



Bakalářská práce

Vliv teploty vytvrzování na mechanické vlastnosti laminátů s anorganickou maticí

Studijní program:

B0715A270008 Strojírenství

Autor práce:

Vojtěch Dufek

Vedoucí práce:

doc. Ing. Pavlína Hájková, Ph.D.
Technická univerzita v Liberci

Liberec 2023



Zadání bakalářské práce

Vliv teploty vytvrzování na mechanické vlastnosti laminátů s anorganickou maticí

Jméno a příjmení:	Vojtěch Dufek
Osobní číslo:	S20000021
Studijní program:	B0715A270008 Strojírenství
Zadávající katedra:	Katedra materiálu
Akademický rok:	2022/2023

Zásady pro vypracování:

Cíl: Připravit lamináty s anorganickou maticí na bázi alkalicky aktivovaných hlinitokřemičitanů a s výztuží z technických tkanin. Stanovit mechanické vlastnosti těchto kompozitů v závislosti na teplotě vytvrzování.

1. Proveďte odbornou rešerši na téma – pojiva na bázi alkalicky aktivovaných hlinitokřemičitanů, kompozitní materiály.
2. Popište plánované experimenty a metody.
3. Připravte laminátové desky s maticí na bázi alkalicky aktivovaných hlinitokřemičitanů s výztuží z technické tkaniny. Zvolte a použijte vhodné teplotní režimy pro vytvrzování kompozitů v oblasti 5 až 70 °C.
4. Připravte vzorky pro měření mechanických vlastností.
5. Proveďte zkoušky mechanických vlastností připravených laminátů.
6. Vyhodnoťte vliv teploty vytvrzování na mechanické vlastnosti laminátů.

Rozsah grafických prací:
Rozsah pracovní zprávy: 30 – 50 stran
Forma zpracování práce: tištěná/elektronická
Jazyk práce: Čeština

Seznam odborné literatury:

- [1]DAVIDOVITS, J. Geopolymers and geopolymeric materials. *Therm Anal Calorim*, 1989, 35(2), 429-41.
[2]ČERNOŠEK, J., Úvod do problematiky kompozitních materiálů, VUT v Brně, Fakulta technologická, Zlín, 1992.
[3]DUXSON, P., et al., Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. *Colloids and Surfaces A – Physicochem. Eng. Aspects*, 2005, 269 (1-3), 47-58, DOI: 10.1016/j.colsurfa.2005.06.060.
[4]VNOUČEK, M., Kompozitní materiály. Dostupné z: https://www.opi.zcu.cz/download/kompozity09_10.pdf
[5]KOMNITSAS, K.; ZAHARAKI, D. Geopolymerisation: a review and prospects for the minerals industry, *Miner Eng*, 2007, 20, 1261-77.

Vedoucí práce: doc. Ing. Pavlína Hájková, Ph.D.
Technická univerzita v Liberci

Datum zadání práce: 18. října 2022
Předpokládaný termín odevzdání: 5. ledna 2024

doc. Ing. Jaromír Moravec, Ph.D.
děkan

L.S.

doc. Ing. Adam Hotař, Ph.D.
vedoucí katedry

Prohlášení

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně jako původní dílo s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem.

Jsem si vědom toho, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu Technické univerzity v Liberci.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti Technickou univerzitu v Liberci; v tomto případě má Technická univerzita v Liberci právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Současně čestně prohlašuji, že text elektronické podoby práce vložený do IS/STAG se shoduje s textem tištěné podoby práce.

Beru na vědomí, že má bakalářská práce bude zveřejněna Technickou univerzitou v Liberci v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů.

Jsem si vědom následků, které podle zákona o vysokých školách mohou vyplývat z porušení tohoto prohlášení.

Vliv teploty vytvrzování na mechanické vlastnosti laminátů s anorganickou maticí

Anotace

Práce se zabývá výzkumem vlivu teploty vytvrzení geopolymerní matrice laminátů s uhlíkovými vlákny na jejich pevnost v tahu jak za běžných teplot, tak i po kalcinaci na vysoké teploty. Připravené lamináty stejného složení byly vytvrzeny při různých teplotách a následně u nich byla změřena pevnost v tahu.

Experimentální část práce se věnuje popisu použitých experimentálních metod (Tahová zkouška, XRD, TGA, SEM) a řešení vlastních experimentů s lamináty s anorganickou maticí. Ty byly tvořeny postupným vrstvením textilií z uhlíkových vláken prosycených geopolymerní maticí. Jako suchá složka byl použit materiál bohatý na metakaolinit. Kombinace draselného vodního skla a KOH byla zvolena jako aktivátor. Použitá uhlíková vlákna byla amorfního charakteru. Po vytvrzení byla část vzorků kalcinována na 400 °C a 600 °C. Jejich tloušťka byla změřena před i po kalcinaci. Zbytek vzorků byl ponechán bez tepelných úprav. Následně byla u všech vzorků stanovena pevnost v tahu R_m .

Na konec byly porovnány naměřené vlastnosti všech laminátů včetně diskuze dosažených výsledků, z kterých vyplývá, že nejlepší pevnosti v tahu dosahují lamináty s anorganickou maticí se sníženou rychlostí tuhnutí při 5 °C. V závěru byly uvedeny možné aplikace těchto tepelně odolných kompozitních materiálů a doporučení pro další výzkum.

Klíčová slova: geopolymer, kompozit, metakaolinit, uhlíkové vlákno, pevnost v tahu, vysoké teploty

Effect of curing temperature on the mechanical properties of laminates with an inorganic matrix

Abstract

This work's aim is to investigate the effect of the curing temperature of the geopolymer matrix of carbon fibre laminates on their tensile strength both at normal temperatures and after calcination at high temperatures. Prepared laminates of identical composition were cured at different temperatures and their tensile strength was measured.

The experimental part was focused on description of the experimental methods used (Tensile test, XRD, TGA, SEM) and solving own experiments with the studied laminates. Laminates were formed by successive layering of carbon fibre fabrics impregnated with a geopolymer matrix. Material rich in metakaolinite was used as the dry component. A combination of potassium water glass and KOH was used as activator. The carbon fibers used were amorphous. After curing, some of the samples were calcined at 400 °C and 600 °C. Their thickness was measured before and after calcination. The rest of the samples were left without heat treatment. After that, the tensile strength R_m was determined for all samples.

Finally, the measured properties of all laminates were compared, including a discussion of the results, which showed that the best tensile strengths were achieved by laminates with an inorganic matrix with a reduced solidification rate at 5 °C. Finally, possible applications of these heat resistant composite materials and recommendations for further research were given.

Keywords: geopolymer, composite, metakaolinite, carbon fibre, tensile strength, high temperatures

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval své vedoucí práce doc. Ing. Pavlíně Hájkové, Ph.D. za výborné vedení práce, připomínky a cenné rady. Dále také Mgr. Janu Kohoutovi, Ing. Alešovi Soukupovi a dalším zaměstnancům ORLEN UniCRE a. s. za jejich důležité rady a pomoc při provádění experimentů. Nakonec bych rád poděkoval své rodině a přátelům za jejich podporu během studia.

K výsledkům této práce také přispěl projekt řešený s finanční podporou Ministerstva průmyslu a obchodu, které poskytuje prostředky v rámci institucionální podpory na dlouhodobý koncepční rozvoj výzkumné organizace. Výsledku bylo dosaženo s využitím infrastruktury zahrnuté do projektu Katalytické procesy pro efektivní využití uhlíkatých energetických surovin (LM2018119), který finančně podpořilo MŠMT z prostředků účelové podpory velkých infrastruktur.

Obsah

Seznam použitých zkratk a symbolů.....	9
1. Úvod.....	10
2. Teoretická část.....	11
2.1. Kompozitní materiály.....	11
2.2. Matrice kompozitních materiálů.....	12
2.2.1. Organické matrice.....	12
2.2.2. Anorganické matrice.....	13
2.2.3. Geopolymerní matrice.....	14
2.3. Disperzní fáze kompozitních materiálů.....	17
2.3.1. Částicové.....	18
2.3.2. Vláknové.....	18
2.4. Lamináty.....	22
2.5. Mechanické zkoušky kompozitních materiálů.....	23
3. Experimentální část.....	26
3.1. Použité experimentální metody.....	26
3.1.1. Tahová zkouška.....	26
3.1.2. Rentgenová difrakční fázová analýza (XRD).....	26
3.1.3. Termogravimetrie (TGA).....	27
3.1.4. Skenovací elektronová mikroskopie (SEM).....	27
3.2. Použité materiály.....	28
3.2.1. Matrice.....	28
3.2.2. Výztuž.....	29
3.3 Příprava zkušebních vzorků.....	31
4. Výsledky a diskuze.....	33
4.1. Pevnost v tahu připravených laminátů.....	33
4.1.1. Lamináty vytvrzené při 5 °C.....	33
4.1.2. Lamináty vytvrzené při 10 °C.....	34
4.1.3. Lamináty vytvrzené při laboratorní teplotě.....	35
4.1.4. Lamináty vytvrzené při 65 °C.....	36
4.1.5. Vzájemné porovnání pevností v tahu připravených laminátů.....	37
4.2. Změna tloušťky připravených laminátů za zvýšených teplot.....	39
4.2.1. Pevnost v tahu vztažená k původní tloušťce.....	40
5. Shrnutí.....	43
6. Závěr.....	45
Seznam použité literatury.....	46

Seznam použitých zkratek a symbolů

Označení	Význam	Jednotka
t	Tloušťka vzorku	[mm]
b	Šířka vzorku	[mm]
t ₀	Průměrná tloušťka vzorku před kalcinací	[mm]
LT	Laboratorní teplota (20 °C)	
F	Síla	[N]
F _{max}	Maximální síla	[N]
R _m	Pevnost v tahu	[MPa]
R _{md}	Pevnost v tlaku	[MPa]
E	Modul pružnosti v tahu	[GPa]
G	Modul pružnosti ve smyku	[GPa]
τ	Smyková pevnost	[MPa]
τ _{xz}	Interlaminární smyková pevnost	[MPa]
σ _{pt}	Napětí na mezi pevnosti v tahu	[MPa]
α	Součinitel tepelné roztažnosti	[-]
ρ	Hustota	[kg.m ⁻³]
XRD	Rentgenová difrakční fázová analýza	
TGA	Termogravimetrie	
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie	
PE	Polyethylen	
PP	Polypropylen	
PS	Polystyren	
PA	Polyakrylát	
PC	Polykarbonát	
PAN	Polyakrylnitrilové vlákno	
v _f	Objemový podíl vláken	[-]
S	Plocha průřezu laminátu	[mm ²]
V	Objem laminátu	[mm ³]
S _f	Plocha řezu laminátu zaujatá vlákny	[mm ²]
V _f	Objem laminátu zabraný vlákny	[mm ³]

1. Úvod

Současné aplikace často vyžadují materiálové vlastnosti, kterých lze těžko dosáhnout použitím konvenčních materiálů. Proto se čím dál více uplatňují tzv. kompozitní materiály. Kompozit je materiál složený ze dvou či více fází, které lze od sebe jednoznačně rozlišit. (Nepatří sem např. slitiny.) Kompozitní materiály často dosahují lepších vlastností než by byl součet vlastností jejich fází. Tento jev se nazývá synergický efekt. Kompozity se skládají ze spojitě fáze (matrice) a disperzní fáze (výztuže). Matrice může být buď organická či anorganická a jejím hlavním účelem je držet disperzní fázi pohromadě. Výztuže lze kromě tohoto rozdělení ještě rozlišovat podle jejich tvaru a orientace. Na orientaci použité výztuže pak závisí míra anizotropie výsledného kompozitního materiálu. Kompozity se nejčastěji využívají za účelem snížení hmotnosti při zachování požadovaných mechanických vlastností. S kompozity se setkáme ve všech odvětvích průmyslu i v běžném životě. Může to být trup letadla, ale i běžný karton nebo dřevotříska.

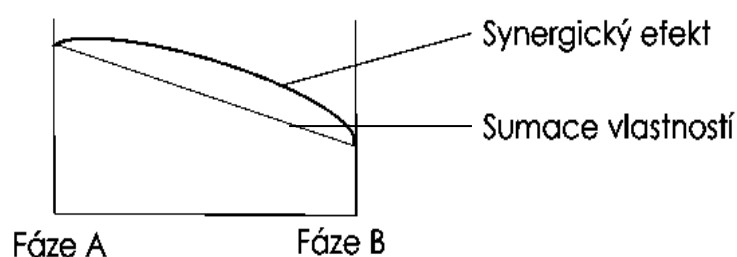
Geopolymerní kompozity jsou materiály s anorganickou maticí vzniklou alkalickou aktivací běžných stavebních surovin. Jejich výhodou oproti běžným laminátům je jejich tepelná odolnost, nehořlavost, ale také snadná a rychlá výroba bez emisí oxidu uhličitého. Díky jejich tepelné odolnosti a nízké hmotnosti nachází uplatnění například v letectví.

Cílem této práce je výzkum závislosti výsledné pevnosti v tahu na teplotě vytvrzení matrice tepelně odolných geopolymerních laminátů, vyztužených uhlíkovými vlákny. Pevnost v tahu byla testována ihned po vytvrzení, ale i po vystavení vysokým teplotám. Tyto geopolymerní kompozity by mohly být například vhodnou alternativou k hliníkovým protipožárním přepážkám, protože si zachovávají určitou pevnost i při teplotách vyšších než 600 °C.

2. Teoretická část

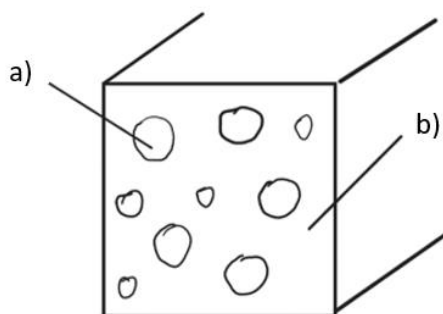
2.1. Kompozitní materiály

Kompozity jsou materiály skládající se alespoň ze dvou složek (fází) rozdílných materiálových vlastností. Každá složka kompozitu musí být významně zastoupena a to alespoň 5 % celkového objemu [1]. Spojením těchto složek je dosahováno vlastností, které převyšují i jednoduchý součet vlastností jednotlivých materiálů. Tento jev se nazývá synergický efekt (obr.2.1). Spojení materiálů v kompozit neznamena automatické zlepšení všech vlastností materiálu, ale jejich změnu určitým směrem. Proto je snaha, aby synergický efekt byl nejvyšší právě u těch vlastností, které požadujeme [2–4].



Obr. 2.1 Synergický efekt [15]

Kompozity se skládají ze spojitě fáze – matrice (neboli také pojiva), která tvoří pojivou složku pro disperzní (nespojitou) fázi (obr.2.2), jež nejčastěji bývá v kompozitu rovnoměrně rozprostřena. Disperzní fáze se také nazývá výztuž [2, 5].



Obr. 2.2 Kompozitní materiál
a – Disperzní fáze, b – Matrice

Rozložení, tvar a forma disperzní fáze v matrici určuje, zda kompozitní materiál bude mít izotropní nebo anizotropní vlastnosti, tzn., zda bude mít vlastnosti ve všech směrech stejné či ne [6]. Často nebývá potřeba stejných vlastností ve všech směrech, ale stačí, když má materiál požadované mechanické vlastnosti ve směru namáhání. Vlastnosti kompozitních materiálů lze tedy cíleně řídit například vhodnějším uspořádáním disperzní fáze (např. postupným pootáčením výztužných vláken) [2]. Speciálním případem anizotropního materiálu je materiál ortotropní. To znamená, že jeho vlastnosti jsou stejné

v na sebe kolmých směrech. Mezi tyto materiály patří například některé lamináty s uhlíkovými vlákny [6].

Kompozitní materiály lze rozdělit dle těchto hlavních parametrů: materiálu matrice a materiálu a charakteru disperzní fáze.

2.2 Matrice kompozitních materiálů

Hlavní úlohou matrice je spojovat disperzní fázi. V místech vnějšího zatížení či přerušení přenáší zatížení místo vláken. Dalo by se říci, že vytváří most mezi jednotlivými vlákny. Požadavkem je její dobrá adheze k disperzní fázi [5] a měla by mít nižší pevnost a tuhost než samotná výztuž [7].

Matrice může být buď organická (polymerní) či anorganická. Mezi organické matrice patří například polyestery, epoxidové pryskyřice a polyamidy. Anorganické matrice se dělí na kovové a keramické. Mezi keramické patří například běžná keramika a materiály na bázi geopolymérů [5]. [4]

2.2.1 Organické matrice

Do této skupiny se řadí zejména matrice na bázi polymerních materiálů (plastů). Organická matrice však není předmětem této práce, a proto bude rozebrána velice stručně.

Matrice na bázi reaktoplastů

Reaktoplasty vznikají prvotním zahřátím prášku či granulátu, který přejde do plastického stavu. V tomto stavu dochází k postupnému vytvrzení, přičemž tento proces není vratný a nelze je již opětovně tavit [8].

Epoxidové pryskyřice

Z reaktoplastů jsou nejvíce používány epoxidové pryskyřice, které mají nejširší rozsah vlastností, jež lze regulovat pomocí použitého tvrdidla či přísad. V porovnání s jinými reaktoplasty disponují dobrou houževnatostí, výbornou chemickou odolností a elektroizolačními vlastnostmi. Nevýhodou je jejich navlhavost a nízká odolnost proti vysokým teplotám. Často jsou využívány v kombinaci s uhlíkovými či skelnými vlákny [7, 9].

Matrice na bázi termoplastů

Termoplasty jsou za běžných teplot v tuhém stavu a při jejich zahřátí přecházejí do stavu plastického. Po ochlazení opět tuhnou. Tato vlastnost umožňuje jejich opakované zpracování [8]. Mezi nejčastěji používané termoplasty patří PE, PP, PS, PA, PC atd.

Polyestery jsou nejčastěji používány se skelnou výztuží a jsou vhodné do lehce kyselého prostředí [7].

Vinylestery kombinují vlastnosti epoxidových a polyesterových pryskyřic a jsou odolné vůči kyselému i alkalickému prostředí [7].

Methyl-methakryláty disponují výbornými vlastnostmi a jsou často aplikovány v kompozitech s uhlíkovými vlákny [7].

2.2.2 Anorganické matrice

Kovové matrice

Jak název napovídá, kovová matrice může být jakýkoliv kov nebo jeho slitiny. Mezi nejčastější kovy patří měď, ocel, hliník, titan, nikl atd. Kovové matrice se většinou vyrábí ve formě porézních pěn, které se následně infiltrují druhou fází kompozitu nebo slinováním kovových prášků, po kterém materiál s nižším bodem tání tvoří matici [5, 10].

Matrice na bázi keramických materiálů

Jedná se o matrice z anorganických materiálů vzniklé:

- slinováním za vysokých teplot
- na bázi chemických vazeb
- na bázi geopolymerizace

Keramické matrice vzniklé slinováním za vysokých teplot jsou nejčastěji na bázi hlinitokřemičitanů s dalšími přísadami. Ty se upravují sušením a následným výpalem za vysokých teplot, při kterém dochází ke slinování. Vzniklá vazba mezi částicemi se nazývá keramická. Takové matrice jsou pevné, tvrdé a mají vysokou odolnost vůči otěru. Nevýhodou je naopak jejich křehkost a energeticky náročná výroba [11].

Mezi suroviny pro výrobu pálené keramiky patří jíly, kaolíny a hlíny, přičemž výsledným produktem jsou například cihly, šamot, porcelán apod. [11].

Proces výpalu keramiky (cihlářská keramika)

V rozmezí teplot 200 °C - 400 °C dochází k uvolňování zbytkové vlhkosti, prchavých hořlavých látek a rozkladu pyritu při reakci s kyslíkem. Při teplotách asi 700 °C dochází k transformaci krystalického kaolinitu na amorfní metakaolinit [11, 12]. Ke slinování dochází během výpalu při teplotách v rozmezí 860 °C - 1600 °C, kdy je dosaženo konečných vlastností [11].

Cement

Cement je pojivo vzniklé hydraulickým tuhnutím vápenatých křemičitanů a hlinitanů. Ty se jemně namleté smíchají s vodou a nechají ztuhnout za hydratačních reakcí a procesů. Složky účastníci se hydraulických reakcí jsou pak oxidy Ca, Al, Si a Fe [12].

Cementy lze rozdělit dle převažující aktivní složky na křemičitanové, hlinitanové a ostatní [12].

Portlandský cement

Je nejčastějším zástupcem křemičitanových (silikátových) cementů a často se s ním porovnávají vlastnosti geopolymerních materiálů. Vzniká výpalem (slinováním) směsi surovin za vzniku slínku, který se následně jemně namele [12].

Mechanické vlastnosti cementu

Portlandský cement za laboratorní teploty vykazuje po 28 dnech pevnost v tlaku přibližně v rozmezí 30 MPa - 50 MPa, hlinitanový cement až 100 MPa [12, 13]. Po vystavení portlandského cementu vysokým teplotám však jeho pevnost výrazně klesá. Cement si poměrně drží své mechanické vlastnosti až do 500 °C (50 % - 100 % původní pevnosti v závislosti na složení). Po této teplotě dochází k významnému poklesu pevnosti. Po zahřátí na 800 °C klesá pevnost na přibližně 10 % původní pevnosti bez ohledu na složení. Výjimkou je hlinitanový cement, který disponuje vyšší odolností vůči vysokým teplotám (dosahuje až 95 % původní pevnosti při 500 °C a 20 % při 80 °C) [13]. Ta závisí na poměru oxidu Al a oxidu Si. Čím je podíl Al vyšší, tím je jeho odolnost vůči vysokým teplotám vyšší [12]. Nevýhodou hlinitanových cementů je však krátká životnost, tzn. ztráta vlastností v delším časovém horizontu.

Dalším typem anorganické matrice je geopolymerní matrice, která byla používána v této bakalářské práci, proto je jí věnována celá následující kapitola.

Porovnání vlastností jednotlivých matric je uvedeno v tabulce 2.1.

Tab. 2.1 Vlastnosti vybraných matric [14]

	Epoxidová pryskyřice	Fenolová pryskyřice	Polyamidová pryskyřice	Polyesterová pryskyřice	Geopolymer
Maximální teplota [°C]	90 - 200	120 - 200	250 - 300	60 - 100	1000 - 1200
Pevnost v tlaku R_{md} [MPa]	130	70	70	80	100
Modul pružnosti E [GPa]	4,5	3	19	4	14

2.2.3 Geopolymerní matrice

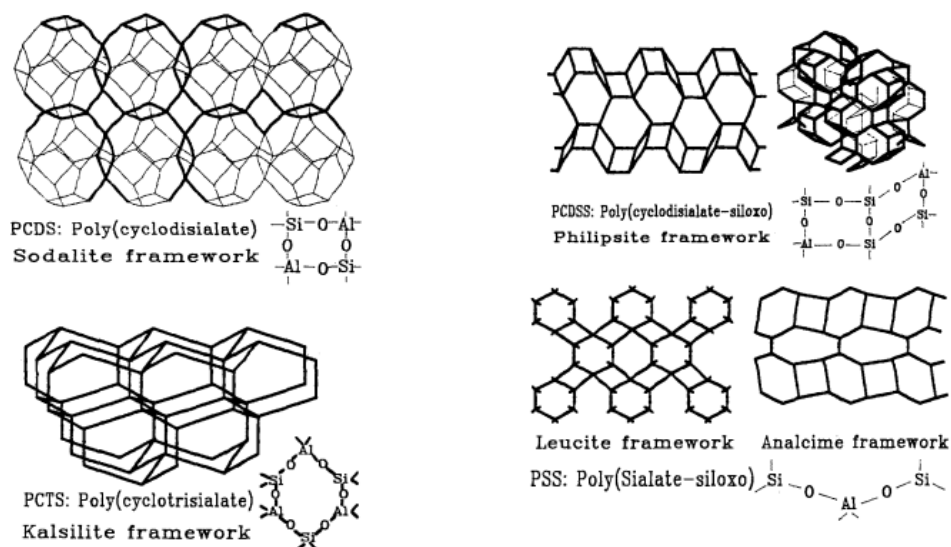
Alkalicky aktivované aluminosilikáty jako „geopolymery“ nazval v sedmdesátých letech minulého století profesor J. Davidovits. Ten popsal proces geopolymeryzace, při níž kondenzační reakcí vzniká trojrozměrná struktura [15].

Geopolymer je anorganický polymer vzniklý alkalickou aktivací (geopolymerizací) hlinitokřemičitanů v zásaditém prostředí. K reakci dochází za běžných teplot a tlaku [11, 12, 16, 17]. Díky jejich anorganické struktuře jsou vysoce odolné vůči ohni a jejich tepelná stabilita (až do 1200 °C [15]) je mnohem vyšší než u běžných cementů [18, 19]. Navíc bylo zjištěno, že geopolymery na bázi metakaolinu a vulkanického popílku mají mnohem hustší mikrostrukturu a jsou odolnější v agresivním chemickém prostředí než portlandský cement [20, 21]. Vynikají také velmi dlouhou životností, spekuluje se, že by některé tisíce let staré památky mohly být na bázi geopolymery [15].

Struktura geopolymerních materiálů

Geopolymery tvoří pórovitou, částečně krystalickou a částečně amorfní strukturu [11]. Složitá geopolymerní struktura obsahuje různé typy řetězců, plošných i prostorových sítí složených z poly(sialátů). Sialáty jsou tetraedry postavené z oxidů hliníku a křemíku tak,

že mezi sebou sdílí všechny kyslík [12, 16, 22]. Možných uspořádání mřížek může být mnoho a některé jsou uvedeny na obrázku 2.3.



Obr.2.3 Různé geopolymerní struktury [15]

Alkalická aktivace

Geopolymerizaci lze považovat za polykondenzaci (reakci běžně probíhající při tvorbě reaktoplastů) [8, 15]. Tato exotermická reakce probíhá mezi alkalickým aktivátorem a latentně (skrytě) hydraulickou látkou, která musí být ve své reaktivní, nekystalické formě [11, 12, 15].

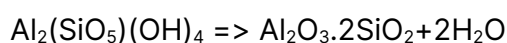
Geopolymerizace začíná rozpuštěním surovin (např. metakaolin) v zásaditém roztoku (např. KOH, NaOH). Následuje tvorba Si-O-Al vazeb a pak tuhnutí [12, 15]. Při alkalické aktivaci teoreticky nevzniká žádný oxid uhličitý, což je velká výhoda oproti cementu [23].

Suroviny pro tvorbu geopolymérů

Mezi nejčastější suroviny pro tvorbu geopolymerních materiálů patří metakaolin, vysokopevní struska či vulkanický popílek. Většina těchto materiálů vzniká jako průmyslový odpad. Prakticky lze použít většinu materiálů bohatých na SiO₂ a Al₂O₃, pokud jsou v nekystalické, amorfnní formě [12].

Metakaolín

Vzniká odstraněním krystalové vody zahřátím kaolínu na teplotu přibližně 700 °C dle rovnice níže:



Tento proces se nazývá kalcinace, při které dochází k transformaci krystalického kaolinitu na amorfnní metakaolinit. Vzniklý bezvodný hlinitokřemičitan je amorfnní a velmi

reaktivní [11, 12]. Bylo dokázáno, že kalcinované materiály disponují vyšší reaktivitou díky změně jejich krystalické struktury na amorfni [16, 24, 25].

Alkalické aktivátory

Hydroxidy

Hydroxidy jsou často využívaná skupina silně zásaditých (pH 12 - 14) aktivátorů s vysokou reaktivitou. Nejčastěji se jedná o hydroxid sodný (NaOH) a draselný (KOH) [11].

Uhličitany

Uhličitan sodný (Na_2CO_3) je prášková látka lehce rozpustná ve vodě. Pro alkalickou aktivaci se používá jeho roztok [11].

Vodní skla

Vodní skla jsou roztoky křemičitanů s různými poměry oxidů křemíku a alkalických kovů. Poměry složek se dají jednoduše modifikovat přidávkem hydroxidu daného alkalického kovu. Vznikají tavením písku s uhličitanem sodným za vysokých teplot a následným rozpouštěním v autoklávu [11]. Jsou ředitelná vodou.

Mechanické vlastnosti geopolymérů

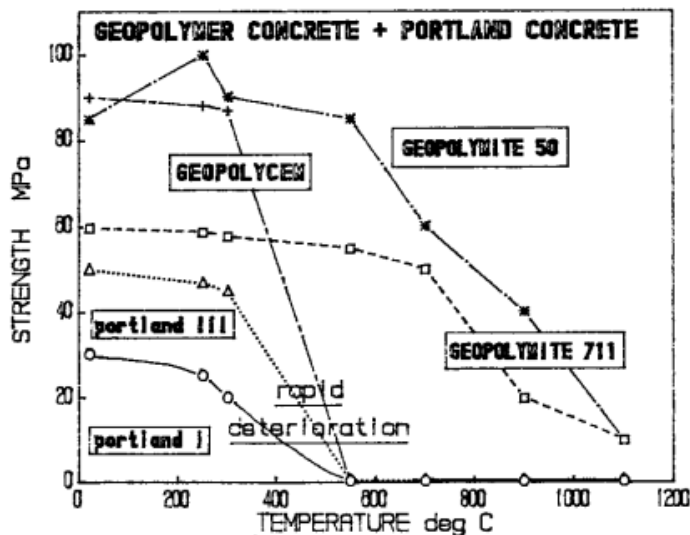
Pevnost v tlaku geopolymerních materiálů dosahuje za běžných teplot při ideálním poměru Al/Si hodnot kolem 90 MPa. To je výrazně vyšší hodnota než pevnost dříve zmíněného portlandského cementu [18]. S vyšší pevností ale může souviset i vyšší křehkost. Na výsledné mechanické vlastnosti má kromě poměru Al/Si vliv také modul vodního skla, množství aktivátoru, jemnost surovin a podmínky při zrání jako je teplota a vlhkost [11].

Mechanické vlastnosti za zvýšených teplot

Geopolymerní materiály jsou v dnešní době čím dál více využívány místo běžných betonů právě kvůli jejich stabilitě při vysokých teplotách (cca do 1200 °C). Na rozdíl od portlandského cementu u nich nedochází k rozpadu jejich chemické struktury a při vystavení ohni u nich dochází k menšímu praskání [20, 26]. Výhodou je i to, že při ohřevu na vysoké teploty, například v případě požáru, nevydávají žádné jedovaté zplodiny.

Jako dobrá alternativa k portlandskému cementu se jeví specificky geopolymery připravené z metakaolinu a vulkanického popílku díky jejich podobným vlastnostem [20, 27].

Obrázek 2.4 ukazuje porovnání pevností portlandských cementů a geopolymerních materiálů v závislosti na teplotě. Z obrázku je zřejmé, že cement při teplotách vyšších než 500 °C ztrácí své mechanické vlastnosti. Geopolymerní materiály naopak vykazují pevnost v tlaku i nad 1000 °C.



Obr. 2.4 Porovnání mechanických vlastností za zvýšených teplot [15]
 Portland I,III – Portlandský cement, GEOPOLYCEM – Portlandský cement s geopolymérem,
 GEOPOLYMERITE 50,711 – Geopolymer

2.3 Disperzní fáze kompozitních materiálů

Disperzní fáze v kompozitních materiálech lze rozdělit podle různých hledisek:

Dle skupenství

Nejběžnějším kompozitním materiálem je kompozit prvního druhu. To znamená, že se matrice i disperzní fáze nachází v pevném stavu (beton, lamináty s uhlíkovými vlákny). Kompozitem druhého druhu je takový, jehož disperzní fáze se nachází v kapalném stavu (materiály samomazných kluzných ložisek). Kompozit třetího druhu má pak disperzní fázi plynnou (např. vícevrstvý karton) [2, 10].

Dle materiálu

Disperzní fáze, resp. výztuže mohou být opět z organických i anorganických surovin. Mezi organické výztuže patří například aramidová (kevlarová) a polyamidová vlákna. Anorganické výztuže jsou například kovová, keramická a uhlíková vlákna.

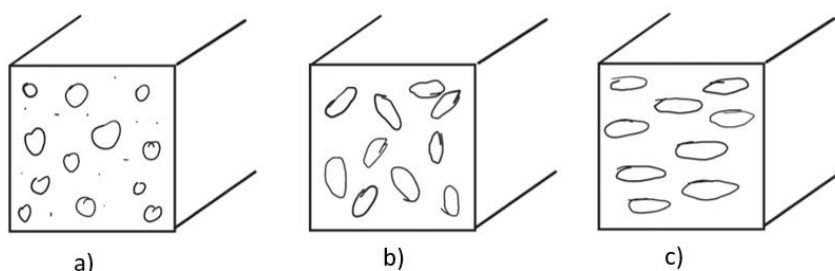
Materiály matrice a disperzní fáze lze mezi sebou libovolně kombinovat. Existují i kombinace stejných materiálů v různých formách [5].

Dle charakteru

Základní dělení disperzních fází je na vláknové a částicové.

2.3.1 Částicové

Částice lze dělit na izometrické a anizometrické. Mezi izometrické patří všechny částice ve tvaru blízkému kouli, u kterých nelze jednoznačně určit jejich orientaci (například písek). Anizometrické lze pak rozdělit na částice jednorozměrné či částice ve tvaru destiček [2, 7]. Pokud kompozit obsahuje jen izometrické částice, tak by měl být teoreticky izotropní. U anizometrických částic již záleží na jejich orientaci a výsledný kompozit může být izotropní (dokonale neuspořádané = orientace jednotlivých destiček je zcela náhodná), ortotropní (shodná orientace destiček) nebo obecně anizotropní. Nejlépe zpevnují malé rovnoměrně rozprostřené částice [2].



Obr.2.5 Izometrické a anizometrické částice

a - izometrické, b - anizometrické dokonale neuspořádané, c - anizometrické anizotropně uspořádané

Makročástice

Jako makročástice jsou brány všechny, které jsou větší než 0,1 mm. Mezi nejčastěji používané makročástice patří například písek a šterk. Jsou využívány většinou v různých stavebních hmotách [1].

Mikročástice

Jejich velikost se pohybuje v řádu desítek až stovek nanometrů a kompozity z nich jsou nazývány disperzně zpevněné. To znamená, že jsou zpevněné na molekulární či atomární úrovni. Dobrým příkladem jsou částice používané při práškové metalurgii [1].

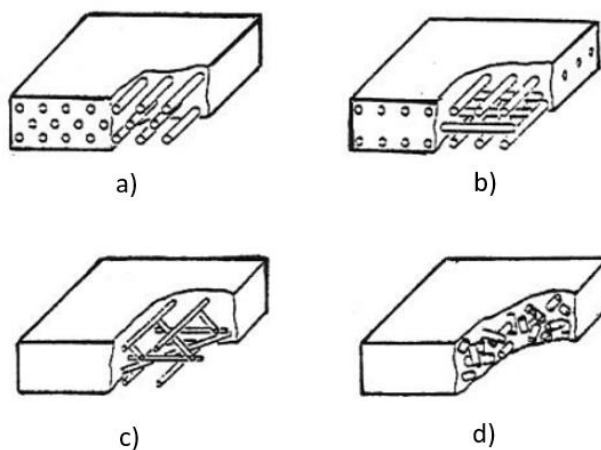
2.3.2 Vlákenné

Vlákna používaná v kompozitech mohou být buď dlouhá, takzvané rowingy, krátká sekaná vlákna či vlákenná vata. Mezi krátká vlákna řadíme všechna jejichž podíl délky ku průměru je menší než 100. U dlouhých vláken je tento poměr vyšší než 100 [7]. Při použití dlouhých vláken se plně využije jejich pevnost. Vlákna mohou být uspořádaná nebo náhodně orientovaná [2, 5]. Z dlouhých vláken se pak připravují technické tkaniny s různým způsobem tkaní. Jako vlákennou výztuhu lze použít i netkanou textilií s náhodně orientovanými vlákny.

Kompozitní materiály připravené z vrstev prosycených technických tkanin kladených na sebe se pak nazývají lamináty, které patří mezi tzv. strukturální kompozity. Do této kategorie mimo lamináty patří i tenké povlaky[1].

Vlákna mají obecně vyšší pevnost než stejný materiál v jiné formě, protože při malých příčných rozměrech se minimalizují velikosti vnitřních vad a nebezpečnost povrchových vad je velmi nízká díky malému povrchu [9].

Vláknové výztuže mohou mít různá uspořádání. Některá z nich jsou uvedena na obr. 2.6.



Obr.2.6 Porovnání různých druhů vláknových výztuží [5]
Dlouhá vlákna: a – jednosměrné uspořádání, b – dvousměrné uspořádání, c – vícesměrné uspořádání
Krátká vlákna: d – náhodné uspořádání

Materiály vláken

Materiálů vláken je mnoho, a proto je zde popsán jen výběr těch nejpoužívanějších.

Skelná vlákna

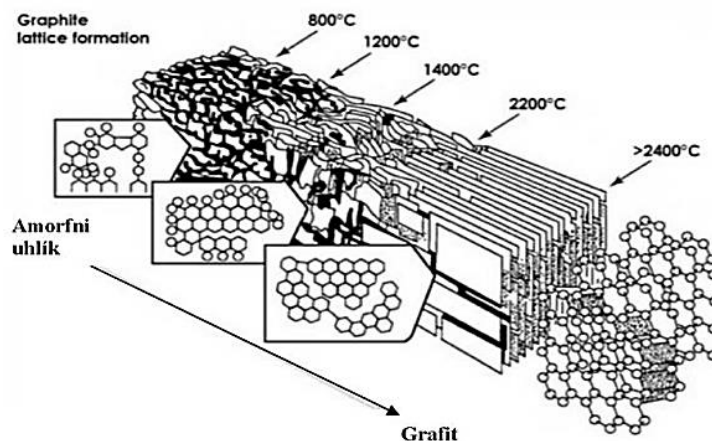
Skelná vlákna existují v několika různých typech, z nichž většina disponuje dobrou chemickou odolností. Mají vysokou pevnost v tahu a nízký modul pružnosti [7]. Vlákna se vyrábí ve vysoce pevné (S) a vysoce tuhé (E) modifikaci. Běžně se opatřují povrchovou vrstvou bránící oxidaci a zlepšující smáčivost a adhezi organickými matricemi [5]. Skelná vlákna jsou však špatně odolná vysoce alkalickému prostředí a nejsou proto příliš vhodná pro geopolymerní matrice [14].

Uhlíková vlákna

Mechanické vlastnosti uhlíkových vláken závisí na technologii jejich výroby [7]. Obecně však disponují vysokou pevností, tuhostí a jsou až třikrát elektricky vodivější než měď [1]. Způsobů výroby uhlíkových vláken je mnoho, proto je zde vybrána jen ta metoda, která přímo souvisí s výrobou vláken použitých v této práci.

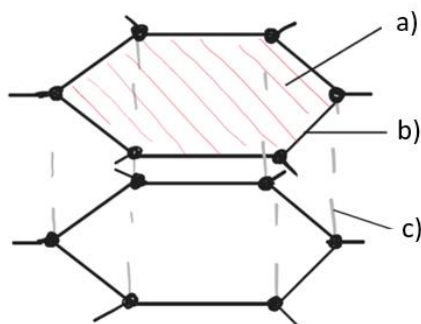
Výroba uhlíkových vláken z PAN je dělena do několika etap. První je stabilizace PAN vláken při teplotách přibližně 250 °C. Druhou je pak karbonizace v inertním prostředí za teplot 1000 °C až 1800 °C. Dochází zde k odstranění vodíku a snížení podílu dusíku a kyslíku. V tomto bodě se již jedná o běžné amorfní či semikrystalické uhlíkové vlákno. Pro další zlepšení mechanických vlastností se provádí tzv. grafitizace. Dochází k ní

v inertní atmosféře (argon) při teplotách do 3000 °C a účelem je další zvýšení podílu uhlíku, což umožňuje formaci dokonalejších krystalů (až grafitická struktura) [9]. Grafítizovaná vlákna jsou drahá a používají se jen na specifické aplikace. V běžných laminátech jsou nejčastěji používána vlákna amorfnní negrafítizovaná.



Obr.2.7 Grafítizace uhlíkových vláken [9]

Grafítická struktura má šesterečnou mřížkou, která je značně anizotropní. Ve směru rovnoběžném s bazální rovinou má vysokou pevnost, zatímco kolmo na ni je mnohem nižší. V rovině působí silné kovalentní vazby, zatímco kolmo na ně jen Van der Waalsovy [9].



Obr.2.8 Šesterečná mřížka grafítu
a – bazální rovina b – kovalentní vazba c – Van der Waalsova vazba

Uhlíková vlákna se nejčastěji používají v laminátech s polymerní matricí. Kovové matrice se často nepoužívají, protože uhlíková vlákna společně s neušlechtilými kovy tvoří galvanický článek a dochází ke korozi matrice. Proto je nutná nevodivá povrchová úprava [7, 9].

Uhlíková vlákna lze opět rozdělit na modifikace S a E jako skelná.

V této práci jsou použita amorfnní vlákna, která nebyla grafítizována. Krystalická vlákna jsou totiž výrazně dražší.

Čedičová vlákna

Čedičová vlákna disponují podobnými vlastnostmi jako skleněná vlákna typu S. Jsou levnější než skleněná, mají slušnou chemickou odolnost a teploty použití jsou až 800 °C. Pro použití s geopolymerní matricí nejsou vhodná kvůli jejich špatné odolnosti vůči vysoce alkalickému prostředí [9].

Kevlarová (Aramidová) vlákna

Aramidy (aromatické polyamidy) vznikají napojováním aromatických struktur na polyamidový řetězec. Na organická vlákna mají vysoký bod tání (přes 400 °C) [7]. Nejsou křehká, plasticky se deformují a jejich mez kluzu je srovnatelná s běžnými polymery [9].

Whiskery

Tenká, monokrystalická vlákna o délce až 25 mm, často používaná s keramickou matricí [7].

Tab. 2.2 Mechanické vlastnosti vybraných vláken [5]

	E_t	σ_{Pt}	ρ	σ_{Pt} / ρ
	<i>GPa</i>	<i>MPa</i>	10^3 kgm^{-3}	<i>MPa / kgm}^{-3}</i>
Sklo - E	72,4	3500	2,54	1,38
Sklo - S	85,5	4600	2,48	1,85
Grafit - E	390	2100	1,9	1,1
Grafit - S	240	2500	1,9	1,3
Bor	385	2800	2,63	1,1
W	414	4200	19,3	0,22
Aramid Kevlar 49	130	2800	1,5	1,87
Azbest	160	3100	2,56	1,21
SiC	250	2200	2,6	0,85
Polyethylen PE Spektra	172	3000	0,97	3,09
Ocel	210	340-2500	7,8	0,0440-0,321

2.4 Lamináty

Lamináty jsou vrstvené kompozitní materiály obsahující jako výztuž nejčastěji vlákna. Vlákna mají vždy výrazně vyšší pevnost a tuhost než matrice. Díky jejich menší deformaci dochází na rozhraní ke smykovým silám, které při vnějším namáhání umožňují přenos téměř veškerého napětí z matrice do vláken [7].

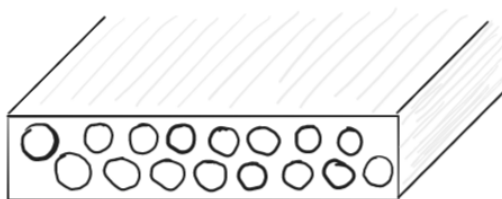
Mezifáze

Kompozitní materiál kromě složek A (matrice) a B (výztuž) obsahuje mezifázové rozhraní, které má odlišné vlastnosti od obou fází [7].

Anizotropie součinitelů tepelné roztažnosti α (jejich rozdílná hodnota) způsobuje na mezifázovém rozhraní vnitřní pnutí [9].

Ortotropní vrstva

Jedná se o elementární vrstvu laminátu s jednosměrně uspořádanými vlákny. Tato vrstva je základním prvkem pro stavbu nejpoužívanějších dlouhovláknových kompozitů. Ty se běžně skládají z několika elementárních vrstev [9].



Obr.2.9 Ortotropní vrstva

Ortotropní vrstva je charakterizována moduly pružnosti jednotlivých složek E_1 , E_2 , Poissonovo konstantou, modulem pružnosti ve smyku G a součiniteli tepelné roztažnosti jednotlivých složek α_1 a α_2 [9].

Objemový podíl vláken

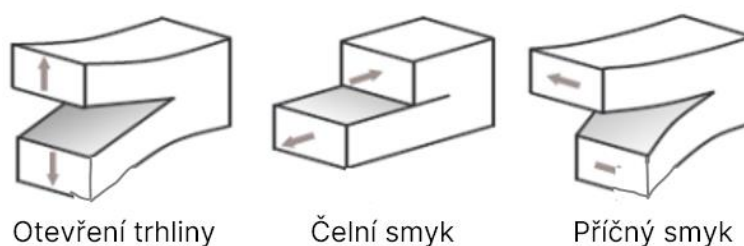
Při zanedbání porozity matrice lze objemový podíl vláken v_f vypočítat z podílu ploch jednotlivých fází v příčném řezu ortotropní vrstvy. Kde S_f je plocha zaujatá vlákny a S je celková plocha řezu. Výsledkem je pak necelé číslo od nuly do jedné [9].

$$v_f = \frac{V_f}{V} = \frac{S_f}{S}$$

Delaminace

Při poruše adheze mezi vrstvami laminátu dochází k rovinné separaci vrstev (delaminaci). Delaminace může i nemusí dosahovat k hraně laminátu. K té se dostává kvůli mechanickému namáhání. Vnitřní delaminace vzniká kvůli špatné technologii výroby (vzduchové bubliny, místní přehřátí...)[9].

Trhlina se může šířit třemi způsoby:



Obr.2.10 Způsoby šíření trhliny při delaminaci

2.5 Mechanické zkoušky kompozitních materiálů

Mechanických zkoušek, které je možno použít pro kompozitní materiály je mnoho, a proto je zde stručně uvedeno jen pár nejčastějších, které jsou používané pro lamináty. Podrobný popis zkoušek používaných v bakalářské práci je v kapitole Použité experimentální metody.

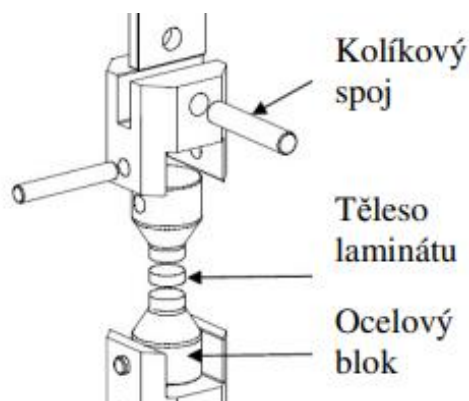
Tahová zkouška

Ve směru plochy (ASTM D3039/D3039 M-08)

Zkušební tělesa o rozměrech 25 mm x 250 mm se upnou do pneumatických či hydraulických čelistí. Principem je natahování vzorku až do jeho zničení. Pro měření modulu pružnosti je nutno připojit průtahoměr [9].

Kolmo na plochu (ASTM D7291/ D7291M)

Zkušební těleso je přilepeno celou plochou ke kovovým příložkám stroje. Přes tyto plochy se přivádí tahová síla. Měří se tak pevnost v tahu laminátu kolmo na jeho plochu [9].



Obr.2.11 Tahová zkouška kolmo na plochu [26]

Třibodová ohybová zkouška (ASTM D7901)

Kompozit ve tvaru kvádrů se položí na dvě podpory a uprostřed se zatěžuje silou až do jeho poškození. Podporami jsou válečky s průměrem 12,7 mm a délkou 63,5 mm. Poměr vzdálenosti podpor ku tloušťce vzorku má být minimálně 16:1 [9].

Nutno dodat, že u laminátů se moduly pružnosti E naměřené v tahu a ohybu neshodují [9].



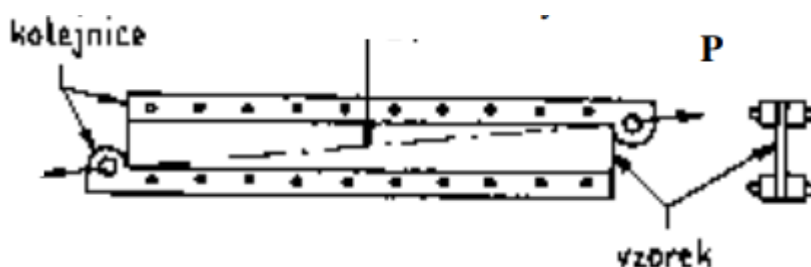
Obr.2.12 Princip třibodové ohybové zkoušky

Tlaková zkouška (ASTM D695)

Tlakové působení na laminát vede k jeho ztrátě stability (vzpěr). Při špatné mezifázové soudržnosti dojde k delaminaci a jednotlivá vlákna se od sebe oddělí. To má za následek nízkou pevnost v tlaku. Při dobré soudržnosti vybočí všechna vlákna stejným směrem. Největší pevnosti dosahují tlusté kompozity s vlákny velkého průměru. Zkušební vzorky jsou velmi krátké (pracovní délka 10 mm) [9].

Zkouška smykové napjatosti

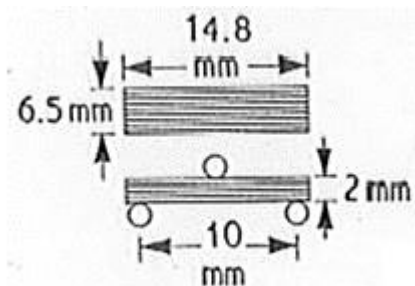
Smykové napjatosti lze dosáhnout buď torzním namáháním tenkostěnné trubky nebo zkouškou kolejnicovou, která je určena pro desky nebo pásky. Výsledkem měření je pak Modul pružnosti ve smyku G a smyková pevnost τ [9].



Obr.2.13 Kolejnicová zkouška [9]

Short beam (ASTM D2344)

Jedná se o ohybovou zkoušku krátkého nosníku o rozměrech zobrazených na obrázku 2.14. Jedná se o tříbodový nebo čtyřbodový ohyb [9].



Obr.2.14 Rozměry zkušebního vzorku [9]

Zkouška se provádí za účelem zjištění interlaminární smykové pevnosti τ_{xz} , kterou lze vypočítat pomocí vzorce níže. Zde je F_{max} maximální síla dosažená při zkoušce, b je šířka vzorku a t je jeho tloušťka. Pokud dojde k porušení vzorku, nelze smykovou pevnost určit [9].

$$\tau_{xz} = \frac{3F_{max}}{4bt}$$

3. Experimentální část

3.1 Použité Experimentální metody

3.1.1 Tahová zkouška

Pevnost v tahu jednotlivých vzorků byla měřena na univerzálním stroji LabTest 6.200 od společnosti LaborTech (Obr.3.1), který vyhovuje normě ASTM D3039. Na obrázku 3.2 je zobrazeno uchycení již přetrženého vzorku do čelistí stroje. Pro zamezení pohybu v čelistech byl použit brusný papír.



Obr. 3.1 Použitý zkušební stroj



Obr. 3.2 Přetržený vzorek v čelistech

Pevnost v tahu

Napětí ve vzorku se vyjadřuje vztahem, kdy se napětí σ rovná síle F vzažené na plochu průřezu vzorku S . Pevnost v tahu R_m je dána podílem maximální síly, kterou bylo na vzorek působeno (F_{max}) a průřezem zkušebního vzorku, který byl v případě této práce obdélníkový o šířce b a tloušťce t .

$$R_m = \frac{F_{max}}{S} = \frac{F_{max}}{b * t} [MPa]$$

3.1.2 Rentgenová difrakční fázová analýza (XRD)

Rentgenová difrakční fázová analýza určuje fázové složení vzorků. Fázové složení použité matrice a vláken bylo zkoumáno strojem Bruker S8 Tiger.

Metoda je založena na interakci rentgenového záření s atomy krystalových fází. Každá krystalová struktura má své nezaměnitelné spektrum. Výstupem je graf intenzity záření a podíl jednotlivých fází.

3.1.3 Termogravimetrie (TGA)

Termogravimetrie neboli termická analýza se používá ke sledování úbytku hmotnosti vzorku v závislosti na jeho teplotě. K zjištění hmotnostních úbytků jednotlivých složek laminátu byl použit termogravimetrický analyzátor Discovery Series od firmy TA Instruments.

Zkouška se provádí průběžným vážením vzorku zahřátého na postupně se zvyšující teplotu. Výstupem je graf závislosti teploty na relativní hmotnosti.

3.1.4 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Skenovací elektronová mikroskopie je používána k zobrazování povrchu vzorků. Dosažitelná teoretická zvětšení jsou až $10^6\times$. V SEM dopadá svazek urychlených elektronů na povrch vzorku a detekovány jsou buď zpětně odražené elektrony nebo sekundární elektrony (vyražené z elektronových obalů prvků vzorku), které pak tvoří obraz.

V této práci byl použit elektronový mikroskop JSM-IT500HR od společnosti JEOL (obr. 3.3).



Obr. 3.3 Elektronový mikroskop JSM-IT500HR

3.2 Použité materiály

3.2.1 Matrice

Z hlediska utajení Orlen UniCRE a. s. nelze uvést přesnou recepturu matrice. Její chemické složení je uvedeno v tabulce 3.1. To bylo získáno výpočtem ze známého chemického složení jednotlivých složek, použitých pro tvorbu matrice.

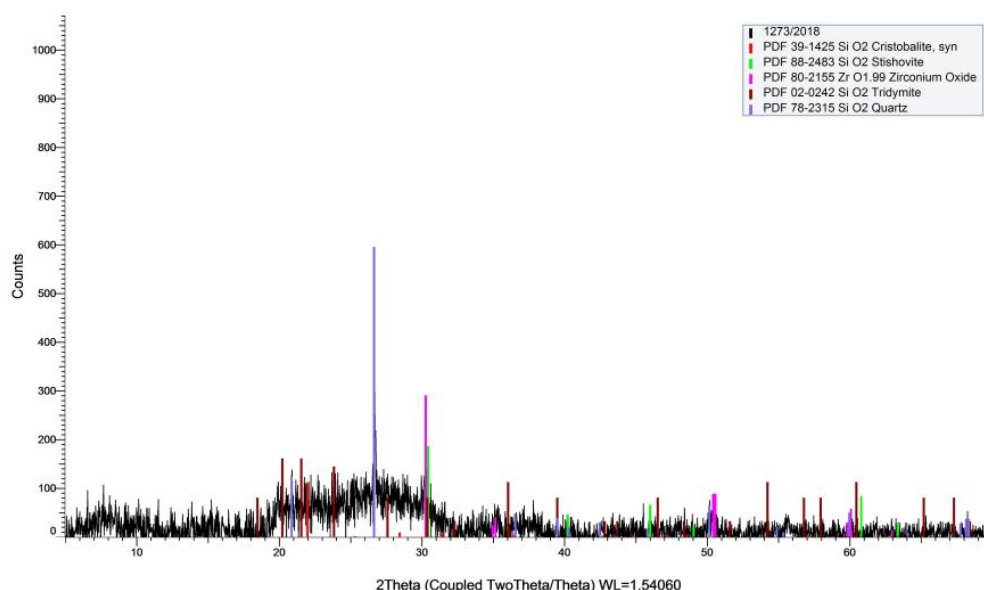
V případě bakalářské práce byla použita jako základ suché složky hlinitokřemičitanová surovina vzniklá kalcinací kaolinitického jílovce, tzv. lupku, při které dochází k transformaci obsaženého kaolinitu na metakaolinit. Ta byla rozpuštěna v alkalickém aktivátoru na bázi draselného vodního skla a KOH.

Výsledné pojivo mělo poměr Si/Al = 16,7. U geopolymérů popisovaných dle Davidovitse se tento poměr pohybuje nejčastěji kolem hodnoty 2. V současné době se však za geopolymery považují alkalicky aktivované hlinitokřemičitany s velmi širokým rozsahem poměrů Si/Al. Proto, i z důvodů jednoduššího názvu, jsou používány alkalicky aktivované hlinitokřemičitany v bakalářské práci nazývány geopolymery.

Tab. 3.1 Chemické složení matrice

Sloučenina	H ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO
Podíl [%]	25,41	58,72	2,99	0,5	11,46	0,24	0,12

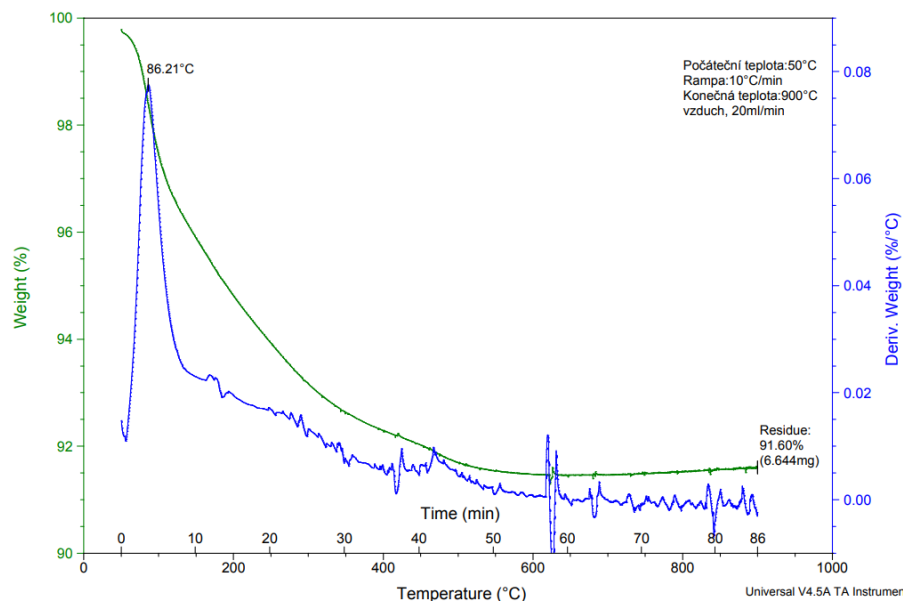
Na obrázku 3.4 je graf krystalografie geopolymerní matrice získaný pomocí XRD. Z grafu je zřejmé, že kalcinovaný lupek, který byl jednou ze základních surovin, byl správně vypálen a došlo u něj k přeměně krystalického kaolinitu na amorfní metakaolinit. Hlavní krystalickou fází matrice je křemen.



Obr. 3.4 Graf krystalografie matrice

Termogravimetrie

Graf závislosti hmotnosti na teplotě byl zhotoven pomocí analýzy TGA (obr. 3.5).

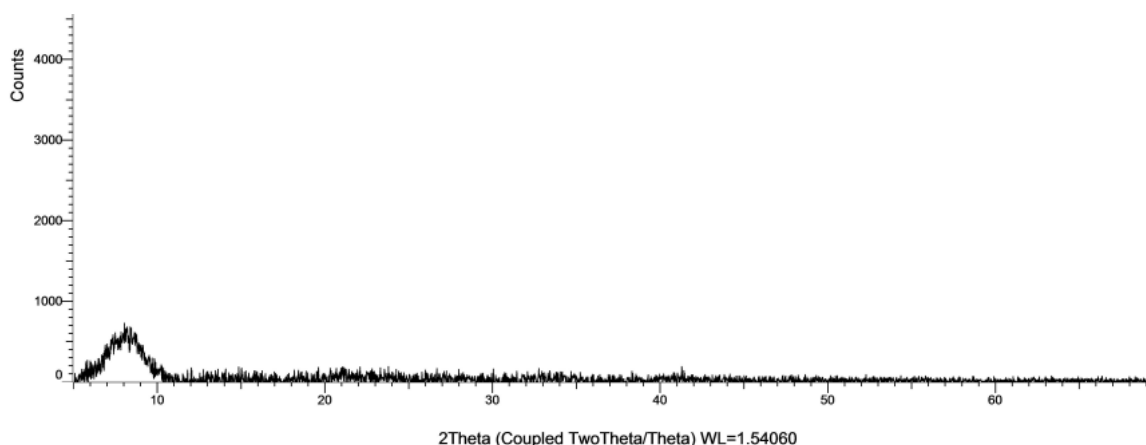


Obr. 3.5 Úbytek hmotnosti matrice

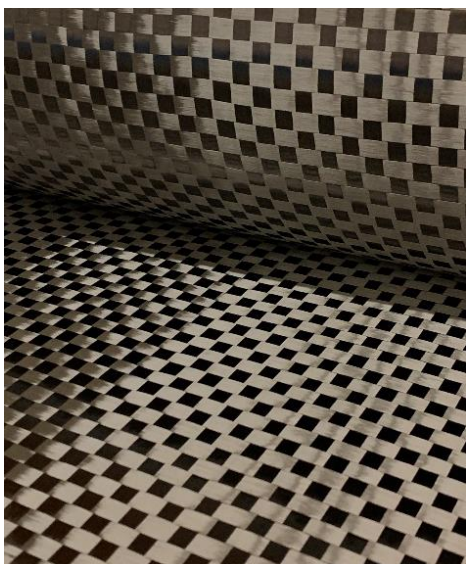
Z grafu je vidět, že matrice obsahovala zhruba 3 % fyzikálně vázané vody. Ztráta žiháním byla 5,4 % kvůli obsahu chemicky vázané vody a malého podílu uhlíku.

3.2.2 Výztuž

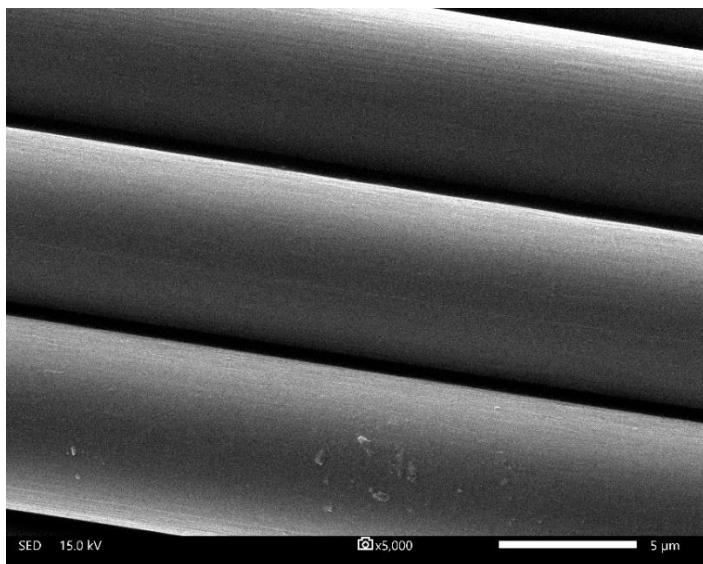
Jako výztuž laminátu byla použita tkanina z uhlíkových vláken eSPREAD 200 CHT s plošnou hmotností 200 g/m² od dodavatele Porcher Industries stejně jako v [28]. Vlákná měla amorfnní strukturu, což bylo prokázáno pomocí XRD (obr. 3.6). Na obrázcích 3.7 je celkový pohled na tkaninu a na obr. 3.8 je vidět struktura použité tkaniny zobrazena pomocí SEM.



Obr. 3.6 Graf intenzity záření výztuže



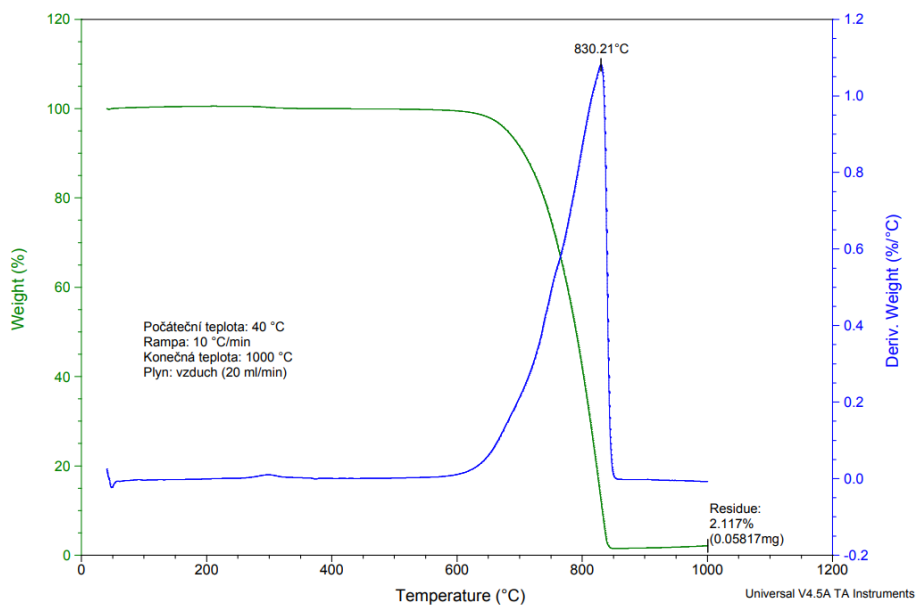
Obr. 3.7 Tkanina z uhlíkových



Obr. 3.8 Struktura uhlíkového vlákna

Termogravimetrie uhlíkových vláken

Úbytek hmotnosti vláken v závislosti na teplotě ve vzduchové atmosféře byl zhotoven pomocí TGA (obr. 3.9). Je zřejmé, že v oxidační atmosféře dochází při 650 °C k rapidnímu úbytku hmotnosti.



Obr. 3.9 Úbytek hmotnosti uhlíkového vlákna

3.3 Příprava zkušebních vzorků

Příprava matrice

Matrice byla připravena smísením suché složky a alkalického aktivátoru, které byly míchány po dobu 40 min na robotickém míšiči Kenwood. Dlouhá doba mísení je nezbytná pro dokonalé promíchání a dosažení nízké viskozity, která je nutná pro dobré nasycení tkaniny při výrobě samotných desek. Před aplikací byla matrice přecezena za účelem odstranění velkých částic a nečistot.

Příprava probíhala vždy těsně před aplikací.

Příprava desek

Tkanina byla nastříhána na několik identických plátů o rozměrech 500 mm x 300 mm. Okraje plátů byly natřeny lepidlem pro zamezení rozpadu tkaniny.

Jednotlivé vrstvy tkaniny byly nejdříve položeny na ochrannou fólii a naimpregnovány matricí z obou stran. Matrice byla vtlačována pěnovým válečkem systematicky se pohybujícím různými směry pro úplné napuštění tkaniny.

První vrstva byla položena na tzv. strhávací fólii, která má za účel absorbovat přebytečnou matrici ve fázi lisování. Další vrstvy byly vrstveny ve stejném směru. To způsobilo ortotropní vlastnosti výsledného kompozitu. Jednotlivé vrstvy tkanin byly stlačovány pro vytlačení uvězněného vzduchu. Na každou desku bylo použito šest vrstev prosycených tkanin. Z obou stran připravený laminát obsahoval strhávací fólii a ochrannou PE folii.

Připravené desky byly umístěny na hydraulický lis, kde na ně bylo za laboratorní teploty působeno silou 65 kN (odpovídá tlaku 133 kPa) po dobu jedné hodiny. Po lisování byly desky vystaveny jednotlivým vytvrzovacím podmínkám. Po dobu tuhnutí byly zatíženy ocelovými deskami. Celková doba stárí všech vzorků před měřením mechanických vlastností byla alespoň 28 dní, po kterých jsou pak změny vlastností jednotlivých vzorků minimální. V tabulce 3.2 jsou shrnuty podmínky vytvrzování jednotlivých vzorků.

Tab. 3.2 Podmínky vytvrzení jednotlivých desek

Deska	Označení	Podmínky vytvrzení (celková doba vždy 28 dnů)
1	5	Vzorek byl ponechán po dobu 3 dnů v klimatické komoře při teplotě 5 °C za 100% vlhkosti. Poté zrál při laboratorní teplotě.
2	10	Vzorek byl ponechán po dobu 3 dnů v klimatické komoře při teplotě 10 °C za 100% vlhkosti. Poté zrál při laboratorní teplotě.
3	LT	Vzorek byl ponechán po dobu 28 dní za laboratorní teploty (20 °C).
4	65	Vzorek byl ponechán po dobu 3 hodin v sušárně při teplotě 65 °C. Poté zrál při laboratorní teplotě.

Pozn.: Pro zjednodušení terminologie bude dále u termínu vytvrzování používána pouze počáteční teplota úpravy.

Zkušební vzorky

Každá deska byla za sucha nařezána na 18 identických pásků o délce cca 300 mm a šířce 25 mm. Ty byly rozděleny do skupin po šesti. Jedna skupina byla ponechána pro testování pevnosti v tahu bez vystavení vysokým teplotám. Zbylé skupiny byly vloženy do pece, kde byly kalcinovány při teplotě 400 °C nebo 600 °C po dobu jedné hodiny. Rychlost ohřevu u všech vzorků byla 20 °C/min.

Vzorky vystavené vysokým teplotám vykazují výrazně světlejší barvu než vzorky, které teplotě vystavené nebyly (obr. 3.8) pravděpodobně z důvodu oxidace uhlíku, jenž byl obsažen v surovinách.



Obr. 3.8 Změna barvy vzorku po vystavení vysoké teplotě

U některých vzorků vystavených vysokým teplotám také došlo k určité expanzi a mírnému zkroucení, jak je vidět na obrázcích 3.9 a 3.10. Na obrázcích jsou zobrazeny okrajové (nejhorší) případy.



Obr. 3.9 Zkroucení vzorku



Obr. 3.10 Změna tloušťky vzorku

Před testováním byly horní části vzorků natřeny epoxidovou pryskyřicí (CHS-EPOXY 531 + Tvrdidlo P11) pro jejich pevnější uchycení v čelistech. K nátěru došlo vždy minimálně 24 hodin před testováním.

Vzorky bez tepelného ovlivnění byly značeny stejně jako desky, variantou vytvrzení (5, 10, LT, 65). Číslo za podtržítkem pak značí teplotu kalcinace (viz tab. 3.3).

Tab. 3.3 Značení variant vzorků

Podmínky vytvrzení	Tepelné úpravy		
	Bez úpravy	400 °C 1h	600 °C 1h
5 °C	5_LT	5_400	5_600
10 °C	10_LT	10_400	10_600
LT	LT_LT	LT_400	LT_600
65 °C	65_LT	65_400	65_600

4. Výsledky a diskuze

4.1 Pevnosti v tahu připravených laminátů

Pro každou teplotu vytvrzení (5 °C, 10 °C, 20 °C, 65 °C) bylo připraveno 6 zkušebních vzorků o rozměrech cca 300 mm x 25 mm. Tloušťka vzorků byla závislá na teplotě kalcinace (blíže bude popsáno v kapitole 4.2). Celkový počet vzorků pro jednu teplotu vytvrzení byl tedy 18 (6 x LT, 6 x 400 a 6 x 600).

U všech vzorků byly změřeny rozměry. Pevnost v tahu byla testována na univerzálním testovacím stroji LabTest 6.200, který byl popsán v kapitole 3. Z jednotlivých hodnot pevností v tahu byla vypočtena průměrná pevnost v tahu R_m . Také byla vypočtena průměrná tloušťka vzorku t po kalcinaci a průměrná tloušťka vzorku před vystavením vysokým teplotám s označením t_0 . Tyto hodnoty byly použity pro přepočet pevnosti na původní průřez, jak bude uvedeno v kapitole 4.3.

Průměrná pevnost v tahu všech variant byla vypočtena ze tří nejvyšších hodnot. Důvodem je vysoká pravděpodobnost chyby při přípravě kompozitních materiálů v laboratorním prostředí. Nejvyšší hodnoty pevnosti v tahu se nejvíce blíží mechanickým vlastnostem bezchybně připraveného kompozitu. Průmyslová výroba by s vysokou pravděpodobností přinesla více konzistentní výsledky.

4.1.1 Lamináty vytvrzené při 5 °C

Rozměry a pevnosti v tahu jednotlivých vzorků lze vidět v tabulce 4.1.

Tab. 4.1 Rozměry a pevnost v tahu (R_m) vzorků vytvrzených při 5 °C

Varianta	5_LT			5_400			5_600		
Vzorek	b [mm]	t [mm]	Rm [MPa]	b [mm]	t [mm]	Rm [MPa]	b [mm]	t [mm]	Rm [MPa]
1	24,7	1,81	345,8	24,2	3,27	132,7	25,0	2,84	72,0
2	24,2	1,96	325,9	23,4	3,97	113,8	24,3	2,73	56,5
3	24,3	1,77	325,4	24,6	3,64	111,1	24,8	3,55	47,8
4	23,5	1,87	318,3	24,5	4,69	70,6	23,6	3,14	45,7
5	24,0	1,8	302,8	24,0	5,34	67,5	24,2	3,6	36,5
6	24,3	1,83	290,5	24,2	5,2	60,6	24,4	3,99	35,3
Průměr (3)		1,84	332,4	Průměr (3)	4,35	119,2	Průměr (3)	3,31	58,7
Směrodatná odchylka	[MPa]		9,5	[MPa]		9,6	[MPa]		10,0
	[%]		2,9	[%]		8,1	[%]		17,0

V tabulce 4.1 lze vidět průměrnou pevnost v tahu varianty 5_LT o velikosti 332,4 MPa s nízkou směrodatnou odchylnou o velikosti 9,5 MPa (2,9 %). Žádný ze vzorků nebyl vyřazen a ani nevykazoval výrazně odlišné hodnoty. Tloušťka vzorků se pohybovala v rozmezí 1,8 mm – 1,96 mm. To je pravděpodobně z důvodu nerovnoměrného tlaku při

zatěžování desky během procesu vytvrzení (Tlak od ocelové desky je vyšší u jejího těžiště, než je na okrajích). Průměrná tloušťka vzorku t_0 pak byla 1,84 mm.

U varianty vystavené teplotě 400 °C (5_400) došlo průměrně k 64,1% poklesu pevnosti v tahu oproti 5_LT. Průměrná pevnost v tahu dosahovala 119,2 MPa se směrodatnou odchylkou 9,6 MPa (8,1 %). U této teploty došlo k nejvyššímu nárůstu tloušťky oproti 5_LT (o 136,5 %). Průměrná tloušťka vzorku byla 4,35 mm. Bylo dokázáno, že k nárůstu objemu dochází kvůli vysokému poměru Si/Al, kdy křemík reaguje se složkami vodního skla za vzniku vodíku [28–30].

Průměrná pevnost v tahu vzorků vystavených teplotě 600 °C (5_600) byla o 79,8 % nižší než u 5_LT. Ta dosahovala 58,7 MPa se směrodatnou odchylkou 10 MPa (17 %). Vysoká směrodatná odchylka je dána nízkými hodnotami pevností v tahu. K výraznému poklesu pevnosti v tahu mohlo dojít z důvodu degradace uhlíkových vláken za vysokých teplot v oxidační atmosféře a ztrátě veškeré chemicky vázané vody v matrici. Úbytky hmotnosti vláken a matrice byly dokázány pomocí TGA v kapitole 3. Průměrná tloušťka vzorku byla 3,31 mm. Lze pozorovat, že nedošlo k tak výrazné změně tloušťky jako u varianty 5_400 (79,8 % oproti 136,5 %). Možnou příčinou by mohl být rychlé vysušení chemicky vázané vody, která je nutná k průběhu reakce tvořící vodík. Reakce tak nestihla úplně nastat a výsledkem je nižší tloušťka. K podložení této hypotézy by byl potřeba další výzkum.

4.1.2 Lamináty vytvrzené při 10 °C

Rozměry a pevnosti jednotlivých vzorků lze vidět v tabulce 4.2.

Tab. 4.2 Rozměry a pevnost v tahu (R_m) vzorků vytvrzených při 10 °C

Varianta	10_LT			10_400			10_600		
Vzorek	b [mm]	t [mm]	R_m [MPa]	b [mm]	t [mm]	R_m [MPa]	b [mm]	t [mm]	R_m [MPa]
1	24,7	1,71	318,4	24,4	2,97	187,7	24,1	3,17	41,2
2	24,4	1,76	315,0	24,2	2,99	186,4	24,4	3	35,7
3	24,3	1,78	308,6	25,1	3,25	122,0	24,4	4,28	30,7
4	24,7	1,95	300,6	24,3	4,17	98,4	24,4	3,55	29,4
5	24,9	1,74	285,9	24,6	4,39	89,3	24,8	3,48	25,2
6	24,1	2,1	284,9	24,2	4,41	79,4	24,6	4,21	23,2
Průměr (3)		1,84	314,0	Průměr (3)	3,7	165,4	Průměr (3)	3,62	35,9
Směrodatná odchylka		[MPa]	4,1		[MPa]	30,7		[MPa]	4,3
		[%]	1,3		[%]	18,5		[%]	11,9

V tabulce 4.2 lze vidět průměrnou pevnost v tahu varianty 10_LT o velikosti 314 MPa s nízkou směrodatnou odchylkou o velikosti 4,1 MPa (1,3 %). Žádný ze vzorků nebyl vyřazen a ani nevykazoval výrazně odlišné hodnoty. Tloušťka vzorků se pohybovala v rozmezí 1,71 mm – 2,1 mm. To je pravděpodobně z důvodu nerovnoměrného tlaku při

zatěžování desky během procesu vytvrzení (Tlak od ocelové desky je vyšší u jejího těžiště, než je na okrajích). Průměrná tloušťka vzorku t_0 byla 1,84 mm.

U varianty vystavené teplotě 400 °C (10_400) došlo průměrně k 47,3% poklesu pevnosti v tahu oproti 10_LT. Průměrná pevnost v tahu dosahovala 165,4 MPa se směrodatnou odchylkou 30,7 MPa (18,5 %). K vysoké směrodatné odchylce došlo z důvodu velkého rozptylu pevností jednotlivých vzorků. Ten je spojený i s různou mírou „naboptnění“ vzorků. Tloušťka vzorků s vysokou pevností se změnila o 1 mm zatím co u vzorků s nízkou pevností až o 2,57 mm. Průměrná tloušťka vzorku byla 3,7 mm. Průměrná tloušťka varianty 10_400 byla srovnatelná s variantou 10_600. Bylo dokázáno, že k nárůstu objemu dochází kvůli vysokému poměru Si/Al, kdy křemík reaguje se složkami vodního skla za vzniku vodíku [28–30].

Průměrná pevnost v tahu vzorků vystavených teplotě 600 °C (10_600) byla o 88,6 % nižší než u 10_LT. Průměrná hodnota pevnosti v tahu dosahovala 35,9 MPa se směrodatnou odchylkou 4,3 MPa (11,9 %). U vysokých teplot kalcinace dochází pravděpodobně k oxidaci uhlíkových vláken a ztrátě veškeré chemicky vázané vody v matrici, což může mít vliv na pevnost kompozitu, tak jako v předchozím případě.

4.1.3 Lamináty vytvrzené při laboratorní teplotě

Rozměry a pevnosti v tahu jednotlivých vzorků lze vidět v tabulce 4.3.

Tab. 4.3 Rozměry a pevnost v tahu (R_m) vzorků vytvrzených při laboratorní teplotě

Varianty:	LT_LT			LT_400			LT_600		
Vzorek	b [mm]	t [mm]	R_m [MPa]	b [mm]	t [mm]	R_m [MPa]	b [mm]	t [mm]	R_m [MPa]
1	24,4	1,9	266,2	24,2	3,98	106,9	25,1	3,25	45,3
2	23,9	1,91	255,0	24,2	4,07	91,1	24,1	3,53	39,4
3	24,5	1,84	259,0	23,9	4,21	89,4	24,3	3,53	33,4
4	24,1	1,85	240,3	23,5	4,14	85,2	24,8	3,66	32,7
5	24,1	1,85	281,4	24,8	4,1	83,0	25,2	3,28	32,3
6	25,3	1,84	276,4	24,3	4,3	79,8	24,2	3,64	29,7
Průměr (6)		1,865	260,1	Průměr (3)	4,13	95,8	Průměr (3)	3,48	39,4
Směrodatná odchylka		[MPa]	4,7		[MPa]	7,9		[MPa]	4,9
		[%]	1,8		[%]	8,2		[%]	12,3

V tabulce 4.3 lze vidět průměrnou pevnost v tahu varianty LT_LT o velikosti 260,1 MPa s nízkou směrodatnou odchylkou o velikosti 4,7 MPa (1,8 %). Žádný ze vzorků nebyl vyřazen a ani nevykazoval výrazně odlišné hodnoty. Tloušťka vzorků se pohybovala v rozmezí 1,84 mm – 1,91 mm. To je pravděpodobně z důvodu nerovnoměrného tlaku při zatěžování desky během procesu vytvrzení (Tlak od ocelové desky je vyšší u jejího těžiště, než je na okrajích). Průměrná tloušťka vzorku t_0 pak byla 1,865 mm. To je srovnatelná hodnota s nižšími teplotami vytvrzení.

U varianty vystavené teplotě 400 °C (LT_400) došlo průměrně k 63,2% poklesu pevnosti v tahu oproti LT_LT. Průměrná pevnost v tahu dosahovala 95,8 MPa se směrodatnou odchylkou 7,8 MPa (8,2 %). U této teploty došlo k nevyššímu nárůstu tloušťky oproti LT_LT (o 121,6 %). Průměrná tloušťka vzorku byla 4,13 mm. Bylo dokázáno, že k nárůstu objemu dochází kvůli vysokému poměru Si/Al, kdy křemík reaguje se složkami vodního skla za vzniku vodíku [28–30].

Průměrná pevnost v tahu vzorků vystavených teplotě 600 °C (LT_600) byla o 84,9 % nižší než u LT_LT. Hodnota pevnosti v tahu dosahovala 39,4 MPa se směrodatnou odchylkou 4,9 MPa (12,3 %). K poklesu pevností za vysokých teplot došlo, tak jako v předchozích případech, k oxidaci uhlíkových vláken při vysokých teplotách a ztrátě chemicky vázané vody v matrici. Úbytky hmotnosti vláken a matrice byly dokázány pomocí TGA v kapitole 3. Průměrná tloušťka vzorku byla 3,48 mm. Lze pozorovat, že nedošlo k tak výrazné změně tloušťky jako u varianty LT_400 (86,7 % oproti 121,6 %). Pravděpodobnou příčinou by mohl být nedostatek obsažené vody, která je nutná k průběhu reakce tvořící vodík. Reakce pak nestihla úplně nastat a výsledkem je nižší tloušťka. K podložení této hypotézy by byl potřeba další výzkum.

4.1.4 Lamináty vytvrzené při 65 °C

Rozměry a pevnosti v tahu jednotlivých vzorků lze vidět v tabulce 4.4.

Tab. 4.4 Rozměry a pevnost v tahu (R_m) vzorků vytvrzených při 65 °C

Varianta:	65_LT			65_400			65_600		
Vzorek	b [mm]	t [mm]	R_m [MPa]	b [mm]	t [mm]	R_m [MPa]	b [mm]	t [mm]	R_m [MPa]
1	24,8	2,39	241,6	24,2	3,47	134,3	24,3	4,17	32,8
2	24,8	2,34	222,6	24,2	3,39	119,9	24,8	3,94	29,4
3	25,2	2,75	212,6	24,8	3,9	111,2	24,4	3,88	28,0
4	25,2	2,55	211,0	24,7	4,2	106,1	24,0	4,15	25,7
5	24,1	2,69	200,9	24,4	4	101,5	24,1	4,16	25,5
6	25,1	2,81	194,3	25,0	4,63	92,5			
Průměr (6)		2,59	225,6	Průměr (3)	3,93	121,8	Průměr (3)	3,38	30,1
Směrodatná odchylka	[MPa]		12,0	[MPa]		9,6	[MPa]		2,0
	[%]		5,3	[%]		7,8	[%]		6,7

V tabulce 4.4 lze vidět průměrnou pevnost v tahu varianty 65_LT o velikosti 225,6 MPa se směrodatnou odchylkou o velikosti 9,6 MPa (7,8 %). Žádný ze vzorků nebyl vyřazen a ani nevykazoval výrazně odlišné hodnoty. Tloušťka vzorků se pohybovala v rozmezí 2,34 mm – 2,81 mm. To je pravděpodobně z důvodu nerovnoměrného tlaku při zatěžování desky během procesu vytvrzení (Tlak od ocelové desky je vyšší u jejího těžiště, než je na okrajích). Průměrná tloušťka vzorku t_0 pak byla 2,59 mm.

U varianty vystavené teplotě 400 °C (65_400) došlo průměrně k 46,0% poklesu pevnosti v tahu oproti 65_LT. To je nejnižší relativní pokles ze všech teplot vytvrzení. Průměrná

pevnost v tahu dosahovala 121,8 MPa se směrodatnou odchylkou 9,6 MPa (7,8 %). U této varianty došlo k 51,9% nárůstu tloušťky oproti 65_LT.

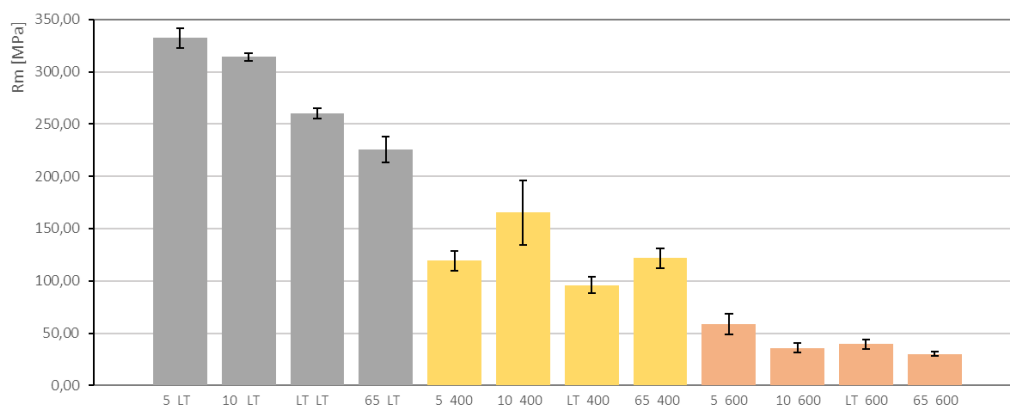
Varianta 65_600 byla testována jen na pěti vzorcích z důvodu vyřazení jednoho vzorku ještě před testováním. Průměrná pevnost v tahu vzorků vystavených teplotě 600 °C (65_600) byla o 86,7 % nižší než u 65_LT. Průměrná pevnost v tahu dosahovala 30,1 MPa se směrodatnou odchylkou 2,0 MPa (6,7 %).

Průměrná tloušťka vzorku byla 3,38 mm. Změna tloušťky varianty 65_400 a 65_600 byla velice srovnatelná (56,9 % pro 65_600). Důvodem nízkého „naboptnutí“ by mohlo být částečné zvětšení tloušťky již během samotného vytvrzení. Důvod změny tloušťky vzorků s teplotou je diskutován v kapitole 4.3.

4.1.5 Vzájemné porovnání pevností v tahu připravených laminátů

Z obrázku 4.1 je zřejmé, že u vzorků bez tepelného namáhání (XX_LT) byly pevnosti v tahu nejvyšší (šedé sloupce), jak bylo předpokládáno. Na pevnost v tahu měl také výrazný vliv způsob vytvrzení. Z grafu (obr. 4.1) je zřejmé, že nižší teplota vytvrzení měla pozitivní vliv na pevnost v tahu laminátů. To by mohlo být způsobeno dostatečnou dobou pro formování geopolymerních Si-O-Al vazeb oproti násilnému urychlenému vytvrzení při 65 °C. V literatuře [31] je také potvrzeno, že s rostoucí teplotou vytvrzení roste i porozita geopolymerů.

Vzorky 5_LT, 10_LT a LT_LT nevykazují žádný či minimální nárůst objemu. Zde se průměrné hodnoty t_0 pohybovaly v rozmezí 1,84 mm až 1,865 mm. U vzorků vytvrzených za zvýšené teploty (65_LT) došlo k výraznému nárůstu objemu pravděpodobně z důvodu nárůstu porozity. Jejich průměrná tloušťka byla 2,59 mm.



Obr. 4.1 Porovnání průměrných pevností

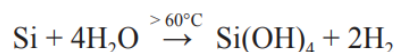
Vzorky kalcinované na 400 °C (XX_400) vykazují nižší pevnosti v tahu nežli vzorky bez teplotní expozice. Vzorky 10_400 a 65_400 dosahují vyšších pevností než vzorky 5_400 a 65_400. To bylo pravděpodobně tím, že pevnost v tahu byla vztažena ke skutečné („naboptnalé“) tloušťce měřené po tepelné expozici. U vzorků 10_400 lze pozorovat vysokou směrodatnou odchylku, protože rozptyl změny objemu je velmi vysoký.

Vzorky vystavené 600 °C vykazují nižší míru „naboptnění“ než vzorky vystavené 400 °C. U všech těchto vzorků došlo k cca 80% průměrnému poklesu pevnosti v tahu. Nejvyšší pevnosti po 600 °C vykazovaly vzorky vytvrzené při snížené 5°C teplotě.

Při navrhování konstrukcí v praxi však počítáme s původní hodnotou tloušťky materiálu za laboratorní teploty bez tepelného ovlivnění. Pro posouzení konstrukcí v případě požáru není pak tolik podstatná změna v tloušťce materiálu (ta navíc může být i pozitivní z hlediska zvýšení izolace), ale jejich skutečná únosnost. Proto je v následujících kapitolách rozebrána změna tloušťky a je zde simulována skutečnost s přepočtem na původní tloušťku vzorku před tepelným ovlivněním.

4.2 Změna tloušťky připravených laminátů za zvýšených teplot

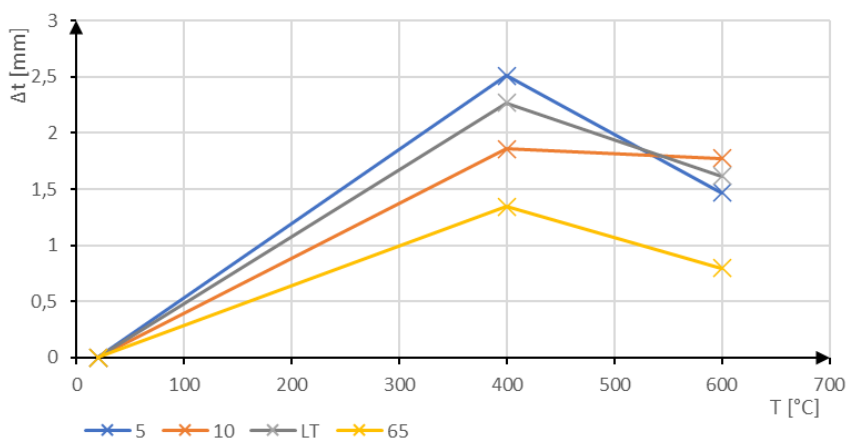
U všech zahřátých vzorků došlo v nějaké míře ke zvětšení objemu. Pravděpodobnou příčinou je vysoký poměr Si/Al v matrici. Křemík sice zlepšuje mechanické vlastnosti, ale také v jeho přítomnosti vzniká plynný vodík, který napěňuje vzniklý alkalicky aktivovaný hlinitokřemičitan [28, 30]. K reakci dochází při teplotách vyšších než 60 °C dle rovnice [29]:



V [28] bylo dokázáno, že lze tento efekt potlačit přidáním kyseliny borité do aktivátoru. Zvýšení objemu nemusí být však vždy nežádoucí, jelikož vzniklá pórovitá struktura disponuje lepšími tepelně-izolačními vlastnostmi.

To by vysvětlovalo téměř totožné tloušťky vzorků vytvrzených při teplotách nižších než 60 °C (varianty 5_LT, 10_LT, LT_LT), ale výrazně vyšší průměrnou tloušťku u vzorků vytvrzených při 65 °C (65_LT). Ty jsou v průměru cca o 0,7 mm tlustší než ostatní varianty.

Na obrázku 4.2 lze vidět porovnání průměrné změny tloušťky t_0 jednotlivých vzorků v závislosti na teplotě T.



Obr. 4.2 Graf závislosti změny tloušťky vzorku na teplotě

Na první pohled je zřejmé, že varianta vytvrzená při 65 °C vykazuje nejnižší změnu tloušťky při zahřátí na vysoké teploty. Její tloušťka je pak podobná ostatním variantám, kvůli větší počáteční tloušťce. Výsledná tloušťka tedy pravděpodobně nezávisí na původním způsobu vytvrzení z důvodu totožného množství látek potřebných k reakci. Výsledné mechanické vlastnosti ale ano. V oblasti 400 °C jsou změny tloušťky variant 5 a LT velmi podobné. Variantu 10 zde nelze brát za validní výsledek z důvodu velkého rozptylu tlouštěk jednotlivých vzorků 10_400. Pro podložení hypotéz a zpřesnění výsledků by bylo nutné provést měření tloušťky na větším počtu vzorků a při více teplotách.

Porovnání průměrných tloušťek lze vidět v tabulce 4.5.

Tab. 4.5 Tloušťky vzorků při jednotlivých teplotách

Varianta	Tloušťka t [mm]		
	LT	400	600
5	1,84	4,35	3,31
10	1,84	3,70	3,62
LT	1,865	4,13	3,48
65	2,59	3,93	3,38

U vzorků vystavených 600 °C lze pozorovat nižší nárůst tloušťky. Předpokládám, že při tak vysoké teplotě již nestihla reakce plně nastat z důvodu rapidního úbytku fyzikálně i chemicky vázané vody, jak bylo dokázáno v kapitole 3.2 pomocí TGA. Voda je nutná k průběhu reakce dle rovnice výše.

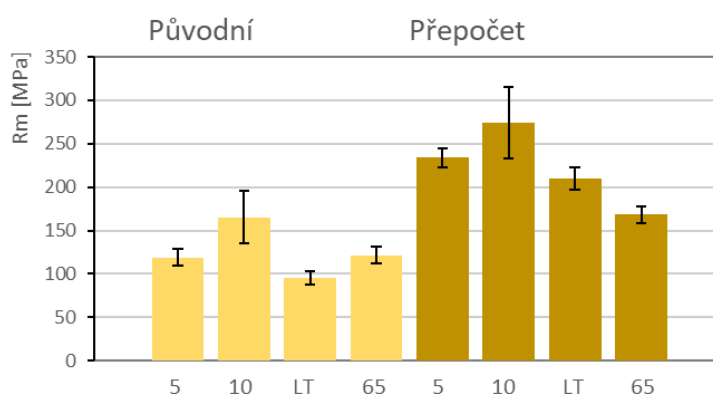
4.2.1 Pevnost v tahu vztažená k původní tloušťce

Pevnost vzorku je nepřímo úměrná jeho tloušťce. Pokud se tedy vystavením výrobku vysokým teplotám zvětší jeho tloušťka, tak logicky klesne i jeho pevnost. V reálných aplikacích nás spíše zajímá, zda i po tepelném ovlivnění vydrží předepsanou sílu. Proto byl vytvořen přepočít, při kterém se místo skutečného průřezu po zahřátí použije průřez před ním t_0 . Tím lze lépe simulovat reálnou situaci.

Níže lze vidět tabulky a grafy porovnání přepočtených hodnot pevností v tahu vztažených k původní tloušťce s těmi původními a pokles pevnosti v tahu vůči průměrné pevnosti v tahu po vytvrzení. Varianty vztažené na původní průřez jsou nazvány ve formátu XX_XXX_ t_0 .

Po vystavení 400 °C

Na obrázku 4.3 je vidět, že před přepočtem měla varianta LT_400 nižší pevnost v tahu než varianta 65_400. Po vztažení na původní průřez je tomu ale naopak. To již více koresponduje s předpoklady.



Obr. 4.3 Srovnání přepočtených hodnot pevností v tahu s původními (varianty XX_400)

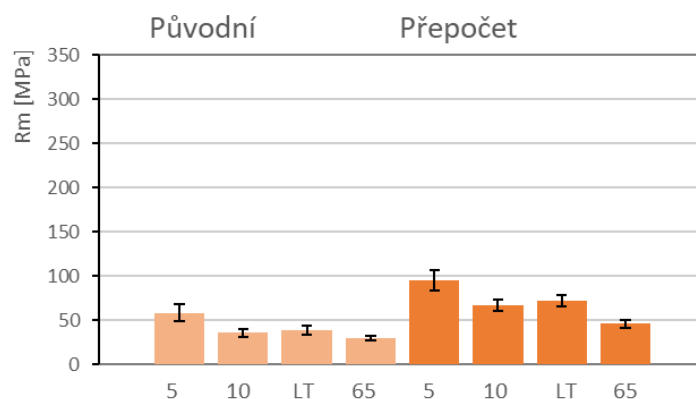
V tabulce 4.6 lze pozorovat nižší pokles pevnosti v tahu, pokud použijeme přepoččet. Pokles pevnosti nepřekračuje 30 % u žádné z variant vytvrzení.

Tab. 4.6 Původní a přepočtené pevnosti v tahu po 400 °C

	Průměrné R_m [MPa]	Pokles pevnosti [%]	Směrodatná odchylka průměru R_m	
			[MPa]	[%]
5_LT	318,1		9,5	2,9
5_400	119,2	62,5	9,6	8,1
5_400_t0	233,7	26,5	10,7	4,6
10_LT	302,2		4,1	1,3
10_400	165,4	45,3	30,7	18,5
10_400_t0	273,8	9,4	41,2	15,1
LT_LT	263,1		4,7	1,8
LT_400	95,8	63,6	7,9	8,2
LT_400_t0	209,6	20,3	13,2	6,3
65_LT	213,8		12,0	5,3
65_400	121,8	46,0	9,6	7,8
65_400_t0	168,2	25,5	9,4	5,6

Po vystavení 600 °C

Po přepočtu u variant vystavených 600 °C nedošlo ke změně trendu pro jednotlivé způsoby vytvrzení. Pokles pevnosti v tahu zde nepřekračuje hranici 80 % u žádné z variant vytvrzení. Na obrázku 4.4 lze vidět, že pořadí pevností v tahu se nijak výrazně nezměnilo.



Obr. 4.4 Srovnání přepočtených hodnot pevností v tahu s původními (varianty XX_600)

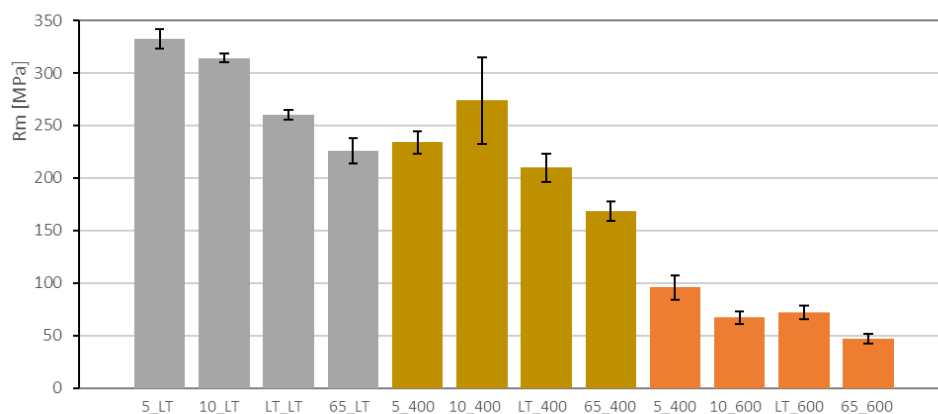
Nejvyšší pevnost v tahu má stále varianta 5_600_t₀ a nejnižší varianta 65_600_t₀. Pevnosti v tahu variant 10_600_t₀ a LT_600_t₀ jsou srovnatelné.

Tab. 4.7 Původní a přepočtené pevnosti v tahu po 600 °C

	Průměrné R _m [MPa]	Pokles pevnosti [%]	Směrodatná odchylka průměru R _m	
			[MPa]	[%]
5_LT	318,1		9,5	2,9
5_600	58,8	81,5	10	17,0
5_600_t ₀	95,7	69,9	11,4	11,9
10_LT	302,2		4,1	1,3
10_600	35,9	88,1	4,3	11,9
10_600_t ₀	66,9	77,9	6,1	9,2
LT_LT	263,1		4,7	1,8
LT_600	39,4	85,0	4,9	12,3
LT_600_t ₀	72,2	72,5	6,6	9,2
65_LT	213,8		12,0	5,3
65_600	30,1	85,9	2,0	6,7
65_600_t ₀	46,5	78,2	4,6	9,9

Porovnání průměrných přepočtených pevností v tahu

Na obrázku 4.6 lze vidět celkové srovnání přepočtených hodnot průměrných pevností v tahu vztažených k t₀. Lze již pozorovat postupný pokles pevností v tahu dle teploty vytvrzení a teploty kalcinace. Vzorky vytvrzené při nižších teplotách vykazovaly vyšší pevnosti v tahu, jak je uvedeno v [31].



Obr. 4.6 Srovnání přepočtených pevností v tahu k t₀ s pevnostmi v tahu po vytvrzení

Vzorky vystavené 400 °C vykazují pokles pevnosti v tahu v rozmezí 9,5 % - 26,5 % a vzorky vystavené 600 °C v rozmezí 69,9 % - 78,2 %.

5. Shrnutí

V současnosti jsou nejpoužívanějšími lamináty s uhlíkovými vlákny ty, které mají matici na bázi reaktoplastů. Disponují dobrými mechanickými vlastnostmi za běžných teplot, ale díky organickému charakteru jejich pevnost v tahu s rostoucí teplotou rapidně klesá. V této práci byla místo organické matrice použita anorganická - geopolymerní, která si udržuje určité mechanické vlastnosti i po vystavení vysokým teplotám a je nehořlavá. Navíc geopolymery patří mezi materiály s nízkým zatížením životního prostředí emisemi CO₂. Cílem této práce bylo nalezení optimální teploty vytvrzení geopolymerní matrice laminátů s uhlíkovými vlákny pro co nejlepší mechanické vlastnosti.

Při přípravě vzorků byla použita tkanina z uhlíkových vláken. Jako suchá složka geopolymerní matrice byla zvolena surovina bohatá na metakaolinit s vysokým obsahem křemíku. Roztok draselného vodního skla s KOH byl zvolen jako aktivátor. Pomocí TGA analýzy bylo potvrzeno, že vytvrzená matrice při teplotách nad 600 °C ztrácí veškerou fyzikálně i chemicky vázanou vodu a u uhlíkových vláken dochází k jejich rapidní degradaci. Pomocí XRD byl potvrzen amorfnní charakter uhlíkových vláken a přeměna krystalické fáze kaolinitu na amorfnní metakaolinit v surovině matrice.

Vzorky byly připraveny jako desky o rozměrech 500 mm x 300 mm ve čtyřech variantách vytvrzení. Kromě laboratorní teploty bylo vytvrzení jedné desky urychleno v sušárně při 65 °C a dvě další byly uchovány za nižší než laboratorní teploty pro zpomalení reakce (5 °C a 10 °C). Všechny desky byly po 28 denním následném zrání při laboratorní teplotě nařezány na vzorky o rozměrech 300 mm x 25 mm. Následně u nich byla stanovena pevnost v tahu dle normy ASTM D3039 pomocí univerzálního zkušebního stroje LabTest 6.200. Pevnost v tahu byla zkoumána jak ihned po zrání, tak po následném vystavení vysokým teplotám po dobu jedné hodiny (400 °C a 600 °C).

Pevnosti v tahu vzorků bez tepelného zpracování jasně korespondují s počátečními předpoklady, že matrice má při nižších teplotách více času pro tvorbu kvalitní geopolymerní struktury. To má pak za výsledek vyšší pevnost v tahu jak bylo uvedeno v [31]. Nejvyšší pevnosti v tahu dosahoval laminát vytvrzený při 5 °C (318 MPa), oproti tomu měl laminát vytvrzený při 65 °C pevnost v tahu nejnižší (214 MPa, tzn. sníženou o 32,7%). U laminátu zahřátého na 65 °C byla pozorována výrazná změna tloušťky v porovnání s ostatními variantami. Možnou příčinou je reakce křemíku s vodou za vzniku plynného vodíku, který zapříčiňuje zvětšení objemu při teplotách nad 60 °C [29]. Obecně by se dalo doporučit aby teplota vytvrzení, při které je reakce urychlována nepřekračovala 60 °C pro zachování původního objemu a z toho vyplývajících vyšších pevností. Z důvodu změn objemu byl u vzorků vystavených vysokým teplotám zaveden přepočtení pevnosti na původní tloušťku, který více reprezentuje funkci materiálu v praxi.

U všech vzorků kalcinovaných na 400 °C byl po přepočtu pokles pevnosti v tahu nižší než 30 %. Kvůli většímu rozptylu hodnot nelze definovat, zda vyšší pevnosti v tahu dosahovaly vzorky vytvrzené při 5 °C nebo 10 °C. Bylo ale potvrzeno, že vzorky vytvrzené v teplotách nižších než při laboratorní teplotě dosahují vyšších pevností

v tahu. U vzorků zahřátých na 600 °C lze pozorovat podobný trend pevností v tahu jako před jejich zahřátím. Ani u jedné varianty nedošlo k vyššímu poklesu pevnosti než 80 %. Navíc u nich došlo k menší změně objemu než u kompozitů zahřátých na 400 °C po dobu 1 hodiny. To může být zapříčiněno rychlým vysušením vody z matrice, která je potřeba k tvorbě plynného vodíku. Vysušení veškeré fyzikálně i chemicky vázané vody při 600 °C bylo prokázáno pomocí TGA.

Všechny varianty vytvrzení vykazovaly dobré mechanické vlastnosti jak při běžných teplotách tak i po vystavení vysokým teplotám. Tento kompozitní materiál by mohl být například vhodnou náhradou hliníkových protipožárních prepážek. Teplota tání čistého hliníku je 660 °C a teplota tání běžněji používaných slitin hliníku je ještě výrazně nižší. Alkalicky aktivované hlinitokřemičitany jsou nehořlavé a odolné do teplot 1200 °C. V této práci bylo dokázáno, že jsou vhodné i jako matrice pro lamináty s uhlíkovou výztuží, které vydrží teplotu 600 °C.

6. Závěr

Cílem práce bylo zjistit, závislost výsledné pevnosti v tahu geopolymerních laminátů s uhlíkovými vlákny na teplotě vytvrzení. Pevnost v tahu byla kromě běžných teplot zkoušena i po kalcinaci na vysoké teploty až do 600 °C. Výzkumem byl potvrzen předpoklad, že kompozity vytvrzené při nižších teplotách vykazovaly vyšší pevnosti v tahu. To bylo ve většině potvrzeno i u tepelně ovlivněných variant.

Bylo zjištěno, že u vzorků vytvrzovaných na teplotu 65 °C dochází k zvětšení objemu což ovlivňuje i výsledné pevnosti v tahu. Pro další výzkum by bylo vhodné použít pro vytvrzení teplotu pod 60 °C, aby se prokázalo, zda pod tuto teplotu nedochází k nabývání objemu vzorků.

Seznam použité literatury

- [1] HODIS, Zdeněk. *Kompozitní materiály* [online]. Dostupné z: https://is.muni.cz/el/1441/podzim2018/T11008/um/11_kompozity.pdf
- [2] DAŘOUREK, Karel. *Kompozitní materiály - definice a rozdělení* [online]. B.m.: FS TUL. Dostupné z: http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/KM/Kompozity%20Dad/02defrozd.pdf
- [3] LAŠTOVKA, Jakub. *Kompozitní materiály s plnivý na bázi polyanilinu* [online]. B.m., 2013. b.n. Dostupné z: https://dspace5.zcu.cz/bitstream/11025/7461/1/DP_Lastovka.pdf
- [4] CHAWLA, K. Krishan. *Composite Materials: Science and Engineering* [online]. B.m.: Springer Science & Business Media, nedatováno. ISBN 0-387-98409-7. Dostupné z: books.google.cz
- [5] VRBKA, Jan. *Mechanika kompozitů* [online]. B.m.: Ústav mechaniky těles, mechatroniky a biomechaniky Fakulta strojního inženýrství VUT v Brně. 2008. Dostupné z: https://www.vut.cz/www_base/priloha.php?dpid=83340
- [6] ŠMILAUER, Vít. *Prezentace PP* [online]. B.m.: ČVUT. Dostupné z: https://view.officeapps.live.com/op/view.aspx?src=https%3A%2F%2Fmech.fsv.cvut.cz%2F~smilauer%2Fteaching%2FPP_prednaska_01_1D.odp&wdOrigin=BROWSELINK
- [7] VNOUČEK, Milan. *Kompozitní materiály* [online]. Dostupné z: https://www.opi.zcu.cz/download/kompozity09_10.pdf
- [8] BĚHÁLEK, Luboš, Pavel BRDLÍK, Martin BORŮVKA, et al. *Úvod do technologií zpracování plastů*. 1. vyd. B.m.: Technická univerzita v Liberci, nedatováno. ISBN 978-80-7494-460-4.
- [9] KOŘÍNEK, Zdeněk. *Kompozity skriptum* [online]. Dostupné z: <https://kompozity.webnode.cz/>
- [10] *Kompozitní materiály s kovovou maticí* [online]. Dostupné z: <https://elearning.tul.cz/mod/resource/view.php?id=442803>
- [11] KHESTL, Filip a Pavel MEC. *Stavební Hmoty II* [online]. B.m.: VŠB – Technická univerzita Ostrava. 2013. Dostupné z: <https://docplayer.cz/13240792-Fast-vsbs-technicka-univerzita-ostrava-fakulta-stavebni-stavebni-hmoty-ii-filip-khestl-pavel-mec.html>
- [12] TOPINKOVÁ, Michaela. *Anorganická pojiva - Skripta* [online]. B.m.: VŠB – Technická univerzita Ostrava Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství. Dostupné z: http://katedry.fmmi.vsb.cz/Modin_Animace/Opory/02_Metalurgicke_inzenyrstvi/18_Anorganicka_pojiva/Topinkova_Anorganicka_pojiva.pdf

- [13] LUBLÓY, Éva. Heat resistance of portland cements. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2018, 132(3), 1449–1457. ISSN 1388-6150, 1588-2926. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-018-7132-z
- [14] ČMELÍK, Tomáš. *Výzkum základních charakteristik tepelně odolných kompozitních materiálů* [online]. B.m., nedatováno. bakalářská práce. UJEP. Dostupné z: <https://arl.ujep.cz/arl-ujep/cs/gwext/?url=https%3A//portal.ujep.cz/StagPortletsJSR168/CleanUrl%3Furlid%3Dprohlizeni-prace-detail%26praceldno%3D00177854&type=extlink>
- [15] DAVIDOVITS, J. Geopolymers and geopolymeric materials. *Journal of Thermal Analysis* [online]. 1989, 35(2), 429–441. ISSN 0368-4466, 1572-8943. Dostupné z: doi:10.1007/BF01904446
- [16] KOMNITSAS, Kostas a Dimitra ZAHARAKI. Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry. *Minerals Engineering* [online]. 2007, 20(14), 1261–1277. ISSN 08926875. Dostupné z: doi:10.1016/j.mineng.2007.07.011
- [17] DUXSON, Peter, A. FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, J. L. PROVIS, et al. Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of Materials Science*. 2007, (42). ISSN 2917-2933.
- [18] DUXSON, Peter, John L. PROVIS, Grant C. LUKEY, et al. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. 2005, 269(1–3), 47–58. ISSN 09277757. Dostupné z: doi:10.1016/j.colsurfa.2005.06.060
- [19] BARBOSA, Valeria F.F. a Kenneth J.D. MACKENZIE. Thermal behaviour of inorganic geopolymers and composites derived from sodium polysialate. *Materials Research Bulletin* [online]. 2003, 38(2), 319–331. ISSN 00255408. Dostupné z: doi:10.1016/S0025-5408(02)01022-X
- [20] LUHAR, Salmabanu, Demetris NICOLAIDES a Ismail LUHAR. Fire Resistance Behaviour of Geopolymer Concrete: An Overview. *Buildings* [online]. 2021, 11(3), 82. ISSN 2075-5309. Dostupné z: doi:10.3390/buildings11030082
- [21] DUAN, Ping, Chunjie YAN, Wei ZHOU, et al. An investigation of the microstructure and durability of a fluidized bed fly ash–metakaolin geopolymer after heat and acid exposure. *Materials & Design* [online]. 2015, 74. Dostupné z: doi:10.1016/j.matdes.2015.03.009
- [22] SINGH, Puyam S., Tim BASTOW a Mark TRIGG. Structural studies of geopolymers by ²⁹Si and ²⁷Al MAS-NMR. *Journal of Materials Science* [online]. 2005, 40(15), 3951–3961. ISSN 0022-2461, 1573-4803. Dostupné z: doi:10.1007/s10853-005-1915-x
- [23] ŠKVÁRA, František. *Alkalicky aktivované materiály geopolymery* [online]. B.m.: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. 2007. Dostupné z: http://old.vscht.cz/sil/pojiva/geo_2007.pdf
- [24] PALOMO, A, M W GRUTZECK a M T BLANCO. Alkali-activated fly ashes A cement for the future. *Cement and Concrete Research*. 1999.

- [25] XU, Hua a J.S.J. VAN DEVENTER. The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. *International Journal of Mineral Processing* [online]. 2000, 59(3), 247–266. ISSN 03017516. Dostupné z: doi:10.1016/S0301-7516(99)00074-5
- [26] SARKER, Prabir Kumar, Sean KELLY a Zhitong YAO. Effect of fire exposure on cracking, spalling and residual strength of fly ash geopolymer concrete. *Materials & Design* [online]. 2014, 63, 584–592. ISSN 02613069. Dostupné z: doi:10.1016/j.matdes.2014.06.059
- [27] ZHANG, Hai, Venkatesh KODUR, Shu QI, et al. Development of metakaolin-fly ash based geopolymers for fire resistance applications. *Construction and Building Materials* [online]. 2014, 55, 38–45. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.01.040
- [28] HAINCOVÁ, Eliška a Pavlína HÁJKOVÁ. Effect of Boric Acid Content in Aluminosilicate Matrix on Mechanical Properties of Carbon Prepreg Composites. *Materials* [online]. 2020, 13(23), 5409. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma13235409
- [29] ŠKVÁRA, František, Rostislav ŠULC, Zdeněk TIŠLER, et al. Preparation and properties of fly ash-based geopolymer foams. 2014, 58, 188–197.
- [30] PRUD'HOMME, E., P. MICHAUD, E. JOUSSEIN, et al. Silica fume as porogent agent in geo-materials at low temperature. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2010, 30(7), 1641–1648. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2010.01.014
- [31] HÁJKOVÁ, Pavlína. Kaolinite Claystone-Based Geopolymer Materials: Effect of Chemical Composition and Curing Conditions. *Minerals* [online]. 2018, 8(10), 444. ISSN 2075-163X. Dostupné z: doi:10.3390/min8100444