VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STAVEBNÍ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

ÚSTAV CHEMIE

INSTITUTE OF CHEMISTRY

PROGRESIVNÍ MATERIÁLY SE SENZORICKÝMI VLASTNOSTMI

PROGRESSIVE MATERIALS WITH SELF-SENSING PROPERTIES

TEZE DISERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE Ing. Cecílie Mizerová

AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE doc. RNDr. PAVEL ROVNANÍK, Ph.D.

SUPERVISOR

BRNO 2024

Klíčová slova:

geopolymer, popílek, metakaolin, vodivé plnivo, elektrický odpor, senzorické vlastnosti

Key words:

geopolymer, fly ash, metakaolin, conductive filler, electrical resistance, self-sensing properties

Název pracoviště:

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav chemie

Původní, nezkrácená verze disertační práce je uložena na Ústavu chemie, Fakulta stavební, VUT v Brně.

© Ing. Cecílie Mizerová, 2024

Obsah

1. ÚVOD 5
2. TEORETICKÁ ČÁST 5
2.1. Alkalicky aktivované materiály a geopolymery 5
2.2. Betony se senzorickými vlastnostmi (self-sensing concrete) 7
3. CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE 9
4. METODIKA 9
4.1. Přípravná fáze 10
4.1.1. Vstupní suroviny pro výrobu geopolymerů 10
4.1.2. Receptury geopolymerů a výroba zkušebních těles 11
4.2. První etapa: vliv vodivých plniv na vlastnosti geopolymerů 12
4.2.1. Elektrické vlastnosti 12
4.2.2. Mechanické vlastnosti a mikrostruktura 12
4.3. Druhá etapa: senzorické vlastnosti 13
4.3.1. Měření elektrického odporu 13
4.3.2. Přetvoření a akustická emise 14
5. VÝSLEDKY A DISKUSE 14
5.1. Vliv funkčních plniv na vlastnosti geopolymerů 14
5.1.1. Obecné trendy 15
5.1.2. Specifika jednotlivých funkčních plniv 15
5.1.3. Shrnutí a výběr koncentrací funkčních plniv pro měření senzorických vlastností 16
5.2. Senzorické vlastnosti geopolymerů 18
5.2.1. Zatěžování v tlaku 19
5.2.2. Zatěžování v tahu za ohybu 22
5.2.3. Shrnutí 23
6. ZÁVĚR 24
6. PŘÍNOS PRO VĚDNÍ OBOR A PRAXI 25
7. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY 26
8. CURRICULUM VITAE 28
9. ABSTRACT 28

1. ÚVOD

Výzkumu alkalicky aktivovaných pojiv a geopolymerů se dnes věnuje velká pozornost kvůli řadě jejich výhodných vlastností, ať už jde o dobré mechanické vlastnosti, chemickou odolnost anebo potenciálně nižší ekologickou stopu. Na rozdíl od klasického betonu jejich výroba nutně nevyžaduje těžbu přírodních materiálů, spotřebou energie při kalcinaci a mletí suroviny a emisemi škodlivých látek do atmosféry. Vzhledem k tomu, že surovinová základna pro výrobu alkalicky aktivovaných je velmi bohatá a zahrnuje řadu sekundárních produktů a odpadních látek, nabízí také velkou variabilitu jejich vlastností dle konkrétního použití.

Alkalicky aktivované materiály navíc prokázaly řadu zajímavých vlastností s potenciálem pro běžné i speciální aplikace a použití v multifunkčních materiálech. Právě zvýšená schopnost vedení elektrického proudu u alkalicky aktivovaných látek představuje vhodné podmínky pro výzkum betonů se senzorickými vlastnostmi, samozahřívacími schopnostmi nebo materiály pro stínění elektro-magnetického záření. Pozitivní vliv přídavku vodivých plniv na uvedené funkce byl již potvrzen u cementových kompozitů a v dnešní době je pozornost věnována i alkalicky aktivovaným látkám a geopolymerům.

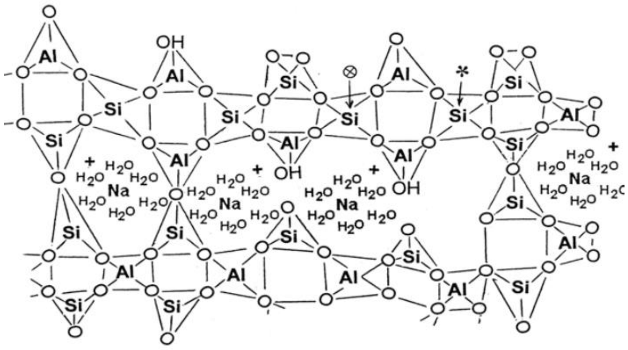
Tato práce se zabývá studiem elektrických a senzorických vlastností geopolymerních malt s obsahem vodivých plniv, které by bylo možné využít pro účely sledování stavu stavebních prvků během namáhání. Věnuje se tedy zejména studování vztahů mezi zatěžováním kompozitů a korespondujícími změnami elektrického odporu, poměrných deformací a dalších strukturních změn kompozitu i samotné vodivé sítě. Správná interpretace parametrů senzorické odezvy je jedním z předpokladů pro efektivní navrhování těchto pokročilých materiálů.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. ALKALICKY AKTIVOVANÉ MATERIÁLY A GEOPOLYMERY

Alkalicky aktivované materiály jsou skupinou pojiv, která vznikají alkalickou aktivací, tedy reakcí hlinitokřemičitých surovin se silně zásaditým prostředím, tzv. alkalickým aktivátorem. Teoretické základy alkalické aktivace poprvé popsal Gluchovsky (1957), který se věnoval možnostem alkalické aktivace jak granulované vysokopecní strusky, tak jílových prekurzorů s nízkým obsahem CaO [1]. Problematice alkalické aktivace čistých hlinitokřemičitanů se intenzivně věnoval Davidovits (1970), který pro tyto látky jako první použil termínu „geopolymer“. Název byl odvozen od velmi pravidelné trojrozměrné struktury vznikajícího pojiva v důsledku anorganických polykondenzačních reakcí základních strukturních

jednotek, tj. tetraedrů SiO_4 a AlO_4, jejichž záporný náboj je vyrovnáván kationty alkalického kovu (viz. Obr. 1) [2][2].



Obr. 1 Model geopolymerní struktury [3].

Reakčními produkty alkalicky aktivovaných materiálů je převážně amorfní C-(A)-S-H gel, N-A-S-(H) gel anebo jejich kombinace [4]. Po počátečním rozpouštění amorfních hlinitokřemičitanů vlivem alkálií dodaných alkalickým aktivátorem dochází k jejich vzájemné interakci a přeskupování, což má za následek tvorbu gelové vazebné fáze, která tuhne a tvrdne i za pokojové teploty [1][2]. Na složení reakčních produktů a vlastnosti pojiva má vliv řada faktorů, zejména chemické a mineralogické složení vstupních surovin, typ a koncentrace alkalického aktivátoru, obsah přísad a příměsí nebo ošetřování pojiva.

Pro výrobu geopolymerních pojiv se používají zejména popílky z vysokoteplotního spalování organických paliv (třída F dle ASTM), jejichž dominantní podíl je tvořen amorfním SiO_2 a Al_2O_3. Alkalickou aktivací popílku s nízkým obsahem CaO vzniká amorfní geopolymerní N-A-S-H gel a sekundárně také krystalické zeolitické fáze[1][2][2][3][6]. Struktura N-A-S-H gelu je závislá na poměru Si/Al [7]. Kulovitý tvar částic popílku způsobuje dobré reologické vlastnosti pojiva v čerstvém stavu, avšak často vyžaduje podpůrné prostředky pro urychlení procesu tuhnutí a tvrdnutí Popílkový geopolymer vyniká zejména chemickou odolností a trvanlivostí.

Z jílových surovin je k alkalické aktivaci využíván především metakaolin, který se cíleně vyrábí kalcinací kaolinitických jílů při 500–900 °C. Po výpalu a zchlazení se upravuje velmi jemným mletím na prášek, který má velký měrný povrch a vysokou reaktivitu v zásaditém prostředí. Obsahuje prakticky pouze SiO_2 a Al_2O_3, takže reakčním produktem je také amorfní N-A-S-H gel [2][2]. Metakaolinový geopolymer je velmi kompaktní a homogenní pojivo, které dosahuje vysokých pevností, navíc má vysokou tepelnou odolnost a některými svými vlastnostmi se blíží keramickým materiálům.

Alkalický aktivátor se přidává nejčastěji ve formě roztoku alkalických hydroxidů nebo křemičitanů (vodní sklo), přičemž nejčastěji používané aktivátory jsou na bázi Na nebo K (hydroxidy, křemičitany nebo jejich kombinace) [1][2][6]. Koncentrace alkálií musí být zvolena s ohledem na dostatečné pH, které ovlivňuje rychlost rozpouštění všech složek a následné kondenzační reakce, kromě pH ovlivňuje tvorbu vazebné fáze typ kationtu a aniontu v alkalickém aktivátoru.

Na výsledné vlastnosti alkalicky aktivované strusky i geopolymerů má vliv struktura a chemické složení reakčních produktů, které jsou ovlivněny zejména parametry vstupních surovin. Mechanické vlastnosti jsou dále závislé na ošetřování pojiva, přičemž zvýšená teplota má pozitivní vliv na kvalitu mikrostruktury a vývoj pevností zejména u alkalické aktivace látek s nízkým obsahem CaO a nízkou reaktivitou (popílek)[1][2][2]. Pojivo s dobrými mechanickými vlastnostmi však lze vyrobit i při běžné pokojové teplotě [8]. Mechanické vlastnosti alkalicky aktivovaných látek jsou srovnatelné s cementovými pojivy a mohou dosáhnout velmi vysokých pevností v tlaku i v tahu za ohybu. Ve většině případů mají alkalicky aktivovaná pojiva vůči OPC také vyšší chemickou odolnost proti působení chloridů i síranů [8] a výrazně lepších vlastností dosahují také při působení vysokých teplot[9][10].

Současný výzkum alkalicky aktivovaných pojiv se mimo konstrukčních materiálů věnuje zejména multifunkčním kompozitům, které splňují definici inteligentních betonů. Mezi tyto kompozity se primárně řadí materiály se zvýšenou elektrickou vodivostí – betony se senzorickými vlastnostmi, funkcí samozahřívání nebo stínění elektromagnetického záření.

2.2. BETONY SE SENZORICKÝMI VLASTNOSTMI (SELF-SENSING CONCRETE)

Základní vlastností betonů se senzorickými vlastnostmi je zvýšená elektrická vodivost. Vzhledem k tomu, že se běžný beton standardně považuje za elektrický izolant, je nutné do něj přidat vhodné funkční plnivo, které vytvoří ve struktuře materiálu vodivou síť a pokud je tato vodivá síť deformována nebo jinak namáhána v důsledku zatěžování nebo jiných vnějších vlivů, mohou být tyto změny detekovány právě na základě změn elektrických vlastností [11][12]. Senzorické vlastnosti výsledného kompozitu přitom závisí na vlastnostech matrice, funkčního plniva a způsobu výroby, přičemž klíčovou roli hraje funkční vodivé plnivo a zejména jeho dispergace v matrici. V současné době je dostupných více než 10 typů funkčních vodivých plniv, která prokazatelně zvyšují elektrickou vodivost betonu a jeho senzorické schopnosti. Mezi nejčastěji používané vodivé příměsi patří uhlíková

vlákna (CF), uhlíkové saze, grafit, uhlíkové nanotrubičky (CNT), grafen a ocelová vlákna.

Senzorické vlastnosti kompozitu vycházejí ze změn chování vodivé sítě, a proto bývá detekce změn zatížení, napětí nebo přítomnost poruch nejčastěji popisována změnami elektrického odporu nebo měrného elektrického odporu, tj. rezistivity, a dále zatěžovací silou F nebo mechanickým napětím σ a přetvořením/poměrnou deformací ε) [11][12][13]. Během měření je vnitřní vodivá síť kompozitu s příslušným měřicím zařízením propojena prostřednictvím elektrod, jejichž typ, materiál, upevnění a celkové uspořádání v měřicím systému má přímý vliv na parametry a přesnost měřeného signálu [14]. Nejčastěji se volí elektrody vkládané přímo do kompozitu anebo aplikované na jeho vnější povrch pomocí vodivého lepidla. Uspořádání elektrod může být dvouelektrodové nebo častěji čtyřelektrodové a měření probíhá zpravidla za střídavého elektrického proudu, aby nedocházelo k polarizaci vzorku [13]. K dosažení vhodných elektrických a senzorických vlastností přitom není nutné dosažení perkolačního prahu, tedy kritické koncentrace vodivého plniva, při které se materiál začne chovat jako vodič a výrazně poklesne jeho rezistivita [11].

Senzorické vlastnosti kompozitu zpravidla vykazují silnou lineární závislost s mechanickým zatížením, přičemž přesnost a citlivost měření se může lišit u různých typů funkčních plniv a také v závislosti na druhu zatížení (tlak, tah, ohyb) 26[12]. Mezi hlavní faktory ovlivňující senzorické vlastnosti pak patří koncentrace a parametry funkčního plniva (tvar, velikost a povrchové vlastnosti částic), dále rychlost zatěžování, obsah vlhkosti ve vzorku, teplota, frekvence elektrického proudu a další.

V oblasti stavebních materiálů jsou senzorické vlastnosti zkoumány především u klasických betonů, asfaltových směsí nebo polymerních kompozitů. Ve srovnání s cementovými pojivy byl však právě u alkalicky aktivovaných materiálů zaznamenán nižší elektrický odpor, zvýšená schopnost vedení elektrického proudu a také citlivost ke změnám elektrických vlastností 27[14]. Zatímco elektrická vodivost alkalicky aktivovaných materiálů se pohybuje v rozmezí od 10^{-4} do 1 $S \cdot m^{-1}$, u vlhkého betonu z Portlandského cementu je její hodnota přibližně 10^{-2} $S \cdot m^{-1}$ a u vysušeného betonu pouze kolem 10^{-9} $S \cdot m^{-1}$ [15]. Nicméně samotná elektrická vodivost materiálu automaticky nezaručuje dobré senzorické vlastnosti v reakci na zatížení [16].

Elektrickou vodivost alkalicky aktivované matrice ovlivňuje celkový obsah mobilních iontů (tedy typ a koncentrace alkalického aktivátoru a poměr alkalického aktivátoru k pojivu), obsah iontů kovů [17][18] a také aplikovaná frekvence [18][19][20], přičemž přímý piezoelektrický efekt je důsledkem migrace

hydratovaných iontů Na^+/K^+ způsobujících rozdíly v elektrickém náboji a vzniku lokálních dipólů [20].

Zvýšenou citlivost alkalicky aktivovaných látek (i bez obsahu funkčního vodivého plniva) k cyklickým změnám zatížení, které se projevují kolísáním elektrického odporu, zaznamenal Rovnaník [21]. Dostupné studie senzorického chování alkalicky aktivovaných pojiv s vodivým plnivem se zabývají zejména použitím CF, která se ukázala jako efektivní plnivo již při nízkých koncentracích do 0,5 % [22][23]. Zlepšení mechanických i elektrických vlastností popílkového geopolymeru s 0,5 % CNT studoval Saafi [24], přičemž přínos CNT pro senzorické vlastnosti kompozitů byl potvrzen také u metakaolinových geopolymerů [25] a alkalicky aktivované strusky [26]. Jako velmi účinná přísada se i u alkalicky aktivovaných pojiv jeví také grafen [27][28].

3. CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Cílem disertační práce bude studium alkalicky aktivovaných kompozitních materiálů s obsahem funkčních vodivých plniv primárně určených pro aplikace v inteligentních konstrukčních materiálech. Přestože mají tyto materiály se zvýšenou elektrickou vodivostí potenciál pro řadu dalších využití, bude práce zaměřena senzorické schopnosti těchto pojiv využitelné při kontinuálním monitorování stavu stavebních konstrukcí.

Vzhledem k tomu, že je na tyto multifunkční materiály kladeno velké množství požadavků, budou v prvotní fázi práce zkoumány kombinace několika materiálových bází a typů funkčních plniv. Dílčím úkolem je tedy na základě elektrických, mechanických a dalších vlastností vybrat kompatibilní suroviny v optimálním poměru a vyrobit pojivo, které bude mít vhodné parametry pro náročnější testování.

Navazující měření na vybraných vzorcích pak zahrnují zkoušky senzorických vlastností při změnách zatížení materiálu v tlaku a v tahu za ohybu. V případě potřeby bude studium těchto parametrů doplněno pomocí dalších fyzikálních metod. Důležité je komplexní zhodnocení všech výsledků, protože hlavním cílem práce je nalezení takových kompozitních materiálů, které při měření elektrických vlastností dosáhnou stabilní a dobře interpretovatelné odezvy na působící namáhání.

4. METODIKA

Experimentální část práce byla systematicky rozdělena do několika etap. Úvodní část spočívala v analýze použitých materiálů a návrhu základních receptur, práce na navazujících etapách se dle dílčích výsledků prolínaly.

První část experimentů byla přípravná a spočívala ve výběru hlavních surovin pro výrobu základní alkalicky aktivované matrice, tj. hlinitokřemičitých prekurzorů a alkalického aktivátoru, a dále funkčních plniv. U vstupních látek bylo stanoveno např. jejich chemické složení, granulometrie a další, aby mohla být správně zvolena koncentrace a dávkování alkalického aktivátoru, koncentrace vodivého plniva, množství záměsové vody, postup přípravy geopolymerních malt a ošetřování vzorků. Nejprve byla vybrána referenční receptura geopolymeru na bázi popílku a referenční receptura geopolymeru na bázi metakaolinu, jejichž srovnávacím měřítkem byla konzistence pojiva v čerstvém stavu. Následně byly navrženy jednotlivé receptury alkalicky aktivovaných malt s několika koncentracemi různého funkčního plniva.

V první etapě byla podle navržených receptur vyrobena zkušební tělesa, a to sady trámců o rozměrech 40 × 40 × 160 mm. U vzorků všech receptur byla poté provedena charakteristika jejich základních elektrických vlastností, mechanických vlastností a mikrostruktury. Na základě výsledků uvedených měření bylo z kombinací matric a použitých funkčních plniv vybráno několik vhodných receptur s nejpříznivější kombinací elektrických i mechanických vlastností, které byly použity pro analýzu senzorických vlastností.

Dle referenčních a vybraných receptur byla ve druhé etapě vyrobena zkušební tělesa větších rozměrů (krychle o hraně 100 mm a trámce o rozměrech 70 × 70 × 280 mm) pro zkoušky senzorických vlastností při namáhání v tlaku a v tahu za ohybu. Typ a zabudování elektrod bylo v obou případech zvoleno tak, aby co nejméně ovlivňovalo mechanismus poškození vzorku a výsledky zkoušek, přičemž vybrané elektrické vlastnosti kompozitu byly kontinuálně sledovány po celou dobu zatěžování vzorku. Zatěžování probíhalo v několika různých režimech podle délky zatěžovacích cyklů, intenzity zatížení v kN, počtu cyklů a rychlosti zatěžování vzorku. Doplňkovým nástrojem pro sledování strukturních změn materiálu bylo měření deformací pomocí odporového tenzometru a využití metody akustické emise.

4.1. PŘÍPRAVNÁ FÁZE

4.1.1. Vstupní suroviny pro výrobu geopolymerů

Hlavními surovinami pro výrobu geopolymerů byl metakaolin Mefisto K05 (České lupkové závody, a.s.) a elektrárenský popílek, který je certifikovaným výrobkem a produktem spalování černého uhlí (Elektrárna Dětmarovice, a.s.). K alkalické aktivaci geopolymerů byl použit směsný alkalický aktivátor složený z roztoku vodního skla, tj. koloidního roztoku křemičitanu sodného s křemičitým modulem M_S o hodnotě 1,6 ($M_S = SiO_2/Na_2O$) (Vodní sklo, a.s.). V případě, že byla u používaného roztoku vodního skla experimentálně zjištěna vyšší hodnota křemičitého modulu, byla

požadovaná koncentrace Na_2O v alkalickém aktivátoru upravena přídavkem pevného NaOH (98 % p.a., PENTA s.r.o.).

Jako funkční vodivé plnivo bylo použito 5 typů: uhlíkové saze (CS CABOT, s.r.o.), grafit (KOH-I-NOOR GRAFIT, s.r.o.), CNT (Arkema), CF (Toho Tenax) a ocelová mikrovlákna (KrampeHarex). CNT byly v geopolymerech dávkovány ve formě 2% roztoku připraveného rozmícháním pelet CNT v horké vodě. Modifikovaná uhlíková vlákna byla do geopolymerů přidávána ve formě roztoku se záměsovou vodou, dispergační přísadou i alkalickým aktivátorem, které byly homogenizovány pomocí ultrazvuku. Vzhledem k tomu, že při použití v dodaném stavu bylo prakticky nemožné CF v geopolymeru rovnoměrně rozmíchat, byla CF modifikována dvěma metodami: I. oxidací koncentrovanou kyselinou dusičnou. II. oxidací roztokem manganistanu draselného v kyselém prostředí. Pro účely přípravy geopolymerních pojiv byla nakonec zvolena oxidace vláken dle metody II, a to zejména kvůli nižší koncentrací použitých chemikálií a méně náročnému procesu promývání a neutralizace oxidačního roztoku. Ze snímkování modifikovaných uhlíkových vláken elektronovým mikroskopem bylo navíc zřejmé, že oxidace metodou II byla účinnější, jelikož měla za následek větší zdrsnění povrchu CF než u metody I.

Pro výrobu geopolymerních malt byl dále použit standardizovaný křemenný písek tří frakcí PG1, PG2 a PG3 s maximální velikostí zrna d_{max} = 2,5 mm a pitná voda z vodovodního řadu. Jako dispergační přísada pro všechny uhlíková plniva mimo CNT byl použit 2% roztok neionogenní povrchově aktivní látky Triton X-100 (Sigma-Aldrich). Dále byla použita odpěňovací přísada ve formě 1% roztoku Lukosan S (Lučební závody a.s. Kolín), jedná se o silikonový průmyslový odpěňovač ve formě vodné emulze

4.1.2. Receptury geopolymerů a výroba zkušebních těles

Receptury všech geopolymerních malt vycházely ze základních referenčních směsí pro zvolený metakaolin a popílek, které jsou uvedeny v Tab. 1. Referenční receptury byly zvoleny s přihlédnutím k vlastním předchozím experimentálním výsledkům.

Tab. 1 Referenční receptury geopolymerních malt.

	MK-REF	FA-REF
metakaolin (g)	350	–
popílek (g)	–	350
vodní sklo 1,6 (g)	350	280
drobné kamenivo (g)	1050	1050
voda (g)	120	35

Referenční směsi geopolymerních malt byly modifikovány přídavkem funkčních plniv v koncentraci zvolené na základě dostupné literatury a vlastních přípravných experimentů. Koncentrace jednotlivých plniv uvedených v Tab. 2 se vždy vztahují ke hmotnosti hlinitokřemičitého prekurzoru (popílku, metakaolinu). Záměsová voda byla do každé směsi přidávána dle potřeby tak, aby měla čerstvá malta konzistenci odpovídající rozlivu 150–180 mm (Zkouška konzistence čerstvé malty s použitím střásacího stolku dle ČSN EN 1015-3).

Tab. 2 Hmotnostní koncentrace funkčních plniv v geopolymerních maltách.

Funkční plnivo	Koncentrace (% hm.)
Uhlíkové saze (CB)	0,5–1–2–3–4
Grafit (G)	2–4–5–6–8–10
Uhlíkové nanotrubičky (CNT)	0,05–0,10–0,15–0,20
Uhlíková vlákna (CF)	0,5–1–2
Ocelová mikrovlákna (SF)	5–10–15–20–25–30

4.2. PRVNÍ ETAPA: VLIV VODIVÝCH PLNIV NA VLASTNOSTI GEOPOLYMERŮ

4.2.1. Elektrické vlastnosti

Impedanční spektroskopická analýza byla provedena na zkušebních vzorcích malt o rozměrech 40 × 40 × 160 mm, které byly před analýzou vysušeny v sušárně při 105 °C do konstantní hmotnosti. Vzorky byly vloženy mezi paralelní mosazné elektrody a impedanční spektroskopie byla provedena za střídavého elektrického proudu v rozmezí 40 Hz až 1 MHz s využitím generátoru sinusového signálu a dvoukanálového osciloskopu. K měření elektrické vodivosti a relativní permitivity při vyšších frekvencích v rozsahu 100 až 3000 MHz byl dále využit vektorový analyzátor a koaxiální sonda. Měření elektrických vlastností (elektrický odpor, měrná elektrická vodivost, elektrická kapacita, relativní permitivita) bylo plně automatizované.

4.2.2. Mechanické vlastnosti a mikrostruktura

Pevnost v tahu za ohybu byla stanovena ze zkoušky tříbodovým ohybem a pevnost v tlaku byla stanovena na zlomcích zkušebních trámců ze zkoušky pevnosti v tahu za ohybu. K analýze vlastností pórové struktury kompozitů byl využit rtuťový porozimetr Micromeritics Poresizer 9310, porozimetrická analýza byla vždy provedena na zlomcích vzorků po provedení zkoušky pevnosti v tahu za ohybu. Snímky mikrostruktury kompozitů byly pořízeny na rastrovacím elektronovém

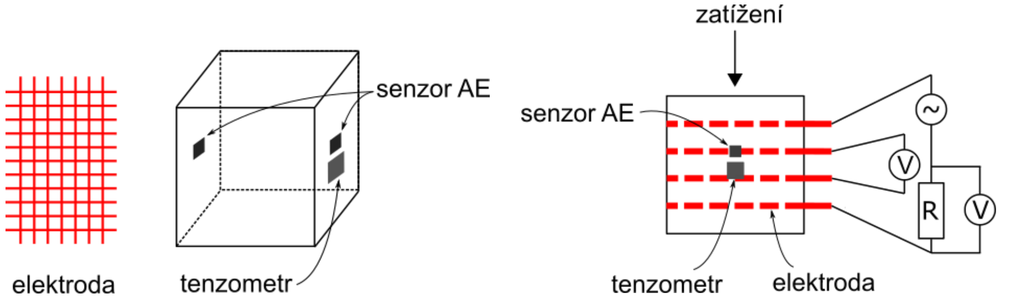
mikroskopu Tescan MIRA3 XMU v režimu SE, přičemž urychlovací napětí bylo nastaveno na 2 kV.

4.3. DRUHÁ ETAPA: SENZORICKÉ VLASTNOSTI

4.3.1. Měření elektrického odporu

Senzorická odezva kompozitů namáhaných v tlaku a v tahu za ohybu byla sledována za střídavého elektrického proudu o frekvenci 1 kHz s využitím generátoru sinusového signálu a dvou multimetrů. U všech experimentů byla využita čtyřelektrodová metoda, přičemž generovaný signál byl přenášen na vnější elektrody a vnitřní elektrody sloužily k měření výstupního elektrického napětí.

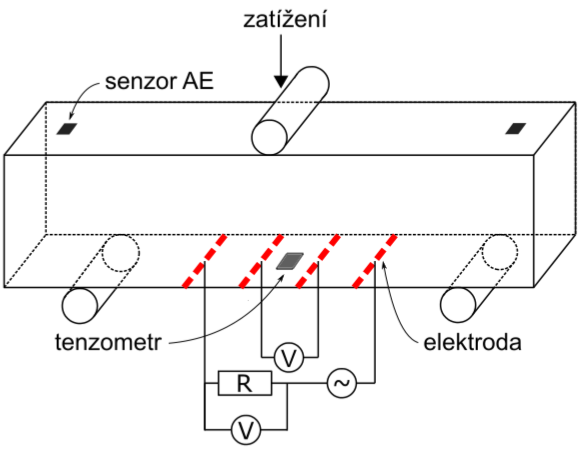
U zkušebních těles namáhaných v tlaku (krychlí o hraně 100 mm) byly použity 4 vkládané elektrody vyrobené z měděné mřížky, Na každé zkušební těleso byl dále na bočních stranách připevněn jeden odporový tenzometr a dva senzory AE (Obr. 2 vlevo). V první fázi bylo testováno chování kompozitů při cyklickém zatěžování v tlaku, a to ve dvou zkušebních režimech: a. 10 cyklů s konstantní amplitudou (rychlost zatěžování 300 kN/s), b. 30 cyklů s proměnnou amplitudou (rychlost zatěžování 500 kN/s). Maximální zatížení vzorků při cyklickém zatěžování přitom nepřesáhlo 25 % jejich pevnosti v tlaku. Ve druhé fázi bylo testováno chování kompozitů při zatěžování do porušení.



Obr. 2 Umístění tenzometru a senzorů AE; schéma zapojení zkušebního tělesa s vloženými elektrodami při měření senzorických vlastností v tlaku.

Zkušební tělesa namáhaná v tahu za ohybu (trámce 70 × 70 × 280 mm) byla opatřena 4 páskovými měděnými elektrodami o tloušťce 15 mm, které byly připevněny vodivým lepidlem na taženou oblast trámců. Senzory AE byly umístěny na horní ploše blíže volným okrajům trámce a odporový tenzometr na dolní ploše ve středu trámce (v tažené oblasti). Senzorické chování kompozitů bylo sledováno při zatěžování tříbodovým ohybem se vzdáleností podpor 200 mm. V první fázi bylo testováno chování kompozitů při cyklickém zatěžování v tahu za ohybu v tomto zkušebním režimu: a. 15 cyklů s konstantní amplitudou (rychlost zatěžování 300 kN/s). Maximální zatížení vzorků při cyklickém zatěžování nepřesáhlo 25 % jejich

pevnosti v tahu za ohybu. Ve druhé fázi následovalo zatěžování trámců až do porušení. Schéma zapojení ilustruje **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**.



Obr. 3 Schéma zapojení zkušebního tělesa s dodatečně lepenými páskovými elektrodami při měření senzorických vlastností v tahu za ohybu.

4.3.2. Přetvoření a akustická emise

Každé zkušební těleso bylo před zatěžováním osazeno odporovým tenzometrem pro sledování přetvoření vzorku a dále senzory akustické emise (AE). Akustickou emisí se rozumí prudké uvolňování energie z lokálních zdrojů v materiálu v průběhu zatěžování konstrukcí, přičemž diagnostika pomocí akustické emise byla zvolena jako doplňková nedestruktivní metoda detekce strukturních poruch materiálu, které vznikají bezprostředně během zkoušek senzorických vlastností. Senzorické vlastnosti kompozitů byly hodnoceny primárně na základě vztahu mezi působící zatěžovací silou a naměřeným elektrickým odporem, informace o deformacích a strukturních poruchách získané pomocí odporového tenzometru a vyhodnocení AE signálů byly využity jako doplněk ke komplexnímu popisu chování kompozitů při zatěžování.

5. VÝSLEDKY A DISKUSE

5.1. VLIV FUNKČNÍCH PLNIV NA VLASTNOSTI GEOPOLYMERŮ

V této kapitole je zhodnocen vliv jednotlivých vodivých plniv a jejich koncentrace na elektrické vlastnosti, mechanické vlastnosti a mikrostrukturu geopolymerní matrice. Dopad na elektrické vlastnosti byl interpretován zejména z hlediska změn elektrického odporu a elektrické kapacity měřených při nižších frekvencích, neboť tyto nižší frekvence jsou využívány při měření senzorických vlastností. Pro doplnění vlastností geopolymerů s funkčními plnivy byl v některých případech uveden také vývoj elektrické vodivosti a/nebo relativní permitivity. U každého typu plniva je dále kladen důraz nejen na koncentraci plniva v daném kompozitu, ale také na vzájemném srovnání dopadů použití příslušného plniva na popílkovou a metakaolinovou matrici.

5.1.1. Obecné trendy

Ze sledování výstupů impedanční spektroskopie geopolymerů s obsahem vodivých plniv obecně vyplývá, že s rostoucí aplikovanou frekvencí klesá elektrický odpor i elektrická kapacita, zmenšují se rovněž i rozdíly mezi jednotlivými vzorky s různými koncentracemi funkčních plniv. Při vysokých frekvencích je tedy méně zřetelný vliv dávky a typu funkčního plniva na elektrický odpor, respektive elektrickou kapacitu. Ve většině případů byl sledován také očekávaný trend, že s rostoucí dávkou vodivého plniva klesá elektrický odpor vzorku. Zejména některé metakaolinové geopolymery však vykazovaly specifické body či úzká rozmezí frekvenčního spektra, ve kterých docházelo k inverzi křivek naměřeného elektrického odporu a elektrické kapacity, tj. docházelo ke změně trendu vlivu vodivého plniva na zmíněné elektrické vlastnosti. Elektrická vodivost geopolymerů měřená při vyšších frekvencích až do 3 000 MHz zůstávala stabilní, případně s rostoucí frekvencí narůstala, a to zejména u vyšších koncentrací vodivých plniv.

Efektivitu typu a koncentrace vodivého plniva je však nutné posuzovat s ohledem na jejich vliv na reologické vlastnosti pojiva v čerstvém stavu a následně mikrostrukturu a mechanické vlastnosti, které se u jednotlivých kombinací matrice a vodivého plniva lišily. Obecně lze říci, uhlíková vodivá plniva měla větší pozitivní vliv na elektrické vlastnosti metakaolinové matrice, která zároveň zřejmě díky kompaktní mikrostruktuře lépe odolávala nežádoucím dopadům těchto plniv na mikrostrukturu a pevnosti. Naopak u popílkové matrice byl přínos uhlíkových funkčních plniv převážen (negativním) vlivem na pevnostní charakteristiky, zejména na pevnost v tlaku.

5.1.2. Specifika jednotlivých funkčních plniv

Uhlíkové saze se ukázaly jako efektivní přísada pro snížení elektrického odporu a zvýšení elektrické kapacity jak popílkové, tak i metakaolinové geopolymerní matrice již při nízké koncentraci do 2 %, přičemž další navyšování koncentrace na 4 % již nemělo výrazný pozitivní vliv na elektrické vlastnosti. Naopak při vyšší koncentraci sazí došlo k velmi výraznému propadu pevností geopolymerů, a to zejména u geopolymerů s popílkovou matricí. Z hlediska elektrických vlastností se jevila jako přijatelná koncentrace uhlíkových sazí do 2 %, z hlediska pevností raději jen 1 %, neboť aplikace sazí vyžadovala zvýšenou spotřebou záměsové vody, což mělo za následek nárůst celkové porozity pojiva.

Použití grafitu mělo na elektrické vlastnosti a pevnost geopolymerů podobný vliv jako uhlíkové saze, v případě popílkové matrice se kvůli negativnímu vlivu grafitu na pevnost jevila jako nejvhodnější nejnižší testovaná koncentrace 2 %. U metakaolinové

matrice bylo možné za ideální koncentraci považovat 2–4 %, další zvýšení koncentrace grafitu již výrazné lepšení elektrických vlastností nepřineslo. Při přípravě geopolymerů s grafitem docházelo i přes použití odpěňovací přísady k nadměrnému pěnění, v zatvrdlém pojivu pak bylo možné sledovat zvýšené množství pórů a nehomogenit, které ovlivňovaly mechanické vlastnosti.

Uhlíkové nanotrubičky byly do pojiva přidávány ve formě suspenze, takže nebylo třeba přidávat další záměsovou vodu. Vhodný obsah uhlíkových nanotrubiček v pojivu s ohledem na zlepšení elektrických vlastností, účinnost dispergace i pořizovací náklady vykázaly vzorky s 0,10 % CNT. I přes velmi nízkou koncentraci bylo při této hodnotě zaznamenáno snížení elektrického odporu o 20 % u popílkové matrice, u metakaolinové matrice o téměř 50 %. Uhlíkové nanotrubičky neměly zásadní negativní vliv na mikrostrukturu a mechanické vlastnosti geopolymerů, nehomogenity v porozitě nebo pevnosti některých vzorků lze připsat spíše nedokonalé dispergaci, která je problematická u vyšších dávek CNT.

Ocelová mikrovlákna byla nejefektivnější pro zlepšení elektrických vlastností geopolymerů při dávkování 5–10 %, přičemž především u popílkových geopolymerů byly rozdíly mezi jednotlivými vzorky velmi malé. Dávka 15 % a vyšší už neměla významný vliv na elektrický odpor popílkového ani metakaolinového geopolymeru. K dalšímu snižování elektrického odporu při vyšší koncentraci ocelových mikrovláken zřejmě nedojde v důsledku zvyšování porozity, které je běžné při aplikací vláknité výztuže. Ocelová vlákna byla spolu s uhlíkovými vlákny jediným funkčním plnivem, které způsobilo zlepšení mechanických vlastností geopolymerů, zejména těch popílkových.

Uhlíková vlákna bylo i přes provedenou povrchovou úpravu velmi komplikované v geopolymerní matrici rovnoměrně rozmíchat, neboť jejich aplikace rovněž vyžadovala přídavek záměsové vody pro smáčení většího povrchu vláken a zachování požadované konzistence pojiva. metakaolinového geopolymeru vedlo přidání CF ke snížení elektrického odporu a zvýšení elektrické kapacity, nicméně rozdíly mezi jednotlivými vzorky s CF byly zejména při frekvenci 100 Hz a 1 kHz velmi malé. CF neměla negativní vliv na pevnost metakaolinového geopolymeru v tlaku a u pevnosti v tahu za ohybu dokonce došlo k jejímu nárůstu.

5.1.3. Shrnutí a výběr koncentrací funkčních plniv pro měření senzorických vlastností

V případě měření a porovnávání elektrických a mechanických vlastností geopolymerní matrice bylo možné posoudit zejména vliv různě vysoké koncentrace jednoho funkčního vodivého plniva v rámci jednoho typu matrice (popílková,

metakaolinová). Porovnávání vlivu různých funkčních plniv mezi sebou, např. uhlíkových sazí ve srovnání s grafitem, je podstatně komplikovanější, neboť elektrické i mechanické vlastnosti geopolymerů jsou ovlivňovány řadou faktorů, přičemž impedanční spektroskopie a zkoušky pevnosti v tlaku a v tahu za ohybu nebyly provedeny u všech vzorků ve stejném stáří. Důvodem je, že u geopolymerů a alkalicky aktivovaných pojiv obecně prozatím neexistuje jednotný přístup ke stanovení referenčních hodnot pevnosti podobně jako u cementových pojiv, kde je tato doba stanovena na 28 dní.

Naopak doba tuhnutí a tvrdnutí geopolymerů se pohybuje v poměrně širokém rozmezí a v případě vyrobených popílkových a metakaolinových pojiv byla rovněž ovlivněna samotnou přítomností funkčního plniva. Doba tuhnutí a tvrdnutí a obvykle rostla s narůstajícím podílem uhlíkových funkčních plniv, a to zejména u popílkových geopolymerů. Přestože všechny vzorky byly před provedením impedanční spektroskopie vysušeny při 105 °C, významnou roli pro stanovení elektrických vlastností hraje také vlhkost a obsah vody ve vzorku. Jak bylo uvedeno výše v teoretické části práce, zejména u metakaolinových vzorků je obsah vody vázaný nejen na stupeň vysušení, ale také na obsah chemicky vázané vody ve struktuře pojiva, který je odvislý od jeho stáří.

Pro měření senzorických vlastností při zatěžování geopolymerů v tlaku a v tahu za ohybu byly zvoleny metakaolinové a popílkové geopolymery s obsahem vodivých plniv dle následující Tab. 20, z elektrických vlastností byl brán v úvahu zejména elektrický odpor vzorků při nižších frekvencích do 1 kHz, neboť elektrický odpor měřený při nižší frekvenci je dle stávající praxe nejběžnějším parametrem pro hodnocení senzorických vlastností. Toto hledisko se jeví jako výhodné i z pohledu dosažených výsledků, jelikož při nižší frekvenci byly zároveň lépe pozorovatelné rozdíly mezi jednotlivými koncentracemi vodivého plniva. Dávkování bylo zvoleno také na základě vlastností samotných vodivých plniv i okolnostech při jejich aplikaci. Uhlíkové saze, CNT a CF byly dávkovány v nižších koncentracích, neboť uhlíkové saze při vysokých dávkách vyžadují velké množství záměsové vody spojené s následným propadem pevností. CNT a CF jsou pak velmi náročné na dispergaci a homogenizaci v pojivu a CNT jsou také poměrně nákladné. Vyšší dávka grafitu byla zvolena na základě dostupné literatury, kde byl u alkalicky aktivované strusky identifikován perkolační práh při koncentraci grafitu 12 %.

Tab. 3 Hmotnostní koncentrace funkčních plniv v geopolymerních maltách pro měření senzorických vlastností.

Funkční plnivo	Koncentrace (% hm.)
Uhlíkové saze (CB)	0,5–1–2
Grafit (G)	5–10
Uhlíkové nanotrubičky (CNT)	0,05–0,10
Uhlíková vlákna (CF)	0,5–1–2
Ocelová mikrovlákna (SF)	10–20

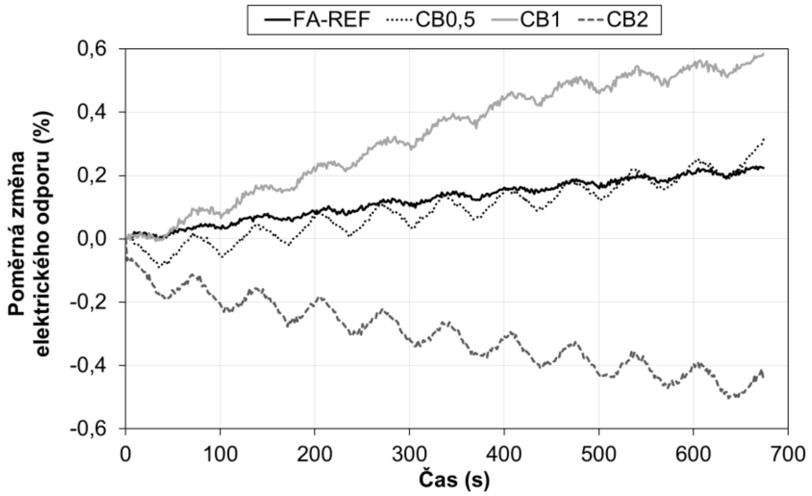
5.2. SENZORICKÉ VLASTNOSTI GEOPOLYMERŮ

Tato kapitola se věnuje vlivu funkčních plniv na senzorické vlastnosti kompozitů během namáhání v tlaku a v tahu za ohybu. Chování vzorků během cyklického namáhání bylo charakterizováno poměrnou (relativní) změnou elektrického odporu v reakci na zatěžovací cykly a dále korespondující poměrnou deformací (přetvořením). V této souvislosti byla diskutována zejména přesnost a citlivost odezvy vzorku na zatížení, a dále vznik případných trvalých strukturních změn a deformací vodivé sítě, které ovlivňují reprodukovatelnost a opakovatelnost piezorezistivní odezvy. Poměrná změna elektrického odporu a poměrná deformace byly využity také pro analýzu chování vzorků při zatěžování až do porušení, přičemž pro vyhodnocení destrukčních zkoušek byly v některých případech využity také výstupy z měření akustické emise. Konkrétně jde o parametr označovaný jako RMS (střední kvadratická hodnota, Root Mean Square). RMS hodnota poskytuje informaci o intenzitě signálu AE v průběhu času, v tomto kontextu tedy vyjadřuje míru aktivity AE. Jinými slovy stoupající hodnota kumulovaného RMS signálu v průběhu zatěžovací zkoušky ukazuje narůstající počet událostí AE a také míru poškození materiálu.

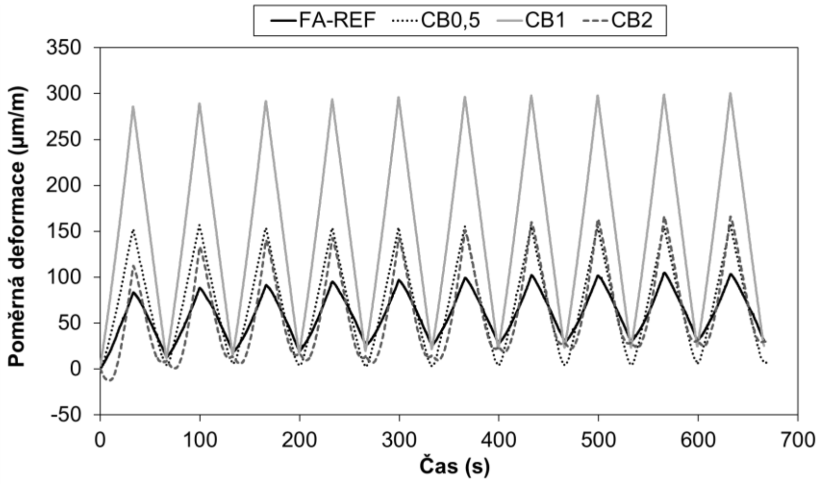
Z průběžného experimentálního měření senzorických vlastností bylo zjištěno, že piezorezistivní odezva geopolymerů není závislá jen na typu a koncentraci vodivého plniva, ale také na typu zatěžování. V případě popílkového geopolymeru byly alespoň částečně testovány všechny typy vybraných vodivých plniv a jejich vliv na senzorické vlastnosti popílkového geopolymeru při zatěžování v tlaku. V případě metakaolinu šlo o všechna plniva s výjimkou ocelových mikrovláken. Při zatěžování obou typů kompozitů v tahu za ohybu byl testován nejprve vliv uhlíkových sazí a grafitu, přičemž na základě nevyhovující a slabé odezvy těchto kompozitů bylo rozhodnuto, že testování senzorických vlastností v tahu za ohybu bude ukončeno.

5.2.1. Zatěžování v tlaku

Piezorezistivní odezva popílkového geopolymeru s obsahem uhlíkových sazí vykázala u všech vzorků srovnatelnou citlivost na cyklické zatěžování v tlaku, ale lišil se vliv jednotlivých koncentrací na trvalé změny elektrického odporu kompozitů a jejich poměrnou deformaci. Nejlepších výsledků z hlediska senzorické odezvy i poměrné deformace dosáhla směs s 0,5 % uhlíkových sazí, přičemž koncentrace 2 % už se zřejmě blížila dosažení perkolačního prahu. Bez ohledu na koncentraci uhlíkové saze také zvyšovaly pružnost geopolymeru. Poměrná změna elektrického odporu a poměrná deformace jsou zobrazeny na Obr. 4 a Obr. 5.



Obr. 4 Poměrná změna elektrického odporu popílkového geopolymeru s uhlíkovými sazemi při zatěžování v tlaku s konstantní amplitudou (10 cyklů, max. 10 kN).



Obr. 5 Poměrná deformace popílkového geopolymeru s uhlíkovými sazemi při zatěžování v tlaku s konstantní amplitudou (10 cyklů, max. 10 kN).

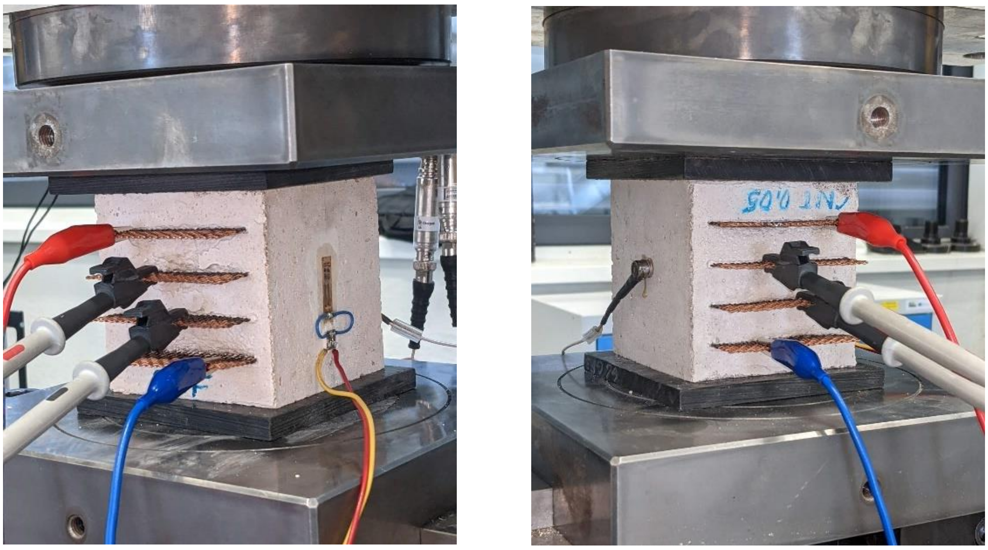
Dobrou a opakovatelnou odezvu na cyklické zatěžování vykázaly také oba popílkové geopolymery s grafitem, které navíc nebyly zatíženy trvalými změnami elektrického odporu. Nejvyšší citlivosti a zřejmě i perkolačního prahu dosáhl vzorek

G10, což je vzhledem k vysoké dávce grafitu pochopitelné. Poměrná deformace tohoto vzorku však byla srovnatelná s referenčním geopolymerem. Vysoké dávky grafitu 5 a 10 % měly dle očekávání negativní vliv na pevnost, což se potvrdilo při zatěžování do porušení.

Odezva popílkových geopolymerů s 0,05 a 0,10 % CNT vykazovala jen minimální vzájemné rozdíly v piezorezistivitě, přičemž větší rozdíly byly patrné v poměrné deformaci. Obecně bylo ale těžké identifikovat hlavní faktory, které tyto rozdíly způsobily. Více než CNT byla ale problematická aplikace ocelových mikrovláken. U obou směsí popílkových geopolymerů s tímto typem vodivého plniva byla zaznamenána silně nekonzistentní a špatně reprodukovatelná odezva na zatěžovací cykly, nelineární chování elektrického odporu a časté výkyvy, kolísavé byly také hodnoty poměrné deformace. Na základě těchto výstupů bylo rozhodnuto, že pokračování v jakýchkoli dalších analýzách senzorických vlastností geopolymerů s ocelovými mikrovlákny by nebylo opodstatněné. Ocelová vlákna tedy nebyla využita pro výrobu zkušebních těles pro zkoušky v tahu za ohybu ani pro žádné metakaolinov geopolymery.

Pozitivní vliv na senzorickou odezvu popílkového geopolymeru měla uhlíková vlákna. Přestože piezorezistivní chování vykázaly všechny vzorky včetně referenčního, s rostoucím podílem CF rostla citlivost elektrického odporu na zatěžovací cykly. Poměrná deformace CF vzorků byla vůči referenčnímu geopolymeru vyšší v případě cyklického zatěžování s proměnnou amplitudou, kde bylo aplikováno vyšší maximální zatížení. Z hlediska citlivosti, trvalých změn elektrického odporu i poměrné deformace dosáhl nejlepších vlastností vzorek CF1. Z výstupu měření AE při zatěžování vzorků do porušení také vyplývá, že s rostoucím obsahem CF klesal počet událostí AE, a tedy míra tvorby poruch materiálu.

Metakaolinové geopolymery obecně dosahovaly při cyklickém zatěžování v tlaku dobré senzorické odezvy a malých trvalých změn elektrického odporu i bez funkčního vodivého plniva, v některých případech byla citlivost elektrického geopolymeru s vodivým plnivem dokonce nižší. Příkladem je např. aplikace uhlíkových sazí, která vedla ke snížení citlivosti změn elektrického odporu na zatěžovací cykly až o 60 %, přičemž mezi jednotlivými vzorky se sazemi byly jen malé rozdíly v poměrné změně elektrického odporu i v poměrné deformaci. Uhlíkové saze neměly zásadní vliv na charakter porušení, pouze drobně snižovaly pevnost geopolymeru a celkovou délku destrukční zkoušky.



(A) (B)

Obr. 6 Provedení zapojení zkušebního tělesa s vloženými mřížkovými měděnými elektrodami při měření senzorických vlastností v tlaku: obě fotografie zobrazují kontakty s elektrodami pro měření elektrického odporu a dále (A) připojení tenzometru na boční straně, (B) připojení senzoru AE na boční straně (druhý senzor AE se nachází na zadní straně zkušebního tělesa).

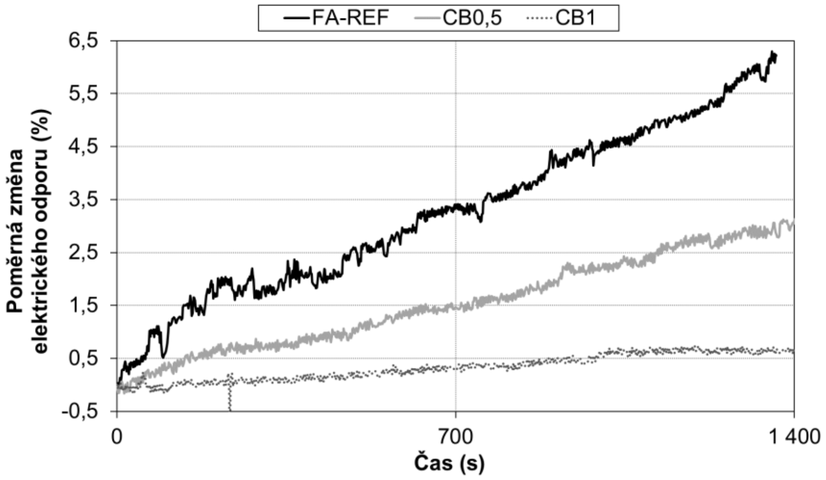
Při aplikaci grafitu bohužel nebylo možné spolehlivě posoudit rozdíly mezi vzorkem G5 a vzorky MK-REF a G10, neboť měření vzorku G5 musela být dodatečně opakována, výstupy tedy neodpovídaly stejnému stáří metakaolinového geopolymeru. U G10 však bylo dosaženo vyšší citlivosti odezvy vůči MK-REF, vyšší poměrné deformace a pravděpodobně také perkolačního prahu. Vysoká dávka grafitu vedla stejně jako u popílkového geopolymeru k propadu pevnosti.

V případě aplikace CNT vykazovaly oba vzorky s tímto plnivem podobnou citlivost elektrického odporu na zatěžovací cykly jako referenční metakaolinový geopolymer, avšak lišily se tím, že u nich během cyklického zatěžování narůstala trvalá změna elektrického odporu. Poměrná deformace CNT vzorků při cyklickém zatěžování byla stejná nebo větší ve srovnání s referenční směsí. Metakaolinový geopolymer s příměsí CNT vykazoval křehký charakter porušení.

Piezorezistivní odezva metakaolinového geopolymeru s CF vykazovala podobnou citlivost elektrického odporu na zatěžovací cykly jako MK-REF, avšak u všech těchto CF kompozitů došlo k trvalému nárůstu elektrického odporu. Zatímco zvýšení citlivosti bylo zaznamenáno pouze u vzorků CF0,5 a CF1, vliv CF na vyztužení matrice a pokles poměrné deformace geopolymeru byl pozorován při jakékoli dávce. Zatímco u popílkového geopolymeru se jako optimální koncentrace jeví 0,5 %, u metakaolinové matrice dosáhla nejlepších výsledků směs s 1 % CF. I v této pojivové matrici s rostoucím obsahem CF klesal počet událostí AE, a tedy míra tvorby poruch materiálu.

5.2.2. Zatěžování v tahu za ohybu

Při zatěžování v tahu za ohybu byly testovány pouze popílkové a metakaolinové geopolymery s uhlíkovými sazemi a s grafitem, přičemž žádný z nich nevykazoval senzorické vlastnosti, jak je patrné např z průběhu poměrné změny elektrického odporu při zatěžování popílkového geopolymery s obsahem uhlíkových sazí na Obr. 7. Zatímco u popílkového geopolymeru uhlíkové saze způsobily větší pružnost materiálu a menší poměrné deformace, u geopolymerů s grafitem poměrná deformace rostla. Obě tato plniva měla vliv na charakter porušení v tahu za ohybu, který byl modifikován z křehkého lomu na kvazi-křehké porušení, neboť před kolapsem vzorků s uhlíkovými sazemi/grafitem došlo k jejich plastické deformaci. Zejména u vysoké dávky grafitu došlo také k nárůstu kumulované RMS hodnoty při měření AE.

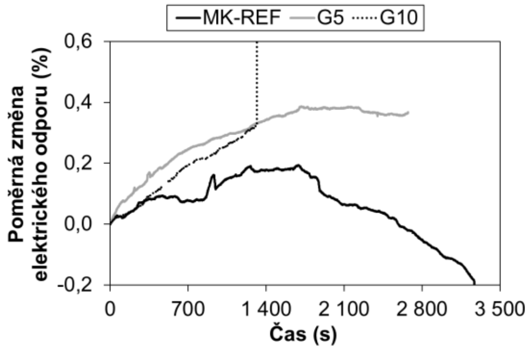


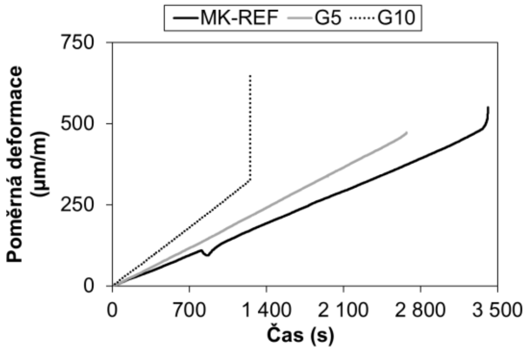
Obr. 7 Poměrná změna elektrického odporu popílkového geopolymeru s uhlíkovými sazemi při zatěžování v tahu za ohybu s konstantní amplitudou (15 cyklů, max. 500 N).

Podobný trend byl pozorován také u poměrné deformace zaznamenané při tenzometrickém měření. Poměrná deformace vzorků CB0,5 a CB1 byla v počátečních cyklech zatěžování stejná jako u FA-REF, avšak na rozdíl od FA-REF s časem významně nenarůstala a v závěrečných fázích zatěžovací zkoušky byla dokonce nižší.

Při cyklickém zatěžování v tahu za ohybu nebylo pozorováno piezorezistivní chování ani u metakaolinového geopolymeru s těmito plnivy, na rozdíl od popílkového geopolymeru ale jejich elektrický odpor klesal. Zatímco nízká dávka uhlíkových sazí ovlivnila chování kompozitu poměrně málo, vliv velké dávky grafitu (5 a 10 %) se podepsal i na vlastnostech kompozitů při destrukční zkoušce, ve které byl pozitivní vliv grafitu na vyšší vodivost převážen negativním dopadem na pevnost. Ze záznamů poměrné změny elektrického odporu a poměrné deformace na Obr. 8 je patrné, že aplikace grafitu urychlila destrukci materiálu v tahu za ohybu, přičemž poměrná změna elektrického odporu obou kompozitů s grafitem byla větší ve

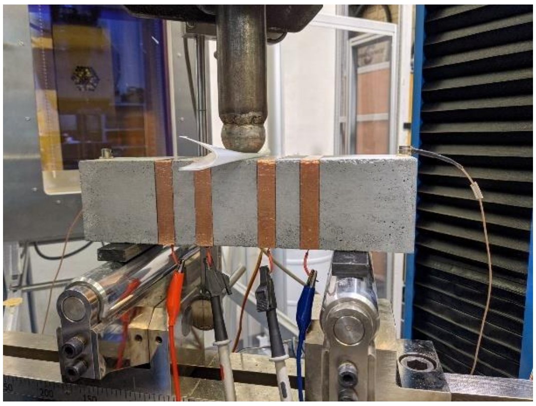
srovnání s MK-REF. Elektrický odpor narůstal téměř v celém průběhu zatěžování, zatímco u MK-REF ve druhé polovině zkoušky elektrický odpor naopak klesal. Jak dokládá Obr. 8 vpravo, všechny vzorky vykazovaly plastickou deformaci materiálu v okamžiku porušení, přičemž nejvyšší hodnoty dosáhl vzorek G10.

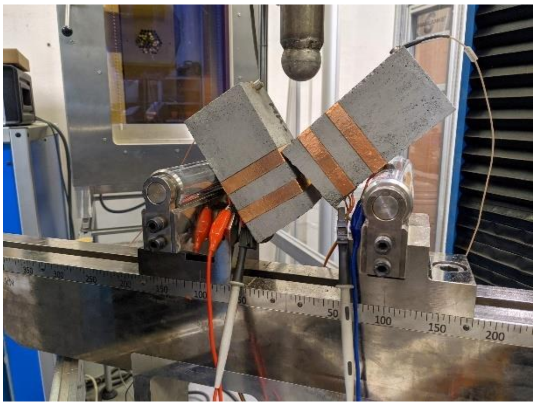




Obr. 8 Poměrná změna elektrického odporu a poměrná deformace metakaolinového geopolymeru s grafitem při zatěžování v tahu za ohybu do porušení.

Uspořádání vzorku ve zkušebním lisu a osazení měřicím zařízením pro měření elektrického odporu, deformací i odezvy AE je zobrazeno na Obr. 9. Tenzometr je umístěn v tažené oblasti mezi lepenými měděnými elektrodami, senzory AE jsou naopak umístěny na okrajích horní plochy vzorku. Mezi zatěžovací přípravek lisu a zkušební těleso byla při každé zkoušce, tedy při zatěžování v tlaku i v tahu za ohybu, vždy vložena silnější plastová folie, která zajišťovala elektrickou izolaci zkušebního tělesa od kovového přípravku a jeho případného vlivu na výstupy měření.





Obr. 9 Fotodokumentace destrukční zkoušky metakaolinového geopolymeru s obsahem uhlíkových sazí při zatěžování v tahu za ohybu.

5.2.3. Shrnutí

Z prezentovaných výsledků vyplývá, že naprostá většina testovaných geopolymerů dokázala prostřednictvím změn elektrického odporu adekvátně reagovat na cyklické zatěžování v tlaku. V některých případech, zejména u metakaolinových geopolymerů, byly dokonce senzorické vlastnosti lepší u samotného referenčního materiálu zcela

bez vodivého plniva. K tomuto je však nutné uvést, že senzorické vlastnosti nemusí ovlivňovat primárně typ a koncentrace vodivého plniva, ale také vlhkost geopolymeru či jiné vlivy. Příkladem je čistý popílkový geopolymer FA-REF bez vodivého plniva, který v testovací sadě s uhlíkovými sazemi prakticky nevykázal senzorickou odezvu, ale pouze narůstající elektrický odpor, zatímco v sadě s grafitem vykázal velkou citlivost v poměrné změně elektrického odporu kolem 5 % a naopak minimální trvalé změny elektrického odporu. Podobně může piezorezistivní odezvu ovlivnit dopad vodivého plniva na průběh zrání geopolymeru. Tento případ je zřejmě patrný z měření elektrického odporu metakaolinového geopolymeru s grafitem, kde opakované měření odezvy téhož vzorku po delším časovém úseku ukázalo odlišné trendy v průběhu elektrického odporu oproti původnímu měření.

Naopak při cyklickém zatěžování v tahu za ohybu nebylo dosaženo požadované odezvy u žádného z testovaných geopolymerů. Příčinou je pravděpodobně fakt, že u zatěžovací zkoušky v tahu za ohybu není vzorek namáhán pouze jedním typem zatížení, nýbrž částečně tlakovými silami (v tlačené oblasti) a částečně tahovými silami (v tažené oblasti). V závěru destrukční zkoušky sice začnou převládat tahové síly, nicméně při cyklickém zatěžování v tahu za ohybu působí proti sobě. Citlivost elektrického odporu geopolymerů na tyto změny je pravděpodobně příliš malá.

6. ZÁVĚR

Tato disertační práce se věnovala studiu elektrických vlastností a zejména senzorických vlastností geopolymerních kompozitů s příměsí funkčního vodivého plniva při zatěžování v tlaku i v tahu za ohybu. Zkušební tělesa byla vyrobena z geopolymerních malt na bázi elektrárenského popílku a metakaolinu, přičemž jako vodivé plnivo byly použity uhlíkové saze, grafit, uhlíkové nanotrubičky, ocelová mikrovlákna a uhlíková vlákna.

Impedanční spektroskopie geopolymerů ukázala, že s rostoucí frekvencí měření klesal jejich elektrický odpor i elektrická kapacita, přičemž rozdíly mezi jednotlivými vzorky s různými koncentracemi vodivých plniv se zmenšovaly. Navýšení koncentrace vodivého plniva mělo u většiny geopolymerů za následek snížení elektrického odporu a zvýšení elektrické kapacity, zejména u některých metakaolinových geopolymerů však při určité frekvenci docházelo k inverzi křivek a obrácení tohoto trendu. S ohledem na mikrostrukturu a pevnosti pojiv bylo zjištěno, že uhlíková vodivá plniva byla efektivnější pro modifikaci elektrických vlastností metakaolinové matrice, která dokázala lépe odolávat negativnímu vlivu vodivého plniva na pevnost.

Ze zkoušek senzorických vlastností geopolymerů vyplývá, že u žádného z geopolymerů nebyla zaznamenána adekvátní odezva na zatěžování v tahu za ohybu, naopak téměř všechny kompozity včetně referenčních směsí mohou vykazovat vyhovující senzorickou odezvu na cyklické zatěžování v tlaku. U některých, zejména metakaolinových kompozitů byly změny elektrického odporu v reakci na zatěžovací cykly zřetelnější u referenčních materiálů zcela bez vodivého plniva. K tomuto je však nutné uvést, že senzorické vlastnosti nemusí ovlivňovat primárně typ a koncentrace vodivého plniva, ale také vlhkost vzorku, strukturně vázaná voda a okolní podmínky, a proto nemusí být toto chování z dlouhodobého hlediska spolehlivé. Naproti tomu přítomnost vodivého plniva zajištuje permanentní a stabilní součást vodivé sítě, která nezávisí na strukturních změnách a stáří pojiva ani okolních podmínkách. Jako možný směr budoucího vývoje se tedy jeví dlouhodobé sledování senzorických vlastností samotné matrice a matrice s vodivým plnivem, a následná analýza vývoje a stability piezorezistivitní odezvy v čase.

6. PŘÍNOS PRO VĚDNÍ OBOR A PRAXI

Vzhledem k tomu, že se výzkum senzorických vlastností stavebních materiálů dosud věnoval převážně cementovým nebo asfaltovým pojivům, přinesla disertační práce řadu poznatků ohledně elektrických a následně senzorických vlastností alternativní geopolymerní matrice. Především se jedná o komplexní pohled na různé druhy matrice s různým typem a dávkováním vybraných funkčních plniv, přičemž využití impedanční spektroskopie umožnilo studium chování elektrických vlastností materiálů v závislosti na aplikované frekvenci.

Navazující část zaměřená na senzorické vlastnosti vybraných materiálů s vodivým plnivem přinesla informace o možnostech použití geopolymerů pro detekce změn zatížení prostřednictvím sledování změn elektrických vlastností při zatěžování materiálu bez jeho porušení v různých režimech zatěžování dle charakteru a počtu zatěžovacích cyklů a dále při destrukčních zkouškách. Kvalita odezvy výstupního elektrického signálu a zejména korelace změny elektrického odporu a mechanického zatížení z hlediska jeho citlivosti či reprodukovatelnosti poskytuje cenné informace pro další výzkum efektivního použití funkčních plniv pro tyto multifunkční materiály.

Přestože k rozšíření materiálů se senzorickými vlastnostmi v praxi je ještě nutné provést rozsáhlý a podrobný výzkum, řada dílčích poznatků může být přínosná již nyní. V tomto ohledu mohou být cenné zejména poznatky ohledně technologických vlastností alkalicky aktivovaných pojiv s různými druhy vodivých funkčních plniv a jejich vliv na zpracovatelnost, potřebu záměsové vody, možnosti dispergace v matrici nebo jiná specifika spojená s homogenizací. S tím souvisí také vliv plniva

na mikrostrukturu kompozitu, např. na velikost a distribuci pórů. Tyto vlastnosti ve velké míře ovlivňující elektrickou vodivost mají především vliv na objemovou hmotnost pojiv a jejich mechanické vlastnosti, které jsou u většiny stavebních materiálů určující.

7. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

[1] Shi, C., Roy, D., & Krivenko, P. (2003). *Alkali-activated cements and concretes*. CRC press.

[2] Provis, J. L., & Van Deventer, J. S. J. (Eds.). (2009). Geopolymers: structures, processing, properties and industrial applications. Elsevier.

[3] Provis, J. L. (2018). Alkali-activated materials. *Cement and Concrete Research*, *114*, 40-48.

[4] Barbosa, V. F., MacKenzie, K. J., & Thaumaturgo, C. (2000). Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. *International Journal of Inorganic Materials*, *2*(4), 309-317.

[5] Garcia-Lodeiro, I., Palomo, A., Fernández-Jiménez, A., & Macphee, D. E. (2011). Compatibility studies between NASH and CASH gels. Study in the ternary diagram Na_2O–CaO–Al_2O_3–SiO_2–H_2O. *Cement and Concrete Research*, *41*(9), 923-931.

[6] Provis, J. L. (2009). Activating solution chemistry for geopolymers. In *Geopolymers* (pp. 50-71). Woodhead Publishing.

[7] Sun, B., Ye, G., & de Schutter, G. (2022). A review: Reaction mechanism and strength of slag and fly ash-based alkali-activated materials. *Construction and Building Materials*, *326*, 126843.

[8] Bernal, S. A., & Provis, J. L. (2014). Durability of alkali-activated materials: progress and perspectives. *Journal of the American Ceramic Society*, *97*(4), 997-1008.

[9] Rivera, O. G., Long, W. R., Weiss Jr, C. A., Moser, R. D., Williams, B. A., Torres-Cancel, K., ... & Allison, P. G. (2016). Effect of elevated temperature on alkali-activated geopolymeric binders compared to portland cement-based binders. *Cement and Concrete Research*, *90*, 43-51.

[10] Sarker, P. K., Kelly, S., & Yao, Z. (2014). Effect of fire exposure on cracking, spalling and residual strength of fly ash geopolymer concrete. *Materials & Design*, *63*, 584-592.

[11] Han, B., Yu, X., & Ou, J. (2014). *Self-sensing concrete in smart structures*. Butterworth-Heinemann.

[12] Han, B., Ding, S., & Yu, X. (2015). Intrinsic self-sensing concrete and structures: A review. *Measurement*, *59*, 110-128.

[13] Han, B., Guan, X., & Ou, J. (2007). Electrode design, measuring method and data acquisition system of carbon fiber cement paste piezoresistive sensors. *Sensors and Actuators A: Physical*, *135*(2), 360-369.

[14] Tang, Z., Li, W., Hu, Y., Zhou, J. L., & Tam, V. W. (2019). Review on designs and properties of multifunctional alkali-activated materials (AAMs). Construction and Building Materials, 200, 474-489.

[15] Madhavi, T. C., & Annamalai, S. (2016). Electrical conductivity of concrete. *ARPN J. Eng. Appl. Sci*, *11*(9), 5979-5982.

[16] Vlachakis, C., Perry, M., & Biondi, L. (2020). Self-sensing alkali-activated materials: A review. *Minerals*, *10*(10), 885.

[17] Cai, J., Pan, J., Li, X., Tan, J., & Li, J. (2020). Electrical resistivity of fly ash and metakaolin based geopolymers. *Construction and Building Materials*, *234*, 117868.

[18] Hanjitsuwan, S., Hunpratub, S., Thongbai, P., Maensiri, S., Sata, V., & Chindaprasirt, P. (2014). Effects of NaOH concentrations on physical and electrical properties of high calcium fly ash geopolymer paste. *Cement and Concrete Composites*, 45, 9-14.

[19] Hanjitsuwan, S., Chindaprasirt, P., & Pimraksa, K. (2011). Electrical conductivity and dielectric property of fly ash geopolymer pastes. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 18(1), 94-99.

[20] Lamuta, C., Candamano, S., Crea, F., & Pagnotta, L. (2016). Direct piezoelectric effect in geopolymeric mortars. *Materials & Design*, *107*, 57-64.

[21] Rovnaník, P., Kusák, I., Bayer, P., Schmid, P., & Fiala, L. (2019). Comparison of electrical and self-sensing properties of Portland cement and alkali-activated slag mortars. *Cement and Concrete Research*, 118, 84-91.

[22] Payakaniti, P., Pinitsoontorn, S., Thongbai, P., Amornkitbamrung, V., & Chindaprasirt, P. (2017). Electrical conductivity and compressive strength of carbon fiber reinforced fly ash geopolymeric composites. *Construction and Building Materials*, 135, 164-176.

[23] Vaidya, S., & Allouche, E. N. (2011). Strain sensing of carbon fiber reinforced geopolymer concrete. *Materials and structures*, 44(8), 1467-1475.

[24] Saafi, M., Andrew, K., Tang, P. L., McGhon, D., Taylor, S., Rahman, M., ... & Zhou, X. (2013). Multifunctional properties of carbon nanotube/fly ash geopolymeric nanocomposites. *Construction and Building Materials*, 49, 46-55.

[25] MacKenzie, K. J., & Bolton, M. J. (2009). Electrical and mechanical properties of aluminosilicate inorganic polymer composites with carbon nanotubes. *Journal of materials science*, 44(11), 2851-2857.

[26] Park, H. M., Park, C., Bang, J., Lee, M., & Yang, B. (2020). Synergistic effect of MWCNT and carbon fiber hybrid fillers on electrical and mechanical properties of alkali-activated slag composites. *Crystals*, *10*(12), 1139.

[27] Saafi, M., Tang, L., Fung, J., Rahman, M., & Liggat, J. (2015). Enhanced properties of graphene/fly ash geopolymeric composite cement. *Cement and Concrete Research*, *67*, 292-299.

[28] Saafi, M., Tang, L., Fung, J., Rahman, M., Sillars, F., Liggat, J., & Zhou, X. (2014). Graphene/fly ash geopolymeric composites as self-sensing structural materials. *Smart materials and structures*, *23*(6), 065006.

8. CURRICULUM VITAE

Osobní informace

Jméno a příjmení	Ing. Cecílie Mizerová
Adresa	Jaselská 196/13, 602 00, Brno
Telefon	+420 732 430 725
Email	mizerova.c@seznam.cz
Národnost	česká
Datum narození	24. 7. 1993

Dosažené vzdělání

2018 – dosud	Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Brno doktorský studijní program Stavební inženýrství, studijní obor Fyzikální a stavebně materiálové inženýrství
2022 – dosud	Úřad průmyslového vlastnictví, Praha Specializační studium v oboru průmyslového vlastnictví
2016 – 2018	Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Brno magisterský studijní program Stavební inženýrství, studijní obor Stavebně materiálové inženýrství, titul Ing. (téma práce: Binární alkalicky aktivované kompozity s cihelným prachem)
2012 – 2016	Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Brno bakalářský studijní program Stavební inženýrství, studijní obor Stavebně materiálové inženýrství, titul Bc. (téma práce: Směsná alkalicky aktivovaná aluminosilikátová pojiva)

Pracovní zkušenosti a zahraniční stáže

2021 – dosud	PatentEnter s.r.o. patentový specialista
2020 – 2021	Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Institut für Massivbau und Baustofftechnologie, Baustoffe und Betonbau, Karlsruhe, Německo výzkumná stáž v rámci doktorského studia (téma práce: alkalicko-křemičitá reakce a karbonatace alkalicky aktivovaných pojiv)

9. ABSTRACT

Geopolymers and alkali-activated materials have recently attracted a considerable attention due to their potential use in a number of advanced applications. This dissertation is focused on the self-sensing properties of geopolymers for use in structural health monitoring of building structures. The experimental work involved

the preparation of geopolymer mortars with metakaolin and fly ash and enriched with a functional conductive filler (carbon black, graphite, carbon nanotubes, steel microfibers and carbon fibers). In the initial stage, the electrical properties of the binders were determined, followed by their mechanical properties and microstructure. The selected geopolymers were then subjected to cyclic loading in compression and flexure, and subsequently until failure. The self-sensing properties during loading were monitored through changes in electrical resistivity, relative strain, and acoustic emission activity. The results demonstrate that almost all binders, including the reference geopolymers, can exhibit a very good piezoresistive response to cyclic compressive loading, whereas none of the geopolymers achieved an adequate electrical resistance response to loading cycles in flexure.