



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STAVEBNÍ
FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT
A DÍLCŮ
INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS AND COMPONENTS

STUDIUM VLASTNOSTÍ BETONŮ
S NANOČÁSTICEMI
STUDY OF CONCRETE PROPERTIES WITH NANOPARTICLES

DIPLOMOVÁ PRÁCE
DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. Kamila Michnová

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. LENKA BODNÁROVÁ, Ph.D.

BRNO 2017



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

STUDIJNÍ PROGRAM	N3607 Stavební inženýrství
TYP STUDIJNÍHO PROGRAMU	Navazující magisterský studijní program s prezenční formou studia
STUDIJNÍ OBOR	3607T020 Stavebně materiálové inženýrství
PRACOVISŤE	Ústav technologie stavebních hmot a dílců

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

DIPLOMANT	Bc. Kamila Michnová
NÁZEV	Studium vlastností betonů s nanočásticemi
VEDOUCÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE	Ing. Lenka Bodnárová, Ph.D.
DATUM ZADÁNÍ	31. 3. 2016
DATUM ODEVZDÁNÍ	13. 1. 2017

V Brně dne 31. 3. 2016

.....
prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA
Vedoucí ústavu

.....
prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA
Děkan Fakulty stavební VUT

PODKLADY A LITERATURA

- Raki L., Beaudion J., Alizadeh R., Makar J., Sato T.: Cement and Concrete Nanoscience and Nanotechnology. Materials 2010, 3.
- Grobert N.: Carbon nanotubes becoming clean. Mater Today 2007, 10 (1–2), pp. 28–35.
- Popov V.N.: Carbon nanotubes: properties and application. Mater Sci Eng R, 2004; 43.
- Wong E. W., Sheehan P. E., Lieber C. M.: Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. Science 1997, 277 (5334), pp. 1971–1975.
- Yazdanbakhsh A., Grasley Z., Tyson B., Abu Al-Rub R. K.: Distribution of carbon nanofibers and nanotubes in cementitious composites. Transp Res Rec, 2010, 2142, pp. 89–95.
- Abu Al-Rub R.K., Tyson B.M., Yazdanbakhsh A., Grasley Z.: Mechanical properties of nanocomposite cement incorporating surface-treated and untreated carbon nanotubes and carbon nanofibers. ASCE J Nanomech Micromech, 2012, 2(1), pp. 1–6.
- Databáze internetových vědeckých časopisů Web of science, Scopus, Science direct a další.
- Zahraniční a tuzemské odborné časopisy a sborníky z vědeckých sympozií.

ZÁSADY PRO VYPRACOVÁNÍ (ZADÁNÍ, CÍLE PRÁCE, POŽADOVANÉ VÝSTUPY)

Zlepšování vlastností kompozitních materiálů na bázi cementu pomocí tzv. nanotechnologií je nejnovějším trendem tohoto odvětví. Jako nejvhodnější nanočástice se jeví například uhlíkové nanotrubičky nebo nanoskopické částice pucolánově aktivních příměsí (nanosilika, nanojíly apod.). Tyto dokáží, v závislosti na typu a dávce, vylepšovat mechanické i trvanlivostní parametry cementových kompozitů. Značnou překážkou aplikace nanočástic je ale jejich nesmírná povrchová energie a s ní spojená velká tendence k aglomeraci. Dispergace, tedy cílené rozpojování aglomerátů a následná stabilizace disperze je nezbytným krokem.

V teoretické části diplomové práce proveďte rešerši vlivu parametrů dispergace (amplituda, teplota, doba atd.) na průběh dispergace a na vlastnosti výsledných disperzí a možné poškození dispergovaných částic. Dále se zaměřte na kvalitativní srovnání metod dispergace, zejména ultrazvukových. V závěru teoretické části uveďte informace o vlastnostech konkrétních nanomateriálů.

Náplní experimentální části diplomové práce bude optimalizace postupu dispergace uhlíkových nanotrubiček pomocí ultrazvukové sondy a ultrazvukové vany.

Na cementových pastách zhodnoťte vliv uvedených nanočástic na kinetiku hydratace cementu pomocí měření hydratačního tepla a počátku a doby tuhnutí.

Navrhňte několik variant dávkování uhlíkových nanotrubiček a na cementových pastách ověřte vliv přídavku nanotrubiček na mechanické vlastnosti (pevnost v tahu za ohybu, pevnost v tlaku).

Nejlepší variantu následně použijte pro výrobu cementového betonu. Připravte beton pevnostní třídy C 40/50, konzistence S3 a proveďte posouzení efektu uhlíkových nanotrubiček na vybrané mechanické a trvanlivostní vlastnosti betonu.

Doporučený rozsah diplomové práce min. 80 stran.

STRUKTURA BAKALÁŘSKÉ/DIPLOMOVÉ PRÁCE

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

1. Textová část VŠKP zpracovaná podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchování vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchování vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (povinná součást VŠKP).
2. Přílohy textové části VŠKP zpracované podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchování vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchování vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (nepovinná součást VŠKP v případě, že přílohy nejsou součástí textové části VŠKP, ale textovou část doplňují).

.....
Ing. Lenka Bodnářová, Ph.D.
Vedoucí diplomové práce

ABSTRAKT

V diplomové práci jsou rozebrány základy nanotechnologie jako vědy a nanotechnologie betonu. Kromě toho jsou zde popsány uhlíkové nanotrubičky, možnosti jejich dispergace pomocí vysokorychlostního smykového míchání a pomocí ultrazvuku. Dále je v práci vypracovaná rešerše parametrů ultrazvukové dispergace a vlastnosti materiálů s přídavkem uhlíkových nanotrubiček. Experimentální část práce je zaměřena na možnosti dispergace uhlíkových nanotrubiček. Tato část diplomové práce se dále věnuje následnému zakomponování uhlíkových nanotrubiček do betonové matrice a vlivu uhlíkových nanotrubiček na výsledné vlastnosti betonu. Bylo pozorováno, v jaké míře mohou uhlíkové nanotrubičky ovlivnit vybrané fyzikálně-mechanické vlastnosti a trvanlivost betonu.

KLÍČOVÁ SLOVA

Beton, uhlíkové nanotrubičky, dispergace, nanotechnologie, trvanlivost, fyzikálně-mechanické vlastnosti, ultrazvuková vana, ultrazvukový kavitátor s titánovou sondou

ABSTRACT

This diploma thesis discusses the basics of nanotechnology as a science and nanotechnology of concrete. Additionally, it describes carbon nanotubes and the possibilities of their dispersion using high shear mixing and sonication. This thesis further provides findings about ultrasonic dispersion parameters and characteristics of materials with the addition of carbon nanotubes. The experimental part of this thesis focuses on the possibility of dispersing carbon nanotubes, deals with the issue of incorporating carbon nanotubes into the concrete matrix and describes its effects on the final properties of concrete. It has been observed to which extent the carbon nanotubes may affect selected physico-mechanical properties and durability of concrete.

KEYWORDS

Concrete, carbon nanotubes, dispersion, nanotechnology, durability, physical and mechanical properties, ultrasonic bath, ultrasonic cavitator with titanium probe

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE VŠKP

Bc. Kamila Michnová *Studium vlastností betonů s nanočásticemi*. Brno, 2017. 86 s., 4 s. příl.
Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce Ing. Lenka Bodnárová, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 13. 1. 2017

Bc. Kamila Michnová
autor práce

PODĚKOVÁNÍ:

Děkuji své vedoucí Ing. Lence Bodnárové, Ph.D. za vedení mé diplomové práce a odborný dohled. Dále děkuji Ing. Tomáši Jarolímovi za pomoc při praktické části práce.

Obsah

I. Teoretická část	11
1 Úvod.....	11
2 Nanotechnologie	13
2.1 Nanotechnologie betonu	14
3 Uhlíkové nanotrubičky.....	17
3.1 Druhy uhlíkových nanotrubiček	18
3.2 Struktura uhlíkových nanotrubiček.....	19
3.3 Syntéza uhlíkových nanotrubiček.....	20
3.4 Výroba uhlíkových nanotrubiček	21
3.4.1 Obloukový výboj.....	21
3.4.2 Laserová ablace	21
3.4.3 Chemická depozice (CVD = chemical vapor deposition).....	22
4 Dispergace uhlíkových nanotrubiček.....	23
4.1 Metody dispergace.....	23
4.1.1 Chemická dispergace.....	23
4.1.2 Mechanická dispergace	24
5 Parametry ultrazvukové dispergace	27
5.1 Energie přenášená do nanotrubiček	27
5.2 Tvary uhlíkových nanotrubiček.....	28
5.3 Optimalizace parametrů ultrazvuku.....	29
5.4 Vliv surfaktantu	31
5.5 Chování nanotrubiček během ultrasonikace.....	32
6 Uhlíkové nanotrubičky jako příměs.....	33
6.1 Vlastnosti uhlíkových nanotrubiček	33
6.1.1 Elektrická vodivost.....	33
6.1.2 Mechanické vlastnosti	33

6.1.3	Tepelná vodivost	34
6.2	Cementové kompozity	34
6.2.1	Mikrostruktura.....	34
6.2.2	Mechanické vlastnosti	36
6.2.3	Pórovitost	36
6.3	Keramika	36
6.4	Polymery.....	38
II Praktická část.....		40
7	Cíl práce	40
8	Vstupní suroviny	41
8.1	Uhlíkové nanotrubičky	41
8.2	Cement.....	41
8.3	Kamenivo.....	42
8.4	Přísady	42
8.5	Voda.....	42
9	Metodika práce.....	43
9.1	Receptura	45
9.2	Příprava suspenze na dispergaci pomocí ultrazvukové vany	45
9.3	Příprava suspenze na dispergaci pomocí ultrazvukového kavitátoru	47
9.4	Výroba zkušebních těles	49
9.5	Použitá zařízení.....	50
10	Postupy provedených zkoušek	51
10.1	Konzistence čerstvého betonu	51
10.2	Pevnost v tahu za ohybu	52
10.3	Pevnost v tlaku.....	53
10.4	Stanovení statického modulu pružnosti v tlaku.....	54
10.5	Hloubka průsaku tlakovou vodou.....	55

10.6	Stanovení odolnosti povrchu cementového betonu proti působení vody a chemických rozmrazovacích látek	55
10.7	Studium hydratačních reakcí - kalorimetrie	56
11	Výsledky provedených zkoušek	57
11.1	Konzistence čerstvého betonu	57
11.2	Pevnost v tahu za ohybu	57
11.3	Pevnost v tlaku.....	59
11.4	Stanovení statického modulu pružnosti v tlaku.....	61
11.5	Hloubka průsaku tlakovou vodou.....	62
11.6	Stanovení odolnosti povrchu cementového betonu proti působení vody a chemických rozmrazovacích látek.....	63
11.7	Studium hydratačních reakcí - kalorimetrie	64
12	Diskuze výsledků	67
13	Závěr.....	72
14	Použitá literatura	74
15	Seznam použitých zkratk a symbolů	82
16	Seznam příloh.....	83
16.1	Seznam obrázků.....	83
16.2	Seznam tabulek.....	84
16.3	Seznam grafů	85

I. Teoretická část

1 Úvod

Beton je kompozitní materiál a díky svým výhodám jako je stálost, trvanlivost, dostupnost výrobních surovin, pevnost a relativně nízké náklady patří mezi nejpoužívanější stavební materiál na světě. Celosvětová spotřeba betonu každým rokem roste a lze předpokládat, že s větší industrializací rozvojových zemí a zvyšování počtu obyvatel bude tento rostoucí trend pokračovat.

Problematickou složkou betonu je portlandský cement. Při jeho výrobě, výpalem slínku, dochází ke značné spotřebě energie a k produkci škodlivého CO₂. V roce 2015 bylo vyrobeno 3,78 milion tun cementu, to představuje 2,54 milionu tun uvolněného CO₂. [1] Oxid uhličitý patří mezi skleníkové plyny a jeho nárůst v ovzduší je považován za příčinu globálního oteplování. [2]

Přidáním nanočástic do betonu dochází k urychlení hydratace cementu a umožňuje tak snižovat dávky cementu. Aplikace nanočástic do betonových konstrukcí je relativně novým odvětvím a stále je v procesu komercializace. Příznivý ekonomický dopad přidáním uhlíkových nanotrubiček do cementových kompozitů je omezen jejich vysokou cenou. [3]

Provedené studie hodnotící celý životní cyklus staveb (LCA) ukázaly, že z dlouhodobějšího pohledu jsou opatření vedoucí k environmentálně šetrnějšímu nakládání se zdroji, které jsou z hlediska počátečních investičních nákladů vnímána jako méně výhodná, jsou nejenom environmentálně, ale i ekonomicky výhodnější. [4]

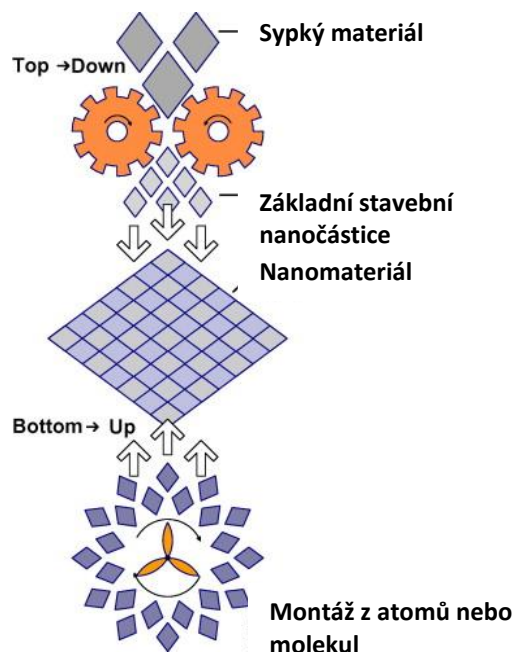
Diplomová práce se zabývá zlepšováním vlastností kompozitních materiálů na bázi cementu pomocí nanotechnologie. Uhlíkové nanotrubičky se pro toto použití jeví jako jedny z nejvhodnějších. Dokážou zlepšovat mechanické vlastnosti a trvanlivost cementových kompozitů. Nezbytným krokem pro plnohodnotné využití potenciálu uhlíkových nanotrubiček je jejich dispergace, neboli cílené rozpojování aglomerátů a následná stabilizace disperze. Uhlíkové nanotrubičky mají nesmírnou povrchovou energii, která způsobuje tendenci k aglomeraci.

Teoretická část práce se zabývá základy nanotechnologie jako vědy a nanotechnologie betonu. Dále jsou zde popsány uhlíkové nanotrubičky, možnosti jejich dispergace pomocí vysokorychlostního smykového míchání a pomocí ultrazvuku. V další části práce jsou popsány parametry ultrazvukové dispergace a jejich vliv na uhlíkové nanotrubičky. Dále je v práci vypracována rešerše možností použití uhlíkových nanotrubiček jako příměsí do materiálů. Experimentální část práce je zaměřena na možnosti dispergace uhlíkových nanotrubiček. V dalším kroku se práce věnuje zakomponování uhlíkových nanotrubiček do betonové matrice a bylo pozorováno, jak mohou uhlíkové nanotrubičky ovlivnit vybrané fyzikálně-mechanické vlastnosti a trvanlivost betonu. Součástí je rovněž studium vlivu uhlíkových nanotrubiček na hydratační reakce cementu, které byly měřeny pomocí kalorimetrie.

2 Nanotechnologie

Kořeny nanotechnologie sahají až do roku 1959, kdy nositel Nobelovy ceny Richard P. Feynman nastínil svou vizi na zasedání Americké fyzikální společnosti. Jeho přednáška s názvem „*There's Plenty of Room at the Bottom*“ („*Tam dole je spousta místa*“) pojednávala o potenciálním využití světa atomů v budoucnosti. Touto přednáškou R. P. Feynman položil základ rozvoje v oblasti nanotechnologií. [5]

Pojem nanotechnologie bývá laickou veřejností často chápán v omezeném významu jako vše, co je velmi malé. Z ryze odborného úhlu pohledu se však nanotechnologie snaží o pochopení, využívání a restrukturalizaci hmoty v řádu nanometrů (tj. menší než 100 nm) za účelem vytvoření materiálů se zásadně novými vlastnostmi a funkcemi. Na nanotechnologii můžeme nahlížet dvěma způsoby. První z nich „shora dolů“ (z angl. top - down), kde jsou struktury pouze zmenšeny na řád nanometrů při zachování stejných vlastností (např. miniaturizace v elektronice) nebo při mechanickém zmenšování velkých částic na nanočástice. Druhou možností nahlížení na nanotechnologii je „zdola nahoru“ (z angl. bottom - up) také známá jako molekulární nanotechnologie, kde jsou nanočástice sestaveny z jednotlivých atomů nebo molekul. V současnosti většina technologií spoléhá na přístup „shora dolů“, kdežto molekulární nanotechnologie otevírá neomezené možnosti při objevování nových materiálů, výroby, elektroniky, medicíny informační technologie a v mnoho dalších vědních oborech. [6]



Obrázek 1: Schéma dvou přístupů na nanotechnologii [6]

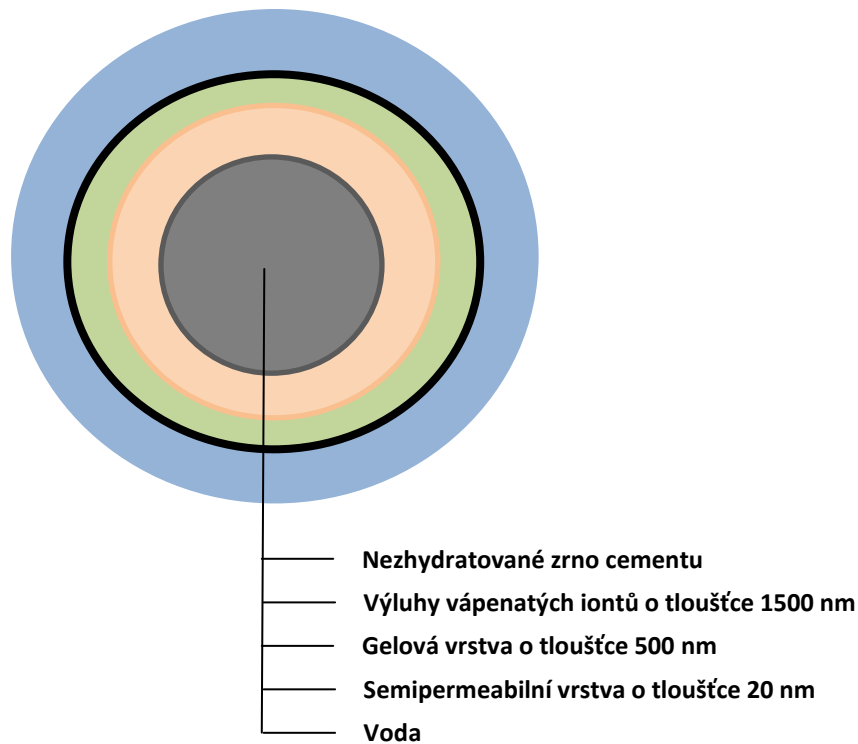
2.1 Nanotechnologie betonu

Komerční využití nanotechnologie v betonu je v současnosti poněkud omezeno. Studie betonu v nanoměřítku umožnila pochopit základní jevy betonu jako je proces hydratace cementu, struktura a mechanické vlastnosti hydratačních procesů, fázové rozhraní v betonu a mechanismy degradace. [3]

Hydrataci portlandského cementu v makroměřítu není třeba blíže představovat. Je obecně známo, že cement po smísení s vodou tuhne a postupně nabývá na pevnosti. Tento proces je způsoben přeměnou bezvodých minerálních fází cementu na hydratační produkty, které jsou ve vodě nerozpustné a stálé. Nejrychleji reaguje s vodou C_3A , kde při reakci se sádrovcem vzniká ettringit postupně přecházející na monosulfát. Poté následuje reakce C_3S a $\beta-C_2S$ za vzniku C-S-H gelu a portlanditu $Ca(OH)_2$. V následujících 24 hodinách prorůstáním krystalů hydratačních produktů a následného přibližování zrn cementu, vzniká tuhá látka. [7]

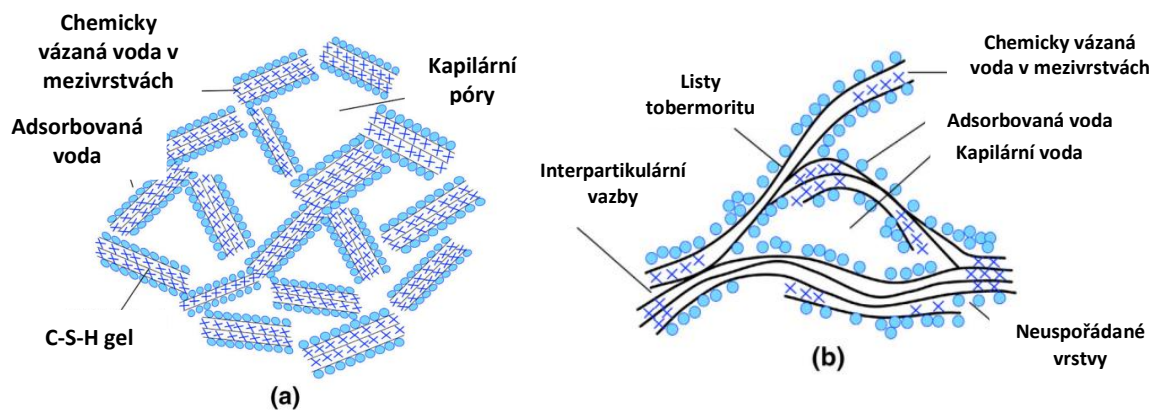
Pohled na zrno cementu v nanoměřítku odkrývá následující fáze hydratace zrna cementu:

1. Na povrchu zrna vznikne semipermeabilní vrstva o tloušťce 20 nm, která umožňuje pronikání vody do cementového zrna za současné reakce s výluhy vápenatých iontů.
2. Probíhá reakce vody s výluhy vápenatých iontů za vzniku gelové vrstvy o tloušťce 1500 nm.
3. Větší křemičité ionty nemohou nově vzniklou gelovou vrstvou proniknout a tak dochází k jejich přeměně na gel o tloušťce 500 nm
4. Další reakce křemičitých iontů vedou k narůstání objemu křemičitého gelu a následně dochází ke zhroucení vnější vrstvy.
5. Nahromaděný křemičitý gel se uvolní do okolí a reaguje s ionty vápníku za vzniku kalciumhydrosilikátového gelu, který váže zrna cementu za vzniku betonu. [8]



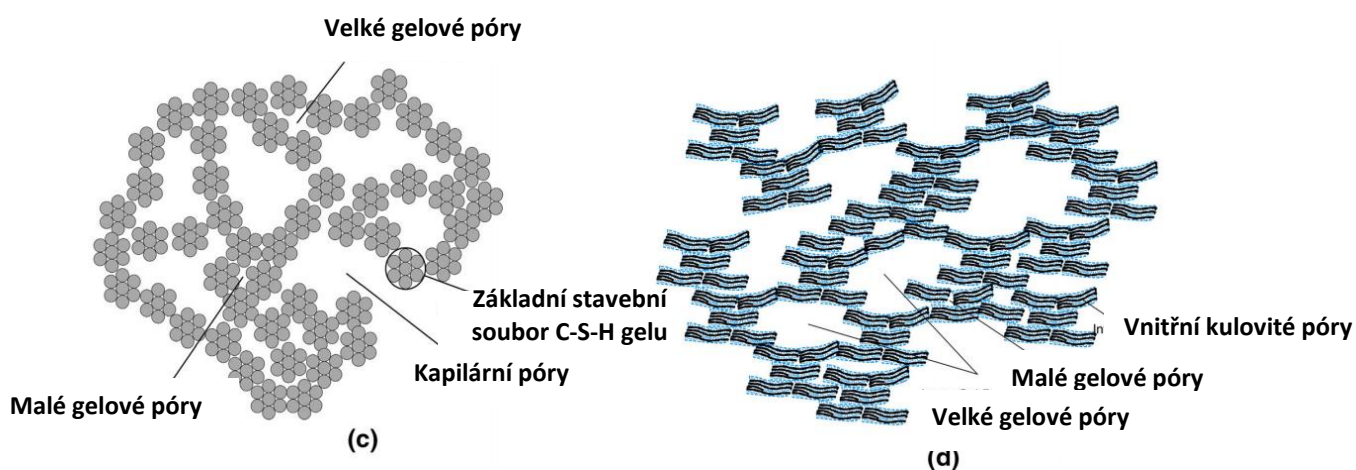
Obrázek 2: Hydratace cementového zrna v nanoměřítku

Studium nanostruktury C-S-H gelu portlandského cementu přineslo několik modelů, jak ji je možné popsat. Nicméně do dnes není zcela jasné, jak C-S-H gel v nanoměřítku přesně vypadá. Jeden z prvních modelů z roku 1946 byl navržen dvojicí Powers a Brownyard. Tento model popisuje C-S-H gel jako koloidní materiál s krystalickými fázemi. Voda se zde vyskytuje ve třech podobách – kapilární voda představující vodu, která se dosud nezúčastnila hydratace cementu, dále fyzicky vázaná voda vyskytující se v pórech C-S-H gelu a chemicky vázaná voda, která se nachází v mezivrstvách. V modelu jsou gelové částice přitahovány Van der Waalsovými silami a prostor mezi nimi je označován jako gelová pórovitost přístupná pouze pro molekuly vody. Další model byl vyvinut v roce 1968 dvojicí Feldman a Sereda. V jejich modelu je C-S-H gel popsán jako vrstevnatý materiál, který se podobá listům tobermoritu. Tento model lépe vysvětluje úlohu vody v mezivrstvách a změny mechanických vlastností v závislosti na obsahu vody. [3] [9]



Obrázek 3: Nanostruktura C-S-H gelu (a) podle Powers a Brownvard, (b) podle Feldman a Sereďa.[9]

V roce 2008 byl navržen nový komplexní Jenningsův koloidní model, pojmenovaný po jeho objeviteli. Model je kombinací dvou předchozích modelů. Popisuje C-S-H gel jako koloidní materiál s částicemi o velikosti 4 - 5 nm, které vzniknou seskupením menších částic. Model, který byl experimentálně ověřen, sice oproti vrstevnatému modelu není schopen popsat vratné a nevratné děje, ke kterým dochází při absorpčních a desorpčních procesů. Za to je ale možné pomocí koloidního modelu vysvětlit elastické a viskoelastické chování, které je závislé na relativní vlhkosti. [3] [9]

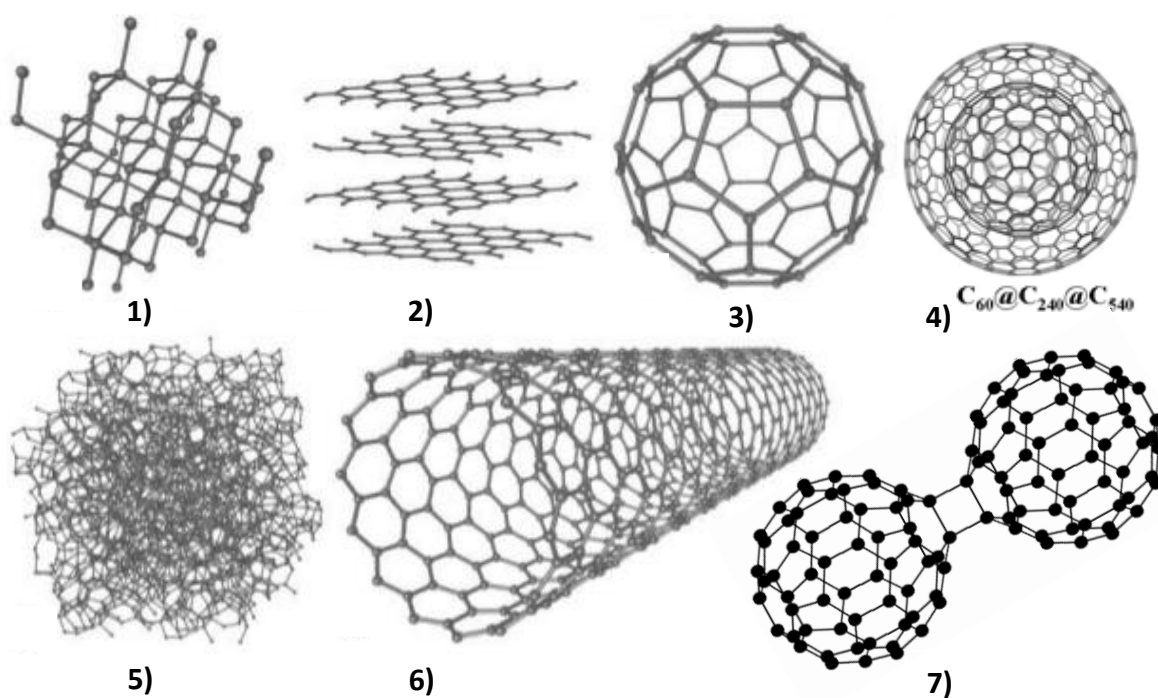


Obrázek 4: Jenningsův koloidní model [9]

3 Uhlíkové nanotrubičky

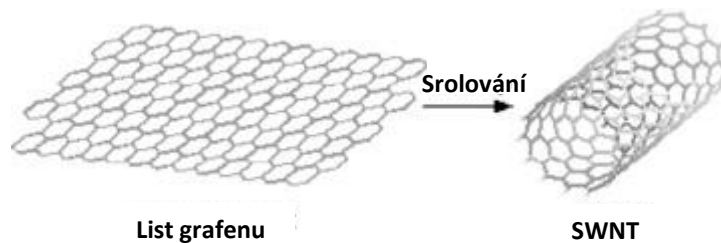
Uhlík tvoří základní stavební kámen všech organických sloučenin a zároveň i všech živých organismů na zemi. Uhlík se řadí mezi nekovové chemické prvky vyskytující se v elementárním stavu v přírodě jako minerál v několika modifikacích. Mezi základní alotropické modifikace uhlíku patří diamant, grafit a fullereny. Fullereny jsou molekuly, tvořené prostorově uspořádanými atomy uhlíku z pěti- nebo šestiúhelníků. Atomy tvoří uzavřený dutý tvar, nejčastěji koule nebo elipsoid. Od roku 1985, kdy byl fulleren C_{60} objeven, byly nalezeny další jeho modifikace: [10]

- Buckyball – dutý kulatý fulleren, nejmenší je tvořen 20 molekulami uhlíku, nejčastěji C_{60} .
- Polymery – dvoj- nebo trojrozměrné řetězce z fullerenu.
- Onion-like – kulatý fulleren tvořen několika vrstvami uhlíku, které obklopují buckyball jádro.
- Nanotrubičky – dutý válcovitý fulleren.
- Dimery – dvě buckyball spojené uhlíkovým řetězcem [11]



Obrázek 5: Modifikace uhlíku: 1) Diamant 2) Grafit 3) Fulleren 4) Nano - cibule 5) Amorfni uhlík 6) Uhlíková nanotrubička 7) Dimer [12] [13] [14]

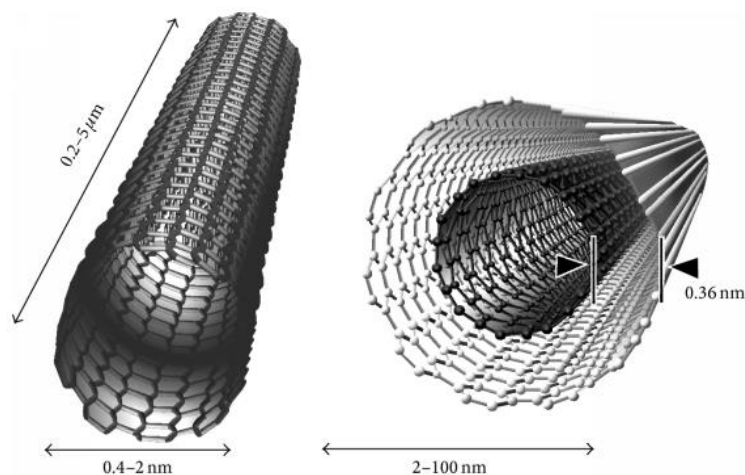
První zprávy o uhlíkových nanotrubičkách (CNT – z angl. *carbon nanotubes*) se objevily roku 1991, kdy byly objeveny japonským fyzikem Sumiem Iijimou. Od té doby nanotrubičky upoutaly světovou pozornost v průmyslu i akademické sféře. Jejich vlastnosti byly důkladně zkoumány a bylo provedeno nespočet pokusů zabývajících se jejich aplikací do materiálů za účelem zlepšení vlastností. [15]



Obrázek 6: Svinutí listu grafenu do jednostěnné uhlíkové nanotrubičky [16]

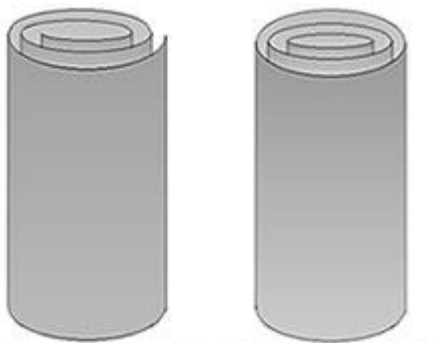
3.1 Druhy uhlíkových nanotrubiček

Uhlíkové nanotrubičky mohou být rozděleny na dva základní typy: jednostěnné (SWNT – z angl. *single walled carbon nanotube*) a vícevěnné nanotrubičky (MWNT – z angl. *multi walled carbon nanotube*). Jednostěnné nanotrubičky jsou tvořeny jednou vrstvou grafenu a obvykle jsou na koncích uzavřeny. Uzavření nanotrubičky je podmíněno přítomností pětiúhelníků připomínající polovinu fullerenu, které plochu zakříví. Průměr nanotrubičky bývá v řádech nanometrů a závisí na způsobu jejich výroby. [15]



Obrázek 7: Druhy uhlíkových nanotrubiček, jedno- a vícevěnná uhlíková nanotrubička [17]

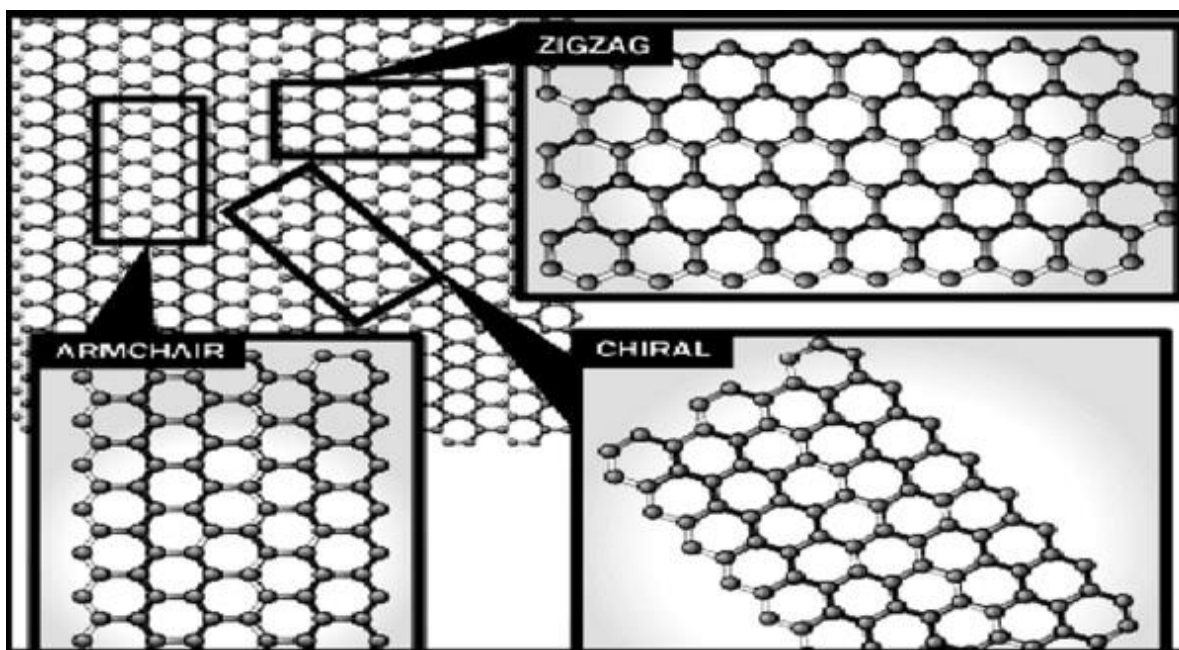
Vícestěnné uhlíkové nanotrubičky jsou tvořeny z několika vrstev grafenu a jejich průměr se pohybuje v řádech desítek nanometrů. Struktura vícestěnných nanotrubiček může mít dvě různé podoby. MWCNT se může skládat z několika soustředěných jedностěnných nanotrubiček nebo je tvořena svinutím jednoho listu grafenu. [18]



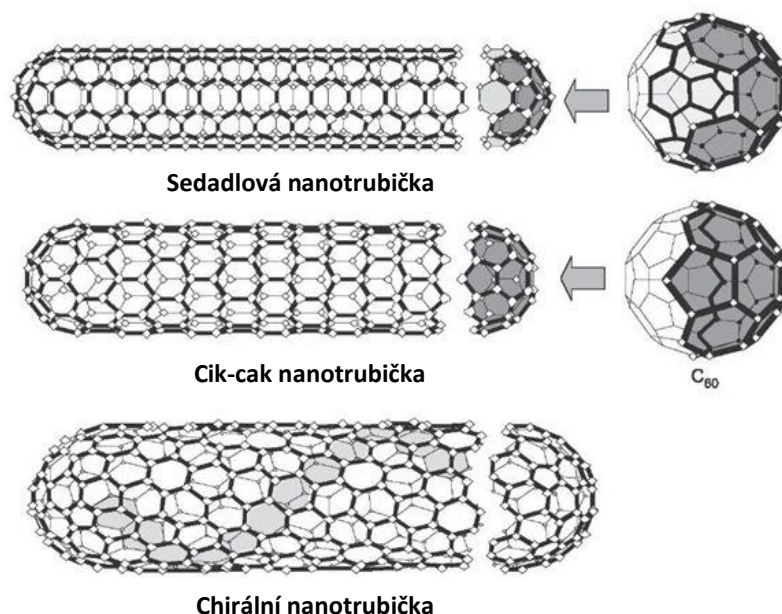
Obrázek 8: Druhy vícestěnných uhlíkových nanotrubiček [18]

3.2 Struktura uhlíkových nanotrubiček

Strukturu nanotrubičky a její vlastnosti určuje způsob jakým je zatočena. Mohou vzniknout tři různé druhy odvíjející se od chirálního vektoru, který definuje způsob srolování hexagonálního listu grafenu. Chirální vektor je určen dvěma celými čísly (n , m). Cik-cak struktura trubičky vznikne, pokud $m = 0$. V druhém případě, pokud $n = m$, vzniknou nanotrubičky sedadlové (z angl. *armchair*) a nejběžnějším typem jsou nanotrubičky chirální neboli spirálové, ty vzniknou, pokud $n \neq m$. [16]



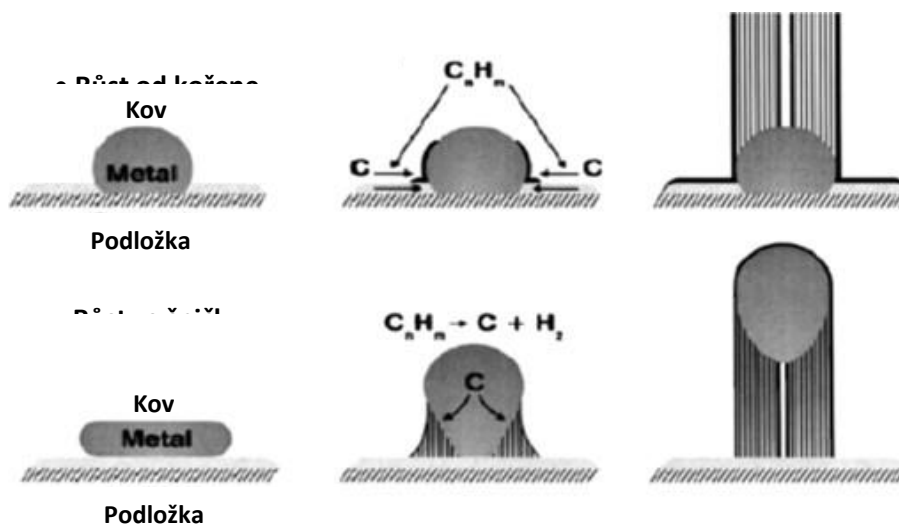
Obrázek 9: Druhy chiralit nanotrubiček [16]



Obrázek 10: Strukturální modely nanotrubiček dle jejich chiralidy a znázornění molekul fullerenu na jejich koncích [18]

3.3 Syntéza uhlíkových nanotrubiček

Přesný mechanismus vzniku nanotrubiček je předmětem mnoha výzkumů. Předpokládá se, že kovové částice katalyzátoru jsou pohyblivé nebo leží na grafitu. Dále se vědci domnívají, že kovové částice z katalyzátoru mají kulový popř. hruškovitý tvar. Mezi dva nejvíce uznávané mechanismy vzniku patří model „*root growth*“ („*růst od kořene*“) a „*tip-growth*“ („*růst ze špičky*“). V prvním případě je nanotrubička tvořena vytlačováním směrem nahoru z kovové částice, která zůstává na podkladu. V druhém modelu se kovová částice zvedá od podložky vznikající nanotrubičkou. [16]



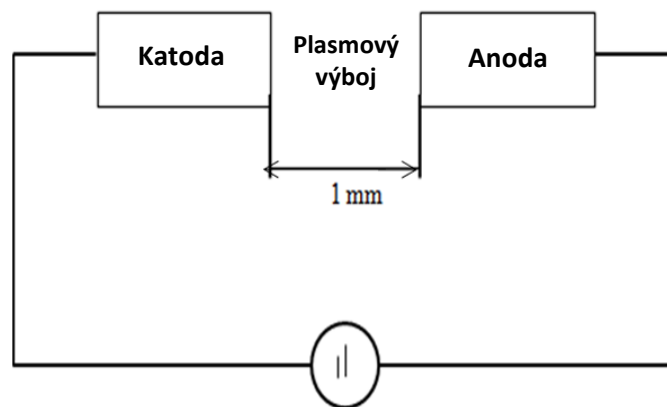
Obrázek 11: Mechanismy vzniku uhlíkových nanotrubiček [16]

3.4 Výroba uhlíkových nanotrubiček

Výrobu uhlíkových nanotrubiček je možné provést třemi způsoby: obloukovým výbojem, laserovou ablací nebo chemickou depozicí z plynné fáze.

3.4.1 Obloukový výboj

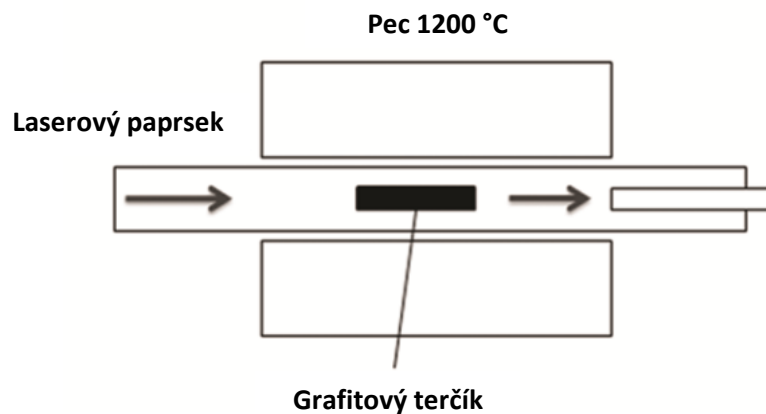
Principem této metody je odpařování uhlíku ze dvou grafitových elektrod ze sníženého tlaku v plynném médiu s okolní teplotou. Elektrody se umístí na vzdálenost několik milimetrů a nechá se jimi procházet stejnosměrný proud, ten mezi nimi vytvoří vysokoteplotní výboj, který odpařuje uhlík z anody a vytváří nanotrubičky na katodě. [16] [20]



Obrázek 12: Schéma výroby uhlíkových nanotrubiček obloukovým výbojem [20]

3.4.2 Laserová ablace

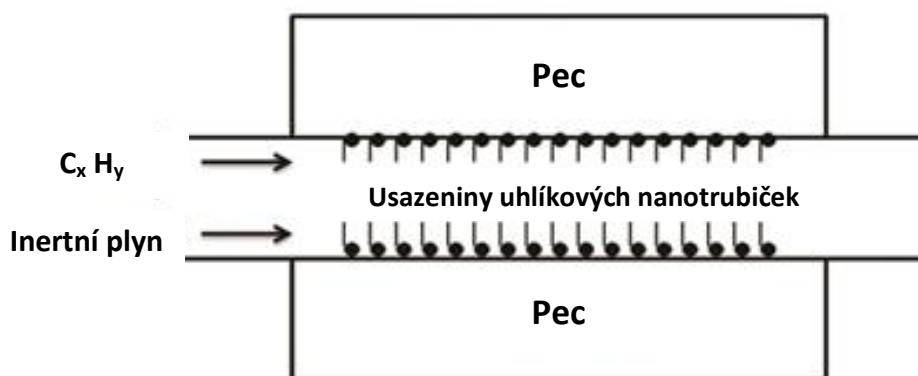
Metoda používá intenzivní laserový impuls k odpařování terčíku grafitu. Terčík je umístěn v peci s teplotou 1200 °C. Rozrušování povrchu terčíku probíhá pomocí laseru. Uvolněný uhlík je vynášen na chladicí kolektor, kde se vytvářejí nanotrubičky. [16] [20]



Obrázek 13: Schéma výroby uhlíkových nanotrubiček laserovou ablací [20]

3.4.3 Chemická depozice (CVD = chemical vapor deposition)

Základ této metody je v rozkladu uhlovodíku v reakční komoře při teplotách 700 – 900 °C za přítomnosti kovového katalyzátor, na kterém začne uhlík kondenzovat ve formě nanotrubiček. Katalyzátor může být ve formě železa, kobaltu, molybdenu nebo niklu. Přítomnost uhlovodíku se zajistí pomocí metanu, acetylénu, oxidu uhelnatého nebo etanu. [16] [20]



Obrázek 14: Schéma výroby uhlíkových nanotrubiček chemickou depozicí [20]

Následující tabulka shrnuje výrobní metody pro uhlíkové nanotrubičky.

Metoda	Obloukový výboj	Laserová ablace	Chemická depozice
SWCNT	Krátké nanotrubičky s průměrem 0,6 – 1,4 nm	Dlouhé svazky nanotrubiček dlouhé 5 – 20 μm , s průměrem 1 – 2 nm	Dlouhé nanotrubičky s průměrem 0,6 – 4 nm
MWCNT	Krátké nanotrubičky s vnitřním průměrem 1 - 3 nm a vnějším průměrem přibližně 10 nm	Příliš se nepoužívá	Dlouhé nanotrubičky s průměrem 10 – 240 nm
Výhody	<ul style="list-style-type: none"> • Snadná výroba SWCNT i MWCNT • Málo defektů • Levné 	<ul style="list-style-type: none"> • Především výroba SWCNT • Průměr lze kontrolovat 	<ul style="list-style-type: none"> • Nejjednodušší způsob • Vznikají dlouhé nanotrubičky • Průměr lze kontrolovat • CNT jsou čisté
Nevýhody	Nanotrubičky jsou kratší, mají rozdílné velikosti a potřebují čištění	Nákladný způsob	Nejčastěji vznikají MWCNT s defekty
Produkce	30 – 90 %	70 %	20 – 100 %

Tabulka 1: Srovnání výrobních metod uhlíkových nanotrubiček [16]

4 Dispergace uhlíkových nanotrubiček

Hlavní překážkou plného využití potenciálu nanočástic je jejich vysoké povrchové napětí a měrný povrch, který dosahuje hodnot až $310 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Další překážkou je pak jejich vysoká pružnost v kombinaci s enormním štíhlostním poměrem, jsou hydrofobní a jednotlivé nanotrubičky jsou přitahovány Van der Waalsovými silami. Tyto vlastnosti vedou k tendenci nanotrubiček zamotávat se do shluků neboli aglomerovat. Cílené rozpojování aglomerátu – dispergace, je klíčovým parametrem pro jejich vhodnou aplikaci. Problematice dispergace bude věnována následující kapitola. [21] [22]

4.1 Metody dispergace

Nevhodná dispergace nanotrubiček v cementové matrici vede k neúplnému přenosu napětí mezi C-S-H fází a kamenivem. Vzniklé aglomeráty nanotrubiček mohou mít za následek vznik trhlin a následné zhoršení mechanických vlastností. Pro dispergaci nanotrubiček je nutné zvolit vhodnou metodu. V současnosti je možné provést dispergaci nanotrubiček dvěma způsoby – mechanicky nebo chemicky.

4.1.1 Chemická dispergace

Dispergace chemickou cestou pomocí kyselin, které funkcionalizují povrch nanotrubičky, poskytne nanotrubičky, které je možno v rozpouštědlech pohodlně rozdispergovat. Nanotrubičky jsou lépe kompatibilní s rozpouštědlem, omezuje se jejich hydrofobnost a snižuje se tendence k aglomeraci. Negativní dopad takto ošetřených nanotrubiček je, že může docházet ke zkrácení nanotrubiček a zhoršení jejich vlastností. Příznivější chemická metoda je pomocí povrchově aktivních látek. Uhlíkové nanotrubičky absorbují na svém povrchu molekuly povrchově aktivní látky, aniž by došlo k narušení listů grafenu. [23]

4.1.2 Mechanická dispergace

Mezi mechanické metody dispergace patří vysokorychlostní smykové míchání a ultrazvuková kavitace. Obě tyto metody jsou poměrně časově náročné a mohou vést k deformaci nanočástic. [24]

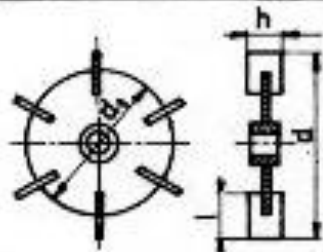
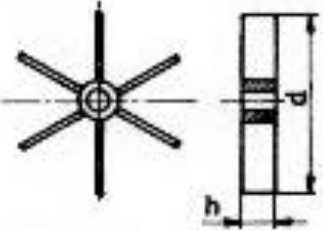
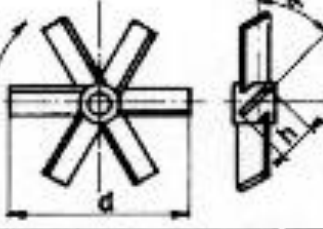
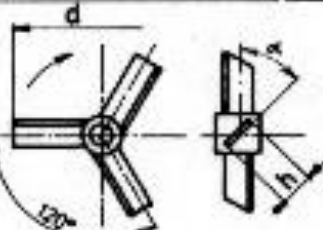
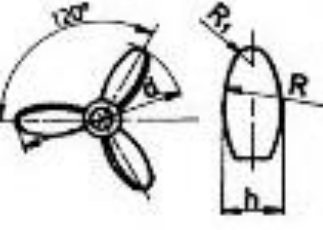
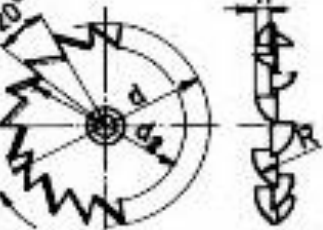
4.1.2.1 Vysokorychlostní míchání

Při vysokorychlostním míchání jsou pevné částice nebo shluky suspendovány nebo dispergovány mícháním v tekutině a dojde k vytvoření homogenní suspenze. Tímto způsobem se mohou dispergovat nejen nanotrubičky, neboť další uplatnění nalezneme i při dispergaci pevných reaktantů do kapaliny. [24]

Konečný rozměr částice je závislý na obvodové rychlosti míchadla. Standartní míchadla mají maximální obvodovou rychlost omezenou vznikem kavitace. Běžně se rychlost rychloběžných míchadel pohybuje od $10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ až do $15 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Vysokorychlostní míchadla se smykovým účinkem mohou dosahovat rychlostí až $35 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. [24]

Aby při dispergaci pevné fáze ve formě prášku nevznikaly nežádoucí shluky a aglomeráty částic je nutné, aby během dispergace smykové napětí v určitém prostoru míchané kapaliny vyvolalo silové činky, které překonají vzájemné síly mezi částicemi aglomerátu. Výzkumem byla zjištěna existence kritického smykového napětí, které je nutno překonat, aby došlo k oddělení částic. Dále bylo zjištěno, že s rostoucí rychlostí míchadla se rozměr shluků zmenšuje a zároveň dochází ke zrychlování průběhu dispergace. [24]

Nejlepších dispergačních účinků je dosaženo při použití zubového míchala, dále třílopatkového míchadla a nejhůře dopadl hladký disk. Vliv tvaru nádoby má rovněž vliv na velikost částic. Nejmenšího rozměru částic bylo dosaženo ve válové nádobě s narážkami, následuje nádoba se čtvercovým průřezem a hladká nádoba bez zarážek. Z těchto zjištěná vyplývá, že u větších nádob, kde je důležitá cirkulace kapaliny, je vhodné použít větší míchadlo, až do hodnoty poměru $d/D = 0,5$. U nádob menších objemů, kde nevznikají problémy s cirkulací, je vhodné použít malá míchadla. [24]

Typ	Obr.	Název oborová norma	Geom. parametry D/d
1		Turbinové míchadlo s dělicím kotoučem ON 69 1021	3 až 4 $h/d = 0,2$ $l/d = 0,25$ $d_1/d = 0,75$ 6 lopatek
2		Turbinové míchadlo bez dělicího kotouče	3 až 4 $h/d = 0,2$ 6 lopatek
3		Šestilopátkové míchadlo se šikmými lopatkami ON 69 1020	3 až 4 $h/d = 0,20$ $\alpha = 45^\circ$
4		Třílopatkové míchadlo se šikmými lopatkami ON 69 1025a	3 až 4 $h/d = 0,2$ $\alpha = 45^\circ$
5		Vrtulové míchadlo s konstantním stoupáním šroubovice ON 69 1019a	3 až 4 $a/d = 1$ $h/d = 0,22$ $R/d = 0,4$ $R_1/R = 0,16$
6		Zubové míchadlo ON 69 1038a, b	2 až 4 provedení a) $h/d = 0,1$ $d_2/d = 0,8$ provedení b) $h/d = 0,075$ $d_2/d = 0,85$

Obrázek 15: Typy rychloběžných míchadel [25]

4.1.2.2 Dispergace ultrazvukem

Suspenze vytvořené mechanickým mícháním nebývají stabilní a dochází ke shlukování částic. K rozbití shluků je nutno použít dodatečnou energii pomocí ultrazvuku. Ultrazvukem je v kapalině vytvořena akustická/ultrazvuková kavitace, též ultrasonikace. Kavítací dochází ke vzniku bublinky a k jejímu následnému zborcení do sebe. Zborcení bublinky vytvoří malé oblasti s rozdílnými tlaky, které vytváří velmi malé turbulence a vodní proudy. Tímto způsobem se vytvoří velké síly rozbíjející shluky nanočástic. [24]

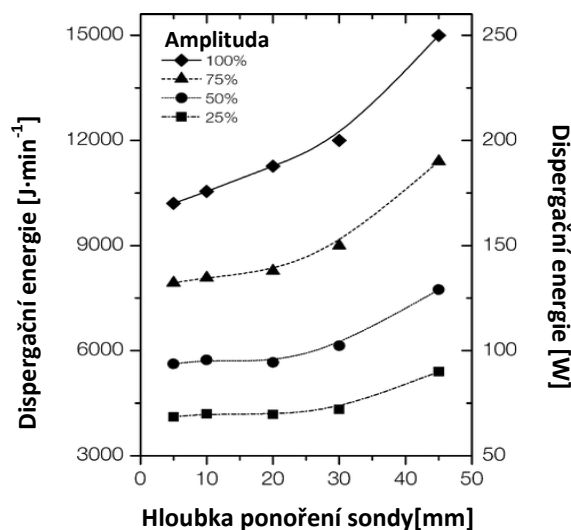
5 Parametry ultrazvukové dispergace

Pro získání homogenní suspenze uhlíkových nanotrubiček pomocí ultrasonikace je důležité zajistit optimální parametry ultrazvukového zpracování. Ty se především týkají doby a intenzity působení ultrazvuku. Dále je důležité definovat vhodné podmínky pro zachování hlavní přednosti nanotrubiček - jejich vysoký poměr stran. [26]

5.1 Energie přenášená do nanotrubiček

Pro pochopení toho, jak intenzita ultrazvuku ovlivňuje kvalitu disperze a délku nanotrubiček, je nutné znát přesné množství energie, která se přenáší do nanotrubiček. Tato energie je ovlivňována základními parametry ultrasonikace – amplitudou a hloubkou ponoření sondy.

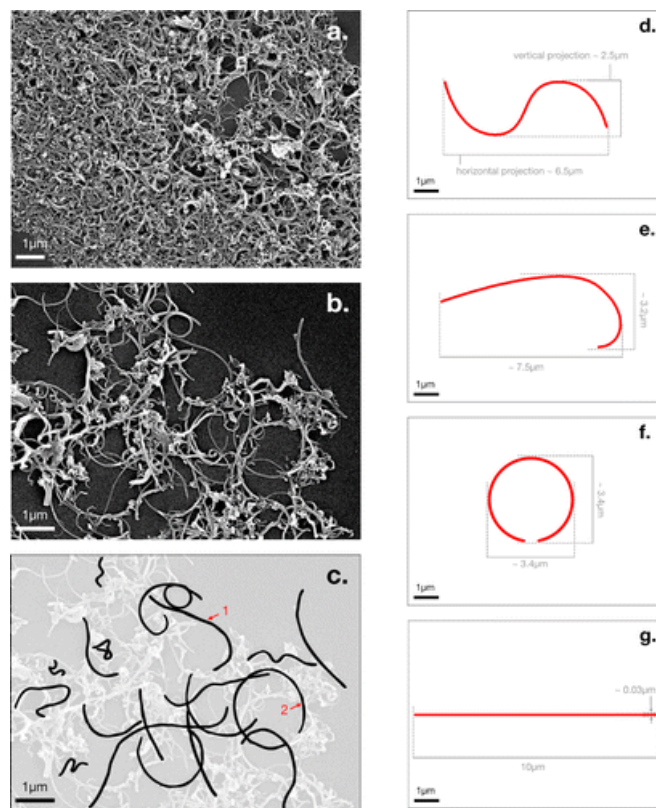
Byla zjištěna závislost přenesené energie nanotrubičkám na amplitudě a hloubce ponoření. Míra přenesené energie se zvyšující se amplitudou zhruba lineárně roste pro všechny hloubky ponoru. Například při 30mm ponoření se energie s 50% amplitudou z 6000 J/min zvyšuje na dvojnásobek 12 000 J/min při amplitudě 100 %. V dalším případě se množství energie při amplitudě 25 % s hloubkou ponoru od 5 do 45 mm změní ze 4096 J na 5410 J, tedy přibližně o 32 %. A při 100% amplitudě se množství přenesené energie zvyšuje při stejných hloubkách ponoru o 46 %. Čím je amplituda vyšší a sonda ponořená hlouběji, tím více energie se přeneše do nanotrubiček. Ze závislosti přenesené energie na hloubce ponoru sondy vyplývá, že stejné množství energie se přeneše do nanotrubiček při hloubce ponoru sondy 45 mm se 75% amplitudou jako při hloubce ponoru sondy 20 mm, ale se 100% amplitudou. Pečlivá volba hloubky ponoření a amplitudy je důležitým faktorem pro vhodnou dispergaci uhlíkových nanotrubiček.



Obrázek 16: Graf závislosti dispergační energie a velikosti amplitudy na hloubce ponoření sondy ultrazvukového kavitátoru při dispergaci suspenze CNT [26]

5.2 Tvary uhlíkových nanotrubiček

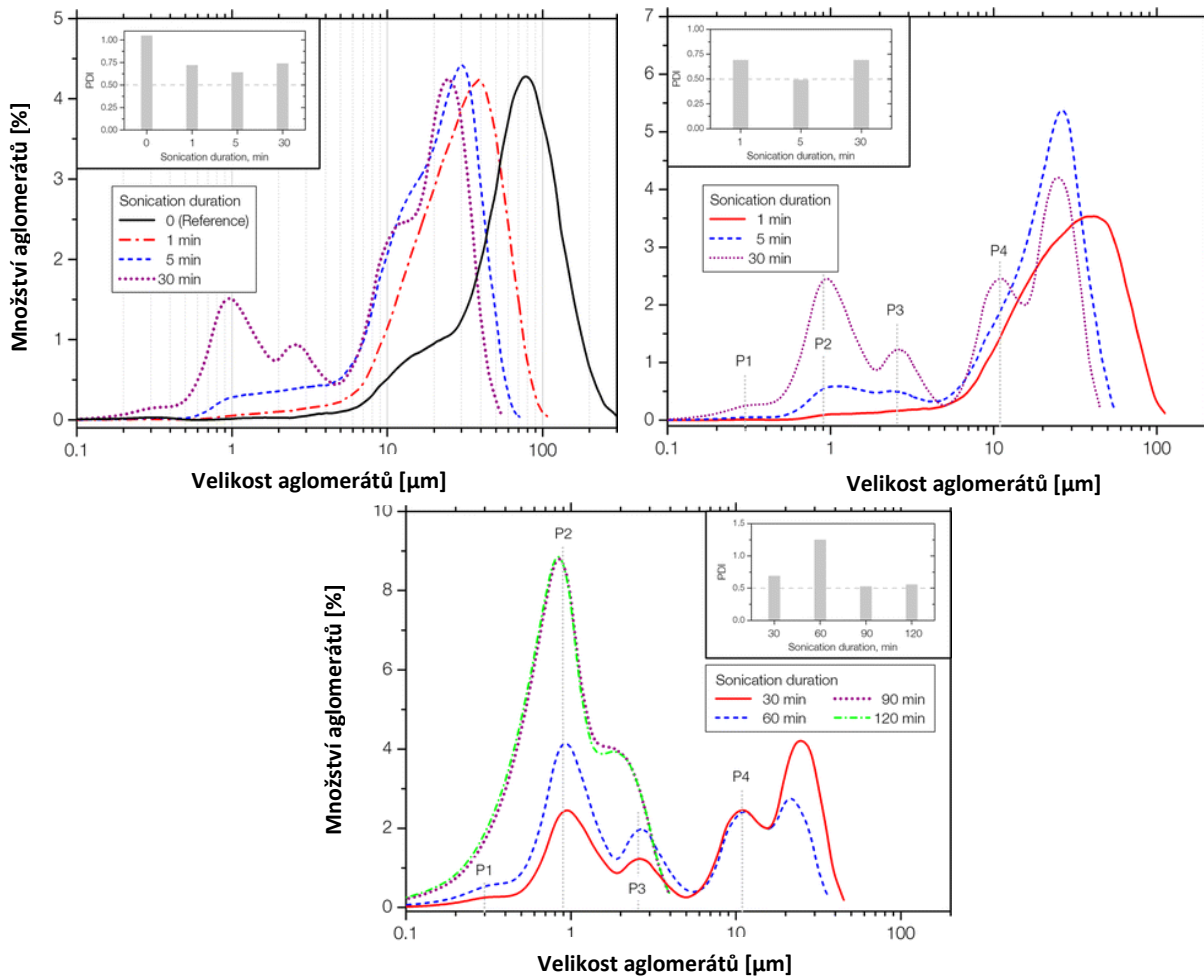
Klasifikace různých tvarů nanotrubiček a pochopení jejich korelace naměřené a skutečné délky je velmi důležité. Na následujícím obrázku můžeme vidět různé druhy tvarů nanotrubiček o délce 10 μm , které se mohou vyskytovat v suspenzi, a jejich rozdílné hodnoty délky při horizontálním a vertikálním zobrazení. Bylo zjištěno, že naměřená délka nanotrubičky odpovídá 25 až 75 % její skutečné délky. Tedy že nanotrubičky vyrobeny v délkách od 5 do 15 μm se zobrazí, vlivem jejich zatočení, v délkách od 0,3 do 8,4 μm . Hranice zapletení, nad kterou se vyskytují pouze shluky nanotrubiček, pro 5-15 μm dlouhé nanotrubičky, byla stanovena na 11,5 μm . Dlouhotrvající působení ultrazvuku na nanotrubičky nemusí vést k jejich zkrácení, pouze se vlivem zatočení mění naměřená délka. Druhy nanotrubiček vyskytující se v rozdispergované suspenzi mohou být ve tvaru písmena S. Tyto nanotrubičky mají nejmenší vertikální zobrazení - obrázek 17 (d). Nebo mohou být ve tvaru háčku, který má největší horizontální zobrazení - obrázek 17 (e). Eventuálně ve tvaru kruhu, který má vertikální i horizontální zobrazení stejné - obrázek 17 (f). Nepředpokládá se, že by se v suspenzi nacházela dokonale rovná nanotrubička - obrázek 17 (g). [26]



Obrázek 17: Tvary nanotrubiček v suspenzích. (a) Vysoce aglomerované CNT po 1 minutě ultrasonikace, (b) Rozdispergované CNT po 60 minutách ultrasonikace, (c) Zobrazení typických druhů CNT vyskytujících se v suspenzi (b), (d – g) Simulace možných tvarů CNT o délce 10 μm , (d) CNT ve tvaru S, (e) CNT ve tvaru háčku, (f) CNT ve tvaru kruhu, (g) dokonale rovná CNT. [26]

5.3 Optimalizace parametrů ultrazvuku

Definováním optimálních podmínek použití ultrazvuku pro dosažení homogenních suspenzí nanotrubiček dochází k minimálnímu poškození nanotrubičky vlivem zkrácení jejich délky a k reaglomeraci nanotrubiček.



Obrázek 18: Grafy zobrazující množství a velikost aglomerátů v rozdispergované suspenzi v závislosti na délce trvání ultrasonikace. [26]

Grafy znázorňují množství a velikost aglomerátů nacházejících se v dispergované suspenzi v závislosti na délce trvání ultrasonikace. V menším podgrafu je znázorněna hodnota PDI v závislosti na délce trvání ultrasonikace. Hodnota PDI = index polydisperzity - měrná jednotka heterogenity velikostí aglomerátu v suspenzi, pokud $PDI > 0,5 \Rightarrow$ nehomogenní (polydisperzní) distribuce nanotrubiček, nanotrubičky nejsou dostatečně rozdispergovány. [26]

Při srovnání grafů, kdy suspenze vlevo nahoře byla dispergována celkovou energií 5400 J/min, pravá horní energií 7700 J/min a spodní také energií 7700 J/min, ale byla vystavena delšímu působení, můžeme shledat tyto poznatky:

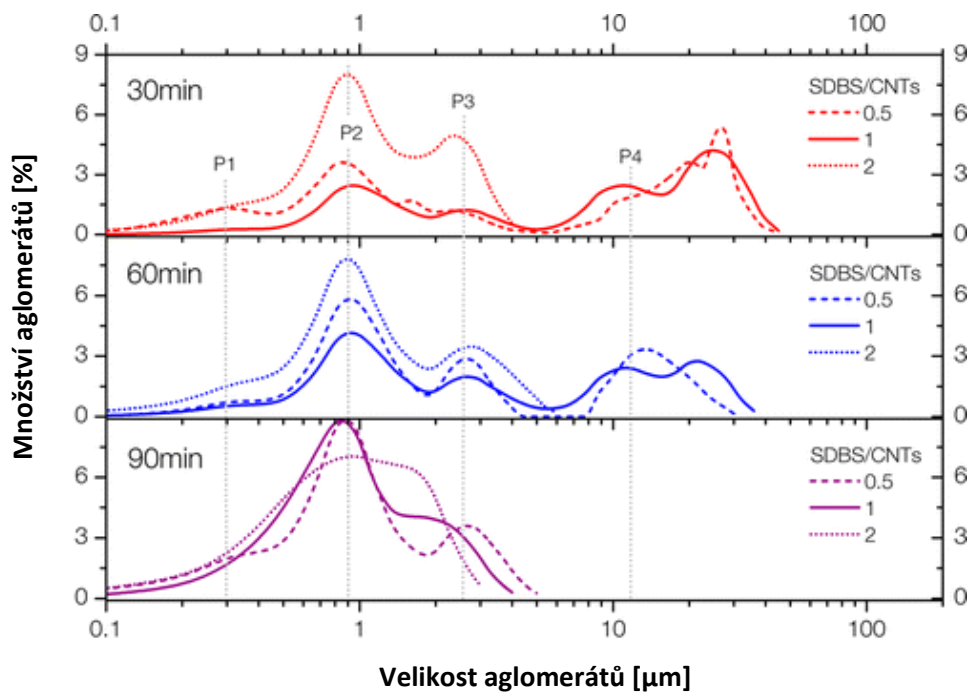
- Příznivý vliv dodané energie suspenzi na dispergaci uhlíkových nanotrubiček
- Při dispergační energii 5400 J/min lze zpozorovat její pozitivní vliv na snížení velikosti aglomerátů o 50 % již po jedné minutě. Referenční vzorek (plná čára) má největší výskyt aglomerátu o velikosti 80 μm , již po jedné minutě ultrasonikace (čerchovaná čára) se snižuje velikost aglomerátu na 40 μm .
- Nižší dodaná energie (5400 J/min) není dostatečná pro rozdispergování shluků. V suspenzi se po 30 minutách ultrasonikace stále ve větší míře vyskytují shluky o velikosti 25 μm .
- Působení větší energie 7700 J/min po dobu 30 minut není dostačující.
- Nejpříznivějších hodnot bylo dosaženo při 90 minutové ultrasonikaci energií 7700 J/min, kdy zcela zmizely shluky větší jak 3 μm .
- Delší působení ultrazvukové energie o síle 7700 J/min již neovlivnilo velikost shluků.

Je důležité mít na paměti, že nelze očekávat stejné výsledky, pokud bude suspenzi dodána větší energie za kratší dobu nebo pokud bude suspenzi dodáno méně energie, ale po delší dobu. Proto je nutné experimentálně zjistit optimální parametry pro ultrasonikaci. [26]

5.4 Vliv surfaktantu

Vzájemné chování surfaktantu a nanotrubiček bylo podrobně popsáno v mé bakalářské práci s názvem: „*Studium dispergace uhlíkových nanotrubiček v cementových kompozitech*“ v kapitole „4.2 Povrchově aktivní látky“. V této kapitole se seznámíme s tím, jak koncentrace surfaktantu ovlivňuje kvalitu dispergace nanotrubiček v suspenzi.

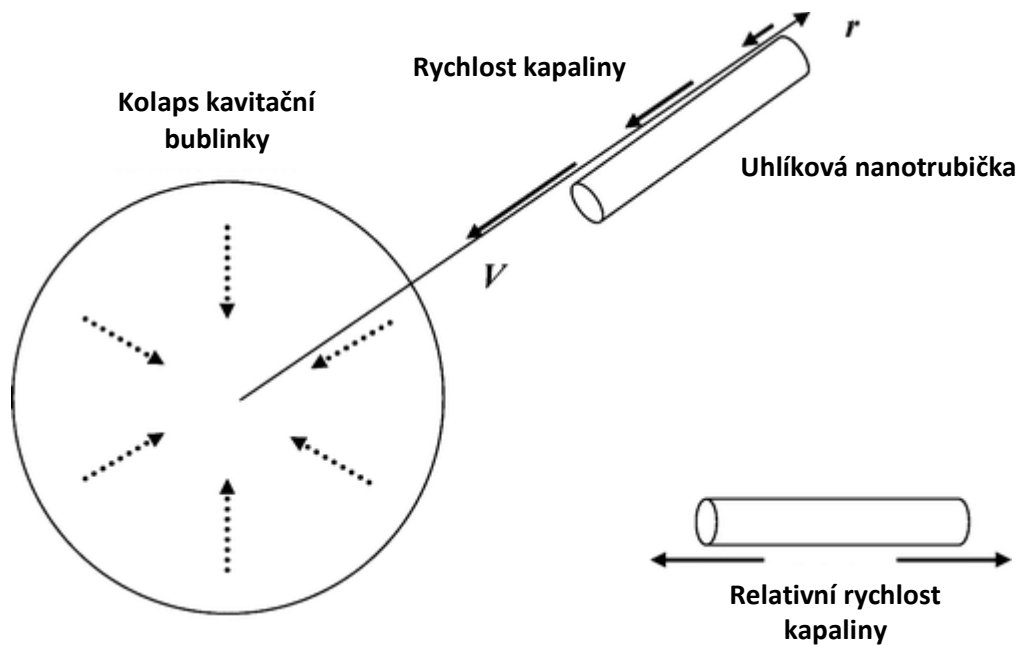
Experimentálně bylo zjištěno, že při snížení koncentrace surfaktantu na jednu polovinu u různých dob trvání ultrazvuku nedochází ke snížení kvality disperze, naopak dojde k mírnému zlepšení. Při zvýšení koncentrace surfaktantu o 100 % dojde k značnému zlepšení kvality disperze i při kratší délce působení – 30 minut. Nicméně při délce působení ultrazvuku po 90 minut a přebytku surfaktantu dochází ke snížení kvality disperze. [26]



Obrázek 19: Graf znázorňující závislost množství a velikosti aglomerátu na koncentraci surfaktantu v dispergované suspenzi. [26]

5.5 Chování nanotrubiček během ultrasonikace

Uhlíkové nanotrubičky jsou běžně dispergovány pomocí ultrasonikace v kapalném prostředí. Při dlouhodobém působení ultrazvuku může docházet ke zkrácení jejich délky. Pokud se nanotrubička nachází v blízkosti kolapsu kavitační bublinky, pravděpodobnost jejího poškození se zvyšuje. Rychlost deformace kavitační bubliny byla teoreticky stanovena hodnotu 10^9 s^{-1} . Při překročení této hodnoty může vlivem vnitřního tření tekutiny na povrchu nanotrubiček docházet k jejich zkrácení. [27]



Obrázek 20: Schématické znázornění nanotrubičky v blízkosti kolapsu kavitační bublinky. [27]

Při hydrodynamickém proudění v blízkosti nanotrubiček se předpokládá, že kapalina se pohybuje rychleji na začátku nanotrubičky než na jejím konci. To způsobuje rozdílné rychlosti mezi nanotrubičkami a tekutinou. Z tohoto důvodu vznikají odporové síly vyrovnávající tahová napětí, která dosahují maximální hodnoty ve středu nanotrubičky. K poškození nanotrubiček dochází, když napětí překročí pevnost v tahu nanotrubičky. [27]

6 Uhlíkové nanotrubičky jako příměs

Uhlíkové nanotrubičky díky svým výjimečným vlastnostem mají širokou škálu aplikací v různých odvětvích, jako je například energetika, medicína, životní prostředí, elektronika a v inženýrských odvětvích. Výzkumy prokázaly, že aplikace uhlíkových nanotrubiček do materiálů zvyšuje jejich pevnost, pružnost a celkovou trvanlivost. Tomu odpovídá zvýšený zájem o vývoj kompozit obohacených o uhlíkové nanotrubičky. [28]

6.1 Vlastnosti uhlíkových nanotrubiček

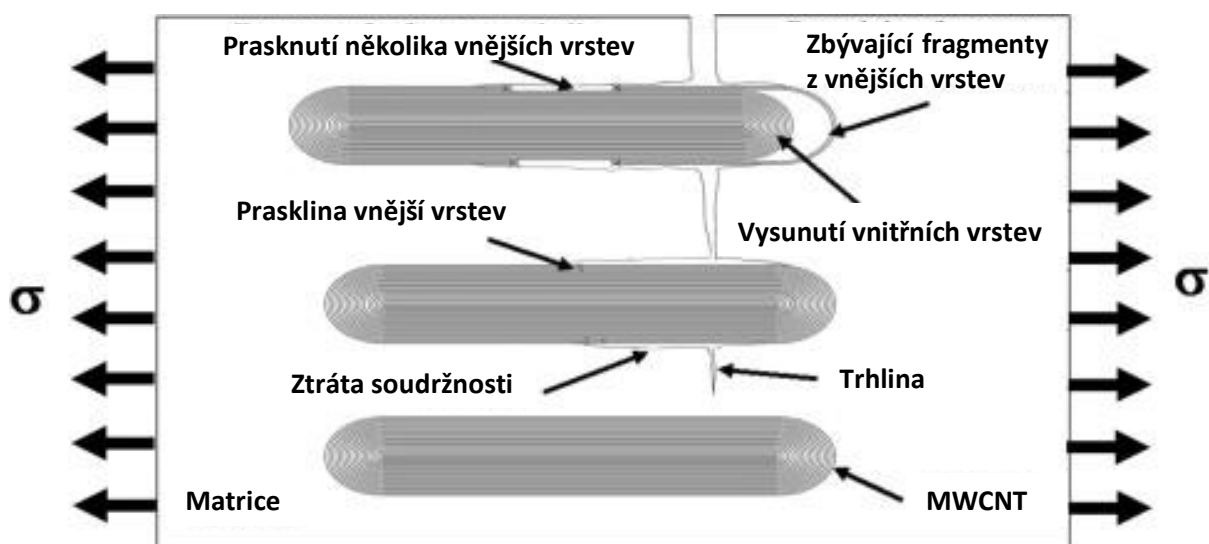
6.1.1 Elektrická vodivost

Jedinečné elektrické vlastnosti uhlíkových nanotrubiček jsou do jisté míry podmíněny jejich jedno-dimenzionálnímu (1D) charakteru a díky struktuře odvozené od grafitu. Nanotrubičky mají extrémně nízký elektrický odpor. Při nízkých teplotách byla u nanotrubiček pozorována celá řada jevů – elektronové nabíjení, rezonanční tunelování energetických hladin a supravodivost. Elektrická vodivost nanotrubiček je asi 1000× vyšší než vodivost mědi. Takto vysoká vodivost nanotrubiček je způsobená tím, že mají velmi málo defektů, které by mohly způsobit rozptyl elektronů. Vodivost nanotrubiček je dána jejich chirálním vektorem, takže mohou být kovově vodivé nebo polovodivé. [28] Experimentálně byl zjištěn elektrický odpor individuální nanotrubičky $T = 20$ mK. [29]

6.1.2 Mechanické vlastnosti

Díky kovalentní vazbě mají uhlíkové nanotrubičky vysokou elasticitu, která propůjčuje nanotrubičkám extrémní pevnost. Nanotrubičky patří mezi nejpevnější vlákna, která byla doposud objevena. Naměřený Youngův modul dosahoval 1,4 TPa, protažení do porušení nanotrubičky bylo 20 – 30 % a pevnost v tahu byla více jak 100 GPa. Pokud jsou nanotrubičky nesprávně rozaglomerovány jejich mechanické vlastnosti klesají. Jednostěnné nanotrubičky mají dutou strukturu, takže dosahují nižších pevností a mají tendenci se zborstit. Naopak víceštěnné nanotrubičky jsou extrémně houževnaté a pružné, takže se mohou opakovaně ohýbat bez vzniku defektu. [30]

Na obrázku 21 lze vidět jednu z teorií, podle které nanotrubičky překlenují trhlinu v materiálu při zatěžování v tahu. Autoři se domnívají, že při zvětšování šířky trhliny vnější vrstvy nanotrubičky se roztrhnou, a tím umožní natažení vnitřních stěn, a to způsobí, že vnější stěny nanotrubičky zůstanou uchyceny v matici. [30]



Obrázek 21: Mechanismus přemostování trhlin pomocí uhlíkových nanotrubiček. [30]

6.1.3 Tepelná vodivost

Bylo prokázáno, že uhlíkové nanotrubičky mají tepelnou vodivost minimálně dvakrát větší než diamant. Dále mají jedinečnou vlastnost, kdy na koncích nanotrubičky jsou na dotyk chladné jako kov, ale na ostatních stranách se chovají podobně jako dřevo. [28]

Experimentálně byla změřena tepelná vodivost vícevrstevných uhlíkových nanotrubiček od 4 do 300 K, naproti tomu u jednovrstevných nanotrubiček byla tepelná vodivost změřena na hodnotu od 8 do 350 K. Tepelná vodivost je ovládána fonony při všech teplotách. [28]

6.2 Cementové kompozity

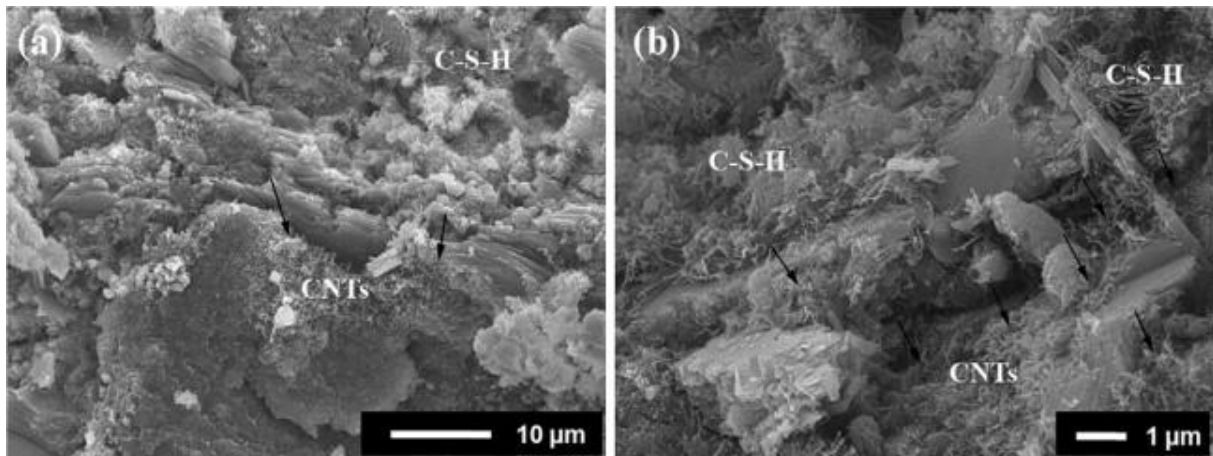
Bylo provedeno mnoho studií zabývajících se vlivem uhlíkových nanotrubiček na různé vlastnosti cementových malt. Uhlíkové nanotrubičky především ovlivňují mikrostrukturu matrice, a to vede k následnému zlepšení mechanických vlastností.

6.2.1 Mikrostruktura

Mikrostruktura je definována jako struktura povrchu materiálu, kterou lze pozorovat mikroskopem při zvětšení 25×. Mikrostruktura materiálu ovlivňuje fyzikální vlastnosti, jakými jsou pevnost, houževnatost, tvárnost, tvrdost, odolnost proti korozi a odolnost proti opotřebení.

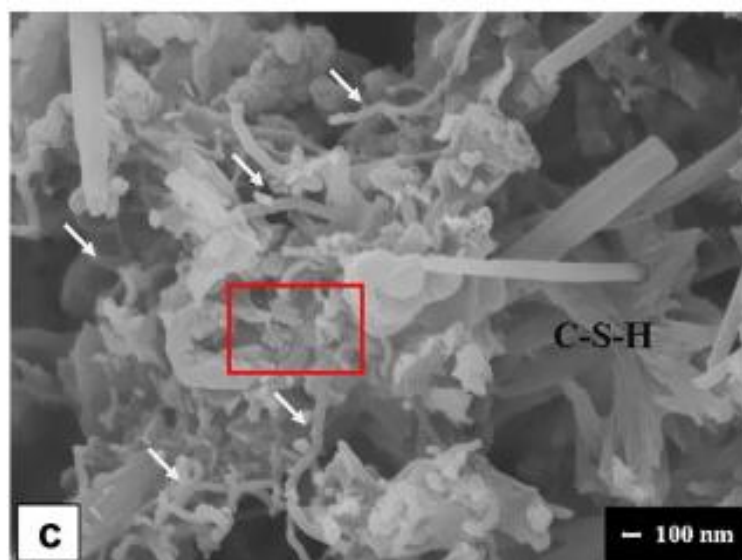
Nochaiya a Chaipanich zkoumali vlastnosti mikrostruktury cementového kompozitu s uhlíkovými nanotrubičkami. Dávka uhlíkových nanotrubiček odpovídala 1 % hmotnosti cementu. Mikrostruktura vzorku byla pozorována pomocí rastrovacího elektronového

mikroskopu (SEM), výsledek je zobrazen na obrázku 22. Na obrázku lze vidět dobrou interakci mezi nanotrubičkami a hydratačními produkty cementu. Uhlíkové nanotrubičky v tomto případě vykonávaly funkci plniva, čímž zhustily mikrostrukturu, a to vedlo k zvýšení pevnosti v porovnání s referenčním vzorkem. [31]



Obrázek 22: SEM snímky mikrostruktury cementové matrice s přidavkem 1% CNT z m_c po 28 dnech zrání. (a) zvětšení 2000 \times (b) zvětšení 10 000 \times . [31]

Chaipanich a kol. studovali vliv přidavku 0,5 % z m_c uhlíkových nanotrubiček a 1 % z m_c fluidního popílku na mechanické vlastnosti kompozitu. SEM snímky ukázaly, že nanotrubičky vyplnily póry mezi C-S-H gelem a ettringitem (hydratačními produkty cementu). SEM snímky potvrdili dobrou interakci mezi uhlíkovými nanotrubičkami, popílkiem a cementovou matricí. Přídavek nanotrubiček zvýšil pevnosti vzorku oproti referenčnímu vzorku s popílkiem. [32]



Obrázek 23: SEM snímky cementového kompozitu s přidavkem uhlíkových nanotrubiček a popílku, zvětšení 30 000 \times . [32]

Morsey a kol. zkoumali chování cementové matrice s přídavkem uhlíkových nanotrubiček a 6 % cementu bylo nahrazeno nanosilikou. SEM snímky ukázaly, že nanotrubičky byly rovnoměrně rozptýleny bez výskytu aglomerátů. Na snímcích bylo vidět, jak nanotrubičky v cementové pastě působí jako mosty mezi hydráty cementu a překlenují tak trhliny. Malá velikost částic nanosiliky způsobila to, že během míchání nanotrubičky neaglomerovaly. [33]

6.2.2 Mechanické vlastnosti

Přídavek uhlíkových nanotrubiček jako plniva do cementových kompozit má významný vliv na jejich mechanické vlastnosti. Bylo provedeno nespočet studií, které se zabývaly tím, jak nanotrubičky ovlivňují výsledné mechanické vlastnosti cementových kompozit. Všechny dospěly ke stejným závěrům. Nanotrubičky musejí být správně rozdispergovány, aby byl plnohodnotně využit jejich potenciál. Po správné dispergaci a při použití vhodného surfaktantu uhlíkové nanotrubičky zvyšují pevnost v tlaku cementového kompozitu oproti referenčnímu vzorku. Přídavek uhlíkových nanotrubiček rovněž zvyšuje pevnost cementového kompozit v tahu za ohybu. Rovněž Youngův model přidáním uhlíkových nanotrubiček do cementového kompozitu taktéž vzrostl. [28]

6.2.3 Pórovitost

Celková pórovitost je poměr objemu všech pórů k celkovému objemu materiálu. Nabývá hodnot 0 až 1 nebo v procentech od 0 do 100 %. Pórovitost je ovlivněna řadou faktorů, jako je velikost zrn, distribuce pórů, složení ad. [28]

Nochaiya a Chaipanich stanovovali celkovou pórovitost cementového kompozitu s uhlíkovými nanotrubičkami, kterou zjišťovali pomocí rtuťové porozimetrie. Jimi měřený referenční vzorek měl pórovitost 27,2 %, přídavek 0,5 % z m_c uhlíkových nanotrubiček snížil pórovitost na 25,5 % a další přídavek nanotrubiček 0,5 % z m_c snížil pórovitost na 22,7 %. Z výše uvedeného vyplývá, že pórovitost se s přídavkem uhlíkových nanotrubiček snižuje. Snížení pórovitosti způsobuje to, že uhlíkové nanotrubičky zhutňují mikrostrukturu vzorku. [31]

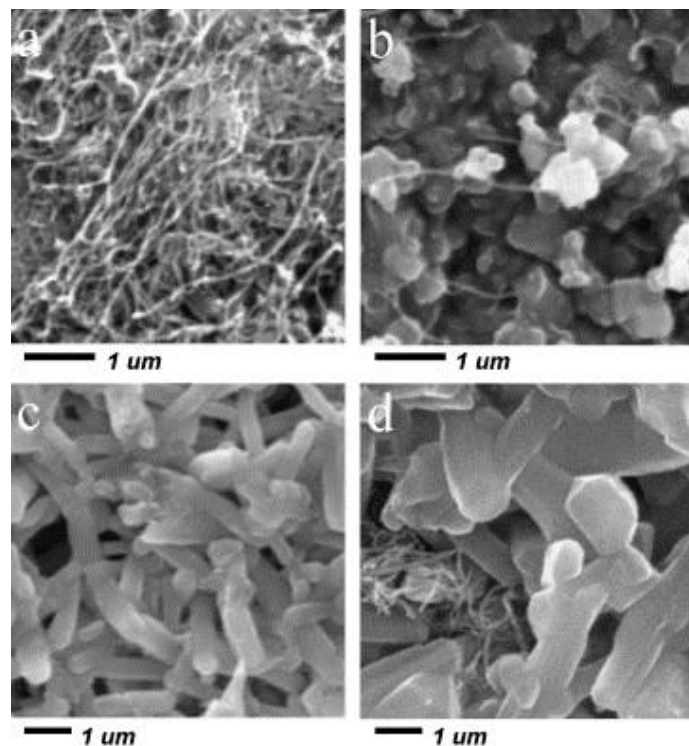
6.3 Keramika

Uhlíkové nanotrubičky se jeví jako potenciaální výztuž i pro keramické kompozity. Pro ověření těchto vlastností byla provedena celá řada studií.

I když se keramika vyznačuje vysokou tuhostí a vynikající tepelnou stabilitou s relativně nízkou hustotou, tak její slabou stránkou zůstává křehkost. Zakomponování uhlíkových nanotrubiček jako výztuže do keramické matrice by mohlo vést ke vzniku kompozitu, který má stabilitu při vysokých teplotách, výjimečnou tuhost a odolnost proti tečení. [34]

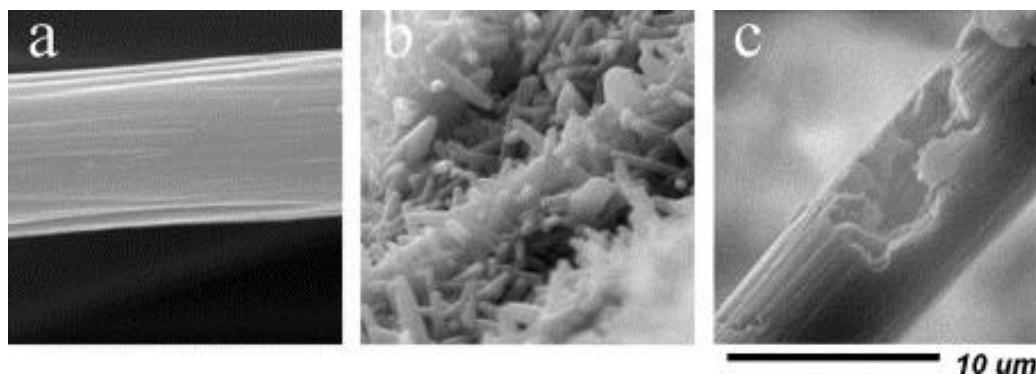
Ma a kol. studovali kompozit z 90 % karbidu křemíku a z 10 % uhlíkových nanotrubiček, který byl vytvářen lisováním. Dospěli k 10% zlepšení pevnosti a lomové houževnatosti ve srovnání s referenčním vzorkem. Zlepšení mechanických vlastností bylo přičítáno tomu, že uhlíkové nanotrubičky zamezily tvorbě a rozšiřování trhlin. [35]

Balázsi a kol. zjišťovali vliv uhlíkových nanotrubiček na keramickou matrici z nitridu křemíku vyrobenou izostatickým lisováním za tepla. Při studiu mikrostruktury pozorovali změny struktury, které nastaly přidáním uhlíkových nanotrubiček do keramické matrice. Obrázek 24a ukazuje zapletené uhlíkové nanotrubičky. Na obrázku 24b lze vidět, již rozdispergované a zakomponované nanotrubičky v práškové směsi. Obrázky 24c a 24d ukazují mikrostrukturu slinutého vzorku, které trvalo jednu hodinu při teplotě 1700 °C a s tlakem 2 MPa a došlo k přeměně $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Na obrázku 24c je vzorek referenční a na obrázku 24d je vzorek s uhlíkovými nanotrubičkami, který se vyznačuje větší velikostí krystalů $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. [36]



Obrázek 24: SEM snímky, (a) zapletené uhlíkové nanotrubičky, (b) rozdispergované CNT v práškové směsi polyethylenglykolu, (c) slinutý referenční vzorek, (d) slinutý referenční vzorek s CNT. [36]

Během slinování došlo k porušení uhlíkových nanotrubiček, které je zobrazeno na obrázku 25. Obrázek 25a zobrazuje hladký neporušený povrch uhlíkové nanotrubičky. Na obrázku 25b lze vidět uhlíkové nanotrubičky pokryté krystaly β - Si_3N_4 , což je nežádoucí. Obrázek 25c zachycuje porušený povrch uhlíkové nanotrubičky a autoři se domnívají, že to může vést až k úplnému vymizení nanotrubiček z matrice. Degradaci nanotrubiček připisují chemickým reakcím, které probíhají v průběhu slinování. Nicméně vzorky s přídavkem uhlíkových nanotrubiček dosahovaly až 37% zlepšení mechanických vlastností. [36]

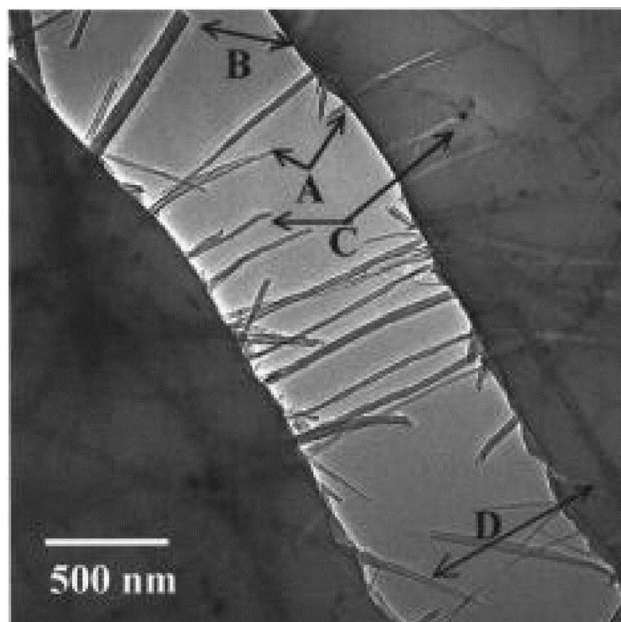


Obrázek 25: SEM snímky, (a) neporušená uhlíková nanotrubička, (b) uhlíkové nanotrubičky pokryté krystaly β - Si_3N_4 , (c) porušený povrch uhlíkové nanotrubičky. [36]

6.4 Polymery

Stěžejní podmínkou pro zakomponování uhlíkových nanotrubiček do polymerní matrice je jejich rovnoměrné rozložení v matrici a problémy spojené s jejich malým smáčením a horší adhezí. [37]

Qian a kol. připravili polystyrénový kompozit s 1% přídavkem uhlíkových nanotrubiček. Uhlíkové nanotrubičky zajistily zvýšení tuhosti až o 42 % a 25% nárůst pevnosti v tahu. Snímek z elektronového mikroskopu (TEM) ukazuje mechanismus nanotrubiček v trhlině v polymerním kompozitu. Můžeme vidět, jak jsou nanotrubičky vytaženy z matrice, zlomenou nanotrubičku nebo to, jak nanotrubičky přemost'ují trhlinu. [37]



Obrázek 26: Mechanismus nanotrubiček při lomu kompozitu. [37]

Interakce na rozhraní nanotrubiček a matrice je rozhodujícím faktorem pro pochopení mechanických vlastností kompozit s uhlíkovými nanotrubičkami, Proto se celá řada výzkumů zabývala efektivitou mezifázového přenosu napětí.

Bylo zjištěno, že přidavek uhlíkových nanotrubiček do kompozitních materiálů na bázi polymerů, by měl zlepšit jejich mechanické chování. Studie ukázaly, že v rozhraní polymer – uhlíková nanotrubička je schopno přenášet zatížení až 500 MPa. Dále bylo zjištěno, že elektrická vodivost polymeru se přidáním nanotrubiček zvýšila asi 108×. [38]

II Praktická část

7 Cíl práce

Cílem experimentální části diplomové práce byla optimalizace postupu dispergace uhlíkových nanotrubiček pomocí ultrazvukové sondy a ultrazvukové vany. Dále bylo potřeba zhodnotit vliv uhlíkových nanotrubiček na kinetiku hydratace cementu, jejich vliv na fyzikálně-mechanické vlastnosti cementových malt a betonových směsí a posouzení efektu uhlíkových nanotrubiček na trvanlivost betonu.

8 Vstupní suroviny

8.1 Uhlíkové nanotrubičky

Použité uhlíkové nanotrubičky od firmy YURUI (SHANGHAI) CHEMICAL CO.,LTD byly vyrobeny metodou chemické depozice s čistotou 95 %. Vlastnosti uhlíkových nanotrubiček shrnuje následující tabulka:

Vlastnost	Hodnota
Druh	MWCNT
Délka	10 – 20 μm
Vnitřní průměr	5 – 12 nm
Vnější průměr	30 – 50 nm
Objemová hmotnost	0,22 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Měrná hmotnost	2,1 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Specifický povrch	> 60 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
Měrná elektrická vodivost	100 $\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$

Tabulka 2: Vybrané vlastnosti použitých uhlíkových nanotrubiček

8.2 Cement

Jako pojivo při výrobě zkušebních těles byl použit balený portlandský cement CEM I 42,5 R dodán společností Českomoravský cement, a.s., závod Mokrá. Vybrané mechanické, fyzikální a chemické vlastnosti jsou uvedeny v následující tabulce. Podrobnější výpis vlastností je v technickém listu, který je přiložen k této práci.

Mechanické a fyzikální vlastnosti		Chemické složení		Složení slínku	
Pevnost v tlaku po 28 dnech	61 MPa	CaO	65 %	MgO	1,4 %
Pevnost v tahu za ohybu po 28 dnech	9 MPa	SiO ₂	19 %	C ₃ S	67 %
Počátek tuhnutí	196 min	Al ₂ O ₃	4 %	C ₂ S	11 %
Konec tuhnutí	267 min	Fe ₂ O ₃	3 %	C ₃ A	7 %
Měrný povrch	377 $\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$	MgO	1 %	C ₄ AF	11 %
Střední zrno	20 μm	SO ₃	3 %		
Měrná hmotnost	3110 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$				
Sypná hmotnost	980 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$				

Tabulka 3: Vybrané vlastnosti použitého portlandského cementu CEM I 42,5 R, Českomoravský cement, a. s., závod Mokrá

8.3 Kamenivo

Jako plnivo pro výrobu cementových malt byl použit normalizovaný písek CEN odpovídající požadavkům ČSN EN 196-1 od firmy Filrační písky, spol. s r. o. Použité kamenivo sloužící jako plnivo do betonu bylo zastoupeno ve třech frakcích:

Frakce [mm]	Lokalita	Druh	Výrobce
0 – 4	Žabčice	Drobné těžené kamenivo kopané (DTK)	Písek Žabčice spol. s r.o.
4 – 8	Olbramovice	Hrubé drcené kamenivo (HDK)	Českomoravský štěrk, a.s.
8 – 16	Olbramovice	Hrubé drcené kamenivo (HDK)	Českomoravský štěrk, a.s.

Tabulka 4: Použité kamenivo pro výrobu betonu

8.4 Přísady

Jako surfaktant byla použita superplastifikační přísada EthacrylTM HF od firmy Coatex SAS. Vybrané vlastnosti zobrazuje následující tabulka a technický list je v příloze této práce.

Vlastnost	Hodnota
Chemický základ	Polykarboxylát éter
Obsah sušiny	40 %
pH	4
Měrná hmotnost	1070 kg·m ⁻³
Obsah Cl ⁻	< 0,01 %
Obsah alkálií	< 1,5 %

Tabulka 5: Vybrané vlastnosti superplastifikační přísady Coatex EthacrylTM HF

8.5 Voda

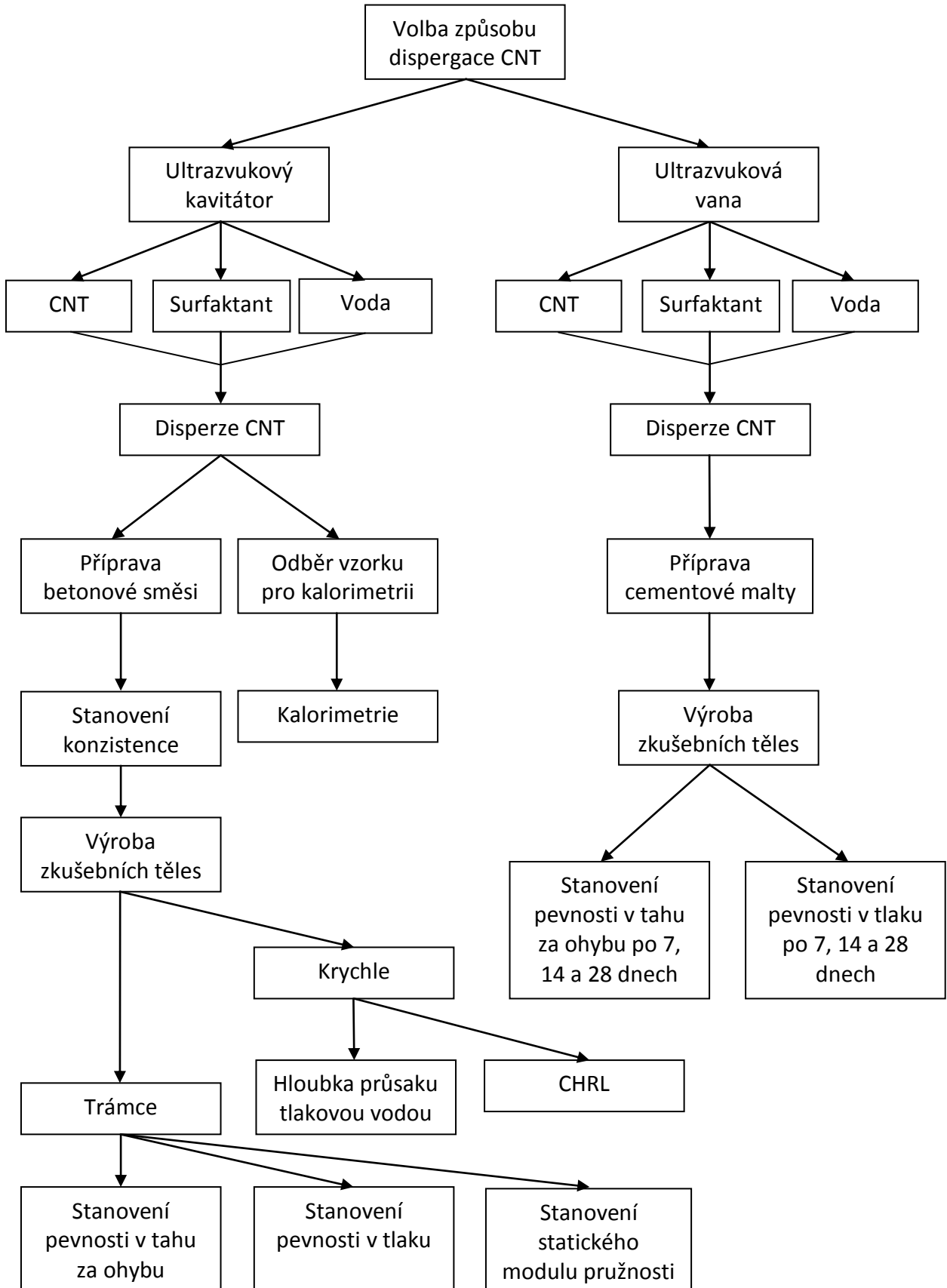
Pro dispergaci pomocí ultrazvukového kavitátoru a ultrazvukové vany byla použita voda demineralizována. Pro míchání betonové směsi byla použita pitná voda z vodovodního řadu. Voda splňující podmínky normy ČSN EN 1008.

9 Metodika práce

V první fázi experimentu byla vybrána vhodná metoda pro dispergaci uhlíkových nanotrubiček. Dispergace nanotrubiček byla provedena pomocí ultrazvukové vany a pomocí ultrazvukové sondy. Suspenze s uhlíkovými nanotrubičkami byla následně zakomponována do cementové malty a betonové směsi a byl zjištěn vliv nanotrubiček na konzistenci čerstvého betonu. Z cementové malty byla vyrobena tělesa o rozměrech $40 \times 40 \times 160$ mm a z betonové směsi byly vyrobeny krychle o délce hrany 150 mm a kvádry o rozměrech $100 \times 100 \times 400$ mm.

V druhé fázi byl zhodnocen vliv nanotrubiček na kinetiku hydratace cementu sledováním vývinu hydratačního tepla pomocí izotermického kalorimetru. Na trámečcích o rozměrech $40 \times 40 \times 160$ mm byl ověřen vliv nanotrubiček na mechanické vlastnosti cementové malty pomocí stanovení pevnosti v tahu za ohybu a tlaku po 7, 14 a 28 dnech. Na tělesech vyrobených z betonové směsi byl ověřen vliv nanotrubiček na vlastnosti betonu pomocí stanovení pevnosti v tahu za ohybu, pevnosti v tlaku, statického modulu pružnosti v tlaku, byla stanovena hloubka průsaku tlakovou vodou, dále pak bylo provedeno stanovení odolnosti povrchu cementového betonu proti působení vody a chemických rozmrazovacích látek.

V závěru práce byl posouzen vliv uhlíkových nanotrubiček na vlastnosti cementových malt a betonu.



9.1 Receptura

Receptura cementových malt vycházela z normy ČSN EN 196-1 s jednou změnou. Vodní součinitel byl redukován z $w = 0,50$ na $0,44$, a to kvůli potřebě použití superplastifikační přísady, která je nezbytná při deaglomeraci uhlíkových nanotrubiček. Dávka uhlíkových nanotrubiček $0,005 \%$ z hmotnosti cementu vycházela z mé bakalářské práce, kde se dávka osvědčila.

Složka	Původ / druh / výrobce	Množství [g]
Normalizovaný písek CEN	Filrační písky, spol. s. r. o.	1350
Cement	CEM I 42,5 R, Mokrá	450
Voda	Z vodovodního řádu	200
CNT ($0,005 \%$ z m_c)	MWCNT	0,0225
Superplastifikační přísada ($0,2 \%$ z m_c)	Coatex Ethacryl TM HF	0,9

Tabulka 6: Složení cementových malt.

Návrh receptury betonové směsi vycházel z požadavků na dávkování nanotrubiček k cementu. Především z ní bylo nutné zjistit dávku uhlíkových nanotrubiček pro betony. Tato receptura po konzultaci s vedoucí diplomové práce nebyla upravována, takže požadavek ze zadání diplomové práce na pevnostní třídu C 40/50 a konzistenci S3 nebyl dodržen.

Složka	Původ / druh / výrobce	Množství $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
Cement	CEM I 42,5 R, Mokrá	313
Kamenivo 0 – 4 mm	DTK Žabčice	742
Kamenivo 4 – 8 mm	HDK Olbramovice	334
Kamenivo 8 – 16 mm	HDK Olbramovice	779
Voda	Z vodovodního řádu	160
CNT ($0,003 \%$ z m_c)	MWCNT	9,39
Superplastifikační přísada ($0,012 \%$ z m_c)	Coatex Ethacryl TM HF	3,76

Tabulka 7: Složení betonu.

9.2 Příprava suspenze na dispergaci pomocí ultrazvukové vany

Uhlíkové nanotrubičky a superplastifikační přísada byly váženy na analytických vahách, voda byla vážena na vahách laboratorních. Tyto suroviny byly homogenizovány na magnetickém míchadle při rychlosti míchání 500 ot/min . Následně byla směs převedena do ultrazvukové vany. Byly zaznamenány teploty okolí ($T_{\text{Okolí}}$) a média (T_0). Během dispergace se opět zaznamenávala teplota média ($T_5 - T_9$). Dolní index odpovídá minutě, kdy byla teplota měřena. Nádobka ultrazvukové vany disponuje objemem 600 ml , takže v jedné dispergační

várce byla připravena suspenze pro tři záměsi cementové malty. Složení suspenze při dispergaci bylo následovné:

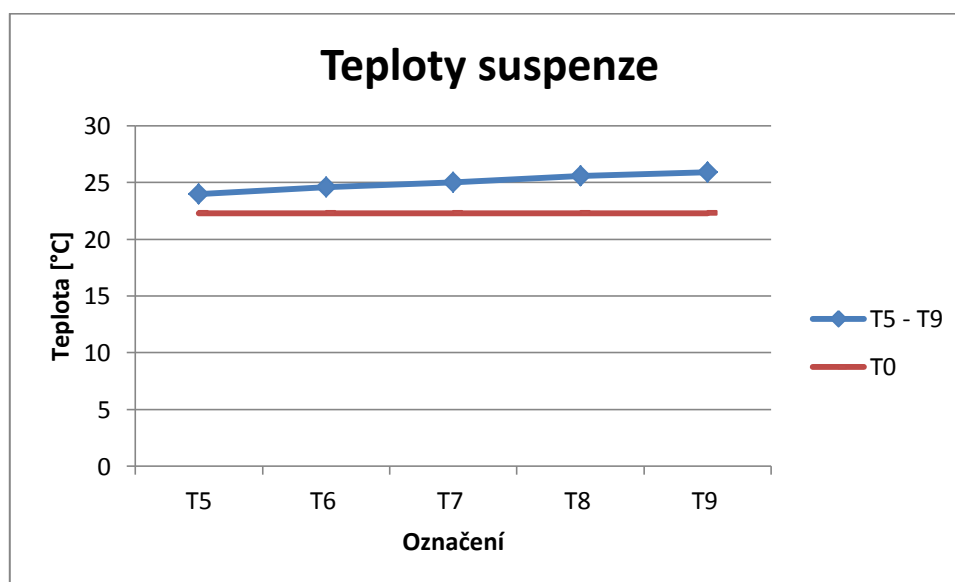
Surovina	Druh	Množství [g]
Uhlíkové nanotrubičky	MWCNT	0,0675
Superplastifikační přísada	Coatex Ethacryl™ HF	2,7
Voda	Demineralizovaná	600

Tabulka 8: Složení suspenze při dispergaci pomocí ultrazvukové vany.

Doba trvání dispergace byla zvolena na devět minut, vycházelo se z doby dispergace pomocí ultrazvukového kavitátoru.

Označení	T _{Okolí}	T ₀	T ₅	T ₆	T ₇	T ₈	T ₉
Teplota [°C]	23,6	22,3	24,0	24,6	25,0	25,6	25,9
Nárůst teploty [%]	-	-	7,6	10,3	12,1	14,8	16,1

Tabulka 9: Naměřené teploty při dispergaci pomocí ultrazvukové vany.



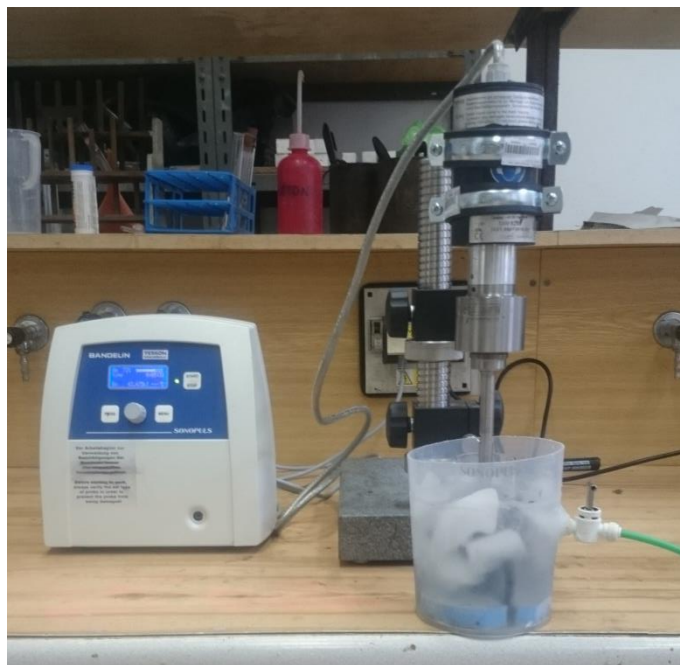
Graf 1: Teploty suspenze při dispergaci pomocí ultrazvukové vany.



Obrázek 27: Ultrazvuková vana (vpravo), teploměr na beton (vlevo).

9.3 Příprava suspenze na dispergaci pomocí ultrazvukového kavitátoru

Pro dodržení potřebné koncentrace suspenze a zajištění vhodné dispergace uhlíkových nanotrubiček v suspenzi, bylo potřebné množství suspenze rozděleno na dvě části. Ultrasonikace byla pro jednu záměs provedena dvakrát.



Obrázek 28: Ultrazvukový homogenizátor Bandelin Sonopuls HD 3200.

Uhlíkové nanotrubičky a superplastifikační přísada byly váženy na analytických vahách, voda byla vážena na vahách laboratorních. Složení suspenze při dispergaci je zobrazeno v následující tabulce.

Surovina	Druh	Množství [g]
Uhlíkové nanotrubičky	MWCNT	0,141
Superplastifikační přísada	Coatex Ethacryl™ HF	0,282
Voda	Demineralizovaná	100

Tabulka 10: Složení suspenze při dispergaci pomocí ultrazvukového kavitátoru.

K prvotní homogenizaci nanotrubiček a surfaktantu ve vodě sloužilo magnetické míchadlo. Rychlost míchání byla nastavena na 500 ot/min. Homogenizovaná suspenze byla převedena do rozetové nádoby umístěné v ledové lázni. Poté byla nastavena vzdálenost hrotu sondy ultrazvukového kavitátoru ode dna nádoby a následně byla tato vzdálenost zaaretovaná. Amplituda ultrazvukového pole byla nastavena na 72 % a byla zahájena dispergace suspenze. Dispergace byla ukončena přibližně po devíti minutách, když bylo suspenzi dodáno $650 \text{ J} \cdot \text{ml}^{-1}$ energie.



Obrázek 29: Detail suspenze před (vlevo) a při (vpravo) homogenizaci na magnetickém míchadle.



Obrázek 30: Detail suspenze před (vlevo) a po (vpravo) po ultrasonikaci.

9.4 Výroba zkušebních těles

Výroba zkušebních těles probíhala ve dvou etapách. V první etapě byla vyrobena zkušební tělesa o rozměrech $40 \times 40 \times 160$ mm, která sloužila pro stanovení pevnosti v tahu za ohybu a pevnosti v tlaku. Tato zkušební tělesa byla vyrobena ze suspenze dispergované pomocí ultrazvukové vany. Výroba těles probíhala dle ČSN EN 196-1. Odvážené suroviny byly smíchány v normalizované laboratorní míchačce. Ocelové trojformy byly naplněny cementovou maltou, která byla zhutněna pomocí vibračního stolku. Tyto formy byly zároveň zakryty nepropustným materiálem. Po 24 hodinách zrání trámečků v trojformách, byly trámečky vyjmuty, označeny a uloženy do nádrže s vodou.

V druhé etapě byla zkušební tělesa vyrobena ze suspenze dispergované pomocí ultrazvukového kavitátoru. Betonová směs byla vyrobena homogenizací odvážených surovin v talířové míchačce s nuceným oběhem. Připravená betonová směs byla uložena do připravených vymazaných forem a zhutněna pomocí vibračního stolu s elektromagnetickým uchycením. Pro stanovení všech vlastností bylo vyrobeno 9 krychlí o délce hrany 150 mm a 6 trámců o rozměrech $100 \times 100 \times 400$ mm. Po 24 hodinách byla tělesa odformována, označena a uložena do vodního uložení.

9.5 Použitá zařízení

Magnetické míchadlo Phoenix RSM-10HS, ultrazvukový homogenizátor Bandelin Sonopuls HD 3200, ultrazvuková vana Bandelin Sonorex Super RK 106, laboratorní a analytické váhy, teploměr na beton, laboratorní talířová míchačka s nuceným oběhem, zkušební lis Toni Technik s kontrolní jednotkou ToniTROL, přípravek pro měření statického modulu pružnosti betonu, vibrační stůl s elektromagnetickým uchycením forem, digitální posuvné měřidlo, zkušební stolice na zkoušky vodotěsnosti betonu, osmikanálový izotermický kalorimetr TAM Air s přesností 4 μm a s přesností měření $\pm 20 \mu\text{W}$, laboratorní míchačka pro přípravu malt podle ČSN EN 196-1, vibrační stolek BS VIB – 03A pro hutnění čerstvých malt, formy pro výrobu normalizovaných zkušebních těles, Abramsův kužel, zkušební prostor pro stanovení odolnosti povrchu cementového betonu proti působení vody a chemických rozmrazovacích látek

10 Postupy provedených zkoušek

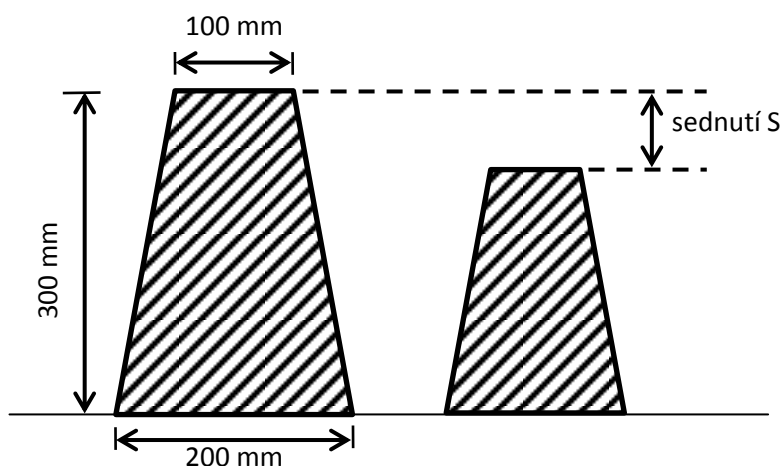
Zkoušky betonu v zatvrdlém stavu byly stanoveny na vzorcích po 28 dnech zrání ve vodním uložení.

10.1 Konzistence čerstvého betonu

Po zamíchání všech surovin v míchačce s nuceným oběhem byla provedena zkouška konzistence čerstvého betonu podle ČSN EN 12350-2 Zkoušení čerstvého betonu – Část 2: Zkouška sednutím. Byl použit dutý kolmý kužel, tzv. Abramsův kužel, který byl položen na tuhou desku s rovným povrchem a poté naplněn ve třech vrstvách. Každá vrstva byla zhutněna 25 vpichy pomocí ocelové tyče s kruhovým průřezem. Forma byla odstraněna svislým pohybem nahoru. Poté bylo zaznamenáno sednutí pomocí rozdílu mezi výškou formy a nejvyšším bodem sednutého zkušební vzorku, které určuje konzistenci betonu. Betonová směs byla klasifikována podle následující tabulky: [38]

Stupeň	Sednutí [mm]	Charakteristika
S1	10 až 40	Směs velmi tuhá
S2	50 až 90	Směs tuhá
S3	100 až 150	Směs plastická
S4	160 až 210	Směs měkká
S5	≥ 220	Směs tekutá

Tabulka 11: Klasifikace betonové směsi podle sednutí kužele [38]



Obrázek 31: Rozměry Abramsova kužele a způsob měření sednutí

10.2 Pevnost v tahu za ohybu

V prvním kroku byla pevnost v tahu za ohybu stanovena po 7, 14 a 28 dnech dle ČSN EN 196-1 Metody zkoušení cementu. Část 1: Stanovení pevnosti, na trámečkách o rozměrech $40 \times 40 \times 160$ mm. Trámečky byly vyjmuty z vody, změřeny s přesností na 0,1 mm a uloženy boční stranou do zkušebního zařízení pro zatížení ve třech bodech. Výpočet pevnosti v tahu za ohybu se provede dle vztahu:

$$R_f = \frac{1,5 \cdot F_t \cdot l}{b^3} [MPa]$$

kde:

R_f ... pevnost v tahu za ohybu [MPa]

b ... strana čtvercového průřezu trámečku [mm]

F_t ... zatížení vynaložené na střed trámečku při zlomení [N]

l ... vzdálenost mezi podporami [mm] [40]

V druhém případě proběhlo stanovení pevnosti v tahu za ohybu dle ČSN EN 12390-5 Zkoušení ztvrdlého betonu – Část 5: Pevnost v tahu ohybem zkušebních těles. Zkušební těleso, trámec o rozměrech $100 \times 100 \times 400$ mm, bylo vyjmuto z vody a změřeno s přesností 0,1 mm. Hranoly byly centricky vloženy do zkušebního lisu pro zatížení ve čtyřech bodech a zatěžovány kolmo na hutněnou plochu. Byla zaznamenána síla, při které došlo k porušení. Výpočet pevnosti v tahu za ohybu byl proveden dle vztahu:

$$f_{cf} = \frac{F \cdot l}{d_1 \cdot d_2^2} [MPa]$$

kde:

f_{cf} ... pevnost v tahu za ohybu [MPa]

F ... maximální zatížení [N]

l ... vzdálenost mezi podporami [mm]

d_1, d_2 ... rozměry příčného průřezu [mm]

Hodnota pevnosti v tahu za ohybu byla vypočtena jako aritmetický průměr hodnot stanovených na třech zkušebních tělesech. Výsledek byl vyjádřen s přesností 0,1 MPa. [41]

10.3 Pevnost v tlaku

Pevnost v tlaku byla stanovena na trámečcích o rozměrech $40 \times 40 \times 160$ mm vyrobených z cementové malty a na trámčích o rozměrech $100 \times 100 \times 400$ mm vyrobených z betonové směsi. Zkouška byla provedena na zlomcích těles po zkoušce pevnosti v tahu za ohybu. Polovina tělesa byla uložena kolmo na směr zhutnění do zkušebního zařízení a zatěžována do porušení rovnoměrně rostoucí silou. Bylo zaznamenáno nejvyšší zatížení při zlomení těles. Pevnost v tlaku pro cementové malty byla vypočtena dle vztahu:

$$R_c = \frac{F_c}{A} [MPa]$$

kde:

R_c ... pevnost v tlaku [MPa]

F_c ... nejvyšší zatížení vynaložené při zlomení [N]

A ... plocha pomocných destiček 40×40 mm [mm²]

Pevnost v tlaku pro betonové směsi byla vypočtena dle vztahu:

$$f_c = \frac{F}{A_c} [MPa]$$

kde:

f_c ... pevnost v tlaku [MPa]

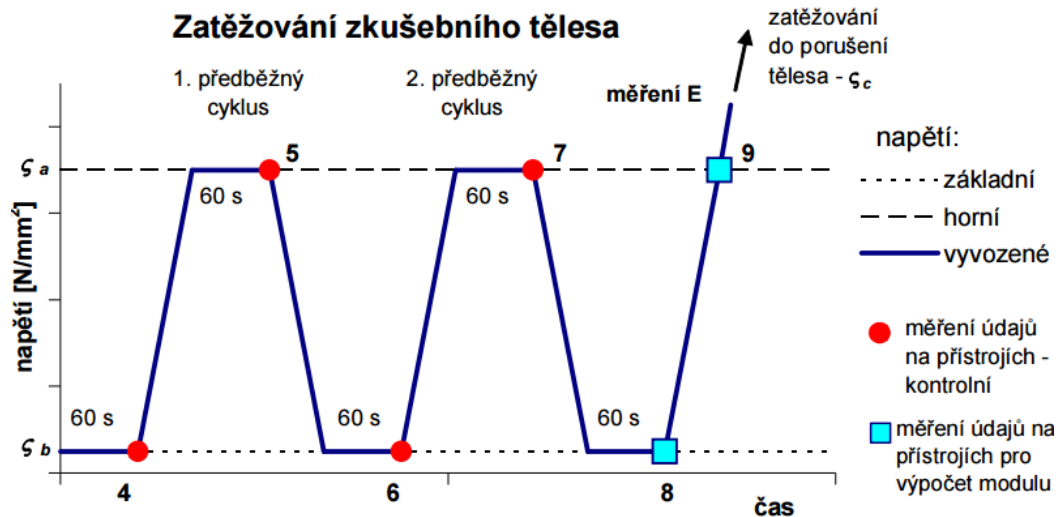
F ... nejvyšší zatížení vynaložené při zlomení [N]

A_c ... průřezová plocha zkušebního tělesa, na kterou působí zatížení [mm²]

Výsledek byl zaokrouhlen na nejbližších 0,1 MPa.

10.4 Stanovení statického modulu pružnosti v tlaku

Statický modul pružnosti v tlaku byl stanoven dle normy ČSN ISO 1920-10. Jako zkušební tělesa byly použity trámce $100 \times 100 \times 400$ mm. Před zkouškou byla stanovena pevnost v tlaku f_c , ze které byla vypočítána horní mez zatěžovacího napětí podle vztahu: $\sigma_a = \frac{f_c}{3}$ [N·mm⁻²]. Těleso bylo osazeno extenzoměry na dvou protilehlých stranách a vloženo do zkušební lisu, ve kterém bylo vyvozeno základní napětí σ_b o velikosti $0,5 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$. Na snímačích byly odečteny hodnoty. Napětí bylo zvyšováno plynulou rychlostí $0,4 - 0,6 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ až do dosažení hodnoty σ_a . Následovala výdrž na tomto napětí po dobu 60 sekund a během následujících 30 sekund byly odečteny hodnoty ze snímačů. Zatěžovací cyklus se opakoval dvakrát. Po ukončení posledního cyklu se setrvalo 60 sekund při základním napětí σ_b a během dalších 30 sekund byly zaznamenány hodnoty poměrného přetvoření. Poté bylo předepsanou rychlostí zatěžování dosaženo hodnoty horní meze zatěžovacího napětí a během 30 sekund byly zaznamenány hodnoty přetvoření. Zaaretovaný měřicí přístroj byl odstraněn ze zkušební tělesa, které bylo zatěžováno do porušení. [42]



Obrázek 32: Schéma zatěžování zkušební tělesa při měření statického modulu pružnosti betonu v tlaku. [43]

Statický modul pružnosti v tlaku byl vypočítán dle vztahu:

$$E_c = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} = \frac{\sigma_a - \sigma_b}{\varepsilon_a - \varepsilon_b} \quad [\text{GPa}]$$

kde:

σ_a ... horní zatěžovací napětí [N·mm⁻²]

σ_b ... základní zatěžovací napětí [$\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$]

ε_a ... průměrné poměrné přetvoření při horním zatěžovacím napětí

ε_b ... průměrné poměrné přetvoření při základním zatěžovacím napětí

Výsledek byl zaokrouhlen na nejbližších $500 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ při hodnotách na $10\,000 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ a na nejbližších $100 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ při hodnotách pod $10\,000 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$. [42]

10.5 Hloubka průsaku tlakovou vodou

Hloubka průsaku tlakovou vodou byla stanovena dle ČSN EN 12390-8. Zkušební těleso, krychle o délce hrany 150 mm, bylo upevněno do zařízení a vystaveno vodnímu tlaku (500 ± 50) kPa po dobu (72 ± 2) hodin. Po skončení předepsané doby působení vodního tlaku byla zkušební tělesa vyjmuta ze zařízení. Povrch tělesa, na který působil vodní tlak, byl setřen. Zkušební těleso bylo rozlomeno v polovině, a to kolmo k povrchu, na který působil vodní tlak. Při rozlamování zkušební tělesa a během vyšetřování bylo těleso položeno tak, aby plocha, na kterou působil vodní tlak, byla dole. Po oschnutí lomové plochy byla označena hranice průsaku na zkušebním tělese. Nejvyšší hloubka průsaku byla od zkoušené plochy změřena a zaznamenána na nejbližší milimetr. [44]

Maximální povolená hodnota [mm]	Stupeň vlivu prostředí
50	XC3, XC4, XD1, XD2, XF1, XA1
35	XF2 a XA2
20	XD3, XF3, XF4 a XA3

Tabulka 12: Maximální průsak tlakovou vodou při zkoušce dle ČSN EN 12390-8.

10.6 Stanovení odolnosti povrchu cementového betonu proti působení vody a chemických rozmrazovacích látek

Zkouška byla provedena dle normy ČSN 73 1326 a byla využita metoda A – metoda automatického cyklování. Jako zkušební tělesa byly použity krychle o délce hrany 150 mm. Vzorky byly umístěny do misky s 3% roztokem NaCl, kde hladina zkušební kapaliny dosahovala do výšky 5 mm nad ponořenou plochu tělesa. Ve zkušebním prostoru byly vzorky vystaveny střídavému zamrzání a rozmrazování. Cyklus započne ochlazením zkoušených povrchů těles za 45 až 50 minut z $+20 \text{ }^\circ\text{C}$ na $-15 \text{ }^\circ\text{C}$. Za totožnou dobu dojde k zpětnému ohřátí vzorků na $+20 \text{ }^\circ\text{C}$. Na jednotlivých teplotách je výdrž po dobu 15 minut. Po každém 25.

cyklu byly vzorky i s miskou vyjmuty ze zkušebního prostoru, odpady byly vysušeny, zváženy a zaznamenány. Výsledek zkoušky je hmotnost odpadu na jednotku plochy a byl vypočten dle vztahu: $\rho_a = \frac{\sum m}{A}$ v $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$. Povrch zkušebních ploch byl zatříděn podle následující tabulky: [45]

Stupeň porušení	Odpad ρ_a [$\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$]	Charakter odpadu
1 – nenarušený	do 50	Velmi jemné prachovité částice do 1 mm
2 – slabě narušený	do 500	Jako u stupně 1, větší množství částic do 1 mm, podíl částic do 2 mm menší než 50 % hmotnosti odpadu
3 – narušený	do 1000	Jako u stupně 2, podíl částic nad 2 mm přes $500 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$
4 – silně narušený	do 3000	Jako u stupně 2, podíl částic nad 2 mm přes $500 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$
5 – rozpadlý	přes 3000	Jako u stupně 4, podíl částic nad 4 mm více jak 20 % hmotnosti odpadu

Tabulka 13: Zatřídění povrchů zkušebních ploch po stanovení odolnosti povrchu cementového betonu proti působení vody a chemických rozmrazovacích látek. [45]

10.7 Studium hydratačních reakcí - kalorimetrie

Kinetika hydratace cementu s přidavkem uhlíkových nanotrubiček byla sledována prostřednictvím vývinu hydratačního tepla. K měření byl využit osmikanálový izotermický kalorimetr TAM Air, kde soustava měřících míst je umístěna v teplotně řízeném vzduchovém termostatu. Měření byla kontinuálně zaznamenávána v reálném čase prostřednictvím osmikanálového zapisovače dat, který byl připojen k počítači.

Vliv uhlíkových nanotrubiček na kinetiku hydratace cementu byl sledován stanovením vývinu hydratačního tepla po dobu 72 hodin. Teplota, při které reakce probíhala, byla konstantní $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Odvážené množství cementu – 2 g, bylo umístěno do směšovací skleněné ampule o objemu 20 ml. Ampule byla opatřena dvěma kusy dávkovačů, které byly naplněny odměřeným množstvím vody, resp. suspenzí s nanotrubičkami. Ampule se vzorkem a naplněné dávkovače byly ponecháním v zařízení vytemperovány. Následně byly dávkovače vytlačeny do ampule a bylo provedeno zamíchání směsí. Od této doby začalo měření, hydratace tedy byla sledována od samotného počátku. Vývin hydratačního tepla byl sledován u referenční pasty a u cementové pasty s přidavkem uhlíkových nanotrubiček.

11 Výsledky provedených zkoušek

11.1 Konzistence čerstvého betonu

Při zkoušení betonových směsí nedocházelo k segregaci kameniva, ani k bleedingu. Při stanovení konzistence pomocí sednutí kužele nedošlo k nepřipustnému usmýknutí kužele.

Sednutí kužele u referenční záměsi bylo 20 mm a betonová směs byla klasifikována do kategorie S1, směs velmi tuhá. Betonová směs s přidavkem uhlíkových nanotrubiček měla sednutí 10 mm a byla zatříděna do stejné kategorie S1, směs velmi tuhá.

Vzorek	Sednutí [mm]	Stupeň
Referenční	20	S1
CNT	10	S1

Tabulka 14: Hodnoty sednutí kužele betonové směsi

Hodnoty sednutí kužele betonových směsí ukázaly, že přidavek uhlíkových nanočástic do betonové směsi má minimální vliv na konzistenci čerstvého betonu.

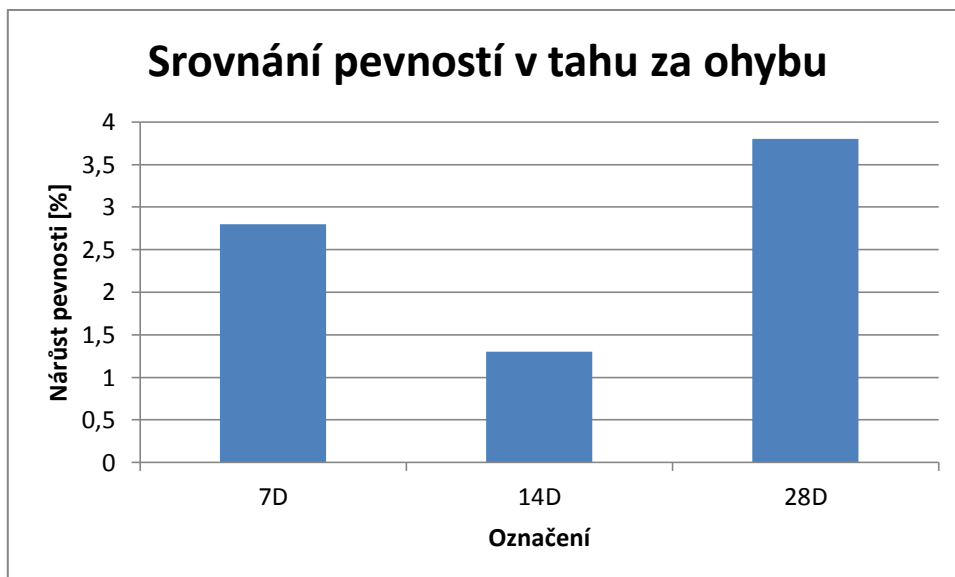
11.2 Pevnost v tahu za ohybu

Pevnost v tahu za ohybu je klíčovým parametrem ukazující správnost dispergace uhlíkových nanotrubiček v cementových kompozitech. Vhodná dispergace nanotrubiček v cementové matici se primárně projeví na zlepšení jejich mechanických vlastností. Výsledky jsou uvedeny v následujících tabulkách (15 a 16) a grafech (2 a 3).

- **Trámečky 40 × 40 × 160 mm**

Vzorek	Pevnost v tahu za ohybu [MPa]			Nárůst/pokles pevnosti [%]		
	po 7 dnech	po 14 dnech	po 28 dnech	po 7 dnech	po 14 dnech	po 28 dnech
REF	8,6	7,5	7,5	-	-	-
CNT	8,8	7,6	7,8	2,8	1,3	3,8

Tabulka 15: Pevnosti v tahu za ohybu cementových malt po 7, 14 a 28 dnech.

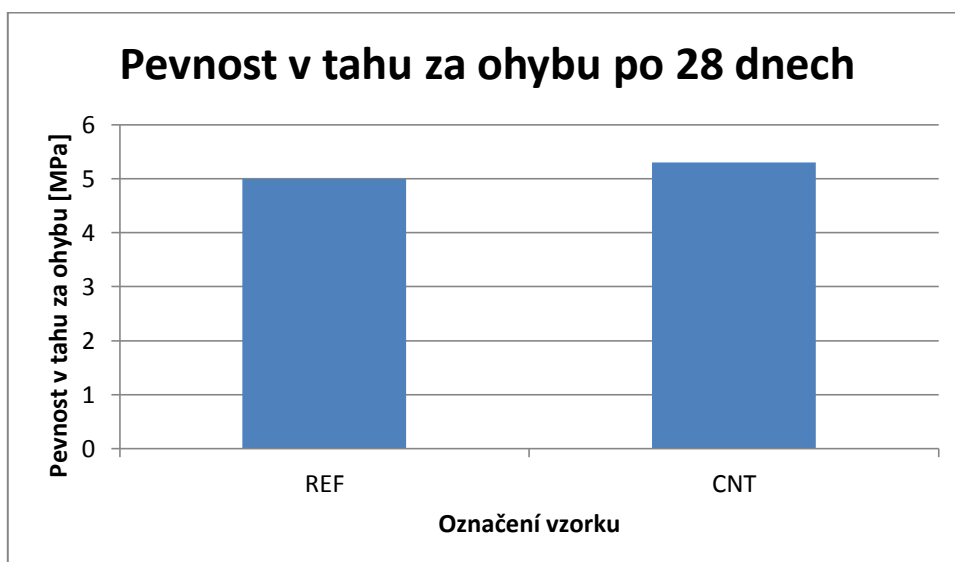


Graf 2: Pevnosti v tahu za ohybu cementových malt po 7, 14 a 28 dnech.

- **Trámce 100 × 100 × 400 mm**

Vzorek	Pevnost v tahu za ohybu [MPa]	Ø Pevnost v tahu za ohybu [MPa]	Nárůst/pokles pevnosti [%]
REF 1	5,4	5,0	-
REF 2	4,8		
REF 3	4,9		
CNT 1	5,5	5,3	5,9
CNT 2	4,8		
CNT 3	5,7		

Tabulka 16: Pevnosti v tahu za ohybu betonů po 28 dnech.



Graf 3: Pevnost v tahu za ohybu betonů po 28 dnech.

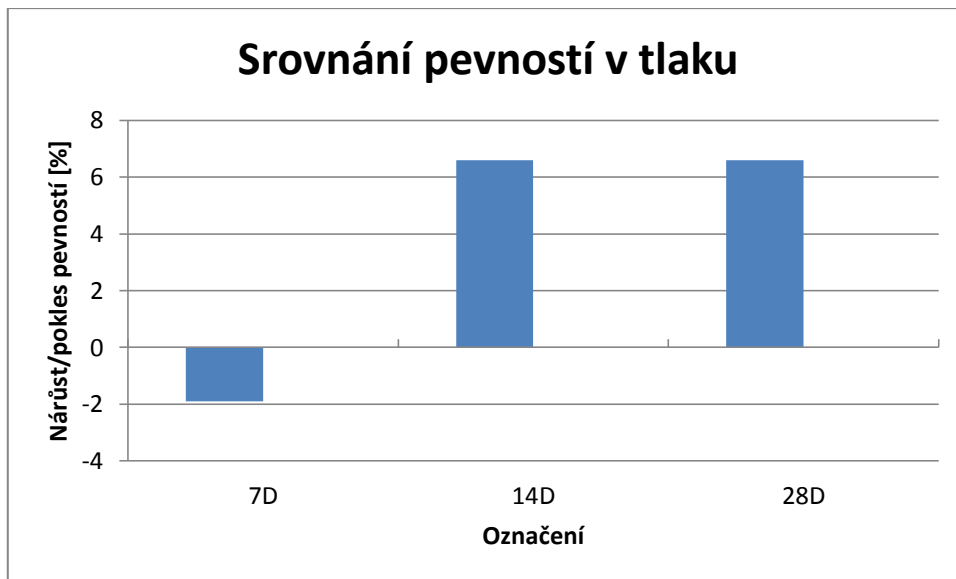
11.3 Pevnost v tlaku

Pevnost v tlaku není primárním ukazatelem toho, že jsou uhlíkové nanotrubičky vhodně rozdispergovány. Nicméně jejich vliv na pevnost v tlaku nelze přehlížet. Výsledky jsou uvedeny v následujících tabulkách (17 a 18) a grafech (4 a 5).

- Trámečky 40 × 40 × 160 mm

Vzorek	Pevnost v tlaku [MPa]			Nárůst/pokles pevnosti [%]		
	po 7 dnech	po 14 dnech	po 28 dnech	po 7 dnech	po 14 dnech	po 28 dnech
REF	39,1	40,8	40,8	-	-	-
CNT	38,4	43,5	43,5	- 1,9	6,6	6,6

Tabulka 17: Pevnosti v tlaku cementových malt po 7, 14 a 28 dnech.

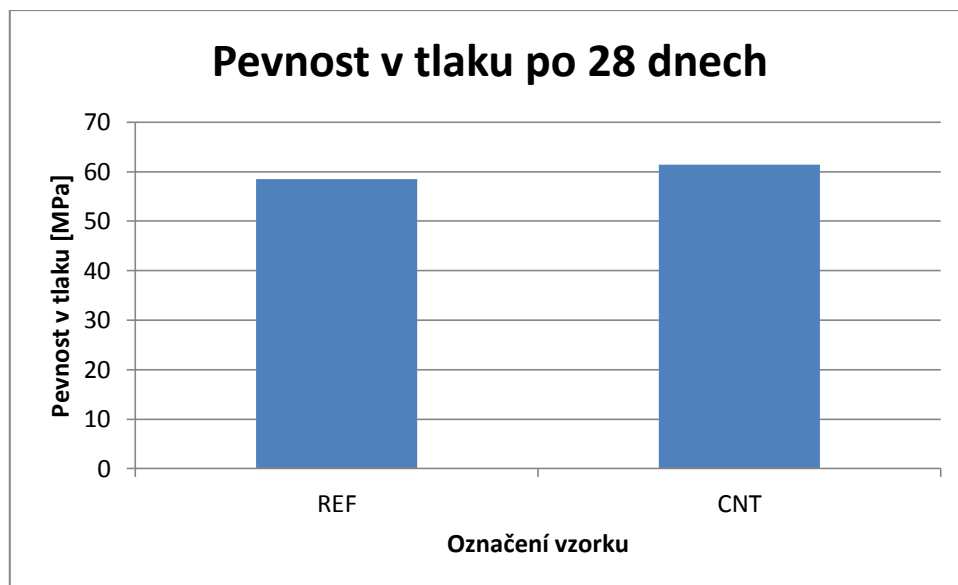


Graf 4: Pevnosti v tlaku cementových malt po 7, 14 a 28 dnech.

- Trámce 100 × 100 × 400 mm

Vzorek	Pevnost tlaku [MPa]	Ø Pevnost tlaku [MPa]	Nárůst/pokles pevnosti [%]
REF 1	61,6	58,5	-
REF 2	56,2		
REF 3	57,5		
CNT 1	68,5	61,4	5,0
CNT 2	55,1		
CNT 3	60,6		

Tabulka 18: Pevnosti v tlaku betonů po 28 dnech.



Graf 5: Pevnosti v tlaku betonů po 28 dnech.

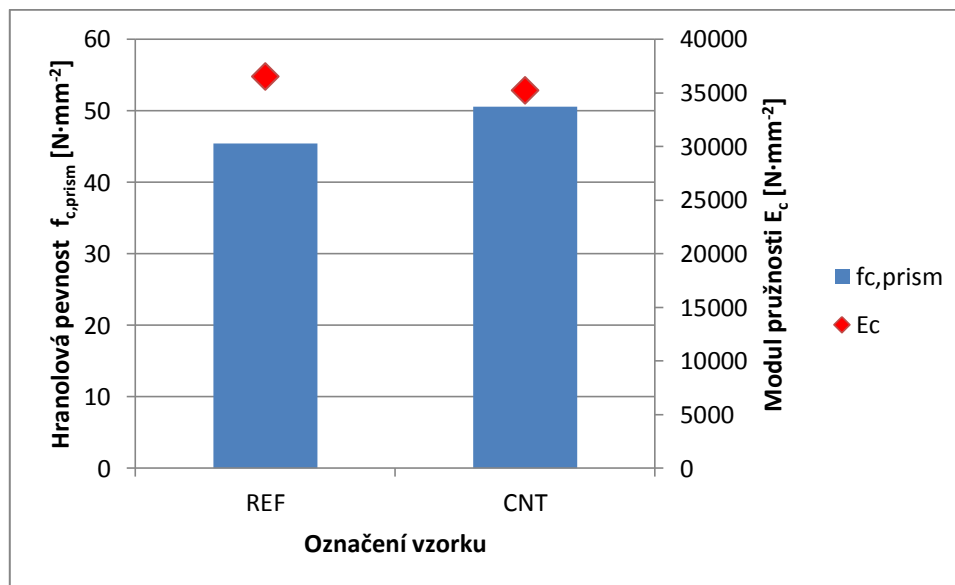
11.4 Stanovení statického modulu pružnosti v tlaku

Před zkoušením statického modulu pružnosti v tlaku bylo potřeba stanovit hranolovou pevnost $f_{c,prism}$. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v následující tabulce č. 19.

Vzorek	Hranolová pevnost $f_{c,prism}$ [N·mm ⁻²]	Statický modul pružnosti v tlaku E_c [N·mm ⁻²]	Nárůst/pokles E_c [%]
REF	45,4	36 500	-
CNT	50,6	35 250	- 3,4

Tabulka 19: Statický modul pružnosti v tlaku betonu.

Následující grafické vyhodnocení ukazuje vztah mezi hranolovou pevností $f_{c,prism}$ a statickým modulem pružnosti v tlaku E_c .



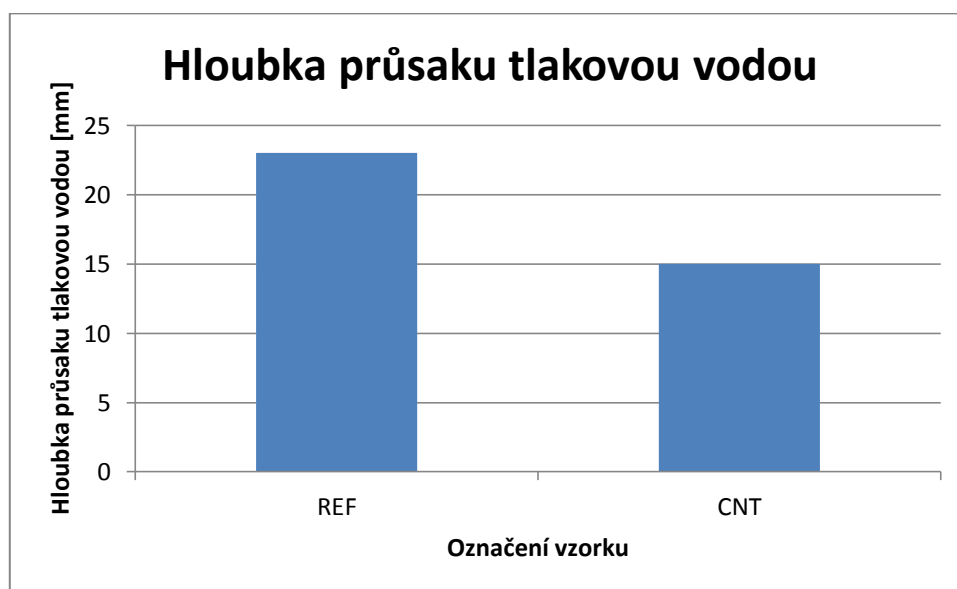
Graf 6: Závislost hranolové pevnosti a statického modulu pružnosti v tlaku betonu.

11.5 Hloubka průsaku tlakovou vodou

U betonů s přidavkem uhlíkových nanotrubiček by podle odborné literatury mělo dojít ke snížení propustnosti betonu. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v následující tabulce č. 20 a grafu č. 7.

Vzorek	Hloubka průsaku tlakovou vodou [mm]	Ø Hloubka průsaku tlakovou vodou [mm]	Změna hloubky průsaku tlakovou vodou [%]
REF 1	20	23	-
REF 2	25		
REF 3	24		
CNT 1	15	15	- 35
CNT 2	14		
CNT 3	16		

Tabulka 20: Hloubky průsaku tlakovou vodou betonů.



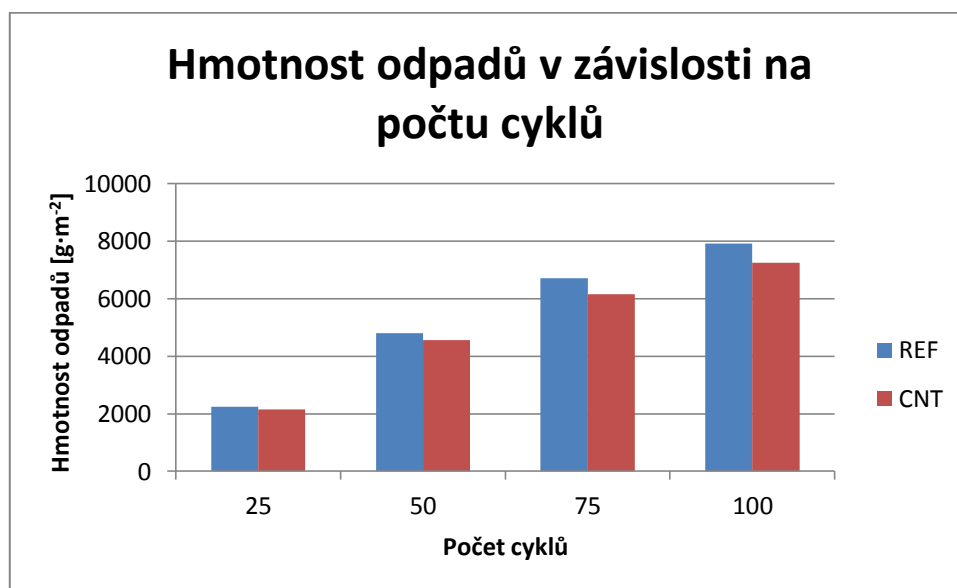
Graf 7: Hloubky průsaku tlakovou vodou betonů.

11.6 Stanovení odolnosti povrchu cementového betonu proti působení vody a chemických rozmrazovacích látek

Referenční vzorky i s přidavkem nanotrubiček byly vystaveny celkem 100 cyklům. Hmotnost odpadů po každém 25. cyklu je uvedena v tabulce č. 21 a následně graficky vyhodnocena v grafu č. 8.

Vzorek	Odpad ρ_a [$\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$]				Pokles odpadu [%]				Stupeň porušení
	25	50	75	100	25	50	75	100	
REF	2239	4796	6701	7919	-	-	-	-	Rozpadlý
CNT	2145	4557	6143	7249	- 4,2	- 5,0	- 8,4	- 8,5	Rozpadlý

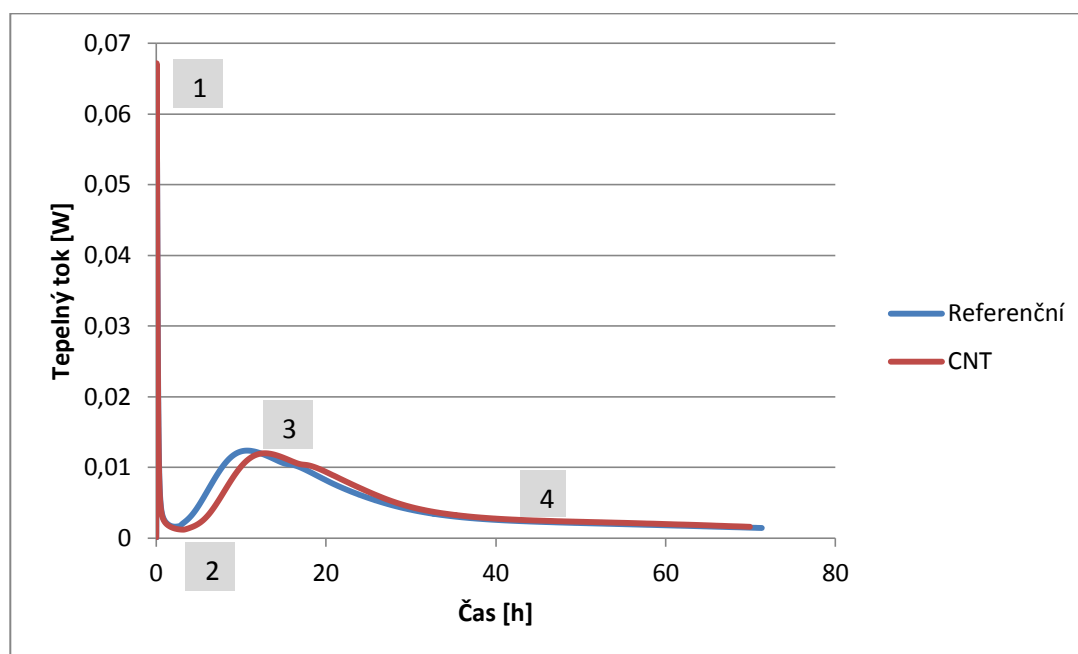
Tabulka 21: Množství odpadů po 25, 50, 75 a 100 cyklech.



Graf 8: Množství odpadů po 25, 50, 75 a 100 cyklech.

11.7 Studium hydratačních reakcí - kalorimetrie

Průběh hydratace zobrazují kalorimetrické křivky v grafu 9. Z jejich průběhu je možné identifikovat čtyři oblasti hydratace cementu. První oblast odpovídá předindukční fázi (1), následuje dormantní období (2), poté akcelerační fáze (3) a poslední oblast je stádium nízké hydratační rychlosti.



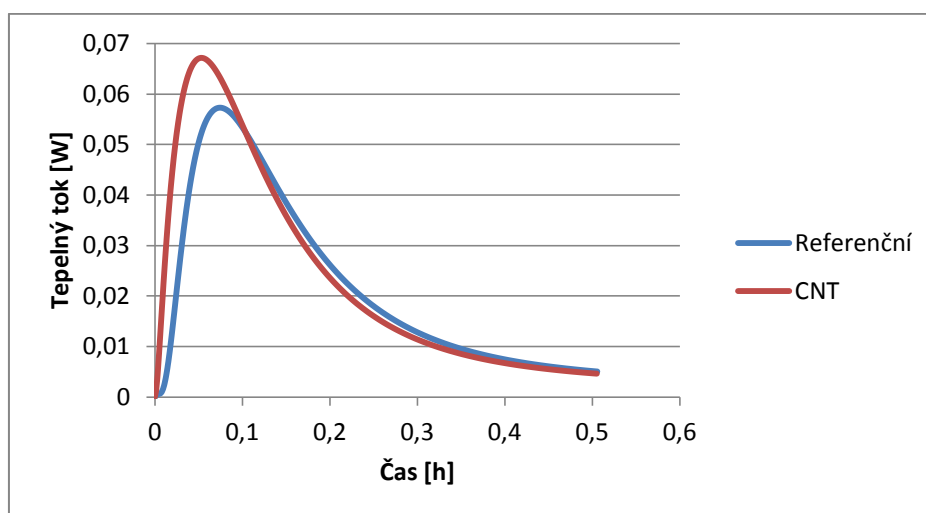
Graf 9: Průběh vývinu hydratačního tepla po dobu 72 hodin.

Předindukční fáze je charakteristická vysokou rychlostí uvolňování hydratačního tepla a trvá krátkou dobu. V grafu tuto oblast představuje výrazný pík na kalorimetrických křivkách, viz graf 10. Tento pík znázorňuje kontakt zrn cementu s vodou, přitom následuje bezprostřední hydratační reakce slínkového minerálu C_3A , za současného uvolňování hydratačního tepla. Tvorba ettringitu po chvíli tuto reakci pozastaví.

Výška prvního píku byla ovlivněna přítomností uhlíkových nanotrubiček. Vyšších hodnot dosáhl vzorek s přídavkem nanotrubiček. Maximální hodnotu tepelného toku dosáhl vzorek s nanotrubičkami po cca šesti minutách 66,3 mW, kdežto referenční vzorek dosáhl svého maxima 57,3 mW po necelých sedmi a půl minutách.

Vzorek	Čas [min]	Tepelný tok [W]	Nárůst tepelného toku [%]
Referenční	7,5	0,0573	-
CNT	6,2	0,0663	15,69

Tabulka 22: Maximální hodnoty tepelného toku v předindukční fázi hydratace cementových past.

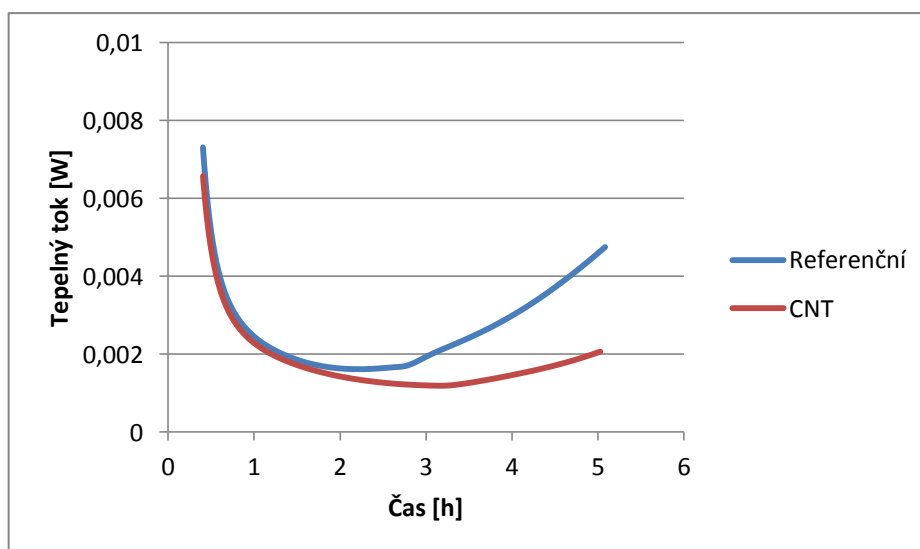


Graf 10: První vrchol kalorimetrických křivek.

Druhá oblast na kalorimetrických křivkách je tzv. „mrtvá doba“, též nazývaná jako dormantní (indukční) období, viz graf 11. V tomto období hydratace slínkových minerálů probíhá velmi pomalu, z tohoto důvodu je vývoj hydratačního tepla velice nízký. Přídavek nanotrubiček prodloužil hydratační fázi a přechod do akcelerační fáze byl pomalejší. Konec mrtvé doby zhruba nastal od počátku měření v těchto časech:

Vzorek	Konec mrtvé doby [min]
Referenční	135
CNT	191

Tabulka 23: Konec mrtvé doby hydratace cementových past.

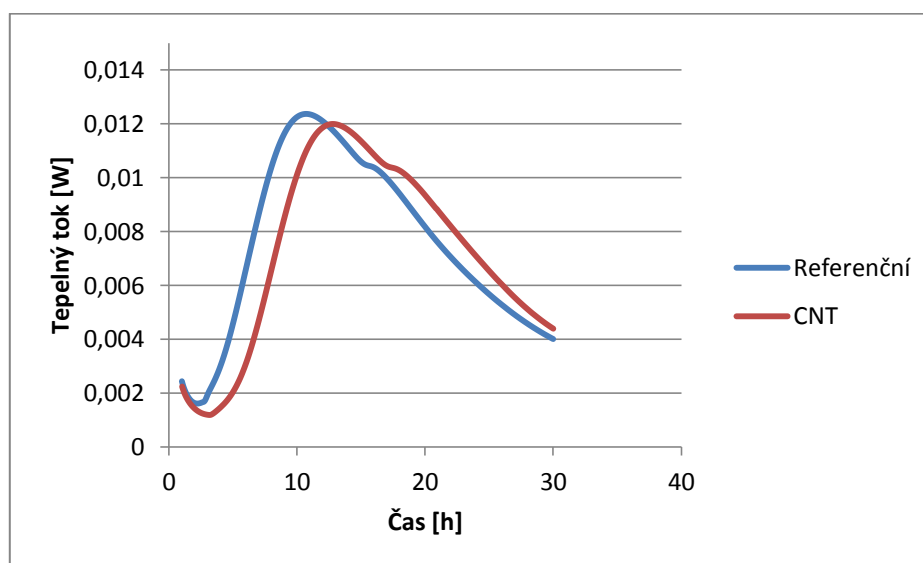


Graf 11: Dormantní fáze hydratace cementových past („mrtvá doba“).

Další fází hydratace cementu je fáze akcelerační, která je zobrazena v grafu 12. V této fázi dochází k hlavní hydratační C_3S a je charakteristická značným vývojem hydratačního tepla. Vrchol kalorimetrické křivky se přidavkem uhlíkových nanotrubiček do cementové pasty nepatrně snížil a hydratace se vlivem přidavku nanotrubiček zpomalila. Následující tabulka shrnuje parametry druhého píku hydratace cementových past.

Vzorek	Čas [h]	Tepelný tok [W]	Pokles tepelného toku [%]
Referenční	10,7	0,0123	-
CNT	12,8	0,0120	- 2,44

Tabulka 24: Parametry druhého vrcholu hydratace cementových past.



Graf 12: Akcelerační fáze hydratace cementových past.

Poslední měřená fáze hydratace je stádium nízké hydratační rychlosti. V této fázi ettringit postupně přechází na monosulfát, nastává hlavní fáze hydratace belitu β - C_2S a snižuje se vývin hydratačního tepla. V této fázi již nebyly patrné rozdíly mezi cementovými pastami.

12 Diskuze výsledků

Primárním cílem experimentální části diplomové práce bylo posouzení vlivu uhlíkových nanotrubiček na fyzikálně-mechanické vlastnosti a trvanlivost betonu.

V první fázi práce byly posuzovány dvě metody pro dispergaci uhlíkových nanotrubiček – pomocí ultrazvukové vany a ultrazvukové sondy. Suspenze s uhlíkovými nanotrubičkami byly následně zakomponovány do cementových malt nebo betonových směsí.

V druhé fázi byl zhodnocen vliv nanotrubiček na kinetiku hydratace cementu sledováním vývinu hydratačního tepla pomocí izotermického kalorimetru. Na zatvrdlých cementových maltách byly stanoveny pevnosti v tahu za ohybu a tlaku po 7, 14 a 28 dnech. Na betonech byly stanoveny pevnosti v tahu za ohybu a v tlaku. Dále byl stanoven statický modul pružnosti v tlaku. Rovněž byla stanovena hloubka průsaku tlakovou vodou a dále pak bylo provedeno stanovení odolnosti povrchu cementového betonu proti působení vody a chemických rozmrazovacích látek.

Pevnost v tahu za ohybu

Pevnost v tahu za ohybu trámečků z cementové malty s přidávkou uhlíkových nanotrubiček vzrostla ve všech případech a to až o necelá čtyři procenta oproti referenčním vzorkům. Tak příznivé výsledky ani nebyly očekávány. U přípravy suspenze pomocí ultrazvukové vany nebylo možné suspenzi chladit a tak se předpokládalo, že dojde k nesprávné dispergaci a k poškození nanotrubiček. Také se vycházelo ze špatných zkušeností s touto metodou, kdy nebyly dosaženy příznivé výsledky.

Těchto příznivých výsledků bylo pravděpodobně dosaženo tím, že suspenze byla dispergována poměrně krátkou dobu a teplota suspenze nedosáhla vysokých teplot, takže nedošlo k poškození uhlíkových nanotrubiček.

V posledních letech se řada výzkumů zabývala tím, zda mechanické vlastnosti nanotrubiček jsou závislé na změně teploty. Raravikar a kol. studovali teplotní závislost nanotrubiček Ramaovou spektroskopii a zjistili, že tepelná roztažnost uhlíkových nanotrubiček je závislá na teplotě od 300 do 800 K, tedy od 26,85 do 526,85 °C. Jiang a kol. dospěli k podobným výsledkům, a to, že koeficient tepelné roztažnosti nanotrubiček je nulový při nízkých teplotách a při pokojové teplotě. [46]

Z výše uvedeného vyplývá, že při vystavení uhlíkových nanotrubiček do 26,85 °C nedochází k jejich délkovým změnám. Takže nanotrubičky použité při experimentu, které byly vystaveny maximální teplotě 25,9 °C, nebyly při dispergaci ultrazvukovou vanou poškozeny.

Pevnost v tahu za ohybu u betonových trámů s přídavkem uhlíkových nanotrubiček vzrostla o necelých šest procent oproti referenčním vzorkům. Zlepšení mechanických vlastností dokazuje to, že došlo k správné aplikaci nanotrubiček do betonu a k vhodné dispergaci, tentokrát pomocí ultrazvukového kavitátoru.

Pevnost v tlaku

Hodnoty pevnosti v tlaku u trámečků vyrobených z cementové malty s přídavkem nanotrubiček jsou poněkud neprůkazné. U sedmidenních pevností došlo k mírnému poklesu o necelá dvě procenta oproti vzorkům referenčním. Pevnosti po 14 a 28 dnech měly shodný nárůst pevnosti o 6,6 % vzhledem k referenčním vzorkům.

Pokles sedmidenních pevností pravděpodobně není způsoben nesprávnou dispergací nanotrubiček. Při jejich nesprávné dispergaci by mohly vzniklé shluky nanočástic pevnost v tlaku snižovat vlivem vzniku lokálně oslabených míst. Tento nepříznivý vliv není v tomto případě předpokládán, protože všechny tři záměsi byly vyrobeny z jedné suspenze, takže by došlo k poklesu u všech vzorků. Zvýšení pevností u vzorků s nanotrubičkami je zapříčiněn tím, že nanotrubičky tvoří v cementové struktuře nanofiler, a tím dochází k zhutnění struktury cementového kamene. Dále by nanotrubičky měly na cementovou strukturu působit mechanicky, tedy jako výztuž, která strukturu vyztužuje.

Pětiprocentní nárůst relativní tahové pevnosti betonu s nanočásticemi ve stáří 28 dnů opět dokazuje, že dispergace pomocí ultrazvukového kavitátoru proběhla zdárně a že nanotrubičky plní svou funkci v betonu správně.

Statický modul pružnosti v tlaku

Přídavek uhlíkových nanotrubiček nezajistil zvýšení statického modulu pružnosti v tlaku. Modul pružnosti betonu s nanotrubičkami oproti tomu referenčnímu klesl o 1,25 GPa, tedy o 3,4 %. Takto nízký pokles je při stanovení statického modulu v tlaku zanedbatelný.

Výsledná hodnota modulu pružnosti betonu je ovlivněna řadou faktorů, které můžeme rozdělit do dvou základních skupin: faktory technologické a zkušební. Jelikož porovnávané vzorky pro stanovení modulu pružnosti měly stejný tvar i velikost, byly stejně staré a měřeny stejnou metodou, můžeme vyloučit, že výsledný modul pružnosti byl ovlivněn zkušebními faktory.

Mezi technologické faktory ovlivňující modul pružnosti patří složení betonu, technologie výroby a zpracování betonu. Při výrobě zkoušených betonů byla dodržena stejná technologie výroby i následné zpracování betonu. Zbývá tedy, že výsledný pokles modulu pružnosti betonu je způsoben jeho složením.

Mezi slabé články struktury betonu ovlivňující výsledné mechanické vlastnosti betonu patří tzv. tranzitní zóna – rozhraní mezi zrny kameniva a ztvrdlou cementovou pastou. Tranzitní zóna je tvořena hydratačními produkty na rozhraní mezi jednotlivými zrny kameniva a její vlastností závisí především na objemu a rozdělení velikosti pórů, druhu a množství hydratačních produktů. Rozdíly mezi strukturou tranzitní zóny a okolní cementovou pastou jsou důležitými faktory ovlivňující pevnostní a deformační charakteristiky. Porušení v rozhraní stádií začíná zárodkem trhliny, která se tvaruje a rozšiřuje na mikrotrhlinu a dochází tak k deformaci.

Hloubka průsaku tlakovou vodou

Při porovnání hodnot hloubky průsaku tlakovou vodou bylo zjištěno, že přidání nanotrubiček do betonu snížilo hloubku průsaku tlakovou vodou z 23 mm na 15 mm, tedy o 35 %. Hodnota maximální hloubky průsaku tlakovou vodou je spíše brána jako parametr trvanlivosti betonu v daném prostředí. Z výsledků po této zkoušce by referenční beton měl odolat prostředí XC3, XC4, XD1, XD2, XF1, XF2, XA1 a XA2. Beton s nanotrubičkami by měl být vhodný pro použití do prostředí XD3, XF3, XF4 a XA3.

Odolnost povrchu cementového betonu proti působení vody a chemických rozmrazovacích látek

Po stanovení odolnosti povrchu cementového betonu proti působení vody a chemických rozmrazovacích látek bylo množství odpadů enormní. Již po 25 cyklech dosahovaly referenční vzorky i s přidavkem nanotrubiček čtvrtého stupně porušení – vzorky silně narušené. Avšak při srovnání množství odpadů po 25 cyklech bylo zjištěno, že přidavek nanotrubiček do betonu snížil hmotnost odpadu o 4,2 %. Po 50 a více cyklech byly vzorky zařazeny do páté kategorie stupně porušení – vzorky rozpadlé. Po 100 cyklech hmotnost odpadů přesahovala hranici $7000 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$. Nicméně je důležité podotknout, že přidavek nanotrubiček do betonu snížil hmotnost odpadu po 100 cyklech o 8,5 % oproti referenčnímu vzorku.

Jednou z příčin, proč měly vzorky tak značné množství odpadu může být to, že nebyla dávkována provzdušňovací přísada. Tedy neobsahoval dostatečné množství mikroskopického

vzduchu – póry o velikosti 100 – 300 μm vznikající při použití provzdušňovacích přísad. Obsah účinných mikropórů A_{300} by měl být alespoň 1,5 %. Eventuálně nebyly správně rozmístěny póry, tzn. nebyl dodržen tzv. spacing faktor, který nemá být větší jak 200 μm .

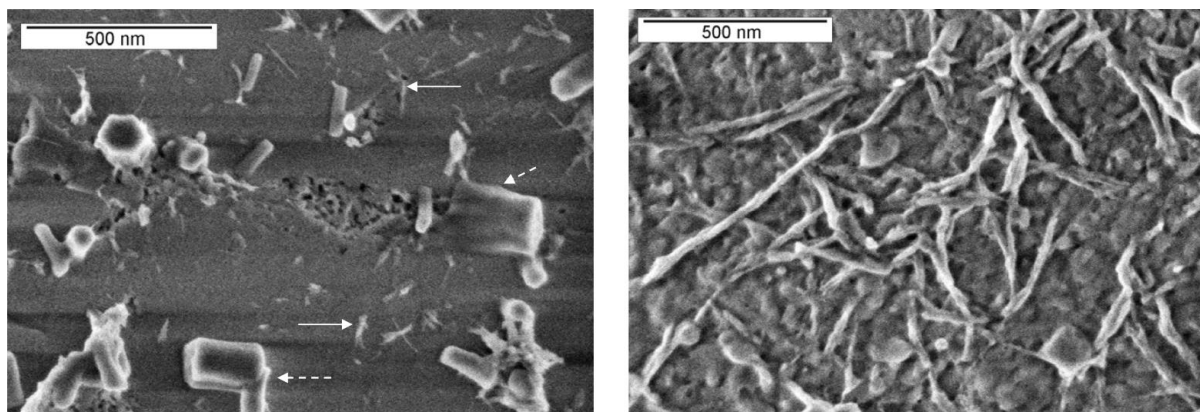
Kalorimetrie

Průběh kalorimetrických křivek odhalil, že přidavek uhlíkových nanotrubiček do cementové pasty má vliv na její hydrataci. Přídavek nanotrubiček zvýšil vývin hydratačního tepla prvního maxima o 15,7 %, ale prodloužila se mrtvá doba hydratace o necelou hodinu. Druhý vrchol kalorimetrických křivek byl po přidání nanotrubiček dosažen později a zároveň snížen. Porovnáním tepelných toků druhého vrcholu kalorimetrických křivek bylo zjištěno, že rozdíly mezi testovanými vzorky nebyly tak výrazné. Ve druhém vrcholu byl tepelný tok snížen o 2,44 % a zpomalen o dvě hodiny. Z uvedených hodnot vyplývá, že přidavek uhlíkových nanotrubiček k cementu má vliv na jeho hydrataci od kontaktu s vodou a tento rozdíl se srovná až ve čtvrté fázi hydratace ve stádiu pomalé hydratační rychlosti.

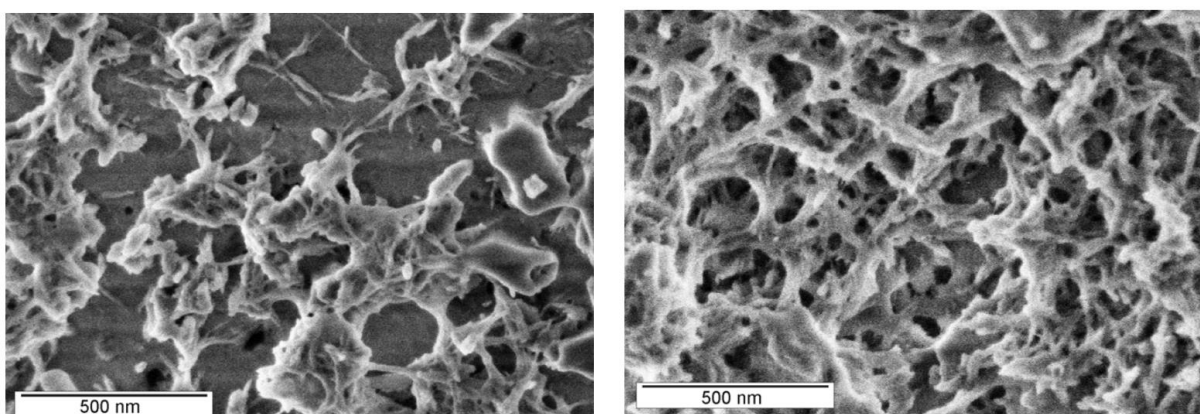
J. M. Makar a G. W. Chan měřili průběh hydratace cementu s přídavkem 1 % nanotrubiček z hmotnosti cementu. Z kalorimetrických křivek došli k rozdílným závěrům, které byly patrně zapříčiněny větší dávkou nanotrubiček. Přídavek uhlíkových nanotrubiček urychlil průběh první fáze hydratace, zkrátil mrtvou dobu hydratace a v druhém píku vzorek dosáhl svého vrcholu rychleji a měl vyšší hydratační teplo. Po 24 hodinách měl vzorek nižší hydratační teplo než vzorek referenční. [47]

Měřením koncentrace vápenatých iontů dále zjistili, že cement s přídavkem nanotrubiček měl během prvních 24 hodin hydratace, oproti referenčnímu vzorku, zvýšenou tvorbu hydroxidu vápenatého, který zvyšuje hydratační teplo. [47]

Rovněž pomocí elektronového mikroskopu sledovali průběh hydratace. SEM snímky ukázaly, že hydratační produkty přednostně vznikají na nanotrubičkách. Tím zpomalují tvorbu hydratačních produktů na povrchu cementových zrn a dochází tak k intenzivnějšímu rozpouštění a tvorbě krystalů, a tím k zrychlení hydratace. Po 24 hodinách hydratace byly včetně klasických známek zpevnování struktury viditelné také propojené hydratační produkty pomocí svazků nanotrubiček. Tímto mechanismem uhlíkové nanotrubičky vyztužují strukturu cementu. [47]



Obrázek 33: Srovnání hydratace cementu bez (vlevo) a s nanotrubičkami (vpravo) po 135 minutách. Na obrázku vlevo bílé plné šipky ukazují na ranou tvorbu C-S-H produktů a přerušované šipky ukazují na tvorbu C_3A . Na obrázku vlevo lze vidět vrstvu C-S-H na nanotrubičkách. [47]



Obrázek 34: Srovnání hydratace cementu bez (vlevo) a s nanotrubičkami (vpravo) po 240 minutách. [47]

13 Závěr

Diplomová práce byla věnována výzkumu zlepšování vlastností cementových kompozitních materiálů pomocí nanotechnologie. Pro toto zlepšování se už v předchozích výzkumech osvědčily především uhlíkové nanotrubičky. Úvodní kapitola se proto věnovala základům nanotechnologie jako vědy a nanotechnologii betonu. V další kapitole byla pozornost věnována uhlíkovým nanotrubičkám, protože jejich druh, struktura a způsob výroby ovlivňuje jejich výsledné vlastnosti. Pro jejich vhodnou aplikaci a plné využití jejich potenciálu je nutné provést jejich dispergaci. Metody dispergace byly popsány v jedné z kapitol a zvláštní pozornost byla věnována parametrům ultrazvukové dispergace a jejich vlivu na vlastnosti uhlíkových nanotrubiček. V závěru teoretické části byly popsány vlastnosti materiálů s nanotrubičkami jako příměsí.

Cílem experimentální části práce bylo ověření vlivu uhlíkových nanotrubiček na cementové kompozity. Dispergace uhlíkových nanotrubiček probíhala dvěma metodami. V prvním případě byly uhlíkové nanotrubičky dispergovány pomocí ultrazvukové vany, v tom druhém proběhla dispergace pomocí ultrazvukového kavitátoru s titanovou sondou. Po zakomponování dispergovaných suspenzí do cementové matrice byl ověřen vliv uhlíkových nanotrubiček na výsledné vlastnosti kompozitu.

Suspenze dispergované pomocí ultrazvukové vany byly zakomponovány do cementové malty, z které byla vyrobena tělesa o rozměrech $40 \times 40 \times 160$ mm. Na tělesech byla stanovena pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku po 7, 14 a 28 dnech. Při dispergaci nedošlo k očekávanému přehřátí suspenze a tím pádem nedošlo ani k poškození uhlíkových nanotrubiček. Výsledné pevnosti cementových malt s uhlíkovými nanotrubičkami dopadly nad očekávání dobře.

Suspenze dispergované pomocí ultrazvukového kavitátoru byly zakomponovány do betonové směsi, ze které byly vyrobeny krychle o délce hrany 150 mm a kvádry o rozměrech $100 \times 100 \times 400$ mm. Na tělesech byl ověřen vliv uhlíkových nanotrubiček na výsledné vlastnosti betonu pomocí stanovení pevnosti v tahu za ohybu, pevnosti v tlaku, statického modulu pružnosti v tlaku. Byla stanovena hloubka průsaku tlakovou vodou a dále pak bylo provedeno stanovení odolnosti povrchu cementového betonu proti působení vody a chemických rozmrazovacích látek.

Při vhodné dispergaci a správném zakomponování uhlíkových nanotrubiček do betonu dojde jejich prostřednictvím k zhuštění mikrostruktury betonu a také by nanotrubičky měly působit jako výztuž, která cementovou strukturu vyztužuje. To se projeví tím, že dojde k nárůstu především tahové, ale i tlakové pevnosti, jak k tomu došlo v případě tohoto experimentu. Zhutnění mikrostruktury betonu se projevilo i na hodnotách při stanovení hloubky průsaku tlakovou vodou, kdy došlo k 35% snížení této hloubky.

Ke zhuštění mikrostruktury betonu dochází při hydrataci cementu, kdy hydratační produkty přednostně vznikají na nanotrubičkách. Tím dochází ke zpomalení tvorby hydratačních produktů na povrchu cementových zrn a dochází tak k intenzivnějšímu rozpouštění a tvorbě krystalů, a tím k zrychlení hydratace. Vliv uhlíkových nanotrubiček na hydrataci cementu byl potvrzen při studiu hydratačních reakcí pomocí kalorimetrie.

Posouzení vlivu uhlíkových nanotrubiček na trvanlivost betonu bylo nejednoznačné. Hodnoty po stanovení odolnosti povrchu cementového betonu proti působení vody a chemických rozmrazovacích látek jsou poněkud neprůkazné. Uhlíkové nanotrubičky v betonu snížily množství odpadů po všech cyklech průměrně o 6,5 %, ale referenční vzorek i vzorek s uhlíkovými nanotrubičkami byly již po 50 cyklech rozpadlé.

Experimentální část práce potvrdila, že použitý surfaktant (superplastifikační přísada EthacrylTM HF), je vhodný pro dispergaci uhlíkových nanotrubiček. Jako vhodná metoda pro mechanickou dispergaci uhlíkových nanotrubiček se osvědčila jak ultrazvuková vana, tak i ultrazvukový kavitátor s titanovou sondou. Použitá dávka uhlíkových nanotrubiček (0,005 % z m_c) pro betony se také osvědčila.

Další výzkum by mohl být zaměřen na potvrzení kvality suspenze dispergované pomocí ultrazvukové vany pomocí ověření vlivu na výsledné vlastnosti betonu. A pro potvrzení vlivu uhlíkových nanotrubiček na trvanlivost betonu, navrhuji ověřit jejich vliv na trvanlivost betonu s recepturou, která bude obsahovat provzdušňující přísadu.

14 Použitá literatura

- [1] Data 2015, 2016. In : *Svcement.cz* [online], Praha. 2016. [Accessed 12 September 2016]. Retrieved from: http://www.svcement.cz/includes/dokumenty/pdf/data_2015.pdf
- [2] Oxid uhličitý, 2001-. In : Wikipedia: the free encyclopedia [online], San Francisco (CA) : Wikimedia Foundation. 2001-. [Accessed 12 September 2016]. Retrieved from: https://cs.wikipedia.org/wiki/Oxid_uhli%C4%8Dit%C3%BD#Vliv_oxidu_uhli.C4.8Dit.C3.A9ho_na_glob.C3.A1ln.C3.AD_oteplov.C3.A1n.C3.AD
- [3] RAKI, Laila, BEAUDOIN, James, ALIZADEH, Rouhollah, MAKAR, Jon and SATO, Taijiro, 3AD, Cement and Concrete Nanoscience and Nanotechnology. *Materials* [online]. 3AD. Vol. 2010, no. 2p. 918-942. [Accessed 12 September 2016]. DOI 10.3390/ma3020918. Retrieved from: <http://www.mdpi.com/1996-1944/3/2/918/htm>
- [4] HÁJEK, Petr, 2007, Význam betonu a betonových konstrukcí z hlediska kritérií udržitelné výstavby. In : *Casopisstavitelstvi.cz* [online]. Brno : EXPO DATA spol. s r.o. 2007. [Accessed 12 September 2016]. Retrieved from: http://www.casopisstavbnictvi.cz/vyznam-betonu-a-betonovych-konstrukci-z-hlediska-kriterii-udrzitelne-vystavby_N467
- [5] HISTORIE MODERNÍCH TECHNOLOGIÍ, 2007. In : [Http://nanotechnologie.vsb.cz/](http://nanotechnologie.vsb.cz/) [online], Ostrava : VŠB TU Ostrava. 2007. [Accessed 12 September 2016]. Retrieved from: http://nanotechnologie.vsb.cz/Historie/nano_historie.pdf
- [6] SANCHEZ, Florence, 2010, Nanotechnology in concrete – A review. *Construction and Building Materials* [online]. 2010. Vol. 24, no. 11p. 2060–2071. [Accessed 12 September 2016]. DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.03.014>. Retrieved from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061810001625>
- [7] Beton: Hydratace cementového betonu, In : *Vsb.cz* [online], Ostrava. [Accessed 12 September 2016]. Retrieved from: http://homel.vsb.cz/~khe0007/Predmety/Stavebni%20hmoty/Prednaska_c.6.pdf

- [8] BALAGURU, Perumalsamy and CHONG, Ken, 2006, NANOTECHNOLOGY AND CONCRETE: RESEARCH OPPORTUNITIES. Proceedings of ACI Session on “Nanotechnology of Concrete: Recent Developments and Future Perspectives” [online]. 2006. [Accessed 12 September 2016]. Retrieved from: <http://s3.amazonaws.com/academia.edu.documents/39948903/2-Balaguru-A-F.pdf?AWSAccessKeyId=AKIAJ56TQJRTWSMTNPEA&Expires=1473686788&Signature=N7t0FfWBHy8RVOyyX5%2By%2F4KfMQs%3D&response-content-disposition=inline%3B%20filename%3D2-Balaguru-A-F.pdf>
- [9] YE, Hailong, 2015, Creep Mechanisms of Calcium–Silicate–Hydrate: An Overview of Recent Advances and Challenges. International Journal of Concrete Structures and Materials [online]. 2015. Vol. 9, no. 4p. 453-462. [Accessed 12 September 2016]. DOI 10.1007/s40069-015-0114-7. Retrieved from: <http://link.springer.com/10.1007/s40069-015-0114-7>
- [10] Uhlík, 2001-. In : Wikipedia: the free encyclopedia [online], San Francisco (CA) : Wikimedia Foundation. 2001-. [Accessed 12 September 2016]. Retrieved from: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Uhl%C3%ADk>
- [11] Fullerene, 2001-. In : Wikipedia: the free encyclopedia [online], San Francisco (CA) : Wikimedia Foundation. 2001-. [Accessed 12 September 2016]. Retrieved from: https://en.wikipedia.org/wiki/Fullerene#Types_of_fullerene
- [12] DELGADO, Juan Luis, HERRANZ, MaÁngeles and MARTÍN, Nazario, 2008, The nano-forms of carbon. Journal of Materials Chemistry [online]. 2008. Vol. 18, no. 13p. 1417-. [Accessed 12 September 2016]. DOI 10.1039/b717218d. Retrieved from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b717218d>
- [13] Vilnius University Institute of Theoretical Physics and Astronomy, Vilnius University Institute of Theoretical Physics and Astronomy [online], [Accessed 12 September 2016]. Retrieved from: <http://www.itpa.lt/~tamulis/Image4.gif>

- [14] Fullereny: Nanomateriály na bázi uhlíku, In : Katedra fyziky, Přírodovědecká fakulta, Univerzita J. E. Purkyně, Ústí nad Labem [online], Ústí nad Labem. [Accessed 12 September 2016]. Retrieved from:
<http://physics.ujep.cz/~msvec/nanomaterialy/Fullereny.pdf>
- [15] SIDDIQUE, Rafat and MEHTA, Ankur, 2014, Effect of carbon nanotubes on properties of cement mortars. Construction and Building Materials [online]. 2014. Vol. 50, p. 116–129. [Accessed 14 September 2016]. DOI
<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.09.019>. Retrieved from:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061813008593>
- [16] AMAR, Reda A.A. and AL-WARTHAN, Abdulrahman, 2012, Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation. Arabian Journal of Chemistry [online]. 2012. Vol. 5, no. 1p. 1–23. [Accessed 14 September 2016]. Retrieved from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535210001747>
- [17] TAN, Julia M., ARULSELVAN, Palanisamy, FAKURAZI, Sharida, ITHNIN, Hairuszah and HUSSEIN, Mohd Zobir, 2014, A Review on Characterizations and Biocompatibility of Functionalized Carbon Nanotubes in Drug Delivery Design. Journal of Nanomaterials [online]. 2014. P. 20. [Accessed 14 September 2016]. DOI 917024. Retrieved from: <https://www.hindawi.com/journals/jnm/2014/917024/>
- [18] KATSURA, Natasha, MATEYCIK, Fran and WAGNER, DJ, 2006, NANOTUBES AND THEIR IMPLICATIONS FOR COMPUTING: Introducing . . . The Carbon Nanotube. In : Rpi.edu [online]. NY USA : Doris Jeanne Wagner and Rensselaer Polytechnic Institute. 2006. [Accessed 14 September 2016]. Retrieved from:
<http://www.rpi.edu/dept/phys/ScIT/FutureTechnologies/nano/nanotubes.html>
- [19] Carbon Nanotubes and Other Carbon Materials Part 1 (Nanotechnology), In : What-when-how [online], [Accessed 14 September 2016]. Retrieved from: <http://what-when-how.com/nanoscience-and-nanotechnology/carbon-nanotubes-and-other-carbon-materials-part-1-nanotechnology/>

- [20] CHOUDHARY, Veena and GUPT, Anju, 2011, Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites. Carbon Nanotubes - Polymer Nanocomposites [online]. 17 August 2011. [Accessed 14 September 2016]. DOI 10.5772/18423. Retrieved from: <http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-polymer-nanocomposites/polymer-carbon-nanotube-nanocomposites>
- [21] DASSIOS, Konstantinos G., Panagiota ALAFOGIANNI, Stelios K. ANTIOHOS, Christos LEPTOKARIDIS, Nektaria-Marianthi BARKOULA and Theodore E. MATIKAS. 2015. Optimization of Sonication Parameters for Homogeneous Surfactant-Assisted Dispersion of Multiwalled Carbon Nanotubes in Aqueous Solutions. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. **119**(13), 7506-7516. Available at: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcc.5b01349>
- [22] PEIGNEY, A., Ch. LAURENT, E. FLAHAUT, R.R. BACSA and A. ROUSSET. 2001. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. *Carbon* [online]. **39**(4), 507-514. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000862230000155X>
- [23] VAISMAN, Linda, H. Daniel WAGNER and Gad MAROM. 2006. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. *Advances in Colloid and Interface Science* [online]. **128-130**, 37-46. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0001868606002065>
- [24] KOVAŘÍK, Michal. 2015. *Dispergace v technologii výroby čisticových nanokompozitů*. Praha. Diplomová práce. ČVUT, Fakulta strojní, ústav procesní techniky.
- [25] Měření příkonu míchadla při míchání suspenzí. In: *Ústav procesní a zpracovatelské techniky* [online]. Praha: České vysoké učení technické v Praze Fakulta strojní. Available at: http://www1.fs.cvut.cz/cz/u218/pedagog/predmety/4rocnik/zks/powersus/i_suspow.htm

- [26] DASSIOS, Konstantinos G., Panagiota ALAFOGIANNI, Stelios K. ANTIOHOS, Christos LEPTOKARIDIS, Nektaria-Marianthi BARKOULA and Theodore E. MATIKAS. 2015. Optimization of Sonication Parameters for Homogeneous Surfactant-Assisted Dispersion of Multiwalled Carbon Nanotubes in Aqueous Solutions. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. **119**(13), 7506-7516. Available at: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcc.5b01349>
- [27] LUCAS, Antoine, Cécile ZAKRI, Maryse MAUGEY, Matteo PASQUALI, Paul VANDER SCHOOT a Philippe POULIN. Kinetics of Nanotube and Microfiber Scission under Sonication. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2009, **113**(48), 20599-20605 [cit. 2017-01-06]. DOI: 10.1021/jp906296y. ISSN 1932-7447. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp906296y>
- [28] SIDDIQUE, Rafat a Ankur MEHTA. Effect of carbon nanotubes on properties of cement mortars. *Construction and Building Materials* [online]. India, 2014, **1**(50), 116–129 [cit. 2017-01-04]. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.09.019>. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061813008593>
- [29] POPOV, Valentin N. Carbon nanotubes: properties and application. *Materials Science and Engineering: R: Reports* [online]. 2004, **3**(43), 61–102 [cit. 2017-01-04]. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mser.2003.10.001>. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X03001268>
- [30] SAAFI, Mohamed, Kelly ANDREW, Pik Leung TANG, David MCGHON, Steven TAYLOR, Mahubur RAHMAN, Shangtong YANG a Xiangming ZHOU. Multifunctional properties of carbon nanotube/fly ash geopolymeric nanocomposites. *Construction and Building Materials* [online]. 2013, **49**(1), 46-55 [cit. 2017-01-04]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2013.08.007. ISSN 09500618. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S095006181300737X>

- [31] NOCHAIYA, Thanongsak a Arnon CHAIPANICH. Behavior of multi-walled carbon nanotubes on the porosity and microstructure of cement-based materials. *Applied Surface Science* [online]. 2011, **257**(6), 1941-1945 [cit. 2017-01-04]. DOI: 10.1016/j.apsusc.2010.09.030. ISSN 01694332. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433210012626>
- [32] CHAIPANICH, Arnon, Thanongsak NOCHAIYA, Watcharapong WONGKEO a Pincha TORKITTIKUL. Compressive strength and microstructure of carbon nanotubes–fly ash cement composites. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2010, **527**(4-5), 1063-1067 [cit. 2017-01-04]. DOI: 10.1016/j.msea.2009.09.039. ISSN 09215093. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509309010880>
- [33] MORSY, M.S., S.H. ALSAYED a M. AQEL. Hybrid effect of carbon nanotube and nano-clay on physico-mechanical properties of cement mortar. *Construction and Building Materials* [online]. 2011, **25**(1), 145-149 [cit. 2017-01-04]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2010.06.046. ISSN 09500618. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061810002953>
- [34] THOSTENSON, Erik T, Zhifeng REN a Tsu-Wei CHOU. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Composites Science and Technology* [online]. 2001, **61**(13), 1899-1912 [cit. 2017-01-04]. DOI: 10.1016/S0266-3538(01)00094-X. ISSN 02663538. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S026635380100094X>
- [35] MA, R. Z., J. WU, B. Q. WEI, J. LIANG a D. H. WU. Processing and properties of carbon nanotubes–nano-SiC ceramic. *Journal of Materials Science* [online]. 1998, **33**(21), 5243-5246 [cit. 2017-01-04]. DOI: 10.1023/A:1004492106337. ISSN 00222461. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1023/A:1004492106337>
- [36] BALÁZSI, Cs., Z. KÓNYA, F. WÉBER, L.P. BIRÓ a P. ARATÓ. Preparation and characterization of carbon nanotube reinforced silicon nitride composites. *Materials Science and Engineering: C* [online]. 2003, **23**(6-8), 1133-1137 [cit. 2017-01-04]. DOI: 10.1016/j.msec.2003.09.085. ISSN 09284931. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0928493103001711>

- [37] THOSTENSON, Erik T, Zhifeng REN a Tsu-Wei CHOU. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Composites Science and Technology* [online]. 2001, **61**(13), 1899-1912 [cit. 2017-01-04]. DOI: 10.1016/S0266-3538(01)00094-X. ISSN 02663538. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S026635380100094X>
- [38] LI, Geng Ying, Pei Ming WANG a Xiaohua ZHAO. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes. *Carbon* [online]. 2005, **43**(6), 1239-1245 [cit. 2017-01-04]. DOI: 10.1016/j.carbon.2004.12.017. ISSN 00086223. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622305000199>
- [39] ČSN EN 12350-2 Zkoušení čerstvého betonu - Část 2: Zkouška sednutím. Praha: ÚNMZ, 2009.
- [40] ČSN EN 196-1 Metody zkoušení cementu - Část 1: Stanovení pevnosti. Praha: ÚNMZ, 2016.
- [41] ČSN EN 12390-5 Zkoušení ztvrdlého betonu – Část 5: Pevnost v tahu ohybem zkušebních těles. Praha: ÚNMZ, 2009.
- [42] ČSN ISO 1920-10 Zkoušení betonu - Část 10: Stanovení statického modulu pružnosti v tlaku. Praha: ÚNMZ, 2016.
- [43] BLAŽEK, M. Vliv počátečních podmínek na modul pružnosti mostního betonu. Brno : VUT 2012. Bakalářská práce. VUT v Brně, Fakulta stavební. 58 s.
- [44] ČSN EN 12390-8 Zkoušení ztvrdlého betonu - Část 8: Hloubka průsaku tlakovou vodou. Praha: ÚNMZ, 2009.
- [45] ČSN 73 1326 Stanovení odolnosti povrchu cementového betonu proti působení vody a chemických rozmrazovacích látek. Praha: ÚNMZ, 1985.

- [46] ZHANGA, Y.Q., X. LIU a J.H. ZHAOB. Influence of temperature change on column buckling of multiwalled carbon nanotubes. *Physics Letters A* [online]. China, 2008, **10**(372), 1676–1681 [cit. 2017-01-02]. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physleta.2007.10.033>. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0375960107014855>
- [47] MAKAR, Jonathan M. a Gordon W. CHAN. Growth of Cement Hydration Products on Single-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2009, **92**(6), 1303-1310 [cit. 2017-01-02]. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2009.03055.x. ISSN 00027820. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1551-2916.2009.03055.x>

15 Seznam použitých zkratek a symbolů

CO ₂	oxid uhličitý
LCA	posuzování životního cyklu (z angl. Life Cycle Assessment)
C ₃ A	trikalcium aluminát
C ₃ S	trikalcium silikát (alit)
β -C ₂ S	dikalcium silikát (belit)
C-S-H	kalcium hydrosilikát
Ca(OH) ₂	hydroxid vápenatý (portlandit)
CNT	uhlíkové nanotrubičky (z angl. carbon nanotubes)
SWNT	jednotěnné uhlíkové nanotrubičky (z angl. single-walled carbon nanotubes)
MWNT	vícetěnné uhlíkové nanotrubičky (z angl. multi-walled carbon nanotubes)
CVD	chemická depozice (z angl. chemical vapor deposition)
PDI	index polydisperzity (z angl. polydispersity index)
SEM	rastrovací elektronový mikroskop (z angl. scanning electron microscope)
TEM	transmisní elektronový mikroskop
Si ₃ N ₄	nitrid křemičitý
CHRL	chemické rozmrazovací látky
NaCl	chlorid sodný
CEM	cement
m _c	hmotnost cementu

16 Seznam příloh

16.1 Seznam obrázků

Obrázek 1: Schéma dvou přístupů na nanotechnologii [6]	13
Obrázek 2: Hydratace cementového zrna v nanoměřítku	15
Obrázek 3: Nanostruktura C-S-H gelu (a) podle Powers a Brownvard, (b) podle Feldman a Sereda.[9]	16
Obrázek 4: Jenningsův koloidní model [9]	16
Obrázek 5: Modifikace uhlíku: 1) Diamant 2) Grafit 3) Fulleren 4) Nano - cibule 5) Amorfni uhlík 6) Uhlíková nanotrubička 7) Dimer [12] [13] [14]	17
Obrázek 6: Svinutí listu grafenu do jedностěnné uhlíkové nanotrubičky [16].....	18
Obrázek 7: Druhy uhlíkových nanotrubiček, jedno- a víceštěnná uhlíková nanotrubička [17]18	
Obrázek 8: Druhy víceštěnných uhlíkových nanotrubiček [18].....	19
Obrázek 9: Druhy chiralitty nanotrubiček [16]	19
Obrázek 10: Strukturní modely nanotrubiček dle jejich chiralitty a znázornění molekul fullerenů na jejich koncích [19].....	20
Obrázek 11: Mechanismy vzniku uhlíkových nanotrubiček [16]	20
Obrázek 12: Schéma výroby uhlíkových nanotrubiček obloukovým výbojem [20].....	21
Obrázek 13: Schéma výroby uhlíkových nanotrubiček laserovou ablací [20].....	21
Obrázek 14: Schéma výroby uhlíkových nanotrubiček chemickou depozicí [20].....	22
Obrázek 15: Typy rychloběžných míchadel [25]	25
Obrázek 16: Graf závislosti dispergační energie a velikosti amplitudy na hloubce ponoření sondy ultrazvukového kavitátoru při dispergaci suspenze CNT [26]	27
Obrázek 17: Tvary nanotrubiček v suspenzích. (a) Vysoce aglomerované CNT po 1 minutě ultrasonikace, (b) Rozdispergované CNT po 60 minutách ultrasonikace, (c) Zobrazení typických druhů CNT vyskytujících se v suspenzi (b), (d – g) Simulace možných tvarů CNT o délce 10 μm , (d) CNT ve tvaru S, (e) CNT ve tvaru háčku, (f) CNT ve tvaru kruhu, (g) dokonale rovná CNT. [26]	28
Obrázek 18: Grafy zobrazující množství a velikost aglomerátů v rozdispergované suspenzi v závislosti na délce trvání ultrasonikace. [26]	29
Obrázek 19: Graf znázorňující závislost množství a velikosti aglomerátu na koncentraci surfaktantu v dispergované suspenzi. [26]	31

Obrázek 20: Schématické znázornění nanotrubičky v blízkosti kolapsu kavitační bublinky. [27]	32
Obrázek 21: Mechanismus přemostování trhlin pomocí uhlíkových nanotrubiček. [30]	34
Obrázek 22: SEM snímky mikrostruktury cementové matrice s přidavkem 1% CNT z m _c po 28 dnech zrání. (a) zvětšení 2000× (b) zvětšení 10 000×. [31].....	35
Obrázek 23: SEM snímky cementového kompozitu s přidavkem uhlíkových nanotrubiček a popílku,.....	35
Obrázek 24: SEM snímky, (a) zapletené uhlíkové nanotrubičky, (b) rozdispergované CNT v práškové směsi polyethylenglykolu, (c) slinutý referenční vzorek, (d) slinutý referenční vzorek s CNT. [36].....	37
Obrázek 25: SEM snímky, (a) neporušená uhlíková nanotrubička,(b) uhlíkové nanotrubičky pokryté krystaly β-Si ₃ N ₄ , (c) porušený povrch uhlíkové nanotrubičky. [36].....	38
Obrázek 26: Mechanismus nanotrubiček při lomu kompozitu. [37].....	39
Obrázek 27: Ultrazvuková vana (vpravo), teploměr na beton (vlevo).	47
Obrázek 28: Ultrazvukový homogemizátor Bandelin Sonopuls HD 3200.	47
Obrázek 29: Detail suspenze před (vlevo) a při (vpravo) homogenizaci na magnetickém míchadle.	48
Obrázek 30: Detail suspenze před (vlevo) a po (vpravo) po ultrasonikaci.	49
Obrázek 31: Rozměry Abramsova kužele a způsob měření sednutí	51
Obrázek 32: Schéma zatěžování zkušebního tělesa při měření statického modulu pružnosti betonu v tlaku.[43]	54
Obrázek 33: Srovnání hydratace cementu bez (vlevo) a s nanotrubičkami (vpravo) po 135 minutách. Na obrázku vlevo bílé plné šipky ukazují na ranou tvorbu C-S-H produktů a přerušované šipky ukazují na tvorbu C ₃ A. Na obrázku vlevo lze vidět vrstvu C-S-H na nanotrubičkách. [47].....	71
Obrázek 34: Srovnání hydratace cementu bez (vlevo) a s nanotrubičkami (vpravo) po 240 minutách. [47]	71

16.2 Seznam tabulek

Tabulka 1: Srovnání výrobních metod uhlíkových nanotrubiček [16].....	22
Tabulka 2: Vybrané vlastnosti použitých uhlíkových nanotrubiček	41

Tabulka 3: Vybrané vlastnosti použitého portlandského cementu CEM I 42,5 R, Českomoravský cement, a. s., závod Mokrý	41
Tabulka 4: Použité kamenivo pro výrobu betonu	42
Tabulka 5: Vybrané vlastnosti superplastifikační přísady Coatex Ethacryl TM HF	42
Tabulka 6: Složení cementových malt	45
Tabulka 7: Složení betonu	45
Tabulka 8: Složení suspenze při dispergaci pomocí ultrazvukové vany	46
Tabulka 9: Naměřené teploty při dispergaci pomocí ultrazvukové vany	46
Tabulka 10: Složení suspenze při dispergaci pomocí ultrazvukového kavitátoru	48
Tabulka 11: Klasifikace betonové směsi podle sednutí kužele [38]	51
Tabulka 12: Maximální průsak tlakovou vodou při zkoušce dle ČSN EN 12390-8	55
Tabulka 13: Zatřídění povrchů zkušebních ploch po stanovení odolnosti povrchu cementového betonu proti působení vody a chemických rozmrazovacích látek. [45]	56
Tabulka 14: Hodnoty sednutí kužele betonové směsi	57
Tabulka 15: Pevnosti v tahu za ohybu cementových malt po 7, 14 a 28 dnech	57
Tabulka 16: Pevnosti v tahu za ohybu betonů po 28 dnech	58
Tabulka 17: Pevnosti v tlaku cementových malt po 7, 14 a 28 dnech	59
Tabulka 18: Pevnosti v tlaku betonů po 28 dnech	60
Tabulka 19: Statický modul pružnosti v tlaku betonu	61
Tabulka 20: Hloubky průsaku tlakovou vodou betonů	62
Tabulka 21: Množství odpadů po 25, 50, 75 a 100 cyklech	63
Tabulka 22: Maximální hodnoty tepelného toku v předindukční fázi hydratace cementových past	64
Tabulka 23: Konec mrtvé doby hydratace cementových past	65
Tabulka 24: Parametry druhého vrcholu hydratace cementových past	66

16.3 Seznam grafů

Graf 1: Teploty suspenze při dispergaci pomocí ultrazvukové vany	46
Graf 2: Pevnosti v tahu za ohybu cementových malt po 7, 14 a 28 dnech	58
Graf 3: Pevnost v tahu za ohybu betonů po 28 dnech	58
Graf 4: Pevnosti v tlaku cementových malt po 7, 14 a 28 dnech	59
Graf 5: Pevnosti v tlaku betonů po 28 dnech	60

Graf 6: Závislost hranolové pevnosti a statického modulu pružnosti v tlaku betonu.	61
Graf 7: Hloubky průsaku tlakovou vodou betonů.	62
Graf 8: Množství odpadů po 25, 50, 75 a 100 cyklech.	63
Graf 9: Průběh vývinu hydratačního tepla po dobu 72 hodin.	64
Graf 10: První vrchol kalorimetrických křivek.	65
Graf 11: Dormantní fáze hydratace cementových past („mrtvá doba“).	65
Graf 12: Akcelerační fáze hydratace cementových past.	66