

# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

POLYMER-CEMENTOVÉ KOMPOZITY SE ZVÝŠENOU  
ŽÁRUVZDORNOSTÍ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE  
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

MARCELA ŽŮROVÁ

BRNO 2013



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

## POLYMER – CEMENTOVÉ KOMPOZITY SE ZVÝŠENOU ŽÁRUVZDORNOSTÍ

POLYMER – CEMENT COMPOSITES OF INCREASED REFRACTORINESS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE  
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

MARCELA ŽŮROVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

Ing. FRANTIŠEK ŠOUKAL, Ph.D.

BRNO 2013



Vysoké učení technické v Brně  
**Fakulta chemická**  
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

## Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce: **FCH-BAK0700/2012** Akademický rok: **2012/2013**  
Ústav: Ústav chemie materiálů  
Student(ka): **Marcela Žůrová**  
Studijní program: Chemie a chemické technologie (B2801)  
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)  
Vedoucí práce **Ing. František Šoukal, Ph.D.**  
Konzultanti:

### Název bakalářské práce:

Polymer-cementové kompozity se zvýšenou žárovzdorností

### Zadání bakalářské práce:

- literární rešerše
- příprava macrodefect-free kompozitů na bázi hlinitanového cementu a polyvinylalkoholu
- modifikace kompozitu žárovzdornými aditivami pro zvýšení žárovzdornosti kompozitu

### Termín odevzdání bakalářské práce: 10.5.2013

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

-----  
Marcela Žůrová  
Student(ka)

-----  
Ing. František Šoukal, Ph.D.  
Vedoucí práce

-----  
prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2013

-----  
prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.  
Děkan fakulty

## **ABSTRAKT**

Předmětem bakalářské práce je příprava vysokopevnostních polymer – cementových kompozitů na bázi vápenato – hlinitanového cementu a polyvinylalkoholu.

Pro macro – defekt – free (MDF) kompozity je charakteristická nízká poróznost a absence mikrotrhlin. Hlavním problémem MDF kompozitu je snížená odolnost vůči vodě či vlhkosti, doprovázená snížením pevností. Tyto látky jsou zajímavé svými mechanickými vlastnostmi, kterými převyšují pevnosti běžných materiálů (dřevo, sklo, PMMA...). Představují perspektivní druh materiálu, který by mohl být využit ke konstrukčním účelům. Tepelnou degradací polymeru ovšem dochází ke změnám struktury kompozitu a ke zhoršení mechanických vlastností.

Tato práce se zaměřuje na charakterizaci vlivu teplot na změnu struktury, složení materiálu a na mechanické parametry. MDF kompozity byly připraveny na bázi vápenato – hlinitanového cementu, který byl postupně nahrazován žáruvzdornými aditivami. V průběhu práce byly provedeny zkoušky pevnosti v ohybu za různých teplot. Změny složení a struktury byly charakterizované pomocí TG – DTA analýzy, XRD a SEM analýzy.

## **ABSTRACT**

The subject of the bachelor thesis is the preparation of high-strength polymer – cement composites based on the calcium aluminate cement and polyvinylalcohol.

For macrodefect-free (MDF) composites are characterized by low porosity and the absence of microcracks. The main problem of the MDF composites is decreased resistance to water or moisture, with a decrease in strength. These compounds are interesting with its mechanical properties, which are greater than the strength of common materials (wood, glass, PMMA,...). Represent perspective type of material that could be used for construction purposes. The thermal degradation of the polymer, however, there are changes in the structure of the composite and to the deterioration of mechanical properties.

This thesis is focused on characterization of the effect of temperature change on the structure, material composition and mechanical properties. The MDF composites were prepared based on calcium aluminate cement, which was gradually replaced by refractory additives. During the work was carried out tests of bending strength at various temperatures. Changes in the composition and structure were characterized by TG – DTA, XRD and SEM analysis.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

MDF, kompozit, žáruvzdornost, vápenato – hlinitanový cement, polyvinylalkohol, pevnost v ohybu

## **KEYWORDS**

MDF, composite, refractoriness, calcium aluminate cement, polyvinylalcohol, flexural strength

ŽŮROVÁ, M. *Polymer-cementové kompozity se zvýšenou žáruvzdorností*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2013. 72 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. František Šoukal, Ph.D.

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje byly správně a úplně ocitovány. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....  
Podpis studenta

## **Poděkování**

Ráda bych poděkovala vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Františku Šoukalovi, Ph.D. a rovněž Ing. Jiřímu Másílkovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady a inspiraci při mé práci. Práce vznikla za podpory projektu centra materiálového výzkumu na FCH VUT v Brně, reg. č. CZ.1.05/2.1.00/01.0012.

## OBSAH

1	ÚVOD .....	7
2	TEORETICKÁ ČÁST .....	8
2.1	Polymer – cementové kompozity.....	8
2.1.1	Polymerem impregnované cementové materiály .....	8
2.1.2	Polymerem modifikované cementové směsi.....	8
2.2	MDF kompozity.....	8
2.2.1	Historie a vývoj MDF kompozitů .....	8
2.2.2	Charakteristika MDF kompozitu .....	9
2.2.3	Příprava MDF kompozitu .....	10
2.2.4	Mechano – chemické procesy .....	12
2.2.5	Mikrostruktura a morfologie.....	14
2.2.6	Omezení MDF kompozitů .....	17
2.2.7	Možnosti zlepšení odolnosti vůči vlhkosti.....	17
2.2.8	Změna objemu – smrštění .....	18
2.2.9	Aplikace MDF kompozitu .....	18
2.3	Hlinitanový cement.....	19
2.3.1	Suroviny a výroba hlinitanového cementu.....	20
2.3.2	Složení hlinitanového cementu .....	20
2.3.3	Hydratace hlinitanového cementu.....	21
2.3.4	Vlastnosti hlinitanového cementu.....	23
2.3.5	Využití hlinitanového cementu .....	24
2.4	Polyvinylalkohol.....	25
2.4.1	Vlastnosti .....	25
2.4.2	Příprava.....	25
2.4.3	Využití .....	25
2.5	Žáruvzdorná aditiva řady NABALOX.....	26
2.5.1	Charakteristika .....	26
2.5.2	Výsledné vlastnosti produktu.....	26
2.5.3	Využití .....	27
2.6	Žáruvzdorná aditiva – Alphasond 300 .....	27
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	28
3.1	Použité chemikálie.....	28
3.1.1	Hlinitanový cement SECAR® 71 .....	28
3.1.2	Polyvinylalkohol Mowiol 23–88 .....	28
3.1.3	Glycerin (glycerol).....	29
3.1.4	Žáruvzdorná aditiva .....	29
3.2	Pracovní postup přípravy vzorků.....	30
3.3	Testovací metody .....	34
3.3.1	Zkouška v tahu za ohybu .....	34
3.3.2	Termická analýza TG – DTA .....	35
3.3.3	Měření na žárovém mikroskopu .....	36
3.3.4	Rentgenová difrakční analýza (XRD).....	36
3.3.5	Skenovací elektronový mikroskop (SEM).....	37
3.3.6	Laserový analyzátor částic.....	37

4	VÝSLEDKY A DISKUZE .....	38
4.1	Distribuce velikosti částic polymeru Mowiol 23–88 .....	38
4.2	Příprava MDF kompozitu na bázi hlinitanového cementu při použití různých aditiv .....	38
4.2.1	Pevnost v ohybu.....	38
4.2.2	Termické analýzy (TG – DTA).....	44
4.2.3	Žárový mikroskop.....	46
4.2.4	XRD analýza.....	48
4.3	Mikroskopické zkoumání struktury MDF kompozitů .....	52
4.3.1	Lomové plochy MDF kompozitů.....	52
4.3.2	Výbrusy vybraných MDF kompozitů .....	60
5	ZÁVĚR .....	66
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ .....	68
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	72

# 1 ÚVOD

MDF kompozity lze zařadit k perspektivním materiálům na bázi anorganického cementu a organického polymeru, které by mohly být využívány ke konstrukčním účelům. Tyto materiály se vyznačují neobyčejnými mechanickými odolnostmi, jako je vysoká pevnost v ohybu a v tahu. Těmito mechanickými parametry daleko převyšují běžné materiály na bázi cementu, keramiky a dalších anorganických pojiv. MDF kompozit dosahuje těchto mechanických vlastností díky svojí struktuře, ve které nejsou přítomné žádné póry či mikrotrhliny.

Hlavním problémem těchto materiálů je nízká odolnost vůči vodě či vlhkosti. Při styku s vodou dochází k bobtnání polymeru a následné hydrataci cementu, což způsobuje v materiálu pnutí a vznikají defekty (praskliny). Odolnost proti vodě lze modifikovat přidáním síťovacích činidel (např. organotitaničité sloučeniny).

Kromě cementu je MDF kompozit tvořen i polymerem. Za vyšších teplot polymerní fáze podléhá degradaci, což má za následek pokles mechanických vlastností materiálu. Při dosažení teplot, u kterých dochází ke slinutí částic a tvorbě keramických vazeb, nastává zvýšení mechanických vlastností.

Výroba macro – defect – free kompozitů se provádí pomocí vysoko–smykového míchání. K tomuto účelu se používá vysokosmykový míšič – Twin–roll mixer. Výsledný materiál je možné díky jeho konzistenci a vlastnostem zpracovávat podobně jako polymery (extruze, vstřikování, lisování, atd.), takže je možné připravit produkty různých tvarů.



## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Polymer – cementové kompozity

Kombinací některých organických polymerů s anorganickými cementy lze vytvořit kompozitní materiál, který se vyznačuje vylepšenými vlastnostmi. Podmínkou smíchání těchto komponent je, aby byl polymer dostatečně stabilní ve vysokém pH, které je pro mnohé cementy typické [1].

Existuje několik odlišných způsobů, jak lze organický polymer kombinovat s anorganickým cementovým materiálem a splňuje následující požadavky:

1. Polymer je schopen vyplnit póry ve vytvrzeném cementovém materiálu
2. Rozptýlený polymer lze smísit s čerstvou cementovou pastou za tvorby kombinovaného polymer – cementového systému
3. Materiál může být vytvořen chemickými reakcemi mezi polymerem a složkami anorganického cementu. Jedná se o polymerem modifikovaný a speciálně vytvořený cementový materiál – MDF kompozit [1, 2].

#### 2.1.1 Polymerem impregnované cementové materiály

Vytvrzená cementová pasta, beton i malta jsou impregnovány pomocí monomeru s nízkou relativní molekulovou hmotností a viskozitou. Monomer je použit na vyplnění pórů, které materiály po vytvrzení obsahují. Po vyplnění pórů monomerem, dochází k polymeraci. Výsledkem je získání polymerem impregnovaných malt (PIM) nebo betonů (PIC). Impregnace je řízena povrchem materiálu, hloubkou a jemností pórů. Podmínkou pro kvalitní impregnaci je dostatečně nízká viskozita monomeru. Nejčastěji užívanými prekurzory jsou polymethylmethakrylát nebo polystyren. Často se používají i síťovací činidla, která slouží k úpravě vlastností výsledného polymeru. Může dojít k výraznému zvýšení pevnosti materiálu, ale zároveň je dosaženo jeho vyšší křehkosti. Naproti tomu dochází ke zlepšení mrazuvzdornosti a odolnosti vůči chemickým látkám (lepší antikorozi vlastnosti). Použitím organického polymeru dosahuje materiál malé tepelné odolnosti a snížení pevnosti po jeho tepelné degradaci [1, 3, 4].

#### 2.1.2 Polymerem modifikované cementové směsi

Připravují se smísením anorganického cementu, vody a polymeru rozpustného ve vodě. Přidáním dalších anorganických složek získáme polymerem modifikované malty (PMM) a betony (PMC). Při použití vodné disperze polymeru je množství vody, které je potřebné na hydrataci cementu sniženo anebo úplně vyloučeno. V polymerní disperzi se polymer vyskytuje ve formě malých, oddělených kapiček, které jsou rozptýleny ve vodní fázi. Po smíchání a následném vytvrzení vznikne trojrozměrná polymerní síť, která prostupuje materiálem i hydratačními produkty. Mezi užívané modifikované polymery patří PVAc, PVC, polyakryláty, epoxidy, polyestery, polyuretany, přírodní latex nebo butadien-styren. Běžný polymerní přírůstek je v rozmezí 5–20 %. Přídavek polymeru zlepšuje reologii čerstvé směsi, avšak počáteční rychlost hydratace je značně snížena. Polymer vytváří difúzní bariéru okolo nezhydratovaných cementových částic, což vede k potlačení nukleace hydratačních produktů a zpomalení jejich růstu [1, 3, 4].

### 2.2 MDF kompozity

#### 2.2.1 Historie a vývoj MDF kompozitů

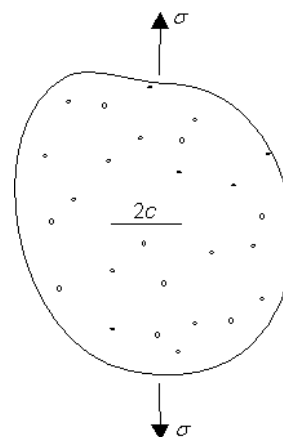
Na počátku výzkumu v roce 1981 stál Birchall a kol. [5], kteří vyvinuli první kompozitní materiál založený na kombinaci vápenato – hlinitanového cementu a polyvinylalkoholu. Vytvořili materiál,

který se svými vlastnosti významně lišil od vlastností běžných cementových materiálů a to zejména pevností v tahu a pevností za ohybu. Těmito vlastnostmi výrazně převyšoval cementové materiály. Materiál maximálních ohybových vlastností obsahoval 84 hmot. % vápenato – hlinitanového cementu, 5 hmot. % polyvinylalkoholu (se stupněm hydrolyzy 79 %), 9,3 hmot. % vody a 0,6 hmot. % glycerolu [6].

Kendall a kol. [7] spojovali vlastnosti těchto materiálů se sníženým počtem kritických trhlin. Poukazovali, že pevnost v tahu porézního materiálu je funkcí jak celkové pórovitosti, tak i kritické velikosti trhlin, což udává Griffithova rovnice [7].

$$\sigma = \sqrt{\frac{E_0 R_0 (1-p)^3 e^{-kp}}{\pi c}} \quad (2.1)$$

- $\sigma$  ..... pevnost v tahu
- $c$  ..... poloměr kritické trhliny
- $E_0$  ..... modul pružnosti při nulové pórovitosti
- $R_0$  ..... lomová energie při nulové pórovitosti
- $p$  ..... pórovitost



**Obrázek 1** Model porézní struktury cementových materiálů [7]

Předpokládalo se, že samotný polymer nepřispívá k vlastnostem materiálu, ale že je využíván pouze jako modifikátor reologie na snížení počtu makro – defektů. Některé studie se zaměřily na efekty spojené s odstraněním polymeru tepelnou degradací. Po odstranění polymeru zahřátím na teplotu 100–150 °C došlo k poklesu pevnosti v tahu až na 10 % původní hodnoty. Tento jev signalizoval, že pojivová matrice musí být složena nejen z hydratovaných fází, ale i ze samotného polymeru. I přes pozitivní vlastnosti MDF kompozitů mají zásadní nevýhodu, kterou je slabá odolnost vůči vlhkosti. Při styku s vlhkostí dochází k bobtnání a měknutí polymeru a k dodatečné hydrataci nezreagovaných cementových zrn, které jsou obklopené polymer – cementovou mezifází. Bobtnání polymeru, dodatečná hydratace a následný vznik hydratačních produktů způsobuje v materiálu pnutí, které vede ke vzniku trhlin, což se projeví zhoršením mechanických vlastností [6].

### 2.2.2 Charakteristika MDF kompozitu

MDF kompozit je cementový, polymerem modifikovaný materiál. Vzhledem k této problematice bývá pojem „kompozit“ často nahrazován pojmem „cement“. Pojem MDF vznikl v době, kdy se vysoká pevnost materiálu přisuzovala absenci makro – defektů [6].

Samotné spojení „macro – defekt – free“ poukazuje na skutečnost, že se jedná o materiál, který ve struktuře neobsahuje žádné poruchy, jako jsou póry a praskliny. Existence vazebných a nevazebných interakcí polymeru s cementem mají zásadní vliv na konečné fyzikálně – mechanické i chemické vlastnosti. Tyto interakce jsou podstatou speciálních vlastností MDF kompozitu.

Tyto materiály jsou složeny z anorganického cementu, ve vodě rozpustného polymeru, přičemž voda slouží k hydrataci a ke zlepšení reologie po čas zpracovávání. V malém množství lze přidat i plastifikátor (například glycerol). K přípravě MDF kompozitu lze použít všechny druhy cementu. Nejvhodnějším cementem pro přípravu těchto materiálů je hlinitanový cement, přičemž výsledný

MDF materiál dosahuje vysokých mechanických vlastností. Vápenato – hlinitanový cement se nejčastěji vyskytuje v kombinaci s kopolymerem polyvinylalkohol/acetátu, který je nejužívanějším organickým polymerem. Pro přípravu MDF kompozitů je možné použít i portlandský a belitický cement. V kombinaci s portlandským cementem se používá anorganický polymer polyfosfát a polyakrylamid. Dalšími polymery, které lze použít jsou hydroxypropylmethyl celulózy, polypropylenglykol, polymethylmethakrylát, fenolické pryskyřice atd. [6, 3, 1].

Na přípravu MDF kompozitu se často používají vysoko hlinitanové cementy s vysokým obsahem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (až 79 %) v kombinaci s PVAI. Nejvyšší pevnosti je dosaženo se 70% obsahem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Zásadní je volba vhodného stupně hydrolyzy PVAI a je nutná i přítomnost hydroxylových a acetátových skupin v polymerním řetězci. Je prokázáno, že pevnost i odolnost vůči vlhkosti výsledného materiálu roste s klesajícím stupněm hydrolyzy a s klesající molekulovou hmotností kopolymeru [8, 6].

Do připravené směsi lze přidat i různá anorganická plniva. Pro zvýšení elektrické a tepelné vodivosti lze přidat například jemně mletý křemen, popílek anebo kovové prášky, zatímco pro zvýšení odolnosti proti ořezu se do směsi přidává karbid vápníku. Plniva mohou být přidávána až do 50 hmot. % bez výrazného ovlivnění konečných pevností výsledného MDF materiálu. Dalším způsobem je vyztužení materiálu malým množstvím organických vláken [6].

Typický MDF materiál je složen z následujících komponent zastoupených v hmotnostním poměru

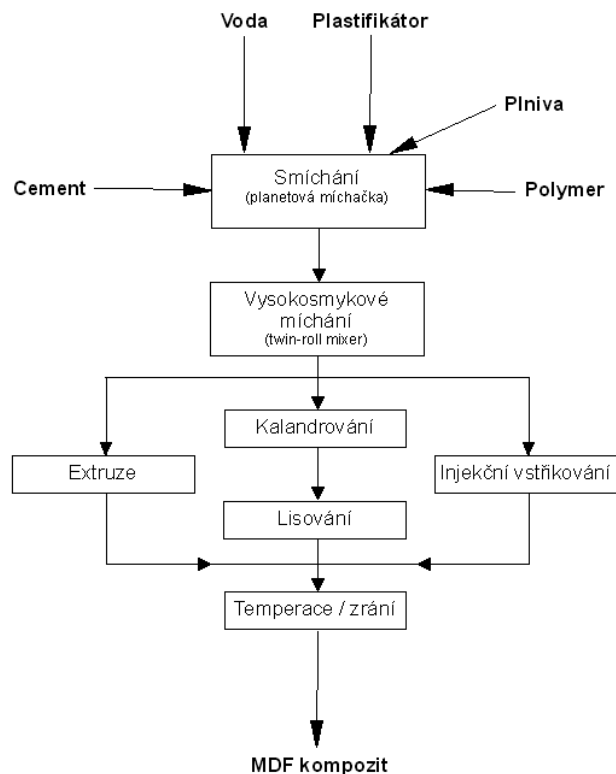
[1]:	Cement .....	75–85 hmot. %
	Organický polymer .....	5–10 hmot. %
	Voda .....	8–15 hmot. %
	Glycerol .....	0,3–0,6 hmot. %

### 2.2.3 Příprava MDF kompozitu

MDF kompozity jsou látky s unikátními vlastnostmi, které mají široké spektrum aplikací. Příprava a zpracování takovýchto materiálu je složitá. Materiál je nutné zpracovat do formy kompaktní pasty za využití Twin–roll mixéru (vysoko–smykového míchání). Jednou z nejvýznamnějších vlastností je reologie čerstvě vzniknuté pasty, což umožňuje zpracování podobné polymerům. Využívá se injekční vstřikování, kalandrování, vytlačování, extruze, lisování atd. [6, 9].

Samotná příprava MDF kompozitu se skládá z následujících kroků [6]:

- Smíchání komponent
- Vysoko–smykové zpracování
- Formování
- Tuhnutí a tvrdnutí



**Obrázek 2** Schéma výrobního procesu MDF kompozitu [6]

### 2.2.3.1 Smíchání komponent

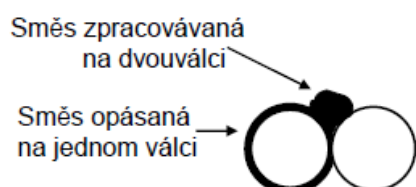
V prvním kroku přípravy dochází ke smíchání cementu, polymeru a vody, případně plastifikátoru, plniv anebo výztuží. Kapalné složky se přidávají až po důkladném promíslení pevných složek systému. Komponenty jsou míchané v konvenčním nízkosmykovém mísiči. Dochází tak k hrubému zamíchání a je tak zajištěna distribuce jednotlivých složek v celém objemu materiálu. Vzhledem k velmi malému obsahu vody, vzniká ovlhčená drolivá směs [6, 8].

### 2.2.3.2 Vysoko–smykové zpracování (high–shear mixing)

Vysoko-smykové zpracování drolivé směsi vzniklé v předcházejícím kroku přípravy, je uskutečňováno pomocí Twin–roll mixeru. Toto zařízení se skládá ze dvou horizontálních souosých válců otáčejících se proti sobě. Obvodové rychlosti válců jsou rozdílné a mohou být volně nastavitelné. Šířka mezi válci je nastavitelná na libovolnou vzdálenost v rozmezí od 0,5 až do 2 mm. Práškovitý materiál se nasype mezi rotující válce. Při správném zastoupení jednotlivých složek ve směsi dojde ke vzniku kompaktní pasty na povrchu pomalejšího válce, což znázorňuje obrázek 3 [6].

Schéma Twin–roll mixeru a pohyb hmoty je znázorněn na obrázku 4. Zvyšováním otáček dochází k vyššímu viskóznímu toku a vývoji tepla, které urychluje proces hydratace cementu. V přiměřeném rozsahu se pevnost výsledného MDF materiálu zvyšuje s rostoucími otáčkami a dobou míchání. Se zvyšující rychlostí míchání roste i teplota směsi, což může způsobit její ztuhnutí ještě před dokončením zpracování. Aby nedošlo k předčasnému tuhnutí směsi, jsou válce chlazeny. Chlazení zabrání rychlému průběhu hydratace a prodlužuje dobu zpracování. Tyto procesy zvyšují kvalitu vyrobeného MDF materiálu. Výsledkem takového zpracování je kompaktní pasta [1].

Během vysoko–smykového zpracování dochází k postupné změně konzistence směsi [1]. Důležitost vysoko–smykového zpracování spočívá v tom, že v průběhu dochází k eliminaci makro defektů, tudíž i k poklesu celkové pórovitosti materiálu a k vytvoření chemických interakcí mezi polymerem a cementem. Jedná se o mechanicky indukované interakce, které jsou podstatou mechanických vlastností MDF kompozitu [1, 6].



**Obrázek 3** Schéma Twin–roll mixéru [10]



**Obrázek 4** Znáznornění pohybu hmoty v pracovním prostoru Twin–roll mixeru při vysoko–smykovém zpracování [47]

### 2.2.3.3 Formování

K dosažení konečného tvaru materiálu je možné použít různé metody. Desky o síle 0,5 až 2 mm mohou být připraveny pomocí válcování na kalandru a dále mohou být ztuhněny stlačením mezi dvěma plochami. Tyto plochy je možné vyhřívat, což následně vede k rychlejšímu tvrdnutí výsledného materiálu. Lisování je možné provádět při relativně nízkém tlaku o velikosti přibližně 6 MPa. Dalšími metodami formování jsou vytlačování (extruze), injekční vstřikování a lisování [6, 1, 10].

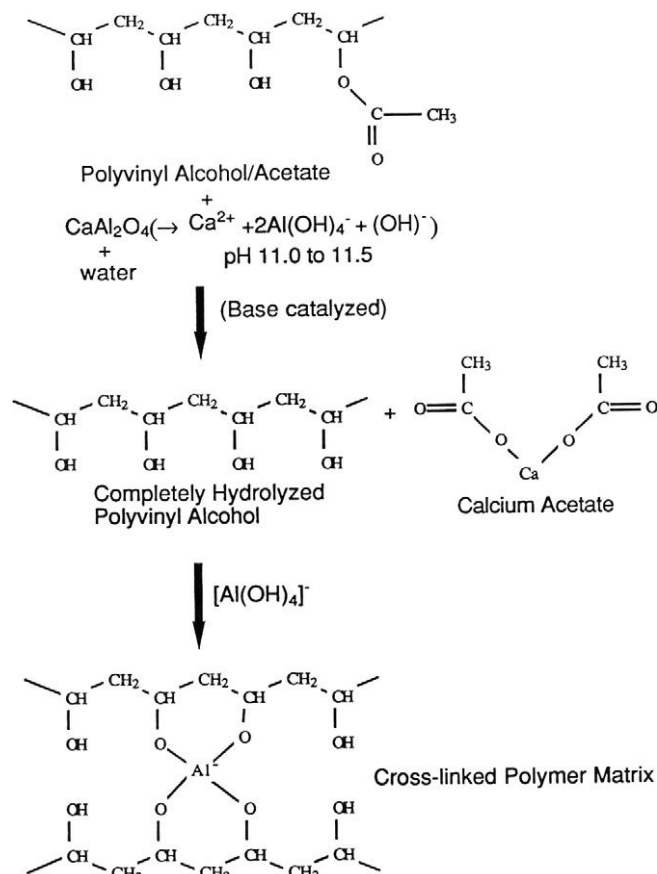
### 2.2.3.4 Tuhnutí a tvrdnutí

Po formování může být materiál vytvrzován na vlhkém vzduchu za laboratorní nebo zvýšené teploty. Konečné sušení probíhající za zvýšené teploty (50–120 °C) významně zlepšuje výsledné mechanické vlastnosti [6].

### 2.2.4 Mechano – chemické procesy

Během vysoko–smykového míchání, tuhnutí a tvrdnutí dochází k vytvoření vazebných i nevazebných interakcí mezi polymerem a hydratačními produkty cementu. Dochází také k síťovacími reakcím uvnitř samotného polymeru. Vlastnosti výsledného MDF materiálu kromě těchto interakcí ovlivňují i Van der Waalsovy síly [3].

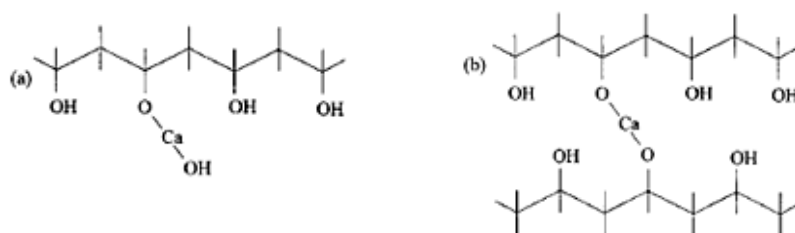
Díky vysokému pH vodné suspenze dochází k reakcím polymeru. V případě polyvinylalkohol/acetátového kopolymeru (PVAA) dochází k hydrolýze acetátových skupin a ke zvýšení stupně hydrolýzy. Uvolněné acetátové skupiny dále reagují s kationty vápníku za vzniku acetátu vápenatého.



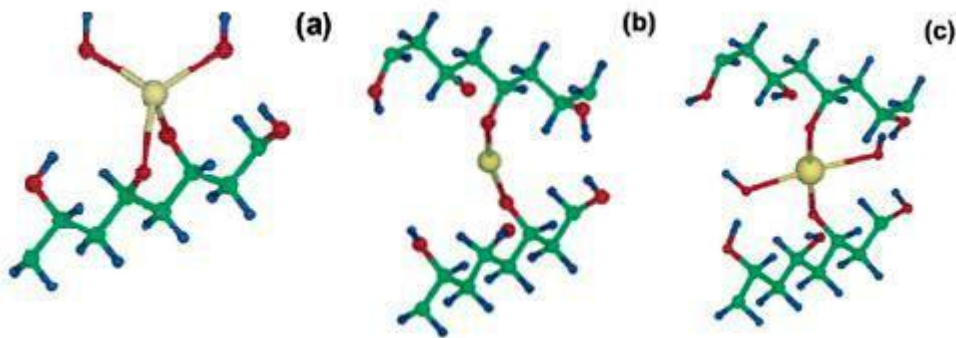
**Obrázek 5** Reakční schéma hydrolyzy polyvinylalkohol/acetátového kopolymery v zásaditém prostředí hlinitanového cementu, vznik acetátu vápenatého a následného zesílení [8]

V případě polyakrylamidu (PAA), který se užívá při výrobě MDF kompozitu na bázi portlandského cementu, dochází také k hydrolyze za vzniku karboxylové skupiny na polymerním řetězci [1].

Funkční skupiny polymeru vykazují chemické interakce s ionty uvolněnými během hydratace cementu, přičemž dochází k zesílení [10]. Byla modelována struktura polymerních řetězců s navázanými vápenatými a hlinitanovými ionty a zesíťovací reakce [11].



**Obrázek 6** Příklady propojení  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  s PVA řetězcem: a) Intrařetězové propojení; b) Interřetězové propojení [11]



**Obrázek 7** a) Intrařetězové síťování pomocí  $\text{Ca}(\text{OH})_4^{2-}$ ; b) Interřetězové síťování pomocí  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; c) Interřetězové síťování prostřednictvím  $\text{Ca}(\text{OH})_4^{2-}$  [11]

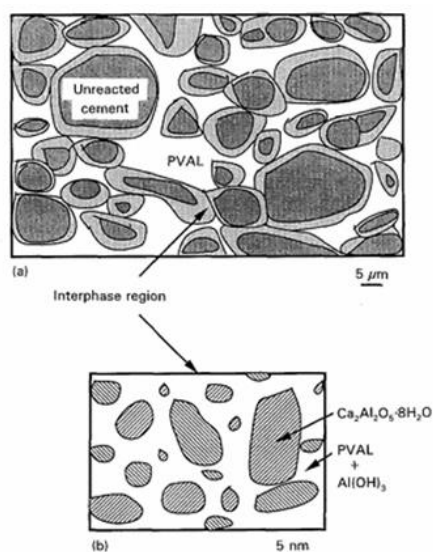
Získané výsledky interpretují, že síťování prostřednictvím  $\text{Ca}^{2+}$  iontů je efektivnější a podstatně silnější v systémech s PAA než je tomu v kombinaci s PVAL. V systémech s PVAL dochází převážně k interakcím s  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ . Z tohoto důvodu se v kombinaci s portlandským cementem používá PAA místo PVAL [12].

### 2.2.5 Mikrostruktura a morfologie

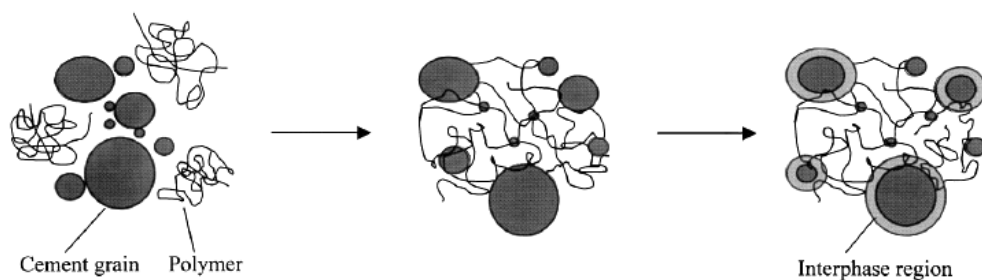
Struktura MDF kompozitů se skládá ze tří různých oblastí. Mezi tyto oblasti patří nehydratovaná cementová zrna, polymerní fáze a mezifázová oblast zahrnující hydratované cementové částice a polymerní řetězce.

Zrna, která nepodlehla hydrataci, zůstávají uzavřena v polymerní matici. Každá takováto částice je obklopena mezifázovým rozhraním, které představuje nanokompozitní oblast tvořenou rozptýlenými krystalickými produkty hydratace. Ty se nachází v amorfni organicko – minerální matici. V této oblasti dochází k síťování polymeru [10].

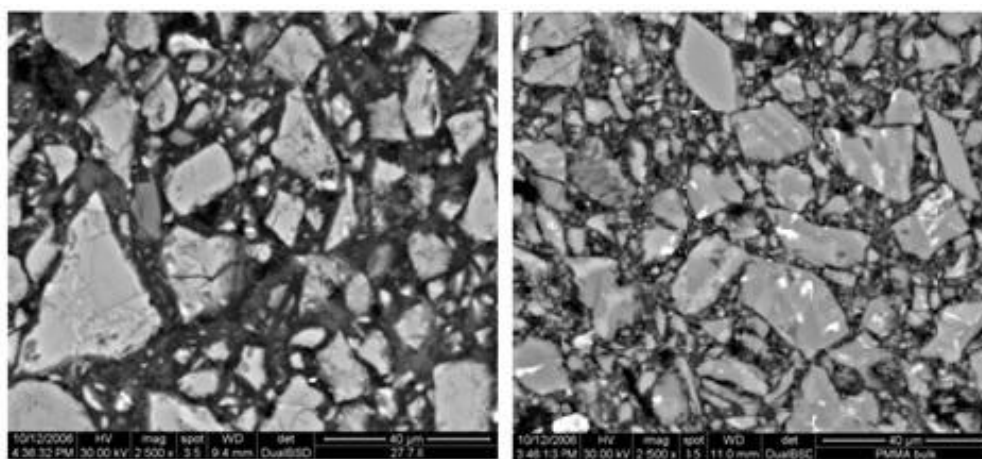
Na obrázku 10 jsou pořízené snímky výbrusu MDF kompozitu pomocí environmentálního elektronového rastrovacího mikroskopu. Mikrostruktura kompozitu se při použití různých druhů cementů značně liší [13]. Při použití portlandského cementu je možné pozorovat množství velkých částic, zatímco u vápenato – hlinitanového cementu jsou částice podstatě menší a prostor mezi nimi je vyplněný množstvím jemných částic o maximální velikosti 10  $\mu\text{m}$  [6]. To způsobuje lepší mechanické vlastnosti MDF kompozitu na bázi hlinitanového cementu.



**Obrázek 8** a) Schéma struktury MDF kompozitu; b) Schéma mezifázové oblasti [14]



**Obrázek 9** Mechanismus tvorby mezifázové oblasti v systému CAC a PVA [16]



**Obrázek 10** ESEM snímek výbrusů MDF kompozitu na bázi portlandského cementu (vlevo) a na bázi hlinitanového cementu (vpravo) v kombinaci s PVA [6]

### 2.2.5.1 Nezreagovaná cementová zrna

Vzhledem k nízkému poměru w/c se zde vyskytuje určitý deficit vody, který brání cementu v úplné hydrataci. Ve struktuře MDF materiálu se nachází i nezreagovaná cementová zrna, která jsou důvodem slabé odolnosti materiálů proti vlhkosti. Neustálou spotřebou vlhkosti potřebnou k hydrataci cementu se udržuje kladný gradient koncentrace vody mezi cementovými částicemi a okolím. Díky tomuto dochází k dalšímu pronikání vlhkosti k nezhydratovaným cementovým částicím. Dodatečná hydratace je spojena se vznikem nových hydratačních produktů a způsobuje v materiálu pnutí a společně s bobtnáním polymeru vede ke zhoršení mechanických vlastností MDF kompozitu [13].

### 2.2.5.2 Polymerní fáze

Tato fáze je tvořena zesíťovanými řetězci polymeru, které tvoří složitou a kontinuální trojrozměrnou síť, která prostupuje celým materiálem. Důležitým faktorem při odolnosti proti vlhkosti je hygroskopická schopnost polymeru [10]. Polymerní fáze i mezifázová oblast mohou absorbovat vlhkost, která proniká k nezhydratovaným cementovým částicím. Voda proniká v polymerní matici přes póry, jejichž průměr je okolo 30 nm, zatímco v mezifázové oblasti se průměr póru pohybuje okolo 5 nm, takže nejvíce vody prostupuje polymerní fázi. Jestliže dojde ke zvýšení hustoty síťovaného polymeru, dosáhne se menšího průměru pórů, kterými může vlhkost prostupovat [10]. K tomuto účelu jsou vhodná organotitaničitá síťovací činidla anebo izokyanátové sloučeniny [3].



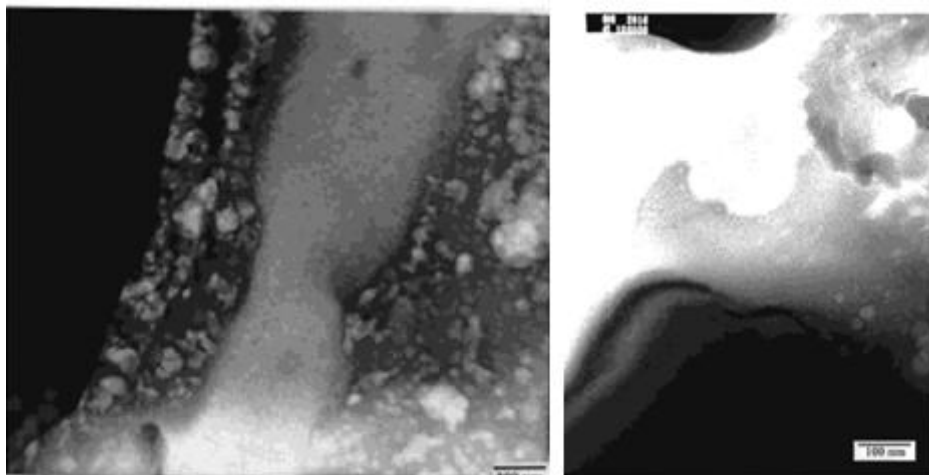
### 2.2.5.3 Mezifázová oblast

Mezifázová oblast, která vzniká jako důsledek chemických vazeb a fyzikálních interakcí mezi polymerem a hydratačními produkty zaujímá nejvýznamnější úlohu při výsledných vlastnostech MDF kompozitu. Tato amorfni oblast je tvořena hydratačními produkty, které se vyskytují v polymer – anorganické matrici [14]. Ta je tvořena zesíťovaným polymerem prostřednictvím kovových iontů vznikajících během hydratace cementu.

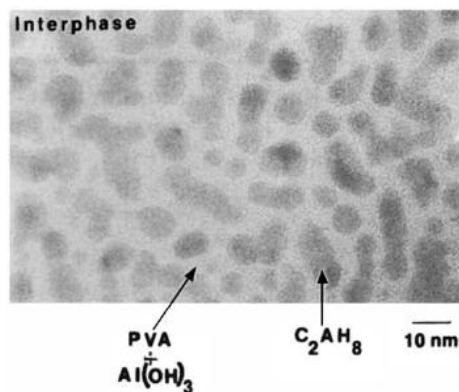
Tan a kolektiv [15] předpokládali, že mezifázová oblast vzniká jako důsledek reakcí mezi volnými oligomerními radikály a cementem. Tyto radikály vznikly štěpením řetězců polymeru mechanickou energií během vysoko–smykového zpracování.

Ve struktuře MDF kompozitu na bázi CAC a PVAA byl pozorován vznik mezifázové porézní oblasti o síle okolo 100 nm. Polymerní matrice je kontinuální a jednotná.

Při použití portlandského cementu kompozity nevykazují přítomnost mezifázové oblasti. To potvrzuje, že PVAA je při přípravě MDF kompozitu na bázi OPC nevhodnou variantou [12].



**Obrázek 11** Mezifázová oblast MDF kompozitu na bázi CAC (vlevo) a OPC (vpravo) v systému s PVAA [12]



**Obrázek 12** Pohled na mezifázovou oblast systému CAC–PVAI [10]

### 2.2.6 Omezení MDF kompozitů

I přes unikátní mechanické vlastnosti MDF materiálů mají několik nevýhod, které výrazně omezují jejich použití v praxi.

Mezi tyto nevýhody patří:

- Nízká odolnost vůči vlhkosti
- Změna objemu – smrštění
- Ekonomicky náročný proces přípravy, který je obtížně opakovatelný v sériové výrobě

### 2.2.7 Možnosti zlepšení odolnosti vůči vlhkosti

V předcházející kapitole (2.2.5) byl popsán proces prostupu vlhkosti. Absorpce vlhkosti může být reversibilní, při které dochází k bobtnání polymerní matrice nebo ireverzibilní, která nastává při hydrataci nezreagovaných cementových částic a při tepelné degradaci polymerní matrice [10, 16].

Po uložení MDF vzorku do vody, dochází k přijímání vody a následnému rozpínání, které způsobuje ztrátu pevnosti. Konečná pevnost může dosahovat až 20 % původní pevnosti. Tato ztráta pevnosti je způsobena bobtnáním a změkčováním organické fáze, ze které je MDF materiál sestaven. Dále může MDF materiál při uložení ve vodě ztrácet hmotnost, což je způsobeno částečným rozpuštěním cementu a polymerní matrice v okolní vodě. Snížení pevnosti je způsobeno oslabováním Van der Waalsových interakcí mezi polymerem a cementovou maticí a acidobazických interakcí mezi polymerem a vodou [6].

Možnost jak odstranit citlivost na vlhkost je tepelná degradace polymeru při teplotě 500 °C a následná impregnace tepelně odolným polymerem. Takovéto materiály vykazují dobrou odolnost vůči vlhkosti. Například CAC v kombinaci s PVAA, který byl zahřátý na teplotu 500 °C před částečnou rehydratací, prokázal nulové ztráty pevnosti po dobu 48 hodin ponořený ve vodě při teplotě 20 °C [10].

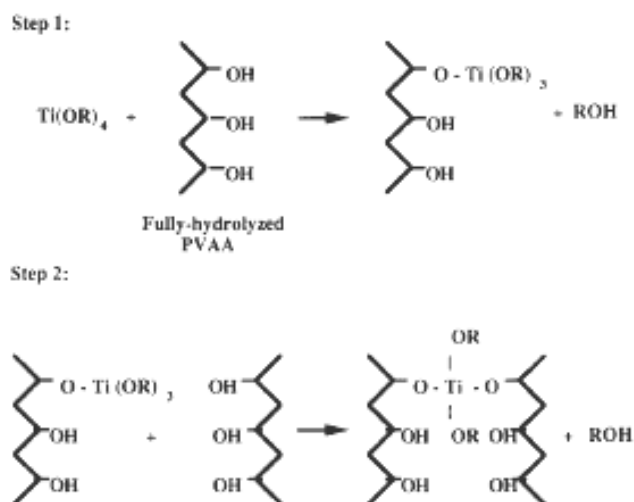
Místo polymeru je také možné použít monomer a aktivační činidlo, přičemž samotná polymerace bude probíhat přímo během hydratace. Pomocí „in situ“ polymerace monomeru akrylamidu (AAM) s portlandským cementem, sulfoalumino–feriticko–belitickým slínkem a struskou, neprokázaly vzorky MDF materiálu žádné snížení pevnosti v ohybu ani po čtyřměsíčním uložení ve vodě [10].

#### 2.2.7.1 Organotitaničitá síťovací činidla

Desai [17] ve svých předběžných výzkumech zkoumal několik síťovacích činidel s ohledem na jejich schopnost zlepšit odolnost MDF materiálu proti vlhkosti. Jedním ze slibných činidel jsou organotitaničitá síťovací činidla.

Nejperspektivnější metodou, která vede ke zvýšení odolnosti vůči vlhkosti je síťování polymeru. Tento proces vede ke zvýšení hustoty polymerní sítě, která se poté stává méně přístupnou vlhkosti, případně i jiným látkám. V porovnání se standardními vzorky vykazují MDF vzorky modifikované organotitaničitými síťovacími činidly lepší odolnost proti vlhkosti při vystavení 100 % vlhkosti při teplotě 22 °C. Vzorky si uchovaly téměř 100 % své původní pevnosti i po 200 dnech ponořených ve vodě, přičemž u běžných MDF vzorků byl pokles pevnosti přibližně o 45 %.

Nevýhodou je, že síťování polymerní fáze probíhá okamžitě po přidání síťovacích činidel, což způsobuje problematické zpracování pasty. Vhodné síťovací činidlo by mělo iniciovat síťování až při tvrdnutí připravené pasty.



**Obrázek 13** Reakční schéma reakce titaničitého činidla (Tyzor TE) s hydrolyzovaným polyvinylalkoholem [17]

Podle výsledků disertační práce Másilka se ukázal přídavek organotitanových činidel jako vhodný. Konkrétně byla použita činidla Tyzor TE a Tyzor LA. Dávkování těchto látek se vyskytuje v rozmezí 1–2 hmot. % vůči polymeru. Přičemž efektivnost síťování těchto látek je teplotně odlišná [18].

### 2.2.8 Změna objemu – smrštění

V systému CAC – PVA dochází při vytvrzování ke zmenšení objemu přibližně o 10 %. Důvodem je dehydratace polymeru, který reaguje s nezreagovanými cementovými zrny. PVAI ovlivňuje hydratační reakci, která by jinak probíhala v čistém cementovém systému CAC [10]. Hydratační reakce v systému CAC – PVA jsou stejné jako u čistého CAC systému, akorát se vyskytují v různé míře [19].

Tyto hydratační reakce se nachází v části 2.3.3. Reakce postupují směrem k produktům poslední reakce. Tvorba stabilní fáze  $\text{C}_3\text{AH}_6$  je inhibována přítomností PVA. Během vytvrzování vznikají hydratační meziprodukty  $\text{CAH}_{10}$  a  $\text{C}_2\text{AH}_8$ , které zůstávají v systému delší dobu než je tomu v případě čisté CAC pasty. Konverze na  $\text{C}_3\text{AH}_6$  je doprovázená 10% zmenšením objemu. Konverze nastává v dobu, kdy dochází k napětí v materiálu, které může způsobit značné oslabení celé konstrukce. V ideálním případě by konverze na  $\text{C}_3\text{AH}_6$  měla proběhnout takovou rychlostí, aby bylo zmenšení objemu nepatrné [16].

### 2.2.9 Aplikace MDF kompozitu

Návrhy na aplikace MDF kompozitu jsou rozmanité. Patří mezi ně střešní tašky, protipožární dveře, kanalizační roury, okenice, plastové formy, tepelné izolace, nádrže na olej, aplikace v elektroinženýrství, brzdové obložení, pancéřování atd. [6].

Tyto materiály by mohly v některých aplikacích nahradit tradiční materiály jako kovy, plasty a keramiku. Kovy mají obvykle výrazně vyšší modul pružnosti, ale nejsou odolné vůči korozi. Keramika je tvrdá, odolná vůči korozi a vyznačuje se vysokou tepelnou a chemickou odolností, ale tvarování složitějších tvarů je obtížné. Plasty lze snadno formovat na požadovaný tvar a dosahují uspokojivé pevnosti, ale jejich tepelná odolnost je nízká. MDF materiály by mohly být kompromisem mezi vlastnostmi keramických a polymerních materiálů. CAPR (calcium aluminate

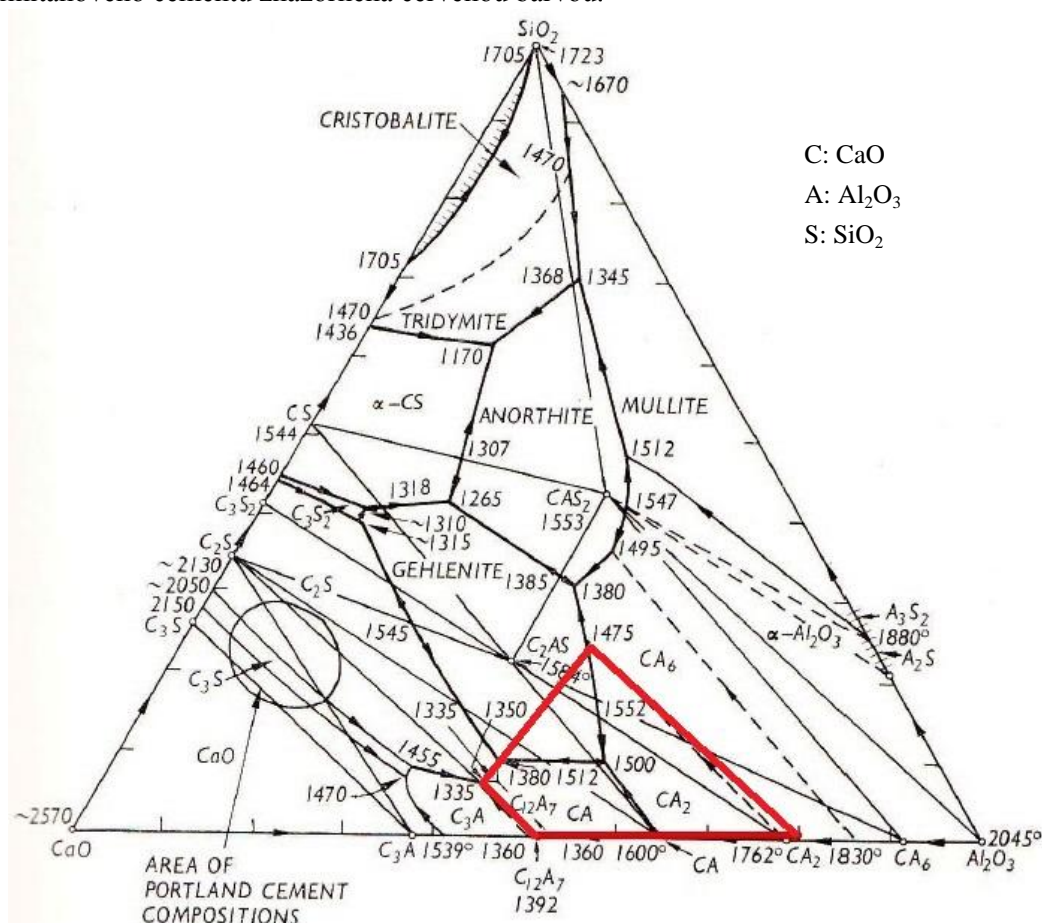
phenol resin) kompozity jsou stabilní až do teploty 250 °C, mají nižší hmotnost než běžná keramika a z tohoto materiálu lze tvarovat složitější tvary [10].

**Tabulka 1** Základní parametry běžných materiálů a MDF kompozitu [6]

Materiál	Hustota [g/cm <sup>3</sup> ]	Youngův modul [GPa]	Pevnost v ohybu [MPa]	Lomová houževnatost [J/m <sup>2</sup> ]
Dřevo	1	10	100–150	100 000
OPC pasta	2,4	20	5	20
Sklo	2,5	70	100	10
PMMA	1,1	3	120	1 000
Hliník	2,7	70	150–200	1 000 000
Ocel	2,4	200	500	1 000 000
MDF kompozit	2,4	50	100–150	300

### 2.3 Hlinitanový cement

Cement (CAC) je hydraulické práškové pojivo (maltovina), jehož účinnými složkami jsou sloučeniny CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, případně jiné sloučeniny podobného typu. Podle převažující aktivní složky je možné rozdělení cementu na různé druhy. Hlavní účinnou látkou hlinitanového cementu je CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Přibližné zastoupení hlavních složek je 40 hmot. % CaO, 45 hmot. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5 hmot. % SiO<sub>2</sub> a 10 hmot. % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Složení má být v oblasti primární krystalizace CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve fázovém diagramu soustavy CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> [20]. Na obrázku 14 je oblast výskytu hlinitanového cementu znázorněna červenou barvou.



**Obrázek 14** Fázový diagram soustavy CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> [50]

### 2.3.1 Suroviny a výroba hlinitanového cementu

Základními surovinami pro výrobu hlinitanového cementu jsou vápenc (nebo vápno, zvláště pro elektrické pece) a bauxit, které se mísí v poměru 1:1. Suroviny mají obsahovat malé množství  $\text{SiO}_2$ , aby se při hydrataci cementu potlačil vznik většího množství  $\text{C}_2\text{AS}$  (gehlenitu) a  $\text{C}_2\text{S}$  [20].

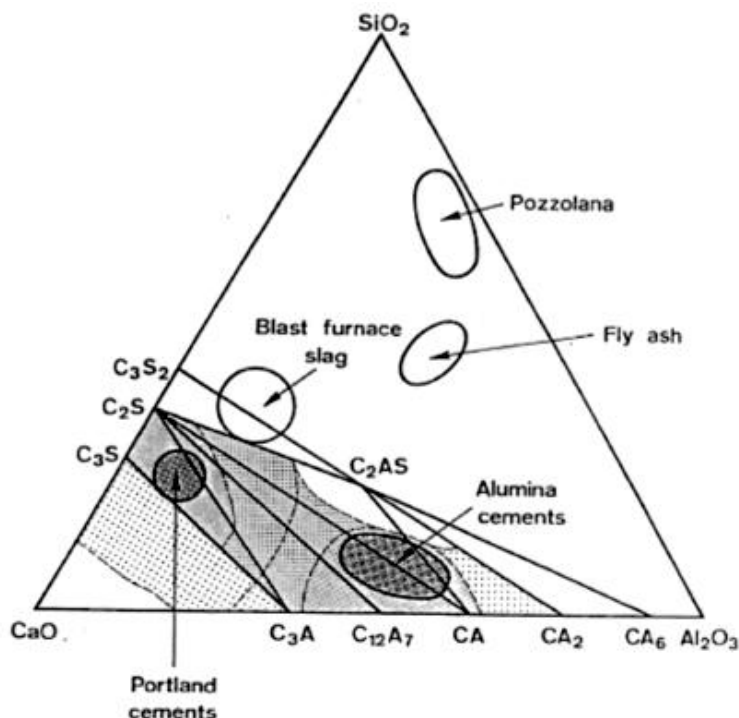
Nejčastěji se hlinitanový cement vyrábí tavením v plamenné nebo elektrické obloukové peci. Pro tento účel stačí pouhé rozdrcení surovin bez jemného mletí. Tavicí teplota se pohybuje okolo  $1\ 600\text{ }^\circ\text{C}$ . Produkt se má na rozdíl od portlandského cementu ochlazovat pomalu, aby došlo ke vzniku žádaného mineralogického složení. Redukčním tavením lze podstatně snížit obsah oxidů Fe, kdy se tyto oxidy vyloučí a separují jako elementární kovové železo.

Dalším způsobem výroby je slinování briket nebo granulí, připravených z jemně mleté směsi surovin, při teplotách okolo  $1\ 250\text{ }^\circ\text{C}$ . V poslední době je toto častý způsob výroby.

Následujícím krokem ve výrobě je mletí spěkaného produktu na práškový cement. Na rozdíl od portlandského cementu nejsou požadavky na mletí tak vysoké. Důvodem je mnohem vyšší reaktivita cementových zrn při styku s vodou [20].

### 2.3.2 Složení hlinitanového cementu

Mineralogické složení hlinitanového cementu je patrné z fázového digramu soustavy  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Hlinitanový cement obsahuje minerály CA,  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  (dříve označován jako  $\text{C}_5\text{A}_3$ , je považován za metastabilní a vzniká v soustavě  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  při nízkém parciálním tlaku kyslíku),  $\text{C}_2\text{AS}$  (gehlenit),  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{CA}_2$  a aluminoferity o složení mezi  $\text{C}_4\text{AF}$  a  $\text{C}_6\text{AF}_2$ . Předpokladem pro nízký obsah  $\text{C}_2\text{AS}$  (gehlenitu) v hlinitanovém cementu je nízký obsah  $\text{SiO}_2$  ve výchozích surovinách. Skutečné mineralogické složení může být značně odlišné od rovnovážného složení třífázového diagramu  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  [20].



Obrázek 15 Oblasti složení portlandského a hlinitanového cementu ve tříložkovém systému  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  [48]

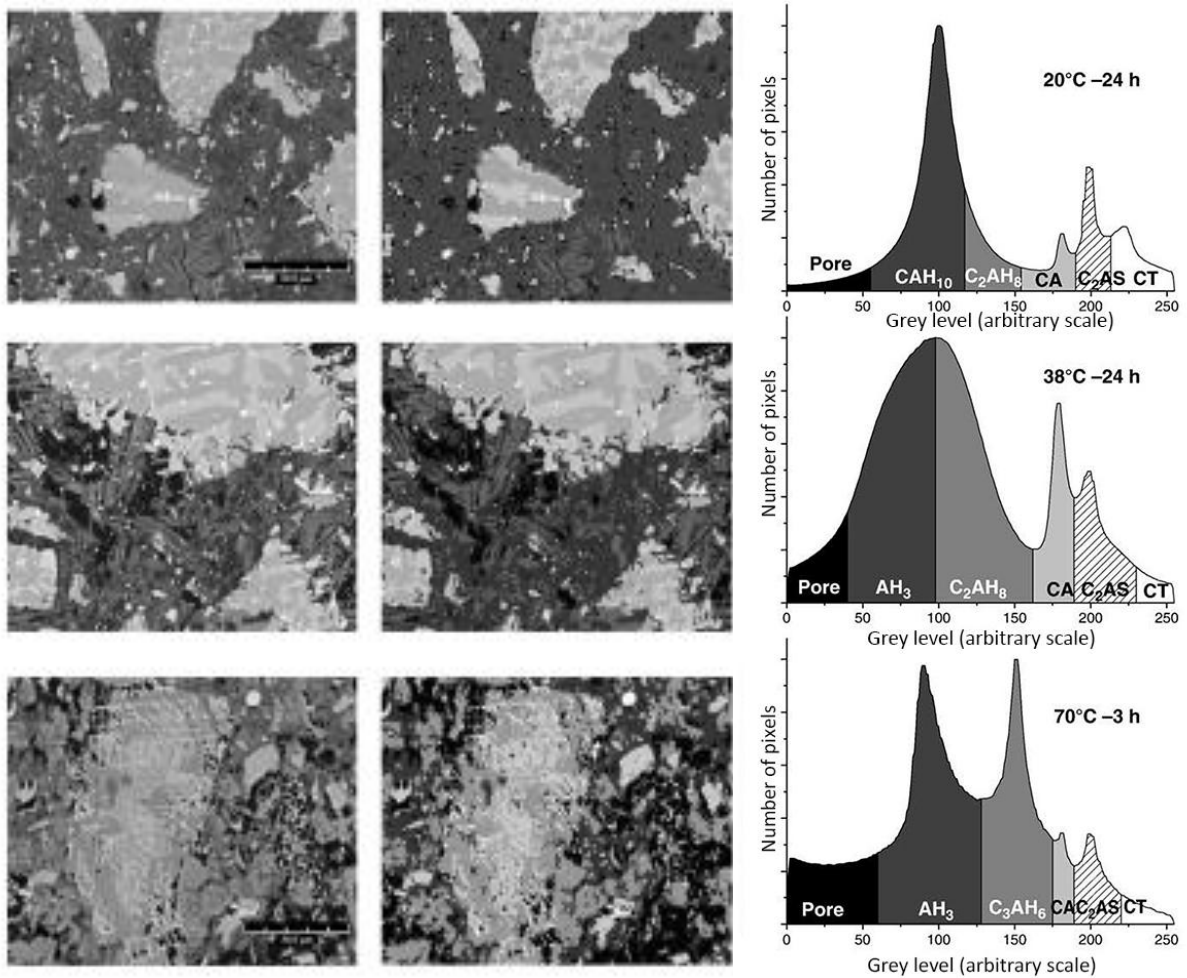
### 2.3.3 Hydratace hlinitanového cementu

Hydratační reakce hlinitanového cementu nejsou příliš citlivé na snížení teploty, ale jsou citlivé na teploty vyšší. Hlinitanový cement potřebuje k dokonalé hydrataci velké množství hydratační vody a během krátkého času uvolňuje větší část ze svého celkového hydratačního tepla. Kvůli tomuto musí být hlinitanový cement dodatečně provlhčován, a to jakmile začne tuhnout.

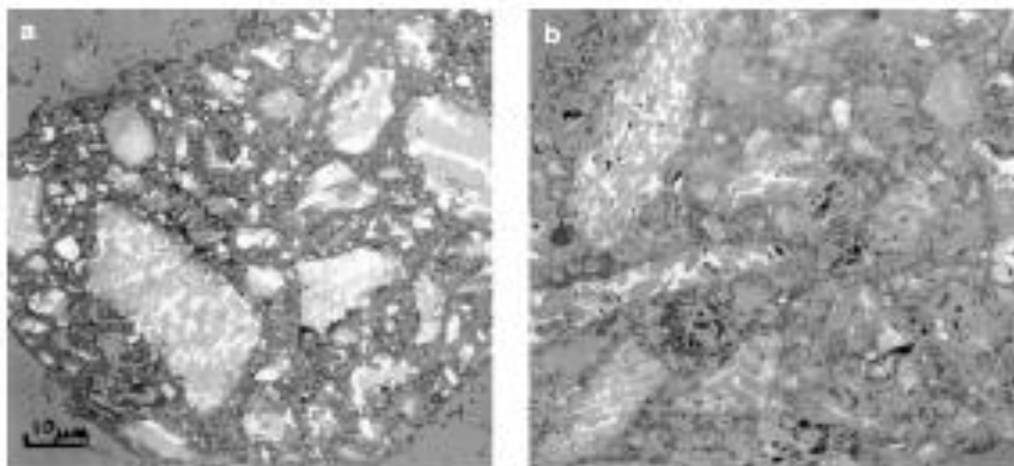
Hydrataci hlinitanového cementu vznikají v závislosti na teplotě, molárním poměru  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  a na koncentraci  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Al}^{3+}$  iontů v kapalně fázi, různé druhy hydratovaných hlinitanů vápenatých. Rovnice znázorňující reakce probíhající při hydrataci a konverzi hydratačních produktů:



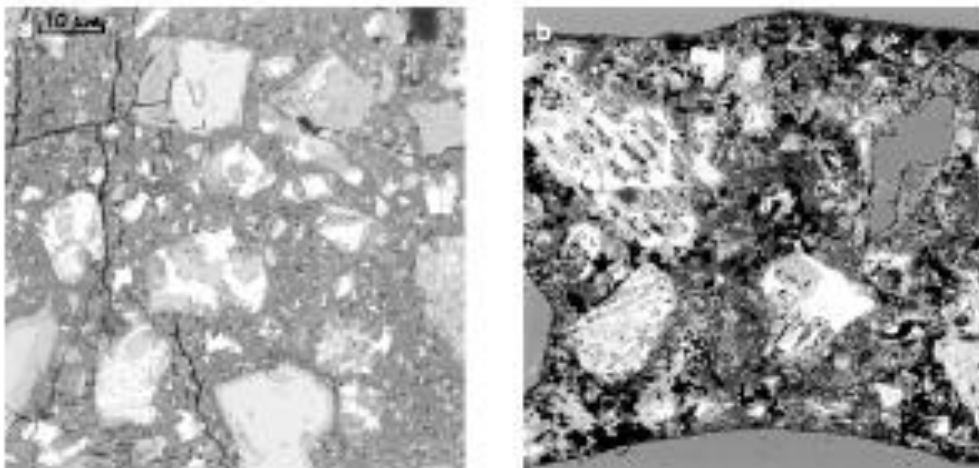
Při teplotách do  $30^\circ\text{C}$  se tvoří metastabilní  $\text{C}_2\text{AH}_8$ ,  $\text{CAH}_{10}$  a amorfni  $\text{AH}_3$ . Ke tvorbě termodynamicky stabilních hydratačních produktů dochází až po určitém čase [21]. Metastabilní  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  je nositelem vysokých počátečních pevností. Ke tvorbě stabilního  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dochází za vyšších teplot a jeho vznik vede k poklesu pevnosti materiálu, což je nežádoucí [20]. Mezi stabilní produkty patří  $\text{C}_3\text{AH}_6$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{AH}_3$ . Stabilní  $\text{C}_3\text{AH}_6$  má vyšší hustotu než metastabilní produkty a jeho objem je tedy menší. Při konverzi tak dochází k menšímu vyplnění prostoru hydratačními produkty a ke vzniku pórů a trhlin. Naopak stabilní hydráty obsahují menší množství vody, při konverzi dochází k uvolňování vody, což způsobuje dodatečnou hydrataci nezreagovaných cementových zrn. Tato dodatečná hydratace vede k opětovnému vzniku hydratačních produktů a k částečnému poklesu pórovitosti. Z tohoto důvodu je možné získat dobré mechanické vlastnosti z konvertovaného CAC, je-li poměr  $w/c$  nízký ( $w/c < 0,4$ ) [21]. Jestliže by platilo  $w/c > 0,4$ , tak dochází ke zvýšení pórů a defektů. Z tohoto důvodu je důležité při přípravě suspenze přidat co nejmenší množství vody, které je potřebné k hydrataci, ale je třeba dbát na to, aby byla směs zpracovatelná. Při nižších teplotách ( $20^\circ\text{C}$ ) probíhá konverze metastabilních produktů na produkty stabilní dlouhodobě a proces může trvat i několik let.



**Obrázek 16** SEM snímky (režim BSE) hydratovaného CAC při teplotě 20 °C, 38 °C a 70 °C a histogramy vyjadřující zastoupení jednotlivých složek [21]



**Obrázek 17** Hydratace CAC při  $w/c = 0,4$  při teplotě a) 20 °C; b) při 70 °C [49]



**Obrázek 18** Hydratace CAC při  $w/c = 0,7$  při teplotě a) 20 °C; b) při 70 °C [49]

### 2.3.3.1 Hydratační teplo

Hydrataci hlinitanového cementu se uvolňuje značné množství hydratačního tepla, které se uvolňuje rychleji než v případě portlandského cementu. Pevnosti se s časem nemění, jelikož je ihned dosaženo stabilní modifikace hydratačních produktů. Uvolňování hydratačního tepla umožňuje pracovat s hlinitanovým cementem i za mírného mrazu [20].

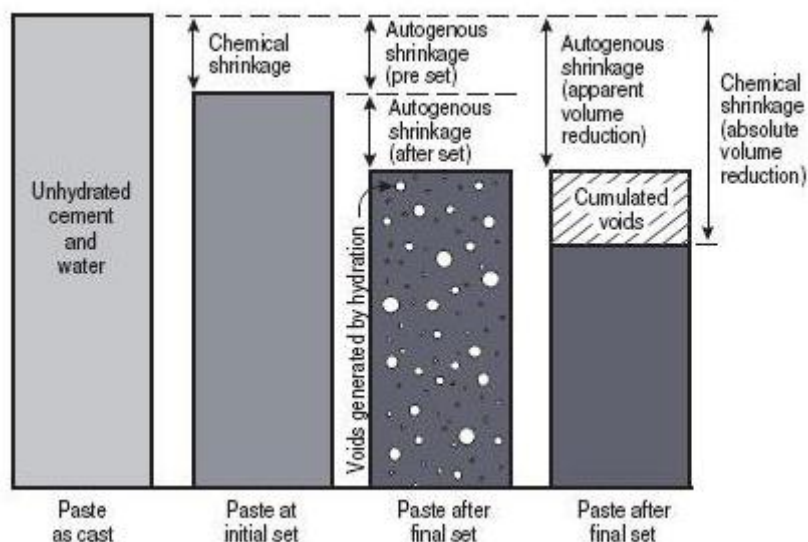
### 2.3.4 Vlastnosti hlinitanového cementu

Charakteristické vlastnosti hlinitanového cementu lze shrnout do následujících bodů:

1. Pomalé počáteční tuhnutí následované rychlým tvrdnutím. Hlinitanový cement po 12 až 24 hodinách získává pevnosti (50 MPa), kterých portlandský cement dosahuje až po 28 dnech. Po jednom dni dosahuje hlinitanový cement pevnosti v tlaku přibližně 60–80 MPa.
2. Vysoké konečné pevnosti v tlaku, které dosahují 60 až 100 MPa. Pokles pevnosti zpravidla nastává po delší době.
3. Rychlé uvolňování hydratačního tepla, které umožňuje pracovat i za mírného mrazu (použití do teploty -10 °C), ale může také vést k přehřátí masivních konstrukcí a tím k porušení hydratačního procesu a tuhnutí (vznik  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).
4. Odolnost vůči síranovým a uhličitým vodám, mořské vodě, díky ochrannému účinku gelu  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Odolnost vůči alkalickým roztokům je nízká. V chemicky agresivním prostředí je odolnější než cement portlandský, jelikož neobsahuje složku  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .
5. Odolnost ke zvýšeným a vysokým teplotám je tím vyšší, čím nižší je obsah  $\text{SiO}_2$  a vyšší obsah  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (využívá se u žárobetonu).

Mezi nevýhody hlinitanového cementu patří vysoká cena a konverze hydratačních produktů na termodynamicky stálější formy, které se vyznačují menším molárním objemem. Kvůli zmenšení objemu se nesmí hlinitanový cement užívat na různé konstrukce [20, 22, 23].





**Obrázek 19** Zmenšení objemu čerstvého betonového odlitku [24]

Rovněž mísení hlinitanového a portlandského cementu je obecně zakázáno. Důvodem je vznik portlanditu v portlandském cementu, který v kombinaci s hlinitanovým cementem vyvolá příliš rychlé tuhnutí směsi, které může trvat pouhé 3 minuty. Urychlení tuhnutí a tudíž i zvýšení počátečních pevností je žádoucí, avšak dochází k výraznému zkrácení doby tuhnutí a ke snížení dlouhodobých pevností [25].

### 2.3.5 Využití hlinitanového cementu

Hlinitanový cement se ve stavebnictví téměř neužívá. Díky svým specifickým vlastnostem se používá pouze pro speciální účely. Výroba nedosahuje takového objemu jako u portlandského cementu, což je dáno i vyšší cenou hlinitanového cementu. Hlinitanový cement je vhodný na havarijní opravy betonových konstrukcí a na nádrže síranové a minerální vody. Hlavní využití je na výrobu tzv. žárobetonů (směs hlinitanového cementu se žáruvzdornou výplní), které obsahují vyšší zastoupení  $Al_2O_3$ . Tyto materiály jsou velmi významné, jelikož umožňují zhotovit monolitické vyzdívky pecí a opravu pecí bez přerušení provozu. Malé množství hlinitanového cementu (do obsahu 3 %) je možné použít jako urychlovač tuhnutí a tvrdnutí v portlandském cementu nebo pro přípravu speciálních rozpínavých cementů [20, 23].

Stále vyšší nároky, které byly kladené na vlastnosti žárobetonů, vedly k vývoji speciálních cementů pouze pro tento účel. Příkladem takovýchto cementů jsou vysoco – hlinitanové cementy, které obsahují vysoký podíl  $Al_2O_3$  (70 až 80 %  $Al_2O_3$ ). Hlavní složkou je monokalciium aluminát ( $CaO \cdot Al_2O_3$ ), monokalciium dialuminát ( $CaO \cdot 2Al_2O_3$ ) případně i  $\alpha-Al_2O_3$ . Přičemž  $CaO \cdot Al_2O_3$  zajišťuje počáteční pevnosti, zatímco  $CaO \cdot 2Al_2O_3$  pevnosti konečné. Dalším typem hlinitanových cementů, jsou cementy s obsahem 6 až 13 hmot. % MgO. V takovémto systému vzniká 20 až 50 % spinelu  $MgO \cdot Al_2O_3$ , který nemá vlastnosti pojiva, ale umožňuje použití žárobetonu až do teploty 1 800 °C, jestliže je žáruvzdorná výplň rovněž dostatečně tepelně odolná (např. korund, spinel, periklas, chromit, apod.) [20].

## 2.4 Polyvinylalkohol

### 2.4.1 Vlastnosti

Polyvinylalkohol je ve vodě rozpustná bílá práškovitá látka krystalického charakteru [26]. Vlastnosti této látky jsou ovlivněny polymeračním stupněm a stupněm hydrolyzy (reesterifikací). Úplně hydrolyzovaný PVAI má teplotu tání 228 °C a teplotu skelného přechodu 85 °C. Rozpustnost polymeru je závislá na polymeračním stupni (500–2 500) – s rostoucím polymeračním stupněm je PVAI hůře rozpustný. Produkty s vyšším stupněm hydrolyzy vytváří viskóznější roztoky [27].

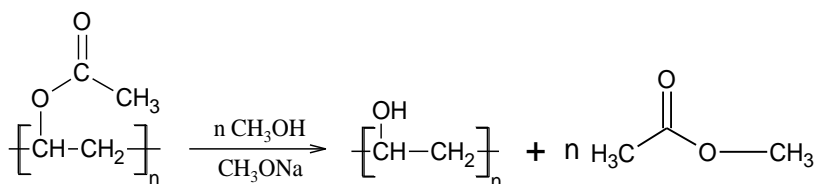
Mnohé anorganické soli (sírany a fosfáty) srážejí PVAI z vodných roztoků. Kyselina boritá a borax působí jako zahušťovadla. Jednosytné alkoholy způsobují bobtnání PVAI, zatímco triethylenglykol společně s glycerolem ho rozpouštějí. PVAI není rozpustný v olejích a nepolárních rozpouštědlech ani při zvýšené teplotě.

Tento polymer je použitelný v rozmezí teplot od -50 °C až do 130 °C, vyznačuje se nízkou termoplasticitou a nad teplotou 220 °C dochází k jeho rozkladu [27, 28].

### 2.4.2 Příprava

Polyvinylalkohol je polymer, který nelze připravit z monomeru, ale získává se zmýdelněním nebo reesterifikací polyvinylacetát. Z tohoto důvodu obsahuje PVAI vždy určité množství polyvinylacetátových skupin [28]. Připravené produkty se vyznačují různým počtem hydroxylových skupin (různý stupeň hydrolyzy). Jako polyvinylalkohol se označují produkty obsahující tolik volných -OH skupin, že jsou rozpustné i ve studené vodě.

Nejvhodnější přípravou PVAI je reesterifikace roztoku PVAc v methanolu v alkalickém nebo v kyselém prostředí [27].



**Obrázek 20** Rovnice přípravy PVAI reesterifikací methanolu roztoku v alkalickém prostředí [27]

### 2.4.3 Využití

Vzhledem k rozpustnosti ve vodě a vysoké viskozitě vodných roztoků se PVAI užívá hlavně jako ochranný koloid, který zabezpečuje stabilitu polymerních disperzí. Dále se používá jako zahušťovadlo při výrobě tuší, inkoustů a razítkovacích barev, k přípravě lepidel (v kombinaci se škrobem), pro impregnaci papíru proti tukům a rozpouštědlům, jako separační prostředek při zpracovávání nenasyčených pryskyřic, v textilním průmyslu, v potravinářském průmyslu, ve speciálních případech jako nátěr odolávající benzínu a olejům a pro výrobu ochranných prostředků. Vyrábějí se z něj obalové fólie, chirurgické nitě, různá těsnění, hadice a mnoho dalších výrobků [27, 28].

## 2.5 Žáruvzdorná aditiva řady NABALOX

### 2.5.1 Charakteristika

Společnost Nabaltec, která byla založena v roce 1994 v Německu, se zabývá vývojem, výrobou a distribucí specializovaných produktů založených na hydroxidu a oxidu hlinitém. Společnost dodává funkční plniva pro plastikářský průmysl, keramické části pro aplikace v technické keramice a žáruvzdorném průmyslu. Nabízí množství výrobků různorodých vlastností, které jsou dostupné pod různými ochrannými známkami (např. APYRAL, APYRAL AOH, APYMAG, NABALOX, GRANALOX a SYMOLUX) [29].

Označení NABALOX zahrnuje speciální hlinité oxidy. Tyto látky lze přidávat do směsi za účelem zlepšení konečných vlastností vyrobeného materiálu, které se užívají v žáruvzdorném a keramickém průmyslu [30].

Suroviny pro výrobu těchto aditiv musí splňovat určité parametry jako je:

- Chemická odolnost
- Zrnitost
- Velikost krystalů
- Krystalická struktura

Použití těchto látek má několik výhod, mezi které patří [30]:

- Optimální hustota
- Nízká teplota slinování
- Široký rozsah slinování
- Vysoká hustota slinuté hmoty
- Flexibilní zpracování
- Optimalizovanou tekutost

**Tabulka 2 Prvkové zastoupení v % u vybraných druhů NABALOX [31]**

Prvkové složení druhů NABALOX	NO 115–TC	NO 325	NO 615–10	NO 625–10	NO 625–31
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	≥ 99,60	≥ 99,70	≥ 99,60	≥ 99,70	≥ 99,70
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	98,00	98,00	98,00	98,00	96,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Na <sub>2</sub> O [%]	0,30	0,10	0,30	0,10	0,10
SiO <sub>2</sub> [%]	0,03	0,03	0,03	0,03	0,05

### 2.5.2 Výsledné vlastnosti produktu

Výsledný produkt obsahuje mikropřísady (aktivní oxidy hlinité), které se vyznačují velikostí částic pod 10 μm a mají schopnost vyplňovat mikropóry ve struktuře žárobetonu. Aktivní oxidy hlinité jsou velmi čistě kalcinované Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s maximálním obsahem původních oxidů 0,4 %. Při užití těchto mikropřísad dochází ke zlepšení zpracovatelnosti, čímž je dosaženo i zvýšení objemové hmotnosti. Použitím aktivních oxidů hlinitých dochází ke zlepšení vlastností výsledného materiálu.

Vlastnosti, kterých je dosaženo [30, 32]:

- Vysoká odolnost a odolnost proti nárazu
- Vynikající dielektrické vlastnosti
- Rozměrová přesnost
- Vysoká chemická odolnost
- Nízká spotřeba vody
- Vysoká tepelná odolnost proti nárazům
- Vynikající vysokoteplotní vlastnosti
- Vysoká odolnost ve vypalovacích pecích

### 2.5.3 Využití

Tyto látky lze použít v rafinérském průmyslu, při výrobě tradiční a domácí keramiky, ve stavebnictví, elektrickém, chemickém a automobilovém průmyslu [30].

## 2.6 Žáruvzdorná aditiva – Alhabond 300

Společnost Almatris má světové prvenství v oblasti vývoje, výroby a dodávek prvotřídních materiálů oxidu hlinitého v různých zemích světa (Německo, Indie, Spojené státy, Brazílie a další).

Alhabond je hygroskopická látka, která je svou povahou podobná vysoce čistému vápenato – hlinitanovému cementu. Oproti hlinitanovému cementu má Alhabond 300 odlišný mechanismus hydratace. Hydratace nezahrnuje nukleaci a růstové kroky. Materiál obsahující Alhabond 300 nepotřebuje povrchovou vlhkost v průběhu vývoje pevností, ve skutečnosti, může přítomnost vlhkosti bránit plnému rozvoji vývoje pevností. U materiálů s Alhabondem 300 je potřebné pouze sušení vzduchem, aby byla vyvinuta dostatečná pevnost pro následnou manipulaci. Pokud jsou vzorky uloženy ve vlhkém nebo prašném prostředí, musí být pokryty plastem, čímž se zabrání vzniku trhlin [33, 34].

**Tabulka 3** Chemické složení Alhabondu 300 [34]

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	> 88
CaO [%]	< 0,1
Na <sub>2</sub> O [%]	< 0,5
SiO <sub>2</sub> [%]	< 0,3

## 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 3.1 Použité chemikálie

Hlinitanový cement SECAR<sup>®</sup> 71

Polyvinylalkohol MOWIOL 23–88

Glycerin

Destilovaná voda

Žáruvzdorná aditiva: NO 115–TC

NO 625–31

Alphabond 300

#### 3.1.1 Hlinitanový cement SECAR<sup>®</sup> 71

Hlinitanový cement SECAR<sup>®</sup> 71 je hydraulické pojivo s obsahem 70 % oxidu hlinitého. Je vyroben pro použití za teploty 1 800 °C a vyšší. Je charakteristický vysokým obsahem monokalcium aluminátu (CA), kalcium dialuminátu (CA<sub>2</sub>), C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> a modifikací Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (α-A). Složením se ideálně hodí pro aplikace, kde je požadováno rychle tvrzení v kombinaci s mechanickou odolností při vysokých teplotách. Dále je vhodný pro výrobu žárobetonů. Další možnosti využití jsou shrnuty v oddíle 2.3.5 (Využití hlinitanového cementu). Hlinitanový cement se vyrábí v různých zemích světa – USA, Francie (společnost KERNEOS AS), Velká Británie, Čína a mnoho dalších [35, 36].

**Tabulka 4** Složení a vlastnosti hlinitanového cementu SECAR<sup>®</sup> 71 [34]

	Typické rozmezí	Specifický limit
<b>Chemické složení (%)</b>		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	68,7–70,5	> 68,5
CaO	28,5–30,5	< 31,0
SiO <sub>2</sub>	0,2–0,6	< 0,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1–0,3	< 0,4
MgO	< 0,5	–
TiO <sub>2</sub>	< 0,4	–
SO <sub>2</sub>	< 0,3	–
K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O	< 0,5	–

<b>Jemnost</b>		
Specifický povrch	3 800–4 400	> 3 500
Zbytek nad 90 μm (%)	–	< 5
<b>Doba tuhnutí (minut)</b>		
Počátek tuhnutí	190–240	> 165
Konec tuhnutí	200–260	< 300
<b>Mechanické vlastnosti – pevnost v tlaku (MPa)</b>		
Po 6 hodinách	15–30	> 10
Po 24 hodinách	40–55	> 30

#### 3.1.2 Polyvinylalkohol Mowiol 23–88

Mowiol 23–88 je ve vodě rozpustný polymer vyrobený alkoholózou polyvinylacetátu. Dodává se ve formě bílého nebo světle žlutého granulátu nebo prášku. Hlavní chemické vlastnosti jsou shrnuty v tabulce 5 [37].

**Tabulka 5** Vlastnosti Mowiol 23–88 [35]

Viskozita 4% vodného roztoku	21,5–24,5 mPa·s
Stupeň hydrolyzy	86,7–88,7 mol. %
Těkavé složky	< 5,0 hmot. %
Čistota	96 %
Velikost částic pomletého polymeru	150 μm
pH	5–7

### 3.1.3 Glycerin (glycerol)

Glycerin je bezbarvá viskózní kapalina bez zápachu mísitelná s vodou. Vlastnosti jsou shrnuty v níže uvedené tabulce [38].

**Tabulka 6** Vlastnosti glycerinu [37]

Molekulová hmotnost	92,09 g·mol <sup>-1</sup>	Teplota vznícení	370 °C
pH	5,5–8	Viskozita	1,48 Pa·s při 20 °C
Bod tání	20 °C	Hustota	1,26 g·cm <sup>-3</sup>
Bod varu	182 °C při 27 hPa	Tlak par	0,0033 hPa při 50 °C
Bod vzplanutí	160 °C (uzavřená nádoba)	Relativní hustota par	3,18

### 3.1.4 Žáruvzdorná aditiva

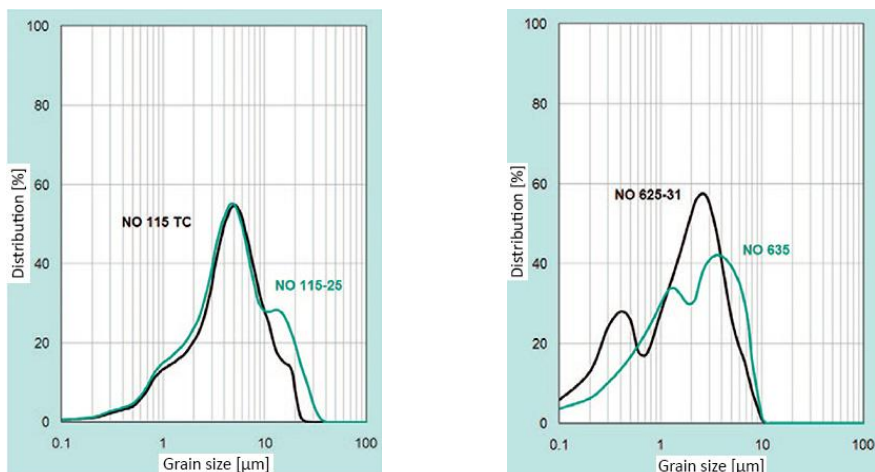
Obecná charakteristika společně s procentuálním prvkovým zastoupením těchto aditiv je uvedena v částech 2.5 a 2.6. Veškerá užitá aditiva jsou bílé práškovité látky bez zápachu, jejichž fyzikální vlastnosti jsou shrnuty v tabulce 7.

**Tabulka 7** Vlastnosti užitých aditiv [33, 30]

	NO 115–TC	NO 625–31	Alphabond 300
Specifický povrch	1 m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	4 m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	194 m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>
Obsah α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98 %	96 %	–
Střední velikost zrna	4 μm	2 μm	3,3 μm
Primární velikost krystalů	2 μm	0,5/2 μm	–
Sypná hmotnost	800 kg·m <sup>-3</sup>	1200 kg·m <sup>-3</sup>	320–1 090 kg·m <sup>-3</sup>
Skutečná hustota	–	2 700 kg·m <sup>-3</sup>	–
Hustota slinutí	–	3 930 kg·m <sup>-3</sup>	–
Teplota slinování	–	1725 °C	–
Smrštění	–	13 %	–

### 3.1.4.1 NO 115–TC a NO 625–31

NO 115–TC je tvrzená hlinitá přísada, zatímco aditivum NO 625–31 je reaktivní oxid hlinitý. Další rozdíl mezi těmito aditivy je v zastoupení velikosti částic, což je patrné z obrázku 21. Aditivum NO 115–TC má významné zastoupení tří velikostí částic. Nejvíce jsou zastoupeny částice s přibližnými velikostmi 1  $\mu\text{m}$ , 8  $\mu\text{m}$  a 25  $\mu\text{m}$ . Jak název napovídá bimodální NO 625–31 má významné dvě velikosti částic s přibližnými velikostmi 0,6  $\mu\text{m}$  a 4  $\mu\text{m}$ .



**Obrázek 21** Závislost distribuce částic na velikosti zrna a) NO 115–TC a b) NO 625–31 [30]

### 3.1.4.2 Alhabond 300

Alhabond 300 je hydratovatelné korundové pojivo. Tato látka je vhodná pro použití v žárobetonech, s obsahem pojiva v rozmezí 3–7 hmot. %. Alhabond 300 obsahuje < 0,1 % CaO (viz. tabulka 3 v části 2.6), který snižuje tvorbu silikátů v matrici s nízkou teplotou tání. Tyto silikáty mohou mít neblahý účinek na vlastnosti materiálu za vysokých teplot a to zejména na sílu deformace [34, 33].

Z tabulky 7 (v části 3.1.4) je patrné, že Alhabond 300 má největší specifický povrch z užívaných aditiv.

## 3.2 Pracovní postup přípravy vzorků

Příprava MDF kompozitu je zahájena v planetové míchačce, ve které dochází k předmíchání směsi. Základní směs se skládá z 200 g hlinitanového cementu SECAR<sup>®</sup> 71 a 10 g polyvinyalkoholu Mowiol 23–88, přičemž tyto látky byly promíchány v planetové míchačce za účelem co největšího zhomogenizování směsi. Následně bylo přidáno dané množství vody s přídatkem 2 cm<sup>3</sup> glycerinu. Byla snaha, aby poměr w/c zůstal co nejmenší a zároveň byla zajištěna dobrá zpracovatelnost na vysoko–smykovém mísiči.



**Obrázek 22** Planetová míchačka

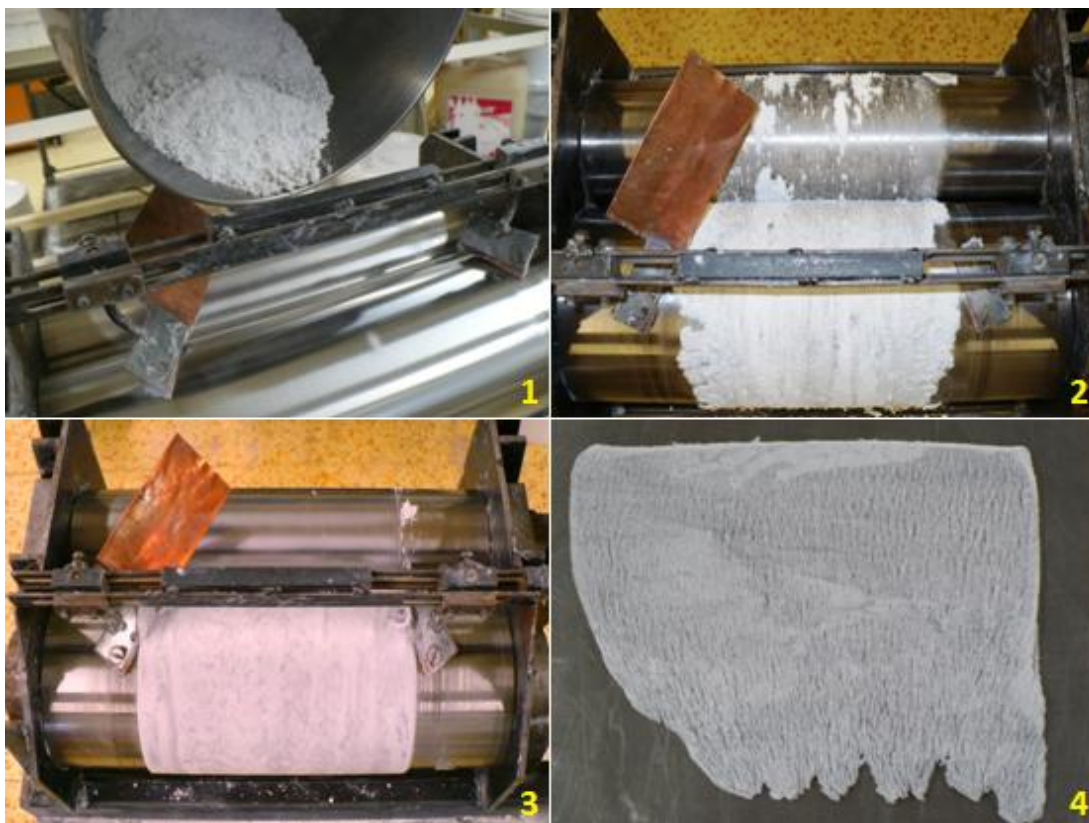
Připravená mírně vlhká sypká směs byla nasypána do mezery mezi proti sobě se otáčející válce Twin-roll mixeru, kde byla po dobu 5 minut zpracovávána. K válcům jsou připevněny dvě měděné stěrky, které zabraňují rozprostření materiálu po celé ploše válce. Postupně vznikla kompaktní pasta přilnutá na větším válci. Pomocí plastové stěrky byla pasta několikrát promíchána pro dostatečný výsledný „high-shear“ efekt.

Kompaktní pasta byla z válce odstraněna pomocí nože, dána mezi dva nerezové plechy, které byly umístěny ke slisování na tloušťku 2 mm do lisu „Beton – systém“. Tímto procesem byl docílen lepší a rovnější povrch pasty. Po vyjmutí z lisu, byly odděleny nerezové plechy od kompaktní pasty. Pomocí nože byly z pasty nařezány testovací vzorky o přibližné velikosti 20×50 mm. Testovací vzorky byly opět umístěny mezi dva nerezové plechy, mezi kterými se nechaly vytvrdit při teplotě 60 °C po dobu 24 hodin. Po této době byly vzorky umístěny do polyethylenových sáčků a následně u nich byly provedeny níže uvedené zkoušky (část 3.3).



*Obrázek 23 Twin-roll mixer a extrudér*





*Obrázek 24 Postup tvorby MDF pasty na Twin-roll mixeru a pohled na MDF kompaktní pastu*



*Obrázek 25 Lisovací zařízení Beton – systém*



*Obrázek 26 Nařezané vzorky z kompaktní MDF pasty*

Obdobným způsobem byly vytvořeny i ostatní MDF kompozity, u kterých byl hlinitanový cement postupně nahrazován různými aditivami s vysokým obsahem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Hlinitanový cement byl nahrazován aditivami (NO 115–TC a NO 625–31), tak dlouho, dokud bylo možné zpracování na Twin-roll mixeru. Tato aditiva byla přidávána po 10% krocích. S Alphabondem 300 byly připraveny čtyři směsi, u kterých došlo k náhradě hlinitanového cementu, po 2,5% krocích až do výše 10 %.

Složení těchto kompozitů je uvedeno v tabulkách 8, 9 a 10.

**Tabulka 8** Zastoupení jednotlivých složek v MDF kompozitech na bázi SECAR® 71 a NO 115–TC

Obsah složek	SECAR® 71 [g]	NO 115–TC [g]	PVAI [g]	H <sub>2</sub> O [cm <sup>3</sup> ]	Glycerol [cm <sup>3</sup> ]	Celkem	w/c
Běžný MDF	200	0	10	31,0	2	243,0	0,155
10 % NO 115–TC	180	20	10	31,0	2	243,0	0,155
20 % NO 115–TC	160	40	10	32,0	2	244,0	0,160
30 % NO 115–TC	140	60	10	33,0	2	245,0	0,165
40 % NO 115–TC	120	80	10	34,0	2	246,0	0,170
50 % NO 115–TC	100	100	10	33,0	2	245,0	0,165
60 % NO 115–TC	80	120	10	33,5	2	245,5	0,168
70 % NO 115–TC	60	140	10	33,5	2	245,5	0,168
80 % NO 115–TC	40	160	10	33,0	2	245,0	0,165

**Tabulka 9** Zastoupení jednotlivých složek v MDF kompozitech na bázi SECAR® 71 a NO 625–31

Obsah složek	SECAR® 71 [g]	NO 625–31 [g]	PVAI [g]	H <sub>2</sub> O [cm <sup>3</sup> ]	Glycerol [cm <sup>3</sup> ]	Celkem	w/c
Běžný MDF	200	0	10	31,0	2	245,0	0,165
10 % NO 625–31	180	20	10	30,0	2	242,0	0,150
20 % NO 625–31	160	40	10	33,0	2	245,0	0,165
30 % NO 625–31	140	60	10	30,0	2	242,0	0,150
40 % NO 625–31	120	80	10	30,0	2	242,0	0,150
50 % NO 625–31	100	100	10	30,0	2	242,0	0,150

**Tabulka 10** Zastoupení jednotlivých složek v kompozitech na MDF bázi SECAR® 71 a Alphabondu 300

Obsah složek	SECAR® 71 [g]	Alphabond [g]	PVAI [g]	H <sub>2</sub> O [cm <sup>3</sup> ]	Glycerol [cm <sup>3</sup> ]	Celkem	w/c
Běžný MDF	200	0	10	31,0	2	243,0	0,155
2,5 % Alphabond 300	195	5	10	31,0	2	243,0	0,155
5 % Alphabond 300	190	10	10	31,0	2	243,0	0,155
7,5 % Alphabond 300	185	15	10	31,0	2	243,0	0,155
10 % Alphabond 300	180	20	10	31,5	2	243,5	0,158

### 3.3 Testovací metody

#### 3.3.1 Zkouška v tahu za ohybu

Jednou ze základních a nejdůležitějších zkoušek je zkouška tahem. Je nutná téměř u všech materiálů, jelikož jí získáváme některé základní hodnoty potřebné pro výpočet konstrukčních prvků a volbu vhodného materiálu. Pro konstrukční účely má hlavní význam namáhání v oblasti pružných deformací. V této oblasti je rostoucí deformace (prodloužení) přímo úměrná napětí působícího na materiál. Tuto skutečnost matematicky popisuje Youngův modul pružnosti, který vychází z Hookova zákona. Pevnost v tahu za ohybu je udávána v MPa.

V průběhu testování se měří deformace vzorku v závislosti na použitém zatížení. Z výsledků lze určit maximální tlak, kterým je možné daný materiál zatížit. Kromě pevnosti lze z hodnot získaných během měření a rozměrů testovacích vzorků určit i Youngův modul pružnosti  $E$  (= modul pružnosti v tahu).

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{F \cdot l}{S \cdot \Delta l} \quad (3.1)$$

$\sigma$  ..... napětí v tahu [Pa]

$\varepsilon$  ..... relativní prodloužení [Pa]

$F$  ..... síla působící kolmo na plochu  $S$  [ $\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$ ]

$l$  ..... původní délka [mm]

$\Delta l$  ..... prodloužení tělesa [mm]

Pro experiment byla použita třibodová zkouška ohybem. Vyrobené vzorky o přibližných rozměrech  $2 \times 20 \times 50$  mm byly testovány pomocí přístroje INSTRON. K testování bylo použito více testovacích vzorků (minimálně 3), aby byla zajištěna statistika měření. Ze získaných dat byly vypočítané průměrné hodnoty pevnosti, směrodatné odchylky a moduly pružnosti.

Testování probíhalo při následujícím nastavení přístroje INSTRON:

Měřicí hlava: 10 kN

Čelisti. Pro třibodový ohyb, rádius zatěžovacích i podpěrných břitů: 5 mm

Test speed (rychlost testování):  $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$

Pre-load  $F_v$  (předzatížení, udává start zkoušky): 5 N

Rozpětí podpěr: 40 mm



*Obrázek 27 Testovací přístroj INSTRON a detail na čelisti pro třibodový ohyb*

### 3.3.2 Termická analýza TG – DTA

Diferenční termická analýza (DTA) patří mezi termické metody, které jsou založené na měření rozdílů teplot zkoumaného a referenčního vzorku. Lze tedy sledovat pochody probíhající při zahřívání anebo ochlazování materiálu konstantní rychlostí podle předem nastaveného programu. Sledované pochody zahrnují dehydrataci, oxidaci, tepelnou disociaci, krystalizaci, tání, sublimaci, polymeraci, fázové přeměny a jiné změny. Měření může být provedeno pod různými atmosférami (vzduch, argon, kyslík). Křivka DTA neboli termogram testovacího vzorku je funkcí tepelného toku na teplotě. Maxima charakterizují exotermické procesy, zatím co minima procesy endotermické. Plocha píků souvisí se změnou entalpie  $\Delta H$ , která je pro zkoumanou látku charakteristická.

Termogravimetrická analýza (TG) studuje změny hmotnosti analyzovaného vzorku v závislosti na teplotě nebo čase. Výsledkem je termogravimetrická křivka (TG – křivka), která podává informaci o složení zkoumaného vzorku, jeho tepelné stálosti, teplotním rozkladu a také o produktech vznikajících při rozkladu. Jestliže dochází ve vzorku k procesu spojeným s úbytkem hmotnosti, projeví se to na TG – křivce poklesem. Teploty, při kterých dochází k takovým změnám, souvisí se změnou složení. Pokud se složení vzorku nemění, nedochází k žádné změně hmotnosti, závislost je vodorovná [39, 40].

Při zahřívání vzorku dochází k různým přeměnám a chemickým reakcím. Dochází také k uvolnění různých plynů, které lze charakterizovat pomocí infračervené spektrometrie (FT-IR spektrometru).

K analýze byl použit přístroj SDT Q600 od TA INSTRUMENTS. Pomocí tohoto zařízení je možné provádět měření až do teploty 1 500 °C rychlostí 0,1–100 °C·min<sup>-1</sup>. Maximální navážka vzorku činí 200 mg. Tento přístroj může být propojen s FT-IR analyzátozem Nicollet iS10 k analýze uvolněných plynů [41].

K analýze byly použity vzorky MDF kompozitů obsahující 30 % NO 625–31, 7,5 % Alphabond 300 a běžný MDF kompozit z hlinitanového cementu SECAR® 71.



**Obrázek 28** SDT Q600 (vpravo) a FT-IR analyzátořem Nicollet iS10 (vlevo)

### 3.3.3 Měření na žárovém mikroskopu

Žárový mikroskop je kombinace mikroskopie a termické analýzy umožňující studium materiálu v závislosti na teplotě a čase. Pomocí této metody je možné vizuálně sledovat rozdíly v chování materiálu během teplotních změn a vyhodnotit například rozměrové a tvarové změny. Výhodou této metody je možnost sledování vzorku při teplotách, kdy dochází k jeho měknutí nebo tavení. Měření většinou probíhá za lineárního vzestupu teploty za minutu. Od první pozorovatelné změny tělíska se fotograficky zachycuje průběh změn na tělísku se současným zaznamenáváním teploty [42, 43]. Pomocí fotografických záznamů z jedné zkoušky lze vypočítat relativní změnu výšky tělíska, pomocí vzorce:

$$\Delta h = \frac{h_t - h_0}{h_0} \cdot 100 \quad (3.2)$$

$\Delta h$  ..... relativní výška [%]

$h_0$  ..... počáteční výška tělíska [mm]

$h_t$  ..... výška tělíska měřená při vyšší teplotě [mm]

Použitý žárový mikroskop EM-201 od HESSE INSTRUMENT umožňuje provádět stanovení na vzorcích o výšce od 1 do 6 mm až do teploty 1 750 °C. K analýze byly použity kousky MDF kompozitů, které byly zahřívány na různou teplotu s rychlostí ohřevu 5 °C·min<sup>-1</sup>. Testovací vzorky byly foceny po každých 25 °C.

### 3.3.4 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Rentgenová difrakční analýza (XRD) je základní metodou pro určování struktury pevných látek, přičemž každá krystalická látka má svůj difraktogram, podle kterého je možné ji identifikovat. Metoda je založena na interakci rentgenového záření s elektrony jednotlivých atomů.

Toto záření vzniká z termálně emitovaných urychlených elektronů na kovový materiál (molybden, měď, kobalt). Ze vzniklého záření poskytujícího vícečárové spektrum se filtrací vybírá jedna čára. Takto monochromatizované záření podléhá po dopadu na krystalickou látku absorpci a difrakci. Difrakce je vyvolána periodicky se opakujícím rozložením hmotné báze ve vzdálenostech srovnatelných s vlnovou délkou záření. Pro difrakci rentgenového záření na krystalické mřížce platí Braggův zákon. Ze změřeného úhlu a známé vlnové délky rentgenového záření je možné vypočítat vzdálenost mezi rovinami v mřížce krystalu (Braggův zákon) [44]:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (3.3)$$

- n ..... řád difrakce  
 $\lambda$  ..... vlnová délka [nm]  
d ..... mezivzrostlá vzdálenost [nm]  
 $\theta$  ..... Braggův úhel (Difrakční úhel)

K měření rentgenových difrakčních spekter byl využit přístroj Empyrea od firmy Panalytical. Analýza je založená na porovnávání spekter s referenčními standardy (např.  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). K XRD analýze byly použity práškové materiály použité při výrobě MDF kompozitů – SECAR® 71 a žáruvzdorná aditiva (NO 115–TC, NO 625–31, Alphabond 300).

### 3.3.5 Skenovací elektronový mikroskop (SEM)

Pomocí této metody je možné pozorovat strukturu, morfologii a prvkové složení jednotlivých oblastí vzorku nejrůznějších materiálů (kovy, keramika, textilie...). K analýze vzorků byl využit skenovací elektronový mikroskop JSM–7600F od firmy JEOL, jehož rozlišení je až 0,8 nm a zvětšení 1 000 000×.

Principem SEM je interakce primárních elektronů s povrchem vzorku za uvolnění sekundárních elektronů, které jsou snímány detektory. Detekovány jsou excitované elektrony z vnějších slupek atomů a odražené elektrony, které jsou ovlivněny atomovým jádrem.

Mapování povrchu vzorku a mikroanalýza prvkového složení v jednotlivých místech umožňuje EDS analýza (energo – disperzní rentgenová spektrometrie). Detekce sekundárních elektronů (SE – secondary electrons) přináší informaci o reliéfu vzorku. Režim detekce odražených elektronů (BSE – back-scattered electrons) umožňuje pohled na rozložení jednotlivých prvků ve vzorku na základě chemického kontrastu. Oblasti s výskytem prvků s vyšším protonovým číslem jsou na snímcích zobrazeny světlejší barvou [45].

Touto metodou byly analyzovány výbrusy a lomové plochy vzorků MDF kompozitů. Byly proměřeny čtyři výbrusy, přičemž vzorky patřícího rozměru byly zality do PMMA pryskyřice a vytvrzeny volně na vzduchu. Pomocí stolní brusky (P80, P220, P600, P1200) byl připraven výbrus, který byl pozlacený kvůli odvedení náboje. Lomové plochy byly proměřeny u vzorků 30 % NO 625–31 a 7,5 % Alphabond 300 za různých teplot (60 °C, 600 °C, 1 000 °C a 1 500 °C).

### 3.3.6 Laserový analyzátor částic

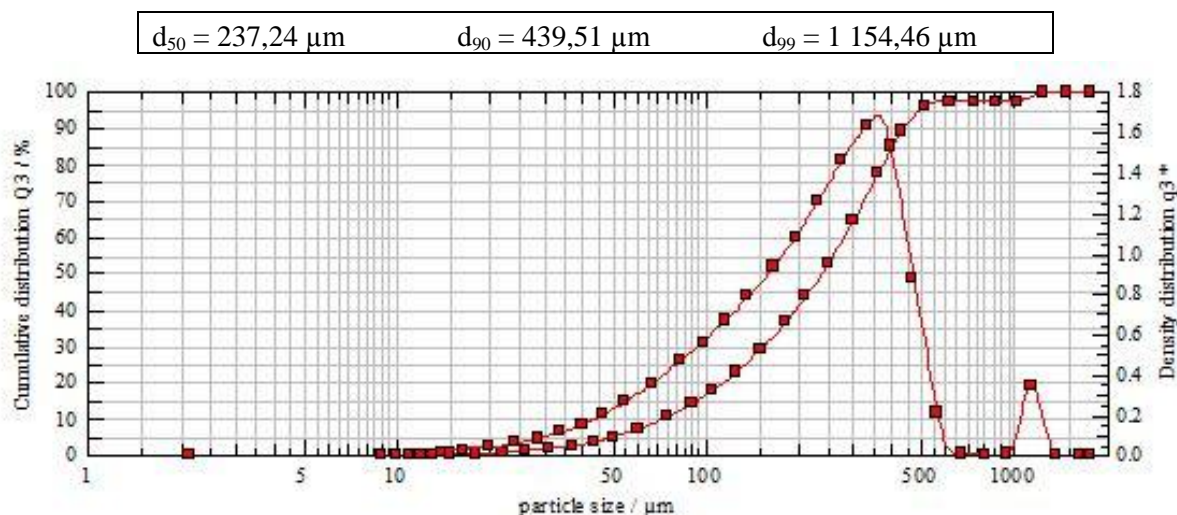
Pro určení velikosti částic polymeru Mowiol 23-88 byl využit laserový analyzátor HELOS KR od firmy SympaTEC. Přístroj slouží k měření velikosti částic práškových i suspenzních vzorků pomocí laserové difrakce. Přístroj je vybaven třemi objektivy, jejichž výběrem je určován interval detekovaných velikostí, který se pohybuje od 0,1 mm do 1 750 mm. Vzorek je možné dispergovat suchým i mokřím způsobem. Při použití mokrého způsobu může být rozpouštědlem i jiná látka než voda (např. organická rozpouštědla).

Nespornou výhodou je krátká doba měření a různé možnosti prezentace výsledků (například pomocí diferenciální a integrální distribuční křivky) [46].

## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 4.1 Distribuce velikosti částic polymeru Mowiol 23–88

Polymer Mowiol 23–88 byl dodán ve formě bílých krystalických šupinek, proto muselo dojít k jeho pomletí na jemný prášek. Pomocí laserového analyzátoru byl proměřen vzorek práškového polymeru, jehož výsledkem je diferenciální a integrální distribuční křivka charakterizující velikost polymerních částic.



Obrázek 29 Integrální a diferenciální distribuční křivka polymeru Mowiol 23–88

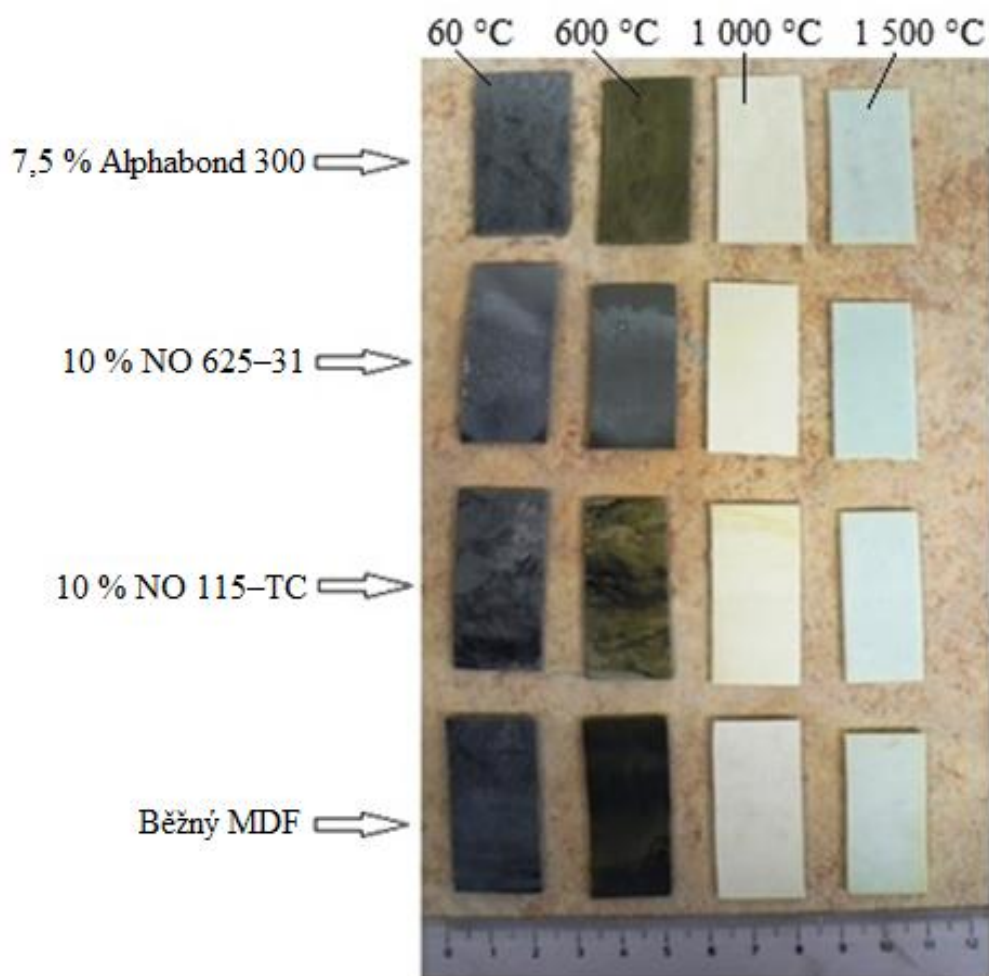
Pomocí analýzy byla zjištěna velikost částic, která se pohybuje v rozmezí od desítek  $\mu\text{m}$  až do jednotek mm. Z výsledků je patrné, že největší zastoupení mají částice o velikosti přibližně  $360 \mu\text{m} \pm 20 \mu\text{m}$ . Dále se zde vyskytuje malé množství větších částic (2–3 %), jejichž velikost se pohybuje přibližně okolo  $1\,100 \mu\text{m} \pm 30 \mu\text{m}$ . Pokud by byl polymer namletý na jemnější částice, mohlo by být dosaženo vyšších pevností.

### 4.2 Příprava MDF kompozitu na bázi hlinitanového cementu při použití různých aditiv

Cílem práce je posoudit vliv teplot na výsledné mechanické vlastnosti kompozitů, jejich složení a strukturu.

#### 4.2.1 Pevnost v ohybu

Testovací vzorky byly vytvrzeny při teplotě  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ . Dále byly vystaveny teplotám  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1\,000 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $1\,500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Po zchladnutí na laboratorní teplotu byla u vzorků změřena pevnost v ohybu a zjištěny moduly pružnosti. Pro určení pevnosti byla použita tříbodová zkouška v tahu za ohybu. Výsledné hodnoty byly importovány do MS Excelu a byly vytvořeny sloupcové grafy závislosti, které obsahují chybové úsečky vyjadřující směrodatnou odchylku. V grafu je zobrazena závislost pevnosti v tahu za ohybu na způsobu vytvrzení a na množství použitého aditiva v porovnání s čistým MDF kompozitem.



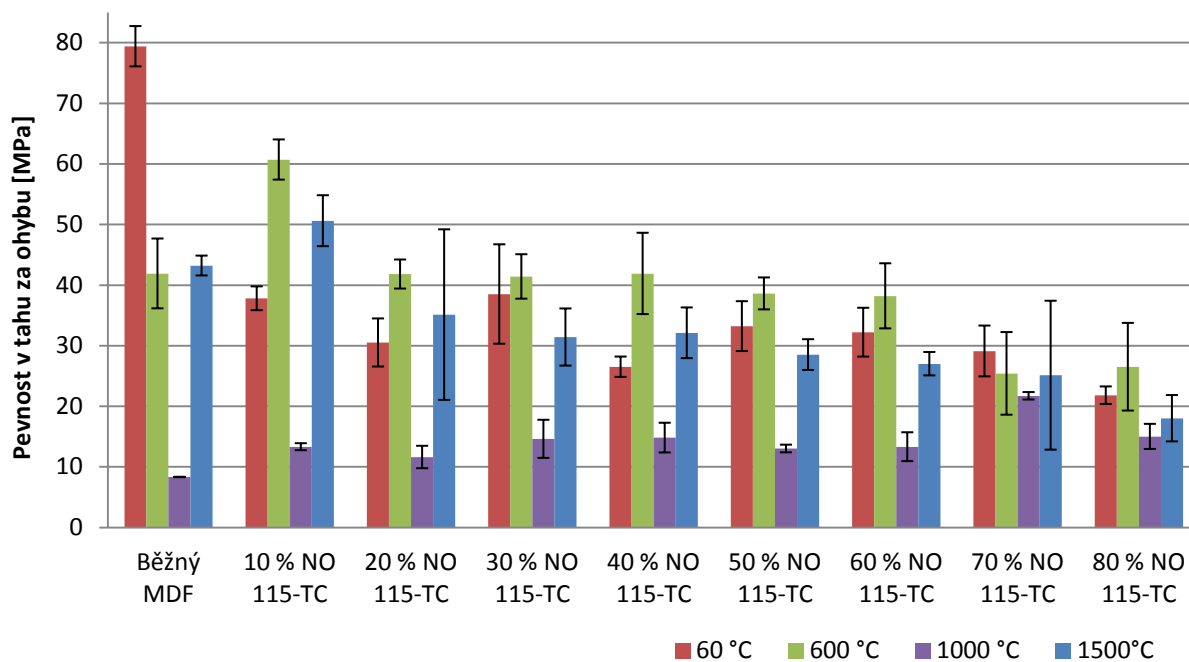
*Obrázek 30 Některé vytvrzené MDF kompozity v závislosti na vystavené teplotě a množství aditiv*

#### 4.2.1.1 Pevnosti MDF kompozitů při užití NO 115-TC

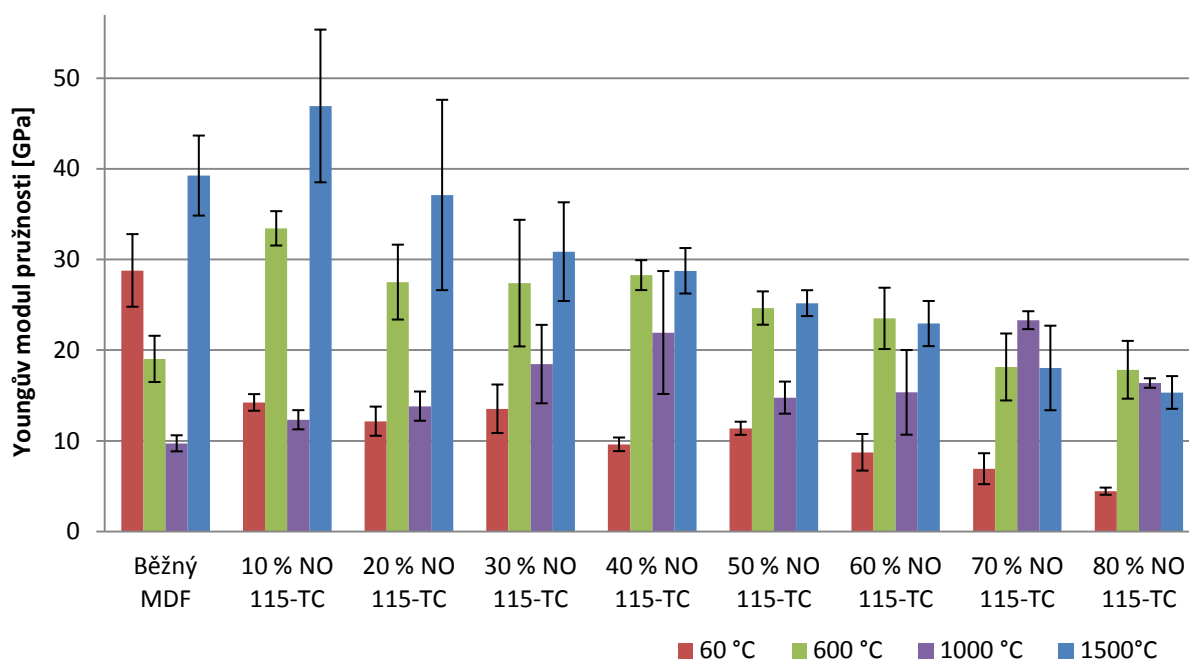
Ze získaných výsledků je patrné, že s rostoucí teplotou výpalu kompozitu je pevnost proměnná. U běžného MDF kompozitu vytvrzeného při teplotě 60 °C pevnost v tahu výrazně převyšuje pevnosti ostatních vzorků a dosahuje 79,4 MPa. Za stejné teploty se pevnosti ostatních vzorků pohybují v rozmezí od 21,8 MPa do 38,5 MPa, přičemž nejnižší pevnosti dosahuje vzorek s obsahem 80 % NO 115-TC. Po vypálení vzorků na teplotu 600 °C došlo u většiny vzorků s přidavkem aditiva k nárůstu pevnosti až o 60,58 %. Tento nárůst pevnosti je patrný na obrázku 31 u vzorku 10 % NO 115-TC. K poklesu pevnosti o 12,72 % došlo u 70 % NO 115-TC, zatím co u běžného MDF kompozitu činí pokles pevnosti 47,23 %. Po vystavení vzorků teplotě 1 000 °C je viditelný pokles pevnosti u všech vzorků v porovnání s pevnostmi vytvrzených vzorků. Nejnižší pokles nastal u 70 % NO 115-TC a to o 25,43 %. Nakonec byly vzorky vypáleny na teplotu 1 500 °C, kdy je u většiny vzorků patrný pokles pevnosti při srovnání s pevnostmi při teplotě 60 °C. K nárůstu pevnosti došlo pouze u tří vzorků, přičemž tyto pevnosti nepřevyšují pevnosti při teplotě 600 °C. Nejvyšší pevnost při teplotě 1 500 °C je 50,6 MPa u vzorku 10 % NO 115-TC.

U vzorků byl proměřen i modul pružnosti (obrázek 32), který je u všech vzorků při teplotě 1 500 °C vyšší než u vytvrzených vzorků. Při teplotě 1 500 °C je Youngův modul pružnosti nejvyšší u 10 % NO 115-TC a činí 46,93 GPa.





**Obrázek 31** Pevnost v ohybu připravených kompozitů s náhradou určitého množství cementu SECAR<sup>®</sup> 71 za NO 115-TC před a po vystavení daným teplotám v porovnání s běžným MDF kompozitem

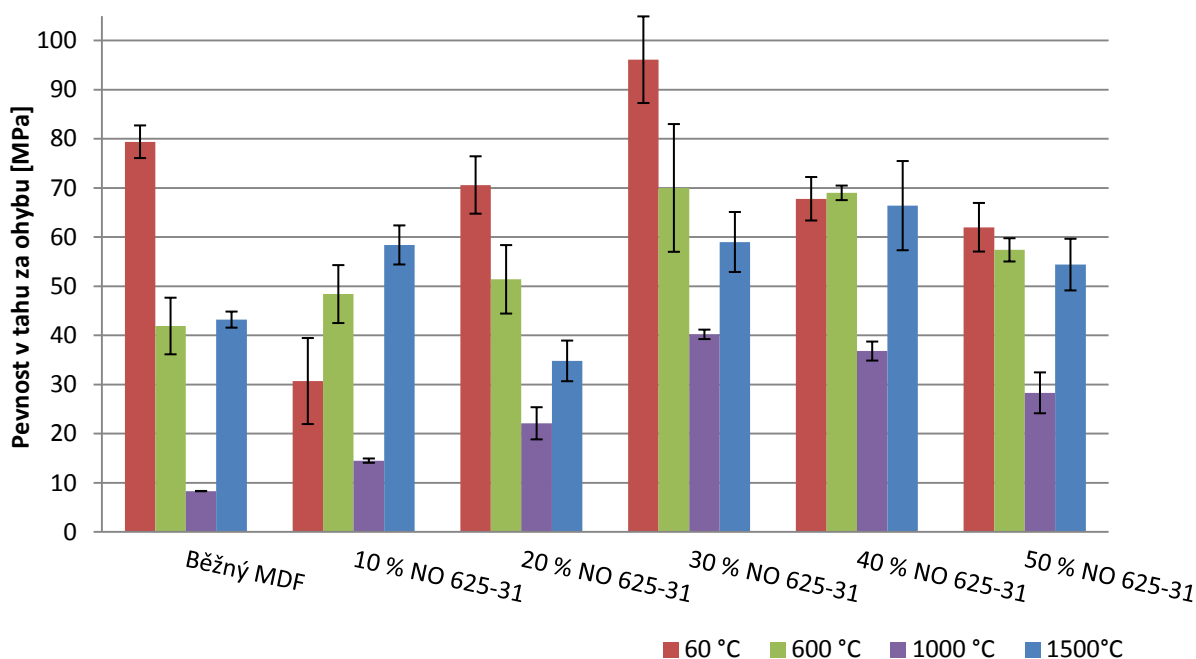


**Obrázek 32** Modul pružnosti připravených kompozitů s náhradou určitého množství cementu SECAR<sup>®</sup> 71 za NO 115-TC před a po vystavení daným teplotám v porovnání s běžným MDF kompozitem

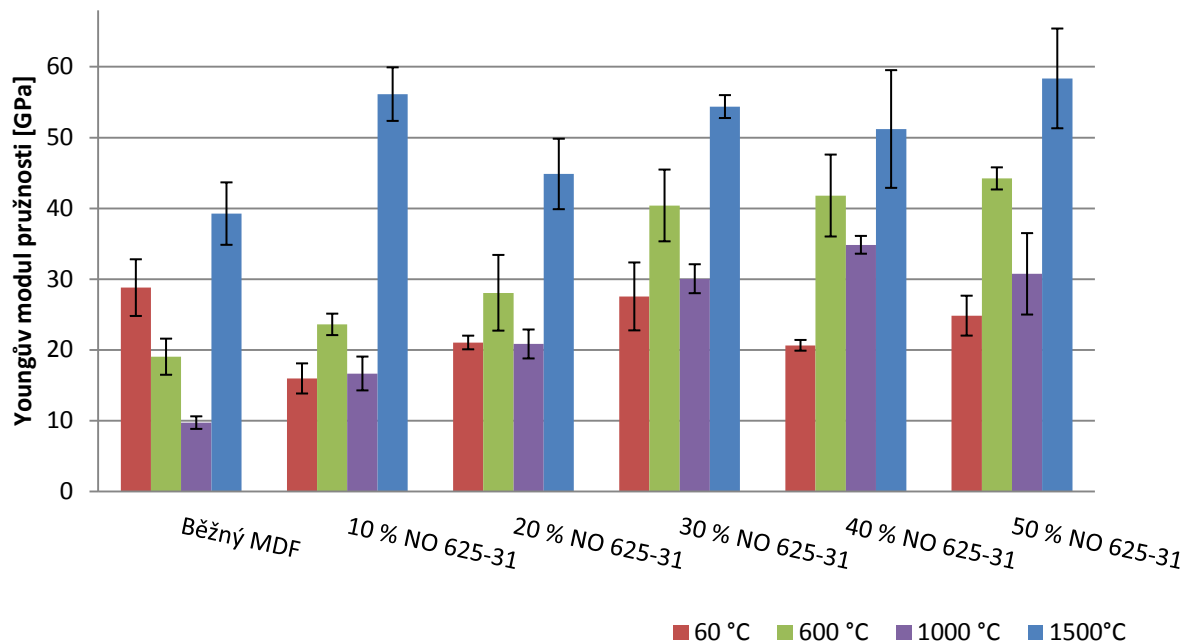
#### 4.2.1.2 Pevnosti MDF kompozitů při užití NO 625–31

Ze získaných výsledků je patrné, že charakter závislosti pevnosti MDF kompozitu na rostoucí teplotě výpalu je jako v předchozím případě proměnná. U vytvrzených vzorků dosahuje nejvyšší pevnosti 30 % NO 625–31 a to 96,1 MPa, zatímco nejnižší pevnost je 30,7 MPa u 10 % NO 625–31. Při teplotě 600 °C dochází u čtyř vzorků k poklesu pevnosti, u zbylých dvou k nárůstu. Po vypálení vzorků na teplotu 1 000 °C dochází k poklesu pevnosti. K největšímu poklesu došlo u běžného MDF kompozitu. Tento pokles činí 89,55 % oproti pevnosti vytvrzeného vzorku. Po vypálení vzorků na teplotu 1 500 °C je u většiny vzorků pozorovatelný pokles pevností v porovnání s pevnostmi vytvrzených vzorků při teplotě 60 °C. U vzorku s obsahem 20 % NO 625–31 je patrný pokles pevnosti o 50,71 % z původní hodnoty. Pouze u vzorku 10 % NO 625–31 došlo při teplotě 1 500 °C k nárůstu pevnosti o 90,23 % oproti pevnosti vytvrzeného vzorku.

Kromě modulu pružnosti běžného MDF při teplotě 60 °C je u ostatních vzorků s NO 625–31 modul pružnosti vyšší a to za všech ostatních teplot (600 °C, 1 000 °C i 1 500 °C). Nejvyšších hodnot je dosaženo při teplotě 1 500 °C.



**Obrázek 33** Pevnost v ohybu připravených kompozitů s náhradou určitého množství cementu SECAR® 71 za NO 625–31 před a po vystavení daným teplotám v porovnání s běžným MDF kompozitem

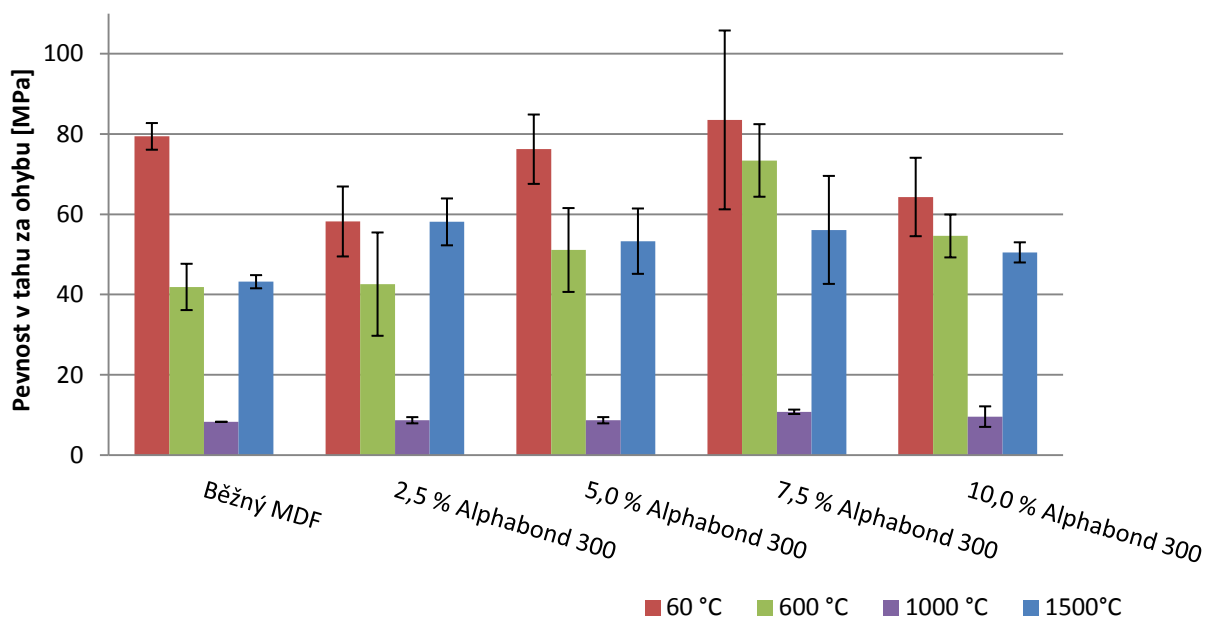


**Obrázek 34** Modul pružnosti připravených kompozitů s náhradou určitého množství cementu SECAR<sup>®</sup> 71 za NO 625–31 před a po vystavení daným teplotám v porovnání s běžným MDF kompozitem

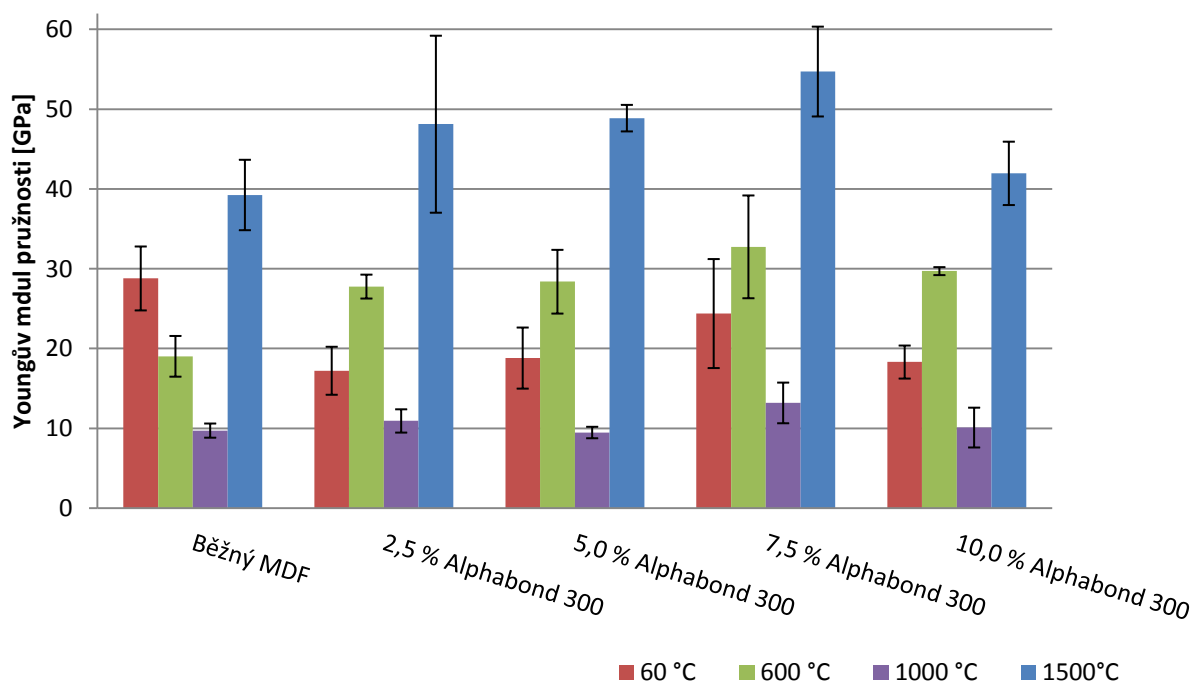
#### 4.2.1.3 Pevnosti MDF kompozitů při užití Alhabondu 300

Ze získaných výsledků vyplývá, že u vzorku s obsahem 7,5 % Alhabondu 300 je při teplotě 60 °C a 600 °C dosaženo nejvyšších pevností (obrázek 35). Při vystavení vzorků teplotě 1 000 °C došlo k výraznému poklesu pevnosti důsledkem rekrystalizace gelové fáze, která je patrná na snímcích z elektronového mikroskopu (obrázek 59) a DTA (obrázek 37). Tato pevnost je u všech vzorků podobná a pohybuje se okolo 10 MPa. V porovnání s pevnostmi získaných při teplotě 60 °C dochází při teplotě 1 500 °C k poklesu pevnosti u všech vzorků. Největší pokles nastal u vzorku běžného MDF kompozitu a to o 45,59 %. U 2,5 % Alhabondu 300 jsou pevnosti při vytvrzení a při vypálení na 1 500 °C téměř totožné.

Modul pružnosti (obrázek 36) je u běžného MDF kompozitu při teplotě 60 °C nejvyšší. U vzorků s obsahem Alhabondu 300 při teplotách 600 °C a 1500 °C jsou moduly pružnosti vyšší než u běžného MDF kompozitu. Při teplotě 1 000 °C jsou moduly pružnosti nejnižší a nedosahují vyšších hodnot než 10,8 GPa. Nejvyšších modulů pružnosti je dosaženo při teplotě 1 500 °C.



**Obrázek 35** Pevnost v ohybu připravených kompozitů s náhradou určitého množství cementu SECAR® 71 za Alhabond 300 před a po vystavení daným teplotám v porovnání s běžným MDF kompozitem



**Obrázek 36** Modul pružnosti připravených kompozitů s náhradou určitého množství cementu SECAR® 71 za Alhabond 300 před a po vystavení daným teplotám v porovnání s běžným MDF kompozitem

#### 4.2.2 Termické analýzy (TG – DTA)

Určení jednotlivých dějů probíhajících při zahřívání MDF kompozitu je poměrně komplikované, jelikož současně probíhá několik procesů. Záleží na složení MDF kompozitu, kdy vedle sebe může probíhat oxidace polymeru a dehydratace produktů vzniklých při hydrataci hlinitanového cementu. Byly změřeny teplotní průběhy u vzorků s 30 % NO 625–31, 7,5 % Alfabond 300 a běžného MDF kompozitu. Na obrázku 37 jsou výsledky z TG – DTA analýzy všech vzorků. Jsou zde vyobrazeny tři křivky rozdílné barvy, které znázorňují tepelný tok (modrá křivka), hmotnostní úbytek (zelená křivka) a jeho derivaci (hnědá křivka).

K DTA a TG – křivce byla přidána derivace TG – křivky podle teploty, která přesněji určuje maxima odehrávajících se procesů. Plnou čarou je zde znázorněn vzorek 30 % NO 625–31, čárkovaně 7,5 % Alfabond 300 a přerušovaně je vyobrazen vzorek běžného MDF kompozitu. I přes to, že se užitá kompozity od sebe odlišují, hodnoty maxim a minim znázorněné v grafu (obrázek 37) jsou si hodně blízké.

**Tabulka 11** Vzorky použité pro TG – DTA analýzu, teploty výskytu jednotlivých maxim v TG – křivce a úbytek hmotnosti

	1. maximum	2. maximum	3. maximum	4. maximum	Úbytek hmotnosti
Běžný MDF	80 °C	240 °C	330 °C	900 °C	0,8510 %
30 % NO 625-31	65 °C	220 °C	330 °C	900 °C	0,5831 %
7,5 % Alfabond 300	60 °C	230 °C	340 °C	870 °C	0,3141 %

Na derivované TG – křivce podle teploty (hnědá křivka) jsou u běžného MDF kompozitu (přerušovaně zobrazeno) patrná čtyři maxima při teplotách 80 °C, 240 °C, 330 °C a 900 °C. Tato maxima představují čtyři hmotnostní úbytky, při kterých dochází k chemickým změnám.

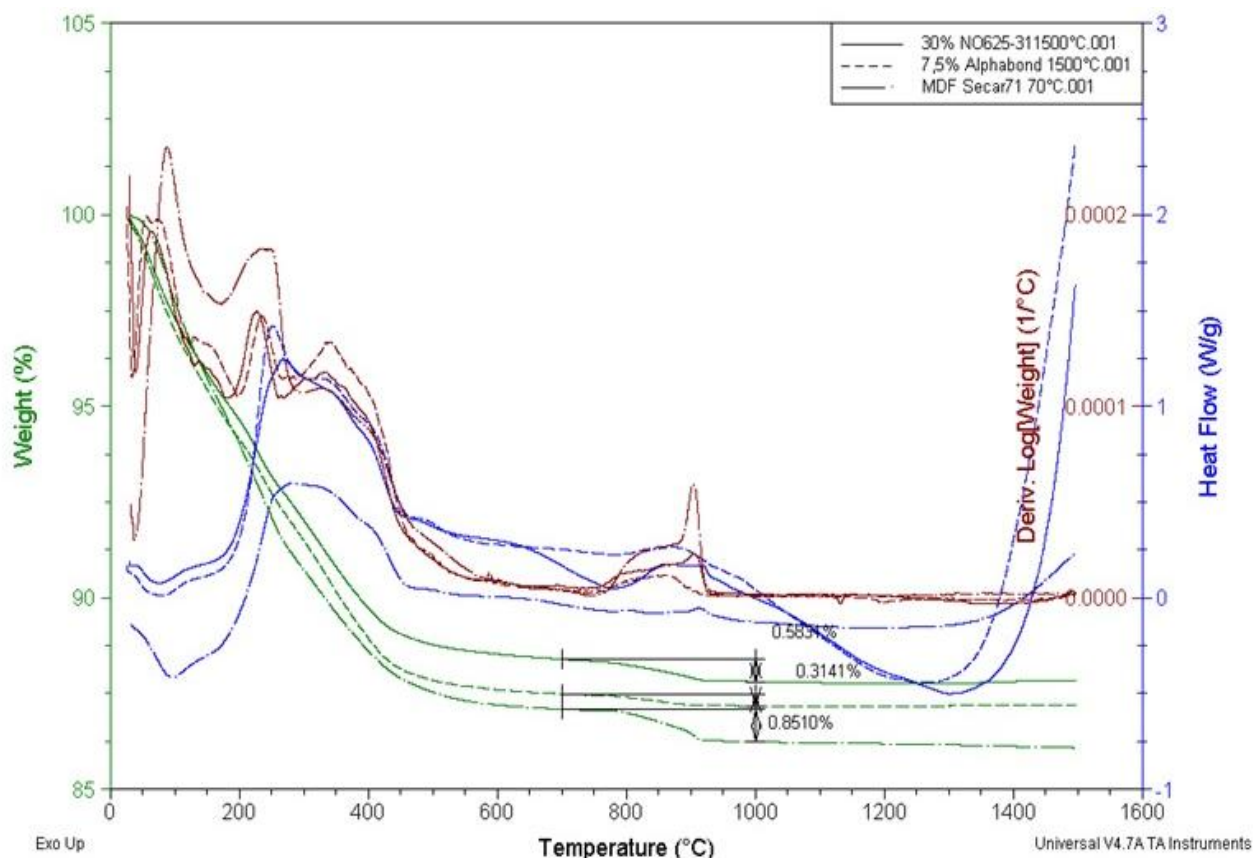
Počáteční pokles hmotnosti na TG – křivce do teploty 80 °C je spojen s endotermickým uvolňováním fyzikálně vázané vody. Do teploty 170 °C je hmotnostní úbytek spojen pouze s eliminací vody ve vzorku. U dalších dvou vzorků je počáteční maximum při nižší teplotě (tabulka 11), znázorňující teploty maxim u jednotlivých vzorků. Největší hmotnostní úbytek je patrný u vzorku běžného MDF kompozitu.

Po dehydrataci následuje exotermní děj při teplotě 200 °C, který je spojený s úbytkem hmotnosti. Tento úbytek je způsoben degradací a oxidací polymeru. U ostatních vzorků dochází k exotermnímu ději dříve, při teplotách 220 °C u 7,5 % Alfabond 300 a při teplotě 210 °C u 30 % NO 625–31.

Následuje oblast endotermního uvolňování chemicky vázané vody. Tento jev je patrný při teplotě 280 °C, kdy dochází k dehydrataci a dehydroxylaci hydrátů hlinitanového cementu.

Oxidace polymeru začíná při teplotě 200 °C, přičemž dochází k postupné degradaci polymerního řetězce. Tento jev je doprovázen vývojem plynu, především oxidu uhličitého (CO<sub>2</sub>). Ukončení procesu je patrné při teplotě 640 °C, přičemž tato teplota je shodná pro všechny tři zkoumané vzorky [18].

Úbytek hmotnosti, který provází exotermní pík při teplotě 900 °C, je důsledek odchodu reziduálních hydroxylových skupiny v průběhu krystalizace gelové fáze. Probíhající procesy mají za následek úbytek hmotnosti, který je u běžného MDF kompozitu přibližně o 0,85 %. Vzorek 30 % NO 625-31 má maximum shodné s běžným MDF kompozitem. Rozdílný je úbytek hmotnosti, který činí 0,58 %. U vzorku s obsahem 7,5 % Alphabond 300 nastává maximum při teplotě 870 °C, které je doprovázeno nejmenším poklesem hmotnosti přibližně o 0,31 %.



**Obrázek 37** TG – DTA analýza třech kompozitů: běžného MDF, 30 % NO 625–31 a 7,5 % Alphabondu 300

Působením probíhajících procesů se mění i pevnosti vzorků v závislosti na teplotě. Pevnosti jednotlivých vzorků jsou graficky reprezentovány v části 4.2.1.

Pokud by vzorky byly vystaveny teplotě do 280 °C, lze předpokládat, že by výsledné pevnosti byly nízké, díky probíhající dehydrataci fyzikálně i chemicky vázané vody a začínající degradaci polymerní matrice. Degradace polymerního řetězce se vyskytuje v rozmezí teplot od 200 °C do 640 °C a je doprovázená vývojem oxidu uhličitého. Vlivem těchto procesů by u vzorků vypálených při teplotě 600 °C mělo dojít k poklesu pevnosti oproti vzorkům vytvrzeným. U poloviny vzorků je ovšem patrný jev opačný, tedy nárůst pevnosti při vypálení na teplotu 600 °C. To může být způsobeno přidávkou aditiv. Při teplotě (1 000 °C) se ještě výrazným způsobem neprojevuje keramická vazba materiálem (obrázek 38 v části 4.2.3), což se projeví i na nízkých pevnostech.

Při teplotách nad 1 200 °C dochází podle výsledků ze žárového mikroskopu (4.2.3) ke slinování, zpevnění struktury a opětovnému navýšení pevností.

### 4.2.3 Žárový mikroskop

Z určitého počtu fotek, které byly pořízeny u každého vzorku, byly vybrány ty, které reprezentují počáteční stav vzorku, počátek slinování vzorku a jeho konečný stav. Byly proměřeny čtyři vzorky: 10 % NO 115-TC, 30 NO 115-TC, 30 % NO 625-31 a 7,5 % Alphabond 300, které byly vytvrzeny při 60 °C.

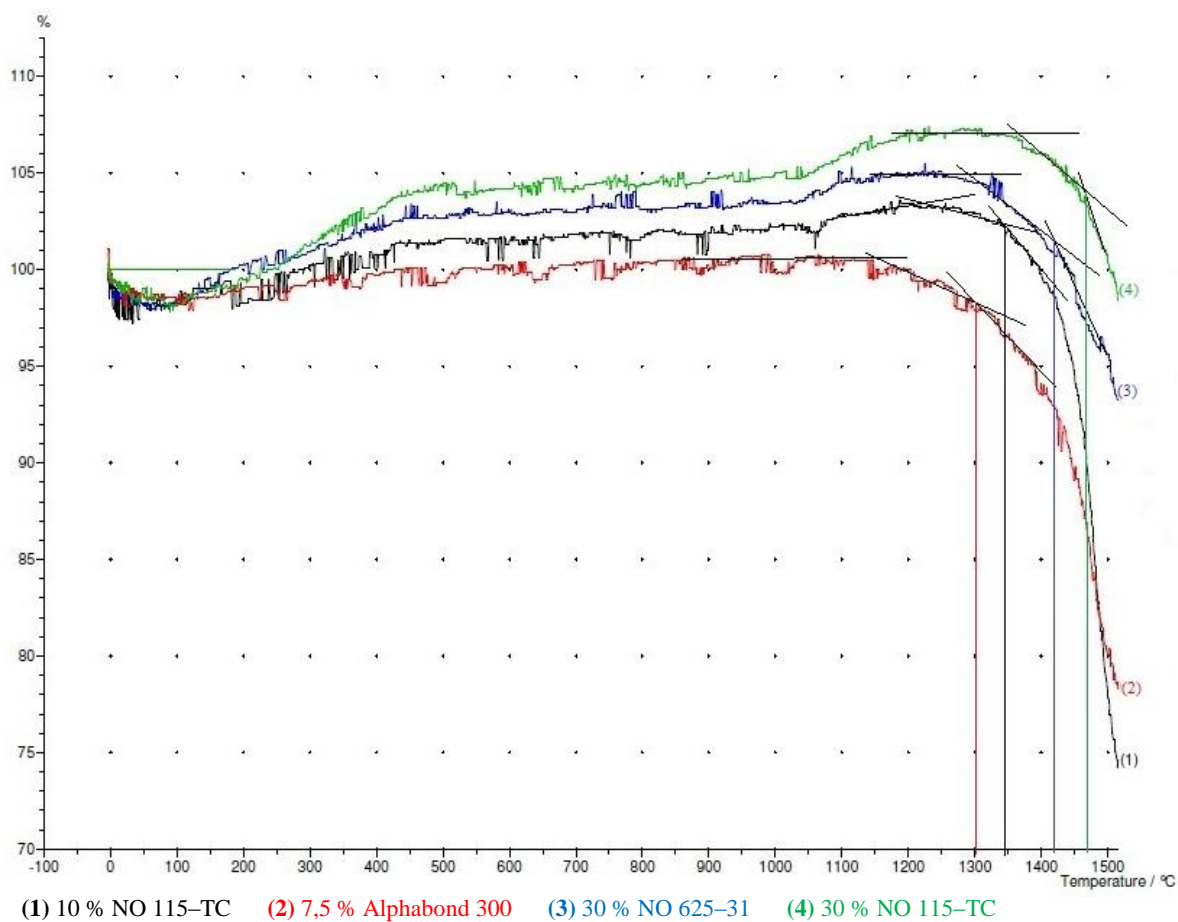
Teplota slinutí nastává, jestliže dojde ke změně plochy vzorku (jeho výšky) oproti počátečnímu stavu, přičemž tato změna nesmí překročit 5 % z počáteční výšky vzorku. Teplota slinutí byla určena graficky pomocí tečen, což je zobrazeno na obrázku 38. Pomocí jednotlivých křivek v níže uvedeném grafu je zřejmé, že teplota slinutí roste s přibývajícím množstvím použitého aditiva (a tím i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v materiálu), přičemž záleží i na typu přidávaného aditiva.

Na snímcích (obrázky 39–42) jsou zachyceny počáteční stavy jednotlivých vzorků, stavy konečné za teploty 1 500 °C a stavy, jejichž teplota je nejbližší k teplotě slinutí určené graficky. Společně s teplotami jsou u snímků zapsány i procentuální plochy vzorků – plocha počáteční a konečná. Plocha u teploty, která byla nejvíce podobná teplotě slinutí zjištěné grafickou metodou, nemohla být zapsána, jelikož její hodnota není známa.

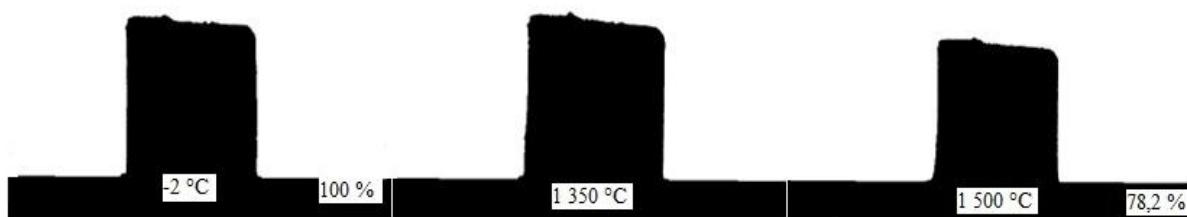
Vlivem slinování částic dochází ke změně mikrostruktury kompozitu a vzniku keramické vazby. Vznik keramické vazby je nejvíce patrný na obrázku 57 v kapitole 4.3.1.2. Díky vzniku této struktury dosahuje materiál vysokých pevností po vypálení na 1 500 °C (pevnosti jsou uvedeny v kapitole 4.2.1).

**Tabulka 12** Vzorky a jejich teploty slinutí určené graficky pomocí tečen

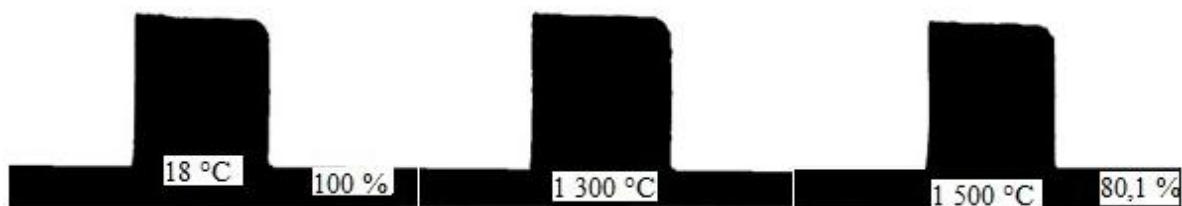
Vzorek	Přibližná teplota slinutí
7,5 % Alphabond 300	1 300 °C
10 % NO 115-TC	1 345 °C
30 % NO 625-31	1 420 °C
30 % NO 115-TC	1 470 °C



**Obrázek 38** Graf závislosti změny plochy vzorku na teplotě a určení teploty slinutí pomocí tečen

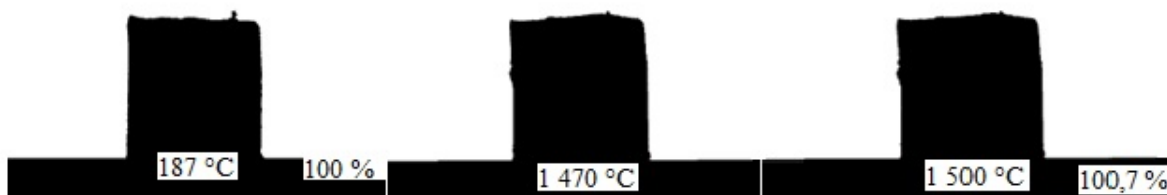


**Obrázek 39** 10 % NO 115-TC s procentuálním vyjádřením povrchu tělesa a s příslušnou teplotou

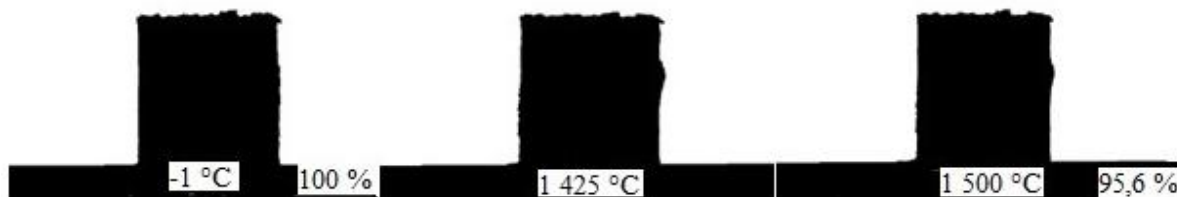


**Obrázek 40** 7,5 % Alhabond 300 s procentuálním vyjádřením povrchu tělesa a s příslušnou teplotou





**Obrázek 41** 30 % NO 115–TC s procentuálním vyjádřením povrchu tělesa a s příslušnou teplotou



**Obrázek 42** 30 % NO 625–31 s procentuálním vyjádřením povrchu tělesa a s příslušnou teplotou

Ze snímků je patrné, že kromě vzorku obsahujícího 30 % NO 115–TC, došlo vždy ke zmenšení povrchu. U tohoto vzorku došlo k mírné expanzi celkového povrchu, což je patrné i z křivky zobrazené na obrázku 38.

#### 4.2.4 XRD analýza

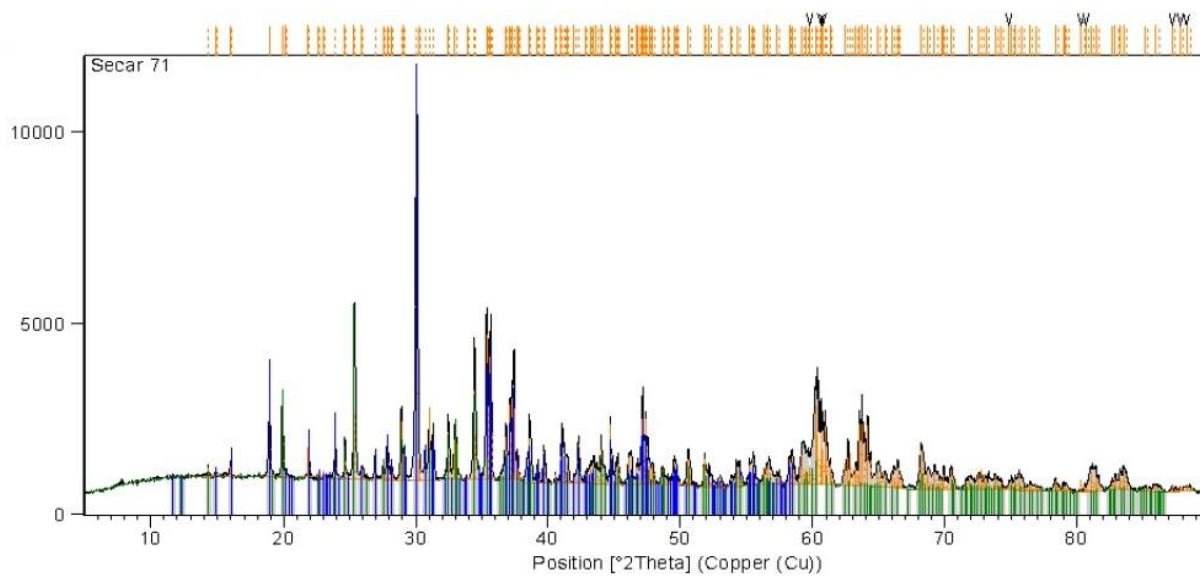
Spektra krystalických látek byla naměřena při laboratorní teplotě a bylo vyhodnoceno zastoupení jednotlivých složek ve vzorcích, které je uvedeno v tabulce 13.

**Tabulka 13** Zastoupení krystalických fází u měřených látek

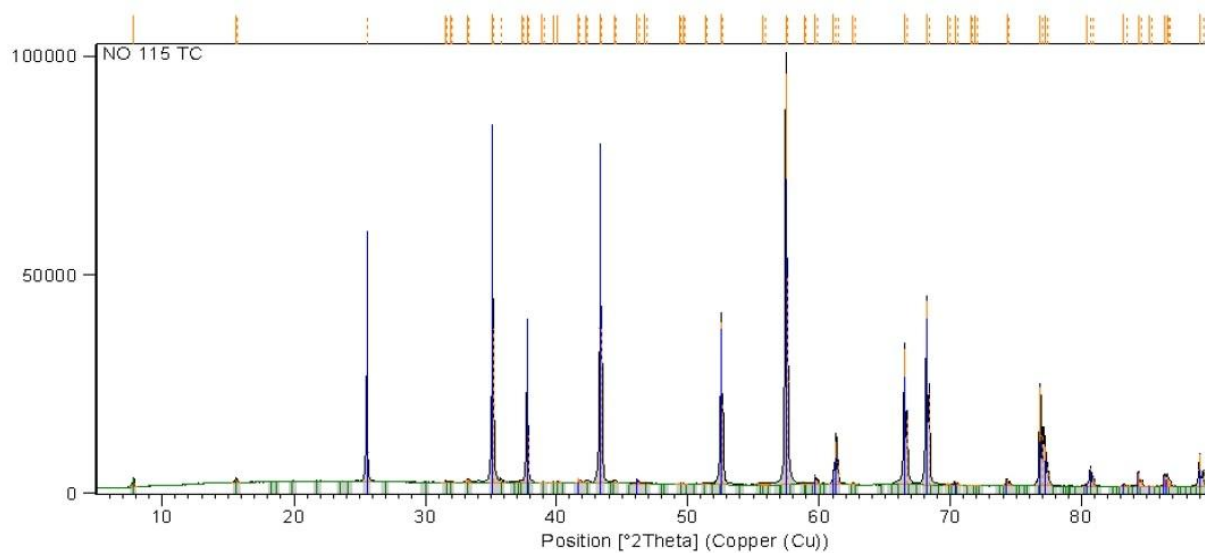
	Krystalická fáze	Zastoupení [%]
SECAR <sup>®</sup> 71	CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	81
	CaO·2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19
NO 115–TC	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99
	Na <sub>2</sub> O(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>11</sub>	1
NO 625–31	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99
	Na <sub>2</sub> O(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>11</sub>	1
Alphabond 300	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0
	AlO(OH)	0

Hlinitanový cement SECAR<sup>®</sup> 71 podle naměřeného spektra obsahuje 81 % CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 19 % CaO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, přičemž obě látky mají monoklinickou strukturu.

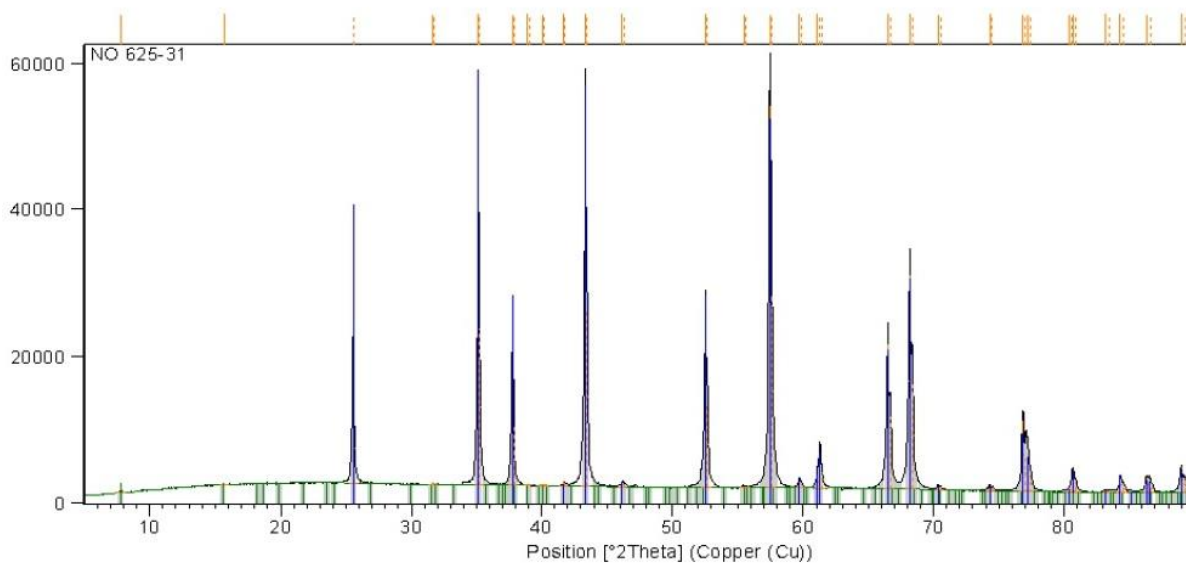
Žáruvzdorná aditiva NO 115–TC a NO 625–31 mají téměř totožné krystalické složení i zastoupení látek, čemuž odpovídají i níže uvedené difraktogramy. Umístění jednotlivých píků v difraktogramu jsou přibližně totožná, odlišují se ovšem ve velikosti. U Alphabondu 300 nelze jednoznačně určit zastoupení jednotlivých složek. Jedná se o látku amorfní, která neobsahuje krystalické fáze, které by bylo možné pomocí XRD analýzy identifikovat a znázornit pomocí jednotlivých píků.



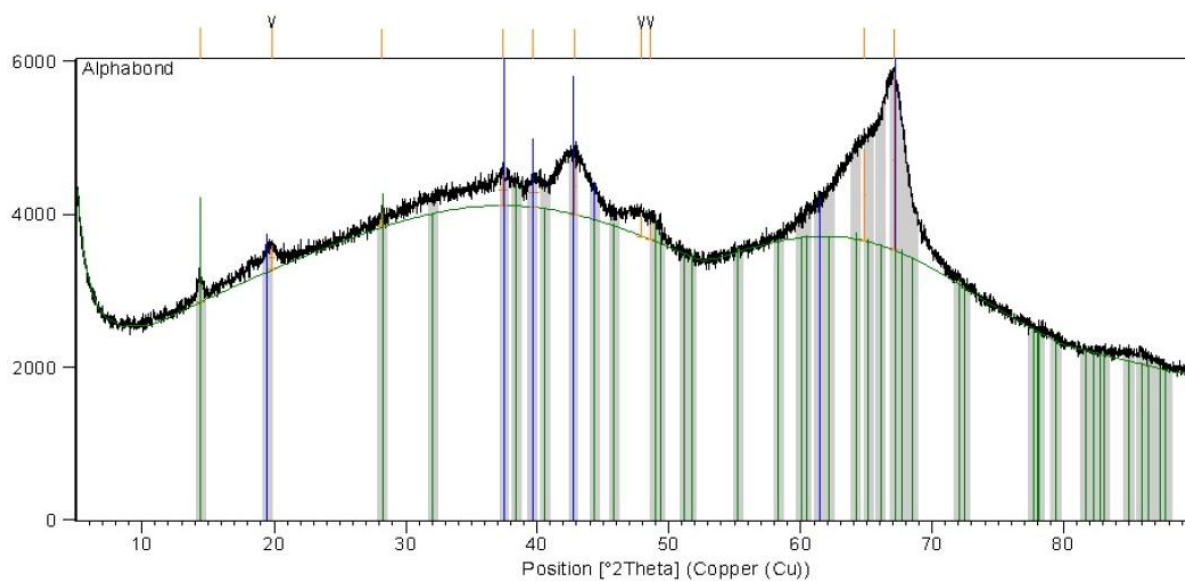
**Obrázek 43** Difraktogram hlinitanového cementu SECAR<sup>®</sup> 71



**Obrázek 44** Difraktogram NO 115-TC

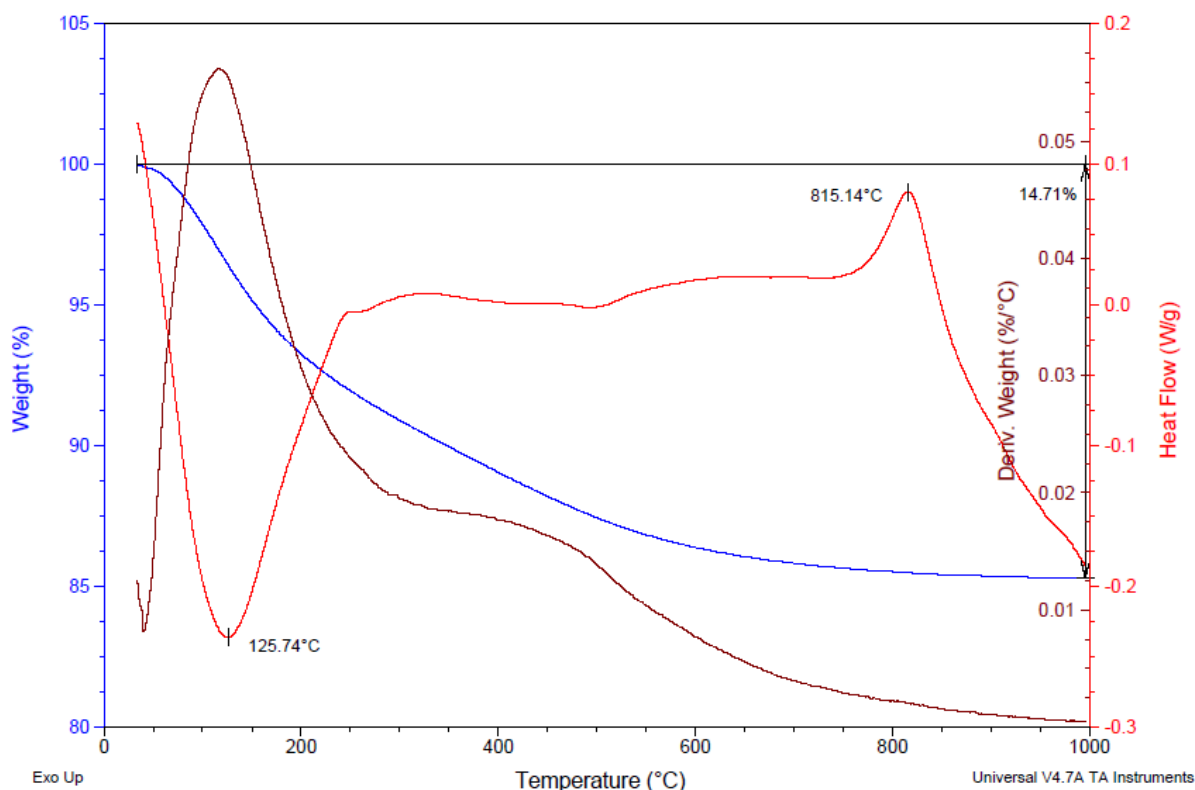


**Obrázek 45** Difraktogram NO 625–31



**Obrázek 46** Difraktogram Alphasbond 300

Kvůli amorfnímu charakteru Alphasbondu 300 byla provedena i TG – DTA analýza (obrázek 47), kterou byl zjištěn celkový hmotnostní úbytek a byla vypočítána čistota použitého Alphasbondu 300.



**Obrázek 47** TG – DTA křivka čistého Al(OH)<sub>3</sub>

Na obrázku 47 jsou vyobrazeny tři křivky znázorňující hmotnostní úbytek a derivaci této křivky (modrá a hnědá křivka) a tepelný tok (červená křivka). Jelikož je Al(OH)<sub>3</sub> látka amorfní, nedochází k ostré dehydroxylaci na úzkém teplotním rozmezí. K dehydroxylaci dochází postupně, jelikož se v amorfních látkách vyskytují vazby s různou vazebnou silou. Při teplotě 815 °C je patrný exotermní pík znázorňující krystalizaci  $\alpha$ -korundu.

Z křivky vyjadřující hmotnostní úbytek (modrá křivka) je zřejmé, že se zvyšující se teplotou v závislosti na čase se hmotnost stále snižuje. Celkový naměřený hmotnostní úbytek je 14,71 hmot. %, přičemž tato hodnota se od teoretického hmotnostního úbytku významně neliší. Teoretický hmotnostní úbytek byl vypočítán podle rovnice 4.1 na 15,02 hmot. %. Čistota používaného Al(OH)<sub>3</sub> je 99,66 %.



$$w = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{2 \cdot \text{AlO(OH)}} \cdot 100 \Rightarrow w = \frac{101,9613}{2 \cdot 59,9883} \cdot 100 \Rightarrow w = 84,98 \text{ hmot. \%}$$

$$\text{hmotnostní schodek} : 100,00 \text{ hm. \%} - 84,98 \text{ hm. \%} = \underline{15,02 \text{ hmot. \%}}$$

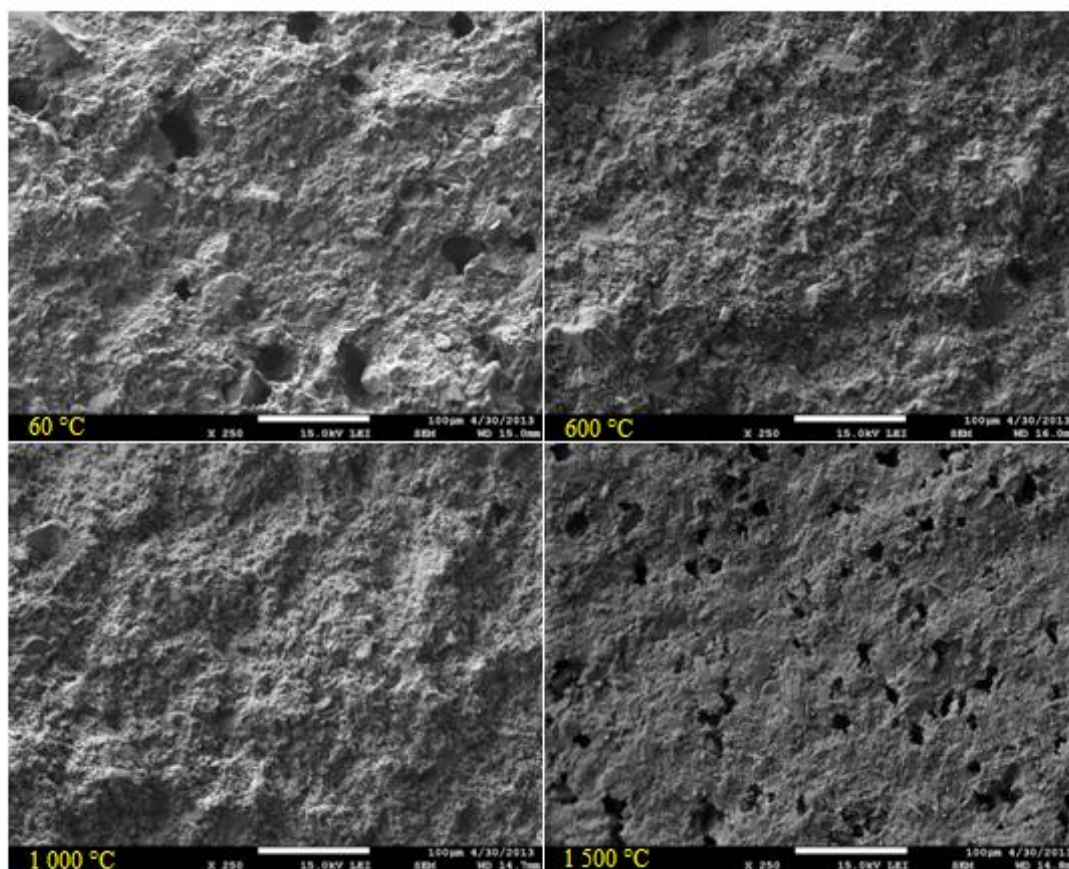
### 4.3 Mikroskopické zkoumání struktury MDF kompozitů

#### 4.3.1 Lomové plochy MDF kompozitů

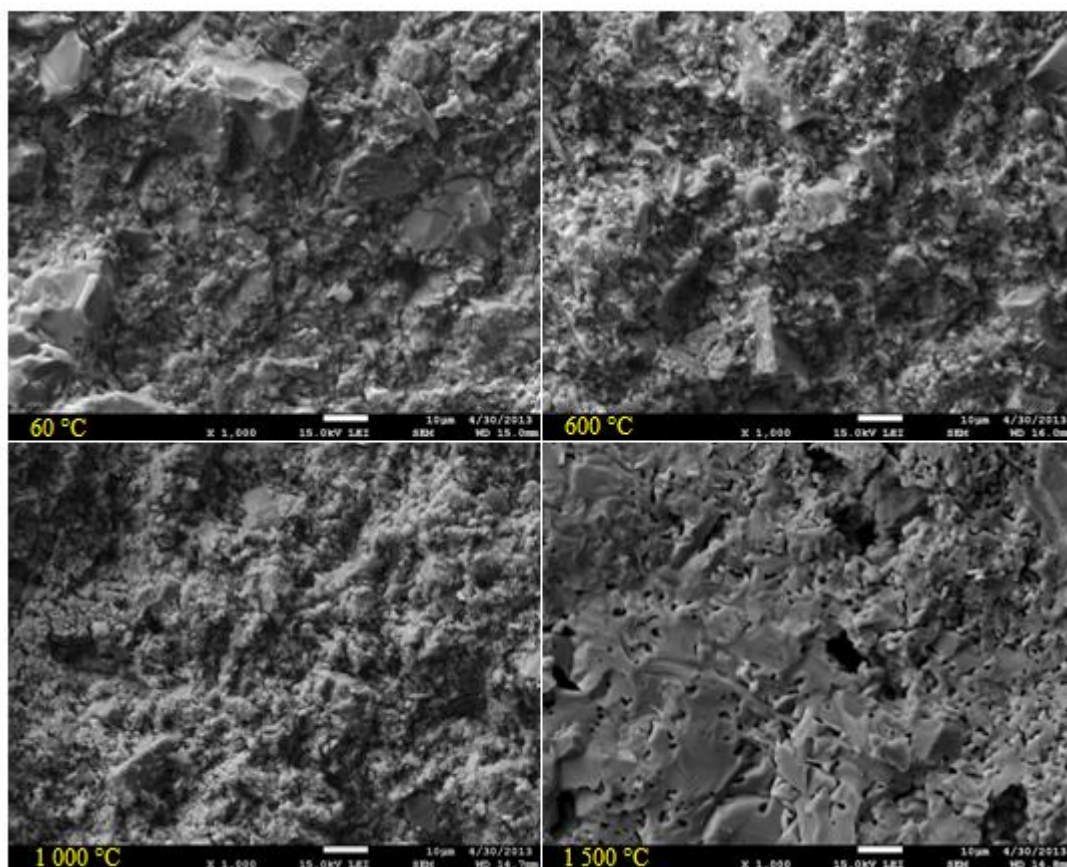
Pro pozorování lomových ploch byly použity vzorky s obsahem 30 % NO 625–31 a 7,5 % Alfabond 300 za všech teplot, kterým byly vzorky vystaveny (60 °C, 600 °C, 1000 °C a 1500 °C).

##### 4.3.1.1 Lomové plochy MDF kompozitu s 30 % NO 625–31

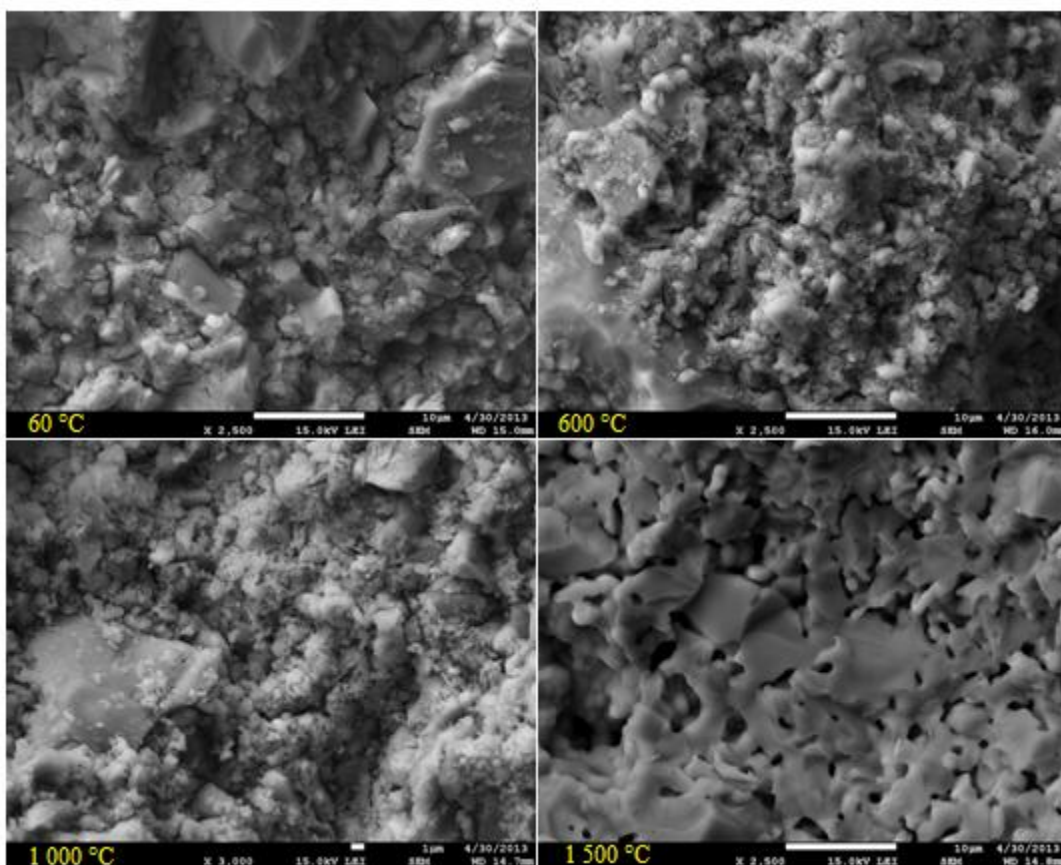
Na snímcích je možné pozorovat změnu struktury vzorku za různých teplot a při různém zvětšení.



*Obrázek 48 Lomové plochy 30 % NO 625–31 za různých teplot při zvětšení 250×*

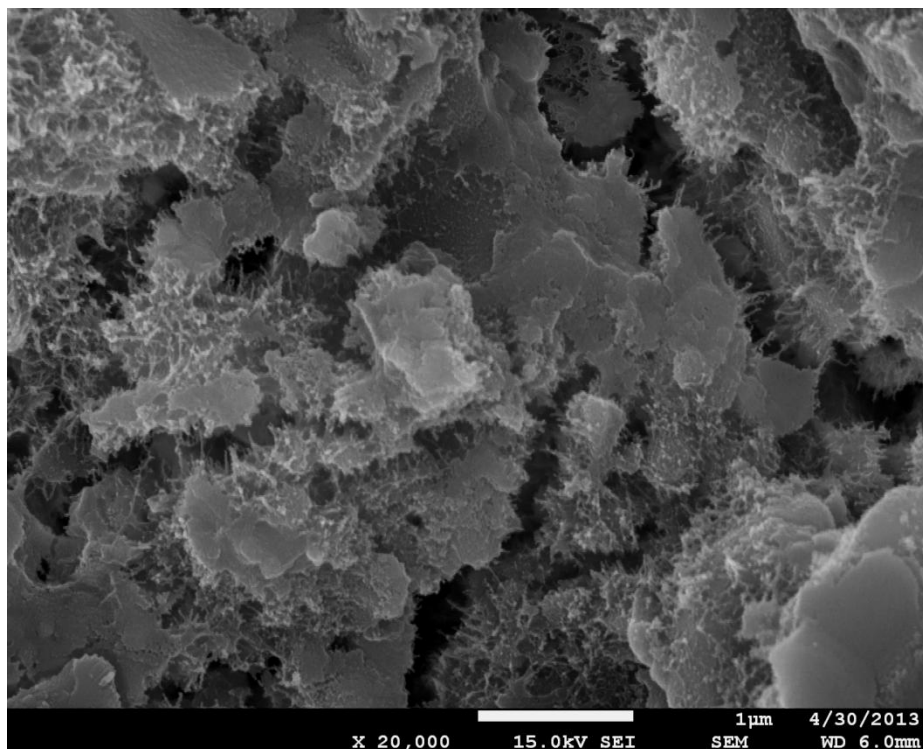


*Obrázek 49 Lomové plochy 30 % NO 625–31 za různých teplot při zvětšení 1 000×*



*Obrázek 50 Lomové plochy 30 % NO 625–31 za různých teplot při zvětšení 2 500×  
(jen vzorek C je při zvětšení 3 000×)*

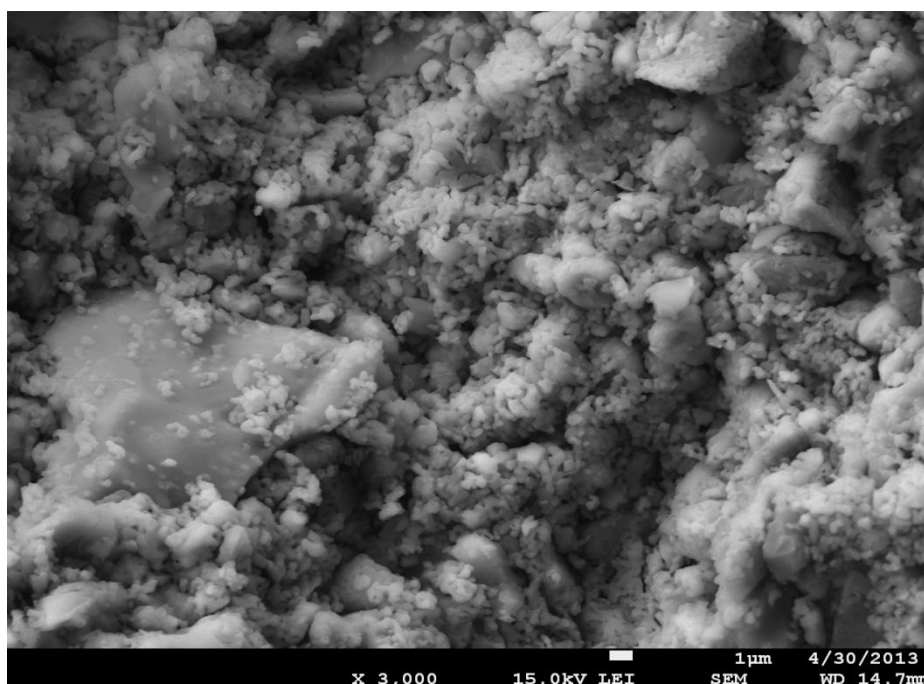
Při zvětšení 250× (obrázek 48) jsou u struktur při teplotě 60 °C a 1 500 °C patrné hrubé póry, které oslabují celkovou strukturu kompozitu. Při větším zvětšení nevypáleného vzorku již nejsou patrné defekty, ale jsou však viditelná nezhydratovaná cementová zrna, která jsou zakotvena v polymerní matrici. Cementová zrna nejsou příliš patrná na vzorcích při teplotě 1 500 °C, kde už dochází ke slinování částic. Na ostatních vzorcích jsou patrné produkty hydratace, které mohou obsahovat i množství aditiva NO 625-31, kterým byla část hlinitanového cementu nahrazena. Tento jehličkovitý gel vyplňuje prostor mezi cementovými zrny, což je možné pozorovat na obrázku 51. Jsou zde patrná vlákna, která prostupují celou strukturou. Délka vláken se pohybuje v řádu 0,1 μm.



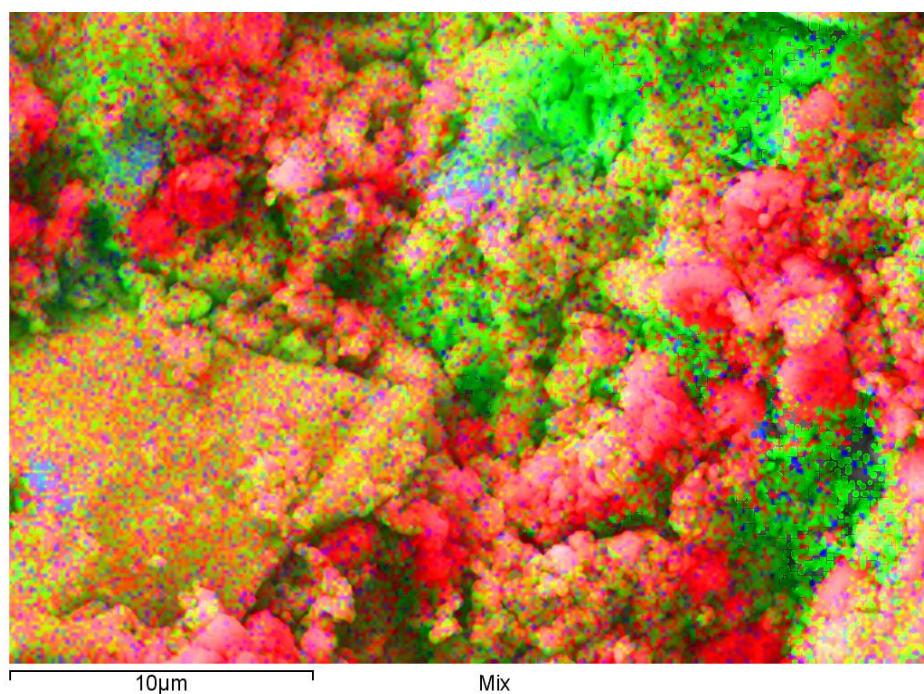
**Obrázek 51** Lomová plocha 30 % NO 625–31 při teplotě 600 °C při zvětšení 20 000×

U vzorku s obsahem 30 % NO 625–31 za teploty 1 000 °C bylo provedeno i mapování povrchu vzorku pomocí EDS analýzy.

Na obrázcích 52 a 53 jsou patrné drobné částice obklopující nezhydratovaná cementová zrna. Tyto drobné částice jsou tvořeny přidaným aditivem NO 625–31, které se z 99,7 % skládá z  $Al_2O_3$ . Oblasti s vysokým výskytem přidaného aditiva jsou na obrázku 53 znázorněny červenou barvou, což odpovídá vysokému výskytu hliníku. Cementová zrna obsahují hliník společně s vápníkem, čemuž odpovídá i barevné zobrazení zrn. V malé míře je zde zastoupen i křemík, který je znázorněn modrou barvou.

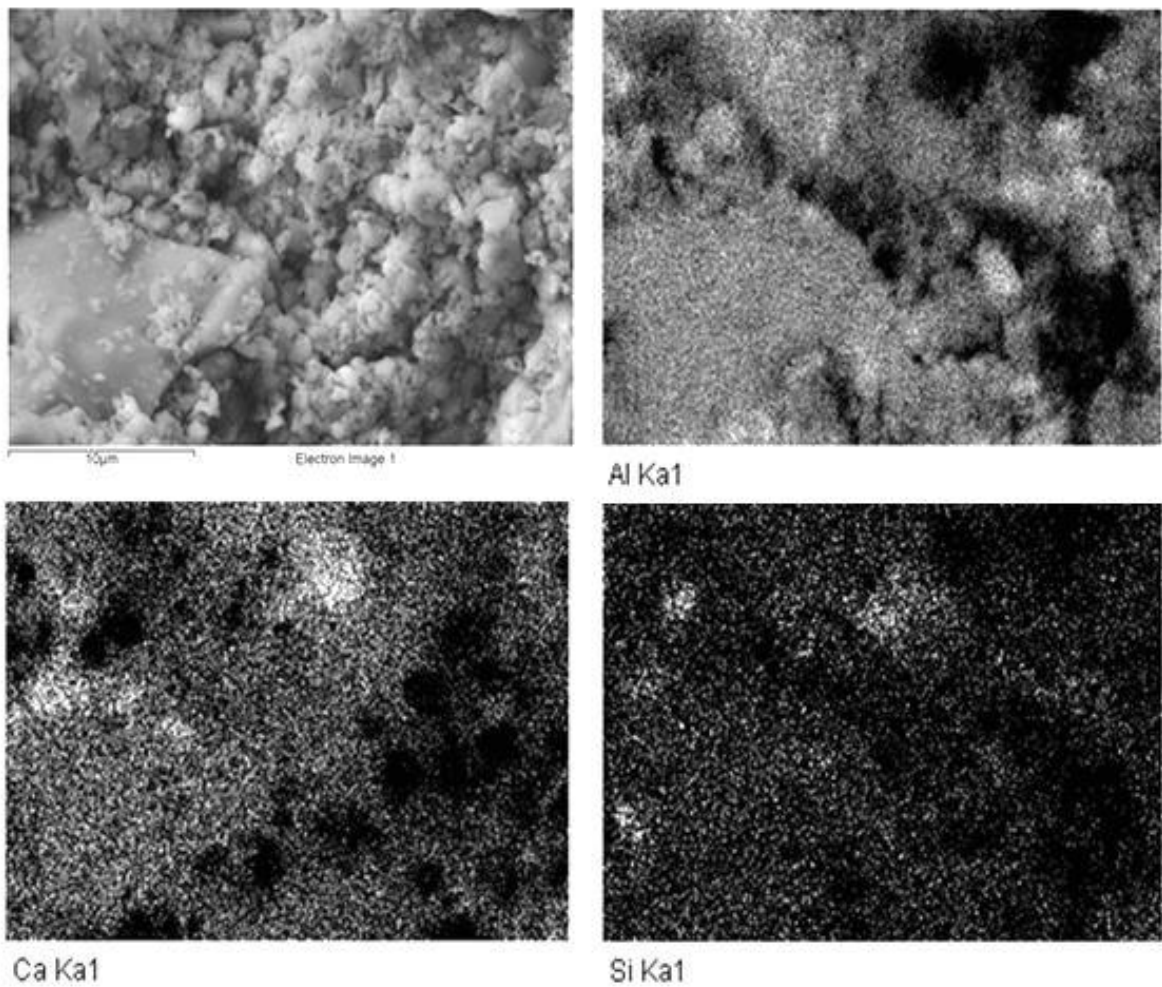


**Obrázek 52** Lomová plocha vzorku s 30 % NO 625–31 při teplotě 1 000 °C a při zvětšení 3 000×



**Obrázek 53** Mapa zastoupení prvků ve struktuře 30 % NO 625–31. Barvy znázorňují oblasti, ve kterých se vyskytuje množství následujících prvků:  
Ca – zelená, Al – červená, Si – modrá

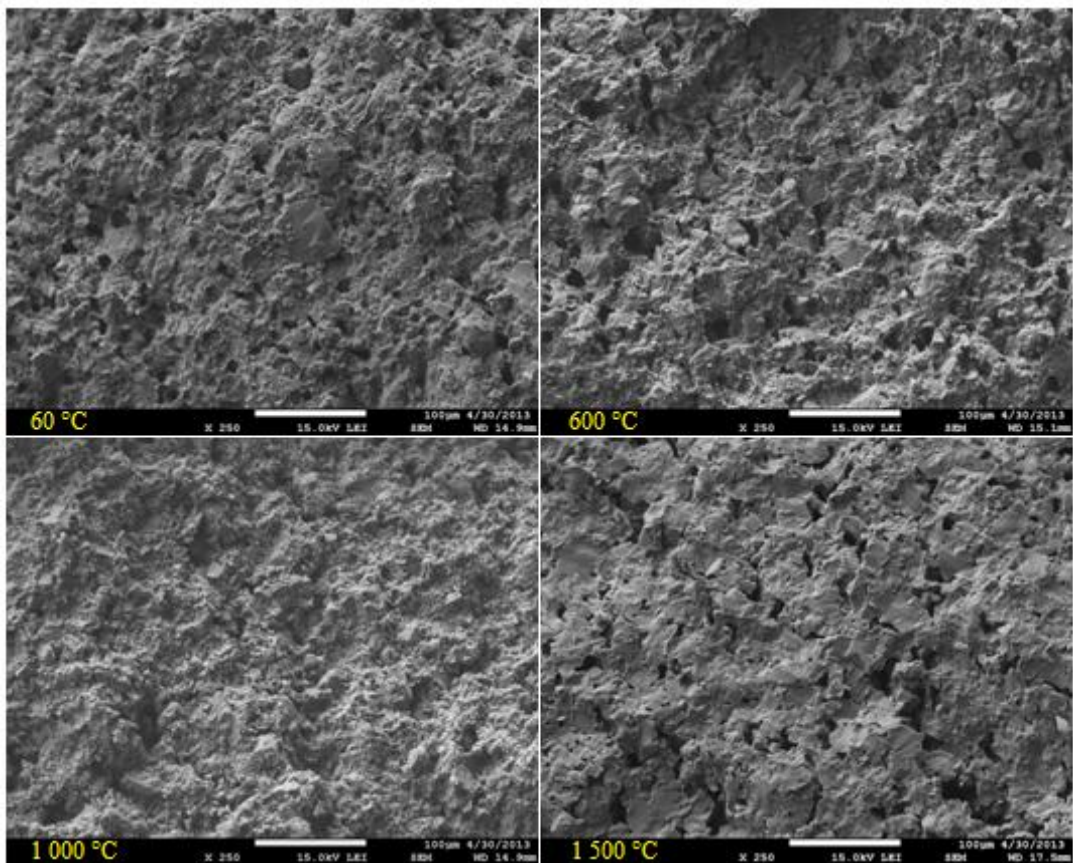




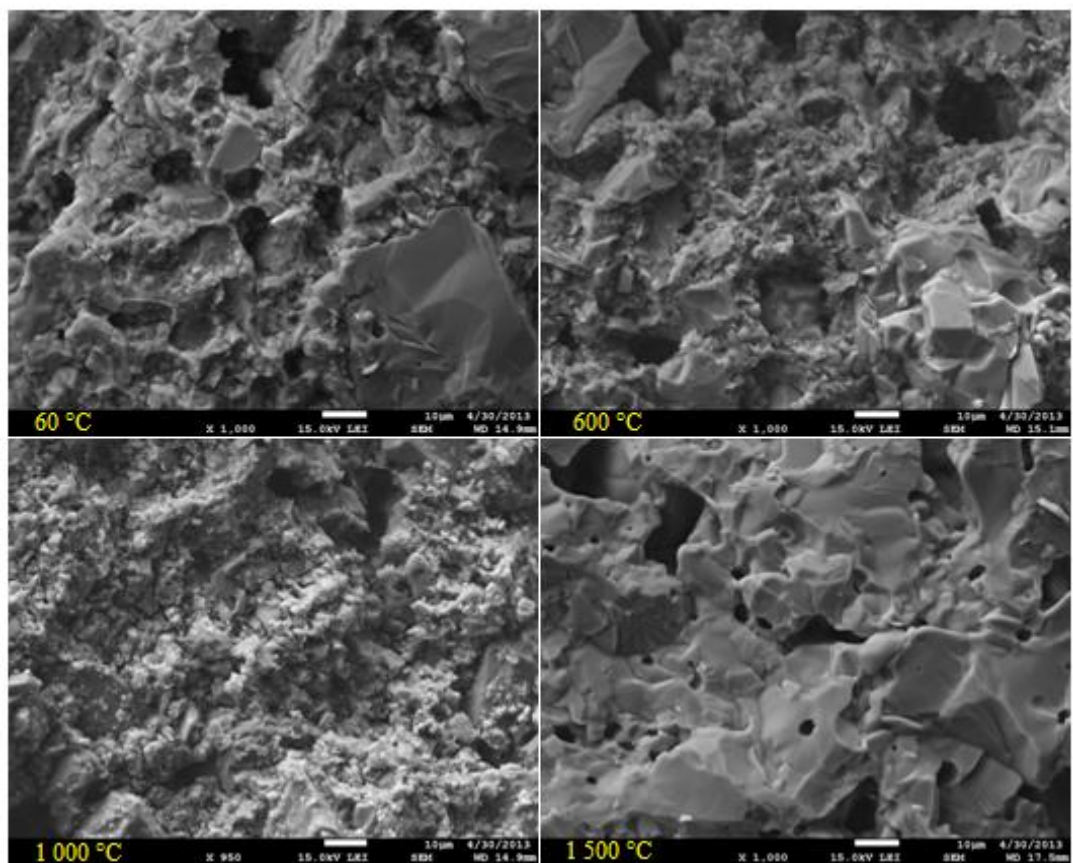
**Obrázek 54** Mapování lomové plochy pomocí EDS analýzy. Oblasti s výskytem Al (nahore vpravo), Ca (dole vlevo) a Si (dole vpravo)

#### 4.3.1.2 Lomové plochy MDF kompozitu s 7,5 % Alphabond 300

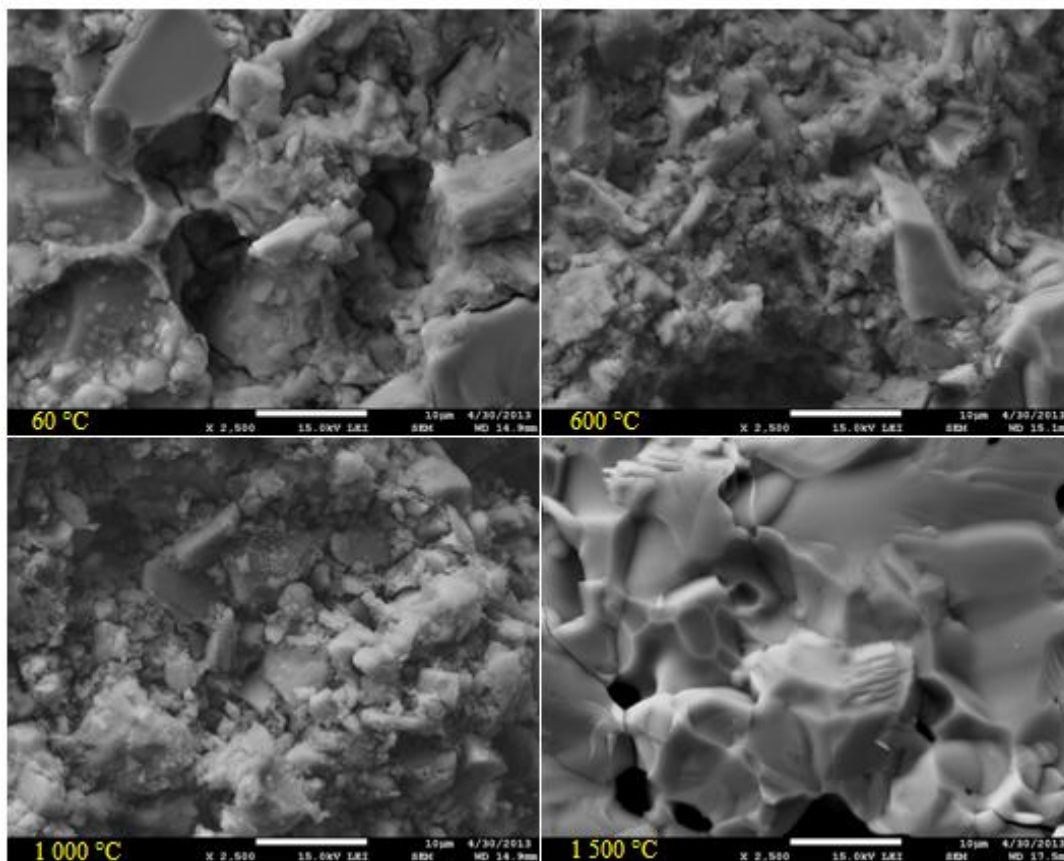
Na snímcích je možné pozorovat změnu struktury vzorku za různých teplot a při různém zvětšení.



*Obrázek 55 Lomová plocha 7,5 % Alphabundu za různých teplot při zvětšení 250×*

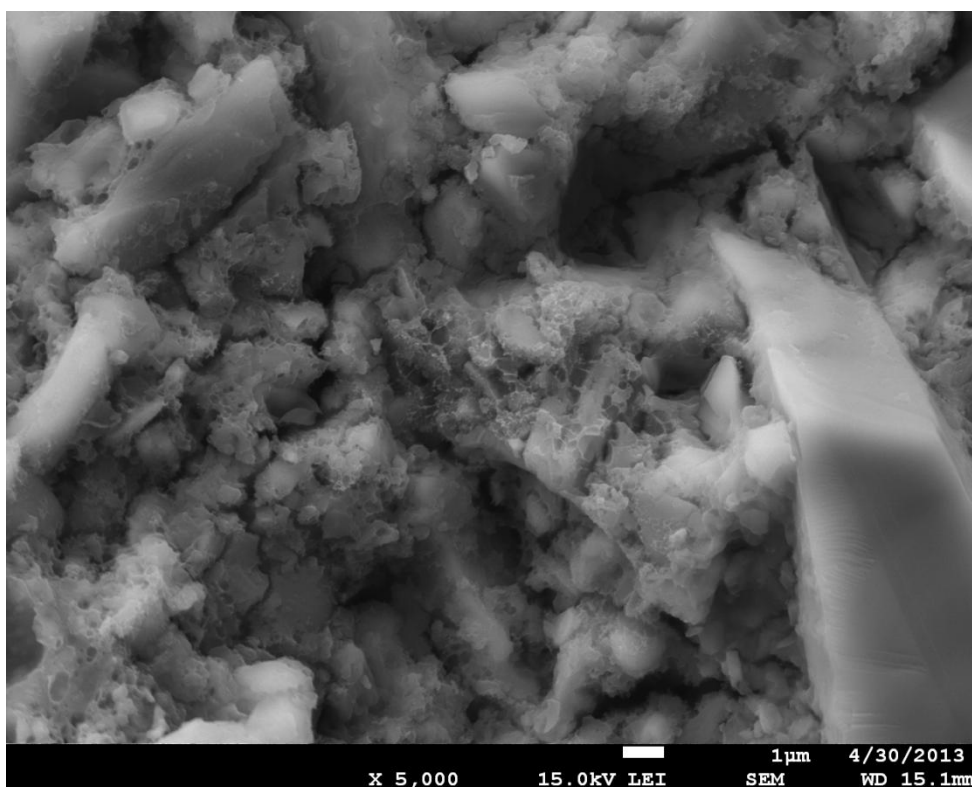


*Obrázek 56 Lomová plocha 7,5 % Alphabundu za různých teplot při zvětšení 1 000× (jen vzorek C je při zvětšení 950×)*

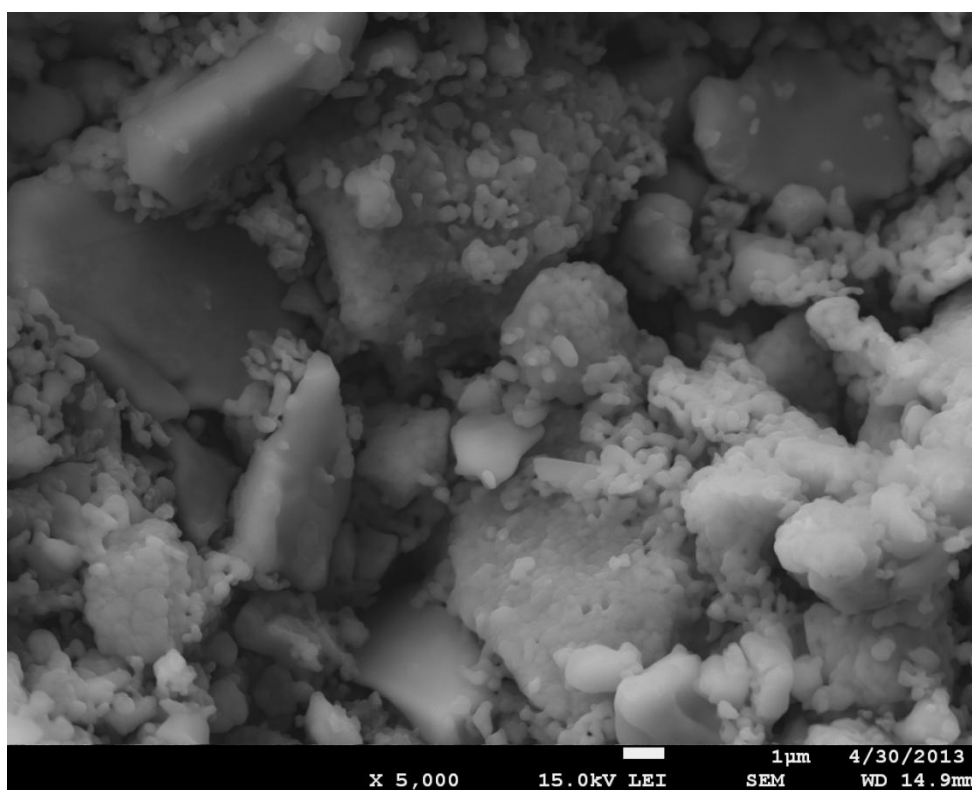


**Obrázek 57** Lomová plocha 7,5 % Alphasbondu za různých teplot při zvětšení 2 500×

U vzorků s Alphasbondem 300 lze pozorovat značné množství pórů, kterých je více než u vzorku s NO 625-31, ale tyto póry jsou mnohem jemnější. Tyto četné póry jsou viditelné po celém povrchu vzorku na obrázku 55. Na dalších snímcích pořízených při teplotě 60 °C jsou patrná nezhydratovaná cementová zrna, která jsou obklopena polymerní matricí. Díky pevnosti polymerní matrice se lom šíří přes nezhydratovaná cementová zrna. Při teplotě 600 °C se zde vyskytují amorfní produkty dehydratace a dehydroxylace cementových hydrátů. Vytváří se jemný houbovitý gel, který prostupuje celým materiálem (obrázek 58). Za vyšší teploty (1 000 °C) již není viditelná pojivová část. Vyskytují se zde jednotlivé nespojitě částice, které jsou příčinou nízkých pevností materiálu za této teploty (obrázek 59). Při teplotě 1 500 °C a zvětšení 2 500× nelze u vzorku určit jednotlivé oblasti, došlo ke vzniku keramické vazby a vzorek se skládá z jednoho zrna. U ostatních vzorků za této teploty jsou viditelné praskliny v polymerní matrici, které vznikají v důsledku mechanické destrukce.



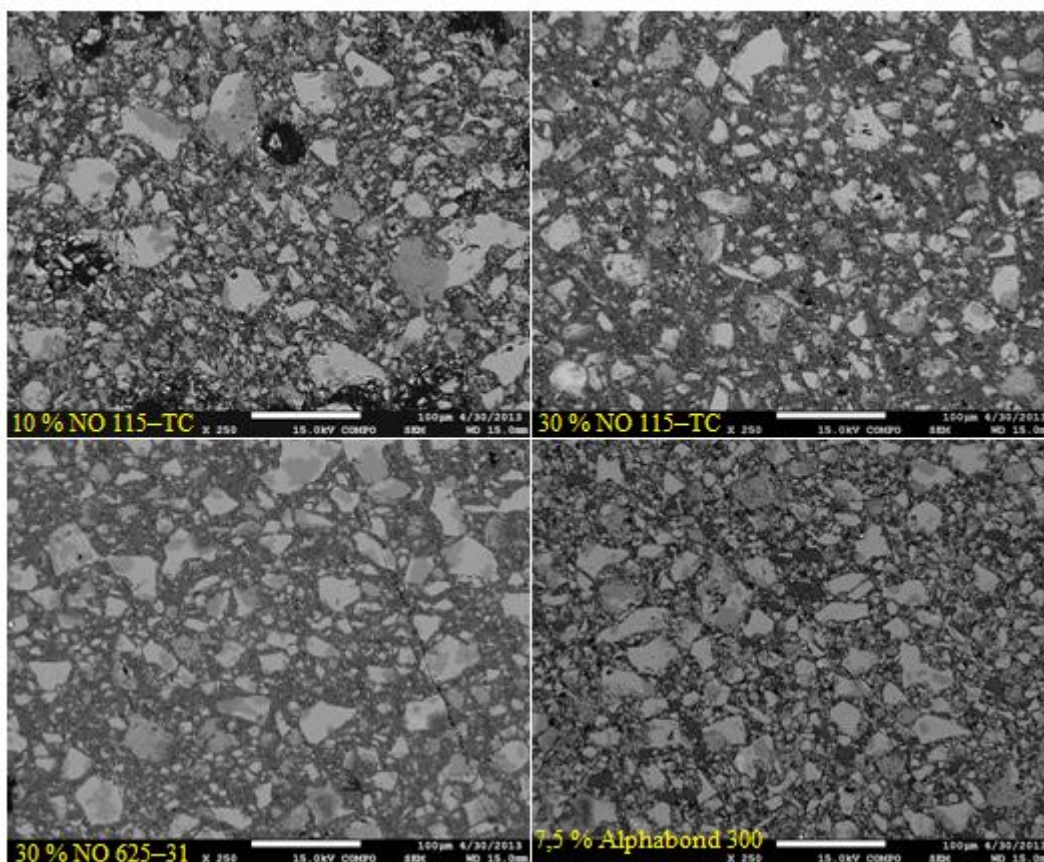
**Obrázek 58** Lomová plocha 7,5 % Alphasorb 300 při teplotě 600 °C při zvětšení 5 000×



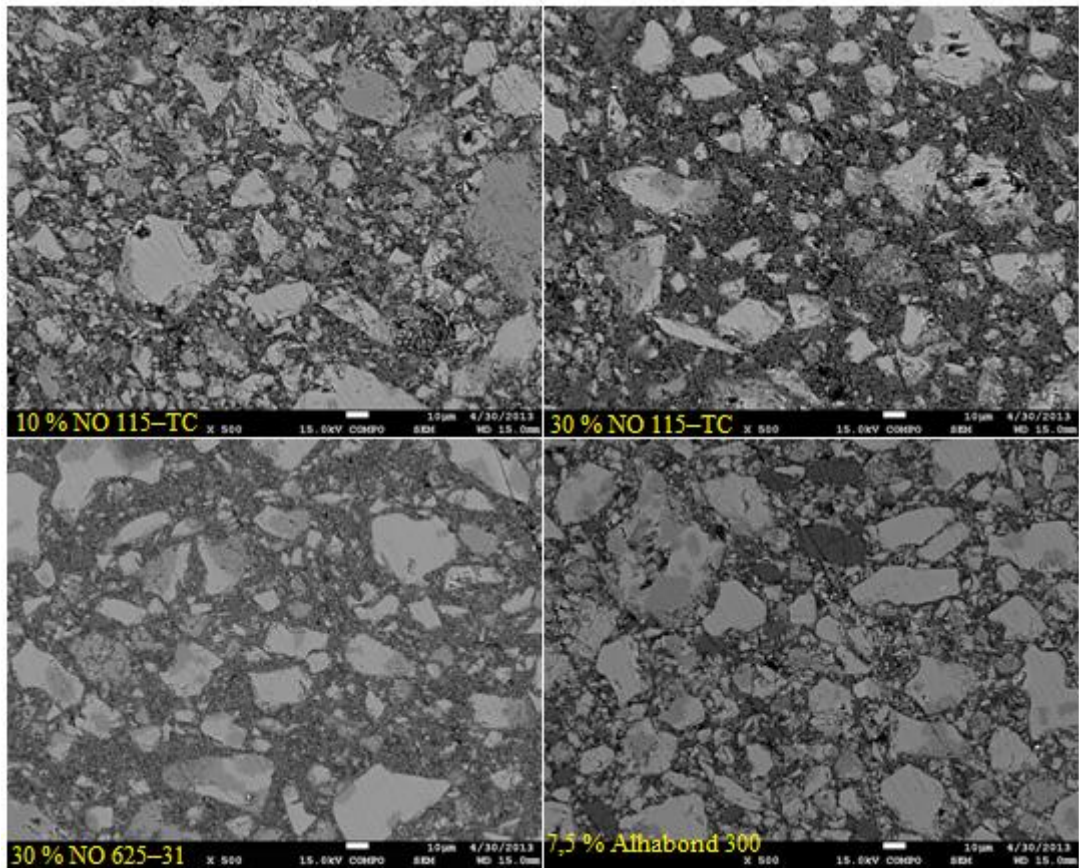
**Obrázek 59** Lomová plocha 7,5 % Alphasorbdu při teplotě 1 000 °C při zvětšení 5 000×

### 4.3.2 Výbrusy vybraných MDF kompozitů

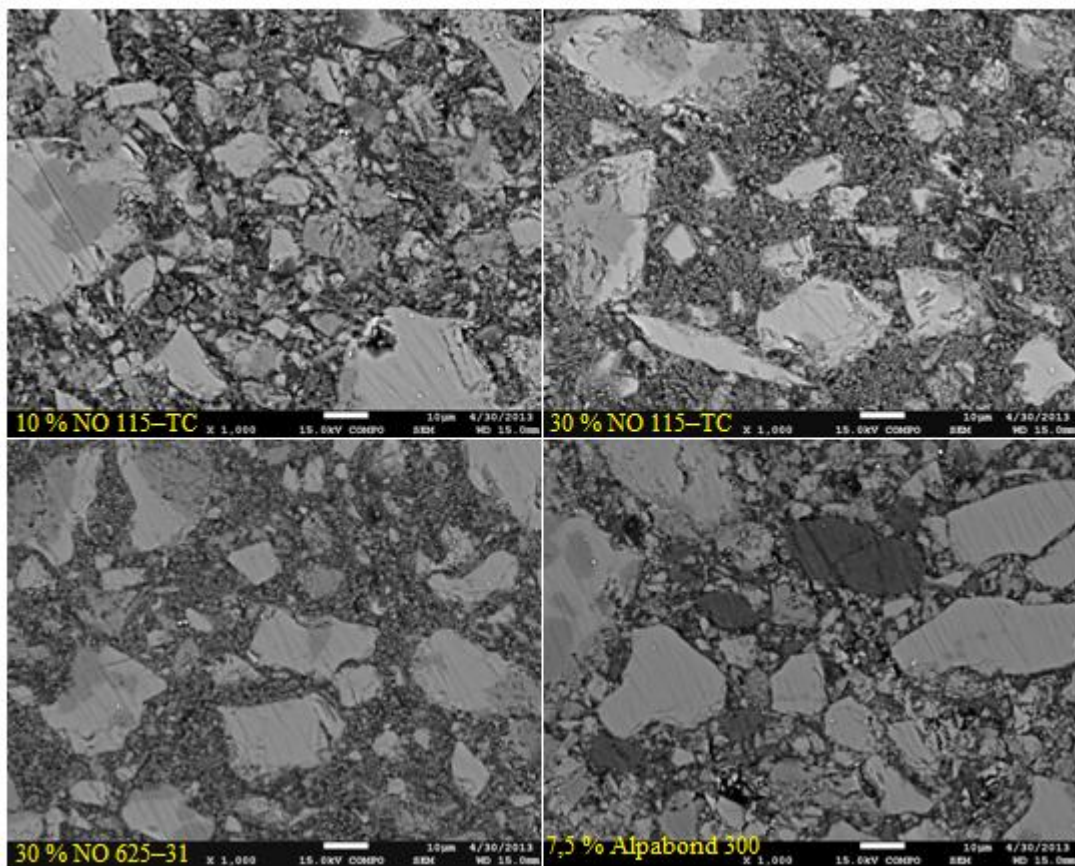
Výbrusy byly pozorovány u vzorků s obsahem 10 % NO 115–TC, 30 % NO 115–TC, 30 % NO 625–31a 7,5 % Alhabond 300 za teploty 60 °C při různém zvětšení.



*Obrázek 60* Výbrusy vzorků při zvětšení 250× a teplotě 60 °C

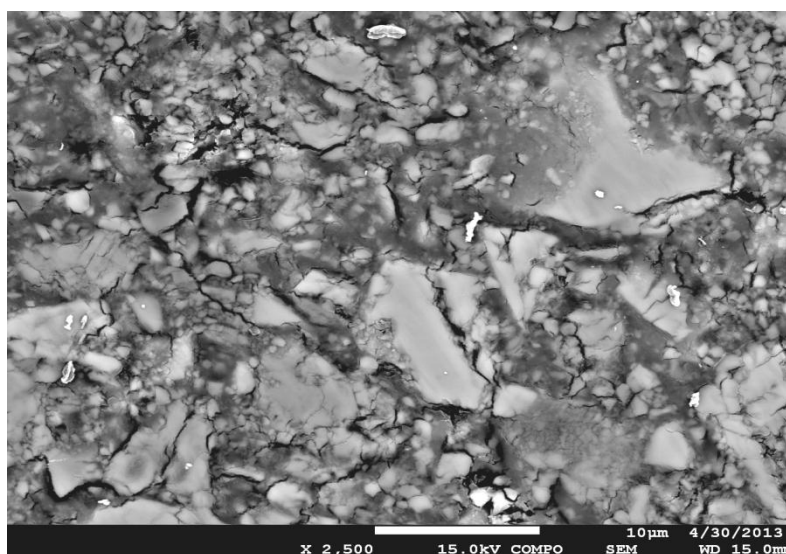


Obrázek 61 Výbrusy vzorků při zvětšení 500× a teplotě 60 °C

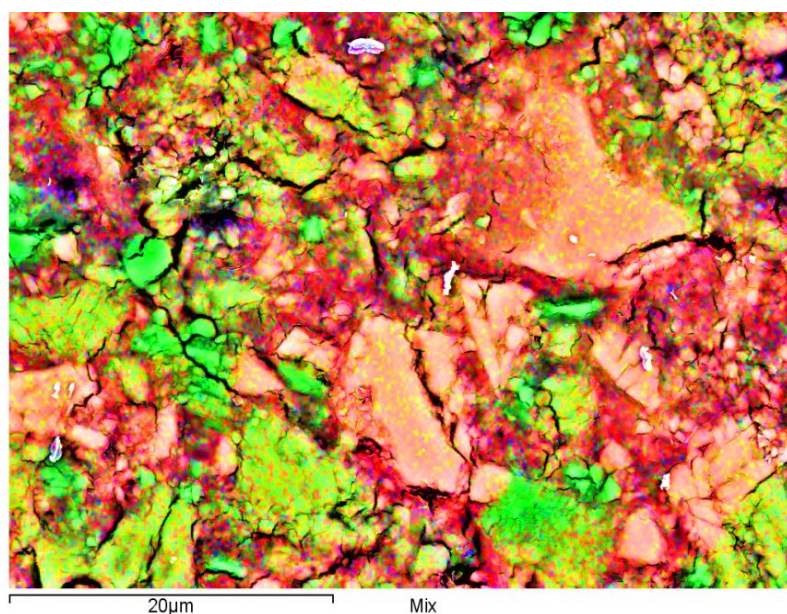


Obrázek 62 Výbrusy vzorků při zvětšení 1 000× a teplotě 60 °C

Na obrázku kompozitu při zvětšení 250× a teplotě 60 °C (obrázek 60) lze u vzorku s obsahem 10 % NO 115–TC pozorovat póry, které při dalším zvětšení již nejsou patrné. Nezhidratovaná cementová zrna jsou obklopena polymerní matricí obsahující i aditiva. V polymerní matrici jsou zakotvené i produkty vznikající během hydratace cementu. Již při zvětšení 500× (obrázek 61) je patrné, že cementová zrna jsou nehomogenní a jsou tvořené dvěma fázemi – světlejšími a tmavšími oblastmi. Světlejší oblasti obsahují více vápníku, lze usoudit, že tato oblast je tvořena fází CA. Tmavší oblasti zrna obsahují více hliníku, tedy prvku s nižším protonovým číslem než má vápník. Jedná se o fázi CA<sub>2</sub>. Příkladem oblasti, ve které se vyskytuje slinkový minerál CA, je oblast, která je při teplotě 60 °C na obrázku 64 znázorněna růžovou barvou. Fáze CA<sub>2</sub> je reprezentována zeleno – žlutou barvou. Zeleně znázorněné oblasti vyskytující se mezi cementovými zrny, obsahují značné množství hliníku a kyslíku. Lze tedy usoudit, že zeleně zobrazené oblasti odpovídají Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

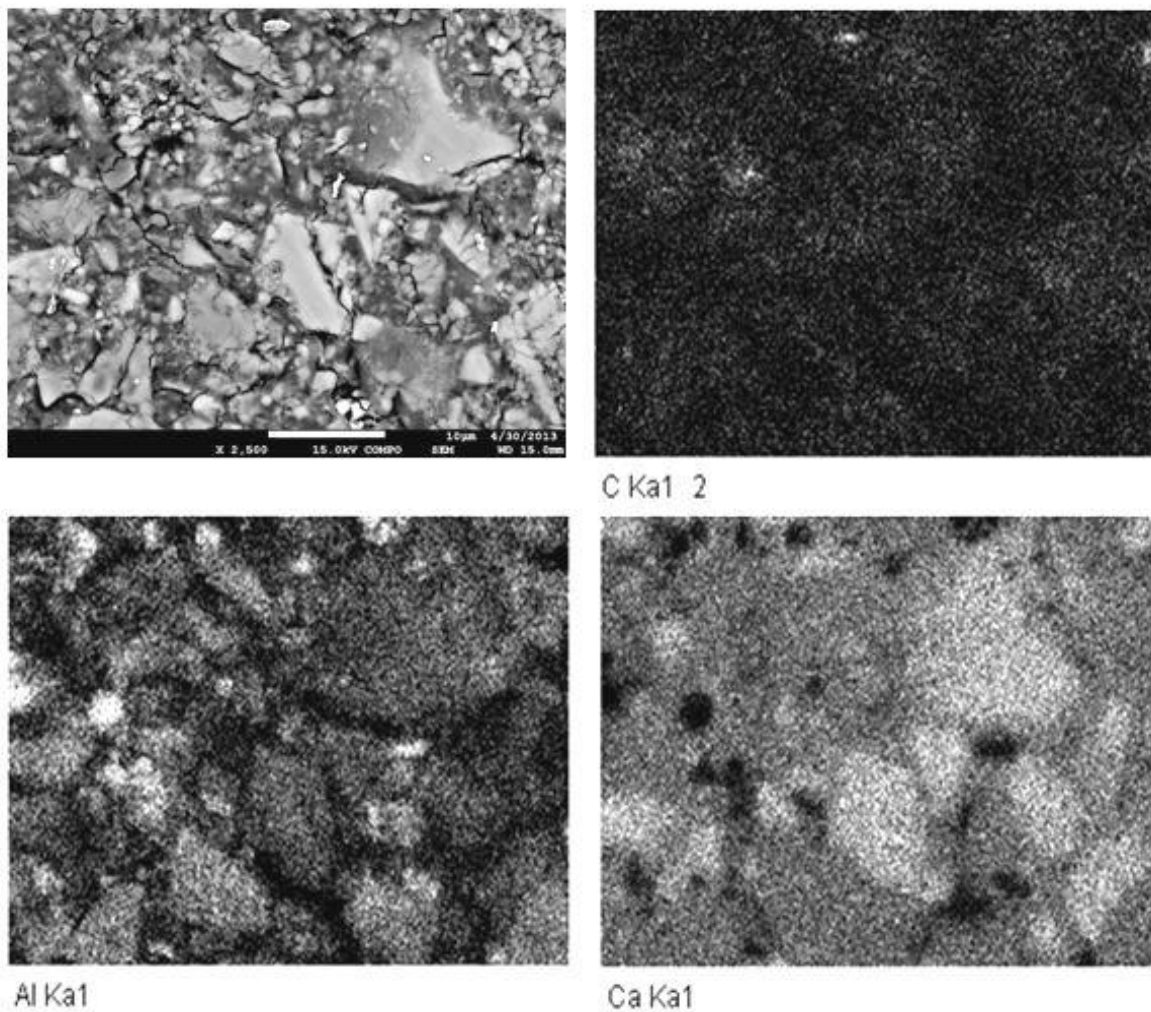


**Obrázek 63** Bližší pohled na strukturu vzorku s 10 % NO 115–TC při teplotě 60 °C a zvětšení 2 500×



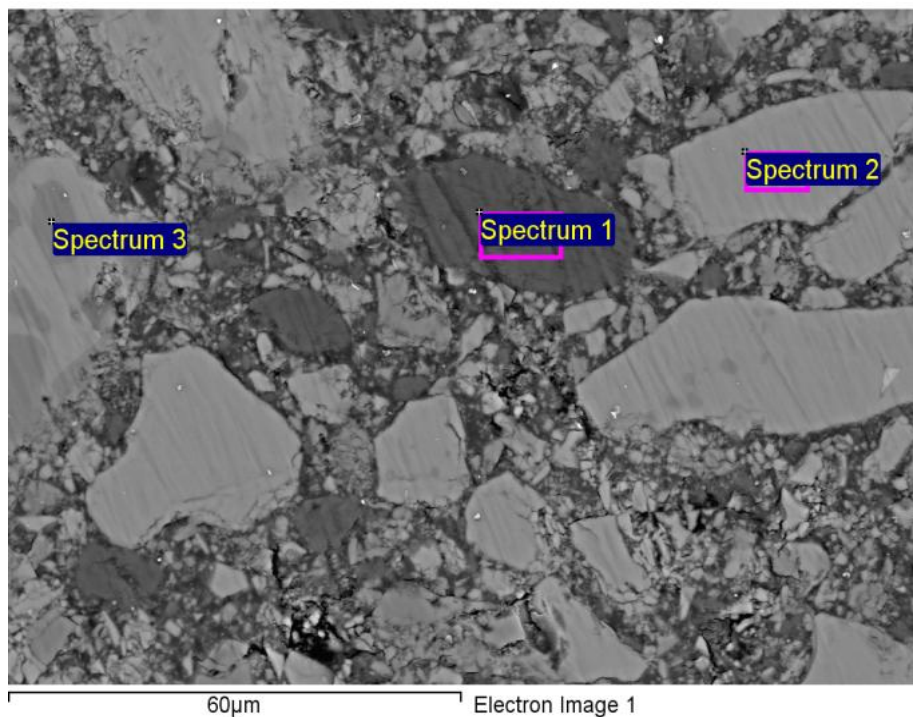
**Obrázek 64** Mapování povrchu pomocí EDS analýzy. Barvy znázorňují oblasti, ve kterých se vyskytuje množství následujících prvků:  
Ca – červená, Al – zelená, C – modrá,

V mezifázové oblasti při teplotě 60 °C, která obklopuje cementová zrna, lze podle obrázku 65 pozorovat rovnoměrně dispergovaný hliník a vápník. To je zapříčiněno interakcemi mezi hydratačními produkty a polymerem probíhající během přípravy kompozitu. Vyskytuje se zde i malé množství uhlíku, který je modrou barvou znázorněn na obrázku 64. Vyskytují se zde i bílá bodová místa znázorňující uhlík, která jsou nejlépe patrná z obrázku 65. Nejsvětlejší bodová místa obsahují uhlík buď z PMMA pryskyřice, do které byly výbrusy umístěny anebo z brusného papíru ve formě karbidů (SiC). Zbývající oblasti obsahují uhlík z polymeru.



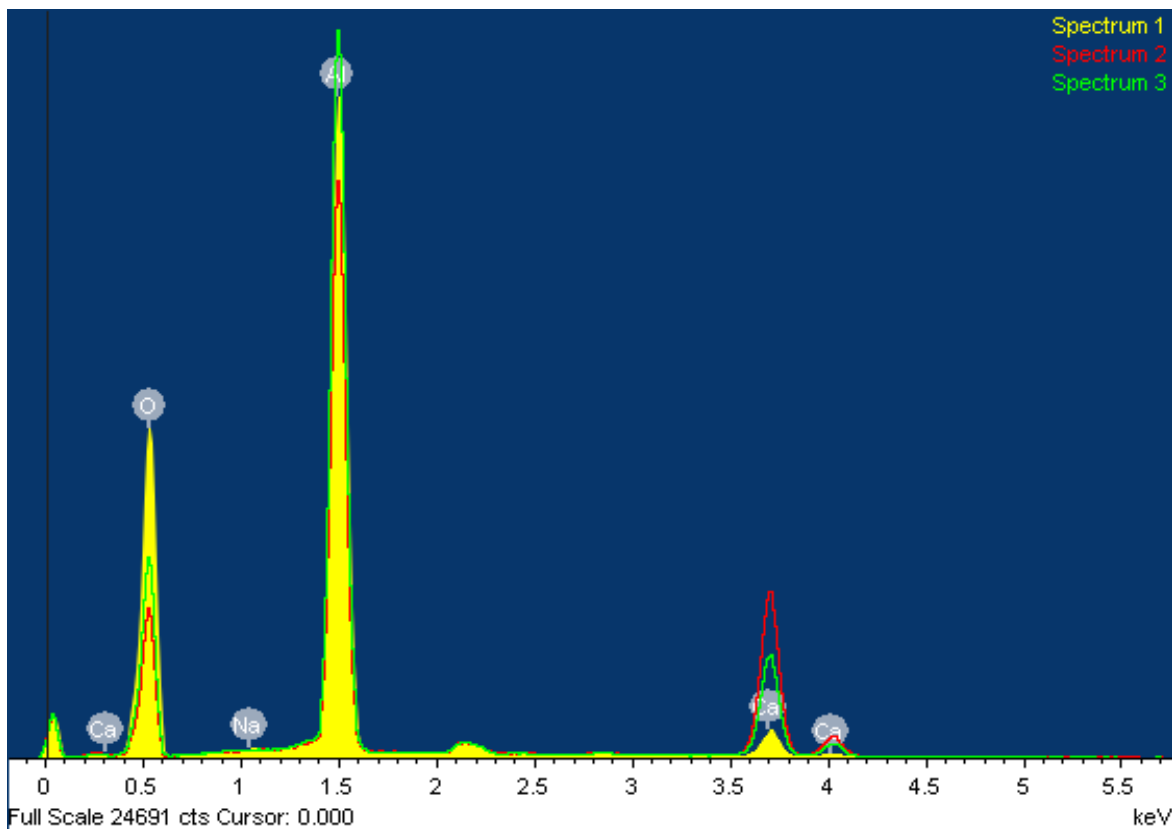
**Obrázek 65** EDS mapování vzorku 10 % NO 115–TC: oblasti výskytu C (nahore vpravo), Al (dole vlevo) a Ca (dole vpravo)





**Obrázek 66** Plošná prvková analýza povrchu 7,5 % Alphasondu pomocí EDS

U vzorku obsahujícího 7,5 % Alphasond 300 lze pozorovat cementová zrna skládající se ze dvou fází (světlá oblast – CA, tmavá oblast – CA<sub>2</sub>), tak jako u ostatních vzorků. Od ostatních vzorků se tento liší výskytem zrn, tvořených pouze jednou fází. Nejedná se o cementová zrna, ale o zrna Alphasondu 300, kterému přísluší spektrum 1 na obrázku 66. Na obrázku 67 je znázorněno prvkové složení v oblastech označených spektrum na obrázku 66. Že se jedná o Alphasond 300 (AlO(OH)), nasvědčuje i atomový poměr Al:O, který je v této oblasti přibližně 1:2 (tabulka 14). Spektrum 2 je příkladem oblasti, ve které se nachází CA fáze (CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Tomuto odpovídá i atomový poměr Al:Ca v této oblasti, který je přibližně 2:1. Spektrum 3 znázorňuje oblast výskytu fáze CA<sub>2</sub>, což potvrzuje i atomový poměr Al:Ca v této oblasti, který je přibližně 1:4.



**Obrázek 67** Spektrum plošné prvkové analýzy

**Tabulka 14** Zastoupení jednotlivých prvků ve spektrech

Zastoupení prvků [hmot. %]	Al	Ca	O	Na
Spektrum 1 (Alphabond 300)	30,31	2,03	67,47	0,19
Spektrum 2 (CA)	27,92	13,31	58,77	–
Spektrum 3 (CA <sub>2</sub> )	32,53	7,81	59,65	–

## 5 ZÁVĚR

Bakalářská práce se zabývala studiem mikrostruktury, fázového složení a vlivu teploty na fyzikálně – mechanické vlastnosti různě modifikovaných macrodefect-free kompozitů. Hlavním cílem bylo zkoumání konečných vlastností MDF kompozitů, u kterých došlo k náhradě části hlinitanového cementu SECAR<sup>®</sup> 71 za žáruvzdorná aditiva na bázi Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Použitá aditiva byla NO 115–TC, NO 625–31 a Alhabond 300. Procentuální zastoupení aditiv (NO 115–TC a NO 625–31) v MDF kompozitech bylo určeno na základě dobrého zpracovávání na Twin-roll mixeru. U NO 115–TC došlo k náhradě 80 % hlinitanového cementu, zatímco u NO 625–31 byla dobrá zpracovatelnost zajištěna při 50% náhradě hlinitanového cementu za aditivum. Alhabondem 300 bylo nahrazeno 10 % hlinitanového cementu.

Bylo připraveno několik modelových MDF kompozitů, které byly vytvrzovány při teplotě 60 °C a následně vypáleny při teplotách 600 °C, 1 000 °C a 1 500 °C. Poté byly podrobeny různým testovacím metodám.

Z mikroskopického zkoumání struktury vybraných kompozitů je možné už po vytvrzení na 60 °C pozorovat pórovitost, která by se ve struktuře MDF kompozitu neměla vůbec vyskytovat. To se projeví na nízkých pevnostech v ohybu. Důvodem může být jednak zpracování hmoty na Twin-roll mixeru anebo nevhodnými vlastnostmi užitého polymeru.

Pro přípravu MDF kompozitů byl použit polymer MOWIOL 23–88, který musel být pomlet na jemnější částice. Zastoupení částic polymeru se pohybuje v rozmezí desítek μm až do jednotek mm. Největší zastoupení mají částice o velikosti přibližně 360 μm ± 20 μm. Ze všech částic je 90 % menších než 439,61 μm. Jestliže by polymer dosahoval vyšší jemnosti, mohlo být dosaženo vyšších pevností vlivem lepšího zpracování polymeru do struktury MDF kompozitu.

Na snímcích ze SEM analýzy jsou zobrazeny struktury analyzovaných kompozitů (7,5 % Alhabond 300, 10 % NO 115–TC, 30 % NO 115–TC a 30 % NO 625–31) za různých teplot. Struktury se skládají z nezhydratovaných cementových zrn uzavřených v polymerní matici. Cementová zrna jsou nehomogenní a skládají se z fází CA a CA<sub>2</sub>. Polymerní matrice je tvořena nejen polymerem, ale i přidanými aditivy. V polymerní matici je společně s přidaným aditivem rozmístěný hliník pocházející z hlinitanového cementu a vápník vznikající během hydratace cementu.

U výbrusu vzorku s Alhabondem 300 jsou ve struktuře patrná jednak zrna cementová, tvořená dvěma fázemi, tak i zrna tvořená Alhabondem 300, tedy AlO(OH).

Při zvyšujících se teplotách je na snímcích lomových ploch, které byly pořízeny u vzorků 7,5 % Alhabond 300 a 30 % NO 625–31, viditelná polymerní matrice prostupující celou strukturou kompozitu. Za vyšších teplot (nad 1 300 °C) dochází u všech vzorků ke slinování – vzniku keramické vazby. Při vytvoření keramických vazeb je možné pozorovat krčky spojující jednotlivá cementová zrna.

Teplota slinutí byla určena graficky pomocí metody tečen u vybraných vzorků (7,5 % Alhabond 300, 10 % NO 115–TC, 30 % NO 625–31 a 30 % NO 115–TC). U vzorku 7,5 % Alhabond 300 byla teplota slinutí nejnižší a činila 1 300 °C, u 10 % NO 115–TC byla 1 345 °C, u 30 % NO 625–31 byla teplota 1 420 °C a u 30 % NO 115–TC byla teplota slinutí nejvyšší, tedy 1 470 °C. Je patrné, že teplota slinutí dosahovala stále vyšší hodnoty v závislosti na množství a také typu přidaného aditiva.

Zásadní testovací metodou byla zkouška pevnosti v tahu za ohybu. U běžného MDF kompozitu byla zjištěna vysoká pevnost (79,4 MPa) při teplotě vytvrzení. Při vypálení na teplotu 600 °C došlo k poklesu pevnosti o 47,23 % a při teplotě 1 000 °C došlo k dalšímu snížení pevnosti. Tento pokles

byl 89,55 % v porovnání s vytvrzeným vzorkem. Po vypálení na teplotu 1 500 °C došlo k nárůstu pevnosti, která ovšem nepřesahovala pevnosti naměřené u vytvrzeného vzorku.

U většiny vzorků obsahujících NO 115–TC došlo při zahřátí na 600 °C k navýšení pevností v ohybu až o 60,58 % a při teplotě 1 000 °C došlo k poklesu pevností až o 64,82 % z původní hodnoty. U běžného MDF kompozitu byl pokles pevnosti při teplotě 1 000 °C největší, 89,55 % z původní hodnoty. Po vypálení na teplotu 1 500 °C došlo u všech vzorků k opětovnému nárůstu pevností v ohybu v porovnání s pevnostmi při teplotě 1 000 °C. Pouze tři vzorky obsahující NO 115–TC vykazují vyšší pevnosti při teplotě 1 500 °C než při teplotě vytvrzení a to minimálně o 15,08 %. Nejvyšších pevností vykazuje vzorek 10 % NO 115–TC při teplotě 600 °C (60,7 MPa) a 1 500 °C (50,6 MPa).

Pouze u vzorku s obsahem 30 % NO 625–31 byla počáteční pevnost (při teplotě 60 °C) vyšší než u běžného MDF kompozitu a to o 21,03 %. Při teplotě 600 °C je u vzorků 10 % NO 625–31 a 40 % NO 625–31 patrný nárůst pevností. Po vypálení vzorků na teplotu 1 000 °C dochází k poklesu pevnosti u všech vzorků obsahujících NO 625–31 až o 68,70 % (20 % NO 625–31). Při teplotě 1 500 °C dosahoval pouze vzorek s 10 % NO 625–31 vyšší pevnosti než při teplotě 60 °C. Toto navýšené bylo o 90,23 %.

Všechny vzorky s Alphabondem 300 mají při teplotě 600 °C a 1 500 °C vyšší pevnosti v ohybu v porovnání s běžným MDF kompozitem. Oproti pevnostem za ohybu nevytvrzených vzorků jsou pevnosti při teplotě 1 000 °C až o 75 % nižší a u všech vzorků se pohybují do 11 MPa.

## 6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

1. ODER, I. *Special Inorganic Cements: Modern Concrete Technology*. 1st ed. New York: CRC Press, 2000, 416 s.. ISBN 0419227903.
2. DRÁBIK, M. PURE AND APPLIED CHEMISTRY: Contribution of materials chemistry to the knowledge of ... [online]. 8. 2009, s. 1413-21 [cit. 2013]. Dostupné z: [http://apps.webofknowledge.com/full\\_record.do?product=WOS&search\\_mode=GeneralSearch&qid=1&SID=V2ONn3MEfPbEbj6NdiB&page=1&doc=1](http://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&qid=1&SID=V2ONn3MEfPbEbj6NdiB&page=1&doc=1)
3. DRÁBIK, M. Contribution of materials chemistry to the knowledge of macro-defect-free (MDF) materials. Bratislava: 19. 7. 2009, s. 1413–21 [cit. 2013-01]. Dostupné z: <http://pac.iupac.org/publications/pac/pdf/2009/pdf/8108x1413.pdf>
4. FOWLER, D.W. Cement and Concrete Composites: Polymers in concrete: a vision for the 21st century [online]. 5-6. 1999, s. 449-52. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946599000323>
5. BIRCHALL, J.D. A.J. HOWARD a K. KENDALL. Flexural strength and porosity of cements. 1981, s. 338-90.
6. ŠOUKAL, F. et al. Macrodefect-free (MDF) cementy-review. 1-2. Praha: Vydavatelství SILIKA, 2007, s. 45-50. ISSN 1213-3930.
7. KENDALL, K. a J.D. BIRCHALL. Materials Research Society Symposium. 1985, s. 143-50.
8. EKINCIOLU, O. et al. Cement and Concrete Composites: Optimization of material characteristics of macro-defect free cement [online]. 2012, s. 556-65 [cit. 2013-01]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946511002046>
9. ODLER, I. Cement and Concrete Research: Special Inorganic Cements [online]. 9. USA: 2000, s. 1511 [cit. 2013-01]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884600003690>
10. DONATELLO, S. M. TYRER a C.R. CHEESEMAN. Construction and Building Materials: Recent developments in macro-defect-free (MDF) cements [online]. 5. 2009, s. 1761–67 [cit. 2013-01-20]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061808002687#>
11. BONAPASTA, A.A. et al. Chemistry of materials: Cross-Linking of Poly(Vinyl Alcohol) Chains by Ca Ions in Macro-Defect-Free ... [online]. 2002, s. 1016-22 [cit. 2013-01-23]. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cm010573q>
12. DI MAGGIO, R. et al. Macrodefect-Free Cements: The Effect of Chemical Composition on Microstructure [online]. 2001, s. 4335–41 [cit. 2013-01-15]. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/cm010197%2B>
13. DESAI, P.G. J.A. LEWIS a D. P. BEINTZ. Journal of Materials Science: Unreacted cement content in macro-defect-free composites: impact on ... [online]. 24. 1994, s. 6445-52 [cit. 2013-01-18]. Dostupné z: <http://link.springer.com/article/10.1007/BF00354002#page-1>
14. COMOTTI, A. R. SIMONUTTI a P. SOZZANI. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE: Morphology of the poly(vinyl alcohol) poly(vinyl acetate) copolymer ... [online]. 1997, s. 4237-45. Dostupné také z: <http://apps.webofknowledge.com/>

full\_record.do?product=WOS&search\_mode=GeneralSearch&qid=1&SID=3Dc8G1jDppMnBhihlK4&page=1&doc=1

- 15 MCHUGH, A.J. a J.A. WALBERER. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing: Rheology and structuring in organo-ceramic ... [online]. 8. USA: 2001, s. 1085–93 [cit. 2013-01-09]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X00001792#>
- 16 POPOOLA, O.O. W.M. KRIVEN a J.F. YOUNG. Journal of the American ceramic Society: Microstructural and Microchemical Characterization of a ... [online]. 8. 2005, s. 1928–33 [cit. 2013-01-12]. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.1991.tb07811.x/abstract>
- 17 LEWIS, J.A. a M.A. BOYER. Advanced Cement Based Materials: Effects of an organotitanate cross-linking additive on the ... [online]. USA: 1995, s. 2–7 [cit. 2013-01-19]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1065735595900330>
- 18 MÁŠILKO, J. *Syntéza vysokopevnostních kompozitů na bázi anorganického cementu a polymeru*. Brno: 2012. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie, technologie a vlastnosti materiálů. Vedoucí práce DrSc. prof. Ing. Jaromír Havlica. 102 s..
- 19 CHOTARD, T.J. et al. Cement and Concrete Composites: Application of X-ray computed tomography to characterise the early ... [online]. 2003, s. 145–52 [cit. 2013-01-30]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946501000634#>
- 20 HLAVÁČ, J. *Základy technologie silikátů*. 2. vyd. upravené. Praha: SNTL, 1988, 520 s.. 04-816-88.
- 21 GOSSELIN, C. E. GALLUCCI a K. SCRIVENER. Cement and Concrete Research: Influence of self heating and Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> addition on the microstructural ... [online]. 10. 2010, s. Influence of self heating and Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> addition on the microstructural development of [cit. 2013-01-07]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884610001602#>
- 22 LUBOŠ, S. *Stavební hmoty*. Bratislava: FAGA GROUP, s.r.o. 2007. ISBN 978-80-8076-057-1.
- 23 ROVNANÍKOVÁ, P. P. BAYER a L. VÍTEK. Hlinitanový cement jako pojivo konstrukčního betonu - Stav betonu z konstrukce mostu po padesáti .... *Věda a výzkum* [online]. 2007 [cit. 2013-02-03]. Dostupné z: <http://www.betontks.cz/casopis/2007-3/48.pdf>
- 24 D'AMBROSIA, M. a N. MOHLER. Concrete Technology: Early-Age Cracking. [Early-age cracking can be] In: *cement.org* [online]. 2013 [cit. 2013-01-20]. Dostupné z: [http://www.cement.org/tech/cct\\_cracking.asp](http://www.cement.org/tech/cct_cracking.asp)
- 25 SZKLORZOVÁ, H. a T. STANĚK. Web svcement. In: *Vlastnosti směsí portlandského a hlinitanového cementu* [online]. [cit. 2013-02-09]. Dostupné z: <http://www.svcement.cz/includes/dokumenty/pdf/sd2007-prednaska-hs-ts-portlandske-a-hlitanove-cementy.pdf>
- 26 MANSUR, A.A.P. D.B. SANTOS a H.S. MANSUR. Cement and Concrete Research: A microstructural approach to adherence mechanism of poly(vinyl ... [online]. 37. 2007, s. 270–82 [cit. 2013-02-10]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884606003048>
- 27 MLEZIVA, J. a J. ŠŇUPÁREK. *Polymery: Výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přepracované vyd. Praha: SOBOTÁLES, 2000. ISBN 80-85920-72-7.
- 28 DUCHÁČEK, V. *Polymery: Výroba, vlastnosti, zpracování a použití*. 2. vyd. Praha: Vysoká

- . škola chemicko-technoloická v Praze, 2006. ISBN 80-7080-617-6.
- 29 *Web Nabaltec* [online]. 2006-2009 [cit. 2013-02-25]. Dostupné z: <http://www.nabaltec.de>
- .
- 30 NABALOX - Aluminas. In: *Nabaltec* [online]. Schwandorf: [cit. 2013-02-27]. Dostupné z: [http://www.nabaltec.de/download/produkte/NABALOX\\_1xx-7xx\\_Datasheet\\_EN.PDF](http://www.nabaltec.de/download/produkte/NABALOX_1xx-7xx_Datasheet_EN.PDF)
- 31 NABALOX Technical Data Sheets. *MatWeb Materil property data* [online]. 1996-2013, verze 2013 [cit. 2013-02-27]. Dostupné z: <http://www.matweb.com/search/GetMatsByTradename.aspx?navletter=N&tn=NABALOX%C2%AE>
- 32 MEDVECOVÁ, J. a P. MUŽÍK. ŽÁROBETONY NA BÁZI KAOLINOVÝCH OSTŘIV - KAOLIN REFRACTORY CONCRETE. [online]. VUT Brno: [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: <http://www.fce.vutbr.cz/veda/dk2003texty/pdf/4-2/np/medvecova.pdf>
- 33 OLIVEIRA, I.R. a V.C. PANDOLFELLI. *Ceramics International: Castable matrix, additives and their role on hydraulic binder hydration* [online]. 4.vyd. Brazílie: 2009, s. 1453-60 [cit. 2013-05-05]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S027288420800309X>
- 34 Global product data. *Almatis - premium alumina* [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: [http://www.almatis.com/download/data-sheets/GP-RCP\\_015\\_Alphabond\\_300\\_0812.pdf](http://www.almatis.com/download/data-sheets/GP-RCP_015_Alphabond_300_0812.pdf)
- 35 SECAR 71. *Product Data Sheet* [online]. [cit. 2013-03-15]. Dostupné z: <http://www.secar.net/documents/FC-S71-RE-GB-KFR.pdf>
- 36 SECAR 71 - Použití v žárotechnice. *DITHERM* [online]. 1995 [cit. 2013-03-15]. Dostupné z: <http://ditherm.com/assets/files/cementy/Cement-Secar-71.pdf>
- 37 Mowiol. *Kurakay - Technical data sheet* [online]. 2010 [cit. 2013-03-15]. Dostupné z: [http://www.kuraray.eu/fileadmin/Downloads/mowiol/Mowiol\\_23-88\\_G\\_1.5\\_Technical\\_Data\\_Sheet.pdf](http://www.kuraray.eu/fileadmin/Downloads/mowiol/Mowiol_23-88_G_1.5_Technical_Data_Sheet.pdf)
- 38 HORSKÝ, O. Glycerin. *Glycerin* [online]. 2013 [cit. 2013-03-15]. Dostupné z: <http://www.glycerin.cz/>
- 39 Termická analýza - teorie. *vscht* [online]. Praha : [cit. 2013-04-30]. Dostupné z: [http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/labor/fm\\_termicka\\_analyza/teorie.htm](http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/labor/fm_termicka_analyza/teorie.htm)
- 40 PINKAS, J. a Z. LOSOS. Termická analýza. *sci.muni* [online]. [cit. 2013-04-30]. Dostupné z: <http://www.sci.muni.cz/chemsekce/tgir/uloha8.pdf>
- 41 Simultánní termogravimetrká, diferenční termická a efluenční plynová analýza TG-DTA-EGA. *Centrum materiálového výzkumu* [online]. Vysoké učení technické v Brně - Fakulta chemická: verze 2013 [cit. 2013-04-30]. Dostupné z: <http://www.materials-research.cz/cz/laboratore/laborator-keramickych-materialu/simultanni-termogravimetrka-diferencni-termicka-a-efluencni-plynova-analyza-tg-dta-ega/?preview=3bf4f81fd6d5fe3f694bdc1473e86e1c>
- 42 Hot Stage Microscopy (non-GMP). *Particle Analytical* [online]. 2013, verze 2013 [cit. 2013-04-30]. Dostupné z: <http://particle.dk/methods-analytical-laboratory/hot-stage-microscopy/>
- 43 Žárový mikroskop. *Centrum materiálového výzkumu* [online]. Vysoké učení technické v Brně: 2013 [cit. 2013-04-30]. Dostupné z: <http://www.materials-research.cz/cz/laboratore/laborator-keramickych-materialu/zarovy-mikroskop/?preview=3bf4f81fd6d5fe3f694bdc1473e86e1c>
- 44 Difrakční metody - strukturní analýza přírodních látek. In: *Difrakční metody* [online]. Praha: [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/lam/new/SpAnalPL-12.pdf>
- 45 WASSERBAUER, J. Vidět znamená vědět - elektronová mikroskopie. In: *Chempoint* [online]. Vysoké učení technické v Brně: 29. 11. 2011 [cit. 2013-04-30]. Dostupné z: <http://>

www.chempoint.cz/videt-znamena-vedet

- 46 STRAKA, R. Analyzování velikosti částic. *Chempoint* [online]. Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně: 2013 [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/analyzovani-velikosti-castic>
- 47 ŠOUKAL, F. *Úloha povrchově aktivních systémů v přípravě cementových hydratovaných materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická: 2007. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická.
- 48 GROBÉTY, B. Technical Mineralogy: Portland Cement [online]. 2008 [cit. 2013-03-15]. Dostupné z: [http://www.sgtk.ch/rkuendig/dokumente/ETHtechMin\\_Portland\\_Cement\\_2012.pdf](http://www.sgtk.ch/rkuendig/dokumente/ETHtechMin_Portland_Cement_2012.pdf)
- 49 SCRIVENERA, K.L. J. CABIRONB a R. LETOURNEUXB. Cement and Concrete Research: High-performance concretes from calcium aluminate cements [online]. 8. 1999, s. 1215–23 [cit. 2013-03-29]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884699001039>
- 50 LEA, F.M. *The Chemistry of Cement and Concrete*. 3rd ed. Glasgow (Great Britain): 1970, 740 s.. ISBN 0820602124.



## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

AAm	akrylamid
AH <sub>3</sub>	Al(OH) <sub>3</sub>
BSE	zpětně odražené elektrony (back-scattered electrons)
C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	12CaO·7Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub>	2CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O
C <sub>2</sub> AS	2CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub>
C <sub>2</sub> ASH <sub>8</sub>	2CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O
C <sub>2</sub> S	2CaO·SiO <sub>2</sub>
C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>	3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O
C <sub>4</sub> AF	4CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
C <sub>5</sub> A <sub>3</sub>	5CaO·3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
C <sub>6</sub> AF <sub>2</sub>	6CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CA	CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CA <sub>2</sub>	CaO·2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CAC	vápenato – hlinitanový cement (kalcium aluminátový cement)
CAH <sub>10</sub>	CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O
CAPR	kalcium aluminátová fenolová pryskyřice (calcium aluminate phenol resin)
DTA	diferenční termická analýza
EDS	energo-disperzná analýza
FT-IR	Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací
MDF	macro – defect – free
OPC	běžný portlandský cement
PAA	polyakrylamid
PIC	polymerem impregnované betony
PIM	polymerem impregnované malty
PMC	polymerem modifikované betony
PMM	polymerem modifikované malty
PMMA	polymethylmethakrylát
PVAA	polyvinyl alkohol acetátový kopolymer
PVAc	polyvinylacetát
PVAI (PVA)	polyvinylalkohol
PVC	polyvinylchlorid
SE	detekce sekundárních elektronů (secondary electrons)
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
TGA (TG)	termogravimetrická analýza (termogravimetrie)
XRD	retgenová difrakční analýza
α-A	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>