

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Technická fakulta



**Nízkocyklová únava konstrukčních spojů na bázi polymerních
kompozitů využívaných v automobilovém průmyslu**

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce: prof. Ing. Miroslav Müller, Ph.D.

Autor práce: Bc. Martin Tichý

PRAHA 2018

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Technická fakulta

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Bc. Martin Tichý

Silniční a městská automobilová doprava

Název práce

Nízkocyklová únava konstrukčních spojů na bázi polymerních kompozitů využívaných v automobilovém průmyslu

Název anglicky

Low-cycle fatigue of structural bonds based on polymer composites used in automotive industry

Cíle práce

Cílem diplomové práce je výzkum nízkocyklové únavy lepených spojů na bázi kompozitů využívaných v konstrukci automobilů.

Student shromáždí literární poznatky o předmětné problematice.

Vlastní experimentální část bude věnována výzkumu zejména v prostorách laboratoří katedry. Aplikace technologie lepení je limitována cyklickým namáháním lepeného spoje.

Cílem experimentů je objasnit únavové chování (nízkocyklové zkoušky únavy) konstrukčních lepidel na bázi kompozitů.

Metodika

Současný stav řešeného problému (literární rešerše).

Cíl práce a metody jejího zpracování.

Řešení podstaty dané problematiky.

Přínos a závěry práce.

Doporučený rozsah práce

cca 60 stran

Klíčová slova

Kompozit, lomová plocha, polymery, SEM, testování

Doporučené zdroje informací

ADAMS, R. D., COMYN, J., WAKE, W. C.: Structural adhesive joints in engineering. 2nd ed. London: Chapman & Hall, 1997.

BROCKMANN, W.: Adhesive bonding: materials, applications and technology. Weinheim: Wiley – VCH, 2009.

Časopis: International Journal of Adhesion and Adhesives, Composite structures, Research in Agricultural Engineering, International Journal of Solids and Structures, Journal of Materials Processing Technology, Surface and Coating Technology, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Strojírenská technologie, The journal of adhesion, Journal of material science, The Journal of Physical Chemistry, International Journal of Fatigue, Journal of materials processing technology, Polymer Degradation and Stability, Manufacturing technology

EBNESAJJAD, S.: Adhesives technology handbook. Norwich: William Andrew, 2008.

MACHEK, V., SODOMKA, J.: Polymery a kompozity s polymerní matricí. 1.vydání. Praha: České vysoké učení technické v Praze, 2008.

MESSLER, R. W.: Joining of materials and structures from pragmatic process to enabling technology. Burlington: Elsevier, 2004.

MÍŠEK, B.: Kompozity. 1. vydání. Brno: Technický dozorčí spolek Brno, 2003.

PACKHAM, D. E.: Handbook of adhesion. Chichester: John Wiley and Sons, 2005.

Předběžný termín obhajoby

2017/18 LS – TF

Vedoucí práce

doc. Ing. Miroslav Müller, Ph.D.

Garantující pracoviště

Katedra materiálu a strojírenské technologie

Elektronicky schváleno dne 4. 1. 2017

doc. Ing. Miroslav Müller, Ph.D.

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 23. 1. 2017

prof. Ing. Vladimír Jurča, CSc.

Děkan

V Praze dne 26. 01. 2017

Čestné prohlášení:

Prohlašuji, že jsem svou diplomovou prací na téma Nízkocyklová únava konstrukčních spojů na bázi polymerních kompozitů využívaných v automobilovém průmyslu vypracoval samostatně a použil jen odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které cituji a uvádím v seznamu použitých zdrojů. Jsem si vědom, že odevzdáním diplomové práce souhlasím s jejím zveřejněním dle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů, ve znění pozdějších předpisů, a to i bez ohledu na výsledek její obhajoby. Jsem si vědom, že moje diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitní databázi a bude veřejně přístupná k nahlédnutí. Jsem si vědom, že na moji diplomovou práci se vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů, ve znění pozdějších předpisů, především ustanovení § 35 odst. 3 tohoto zákona, tj. o užití tohoto díla.

V Praze, dne 3. dubna 2018

Bc. Martin Tichý

Poděkování:

Tímto bych rád poděkoval svému vedoucímu práce prof. Ing. Miroslavu Müllerovi, Ph.D. za odborné rady a vedení při zpracování bakalářské práce. Současně bych chtěl poděkovat České zemědělské univerzitě v Praze za podporu diplomové práce Interní grantovou agenturou Technické fakulty. Dále děkuji prof. Ing. Anně Rudawské, Ph.D. za podporu a poskytnutí laboratoří při stáži Erasmus na Polytechnické univerzitě v Lublinu, Ing. Tomáši Pilvousekovi, Ph.D. za zprostředkování analýzy ve Škoda Auto Mladá Boleslav, firmě Gumoeko s.r.o. za poskytnuté plnivo a firmě ACI s.r.o. prodejci karosářských dílů, za poskytnuté lepidlo.

Abstrakt: Diplomová práce se skládá ze dvou částí, teoretické a praktické. Teoretická část popisuje technologii lepení a technologii kompozitních materiálů tak, aby vznikl ucelený přehled o problematice týkající se technologie lepení na bázi polymerních kompozitů. Praktická část nejprve popisuje analýzu využívaných technologií pro kompozitní lepení ve Škoda Auto. Následně je v praktické části vyhodnocen výzkum, kdy předmětem výzkumu je zvýšení pevnosti jednosložkového polyuretanového tmelu plnivem z pryžového granulátu (AGP4, AGP8) získaného z pneumatik recyklačním procesem. Při výzkumu byl sledován vliv koncentrace a rychlosti zatížení na výsledné mechanické vlastnosti kompozitního lepidla. Výzkum prokázal vliv částic na zvýšení pevnosti lepeného spoje. Mikročástice AGP4 jsou vhodné pro nízkocyklické namáhání díky dobré distribuci částic v matrici. Mikročástice AGP8 jsou vhodné pro statické zatížení z důvodu větší odolnosti deformaci vlivem větších rozměrů a na druhou stranu nevhodné pro cyklické namáhání pro špatnou distribuci v matrici. Lomová plocha lepeného spoje se změnila z adhezní na kohezní, což naznačuje silné hraniční vrstvy mezi lepeným materiálem a lepidlem s plnivem AGP4, AGP8.

Klíčová slova: rychlost zatížení, částicové plnivo, smyková pevnost, mez kluzu, plastická deformace, SEM, recyklace

Low-cycle fatigue of structural bonds based on polymer composites used in automotive industry

Summary: The Master thesis is conducted from theoretical and practical part. The theoretical part describes adhesive bonding technology and composites material technology to create integrated overview on adhesive bonding technology based on polymer composite. At the beginning of the practical part is analyse of adhesive bonding technology based on polymer composites in Škoda Auto. After that, the practical part contains research evaluation, which focuses on strength increase of polyurethane putty with microparticulars rubber filler (AGP4, AGP8), which are products of recycling process from tyre. The research examined the influence of concentration and loading speed to mechanical characteristic of adhesive composite. The research demonstrates influence of microparticulars filler to increase of strength of adhesive bond. Microparticulars filler AGP4 are good for low-cycle fatigue thanks to the right distribution in matrix. Microparticulars filler AGP8 is good for static stress for the greater resistance to deformation due to larger dimensions but on the other hand bad for low-cycle

fatigue of bad distribution in matrix. Fracture area of adhesive bond was changed from adhesive to cohesive failure, which implies strong border layers between bonding material and adhesive with AGP4, AGP8 filler.

Keywords: loading speed, microparticular filler, strength, stress at yield, plastic deformation, SEM, recycling

OBSAH

1.	ÚVOD.....	1
2.	CÍL PRÁCE.....	3
3.	MECHANISMUS ADHEZE	4
3.1.	Mechanická teorie adheze.....	4
3.2.	Chemická teorie adheze.....	5
3.3.	Elektrostatická teorie adheze	6
3.4.	Absorpční teorie adheze	7
3.5.	Teorie kyselin a zásad	7
3.6.	Difusní teorie adheze	7
3.7.	Teorie smáčivost	8
3.8.	Teorie slabé hraniční vrstvy	10
3.9.	Vliv úpravy povrchu na adhezi.....	11
4.	LEPENÍ POLYMERNÍMI KOMPOZITNÍMI MATERIÁLY	12
4.1.	Polymerní matrice.....	12
4.2.	Částicové kompozity	16
4.3.	Vláknové kompozity.....	20
4.4.	Ekologický aspekt kompozitních lepidel	22
5.	CHOVÁNÍ KOMPOZITNÍCH SPOJŮ PŘI ZATÍŽENÍ.....	24
5.1.	Chování kompozitu při statickém namáhání.....	24
5.2.	Chování kompozitu při cyklickém namáhání.....	25
5.3.	Mechanismus selhání vazby	26
5.4.	Konstrukce spojů na bázi polymerních kompozitů	27
5.5.	Mechanické zkoušky lepených spojů	28
6.	ANALÝZA TECHNOLOGIE KOMPOZITNÍHO LEPENÍ VE ŠKODA AUTO	29
7.	MATERIÁLY A METODIKA VÝZKUMU	31
7.1.	Použité lepidlo	31
7.2.	Typ plniva.....	32
7.3.	Příprava kompozitního lepidla.....	34
7.4.	Příprava a zhotovení zkušebních vzorků.....	34
7.5.	Mechanické zkoušky	36
7.6.	Zpracování naměřených hodnot.....	45

7.7. SEM analýza.....	47
8. VÝSLEDKY A DISKUZE	51
8.1. Vyhodnocení statických zkoušek smykem	51
8.2. Vyhodnocení nízkocyklových zkoušek smykem	57
8.3. Výsledky SEM analýzy.....	62
9. ZÁVĚR	66
SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	68
SEZNAM OBRÁZKŮ	73
SEZNAM TABULEK	75
PŘÍLOHY.....	77

1. ÚVOD

Technologie lepení je stále žádanější, umožňuje spojení různorodých materiálů, vytváření lehkých struktur a složitých konstrukcí [1]. Lepené spoje se stále více aplikují v různém průmyslu, jako je letecký, automobilový, elektrotechnický z důvodu snížení hmotnosti, snížení koncentrace napětí a snadné výroby [2].

Kompozity jsou materiály obsahující dvě a více fází. Vlastnosti jednotlivých fází se sloučí dohromady za působení adheze a vzniká kompozitní materiál s velmi specifickými vlastnostmi prolínajících se z jednotlivých fází [3]. Polymery jsou základními materiály pro vytváření kompozitních materiálů. Houževnatost a tuhost polymeru se zvyšuje přidáním vyztužujících fází, jejichž vlastnosti jsou závislé na jejich orientaci [4]. Jako vyztužné materiály se v kompozitech používají kontinuální vlákna, ale také různé druhy krátkých vyztužných vláken a částic [5].

Práce se skládá ze dvou částí, teoretické a praktické. Teoretická část popisuje technologii lepení a technologii kompozitních materiálů tak, aby vznikl ucelený přehled o problematice týkající se technologie lepení na bázi polymerních kompozitů. Teoretická část v první řadě popisuje mechanismus adheze lepených spojů, zabývá se kompozitními materiály a jejich využitím pro konstrukci lepených spojů, dále se věnuje namáhání a zkoušení lepených spojů na bázi kompozitů.

Praktická část nejprve popisuje analýzu využívaných technologií pro kompozitní lepení ve Škoda Auto. Následně je v praktické části vyhodnocen výzkum, který byl podpořen grantem IGA (Internal grant agency) Technické fakulty, České zemědělské univerzity v Praze. Část výzkumu byla provedena v rámci programu ERASMUS+ na Strojní fakultě, Polytechnické univerzity Lublin v Polsku. Předmětem výzkumu je zvýšení pevnosti jednosložkového polyuretanového tmelu plnivem z pryžového granulátu získaného z pneumatik recyklačním procesem. Jako matrice byl použit jednosložkový polyuretanový tmel, který je využíván v automobilovém průmyslu a mezi jeho přední vlastnosti patří tlumení vibrací. V případě výzkumu se jedná o polyuretany měkké, které tuhnou vzdušnou vlhkostí po vypuštění z hermeticky uzavřené tuby [6]. Tmely obecně mají dobré elastické vlastnosti, na druhou stranu dosahují velmi malých pevností. Z toho důvodu je výzkum zaměřen na zvýšení pevnosti polyuretanu pryžovými částicemi. Pryžové mikročástice mohou být využívány jako plnivo v

kompozitních materiálech s matricí na různé bázi [7]. Předpokládá se, že mikročástice pryže působí jako absorbující proces „tvrdnutí“ [8]. Použití recyklovaného pryžového granulátu může pomoci v řešení závažného problému životního prostředí, kterým je dynamický nárůst odpadu z použitých pneumatik. Poslední zprávy poukazují na značný pokrok v oblasti recyklace pneumatik. To znamená, že pneumatiky již nepředstavují nebezpečný odpad, ale zdroj šetrný k životnímu prostředí, kdy získaný granulát může být použit pro vytvoření nových kompozitních materiálů [7].

Vlastnosti kompozitu s částicovými výstužnými prvky závisí jednak na materiálu částic, ale také na objemovém podílu částicového plniva, velikosti částic, homogenitě rozložení částic v objemu a na adhezních vlastnostech mezi matricí a částicemi [9]. Pro pochopení velikostního efektu částic v kompozitu musí být zjištěny mechanické vlastnosti kompozitu [5], a to mez pevnosti ve smyku, mez kluzu a velikost plastické deformace. Výzkumy ukázaly, že čím se pevnost ve smyku polyesterového kompozitu se skleněnými kuličkami zvyšuje, tím se velikost kuliček zmenšuje [5]. Polymerní matrice má obecně nižší pevnost než anorganické částice, přesto pevnost závisí na přenosu napětí mezi jednotlivými částicemi a polymerní matricí [10]. Cílem výzkumu je zjistit interakci mezi plnivem v podobě gumového prášku a polyuretanovým tmelem a jak tato interakce ovlivňuje mechanické vlastnosti lepidla. Dále zjistit závislost velikosti částic plniva a objemové koncentrace plniva na mechanických vlastnostech.

2. CÍL PRÁCE

Cílem výzkumu je modifikace jednosložkového polyuretanového tmelu Roberlo RPS 55 používaného v automobilovém průmyslu za účelem zvýšení pevnosti lepeného spoje. Interakce mezi plnivem ve formě mikročástic z pryžového prášku a jednosložkovým polyuretanovým tmelem byla zkoumána analýzou SEM. Těsnění je primární vlastností tohoto tmelu. Těsnící tmely obvykle dosahují velmi malé pevnosti, které lze zvýšit přidáním plniva. Aby se udržely elastické vlastnosti, byly jako plniva použity mikročástice gumového prášku získané z recyklačního procesu pneumatik. Aspekt rychlosti zatížení lepeného spoje je nezbytný při praktickém použití, při němž může být lepený spoj porušen v adhezivních nebo kohezních vrstvách. Lepený spoj může být vnímán z hlediska jeho funkce jako komplex tří vrstev, tj. lepený materiál, interakce mezi lepidlem a lepícím materiálem a samotnou adhezivní vrstvou. V praxi se často vyskytují stavy, kdy jsou lepené spoje vystaveny zatížení, které může být statické, dynamické nebo cyklické. Z tohoto důvodu je výzkum zaměřen nejen na vyhodnocení vlivu modifikace jednosložkového polyuretanového lepidla na statické zatížení, ale také na vliv rychlosti zatížení a na vliv nízkocyklového namáhání lepeného spoje. Testované rychlosti nastavené na univerzálním testovacím stroji Zwick/Roell Z150 byly 2, 50 a 100 mm/min. Počet cyklů při testování nízkocyklové únavy na testovacím stroji LABTest 5.50ST byl nastaven na 200, 500 a 1000 cyklů. Výsledky mechanických statických zkoušek smykem potvrdily pozitivní vliv plniva na mez pevnosti o 42.68% a mez kluzu o 19.37%. Výsledky nízkocyklových zkoušek potvrdily oproti statickým zkouškám pozitivní nárůst meze pevnosti o 16.50%. Pozitivní výsledek je i u plastické deformace, kde byl pokles o -5.72%. Tento výsledek potvrzuje absorpční schopnost částic při cyklickém namáhání.

3. MECHANISMUS ADHEZE

Jedním z hlavních úkolů lepidla je spojit samostatné elementy dohromady a vytvořit spoj. Aby takového procesu bylo dosaženo, je zapotřebí adheze. Adheze je vlastnost materiálu, která se vytváří mezi jednotlivými fázemi lepeného spoje za pomoci různých chemických, fyzických a mechanických vazeb. Podle normy ASTM D 907 je adheze definována jako stav, ve kterém jsou dva povrchy spojeny mezifázovými silami. Rozlišuje se mezi praktickou adhezí změřenou zkouškami adheze a základní adhezí v atomovém měřítku. Praktická adheze se měří destruktivními zkouškami, kterými jsou tahová zkouška, zkouška smykem, zkouška v odlupování a mechanismus lomu. Základní adheze se určuje podle teorie adheze nebo dedukcí z experimentálních metod, jako je smáčivost, kontaktní úhel a mezifázové napětí.

Pro správné pochopení interakcí vyztužujících fází v matrici, je nutné definovat základy teorie adheze. Z toho důvodu jsou v této kapitole podrobněji popsány jednotlivé principy teorie adheze, které jsou přehledně zobrazeny v tabulce do několika skupin, viz. *Tab. 1.* [3][11]

Tab. 1 Teorie adheze

Tradiční	Aktuální	Velikost prostředí
Mechanická	Mechanická	Mikroskopické
Elektrostatická	Elektrostatická	Makroskopické
Difusní	Difusní	Molekulární
Absorpční (polární)	Smáčivost	Molekulární
	Chemická	Atomové
	Slabé hraniční vrstvy	Molekulární

[12]

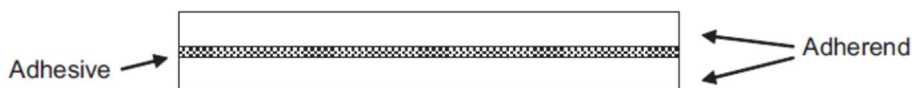
3.1. Mechanická teorie adheze

Mechanické teorie je nejstarší teorií. Tato teorie zakládá na vzájemném propojení ztuhlého lepidla s drsností a nepravidelností povrchu adherendu, viz. *Obr. 1.* [3]

Dochází k adhezii pronikáním lepidla do pórů a dutin povrchu. Lepidlo vytlačuje zachycený vzduch na těchto rozhraních tak, aby proniklo do povrchu dvou adherendů a vytvořilo mezi nimi vazbu. Pevnost vazby vychází z mechanického zajištění lepidla s povrchem. Lepidla často

vytvářejí silnější vazby na porézním povrchu než na hladkém povrchu. Nicméně dobrá adheze se také vyskytuje mezi hladkými povrchy, a to vytvořením čistého povrchu a zvětšením kontaktního povrchu. [12]

Obr. 1 Schéma lepeného spoje



[12]

3.2. Chemická teorie adheze

Chemická adheze je založena na vazbách, které se rozdělují na primární chemické vazby a sekundární fyzické vazby. Primární vazby působí uvnitř řetězce a drží jednotlivé atomy pohromadě, kdy jejich energie může dosahovat až 640 kJ/mol. Sekundární vazby se vytváří mezi jednotlivými polymerními řetězci a adhezivem, jejichž vzdálenost se pohybuje od 0,3 do 1 nm, při vazební energii nejvýše 20kJ/mol. Sekundární fyzické vazby tvoří vodíkové vazby a Lifshitzevan der Waalsovi vazby, které se dále rozdělují na dipólové a disperzní síly. [13]

Primární chemické vazby jsou kovalentní, iontové nebo kovové. Toto rozpoznání je důsledkem sofistikovaných povrchových analytických technik. Tyto techniky odhalily frakce vazebných sloučenin uvnitř lomových povrchů. [3]

Definice primárních chemický vazeb:

- *Kovalentní vazby:* vazba mezi atomy, které mají společnou dvojici elektronů.
- *Iontové vazby:* elektrostatická energie vazby přitahuje pozitivně nebo negativně nabitě ionty.
- *Kovové vazby:* obecně lze takovou vazbu popsat jako iontovou sloučeninu, kdy jsou anionty tvořeny elektrony elektronového mraku, které přitahují anionty a volné elektrony. [14]

Přesná povaha interakcí pro danou lepicí vazbu závisí na chemickém složení lepidla a adhezivního prvku. Kovalentní a iontové vazby poskytují mnohem vyšší hodnoty než hodnoty

poskytované sekundárními vazbami, které jsou založeny na slabších fyzických vazbách. Interakce, které drží lepidlo a adherend dohromady, jsou ovlivněny také mechanickou adhezí, difúzí nebo elektrostatickou adhezí. [12]

Definice sekundárních intermolekulárních vazeb:

- *Lifshitzevan der Waalsovi vazby:* Jsou fyzické vazby, které mezi sebou spojují polymerní řetězce a adherend. Fungují tedy na mezimolekulárním rozhraní. Aby bylo dosaženo správné funkce Waalsovi vazby, musí se vzdálenost vazby pohybovat do 1nm. Skládají se z disperzních a dipol-dipol sil.
- *Vodíkové vazby:* Zvláštní typ interakcí dipole–dipolu, ke kterému dochází v případě, že atom vodíku, který je vázán na malý vysoce elektronegativní atom, je přitahován ke dvojicím elektronů jiné molekuly.
- *Dipol (polární molekula):* Je molekula, jejíž distribuce je prostřednictvím pozitivního náboje a záporného náboje.
- *Dipole–dipolové síly:* Intermolekulární síly vyplývající z tendence polárních molekul se sladit tak, že pozitivní konec jedné molekuly je blízko negativního konce jiné.
- *Disperzní síly:* Mezimolekulární síly vyplývající z malých, okamžitých dipólů (indukovaných dipólů), které vznikají kvůli měnícím se polohám elektronů během jejich pohybu kolem jader.
- *Polarita:* Je definována jako snadnost, s níž se elektronový náboj pohybuje mezi atomy v molekule. Obecně se zvyšuje s velikostí atomu a počtem elektronů atomu. [12][3]

3.3. Elektrostatická teorie adheze

Elektrostatická adheze probíhá mezi povrchem kovu (adherendu) a lepidlem, kde existují dvě elektrické vrstvy, mezi kterými působí elektrostatické síly. Ty mají vliv na celkovou adhezní sílu lepeného spoje [3]. Předpokládá se, že přenos elektronů se uskuteční mezi adherendem a adhezivem v důsledku rozdílných elektronických pásových struktur. Elektrostatické síly ve formě elektrické dvojité vrstvy jsou tudíž vytvořeny na rozhraní lepidla. Tyto síly představují odolnost vůči oddělení adhesiva od adherendu. Tato teorie získává podporu tím, že byly pozorovány elektrické výboje při odlupování lepidla od povrchu. [12]

3.4. Absorpční teorie adheze

Absorpční teorie je z jedné části tvořená adhezivními silami a z druhé části adsorpcí plynů a výparů na povrchu adherendu. Adsorpce se rozděluje na fyzickou a chemickou, které jsou založené na sekundárních fyzických vazbách, primárních chemických vazbách a Brønsted-Lowryho vazbách. [3]

Při porovnání jednotlivých interakcí mají chemické vazby největší podíl na adhezi mezi lepidlem a adherendem. Proto je z hlediska absorpčních jevů nejvýznamnější chemická adsorpce. [14]

3.5. Teorie kyselin a zásad

Základem teorie je interakce mezi sloučeninami schopnými přijmout nebo uvolnit elektron. Teorie je založena na chemickém konceptu Lewisovy kyseliny a zásady. Kyselina je látka, která může přijmout elektronový pár ze zásady. Zásada je látka, která může darovat elektronový pár a podle definice je tedy každý kationt kyselinou a každý aniont zásadou. Výsledkem je adheze, tj. přitahování mezi kyselinou a zásadou v závislosti na polaritě. [12]

3.6. Difusní teorie adheze

U dvou na sebe působících polymerů při teplotě skelného přechodu dochází k vzájemnému působení difúze polymerního řetězce přes stavové rozhraní obvykle v obou směrech. [3]

Tato teorie naznačuje, že adheze se rozvíjí interdifuzí molekul mezi lepidlem a adherendem. Teorie difúze je primárně použitelná, když jak adhezivum, tak i adherend jsou polymery s molekulami s relativně dlouhým řetězcem schopným pohybu. Povaha materiálů a vazebné podmínky ovlivní, zda a do jaké míry dochází k difúzi. Difuzní mezifázová vrstva má typicky tloušťku v rozmezí 1–100 nm. Například tepelné svařování termoplastů nastává v důsledku difúze molekul. Pevnost vazby se maximalizuje, pokud jsou splněny parametry rozpustnosti mezi lepidlem a adhezivem. Množství energie (E_{coh}) potřebné k oddělení molekul na nekonečnou vzdálenost udává molární objem (V) a parametr rozpustnosti (δ), dle vztahu (3.1). Relevantním příkladem je přilnavost polyethylenu a polypropylenu k butylovému kaučuku. Lepicí vazba je slabá, když jsou dva polymery spojeny při teplotách pod teplotou tání

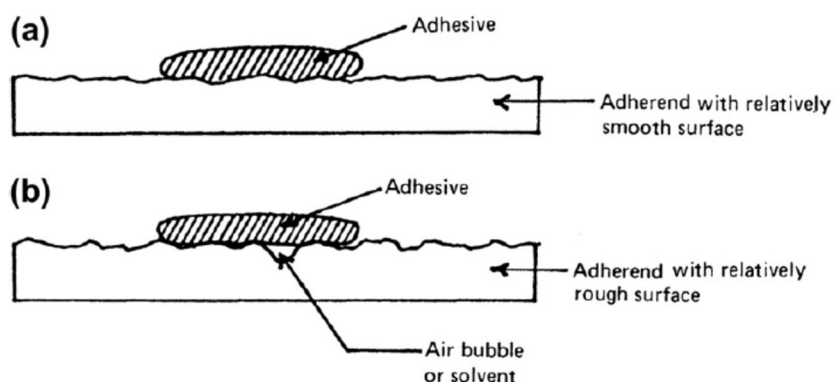
polyolefinu. Pevnost vazby se prudce zvyšuje, když proces adheze probíhá nad teplotou tavení polyethylenu (135 ° C) a polypropylenu (175 ° C). Tzn. že do určité míry se zvyšující teplotou spojení stoupá pevnost spoje. [12]

$$\delta = \sqrt{\frac{E_{coh}}{V}} \quad (3.1)$$

3.7. Teorie smáčivost

Teorie smáčivosti patří mezi aktuální teorie adheze, a proto je zde podrobněji popsána. Podle teorie je nutné zajistit kontinuální kontakt mezi adhezivem a adherendem, který se nazývá teorie smáčivosti, aby byla zaručena správná funkce adheze. Dobré výsledky při smáčení jsou, když lepidlo smáčí póry a vrcholky na povrchu adherendu. Slabé smáčení se projevuje, když se vytváří tzv. lepicí mosty přes nerovnosti povrchu (Obr. 2). Ty pak vedou ke snížení skutečné plochy kontaktu mezi lepidlem a adherendem, což má za následek nižší celkovou pevnost spojů. Neúplné zvlhčení vytváří mezifázové vady, čímž se snižuje pevnost adhezního pojiva. Úplné namáčení dosahuje nejvyšší pevnosti vazby. Kritéria dobrého zvlhčování vyžadují, aby lepidla měla nižší povrchové napětí než podklad, což částečně vysvětluje, proč organická lepidla, jako jsou epoxidy, mají vynikající přilnavost ke kovům, ale nabízejí slabou adhezi na neupravené polymerní substráty, jako je polyethylen, polypropylen a fluoroplasty. Povrchová energie adherendu může být zvýšena různými technikami zpracování, tj. povrchová úprava zvýší povrchovou energii a polaritu. [12]

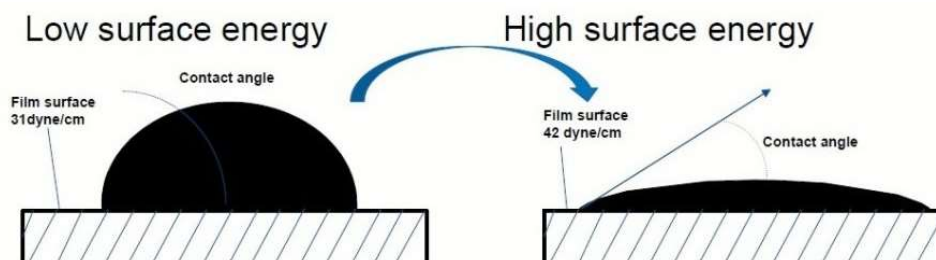
Obr. 2 Smáčivost povrchu: a) dobrá smáčivost, b) slabá smáčivost



[12]

Základním faktorem teorie smáčivosti, tedy maximální využití adhezivních vlastností mezi lepidlem a adherendem je povrchové napětí. Povrchové napětí představuje síť mezimolekulárních sil, která drží jednotlivé molekuly pohromadě. Tento jev je označován jako koheze. Mezimolekulární síly jednotlivých fází jsou definovány jako povrchová energie. V případě, že povrchové energie dvou složek (lepidla a adherendu) působí mezi sebou na rozhraní, vzniká povrchové napětí. Rozhraní představuje oblast kontaktu kapalně a pevné látky. Velikost povrchové energie závisí na schopnosti kapalně a pevné fáze se spojit, což je dáno povrchovým napětím, viz. Obr. 3. Povrchová napětí vyjadřuje povrchovou energii vztaženou k ploše ($\text{erg/cm}^2 = \text{dyn cm/cm}^2 = \text{dyn/cm}$). Povrchové napětí se skládá ze dvou částí, polární a disperzní. Polární povrchové napětí představují vodíkové vazby, dipolové a indukované síly. Disperzní povrchové napětí představuje van der Waalsovi vazby a disperzní síly. Všechny tyto složky rozhodují o velikosti povrchového napětí. [15]

Obr. 3 Schematické znázornění mále a velké povrchové energie



[16]

Celková energie povrchu je definovaná jako adhezní práce (work of adhesion), tedy množství práce potřebné k izotermnímu rozdělení dvou fází. Tento jev popisuje Dupréova rovnice (3.2). [15]

$$W_a = \gamma_L + \gamma_S + \gamma_{SL} \quad (3.2)$$

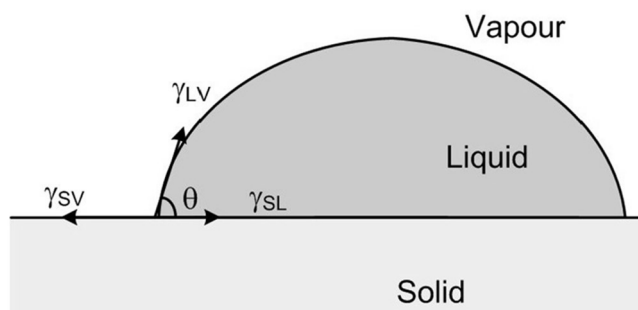
Kdy W_a představuje výslednou adhezní práci, které vychází z povrchové energie kapalné fáze γ_L , povrchové energie tuhé fáze γ_S a jejich mezi povrchového napětí na rozhraní γ_{SL} .

3.7.1. Kontaktní úhel

Velikost smáčivost definuje kontaktní úhel neboli úhel smáčení, který určuje velikost adhezní vazby mezi lepidlem a adherendem. Kontaktní úhel se zjišťuje na rozhraní kapalné (L), pevné(S) a plynné fáze(V), podle povrchových napětí jednotlivých rozhraní (γ_{LV} , γ_{SV} , γ_{SL}), viz. Obr. 4. Kontaktní úhel popisuje Youngův vztah (3.3). [15]

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (3.3)$$

Obr. 4 Kontaktní úhel na ideálním povrchu



[17]

3.8. Teorie slabé hraniční vrstvy

Dalším příkladem aktuální teorie adheze je Teorie slabé hraniční vrstvy, která popisuje slabou adhezi mezi adherendem a lepidlem. Slabé hraniční vrstvy mohou pocházet z lepidla, adherendu, okolního prostředí nebo kombinací kteréhokoli z těchto faktorů. Slabé hraniční vrstvy se mohou vyskytovat tam, kde se nečistota koncentruje v blízkosti stykové plochy a vytváří slabé spojení se lepidlem. Takto slabé hraniční vrstvy mohou být odstraněny nebo

zesíleny různými povrchovými úpravami. Slabé hraniční vrstvy vytvořené okolním prostředím, obvykle vzduchem, jsou velmi běžné. [12]

3.9. Vliv úpravy povrchu na adhezi

Úprava povrchu zaručuje lepší smáčivost, tzn. maximální využití adheze. Dále zamezuje negativnímu vlivu slabé hraniční vrstvy. To znamená, že úprava povrchu je významná pro výše zmíněné typy adheze a ideálně lze dosáhnout správné smáčivosti a omezení vlivu slabé hraniční vrstvy. Příprava kontaktního povrchu je základem silného lepeného spoje. Úprava povrchu je prováděna tak, aby povrch rozvíjel sílu a odolnost lepidla. Je žádoucí vystavit adhezní povrch přímému kontaktu s lepidlem bez vrstev oxidu, barev, chromování, fosfátování a silikonových činidel. [15]

Omezujícím faktorem pro pevnost adhezních spojů jsou defekty lepidla způsobené výrobním postupem, vzduchovými bublinami, cizími tělesy, mastnotou, nečistotami a celkovou nedostatečnou přípravou lepeného povrchu [19]. Pro zaručenou pevnost lepeného spoje je nejdůležitější povrchová úprava, tj. např. pískování pro lepení oceli, slitiny titanu, titanu, hliníkových slitin, polymeru a kompozitu. [21]

V případě, že povrch kovového adherendu nemá dobré adhezní vlastnosti, je nutné provést úpravu povrchu, která obsahuje několik kroků, bez kterých není možné dosáhnout silného lepeného spoje. Kovy se vyznačují vysokou povrchovou energií, což je dobré pro adhezi, na druhou stranu to znamená značnou absorpci oleje a dalších komponent. Z toho důvodu je nutné provést některé z následujících kroků:

1. Mechanická úprava povrchu (tryskání).
2. Čistění (párou, ultrazvukem, chemickými rozpouštědly, otřením).
3. Zlepšení odolnosti proti korozi.
4. Při nedostatečné smáčivosti aplikace primeru.
5. Chemické a mechanické povlakování. [15]

4. LEPENÍ POLYMERNÍMI KOMPOZITNÍMI MATERIÁLY

Kompozitní materiály představují heterogenní soustavu, kdy vhodnou kombinací dvou či více fyzikálně, chemicky a mechanicky odlišných složek vznikne materiál s lepšími vlastnostmi než samostatné jednotlivé složky. Lze vytvářet materiály s takovými parametry, které běžné materiály nejsou schopny dosáhnout. Jednou z důležitých vlastností kompozitu je rozhraní mezi jednotlivými složkami neboli fázemi, které jsou v makroskopickém měřítku. Základní fází kompozitu je matrice, která ovlivňuje chemické vlastnosti kompozitu. V matici je uložena výztuž, jinak řečeno plnivo. Plnivo v matici má především vliv na mechanické a fyzické vlastnosti kompozitu. [9][18]

Vlastnosti kompozitních lepidel nezávisí jen na parametrech jednotlivých fází, ale také na adhezi mezi nimi a adherendem. Vliv takovéto mezifázové adheze je zásadní a představuje široké spektrum pro modifikaci kompozitních lepidel. Například vysoká adheze dodá kompozitu vysokou mechanickou pevnost, naproti tomu nižší adheze ve stejném kompozitu dodá vyšší houževnatost proti lomu. Adhezi materiálů definuje Mechanismus adheze. [3]

Vlivem progresivního vývoje lepení jsou kladeny na lepidla stále vyšší požadavky, které splňují kompozitní lepidla. Jedním z požadavků je ovlivnění mechanických vlastností, dále dodržení minimální tloušťky lepené vrstvy nebo distribuce přídavného materiálu do místa svařování. Následující podkapitola popisuje kompletní rozbor kompozitních materiálů a jejich následné využití pro vytváření lepených spojů.

4.1. Polymerní matrice

Princip spojování kompozitními lepidly je založen na matici tvořené polymerním lepidlem. Hlavním kritériem pro vytvoření lepeného spoje jsou hodnoty povrchové energie vyztužující fáze a adherendu, které jsou dány charakterem smáčivosti matrice a adherendu. Další kritériem je správná viskozita matrice, která zaručí dostatečnou distribuci výztuže. Z viskozitního hlediska jsou výhodnější reaktoplasty, nejpoužívanější reaktoplasty jsou epoxidová lepidla, a to pro jejich dobré mechanické vlastnosti, teplotní odolnost a dobrou smáčivost pro různé povrchy. [20]

Matrice přenáší napětí mezi plnivem a adherendem. Vlastnosti matrice definuje adheze mezi plnivem a adherendem a její smáčivost. Adheze může být ovlivněna fyzikálními nebo chemickými reakcemi, nesmí mít přitom negativní vliv na přenos napětí v matici. [18]

Vlastnosti všech polymerních lepidel jsou definovány těmito faktory:

- *Teplota skelného přechodu*
- *Molekulová hmotnost*
- *Chemické složení*
- *Adhezivní vlastnosti*
- *Viskozita*
- *Kontaktní úhel smáčivosti*
- *Tepelná odolnost*
- *Struktura polymerního řetězce*
- *Polymerizační stupeň*
- *Parametr rozpustnosti*: udává velikost kohezivní energie, která definuje adhezivní základ lepidla. Např. krystalické polymery mají dobré mechanické vlastnosti, ale špatnou rozpustnost. Parametr rozpustnosti δ je dán vztahem (4.1).

$$\delta = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_H^2} \quad (4.1)$$

kde δ_d jsou disperzní síly, δ_p jsou polární síly a δ_H vodíkové vazby.

- *Reaktivita lepidla*: vyplývá z adhezivních vlastností a vlastností jednotlivých složek. Reaktivita definuje vytvrzovací schopnosti lepidla. Mění se vlivem času a teploty.
- *Skladovatelnost*: stanovuje dobu, po kterou je možné lepidlo uskladnit, aby byly zaručeny veškeré vlastnosti.
- *Vydatnost*: určuje spotřebu lepidla na danou plochu.[11][22]

4.1.1. Hlavní složky polymerních lepidel

Podle obecné definice představuje lepidlo látku, která je schopna spojit dva materiály pomocí povrchových sil. Jedná se o koloidní systém skládající se z pěti složek:

1. *Adhezivní základ (pojivo)*: je látka, která dodává lepidlu a spoji požadované vlastnosti.
2. *Nosné médium*: je tvořené rozpouštědlem nebo vodní emulzí, které udává lepidlu určitou konzistenci, viskozitu, možnost nanášení atd.
3. *Katalyzátor a tvrdidlo*: vytvářejí síťovací reakci. Tvrdidlo vytváří vytvrzující reakci neboli disperzní reakci. Katalyzátor zajišťuje vzájemnou reakci molekul polymeru.

4. *Urychlovače, inhibitory a retardéry*: regulují disperzní funkci jednosložkových, i dvou složkových lepidel. Urychlovač reakci zrychluje, inhibitor naopak brzdí. Retardér slouží k uchování reakce do okamžiku, kdy je potřeba např. při zpracování.
5. *Modifikátory (přísady)*: mění výsledné vlastnosti lepidla nebo spoje. Tyto přísady mají rovněž ekonomický význam, neboť přidáním přísad se zmenšuje množství použitého lepidla. [11][23]

4.1.2. Rozdělení polymerních lepidel

Polymerní lepidla lze rozdělit do tří hlavních složek podle struktury molekul polymeru na reaktoplastická, termoplastická a elastomerní:

Reaktoplastická lepidla: nemohou být po vytvrzení tavena. Vytvrzování probíhá chemickou reakcí za pokojové teploty. Díky síťované struktuře polymeru, jsou lepené spoje odolné teplotám do 260°C. Rovněž se vyznačují vysokou pevností a částečnou odolností proti elastické deformaci. Většina lepených spojů se provádí reaktoplastickými lepidly. [15]

Termoplastická lepidla: mohou být po vytvrzení roztavena bez zásadní změny vlastností. Ve většině případů se vytvrzení děje vypařením nosného média. Termoplastická lepidla mají nízkou teplotní odolnost, maximálně 90°C. Jejich hlavní výhodou je možnost spojování různých materiálů bez předchozích povrchových úprav, zejména nekovové materiály. Nosné médium je tvořené rozpouštědlem nebo vodní emulzí. Nízké tepelné odolnosti lze předejít velmi tenkou vrstvou. [15][11]

Elastomerní lepidla: se vyznačují dobrou houževnatostí a tažností. Jako nosné médium se využívá vodní emulze, která při vypaření spouští vytvrzovací reakci. Mají nižší pevnost, ale zato vynikající flexibilitu. [15]

V této kapitole budou popsána jen nejpoužívanější lepidla. Pro kompozitní matrici se používají zejména lepidla termoplastická a reaktoplastická, ale nevylučuje se použití i elastomerních lepidel. Termoplastická a reaktoplastická lepidla se dále rozdělují podle adhezivního základu a charakteristických vlastností na:

a) Epoxidová lepidla: jsou produktem reakce acetonu a fenolu a představují nejpoužívanější strukturální syntetická organická lepidla. Jednosložková epoxidová lepidla se vytvrzují zahřátím nebo zářením. Dvousložková lepidla se vytvrzují přidáním tvrdidla nebo katalyzátoru

za působením malého nebo žádného tlaku. Epoxidová lepidla jsou velmi vhodná k modifikaci částicovými i vláknovými plnivými. Dosahují vysoké pevnosti až 77MPa. Modifikovaná epoxidová lepidla mají lepší pružnost, pevnost a odolnost proti odlupování, např. epoxid-nylon, epoxid-polysulfid, epoxid-fenol nebo epoxid-pryž. [24]

b) Akrylátová lepidla: jsou termoplastická lepidla a rozdělují se na polymethylmetakrylové lepidla a lepidla na bázi kyseliny akrylové. Polymethylmetakrylové lepidla jsou dvousložková lepidla, která se pro aplikaci nesmíchají, dále jednosložková, která se vytvrzují UV zářením. Lepidla na bázi kyseliny akrylové jsou jednosložková anaerobní lepidla, tzn. že vytvrzení nastává při nepřítomnosti kyslíku. Z tohoto důvodu je vytvrzování dlouhé, v rádech hodin. Jejich výhodou je možnost vytvrzování za teplot -55°C až 150°C . Modifikovaná akrylátová lepidla mají vysokou pevnost a odolnost proti odlupování za velmi nízkých teplot (-120°C), na druhou stranu mají malou pevnost při zvýšených teplotách. Akrylátová lepidla jsou modifikována např. latexem, silikonem, uretanem. [24][11]

c) Kyanoakrylátová lepidla: patří do skupiny akrylátových lepidel. Jsou to jednosložková lepidla, známá jako „vteřinová lepidla“. Katalyzátorem vytvrzovací reakce je vzdušná vlhkost, ale ke kompletní polymerizaci dojde, až při kontaktu obou adherendu a zabránění přístupu vzduchu. Výhodou je dobrá smáčivost různých povrchů a vysoká pevnost. Nevýhodou je nízká tepelná odolnost, které se předchází použitím slabé lepicí vrstvy. Dosahují pevností až 38.6MPa. [24][11]

d) Anaerobní lepidla: jsou jednosložková lepidla, která vytvrzují bez přítomnosti vzduchu, a proto musí být lepidla uskladněna za přítomnosti vzduchu. Jejich výhodou je, že mohou zatéct i do nejmenších štěrbin. [24]

e) Fenolová lepidla: se vytvrzení reakcí katalyzátoru nebo působením tepla. Jedná se o nízkonákladová lepidla, která se používají zejména k lepení dřeva. [24]

f) Tavná lepidla: jsou tuhá termoplastická lepidla, která jsou na povrch adherendu nanášena v roztavené formě. Mezi hlavní výhody tavných lepidel patří možnost pro velkoprodukční použití, menší nároky na uskladnění, rychlé vytvrzení a dlouhá životnost v tuhém stavu před roztavením. Nevýhodou je menší únosnost a nízká odolnost proti vyšším teplotám. [3]

g) Polyuretanová lepidla: jsou kombinací polyesterů a polyamidů. Vyrábějí se s lineárním nebo zesíťovaným uspořádáním. Díky dobrým vlastnostem, jako je např. dobrá přilnavost

k různým materiálům, dobré adhezní vlastnosti a otěrová odolnost, mají široké využití. Polyuretanová lepidla mohou být rozdělena podle několika faktorů, a to podle nosiče (rozpouštědlo, voda), podle počtu komponent (jednosložkové, vícesložkové), podle vytvrzení (termoplastická, reaktoplastická nebo elastomerní). [6][25]

4.2. Částicové kompozity

Částicové kompozity jsou charakterizovány jako kompozity s vyztužující fází ve formě částic v matrici. Částice v matrici přenášejí namáhání a zamezují rozvoji nevratných plastických deformací, to má za následek nárůst meze pevnosti, kluzu a tvrdosti za současného snížení houževnatosti. Taková modifikace matrice je ovlivněna objemovou hmotností, pevností, tvarem a distribucí částic v matrici. [9]

Vlastnosti částicových kompozitů závisí na těchto faktorech:

- *materiál matrice*
- *druh, rozměr, orientace a distribuce částic v matrici*
- *objemové množství částic*
- *adheze mezi částicemi a matricí.* [9]

Polymerní matrice se vyznačují malou pevností. Použitím vyztužujících částic je možné ovlivnit mechanické, chemické a fyzikální vlastnosti matrice. Pro zvýšení pevnosti polymerní matrice se používá minerální prášky. Důsledkem změn teplot nastává v polymerní matrici napětí, přičemž částice mohou mít příznivý vliv na tento stav. Orientace částic nekulových tvarů ovlivňuje vektor namáhání kompozitu a tím ovlivňuje i izotropii kompozitu. Zpevnění kompozitu je dále ovlivněno objemovým podílem částic v matrici. Závislost mechanických vlastností na objemovém podílu částic však není úměrná, je limitovaná tzv. kritickou objemovou koncentrací. Velikost kritické objemové koncentrace udává smáčivost částic v matrici. Po překročení kritické obj. koncentrace nastává výrazné zhoršení těchto mechanických vlastností. [9][18]

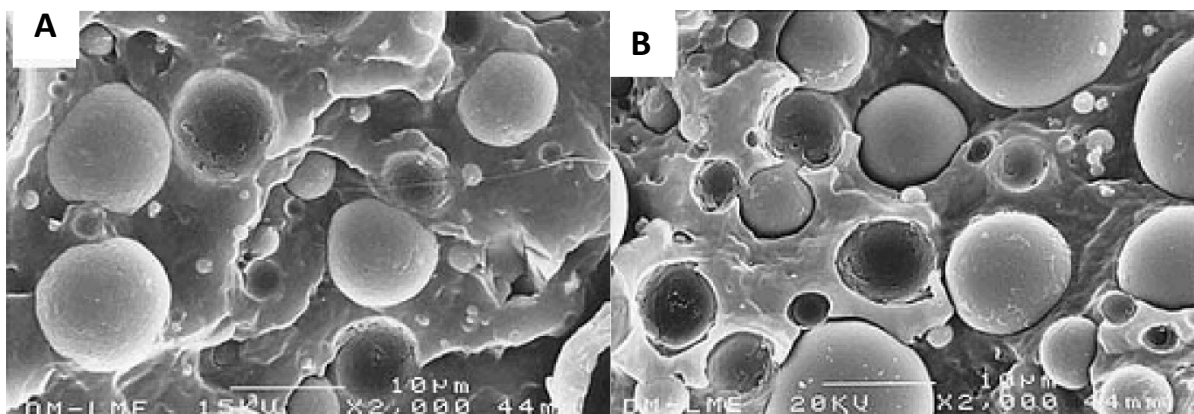
4.2.1. Adheze v částicových kompozitech

Pozitivní vliv částic v matrici je definován mezifázovým napětím při působení adheze mezi částicovou výztuží a matricí. Mezi matricí a částicemi vznikají především vazby na základě adheze: chemické, mechanické, absorpční a teorie kyselin a zásad. Dalším důležitým faktorem

je povrchová energie částic definovaná kontaktním úhlem γ , neboli smáčivostí. Modifikace matrice se rozděluje na disperzní zpevnění a zpevnění samotnými částicemi. [3][9]

Rozptýlení částic brání pohybu dislokací, kdy dislokace musí částice protnout nebo obejít. Maximální zpevnění nastává při rozměrech částic 5–10 μm , střední vzdálenosti 100–500 μm a objemové hmotnosti 5–10%. Zpevnění samotnými částicemi je založeno na adhezních silách působících v okolí částic. Pro dosažení dobrého zpevnění částicemi v matrici je důležitá dobrá smáčivost povrchu částic v matrici, separace jednotlivých částic během zpevňovacího procesu a distribuce částic v matrici, viz. Obr. 5. [3][9]

Obr. 5 Distribuce částic v matrici s dobrou (A) a špatnou (B) smáčivostí částic



[26]

Zlepšení mechanických vlastností matrice je častým požadavkem u kompozitního lepidla. Rostoucí možnosti využití lepidel v širokém spektru podmínek a teplot definují další požadavky pro modifikaci takovýchto lepidel. Jedním z dalších požadavků je zachování minimální výšky lepené vrstvy; minimální vzdálenost mezi dvěma adherendy. Minimální vzdálenosti se dosáhne modifikací lepidla přidáním sférických částic o vysoké tvrdosti, např. keramické nebo skleněné kuličky. Další možnost využití, kterou umožňují kompozitní lepidla, je propojení technologie lepení a svařování. Zde je požadavek pro kompozitní lepidlo, distribuce kovových částic do místa svaru. Tato schopnost umožňuje svařování v místech, kam je složité distribuovat běžný přídatný svařovací materiál. [27]

Částicové kompozity jsou velmi progresivními materiály. Mají velmi široké využití napříč všemi obory. Z toho důvodu zde nebudou popsány všechny typy plniv částicových kompozitů a jejich využití, ale jen část plniv pro kompozitní materiály

4.2.2. Pryžové částice

Použití pryžových částic v křehkých polymerních matricích má vliv na odolnost proti lomu. Pryžové částice absorbují energii, ale také koncentrují napětí, z tohoto důvodu se při rázovém namáhání nevyskytuje náchylnost k vrubům. [18]

Pryžové částice vykazují vysokou flexibilitu, pružnost, pevnost a únavovou odolnost, dobré vytvrzovací vlastnosti, odolnost při trvalém zatížení, odolnost proti oděru, abrazivní odolnost v různých kapalinách, nízké náklady, dobrou odolnost proti vodě a vlhkosti a dobrou elektrickou izolaci. V případě použití přírodní pryže, je nízká odolnost proti organickým rozpouštědlům a olejům. Při použití syntetické pryže v epoxidové matrici, se dosáhne lepidla s vysokou pevností a tepelnou odolností 170 až -40°C . Tato aplikace se používá zejména v letectví, kde je vyžadovaná vysoká tepelná odolnost. Pro modifikaci mechanických vlastností je důležité, aby se mezi pryžovými částicemi a polymerní matricí vytvářeli vodíkové a kovalentní vazby. [28][3]

Zlepšení houževnatosti vytvrzených epoxidových pryskyřic zavedením tuhých částic, reaktivních kaučuků, vzájemně propojených polymerních sítí a technických termoplastů v matrici. Přidání reaktivních kaučuků vedlo ke snížení teploty skelného přechodu a napětí při přetržení doprovázeného zvýšením prodloužení při přetržení. Konečně výsledky naznačují převažující mechanismus ztužení. [29]

Epoxidová pryskyřice naplněná recyklovaným kaučukem ve formě mikročástic. Takové použití odpadu lze považovat za materiálové využití, které by mělo být upřednostňováno před jinými způsoby nakládání s odpady. Mikročástice recyklovaného kaučuku ovlivňují mechanické vlastnosti polymeru, v němž jsou rozptýleny. Polymery s odpadními plnidly šetří náklady a životní prostředí. Výsledky vedou k rozšíření oblastí použití recyklovaných kaučuků. Jako plnivo je recyklovaný kaučuk získaný procesem ekologické likvidace pneumatik společností Gumoecko, s.r.o. [30]

Mnoho výzkumů potvrdilo [29][30], že přidáním pryžových částic do epoxidové matrice se zvýšila pevnost a pružnost lepeného spoje. Závislost velikosti částic na mechanické vlastnosti byla zkoumána mnoha autory [31][33][35]. Otázkou je, jak se pryžové částice budou chovat v polyuretanové matrici. Z toho důvodu byl v diplomové práci realizován výzkum vlivu pryžových částic na pevnost výsledného lepeného spoje.

4.2.3. Keramické kuličky

Keramické kuličky mají větší hustotu než sklo nebo polymer, jsou levnější, mají vyšší tuhost a mechanickou odolnost. V kompozitech se keramické kuličky používají zejména pro zvýšení tuhosti kompozitního materiálu. Aby bylo zabráněno poškození keramických kuliček, přidávají se do matrice až v poslední fázi před samotným lepením. [28]

4.2.4. Skleněné kuličky

Skleněné kuličky mají podle zvolené výrobní technologie různou strukturu povrchu, to má za následek odlišnou smáčivost matrice. Hlavní výhodami sférického tvaru kuliček je dobrá distribuce napětí, dobrá adheze, také zvýšení tuhosti a pevnosti matrice. Kuličky v kompozitních lepidlech zajišťují minimální tloušťku lepeného spoje, a to dle rozměrů použitých kuliček. [28]

4.2.5. Kovové prášky

Kovové prášky v lepidle umožňují spojování kovů difuzní adhezí. *Hliníkový prášek* se v epoxidovém lepidle používá pro tzv. studené svařování. Reakce hliníku v epoxidu a povrchu hliníku způsobí naleptání a tím dojde k vytvoření spoje difuzní adhezí. Nevýhodou lepených spojů je elektrická izolace mezi kovovými adherendy. Aby se předešlo tomuto problému, používají se jako plniva prášky z různých kovů pro dosažení dobrých magnetických a elektricky vodivých vlastností. [20]

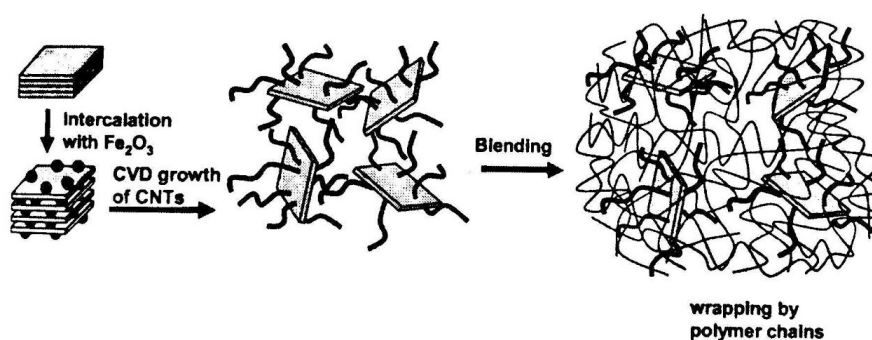
Niklový prášek má dobré adhezní vlastnosti s polyamidovými vlákny. Používá se v epoxidové matrici, má nízký práh perkolace a oproti částicím stříbra má schopnost vytvořit makroskopickou síť pro průchod elektrického náboje. [28]

Stříbrný prášek má rovněž dobrou elektrickou vodivost, ale také dobré mechanické vlastnosti. Kombinace stříbra s černým uhlíkem v epoxidové matrici dodává kompozitu velmi dobré mechanické a vodivé vlastnosti. Kompozit se stříbrným práškem má rovněž antimikrobiální vlastnosti. Stříbrný prášek v lepidlech se dále používá pro distribuci jako přídatný materiál do místa svaru. Pro distribuci přídatného materiálu v lepidle se používají různé druhy kovů dle svařovaného materiálu. [28]

4.2.6. Nanočástice

Nanočástice je taková částice, jejíž alespoň jeden rozměr je menší než 100nm . Nanokompozit je označován materiál, ve kterém je plnivo mezi sebou vzdálené $20\text{--}30\text{\AA}$ ($\text{\AA} = 0.1\text{nm}$). Nanokompozit plní svou funkci jen v případě, že jsou nanočástice správně rozptýleny v matrici. Je dosaženo velmi silných Van der Waalsových sil mezi částicemi. Do této kategorie jsou zahrnovány například uhlíková vlákna a pyrogenní oxid křemičitý (silika). Vzhledem k rozměrům nanočástic je možné v matrici kombinovat částice pyrogenního oxidu křemičitého a krátká uhlíková vlákna. V první řadě dojde k vytvoření iontové vazby mezi kladně nabitým oxidem křemičitanu a záporně nabitým uhlíkovým vláknem. V druhé řadě se takto zavazbené implikují do polymerního řetězce, viz. Obr. 6. [28]

Obr. 6 Nanočástice–pyrogenní oxid křemičitý (silika) s krátkými uhlíkovými vlákny



[28]

4.3. Vlákňové kompozity

Kombinací vlastností lepidla a vlastností matrice vznikají lepené spoje s vysokou pevností, tuhostí a houževnatostí. Velikost ovlivnění je dána použitými vlákny, jejich délkou a uložením v matrici. U vláknových kompozitů je výztuž tvořena takovými vlákny, která zvyšují modul pružnosti nebo mez pevnosti kompozitu. Vlákna způsobí napětí na matrici pomocí adheze a matrice chrání vlákna před vnějšími vlivy. Matrice musí přenášet napětí na vlákna až do meze pevnosti vláken, aniž by došlo k porušení matrice. Vlákňové kompozity jsou v praxi nejvíce řešenou problematikou a nachází nejširší uplatnění. Vlákňové kompozity se rozdělují podle délky vláken a podle orientace vláken v matrici, viz. Obr. 7. [9][18]

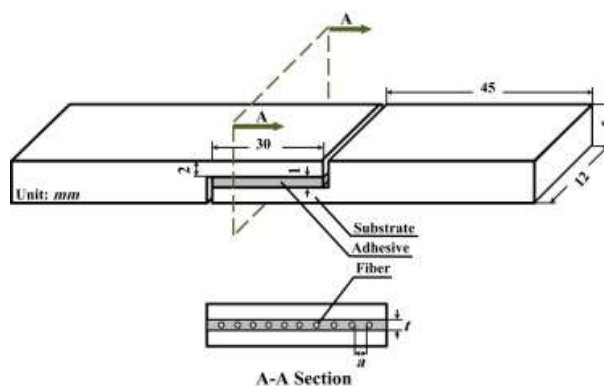
Rozdělení podle délky vláken:

- kompozity s dlouhými vlákny
- kompozity s krátkými vlákny.

Rozdělení podle orientace vláken na:

- jednosměrné uspořádání
- dvouosé uspořádání
- víceosé uspořádání
- nahodilé uspořádání. [9]

Obr. 7 Jednosměrné podélné rozložení vláken v matrici lepeného spoje



[32]

Při orientaci vláken jednosměrně, dvouose nebo více ose je kompozit anizotropní, tzn. že dosahuje vysokých hodnot pevnosti ve směru vláken, ale nízké hodnoty v kolmém směru. Kompozit se stává izotropním při orientaci vláken nahodile. Vytváření kompozitu se nejčastěji provádí skládáním jednotlivých kompozitních vrstev s různou orientací o tloušťce 0,1mm. Pokud jednotlivé vrstvy obsahují vlákna z různých materiálů, označují se jako hybridní lamináty. Všechny vrstvy laminátů poté spojuje jednotná matrice. Vysoká pevnost vláken se vyznačuje především ve směru jejich os. Vláknové kompozity s polymerní matricí jsou definovány normou ISO 8604, která určuje typy vláken, formu výztuže, orientaci vláken a typ produktu. [9][18]

a) **Skleněná a minerální vlákna:** jako výztuž se používají krátká vlákna (5–50 mm) nebo rozemletá vlákna (0,4–5 mm). Mohou být naimpregnována pryskyřicí, což má za následek

potlačení abrazivních vlastností vlákn. Skleněná vlákna se vyznačují vysokou pevností, zejména v epoxidové pryskyřici. [18]

b) **Křemenná skelná vlákna:** vyznačují se jednodušší strukturou materiálu, odolností proti alkalickým roztokům a vlhkosti. [18]

c) **Borová vlákna:** mají nízkou hustotu (2.5 g.cm^{-3}), vysokou pevnost, vysokou tvrdost, jsou tedy nevhodně pro tažení na jemná vlákna. Nejlepších mechanických vlastností se dosáhne za normálních teplot, nad teplotou 450°C se vlastnosti rapidně zhoršují. [18]

d) **Monokrystalická vlákna:** jsou tvořena kovovými monokrystaly o maximální délce 100 mm a průřezu 0.1 mm. Průřez vláken je šestiúhelníkový, čtvercový nebo rovnoběžný. Se zmenšujícím se průřezem se snižuje výskyt vad. Díky malému průřezu jsou vlákna odolná v ohybu a nelámou se. Pevnost vláken dosahuje 14 GPa. [18]

e) **Polykrystalická vlákna:** dosahují mimořádné pevnosti, tuhosti a teplotní odolnosti. Hlavní nevýhoda těchto vláken je křehkost. Uhlíková vlákna jsou charakteristická nejen vysokou pevností, ale také vysokým modulem pružnosti a nízkou hustotou. Uhlíková vlákna v polymerní matrici dosahují mnohonásobně většího modulu pružnosti a pevnosti vztaženého k hustotě, než jak je tomu u oceli. Kovová vlákna jsou vyráběna z wolframu, molybdenu, oceli, hliníku a slitin titanu. [18]

f) **Binární vlákna:** jsou tvořena dvěma různými materiály, tj. obalu a vlákna. Jedná se o vlákna (W, Fe, Ni), která jsou potažena odlišným materiálem (Br, uhlík). [18]

g) **Přírodní polymerní vlákna:** přestože mají dobré vlastnosti, jejich hlavní nevýhodou je nízká odolnost proti vlhkosti, teplotě, korozi a chemickým reakcím v matrici. [18]

h) **Syntetická polymerní vlákna:** jejich tahová pevnost je stanovená molekulární strukturou. Mezi vysoko modulovými vlákny to jsou uhlíková, aramidová a bórová vlákna. [18]

4.4. Ekologický aspekt kompozitních lepidel

Vzhledem k tomu, že ve výzkumu se využívá odpad v podobě opotřebovaných pneumatik, je dobré vyzdvihnout prospěšné vlastnosti kompozitních lepidel pro životní prostředí. Na rozdíl od klasických lepidel, kompozitní lepidla využívají odpadů a obnovitelných zdrojů pro

modifikace matrice. Použitím výztužných prvků v podobě vláken nebo částic z přírodních nebo recyklovaných zdrojů se snižuje potřebný objem polymerní matrice, a tím se snižuje ekologická zátěž. [3]

Recyklace je jedna z možností pro úsporu zdrojů. Recyklace polymerů je možná pouze v případě lineárních polymerů. Přesto je recyklace lepidla složitější než recyklace samotného polymeru. V případě vyztužující fáze je zde možnost použití produktů z recyklačních procesů, které mohou najít nové uplatnění právě jako vyztužující fáze pro kompozity. [3][20]

5. CHOVÁNÍ KOMPOZITNÍCH SPOJŮ PŘI ZATÍŽENÍ

Chování spojů při zatížení je stěžejní pro charakteristiku kompozitního lepidla. Namáhání definuje vlastnosti lepidla za předem určených podmínek. Průběh namáhání rovněž definuje, zda vyztužující fáze v matrici plní požadovanou funkci. Tyto základní znalosti o chování materiálu tvoří teoretický podklad pro přípravu výzkumu, jako je stanovení výzkumných hypotéz a dále pro interpretaci výsledků a je tedy důležité jim věnovat samostatnou kapitolu. V níže uvedeném výzkumu byly lepené kompozitní spoje zatíženy právě cyklickým a statickým namáháním pro komplexní pochopení charakteru kompozitního lepidla.

5.1. Chování kompozitu při statickém namáhání

Statické namáhání představuje namáhání lepeného spoje ustálenou nebo spojitě měnící se silou. Podle směru namáhání se rozlišuje namáhání tahem, tlakem, krutem nebo stříhem. Mechanicky namáhané kompozity mohou být izotropní nebo anizotropní. Částicové kompozity mají izotropní chování, tzn. že při zátěži nastávají pouze podélné deformace, viz. Obr. 8. Mechanické vlastnosti částicového kompozitu lze modifikovat objemovým podílem až do kritické objemové koncentrace, pokud je zaručena dostatečná smáčivost částic. Obecná závislost objemového podílu vyztuže a matrice je popsána vztahem (5.1) a (5.2). [9]

Obecný vztah pro modul pružnosti ve smyku kompozitu E_k :

$$E_k = \sum_{i=1}^n E_i \cdot V_i \quad (5.1)$$

kdy E se vyjádří vztahem podle Hookova zákona:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (5.2)$$

Příčemž symboly vyjadřují:

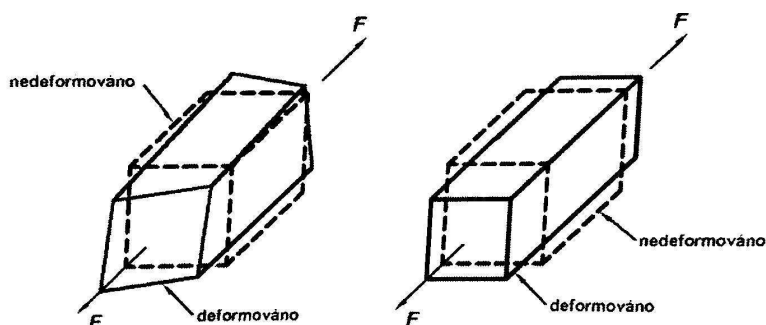
E_k, E_i	modul pružnosti ve smyku kompozitu a jednotlivých složek v kompozitu [MPa]
V_i	objemový podíl jednotlivých fází v kompozitu [-]
σ	tahové napětí [MPa]
ε	deformace [%]

Vláknové kompozity jsou při zatížení anizotropního charakteru, tzn. že při zatěžování nastává deformace podálná i úhlová, viz. Obr. 8. Pokud je kompozit zatěžován ve směru vláken,

dosahuje velmi vysoké pevnosti a modulu pružnosti. Zatímco při zatížení ve směru kolmém na vlákna je pevnost shodná s matricí. [9]

Porušení kompozitního materiálu při statickém zatížení zpravidla končí lomem. Vzniku lomu předchází nukleace a šíření trhliny, která se může šířit skrz vlákna nebo částice nebo je obtékat. Jakmile se trhlina rozšíří natolik, že omezí soudržnost matrice, vzniká lom. [9]

Obr. 8 Anizotropní a izotropní materiál při zatížení



[9]

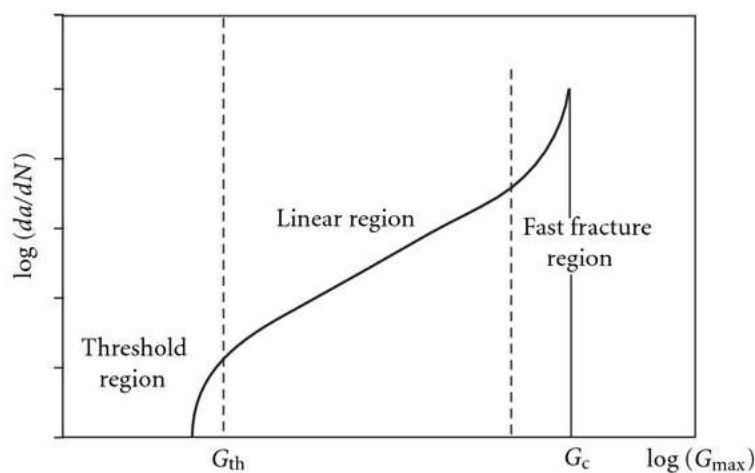
5.2. Chování kompozitu při cyklickém namáhání

Cyklické namáhání je proměnlivé zatěžování, které se cyklicky opakuje. Toto namáhání je také označováno jako únavové namáhání. Při takovém namáhání se lepený spoj může porušit dříve než při maximální pevnosti kompozitu, tzn. že únavová pevnost je menší než statická pevnost. Cyklické namáhání způsobuje opakující se deformaci v plastické oblasti a s tím spojené vyčerpání materiálu, které vede ke vzniku trhlin. [9]

Odolnost kompozitu při cyklickém namáhání definuje mez únavy neboli mez pevnosti při cyklickém namáhání. Mez únavy roste se zvětšující se koncentrací výztuže, ale současně s tím klesá plastická deformace. Zpevňující vlákna nebo částice mohou zpomalit nebo zastavit šíření trhliny. Šíření trhlin v matrici klesá se zvyšující se koncentrací výztuže. V případě, že výztuž není dostatečně spojena s matricí, může být právě výztuž iniciátorem trhlin. V tomto případě je nutné zajistit dodatečnou smáčivost mezi matricí a výztuží. Vznik únavového poškození má několik forem, jako porušení vazeb mezi matricí a výztuží, vznik trhlin a krevzů v matrici, porušení výztuže nebo vznik dutin. [9]

Studie šíření únavových trhlin se provádějí zjištěním vztahu mezi velikostí deformační energie (G) a rychlosti růstu trhliny za použití mechanických únavových zkoušek. Obvyklá křivka šíření trhliny pro lepení spojů je logaritmický graf rychlosti růstu trhlin (da/dN) oproti maximální deformačnímu napětí (G_{\max}) v průběhu času (Obr. 9). Křivka šíření únavové trhlin má tři různé oblasti: a) prahovou oblast definovanou hodnotou únavy, pod níž nedochází k růstu trhlin, b) lineární nebo ustálený stav růstu trhlin a (c) oblast rychlého nebo nestabilního růstu trhlin, kde dochází ke katastrofickému selhání vazeb. Znázornění vztahu mezi délkou trhliny a integrací křivky šíření trhlin únavy vede k odhadu životnosti lepeného spoje. [34]

Obr. 9 Průběh šíření trhliny při únavovém namáhání



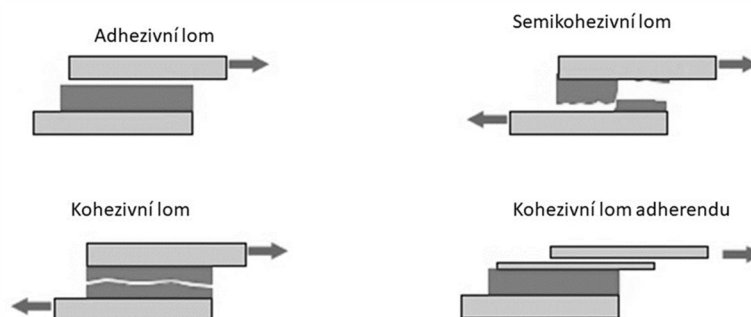
[34]

5.3. Mechanismus selhání vazby

Selhání vazby nejčastěji nastává z důvodu samotného lepidla nebo z aplikace lepidla. Jedním ze zdrojů selhání vazby jsou tzv. vnitřní chyby lepidla, mezi které patří vzduchové bubliny, praskliny, prachové částice, nehomogenity v lepidle a v některých případech to mohou být samotné zpevňující částice nebo vlákna důsledkem nedostatečné smáčivosti. Tyto vnitřní chyby mohou vzniknout už při aplikaci lepidla vlivem okolního prostředí, nebo při namáhání lepeného spoje. Vlivem těchto chyb nastává v lepeném spoji lom a aby bylo možné tento lom charakterizovat, je rozdělen do kategorií na lom adhesivní, kohezivní a semikohezivní, viz. Obr. 10. Pokud nastane 100% kohezivní lom, je to ideální selhání vazby z toho důvodu, že bylo dosaženo maximální pevnosti lepidla. Při 100% adhesivním lomu je zřejmé, že je hraniční

vrstva slabá a nebylo využito maximální pevnosti lepidla. Může to být způsobeno špatnou smáčivostí lepidla, špatně připraveným povrchem nebo špatnou aplikací lepidla. [3][15]

Obr. 10 Schéma mechanismu selhání vazby



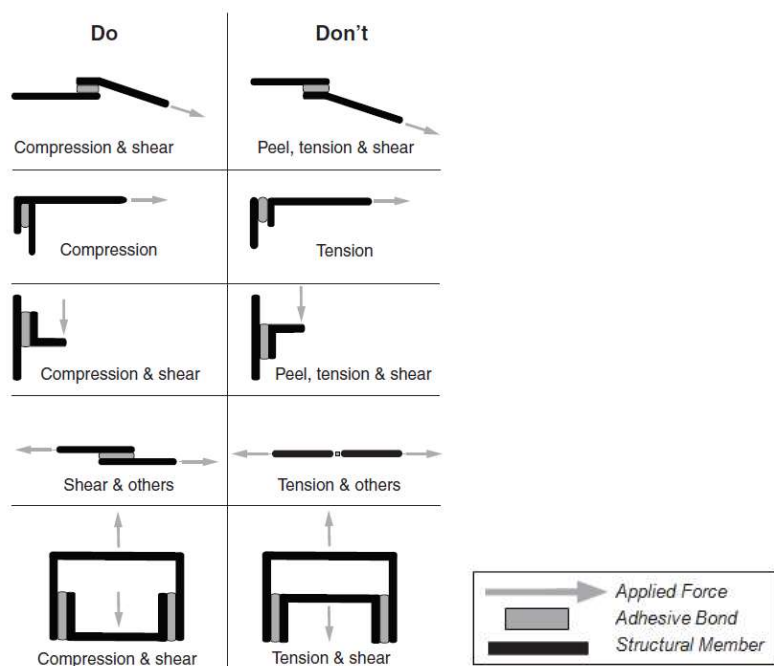
[36]

5.4. Konstrukce spojů na bázi polymerních kompozitů

Správná konstrukce spoje musí zajistit žádanou pevnost, bezpečnost a výrobitelnost (Obr. 11). Před samotnou konstrukcí spoje se musí zhodnotit fyzikálně-mechanické schopnosti adherendu a lepidla, charakter a velikost adhezivních sil na rozhraní a geometrie konstrukce. Pro dosažení požadovaných vlastností spoje musí být splněny následující podmínky:

- Ve směru největšího namáhání musí dosahovat spoj největší pevnosti.
- Kontaktní plocha lepeného spoje musí být co největší.
- Souvislá, rovnoměrná a optimální výška lepící vrstvy.
- Snížení koncentrace napětí na minimum. [11]

Obr. 11 Ukázka dobré a špatné konstrukce spojů



[37]

5.5. Mechanické zkoušky lepených spojů

Mezi mechanické zkoušky lepených spojů patří tahová zkouška dle ČSN EN 15870, zkouška v odlupování dle ČSN EN 1464, zkouška tahem za vyšších teplot (creep), rázová zkouška dle ČSN EN ISO 9653, nedestruktivní zkouška. Dále zkouška smykem a únavová zkouška, které byly využity při výzkumu a z toho důvodu jsou podrobněji popsány v kapitole Statické a dynamické zatížení (7.5.1) a Nízkocyklová únava (7.5.2). [15]

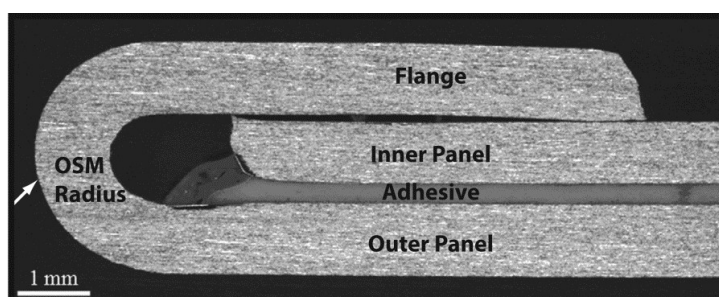
6. ANALÝZA TECHNOLOGIE KOMPOZITNÍHO LEPENÍ VE ŠKODA AUTO

V rámci diplomové práce byla provedena analýza využití technologie lepení na bázi kompozitů ve výrobním závodě Škoda Auto Mladá Boleslav na úseku Výroba karoserie, a to díky panu Ing. Tomáši Pilvousekovi, Ph.D.

Použití technologie kompozitního lepení v konstrukci elektrických automobilů narůstá z důvodu spojování mnoha kompozitních materiálů, snížení celkové hmotnosti automobilu a zachování konduktivity u některých spojů.

Při konstrukci karoserie se jako kompozitní lepidla používají epoxidová lepidla s příměsí skleněných kuliček o rozměrech 0.02 mm pro slepení plechů a následné zalemování (Obr. 12), skleněné kuličky zajišťují minimální lepicí vrstvy, které by mohly být porušeny při lemování. Reakce lepidla nastává až během katalytického lakování při teplotách 180°C po dobu 20 minut. Lepidlo musí mít velmi dobrou smáčivost z toho důvodu, že plechy jsou nakonzervovány olejem čistící povrch. Dále se aplikuje tažný olej pro formování plechů, pro zaručenou smáčivost je stanoven maximální obsah oleje na povrchu plechu 3 g/m².

Obr. 12 Lemování plechu za použití lepidla



[38]

Lepidla se aplikují za pomoci trysky ve tvaru housenky nebo tzv. e-swirle. Tryska kmitá v elektromagnetickém poli ve tvaru šroubovice a lépe tak distribuuje lepidlo do spoje, zároveň reguluje množství lepidla a tím nevznikají „přetoky“. Lepidla se distribuuji buď za normálních teplot, anebo za zvýšené teploty 45°C. Další možností je aplikace pomocí lepicí pásky.

Rozpínací výztužný a vibrační tlumicí materiál, který pevně přilne k ocelovým panelům včetně zakřivených povrchů, představuje sklokeramickou fólii s epoxidovou maticí. Slouží k snižování váhy plechů, zvýšení pevnosti, tlumí vibrace a zabraňuje korozi. Aplikuje se

zejména na vnitřní část kapoty, na bočních dveřích a na střeše. Vytvrzování fólie probíhá při kataforézním lakování při teplotách 180°C po dobu 10 minut.

6.1.1. Hodnocení spojů

Ve Škoda Auto se lepené spoje při konstrukci karoserie hodnotí třemi základními způsoby, kterými jsou systém uvolňování materiálu, praktická část a metalurgická kontrola lemu.

Systém uvolňování materiálu hodnotí vlastnosti spoje na testovacích vzorcích. Provádějí se zkoušky na odlup, na smyk a rázové při teplotách +80°C, pokojové a -35°C. Zkouší se vzorky před korozi a po korozi, k tomu slouží korozní komora.

Praktická část zahrnuje destrukční zkoušku přímo na karoserii. Pomocí sekáče se odsekají spoje a hodnotí se charakter lomu, kontroluje se správnost aplikace lepidla, pozice housenky atd.

Metalurgická kontrola lemu se provádí u panelových lemů (dveří), hodnotí se celistvost spoje, hodnotí se druh spoje (adhezní, kohezní, semikohezní), mapy na lepené vrstvě (meandry), provádí se kapilární zkouška.

7. MATERIÁLY A METODIKA VÝZKUMU

Předmětem zkoumání byla modifikace jednosložkového polyuretanového tmelu Roberlo RPS 55, a to plnivem v podobě gumového prášku z recyklovaných pneumatik. Cílem bylo zlepšit mechanické vlastnosti polyuretanového tmelu, a zároveň zachovat jeho elastické vlastnosti. Z toho důvodu byl vybrán gumový prášek jako vhodné plnivo. Modifikace mechanických vlastností jednosložkového polyuretanového tmelu byla zkoumána změnami koncentrace a rozměrů mikročástic.

Polyuretanový tmel byl modifikován dvěma druhy plniv, jednotlivá plniva byla v polyuretanovém tmelu obsažena ve třech odlišných koncentracích. Jednotlivé modifikace polyuretanového tmelu byly zkoušeny při třech zvyšujících se rychlostech zatížení a ve třech rostoucích cyklech. Z toho vyplývá, že bylo vytvořeno 34 sérií jednotlivých modifikací ke zjištění vlivu mikročástic v polyuretanovém tmelu na statické, dynamické a cyklické namáhání.

7.1. Použité lepidlo

Pro výzkum byl použit jednosložkový polyuretanový tmel Roberlo RPS 55. Jedná se o velmi rychle vytvrzovací polyuretanové elastické lepidlo vhodné pro obecné utěsnění, spojování a lepení různých materiálů používaných v automobilovém průmyslu. Lepidlo se o snadno aplikuje a opracuje a nabízí vynikající přilnavost ke kovovým, hliníkovým a plastovým povrchům, dále k lakovým nátěrům na kovech a plastech. Tento typ lepidla spadá do skupiny elastomerních lepidel, jelikož nosič není založen na rozpouštědlech, ale na izokyanátech, tj. organická sloučenina na bázi vícecestných alkoholů. Díky tomu má vysokou rychlost vytvrzování, která je spouštěna reakcí vlhkosti vzduchu při okolní teplotě. Po zaschnutí poskytuje dobré vlastnosti, jako je odolnost vůči vodě, vlhkosti, teplotním změnám nebo vibracím. Jeho hlavní nevýhodou je nízká pevnost. Z toho důvodu byl modifikován pryžovými mikročásticemi. Pryžové mikročástice byly použity rovněž pro jejich elasticitu, aby nedošlo ke snížení celkové pružnosti lepidla přidáním vyztužujících mikročástic. [39][25]

Níže jsou popsány vlastnosti polyuretanového tmelu, jako je dynamická a kinematická viskozita a hustota. Dále jsou zde uvedené základní vlastnosti (Obr. 13), a to doba vytvrzování (5 mm/24h) a tvrdost (55–60A, dle DIN 53505).

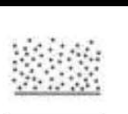


Další uvedené vlastnosti jsou při tahových zkouškách dle DIN 53504 (Obr. 13), kterými jsou pevnost v tahu ($2.0 \pm 0.1 \text{ N/mm}^2$) a prodloužení ($\geq 300 \%$). Pro upřesnění jsou pevnost v tahu a prodloužení výsledky testů samotného polyuretanového tmelu, nikoliv lepeného spoje. Níže uvedené hodnoty pocházejí z měření při zkouškách tahem, nikoliv smykem, jak je tomu při výzkumu v této práci.

Vlastnosti jednosložkového polyuretanového tmelu:

- Dynamická viskozita: 50,000–110,000 mPa.s
- Kinematická viskozita: $>20.5 \text{ mm}^2/\text{s}$ (40°C)
- Hustota: 1.27 g/cm^3 . [39]

Obr. 13 Materiálový list jednosložkového polyuretanového tmelu

APPLICATION

				T° ($^\circ\text{C}$)	R.H. (%)
RPS 55	25'-30'	1,5 h	$\approx 5,0 \text{ mm}/24\text{h}$	23	50

PROPERTIES OF PRODUCT AFTER CURE (23°C , 50% R.H.)

	RPS 55	Units	Test method
Shore A Hardness	55-60	min	DIN 53505
Tensile strength	$2,0 \pm 0,1$	N/mm^2	DIN 53504
Elongation at break	≥ 300	%	DIN 53504

Application temperature: $+5^\circ\text{C}$ to $+35^\circ\text{C}$
 Temperature resistance: -40°C to $+60^\circ\text{C}$

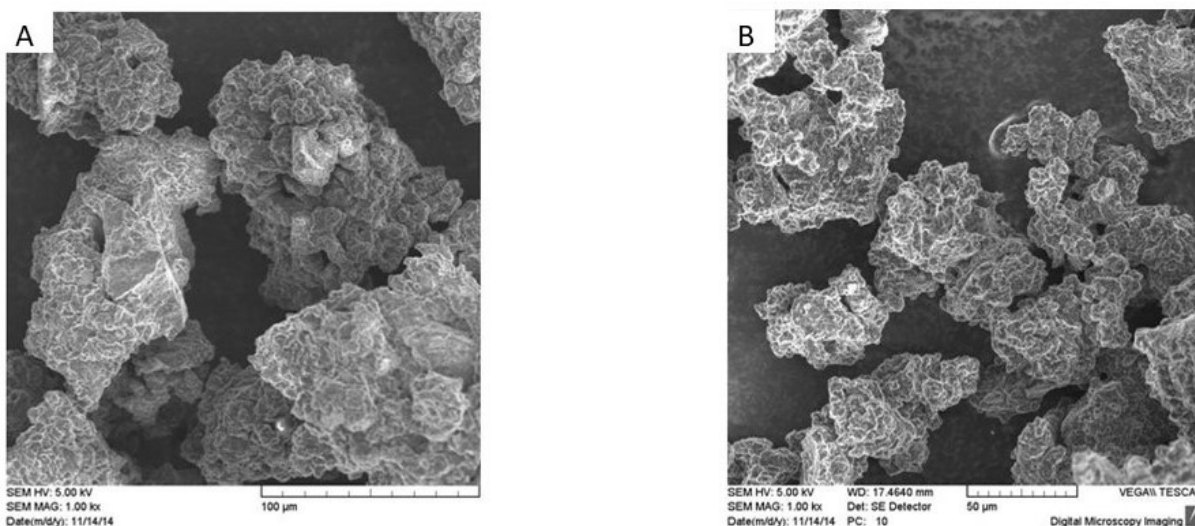
[39]

7.2. Typ plniva

Pro zjištění závislosti mezi velikostí mikročástic výztužných prvků a mechanických vlastností byl použit pryžový granulát o maximálních rozměrech 0–400 μm , označen jako AGP4 a o

maximálních rozměrech 0–800 μm , označen jako AGP8. Výrobce pryžových mikročásteček (Active rubber powder) je firma Gumoecko. Pryžové mikročástečky mají velmi dobré elastické vlastnosti, absorbují energii a koncentrují napětí, díky těmto vlastnostem jsou odolné vůči lomu. Pro tyto vlastnosti byl vybrán právě gumový prášek s cílem zjistit, zda bude koncentrovat napětí probíhající v lepeném spoji a tím zabránit lomu. Ve výzkumu se předpokládalo, že díky odolnosti proti lomu bude napětí obtékat pryžové mikročástečky, čímž dojde k rozložení sil a zvýšení pevnosti. Ostrohranný tvar pryžových mikročásteček (Obr. 14) by měl zaručit dobré podmínky pro mechanickou adhezi v matrici polyuretanového tmelu.

Obr. 14 SEM snímek samostatných pryžových mikročásteček: A: plnivo AGP4 (velikost mikročástečky 400 μm) (MAG 1.00 kx), B: plnivo AGP8 (velikost mikročástečky 800 μm) (MAG 1.00 kx)



[40]

Využití recyklovaných pneumatik v lepidlech je pozitivní z hlediska životního, technologického, i ekonomického prostředí. Obecně lze říci, že dále již nevyužitým odpadem v podobě pneumatik můžeme ovlivnit mechanické vlastnosti lepidla, snížit tím jeho samotný objem, tudíž i cenu a v neposlední řadě snížit zátěž na životní prostředí. Navzdory výhodám má použití recyklovaných pneumatik několik nevýhod. Pneumatiky neobsahují pouze pro nás výhodný kaučuk, ale také několik vedlejších produktů, kterými jsou saze, popelovina a acetonový extrakt, viz. Obr. 15. Tyto vedlejší produkty mohou mít vliv na slabou hraniční vrstvu lepeného spoje, tj. slabou adhezní vazbu mezi mikročástečkami a polyuretanovým tmelem.

Jednotlivé zmíněné charaktery pryžových mikročástic a jejich vliv na mechanické vlastnosti polyuretanového tmelu budou objasněny výsledky mechanických zkoušek a SEM analýzou.

Obr. 15 Obsah složení pryžových mikročástic AGP4 a AGP8

Analýza	Jednotka	Norma	Materiály			
			AGP 4 TT ^{**})	AGP 8 TT	AGP 4 PT	AGP 8 PT
Kaučuk 1 (NR)	[%]	ASTM E 1131	35,82	37,83	24,51	24,32
Kaučuk 2 (BR/SBR) [*])	[%]	ASTM E 1131	19,49	18,65	26,88	27,13
Saze	[%]	ASTM E 1131	28,90	28,82	28,09	28,20
Popelovina	[%]	ASTM D297-18	7,74	7,15	7,85	8,01
Acetonový extrakt	[%]	ASTM D297-18	8,05	7,55	12,67	12,34

^{*} rozlišení mezi BR a SBR závisí na typu pneumatik použitých pro výrobu AGP, a proto je tato řáze uváděna jako BR/SBR.

^{**}) TT označuje AGP vyrobený z nákladních pneumatik (Truck Tires), PT označuje AGP vyrobený z osobních pneumatik (Personal Car Tires).

[40]

7.3. Příprava kompozitního lepidla

Jednosložkový polyuretanový tmel byl modifikován dvěma druhy plniv, AGP4 a AGP8. Jednotlivá plniva se přidala do polyuretanového tmelu ve třech koncentracích, tzn. tři druhy koncentrace s plnivem AGP4 a tři druhy koncentrace s plnivem AGP8. Koncentrace plniva v polyuretanovém tmelu byla 5, 10 a 15 hmot.%. Hmotnostní procentuální poměr plniva a matrice byl měřen pomocí digitálních vah Ohaus CL (± 0.1 g). Po odměření hmotností jednotlivých komponent samostatně (plnivo, matrice) byly komponenty následně ručně smíchány v nádobce pomocí dřevěné špachtle. Přidáním pryžových mikročástic vzniklo kompozitní lepidlo na bázi polyuretanu a pryžových mikročástic.

7.4. Příprava a zhotovení zkušebních vzorků

K výzkumu pevnosti lepeného spoje byla použita konstrukční uhlíková ocel S235J0 o tloušťce 1.5 ± 0.1 mm. Lepený materiál byl tvořen dvěma zkušebními tělesy o rozměrech 100 x 25 x 1.5 mm a byl povrchově upraven na kontaktních plochách, viz. kap. 7.4.1. Na obě kontaktní plochy zkušebního tělesa byl nanesen modifikovaný tmel a vytvořen přeplátovaný spoj o délce cca.

12.5 ± 0.25 mm. Přeplátovaný spoj byl ihned po spojení staticky zatížen 745±5 g po dobu vytvrzení spoje na 12 hodin.

Aby bylo možné zjistit vliv modifikace pryžovými mikročásticemi na vlastnosti lepeného spoje, musel být vytvořen etalon, podle kterého se budou vlivy modifikace porovnávat. Etalon představoval lepený spoj se stejnou technologií zhotovení, jen s rozdílem, že byl použit neupravený polyuretanový tmel, tj. bez jakýkoliv přísad. Lepené spoje byly vytvořeny v souladu s normou ČSN EN 1465 (ekvivalent BS 1465), která popisuje testování jednoduše přeplátovaných lepených spojů.

7.4.1. Povrchová úprava lepeného materiálu

Povrch zkušebních těles byl upraven tryskáním (Obr. 16) granátem MESH 80 (ČSN ISO 8501–1) na tryskacím stroji ITB65 (Obr. 17) o provozním tlaku 2.5–7.5 bar [41]. Vzorky byly odmaštěny v lázni Acetonu pomocí štětce a následně ořeny a vysušeny. Parametr drsnosti byl měřen přenosným profilometrem Mitutoyo SurfTest 301. Mezní vlnová délka byla nastavená na rozhraní 0.8 mm. Drsnost povrchu po úpravě lepeného materiálu, tj. konstrukční uhlíková ocel S235J0, byla $R_a = 1.76 \pm 0.18 \mu\text{m}$, $R_z = 11.22 \pm 0.84 \mu\text{m}$.

Obr. 16 Vzorok povrchově upraven a očištěn



[autor práce]

Obr. 17 Tryskací stroj ITB65



[autor práce]

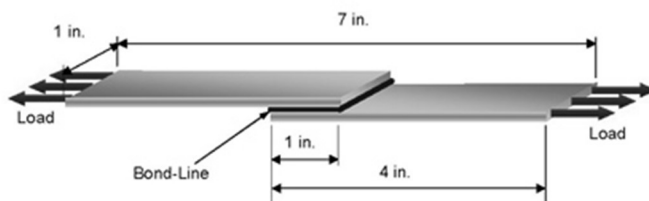
7.5. Mechanické zkoušky

Mechanické zkoušky zhodnotily vliv plniva na mechanické vlastnosti polyuretanového tmelu, zejména mez pevnosti ve smyku. Efektivnost přenosu napětí mezi mikročásticemi a matricí byla sledována průběhem napětí při mechanických tahových zkouškách ve smyku. Výzkum hodnotil modifikaci tmelu z hlediska statického, dynamického a nízkocyklového namáhání. Pro zjištění mechanických vlastností modifikovaného polyuretanového tmelu byly sledovány tyto faktory, mez pevnosti ve smyku σ_m , mez kluzu σ_y , plastická deformace ε_b , mez pevnosti ve smyku σ_c při cyklickém namáhání a plastická deformace ε_c při cyklickém namáhání, a to při koncentracích plniva 5, 10 a 15 hmot.%.

7.5.1. Statická zkouška smykem

Jedná se o nepoužívanější a nejznámější zkoušku lepených spojů. Využívá se tahového napětí, které je rovnoběžné s lepenou plochou, tzn. smykového napětí (Obr. 18). Výsledkem měření je síla potřebná k přetržení vztažená na plochu, tedy napětí v MPa. Výsledné napětí může být ovlivněno tloušťkou lepené vrstvy, povrchem adherendu a teplotou.

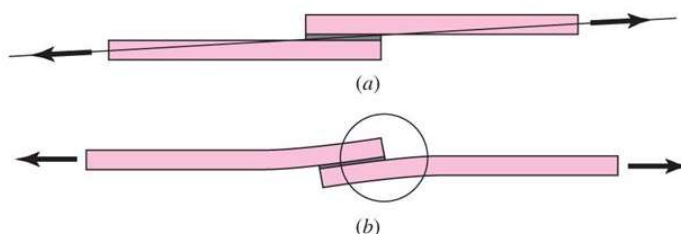
Obr. 18 Schéma zkoušky smykem



[42]

Vlivem geometrie vzorku, jsou zatěžující síly excentrické a vzniká ohybový moment (Obr. 19). Ohybový moment je závislý na tloušťce lepené vrstvy. Čím větší tloušťka vrstvy, tím vzniká větší rameno, ne které působí deformační síla a tím roste ohybový moment. Pokud ohybový moment překoná pevnost adherendu, dochází k snížení pevnosti lepeného spoje vlivem deformace adherendu. Ohybovému momentu lze předejít konstrukcí zkušební vzorku, která zamezí excentrickému působení sil. [43]

Obr. 19 Ohybový moment při smykové zkoušce: a) působení excentrických sil, b) následky ohybového momentu.



[43]

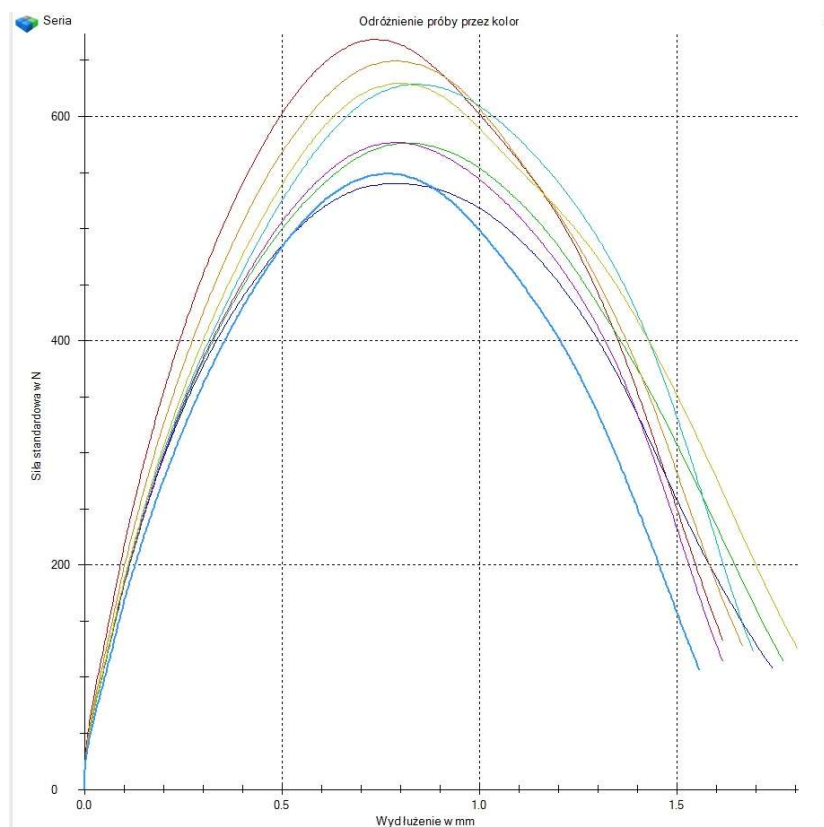
Zkoušky jsou unifikovány dle normy, stanovení pevnosti ve smyku při tahovém namáhání přeplátovaných lepených sestav, dle ČSN EN 1465. [15]

Lepené spoje byly testovány statickou smykovou zkouškou na univerzálním měřicím stroji Zwick/Roell Z150, kdy byly hodnoceny vlivy koncentrace a zrnitosti plniva na vlastnosti modifikovaného jednosložkového polyuretanového tmelu Roberlo RPS 55. Aby bylo možné projev lepidla na statické zatížení sledovat dynamicky, bylo nutné otestovat vzorky při různých rychlostech. Pro zjištění dynamické závislosti mezi mechanickými vlastnostmi a rychlostí zatížení, byly tyto faktory měřeny při rychlostech zatížení 2, 50 a 100 mm/min.

Pro zjištění mechanických vlastností modifikovaného tmelu byla měřena mez pevnosti ve smyku σ_m , mez kluzu σ_y a plastická deformace ε_b . Lepené spoje s různými koncentracemi plniva 5, 10 a 15 hmot.% byly jednotlivě zkoušeny při rychlostech 2, 50 a 100 mm/min. Z měření bylo následně možné odvodit tři faktory, jak se ovlivnila mez pevnosti ve smyku σ_m , mez kluzu σ_y a plastická deformace ε_b přidáním plniva o koncentracích 5, 10 a 15 hmot.%, jak se tyto mechanické vlastnosti tmelu s různými koncentracemi ovlivní zvyšujícími se rychlostmi zatížení 2, 50 a 100 mm/min a jak se všechny tyto vlivy projeví při použití plniva s rozměry zrn 400 a 800 μm .

Pro porovnání zjištěných hodnot modifikovaného polyuretanového tmelu bylo zapotřebí změřit etalon. Etalon se měřil za stejných podmínek jako lepený spoj s modifikovaným polyuretanovým tmelem, tzn. lepený spoj s polyuretanovým tmelem bez plniva byl měřen při rychlostech zatížení 2, 50 a 100 mm/min za pokojové teploty.

Obr. 20 Průběh statického namáhání 8 vzorků z jedné série při rychlosti 100 mm/min



[autor práce]

Vyhodnocovací software testXpert II statické smykové zkoušky vygeneroval 3 základní hodnoty pro každý odzkoušený vzorek, a to maximální prodloužení L_{Δ} (mm), maximální sílu F_m (N) (Obr. 20) a maximální sílu meze kluzu F_y (N). Aby bylo možné z naměřených hodnot odvodit dle Hookova zákona mez pevnosti ve smyku σ_m (7.1) a mez kluzu σ_y (7.2), musela být změřena plocha, na kterou síly působily. Z toho důvodu se po přetržení zkušebního vzorku přeměřily minimální rozměry lomové plochy, tzn. šířka (b) a délka (L) lomové plochy, viz. Obr. 21. Dle délky lomové plochy byla vypočtena plastická deformace ε_b vztahem (7.3).

$$\sigma_m = \frac{F_m}{S} = \frac{F_m}{L \cdot b} [MPa] \quad (7.1)$$

$$\sigma_y = \frac{F_y}{S} = \frac{F_y}{L \cdot b} [MPa] \quad (7.2)$$

$$\varepsilon_b = \frac{L_{\Delta}}{L} = \frac{L_2 - L}{L} \cdot 100 [\%] \quad (7.3)$$

σ_m – mez pevnosti ve smyku [MPa]

σ_y – mez kluzu [MPa]

ε_b – plastická deformace [%]

F_m – maximální síla [N]

F_y – maximální síla meze kluzu [N]

L_{Δ} – maximální prodloužení [mm]

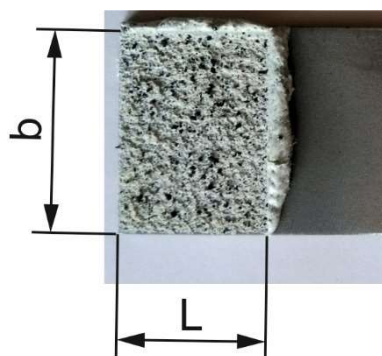
L_2 – konečná délka [mm]

L – délka lomové plochy [mm]

b – šířka lomové plochy [mm]

U každého vzorku se také hodnotila lomová plocha z hlediska hlavních typů porušení (adhezní, kohezní a semikohezní) při mechanických zkouškách lepených spojů dle ČSN ISO 10365.

Obr. 21 Rozměry lomové plochy



[autor práce]

Mechanické zkoušky (dle DIN EN 1465) byly provedeny na univerzálním měřícím stroji pro zkoušky pevnosti ve smyku Zwick/Roell Z150 s maximálním zatížením 150kN ($\pm 0.1\%$) s rozsahem posuvu 0.0001–900 mm/min (Obr. 22) a s vyhodnocovacím softwarem testXpert II. Zkouška byla provedena za pokojové teploty. Vzorky byly testovány vždy v jednotlivých sériích právě po 8 vzorcích, aby bylo možné s jistotou vypočítat statistickou významnost. Statická tahová zkouška ve smyku byla provedena v rámci programu Erasmus+ na Strojní fakultě, Polytechnické univerzity Lublin v Polsku.

Obr. 22 Univerzální měřicí stroj pro zkoušky pevnosti ve smyku Zwick/Roell Z150

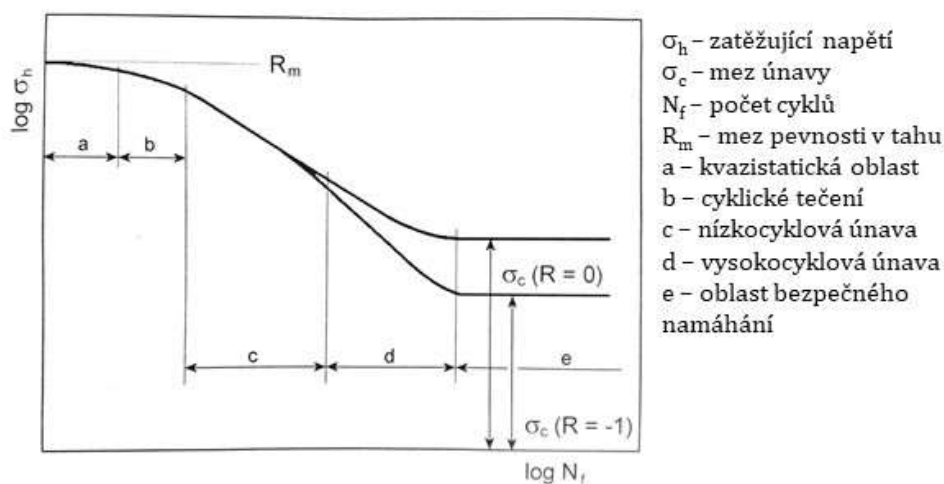


[autor práce]

7.5.2. Nízkocyklová zkouška smykem

Tyto zkoušky se přibližují reálnému prostředí, ve kterém lepený spoj bude namáhán. Při únavových zkouškách je lepený spoj cyklicky namáhán, a to pulzačně, míjivě, střídavě, souměrně nebo nesouměrně při nízkocyklickém nebo vysokocyklickém (nad 10^7 cyklů) zatížení. Při vysokocyklické únavové zkoušce je výstupem Wöhlerova křivka neboli závislost mezi zatížením a počtem cyklů až do porušení spoje, viz. Obr. 23. Zkušební metody na únavu konstrukčních lepidel zatěžovaných ve smyku tahem, jsou dány normou dle ČSN EN ISO 9664. [9][15][44]

Obr. 23 Wöhlerova křivka



[9]

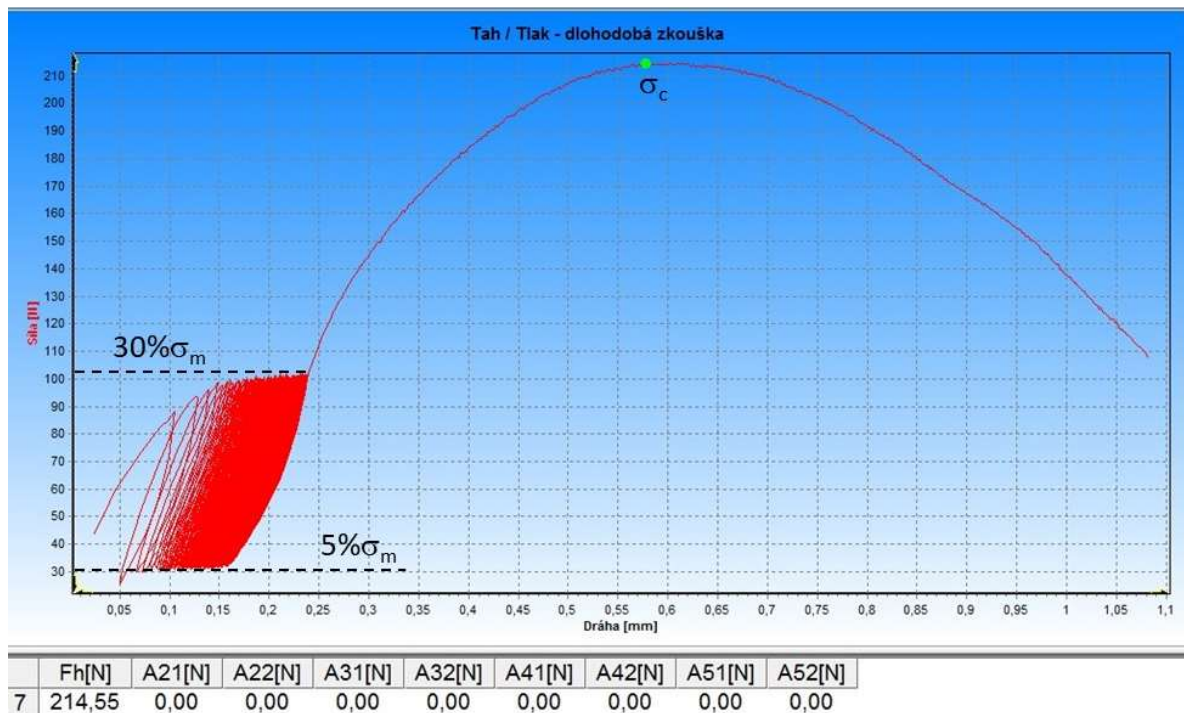
Při tepavém cyklu (pulsujícím) napětí mění svou hodnotu mezi $\sigma_{max} > 0$ a $\sigma_{min} > 0$. U míjivého cyklu napětí mění svou hodnotu mezi $\sigma_{max} > 0$ a $\sigma_{min} = 0$. Pro střídavý cyklus platí, že napětí mění svou hodnotu mezi $\sigma_{max} > 0$ a $\sigma_{min} < 0$, přičemž platí $|\sigma_{max}| = |\sigma_{min}|$.

Odolnost lepeného spoje s modifikovaným polyuretanovým tmelem oproti cyklické únavě byla otestována nízkocyklovou zkouškou ve smyku (dle ČSN EN ISO 9664 na univerzálním zkušebním stroji LabTest 5.50ST, tzn. na jiném stroji, než byla provedena statická zkouška. Pro nízkocyklovou zkoušku bylo zvoleno pulzačním zatížení. Nízkocyklová zkouška byla prováděna v kvazistatické oblasti (a) Wöhlerovi křivky (Obr. 23). Cílem měření bylo zjistit, jakým způsobem ovlivní cyklické namáhání výslednou pevnost lepeného spoje. Počet cyklů pro zkoušku byl nastaven na 200, 500 a 1000 cyklů. Nízkocyklová únava byla sledována u modifikovaného tmelu s koncentracemi plniva 5, 10 a 15 hmot.% o dvou zrnitostech s rozměry 400 a 800 μm . U této zkoušky nebyl sledován dynamický projev rychlosti namáhání, proto byla rychlost zatížení zvolena dle předchozí statické zkoušky pouze na 2 mm/min.

Při nízkocyklové zkoušce ve smyku byla sledována mez pevnosti ve smyku a plastická deformace. Pro nízkocyklovou zkoušku bylo zvoleno pulzační napětí, kdy interval pulzačního napětí vycházel z meze pevnosti ve smyku (σ_m) modifikovaného tmelu při rychlosti 2 mm/min s koncentracemi plniva 5, 10 a 15 hmot.%, změřené při statické zkoušce. Interval pulzačního napětí byl nastaven na 5 a 30% meze pevnosti ve smyku (σ_m), tzn. že horní mez pulzačního napětí představovala napětí 30% σ_m a spodní mez napětí 5% σ_m meze pevnosti ve smyku.

Výsledkem nízkocyklové zkoušky bylo, jakým způsobem cyklické namáhání ovlivnilo mez pevnosti σ_c lepeného spoje, viz. Obr. 24.

Obr. 24 Cyklické namáhání vzorku při 1000 cyklech



[autor práce]

Tzn. že bylo možné odvodit, jakým způsobem se mění pevnost lepeného spoje při cyklickém namáhání v 200, 500 a 1000 cyklech, tj. rozdíl meze pevnosti ve smyku σ_m při statickém namáhání a meze pevnosti ve smyku při cyklickém namáhání σ_c . Dále bylo možné zjistit, jaké vlastnosti mají jednotlivé typy modifikace polymerního tmelu na cyklické namáhání, tj. vliv plniva s rozměry 400 a 800 μm a koncentracemi 5, 10 a 15 hmot.% na odolnost při cyklickému namáhání.

Naměřené hodnoty při nízkocyklové namáhání byly maximální prodloužení L_Δ (mm) a maximální síla F_c (N). Stejně jako v přechozím měření musela být přeměřena lomová plocha (Obr. 21), aby bylo možné odvodit dle Hookova zákona deformaci ϵ_b (7.3) a mez pevnosti ve smyku (7.4). Stejně tak byla posouzena lomová plocha z hlediska hlavních typů porušení při mechanických zkouškách lepených spojů dle ČSN ISO 10365.

$$\sigma_c = \frac{F_c}{S} = \frac{F_c}{L \cdot b} \text{ [MPa]} \quad (7.4)$$

σ_c – mez pevnosti ve smyku při cyklickém zatížení [MPa]

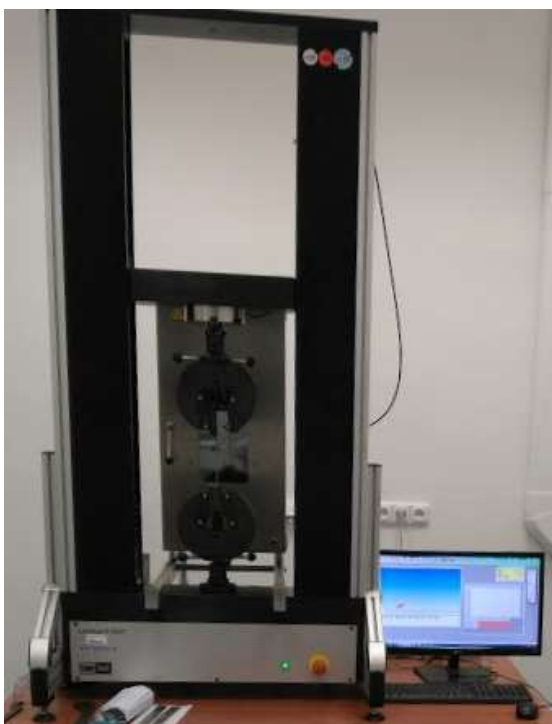
F_c – maximální síla při cyklickém zatížení [N]

L – délka lomové plochy [mm]

b – šířka lomové plochy [mm]

Nízkocyklová zkouška byla provedena na univerzálním zkušebním stroji LabTest 5.50ST (Obr. 25) se silovým snímačem KAF-50kN-AST s rozsahem měření 0.2–500 kN a s tolerancí $\pm 0.1\%$. Zkušební stroj LabTest slouží pro mechanické zkoušky tahem, tlakem a ohybem při statickém nebo dynamickém namáhání a za zvýšených nebo snížených teplot. Průběh měřeného napětí ze snímače zpracovával software pro měření Test&Motion. Zkouška byla provedena za pokojové teploty. Vzorky byly testovány vždy v jednotlivých sériích po 8 vzorcích, aby byla možné s jistotou vypočítat statistickou významnost. [45]

Obr. 25 Univerzální zkušební stroj LabTest 5.50ST



[autor práce]

7.6. Zpracování naměřených hodnot

Výsledky měření byly vygenerovány softwarem Test&Motion a testXpert II ve formátu XLSX, a to maximální prodloužení L_{Δ} (mm), maximální síla F_m (N), maximální síla meze kluzu F_y (N) a maximální síla F_c (N). Naměřené hodnoty byly přepočítány dle rozměrů lomové plochy S (Obr. 21), na mez pevnosti ve smyku σ_m (7.1), mez kluzu σ_y (7.2), deformaci ε_b (7.3), mez pevnosti ve smyku σ_c (7.4) a deformaci ε_c .

Jednotlivé typy modifikovaného polyuretanového tmelu gumovým prášek představují sérii. Každá série se skládala z 8 vzorků lepených spojů, aby byla možné s jistotou vypočítat statistickou významnost. U jednotlivých sérií byla provedena deskriptivní statistika, tj. aritmetický průměr \bar{a} (7.5), směrodatná odchylka s (7.6) a variační koeficient v_x (7.7).

$$\bar{a} = \frac{a_1 + a_2 + \dots + a_n}{n} \quad (7.5)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (a_i - \bar{a})^2}{n}} \quad (7.6)$$

$$v_x = \frac{s}{\bar{a}} \cdot 100 [\%] \quad (7.7)$$

\bar{a} – aritmetický průměr

s – směrodatná

v_x – variační koeficient

a_i – hodnota zkušební vzorku

n – počet vzorků

Porovnání vlivu různé koncentrace pryžových mikročastic o dvou rozměrech a různého zatížení lepeného spoje, tj. statického a cyklického, bylo porováno takto: Při statickém zatížení se porovnávaly vlastnosti lepeného spoje mezi polyuretanovým tmelem a modifikovaným polyuretanovým tmelem, tj. koncentrace pryžových mikročastic o rozměrech 400 a 800 μm . Při cyklickém zatížení se porovnával rozdíl mechanických vlastností při cyklickém a statickém zatížení lepených spojů se stejně modifikovaným polyuretanovým tmelem, tj. se stejnou koncentrací pryžových mikročastic.

Výsledné hodnoty statického zatížení byly zaneseny do bodového grafu. Osa X představuje množství koncentrace pryžových mikročástic 5 až 15 hmot.% a osa Y procentuální rozdíl mezi modifikovaným polyuretanovým tmelem a etalonem, a to v rozdílu pevnosti ve smyku $\Delta\sigma_m$ (7.8), rozdílu kluzu $\Delta\sigma_y$ (7.9) a rozdílu plastické deformace $\Delta\varepsilon_b$ (7.11).

Při cyklickém namáhání byly výsledné hodnoty zaneseny do bodového grafu. Osa X představuje počet cyklů a osa Y procentuální rozdíl mezi statickým a cyklickým zatížením modifikovaného polyuretanového tmelu, a to v rozdílu pevnosti při cyklickém zatížení $\Delta\sigma_c$ (7.10) a v rozdílu plastické deformace při cyklickém zatížení $\Delta\varepsilon_c$ (7.12).

$$\Delta\sigma_m = \frac{\sigma_m - \sigma_{me}}{\sigma_{me}} \cdot 100 [\%] \quad (7.8)$$

$$\Delta\sigma_y = \frac{\sigma_y - \sigma_{ye}}{\sigma_{ye}} \cdot 100 [\%] \quad (7.9)$$

$$\Delta\sigma_c = \frac{\sigma_c - \sigma_{ce}}{\sigma_{ce}} \cdot 100 [\%] \quad (7.10)$$

$$\Delta\varepsilon_b = \varepsilon_b - \varepsilon_{be} [\%] \quad (7.11)$$

$$\Delta\varepsilon_c = \varepsilon_c - \varepsilon_b [\%] \quad (7.12)$$

$\Delta\sigma_m$ – rozdíl v mezi pevnosti ve smyku při statickém zatížení [%]

$\Delta\sigma_y$ – rozdíl v mezi kluzu [%]

$\Delta\sigma_c$ – rozdíl v mezi pevnosti ve smyku při cyklickém zatížení [%]

$\Delta\varepsilon_b$ – rozdíl v plastické deformaci při statickém zatížení [%]

$\Delta\varepsilon_c$ – rozdíl v plastické deformaci při cyklickém zatížení [%]

σ_m, σ_{me} – mez pevnosti ve smyku modifikovaného polyuretanového tmelu, mez pevnosti ve smyku etalonu [MPa]

σ_y, σ_{ye} – mez kluzu modifikovaného polyuretanového tmelu, mez kluzu etalonu [MPa]

σ_c, σ_{ce} – mez pevnosti ve smyku při cyklickém zatížení modifikovaného polyuretanového tmelu, mez pevnosti ve smyku při statickém zatížení modifikovaného polyuretanového tmelu [MPa]

$\varepsilon_b, \varepsilon_{be}, \varepsilon_c$ – plastická deformace kompozitní směsi při statickém zatížení, plastická deformace etalonu, plastická deformace kompozitní směsi při cyklickém zatížení [MPa]

7.6.1. Statistická analýza

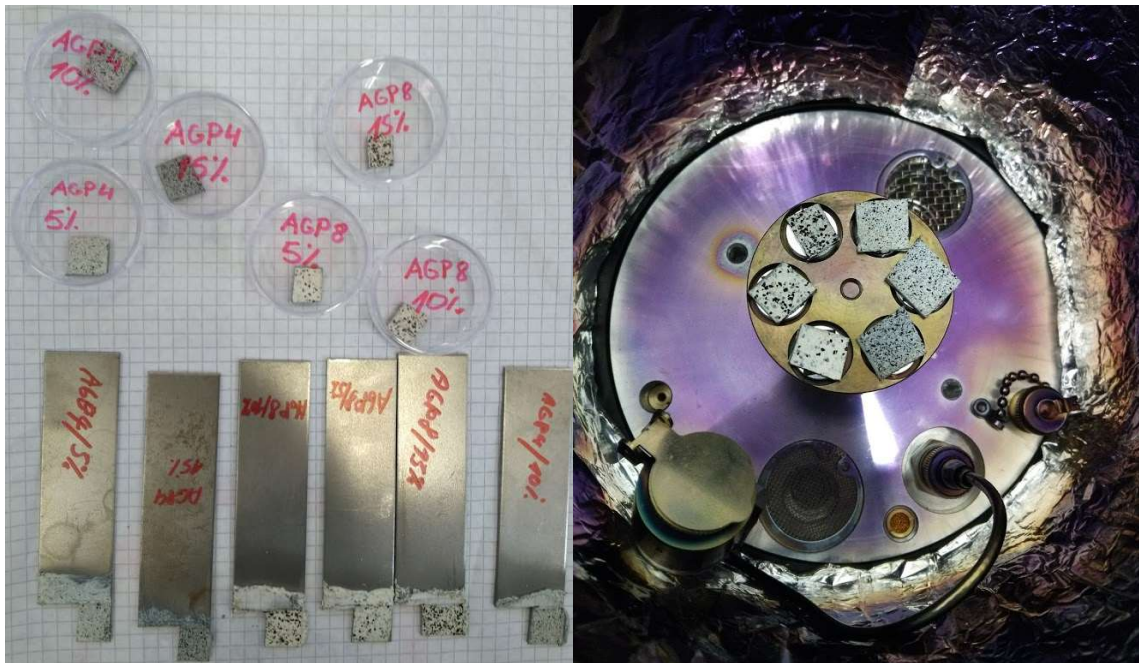
Naměřené hodnoty byly zpracovány pomocí metod statistické analýzy v programu Statistica. Ke statistickému porovnání naměřených dat byla použita vícefaktorová analýza Anova. Pro Anova analýzu byl zvolen Tukeyův test, kde byly stanoveny p-hodnoty, které umožní porovnat rozdíl testovaných souborů. Za nulovou hypotézu H_0 byl označen stav, kdy mezi jednotlivými porovnávanými soubory dat není z hlediska jejich středních hodnot statisticky významný rozdíl: $p > 0.05$.

7.7. SEM analýza

Pro sledování interakce mezi jednosložkovým polyuretanovým tmelem a plnivem v podobě gumového prášku z recyklovaných pneumatik byl použit skenovací elektronový mikroskop TESCAN MIRA 3 GMX (SEM), kde byly zkoumány lomové plochy lepeného spoje a vazby mezi mikročásticemi a matricí. Typy poruch lepených spojů byly posuzovány dle ISO 10365.

Pro SEM analýzu byly použity zkušební vzorky z mechanických zkoušek, tj. lepené spoje po přetržení. Pro jednotlivé typy modifikace polyuretanového tmelu byl vybrán jeden zkušební vzorek. Na zkušebním lepeném spoji byl vyříznut v místě lomové plochy vzorek pro SEM analýzu o rozměrech 10x10 mm, viz. Obr. 26. Vzorek byl zbaven nečistot aplikací stlačeného čistého vzduchu a přilepen pomocí uhlíkové pásky na terčík. Použitá uhlíková páska zajišťuje elektrickou vodivost mezi vzorkem a terčíkem.

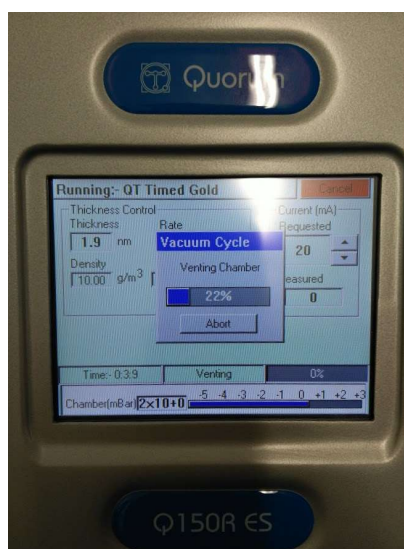
Obr. 26 Příprava vzorku pro SEM analýzu



[autor práce]

Příprava vzorku pro měření na skenovacím elektronovém mikroskopu byla provedena pozlacením na stroji Quorum Q150R ES ve vakuu argonu. Pozlacení povrchu vzorku zajišťuje odraz dopadajících elektronů na vzorek, a tím se vytvoří detailní snímek. Výška vrstvy pozlacení byla nastavena na $1.9 \mu\text{m}$ o hustotě 10 g/m^3 , viz. Obr. 27.

Obr. 27 Stoj pro naprašování Quorum Q150R ES



[autor práce]

Vzorky byly měřeny na mikroskopu TESCAN MIRA 3 GMX ve vakuu dusíku a snímky byly vytvářeny při urychlovacím napětí (SEM HV) 5.0 kV ve vzdálenosti cca. 15 mm. Velikost urychlovacího napětí definuje, do jaké hloubky bude povrch vzorku na snímku zobrazen.

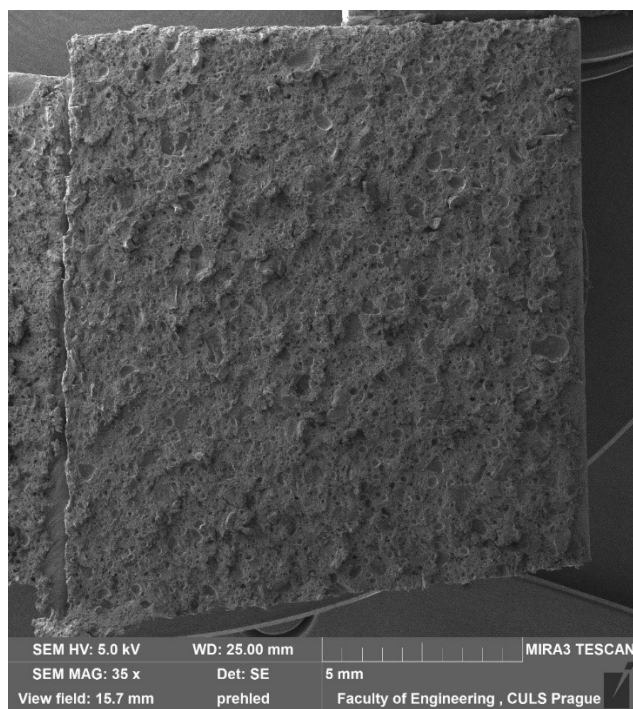
Obr. 28 Skenovací elektronový mikroskop TESCAN MIRA 3 GMX



[autor práce]

Každý vytvořený snímek (Obr. 29) ze skenovacího elektronového mikroskopu obsahuje zásadní informace, které definují podmínky při vytvoření daného snímku. Veškeré informace jsou zapsány ve spodním okraji snímku (Obr. 29), kde SEM HV udává urychlovací napětí při měření, SEM MAG popisuje minimální zvětšení, View field představuje skutečný rozměr snímku, WD definuje minimální vzdálenost a Det: SE označuje typ použitého detektoru. Dále je na snímku měřítko s definovaným rozměrem, název stroje a název instituce.

Obr. 29 SEM snímek



[autor práce]

8. VÝSLEDKY A DISKUZE

V této kapitole je popsáno vyhodnocení statických a cyklických zkoušek, lomové plochy a interakce pryžových mikročástic v matrici. Součástí vyhodnocení je interpretace výsledků a vlastní úvahy korespondující s teoretickou částí.

8.1. Vyhodnocení statických zkoušek smykem

Statistické zhodnocení

Za nulovou hypotézu H_0 byl označen stav, kdy mezi jednotlivými porovnávanými soubory dat není z hlediska jejich středních hodnot statisticky významný rozdíl: $p > 0.05$. Výsledky statistického testování jsou patrné z Tab. 2. Hypotézu H_0 nebyla potvrzena, tj. je statistického rozdílu v mezi pevnosti a plastické deformace lepeného spoje v závislosti na rychlosti zatížení lepených spojů s plnivem a bez plniva (matrice).

Obdobné statistické výsledky se objevily u pevnosti na mezi kluzu u testovaných variant AGP4–50 mm/min, AGP4–100 mm/min, AGP8–2 mm/min a AGP8–100 mm/min⁻¹, tj. byl prokázán statisticky významný rozdíl meze kluzu vlivem rychlosti zatížení lepených spojů s plnivem a bez plniva. U lepených spojů AGP4–2 mm/min a AGP8–50 mm/min nebylo prokázáno statisticky významného rozdílu mezi lepenými spoji s plnivem a bez plniva u pevnosti a meze kluzu, tj. hypotéza H_0 byla potvrzena, viz. Tab. 2.

Tab. 2 Výsledky statistického testování mechanických vlastností–porovnání rychlosti zatížení matrice (lepidla) a kompozitní lepicí směsi obsahující 5 až 15 hmot. % pryžových mikročástic, (parametr $p < 0.05$)

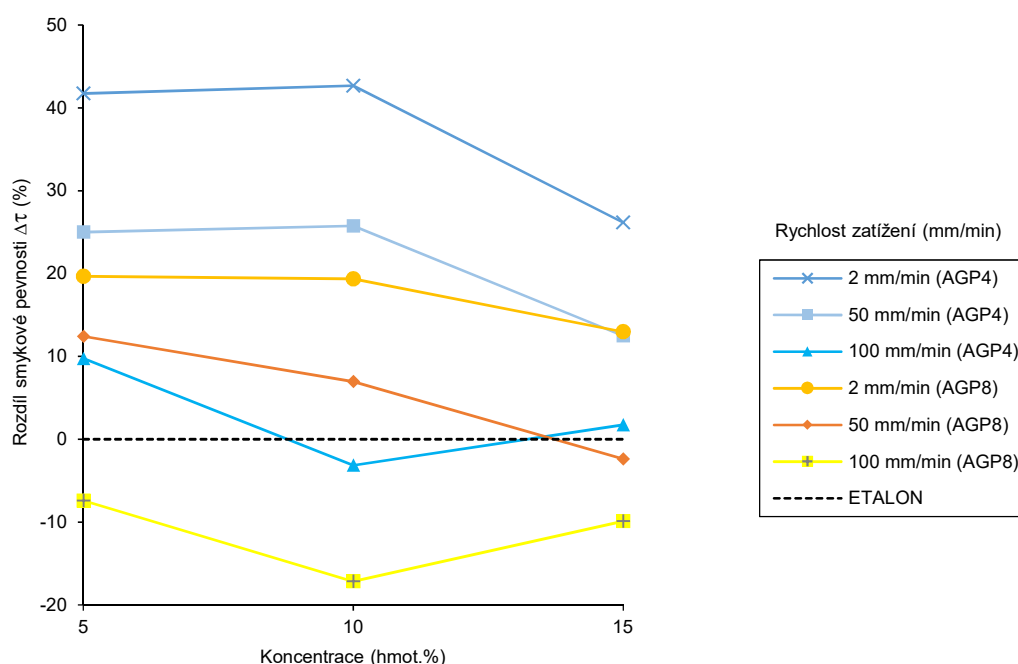
Plnivo	Rychlost zatížení	Pevnost ve smyku σ_m	Mez pevnosti kluzu σ_y	Plastická deformace ϵ_b
AGP4	2	0.0000	0,5577	0.0000
	50	0.0000	0.0000	0.0000
	100	0.0004	0.0000	0.0000
AGP8	2	0.0000	0.0141	0.0000
	50	0.0002	0.0822	0.0001
	100	0.0015	0.0202	0.0000

[autor práce]

Statistické hodnocení nedefinuje, zda je statistický rozdíl mezi jednotlivými faktory pozitivní nebo negativní. Statistické hodnocení pouze potvrzuje rozdílnost jednotlivých sledovaných faktorů. V případě, že statistické hodnocení potvrzuje rozdílnost faktorů, tak následný pozitivní nebo negativní vliv na mechanické vlastnosti popisují výsledky měření.

Výsledky měření

Obr. 30 Procentuální rozdíl mezi smykovou pevností lepidla bez plniva a smykovou pevností lepidla s koncentrací 5, 10 a 15 hmot.% mikročastic AGP4, AGP8 při rychlosti zatížení 2, 50 a 100 mm/min a 100 mm/min



[autor práce]

Vliv modifikace na mez pevnosti ve smyku je znázorněn na Obr. 30, a to procentuálním rozdílem mezi pevností lepidla bez plniva a pevností lepidla s koncentrací plniva 5, 10 a 15 hmot.% při rychlostech zatížení 2, 50 a 100 mm/min. Z Obr. 30 vyplývá, že nejvyšší nárůst na mezi pevnosti ve smyku je u lepidla s koncentrací plniva AGP4 10 hmot.% při rychlosti zatížení 2 mm/min, a to o 42.68% na 1.364 MPa, viz. Tab. 3.

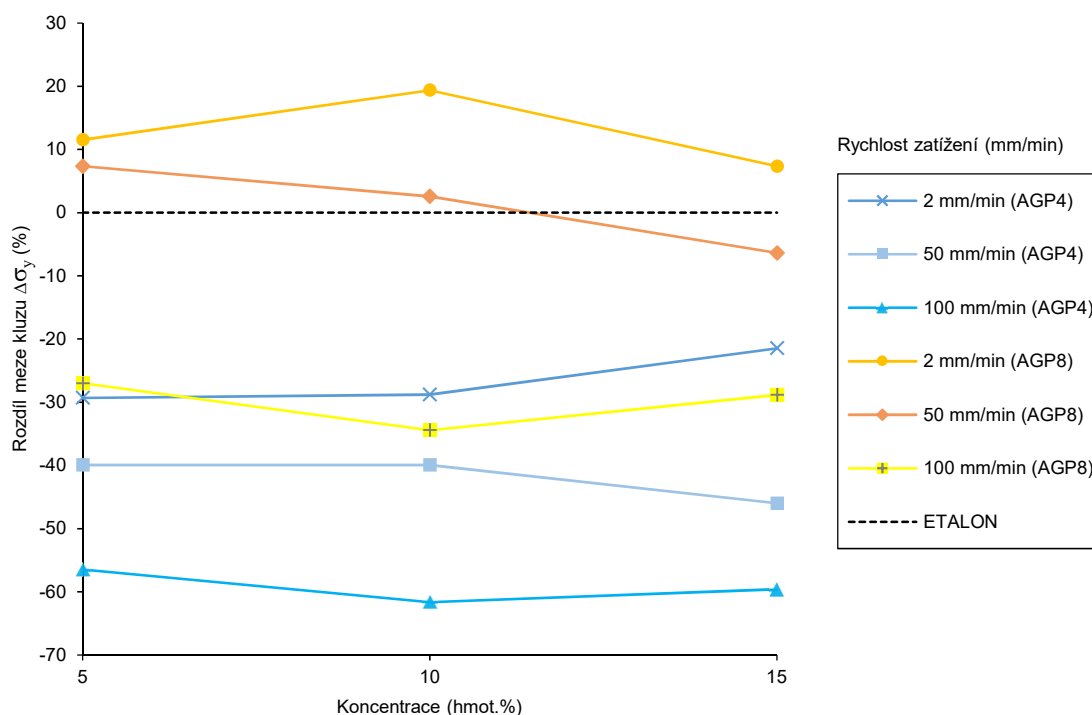
Průběh rozdílů napětí poukazuje na to, že mez pevnosti ve smyku při koncentraci plniva 5 a 10 hmot.% je vertikální a při koncentraci 15 hmot.% prudce klesá. Z toho je možné usoudit, že při koncentraci 15 hmot.% se lepený spoj blíží ke kritické objemové koncentraci.

Z Obr. 30 vyplývá, že modifikace lepidla má pozitivní vliv na mez pevnosti ve smyku u koncentrací plniva 5, 10 a 15 hmot.% AGP4 při rychlostech zatížení 2 a 50 mm/min a při rychlosti zatížení 100 mm/min u koncentrace 5 hmot.% AGP4. Dále má pozitivní vliv u koncentrací 5, 10 a 15 hmot. % AGP8 při rychlosti zatížení 2 mm/min a při rychlosti zatížení 50 mm/min u koncentrací 5, 10 hmot.% AGP8.

Z toho vyplývá, že velikost mikročastic má vliv na mez pevnosti ve smyku a to takový, že zmenšující se mikročastice plniva zvyšují mez pevnosti. Větší vliv na zvýšení meze pevnosti má plnivo s velikostí mikročastic 400 μm (AGP4), oproti plnivu s velikostí mikročastic 800 μm (AGP8). Na druhou stranu u menších mikročastic je větší nárůst plastické deformace (Obr. 32), tzn. negativní vliv na mechanické vlastnosti. Protože se plastická deformace u větších mikročastic tolik nenavýšuje, je velikost mikročastic 800 μm (AGP8) vhodnější pro statické zatížení. Tento fakt potvrzuje i graf meze kluzu (Obr. 31).

Při rychlosti zatížení 100 mm/min je propad u koncentrace 10 hmot.% AGP8 o -17.17% na 1.607 MPa (Tab. 4). Z toho lze usoudit, že modifikace lepidla pro rychlost zatížení 100 mm/min s plnivem AGP8 není vhodná.

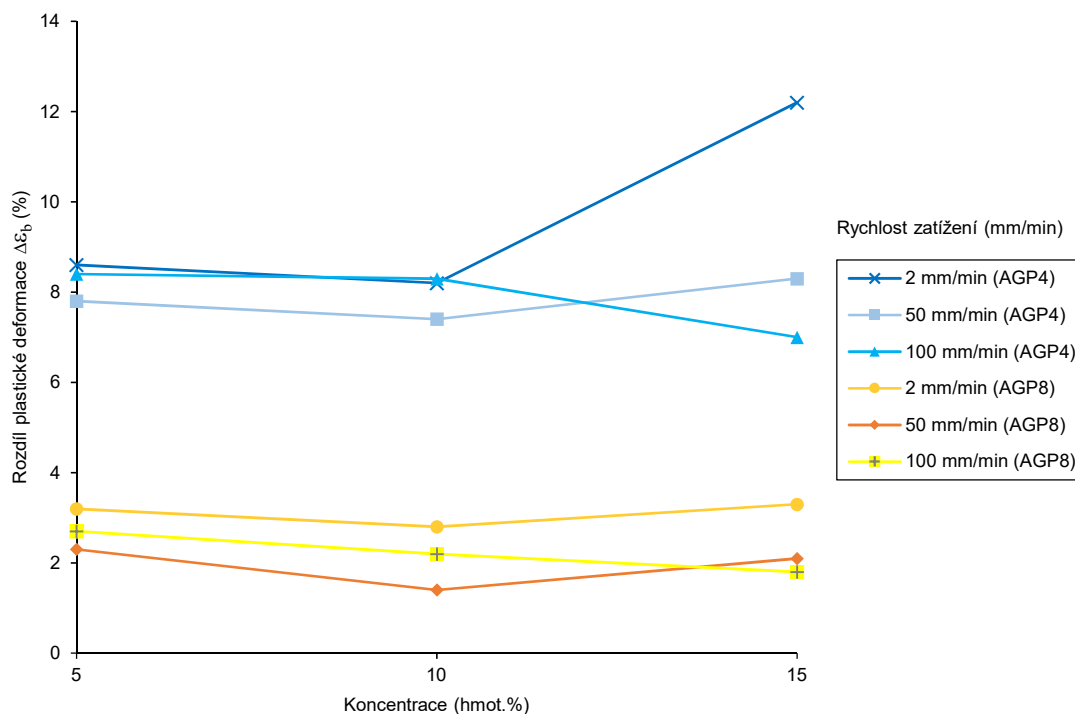
Obr. 31 Procentuální rozdíl v mezi kluzu lepidla bez plniva a mezi kluzu lepidla s koncentrací 5, 10 a 15 hmot.% mikročastic AGP4, AGP8 při rychlosti zatížení 2, 50 a 100 mm/min



[autor práce]

Vliv modifikace lepidla na mez kluzu je znázorněn na Obr. 31 procentuálním rozdílem meze kluzu lepidla bez plniva a meze kluzu lepidla s koncentrací plniva 5, 10 a 15 hmot.% při rychlostech zatížení 2, 50 a 100 mm/min. Obecně lze usuzovat na negativní vliv modifikace lepidla s plnivem AGP4 u meze kluzu. Největší pokles na mezi kluzu je u plniva AGP4 10 hmot.% při rychlosti zatížení 100 mm/min, a to -61.65% na 0.188 MPa (Tab. 3). Mez kluzu se zvýšila oproti lepidlu bez plniva pouze u koncentrace plniva AGP8 5, 10 a 15 hmot.% při rychlosti zatížení 2 mm/min, a to v maximu o 19.37% na 0.228 MPa (Tab. 4). Z toho vyplývá, že velikost zrn 800 μm (AGP8) má největší vliv na velikost meze kluzu ve smyku při rychlosti zatížení 2 mm/min z důvodu schopnosti absorbovat větší energie. Mikročástice AGP8 lze považovat za vhodnou modifikaci pro statické zatížení.

Obr. 32 Procentuální rozdíl mezi deformací lepidla bez plniva a plastickou deformací lepidla s koncentrací 5, 10 a 15 hmot.% mikročastic AGP4, AGP8 při rychlosti zatížení 2, 50 a 100 mm/min



[autor práce]

Vliv modifikace na deformaci lepeného spoje je znázorněn na Obr. 32 rozdílem mezi plastickou deformací lepidla bez plniva a plastickou deformací lepidla s koncentrací plniva 5, 10 a 15 hmot.% při rychlostech 2, 50 a 100 mm/min. Z Obr. 32 je zřejmé, že u plniva AGP8 je vliv na velikost plastické deformace bez výrazného rozdílu mezi koncentracemi. U plniva AGP8 je největší vliv při koncentraci 15 hmot.% a rychlosti zatížení 2 mm/min, a to o 3.30% na 5.869%. Vliv na deformaci má plnivo AGP4 při rychlosti 2 mm/min a koncentraci 15 hmot.%, kdy plastická deformace narůstá o 12.20% na 14.793%. Mikročástice o velikosti 800 μm (AGP8) mají lepší absorpční schopnosti, proto se u nich plastická deformace tolik nezvyšuje, což se také potvrdilo u nárůstu meze kluzu, viz. Obr. 31.

Tab. 3 Výsledné hodnoty pro mez pevnosti ve smyku, mez kluzu a deformaci mikročástic
AGP4 (400 μm)

Vel.	Koncentrace	Koncentrace 5% AGP4			Koncentrace 10% AGP4			Koncentrace 15% AGP4		
	Rychlost zatížení (mm/min)	2	50	100	2	50	100	2	50	100
σ	Průměr (MPa)	1.355	1.884	2.129	1.364	1.895	1.879	1.206	1.695	1.974
	Směrodatná odchylka (MPa)	0.093	0.065	0.125	0.095	0.08	0.129	0.078	0.113	0.158
	Variační koeficient (%)	6.86	3.45	5.87	6.96	4.22	6.87	6.47	6.67	8.00
σ_y	Průměr (MPa)	0.135	0.188	0.211	0.136	0.188	0.186	0.15	0.169	0.196
	Směrodatná odchylka (MPa)	0.009	0.007	0.012	0.009	0.008	0.013	0.08	0.011	0.017
	Variační koeficient (%)	6.67	3.72	5.69	6.62	4.26	6.99	53.33	6.51	8.67
ε_b	Průměr (%)	11.188	10.716	10.853	10.809	10.192	10.797	14.793	11.027	9.614
	Směrodatná odchylka (MPa)	1.804	4.446	4.178	0.738	4.131	4.192	3.138	4.480	3.679
	Variační koeficient (%)	16.07	15.70	8.13	6.48	13.68	9.84	20.95	14.29	7.34

[autor práce]

Z výzkumu je patrné, že při zvyšující se rychlosti zatížení stoupá mez pevnosti ve smyku a mez kluzu. Lepený spoj dosáhl maximální meze pevnosti 2.129 ± 0.125 MPa při koncentraci 5 hmot.% AGP4 a rychlosti 100 mm/min. Z toho vyplývá, že mikročástice mají vliv na mez pevnosti ve smyku a nejvyšších hodnot dosahuje lepený spoj při rychlosti zatížení 100 mm/min. Maximální mez kluzu je 0.485 ± 0.180 MPa při rychlosti 100 mm/min bez plniva. Naproti tomu minimální plastická deformace je $5.008\% \pm 1.903\%$ při koncentraci 10 hmot.% AGP8 a rychlosti 50 mm/min.

Při modifikaci je největší nárůst meze pevnosti o 42.68% při koncentraci 10 hmot.% AGP4 a rychlosti 2 mm/min na 1.364 MPa. Dále se při modifikaci objevil největší nárůst meze kluzu při koncentraci 10 hmot.% AGP8 a rychlosti 2 mm/min, a to o 19.37% na 0.228 MPa. Z toho tedy vyplývá, že modifikace jednosložkového polyuretanového tmelu má největší vliv při rychlostech zatížení 2 mm/min. Výsledky výzkumu rovněž potvrzují, že použití pryžových mikročástic má výrazný vliv na pevnost polyuretanového tmelu. Lze souhlasit s tvrzením, že opotřebované pneumatiky jsou atraktivní skupinou materiálů pro jejich pryžové produkty, což má vliv na udržitelnou a čistou recyklaci [7].

Tab. 4 Výsledné hodnoty pro mez pevnosti ve smyku, mez kluzu a deformaci mikročásteč
AGP8 (800 μm)

Vel.	Vlastnosti	Koncentrace 5% AGP8			Koncentrace 10% AGP8			Koncentrace 15% AGP8		
		2	50	100	2	50	100	2	50	100
σ	Průměr (MPa)	1.144	1.694	1.796	1.141	1.612	1.607	1.08	1.471	1.748
	Směrodatná odchylka (MPa)	0.067	0.051	0.114	0.064	0.109	0.162	0.098	0.078	0.077
	Variační koeficient (%)	5.86	3.01	6.35	5.61	6.76	10.08	9.07	5.30	4.41
σ_y	Průměr (MPa)	0.213	0.336	0.354	0.228	0.321	0.318	0.205	0.293	0.345
	Směrodatná odchylka (MPa)	0.048	0.01	0.021	0.013	0.022	0.031	0.046	0.015	0.015
	Variační koeficient (%)	22.54	2.98	5.93	5.70	6.85	9.75	22.44	5.12	4.35
ε_b	Průměr (%)	5.806	5.782	5.632	5.390	5.008	5.351	5.869	5.688	5.126
	Směrodatná odchylka (MPa)	1.157	2.212	2.373	0.502	1.903	2.111	1.013	2.365	1.940
	Variační koeficient (%)	20.69	7.58	18.18	9.26	7.02	11.48	16.95	17.19	8.77

[autor práce]

Podle statistických výsledků byl prokázán vliv koncentrace plniva AGP4 a AGP8 a vliv rychlosti zatížení na mez pevnosti a deformaci, tj. statisticky signifikantní rozdíl mezi středními hodnotami pevnosti a středními hodnotami meze kluzu, parametr: $p < 0.05$. Statisticky signifikantní rozdíl nebyl potvrzen u vlivu rychlosti na mez kluzu s plnivem AGP4–2 mm/min a AGP8–50 mm/min u vlivu koncentrace 5, 10 a 15 hmot.% AGP8 na mez kluzu. Výsledky prokazují pozitivní vliv pryžových mikročásteč na mez pevnosti, přesto mají mikročásteč AGP4 o rozměrech 400 μm větší vliv na mechanické vlastnosti lepených spojů (Tab. 3, Tab. 4) oproti mikročástečím AGP8 o rozměrech 800 μm .

8.2. Vyhodnocení nízkocyklových zkoušek smykem

Statistické zhodnocení

Stejně jako u statické zkoušky je u nízkocyklových zkoušek za nulovou hypotézu H_0 označen stav, kdy mezi jednotlivými porovnávanými soubory dat není z hlediska jejich středních hodnot statisticky významný rozdíl: $p > 0.05$. Výsledky statistického testování jsou uvedeny v Tab. 5. Hypotéza H_0 nebyla potvrzena, tj. je statistického rozdílu v tažnosti u mikročásteč AGP4 a

pevnosti u mikročastic AGP8 lepeného spoje v závislosti na počtu cyklů zatížení lepených spojů s plnivem a bez plniva (matrice). Hypotéza H_0 rovněž nebyla prokázána u pevnosti lepených spojů s mikročásticemi AGP4 při 500 cyklech.

Tab. 5 Výsledky statistického testování mechanických vlastností –porovnání vlivu zatížení matrice (lepidla) a kompozitní lepicí směsi obsahující 5 až 15 wt. % pryžových mikročastic na počet cyklů, (parametr $p < 0.05$)

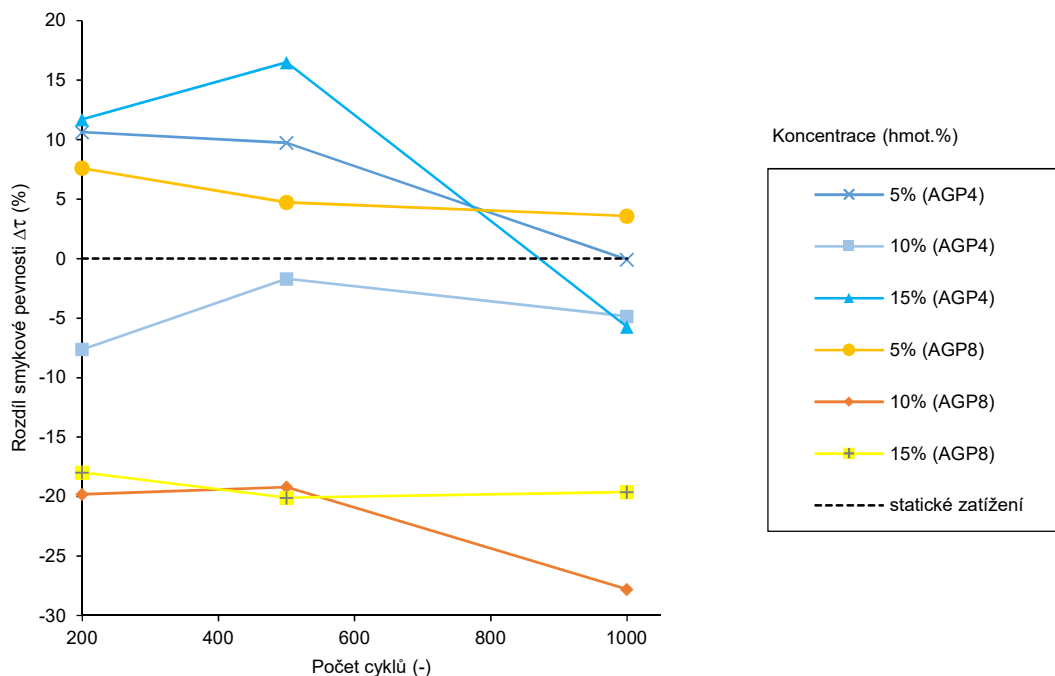
Počet cyklů [-]	AGP4		AGP8	
	Mez pevnosti σ_c	Plastická deformace ϵ_c	Mez pevnosti σ_c	Plastická deformace ϵ_c
200	0.2828	0.0002	0.0446	0.0926
500	0.0156	0.0002	0.0155	0.7103
1000	0.5347	0.0002	0.0011	0.6559

[autor práce]

Výsledky měření

Vliv nízkocyklového namáhání je znázorněn jako rozdíl mezi staticky a cyklicky zatíženým (200, 500 a 1000 cyklů) polyuretanovým tmelem pro každou koncentraci (5, 10 nebo 15 hmot.%) pryžových mikročastic AGP4 nebo AGP8. Vliv nízkocyklového namáhání při 200, 500 a 1000 cyklech na pevnost ve smyku (neboli mez pevnosti ve smyku modifikovaného polyuretanového tmelu s koncentracemi mikročastic 5, 10 a 15 hmot.%) je znázorněn na Obr. 33.

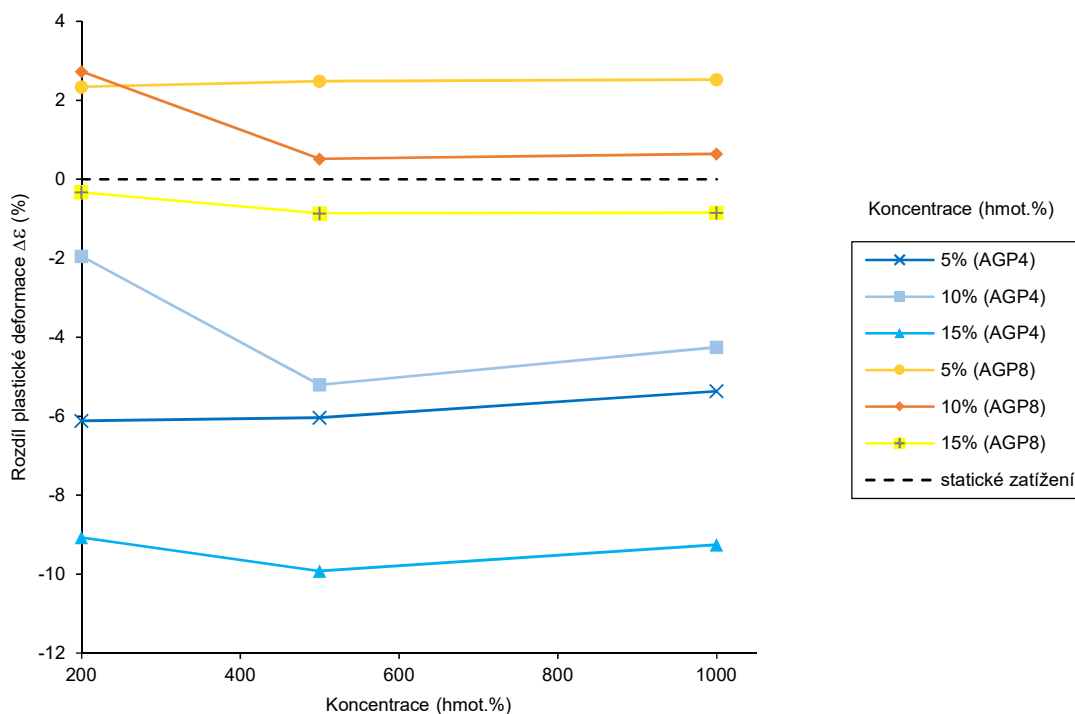
Obr. 33 Procentuální rozdíl mezi smykovou pevností při statickém zatížení a smykovou pevností při cyklickém zatížení lepidla s koncentrací 5, 10 a 15 hmot.% mikročastic AGP4, AGP8 při rychlosti zatížení 2 mm/min



[autor práce]

V grafu (Obr. 33) je patrný nárůst pevnosti o 16.50% u koncentrace 15 hmot.% AGP4 při 500 cyklech na 1.405MPa (Tab. 6). Naproti tomu je výrazný pokles pevnosti u koncentrace 15 hmot.% AGP8 při 500 cyklech o -20.09% na 0.863MPa (Tab. 7). Tento jev je dán tím, že i přes dobré absorpční schopnosti obou pryžových mikročastic AGP4 a AGP8 se mikročastice AGP4 s menšími rozměry o stejné koncentraci mají lepší schopnost udržet se v matrici. Lze se domnívat, že při 200 a 500 cyklech u AGP4-5 a 10 hmot.% a AGP8-5 hmot.% je nárůst pevnosti způsoben absorpční schopností pryžových mikročastic, která není při statickém namáhání zcela využita. Z průběhu grafu (Obr. 33) je zjevný pokles pevnosti u všech vzorků při 1000 cyklech. To naznačuje postupné vyčerpání schopnosti kompozitního lepidla absorbovat cyklické namáhání.

Obr. 34 Procentuální rozdíl mezi plastickou deformací kompozitního lepidla při statickém zatížení a plastickou deformací při cyklickém zatížení pro jednotlivé koncentrace 5, 10 a 15 hmot.% mikročástic AGP4, AGP8 při rychlosti zatížení 2 mm/min



[autor práce]

Obr. 34 potvrzuje, že potenciál absorpční schopnosti pryžových mikročástic není při statických zkouškách zcela vyčerpán. Graf znázorňuje pokles plastické deformace při cyklickém zatěžování, kdy je největší pokles patrný právě u koncentrace 15 hmot.% AGP4 při 500 cyklech o -5.72% na 4.870% , což lze označit jako pozitivní vliv na deformaci, který potvrzuje absorpční schopnosti pryžových mikročástic. Naproti tomu při statických zkouškách se při zvýšení pevnosti modifikovaného tmelu mikročásticemi AGP4 zvýšila i plastická deformace, viz. Obr. 30 a Obr. 32., to potvrzuje neúplné využití možností pryžových mikročástic AGP4. Z grafu je patrné, že plastická deformace se mezi intervalem 200 až 1000 cyklů příliš nemění, hlavní rozdíl je v množství koncentrace mikročástic AGP4 a AGP8 cyklicky a staticky zatíženými.

Tab. 6 Výsledné hodnoty cyklického zatížení pro mez pevnosti ve smyku a plastickou deformaci mikročástic AGP4 (400 μm)

Vel.	Vlastnosti	Koncentrace 15% AGP4								
		Koncentrace 5% AGP4			Koncentrace 10% AGP4			Koncentrace 15% AGP4		
	Počet cyklů (-)	200	500	1000	200	500	1000	200	500	1000
σ	Průměr (MPa)	1.499	1.487	1.354	1.26	1.341	1.298	1.347	1.405	1.137
	Směrodatná odchylka (MPa)	0.103	0.061	0.092	0.133	0.058	0.105	0.147	0.147	0.141
	Variační koeficient (%)	6.871	4.102	6.795	10.556	4.325	8.089	10.913	10.463	12.401
ε	Průměr (%)	5.073	5.157	5.824	8.858	5.606	6.558	5.719	4.870	5.532
	Směrodatná odchylka (%)	0.733	0.818	0.718	10.444	0.742	0.866	0.988	0.521	0.758
	Variační koeficient (%)	14.448	15.860	12.329	117.903	13.235	13.205	17.277	10.697	13.703

[autor práce]

Z výsledků je patrné, že zvyšující se koncentrace pryžových mikročástic AGP4 má výrazný vliv na mez pevnosti při cyklickém zatížení v intervalu 200 a 500 cyklů. Na druhou stranu u mikročástic AGP8 je vliv na pevnost při cyklickém namáhání pouze u koncentrace 5 hmot.%. Jak již bylo uvedeno, je to způsobeno rozměry mikročástic, kdy se menší rozměry mikročástice (AGP4) lépe distribuují v matici polyuretanového tmelu a tím dosahuje kompozitní směs lepších hodnot.

Tab. 7 Výsledné hodnoty cyklického zatížení pro mez pevnosti ve smyku a plastickou deformaci mikročástic AGP8 (800 μm)

Vel.	Vlastnosti	Koncentrace 5% AGP8			Koncentrace 10% AGP8			Koncentrace 15% AGP8		
		200	500	1000	200	500	1000	200	500	1000
σ	Průměr (MPa)	1.231	1.198	1.185	0.915	0.922	0.824	0.886	0.863	0.868
	Směrodatná odchylka (MPa)	0.115	0.146	0.152	0.186	0.212	0.138	0.124	0.126	0.108
	Variační koeficient (%)	9.342	12.187	12.827	20.328	22.993	16.748	13.995	14.600	12.442
ε	Průměr (%)	8.151	8.296	8.333	8.121	5.906	6.031	5.538	5.007	5.024
	Směrodatná odchylka (%)	0.673	1.066	0.877	7.06	0.544	0.655	0.683	0.533	0.469
	Variační koeficient (%)	8.257	12.849	10.524	86.932	9.211	10.861	12.332	10.645	9.335

[autor práce]

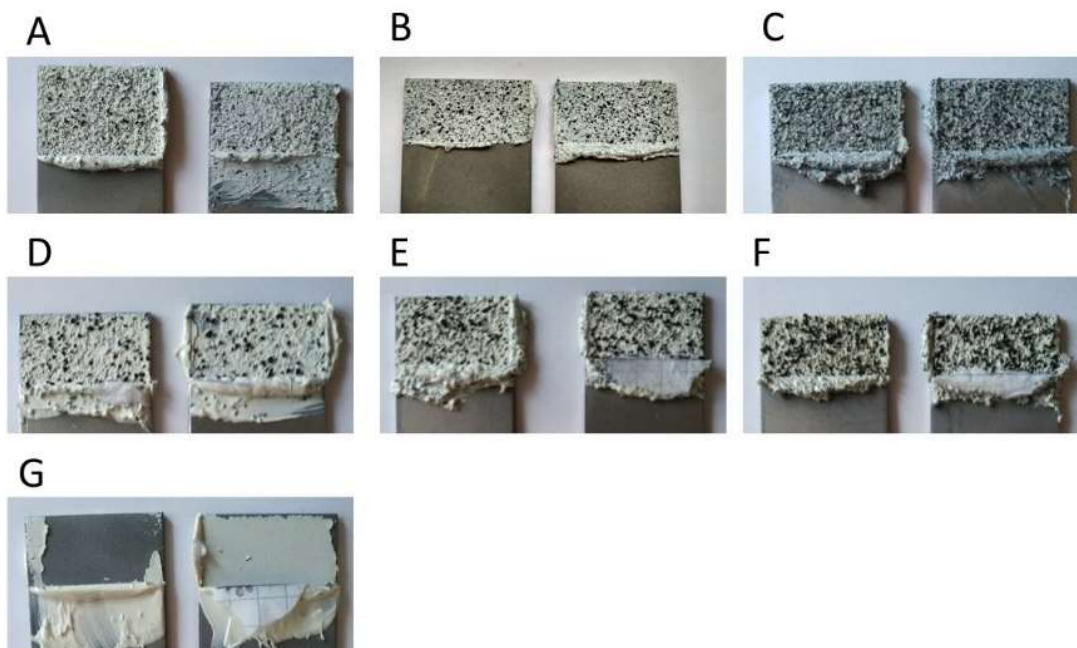
Při nízkocyklovém namáhání bylo dosaženo maximální pevnosti při koncentraci mikročástic 5 hmot.% AGP4 v 200 cyklech, a to 1.499 MPa. Největší nárůst na mezi pevnosti byl při koncentraci části 15 hmot.% AGP4 v 500 cyklech o 16.50% na 1.405 MPa. Nejvýraznější

pokles plastické deformace byl právě u koncentrace části 15 hmot.% AGP4 v 500 cyklech o –5.72%. Tento jev potvrzuje absorpční schopnost mikročastic AGP4 při cyklickém namáhání.

8.3. Výsledky SEM analýzy

Po přetržení vzorku při mechanických zkouškách je možné definovat typ poruchy lomové plochy dle ČSN ISO 10365 a zároveň zjistit interakce na lomové ploše mezi plnivem a polyuretanovou matricí pomocí SEM analýzy. Z Obr. 35 je zřejmé, že přidáním mikročastic do polyuretanového tmelu došlo ke změně typu poruch lomových ploch z adhezní na kohezní, což je pozitivní výsledek. Tato změna je způsobená tím, že mikročastice v matrici rozkládají vektor působící destruktivní síly, která je příliš malá na to, aby porušila mikročastici. Rozložené destruktivní síly nepůsobí souvisle na určitou mikrovrstvu mezi adherendem a lepidlem, ale na více vrstev. Tím se dosáhne maximální využití adhezivní pevnosti lepidla a dochází ke koheznímu lomu.

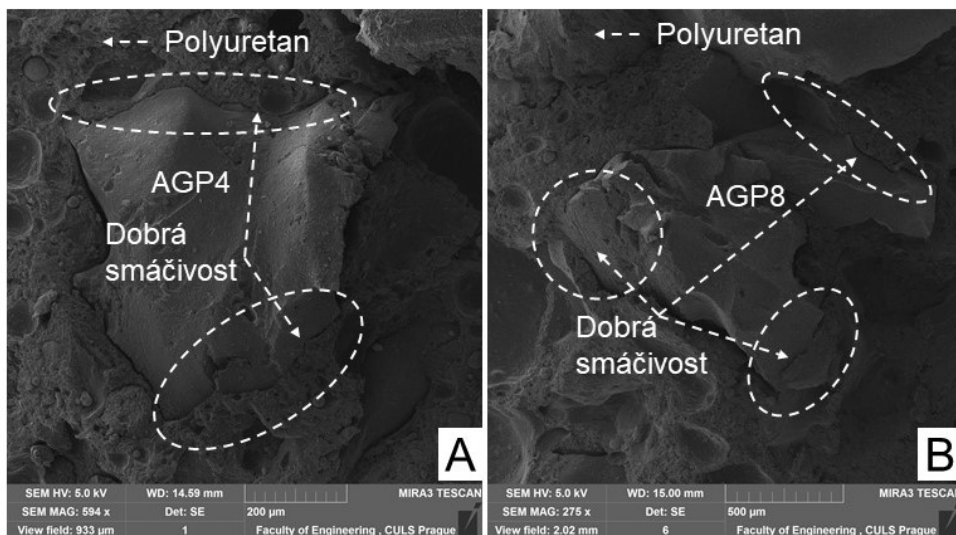
Obr. 35 Typ porušení vazby lepeného spoje dle ČSN ISO 10365: A: koncentrace 5 hmot.% AGP4 (kohezní), B: koncentrace 10 hmot.% AGP4 (kohezní), C: koncentrace 15 hmot.% AGP4 (kohezní), D: koncentrace 5 hmot.% AGP8 (kohezní), E: koncentrace 10 hmot.% AGP8 (kohezní), F: koncentrace 15 hmot.% AGP8 (kohezní), G: bez plniva (adhezní až semikohezní).



[autor práce]

Na Obr. 36. jsou vyznačená místa, kde je dobrá smáčivost mikročástice plniva a matrice, tj. polyuretanového lepidla. Tato slabá interakce na rozhraní mikročástic AGP a polyuretanu (matrice) není patrná po celém obvodu. Z toho je možné usuzovat, že se nejedná o nižší smáčivosti mikročástic AGP, ale spíše působení deformace elastomerní mikročástice AGP a její delaminace od polyuretanu (matrice). Mikročástice AGP a matrice v některých místech vykazují delaminaci, tj. vytváří jejich slabou interakci. V případě, že by se jednalo o špatnou smáčivost, byla by slabá interakce na rozhraní mikročástic AGP a matrice po celém jejím obvodu.

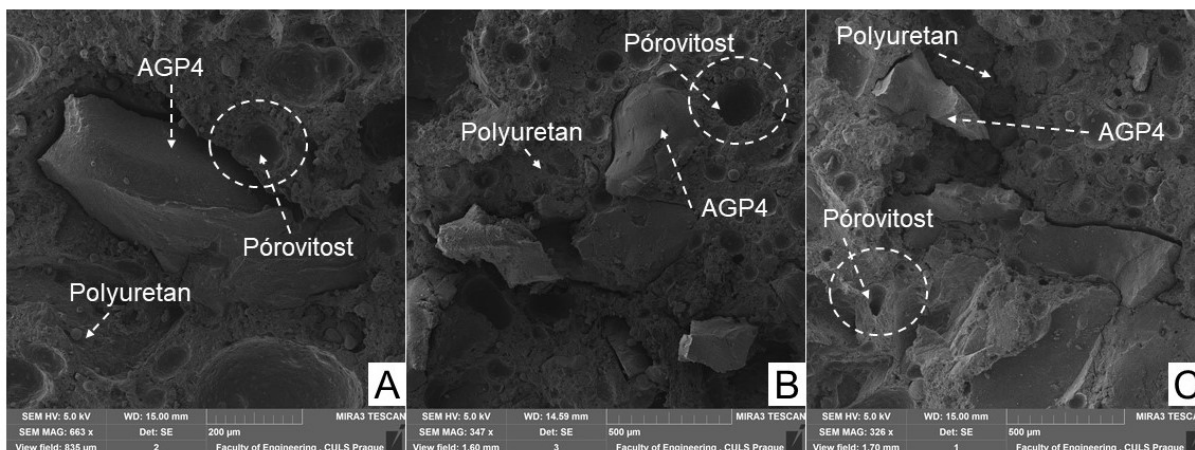
Obr. 36 SEM snímky lomové plochy lepeného spoje s mikročásticemi AGP4 (sekundární elektrony): A: mikročástice AGP4 v matrici (rozměry mikročástice 400 μm) (MAG 594 x), B: mikročástice AGP8 v matrici (rozměry mikročástice 800 μm) (MAG 510 x)



[autor práce]

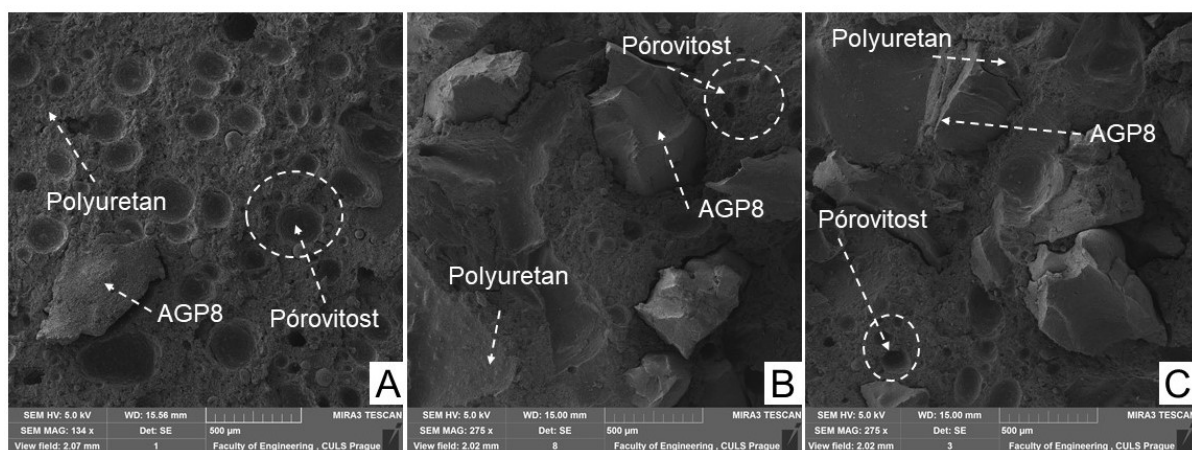
Z Obr. 37 a Obr. 38 je zřejmá rozdílná distribuce mikročástic AGP v matrici v závislosti na koncentraci plniva. Obr. 38 C ukazuje, že při distribuci AGP8 s koncentrací 15 hmot.% se mikročástice dotýkají, tzn. že nejsou zcela odděleny matricí. Oproti tomu při koncentraci 10 a 15 hmot.% (Obr. 37 B, C, Obr. 38 B) je zjevné, že jsou od sebe jednotlivé mikročástice odděleny matricí. Tento fakt potvrzuje, že mikročástice AGP4 při koncentraci 15 hmot.% jsou v matrici lépe distribuovány, a to má za následek vyšší pevnost a nižší plastickou deformaci při cyklickém namáhání v 500 cyklech. Naproti tomu neúplné oddělení mikročástic v matrici má z následek pokles pevnosti při cyklickém namáhání.

Obr. 37 SEM snímky lomové plochy lepeného spoje (sekundární elektrony): A: koncentrace mikročastic 5 hmot.% AGP4 (MAG 663 x), B: koncentrace mikročastic 10 hmot.% AGP4 (MAG 347x), C: koncentrace mikročastic 15 hmot.% AGP4 (MAG 326 x)



[autor práce]

Obr. 38 SEM snímky lomové plochy lepeného spoje (sekundární elektrony): A: koncentrace mikročastic 5 hmot.% AGP8 (MAG 134 x), B: koncentrace mikročastic 10 hmot.% AGP8 (MAG 275 x), C: koncentrace mikročastic 15 hmot.% AGP8 (MAG 275 x)



[autor práce]

9. ZÁVĚR

Diplomová práce byla zpracovaná v rámci projektu IGA (Internal grant agency) Technické fakulty ČZU v Praze. Díky tomu bylo možné výzkum částečně realizovat na Strojní fakultě Polytechnické univerzity Lublin v Polsku během praktické stáže ERASMUS+. Část výzkumu, tj. zkoušky statického zatížení, byla využita pro vypracování článku (Effect of rubber powder from waste tyre rubbers on mechanical properties of one-component polyurethane putty M. Tichý, M. Müller, P. Valášek, I. Miturska), který je ve fázi schválení publikace pro *Jurnal Agronomy Research*.

Práce se rozděluje na dvě části, na teoretickou a praktickou část. Teoretická část uceleně popisuje technologii lepení a technologii kompozitních materiálů. Součástí teoretické části jsou mechanismus adheze lepených spojů, kompozitní materiály a jejich využití pro konstrukci lepených spojů, namáhání a zkoušení lepených spojů na bázi kompozitů. Praktická část obsahuje nejprve analýzu využívaných technologií pro kompozitní lepení ve Škoda Auto. Dále je v praktické části popsán výzkum, který se zaměřuje na zvýšení pevnosti polyuretanového tmelu plnivem z pryžového granulátu získaného recyklačním procesem z pneumatik.

Výsledky výzkumu prokázaly pozitivní vliv na mechanické vlastnosti přidání pryžových AGP mikročástic do polyuretanového tmelu. Modifikace jednosložkového polyuretanového tmelu plnivem v podobě gumového prášku má pozitivní přínos, který se projevuje na mezi pevnosti ve smyku. Největší nárůst meze pevnosti ve smyku je při koncentraci plniva 10 hmot.% AGP4 a při rychlosti zatížení 2 mm/min, a to o 42.68%. Negativní vliv se projevuje ve zvýšení plastické deformace lepeného spoje až o 12.2% při koncentraci plniva 15 hmot.% AGP4 a rychlosti zatížení 2 mm/min. Pozitivní vliv je u zvýšení meze kluzu, která je nejvíce ovlivněna modifikací při koncentraci 10 hmot.% AGP8 a rychlosti 2 mm/min, a to o 19.37%. Modifikace má největší vliv na polyuretanový tmel Roberlo RPS 55 při rychlostech zatížení 2 mm/min. Přestože mikročástice AGP4 mají největší vliv na zvýšení meze pevnosti, tak v závislosti se zvýšením pevnosti stoupá plastická deformace, což má negativní důsledek pro vlastnosti spoje. Pozitivní nárůst na mezi kluzu u mikročástic AGP8 prokazuje, že mikročástice o rozměrech 800 µm jsou vhodnější pro statické zatížení.

Při nízkocyklovém namáhání dosáhl kompozitní spoj maximální pevnosti při koncentraci mikročástic 5 hmot.% AGP4 v 200 cyklech. Pozitivní vlivem byl při koncentraci mikročástic 15 hmot.% AGP4 v 500 cyklech nárůst na mez pevnosti o 16.50%. Pozitivní výsledek je i u

plastické deformace, kde byl právě u koncentrace části 15 hmot.% AGP4 v 500 cyklech pokles o -5.72% . Tento výsledek potvrzuje absorpční schopnost mikročastic AGP4 při cyklickém namáhání, tedy absorbující proces „tvrdnutí“. Z toho vyplývá, že pro cyklické namáhání má příznivější mechanické vlastnosti plnivo AGP4 o rozměrech $400\ \mu\text{m}$. Je to dáno lepší distribucí mikročastic v matrici, což potvrdila SEM analýza.

Z výzkumu také vyplývá, že mikročastice AGP4 jsou vhodné pro nízkocyklické namáhání díky dobré distribuci mikročastic v matrici. Mikročastice AGP8 jsou vhodné pro statické zatížení z důvodu větší odolnosti deformaci vlivem větších rozměrů a na druhou stranu nevhodné pro cyklické namáhání pro špatnou distribuci v matrici.

Lomová plocha lepeného spoje se změnila z adhezní na kohezní, což naznačuje silné hraniční vrstvy mezi lepeným materiálem a lepidlem s plnivem AGP4, AGP8. Je to dáno schopností mikročastic rozkládat vektor působící deformační síly, tak aby působil rovnoměrně v celé vrstvě. Kohezním lomem bylo dosaženo maximálních adhezních schopností polyuretanového tmelu.

Použití pryžového plniva z recyklovaných pneumatik má pozitivní vliv na životní prostředí a snížení ekonomických nákladů na výrobu. Výzkum poukazuje na možnost využití odpadů z opotřebovaných pneumatik a následně na snížení zátěže na životní prostředí. Zároveň je zde i ekonomický faktor, kdy se použitím recyklátu snižuje cena lepidla.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] POHLIT*, D. J., D. A. DILLARD, G. C. JACOB** a J. M. STARBUCK. Evaluating the Rate-Dependent Fracture Toughness of an Automotive Adhesive. *The Journal of Adhesion*. 2008, **84**(2), 143–163. ISSN 0021-8464.
- [2] MANCUSI, Geminiano a Francesco ASCIONE. Performance at collapse of adhesive bonding. *Composite Structures*. 2013, **96**, 256–261. ISSN 0263-8223.
- [3] PACKHAM, D. E. (David Ernest). *Handbook of adhesion*. B.m.: John Wiley, 2005. ISBN 0471808741.
- [4] EKREM, Mürsel a Ahmet AVCI. Effects of polyvinyl alcohol nanofiber mats on the adhesion strength and fracture toughness of epoxy adhesive joints. *Composites Part B: Engineering*. 2018, **138**, 256–264. ISSN 1359-8368.
- [5] CHO, J., M.S. JOSHI a C.T. SUN. Effect of inclusion size on mechanical properties of polymeric composites with micro and nano particles. *Composites Science and Technology*. 2006, **66**(13), 1941–1952. ISSN 0266-3538.
- [6] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery : výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 3. přeprac. vyd. B.m.: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2011. ISBN 8070807881.
- [7] SIENKIEWICZ, Maciej, Helena JANIK, Kaja BORZĘDOWSKA-LABUDA a Justyna KUCIŃSKA-LIPKA. Environmentally friendly polymer-rubber composites obtained from waste tyres: A review. *Journal of Cleaner Production*. 2017, **147**, 560–571. ISSN 0959-6526.
- [8] AHMED, Mona A., Usama F. KANDIL, Neviene O. SHAKER a Ahmed I. HASHEM. The overall effect of reactive rubber nanoparticles and nano clay on the mechanical properties of epoxy resin. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*. 2015, **8**(4), 549–561. ISSN 1687-8507.
- [9] MÍŠEK, Bohumil. *Kompozity*. B.m.: Technický dozorčí spolek - Sekce materiálů a svařování, 2003. ISBN 9788090338609.
- [10] FU, Shao-Yun, Xi-Qiao FENG, Bernd LAUKE a Yiu-Wing MAI. Effects of particle size,

- particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate–polymer composites. *Composites Part B: Engineering*. 2008, **39**(6), 933–961. ISSN 1359-8368.
- [11] KOVAČIČ, Ludomír. *Lepenie kovov a plastov*. B.m.: ALFA, SNTL, 1980.
- [12] EBNESAJJAD, S. *Handbook of Adhesives and Surface Preparation*. Pennsylvania, United States: Elsevier, 2011. ISBN 9781437744613.
- [13] POKLUDA, Jaroslav, František KROUPA, Ladislav. OBDRŽÁLEK a VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ. *Mechanické vlastnosti a struktura pevných látek: kovy, keramika, plasty*. 1. vyd. B.m.: PC-DIR, 1994. ISBN 8021405759.
- [14] PETERKA, Jindřich. *Lepení konstrukčních materiálů ve strojírenství*. 1. vyd. B.m.: Nakladatelství techn. lit., 1980.
- [15] EBNESAJJAD, Sina. *Adhesives technology handbook*. B.m.: William Andrew Pub, 2008. ISBN 9780815515333.
- [16] *Zodia Synthetic Papers* [online]. [vid.2018-03-16]. Dostupné z: <http://zodia.ca/2017/01/10/dyne-level-does-not-guarantee-surface-adhesion/>
- [17] MAKKONEN, Lasse. Young's equation revisited. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2016, **28**(13), 135001. ISSN 0953-8984. Dostupné z: doi:10.1088/0953-8984/28/13/135001
- [18] MACHEK, Václav, Jaromír SODOMKA a ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE. DOPRAVNÍ FAKULTA. *Nauka o materiálu. 4. část, Polymery a kompozity s polymerní matricí*. B.m.: Nakladatelství ČVUT, 2008. ISBN 9788001039274.
- [19] RIBEIRO, F.M.F., R.D.S.G. CAMPILHO, R.J.C. CARBAS a L.F.M. DA SILVA. Strength and damage growth in composite bonded joints with defects. *Composites Part B: Engineering*. 2016, **100**, 91–100. ISSN 1359-8368.
- [20] ÅSTRÖM, B. T. (B. Tomas). *Manufacturing of polymer composites*. 1. ed. B.m.: Chapman & Hall, 1997. ISBN 0412819600.

- [21] RUDAWSKA, Anna, Izabela DANCZAK, Miroslav MÜLLER a Petr VALASEK. The effect of sandblasting on surface properties for adhesion. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2016, **70**, 176–190. ISSN 0143-7496.
- [22] FIALOVÁ, Anna. Rozpustnost polymerů – podstatné kritérium pro výběr konsolidačních prostředků. *VŠCHT Praha* [online]. 2015 [vid. 2018-03-08]. Dostupné z: http://www.arte-fakt.cz/dokumenty/10.konference_na_web/s.56-63_Fialova.pdf
- [23] HABENICHT, Gerd. *Kleben Grundlagen, Technologien, Anwendung*. B.m.: Springer, 2002. ISBN 3540433406.
- [24] MESSLER, Robert W. *Joining of materials and structures : from pragmatic process to enabling technology*. B.m.: Elsevier, 2004. ISBN 0750677570.
- [25] SZYCHER, M. (Michael). *Szycher's handbook of polyurethanes*. B.m.: CRC Press, 1999. ISBN 0849306027.
- [26] ARENCÓN, David a José Ignacio VELASCO. Fracture Toughness of Polypropylene-Based Particulate Composites. *Materials*. 2009, **2**(4), 2046–2094. ISSN 1996-1944.
- [27] MACHEK, Václav, Jaromír SODOMKA a ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE. DOPRAVNÍ FAKULTA. *Nauka o materiálu. 4. část, Polymery a kompozity s polymerní matricí*. Vyd. 1. B.m.: Nakladatelství ČVUT, 2008. ISBN 8001039277.
- [28] WYPYCH, George. *Handbook of fillers*. 3rd ed. B.m.: ChemTec Pub, 2010. ISBN 1895198410.
- [29] CHIKHI, N, S FELLAHI a M BAKAR. Modification of epoxy resin using reactive liquid (ATBN) rubber. *European Polymer Journal*. 2002, **38**(2), 251–264. ISSN 0014-3057.
- [30] VALÁŠEK, Petr, Jozef ŽARNOVSKÝ a Miroslav MÜLLER. Thermoset Composite on Basis of Recycled Rubber. *Advanced Materials Research*. 2013, **801**, 67–73. ISSN 1662-8985.
- [31] VALÁŠEK, P a M MÜLLER. EPDM rubber material utilization in epoxy composite systems. *Agronomy Research*. 2014, **12**(1), 291–298.

- [32] KHORAMISHAD, H. a S.M.J. RAZAVI. Metallic fiber-reinforced adhesively bonded joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2014, **55**, 114–122. ISSN 0143-7496.
- [33] KNAPČÍKOVÁ, Lucia a Peter MONKA. Composite Materials Reinforced with Fabric from Used Tyres. *Manufacturing and Industrial Engineering*. 2015, **14**(1–2). ISSN 1339-2972.
- [34] ABDEL WAHAB, M. M. Fatigue in Adhesively Bonded Joints: A Review. *ISRN Materials Science*. 2012, **2012**, 1–25. ISSN 2090-6099.
- [35] MÜLLER, M. Hybrid composite materials on basis of reactoplastic matrix reinforced with textile fibres from process of tyres recycling. *Agronomy Research*. 2015, **13**(3), 700–708.
- [36] *Loctite - průmyslová lepidla a tmely* [online]. [vid. 2018-03-14]. Dostupné z: <http://www.loctite.cz/homepage.htm>
- [37] *Sign Adhesives / LORD Corp* [online]. [vid. 2018-03-20]. Dostupné z: <https://www.lord.com/industries/building-and-construction/lord-sign-assembly-adhesives/frequently-asked-questions---sign-adhesives>
- [38] STOUDT, M. R., J. B. HUBBARD, J. E. CARSLEY a S. E. HARTFIELD-WÜNSCH. Characterizing the Hemming Performance of Automotive Aluminum Alloys With High-Resolution Topographic Imaging. *Journal of Engineering Materials and Technology*. 2014, **136**(3), 31001. ISSN 0094-4289.
- [39] *polyurethane structural sealant - ROBERLO* [online]. [vid. 2018-03-29]. Dostupné z: <http://en.roberlo.com/car-refinish/complementary-products/sealants-and-protectors/rps-55/>
- [40] POSPÍŠIL, LADISLAV, RNDR., Csc. *Polymery a plasty v praxi - EPOXIDOVÉ PRYSKYŘICE* [online]. [vid. 2018-03-22]. Dostupné z: <https://is.muni.cz/el/1431/jaro2015/C3805/>
- [41] *Pískovací kabina (box) PK-ITB65 injektorová - Pískovačky mobilní či kabinové, boxy, tryskací komory* [online]. [vid. 2018-03-22]. Dostupné

z: http://piskovacky.cz/boxy-profi/14-piskovaci-kabina-box-pk-itb65-injektorova.html?search_query=ITB65&results=1

- [42] *Finite Element Analysis of Adhesive Bondlines Using Spring Elements* [online]. [vid. 2018-03-12]. Dostupné z: <http://www.structuralcd.com.au/past-projects/fea-of-adhesive-bondlines.php>
- [43] BROCKMANN, W. (Walter). *Adhesive bonding: materials, applications and technology*. B.m.: Wiley-VCH, 2009. ISBN 3527318984.
- [44] *Úřad pro technickou normalizace, metrologii a státní zkušebnictví* [online]. [vid. 2018-03-14]. Dostupné z: <http://www.unmz.cz/urad/csn-online-informace-o-systemu->
- [45] KAF Force Transducer [online]. nedatováno [vid. 2018-03-22]. Dostupné z: http://www.ast.de/files/pdf/mess-und-regeltechnik/sensoren/E_KMT_KAF.pdf

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Schéma lepeného spoje	5
Obr. 2 Smáčivost povrchu: a) dobrá smáčivost, b) slabá smáčivost	9
Obr. 3 Schematické znázornění mále a velké povrchové energie	9
Obr. 4 Kontaktní úhel na ideálním povrchu	10
Obr. 5 Distribuce částic v matrici s dobrou (A) a špatnou (B) smáčivostí částic.....	17
Obr. 6 Nanočástice–pyrogenní oxid křemičitý (silika) s krátkými uhlíkovými vlákny	20
Obr. 7 Jednosměrné podélné rozložení vláken v matrici lepeného spoje.....	21
Obr. 8 Anizotropní a izotropní materiál při zatížení	25
Obr. 9 Průběh šíření trhliny při únavovém n namáhání	26
Obr. 10 Schéma mechanismu selhání vazby	27
Obr. 11 Ukázka dobré a špatné konstrukce spojů	28
Obr. 12 Lemování plechu za použití lepidla	29
Obr. 13 Materiálový list jednosložkového polyuretanového tmelu	32
Obr. 14 SEM snímek samostatných pryžových mikročástic: A: plnivo AGP4 (velikost mikročástice 400 μm) (MAG 1.00 kx), B: plnivo AGP8 (velikost mikročástice 800 μm) (MAG 1.00 kx).....	33
Obr. 15 Obsah složení pryžových mikročástic AGP4 a AGP8	34
Obr. 16 Vzorek povrchově upraven a očištěn	35
Obr. 17 Tryskací stroj ITB65	36
Obr. 18 Schéma zkoušky smykem	37

Obr. 19 Ohybový moment při smykové zkoušce: a) působení excentrických sil, b) následky ohybového momentu.	37
Obr. 20 Průběh statického namáhání 8 vzorků z jedné série při rychlosti 100 mm/min.....	38
Obr. 21 Rozměry lomové plochy	40
Obr. 22 Univerzální měřicí stroj pro zkoušky pevnosti ve smyku Zwick/Roell Z150.....	41
Obr. 23 Wöhlerova křivka	42
Obr. 24 Cyklické namáhání vzorku při 1000 cyklech.....	43
Obr. 25 Univerzální zkušební stroj LabTest 5.50ST	44
Obr. 26 Příprava vzorku pro SEM analýzu	48
Obr. 27 Stoj pro naprašování Quarum Q150R ES	48
Obr. 28 Skenovací elektronový mikroskop TESCAN MIRA 3 GMX.....	49
Obr. 29 SEM snímek	50
Obr. 30 Procentuální rozdíl mezi smykovou pevností lepidla bez plniva a smykovou pevností lepidla s koncentrací 5, 10 a 15 hmot.% mikročástic AGP4, AGP8 při rychlosti zatížení 2, 50 a 100 mm/min.....	52
Obr. 31 Procentuální rozdíl v mezi kluzu lepidla bez plniva a mezi kluzu lepidla s koncentrací	54
Obr. 32 Procentuální rozdíl mezi deformací lepidla bez plniva a plastickou deformací lepidla	55
Obr. 33 Procentuální rozdíl mezi smykovou pevností při statickém zatížení a smykovou pevností při cyklickém zatížení lepidla s koncentrací 5, 10 a 15 hmot.% mikročástic AGP4, AGP8 při rychlosti zatížení 2 mm/min.....	59
Obr. 34 Procentuální rozdíl mezi plastickou deformací kompozitního lepidla při statickém zatížení a plastickou deformací při cyklickém zatížení pro jednotlivé koncentrace 5, 10 a 15 hmot.% mikročástic AGP4, AGP8 při rychlosti zatížení 2 mm/min.....	60

Obr. 35 Typ porušení vazby lepeného spoje dle ČSN ISO 10365: A: koncentrace 5 hmot.% AGP4 (kohezní), B: koncentrace 10 hmot.% AGP4 (kohezní), C: koncentrace 15 hmot.% AGP4 (kohezní), D: koncentrace 5 hmot.% AGP8 (kohezní), E: koncentrace 10 hmot.% AGP8 (kohezní), F: koncentrace 15 hmot.% AGP8 (kohezní), G: bez plniva (adhezní až semikohezní).	63
Obr. 36 SEM snímky lomové plochy lepeného spoje s mikročásticemi AGP4 (sekundární elektrony): A: mikročástice AGP4 v matrici (rozměry mikročástice 400 μm) (MAG 594 x), B: mikročástice AGP8 v matrici (rozměry mikročástice 800 μm) (MAG 510 x).....	64
Obr. 37 SEM snímky lomové plochy lepeného spoje (sekundární elektrony): A: koncentrace mikročástic 5 hmot.% AGP4 (MAG 663 x), B: koncentrace mikročástic 10 hmot.% AGP4 (MAG 347x), C: koncentrace mikročástic 15 hmot.% AGP4 (MAG 326 x).....	65
Obr. 38 SEM snímky lomové plochy lepeného spoje (sekundární elektrony): A: koncentrace mikročástic 5 hmot.% AGP8 (MAG 134 x), B: koncentrace mikročástic 10 hmot.% AGP8 (MAG 275 x), C: koncentrace mikročástic 15 hmot.% AGP8 (MAG 275 x).....	65

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Teorie adheze	4
Tab. 2 Výsledky statistického testování mechanických vlastností –porovnání rychlosti zatížení matrice (lepidla) a kompozitní lepicí směsi obsahující 5 až 15 wt. % pryžových mikročástic, (parametr $p < 0.05$)	51
Tab. 3 Výsledné hodnoty pro mez pevnosti ve smyku, mez kluzu a deformaci částic AGP4 (400 μm)	56
Tab. 4 Výsledné hodnoty pro mez pevnosti ve smyku, mez kluzu a deformaci částic AGP8 (800 μm)	57
Tab. 5 Výsledky statistického testování mechanických vlastností –porovnání vlivu zatížení matrice (lepidla) a kompozitní lepicí směsi obsahující 5 až 15 wt. % pryžových mikročástic na počet cyklů, (parametr $p < 0.05$)	58

Tab. 6 Výsledné hodnoty cyklického zatížení pro mez pevnosti ve smyku a deformaci částic AGP4 (400 μm) 61

Tab. 7 Výsledné hodnoty cyklického zatížení pro mez pevnosti ve smyku a deformaci částic AGP8 (800 μm) 61

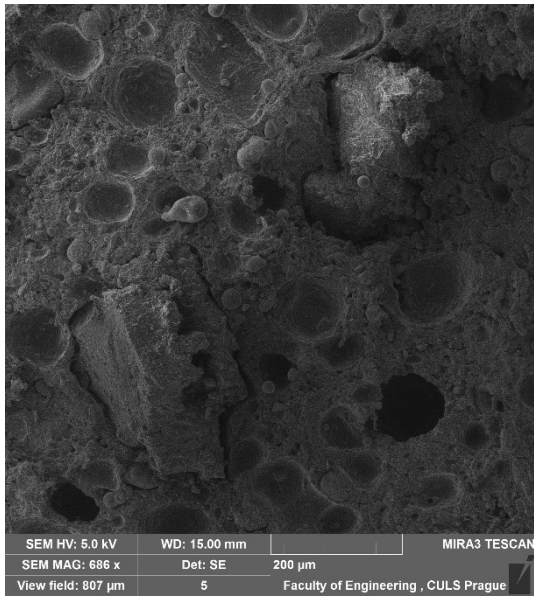
PŘÍLOHY

PŘÍLOHA 1 VÝSLEDKY STATICKÝCH ZKOUŠEK SMYKEM	1
PŘÍLOHA 2 VÝSLEDKY NÍZKOCYKLOVÝCH ZKOUŠEK SMYKEM.....	4
PŘÍLOHA 3 SEM SNÍMKY LOMOVÉ PLOCHY	6

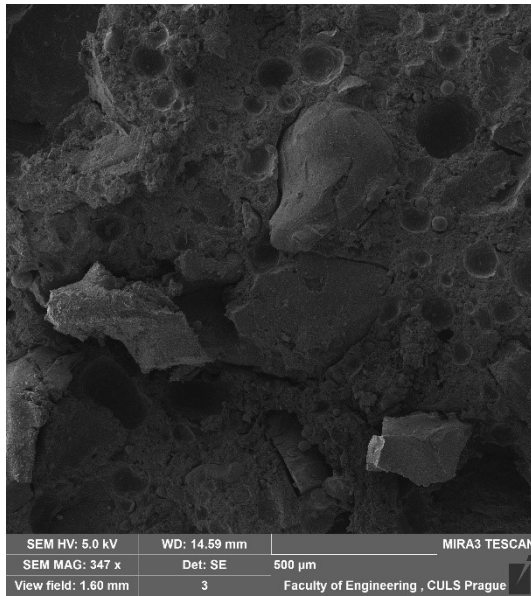
0% PŘISAD	2	1	0.332333952	371.4060669	0.978093762	74.24391937	0.195520539	19.49199475	15.480	24.530	379.7244	2.147
		2	0.350779802	248.3615417	0.805407383	49.65586853	0.161028164	20.71399707	12.520	24.630	308.3676	2.802
		3	0.324519664	406.3985291	1.274275376	81.20269012	0.25461359	17.47800134	13.060	24.420	318.9252	2.485
		4	0.320594132	253.2830963	0.779340038	50.6448822	0.155831893	22.1460061	13.110	24.790	324.9969	2.445
		5	0.296869487	294.0146179	0.84023526	58.77041626	0.167954152	15.38598755	13.980	25.030	349.9194	2.124
		6	0.358248889	296.4852905	0.86374973	59.26405334	0.172653793	22.95600366	13.670	25.110	343.2537	2.621
		7	0.352280676	294.7198792	0.88082071	58.91194534	0.176068413	19.34799756	13.530	24.730	334.5969	2.604
		8	0.469884127	414.6356201	1.223136655	82.73460388	0.244059414	17.07998999	13.730	24.690	338.9937	3.422
	50	1	0.578758955	487.3990479	1.578768687	97.47600555	0.315741416	2.201999146	12.810	24.100	308.7210	4.518
		2	0.718897402	470.2050781	1.578494431	93.91165161	0.315264607	2.229999023	12.350	24.120	297.8820	5.821
		3	0.552092671	406.3238525	1.312108284	80.86234283	0.26112213	2.414003662	12.770	24.250	309.6725	4.323
		4	0.501998425	511.3581848	1.650747045	137.4079437	0.443575098	1.570009521	12.790	24.220	309.7738	3.925
		5	0.427205205	427.9309998	1.319918373	85.40587616	0.263427481	2.01799231	13.190	24.580	324.2102	3.239
		6	0.485361665	477.5061035	1.534267067	93.01026917	0.298849778	1.757997803	12.750	24.410	311.2275	3.807
		7	0.647077501	391.9931641	1.266013294	77.50615692	0.250320245	2.290011841	12.400	24.970	309.6280	5.218
		8	0.510467768	610.9890747	1.818691045	118.9229507	0.353990136	1.796007446	13.530	24.830	335.9499	3.773
	100	1	0.590767801	594.9641113	1.808845794	272.2366333	0.82767024	1.262009766	12.970	25.360	328.9192	4.555
		2	0.4608863	575.4956665	1.821133492	114.6167679	0.362700272	1.355988647	12.580	25.120	316.0096	3.664
		3	0.557528973	577.9692383	1.86813992	114.7520599	0.370907117	1.634004883	12.690	24.380	309.3822	4.393
		4	0.450879157	671.6773682	2.09216087	131.6764069	0.410149633	1.270005371	13.040	24.620	321.0448	3.458
		5	0.500708282	666.2045898	1.973577557	131.0913391	0.388347557	1.308000854	13.390	25.210	337.5619	3.739
		6	0.367597431	653.0020142	2.115151382	130.0289307	0.42117921	1.201998047	12.710	24.290	308.7259	2.892
		7	0.527559757	563.0278931	1.742165727	110.6322403	0.342327085	1.44200354	13.100	24.670	323.1770	4.027
		8	0.584189892	667.5670166	2.095491509	242.2457123	0.760408799	1.302003052	13.110	24.300	318.5730	4.456

Příloha 3 SEM snímky lomové plochy

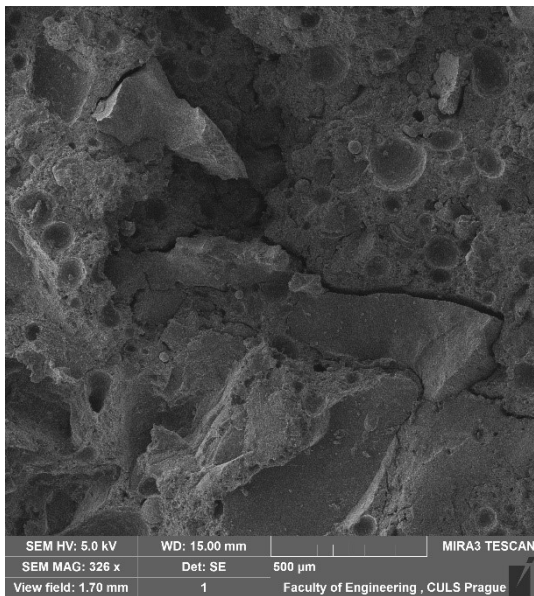
Plnivo AGP4 koncentrace 5 hmot. %
(MAG 686x)



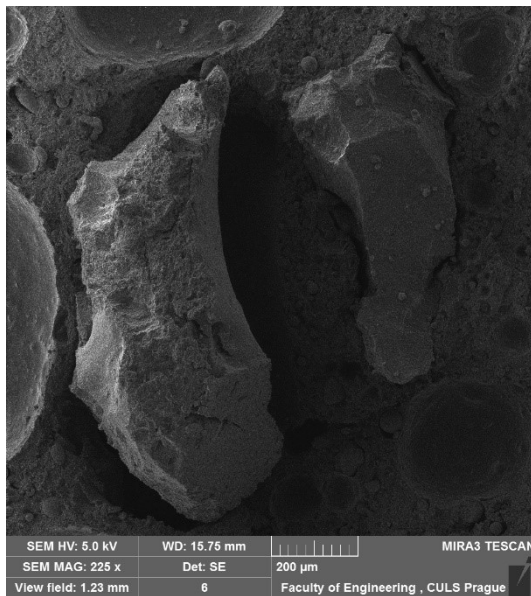
Plnivo AGP4 koncentrace 10 hmot. %
(MAG 347x)



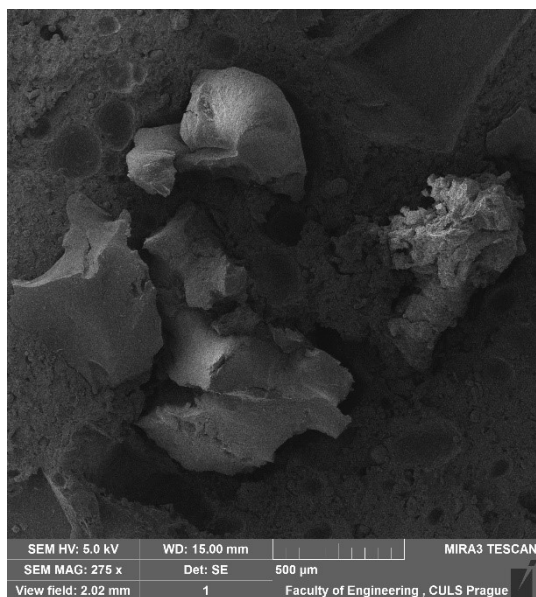
Plnivo AGP4 koncentrace 15 hmot. %
(MAG 326x)



Plnivo AGP8 koncentrace 5 hmot. %
(MAG 225x)



Plnivo AGP8 koncentrace 10 hmot.%
(MAG 275x)



Plnivo AGP8 koncentrace 15 hmot.%
(MAG 275x)

