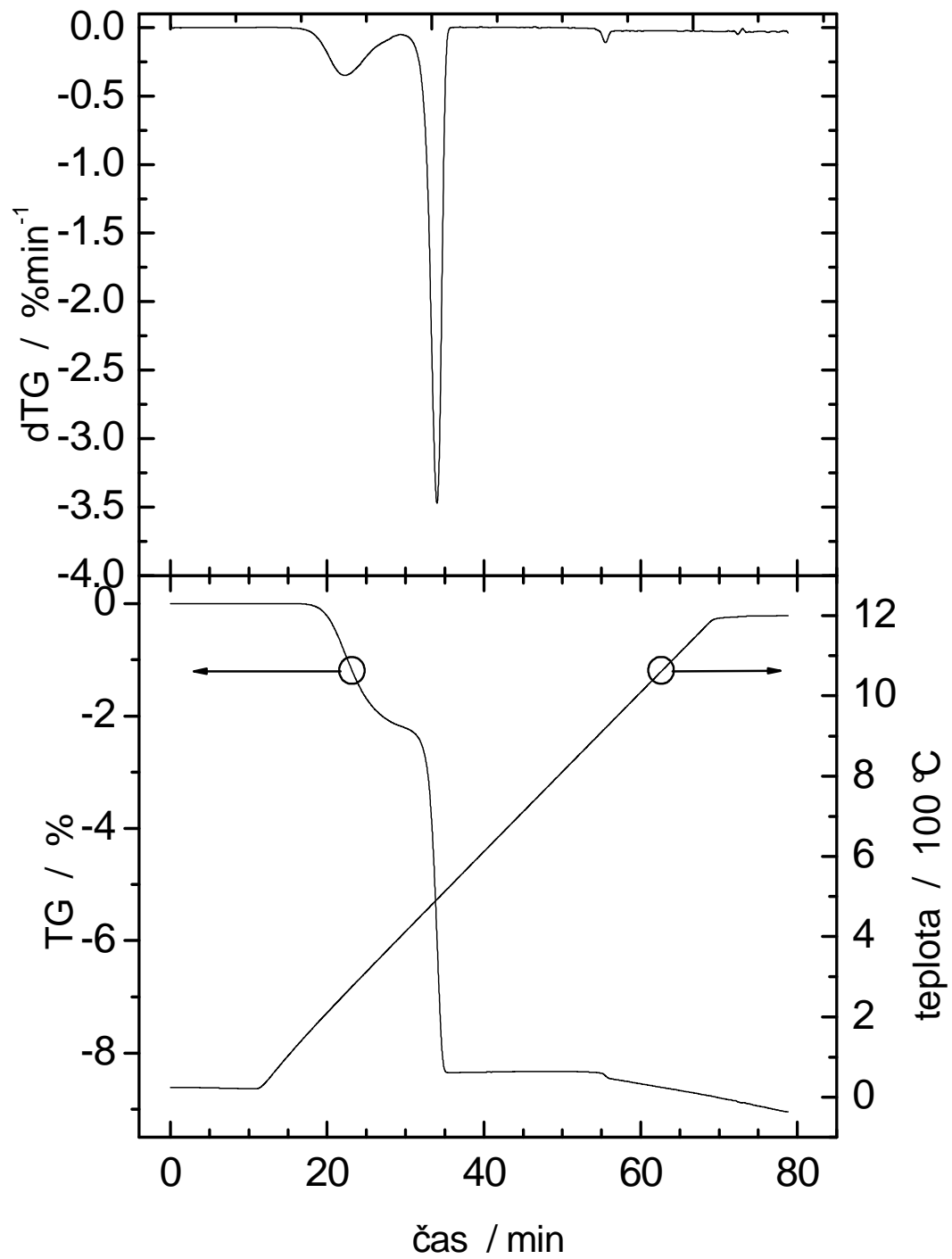
Výsledky zkoušek uvedené v tomto protokolu se vztahují pouze na uvedenou šarži.  
Bez písemného souhlasu laboratoře nesmí být certifikát reprodukován jinak než celý.

Příloha 5: Grafy experimentálních dat a derivací TG křivek – šarže BC17S6010

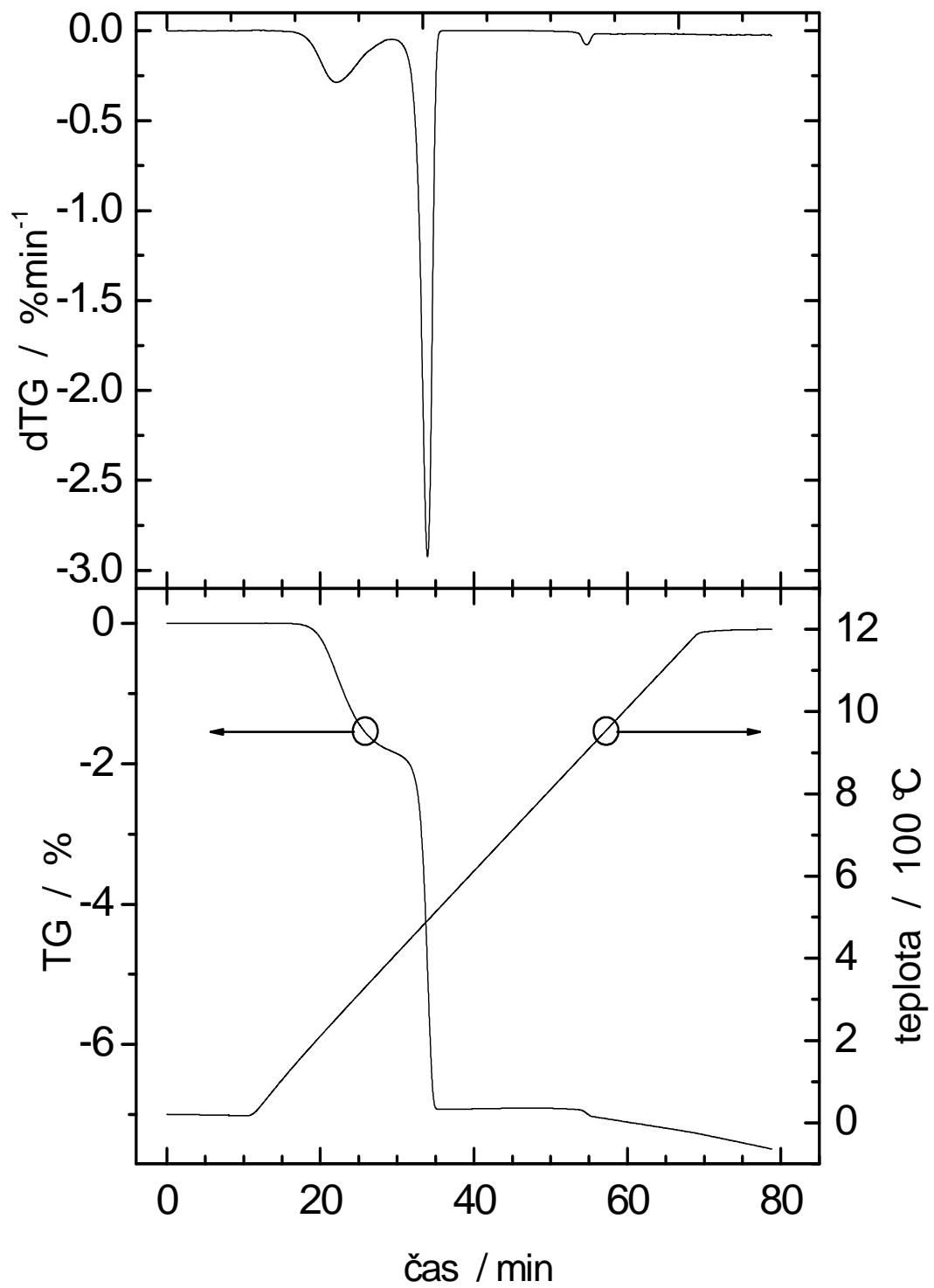


Graf 6 TG křivky vzorku BC 17S 30 %

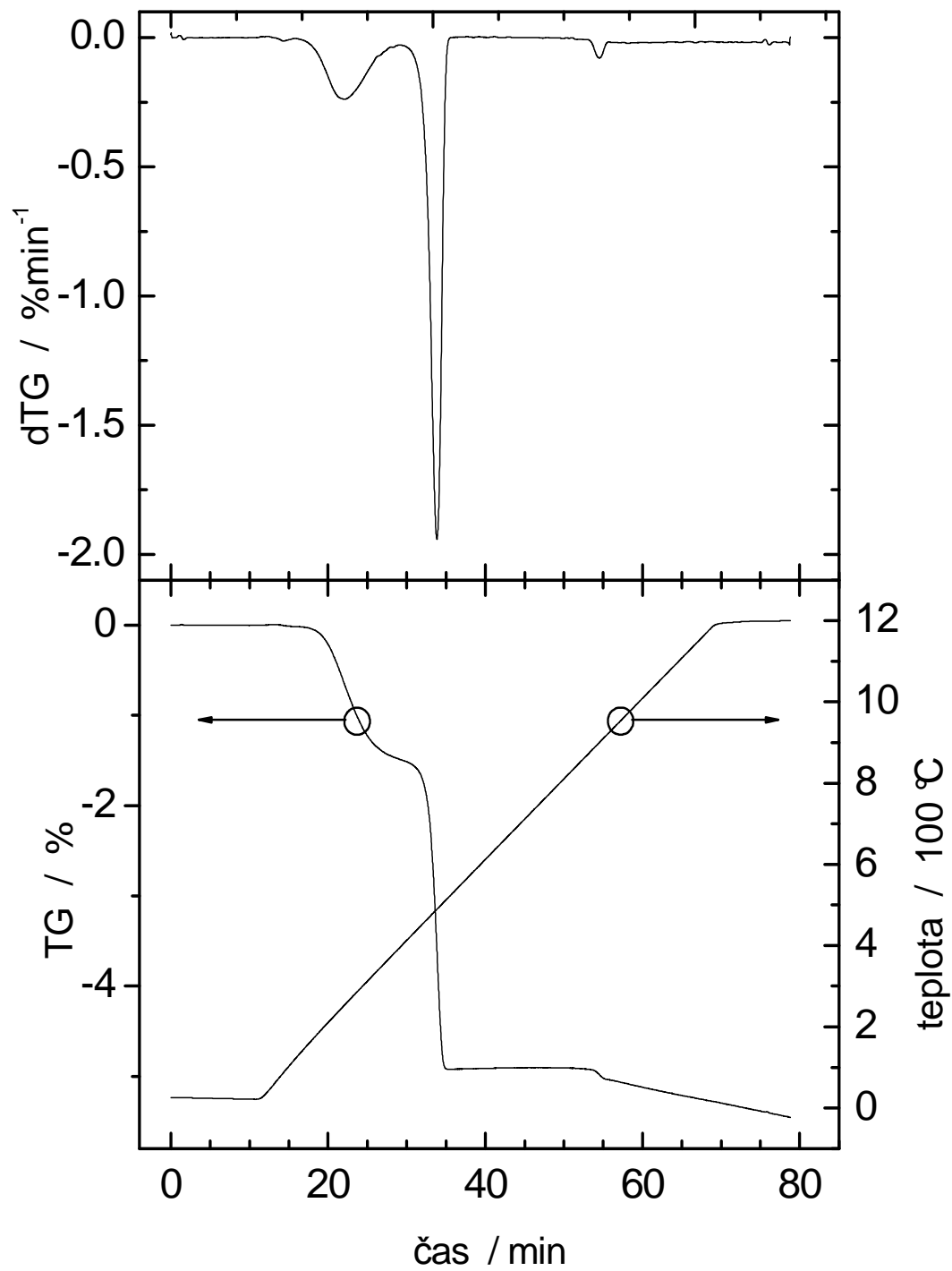




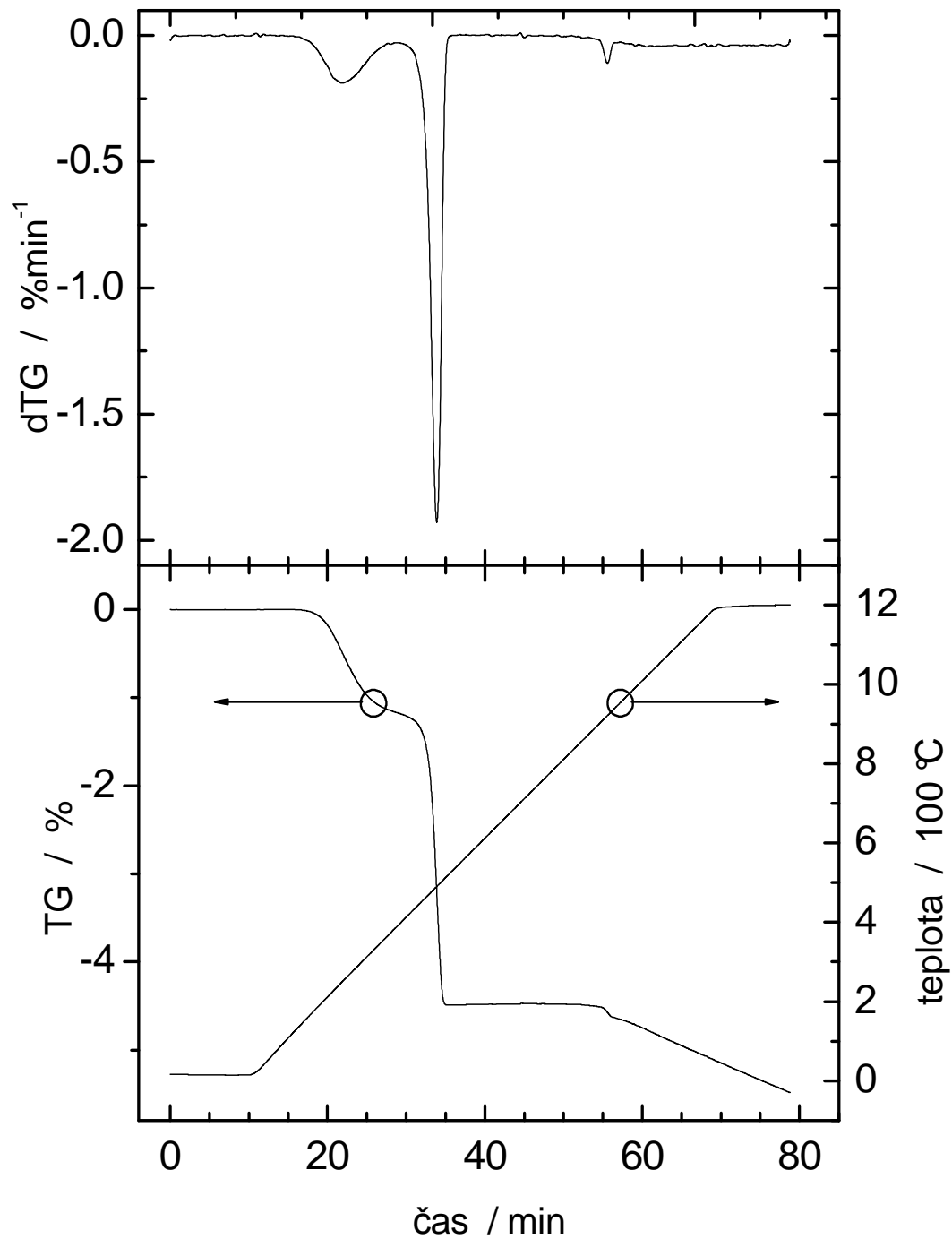
Graf 7 TG křivky vzorku BC 17S 40 %



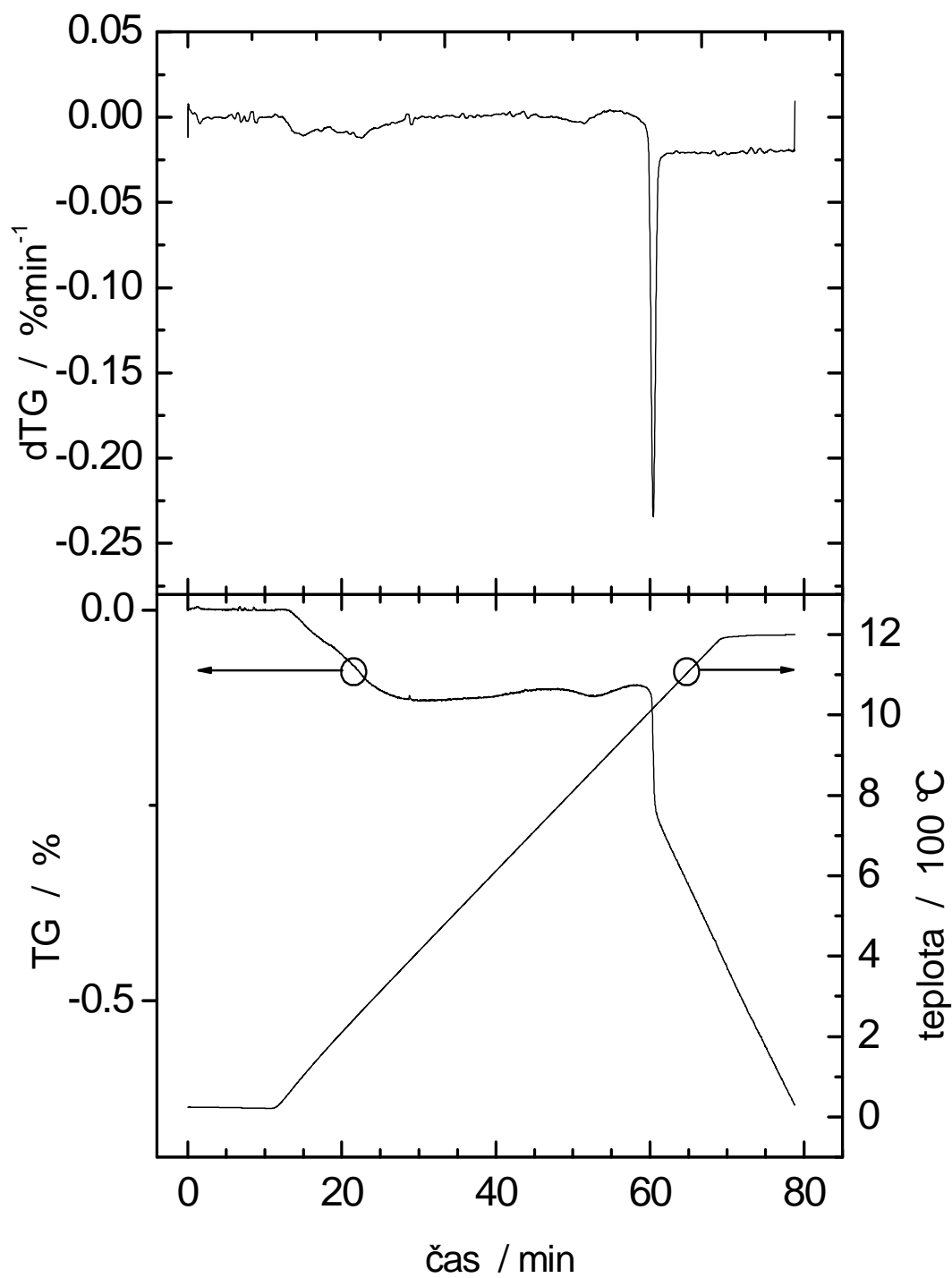
Graf 8 TG křivky vzorku BC 17S 45 %



Graf 9 TG křivky vzorku BC 17S 50 %

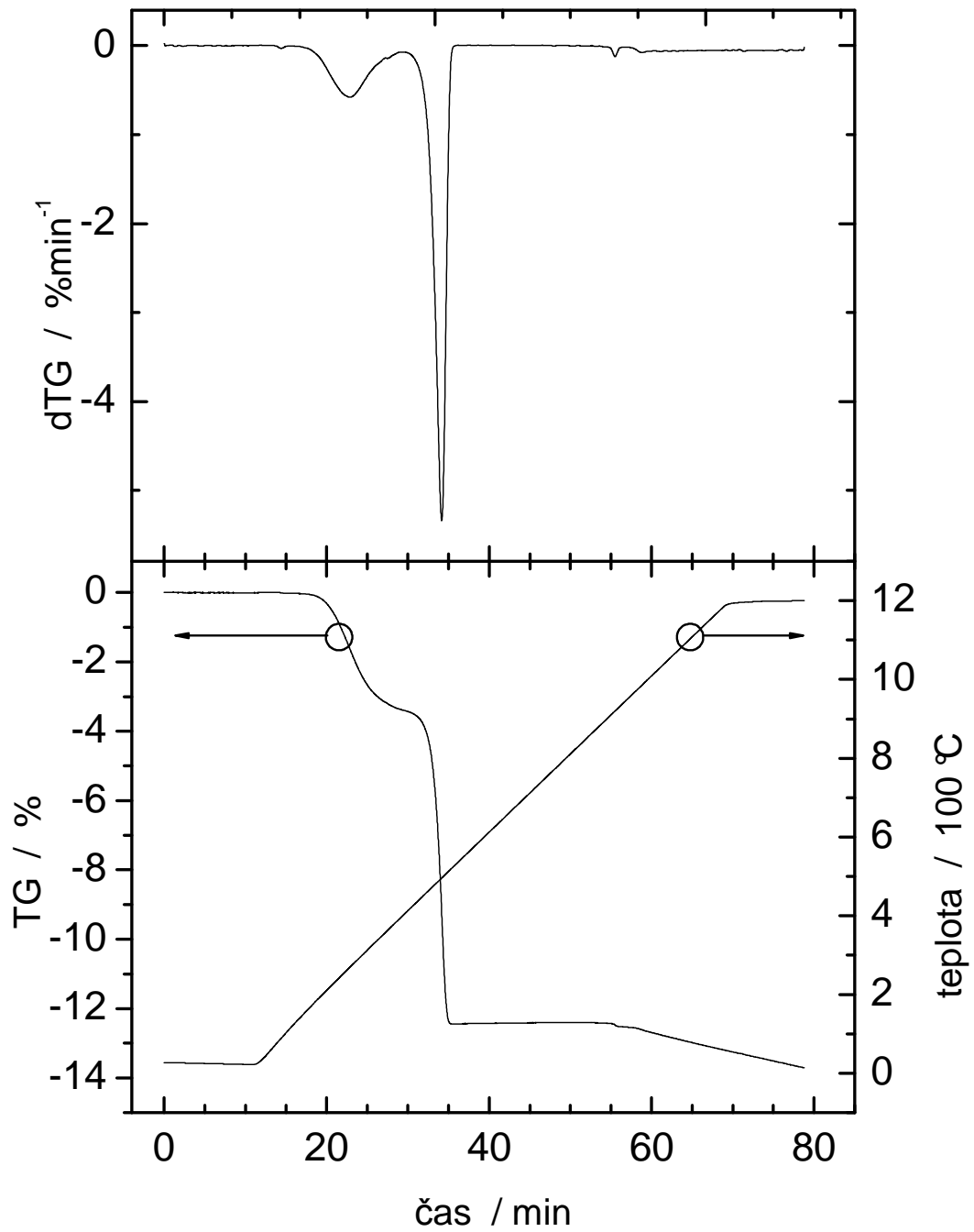


Graf 10 TG křivky vzorku BC 17S 55 %

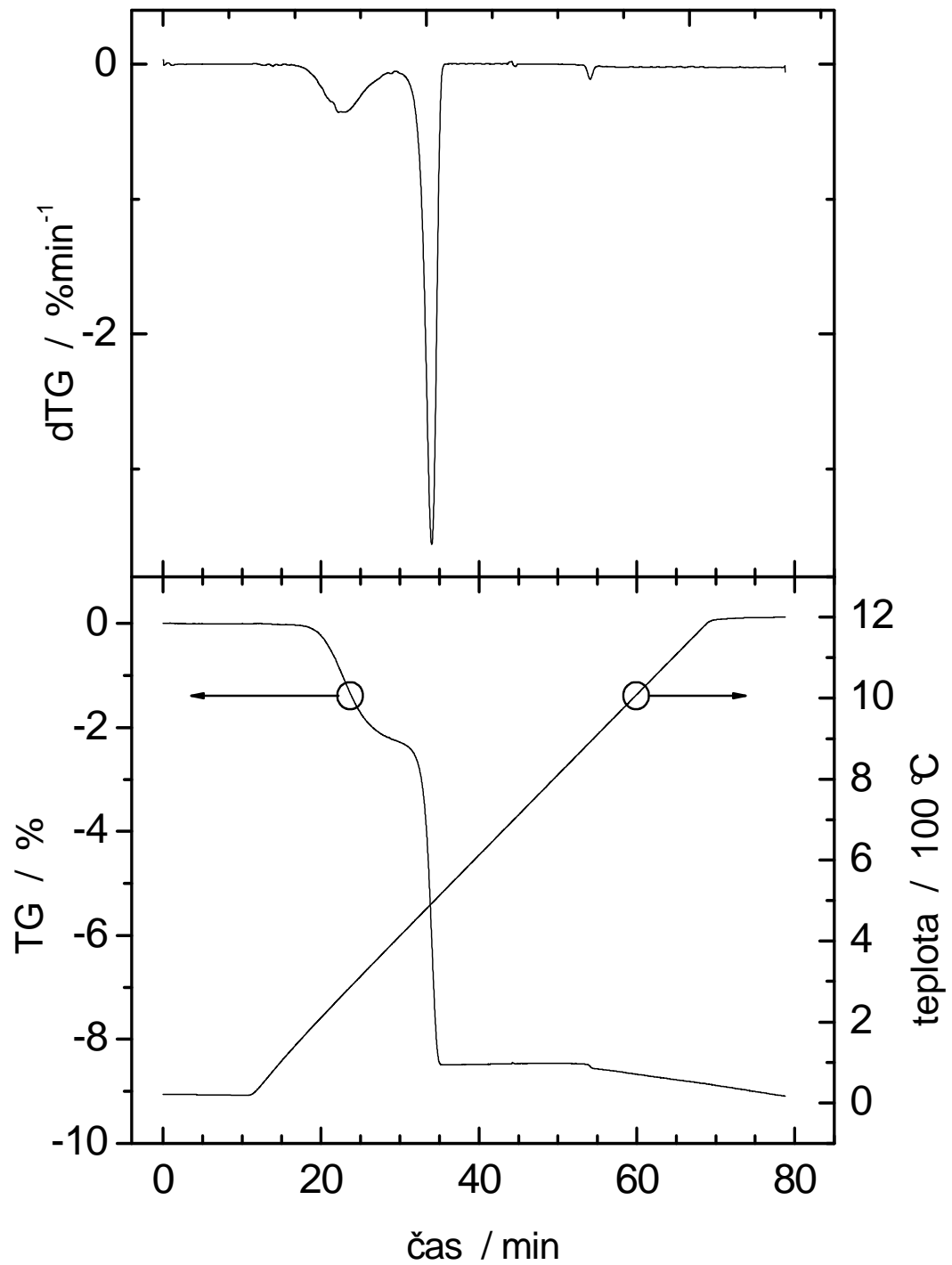


Graf 11 TG křivky vzorku BC 17S čistý prášek WC

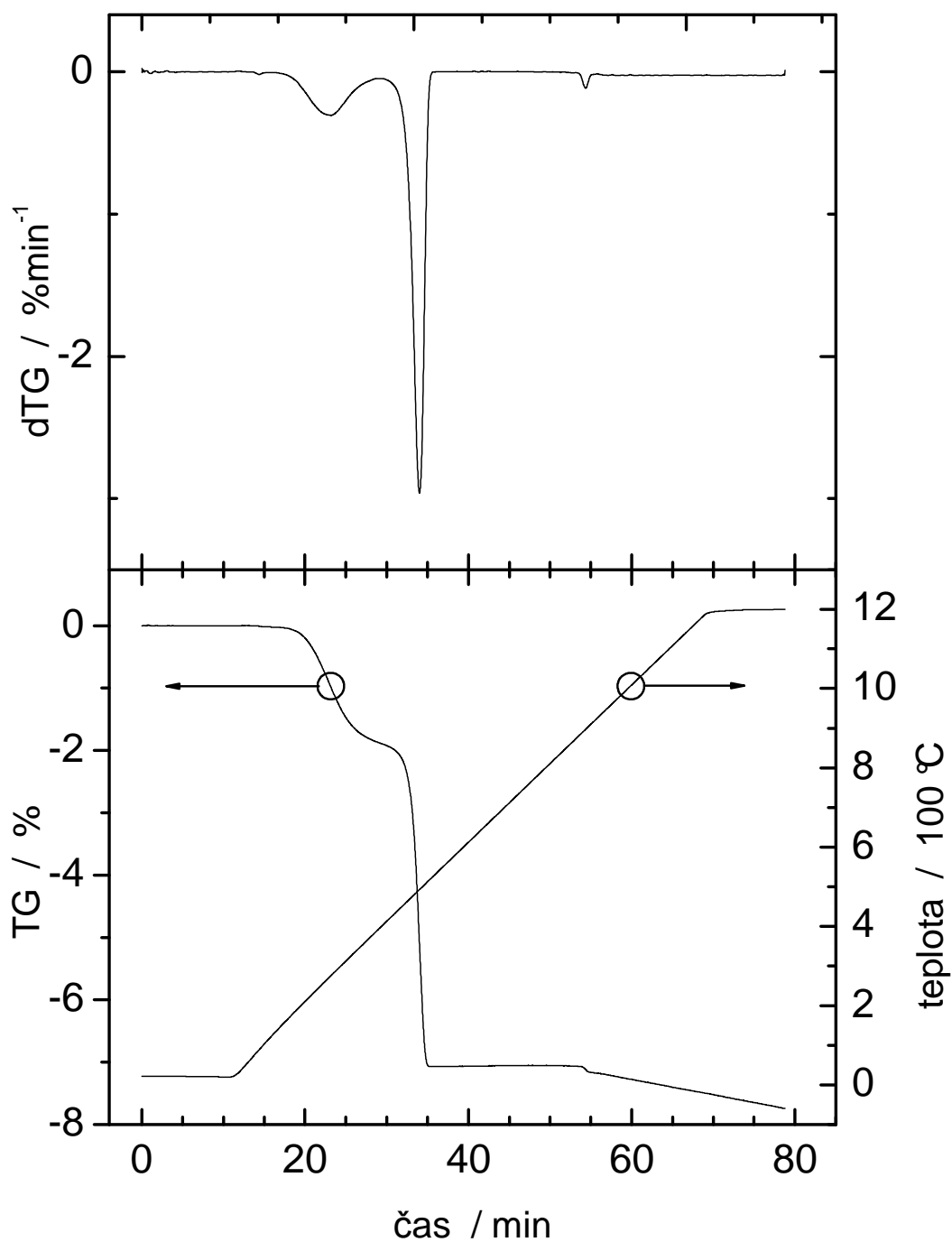
Příloha 6: Grafy experimentálních dat a derivací TG křivek – šarže BC10U5015



Graf 12 TG křivky vzorku BC 10U 30 %

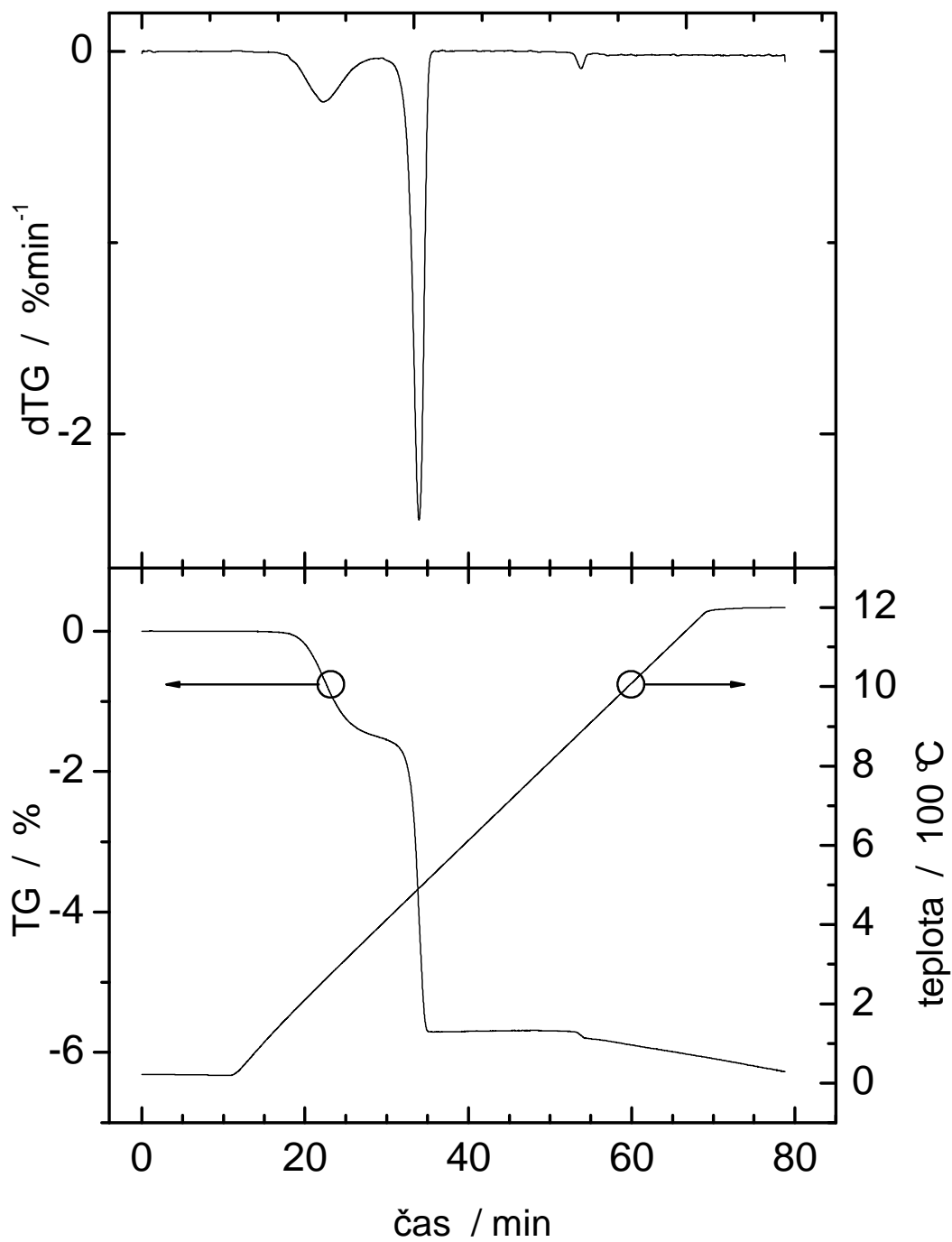


Graf 13 TG křivky vzorku BC 10U 40 %

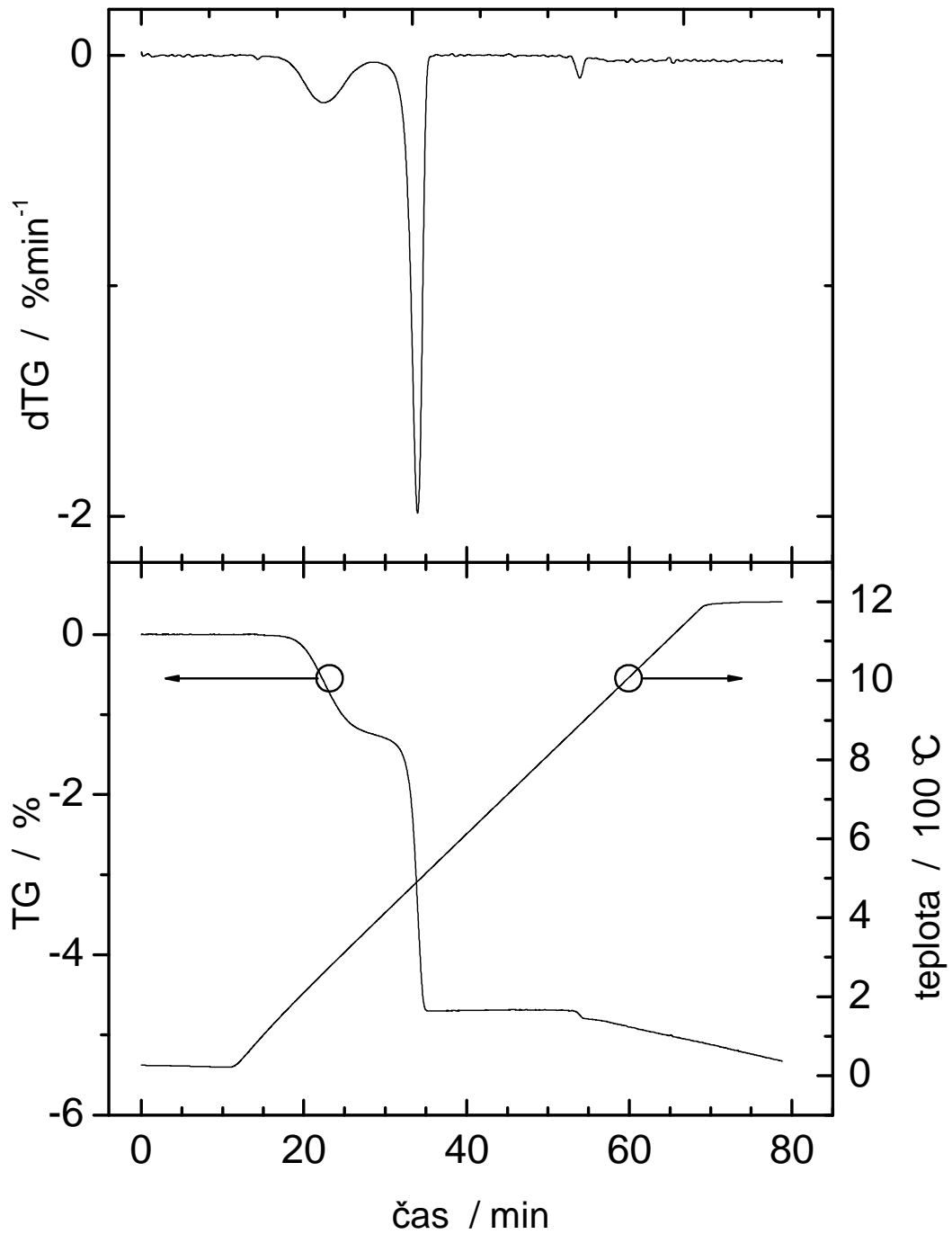


Graf 14 TG křivky vzorku BC 10U 45 %

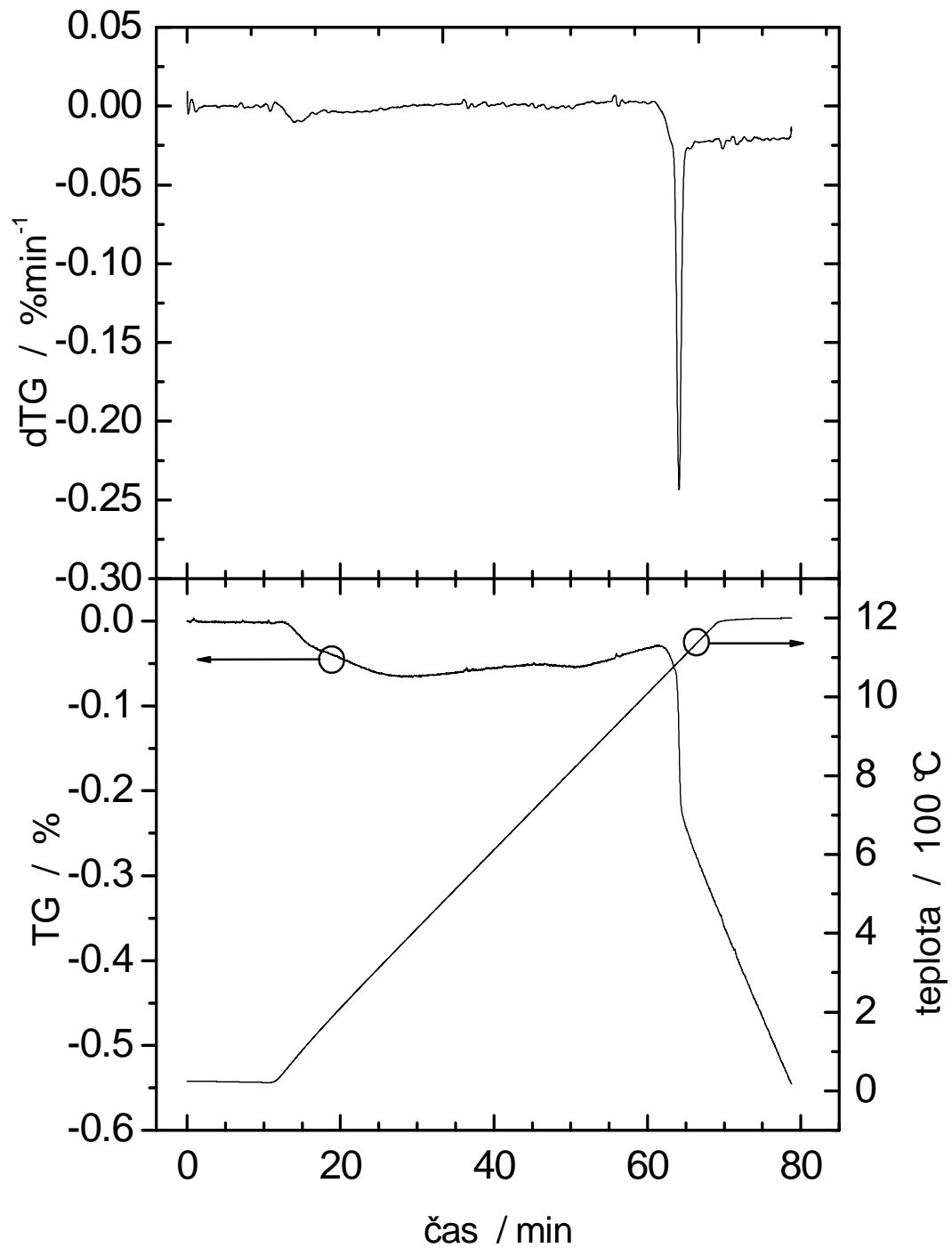




Graf 15 TG křivky vzorku BC 10U 50 %

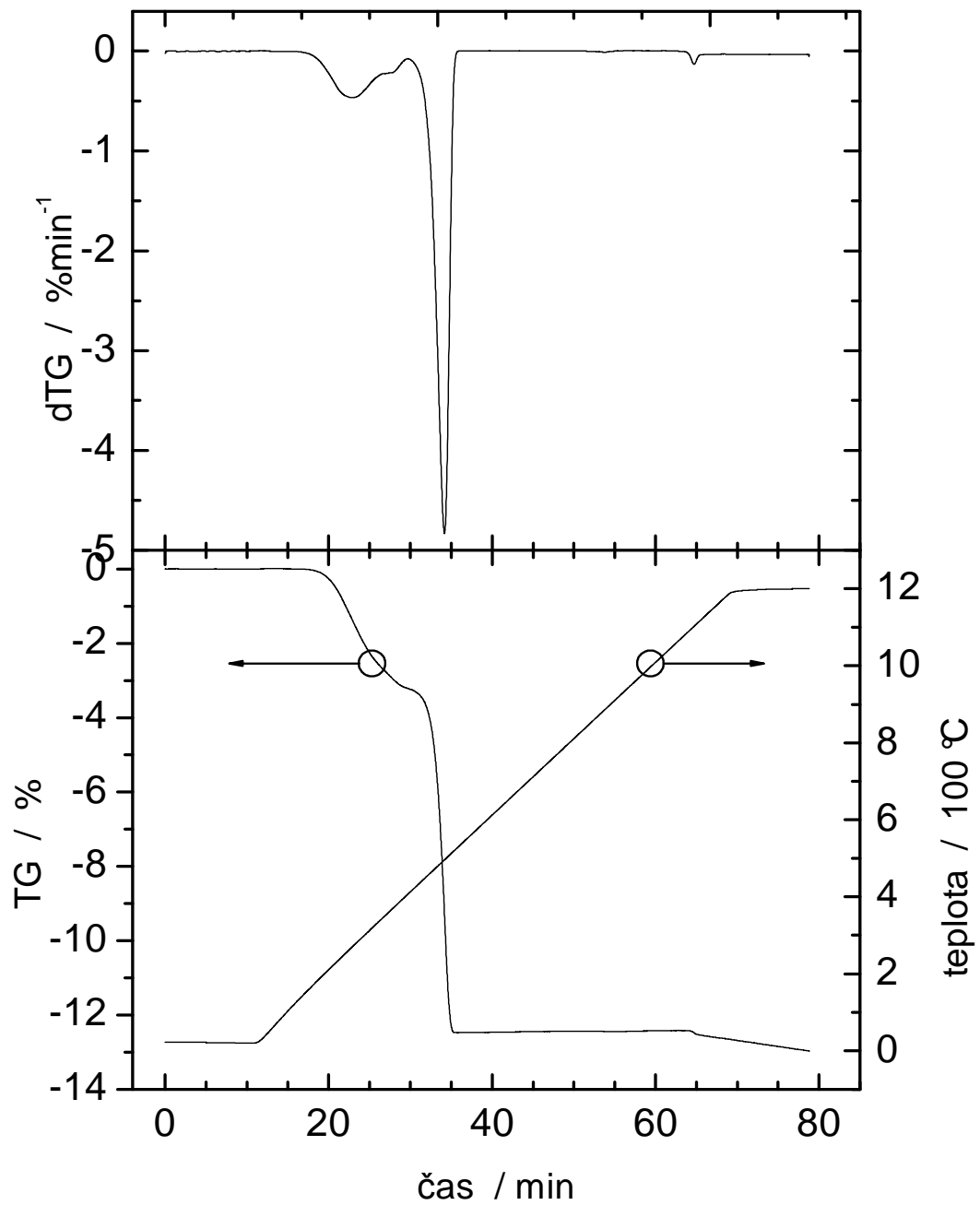


Graf 16 Tg křivky vzorku BC 10U 55 %

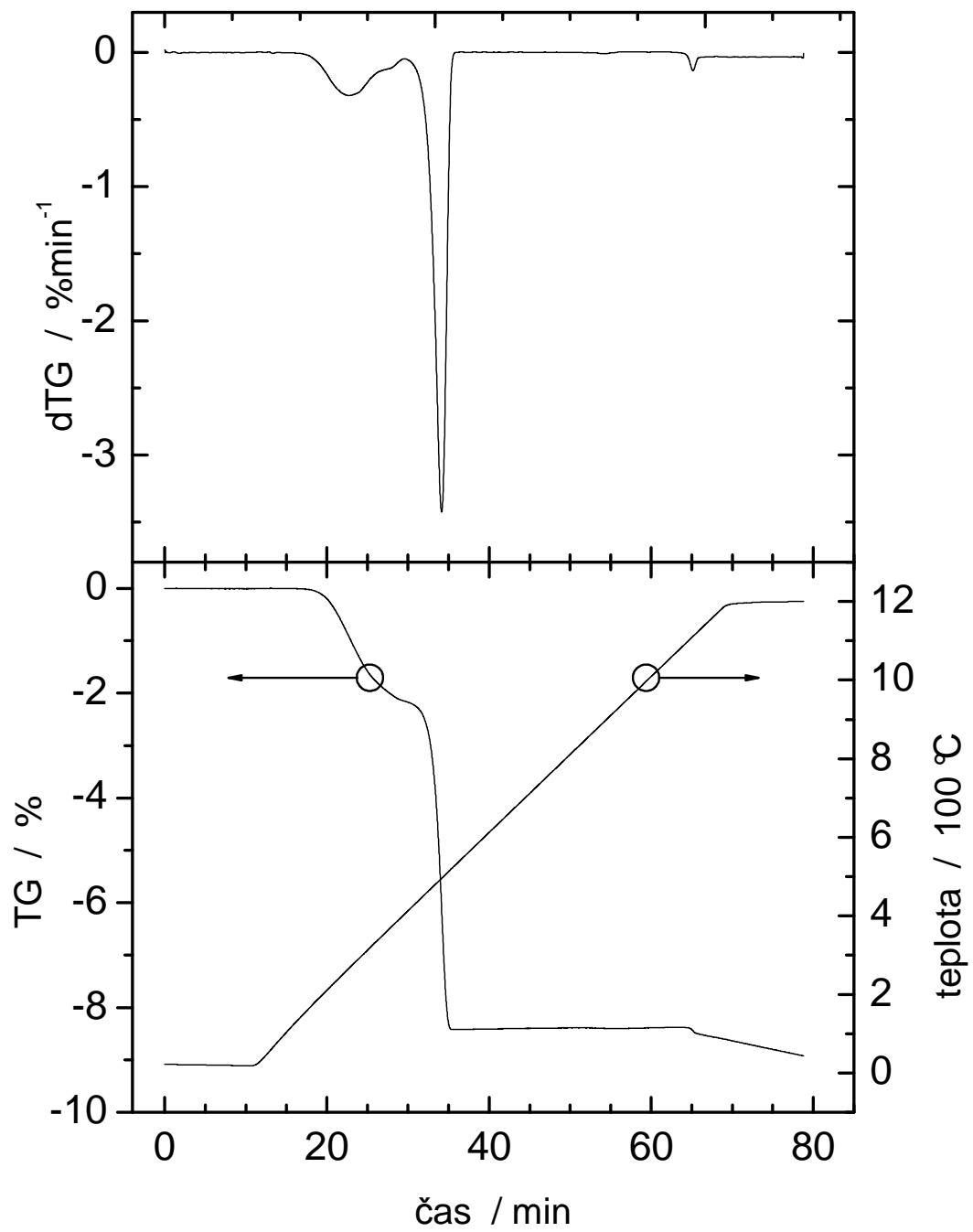


Graf 17 TG křivky vzorku BC 10U čistý prášek WC

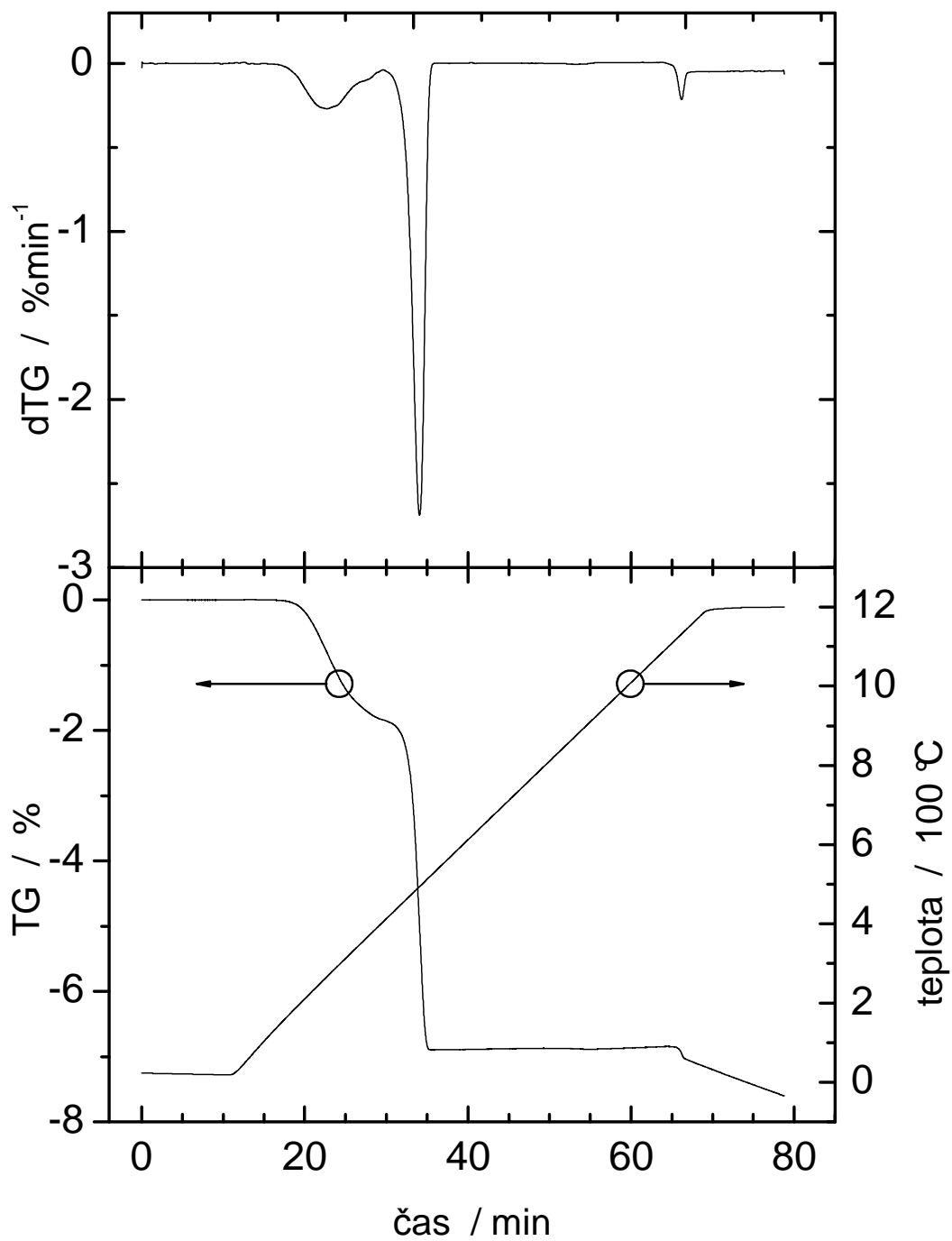
Příloha 7: Grafy experimentálních dat a derivací TG křivek – šarže BC37S7011



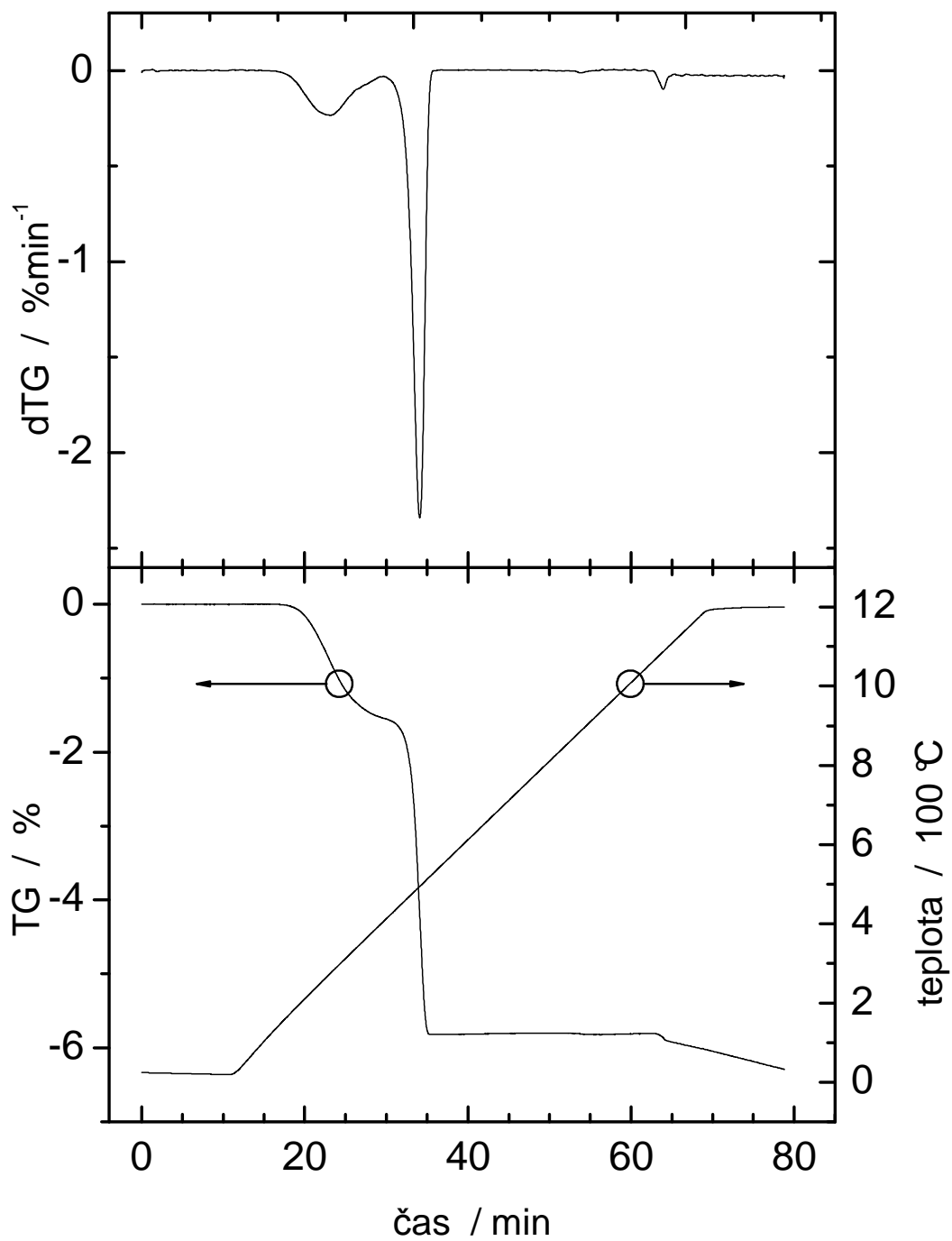
Graf 18 TG křivky vzorku BC 37S 30 %



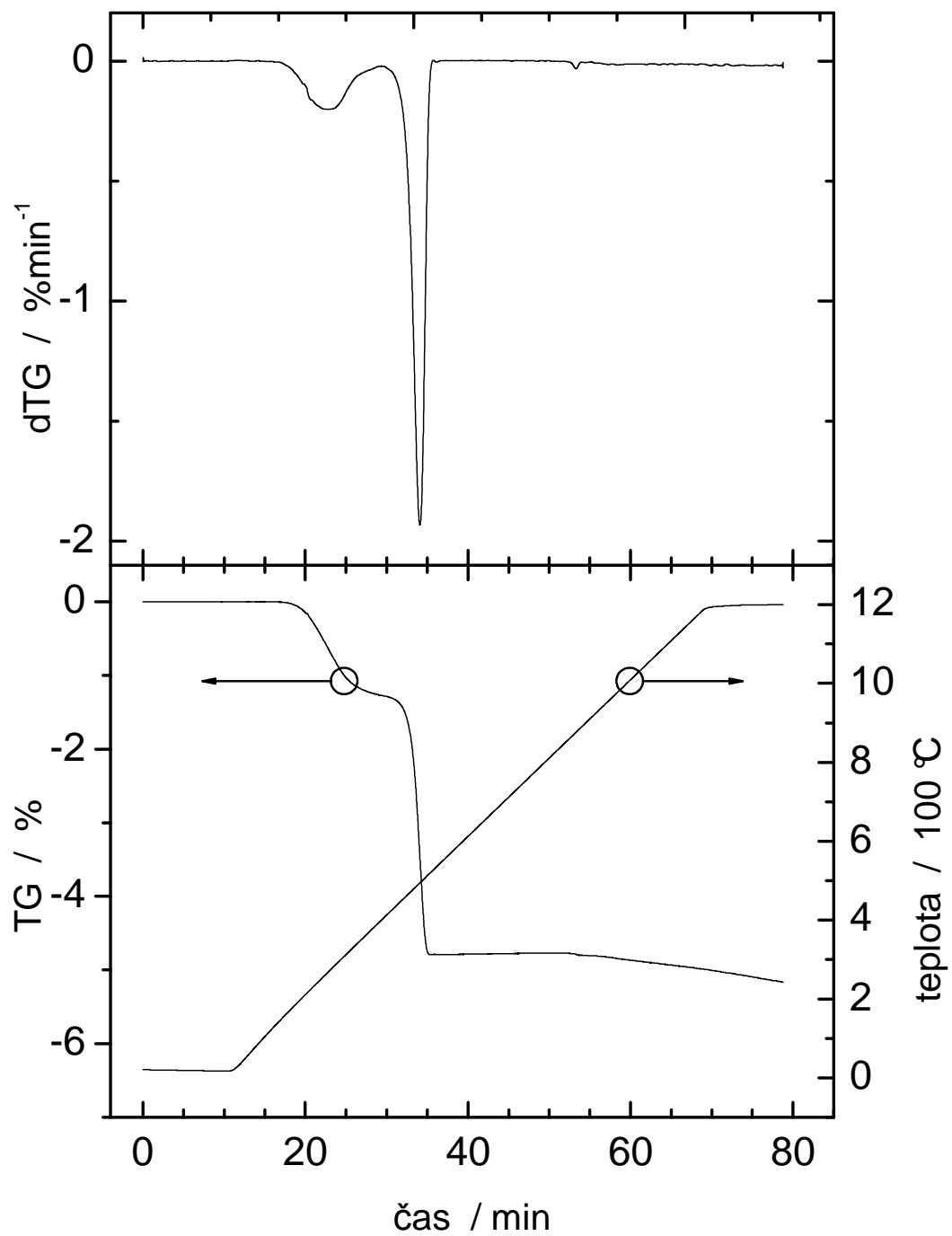
Graf 19 TG křivky vzorku BC 37S 40 %



Graf 20 TG křivky vzorku BC 37S 45 %

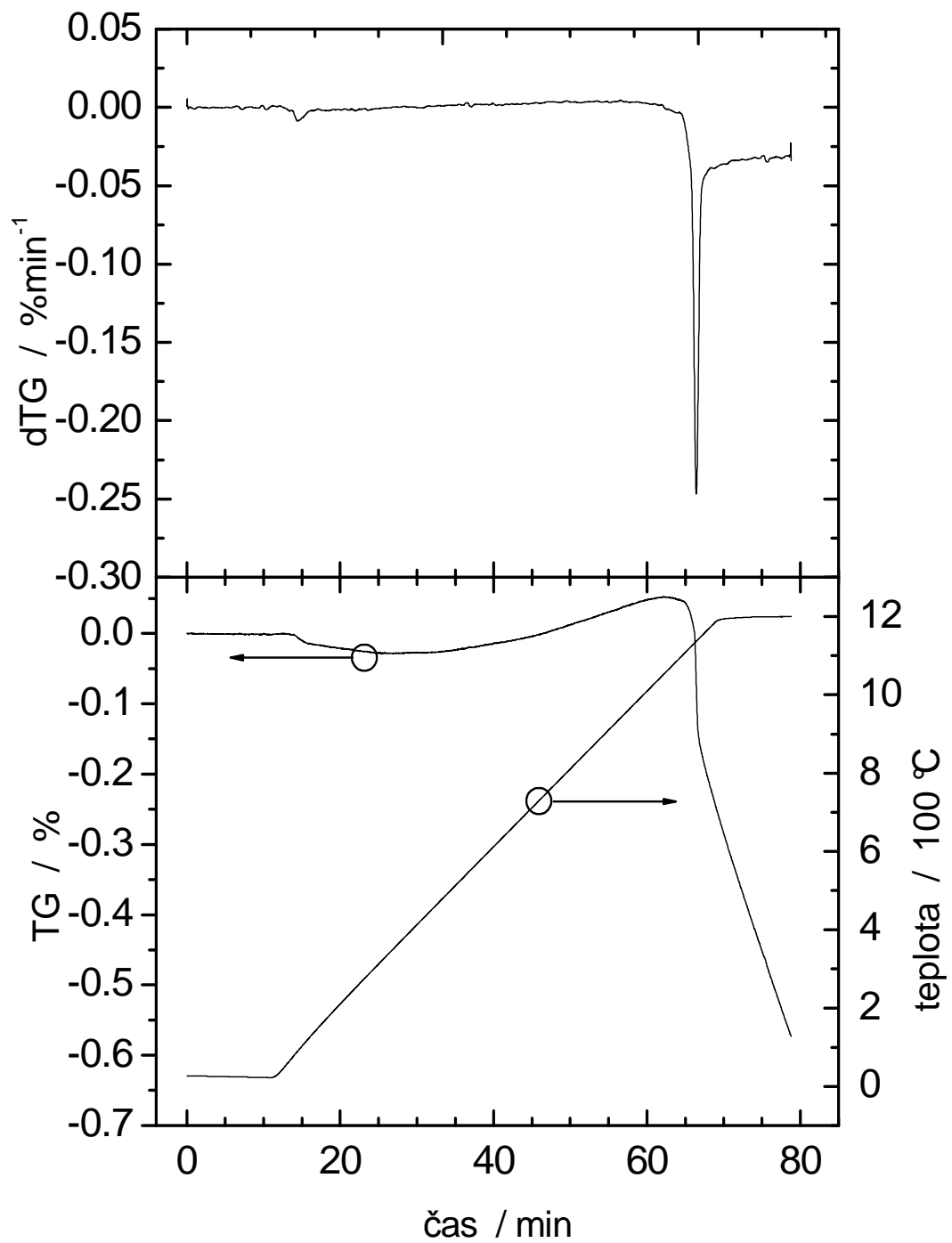


Graf 21 TG křivky vzorku BC 37S 50 %



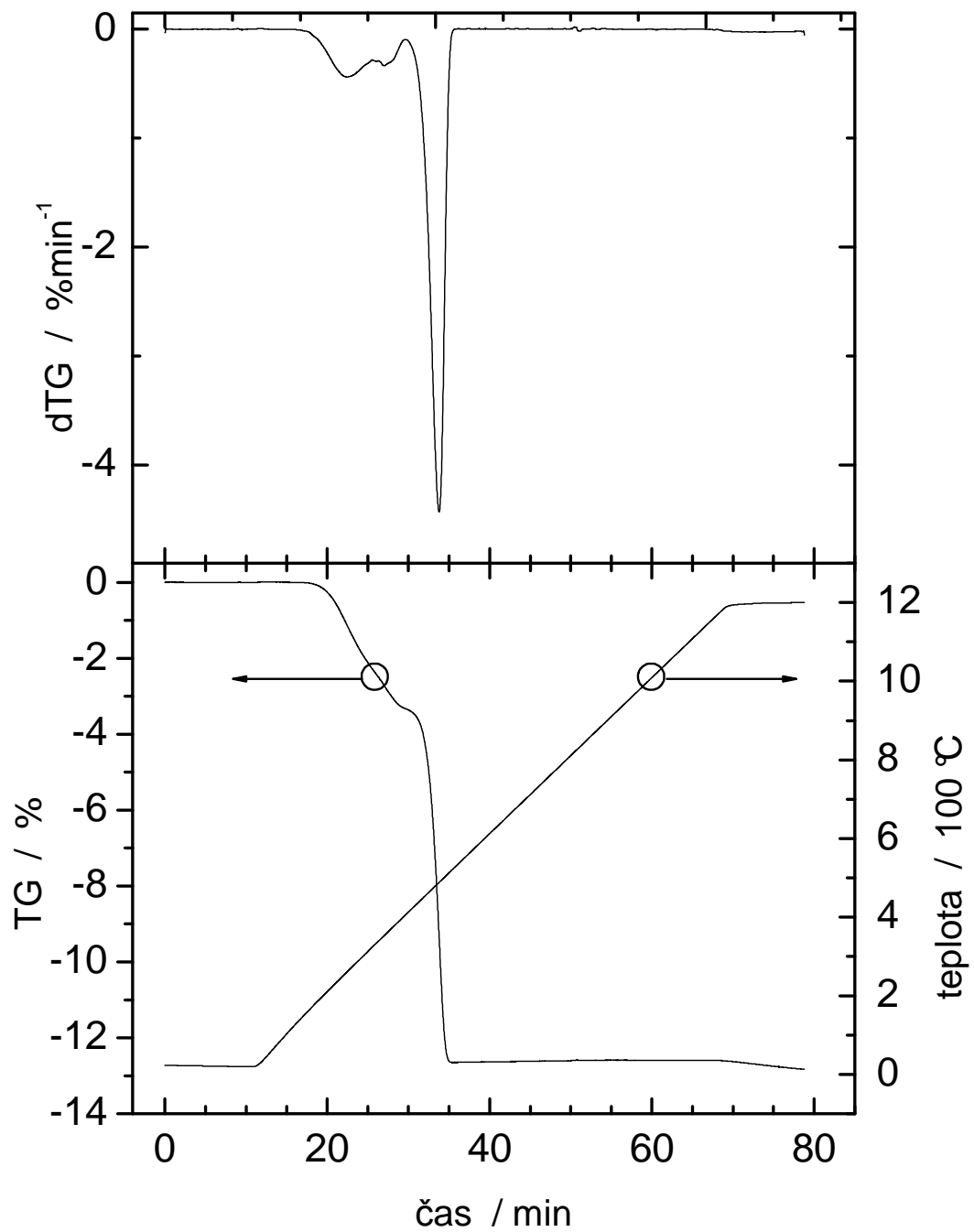
Graf 22 TG křivky vzorku BC 37S 55 %



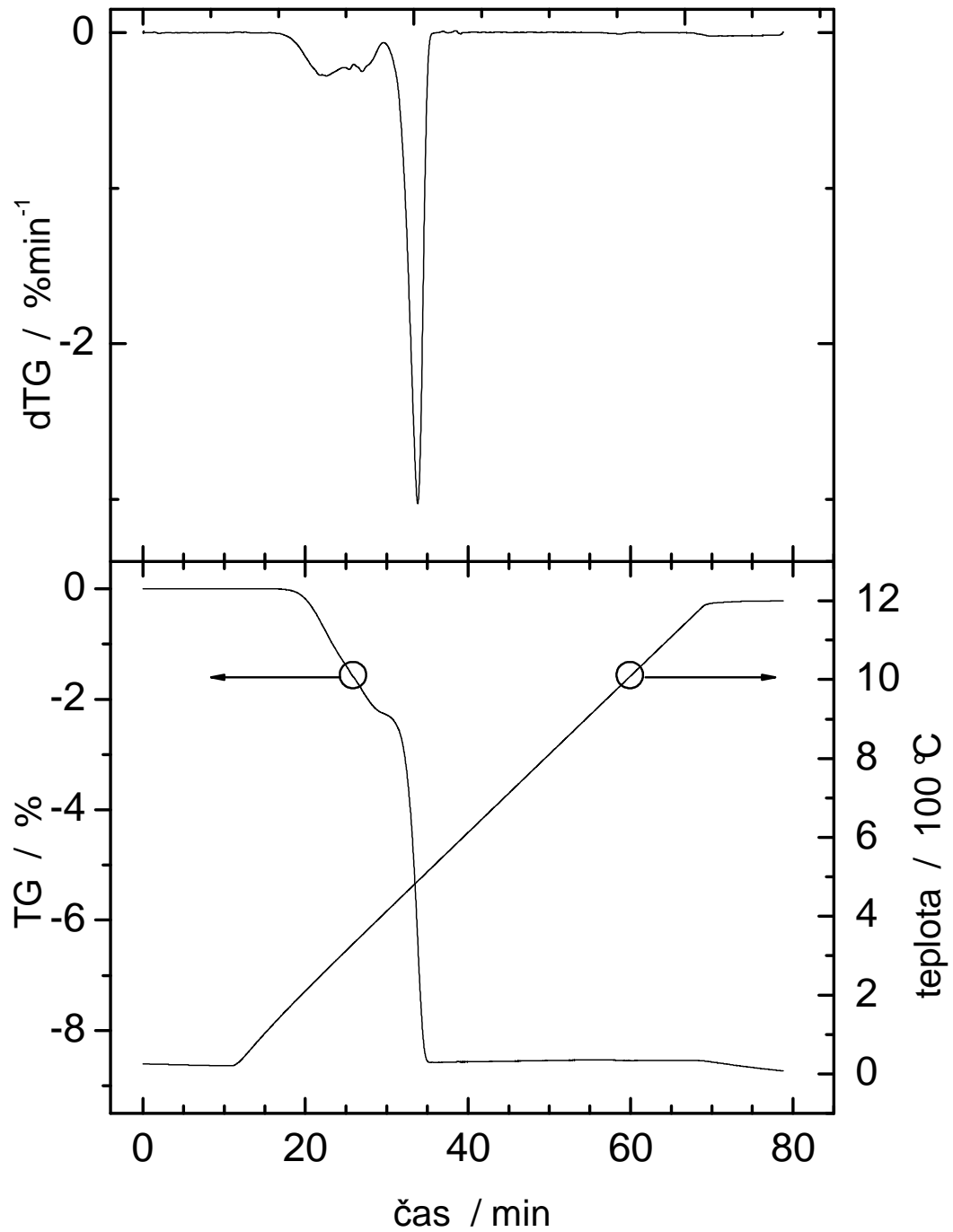


Graf 23 TG křivky vzorku BC 37S čistý prášek WC

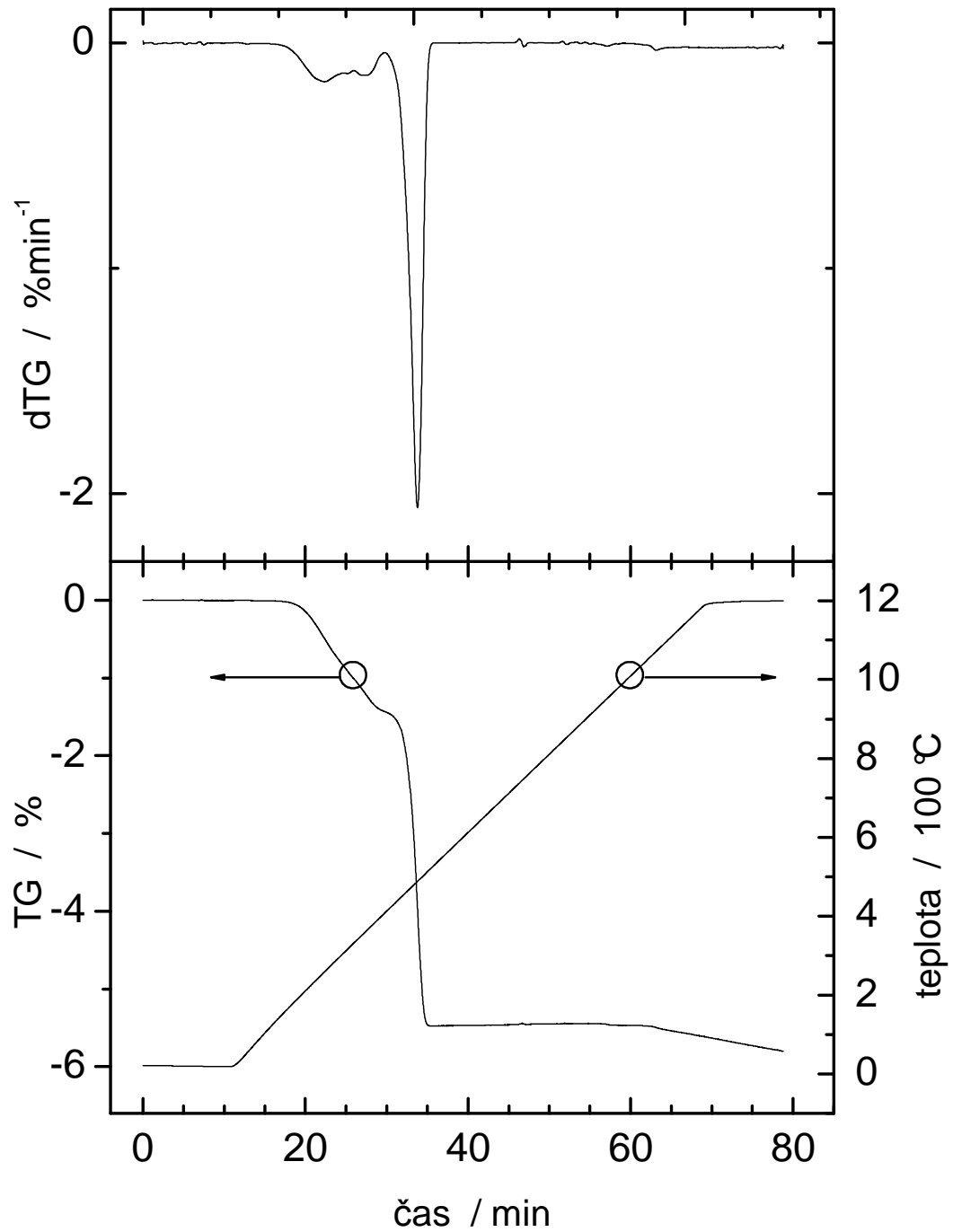
Příloha 8: Grafy experimentálních dat a derivací TG křivek – šarže BC75H7021



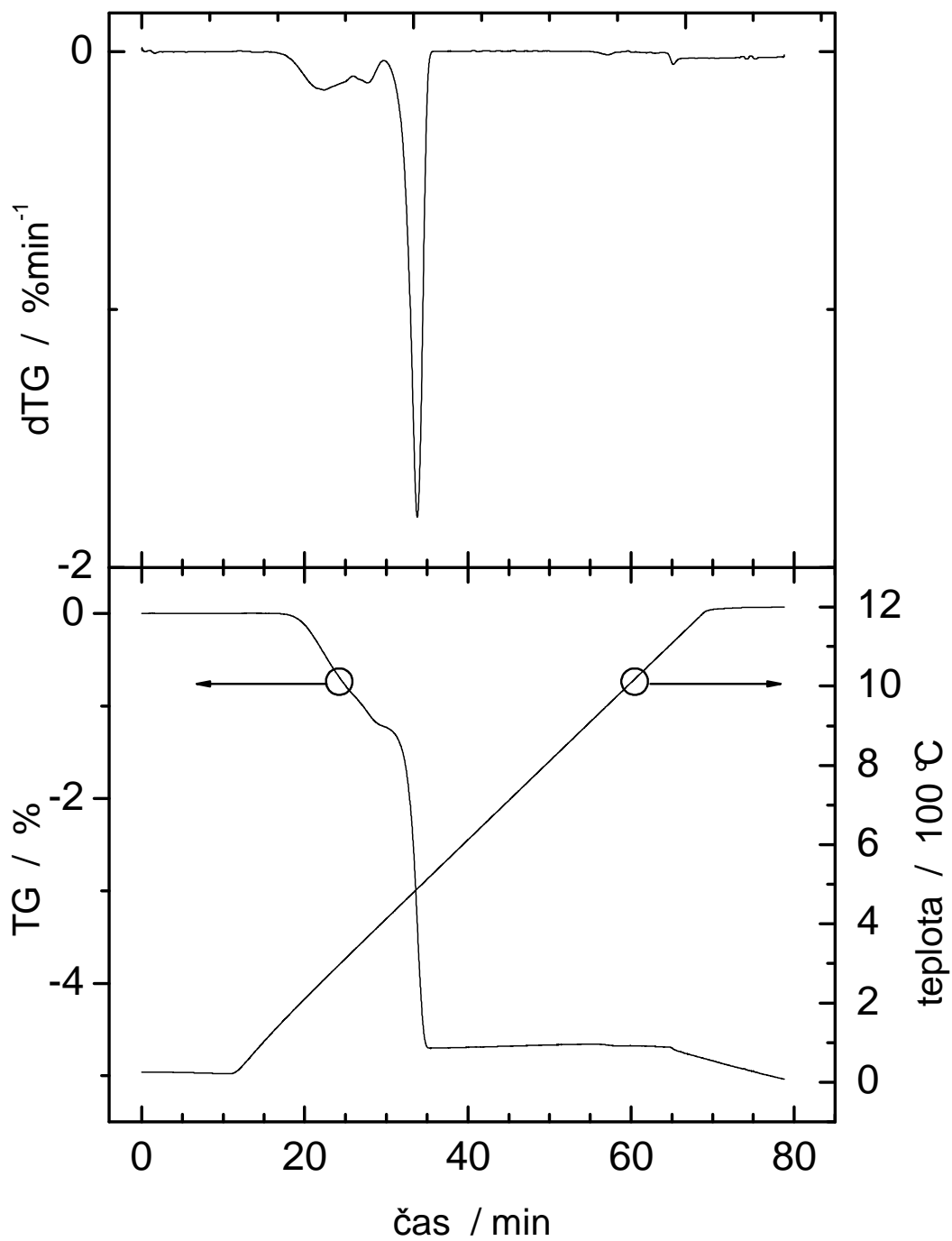
Graf 24 TG křivky vzorku BC 75H 30 %



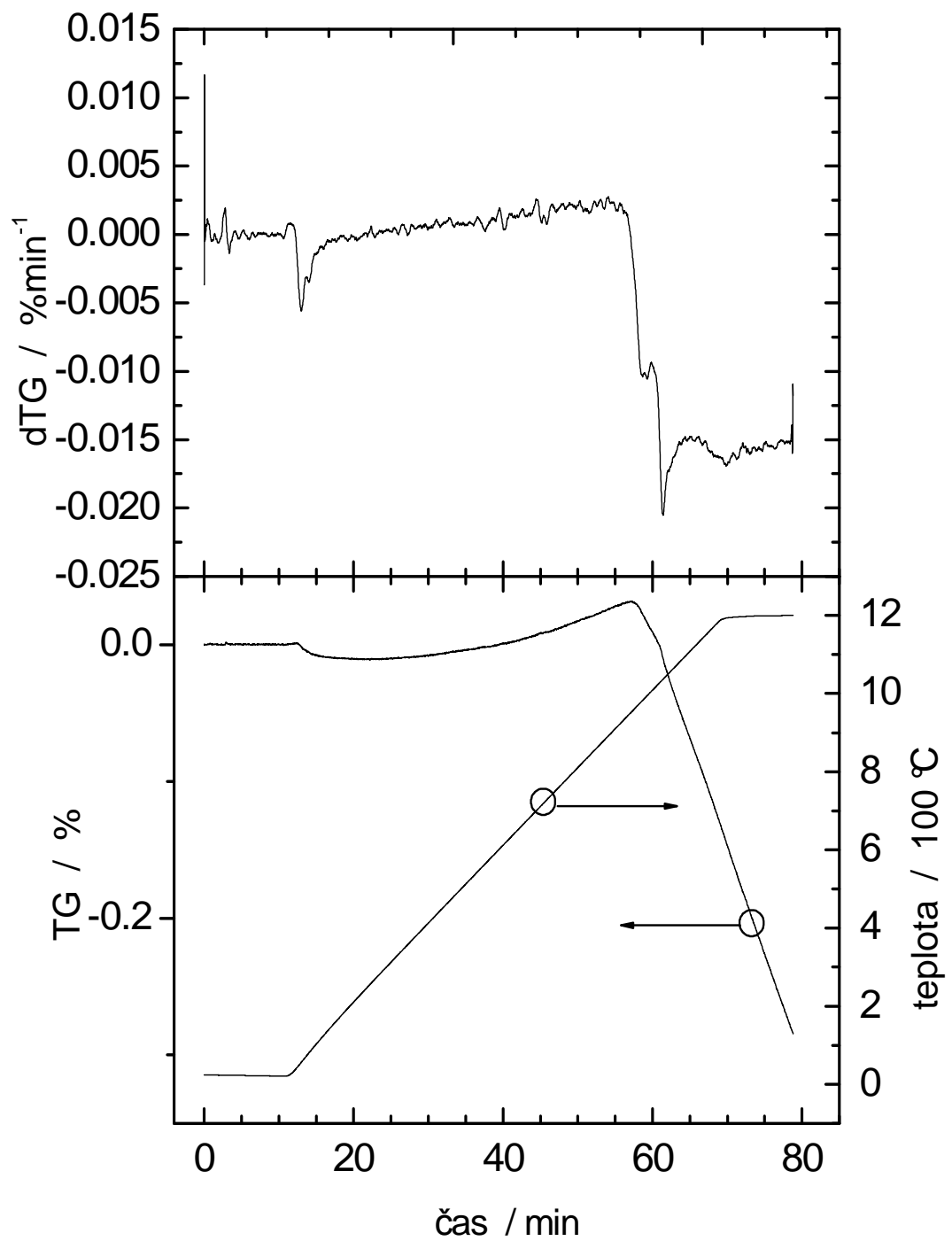
Graf 25 Tg křivky vzorku BC 75H 40 %



Graf 26 TG křivky vzorku 75H 50 %

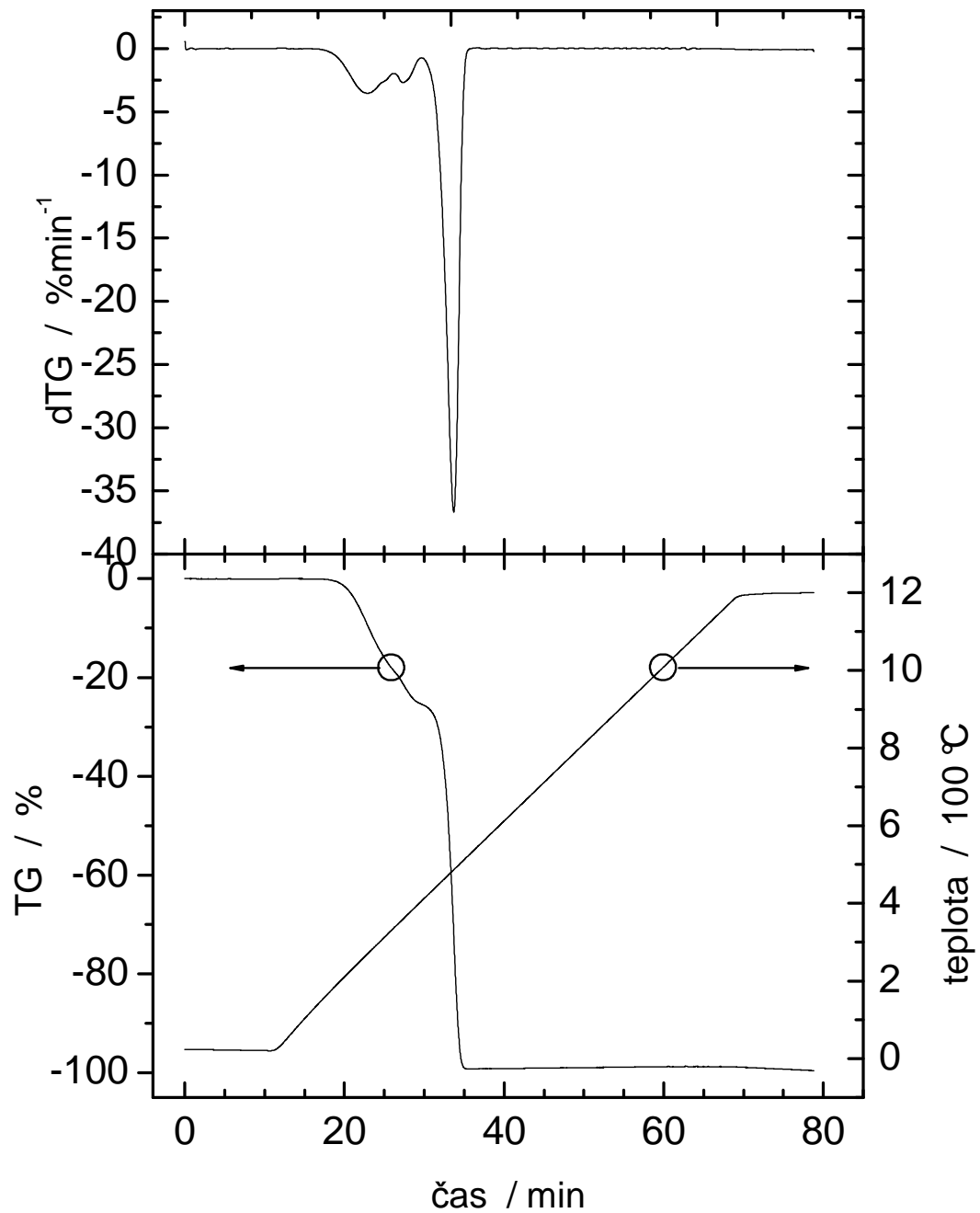


Graf 27 TG křivky vzorku BC 75H 55 %



Graf 28 TG křivky vzorku BC 75H čistý prášek WC

Příloha 9: Grafy experimentálních dat a derivace TG křivky – polymerní matrice



Graf 29 Tg křivky vzorku polymerní matrice