

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

VYSOKOPEVNOSTNÍ MACRODEFECT-FREE KOMPOZITY PRO
ŽÁRUVZDORNÉ APLIKACE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

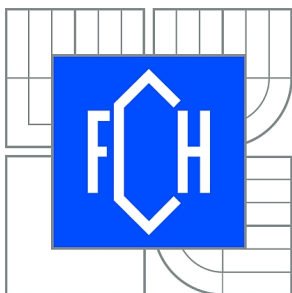
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

MARTINA RYŠKOVÁ

BRNO 2011



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ
FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

VYSOKOPEVNOSTNÍ MACRODEFECT-FREE KOMPOZITY PRO ŽÁRUVZDORNÉ APLIKACE

HIGH-STRENGTH MACRODEFECT-FREE COMPOSITES FOR REFRACTORY APPLICATIONS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

MARTINA RYŠKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. FRANTIŠEK ŠOUKAL, Ph.D.

BRNO 2011



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

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0549/2010	Akademický rok: 2010/2011
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Martina Ryšková	
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:

Vysokopevnostní macrodefect-free kompozity pro žáruvzdorné aplikace

Zadání bakalářské práce:

1. Literární rešerše
2. Příprava macrodefect-free kompozitů s optimalizovaným složením pro žáruvzdorné aplikace
3. Výpal připravených kompozitů na různé teploty a stanovení jejich pevnosti.

Termín odevzdání bakalářské práce: 6.5.2011

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

Martina Ryšková
Student(ka)

Ing. František Šoukal, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2011

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Obsahem bakalářské práce je studium odolnosti vůči žáru macro-defect-free (MDF) kompozitu založeného na bázi kalcium-aluminátového cementu a organického polymeru polyvinylalkoholu.

Macrodefect-free kompozity jsou významné především vynikajícími mechanickými parametry, mezi které se řadí pevnost v tahu za ohybu. Tyto materiály jsou charakteristické svou nízkou porózitou a absencí mikrotrhlin. Velkou roli v MDF cementech mají vazebné a nevazebné interakce polymeru s cementem, jež mají vliv na chemické a fyzikálně-mechanické vlastnosti. Hlavní problém při aplikaci MDF cementů je v nízké odolnosti vůči vodě.

Pro přípravu macrodefect-free vzorků byl použit hlinitanový cement (SECAR 51, SECAR 71) a polymer polyvinylalkohol Gohsenol GH 17S. Byly sledovány změny mechanických vlastností závislé na způsobu vytvrzení vzorků, které byly vytvrzeny za laboratorní teploty a 70 °C. Vzorky žihány při 1000 °C a následně provedena zkouška pevnosti v tahu za ohybu před i po žihání, porovnání mechanických vlastností. Žárové namáhání bylo zkoušeno pomocí žárového mikroskopu, TGA-DTA-EGA a TMA analýzy.

ABSTRACT

The subject of the bachelor thesis is the study of heat-resistant macrodefect-free (MDF) cements based on calcium-aluminate cement and organic polymer polyvinylalcohol.

Macrodefect-free cements are particularly important in excellent mechanical parameters, which include tensile strength in bending. These materials are characterized by their low porosity and the absence of microcracks. The main role of the MDF cements takes binding and non-flush interaction with polymer cement, which affect the chemical and physical-mechanical properties. The main problem in applying the MDF cements is the low water resistance.

To prepare macrodefect-free samples were used calcium-aluminate cement (SECAR 51, SECAR 71) and polymer polyvinyl Gohsenol GH 17S. They were observed changes in mechanical properties depend on the type of curing samples were cured at laboratory temperature and 70 °C. Samples annealed at 1000 °C and then tested for tensile strength in bending before and after annealing, compared to mechanical properties. Thermal stress was tested by doping a microscope TGA-DTA-EGA and TMA analysis.

KLÍČOVÁ SLOVA

macrodefect-free kompozity, hlinitanový cement, polyvinylalkohol, žáruvzdorné aplikace, vysoká pevnost

KEYWORDS

macrodefect-free composites, calcium aluminate cement, polyvinylalcohol, refractory applications, high strength

RYŠKOVÁ, M. *Vysokopevnostní macrodefect-free kompozity pro žáruvzdorné aplikace*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 48 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 citovány. 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. za odborné vedení a řadu cenných rad. 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	Macrodefect-free kompozity	8
2.1.1	Historie macrodefect-free kompozitů	8
2.1.2	Charakteristika macrodefect-free kompozitů	8
2.1.3	Struktura a morfologie macrodefect-free kompozitů	9
2.1.3.1	Nezhydratovaná cementová zrna MDF kompozitů	10
2.1.3.2	Polymerní fáze MDF kompozitů	10
2.1.3.3	Interfáze MDF kompozitů	10
2.1.4	Příprava macrodefect-free kompozitu	10
2.1.4.1	Suroviny k výrobě macrodefect-free kompozitů	10
2.1.4.2	Technologie přípravy macrodefect-free kompozitů	11
2.1.5	Vlastnosti macrodefect-free kompozitů	12
2.1.6	Uplatnění technologií macrodefect-free kompozitů	15
2.1.6.1	Možnosti zvýšení odolnosti MDF kompozitů proti vlhkosti	15
2.1.6.2	Objemové změny macrodefect-free kompozitů při tuhnutí	15
2.1.7	Aplikace macrodefect-free kompozitů	16
2.2	Hlinitanový cement	16
2.2.1	Význam a historie výroby hlinitanového cementu	16
2.2.2	Výroba hlinitanového cementu	16
2.2.3	Složení hlinitanového cementu	17
2.2.3	Výroba cementu v závodním provozu	18
2.2.4	Hydratace hlinitanů	19
2.2.5	Smrštění cementu	21
2.2.6	Vlastnosti a použití hlinitanového cementu	21
2.3	Polyvinylalkohol	22
2.3.1	Vlastnosti polyvinylalkoholu	22
2.3.2	Výroba polyvinylalkoholu	23
2.3.3	Použití polyvinylalkoholu	23
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	23
3.1	Použité chemikálie	23
3.1.1	Hlinitanový cement SECAR® 51	23
3.1.2	Hlinitanový cement SECAR® 71	24
3.1.3	Polyvinylalkohol Gohsenol GH-17S	25
3.1.4	Glycerín (glycerol) C ₃ H ₈ O ₃	26
3.2	Výrobní proces vzorků	26
3.3	Testovací metody	29
3.3.1	Zkouška v tahu za ohybu	29
3.3.2	Měření na žárovém mikroskopu	30
3.3.3	TGA-DTA-EGA analýza	30
3.3.4	TMA analýza	32

4	VÝSLEDKY A DISKUZE	33
4.1	Tříbodová zkouška v tahu za ohybu	33
4.2	Žárový mikroskop	35
4.3	TGA-DTA-EGA analýza	36
4.4	TMA analýza	39
5	ZÁVĚR	44
6	LITERATURA	46
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	48

1 ÚVOD

Bakalářská práce se zaměřuje na studium odolnosti MDF kompozitů vůči žáru vztahu k jejich struktuře, fázovému složení a fyzikálně-mechanickým vlastnostem. Proto byly pro tuto práci vytyčeny následující cíle: příprava MDF kompozitů na bázi hlinitanového cementu v kombinaci s polyvinylalkoholem, stanovení teploty při tvrdnutí a žárového namáhání (1000°C) na vlastnostech macrodefect-free kompozitů.

Hlavním problémem macrodefect-free kompozitů je nízká odolnost těchto materiálů vůči vlhkosti. Voda snižuje mechanické vlastnosti procesem bobtnání, změkčení a vyplavování polymeru a následná hydratace cementových zrn, která vyvolává druhotné vnitřní napětí ve struktuře kompozitu.

Tyto kompozity jsou bez makropórů a poruch struktury, obsahující polymerní látky rozpuštěné ve vodě (např. na bázi některých typů celulózy, polyakrylamidu, polyvinylalkoholu) s matricí na bázi portlandského či hlinitanového cementu. Macrodefect-free cementy mají výborné mechanické parametry, mezi které se řadí pevnost v tahu za ohybu, jež nabývá hodnot v rozmezí 100 až 300 MPa. Nízká poréznost a redukce vodního součinitele macrodefect-free kompozitů vede ke zlepšení mechanických vlastností betonu.

Macrodefect-free kompozity se zpracovávají na vysokosmykovém mísiči jako směs hlinitanového cementu, polyvinylalkoholu, vody a plastifikátoru.

Práce byla zaměřena na použití macrodefect-free kompozitů v žáruvzdorných aplikacích. MDF kompozity jsou použity v tzv. žárobetonech, což jsou monolitické žáruvzdorné materiály, které umožňují provádět vyzdívky vysokoteplotních agregátů. Pro teploty do 1200 °C se používá portlandský cement jako hydraulické pojivo, pro teploty vyšší pak cement hlinitanový. Jako výplň slouží různé druhy žáruvzdorných materiálů. Jako hydraulické pojivo je pro výrobu žárobetonu nejvhodnější hlinitanový cement.

Výsledné pevnosti jsou závislé na způsobu vytvrzení, které je spojeno s hydratací hlinitanového cementu. Tuhnutím a tvrdnutím narůstá pevnost a vyvíjí se hydratační teplo. Teplota hydratace ovlivňuje vznik hydratačních produktů. Při teplotách do 20 °C vzniká CAH_{10} , při teplotách 20 – 50 °C vzniká C_2AH_8 (hexagonální struktura) a nad 50 °C vznik C_3AH_6 a AH_3 (kubická struktura). Zatímco při vyšších teplotách vytváří hydráty přímo stabilní kubickou strukturu. Rychlost konverze závisí na vodním součiniteli a teplotě. Důležité jsou teplotní podmínky během prvního dne zrání. Zvyšováním teploty při vytvrzení dochází ke ztrátě polyvinylalkoholu, který je málo tepelně stabilní a nad teplotu 220 °C se rozkládá.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Macrodefect-free kompozity

2.1.1 Historie macrodefect-free kompozitů

MDF materiály byly vyvinuty Birchallem a kolektivem (1981), s nimiž dosáhl působivých pevností v tahu za ohybu 200 MPa.[1] Jednalo se o materiály, které byly založené na kombinaci kalcium-aluminátového cementu 84 % hmotnosti s polyvinylalkoholacetátovým kopolymerem. Další studie poukazyvaly na to, že pevnost v tahu porézního materiálu je funkcí jak celkové tak i kritické velikosti trhliny, to udává tzv. Griffithovo kritérium

$$\sigma = \sqrt{\frac{E\gamma}{\pi l}} \text{ kde:}$$

σ je pevnost materiálu v tahu za ohybu

E je modul pružnosti

γ je specifická povrchová energie povrchu trhliny

Ze studií se předpokládalo, že polymer sám o sobě nepřispívá k vlastnostem materiálu, avšak při pokusech spojených s odstraňováním polymeru tepelnou degradací se ukázalo, že po odstranění polymeru zahřáním na 100 – 150 °C došlo ke zvýšení pevnosti v tahu až o několik procent. Polymer tudíž ovlivňuje hydratační proces a hydratace působí také na samotný polymer. Hlavní problém při aplikaci MDF kompozitů je v nízké odolnosti vůči vodě. Při styku s vodou dochází k absorpci vody do polyvinylalkoholu a poté k následné difúzi k částicím cementu, kde způsobuje opět hydrataci. [13]

2.1.2 Charakteristika macrodefect-free kompozitů

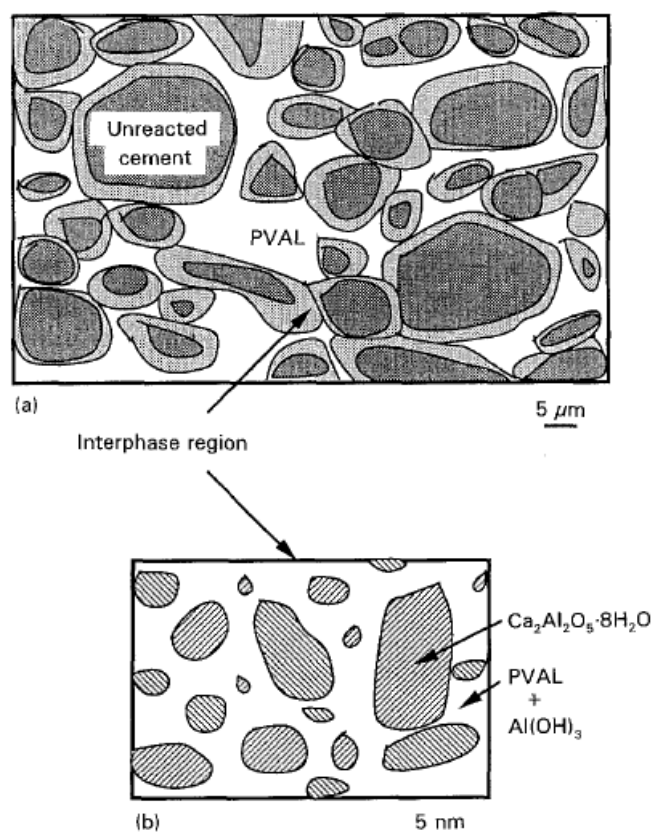
Macrodefect-free kompozity jsou významné především vynikajícími mechanickými parametry, mezi které se řadí pevnost v tahu za ohybu, jež nabývá hodnot v rozmezí 100 až 300 MPa. Pojem kompozit nahrazuje cement, protože se jedná o cementový, polymerem pozměněný materiál. MDF kompozity se skládají z několika komponent: polymer, cement, voda a někdy se také přidává plastifikátor. K přípravě se používá několik typů cementů, např. portlandský nebo vysoko-hlinitanový cement. Nejvýznamnějším a nejvhodnějším cementem k přípravě MDF kompozitů se stává vysoko-hlinitanový cement. Nejčastějším využitým organickým polymerem se stává polyvinylalkohol-acetátový kopolymer zkombinovaný s vysoko-hlinitanovým cementem, dále anorganickým polymerem polyfosfát s portlandským cementem. Materiál se zpracovává ve formě kompaktní pasty vysokosmykovým mícháním. Tyto materiály jsou charakteristické svou nízkou porózitou a absencí mikrotrhlin. Velkou roli hrají v MDF kompozitech vazebné a nevazebné interakce polymeru s cementem, jež mají vliv na chemické a fyzikálně-mechanické vlastnosti. [13]

Macrodefect-free kompozity jsou materiály složené z anorganického cementu, organického polymeru a směšovací vody. Někdy může být přidáno malé množství glycerinu, který je výhodný při zpracování. Vhodný pro výrobu je SECAR 71, který obsahuje kolem 70 % oxidu hlinitého, ale mohou být použity i ty s menším obsahem oxidu hlinitého. Nezbytnou součástí je obsah hydroxylových a acetylových skupin na polymerních řetězcích. Se snižující

molekulovou hmotností a se snižujícím stupněm hydrolyzy se zvyšuje odolnost proti vlhkosti i pevnost výsledného macrodefect-free cementu. Dříve se používal Sloviol, vyráběný na Slovensku, nyní se při výrobě MDF cementů používá Nippon Gohsel s obchodním názvem Gohsenol KH-172. Složení MDF kompozitu: 5 – 10 % organický polymer, 75 – 85 % cement, 8 – 10 % voda, a případně při použití 0,3 – 0,6 % glycerin. Do směsi může být také přidána různá plniva, jako např. popílky, silika pro zlepšení tepelné a elektrické vodivosti, nebo karbid křemíku pro zlepšení odolnosti proti otěru. [13]

2.1.3 Struktura a morfologie macrodefect-free kompozitů

MDF kompozity jsou složeny ze tří hlavních částí: nezhydratovaná cementová zrna, část polymerní fáze a interfáze, která zahrnuje řetězce polymeru s hydratovanými cementovými částicemi. Mikrostruktura byla popsána jako trojrozměrná síť polyvinylalkoholu, ve které hraje hlavní roli interfáze, dochází zde k interakcím hydratovaných cementových částic s řetězcem polymeru. [4] Mikroskopicky je struktura macrodefect-free kompozitů složena z hustě uspořádaných zrn nezreagovaného cementu uložených v polymerní matici.



Obr.1 Mikrostruktura kalciium-hlinitanového MDF kompozitu a) celková mikrostruktura; b) rozšířený pohled na mezifázový region [15]

Svou roli zde sehrává mezifázová oblast, která obklopuje nezhydratovaná zrna cementu. Tato mezifázová oblast odpovídá za vysoký stupeň provázání mezi polymerní maticí a

cementovými částicemi. V takovéto oblasti se nachází krystality C_2AH_8 , jejichž velikost se pohybuje v rozmezí 5 – 8 nm. Ve srovnání s portlandským cementem lze říci, že v takovémto systému nelze pozorovat v mikrostruktuře mezifázovou oblast.

Na snímcích nábrusů MDF kompozitů z environmentálního elektronového rastrovacího mikroskopu s použitím detektoru zpětně odražených elektronů lze porovnat obsah jemných částic. [13]

2.1.3.1 Nezhidratovaná cementová zrna MDF kompozitů

Kvůli nízké hodnotě vodního součinitele zabraňuje stechiometrický deficit vody k úplné hydrataci cementu. Stabilita materiálu, který obsahuje významné množství nezhidratovaného cementu při následném vystavení vlhkosti, byla vždy problémem studie. Výzkum dokázal, že nezhidratovaný cement se chová jako úložiště vlhkosti, pokud je vystaven vysoké vlhkosti. Uchovávání vody v nově hydratované cementové fázi udržuje kladný gradient, jež umožní další vlivy vlhkosti na materiál. [5]

2.1.3.2 Polymerní fáze MDF kompozitů

Převážná polymerní fáze je tvořena polyvinylalkoholem, který vytváří složitou a nepřetržitou trojrozměrnou síť celou strukturou materiálu. Důležitým faktorem při odolnosti proti vlhkosti je u MDF kompozitů hydroskopický charakter polyvinylalkoholu. Transport vlhkosti je ve struktuře směřován s největší pravděpodobností přes trojrozměrnou síť polymerní fáze. [6]

2.1.3.3 Interfáze MDF kompozitů

Vysvětlit a charakterizovat pojem interfáze je velmi náročné, neboť se jedná o amorfní fázi. Při pochopení povahy interfáze bylo použito mnoho různých technik. Nukleární magnetická resonance (NMR) v kombinaci s vodíkem ukázala, že polymerní molekuly byly ovlivněny interakcí s anorganickými atomy (30 nm).[7] Byla tedy vyřčena myšlenka o interakci polymerní fáze s ionty hliníku přes esterové skupiny nebo acetátové ionty. [8] [9] Pozorování organicko-anorganických rozhraní fází s elektronovým mikroskopem ukázalo, že společné směsi polymerní fáze s hydratovanou cementovou byly přítomny na povrchu nehydratovaných cementových zrn. [10]

2.1.4 Příprava macrodefect-free kompozitu

Příprava macrodefect-free kompozitů se skládá z několika fází:

- a) smíchání komponent
- b) vysokosmykové zpracování
- c) formování
- d) tuhnutí, tvrdnutí

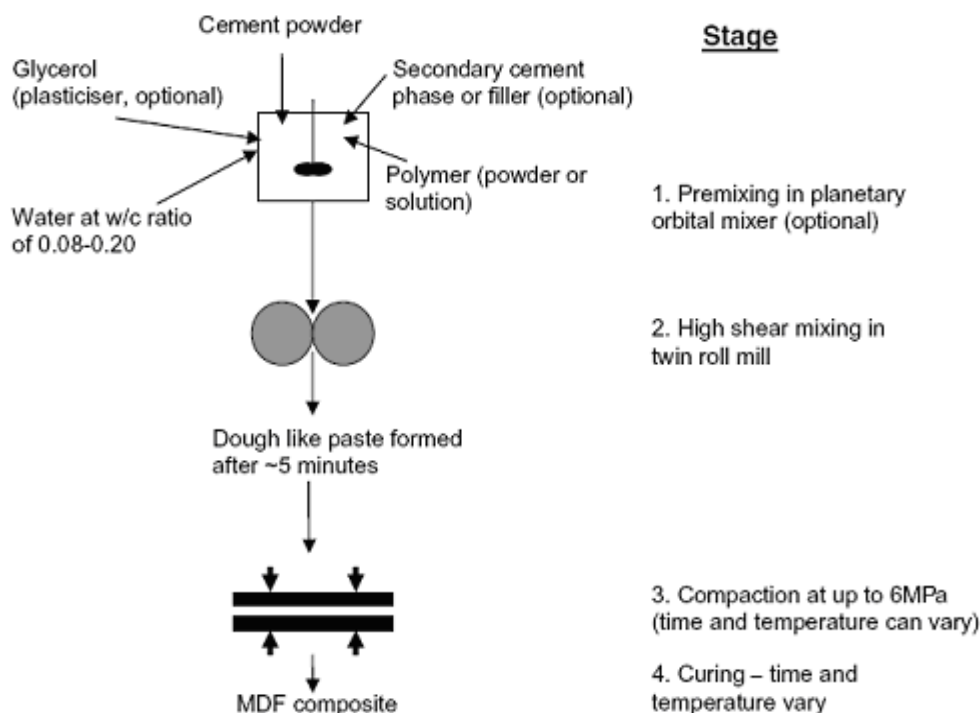
2.1.4.1 Suroviny k výrobě macrodefect-free kompozitů

Mezi nejběžnější používaný cement při výrobě macrodefect-free cementů se řadí hlinitanový cement (CAC) typu SECAR 71, vyrobený francouzskou firmou Lafarge

v kombinaci s polyvinylalkoholem (PVA), kterým se stává Gohsenol KH-17S, vyrobený japonskou firmou Nippon. [4] [7] Glycerol se přidává jako plastifikátor. Příprava směsi cement/polymer je znázorněna na obr. 2.

2.1.4.2 Technologie přípravy macrodefect-free kompozitů

- a) **Smíchání komponent** – dochází ke hrubému smíchání výchozích komponent: cement (CAC), polyvinylalkohol (PVA), glycerol, voda v konvenčním nízko-smykovém mísiči, což je nezbytné pro dokonalé smíchání všech komponent a zabránění nedokonalé distribuci jednotlivých složek v celkovém objemu materiálu [4]
- b) **Vysokosmykové zpracování** – k tomuto zpracování dochází díky použití tzv. twin-roll mixeru, tento mixer je složen ze dvou souosých válců, které se pohybují proti sobě. Šířka mezi válci lze nastavit dle potřeby, může se pohybovat v rozmezí 0,5 až 2 mm. Pohyb válců je charakterizován odlišnou obvodovou rychlostí, což má za následek vliv smykových sil v materiálu. Zpracování pomocí twin-roll mixeru ovlivňuje výsledné fyzikálně mechanické vlastnosti. V určitém rozsahu se s rostoucí smykovou rychlostí a dobou zpracování zvyšuje pevnost. Při neomezeném zvyšování smykové rychlosti může docházet k produkci tepla tokem materiálu, zvyšující se teplota může způsobit dřívější ztuhnutí materiálu než by bylo zpracování dokončeno. Nárůst teploty způsobí exotermickou reakci jednotlivých složek materiálu. K prodloužení času potřebného pro vysokosmykové zpracování slouží vnitřní chlazení válců, které pozitivně ovlivní kvalitu připravovaného macrodefect-free cementu. Lisování za tepla urychluje proces vytvrzování. [11][13]
- c) **Formování** – Jednou z metod k dosažení požadovaného tvaru je kalandrování, jehož výsledkem jsou desky o síle 0,5 až 2 mm, mohou být zhutněny stlačením mezi dvěma vyhřívanými plochami. Formování zahrnuje extruzi, injekční vstřikování, lisování. Polymer zastává několik různých funkcí, které se od sebe liší v průběhu výrobního procesu.[6] Zpočátku se polymer chová jako modifikátor reologie, aby byly eliminovány macro-defekty. Významně zlepšuje zpracovatelnost velmi suché cementové pasty a snižuje vznikající tření mezi částicemi při míchání a zejména v procesu lisování. Polymer také vyplňuje prostor mezi zrny nezreagovaného cementu a umožňuje tak nejtěsnější uspořádání během hutnění. Mezi funkčními skupinami polymeru a zrnami cementu vznikají interakce a dochází k uvolňování iontů při hydrataci cementu. To dále přispívá ke zvýšení pevnosti během vytvrzování.[12]
- d) **Tuhnutí, tvrdnutí** - Vytvrzení probíhá na vlhkém vzduchu za laboratorní teploty či za zvýšené teploty v předehřáté peci. Sušení probíhá za zvýšené teploty a má za následek zlepšení výsledných vlastností. [13]



Obr.2 Typický výrobní proces macrodefect-free kompozitů [5]

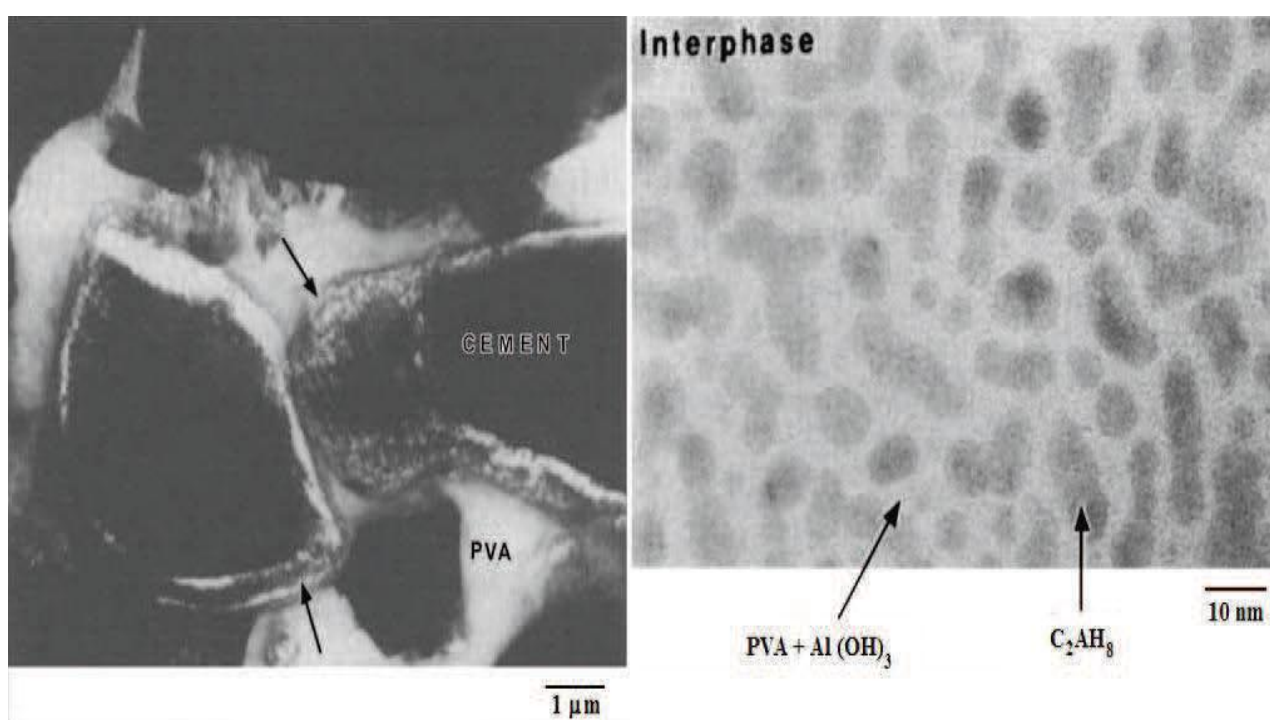
2.1.5 Vlastnosti macrodefect-free kompozitů

Ve srovnání s běžnými cementovými materiály mají MDF cementy vysoké hodnoty pevnosti v tahu za ohybu. Nejvýznamnější použití má vysoko-hlinitanový cement, tudíž MDF kompozity na bázi hlinitanového cementu vykazují větší pevnost než MDF kompozity z portlandského cementu. Materiál obsahující hlinitanový cement a polymer polyvinylalkohol dosahuje pevnosti v tahu za ohybu až 200 MPa. K dosažení takto vysokých pevností se přisuzuje několik vlivů, jsou jimi stupeň zhutnění, absence defektů a trhlin ve struktuře, nízká pórovitost, další pevnostní parametry. [13]

MDF cementy výrazně zlepšily fyzikální vlastnosti ve srovnání s běžnými hydraulickými cementovými pastami. Některé vlastnosti jsou srovnány v následující tabulce. Lze vidět, že macrodefect-free cementy a pasty na bázi Portlandského cementu mají podobné hustoty, ale macrodefect-free cementy vykazují vyšší pevnosti v tlaku. MDF cementy se vyznačují dvojnásobnou hodnotou Youngova modulu. Zvýšená pevnost v ohybu u MDF cementů lze přisuzovat absenci makro-pórů. [14]

Tab. 1. Souhrn vlastností odlišných materiálů [5]

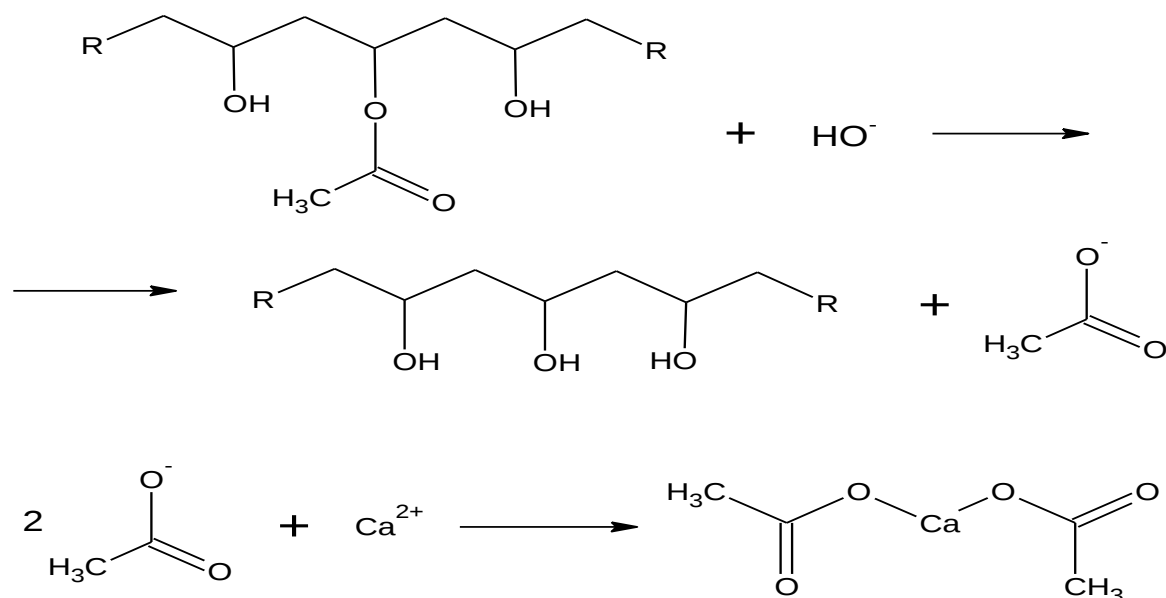
Materiál	Hustota (g/cm ³)	Pevnost v ohybu (MPa)	Youngův modul (GPa)	Lomová energie (J/m ²)
OPC	2,3	5 – 10	20 – 25	20
MDF kompozit	2,3 – 2,5	> 150	40 – 45	300 – 1000
Hliník	2,7	150 – 400	70	100 000
Sklo	2,5	70	70	10
Dřevo	1,0	100	10	10 000



Obr. 3 Mikrofotografie mikrostruktury macrodefect-free cementů a) TEM obrázek (šipky označují mezifázi struktury), b) rozhraní mezi PVA a cementem [6]

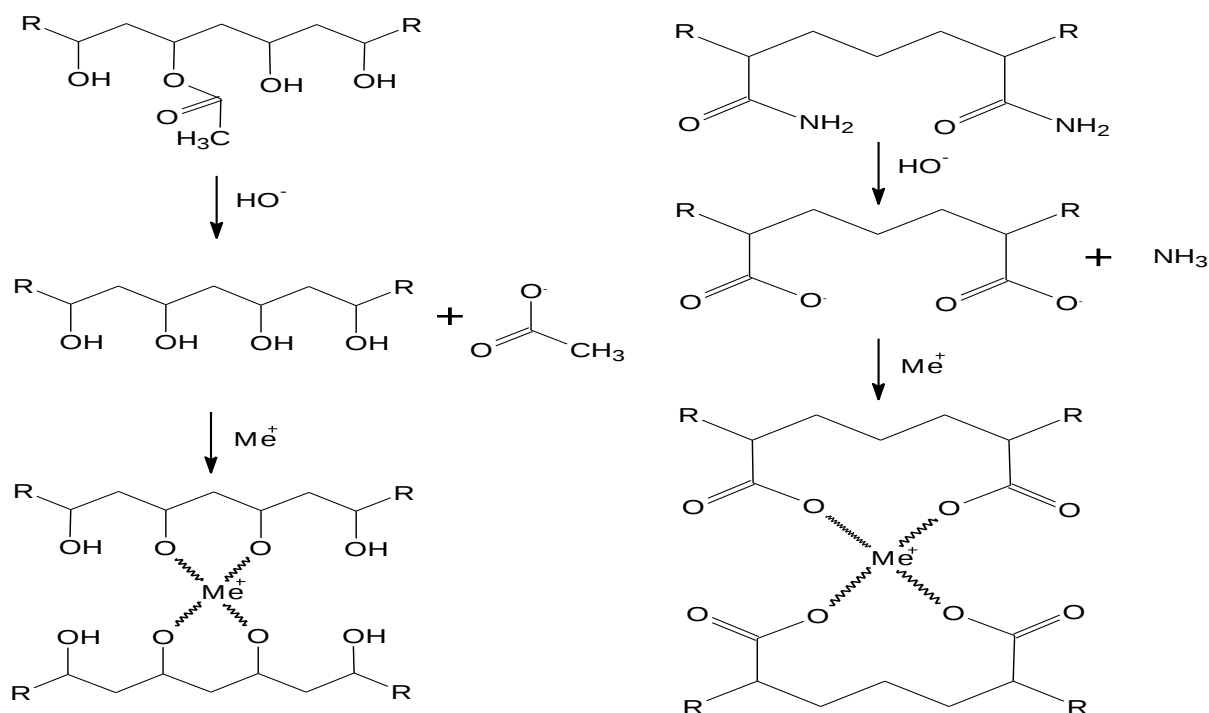
MDF materiály mohou být také vyztuženy vlákny, které zlepšují houževnatost. Dostí závažnou nevýhodou těchto materiálů je citlivost vůči vodě. Pevnost se rapidně snižuje kvůli bobtnání a měknutí polymeru. Zvyšování pevnosti macrodefect-free kompozitů je způsobeno chemickými reakcemi, které se odehrávají v materiálu během zpracování. Jsou zde zahrnuty i interakce mezi polymerem a cementem. Polymer má vliv na hydrataci cementu, protože zpomaluje hydratační rychlost, zejména v systému obsahujícím kalciumaluminátový cement a polyvinylalkohol. Nezhidratované částice cementu drží pohromadě polymer-anorganickou matici. Naopak v systému portlandského cementu a polyakrylamidu se vyskytuje více hydratovaného materiálu a také část zůstává nezhidratovaná. Pokud je při hydrataci cementu přítomná kapalná fáze s vysokým pH polymery jsou vystaveny chemické reakci. U

polyvinylalkohol-acetátového kopolymeru dochází k hydrolyze acetátových skupin. Acetátové skupiny reagují s kationty kapalné fáze, tedy s vápenatými ionty obr.4. [16]



Obr. 4 Hydrolyza polyvinylacetátu a následná tvorba octanu vápenatého. [16]

Předpokládá se, že polymery reagují s kationty uvolněnými při hydrataci cementu do kapalné fáze. Avšak $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ ionty, které jsou uvolněné kalciumaluminátový cementem, síťují polyvinylalkoholové či polyakrylamidové řetězce takto :



Obr.5 Hydrolyza a síťování PVA a PAD. [16]

2.1.6 Uplatnění technologií macrodefect-free kompozitů

Technologie macrodefect-free cementů jsou omezeny stabilitou za nejrozličnějších podmínek. Některé závažné problémy a omezení jsou výzvou pro výzkum a následné řešení těchto problémů:

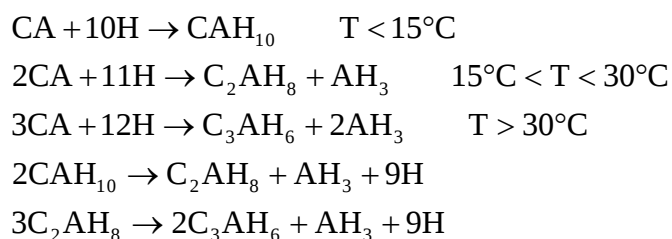
- a) nízká odolnost proti vlhkosti
- b) snížení objemu
- c) obtížnost zpracování spojená s ekonomikou MDF cementů [5]

2.1.6.1 Možnosti zvýšení odolnosti macrodefect-free kompozitů proti vlhkosti

Obvyklou metodou pro vyhodnocování odolnosti proti vlhkosti je uložení vzorku MDF cementu do nádoby s řízenou relativní vlhkostí vzduchu a měření hmotnosti vzorku v pravidelných intervalech. Vzorky se poté suší a váží opět v pravidelných intervalech [10] [20] [21] Tento typ expozice ukazuje rozsah absorpce vlhkosti. Jiný způsob odstranění vlhkosti byla tepelná úprava části polymeru při teplotě 500 °C. [22] Tyto materiály prokázaly dobrou odolnost proti vlhkosti. Např. cement se systémem CAC-PVA zahřátý na 500 °C před částečnou hydratací ukázal nulovou ztrátu pevnosti po 48 hodinách ponořením ve vodě o teplotě 20 °C. [23] Po ponoření trámečků do vody přijímají vzorky značný objem vody a dochází k rozpínání, což způsobuje ztrátu pevnosti. Konečná pevnost vykazuje pouze 20 % z původní hodnoty pevnosti. Pokud by byl materiál skoro bezvodý, interakce mezi polymerem a cementovou matricí byly charakterizovány van der Waalsovými silami. Van der Waalsovi interakce jsou omezené tehdy, jsou-li mezi molekulami vody na rozhraní cement-polymer větší vzdálenosti. Snižující odolnost proti vlhkosti se zvyšuje s rostoucím obsahem polymeru MDF cementu. [24]

2.1.6.2 Objemové změny macrodefect-free kompozitů při tuhnutí

Přesnou povahu hydratace je velmi obtížné zjistit při průběhu neúplné hydratace. Při vytvrzení macrodefect-free cementů se systémem CAC-PVA dochází k charakteristickému úbytku objemu o 10 % . Tato situace může nastat dehydratací polymeru, který reaguje s nezreagovanými zrny cementu. Můžeme tedy říci, že polyvinylalkohol ovlivňuje hydrataci cementu. $C = CaO$, $A = Al_2O_3$, $H = H_2O$



Obr. 6 Hydratační reakce v systému CAC-PVA [18]

Předchozí reakce postupují směrem k produktům poslední reakce. Tvorba fáze C_3AH_6 je inhibována přítomností PVA. Během vytvrzování vznikají hydratační meziproducty CAH_{10} a C_2AH_8 . Konečnou fází reakce je konverze na C_3AH_6 , což vede ke snížení objemu o 10% při

vytvrzování. Konverze nastane v době, kdy napětí na materiál může způsobit značné oslabení. V ideálním případě by mělo dojít ke smrštění při zhutnění materiálu nebo tvorba C_3AH_6 by měla proběhnout takovou rychlostí, při které by bylo smrštění nepatrné. [19].

2.1.7 Aplikace macrodefect-free kompozitů

Návrhy použití MDF kompozitů byly velmi rozsáhlé. Žádosti na použití MDF kompozitů se týkají střešní krytiny, protipožárních dveří, kanalizačního potrubí, tepelné izolace, olejových nádrží, elektrického generátoru vrtulí, brzdové obložení, neprůstřelné vesty, zvukové izolace.

Mnoho z těchto aplikací v současné době zastávají kovy, keramika a plasty. Kovy mají výrazně vyšší modul pružnosti, ale neodolávají korozi na rozdíl od MDF cementů. Plasty mohou být vyráběny ve vrstvách a jsou snadno tvarovatelné, ale nejsou tak teplotně stabilní jako MDF cementy. Keramika je odolná vůči korozi, teplotě, tvrdá ale je velmi těžké tvarovat ji do složitých tvarů. [20]

2.2 Hlinitanový cement

2.2.1 Význam a historie výroby hlinitanového cementu

Hlinitanové cementy jsou nejdůležitějšími druhy mezi cementy, liší převážně svým chemickým složením, mineralogickým složením a zrnitostí. Jejich využití je dokonce takové, že ročně převyšuje spotřebu portlandského cementu, která je asi pouze jedna tisícina. Hlinitanové cementy jsou podstatně dražší, proto není ekonomicky výhodné používat je jako náhradu portlandského cementu. Používají se v případech, kdy je kladen důraz na výsledné vlastnosti betonu, slouží jako hlavní pojivo fáze nebo jako jedna složka pojiva fáze. Mezi vlastnosti, kterých lze dosáhnout při použití CAC:

- rychlé vytvrzení
- odolnost vůči vysokým teplotám
- odolnost vůči chemikáliím, zvláště kyselinám
- odolnost proti nárazu a oděru
- vysoká pevnost

Běžné hlinitanové cementy obsahují 40 – 50 % oxidu hlinitého (Al_2O_3), avšak mezi kvalitnější cementy se řadí ty s obsahem 70 – 80 % oxidu hlinitého. Hlinitanový cement patří do skupiny hydraulických cementů. Základní složkou je kalcium-aluminát. [26]

První výroba cementu byla odstartována Julesem Biedem, která byla patentována v roce 1909 ve Francii, Bied pracoval pro firmu Lafarge ve Francii. [27] V Československu se začalo s výrobou hlinitanového cementu v roce 1930 pod názvem Bauximet v cementárně v Ladcích.

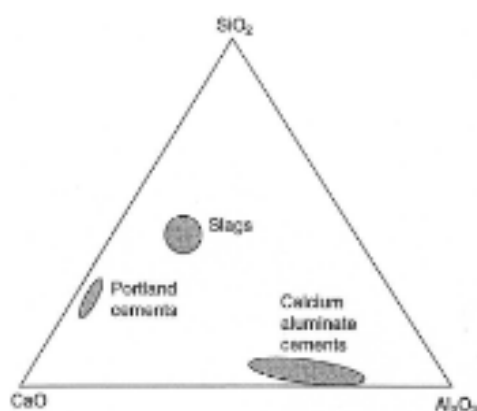
2.2.2 Výroba hlinitanového cementu

Hlinitanový cement se vyrábí tavením bauxitu $Al_2O_3 \cdot 2 H_2O$ a vápence v plamenové nebo elektrické obloukové peci. Bauxit je možné nahradit, a to kyanitem a vápenec lze nahradit páleným vápnem. Bauxit a vápenec se mísí v poměru 1:1. Nevhodnou složkou v hlinitanovém

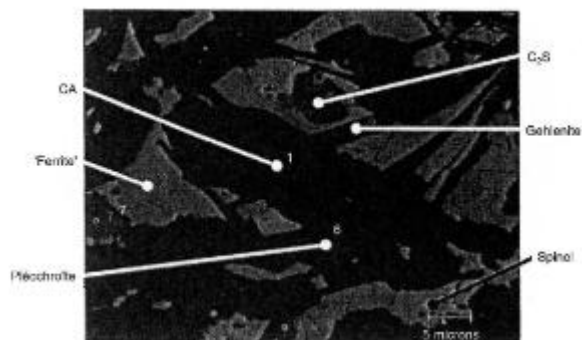
cementu jsou oxidy železa, snižování množství železitých oxidů probíhá redukčním tavením a separací kovového železa. Další nevhodnou složkou je oxid křemičitý (SiO_2), obsah by měl být co nejmenší, aby nedocházelo ke vzniku C_2AS a C_2S . [29] [31] Za žádané složky hlinitanového cementu jsou považovány kalciummonoaluminát $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ a kalciumdialuminát $\text{CaO} \cdot 2 \text{Al}_2\text{O}_3$. $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ je nejvýznamnější složka, protože odpovídá za specifické cementové chování. Hlinitanový cement v kombinaci s polyvinylalkoholem odstartoval pokrok ve výzkumu MDF kompozitů. Mohou být použity i jiné polymery např. fenol-formaldehydová pryskyřice. Tyto pryskyřice jsou ve vodě nerozpustné, při vysokém pH a zvýšené teploty dochází k polykondenzaci probíhající u rezolu a vzniká trojrozměrná struktura. Způsob tavení lze rozdělit na jednoduché tavení a redukční tavení. Při jednoduchém způsobu tavení se suroviny zpracovávají při teplotě 1600°C v oxidačním nebo redukčním prostředí. Dnes se používá převážně tavení v redukčním prostředí. K výrobě se používají vysoké pece nebo elektrické obloukové pece. Směs se skládá ze železitého bauxitu, vápence, železa a koksu. Výsledkem jsou dvě vrstvy, ve vrchní části pece při teplotě 1600°C až 1700°C vzniká hlinitanová tavenina a ve spodní části při teplotě 1450°C – 1550°C surové železo. Vzniklá tavenina se chladí intenzivně do teploty 1400°C a poté probíhá zpomalené chlazení za vzniku kalcium-aluminátů. Dalším způsobem je slinování briket nebo granulí z jemně mleté směsi při teplotě kolem 1250°C . [29] [31]

2.2.3 Složení hlinitanového cementu

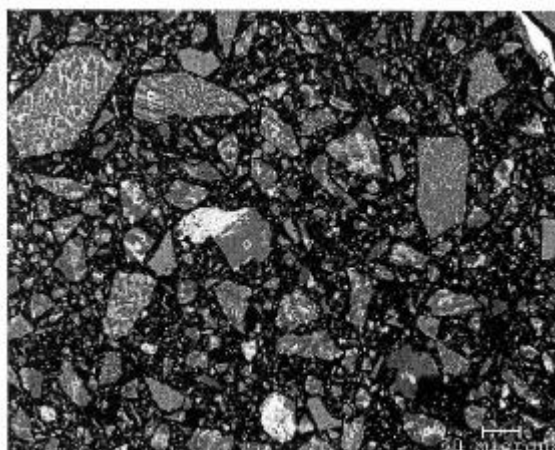
Složení hlinitanového cementu : 5 – 15 % SiO_2 , 5 – 15 % Fe_2O_3 , 30 – 45 % CaO , 35 – 55 % Al_2O_3 , méně než 5 % siliky. Mineralogické složení je zaznamenáno ve fázovém diagramu soustavy $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Toto mineralogické složení odpovídá za charakteristické vlastnosti HAC. Další zastoupení CA_2 a C_{12}A_7 . CA_2 vykazuje dobré tepelné vlastnosti, ale má slabší hydraulické vlastnosti. Tudíž se nezúčastní nárůstu pevnost HAC, hydratace probíhá delší dobu. [28]



Obr.7 Srovnání složení hlinitanového cementu a portlandského cementu [26]



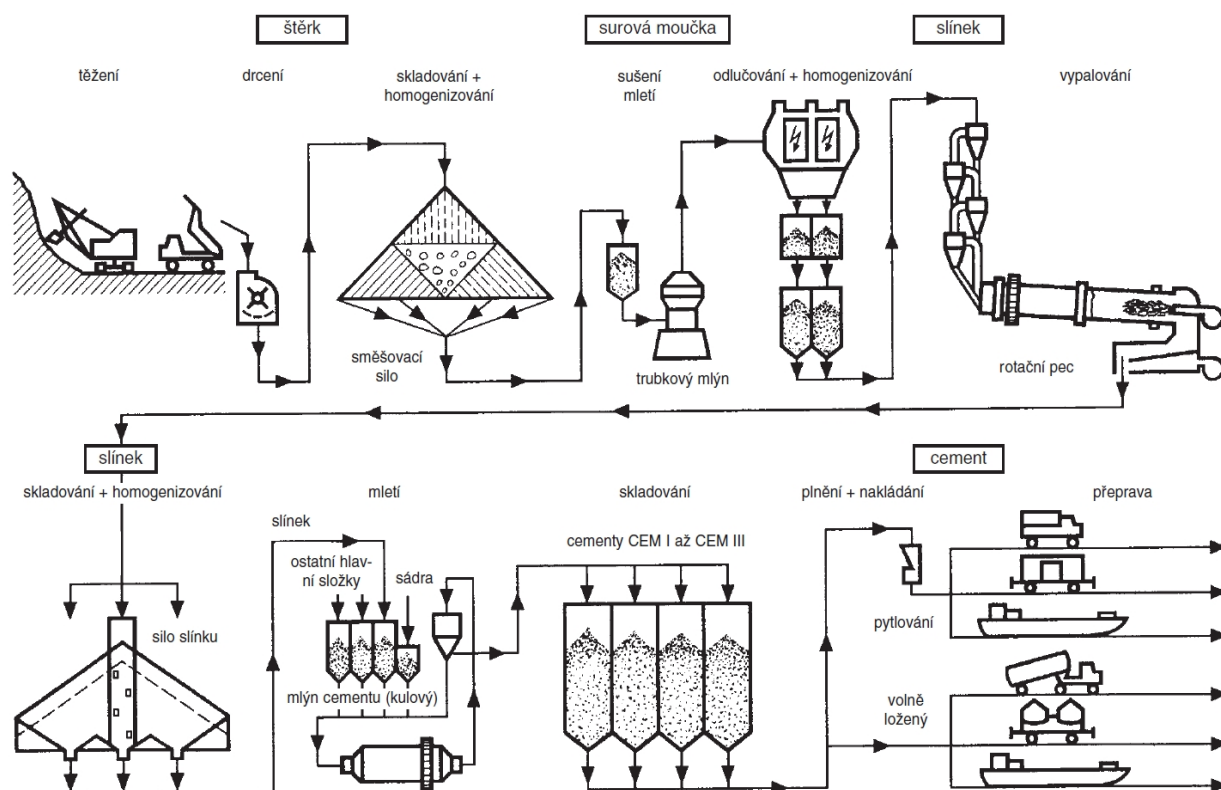
Obr.8 Mikrostruktura slínku běžného hlinitanového cementu [26]



Obr.9 Schéma různých velikostí krystalů CAC [26]

2.2.3 Výroba cementu v závodním provozu

Důležitou surovinou pro výrobu cementu je vápenec, ten je těžen v lomech za pomoci odstřelu nebo použitím rýpadla za použití těžké techniky. Kolové nakladače dopraví surovinu do drtírny. V drtičích velké kameny dodrceny, rozdrčený materiál je za pomoci pásového dopravníku, lanovky, železnice dopravován na skládku, suroviny jsou uskladněny v předhomogenizační silu a homogenizovány. Poté putuje do mlýnice s válcovými či kulovými mlýny, ty rozemelou směs na jemný prášek a současně ji vysuší. Rozemletá surovina je dopravena do sil na surovinou moučku a je dále homogenizována. Výpal je zprostředkován za teploty 1450 °C v rotační peci s tepelným výměníkem. [24]



Obr.10 Schéma výrobního procesu cementu v závodním procesu [24]

2.2.4 Hydratace hlinitanů

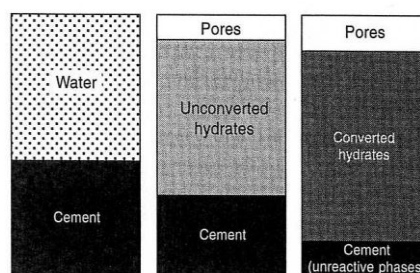
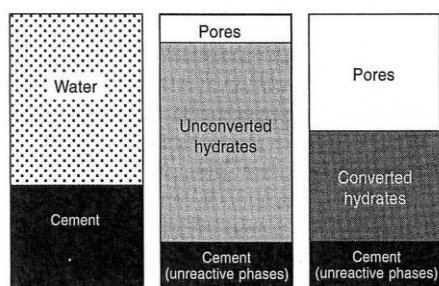
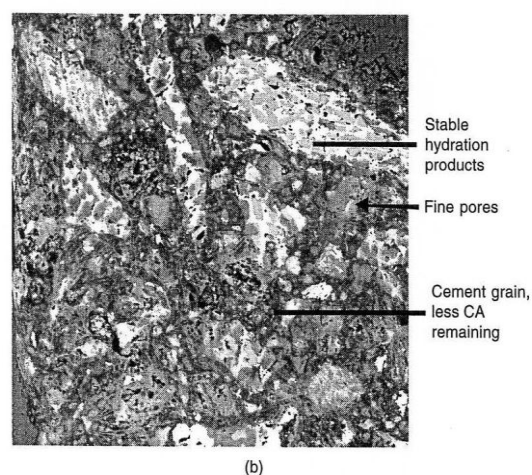
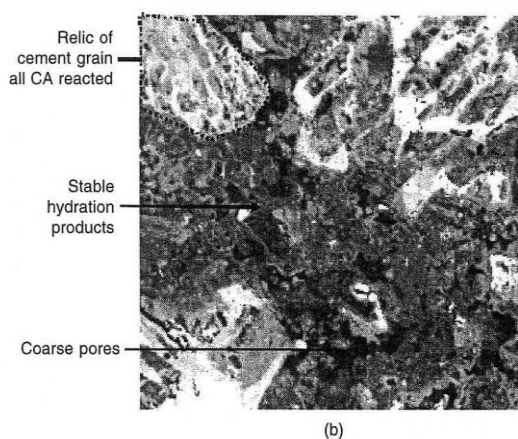
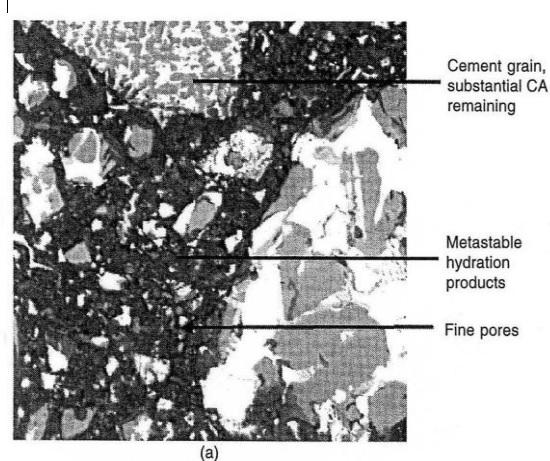
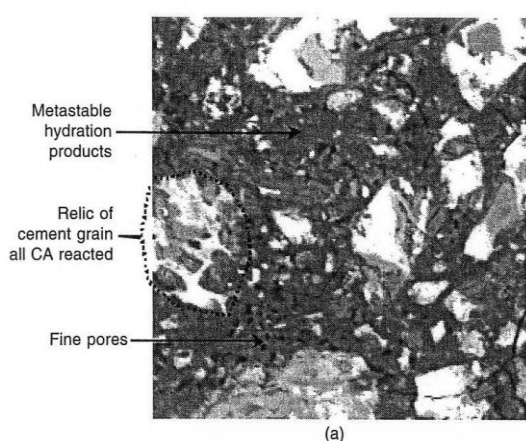
Tuhnutím a tvrdnutím HAC narůstá pevnost a vyvíjí se velké množství hydratačního tepla. Tuhnutím probíhá hydrolýza a hydratace. Teplota hydratace ovlivňuje vznik hydratačních produktů. Do teploty 20 °C vznikne CAH_{10} , vzniká v souvislosti s úbytkem CA. Stopově i výskyt C_2AH_8 . Při teplotách 20 – 50 °C vzniká C_2AH_8 , stopově se vyskytuje C_3AH_6 . A nad 50 °C se stává fází C_3AH_6 a AH_3 . V rozmezí teplot 25 – 29 °C je tuhnutí zpomalováno. Hydráty tvoří hexagonální krystaly, které přechází na stabilnější kubickou strukturu $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ za vyšší teploty a v přítomnosti vody. Přeměnou vznikají amorfni produkty a poté je vytvořena stabilní sloučenina C_3AH_6 . Tato přeměna je zvana tzv. konverze a dochází ke ztrátě pevnosti HAC. Snížení pevnosti je způsobeno konverzí CAH_{10} a C_2AH_8 . Následkem je změna objemu částic a také vzrůst pórovitosti. [28] [29] [30]

Dopad přeměny je největší při vysokém vodním poměru w/c ($\geq 0,7$). Pokud je udržována nižší teplota, vznikají hydráty CAH_{10} a C_2AH_8 . Protože tyto hydráty mají nízkou hustotu, vyplňují prostory původně obsazené vodou. Dochází k propustnosti a následnému snížení pevnosti.

Při nízkém vodním poměru w/c ($< 0,4$) dochází k plné hydrataci a po následné konverzi se zmenšuje pórovitost mikrostruktury, snížení pevnosti je méně výrazné. [26]

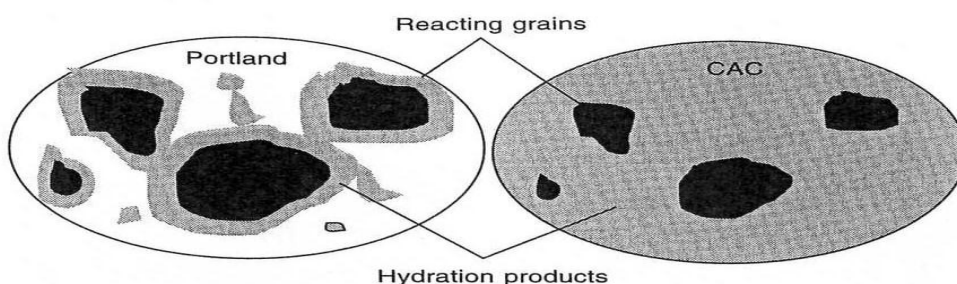
Tuhnutí je doprovázeno hydrolýzou a hydratací hlavní aktivní fáze. Na počátku vzniká za nižší teploty 20 až 30 °C, a tím je $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Tento produkt je nositelem počátečních vysokých pevností. Za vyšší teploty vzniká rovnovážný produkt a to $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

CAH_{10} a C_2AH_8 přechází na stabilní kubickou formu C_3AH_6 . Při teplotách nad $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ probíhá hydratace, která má za následek vytvoření kubického alumináthhydrátu C_3AH_6 a AH_3 (gibbsit). Tyto dva produkty jsou stabilními hydráty a tudíž nemění svou krystalickou formu. Tato přeměna struktury se nazývá konverze, která je urychlována se stoupající teplotou. Vede k nižší pevnosti ve srovnání s reakcí při níž vzniká CAH_{10} a C_2AH_8 . Konverze a porozita tedy závisí na vodním součiniteli. Musí být vždy dodržena přesná hodnota vodního součinitele pod 0,4. U hlinitanového cementu není třeba očekávat změny objemu, jelikož v tomto cementu není přítomné větší množství páleného vápna, síranů či jiných příměsí. Hydratační teplo se uvolňuje rychleji u hlinitanových cementů než u portlandského cementu. Změny absolutního objemu cementového kamene pomocí tvorby hydrátů jsou u portlandského cementu menší. Po zatuhnutí nastává tv. smrštění vzduchu, které se u portlandského cementu projevuje později než u hlinitanového cementu. Po 28 dnech se dosahuje podobným výsledkům. [30]



Obr.11 Mikrostruktura a schéma hydratace hlinitanového cementu s vysokým vodním poměrem w/c [26]

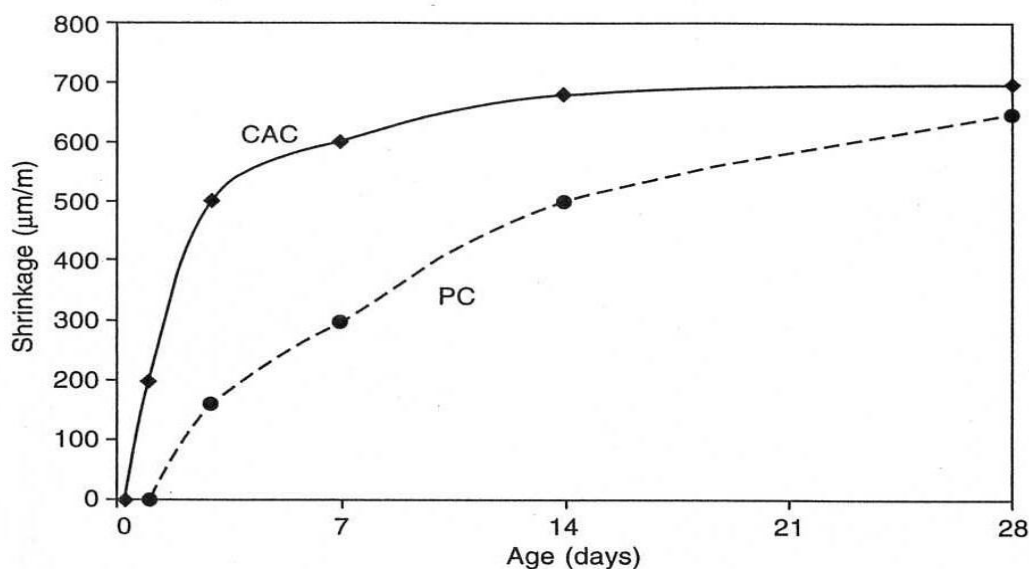
Obr.12 Mikrostruktura a schéma hydratace hlinitanového cementu s nízkým vodním poměrem w/c [26]



Obr. 13 Schematické znázornění hydratačních produktů pro portlandský a hlinitanový cement [26]

2.2.5 Smrštění cementu

Smrštění u hlinitanového cementu je téměř podobné jako u portlandského cementu. Nicméně, pokud proběhne hydratace rychleji, dojde během krátké doby ke vzniku prasklin. Cílem výzkumu je minimalizovat tento problém a nastavit podobnou technologii jako tomu je u portlandského cementu. [26]



Obr.14 Srovnání smrštění vzorků betonu (40x40x160) zhotoveného z CAC a PC při 20 °C [26]

2.2.6 Vlastnosti a použití hlinitanového cementu

Hlavní vlastností hlinitanového cementu je zvyšování pevností za běžných teplot. Hlinitanový cement dosahuje pevností po 12 až 24 hodinách. Při hydrataci dochází k uvolňování hydratačního tepla, což umožňuje provádět betonářské práce za nižší teploty, ale nevýhodou může být přehřátí masivních konstrukcí. Hlinitanový cement dobře odolává zvýšeným teplotám, tudíž lze použít k žáruvzdorným aplikacím.[29][31] Tyto cementy

odolávají mořské vodě. Důležité jsou technické vlastnosti hlinitanových cementů (skladovatelnost, barva, specifická hmotnost, jemnost, atd.) Ve srovnání s portlandským cementem potřebují méně vody pro vytvoření konzistence, interval tuhnutí je kratší, rychlost tvorby tepla při počátku je vyšší, mají vyšší odolnost proti kyselinám a sulfátům. Cementy s vyšším obsahem kalciumdialuminátu mají vyšší žáruvzdornost. Těchto vlastností se využívá při výrobě kotlů a pecí. Betony z hlinitanového cementu ztrácejí pevnost za vysoké teploty, při vyšší teplotě podléhají reakcím, za nichž vznikají keramické vazby. Všechny typy hlinitanových cementů jsou rychle tuhnoucí . Pevnost betonu z portlandského cementu je asi poloviční než betonu z vysoce-hlinitanového cementu. Strukturní použití vysoce-hlinitanového cementu je omezené, jelikož za vzrostlé teploty a v přítomnosti vody může dojít k redukci pevnosti betonu vyrobeného z tohoto cementu. [30]

Za příčinu redukce pevnosti je považován vzrůst porózity zatvrdlé pasty, což má za následek přeměnu hexagonálních krystalů kalcium hlinitanových hydrátů na kubickou formu, která je charakterizována menším objemem. Kompletně vysušený beton nepodléhá konverzi, ale pokud tento beton obsahuje jakékoli množství směšovací vody ve volném stavu, tak ke konverzi může docházet velmi jednoduše. Rychlost konverze závisí na vodním součiniteli, teplotě. Se zvyšujícími faktory také stoupá redukce pevnosti betonu. Důležité jsou teplotní podmínky ,během prvního dne zrání, pro budoucí konečnou pevnost. Vhodné pro použití vysoce-hlinitanových cementů je vyrobit beton s nízkým součinitelem vody, použít ledovou vodu, udržet teplotu betonu pod 23 °C, stlačit ho do tenkých vrstev.

Vlastnosti hlinitanového cementu:

- počáteční tuhnutí je pomalé a přechází v rychlé tvrdnutí
- konečné pevnosti dosahují hodnot 60 – 100 MPa (po určité době dochází k poklesu pevností)
- hydratační teplo se uvolňuje rychle
- odolný proti mořské vodě, síranovým a uhličitým roztokům
- není odolný vůči alkalickým roztokům
- odolný za vysokých teplot – lepší odolnost s nižším obsahem SiO_2 a vyšším obsahem Al_2O_3 [30]

2.3 Polyvinylalkohol

2.3.1 Vlastnosti polyvinylalkoholu

Polyvinylalkohol je bílá práškovitá hmota, jejíž fyzikální vlastnosti jsou ovlivněné polymeračním stupněm a stupněm hydrolyzy. Rozpustnost tedy závisí na polymeračním stupni, čím větší polymerační stupeň, tím se hůř rozpouští. Stupeň hydrolyzy ovlivňuje vlastnosti především při reesterifikace, nebo-li zcela hydrolyzovaný polyvinylalkohol poskytuje viskóznější roztoky než PVAL částečně hydrolyzovaný. U roztoků s vyšším stupněm hydrolyzy se při vyšších koncentracích zvyšuje viskozita stáním, při ochlazení viskozita opět sníží. Alkoholy PVAL botnají, glycerol a etylenglykol jej rozpouští. PVAL je nerozpustný v nepolárních rozpouštědlech a olejích. Odolává organickým kyselinám, avšak

neodolává roztokům alkalických hydroxidů a anorganických kyselin. Je málo termoplastický a nad teplotou 220 °C se rozkládá. [3]

2.3.2 Výroba polyvinylalkoholu

Polyvinylalkohol lze vyrábět zmýdlením ve vodném prostředí nebo v prostředí alkoholů alkáliemi nebo kyselinami. Viskozitu vodného polymeru lze zvýšit přidáním malého množství methanolu, ethanolu nebo solí. Polyvinylalkohol má strukturu 1,3 – glykolu. PVAI je použitelný rozsahu teplot – 50 – 130 °C. Může být převeden na produkty s vyšší viskozitou a také na produkty nerozpustné ve vodě, a to při zahřátí nad teplotu 160 °C a vyšší, působením kyseliny borité a jejích solí, kyseliny fosforečné, dichromanů, boraxu a jiných. Při použití boraxu dochází ke gelovatění roztoku PVAI a tento proces vede ke vzniku bis- diolového komplexu. [3]

2.3.3 Použití polyvinylalkoholu

PVAI se používá jako ochranný koloid, který zajišťuje stabilitu polymerních disperzí a to díky své vynikající rozpustnosti ve vodě a vysokou viskozitou vodných roztoků. Další uplatnění je jako zahušťovadlo při výrobě tuší, razítkovacích barev, inkoustů, k přípravě lepidel, také pro impregnaci papíru proti rozpouštědlům a tukům, dále jako separační prostředek při zpracování nenasycených polyesterových pryskyřic, v textilním průmyslu, v některých případech jako nátěr odolávající benzínu a olejům a pro výrobu ochranných prostředků. Z PVAI se připravují folie rozpustné ve vodě a odolávající rozpouštědlům. Použití naleznou i jako obaloviny, které se rozpouštějí ve vodě. V Japonsku se z polyvinylalkoholu vyrábí syntetická vlákna pro technické účely. Pro výrobu vláken nebo folií se vyžaduje stupeň hydrolýzy min. 99 % , protože acetátové skupiny zhoršují odolnost vůči vodě. Vzniklé vlákno je důsledkem vytlačení 20 % vodného roztoku PVAI do roztoku síranu amonného nebo ve směsi síranu sodného a síranu zinečnatého. Vlákna jsou dloužena ve srážecí lázni. Za teploty 210 – 220 °C jsou vlákna sušena. Aby vzniklé vlákno bylo odolné i proti horké vodě, je v lázni upraveno. Vlákno, které je nerozpustné v horké vodě má tvořen povrch intramolekulárně nebo intermolekulárně přeměněným polymerem. Kondenzací polyvinylalkoholu s aldehydy vznikají polyvinylacetal. Tyto produkty lze připravit pouze z polyvinylalkoholu.[3]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité chemikálie

Hlinitanový cement SECAR® 51
Hlinitanový cement SECAR® 71
Polyvinylalkohol Gohsenol GH-17S
Glycerin
Destilovaná voda

3.1.1 Hlinitanový cement SECAR® 51

Hlinitanový cement SECAR® 51 je hydraulické pojivo s obsahem 50 % oxidu hlinitého. Hlavní složkou cementu je monokalcium-aluminát ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), který poskytne výborné mechanické vlastnosti běžných betonů. Toto pojivo se používá pro žáruvzdorné aplikace. Vzniklý produkt odolává teplotám do 2000 °C. Vyznačuje nízkým obsahem oxidů železa, v kombinaci s vhodnými látkami je používán pro betony odolávající karbonataci. Výrobcem hlinitanového cementu SECAR® 51 je francouzská firma Lafarge Aluminates. [32]



Tab. 3 Složení a vlastnosti hlinitanového cementu SECAR 51 [32]

	Typické rozmezí	Specifický limit
Chemické složení (%)		
Al_2O_3	50,8 – 54,2	$> 50,0$
CaO	35,9 – 38,9	$< 40,0$
SiO_2	4,0 – 5,5	$< 6,0$
Fe_2O_3	1,0 – 2,2	$< 2,5$
MgO	$< 1,0$	-
TiO_2	$< 4,0$	-
$\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$	$< 0,5$	-
Jemnost		
Specifický povrch ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	3750 – 4250	> 3700
Zbytek nad 90 μm (%)	-	$< 5,0$
Doba tuhnutí (minut)		
Počátek tuhnutí	190 – 270	> 150
Konec tuhnutí	210 - 300	< 330
Mechanické vlastnosti – pevnost v tlaku (MPa)		
po 6 hodinách	20 – 55	> 15
po 24 hodinách	55 - 85	> 50

3.1.2 Hlinitanový cement SECAR® 71

Hlinitanový cement SECAR® 71 hydraulické pojivo s obsahem 70 % oxidu hlinitého. Je vyroben pro použití při teplotách do 2000 °C. Obsahuje pouze hlinitovápennaté složky (CA , CA_2 , C12O7 , $\text{A}\alpha$) s tímto složením se ideálně hodí pro aplikace, při kterých je požadováno rychlé vytvrzení v kombinaci s výbornou mechanickou odolností při vysokých teplotách. Jeho použití se soustředí na high-tech žáruvzdorné materiály. Výrobcem hlinitanového cementu SECAR® 71 je francouzská firma Lafarge Aluminates. [33]



Tab. 4 Složení a vlastnosti hlinitanového cementu SECAR 71 [33]

	Typické rozmezí	Specifický limit
Chemické složení (%)		
Al ₂ O ₃	68,7 – 70,5	> 68,5
CaO	28,5 – 30,5	< 31,0
SiO ₂	0,2 – 0,6	< 0,8
Fe ₂ O ₃	1,0 – 0,3	< 0,4
MgO	< 0,5	-
TiO ₂	< 0,4	-
SO ₃	< 0,3	-
K ₂ O + Na ₂ O	< 0,5	-
Jemnost		
Specifický povrch (cm ² ·g ⁻¹)	3800 – 4400	> 3500
Zbytek nad 90 μm (%)	-	< 5,0
Doba tuhnutí (minut)		
Počátek tuhnutí	190 – 240	> 165
Konec tuhnutí	200 - 260	< 300
Mechanické vlastnosti – pevnost v tlaku (MPa)		
po 6 hodinách	15 – 30	> 10
po 24 hodinách	40 - 55	> 30

3.1.3 Polyvinylalkohol Gohsenol GH-17S

Polyvinylalkohol Gohsenol GH-17S vyrábí japonská firma The Nippon Synthetic Chemical Industry Co. Je vyráběn ve formě bílé práškovité látky. Hlavní chemické vlastnosti jsou shrnuty v tabulce č. 5.

Chemické vlastnosti PVAI GOHSENOLO GH 17S	
viskozita	29,1 mPa·s
pH	5,7
zbytek po žihání	0,1 wt. %
obsah těkavých složek	3,7 wt. %
stupeň hydrolýzy	87,6 mol. %

3.1.4 Glycerín (glycerol) $C_3H_8O_3$

Glycerín je dodáván firmou Lach- Ner, s.r.o. Neratovice. Je to čirá, sirupovitá, na omak mastná hydrofobická kapalina mísitelná s vodou a lihem. Vlastnosti viz tabulka 6

Molekulová hmotnost	92,10
Hustota	1,26 kg/l
Bod tání	-18 °C
Bod varu	>290 °C

3.2 Výrobní proces vzorků

Výroba macrodefect-free kompozitů je zahájena předmícháním v planetové míchačce. Nejprve je smícháno 200,02 g cementu SECAR 51 s 10 g polymeru Gohsenol GH -17S a poté přidáno 33 ml vody a 2 ml glycerínu. Směs byla důkladně promíchána a dále zpracována na vysokosmykovém mísiči „twin roll mixeru“. První částí twin-roll mixeru je pracovní plocha, která se skládá ze dvou souběžných válců o různém průměru, které se otáčejí odlišnou obvodovou rychlostí. Součástí pracovní plochy jsou dvě měděné stěrky, které zabraňují rozprostření materiálu ke krajům válců. Druhou částí je pohon s měničem a poslední částí extrudér.

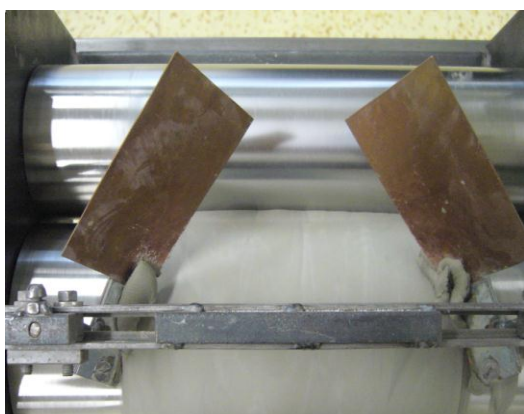
Předmíchaná směs byla shora sypána mezi válce, kde byla pomocí vysokého tečného napětí zpracována po dobu 10 min v kompaktní pastu. Pomocí plastové stěrky byla pasta několikrát promíchána pro dostatečný výsledný „high-shear“ efekt.



Obr.15 Planetová míchačka



Obr.16 Twin roll mixer



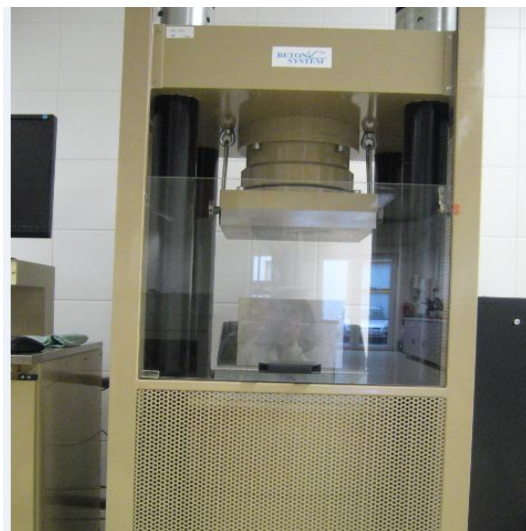
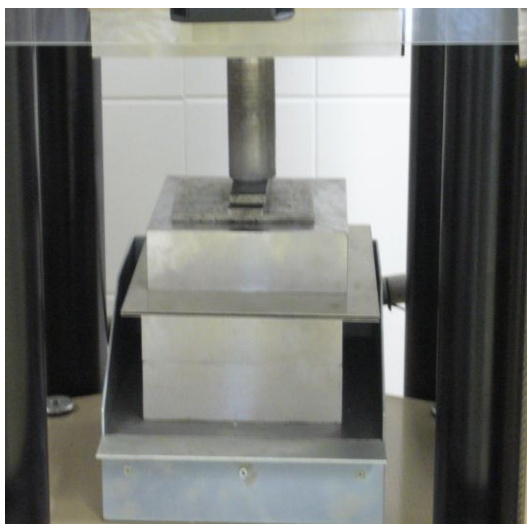
Obr.17 Zpracování směsi pomocí twin roll mixeru a) SECAR 51 b) SECAR 71

Vzniklá kompaktní pasta byla pomocí nerezové stěrky sejmuta z twin-roll mixeru, vložena mezi dva nerezové plechy, a ty byly umístěny ke slisování na 2 mm do lisu „Beton system“.

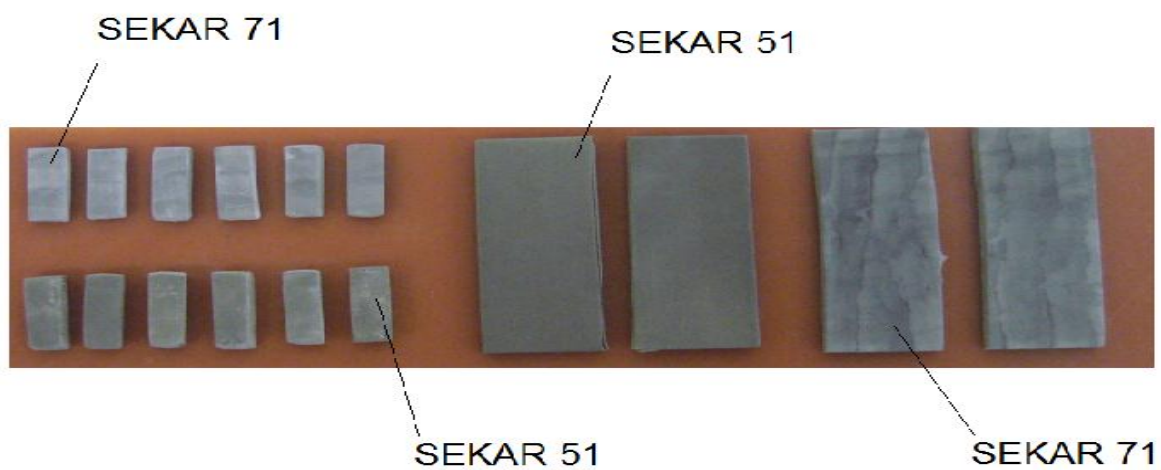
Po vyjmutí byly nerezové plechy odděleny od kompaktní pasty. Na pastu byly přiloženy kovové trámečky a pomocí nože vyrobeny testovací trámečky dvojího typu. Pro testování mechanických vlastností trámečky o rozměrech 2x20x50 mm, pro žáruvzdornou odolnost o rozměrech 2x5x15 mm, které byly dobroušeny na 1,5x3,5x14 mm.



Obr.18 Ukázka kompaktní pasty vyrobené z cementu SECAR 71



Obr.19 Lisovací zařízení „Beton system“



Obr.20 Vytvrzené vzorky za laboratorní teploty

Testovací trámečky byly vloženy mezi dva nerezové plechy do polyethylenového sáčku a ponechány k vytvrzení za laboratorní teploty po dobu 3 dnů. Poté byly testovány mechanické vlastnosti, provedena zkouška v tahu za ohybu. Trámečky menších rozměrů podrobeny byly měření na žárovém mikroskopu, TGA-DTA-EGA a TMA analýze.

3.3 Testovací metody

3.3.1 Zkouška v tahu za ohybu

Jednou ze základních a vůbec nejdůležitějších zkoušek je zkouška tahem (popsána normou ČSN EN 10002-1). Pro konstrukční účely má hlavní význam namáhání v oblasti pružných deformací. V této oblasti se úměrně s rostoucím napětím zvětšuje deformace. Tento zákon objevil Hook a matematicky jej formuloval Young v roce 1802. Pevnost v tahu za ohybu se udává v MPa. Podstatou zkoušky je zjištění největšího napětí potřebného k porušení zkušebního tělesa. Kromě pevnosti lze z hodnot získaných během zkoušky stanovit také modul pružnosti. Modul pružnosti lze získat z diagramu síla-poměrné celkové prodloužení jako směrnici počáteční přímkové části diagramu.

Pro experiment byla použita třibodová zkouška ohybem. Vyrobené vzorky z macrodefect-free kompozitů o přibližných rozměrech (2x20x50 mm) byly testovány pomocí přístroje

Rozměry testovacích trámeček : 2x20x50 mm

Měřicí hlava: 10 kN

Konektor: 10 kN

Čelisti: pro třibodový ohyb, rádius zatěžovacích i podpěrných břitů 3 mm

Test speed (rychlost testování): 1 mm/min

Rozpětí podpěr: 40 mm



Obr.21 Testovací přístroj ZWICK 010

3.3.2 Měření na žárovém mikroskopu

Žárová mikroskopie je zkušební způsob založený na pozorování rozměrových a tvarových změn zkušebního tělíska při zahřívání. Výhoda této metody spočívá v tom, že vzorek může být sledován při teplotách, kde dochází k jeho měknutí nebo tavení. Použitý žárový mikroskop LEITZ patří do skupiny přístrojů s osou vodorovnou. Zařízení se skládá ze tří hlavních částí, a to světelného zdroje, elektrické pícky a pozorovacího a fotografického mikroskopu, které jsou stativovými drážky upevněny k optické lavici.

Na měření na žárovém mikroskopu byl použit trámeček, vyrobený z cementu SECAR 51. Rozměrové změny zkušebního tělíska byly v průběhu zahřívání na 1430 °C registrovány fotograficky. Křivka znázorňující deformaci byla sestrojena vyhodnocením pořízených snímků. Vztah pro výpočet relativní změny výšky testovacího tělíska:

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



Obr. 22 Žárový mikroskop LEITZ

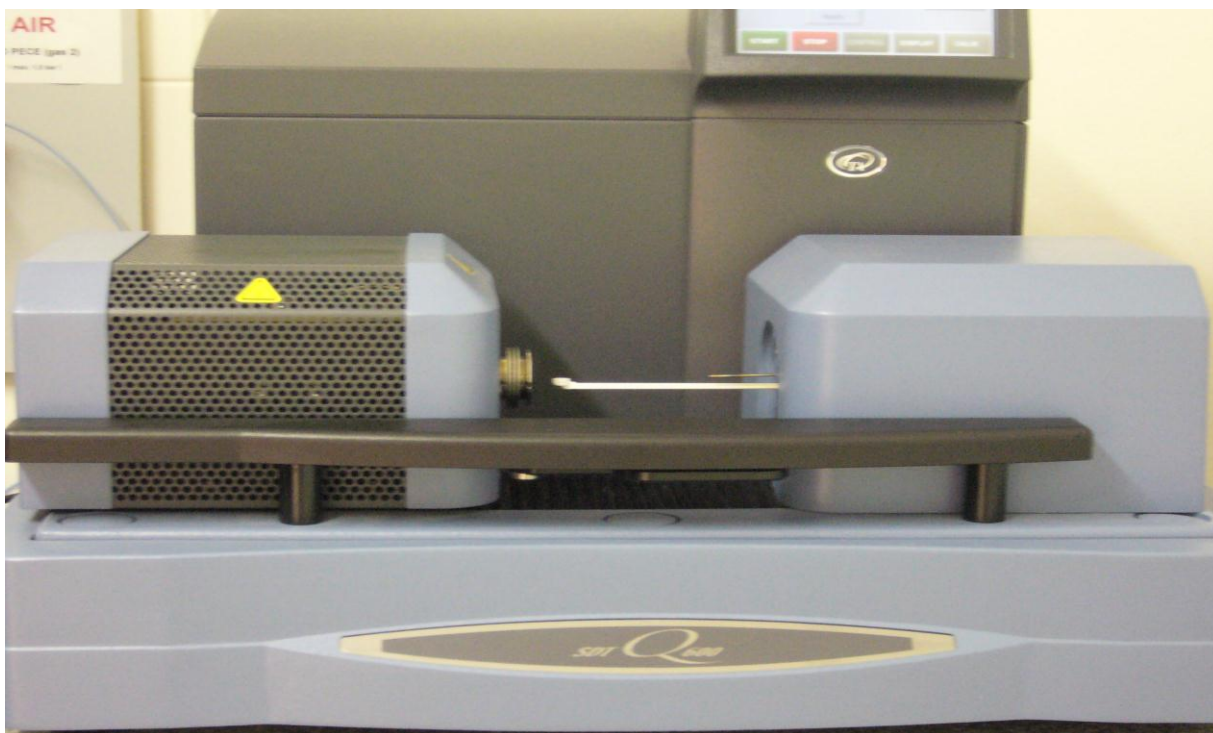
3.3.3 TGA-DTA-EGA analýza

Diferenční termická analýza (DTA) je analytická metoda, kde je vzorek a inertní referenční materiál zahříván současně, z nichž každý má vlastní snímání teploty k měření endotermických nebo exotermických dějů, které se vyskytují během ohřevu a jsou vykresleny do termogramu, který poskytuje údaje o chemických a fyzikálních přeměnách, kterými jsou skelné přechody, tání, sublimace a krystalizace, ale hlavně rozklady, oxidaci. K měření bylo použito zařízení Q600 (TA Instruments), které umožňuje kontinuální měření hmotnostních změn (termo-gravimetrickou analýzu TGA) a diferenciální tepelný tok (diferenční termální analýzu DTA) od okolní teploty do 1500 °C. Zařízení má dvě vahadla, která obsahují termočlánky, které poskytují měření rozdílu teplot (DTA) v rámci dvou keramických nosníků a plynu s digitálně řízeným hmotnostním průtokem a možností samostatného přívodu plynu ke vzorku. Pro analýzu vzorků lze použít argonovou atmosféru nebo atmosférický vzduch, v našem případě byl použit atmosférický vzduch. Vzorek byl umístěn do platinového kelímku, navážka činila 40 mg a rychlost ohřevu byla 10 °C za minutu.

Přístroj Q600 (TA Instruments) byl připojen k vyhřívanému FTIR spektrometru Thermo Nicolet iS10 za účelem analyzovat plynné produkty (EGA).



Obr. 23 Zobrazení přístroje Q600 (TA Instruments) a spektrometru Thermo Nicolet iS10



Obr. 24 Pohled na držák platinového kelímku přístroje Q600 (TA Instruments)

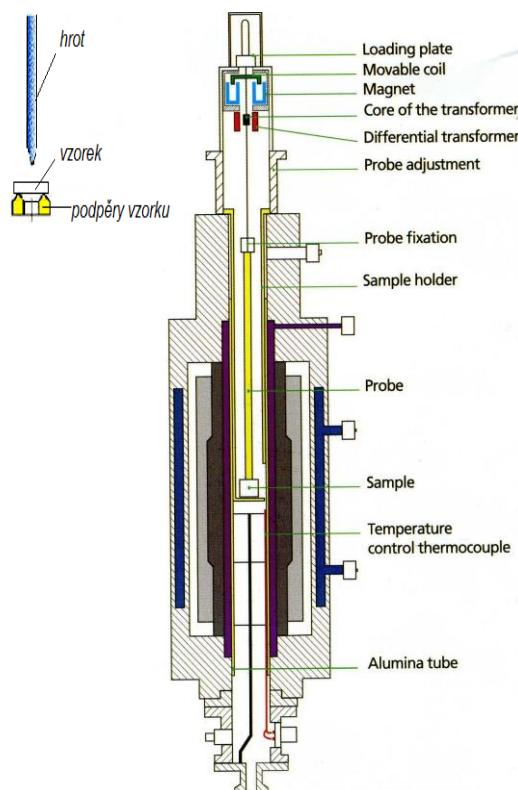
3.3.4 TMA analýza

TMA je termomechanická analýza, která měří deformaci vzorku při působení konstantního napětí v závislosti na teplotě. Deformace probíhá za přítomnosti ochranné atmosféry, kterou může tvořit argon nebo kyslík. K experimentu byl použit přístroj SETSYS Evolution (Setaram). Snímač SETSYS Evolution TMA používá elektromagnetický systém, který umožňuje automatické ovládání síly na vzorek v rozmezí 0,01 až 1,5 N. Tato síla může být zvýšena přidáním závaží na horní desce (až 200 g). Měřicí přístroj se skládá ze zátěžové desky, pod níž je umístěna cívka, přes kterou prochází argon (30 ml) ke vzorku a kyslík (10 ml) vstupuje v místě pod cívku ke vzorku. Zkoumaný vzorek se sám osobě smršťuje a rozpíná, konstantní napětí 1,5 N tlačí na materiál a působením teploty dojde k prohnutí materiálu, čímž dochází k deformaci a následně se snižuje modul pružnosti. Konstantní napětí odpovídá 100 g. V závislosti na aplikaci může být snímač TMA vybaven různými typy sond.

Vzdálenost podpěr přístroje 12 mm

Tab. 7 Teplotní rozsah a typy sond přístroje SETSYS Evolution

SETSYS Evolution					
Teplotní rozsah (°C)	20 - 1000	20 - 1200	20 - 1600	20 - 1750	20 - 2400
Typ sondy	křemen	hliník			grafit



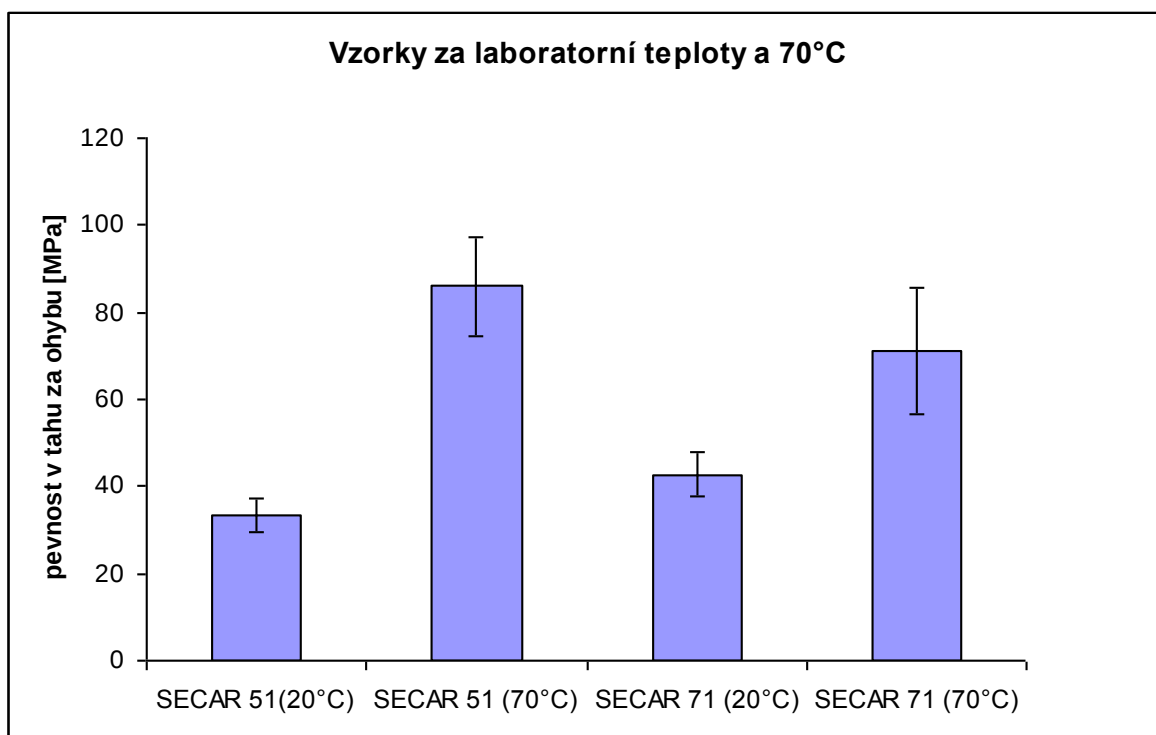
Obr. 25 Přístroj SETSYS Evolution (Setaram)

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Tříbodová zkouška v tahu za ohybu

Pro určení pevnosti vyrobených vzorků byla použita tříbodová zkouška v tahu za ohybu. Výsledné hodnoty z tříbodové zkoušky v tahu za ohybu byly importovány do MS Excel a byly vytvořeny sloupcové grafy závislostí. V grafech závislostí jsou zobrazeny pevnosti v tahu za ohybu pro vzorky z cementu SECAR 51 a SECAR 71 vytvrzené za laboratorní teploty a vzorky vytvrzené při 70 °C. Hlavním cílem bylo posoudit dopad způsobu vytvrzení na výsledné mechanické vlastnosti, respektive na pevnost v tahu za ohybu. V grafech závislosti je zobrazena závislost pevnosti v tahu za ohybu na způsobu vytvrzení a typu použitého cementu. Oba vzorky byly ponechány po dobu tří dnů k vytvrzení za laboratorní teploty mezi nerezovými plechy v polyethylenovém sáčku. Z výsledných závislostí je patrné, že vzorek z cementu SECAR 51 vykazoval průměrnou pevnost v tahu za ohybu 33,56 MPa, zatímco u vzorku z cementu SECAR 71 byla dosažena hodnota 45,33 MPa.

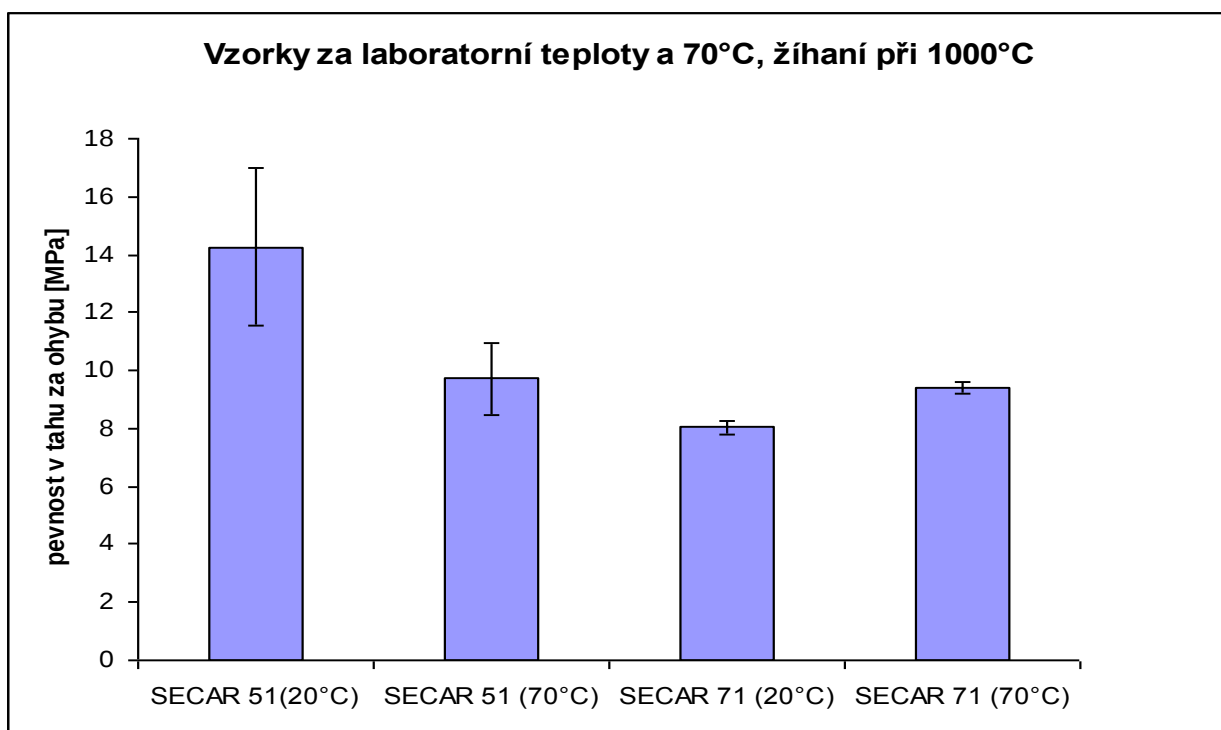
U vzorků z cementu SECAR 51 a SECAR 71 vytvrzených při 70 °C je patrné velmi výrazné zvětšení pevnosti. V grafu závislosti jsou zaznamenány průměrné hodnoty pevností. U vzorku z cementu SECAR 51 dosahuje pevnost hodnoty 81,68 MPa a u vzorku z cementu SECAR 71 odpovídá pevnost 73,34 MPa. Tedy se zvyšující se teplotou vytvrzení z laboratorní teploty na 70 °C dochází k rapidnímu vzestupu pevností v tahu za ohybu. Výsledné hodnoty pevností jsou do značné míry ovlivněny vazbami mezi polymerní částí a anorganickou částí kompozitu. S rostoucí teplotou vznikají odlišné vazby mezi polyvinylalkoholem a anorganickou částí. Nejlepších pevností dosáhl vzorek z cementu SECAR 51 vytvrzen za 70 °C.



Obr. 26 Závislost pevnosti v tahu za ohybu na typu a způsobu vytvrzení vzorků z cementu SECAR 51 a SECAR 71 za laboratorní teploty i 70 °C

Další zkoušky pevnosti v tahu za ohybu byly provedeny u vzorků z cementu SECAR 51 a SECAR 71 z již vyrobených a vytvrzených za laboratorní teploty i za 70 °C, které byly následně ponechány k žíhání na 1000 °C po dobu 1 hodiny s krokem 5 °C za minutu. Výsledné pevnosti nevykazovaly takových hodnot jako před žíháním, velký vliv zde má ztráta polymeru při žíhání, nebo-li oxidace polyvinylalkoholu, dehydratace CAH hydrátů a také slinování. Při vyšších teplotách dojde ke vzniku defektů a prasklin. U vzorků vytvrzených za laboratorní teploty a vyžíhání dosahovaly pevnosti u vzorku z cementu SECAR 51 9,72 MPa a z cementu SECAR 71 8,05 MPa. Vytvrzené vzorky za 70 °C a žíhané při 1000 °C vykazovaly vyšších pevností než vzorky vytvrzené za laboratorní teploty. U vzorku z cementu SECAR 51 velikost průměrné hodnoty pevnosti je 14,25 MPa a vzorku z cementu SECAR 71 9,39 MPa.

Zkouška v ohybu nedosahuje takové přesnosti, podmínkou k přesnějším výsledkům by bylo testování většího počtu vzorků, aby došlo ke snížení velikosti chyby. Dále lze vidět, že vzorky nebyly naprosto homogenní a bez defektů.



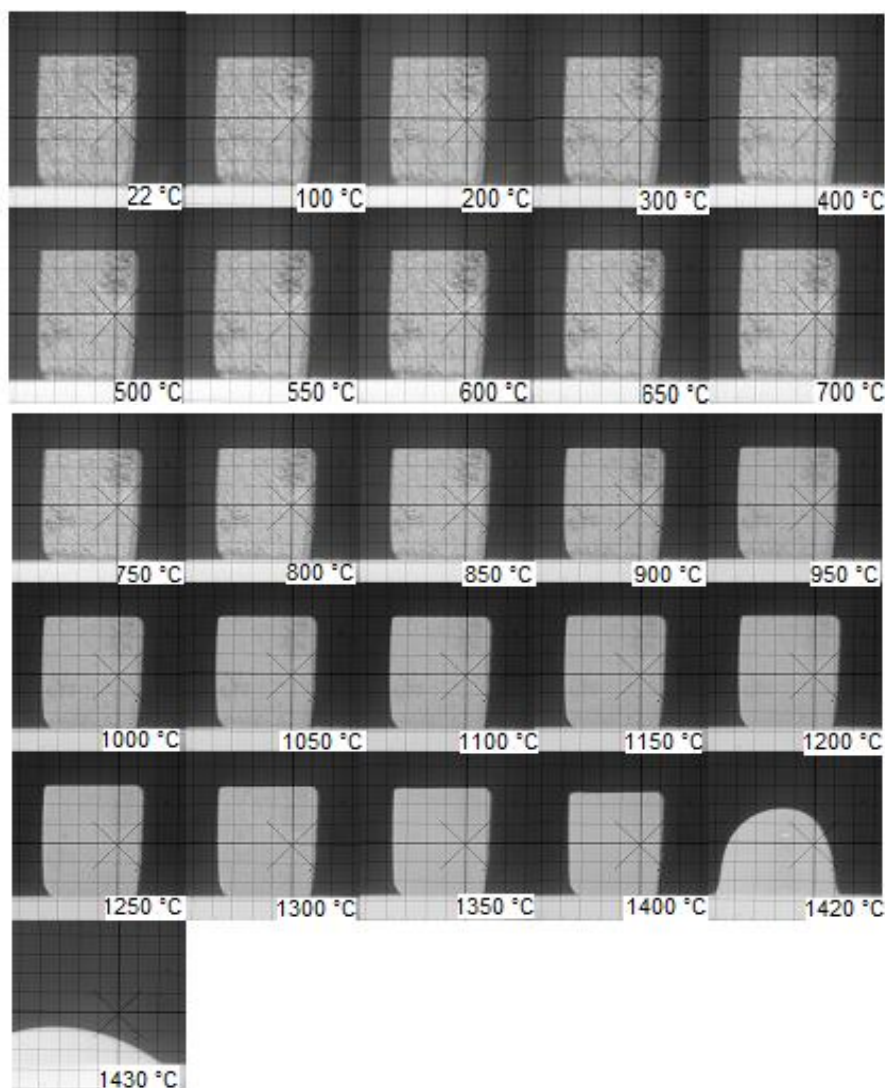
Obr. 27 Graf znázorňující oba typy vzorků vytvrzených za laboratorní teploty i 70 °C a žíháných při 1000°C

4.2 Žárový mikroskop

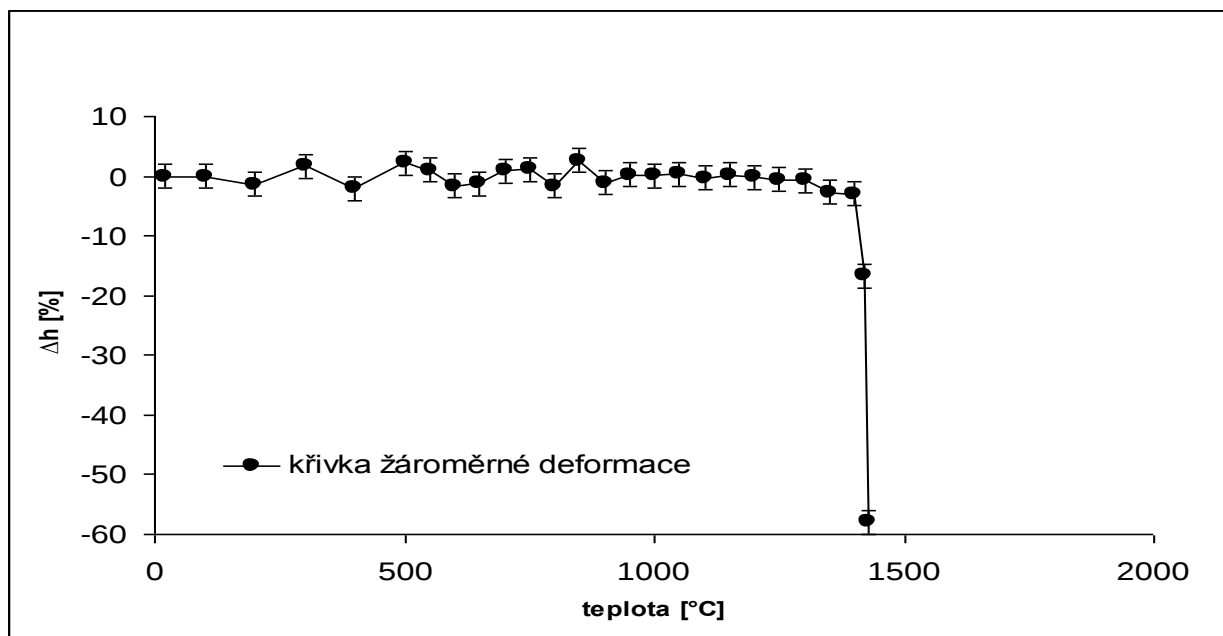
Pomocí posuvného měřítka byla zjištěna výška testovaného tělíska z cementu SECAR 51 v průběhu zahřívání, z těchto hodnot bylo možné následně vypočítat relativní změny výšky

$$\Delta h = 100 \cdot \frac{(h - h_0)}{h_0} \quad \text{testovacího tělíska dle vztahu:}$$

V MS Excel byla vytvořena tabulka obsahující teploty při zahřívání, výšky testovacího tělíska a vypočítané hodnoty relativní změny výšky. Vyhodnocením pořízených snímků byla sestrojena křivka znázorňující deformace.



Z pořízených snímků lze rozpoznat teplotu slinování 1350 °C a teplotu roztékání 1420 °C.



Obr. 28 Závislost relativní výšky tělíska na teplotě

Tab. 8 Teplota, výška a relativní změna výšky testovacího tělíska

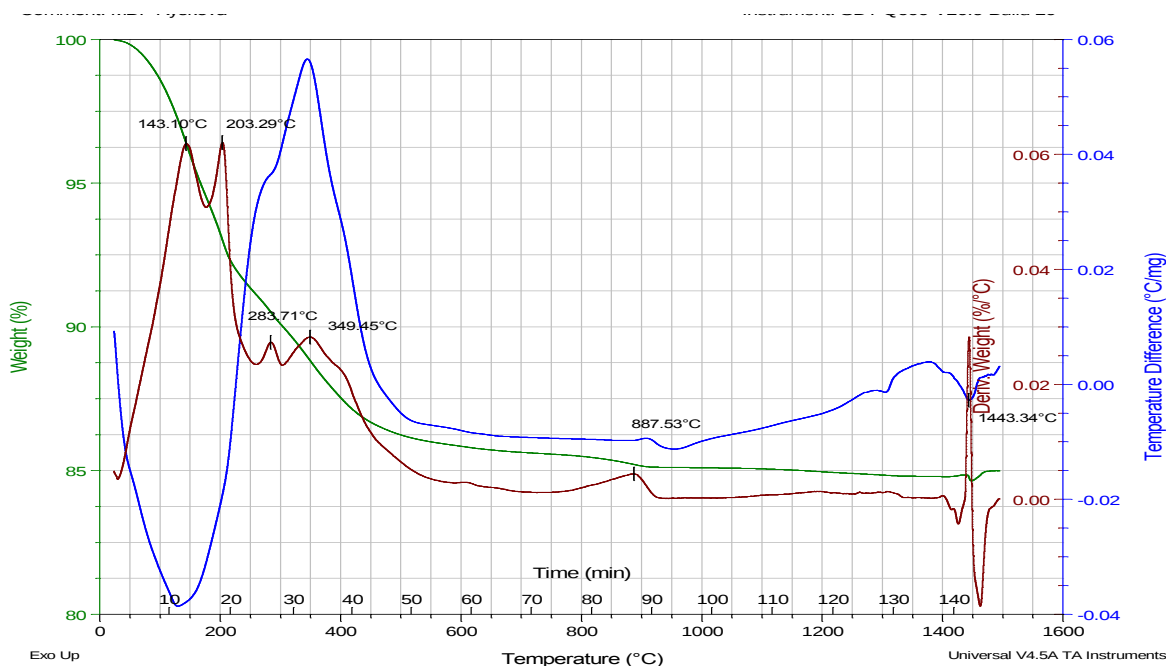
Teplota [°C]	Výška h [mm]	Relativní změna výšky Δh [%]	Teplota [°C]	Výška h [mm]	Relativní změna výšky Δh [%]
22	2,904	0	900	2,909	-1,088
100	2,903	0	950	2,917	0,275
200	2,868	-1,382	1000	2,920	0,103
300	2,915	1,743	1050	2,932	0,411
400	2,852	-2,064	1100	2,922	-0,341
500	2,913	2,211	1150	2,928	0,205
550	2,941	0,961	1200	2,921	-0,239
600	2,892	-1,666	1250	2,903	-0,616
650	2,855	-1,279	1300	2,882	-0,723
700	2,880	0,876	1350	2,804	-2,706
750	2,914	1,181	1400	2,722	-2,924
800	2,867	-1,613	1420	2,268	-16,679
850	2,941	2,581	1430	0,954	-57,937

4.3 TGA-DTA-EGA analýza

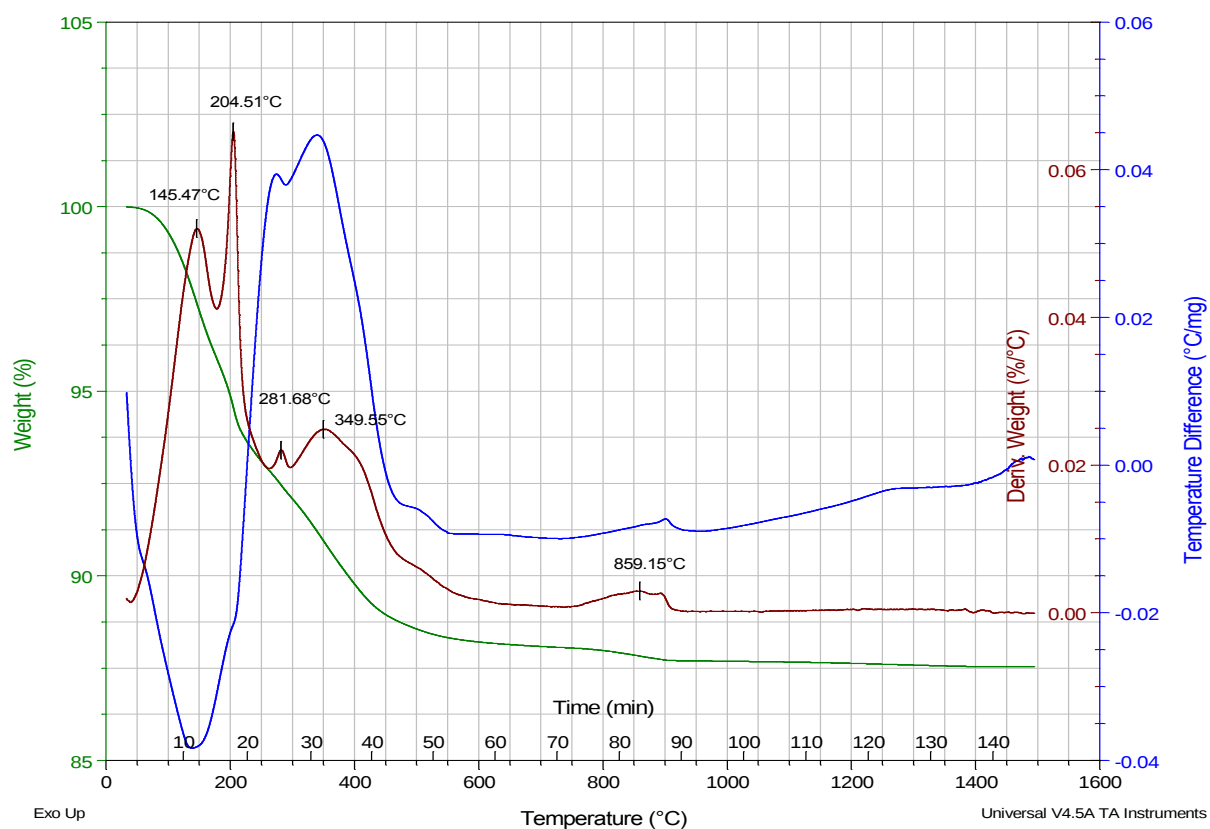
Pro snazší pochopení struktury připravených macrodefect free kompozitů byla použita diferenční termická analýza. Následné diagramy ukazují výsledné křivky DTA získané na

přístroji Q600 (TA Instruments), který byl připojen k vyhřívané plynové cele FTIR spektrometru Thermo Nicolet IS10 za účelem analýzy plyných produktů (EGA).

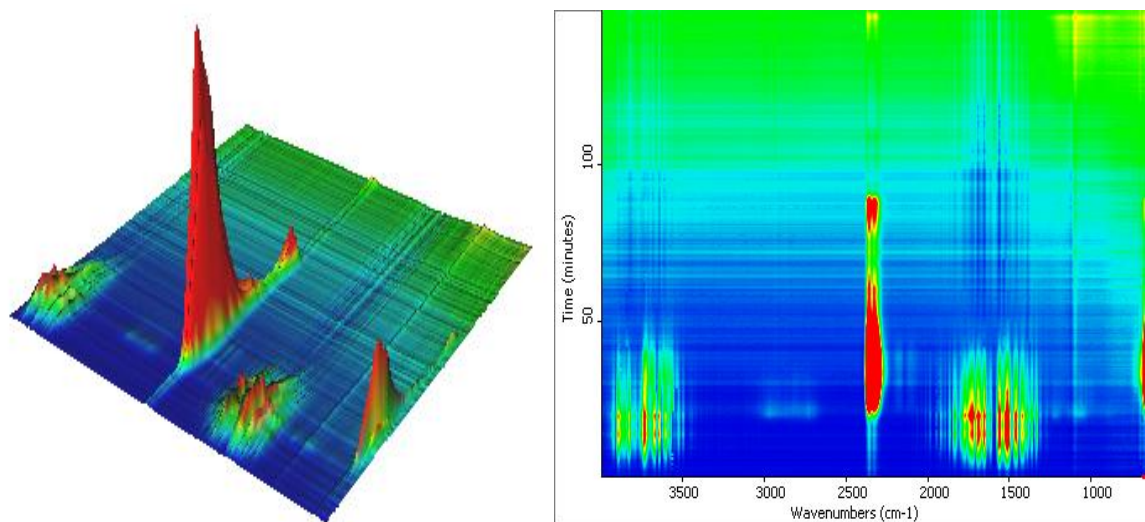
Teplota se zvyšuje v intervalu 10 °C za minutu, tudíž ve výsledném grafu EGA představuje každých deset minut 100 °C. Počáteční pokles hmotnosti na TGA křivkách představuje odpařování fyzikálně vázané vody a částečně chemicky vázané vody v některých hydrátech. U vzorku z cementu SECAR 51 lze z grafického znázornění vidět maxima vypařování fyzikálně vázané vody při teplotě 143,10 °C a chemicky vázané vody v hydrátech při teplotě 203,29 °C. U vzorku z cementu SECAR 71 jsou viditelná maxima odpařování při teplotách 145,47 °C a 204,51 °C. Tento proces je charakterizován endotermickým efektem na křivce DTA. Hmotnostní ztráta je spojena s odpařováním vody, zatímco u SECAR 51 odpovídá hmotnostní úbytek 5,548 % hm. (4,314 mg) u SECAR 71 představuje odpařená voda 4,106 % hm. (2,841 mg). V další fázi postupně nastává oxidace polyvinylalkoholu. Oxidace je charakterizována postupnou degradací řetězce PVAI, uvolňováním vody ale především vývojem oxidu uhličitého. Absorpční pásy oxidu uhličitého jsou lokalizovány na 2300 cm⁻¹ a 650 cm⁻¹. Maximum uvolňování oxidu uhličitého nastává u vzorku z cementu SECAR 51 při teplotách 283,71 °C a 349,45 °C a u vzorku z cementu SECAR 71 při teplotách 281,68 °C a 349,55 °C. Funkční skupiny polyvinylalkoholu podléhají dalšímu rozkladu. Tento proces je dokončen při teplotách nad 500 °C. Při teplotě 887,53 °C dochází u vzorku z cementu SECAR 51 k rozkladu uhličitánů a uvolňování oxidu uhličitého, což je produkt karbonatase CAH hydrátů. U vzorku z cementu SECAR 71 nastává rozklad uhličitánů při teplotě 859,15 °C. V prvním grafickém zobrazení u vzorku z cementu SECAR 51 lze vidět endotermické tání při teplotě 1443 °C.



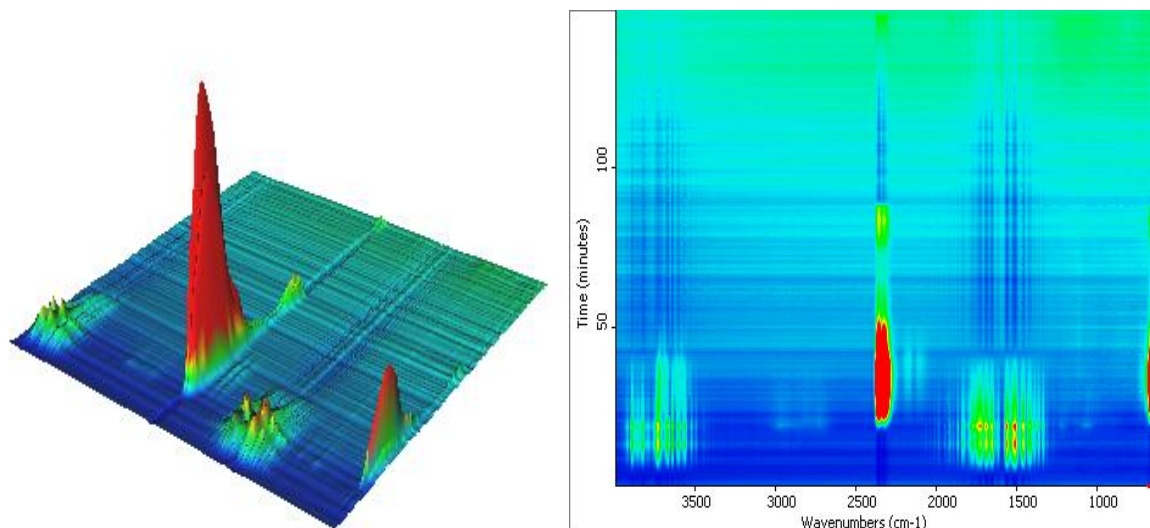
Obr. 29 Grafické zobrazení TGA, DTA a EGA křivky u vzorku z cementu SECAR 51



Obr.30 Grafické zobrazení TGA, DTA a EGA u vzorku z cementu SECAR 71



Obr.31 EGA analýza macrodefect-free kompozitů zhotovených z cementu SECAR 51



Obr. 32 EGA analýza macrodefect-free kompozitů zhotovených z cementu SECAR 71

4.4 TMA analýza

Termomechanická analýza byla použita ke zjištění závislosti deformaci materiálu během zahřívání a působení konstantního napětí.

K experimentu byla použita TMA, což je termomechanická analýza, která měří deformace vzorku na základě působení teploty v čase. Vytvrzené vzorky byly upraveny v trámečky o rozměrech (1,5x3,5x14 mm). Deformace probíhá za přítomnosti ochranné atmosféry, kterou může tvořit argon nebo kyslík. V našem případě bylo připouštěno 30 ml argonu a 10 ml kyslíku. Argon prochází přes cívku ke vzorku a kyslík vstupuje v místě pod cívku ke vzorku. K experimentu byl použit přístroj SETSYS Evolution (Setaram). Teplota pece se zvyšovala z hodnoty 20 °C s krokem 10 °C až do teploty 1000 °C. Výsledná data byla importována do

MS Excel k výpočtu modulu pružnosti: $E = \left(\frac{l^3 \cdot F}{4 \cdot d \cdot h^2 \cdot w} \right) / 10^6 \text{ [MPa]}$

Materiál se sám o sobě smršťuje a rozpíná, dále na něj působí hrot konstantním napětím odpovídající 100 g, čímž se trámeček prohýbá. Se zvyšující se teplotou se mění modul pružnosti, který s teplotou klesá. Následující tabulka udává maxima na dTMA křivce. Z grafu závislosti modulu pružnosti na teplotě je zřejmé, že modul pružnosti klesá s teplotou. U vzorku z cementu SECAR 71 se objevuje nejnižší pokles modulu pružnosti při vytvrzení na 70 °C, zatímco u vzorku vytvrzeného při laboratorní teplotě je modul pružnosti nižší. Nejvyšší pokles modulu pružnosti je u vzorku z cementu SECAR 51 (laboratorní teplota). Derivací k TMA křivce je dTMA křivka, na které jsou vyznačena maxima rychlosti změny modulu pružnosti. U vzorku z cementu SECAR 51 (laboratorní teplota) zobrazují maxima na dTMA křivce nejvýraznější rychlost změny modulu pružnosti při teplotách 87,08 °C a 187,68 °C, což souvisí s odpařováním fyzikálně vázané vody. Odpařováním vody u vzorku SECAR 51 (70 °C) dochází ke změně modulu pružnosti při teplotních maximech 71,51 °C a 210,80 °C. Poté dochází k oxidaci polyvinylalkoholu a uvolňování oxidu uhličitého teplotách za snižování modulu pružnosti, rychlost této změny je charakterizována teplotními maximy 313,50 °C a 353,39 °C na křivce dTMA a u vzorku SECAR 51 (70 °C) dochází k oxidaci PVAI a následné změně modulu pružnosti při teplotních maximech 316,88 °C a 358,47 °C.

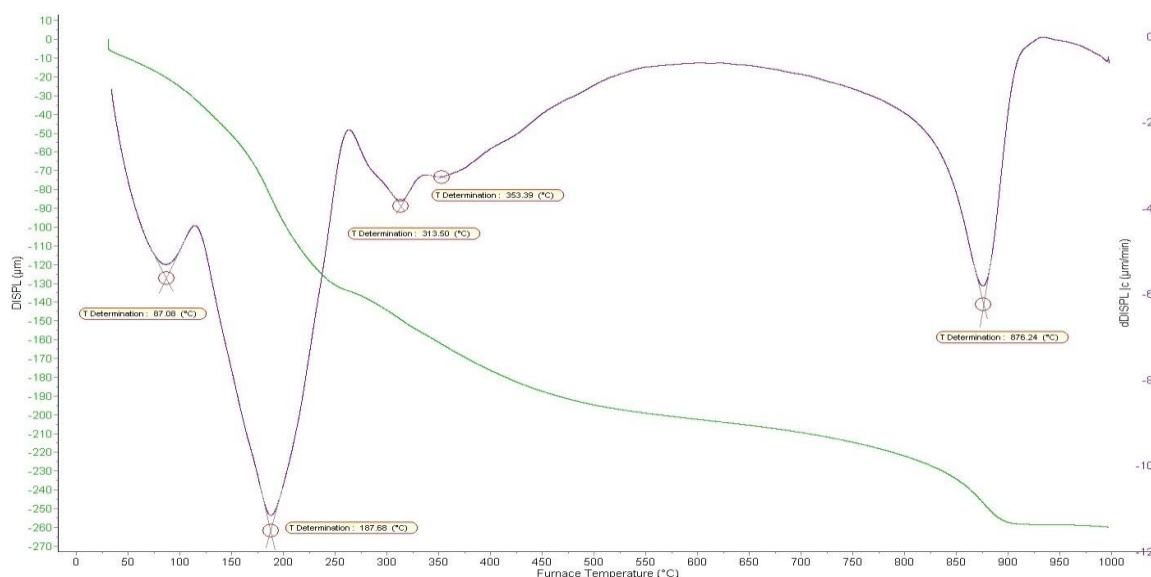
Poslední změnou na TMA křivce je rozklad uhličitánů spojený s dalším poklesem modulu pružnosti při teplotě 876,24 °C u vzorku z cementu SECAR 51 (laboratorní teplota) a u vzorku z cementu SECAR 51 (70 °C) při 877,87 °C.

U vzorku z cementu SECAR 71 (laboratorní teplota) dochází k odpařování vody a poklesu modulu pružnosti při 77,40 °C a 192,791 °C a u vzorku SECAR 71 (70°C) při teplotě 73,08 °C a 150,54 °C. Oxidace polyvinylalkoholu je opět spojená s poklesem modulu pružnosti při teplotách 287,87 °C a 368,67 °C u vzorku z cementu SECAR 71 (laboratorní teplota) a u vzorku z cementu SECAR 71 (70°C) při teplotách 278,87 °C a 359,98 °C. Poslední změnou je rozklad uhličitánů, při kterém dochází k uvolnění oxidu uhličitého. U vzorku SECAR 71 (laboratorní teplota) dochází k rozkladu a následnému poklesu modulu pružnosti při teplotě 885,22 °C a u vzorku SECAR 71 (70°C) při teplotě 876,72 °C.

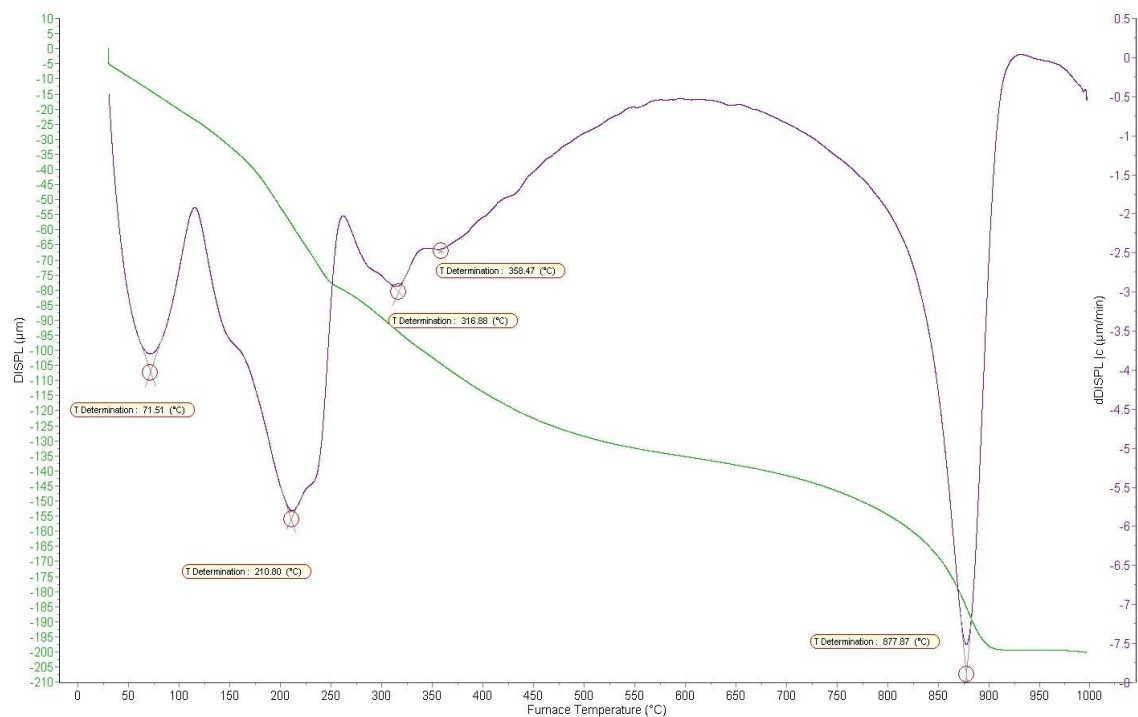
Při pozorování průběhů TMA a DTA křivky lze říci, že procesy ke kterým dochází při zahřívání materiálu jsou charakterizovány jak hmotnostními a tepelnými efekty tak i vlivem na modul pružnosti.

Tab. 9 Maxima na dTMA křivce pro vzorek z cementu SECAR 51

Maxima na dTMA křivce (°C)	
SECAR 51 při 20 °C	SECAR 51 při 70 °C
87,08	71,51
187,68	210,80
313,50	316,88
353,34	358,47
876,24	877,87



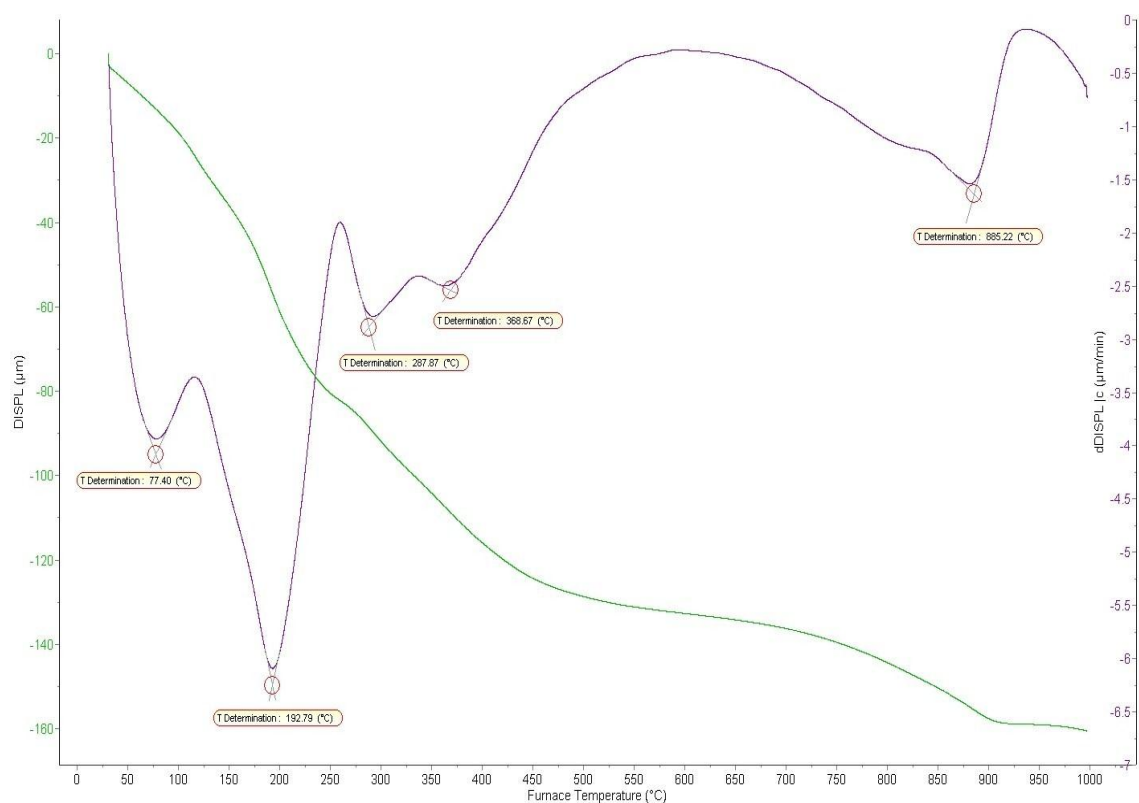
Obr. 33 Grafické zobrazení TMA a dTMA křivky vzorku z cementu SECAR 51 vytvrzený za laboratorní teploty



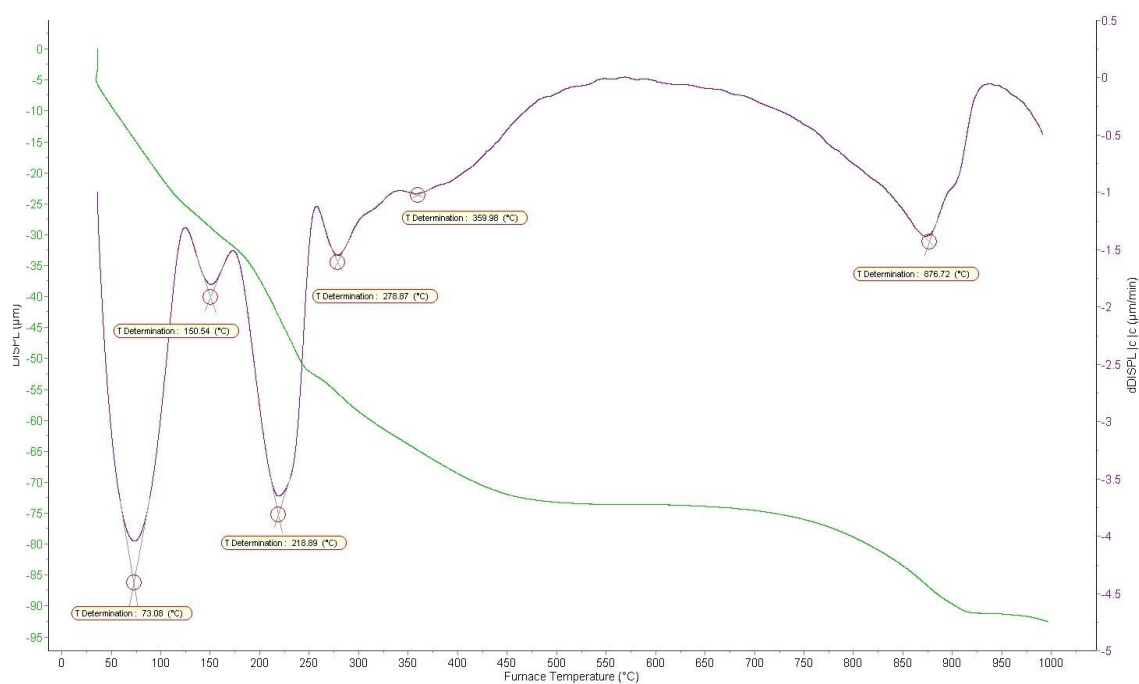
Obr. 34 Grafické zobrazení TMA a dTMA křivky vzorku z cementu SECAR 51 vytvrzený při 70 °C

Tab. 10 Maxima na dTMA křivce pro vzorek z cementu SECAR 71

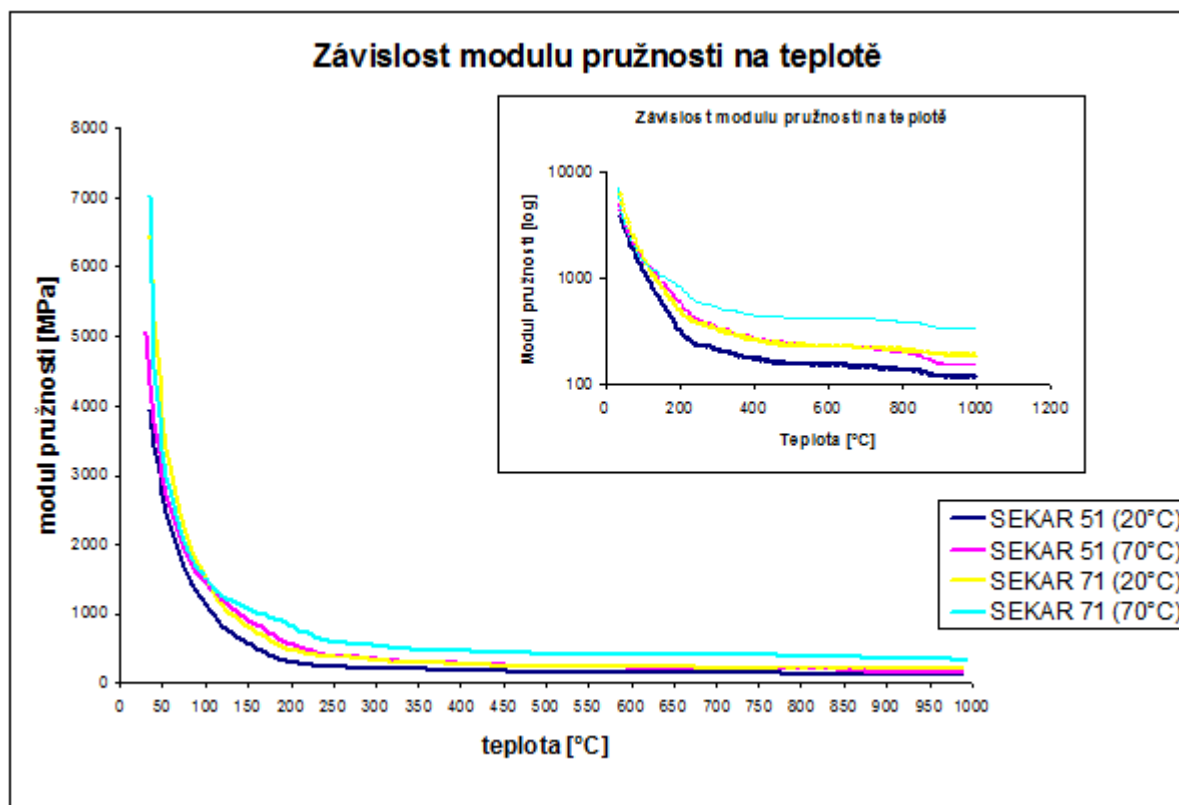
Maxima na dTMA křivce (°C)	
SECAR 71 při 20 °C	SECAR 71 při 70 °C
77,40	73,08
192,79	150,54
287,87	218,89
368,67	278,87
885,22	359,98
	876,72



Obr. 35 Grafické zobrazení TMA a dTMA křivky vzorku z cementu SECAR 71 vytvrzený za laboratorní teploty



Obr. 36 Grafické zobrazení TMA a dTMA křivky vzorku z cementu SECAR 71 vytvrzený při 70 °C



Obr. 37 Závislost modulu pružnosti na teplotě

5 ZÁVĚR

Bakalářská práce se zabývala studiem působení teploty na fyzikálně-mechanické vlastnosti macrodefect-free kompozitů za účelem použití v žáruvzdorných aplikacích. Byly testovány vzorky na bázi hlinitanového cementu, a to SECAR 51 a SECAR 71 (Lafarge Aluminates), v kombinaci s polyvinylalkoholem Gohsenol KH-17S (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co). K přípravě vzorků byla použita planetová míchačka k umíchání směsi a poté vysokosmykový mísič twin roll mixer. Bylo připraveno několik záměsí, které byly vytvrzovány buď při laboratorní teplotě a nebo při 70 °C. Vzorky byly podrobeny testování pevnosti v tahu za ohybu před a po žihání na 1000 °C, bylo studováno chování v průběhu žihání na žárovém mikroskopu, TGA-DTA-EGA a TMA analýzy.

Vzorky z cementu SECAR 51 vytvrzené za laboratorní teploty mají nižší pevnosti než vzorky SECAR 71. Při zvýšení teploty vytvrzení dochází k rapidnímu zvětšení pevností u SECAR 51 na hodnotu 81,68 MPa. U vzorků SECAR 71 došlo také k nárůstu pevností, ovšem o něco menší pevnosti než je tomu v případě SECAR 51 a to 73,34 MPa. Z těchto hodnot lze vidět, že jsou pevnosti opravdu do značné míry ovlivněny právě polymerní částí, neboť polymer reaguje za zvýšených teplot za vzniku odlišných vazeb mezi polymerem a anorganickou částí macrodefect-free kompozitu, ale i průběh hydratace je odlišný. Vzorky z cementu SECAR 51 a SECAR 71 vytvrzené buď za laboratorní teploty nebo za 70 °C byly následně žihány v peci na 1000 °C. Vzorky z cementu SECAR 51 vytvrzené za laboratorní teploty a následně žihány při 1000 °C vykazovaly vyšší pevnost než vzorky z cementu SECAR 71. Vytvrzené vzorky za 70 °C, žihané při 1000 °C dosahují vyšších pevností než vzorky z obou typů cementů vytvrzené za laboratorní teploty a žihané při 1000 °C.

Výsledné pevnosti jsou ovlivněny tuhnutím a tvrdnutím HAC, při kterém narůstá pevnost a vyvíjí se velké množství hydratačního tepla. Při vytvrzení za laboratorní teploty hydráty tvoří hexagonální krystaly, které časem přechází na stabilnější kubickou strukturu. Zatímco při vytvrzení vzorků za 70 °C tvoří hydráty přímo kubickou strukturu, proto jsou výsledné pevnosti vyšší.

Vzorek z cementu SECAR 51 vytvrzen za laboratorní teploty byl podroben měření na žárovém mikroskopu. Byla zjištěna teplota slinování 1350 °C a teplota roztékání 1420 °C.

K diferenční termické analýze DTA bylo potřeba dvou vzorků z cementu SECAR 51 a SECAR 71 vytvrzených při laboratorní teplotě. Z výsledných křivek lze vyčíslit hmotnostní úbytek během zahřívání a také analyzovat plynné produkty (EGA) díky FT-IR. Počáteční úbytek je přičítán vypařování fyzikálně vázané vody a částečně chemicky vázané vody v hydrátech a rozpad -OH skupin polyvinylalkoholu. Proces je charakterizován endotermickým efektem na TGA křivce. V další fázi dochází k oxidaci polyvinylalkoholu za uvolňování oxidu uhličitého. Poslední změnou na DTA křivce je rozklad uhličitánů, které vznikají karbonatací hydrátů při tuhnutí. U vzorku z cementu SECAR 71 odpovídá ztráta hmotnosti do 1500 °C 12,46 % hm. a u vzorku z cementu SECAR 51 je hmotnostní úbytek o 15,15 % hm.

Při termické mechanické analýze TMA byla sledována závislost modulu pružnosti na teplotě. V grafickém zobrazení je vykreslena TMA a dTMA křivka. dTMA křivka tvoří maxima rychlosti změny modulu pružnosti. Největší pokles modulu pružnosti je u vzorku z cementu SECAR 51 při teplotě 87,08 °C a 187,68 °C, tento pokles je způsoben odpařováním fyzikálně vázané vody a u vzorku z cementu SECAR 71 při teplotě 71,51 °C a 210,80 °C. Při oxidaci polyvinylalkoholu dochází opět k poklesu modulu pružnosti, což

sledujeme jako změnu na TMA křivce. K velmi výraznému poklesu modulu pružnosti dochází při rozkladu uhličitanů, které vznikly karbonatací hydrátů při tuhnutí.

6 LITERATURA

1. Birchall, J.D., Howard, A.J., and Kendall, K. : *Flexural strength and porosity of cement*. Nature (1981), 289(29), 388-390.
2. Kendall, K., Birchall, J.D *Materials Research Society Symposium*, 1985
3. Mleziva, J., *Polymery výroba, struktura, vlastnosti a použití*, 2000, druhé vydání, ISBN 80-85920-72-7.
4. Alfani R., Colombet P., A. D'amore A., Rizzo N. and Nicolais L., *Effect of temperature on thermo-mechanical properties of Macro-Defect-Free cement-polymer composite*. Journal of Materials Science (1999); 34: p. 5683 – 7
5. Donatello S. et al., *Recent developments in macro-defect-free (MDF) cements*. Construction and Building Materials
6. Lewis J.A., Boyer M., Bentz DP. *Binder distribution in macro-defect-free cements: relation between percolative properties and moisture absorption kinetics*
7. Comotti A, Simonutti R., Sozzani P., *Morphology of the poly(vinylalcohol)-poly(vinylacetate) copolymer in macro-defect-free composites: a ¹³C magic-angle-spinning nuclear magnetic resonance and ¹H spin-diffusion study*. Journal of Materials Science (1997); 32: p. 4237 – 45
8. Atkins K.M., Edmonds R.N., Majumdar A.J., *Journal Am ceramic society* 1991; 26: p. 2372
9. Edmonds R.N., Majumdar A.J., *Journal Am Ceramics Society* 1989; 24: p. 3813
10. Mojundar S.C., Drabik M., Mazanec K., *Macro defect-free cements – synthesis, thermal, chemical, SEM and magnetometric study and moisture resistance* J Therm Anal Calorim 2006, 83, 135-9
11. Birchall J.D., *Cement in the context of new materials for an energy-expensive future*. Philos Trans Roy Soc London 1983, A310(1511), 31-42
12. Harsh S, Handoo S.K., Ahluwalia S.C., *Investigations on moisture absorption and its effect on the performance of HAC based MDF cement*. In: *Proceedings of the 10th international congress on the chemistry of cement, Gothenburg, Sweden, 1997*
13. Šoukal F., Brandštetr J., Havlica J., Odler I., *Macrodefect-free (MDF) cementy – review*. (2007); 1-2
14. Kendall K., Howard A. J., Birchall J.D., *The relation between porosity, microstructure and strength, and the approach to advanced cement-based materials*. Phil Trans Roy Soc Lond Ser A, Math Phys Sci 1983, A310, 139-53
15. Desai P. G., Lewis J. A., Bentz D. P., *Unreacted cement content in macro-defect-free composites: impact on processing-structure-property relations*. Journal of Materials Science (1994); 29: p. 6445 – 6452
16. Odler I., *Special inorganic cement*. 1st ed. London: E & F.N. Spon (2000); p. 226 – 247, ISBN: 0-419-22790-3
17. Diamond S., Thaulow N., *The patch microstructure in concrete: evidence that it exists and is not a backscatter SEM artifact*. Cem Concr Compos 2006, 28: 606-12
18. Chotard T.J., et al., *Application of X-ray computed tomography to characterise the early hydration of calcium aluminate cement*. Cement and Concrete Composites (2003) ; 25: p. 145–152
19. Popoola O.O., Kriven W.M., Young J.F., *Microstructural and microchemical characterisation of a calcium aluminate-polymer composite (MDF cement)*. Journal of the American Ceramic Society (1991); 74, (8): p. 1928 – 33
20. Mojundar S.C., *Processing-moisture resistance and thermal analysis of macrodefect-free materials*. J Therm Anal Calorim 2001, 64, 1133-9

21. Mojundar S.C., *Synthesis, moisture resistance, thermal, chemical and SEM analysis of macrodefect-free (MDF) cements*. J Therm Anal Calorim 2004, 78, 135-44
22. Chandrashekhar G.V., Shafer M.W., *Polymer impregnation of macrodefect-free cements*. J Mater Sci 1989, 24, 3353-5
23. Titchell I., *Environmental degradation of macrodefect-free cements – Part I. Mechanical properties investigation*. Journal of Materials Science (1991); 26: p. 1199 – 1204
24. <http://www.heidelbergcement.cz/cement/index.php?idp=136>
25. Rodrigues F.A. and Joeke I., *Macro-defect free cements: A new approach*. Cement and Concrete Research (1998); 28, (6): p. 877 – 885
26. Drabik M., Mojumdar S.C., Slade R.C.T., *Prospects of novel macro-defect-free cements for the new millenium*. Ceramics – Silikaty (2001); 46, (2): p. 68 – 73
27. Newman J., Choo B.S., *Advanced Concrete Technology – Constituent Materials*. Eltevíck, Oxford 2003, p. 2/1-2/21, ISBN 0-7506-5103-2
28. Mangabhai R.J., *Calcium Aluminate cements – first edition* (1990), p. 1-2, ISBN 0-4191-5200-8
29. Popovics, Sandor: *Concrete materials – Properties, Specificatoinis and testing / by Sandor Popovics.*: 2st ed. Park Ridge, N.J.: Noyes Publicatons, 1992. p. 12, 15, 158- 165. ISBN: 0-8155-1308-9
30. HLAVÁČ J.: *Základy technologie silikátů.*: 2. vyd. Praha: SNTL, 1988. 516 s.
31. Šoukal F.: *Úloha povrchově aktivních systémů v přípravě cementových hydratovaných materiálů.*: disertační práce, Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2007. 110 s.
32. František Vavřín: *Maltoviny.*: 2st ed. Brno: Vysoké učení technické, 1980. p. 214 -219.
33. *SECAR®51, Product data sheet* [online], [cit. 12. 4. 2008].
Dostupný z: < <http://www.secar.net> >.
34. *SECAR®71, Product data sheet* [online], [cit. 16.4.2011]
Dostupný z: < <http://www.secar.net> >.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

MDF - macrodefect-free

w/c - hmotnostní poměr mezi vodou a cementem (vodní součinitel)

HAC- vysoce hlinitanový cement

PVAI - polyvinylalkohol

CA - $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

CA₂ - $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$

C₂AS - $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$

C₂S - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$

C₃A - $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

C₁₂A₇ - $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$

CAH₁₀ - $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

C₂AH₈ - $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

C₃AH₆ - $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

TGA-DTA-EGA– gravimetrická termální analýza – diferenciální termická analýza -

TMA – termomechanická analýza

IR - infračervená spektroskopie

FT-IR - infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací