

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
Fakulta strojní – Ústav mechaniky, biomechaniky a mechatroniky

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Vyšetřování mikromechanických vlastností UHMWPE

2017

Bc. Lucie Kotanová

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Kotanová** Jméno: **Lucie** Osobní číslo: **408936**
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**
Zadávající katedra/ústav: **Ústav mechaniky, biomechaniky a mechatroniky**
Studijní program: **Strojní inženýrství**
Studijní obor: **Biomechanika a lékařské přístroje**

II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce:

Vyšetřování mikromechanických vlastností UHMWPE

Název diplomové práce anglicky:

An investigation of micromechanical properties of UHMWPE

Pokyny pro vypracování:

1. Provést rešerši na téma UHMWPE
2. Provést rešerši na téma nanoindentace viskoelastických materiálů
3. Zpracování teorie nanometrické dynamické mechanické analýzy (konvenční a rozšířený model)
4. Aplikace rozšířeného modelu nanometrické dynamické mechanické analýzy na naměřená data

Seznam doporučené literatury:

1. SYED, S. A., WAHL, K. J., COLTON, R. J. Nanoindentation and contact stiffness measurement using force modulation with a capacitive load-displacement transducer. Review of Scientific Instruments, vol. 70, pp 2408-2413, 1999.
2. Wright, W. J., Maloney, A. R., Nix, W. D. An improved analysis for viscoelastic damping in dynamic nanoindentation. International Journal of Surface Science and Engineering, vol. 16, pp 274-292, 2007.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) diplomové práce:

Ing. Josef Šepitka Ph.D., FS, ústav mechaniky, biomechaniky a mechatroniky


Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) diplomové práce:

Datum zadání diplomové práce: **28.04.2017**

Termín odevzdání diplomové práce: **18.08.2017**

Platnost zadání diplomové práce: _____


Podpis vedoucí(ho) práce

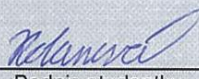

Podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry


Podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Diplomantka bere na vědomí, že je povinna vypracovat diplomovou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v diplomové práci.

28.4.2017
Datum převzetí zadání


Podpis studentky

Anotační list

Jméno autora: Lucie Kotanová

Název BP: Vyšetřování mikromechanických vlastností UHMWPE
Anglický název: An investigation of micromechanical properties of UHMWPE

Rok: 2017

Obor studia: Biomechanika a lékařské přístroje
Ústav/odbor: Ústav mechaniky, biomechaniky a mechatroniky/odbor biomechaniky
Vedoucí: Ing. Josef Šepitka, Ph.D.

Bibliografické údaje:

počet stran	60
počet obrázků	41
počet tabulek	4
počet příloh	3

Klíčová slova: Nanoindentace, mikromechanické vlastnosti, ultravysokomolekulární polyetylen, nanometrická dynamická mechanická analýza

Key words: Nanoindentation, micromechanical properties, ultra-high molecular weight polyethylene, nanoscale dynamic mechanical analysis

Anotace:

Tato diplomová práce se zabývá vyšetřováním mikromechanických vlastností UHMWPE pomocí nanometrické dynamické mechanické analýzy. Cílem této práce je vyhodnotit naměřená data pomocí rozšířeného analytického modelu. V teoretické části je popsán materiál (UHMWPE), je zde rozebrán pojem viskoelasticita spolu se základními reologickými modely a také je zde shrnutá provedená rešerše nanoindentace viskoelastických materiálů. Dále je prezentován konvenční a rozšířený model používaný pro vyhodnocení nanometrické dynamické mechanické analýzy. Praktická část obsahuje popis experimentálního měření provedeného na UHMWPE, výsledné hodnoty storage modulu a loss modulu získané pomocí jak konvenčního, tak rozšířeného modelu, a diskuzi výsledků získaných aplikací rozšířeného modelu.

Abstract:

This diploma thesis deals with an investigation of micromechanical properties of UHMWPE using the nanoscale dynamic mechanical analysis. The aim of this thesis is to evaluate measured data using an extended analytical model. In the theoretical part the material (UHMWPE) is described, the concept of viscoelasticity is discussed together with basic rheological models and the performed research of the nanoindentation of viscoelastic materials is briefly summarized. Furthermore, a conventional and an extended model used for the evaluation of the nanoscale dynamic mechanical analysis is presented. The practical part contains the description of the experimental measurement performed on UHMWPE, the resulting storage modulus and loss modulus obtained using both the conventional and the extended model, and a discussion of the results obtained from the extended model.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem předloženou diplomovou práci zpracovala samostatně s využitím podkladů uvedených v seznamu použité literatury. Souhlasím, že výsledky práce mohou být dále využity dle uvážení vedoucího této práce Ing. Josefa Šepitky, Ph.D. jako jejího spoluautora. Souhlasím také s případnou publikací výsledků diplomové práce nebo její podstatné části, pokud budu uvedena jako její spoluautor.

Datum.....

Podpis.....

Poděkování

Na tomto místě bych ráda poděkovala především vedoucímu mé diplomové práce Ing. Josefovi Šepitkovi, Ph.D. za jeho ochotu, cenné rady a odborné vedení. Dále bych chtěla poděkovat své rodině za její podporu při studiu.

Obsah

Seznam použitých symbolů a zkratk.....	8
1 Úvod.....	10
2 Cíle práce	11
3 Ultravysokomolekulární polyethylen	12
3.1 Struktura a mechanické vlastnosti UHMWPE	12
3.2 Výroba UHMWPE	14
3.3 Modifikace UHMWPE	14
4 Viskoelasticita	16
4.1 Časová závislost napětí a deformace při statickém namáhání	17
4.2 Časová závislost napětí a deformace při dynamickém namáhání	18
4.3 Úvod do reologie	19
4.3.1 Voigtův (Kelvinův-Voigtův) model	20
4.3.2 Maxwellův model	21
4.3.3 Model lineární tuhé látky (Poyntingův-Thompsonův).....	22
5 Nanoindentace viskoelastických materiálů	24
6 Nanometrická dynamická mechanická analýza	29
6.1 Konvenční model	29
6.2 Rozšířený model	32
6.2.1 Validace rozšířeného modelu	37
7 Experiment	40
7.1 Příprava vzorků.....	40
7.2 Nanoindentace.....	40
7.2.1 Měřicí soustava	40
7.2.2 Postup měření.....	41
8 Výsledky	43
9 Diskuze.....	46
10 Závěr	55
Seznam použité literatury	57
Seznam příloh	60

Seznam použitých symbolů a zkratek

A_c	[m ²]	Kontaktní plocha
D	[N·s·m ⁻¹]	Tlumení
D_c	[N·s·m ⁻¹]	Tlumení vzorku
D_m	[N·s·m ⁻¹]	Tlumení kvůli obtékání vzduchu ve snímači nanoindentoru
E	[Pa]	Youngův modul pružnosti
E''	[Pa]	Loss modul
E'	[Pa]	Storage modul
$E^*(i\omega)$	[Pa]	Komplexní modul pružnosti
E_d	[Pa]	Diferenciální modul pružnosti
E_i	[Pa]	Youngův modul pružnosti indentačního hrotu
E_r''	[Pa]	Redukovaný loss modul
E_r'	[Pa]	Redukovaný storage modul
E_r^*	[Pa]	Redukovaný komplexní modul pružnosti
$E_R(t)$	[Pa]	Relaxační modul pružnosti
F	[N]	Síla
F_0	[N]	Amplituda síly
F_D	[N]	Dynamická síla
F_S	[N]	Statická (předepínací) síla
F_{SLS}	[N]	Síla od členu představující lineární tuhé těleso
h_c	[m]	Kontaktní hloubka
$J(t)$	[m·N ⁻¹]	Creepová poddajnost
k	[N·m ⁻¹]	Tuhost pružiny
k''	[N·m ⁻¹]	Loss tuhost
k'	[N·m ⁻¹]	Storage tuhost
k_1	[N·m ⁻¹]	Kombinovaná tuhost
k_2	[N·m ⁻¹]	Viskoelastická tuhost vzorku
k_c	[N·m ⁻¹]	Kontaktní tuhost vzorku
k_f	[N·m ⁻¹]	Tuhost rámu nanoindentoru
k_i	[N·m ⁻¹]	Tuhost indentačního hrotu
k_s	[N·m ⁻¹]	Tuhost pružiny ve snímači nanoindentoru
m	[kg]	Hmotnost indentačního hrotu

P	$[\text{m} \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$	Koeficient
Q	$[\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{N}^{-1}]$	Koeficient
t	[s]	Čas
$\tan \delta$	[-]	Ztrátový činiteľ
u	[m]	Posuv
u_0	[m]	Amplituda posuvu
x	[m]	Deformace pružiny
α	[-]	Koeficient
ε	[-]	Poměrná deformace
ε_0	[-]	Amplituda poměrné deformace
ε_{el}	[-]	Poměrná deformace elastického členu
ε_{vis}	[-]	Poměrná deformace viskózního členu
ν_i	[-]	Poissonovo číslo indentačního hrotu
ν_s	[-]	Poissonovo číslo vzorku
σ	[Pa]	Napětí
σ_0	[Pa]	Amplituda napětí
σ_{el}	[Pa]	Napětí elastického členu
σ_{vis}	[Pa]	Napětí viskózního členu
η	$[\text{Pa} \cdot \text{s}]$	Dynamická viskozita
φ	[rad]	Fázový posun
ω	$[\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}]$	Úhlová frekvence
DMA		Dynamická mechanická analýza
nanoDMA		Nanometrická dynamická mechanická analýza
UHMWPE		Ultravysokomolekulární polyetylen

1 Úvod

Polymer UHMWPE (ultravysokomolekulární polyetylen) je již řadu let základním materiálem používaným pro výrobu nosných artikulačních komponent kloubních náhrad. V odborné literatuře bývá tento materiál označován jako „zlatý standard“ pro kloubní náhrady a to nejenom díky vynikající biokompatibilitě, dobrým kluzným a vyhovujícím mechanickým vlastnostem, ale v neposlední řadě i díky příznivému poměru cena/kvalita. [1]

UHMWPE se vyznačuje složitou vnitřní strukturou, od které se odvíjí jeho chování na makroskopické úrovni. Abychom tedy lépe pochopili a popsali jeho mechanické vlastnosti, je nutné zaměřit se na ně v mikroskopickém měřítku. Jedinou metodou pro stanovení mechanických vlastností u takovýchto materiálů je nanoindentace, konkrétně nanometrická dynamická mechanická analýza (nanoDMA) v případě viskoelastických materiálů jakým je UHMWPE.

V současné době se pro vyhodnocení nanoDMA používá analýza popisující zkoumaný materiál pomocí Kelvinova-Voigtova reologického modelu. Při použití této konvenční analýzy narážíme na problém, že uvažovaný model neobsáhne okamžitou elastickou obnovu materiálu. Tuto skutečnost řeší rozšířená analýza popisující indentovaný materiál modelem lineární tuhé látky. Tato diplomová práce se zabývá rozborem jak konvenční, tak rozšířené nanoDMA a klade si za cíl aplikovat rozšířenou analýzu na naměřená data právě při zjišťování mikromechanických vlastností UHMWPE.

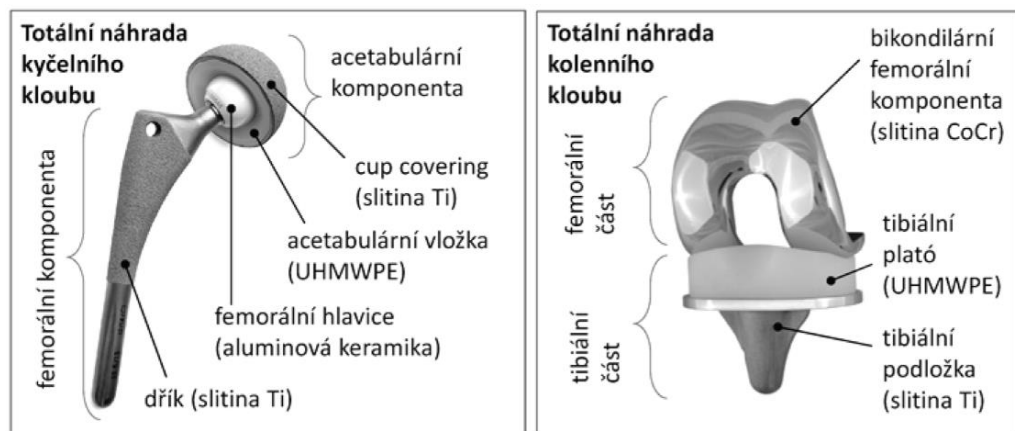
2 Cíle práce

Na základě pokynů pro vypracování diplomové práce jsem si stanovila tyto dílčí cíle:

- Provést rešerši na téma UHMWPE
- Provést rešerši na téma viskoelasticita
- Provést rešerši na téma nanoindentace viskoelastických materiálů
- Zpracovat teorii nanometrické dynamické mechanické analýzy (konvenční a rozšířený model)
- Provést dynamický nanoindentační experiment na vzorcích UHMWPE
- Aplikovat rozšířený model nanometrické dynamické mechanické analýzy na naměřená data

3 Ultravysokomolekulární polyethylen

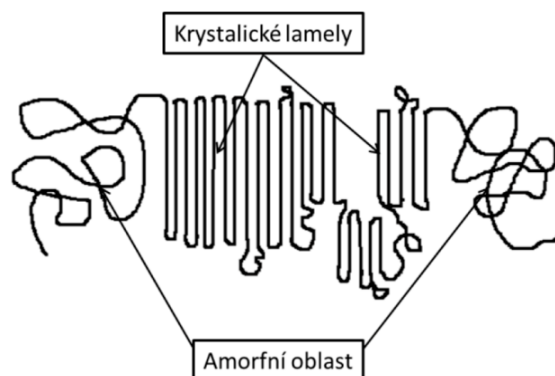
Ultravysokomolekulární polyethylen (UHMWPE, ultra-high molecular weight polyethylene) je termoplastický polymer, který se již řadu let používá pro výrobu komponent kloubních náhrad. Tento materiál se vyznačuje vynikající biokompatibilitou, dobrými kluznými vlastnostmi a vyhovujícími mechanickými vlastnostmi, což z něj dělá ideální materiál pro výrobu nosných artikulačních komponent (např. acetabulární vložka u náhrady kyčelního kloubu nebo tibiální plató u náhrady kolenního kloubu – viz Obr. 1). [1]



Obr. 1: Použití UHMWPE u totální náhrady kyčelního a kolenního kloubu (převzato z [1])

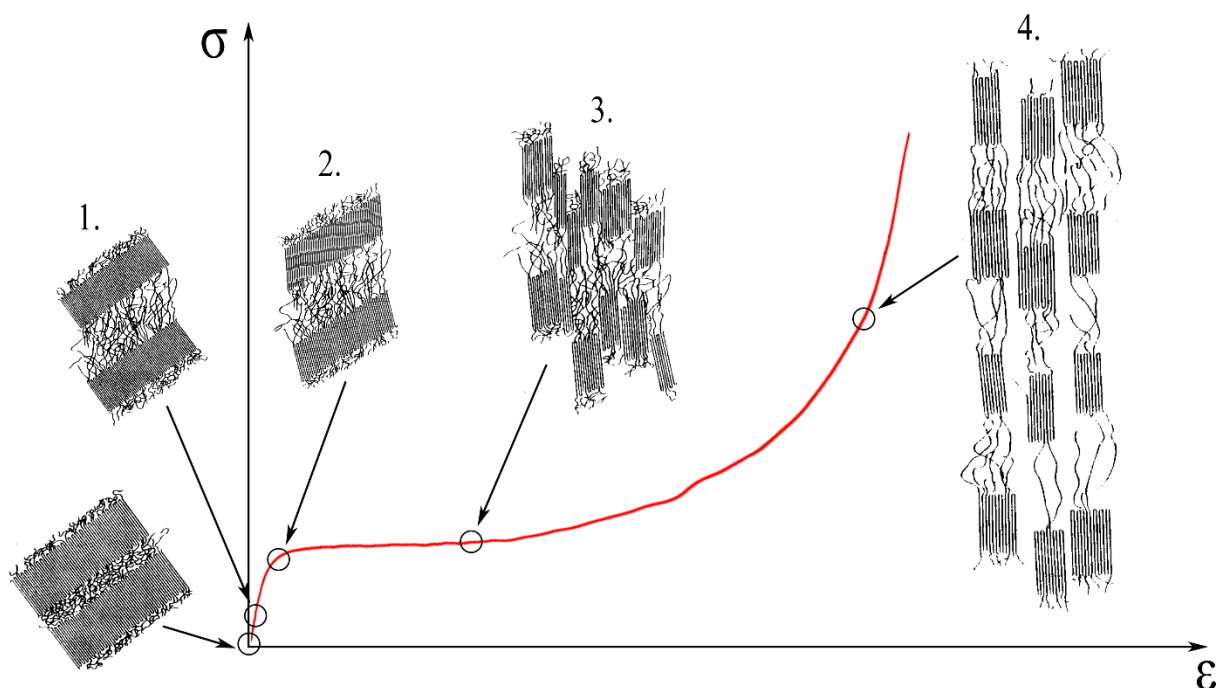
3.1 Struktura a mechanické vlastnosti UHMWPE

UHMWPE je lineární semi-kryсталický polymer. Řetězec pevného polymeru UHMWPE je tvořen spojením mnoha molekul plynného ethylenu C_2H_4 za vzniku dlouhé molekuly se vzorcem $(C_2H_4)_n$, kde polymerační stupeň n dosahuje velmi vysokých hodnot (kolem 200 000). [2], [3]



Obr. 2: Schéma mikrostruktury UHMWPE (převzato z [2])

Z důvodu extrémně dlouhých polymerních řetězců je u UHMWPE poněkud omezena krystalizace makromolekul. Krystalická fáze činí zhruba 50 % a obsahuje řetězce polymeru skládané do orientovaných lamel. Krystalické lamely jsou rozptýleny v kontinuální amorfnní fázi (Obr. 2). Tato charakteristická struktura uděluje UHMWPE vlastnosti požadované pro dlouhodobou artikulaci polyetylenové jamky s kovovou či keramickou komponentou - především velmi vysoká odolnost vůči otěru, nízký koeficient tření, značná pevnost, houževnatost a odolnost proti únavě materiálu. Složitá struktura polymeru se projevuje také v komplikovanějším deformačním chování, kdy se materiál chová viskoelasticky (deformační mechanismy v mikrostruktuře polymeru jsou ukázány na Obr. 3, pojem viskoelastická bude podrobněji vysvětlen v kap. 4 Viskoelastická). Základní fyzikální vlastnosti UHMWPE jsou uvedeny v Tab. 1. [2], [3]



Obr. 3: Schematické znázornění deformace semi-krystalického polymeru při tahové zkoušce: **1.** prodlužování řetězců v amorfnní části, **2.** naklápění krystalických lamel do směru tahové osy, **3.** separace krystalických lamel, **4.** protahování krystalických a amorfnních částí podél tahové osy [4], [5]

UHMWPE komponenta je nejvíce zatěžovanou součástí kloubní náhrady, a proto je celková životnost kloubní náhrady dána zejména kvalitou tohoto polymeru. Jako hlavní příčina selhání se uvádí otěr a oxidace. Otěr vzniká při vzájemném pohybu polymerních a kovových částí kloubní náhrady. Následkem toho se z povrchu polymeru uvolňují mikroskopické částice, které po čase začnou v těle způsobovat zánětlivé reakce. Oxidace (oxidativní degradace) UHMWPE je

způsobena reakcí polymeru s kyslíkem nebo jeho reaktivními sloučeninami, přičemž dochází ke štěpení polymerních řetězců, které je doprovázeno zhoršením užitečných vlastností materiálu. [1]

Tab. 1: Fyzikální vlastnosti UHMWPE [3]

Molekulární hmotnost	$(2 - 6) \cdot 10^6$ g/mol
Teplota tání	125 – 138 °C
Hustota	0,932 – 0,945 g/cm ³
Poissonovo číslo	0,46
Modul pružnosti v tahu*	0,8 – 1,6 GPa
Mez kluzu v tahu*	21 – 28 MPa
Mez pevnosti v tahu*	39 – 48 MPa
Poměrná deformace při porušení*	350 – 525 %

**Testy provedené při 23 °C*

3.2 Výroba UHMWPE

Prvním krokem výroby je příprava práškového UHMWPE. Výrobou vysoce čistého UHMWPE prášku pro medicijní účely se zabývá firma Ticona (Německo, USA). V současnosti tato firma vyrábí dva typy vysokomolekulárního práškového medicijního UHMWPE: GUR 1020 a GUR 1050. Tyto polymery se liší molekulovou hmotností – GUR 1020 má o něco kratší řetězce než GUR 1050. [2]

Druhým krokem výroby UHMWPE je tzv. konsolidace. Konsolidace spočívá v přeměně prášku na kompaktní materiál působením vysokých tlaků a teplot. Výsledným produktem jsou v závislosti na použité technologii buď přímo válcové tyče o průměrech 20 – 80 mm (technologie vytlačování - založena na slisování a vytlačování prášku přes profilovací zařízení), nebo velké desky tloušťky 4 - 8 cm, z nichž se poté metr dlouhé tyče vyříznou (technologie lisování – lisování prášku ve formě 1 × 2 metry). Z těchto tyčí se pak finální výrobek získá strojním obráběním. [2]

3.3 Modifikace UHMWPE

Struktura a vlastnosti základního polymeru UHMWPE mohou být výrazně ovlivněny následnou modifikací. Z důvodu zachování biokompatibility nelze do samotného polymeru přidat žádný umělý stabilizátor nebo síťovací činidlo (v současnosti je jediným povoleným stabilizátorem vitamín E). Proto se k modifikaci UHMWPE používají různé fyzikální postupy, zpravidla různé typy ozařování, tepelných úprav a sterilizace. [1], [2]

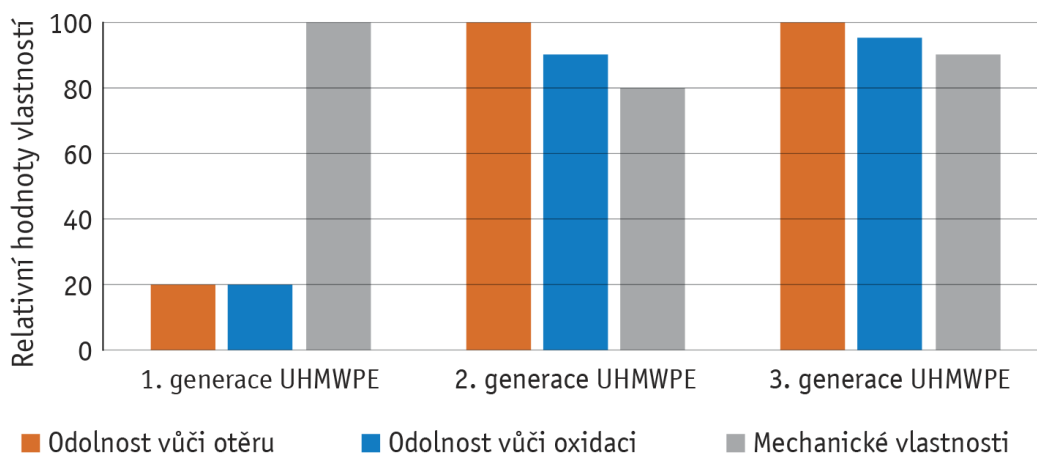
Ozáření ionizujícím zářením (gama záření, nebo urychlené elektrony) za vhodných podmínek vede k zesíťování polymeru (vzájemné propojení molekul příčnými kovalentními vazbami do trojrozměrné sítě), čímž dojde ke zvýšení odolnosti vůči otěru. Následné tepelné úpravy eliminují zbytkové radikály po ozáření, které urychlují oxidativní degradaci. [1], [2]

Posledním a nezbytným krokem při výrobě implantátů je sterilizace, přičemž moderní sterilizační postupy (pomocí ethylenoxidu nebo plasmu) mohou životnost kloubních náhrad také prodloužit. [1]

Podle modifikačních úprav a způsobu sterilizace je UHMWPE všeobecně rozdělován do tří generací. Přehled modifikačních úprav a způsobů sterilizace jednotlivých generací UHMWPE je uveden v Tab. 2 a porovnání jejich vlastností na Obr. 4.

Tab. 2: Přehled modifikačních úprav a způsobů sterilizace jednotlivých generací UHMWPE (převzato z [6])

	1. generace	2. generace	3. generace
Ozařování	ne	ano	ano + vitamin E
Tepelná úprava	ne	ano	ne vždy
Sterilizace	gama záření	ethylenoxid nebo plasma	ethylenoxid nebo plasma



Obr. 4: Porovnání vlastností UHMWPE jednotlivých generací (převzato z [6])

4 Viskoelasticitá

Viskoelastický materiál představuje kombinaci chování elastické (hookovské) látky a viskózní (newtonské) kapaliny. Dochází u něj ke změně poměru deformace k napětí v závislosti na čase, přičemž poměrná deformace má určité fázové zpoždění vůči působícímu napětí. To je způsobeno vnitřním tlumením materiálů, při kterém je část vložené mechanické energie disipována. Za disipaci energie je zodpovědná právě viskózní složka chování tělesa. Viskoelastické chování tedy souvisí se schopností látky tlumit mechanické vibrace a je charakteristické pro většinu reálných látek. [8], [11]

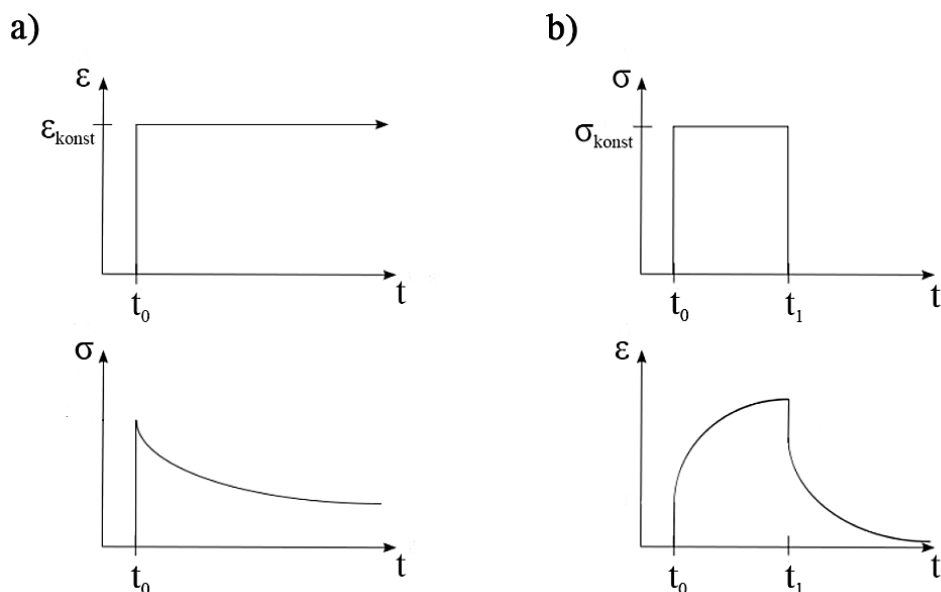
Typickým projevem viskoelasticity materiálu jsou jevy známé jako relaxace a creep. Relaxací nazýváme pokles napětí při udržování konstantní hodnoty deformace, viz Obr. 5 a). Poměr měřeného napětí a aplikované poměrné deformace se nazývá relaxační modul:

$$E_R(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon_{konst}}, \quad (1)$$

Creepem se rozumí narůst deformace při udržování konstantní hodnoty napětí, viz Obr. 5 b). Poměr měřené poměrné deformace a aplikovaného napětí se nazývá creepová poddajnost:

$$J(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_{konst}}, \quad (2)$$

Takovéto chování vykazuje většina materiálů, pokud je pozorování uskutečněno po dostatečně dlouhou dobu nebo při dostatečně vysoké teplotě. [7], [9]

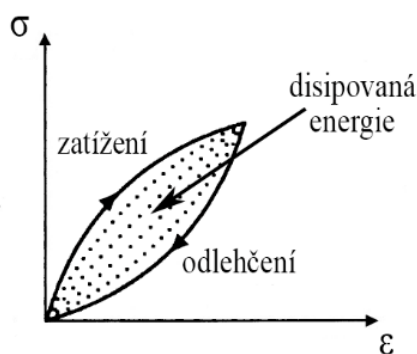


Obr. 5: Charakteristické vlastnosti viskoelastického materiálu: a) relaxace napětí, b) creep (převzato z [9])

4.1 Časová závislost napětí a deformace při statickém namáhání

Deformační křivka získaná během cyklu zatížení – odlehčení je ukázána na Obr. 6. Hysterezní smyčka představuje energii přeměněnou v teplo během deformace a opětovného zotavení materiálu. Tento postup ukazuje vztah napětí a deformace v ustálených stavech a neposkytuje tak informace o tlumicích schopnostech materiálu během dynamického děje. Je tedy vhodný pro tělesa, jejichž reakce na namáhání jsou mnohem kratší, než jsou časové konstanty změn namáhání, tzn. tělesa, která reagují na namáhání téměř okamžitě a vliv viskózních sil je u nich zanedbatelný. Příkladem mohou být nepřilíš rozměrná tělesa z kovů, keramiky, betonu apod. v situacích, kdy změny namáhání nejsou příliš rychlé. Pro popis materiálu se využívá diferenciální modul pružnosti E_d , určený v daném bodě zatěžovací křivky: [9], [11]

$$E_d = \frac{d\sigma}{d\varepsilon}. \quad (3)$$



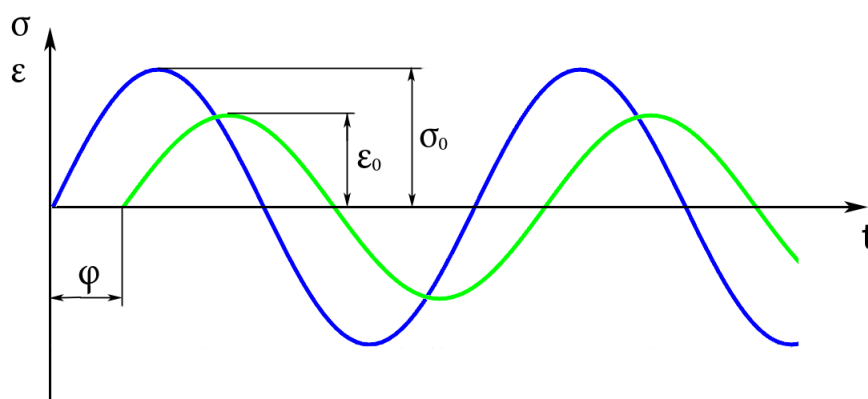
Obr. 6: Zatěžovací křivka viskoelastického materiálu získaná během cyklu zatížení - odlehčení (převzato z [9])

Jiná situace nastává u biologických materiálu nebo polymerů. U těchto struktur je vliv viskózní složky značný a deformační odezvy jsou poměrně pomalé. Výsledky měření ve statickém a dynamickém režimu se mohou u takovýchto materiálů významně lišit. [11]

4.2 Časová závislost napětí a deformace při dynamickém namáhání

V reálném technickém provozu a zejména v biomechanice je čistě statické namáhání spíše výjimečnou záležitostí. Navíc vliv viskózní složky materiálu vzrůstá s frekvencí zatěžování. Proto, pokud chceme získat komplexnější informace o mechanických vlastnostech materiálu, je nutné se zaměřit na jeho chování při dynamickém zatěžování. To se týká především plastů, gumy, textilií a biologických struktur, u nichž viskózní složka tvoří nezanedbatelnou část a statický popis tak pro ně není dostatečný. [11]

Chování viskoelastického materiálu při dynamickém zatížení je schematicky ukázáno na Obr. 7. Napětí i poměrná deformace se mění harmonicky se stejnou frekvencí, přičemž napětí předbíhá poměrnou deformaci o fázový posun ležící v intervalu $\varphi \in (0; \pi/2)$ (v případě $\varphi = 0$ by se jednalo o čistě elastický materiál a v případě $\varphi = \pi/2$ o materiál čistě viskózní). [8]



Obr. 7: Průběh napětí a poměrné deformace při harmonickém namáhání viskoelastického materiálu: σ – aplikované napětí, σ_0 – amplituda napětí, ε – poměrná deformace, ε_0 – amplituda poměrné deformace, φ - fázový posun, t - čas [8]

Pro popis chování viskoelastických materiálů při dynamickém namáhání používáme tzv. komplexní modul pružnosti, což je poměr fázorů napětí $\sigma(i\omega)$ a poměrné deformace $\varepsilon(i\omega)$:

$$E^*(i\omega) = \frac{\sigma(i\omega)}{\varepsilon(i\omega)} = E' + iE'' \quad (4)$$

Reálná část komplexního modulu pružnosti E' charakterizuje pevnostní vlastnosti materiálu a imaginární část E'' pak představuje disipovanou energii. [8], [11]

4.3 Úvod do reologie

Při popisu chování viskoelastických těles uplatňujeme vědu, která se nazývá reologie. Reologie se zabývá deformováním a tečením hmoty, které jsou způsobené aplikovaným napětím. Rozšiřuje klasické disciplíny jako je teorie pružnosti:

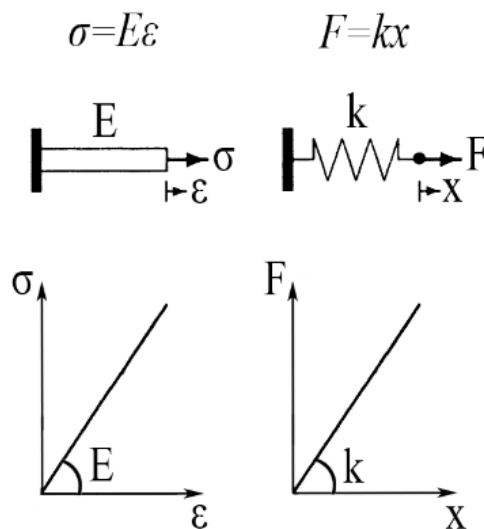
$$\sigma = E\varepsilon, \quad (5)$$

a mechanika newtonovských tekutin:

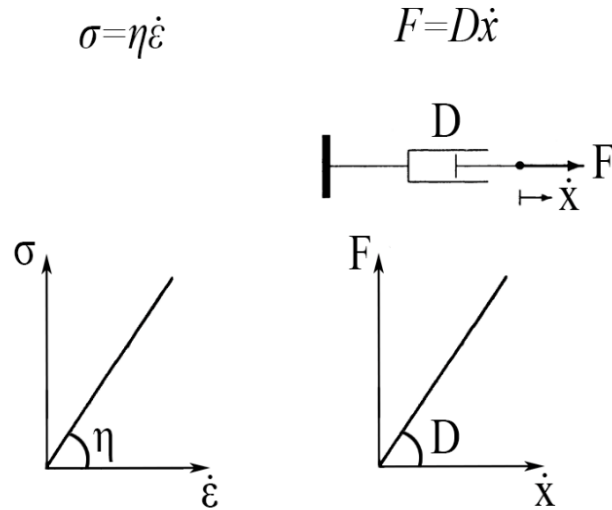
$$\sigma = \eta\dot{\varepsilon}, \quad (6)$$

na materiály jiných vlastností. [12]

Jak již bylo řečeno, chování většiny materiálů je kombinací chování elastické látky a viskózní kapaliny. Elastická část je v reologii reprezentována Hookeovou pružnou látkou (lineární elastická látka). Symbolem pro tuto látku je pružina a na Obr. 8, můžeme vidět analogii s elastickým tělesem. Viskózní část představuje Newtonova vazká kapalina (lineárně viskózní tekutina), jejímž symbolem je tlumič (na Obr. 9 je opět ukázána jejich analogie). Reálná viskoelastická látka se poté modeluje skládáním těchto látek základních. [9], [12]

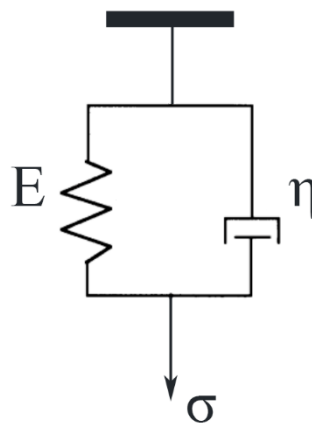


Obr. 8: Analogie lineárně elastického tělesa s lineární pružinou (Hookeova pružná látka) (převzato z [9])



Obr. 9: Analogie lineárně viskózní tekutiny s lineárním tlumičem (Newtonova vazká kapalina) (převzato z [9])

4.3.1 Voigtův (Kelvinův-Voigtův) model



Obr. 10: Voigtův model viskoelastické látky (převzato z [9])

Voigtův model viskoelastické látky je ukázán na Obr. 10. Jedná se o paralelní spojení elastického členu (pružiny) a viskózního členu (tlumiče). Při zatížení je celkové aplikované napětí rovno součtu napětí přenášeného pružinou a napětí přenášeného tlumičem, deformace obou prvků jsou si rovny [12]:

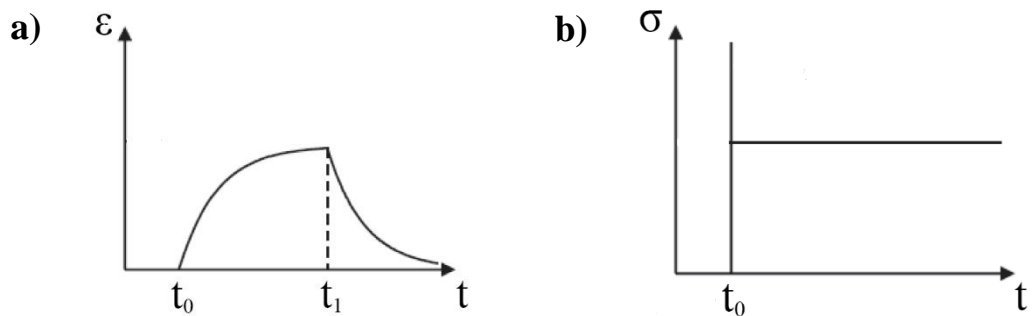
$$\sigma = \sigma_{el} + \sigma_{vis}, \quad (7)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{el} = \varepsilon_{vis}. \quad (8)$$

Odtud se dostáváme ke konstitutivní rovnici Voigtova modelu [12]:

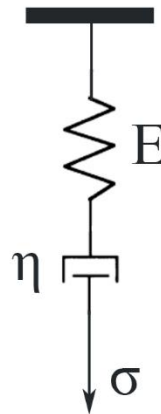
$$\sigma = E\varepsilon + \eta\dot{\varepsilon}. \quad (9)$$

Deformace Voigtova modelu je deformací vratnou, při odlehčení však nedochází k vymizení deformace okamžitě. Tento model je běžně používán pro creepové testy, relaxačním testům však neodpovídá, viz Obr. 11. [7]



Obr. 11: a) Creep a b) relaxace zobrazené pomocí Voigtova modelu (převzato z [10])

4.3.2 Maxwellův model



Obr. 12: Maxwellův model viskoelastické látky (převzato z [9])

Maxwellův model viskoelastické látky je zobrazen na Obr. 12. Tento model je tvořen sériovým spojením elastického a viskózního členu. V tomto případě je napětí aplikované na celý systém rovné napětí na pružině i napětí na tlumiči a celková deformace je dána součtem deformací jednotlivých prvků: [12]

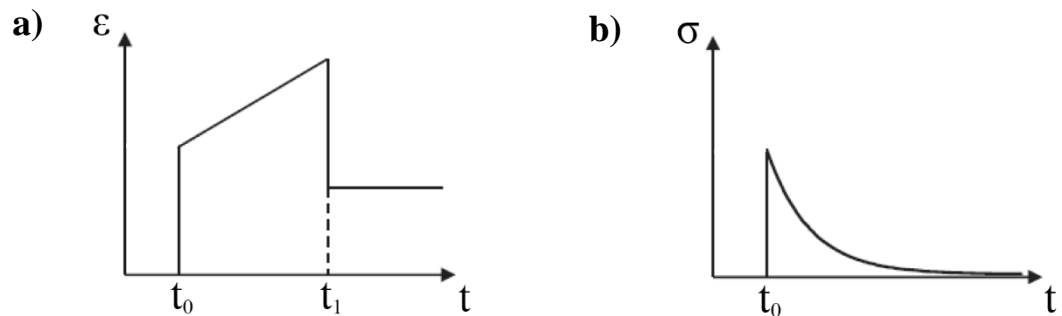
$$\sigma = \sigma_{el} = \sigma_{vis}, \quad (10)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{el} + \varepsilon_{vis}. \quad (11)$$

Diferenciální rovnici Maxwellova modelu potom získáme ve tvaru [12]:

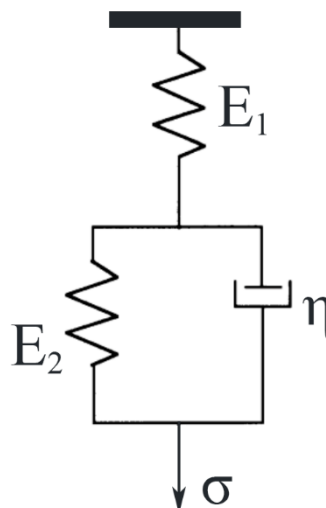
$$\dot{\sigma} + \frac{E}{\eta} \sigma = E \dot{\varepsilon}. \quad (12)$$

Důsledkem zatížení Maxwellova modelu je vratná elastická deformace a nevratná viskózní deformace. Tento model dobře popisuje relaxaci napětí, pro creepové testy se nehodí, viz Obr. 13. [7]



Obr. 13: a) Creep a b) relaxace zobrazené pomocí Maxwellova modelu (převzato z [10])

4.3.3 Model lineární tuhé látky (Poyntingův-Thompsonův)



Obr. 14: Model lineární tuhé látky (převzato z [9])

Model lineární tuhé látky (Obr. 14) tvoří sériové spojení pružiny a Kelvinova-Voigtova modelu. V tomto případě je aplikované napětí rozděleno následujícím způsobem [12]:

$$\sigma = \sigma_{1el} = \sigma_{2el} + \sigma_{vis} \quad (13)$$

a vztahy mezi odpovídajícími deformacemi jsou [12]:

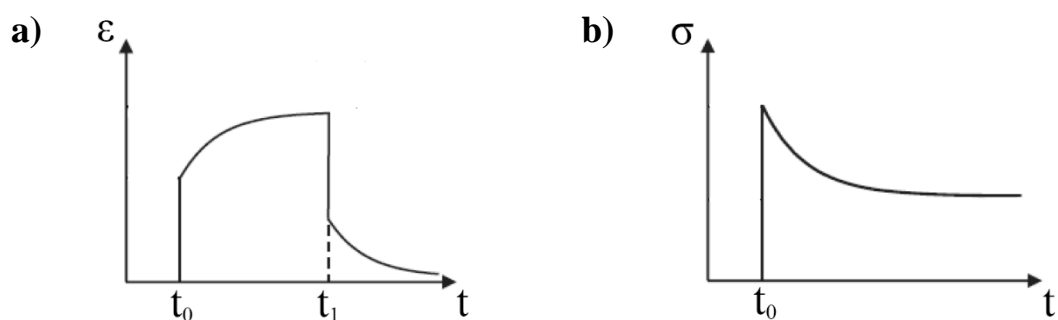
$$\varepsilon = \varepsilon_{1el} + \varepsilon_{2el}, \quad (14)$$

$$\varepsilon_{2el} = \varepsilon_{vis}. \quad (15)$$

Konstitutivní rovnice modelu lineární tuhé látky pak vypadá následovně [12]:

$$\dot{\sigma} + \frac{E_{1el} + E_{2el}}{\eta} \sigma = E_{1el} \dot{\varepsilon} + \frac{E_{1el} E_{2el}}{\eta} \varepsilon. \quad (16)$$

Model lineárně tuhé látky zohledňuje okamžitou elastickou odezvu materiálu, navíc dobře popisuje jak creep, tak relaxaci materiálu, viz Obr. 15. [10], [12]



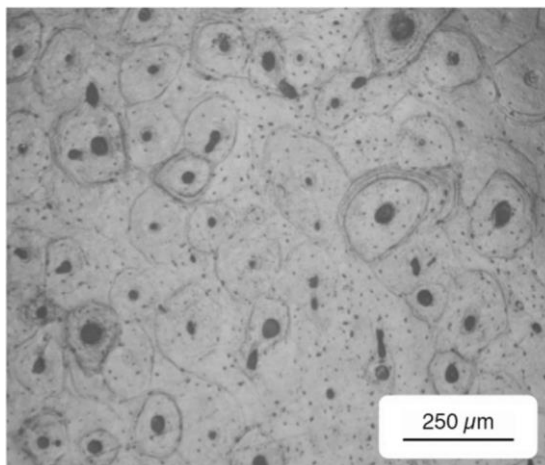
Obr. 15: a) Creep a b) relaxace zobrazené pomocí modelu lineárně tuhé látky (převzato z [10])

5 Nanoindentace viskoelastických materiálů

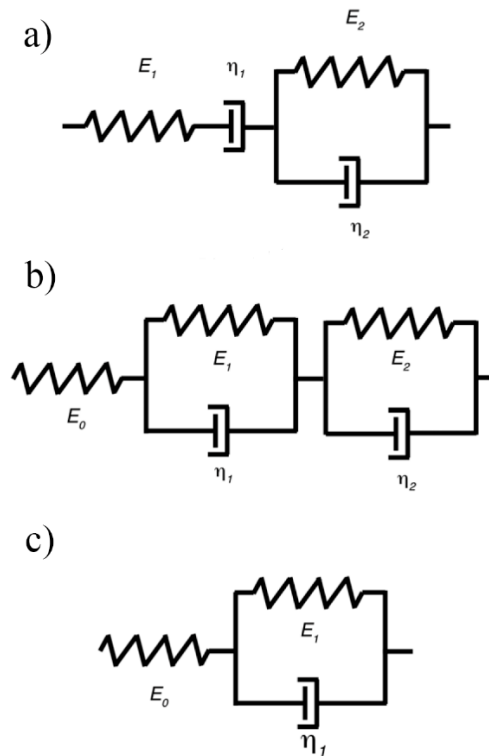
Pro získání mechanických vlastností viskoelastických materiálů pomocí nanoindentačních experimentů se v současné době používá několik metod. Mezi nejpoužívanější patří creepové testy a nanometrická dynamická mechanická analýza (nanoDMA).

Popisem creepového testu pomocí reologických modelů se zabýval Fischer-Cripps v [13]. Pro nanoindentační test vybral několik materiálů – folii z hliníku o vysoké čistotě, který je známý tím, že vykazuje značný creep, dále pak křemenné sklo, u kterého se významný creep neočekává, a folii z polyurethanového akrylového kopolymeru, u kterého se předpokládá značná viskoelastická. Časově závislé mechanické vlastnosti byly následně získány pomocí Kelvinova-Voigtova modelu, Maxwellova modelu a modelu Burgersova (Obr. 17 a)). Cílem této práce bylo ukázat použití těchto modelů při analýze creepové odezvy široké škály materiálů.

Shepherd a kol. v [14] pomocí creepového testu zjišťovali viskoelastické vlastnosti kortikální vrstvy hovězí tibiální kosti (viz Obr. 16). Viskoelastické chování bylo stanoveno pomocí tří různých reologických modelů – Burgersova modelu, generalizovaného Kelvinova-Voigtova modelu a modelu lineární tuhé látky (viz Obr. 17). Na každém z 12 vzorků bylo provedeno 20 indentů ve 20ti různých osteonech. Cílem této studie bylo porovnat viskoelastické parametry získané na makroskopické úrovni torzním testem s parametry získanými pomocí nanoindentace.



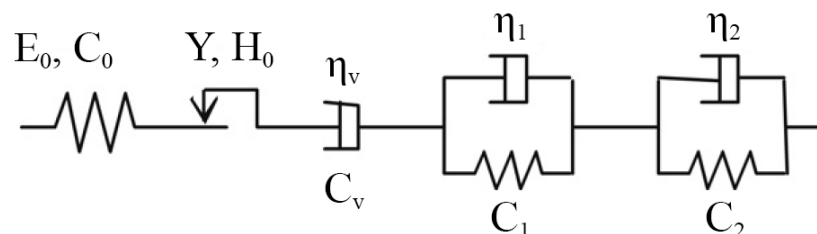
Obr. 16: Mikrosnímek leštěného povrchu testované oblasti hovězí tibiální kosti ukazující viditelné osteony (převzato z [14])



Obr. 17: a) Burgersův model, b) generalizovaný Kelvinův-Voigtův model, c) model lineární tuhé látky
(převzato z [14])

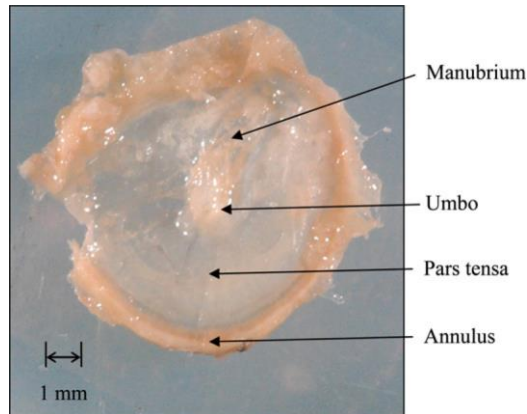
Sadr a kol. v [15] použili creepový test ke stanovení viskoelastických vlastností zubních lepidel (Clearfil SE Bond, Clearfil Tri-S Bond, Single Bond, Single Bond Plus). Naměřená data byla analyzována pomocí generalizovaného Kelvinova-Voigtova modelu (viz Obr. 17 b)).

Menčík a kol. se v [16] zabývali analýzou creepového testu pomocí viskoelasticko-plastického modelu (Obr. 18). V tomto modelu je také zahrnuta okamžitá plastická deformace materiálu charakterizovaná plastickým prvkem s tvrdostí H_0 , který je zařazený do série s elastickým prvkem s okamžitým modulem pružnosti E_0 . Použití tohoto modelu bylo demonstrováno na vyhodnocení nanoindentance zubní skloviny lidského třenového zubu.



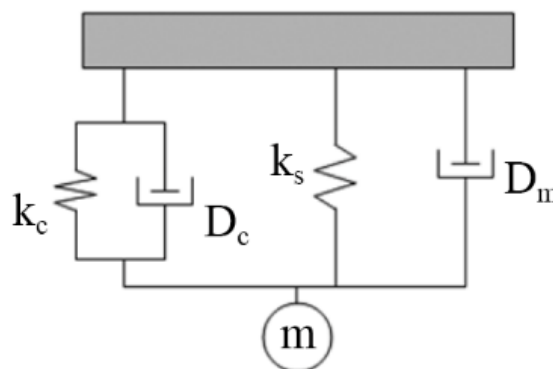
Obr. 18: Viskoelasticko-plastický reologický model: E_0 – okamžitý modul pružnosti, H_0 – tvrdost, Y – mez kluzu, C_0, C_1, C_2 - poddajnosti, C_v – viskózní poddajnost, $\eta_v, \eta_1, \dots, \eta_n$ – viskozity (převzato z [16])

Daphalapurkar a kol. se v [17] zaměřili na získání relaxačního modulu lidského ušního bubínku (Obr. 19). Nejprve využili generalizovaný Kelvinův model, aby z naměřených dat získali řešení pro creep. Z creepové poddajnosti byl poté získán relaxační modul inverzně pomocí MKP analýzy, kde byl pro indentovaný materiál použit generalizovaný Maxwellův model.



Obr. 19: Mediální pohled na ušní bubínek - žena, 82 let, levé ucho, na posteriorní straně mírně poničený annulus (převzato z [17])

Herbert a kol. použili v [18] nanoDMA k získání mechanických vlastností měkčeného polyvinylchloridu, což je vysoce tlumící termoplast. Materiál byl testován v rozsahu frekvencí 1 - 50 Hz a pro analýzu byl použit model soustavy nanoindentoru ukázaný na Obr. 20, kde je indentovaný materiál zobrazen pomocí Kelvinova-Voigtova modelu. Cílem této práce bylo porovnání viskoelastických parametrů získaných pomocí nanometrické dynamické mechanické analýzy (nanoDMA) s těmi získanými pomocí dynamické mechanické analýzy (DMA).



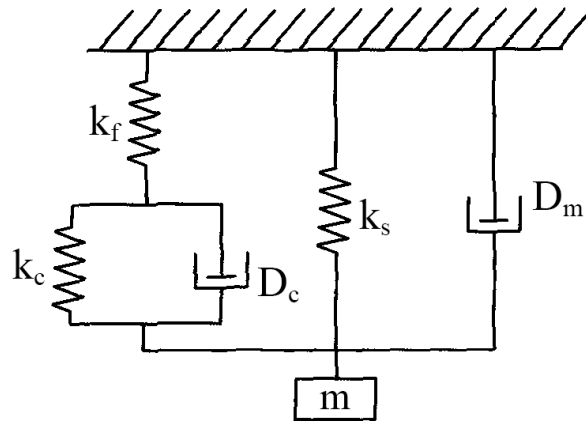
Obr. 20: Model systému nanoindentoru zobrazující testovaný materiál pomocí Kelvinova-Voigtova modelu: k_c - kontaktní tuhost vzorku, D_c - tlumení vzorku, k_s - tuhost pružiny ve snímači, D_m - tlumení kvůli obtékání vzduchu ve snímači, m - hmotnost indentačního hrotu (převzato z [18])

Franke a kol. v [19] použili nanoDMA pro získání mechanických vlastností patelární prasečí chrupavky. Hlavním cílem této studie bylo stanovit reakci prasečí kloubní chrupavky v závislosti na frekvenci zatěžování (frekvence byly voleny vzhledem k jejich významu pro zatížení při obvyklé chůzi, tj. 1 - 250 Hz). Při analýze naměřených dat byl pro indentovaný materiál použit model zobrazený na Obr. 20.

Park a kol. v [20] vyšetřovali efekt tří metod použitých k modifikaci UHMWPE – gama záření, ozáření elektronovým paprskem a ošetření peroxidem. Součástí této práce byly čtyři studie. Cílem první studie bylo porovnat dvě metody vedoucí k zesíťování GUR 1020 UHMWPE (gama záření a ošetření peroxidem) a to získáním elastického modulu pomocí kvazistatické nanoindentace. Cílem druhé studie bylo pomocí kvazistatické nanoindentace určit vliv technologie použité ke konsolidaci GUR 1020 (vytlačování, lisování) na mechanické vlastnosti. Třetí studie si kladla za cíl porovnání dvou metod zesíťování GUR 1020 UHMWPE - gama záření a ozáření elektronovým paprskem, opět pomocí kvazistatické nanoindentace. Cílem čtvrté studie bylo porovnání mechanických vlastností zesíťovaného GUR 1020 UHMWPE (gama zářením a ozářením elektronovým paprskem) získaných pomocí nanoDMA při frekvencích 0 - 5 Hz za použití modelu z Obr. 20.

Nayar a kol. v [21] stanovili pomocí nanoDMA časově závislé vlastnosti agaru (přírodní polysacharid s vysokou gelující schopností). Pro indentovaný materiál byl opět použit model z Obr. 20. Testovány byly vzorky agaru o různých koncentracích v rozsahu frekvencí 10 - 250 Hz s cílem stanovit vztah mezi kvazistatickým a dynamickým chováním pro širokou škálu měkkých biologických materiálů.

Odegard a kol. se v [22] zabývali získáním viskoelastických vlastností polymerních materiálů pomocí nanoDMA. Testováno bylo osm polymerů (modifikovaný bismaleimid, polyarylsulfon, polyimid a polyethylen s vysokou hustotou o pěti různých hustotách) při frekvencích 5 - 115 Hz. Při analýze naměřených dat použili pro testovaný materiál Kelvinův-Voigtův model a model systému nanoindentoru zobrazený na Obr. 21. Přidaná pružina o tuhosti k_f reprezentuje tuhost rámu nanoindentoru. Jelikož však k_f představuje velký příspěvek k celkové tuhosti, Odegard a kol. v [22] prohlásili tento člen za absolutně tuhý. Výsledky získané pomocí nanoDMA byly poté porovnány s výsledky získanými pomocí DMA.



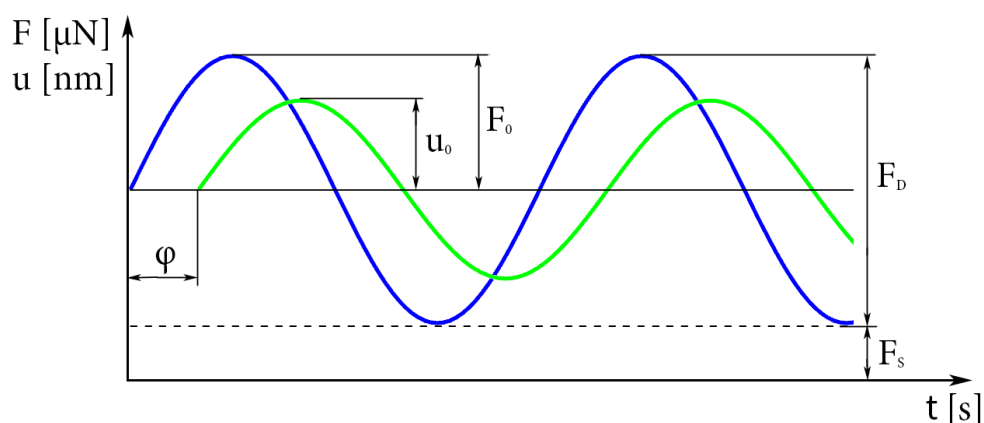
Obr. 21: Model systému nanoindentoru zobrazující testovaný materiál pomocí Kelvinova-Voigtova modelu a obsahující člen reprezentující tuhost rámu nanoindentoru: k_c – kontaktní tuhost vzorku, D_c – tlumení vzorku, k_s – tuhost pružiny ve snímači, D_m – tlumení kvůli obtékání vzduchu ve snímači, k_f – tuhost rámu nanoindentoru, m – hmotnost indentačního hrotu (převzato z [22])

Hay a Herbert v [23] získali pomocí nanoDMA viskoelastické vlastnosti měkčeného polyvinylchloridu a čtyř vzorků polyethylenu o různé hustotě pro frekvence 1 - 50 Hz. Jako model soustavy nanoindentoru použili ten z Obr. 21, v jejich práci však tuhost rámu nanoindentoru k_f byla přesně určena z kalibrace přístroje.

6 Nanometrická dynamická mechanická analýza

Jak bylo vysvětleno v kap. 4 Viskoelastická, v případě viskoelastických materiálů nemusí být experimentální měření ve statickém režimu dostačující. Proto jsme se rozhodli využít pro získání mechanických vlastností polymeru UHMWPE metodu nanometrické dynamické mechanické analýzy (nanoDMA). Ta umožňuje, oproti creepovým testům, získání časově závislých mechanických vlastností materiálu a zkoumání jeho schopnosti tlumit mechanické vibrace.

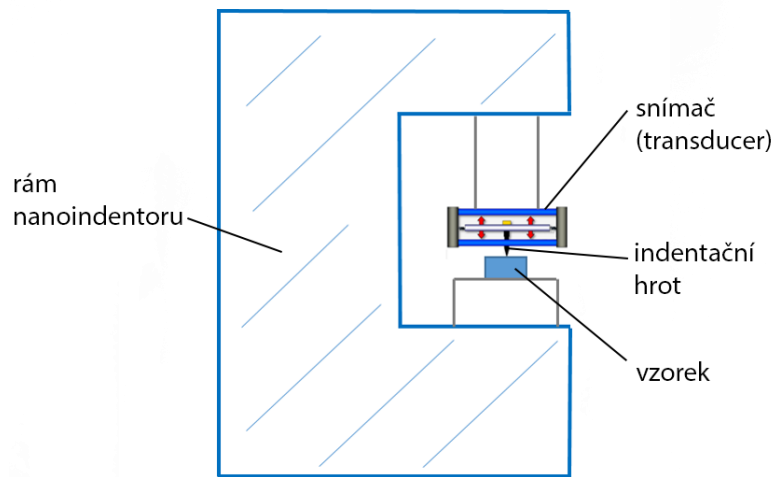
Princip nanoDMA spočívá v zatěžování vzorku periodicky oscilující silou. Následkem toho dochází k periodické oscilaci indentoru. Z důvodu viskoelasticity materiálu má odezva materiálu vůči aplikované dynamické síle určitý fázový posun (Obr. 22). Předepsaná dynamická síla, výsledná amplituda posunutí a fázový úhel jsou změřeny pomocí zabudovaného lock-in zesilovače. [24]



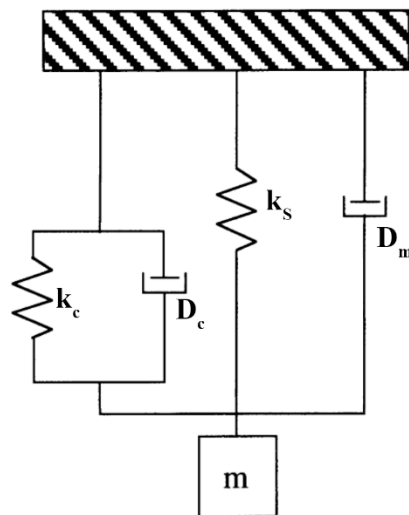
Obr. 22: Průběh zatěžovací síly a posunutí indentoru při harmonickém namáhání viskoelastického materiálu: F – zatěžovací síla, F_s – statická (předepínací) síla, F_D – superponovaná dynamická síla, F_0 – amplituda dynamické síly, u – posuv indentoru, u_0 – amplituda posuvu, φ – fázový posun, t – čas

6.1 Konvenční model

V současné době se pro vyhodnocení naměřených dat standardně používá analýza, kterou popsali Asif a kol. v [24]. V této analýze je systém nanoindentoru zobrazený na Obr. 23 modelován podle Obr. 24, kde je pro indentovaný materiál použit reologický model Voigtova tělesa.



Obr. 23: Schéma nanoindentačního přístroje (převzato z [26])



Obr. 24: Konvenční model nanoindentačního přístroje: k_c – kontaktní tuhost vzorku, D_c – tlumení vzorku, k_s - tuhost pružiny ve snímači, D_m – tlumení kvůli obtékání vzduchu ve snímači, m – hmotnost indentačního hrotu [24]

Budící dynamickou sílu vyjádříme jako:

$$F_D = F_0 e^{i\omega t}, \quad (17)$$

kde F_0 je amplituda dynamické síly, ω je oscilační frekvence a t je čas. Výsledný posuv o stejné frekvenci vyjádříme potom ve tvaru:

$$u = u_0 e^{i\omega t}, \quad (18)$$

kde u_0 je amplituda posuvu, a sestavíme pohybovou rovnicí:

$$m\ddot{u} + (D_c + D_m)\dot{u} + (k_c + k_s)u = F_0 e^{i\omega t}, \quad (19)$$

kde m je hmotnost indentoru, D_m je tlumení kvůli obtékání vzduchu ve snímači, k_s je tuhost pružiny ve snímači a D_c a k_c jsou tlumení a kontaktní tuhost vzorku.

Do rovnice (19) dále dosadíme derivace rovnice (18). Obecně mají jak síla, tak posunutí reálnou a imaginární část. Uvažujme však ty okamžiky, kdy má posunutí pouze reálnou složku. Potom fázový rozdíl mezi silou a posuvem můžeme určit jako

$$\varphi = \frac{\text{Im}[F_0]}{\text{Re}[F_0]} = \tan^{-1} \frac{(D_c + D_m)\omega}{k_c + k_s - m\omega^2}. \quad (20)$$

Tuhost dynamického systému je definována jako poměr silové amplitudy a amplitudy posunutí a velikost tuhosti dynamického systému je tedy:

$$\left| \frac{F_0}{u_0} \right| = \sqrt{\frac{(\text{Re}[F_0])^2 + (\text{Im}[F_0])^2}{u_0^2}} = \sqrt{(k_c + k_s - m\omega^2)^2 + [(D_c + D_m)\omega]^2} \quad (21)$$

Amplitudu posunutí u_0 a fázový rozdíl φ přímo změříme. Tuhost pružiny ve snímači k_s získáme aplikováním kvazistatické síly a měřením posuvu indentoru, který není v kontaktu se vzorkem. Hmotnost indentoru získáme z kalibrace přístroje. Tlumení díky obtékání vzduchu D_m získáme z rovnice (20) - opět pro případ, kdy indenter není v kontaktu se vzorkem a tedy $D_c = 0$ a $k_c = 0$. V rovnicích (20) a (21) nám tedy zůstanou pouze 2 neznámé k_c a D_c , které z těchto rovnic určíme.

Pro popis dynamických vlastností materiálu se poté používá redukovaný komplexní modul pružnosti:

$$E_r^* = E_r' + iE_r'', \quad (22)$$

kde reálná část tohoto modulu

$$E_r' = \frac{k_c \sqrt{\pi}}{2\sqrt{A_c}} \quad (23)$$

se nazývá redukovaný storage modul a reprezentuje elastickou odezvu materiálu a imaginární část

$$E_r'' = \frac{D_c \omega \sqrt{\pi}}{2\sqrt{A_c}} \quad (24)$$

se nazývá redukovaný loss modul a představuje ztrátu energie třením a vnitřními pohyby. A_c je kontaktní plocha, která je dána funkcí:

$$A_c = C_0 h_c^2 + C_1 h_c^1 + C_2 h_c^{1/2} + C_3 h_c^{1/4} + \dots + C_8 h_c^{1/128}, \quad (25)$$

kde h_c je kontaktní hloubka a konstanty C_0 až C_8 musí být stanoveny experimentálně [27]. V poslední řadě můžeme určit ztrátový činitel $\tan \delta$, což je poměr mezi reálnou a imaginární částí komplexního redukovaného modulu:

$$\tan \delta = \frac{E_r''}{E_r'}. \quad (26)$$

Výsledný redukovaný storage a loss modul můžeme dále přepočítat na storage modul E' a loss modul E'' měřeného vzorku pomocí vztahů:

$$\frac{1}{E_r'} = \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} + \frac{1 - \nu_s^2}{E'} \quad (27)$$

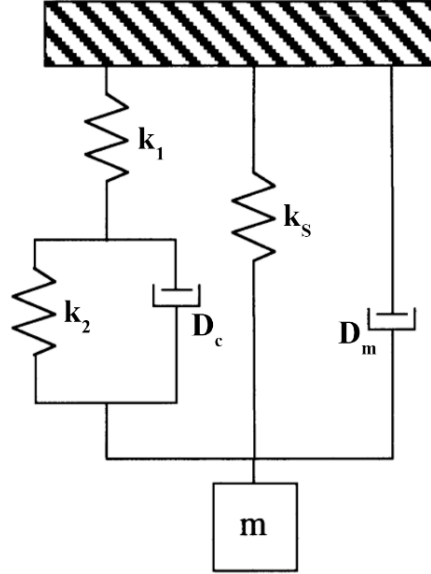
$$\frac{1}{E_r''} = \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} + \frac{1 - \nu_s^2}{E''}, \quad (28)$$

kde E_i a ν_i jsou Youngův modul pružnosti a Poissonovo číslo indenteru a ν_s je Poissonovo číslo pro vzorek. [27]

6.2 Rozšířený model

Při použití konvenční analýzy narážíme na problém, že uvažovaný model (Obr. 24) neobsáhne okamžitou elastickou obnovu materiálu. Tuto skutečnost řeší rozšířená analýza popsaná v [25], jejímiž autory jsou Wright a kol. Ti použili pro indentovaný materiál reologický model

lineární tuhé látky, viz Obr. 25, kde tuhost k_1 zahrnuje tuhost rámu nanoindentoru k_f , kontaktní tuhost k_c a tuhost indentačního hrotu k_i .



Obr. 25: Rozšířený model nanoindentačního přístroje: k_1 – kombinovaná tuhost zahrnující tuhost rámu nanoindentoru k_f , kontaktní tuhost k_c a tuhost indentačního hrotu k_i , k_2 - viskoelastická tuhost vzorku, D_c - tlumení vzorku, k_s – tuhost pružiny ve snímači, D_m – tlumení kvůli obtékání vzduchu ve snímači, m – hmotnost indentačního hrotu [25]

Budící sílu v tomto případě vyjádříme opět jako

$$F_D = F_0 e^{i\omega t} \quad (29)$$

a výsledný posuv jako

$$u = u_0 e^{i\omega t} \quad (30)$$

a opět sestavíme pohybovou rovnici:

$$m\ddot{u} + D_m\dot{u} + k_s u + F_{SLS} = F_D, \quad (31)$$

kde F_{SLS} je síla od členu představující lineární tuhé těleso. Rozborem tohoto členu získáme

$$F_{SLS} = \frac{k_1 k_2}{k_1 + k_2} u + \frac{k_1 D_c}{k_1 + k_2} \dot{u} - \frac{D_c}{k_1 + k_2} \dot{F}_{SLS}, \quad (32)$$

kde k_1 je kombinovaná tuhost, k_2 je viskoelastická tuhost vzorku a D_c tlumení vzorku. $F_{SLS}^{\dot{}}$ získáme z rovnice (31) jejím zderivováním:

$$F_{SLS}^{\dot{}} = \dot{F}_D - m\ddot{u} - D_m\dot{u} - k_s\dot{u}. \quad (33)$$

Rovnice (32) a (33) dále dosadíme do (31) a dostaneme

$$F_D = A\dot{u} - B(\dot{F}_D - m\ddot{u}) + Gu + H\dot{u} + m\ddot{u}, \quad (34)$$

kde

$$A = \frac{k_1 + k_s}{k_1 + k_2} D_c + D_m \quad (35)$$

$$B = \frac{D_c}{k_1 + k_2} \quad (36)$$

$$G = \frac{k_1 k_2}{k_1 + k_2} + k_s \quad (37)$$

$$H = \frac{D_c D_m}{k_1 + k_2}. \quad (38)$$

Dosazením rovnic (29) a (30) a jejich derivací do rovnice (34) a následným upravením získáme výsledný vztah pro silovou amplitudu:

$$F_0 = \left(\frac{G + \omega^2 AB - \omega^2 H - m\omega^2 - m\omega^4 B^2}{1 + \omega^2 B^2} \right) u_0 + i \left(\frac{\omega A - \omega B G + \omega^3 B H}{1 + \omega^2 B^2} \right) u_0. \quad (39)$$

Opět budeme uvažovat okamžiky, kdy má posunutí pouze reálnou složku. Fázový rozdíl mezi silou a posuvem je tedy

$$\tan \varphi = \frac{\text{Im} [F_0]}{\text{Re} [F_0]} = \frac{\omega(A - BG) + \omega^3 BH}{G + \omega^2 AB - \omega^2(H + m) - \omega^4 m B^2}. \quad (40)$$

Tuhost dynamického systému vyjádříme jako

$$\frac{F_0}{u_0} = \left(\frac{G + \omega^2 AB - \omega^2 H - m\omega^2 - m\omega^4 B^2}{1 + \omega^2 B^2} \right) + i \left(\frac{\omega A - \omega B G + \omega^3 B H}{1 + \omega^2 B^2} \right), \quad (41)$$

velikost tuhosti dynamického systému je poté

$$\left| \frac{F_0}{u_0} \right| = \sqrt{\frac{(\operatorname{Re} [F_0])^2 + (\operatorname{Im} [F_0])^2}{u_0^2}} = \omega \operatorname{csc} \varphi \left\{ D_m + \frac{D_c k_1^2}{\omega^2 D_c^2 + (k_1 + k_2)^2} \right\}. \quad (42)$$

Předpokládáme, že viskoelastická tuhost vzorku k_2 je lineárně závislá na kombinované tuhosti k_1 :

$$k_2 = \alpha k_1, \quad (43)$$

kde α je kladné číslo. Dosazením (43) do (42) a přeuspořádáním získáme

$$\frac{1}{\frac{|F_0|}{|u_0| \omega \operatorname{csc} \varphi} - D_m} = \frac{(1 + \alpha)^2}{D_c} + \frac{D_c}{k_1^2} \omega^2. \quad (44)$$

Levou stranu rovnice (44) označíme jako $f(\omega)$ a přepíšeme jako

$$f(\omega) = P + Q\omega^2, \quad (45)$$

kde koeficienty P a Q jsou konstanty, které získáme řešením rovnice (45) pro minimální a maximální frekvenci. Jakmile známe P a Q , můžeme vyjádřit D_c a k_1 pouze jako funkce α :

$$D_c = \frac{(1 + \alpha)^2}{P}, \quad (46)$$

$$k_1 = \frac{(1 + \alpha)}{\sqrt{PQ}}. \quad (47)$$

Vztahy (46), (47) a (43) poté dosadíme do (40) a řešením této rovnice pro změřené fázové posunutí při střední frekvenci získáme hodnotu α a tedy i výsledné hodnoty D_c a k_1 a z kombinované tuhosti k_1 získáme kontaktní tuhost k_c :

$$\frac{1}{k_c} = \frac{1}{k_1} - \frac{1}{k_f} - \frac{1}{k_i}. \quad (48)$$

Abychom mohli řešit rovnice výše, musíme nejprve stanovit parametry přístroje - m , D_m , k_s , k_f a k_i . Uvažujme rovnice (40) a (41) a opět provedeme měření pro případ, kdy indentor není v kontaktu se vzorkem, tedy $A = D_m$, $G = k_s$ a $B = H = 0$. Potom

$$\tan \varphi = \frac{\omega D_m}{k_s - \omega^2 m}, \quad (49)$$

$$\left| \frac{F_0}{u_0} \right| = \sqrt{(k_s - \omega^2 m)^2 + \omega^2 D_m^2}. \quad (50)$$

Z rovnice (49) vyjádříme člen $(k_s - \omega^2 m)$ a dosadíme do (50) a získáme výsledný vztah pro tlumení kvůli obtékání vzduchu:

$$D_m = \left| \frac{F_0}{u_0} \right| \frac{\sin \varphi}{\omega}. \quad (51)$$

Tuhost pružiny ve snímači k_s a hmotnost indentačního hrotu m získáme stejně jako u konvenční analýzy. Tuhost rámu nanoindentoru k_f získáme z kalibrace přístroje. Tuhost indentoru k_i je dána jako

$$k_i = \frac{2E_i}{1 - \nu_i^2} \sqrt{\frac{A_c}{\pi}}, \quad (52)$$

kde E_i a ν_i jsou známý Youngův modul a známé Poissonovo číslo indentoru a A_c je opět kontaktní plocha, která je dána funkcí (25).

V závěru pomocí rovnice (41) získáme celkovou tuhost lineárního tuhého tělesa, které představuje vzorek, pro parametry $k_s, D_m, m \rightarrow 0$ a $k_1 \rightarrow k_c$ (tím eliminujeme prvky stroje). Tato tuhost má opět reálnou (storage tuhost) a imaginární (loss tuhost) část:

$$k' = \operatorname{Re}[k] = \frac{k_c k_2 (k_c + k_2) + \omega^2 D_c^2 k_c}{(k_c + k_2)^2 + \omega^2 D_c^2}, \quad (53)$$

$$k'' = \operatorname{Im}[k] = \frac{\omega D_c k_c^2}{(k_c + k_2)^2 + \omega^2 D_c^2}. \quad (54)$$

Storage a loss modul jsou potom dány jako

$$\frac{E'}{1 - \nu_s^2} = \frac{k'}{2} \sqrt{\frac{\pi}{A_c}}, \quad (55)$$

$$\frac{E''}{1 - \nu_s^2} = \frac{k''}{2} \sqrt{\frac{\pi}{A_c}}, \quad (56)$$

kde ν_s je Poissonovo číslo vzorku. Poznamenejme ještě, že tuhosti k' a k'' nejsou funkcí k_i a tedy moduly spočítané pomocí vztahů (55) a (56) nejsou moduly redukované. Nakonec můžeme opět stanovit ztrátový činitel:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}. \quad (57)$$

6.2.1 Validace rozšířeného modelu

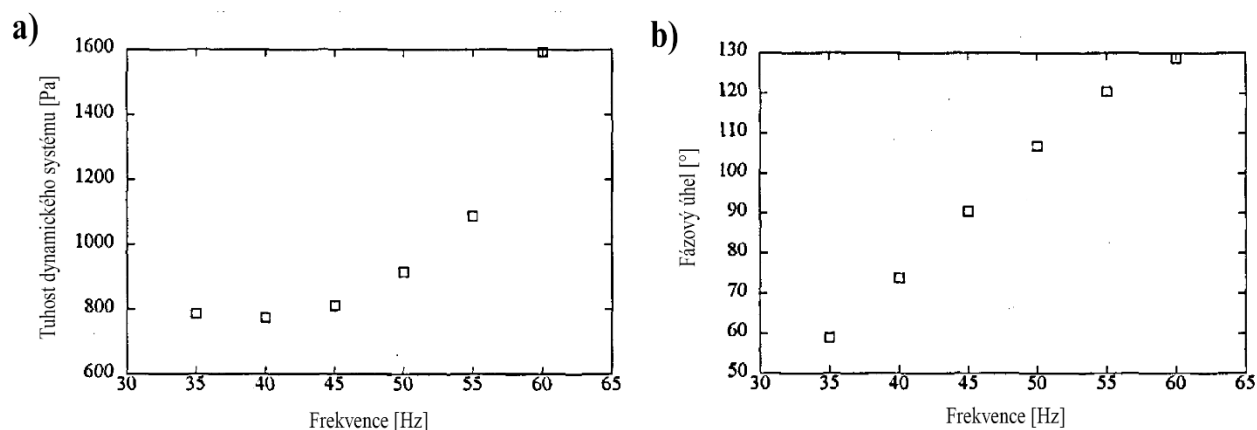
Abych ověřila funkčnost rozšířeného modelu, použila jsem data naměřená Wright v [25] a dosadila jsem je do odvozených rovnic (pro výpočet jsem použila program MatlabR2015b). Parametry přístroje jsou uvedené v Tab. 3. Ostatní parametry byly dopočítány a jsou uvedeny v Tab. 4, přičemž spočítané k_c , D_c a k_2 mají velmi dobrou shodu s [25]. Hodnoty tuhosti dynamického systému a změřeného fázového úhlu v závislosti na frekvenci podle Wright [25] jsou uvedeny na Obr. 26. Pro získání výsledných hodnot k_c a D_c jsem použila frekvence 35 - 55 Hz, neboť se domnívám, že při frekvenci 60 Hz došlo v experimentu provedeném Wright k chybnému naměření síly. Při zahrnutí frekvence 60 Hz do výpočtů pro získání k_c a D_c , vychází při řešení rovnice (45) záporné Q , což fyzikálně není možné.

Tab. 2: Parametry přístroje MTS NANO Indenter XP použitého v experimentu podle Wright (převzato z [25])

Parametr přístroje	Hodnota
Tlumení díky obtékání vzduchu D_m	$2,3 \text{ N}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-1}$
Tuhost pružiny ve snímači k_s	$85 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$
Hmotnost indentačního hrotu m	13 g
Tuhost rámu k_f	$8,1 \cdot 10^6 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$

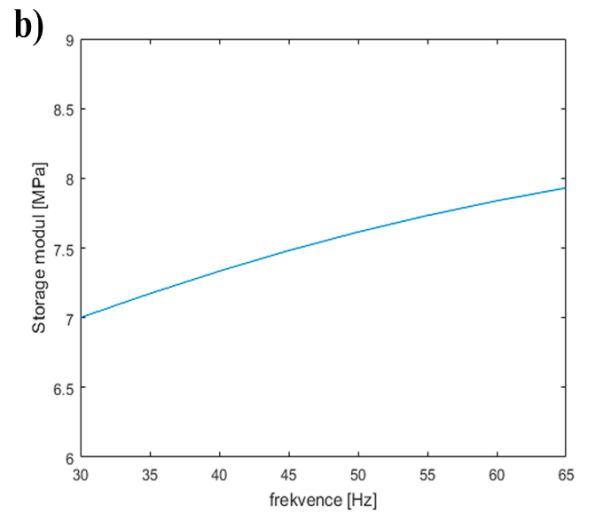
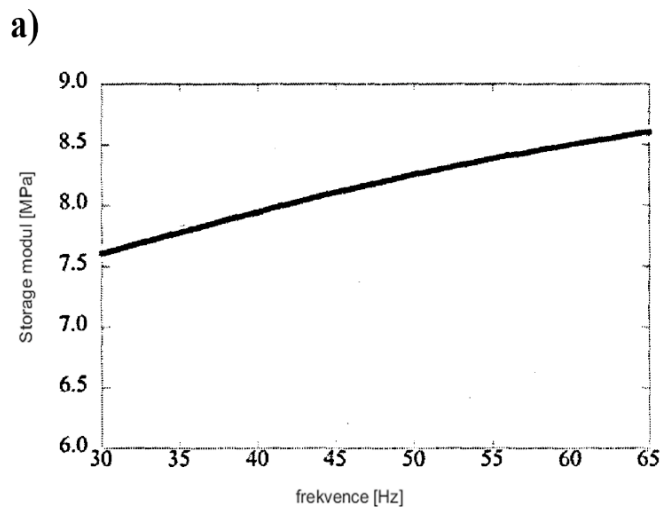
Tab. 3: Dopočítané parametry

Parametr	Hodnota
Tuhost indentačního hrotu k_i	$1,1 \cdot 10^8 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$
Kontaktní tuhost k_c	$1,1 \cdot 10^3 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$
Tlumení vzorku D_c	$13,3 \text{ N}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-1}$
Tuhost viskoelastického elementu k_2	$2,7 \cdot 10^3 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$

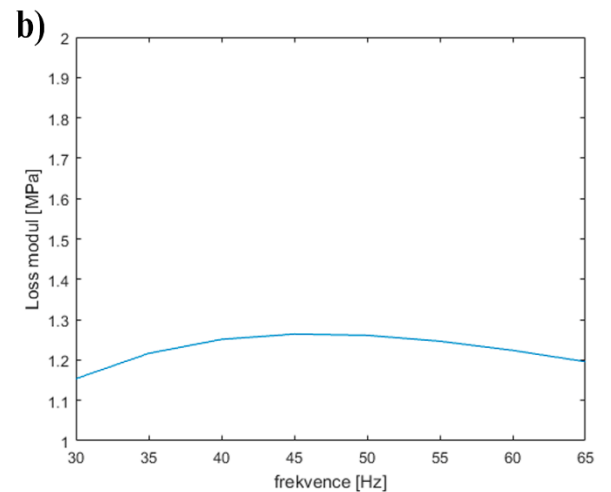
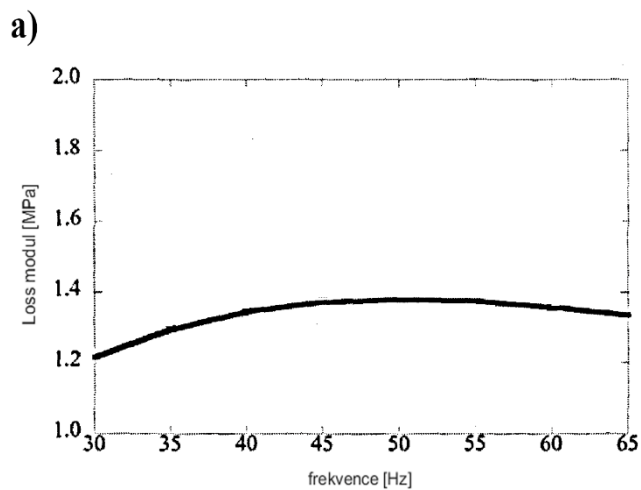


Obr. 26: a) Tuhost dynamického systému a b) fázový úhel v závislosti na frekvenci podle Wright (převzato z [25])

Výsledné storage a loss moduly v závislosti na frekvenci podle Wright [25] jsou ukázány na Obr. 27 a) a Obr. 28 a). Storage a loss moduly získané pro ověření v programu MatlabR2015b jsou na Obr. 27 b) a Obr. 28 b). Jak je vidět, u ověření je dosaženo celkem dobré shody s původním experimentem. Rozdíly jsou zapříčiněny odečítáním hodnot tuhostí dynamického systému a fázových úhlů přímo z grafů uvedených v [25]. Skript z MatlabR2015b tedy považuji za funkční a bude dále použit pro vyhodnocení experimentu, který bude proveden na UHMWPE.



Obr. 27: a) Storage modul v závislosti na frekvenci podle Wright (převzato z [25]), b) Storage modul v závislosti na frekvenci – ověření



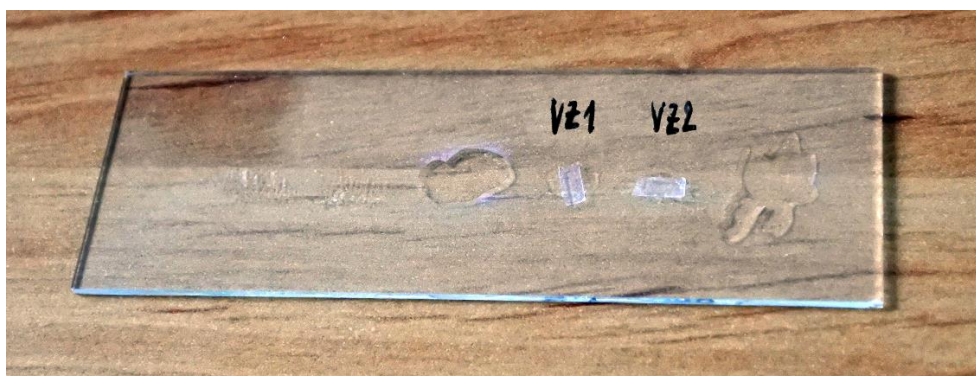
Obr. 28: a) Loss modul v závislosti na frekvenci podle Wright (převzato z [25]), b) Loss modul v závislosti na frekvenci – ověření

7 Experiment

7.1 Příprava vzorků

Pro experimentální měření byl použit standardní medicínální UHMWPE s označením Chirulen 1020 (MediTech, Siegburg, Německo). Tento typ UHMWPE je vyráběn konsolidací z prášku GUR 1020 pomocí technologie lisování. Testovány byly dva vzorky UHMWPE – UHMWPE ozářený 70 kGy a tepelně upravený s označením VZ1 a nemodifikovaný UHMWPE s označením VZ2.

Vzorky pro testování byly připraveny za použití kryotomu Leica CM1850 (Leica Biosystems Nussloch GmbH, Nussloch, Německo), při konstantní teplotě $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pro nemodifikovaný vzorek byl získán histologický řez o tloušťce $45\text{ }\mu\text{m}$ a pro ozářený a tepelně upravený vzorek $60\text{ }\mu\text{m}$. Plocha řezů byla přibližně $2 \times 5\text{ mm}$. Tyto řezy byly následně připevněny na laboratorní sklíčko pomocí lepidla Loctite Super ATTAK Brush On (Henkel AG & Co. KGaA, Düsseldorf, Německo), viz Obr. 29.

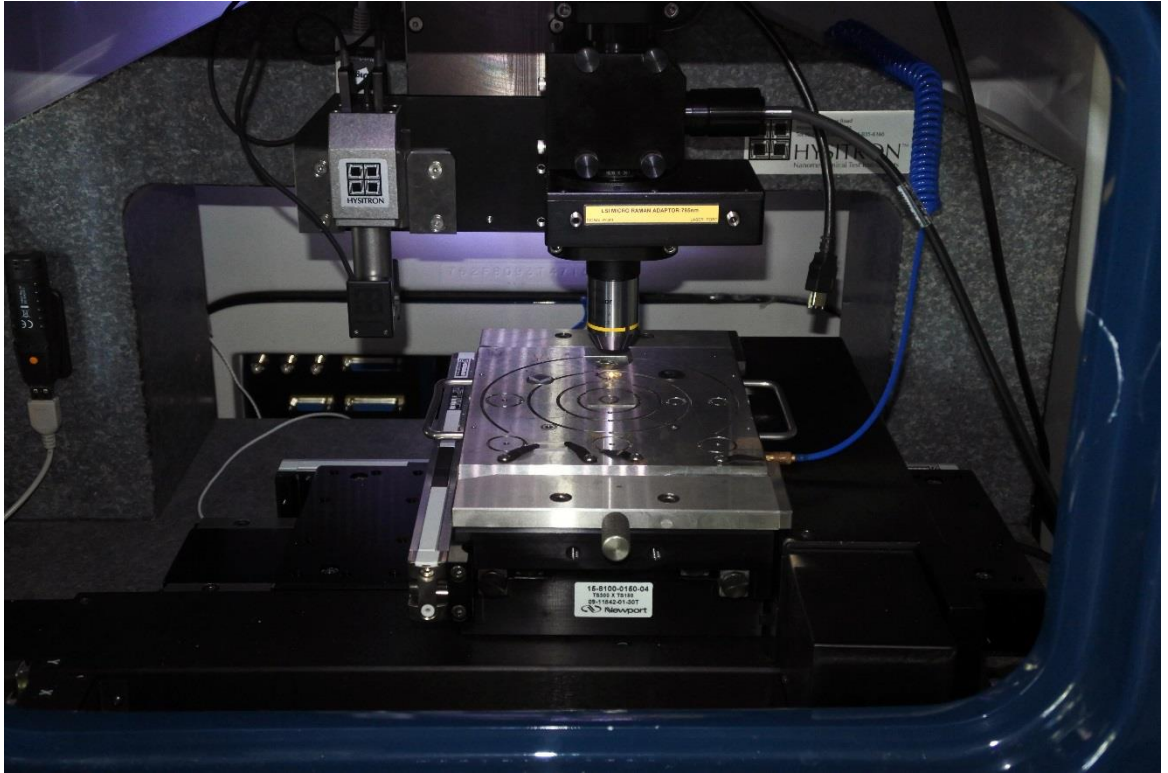


Obr. 29: Sklíčko s připevněnými vzorky UHMWPE: VZ1 - ozářený 70 kGy a tepelně upravený, VZ2 - nemodifikovaný

7.2 Nanoindentace

7.2.1 Měřicí soustava

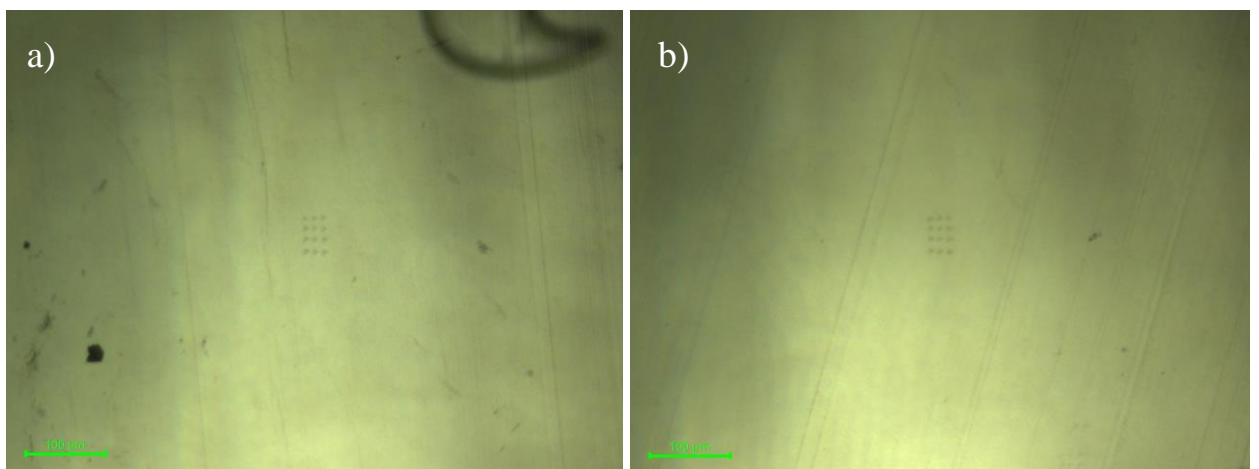
Nanoindentace UHMWPE byla provedena na přístroji TI 950 TriboIndenter™ (Hysitron, Inc., Minneapolis, USA), viz Obr. 30. Laboratorní sklíčko se vzorky bylo připevněno na vakuový stolek. Pro charakterizaci časově závislých mechanických vlastností byla použita měřicí hlava nanoDMA® III (Hysitron, Inc., Minneapolis, USA) s diamantovým hrotem typu Berkovich ($E_i=1140\text{ MPa}$, $\nu_i=0,07$).



Obr. 30: TI 950 TriboIndenter™. Na snímku vidíme laboratorní sklíčko s přilepenými vzorky, které je připevněno na vakuový stolek.

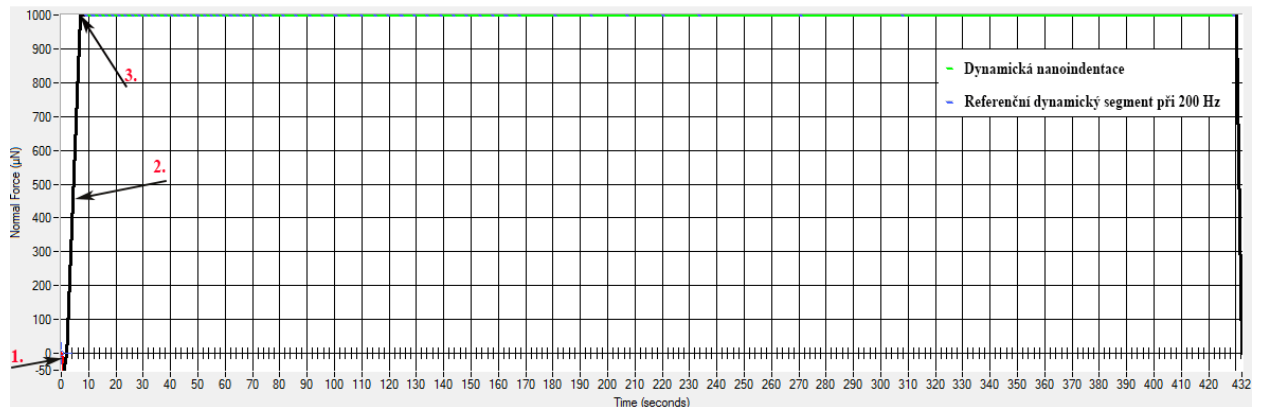
7.2.2 Postup měření

Pozice na vzorcích byly lokalizovány pomocí světelného mikroskopu, který je zabudovaný v nanoindentoru. Na každém vzorku bylo provedeno 12 indentů v matici 3 x 4 se separací 10 μm mezi jednotlivými indenty, viz Obr. 31.



Obr. 31: Snímky pořízené pomocí světelného mikroskopu, který je zabudovaný v nanoindentoru:
a) nemodifikovaný UHMWPE, b) ozářený a tepelně upravený UHMWPE. Uprostřed snímků jsou patrné matice indentů

Indentační funkce byla zvolena v rozsahu frekvencí 1 - 200 Hz s 55 segmenty. Vlastní nanoindentace byla řízena zatěžovací funkcí, která byla nastavena následovně (Obr. 32) – nejprve se zapíchl hrot do vzorku s předepsanou silou 2 μN (vyhledání kontaktu), poté došlo k zatížení vzorku na předepsanou kvazistatickou sílu 1 000 μN za 5 sekund, následoval kvazistatický segment po dobu 2 sekund a poté referenční dynamický segment při 200 Hz. Po referenčním segmentu následovala samotná dynamická nanoindentace při konstantní kvazistatické síle 1 000 μN a dynamické amplitudě síly 10 μN . Vždy při přechodu dynamické nanoindentace na další frekvenci byl zopakován referenční segment při 200 Hz, který slouží k eliminaci vlivu tečení materiálu (měří se modul pružnosti, pokud se před a po dynamické nanoindentaci liší, dojde ke korekci indentační hloubky). Experiment probíhal v módu „open loop“.



Obr. 32: Zatěžovací funkce. **1.** Vyhledání kontaktu s předepsanou silou 2 μN , **2.** zatížení vzorku na předepsanou kvazistatickou sílu 1 000 μN za 5 sekund, **3.** kvazistatický segment po dobu 2 sekund následovaný referenčním dynamickým segmentem při 200 Hz. Poté již vlastní dynamická nanoindentace při konstantní kvazistatické síle 1 000 μN a dynamické amplitudě síly 10 μN . Referenční segment je zopakován vždy při přechodu na další frekvenci.

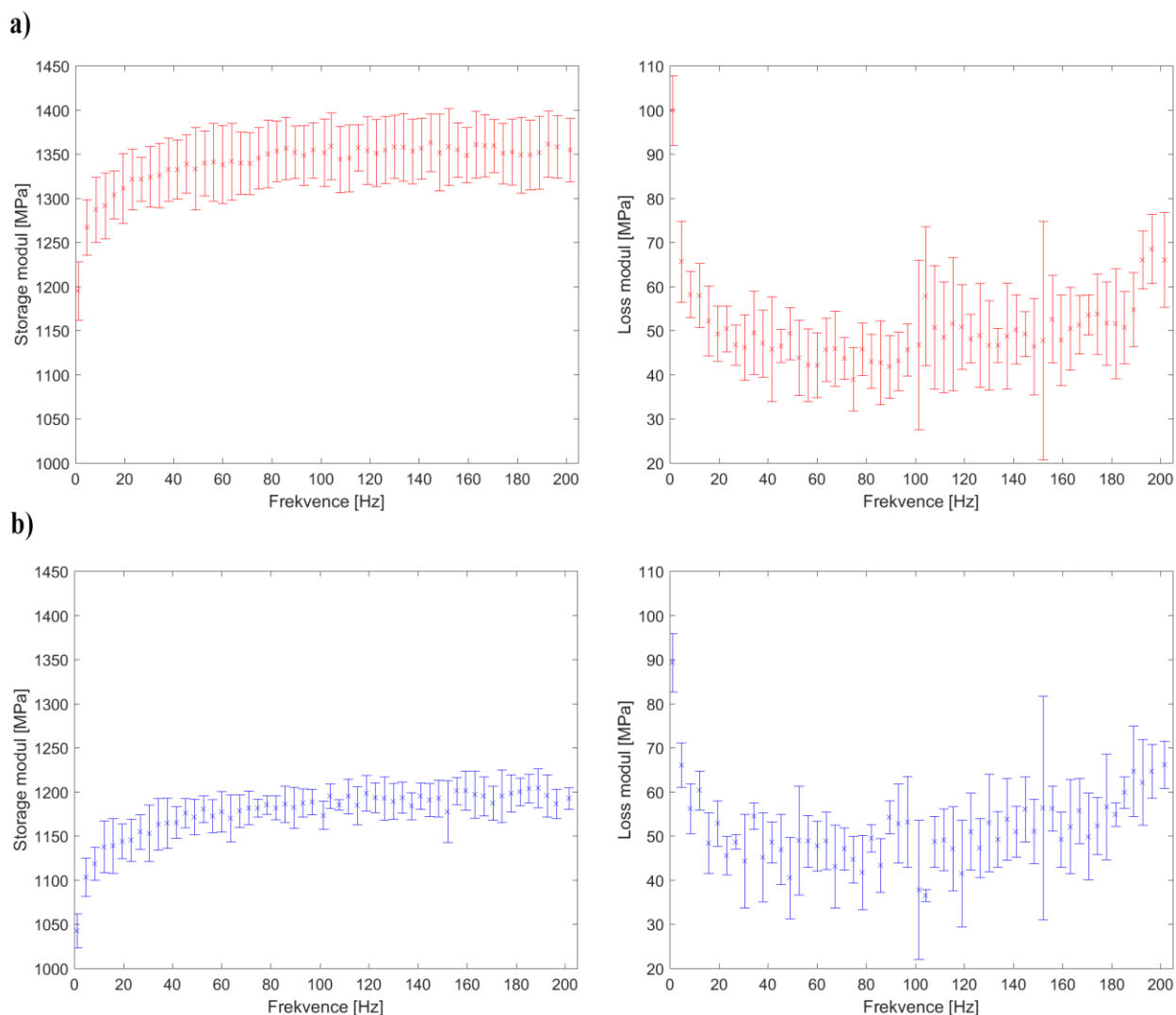
5 Výsledky

Z dvanácti provedených indentů na každém vzorku bylo analyzováno 8 indentů pro vzorek nemodifikovaného UHMWPE a 5 indentů pro vzorek ozářeného a tepelně upraveného UHMWPE (z analýzy byly vyřazeny indenty, jejichž termální drift byl vyšší než 0.05 nm/s). Parametry nanoindentančního přístroje získané z kalibrace jsou uvedeny v Tab. 4.

Tab. 4: Parametry nanoindentančního přístroje TI 950 TriboIndenter™

Parametr přístroje	Hodnota
Tlumení díky obtékání vzduchu D_m	$1,22 \cdot 10^{-1} \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-1}$
Tuhost pružiny ve snímači k_s	$370,87 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$
Hmotnost indentačního hrotu m	523,5 mg
Tuhost rámu k_f	$1,03 \cdot 10^6 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$

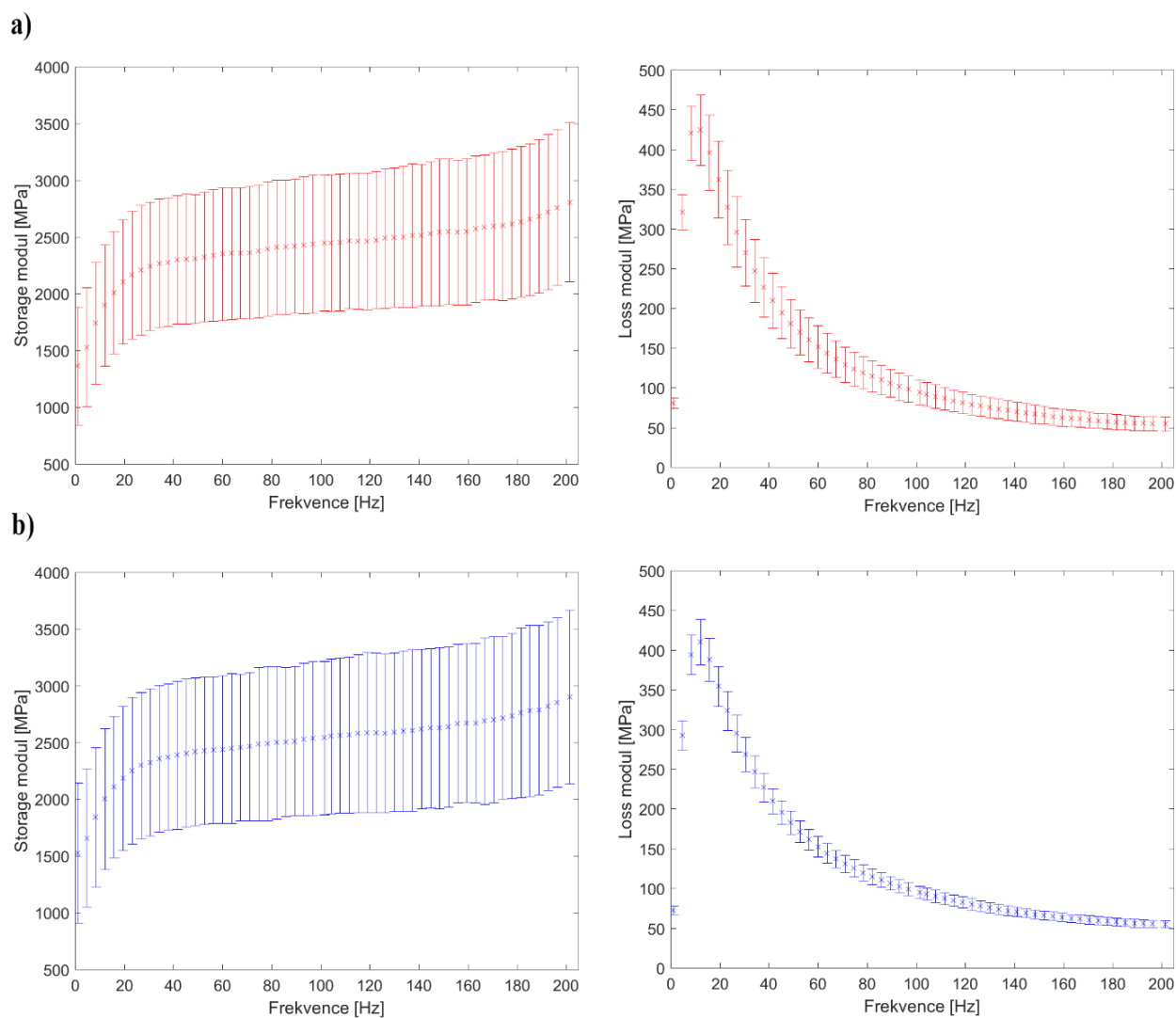
Naměřená data byla nejprve analyzována pomocí konvenčního modelu nanometrické dynamické mechanické analýzy. Výsledné průměrné hodnoty a směrodatné odchylky storage modulu a loss modulu jednotlivých vzorků v závislosti na frekvenci jsou uvedeny na Obr. 33. Hodnoty storage modulu odpovídají tabulkovým hodnotám (modul pružnosti v tahu UHMWPE se uvádí 800 – 1 600 MPa při 23°C [3]). Průměrné hodnoty storage modulu panenského UHMWPE se pohybují od 1 195 MPa do 1 361 MPa a ozářeného a tepelně upraveného UHMWPE od 1 043 MPa do 1 204 MPa, což je zhruba o 12% méně, přičemž hodnoty rostou přibližně do frekvence 45 Hz a poté dojde k ustálení. Průměrné hodnoty loss modulu nemodifikovaného UHMWPE začínají na 100 MPa a upraveného na 90 MPa (frekvence 1 Hz), poté dojde u obou vzorků k poklesu a přibližně při frekvenci 20 Hz k ustálení kolem 48 MPa. Zhruba při frekvenci 170 Hz dojde u loss modulu obou vzorků k opětovnému růstu až do téměř 70 MPa (frekvence 201,5 Hz).



Obr. 33: Průměrné hodnoty a směrodatné odchylky storage modulu E' a loss modulu E'' získané pomocí konvenční nanoDMA v závislosti na frekvenci: a) nemodifikovaný UHMWPE, b) ozářený a tepelně upravený UHMWPE

Na naměřená data byl následně aplikován i rozšířený model nanometrické dynamické mechanické analýzy. Hledané parametry (D_c , k_c a k_2) byly z naměřených dat vypočteny dle Wright [25] následujícím způsobem. Nejprve jsme řešili rovnici (45) pro minimální (1 Hz) a maximální (201,5 Hz) frekvenci pro určení koeficientů P a Q , ty byly dosazeny do (46) a (47) a ty následně do rovnice (40), kterou jsme vyřešili pro střední frekvenci (101,5 Hz) a určili tak koeficient α . P , Q a α byly dále použity k získání D_c a k_1 a tedy k_c a k_2 za pomoci vztahů (46), (47), (48) a (43). D_c , k_c a k_2 byly následně použity k výpočtu storage modulu a loss modulu, jejichž průměrné hodnoty a směrodatné odchylky v závislosti na frekvenci jsou již uvedeny na Obr. 34. Storage moduly získané z rozšířené nanoDMA u obou vzorků značně překračují tabulkové hodnoty - průměrné hodnoty storage modulu panenského UHMWPE se pohybují od 1 364 MPa do 2 807 MPa a ozářeného a tepelně upraveného UHMWPE 1 526 od MPa do 2 899 MPa, přičemž jeho hodnoty u obou vzorků prudce rostou přibližně do frekvence 45 Hz

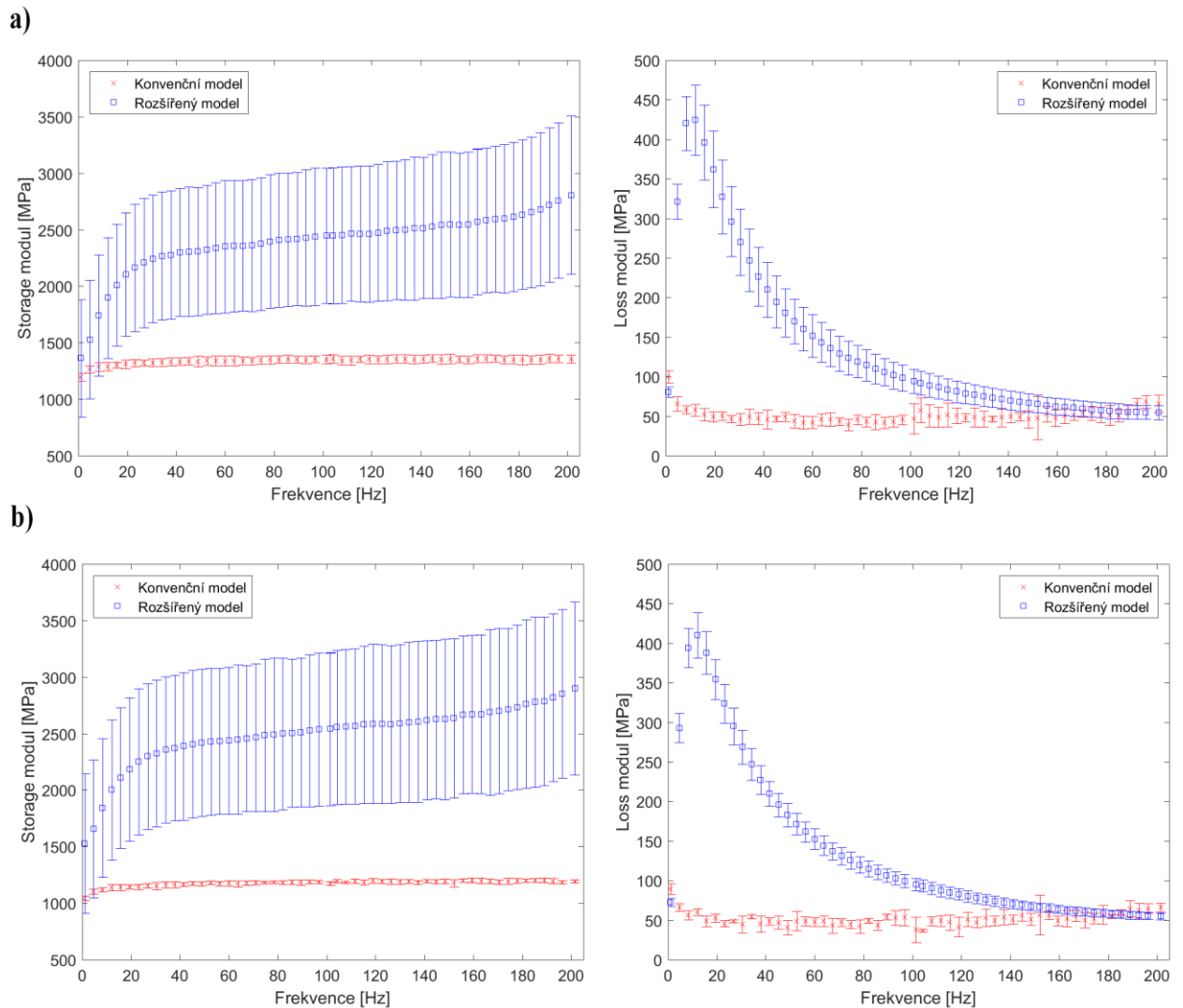
a poté dojde k výraznému zpomalení růstu až do frekvence přibližně 160 Hz, kdy se růst storage modulu opět mírně urychlí. Průměrné hodnoty loss modulu nemodifikovaného UHMWPE začínají na 81 MPa a upraveného na 72 MPa (frekvence 1 Hz), následuje prudký nárůst až na 410 MPa u nemodifikovaného a na 425 MPa u upraveného UHMWPE (frekvence 12 Hz) a poté opět pokles až do 201,5 Hz na hodnotu 55 MPa.



Obr. 34: Průměrné hodnoty a směrodatné odchylky storage modulu E' a loss modulu E'' získané pomocí rozšířené nanoDMA v závislosti na frekvenci: a) nemodifikovaný UHMWPE, b) ozářený a tepelně upravený UHMWPE

6 Diskuze

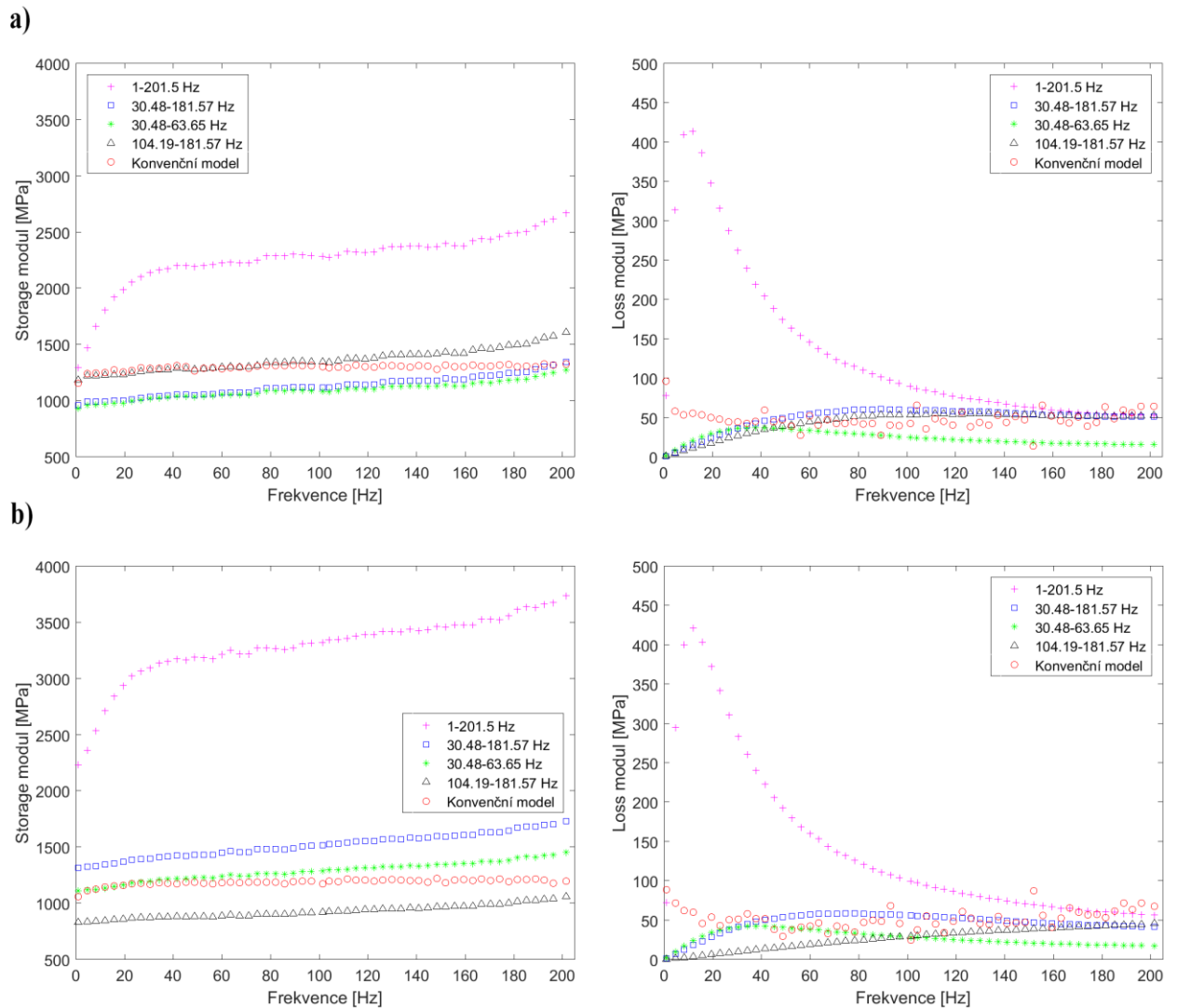
Na Obr. 35 je ukázáno porovnání výsledků získaných z konvenční a rozšířené nanometrické dynamické mechanické analýzy. Storage modul získaný pomocí rozšířeného modelu nanoDMA je oproti storage modulu z konvenční nanoDMA určený s výrazně menší přesností (směrodatné odchylky modulu z konvenční analýzy jsou 25 - 47 MPa u nemodifikovaného UHMWPE a 6 - 35 MPa u upraveného UHMWPE, kdežto směrodatné odchylky modulu z rozšířené analýzy jsou 521 - 701 MPa u nemodifikovaného UHMWPE a 617 - 766 MPa u upraveného UHMWPE). Navíc storage modul z rozšířené nanoDMA je více než dvojnásobkem modulu z konvenční nanoDMA. Storage modul z rozšířené nanoDMA také neodpovídá skutečnosti (na rozdíl od modulu z konvenční nanoDMA), že modul nemodifikovaného UHMWPE by měl být vyšší než ozářeného a tepelně upraveného UHMWPE (viz kap. 3.3 Modifikace UHMWPE). Loss modul získaný pomocí rozšířeného modelu nanoDMA je v počátečních frekvencích několikanásobně vyšší (ve svém maximu až 7krát) než loss modul získaný konvenční analýzou a postupně se k němu přibližuje. Kvůli těmto rozdílům jsme se rozhodli ověřit, zdali můžeme rozšířenou nanoDMA aplikovat v libovolném rozsahu frekvencí nebo platí jen pro určité frekvence (uvážíme-li, že Wright při svém experimentu v [25] analyzovala naměřená data v mnohem menším rozsahu frekvencí - 35-60 Hz).



Obr. 35: Srovnání storage modulů E' a loss modulů E'' získaných pomocí konvenční a rozšířené nanoDMA:

a) nemodifikovaný UHMWPE, b) ozářený a tepelně upravený UHMWPE

Pro získání koeficientů P , Q a α jsme tedy dále použili několik rozsahů frekvencí (30,48 - 181,57 Hz, 30,48 - 63,65 Hz, 104,19 - 181,57 Hz). V tomto případě jsme řešili rovnici (45) vždy pro minimální a maximální frekvenci z daného rozsahu pro určení koeficientů P a Q . Koeficient α jsme následně získali řešením rovnice (40) pro střední frekvenci z daného rozsahu (popořadě 104,19 Hz, 45,22 Hz, 141,04 Hz). Výsledné storage moduly a loss moduly byly poté spočítány pro celý frekvenční rozsah naměřených dat (1 - 201,5 Hz). Porovnání storage modulů a loss modulů získaných aplikováním rozšířeného modelu nanoDMA v jednotlivých frekvenčních rozsazích je spolu s hodnotami získanými z konvenčního modelu ukázáno na vybraném indentu jak pro nemodifikovaný vzorek (Obr. 36 a), tak pro vzorek ozářený a tepelně upravený (Obr. 36 b)).



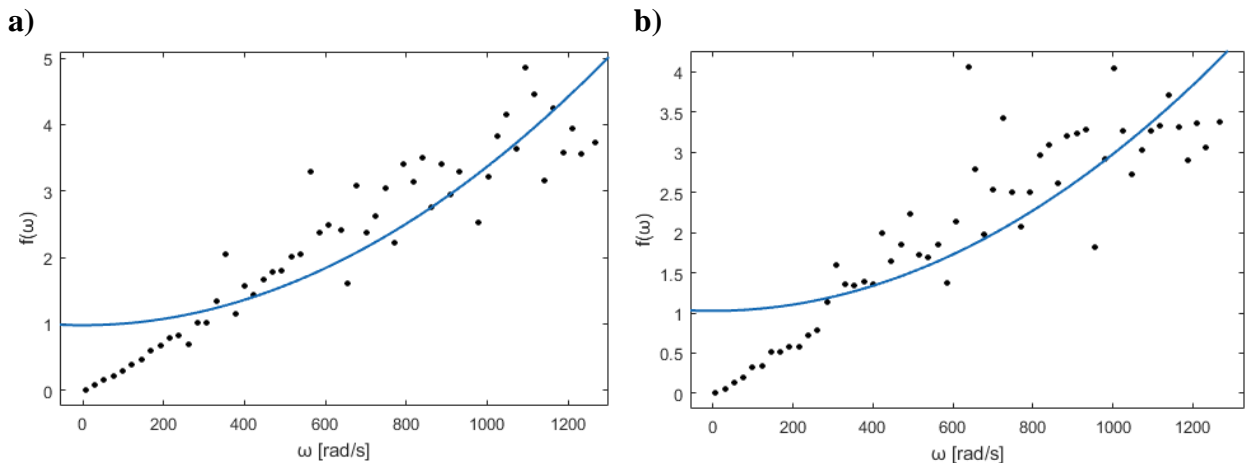
Obr. 36: Storage modulu E' a loss modul E'' vybraných indentů, které byly získané aplikováním rozšířeného modelu nanoDMA v různých frekvenčních rozsazích a porovnání s hodnotami získanými z konvenčního modelu:

a) nedomodifikovaný UHMWPE, b) ozářený a tepelně upravený UHMWPE

Z Obr. 36 je již dobře viditelné zpřesnění, které poskytuje rozšířený model nanoDMA oproti konvenční analýze v popisu zrát energie způsobených vnitřním tlumením materiálu. V případě použití rozšířeného modelu získáme pro loss modul trend, který se pro nízké frekvence blíží nule (ten by měl odpovídat skutečnému chování materiálu, konvenční model má tyto hodnoty nadhodnocené). Nicméně hodnoty storage i loss modulu získaných z různých rozsahů frekvencí pomocí analýzy popsané v kap. 6.2 Rozšířený model se značně liší a nelze proto říci, že by tento postup platil obecně a vzhledem k rozdílnosti modulů z jednotlivých frekvenčních rozsahů i mezi jednotlivými indenty (porovnání viz Příloha B) nelze ani říci, že by se mohl uplatnit alespoň v určitém rozsahu frekvencí. Z těchto důvodů jsme se proto rozhodli získat parametry P a Q proložení levé strany rovnice (44), neboli $f(\omega)$, kvadratickou funkcí podle rovnice (45), čímž

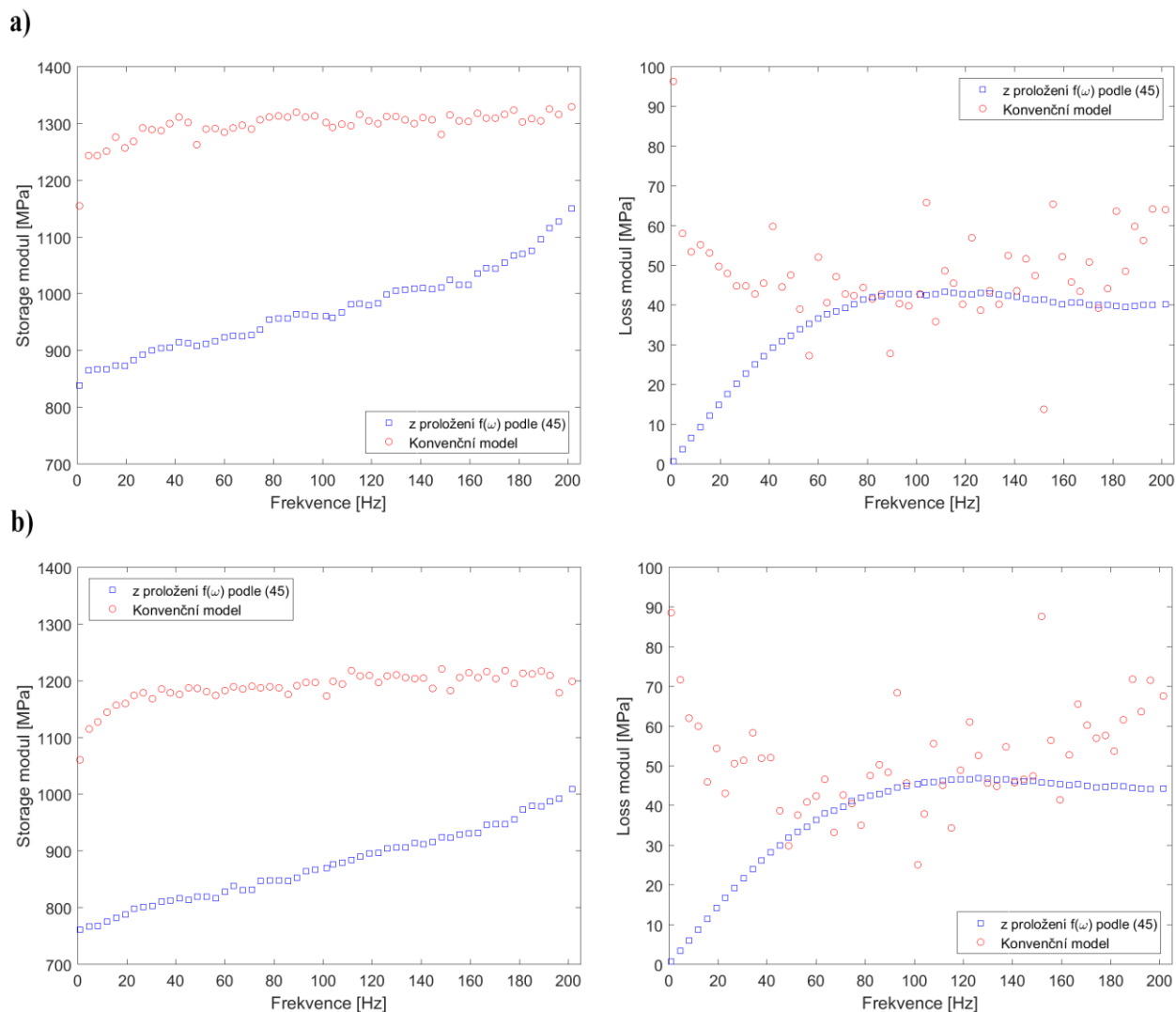
jsme chtěli ověřit předpoklad Wright [25], že P a Q jsou konstanty. Pro proložení $f(\omega)$ byl použit program MatlabR2015b.

Nejprve bylo proložení podle rovnice (45) aplikováno na celý frekvenční rozsah (1 - 201,5 Hz), viz Obr. 37. Hodnoty α byly v tomto případě spočítány pro všechny frekvence a pro další výpočty byla použita jejich průměrná hodnota a to z důvodu, že α určené pouze při jedné střední frekvenci může být zatíženo velkou statistickou chybou. Výsledné storage a loss moduly a jejich porovnání s moduly z konvenčního modelu jsou ukázány na Obr. 38.



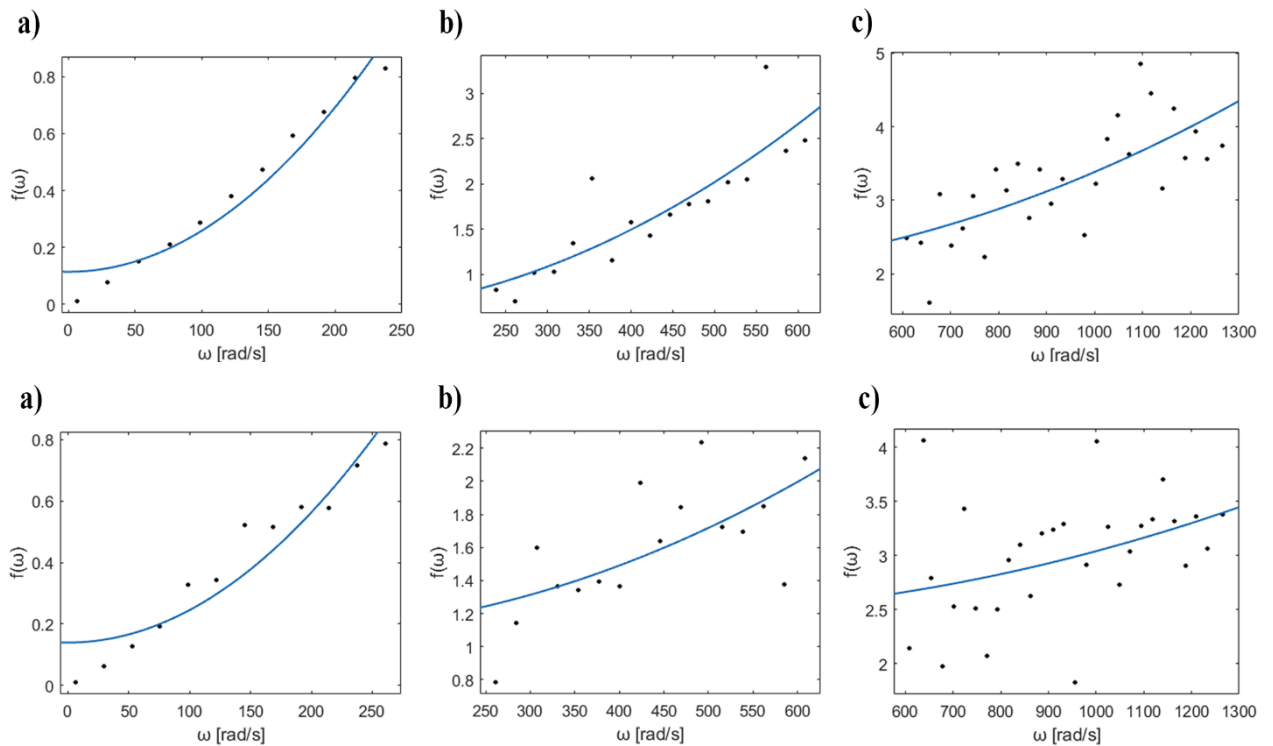
Obr. 37: Proložení $f(\omega)$ vybraných indentů kvadratickou funkcí, získané pomocí programu MatlabR2015b: a) nemodifikovaný UHMWPE s přesností proložení 78,1 %, b) ozářený a tepelně upravený UHMWPE s přesností proložení 67,75 %

V případě proložení levé strany rovnice (44) kvadratickou funkcí podle (45) jsme tedy dosáhli již přesnějších výsledků, avšak při tomto postupu narážíme na problém, že dosažené proložení je s přesností 68% pro nemodifikovaný vzorek UHMWPE a 78% pro ozářený a tepelně upravený vzorek UHMWPE (viz Obr. 37). Z Obr. 38 můžeme vidět, že získané hodnoty storage modulu nemodifikovaného UHMWPE jsou již vyšší než ozářeného a tepelně upraveného UHMWPE, a to zhruba o 13%, nicméně jsou příliš nízké. Z toho se již dá usoudit, že P a Q v tomto případě konstantní nejsou, že tedy předpoklad Wright v [25] neplatí obecně.



Obr. 38: Storage modulu E' a loss modul E'' vybraných indentů, které byly vypočítané z parametrů získaných proložením $f(\omega)$ podle vztahu (45) a porovnání s hodnotami získanými z konvenčního modelu: a) nemodifikovaný UHMWPE, b) ozářený a tepelně upravený UHMWPE

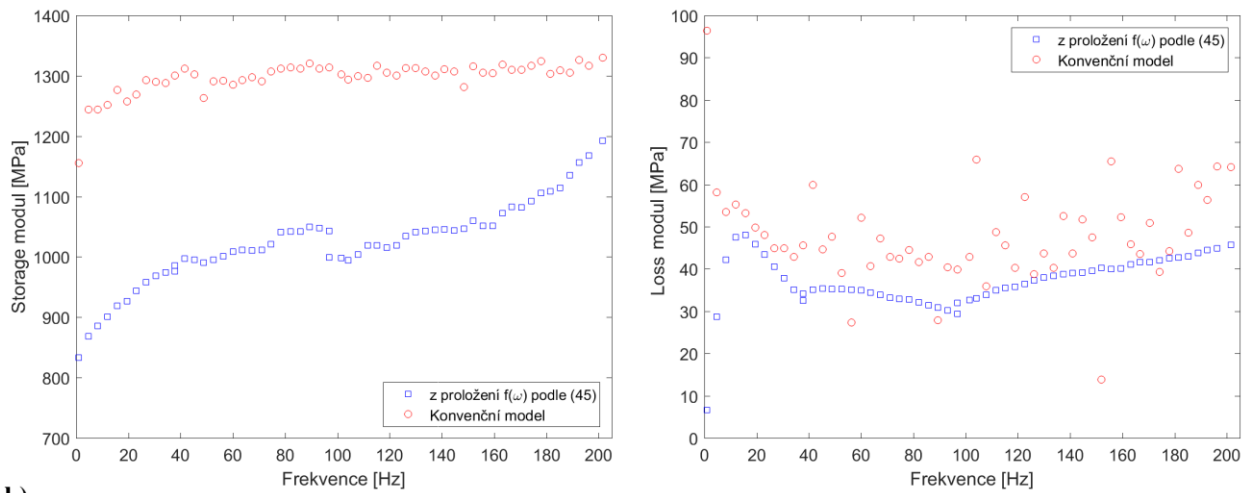
Dále jsme proto proložení $f(\omega)$ kvadratickou funkcí podle (45) provedli ještě po částech ve třech frekvenčních rozsazích vybraných podle měnícího se trendu $f(\omega)$ (1 - 37,85 Hz, 37,85 - 96,81 Hz, 96,81 - 201,5 Hz pro nemodifikovaný vzorek a 1 - 41,54 Hz, 41,54 - 96,81 Hz, 96,81 - 201,5 Hz pro vzorek ozářený a tepelně upravený), viz Obr. 39. Tentokrát byla použita průměrná hodnota α vždy z daného rozsahu. Výsledné storage a loss moduly a jejich porovnání s konvenčním modelem jsou ukázány na Obr. 40.



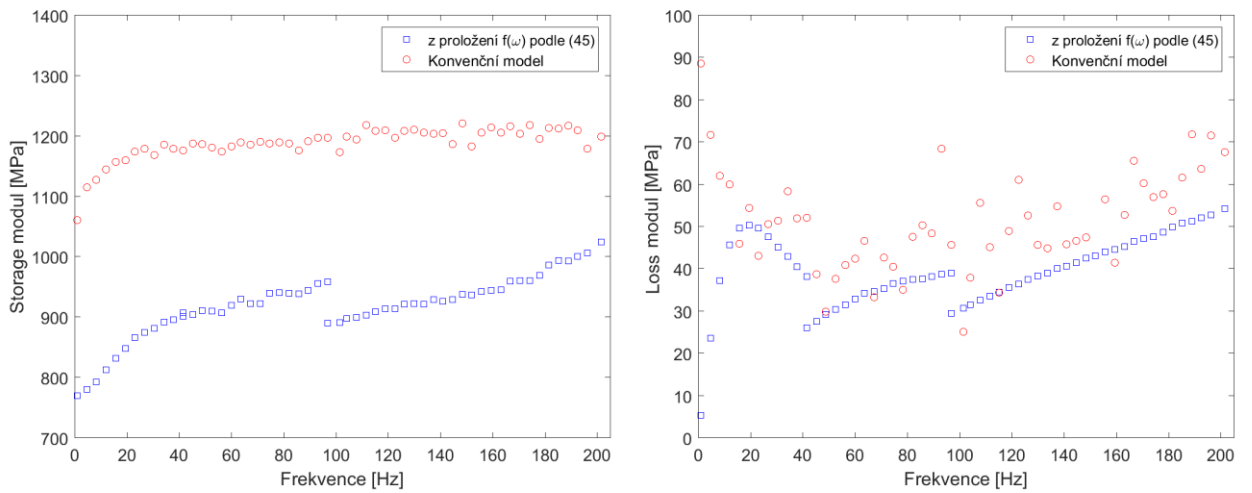
Obr. 39: Proložení $f(\omega)$ vybraných indentů kvadratickou funkcí po částech, získané pomocí programu MatlabR2015b. Nahoře - nemodifikovaný UHMWPE: a) 1 - 37,85 Hz s přesností 89,47 %, b) 37,85 - 96,8 Hz s přesností 75,53 %, c) 96,81 - 201,5 Hz s přesností 51,95 %. Dole – ozářený tepelně upravený UHMWPE: a) 1 - 41,54 Hz s přesností 95,62 %, b) 41,54 - 96,81 Hz s přesností 41,82 %, c) 96,81 - 201,5 Hz s přesností 15,27 %

Jak můžeme vidět na Obr. 40, loss modul získaný pomocí proložení $f(\omega)$ podle (45) kopíruje trend loss modulu získaného z konvenční analýzy (až na počáteční frekvence, kdy je loss modul z konvenčního modelu nadhodnocený), přičemž je o 15 – 20 % nižší, ale výsledky storage modulu jsou opět příliš nízké. Také zde narážíme na problém, kdy s rostoucí frekvencí klesá přesnost proložení $f(\omega)$, viz Obr. 39, a tedy i přesnost získaných výsledků. Nicméně trendy storage modulu i loss modulu se v různých frekvenčních rozsazích mění a tímto se nám potvrdilo, že předpoklad Wright v [25], že hodnoty P a Q jsou konstanty, je v našem případě neplatný.

a)



b)



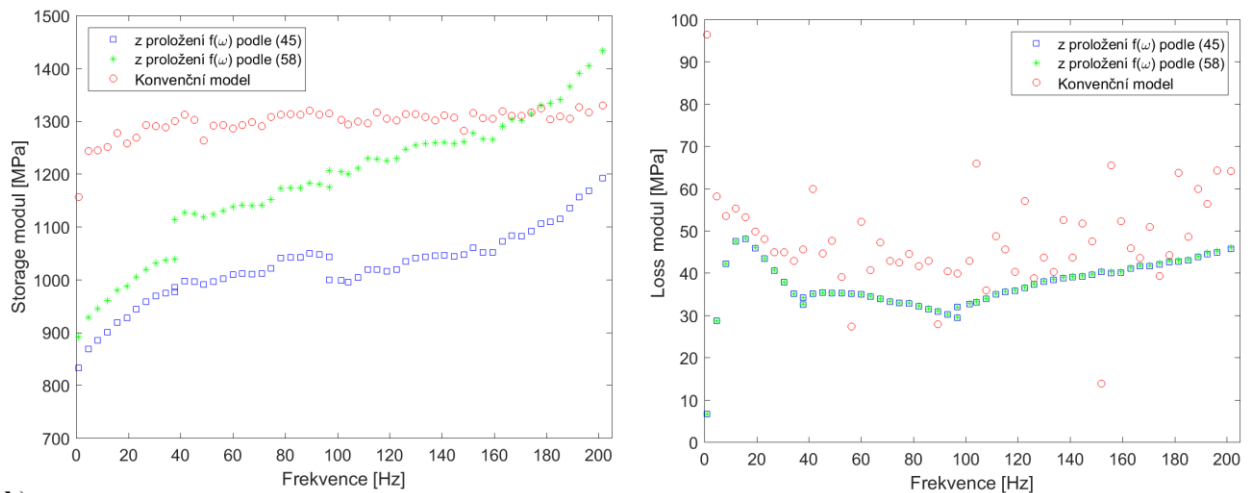
Obr. 40: Storage modul E' a loss modul E'' vybraných indentů, které byly vypočítané z parametrů získaných proložení $f(\omega)$ po částech podle vztahu (45) a porovnání s hodnotami získanými z konvenčního modelu:
a) nemodifikovaný UHMWPE, b) ozářený a tepelně upravený UHMWPE

Na základě těchto zjištění, jsme se na závěr rozhodli ještě proložit $f(\omega)$ po částech kvadratickou funkcí kterou získáme pokud $f(\omega)$ vyjádříme přímo z rovnice (42), tedy

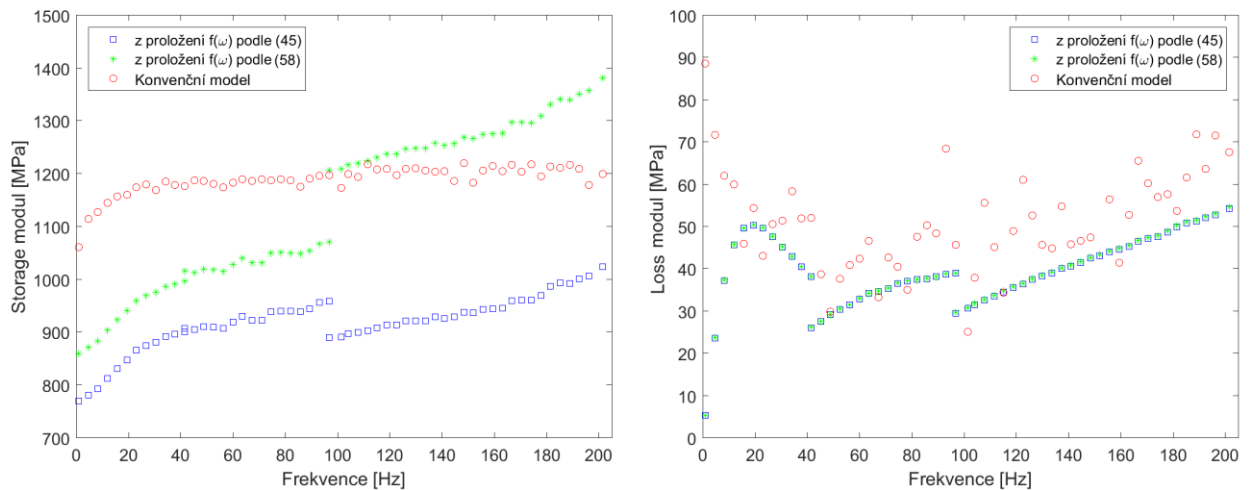
$$f(\omega) = \frac{(k_1 + k_2)^2}{D_c \cdot k_1^2} + \frac{D_c}{k_1^2} \omega^2. \quad (58)$$

Výsledné storage a loss moduly získané z parametrů tohoto proložení (tj. D_c , k_1 , k_2) a jejich porovnání s moduly z parametrů proložení $f(\omega)$ podle (45) a s moduly z konvenčního modelu jsou ukázány na Obr. 41.

a)



b)



Obr. 41: Storage modul E' a loss modul E'' vybraných indentů, které byly vypočítané z parametrů získaných proložení $f(\omega)$ po částech podle vztahu (58) a porovnání s hodnotami získanými z parametrů získaných proložení podle vztahu (45) a s hodnotami získanými z konvenčního modelu: a) nemodifikovaný UHMWPE, b) ozářený a tepelně upravený UHMWPE

Jak je vidět na Obr. 41, z parametrů získaných proložení podle (58) jsme již získali přesnější výsledky, avšak s klesající přesností proložení velmi záleží na počátečním odhadu parametrů. Zajímavé je, že hodnoty loss modulu získané proložení $f(\omega)$ podle (45) a (58) jsou v podstatě shodné.

Optimálním přístupem k použití rozšířeného modelu je tedy nejspíše proložení levé strany rovnice (44) - $f(\omega)$ kvadratickou funkcí podle (58) a to zvláště pro vybrané rozsahy frekvencí vhodně zvolené podle průběhu $f(\omega)$, je však nutné vzít v úvahu možné nepřesnosti vznikající proložení naměřených dat funkcí.

Hlavním úskalím rozšířeného modelu nanoDMA tedy je, že vždy alespoň v určitém úseku musíme předpokládat konstantní D_c , k_1 a k_2 , oproti konvenční analýze, kdy potřebnou tuhost k_c

a tlumení D_c určíme diskrétně pro každou frekvenci. Na druhou stranu, jak můžeme vidět výše, poskytuje rozšířený model značné zpřesnění loss modulu v počátečních frekvencích, kdy se pro nízké frekvence blíží nule a měl by proto odpovídat skutečnému chování materiálu.

10 Závěr

Cílem této práce bylo aplikovat rozšířený model nanometrické dynamické mechanické analýzy na naměřená data při vyšetřování mikromechanických vlastností UHMWPE.

V teoretické části jsme se zabývali popisem struktury a mechanických vlastností UHMWPE, jeho výrobou a modifikacemi. Byl rozebrán pojem viskoelasticitu a prezentovány základní reologické modely používané pro popis chování viskoelastických látek a byla provedena rešerše nanoindentace viskoelastických materiálů. Dále byl vysvětlen princip nanometrické dynamické mechanické analýzy a byl představen konvenční a rozšířený model používaný pro vyhodnocení naměřených dat.

Praktická část obsahuje popis experimentálního měření a to včetně přípravy vzorků a popisu měřicí soustavy. Testovány byly dva vzorky UHMWPE (panenský a modifikovaný).

Naměřená data byla nejprve analyzována pomocí konvenčního modelu a poté byl aplikován rozšířený model nanoDMA. Vzhledem k velkým rozdílům mezi výsledky získanými z jednotlivých modelů, jsme se rozhodli aplikovat rozšířenou nanoDMA v několika rozsazích frekvencí a ověřit tak, zda rozšířený model neplatí jen v určitém frekvenčním rozsahu. Avšak výsledky získané pomocí rozšířené analýzy z různých rozsahů frekvencí se opět velmi lišily. Proto jsme přistoupili k řešení pomocí proložení levé strany rovnice (44), neboli $f(\omega)$, kvadratickou funkcí podle rovnice (45), čímž jsme chtěli ověřit předpoklad Wright [25], že P a Q jsou konstanty. Výsledky získané tímto způsobem byly již přesnější, nicméně storage modul byl příliš nízký. Toto proložení jsme tedy provedli ještě po částech ve třech frekvenčních rozsazích vybraných podle měnícího se trendu $f(\omega)$. V tomto případě jsme značné zpřesnění zaznamenali hlavně u loss modulu, storage modul z proložení po částech byl opět příliš nízký. Nicméně vzhledem k tomu, že trendy storage modulu i loss modulu se v různých frekvenčních rozsazích měnily, došli jsme k závěru, že předpoklad konstantních koeficientů P a Q (dle Wright [25]), je v našem případě neplatný.

Na základě těchto zjištění jsme navrhli optimální přístup k použití rozšířeného modelu, kdy jsme proložili $f(\omega)$ po částech kvadratickou funkcí podle (58), s parametry proložení D_c , k_1 a k_2 , a to zvláště pro vybrané rozsahy frekvencí vhodně zvolené podle průběhu $f(\omega)$. Při tomto postupu však musíme vzít v úvahu, že s rostoucí frekvencí zatěžování klesá přesnost proložení a velmi tedy záleží na počátečním odhadu parametrů, čímž klesá i přesnost získaných výsledků.

Jako další postup by bylo vhodné zaměřit se na proměření širokého spektra materiálů s různými viskoelastickými vlastnostmi, abychom mohli vytyčit oblast platnosti řešení rozšířeného

modelu dle Wright [25]. Případně, při použití řešení pomocí proložení funkce $f(\omega)$, by bylo žádoucí pro vyšší frekvence zvážit přidání dalších členů do použitého reologického modelu.

Seznam použité literatury

- [1] ŠLOUF, M., VACKOVÁ, T., NEVORALOVÁ, M., MIKEŠOVÁ, J., DYBAL, J., PILAŘ, J., ZHIGUNOV, A., KOTEK, J., KREDATUSOVÁ, J., FULÍN, P. Ultravysokomolekulární polyethylen pro kloubní náhrady se zvýšenou životností. *Chemické listy*. [online] 107, p. 783-790, 2013 [cit. 28. 3. 2017]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2013_10_783-790.pdf
- [2] POKORNÝ, D., ŠLOUF, M., FULÍN, P. Současné poznatky o vlivu technologie výroby a sterilizace na strukturu, vlastnosti a životnost UHMWPE v kloubních náhradách. *ACTA CHIRURGIAE ORTHOPAEDICAE ET TRAUMATOLOGIAE ČECHOSL.* [online] 79, p. 213 – 221, 2012 [cit. 28. 3. 2017]. Dostupné z: http://www.achot.cz/dwnld/achot_2012_3_213_221.pdf
- [3] KURTZ, S. M. *The UHMWPE handbook: ultra-high molecular weight polyethylene in total joint replacement*. Oxford: Elsevier Academic Press, 2004. ISBN: 978-0-12-429851-4
- [4] MEDRAJ, M. *Materials Science*, Lecture 20 - Polymers II [online] 2012 [cit. 22. 4. 2017]. Dostupné z: http://users.encs.concordia.ca/~mmedraj/mech221/lecture_20.pdf
- [5] ZHANG, Y., JAR, P.-Y. B. Characterization of damage development in semi-crystalline polymers. In: *Polymer science: research advances, practical applications and educational aspects*. [online] Publisher: Formatex Research Center, Editors: A. Méndez-Vilas & A. Solano-Martín, 2016 [cit. 23. 4. 2017], pp. 121-130. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/304929533_Characterization_of_damage_development_in_semi-crystalline_polymers
- [6] ŠLOUF, M., FENCL, J., POKORNÝ, D., FULÍN, P. Nové typy a generace UHMWPE pro kloubní náhrady. *Ortopedie*. [online] 7 (1), p. 23-27, 2013 [cit. 2. 4. 2017]. Dostupné z: http://kramerius.medvik.cz/search/nimg/IMG_FULL/uuid:1a45705e-69cc-11e3-93fe-d485646517a0#page=1
- [7] NOVOTNÝ, C. *Viscoelasticita*. [online] 23. 4. 2010 [cit. 11. 12. 2016]. Dostupné z: <http://mechanika.fs.cvut.cz/content/files/PC/Viskoelasticita.pdf>
- [8] VAŠINA, M. *Studium tlumících vlastností materiálu*. (zkrácená verze habilitační práce) [online] Brno: FSI VUT, 2009 [cit. 14. 4. 2017]. 24 s., ISBN 978-80-214-3848-4. Dostupné z: <http://www.vutium.vutbr.cz/tituly/pdf/ukazka/978-80-214-3848-4.pdf>
- [9] ÖZKAYA, N., NORDIN, M., GOLDSHEYDER, D., LEGER, D. Mechanical Properties of Biological Tissues [online]. In: *Fundamentals of Biomechanics: Equilibrium, Motion, and Deformation*. 3rd ed. New York: Springer Science + Business

- Media, LLC, 2012 [cit. 14. 4. 2017]. ISBN 978-1-4614-1149-9. Dostupné z: <http://courses.washington.edu/bioen520/notes/Viscoelasticity.pdf>
- [10] DANIEL, M. *Tkáňové inženýrství*. [online] 2013 [cit. 14. 4. 2017]. Dostupné z: http://www.fbmi.cvut.cz/files/nodes/612/public/Daniel_FBMI_2013.pdf
- [11] ĎOUBAL, S., KLEMERA, P., ĎOUBAL, J. *Viskoelasticita - teorie, měření, aplikace* [online]. 2014 [cit. 14. 4. 2017]. Dostupné z: <https://www.viskoelasticita.cz/inpage/monografie/>
- [12] MAREŠ, T. *Reologické modely měkkých tkání*. [online] 2007 [cit. 26. 4. 2017]. Dostupné z: <http://users.fs.cvut.cz/tomas.mares/rheology.pdf>
- [13] FISCHER-CRIPPS, A. C. *A simple phenomenological approach to nanoindentation creep. Materials Science and Engineering: A*. 385(1), p. 74-82, 2004.
- [14] SHEPHERD, T. N., ZHANG, J., OVAERT, T. C., ROEDER, R. K., NIEBUR, G. L. Direct comparison of nanoindentation and macroscopic measurements of bone viscoelasticity. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 4(8), p. 2055–2062, 2011.
- [15] SADR, A., SHIMADA, Y., LU, H., TAGAMI, J., The viscoelastic behavior of dental adhesives: A nanoindentation study. *Dental materials*. 25(1), p. 13-19, 2009.
- [16] MENČÍK, J., HE, L. H., SWAIN, M. V. Determination of viscoelastic–plastic material parameters of biomaterials by instrumented indentation. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*. 2(4), p. 318-325, 2009.
- [17] DAPHALAPURKAR, N. P., DAI, C., GAN, R. Z., LU, H. Characterization of the linearly viscoelastic behavior of human tympanic membrane by nanoindentation. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*. 2(1), p. 82-92, 2009.
- [18] HERBERT, E. G., OLIVER, W. C., PHARR, G. M. Nanoindentation and the dynamic characterization of viscoelastic solids. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 41(7), 074021, 2008.
- [19] FRANKE, O., GÖKEN, M., MEYERS, M. A., DURST, K., HODGE, A. M. Dynamic nanoindentation of articular porcine cartilage. *Materials Science and Engineering: C*. 31(4), p. 789-795, 2011.
- [20] PARK, K., MISHRA, S., LEWIS, G., LOSBY, J., FAN, Z., PARK, J. B. Quasi-static and dynamic nanoindentation studies on highly crosslinked ultra-high-molecular-weight polyethylene. *Biomaterials*. 25(12), p. 2427-2436, 2004.

- [21] NAYAR, V. T., WEILAND, J. D., NELSON, C. S., HODGE, A. M. Elastic and viscoelastic characterization of agar. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*. 7, p. 60-68, 2012.
- [22] ODEGARD, G. M., GATES, T. S., & HERRING, H. M. Characterization of viscoelastic properties of polymeric materials through nanoindentation. *Experimental Mechanics*. 45(2), p. 130-136, 2005.
- [23] HAY, J., HERBERT, E. (2013). Measuring the complex modulus of polymers by instrumented indentation testing. *Experimental Techniques*. 37(3), p. 55-61, 2013.
- [24] ASIF, S. A. S., WAHL, K. J., COLTON, R. J. Nanoindentation and contact stiffness measurement using force modulation with a capacitive load-displacement transducer. *Review of Scientific Instruments*, vol. 70, p. 2408-2413, 1999.
- [25] WRIGHT, W. J., MALONEY, A. R., NIX, W. D. An improved analysis for viscoelastic damping in dynamic nanoindentation. *International Journal of Surface Science and Engineering*, vol. 16, p. 274-292, 2007.
- [26] ŠEPITKA, J. *Vyšetřování mikromechanických vlastností biologických materiálů*. Prezentováno v rámci předmětu: Projekt III, FS ČVUT, Praha, 2016.
- [27] OLIVER, W. C., PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*. Vol. 7, No. 6, p. 1564-1583, 1992. ISSN 2044-5326.

Seznam příloh

Příloha A: Skript z MatlabR2015b použitý pro výpočet podle rozšířeného modelu nanoDMA

Příloha B: Výsledky získané aplikováním rozšířeného modelu nanoDMA v různých frekvenčních rozsazích pro jednotlivé indenty

Příloha C: CD s elektronickou podobou práce

Příloha A: Skript z MatlabR2015b použitý pro výpočet podle rozšířeného modelu nanoDMA

```
close all;
clear all;
clc;

% PARAMETRY MEŘÍČÍHO PŘÍSTROJE
Dm=1.22*10^-1; % N*s/m, tlumení díky obtekaní ve snímači
ks=370.87; % N/m, tuhost pružiny ve snímači
kf=1.0286*10^6; % N/m, tuhost rámu
m=523.5*10^-6; % kg, hmotnost indentoru

Ei=1140*10^9; % Pa, modul pružnosti indentoru
vi=0.07; % Poisonovo číslo indentoru

%PARAMETRY Z EXPERIMENTU
v=0.46; % Poisonovo číslo vzorku

%Načtení dat z excelu
filename='data_VZ1.xlsx'; sheet = 1;

%Aplituda posunutí
u00Range='Q4:Q58';
u00=xlsread(filename,sheet,u00Range)*10^-9; %m
u0=u00(end:-1:1); %(srovnání podle frekvence od nejmenší po největší)

%Silova amplituda
F00Range='U4:U58';
F00=xlsread(filename,sheet,F00Range)*10^-6; %N
F0=F00(end:-1:1);

%Kontaktní plocha
Ac0Range='BI4:BI58';
Ac0=xlsread(filename,sheet,Ac0Range)*10^-18; % m^2
Ac=Ac0(end:-1:1);

%Tuhost indentoru
for i=1:length(Ac);
    ki(i)=((2*Ei)/(1-vi^2))*sqrt(Ac(i)/pi); % N/m
end

%Frekvence
f0Range = 'O4:O58';
f0=xlsread(filename,sheet,f0Range);
f=f0(end:-1:1); %Hz

omega=2*pi*f; % rad/s

%Fázové úhly
fi0Range='S4:S58';
fi0=abs(xlsread(filename,sheet,fi0Range)); % °
fi=fi0(end:-1:1);

%dynamické tuhosti
for i=1:length(F0);
    DS(i)=F0(i)/u0(i); %N/m
end
```

```

%MINIMÁLNÍ, MAXIMÁLNÍ A STŘEDNÍ HODNOTY
omega_min=omega(1); % rad/s
omega_max=omega(length(omega)); % rad/s
omega_str=omega(length(omega)/2+0.5); % rad/s

fi_min=fi(1); % °
fi_max=fi(length(fi)); % °
fi_str=fi(length(fi)/2+0.5); % °

DS_min=DS(1); % N/m
DS_max=DS(length(DS)); % N/m

%URČENÍ P A Q
%f(omega_min)
fce_min=1/(DS_min*(1/(omega_min*cscd(fi_min)))-Dm);

%f(omega_max)
fce_max=1/(DS_max*(1/(omega_max*cscd(fi_max)))-Dm);

O=[1 omega_min^2;
    1 omega_max^2];
b=[fce_min;fce_max];
x=O^-1*b;
P=x(1,1);
Q=x(2,1);

%URČENÍ ALPHA
syms alpha

Dc=((1+alpha)^2)/P;
k1=(1+alpha)/sqrt(P*Q);
k2=alpha*k1;

A=((k1+ks)/(k1+k2))*Dc+Dm;
B=Dc/(k1+k2);
G=((k1*k2)/(k1+k2))+ks;
H=(Dc*Dm)/(k1+k2);

g=vpa((omega_str*(A-B*G)+omega_str^3*B*H)/(G+omega_str^2*A*B-omega_str^2*(H+m)-
omega_str^4*m*B^2)-tand(fi_str)); %

alpha=double(solve(g));

%URČENÍ Dc, k1, k2, kc
Dc=((1+alpha)^2)/P % N*s/m, tlumení ve vzduchu
k1=(1+alpha)/sqrt(P*Q) % N/m, kombinovaná tuhost rámu, indentoru a kontaktní tuhosti
k2=alpha*k1 % N/m, tuhost viscoelastického elementu

for i=1:length(ki);
    kc(i)=1/(1/k1-1/kf-1/ki(i)); % N/m, kontaktní tuhost
end

kc_prum=sum(kc)/length(kc);
kc=kc_prum

```

```

%STORAGE A LOSS MODUL
for j=1:length(omega);
    k_storage(j)=(kc*k2*(kc+k2)+omega(j)^2*Dc^2*kc)/((kc+k2)^2+omega(j)^2*Dc^2);
    E_storage(j)=(k_storage(j)/2)*sqrt(pi/Ac(j))*(1-v^2);

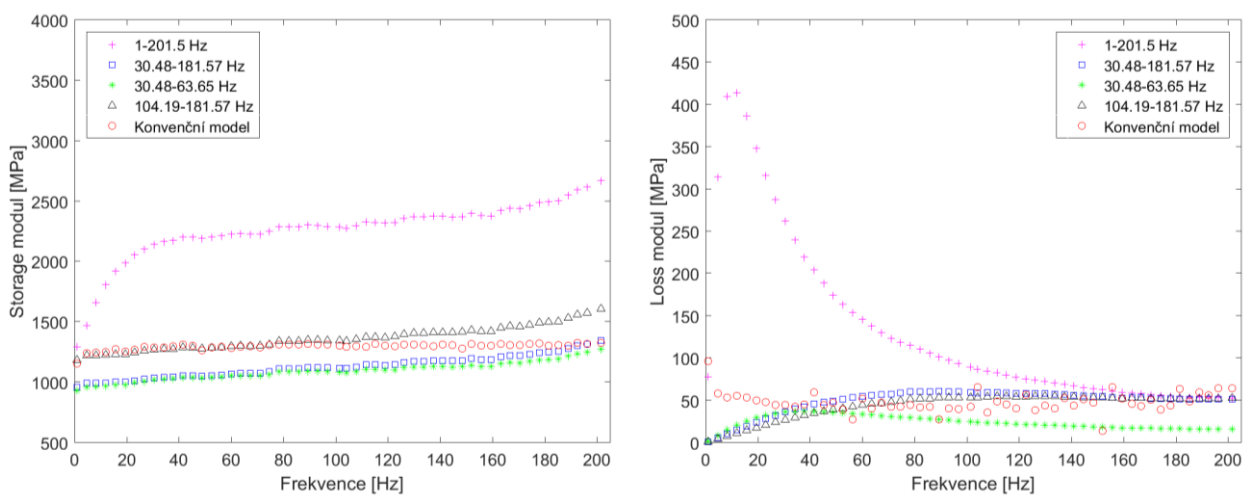
    k_loss(j)=(omega(j)*Dc*kc^2)/((kc+k2)^2+omega(j)^2*Dc^2);
    E_loss(j)=(k_loss(j)/2)*sqrt(pi/Ac(j))*(1-v^2);
end
%%
%GRAFY
%Storage modul
figure
plot(f, (E_storage/10^6), '+ m')
xlabel('Frekvence [Hz]')
ylabel('Storage modul [MPa]')

%Loss modul
figure
plot(f, (E_loss/10^6), '+ m')
xlabel('Frekvence [Hz]')
ylabel('Loss modul [MPa]')

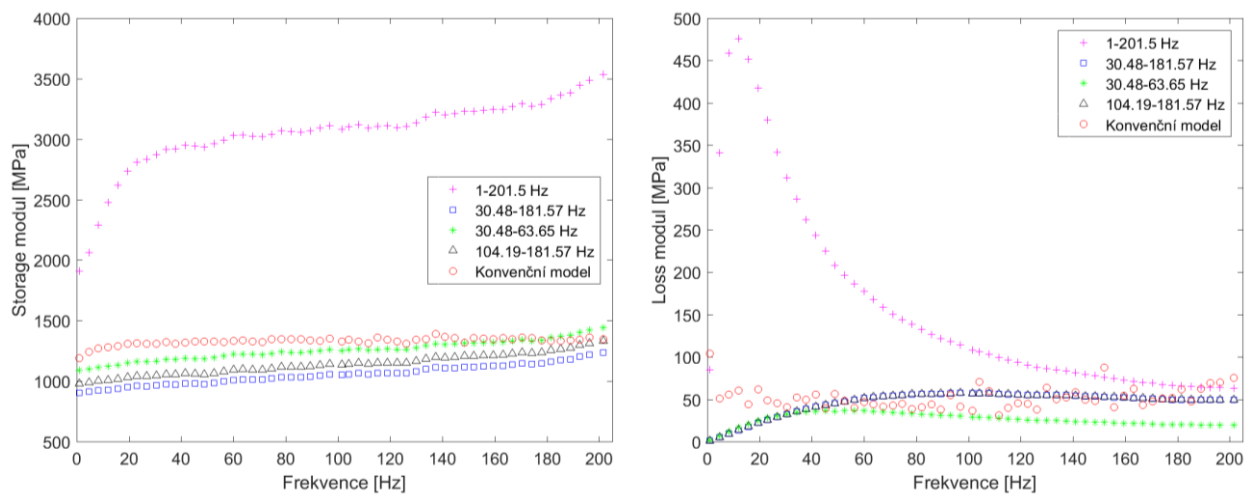
```

Příloha B: Výsledky získané aplikováním rozšířeného modelu nanoDMA v různých frekvenčních rozsazích pro jednotlivé indenty

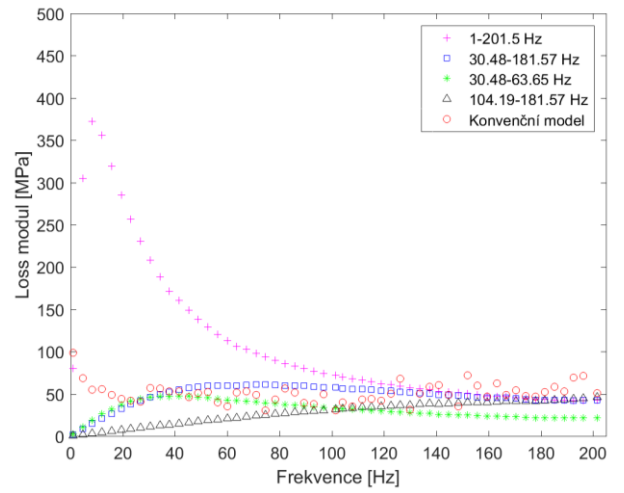
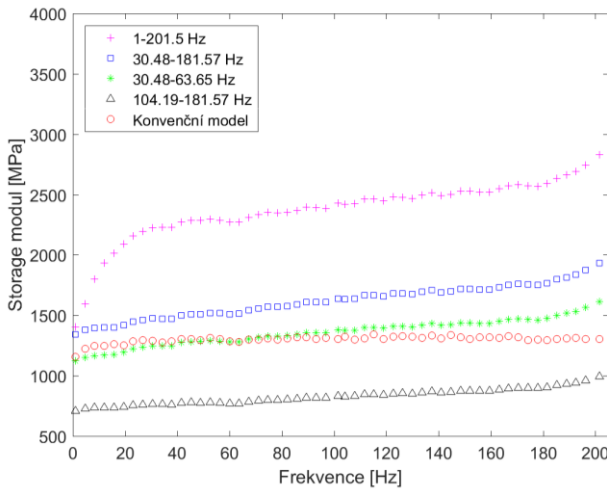
Zde jsou uvedeny výsledné storage a loss moduly získané aplikováním rozšířeného modelu nanoDMA v různých frekvenčních rozsazích pro analyzované indenty (tj. pro 8 indentů vzorku nemodifikovaného UHMWPE a pro 5 indentů vzorku ozářeného a tepelně upraveného UHMWPE z celkového počtu dvanácti provedených indentů na každém vzorku) a jejich porovnání s hodnotami získanými z konvenčního modelu.



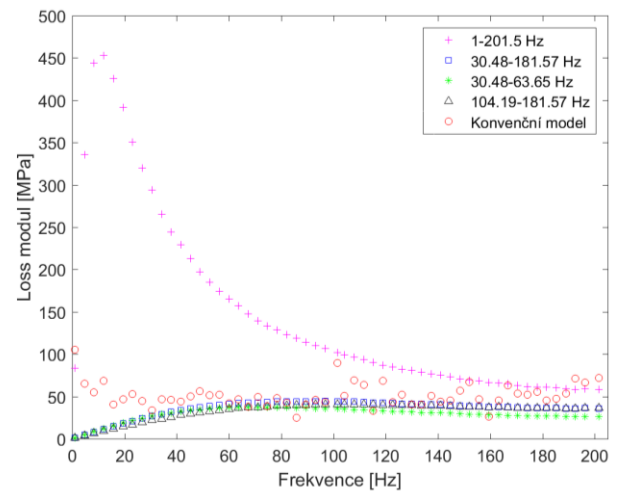
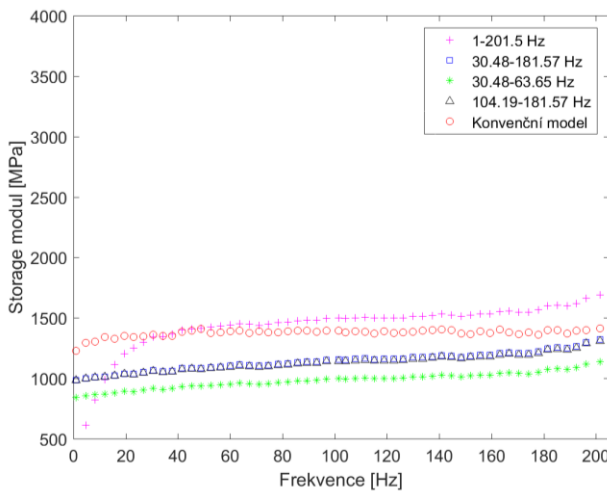
Obr. I: Nemodifikovaný vzorek UHMWPE-indent č. 001



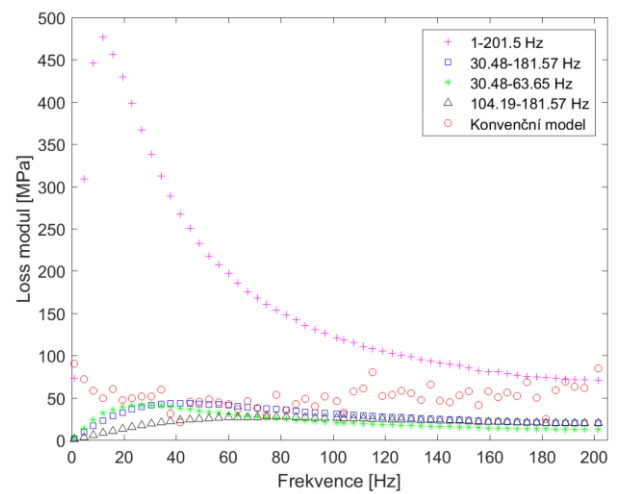
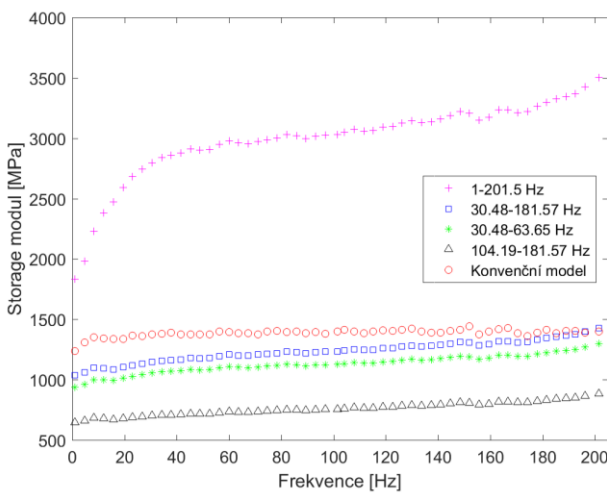
Obr. II: Nemodifikovaný vzorek UHMWPE-indent č. 002



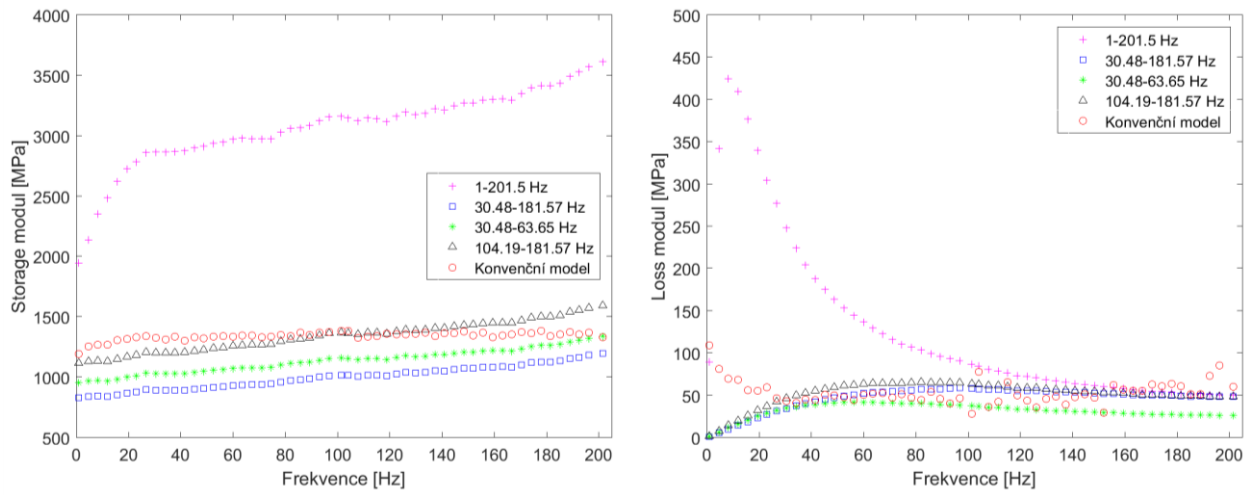
Obr. III: Nemodifikovaný vzorek UHMWPE-indent č. 006



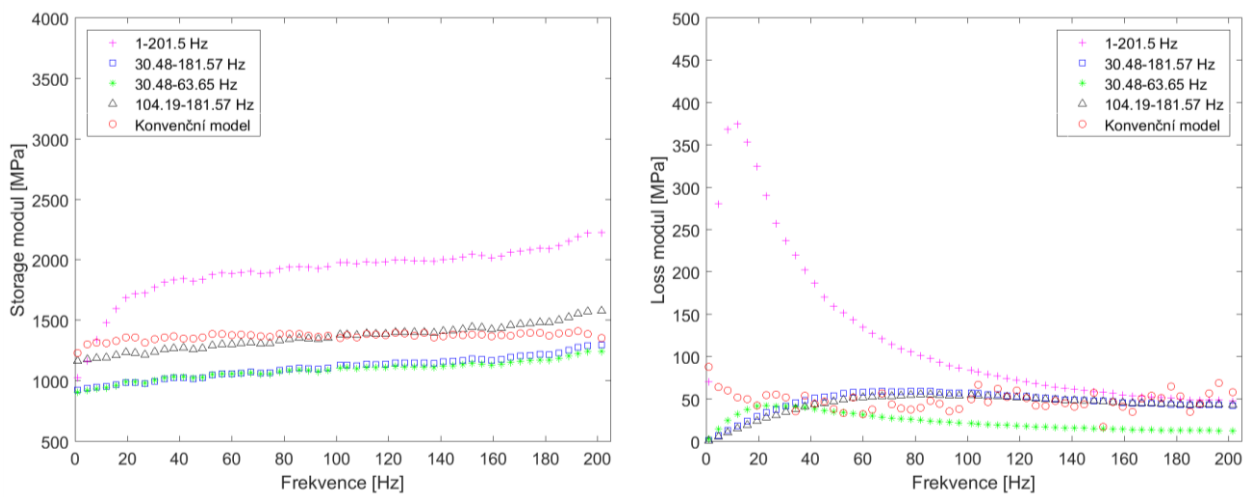
Obr. IV: Nemodifikovaný vzorek UHMWPE-indent č. 007



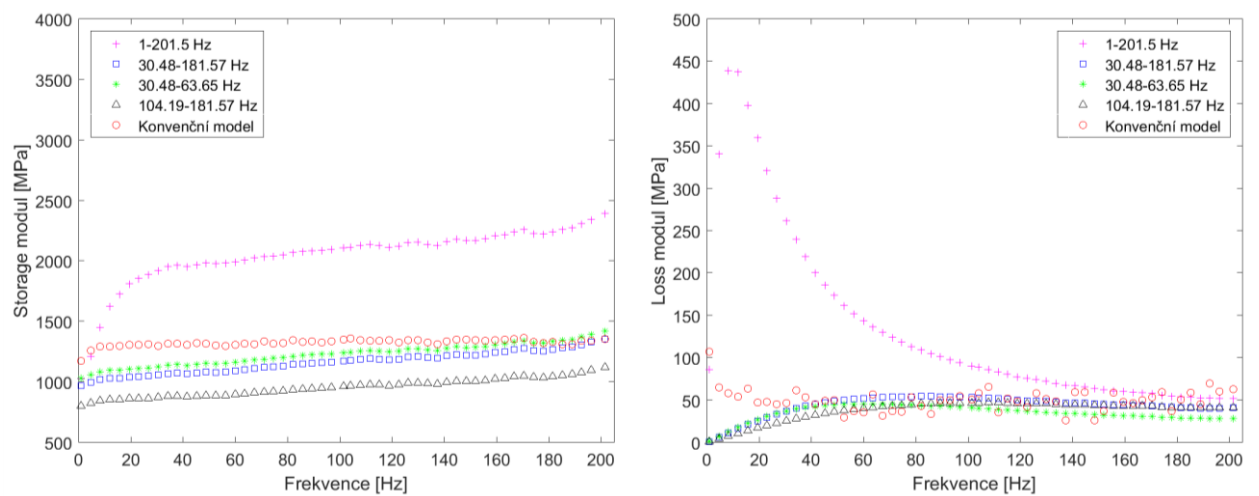
Obr. V: Nemodifikovaný vzorek UHMWPE-indent č. 008



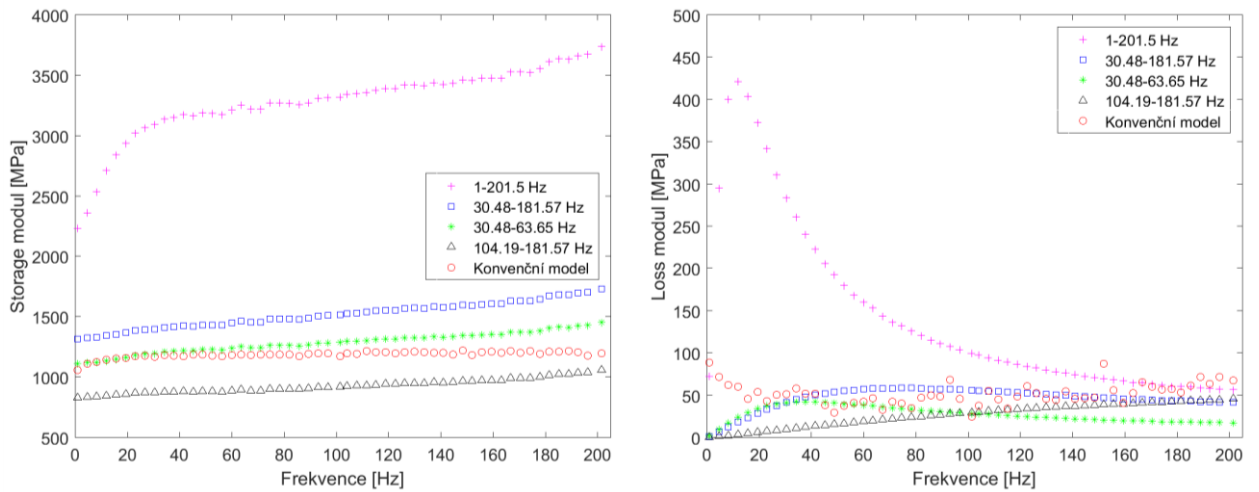
Obr. VI: Nemodifikovaný vzorek UHMWPE-indent č. 009



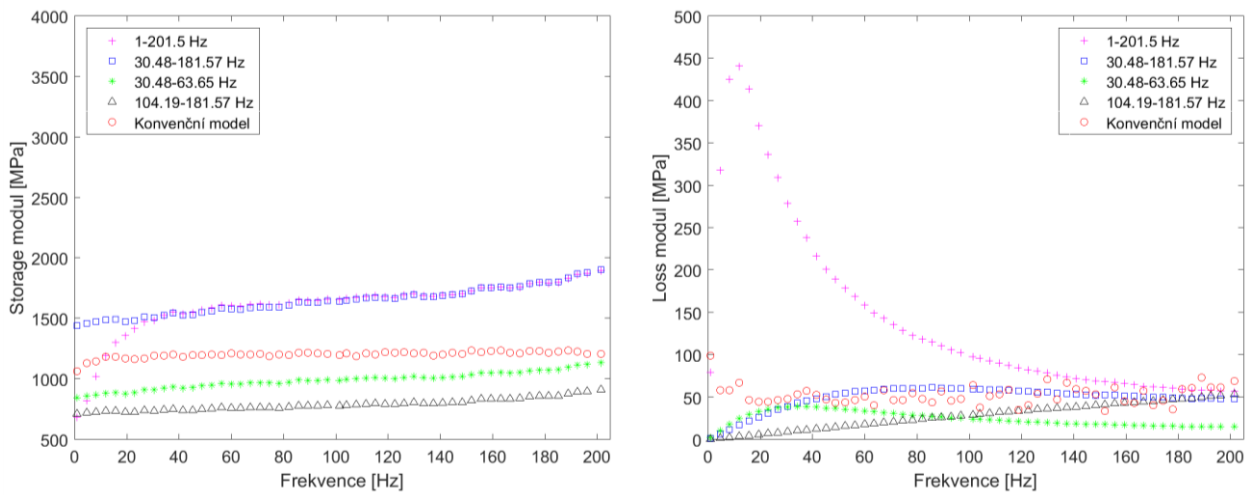
Obr. VII: Nemodifikovaný vzorek UHMWPE-indent č. 010



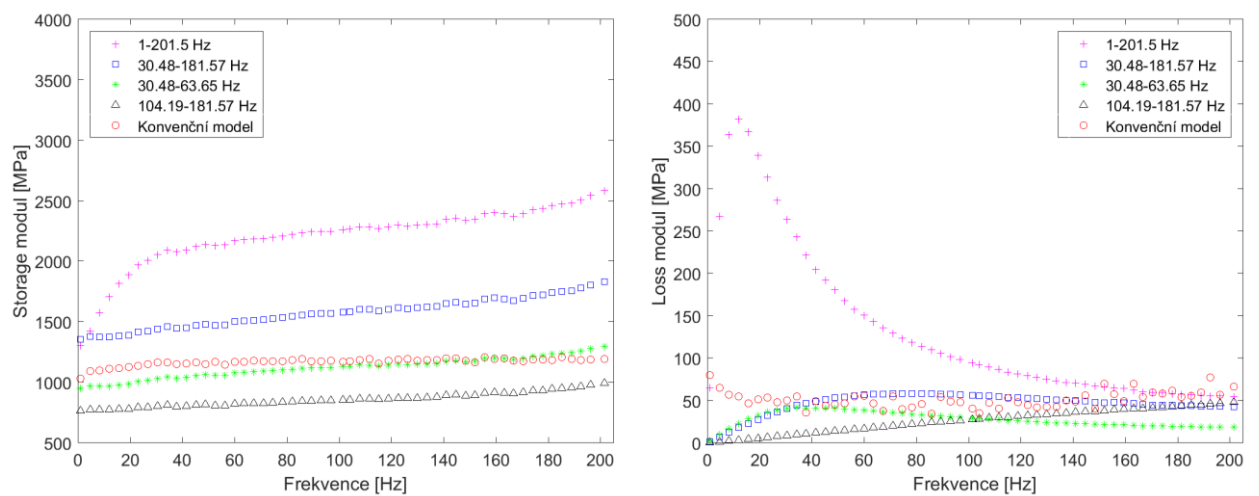
Obr. VIII: Nemodifikovaný vzorek UHMWPE-indent č. 011



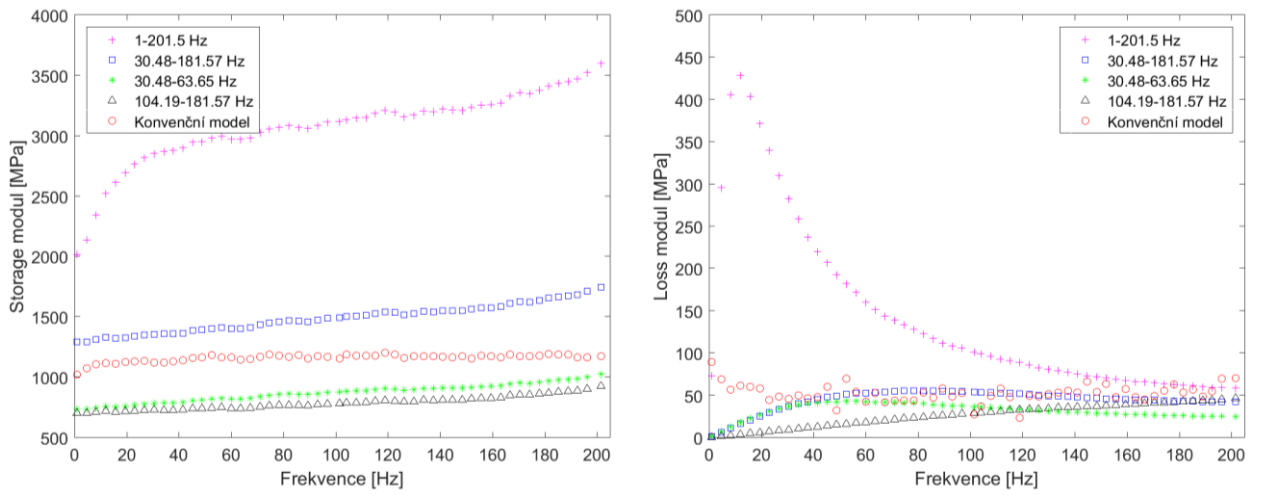
Obr. IX: Ozářený a tepelně upravený vzorek UHMWPE-indent č. 001



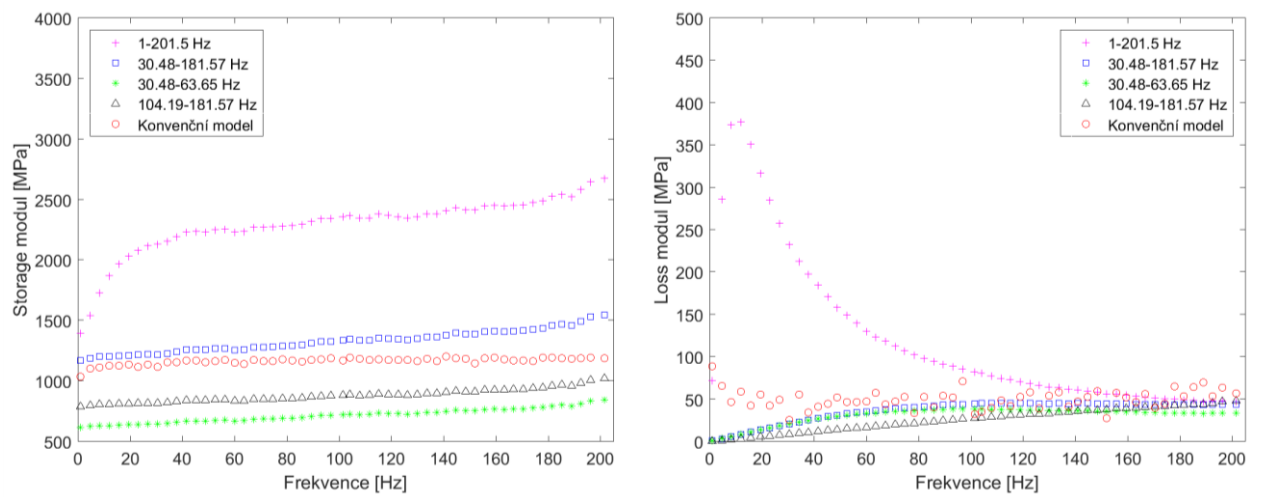
Obr. X: Ozářený a tepelně upravený vzorek UHMWPE-indent č. 002



Obr. XI: Ozářený a tepelně upravený vzorek UHMWPE-indent č. 006



Obr. XII: Ozářený a tepelně upravený vzorek UHMWPE-indent č. 009



Obr. XIII: Ozářený a tepelně upravený vzorek UHMWPE-indent č. 010

Příloha C: CD s elektronickou podobou práce

Příložené CD obsahuje:

- Text diplomové práce v pdf: DP_Kotanová_Lucie.pdf
- Skript z MatlabR2015b použitý pro výpočet podle rozšířeného modelu nanoDMA - nanoDMA.m