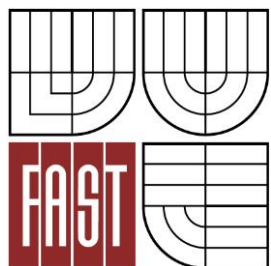




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STAVEBNÍ
ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A
DÍLCŮ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING
INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS AND
COMPONENTS

STUDIUM MOŽNOSTÍ NANOTECHNOLOGIÍ V CEMENTOVÝCH KOMPOZITECH

STUDY POSSIBILITIES OF NANOTECHNOLOGY IN CEMENT COMPOSITES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

ROMANA KARDOŠOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

prof. Ing. RUDOLF HELA, CSc.

BRNO 2016



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

Studijní program	B3607 Stavební inženýrství
Typ studijního programu	Bakalářský studijní program s prezenční formou studia
Studijní obor	3607R020 Stavebně materiálové inženýrství
Pracoviště	Ústav technologie stavebních hmot a dílců

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student	Romana Kardošová
Název	Studium možností nanotechnologií v cementových kompozitech
Vedoucí bakalářské práce	prof. Ing. Rudolf Hela, CSc.
Datum zadání bakalářské práce	30. 11. 2015
Datum odevzdání bakalářské práce	27. 5. 2016

V Brně dne 30. 11. 2015

.....
prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc.,

MBA

Vedoucí ústavu

.....
prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc.,

MBA

Děkan Fakulty stavební VUT

Podklady a literatura

Odborné zahraniční i tuzemské časopisy, sborníky z odborných symposií a konferencí, internetové zdroje odborných publikací z daného oboru. Diplomové práce vypracované na ÚTHD FAST Brno v období 2009 – 2014.

Zásady pro vypracování

Moderní technologie betonu se v dnešní době začíná intenzivně zabývat možnostmi využívání nanočástic. Tyto mohou být buď inertní, nebo i částečně hydraulicky aktivní. Nanočástice můžou splňovat v cementových kompozitech několik funkcí. Jednak jako mikroplnivo mohou výrazně zvýšit hutnost cementového kamene v oblasti tzv. tranzitní zóny, dále ve formě vláken mohou vyztužit mezi sebou jednotlivá zrna cementu či příměsí. Toto má za výsledek pozitivní dopad na pevnosti, ale i na trvanlivost zejména při působení mrazu či chemicky agresivních prostředí. Cílem vaší bakalářské práce bude vypracovat podrobnou rešerši poznatků ze zahraničních i tuzemských odborných zdrojů vztahujících se k využívání různých typů nanočástic v cementových kompozitech. Zpracujte přehled zatím využívaných nanočástic včetně jejich výrobců, cenové relace a dopady na vlastnosti čerstvých a zatvrdlých kompozitů. Výrazný zřetel berte na způsoby rozmíchávání těchto částic ve vodě, způsobům zamezení jejich rychlého shlukování a dále jejich následnému rozmíchání v cementových maltách. Popište možné způsoby laboratorního i průmyslového rozmíchávání. V experimentální části vyberte dostupné a vhodné nanočástice a ověřte jejich vlivu na normové cementové maltě. Proved'te porovnání pevností v čase 7, 28 a 60 dnů s běžnými maltami s cementem CEM I 42,5. Rozsah: min 40 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).

.....

prof. Ing. Rudolf Hela, CSc.
Vedoucí bakalářské práce

Abstrakt

Cílem této práce je shrnout a posoudit možnosti využití vybraných nanočástic jako příměsí do betonů. Tyto částice mají schopnost vylepšovat mechanické i fyzikální vlastnosti cementových kompozitních materiálů, případě jim i dávat vlastnosti zcela nové. Průmyslovému nasazení brání zejména problematika efektivního zakomponování nanočástic do matrice, zdravotní a ekologická rizika a v neposlední řadě také finanční nákladnost. Experimentální část práce se zabývá dispergací nanosiliky a nanometakaolinu ve vodném roztoku a jejich následném zapojení do struktury cementové malty.

Klíčová slova

Nanočástice, nanotechnologie, cementová matrice, nanosilika, uhlíkové nanotrubičky, nanocement, nano oxid železitý, nano oxid titaničitý, nanojíl, dispergace, nanotoxicita

Abstract

The aim of this paper is to summarize and assess the possibility of using nanoparticles as additives in concrete. These particles have the ability to improve the mechanical and physical properties of cement composites or even gave them brand new ones. Industrial use is hampered by effective incorporation of nanoparticles into the matrix, the health and environmental risks and, last but not least, the financial costs. The experimental part of the thesis deals with the dispersing nanosilica and nanometakaolin particles in aqueous solution and their subsequent integration into the structure of cement mortar.

Keywords

Nanoparticles, nanotechnology, cement matrix, carbon nanotubes, nanocement, nano iron(III) oxide, nano titanium dioxide, nanoclay, dispersion, nanotoxicity

Bibliografická citace VŠKP

Romana Kardošová *Studium možností nanotechnologií v cementových kompozitech*. Brno, 2016. 51 s., 3 s. příl. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce prof. Ing. Rudolf Hela, CSc.

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci zpracoval(a) samostatně a že jsem uvedl(a) všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 25.5.2016

.....
podpis autora

Romana Kardošová

Poděkování:

Děkuji svému vedoucímu prof. Ing. Rudolfu Helovi, CSc. za vedení mé bakalářské práce a odborný dohled. Dále děkuji Ing. Tomáši Jarolímovi a Ing. Martinu Labajovi za pomoc při praktické části.

Obsah

I.	Teoretická část	10
1	Úvod.....	10
2	Nanotechnologie	11
3	Nanočástice	13
4	Nanosilika	15
5	Nanocement	16
6	Nano oxid titaničitý	18
7	Uhlíkové nanotrubičky	19
8	Nano oxid železitý	22
9	Nanometakaolin	23
10	Dispergace nanočástic.....	24
11	Rizika nanomateriálů	26
12	Dostupnost a cena nanočástic	27
II.	Praktická část	28
13	Cíl.....	28
14	Použitá zařízení a materiály	28
14.1	Použité materiály	28
14.2	Použitá zařízení	28
14.2.1	Magnetické míchadlo.....	28
14.2.2	Ultrazvuková vanička	29
14.2.3	Homogenizátor suchých směsí	30
14.2.4	Další zařízení	31
15	Metodika experimentu	31
15.1	Receptury.....	31
15.2	Příprava vzorků	31
15.2.1	Příprava suspenze	31

15.2.2	Výroba zkušebních těles	32
15.3	Postupy zkoušek	33
15.3.1	Stanovení pevnosti v tahu za ohybu	33
15.3.2	Stanovení pevnosti v tlaku	33
16	Výsledky	34
16.1	Pevnost v tahu za ohybu	34
16.2	Pevnost v tlaku	38
16.3	Mrazuvzdornost	42
17	Diskuze výsledků	44
18	Závěr	45
19	Seznam použitých zdrojů	46
20	Seznam příloh	48
20.1	Seznam grafů	49
20.2	Seznam obrázků	49
20.3	Seznam tabulek	50
21	Seznam použitých zkratk a symbolů	51

I. Teoretická část

1 Úvod

Předpona „nano“ pochází z řeckého slova „nanos“, které znamená trpaslík a využívá se dnes čím dál častěji v mnoha oblastech lidské činnosti se záměrem zdůraznit aplikaci nanotechnologie, taktéž se již běžně setkáváme s pojmem „nanomateriály“. Jako nanotechnologie se obecně označuje technický obor, který se zabývá tvorbou a využíváním technologií v měřítku řádově nanometrů (obvykle cca 1–100 nm), tzn. 10^{-9} m (miliardtiny metru), což je přibližně tisícina tloušťky lidského vlasu. Jedná se rovněž o studium možnosti manipulace s hmotou v atomárním a molekulárním měřítku, přičemž se uplatňují kvantově-mechanické jevy, které se diametrálně vymykají chápání světa v makroskopickém měřítku. Díky těmto jevům, které popisuje kvantová fyzika, se otevírají nové perspektivy v oblasti magnetických záznamových medií, výpočetní technice, elektronice, optice a dalších vědních oblastech. Nanotechnologie mohou být považovány za nejmodernější aspekt v oblasti vědy a techniky. Vzhledem k tomu, že mají velký tržní potenciál a ekonomický dopad, je nutný výzkum a vývoj v této oblasti pro lepší porozumění chování materiálů na úrovni nanoměřítka.

2 Nanotechnologie

Nanotechnologie v sobě zahrnuje celou řadu oblastí a existuje pro ni několik definicí. Jedná se o výzkum a technologický vývoj na atomové, molekulární nebo makromolekulární úrovni v rozměrové škále 1-100nm. V důsledku svých malých rozměrů dostávají systémy nové funkce a vlastnosti. Můžeme též zkoumat možnosti, jak cíleně manipulovat s objekty na atomární úrovni a cíleně tak ovládat jejich vlastnosti. S předponou „nano“ se dnes již běžně setkáváme v mnoha odvětvích lidské činnosti, stejně tak čím dál častěji slýcháme pojem „nanomateriál“. U nanomateriálů se zaměřujeme na zkoumání a vývoj nových druhů materiálových systémů, o jejichž vlastnostech rozhoduje nejen chemické, ale i strukturní složení. Pokud je alespoň jeden rozměr struktury materiálu v rozměrové oblasti $10^{-9} - 10^{-7}$ m, objevují se významné změny ve vlastnostech tohoto nanomateriálu ve srovnání s podobnými materiály, složenými ze struktur větší velikosti. U nanočástic a nanomateriálů byly pozorovány změny mechanických vlastností, a to pevnosti (např. uhlíkové nanotrubičky jsou stokrát pevnější než ocel, ale šestkrát lehčí), tvrdosti (nanočástice používané v metalurgii jsou zodpovědné za zvyšování tvrdosti a životnosti kovů, tažnosti, superplasticity apod. Nanočástice mohou být též součástí jiných materiálových systémů, tzv. kompozitů, a zlepšovat tak jejich současné vlastnosti nebo jim dodávat vlastnosti nové, například samočisticí schopnosti, ochranu před UV zářením, lepší elektromagnetické vlastnosti, atd.).

Jako začátek je v této oblasti považována průkopnická přednáška fyzika Feynmana přednesená v roce 1959 na výroční schůzi Americké společnosti fyziků pořádané na Caltechu, nesoucí název „Tam dole je hodně místa“ (There's Plenty of Room at the Bottom), ve které prohlásil, že pro manipulaci s atomy nevidí ve fyzikálních zákonech žádnou překážku. Dnes, následkem přirozeného vývoje, je jasné, že můžeme jednotlivé atomy pozorovat, izolovat a manipulovat s nimi. Velmi významný pro nanotechnologie byl pokrok v mikroelektrotechnice a vývoj přístrojů s vysokými rozlišovacími schopnostmi, které umožňují pozorování a manipulaci s atomy a molekulami. Mimo vědeckou oblast byla donedávna problematika nanotechnologií vcelku neznámá a ani zájem o ni mimo výzkumné ústavy nebyl příliš vysoký. Dnes se ale dostává mnohem víc do povědomí a předpokládá se obrovský potenciál v mnoha průmyslových odvětvích. Je předpoklad, že od roku 2020 budou produkty

nanotechnologií využívány téměř ve všech průmyslových sektorech a oblastech medicíny.

Co se týká stavebnictví, zůstává ve využívání nanotechnologií oproti ostatním odvětvím (např. biologie, medicína, elektrotechnika) stále poněkud pozadu, přestože se v poslední době objevilo několik stavebních výrobků, které byly vyvinuty metodami nanotechnologií. Hlavní potenciál nanotechnologií ve stavebnictví je očekáván v oblasti pochopení jevů na nanoúrovni, modifikování nanostruktury stavebních materiálů, vytvoření inteligentních materiálů majících schopnost monitorování a diagnostikování sebe sama za pomoci mikro/nano senzorů, materiály se schopností čistit nejen sami sebe, ale i například okolní ovzduší, vysokohodnotné konstrukční materiály, speciální nátěry, atd. Očekávanými přínosy nanotechnologií je výrazné zlepšení mechanických vlastností, prodloužení životnosti konstrukce, schopnost informovat o stavu, ve kterém se konstrukce nachází a případně nastartovat obranné reakce v případě zasažení struktury a snížení ekologické zátěže z hlediska šetření přírodních zdrojů a znečištění prostředí. V současnosti se ve stavebnictví jedná především o aplikace v oblasti přísad a nanofilerů do betonu, samočisticích a antiadhezních povrchů nebo ochranných nátěrů.

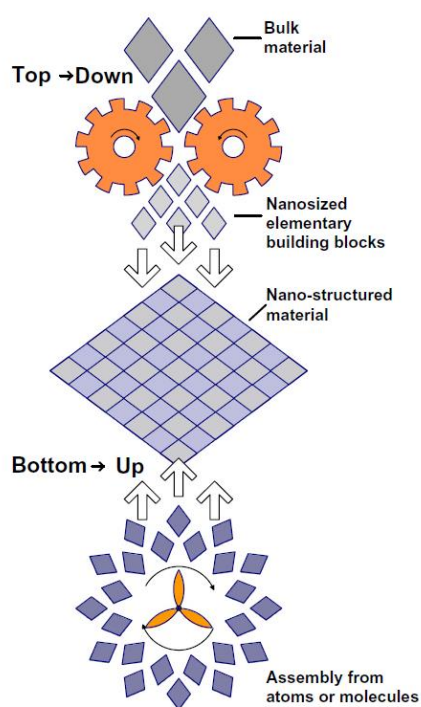
Co se týče nanotechnologií v souvislosti s betonem, je důsledkem jejich uplatnění vytvoření nové generace vysokohodnotných s vylepšenými fyzikálně-mechanickými vlastnostmi případně s vlastnostmi úplně novými. Zvýší se tak nejen trvanlivost, ale i použitelnost betonu v daleko větším rozsahu. Při vývoji výrobě betonu jsou nanotechnologie uplatňovány ve dvou rovinách a to studium mikro/nano struktury betonu a využití těchto poznatků při výrobě betonu anebo modifikace složení betonu pomocí nanočástic nebo materiálů působících na složky betonu na molekulární či atomové úrovni, čímž ovlivňují jeho výsledné vlastnosti. [1]

3 Nanočástice

Definice nanočástic není jednotná a pojem zahrnuje několik strukturou rozdílných typů částic. Zdá se, že nanočástice nejlépe vystihuje rozmezí definované metrickým systémem, tj. jsou to všechny částice větší než 1 nm a menší než 100 nm alespoň v jednom směru a určitým prostorovým uspořádáním, mohou vytvářet nanodrátky, nanotrubic, nanokompozity, keramické nebo jiné tenké filmy nebo vrstvy. Další zajímavou charakteristikou je obrovský nárůst poměru plochy povrchu k objemu částic nanomateriálu (počet atomů vytvářejících povrch nanočástic je nepoměrně vyšší než počet atomů uvnitř částice). Tento poměr velmi silně ovlivňuje většinu chemických a fyzikálních vazeb na hranicích zrn v materiálu. Nanočástice se tak stávají mnohem reaktivnější oproti částicím o větší velikosti. Rozdílné jsou také vazby nanočástic se základní hmotou kompozitních materiálů. Nakonec, chování nanočástic se již neřídí zákonitostmi běžné fyziky, chování atomů je komplikovanější a řídí se kvantovou fyzikou a kvantové jevy vedou k naprosto novým možnostem. Studium vlastností a výrobou nanočástic a nanostruktur se zabývají různé obory nanovědy a nanotechnologie, zejména nanofyzika a nanochemie. Nanofyzika studuje fyzikální (tedy optické, elektrické, magnetické a mechanické) vlastnosti nanočástic a nanostruktur a jevy probíhající na úrovni nanometrů.

Tvorba nanostruktur zahrnuje dva hlavní přístupy a to přístup "top-down" (tzn. shora-dolů), nazývaný též fyzikální přístup, při kterém se snižuje velikost větší struktury na rozměry v řádech nanometrů při zachování svých původních vlastností nebo rozložení původní struktury na menší součásti, druhým přístupem je pak "bottom-up" (tzn. zdola-nahoru), označovaný taktéž jako chemický přístup, který využívá atomy a molekuly jako stavební jednotky pro kompletaci struktur v řádech nanometrů. Společnou snahou obou postupů je kontrolovaně vytvářet nanočástice a nanostruktury stejného tvaru a velikosti. Většina současných technologií funguje na přístupu "top-down", kdy do nanosvěta pronikáme z makrosvěta. Začínáme se strukturami, se kterými se dobře manipuluje, a cíleně se snažíme zmenšovat jejich velikost a to tak dlouho, až vznikne struktura, která je dostatečně malá na to, aby byla nositelkou nové unikátní vlastnosti nebo funkce. Současné „top-down“ technologie pracují na dolní hranici v rozměrech 10 – 100 nm. Používají procesy, které jsou postupným vývojem, založeným na rozsáhlém a nákladném výzkumu, zdokonalovány a posouvají se do menších a menších rozměrů. Výrobní postupy „bottom-up“ začínají

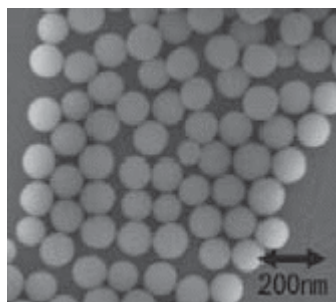
se stavbou funkčního nanostrukturního celku u nejmenších částic hmoty, u jednotlivých atomů a molekul. Z nich se skládají součástky, které tvoří další složky komplikovanějších systémů. Metody „bottom-up“ se přirozeně uplatňují v přírodě při vytváření biologických struktur. To lidi inspirovalo ke snaze vytvářet tímto způsobem nanostruktury umělé. Jejich velikost se dnes pohybuje pouze v rozmezí asi 2 – 10 nm. Bottom-up metody využívají kontrolované chemické reakce a jsou proto levnější než litografické metody. Často se také využívá přirozené schopnosti jednotlivých složek vzájemně se rozpoznávat, strukturovat, samosestavovat a samoorganizovat. Bottom-up metody se stále ještě nacházejí ve stadiu vývoje, očekává se však, že v budoucnu naleznou ve výrobě velké uplatnění. Už dnes se používají např. pro výrobu uhlíkových nanotrubiček.[4]



Obrázek 1: Schéma metod „top-down“ a „bottom-up“ při tvorbě nanostruktur [4]

4 Nanosilika

Obecně je silika čistý oxid křemičitý. Již poměrně dlouhou dobu se využívá do betonu jako minerální příměs v podobě mikrosiliky, která vzniká jako vedlejší produkt tavicího procesu při výrobě křemíkových kovů a slitin ferosilicia. Má tvar kulatých zrn o průměru 1000-2000 nm a obsahuje okolo 90% amorfního SiO_2 . Vyznačuje se velkým měrným povrchem a dobrými pucolánovými vlastnostmi. Její hydraulické vlastnosti se po aktivaci portlandským cementem projevují růstem hydratačního tepla, urychleným tvrdnutím a nárůstem výsledné pevnosti betonu, taktéž má vliv na odolnost a trvanlivost betonu. Jako ještě daleko efektivnější produkt se ale jeví nanosilika. Průměr částic nanosiliky se pohybuje mezi 1-50 nm a její měrný povrch se pohybuje okolo $160 \text{ m}^2/\text{g}$, přičemž měrný povrch mikrosiliky je jen kolem $21,5 \text{ m}^2/\text{g}$. Je tedy jasné, že nanosilika bude dosahovat vyšší reaktivity mezi SiO_2 a Ca(OH)_2 při tvorbě C-S-H gelu a její účinnost při použití v betonech bude tedy větší než u mikrosiliky. Přidáním nanosiliky do betonu můžeme dosáhnout nárůstu pevnosti v tlaku o 15 až 20%.



Obrázek 2: Částice nanosiliky [1]

Nanosilika je dostupná buď ve formě sbalků, nebo v rozptýlená v podobě koloidní suspenze. Přičemž koloidní suspenze je vnímána jako výhodnější, protože u suché sbalkované formy je problém s homogenizací a rozpouštěním při míchání, čímž se nemůže plně projevit potenciál nanočástic. [1] [13]

Metody používané na syntetizaci nanosiliky zahrnují reverzní mikroemulzi, syntézu plamenem a často používaný sol - gel proces. Při reverzní mikroemulzi molekuly povrchově aktivní látky rozpuštěné v organických rozpouštědlech vytvářejí sférické micely. Pokud je přítomna voda, skupiny polárních částí molekul se shlukují a vytvářejí

mikrodutiny obsahující vodu, které se často označují jako reverzní micely. Při syntéze nanosiliky se mohou nanočástice vytvářet uvnitř mikrodutin při opatrném řízeném přidávání alkoxidů křemíku a katalyzátoru do média obsahujícího reverzní micely. Hlavní nevýhody přístupu založeného na reverzní mikroemulzi jsou vysoké náklady a problémy při odstraňování povrchově aktivních látek z finálních výrobků. Tato metoda byla však úspěšně aplikována na potahování nanočástic jinými funkčními skupinami pro různé aplikace.

Nanosiliky je možno rovněž produkovat pomocí dekompozice kovovo-organických primárních částic plamenem vysoké teploty. Tento proces se rovněž označuje jako kondenzace chemických výparů (CVC). Při typickém procesu CVC jsou částice nanosiliky produkovány reakcí chloridu křemičitého SiCl_4 s vodíkem a kyslíkem. Hlavní nevýhodou syntézy plamenem jsou potíže s řízením velikosti, morfologie a fázového složení částic. Přesto se jedná o hlavní metodu, která se využívá na komerční výrobu nanosiliky v práškové formě. [14]

Sol - gel je metoda, kdy je koloidní suspenze přeměněna na pevnou látku (gel). Získaný porézní gel je následně chemicky vyčištěn. Sol je tvořen pevnými částicemi s rozměry v řádu nm, často se jedná o kovové soli suspendované v kapalné fázi. V typickém vodném sol – gel procesu je prekursor podroben sérii hydrolytických a polymeračních reakcí. Tímto způsobem částice kondenzují a v roztoku vznikají pevné makromolekuly. Žiháním gelu při vysoké teplotě získáme materiál o vysoké čistotě a můžeme takto zároveň připravit velmi jemné prášky. [21]

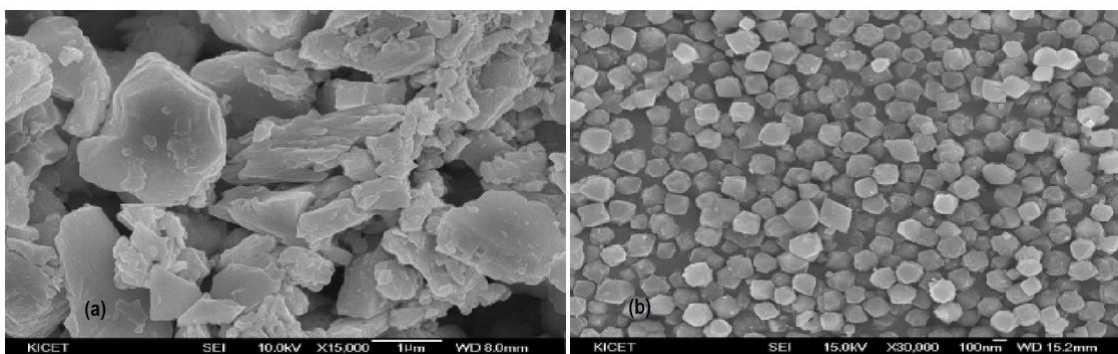
5 Nanocement

Mikrodutiny v cementové pastě významně snižují únosnost prvku, na druhou stranu slabé rozhraní mezi cementovou pastou a kamenivem inicializují vznik a šíření mikrotrhlin. Proto je naprosto nezbytné tyto dutiny redukovat a zajistit vyšší stupeň hydratace cementu, jako účinná možnost se může jevit použití nanočástic cementu. Menší částice cementu budou mít za následek lepší proces hydratace a kvalitnější strukturu cementového kamene.

Sabdono a kol. zkoumali vliv nanocementu na cementovou matici v případě, že jím nahradí část běžného portlandského cementu. Připravili cementovou maltu s různými množstvími nanocementu a to 0%, 20%, 40%, 60%, 80% až 100%, s vodním součinitelem 0,49. Z ní vyrobili zkušební tělesa o rozměrech 50 × 50 × 50 mm, které byly testovány ve stáří 28 dnů na pevnost v tlaku. Bylo zjištěno, že přídavek nanocementu zvyšoval pevnosti v tlaku a jeho optimální dávka byla stanovena jako 30-37% z množství běžného cementu.

Cement může být přeměněn na nanocement mechanicky top-down metodou pomocí planetového kulového mlýnu (PKM). PKM mele částice pomocí ocelových koulí, které rotují v nádobě PKM nebo drticí míse. Tento proces rozemílání produkuje značnou energii, protože ocelové koule naráží na vnitřní stěnu drticí mísy. Efektivní odstředivá síla produkovaná při rotaci opěrného kotouče a autonomním otáčením ampule působící na obsah mlýnu (koule a prášek) může dosáhnout až dvacetinásobku gravitačního zrychlení. Protože směr otáčení opěrného kotouče a ampule je opačný, odstředivé síly jsou synchronizovány. Rozemílací prostředky a vložený prášek se střídavě otírají o vnitřní stěnu ampule a jsou velkou rychlostí zvedány a vrhány napříč přes mísu. Tím dochází k rozemletí zrn cementu bez jakýchkoliv chemických změn. Další možností je mokré mletí ve vibračním mlýno za pomoci vody, plastifikační přísady a případně dalších příměsí jako je nanosiliky, nanometakaolin, apod. Tímto způsobem se tvoří mechanicko-chemicky aktivovaná cementová suspenze.

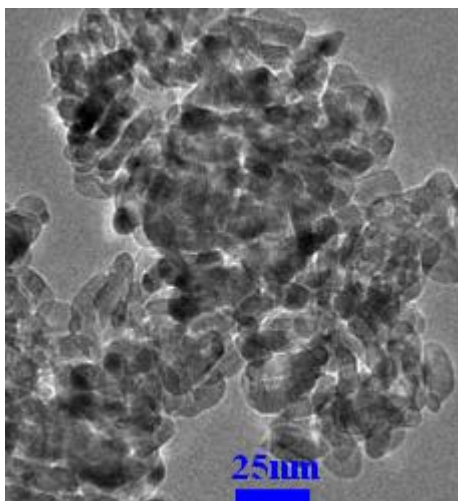
Další možností je výroba chemicky syntetizovaného cementu, kdy sestavujeme molekuly cementu z jednotlivých molekul hydraulických oxidů. U synteticky vyrobeného nanocementu je nutné používat alkalický aktivátor NaOH, jelikož křemičito-hlinité řetězce vzniklé při syntetizaci jsou velmi pevné a nereaktivní. Přičemž množství přidaného alkalického aktivátoru má vliv na rychlost hydratace a vývoj pevností. V porovnání s běžně dostupnými cementy dosahuje chemicky syntetizovaný cement nejen lepších fyzikálně mechanických vlastností, ale má asi o 30% nižší objemovou hmotnost, navíc má i pozitivní dopad ve snižování emisí CO₂.



Obrázek 3: SEM snímek (a) běžný portlandský cement, (b) částice nanocementu [16]

6 Nano oxid titaničitý

Titan patří k nejrozšířenějším kovům zemské kůry. Jeho nejstabilnější sloučeninou je právě oxid titaničitý. Tento jemný bílý prášek se vyskytuje ve třech formách jako rutil, anatas a brookit. Po přidání do cementové matrice umožňuje betonu získat nové samočistící schopnosti, ale je taktéž slouží k ochraně povrchů a dochází i k oxidaci polutantů a ze vzduchu se odstraňují nejen škodliviny, ale také zápach a kouř. Jeho využití se tedy jeví jako velmi perspektivní. Vhodně upravený oxid titaničitý reaguje po působení UVA záření o frekvencích v rozsahu od 340 do 370 nm vznikem fotokatalýzy. Princip fotokatalýzy spočívá v tom, že na fotokatalyzátor dopadá ultrafialové záření, které je součástí slunečního světla. Na povrchu fotokatalyzátoru vznikají dvojice kladných a záporných nábojů. Ty reagují s molekulami kyslíku a vody z ovzduší a na povrchu katalyzátoru vznikají vysoce reaktivní hydroxylové a peroxidové radikály. Tyto částice útočí na organické látky z okolního vzduchu nebo vody. Během oxidačně redukční reakce se organické škodliviny rozpadají, konečnými produkty fotokatalýzy jsou látky neškodné pro okolní prostředí – kyslík, oxid uhličitý, dusičnany, sírany a voda. Navíc v důsledku UV záření dochází k navázání $-OH$ skupin a při smáčení povrchu betonu dochází k rovnoměrnému pokrytí povrchu tenkým vodním filmem, který zabraňuje usazování nečistot a vzniku hub a plísní na povrchu materiálu. [1] [10]



Obrázek 4: Částice nano TiO_2 [15]

Výroba oxidu titaničitého probíhá buď sulfátovou, nebo chloridovou metodou. Pro použití chloridové metody je třeba, aby surová ruda obsahovala alespoň 90 % TiO_2 . Ruda je redukována uhlíkem při 950 °C a následně oxidována chlorem na kapalný chlorid titaničitý $TiCl_4$. Ten je následně přečištěn destilací a při 1000 – 1400 °C je pomocí kyslíku přeměněn zpět na oxid titaničitý. Sulfátová metoda je vhodná pro rudy s nižším obsahem titanu a rudy znečištěné železem. Jako zdroj titanu se používá minerál ilmenit, který se nechá vyluhovat v koncentrované kyselině sírové za vzniku síranu železitého $Fe_2(SO_4)_3$ a oxidu síranu titaničitého $TiOSO_4$. Síran železitý je zredukován železnými hoblinami na síran železnatý $FeSO_4$, který je po zahuštění a ochlazení odfiltrován a $TiOSO_4$ je následně hydrolyzován. Amorfni sraženina je pak kalcinována v kalcinační peci na strukturu rutilu, či anatasu při 800 - 900 °C. Vytvořený oxid titaničitý je čistý a obsahuje nanočástice o velikosti přibližně 20 nm. [11]

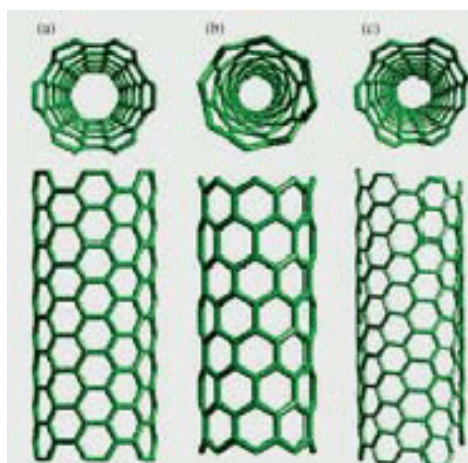
7 Uhlíkové nanotrubičky

Uhlík tvoří základní stavební kámen všech organických sloučenin a patří tak mezi nejrozšířenější prvky v přírodě. Má mnoho podob, od měkkého grafitu až po velmi tvrdou diamantovou strukturu. Uhlíkové nanotrubičky CNT (z angl. carbon nanotubes) jsou nově objevenou formou pevného uhlíku japonským fyzikem Sumio Iijimou v roce 1991. V posledních dvou desetiletích byly uhlíkové nanotrubičky a jejich vlastnosti podrobně zkoumány a byly vyvinuty různé metody pro jejich výrobu. Nanotrubičky jsou uměle vyrobeny z atomů uhlíku a můžeme je popsat jako válcovitě svinuté vrstvy grafenu. Grafen je forma uhlíku strukturou podobná grafitu, tvořená rovinnou sítí jedné

vrstvy atomů uhlíku uspořádaných do tvaru šestiúhelníků. Řadíme ho mezi nejpevnější materiály na světě, jeho pevnosti jsou více než 200× větší než u železa a současně je i tvrdší, lehčí a snadno recyklovatelný. Uhlíkové nanotrubičky mohou být ve formě jednostěnných trubiček (single walled carbon nanotubes = SWCNT) tvořených pouze jedním listem grafenu, nebo v podobě víceštěnných trubiček (multi-walled carbon nanotubes = MWCNT), které tvoří více plátek grafenu.

SWCNT si můžeme představit jako bezešvé roury tvořené pouze z jedné vrstvy stočeného plátku grafenu, které mohou a nemusí být na koncích uzavřené. Většina těchto nanotrubiček má průměr kolem 1 – 3 nm a jejich délka může být až několik μm . Trubička může být stočená různými způsoby a určovat tak odlišnou strukturu a tedy i vlastnosti trubičky. Jsou známy tři různé typologie, které závisí na tzv. chirálním vektoru (m, n) . Hodnota m a n značí orientaci šestiúhelníků v trubičce a ovlivňuje optické, mechanické a elektronické vlastnosti CNT. Je-li $m = 0$ a vektor má podobu $(0, n)$, vznikají cik-cak trubice a pokud $n = m$ (n, n) strukturu nanotrubičky pak nazýváme sedadlová. Tyto dvě struktury jsou vysoce symetrické. Třetí typ, chirální neboli spirálová struktura, kdy $n \neq m$, je nejběžnější struktura může existovat ve dvou zrcadlově odlišných typech.

MWCNT jsou složeny z několika vrstev plátků grafenu, jejich počet se může pohybovat mezi 5 a 20 vrstvami. Jejich vnitřní průměr je od 1 do 10 nm, vnější průměr se pohybuje mezi 2 až 50 nm. Jejich délka může být v řádu μm . Konečná délka nanotrubiček většinou závisí na způsobu jejich výroby. Jednotlivé vrstvy se mohou lišit svou typologií a to znamená, že výsledná mnohostěnná uhlíková nanotrubička je kombinací všech tří typologií. [5] [1] [6]



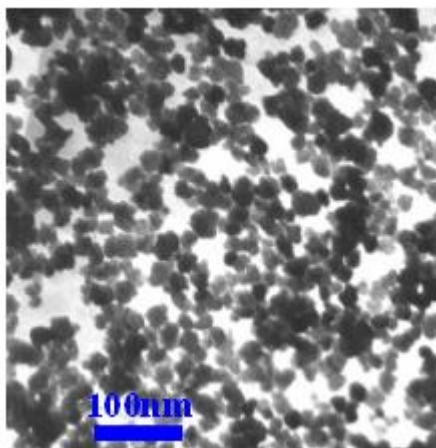
Obrázek 5: Různé struktury uhlíkových nanotrubiček, (a) sedadlova (b) cik-cak (c) chiralni [1]

Uhlíkové nanotrubičky se vyrábí nejčastěji obloukovým výbojem, laserovou ablací a chemickou depozicí z plynné fáze. Obloukový výboj je metoda, která byla původně využívána k syntéze fullerenu a díky ní byly též nanotrubičky objeveny, jedná se tedy o nejstarší metodu jejich výroby. Jedná se o vysokoteplotní výboj mezi dvěma elektrodami z čistého uhlíku za sníženého tlaku 1333 Pa v plynném médiu, jako nejvhodnější plyn se ukázal metan. Výboj odpařuje uhlík z anody a vytváří MWCNT na katodě, na stěnách aparatury se vytvářejí fullereny. Při jeho použití nedochází k produkci fullerenu a zároveň se vytvářejí MWCNT s vysoce kvalitní krystalickou strukturou. Při výrobě SWCNT se do uhlíkové anody přidává kovový katalyzátor a SWCNT se tvoří v podobě usazenin na stěnách zařízení. Metoda laserové ablace je založena na laserovém rozrušování (ablaci), při teplotě 1200 °C a tlaku 66,5 kPa, terčiku grafitu. Materiál je uvolňován a tvoří se nanotrubičky, které jsou velmi kvalitní. Chemická depozice produkuje sice méně kvalitní nanotrubičky, ale na druhou stranu je tato metoda flexibilní a ekonomická. Její princip spočívá v tom, že substrát je vystaven účinkům jednoho nebo více těkavých prekurzorů, které na jeho povrchu reagují mezi sebou nebo se rozkládají za vzniku požadovaného materiálu, celý proces probíhá za vysoké teploty. [7] [8]

Při výrobě betonu se uhlíkové nanotrubičky aplikují v cementové matici a jejich funkci v betonu lze zjednodušeně popsat jako rozptýlenou výztuž. Zabraňují vzniku trhlin vznikajících při zatěžování v kontaktní zóně mezi C-S-H fází a kamenivem anebo případně zamezují jejich dalšímu šíření. [9]

8 Nano oxid železitý

Beton s obsahem nanočástic Fe_2O_3 dosahuje vyšších pevností v tlaku a v tahu za ohybu a zároveň má schopnost monitorovat sám sebe. Bylo zjištěno, že při aplikaci zatížení se mění elektrický odpor cementové malty a na základě tohoto pozorování lze předpokládat, že beton s obsahem nanočástic oxidu železitého je schopen vnímat napětí vznikající v konstrukci bez použití speciálních snímačů, což nabízí možnost uplatnění v budoucím budování inteligentních konstrukcí.



Obrázek 6: Nanočástice Fe_2O_3 [17]

Nazari a kol. zkoumali vliv nanočástic Fe_2O_3 na vlastnosti betonu. Připravili zkušební vzorky s obsahem 0%, 0,5%, 1%, 1,5% a 2% nano Fe_2O_3 a ty následně zkoušeli na pevnost v tlaku po 7, 28 a 90 dnech. Přídavek Fe_2O_3 zvyšoval pevnosti betonu, nejvýrazněji při dávce 1%, ale zároveň zhoršoval zpracovatelnost čerstvého betonu, pro zachování konzistence je tedy nutné použití superplastifikační přísady. Zároveň zjistili, že maximální vhodná dávka nanočástic Fe_2O_3 je 2% z hmotnosti cementu, ačkoliv jako optimální se jeví dávka okolo 1% a velikost částic 15 nm.[17]

Výroba oxidu železitého probíhá buď pomocí sol-gel metody, hydrolyzou, srážením nebo hydrotermální syntézou. Hydrotermální syntéza je metoda používaná hlavně na přípravu velmi jemných prášků a částic tzv. ideálních prášků s kontrolovatelnou fyzikální a chemickou charakteristikou. Hydrotermální syntéza probíhá pomocí chemické reakce ve vodném roztoku při zvýšené teplotě a tlaku za krátký reakční čas v uzavřené ocelové nádobě, takzvaném autoklávu s teflonovou vložkou. Nastavením

teploty nad bod varu vody se dosáhne vyššího tlaku nasycených par. Teplota a množství roztoku v autoklávu určují vnitřní tlak v autoklávu. V těchto podmínkách dochází k rozpouštění a rekrystalizaci látek, které se běžně nerozpouští. Úpravou pH, teplotou a koncentrací roztoku lze měnit výsledné vlastnosti částic. Pro syntézu nanočástic Fe_2O_3 se používá FeCl_3 nebo $\text{Fe}(\text{OH})_3$. [22]

9 Nanometakaolin

Nanometakaolin (NMK) vzniká jako produkt tepelného zpracování přírodního kaolinu. Velikost jeho částic se pohybuje v rozmezí 50–200 nm. V literatuře je uváděn jako kvalitní a efektivní pucolánový materiál, který má pozitivní dopad na vývin pevnosti a zabraňuje smršťování betonu. Teplota výpalu se pohybuje v rozmezí 750–825°C s výdrží 2 hodiny. Abo-El-Enein a kol. zkoumali vliv vypalovací teploty na pucolánovou aktivitu nanometakaolínu. Přírodní nanokaolín vypalovali na teploty 750, 775, 800 a 825 °C po 2 h. Přičemž zjistili, že optimální vypalovací teplota je 750°C, kdy nanometakaolin dosahuje nejvyšší pucolánové aktivity oproti ostatním vypalovacím teplotám. [12]

Lze jej využít jako aktivní příměs do betonu, jelikož schopen reakce s $\text{Ca}(\text{OH})_2$ jako produktem hydratace slínekových minerálů za vzniku hydratovaných kalcium silikátů a aluminátů, které mají příznivý vliv na kvalitu betonu a zlepšení fyzikálně mechanických a fyzikálně chemických vlastností. Příznivě dochází ke zvýšení pevnosti, zlepšení nasákavosti a reologických vlastností betonu. Zároveň se snižuje možnost pronikání škodlivých iontů do hmoty (omezení tvorby výkvětů), zvyšuje odolnost povrchu betonu proti působení vody a chemických rozmrazovacích látek, odolnost vůči průniku tlakové vody a odolnost vůči agresivnímu prostředí. Kvůli specifické struktuře krystalové mřížky jílových minerálů, umožňující pronikání vody i prvků mezi jednotlivé lamely je nanometakaolin schopen do sebe pojmout část záměsové vody, kterou následně znovu uvolňuje a dochází k tzv. procesu „saošetřování“. [12]

Abo-El-Enein a kol. zkoumali vliv nanometakalolinu na mechanické vlastnosti cementové pasty, kdy připravili zkušební vzorky s obsahem nanometakaolinu 0%, 2%,

4%, 6%, 8%, 12%, 14% a 16%, které zkoušeli na pevnost v tlaku po 3, 7 a 28 dnech a stanovili tak optimální dávku NMK mezi 8 a 10%. [12]

10 Dispergace nanočástic

Správná dispergace nanočástic je základním parametrem pro jejich vhodné použití. Nanočástice mají kvůli vysokému povrchovému napětí tendence k aglomeraci do shluků, což má za následek snížení mechanických vlastností. Dobře dispergované nanočástice podporují tvorbu cementových hydrátů a urychlují tak hydratační proces. Nanočástice můžeme rozmíchávat buď ve vodním prostředí za pomoci ultrazvuku, nebo je můžeme smíchávat s dalším práškovým materiálem, přičemž zatím neexistuje žádný osvědčený způsob na účinnou dispergaci nanočástic v práškovém materiálu. V současné době je to stále ještě předmětem výzkumu. [18]

Práškové materiály je možné s nanočásticemi mísit v mokré i suché formě za pomoci kulových, odstředivých a tryskových mlýnů. Dochází tak k mísení materiálů a domílání na ultra jemné částice. Výhodou je, že je tato metoda vhodná pro i velké dávky. Nevýhodou je především dlouhá doba potřebná k rozmísení, u kulového mlýnu to může být v některých případech i několik dní. Mletím může také dojít k významnému poškození struktury nanočástic. Účinnost této metody dispergace nanočástic není příliš vysoká.

V kapalném médiu lze nanočástice dispergovat mnoha způsoby, které budou shrnuty v následujících odstavcích.

Dispergace za pomoci magnetického míchadla využívá principu otáčení teflonového míchátko za pomoci silného magnetu. Rychlost otáčení magnetu je významná pro vytvoření víru, který rozptyluje nanočástice v kapalině. Výhodou je, že se jedná o metodu levnou a dostupnou a nedochází při ní k poškození struktury nanočástic. Na druhou stranu není příliš efektivní a není schopná zamezit následné re-aglomeraci částic a udržet disperzi homogenní.

Dále je možné použít vysokotlaký homogenizátor, jehož principem je čerpání suspenze pod tlakem přes dvě po sobě následující a zužující se trysky. Dochází ke snížení tlaku v důsledku turbulence toku a tím dojde k rozdužení shluků nanočástic a jejich následnému rozptýlení v kapalině. Výhodou této metody je její vysoká efektivita, avšak může dojít ke změně struktury nanočástic, metoda je poměrně drahá a dochází k zahřívání kapaliny.

Ultrazvuková vanička využívá ultrazvukových vln a kavitace, což je vznik dutin v kapalině při lokálním poklesu tlaku, následovaný jejich implozí. Pokles tlaku může být důsledkem lokálního zvýšení rychlosti toku kapaliny. V porovnání s ultrazvukovou sondou je ultrazvuková vanička méně efektivní a při dlouhé dispergaci může docházet k zahřívání kapaliny, což může následně ovlivnit stabilitu disperze a strukturu nanočástic. Na druhou stranu se jedná o poměrně levnou metodu dispergace.

Ultrazvuková sonda funguje na stejném principu jako ultrazvuková vanička. Není v ní sice možné míchat tak velký objem kapaliny, ale zato je podstatně efektivnější. [20]

Kvalitu dispergace nanočástic je možné sledovat několika způsoby a to optickým či elektronovým mikroskopem, přičemž elektronový mikroskop umožňuje větší zvětšení a ostrost. Další možností je laserová difrakce, která měří granulometrii vzorku, sleduje kvalitu dispergace a podává informace o velikosti a tvaru částic ve vzorku. UV/Vis spektroskopie, jejímž principem je sledování absorpce elektromagnetického záření o vlnové délce přibližně od 200 do 800 nm, kdy pro různé látky existují různá absorpční spektra. Podle úrovně absorpce záření lze pak stanovit kvalitu dispergace částic, protože čím lépe jsou částice rozdužené, tím vyšší je úroveň absorbance.

11 Rizika nanomateriálů

Vzhledem k široké možnosti využití v různých průmyslových odvětvích prudce vzrůstá význam nanotechnologií a nanomateriálů. V současné době dochází k velkému průniku nanotechnologií do několika rozhodujících průmyslových odvětví, z čehož je patrné, že syntetické nanomateriály se v čím dál větší míře stávají součástí každodenního života, čímž se zvyšuje rovněž pravděpodobnost jejich většího výskytu ve všech složkách životního prostředí. Možná environmentální a zdravotní rizika, které mohou tyto materiály představovat, doposud nejsou zcela objasněna a vyžadují další detailní výzkum. Taktéž je nutné přesně definovat bezpečnostní aspekty manipulace s nanomateriály pro minimalizaci možných rizik spojených s poškozením lidského zdraví nebo životního prostředí. V poslední době, kdy roste použití cíleně připravených nanomateriálů v nejrůznějších oborech, může vzrůstat jednak profesionální expozice osob při výrobních procesech používajících nebo produkujících nanomateriály, taktéž může docházet k nekontrolovatelnému úniku nanomateriálů do životního prostředí a k expozici běžné populace. Například nanočástice TiO_2 a ZnO se mohou smývat do vody, dále se mohou nanočástice do organismu dostat přes dýchací systém, zažívací ústrojí, kůži a viditelnými sliznicemi, přímo do krve poškozenou tkání nebo vpichem. Dýchací soustava představuje nejpravděpodobnější a také nejsnadnější cestu, jak se mohou dostat nanočástice do organismu. Vdechnutím se dostávají do nosních sliznic a průdušnic, kde se ukládají a odtud se mohou dostat do nervového systému a stát se tak příčinou Alzheimerovy nebo Parkinsonovy choroby. Nanočástice mají oxidační schopnosti a tvorba volných radikálů, je často příčinou vzniku zánětlivých procesů a poškození DNA. Působení nanočástic může být také příčinou např. astmatu ovlivnění imunitního systému, krevních chorob nebo alergie. [2] [19]

V současnosti platí pro nanomateriály stejné bezpečnostní předpisy jako pro klasické chemické látky, avšak oproti běžným chemikáliím je u nanočástic rozdíl v jejich velikosti a tudíž i reaktivitě, protože vzhledem k jejich rozměrům mohou některé nanomateriály pronikat do i tkání a buněk. Tyto specifické vlastnosti a chování nanomateriálů neberou současné bezpečnostní předpisy v potaz, proto je téma bezpečnosti a potenciálních rizik nanomateriálů a nanotechnologií v posledních letech velmi aktuální a široce diskutované. Tato problematika je řešena na řadě konferencí, workshopů a v rámci mnoha projektů. Vzhledem k tomu, že jsou nanotechnologie

aplikovány až v poslední době, tak doposud nejsou dostupné informace o dlouhodobých účincích vyvolaných expozicí nanomateriály a tyto účinky jsou v této fázi spíše na úrovni predikcí. [2] [19]

12 Dostupnost a cena nanočástic

Nanočástice zatím nejsou ve stavebnictví běžně využívány, jejich masovému průmyslovému využití brání především jejich vysoká cena a dostupnost. Pro běžné využívání nanočástic při výrobě betonu je nejprve nutné snížit cenu, což je možné v blízké budoucnosti očekávat, kvůli zvyšující se poptávce a díky výzkumu nových ekonomičtějších metod výroby nanočástic.

Cena nanočástic se odvíjí od velikosti částic, jejich čistoty a také množství, které objednáme. V následující tabulce je shrnuta cena nanočástic nabízená na čínském serveru Alibaba.com a na amerických serverech US Research Nanomaterials, Inc. a SSNano.com. Cena je přepočítaná na 1 kg.

Tabulka 1: Ceny nanočástic

nanočástice	cena za 1 kg [USD]	
	USA	Čína
metakaolin	170 - 180	0,3 - 10
Fe ₂ O ₃	210 - 750	1 - 1000
SiO ₂	155 - 160	1 - 5
TiO ₂	190 - 450	1 - 25
CNT	600 - 2560	1 - 235

Z tabulky je zřejmé, že na čínském serveru Alibaba.com je možné sehnat nanočástice za zlomek ceny, oproti americkým stránkám, tyto ceny ale platí za předpokladu objednání minimálně 1t daného materiálu.

II. Praktická část

13 Cíl

Cílem praktické části bylo ověřit možnosti dispergace nanosiliky a nanometakaolinu v cementové maltě a stanovit jejich vliv na fyzikálně-mechanické vlastnosti. S tím souvisel návrh vhodného množství nanočástic, způsobu jejich dispergace a postupu výroby zkušebních těles. Ostatní postupy probíhaly dle ČSN EN 196-1 – Metody zkoušení cementu – Část 1: Stanovení pevnosti.

14 Použitá zařízení a materiály

14.1 Použité materiály

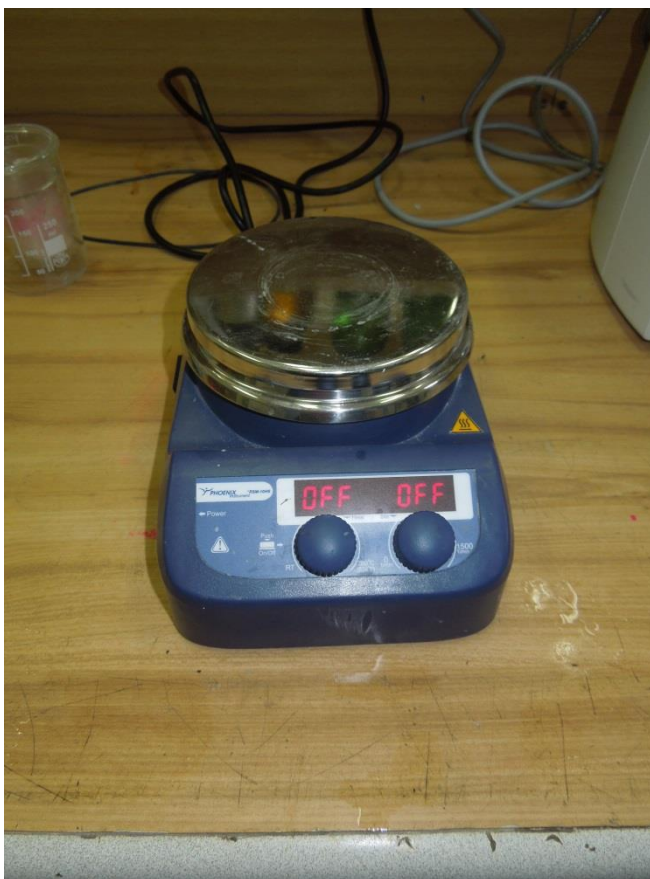
Nanosilika (NS), nanometakaolin (NMK), jako pojivo byl použit balený portlandský cement CEM I 42,5 R dodaný firmou Českomoravský cement, a.s., závod Mokrá. Jako plnivo byl použit normalizovaný písek CEN. Záměsová voda byla demineralizovaná. Pro usnadnění dispergace byla použita superplastifikační přísada Coatex Ethacryl HF.

14.2 Použitá zařízení

14.2.1 Magnetické míchadlo

Magnetické míchadlo je laboratorní přístroj sloužící k homogenizaci vzorků. Funguje na principu, kdy se na rotoru stejnosměrného motoru otáčí silný neodymový magnet, který otáčí míchadýlkem.

K přípravě suspenzí nanosiliky a nanometakaolinu bylo použito magnetické míchadlo Phoenix Instrument RSM - 10HS. Míchadlo je schopné umíchat maximálně 3 litry tekutiny a to rychlostí míchání v rozmezí 100 – 1500 otáček za minutu. Obsahuje vyhřívanou plotýnku, která je schopná vyhřívat roztok až na 280°C.



Obrázek 7: Magnetické míchadlo Phoenix Instrument RSM - 10HS

14.2.2 Ultrazvuková vanička

Ultrazvuková vanička je přístroj sloužící k primárně k čištění nástrojů, ale může být použita i k homogenizaci vzorků. Zdrojem mechanické energie je ultrazvukový měnič, který je umístěn na dně vany. Úkolem měniče je přivedenou vysokofrekvenční energii z generátoru transformovat na mechanicko-akustické kmity, které prostřednictvím dna vany vytvoří v kapalině homogenní ultrazvukové pole. Při průchodu kapalinou způsobuje ultrazvuk intenzivní kmitání molekul a dochází k rozdužení shluků nanočástic a jejich rozptýlení v kapalině.

K přípravě suspenzí nanosiliky a nanometakaolinu byla použita ultrazvuková vanička Bandelin Sonorex RK31 s maximálním objemem 0,9 l a frekvencí 35kHz. Vanička obsahuje časovač na 1-15 minut nebo umožňuje nepřetržitě míchání.



Obrázek 8: Ultrazvuková vanička Bandelin Sonorex RK31

14.2.3 Homogenizátor suchých směsí

Homogenizátor suchých směsí je laboratorní přístroj sloužící k dokonalému promísení práškových směsí. Při přípravě vzorků byly míseny nanočástice spolu s cementem v homogenizátoru od firmy Anselma-Industrie.



Obrázek 9: Homogenizátor suchých směsí Anselma-Industrie

14.2.4 Další zařízení

Dalšími použitými zařízeními byla laboratorní míchačka pro přípravu malt podle ČSN EN 196-1, vibrační stolek BS VIB – 03A pro hutnění čerstvých malt dle ČSN EN 196-1 a ČSN EN 459-2, formy pro výrobu normalizovaných zkušebních těles o rozměrech 40 × 40 × 160 mm, analytické váhy s přesností na 0,0001 g, laboratorní váhy s přesností na 0,01 g, digitální posuvné měřidlo a zkušební zařízení pro stanovení pevnosti v tahu za ohybu a pevnosti v tlaku podle ČSN EN 196-1.

15 Metodika experimentu

15.1 Receptury

Pro tento experiment byly zvoleny dvě různé koncentrace zvolených nanočástic a to 0,5 % a 0,75 % z hmotnosti cementu. Přesné složení směsí pro výrobu zkušebních těles je uvedeno v Tabulce 2.

Tabulka 2: Receptury záměsí

Název směsi	Složení					
	Písek [g]	Cement [g]	Voda [g]	NS [g]	NMK [g]	SP [g]
REF	1350	450,000	180	-	-	1,8
NS 0,5%	1350	447,750	180	2,250	-	1,8
NS 0,75%	1350	446,625	180	3,375	-	1,8
NMK 0,5%	1350	447,750	180	-	2,250	1,8
NMK 0,75%	1350	446,625	180	-	3,375	1,8

15.2 Příprava vzorků

15.2.1 Příprava suspenze

Metoda dávkování jednotlivých složek byla zvolena následovně:

- Hmotnostní dávkování záměsové vody na laboratorních vahách.
- Hmotnostní dávkování portlandského cementu na laboratorních vahách.
- Hmotností dávkování superplastifikační přísady na analytických vahách.

- Hmotnostní dávkování nanosiliky a nanometakaolinu na analytických vahách.

Byly zvoleny tři metody dispergace nanočástic. První metoda spočívala ve zhomogenizování nanočástic spolu s cementem v homogenizátoru suchých směsí po dobu 3 hodin. V druhé metodě byly nanočástice míchány spolu se stanoveným množstvím záměsové vody na magnetickém míchadle po dobu 10 minut. A u třetí metody byly nanočástice nejdříve rozmíchány na magnetickém míchadle spolu se superplastifikační přísadou, nejdříve se míchaly po dobu 3 minut pouze se záměsovou vodou, poté byla přidána superplastifikační přísada a suspenze byla míchána po dobu dalších 2 minut. Poté byla přesunuta do ultrazvukové vaničky, kde se dále dispergovala. Suspenze s obsahem nanometakaolinu byla v ultrazvukové vaničce dispergována po dobu 25 minut. Suspenze s obsahem 0,5% nanosiliky byla dispergována po dobu 10 minut a s obsahem 0,75% 15 minut.

15.2.2 Výroba zkušebních těles

Pro stanovení pevnosti v tahu za ohybu a pevnosti v tlaku byla vyrobena zkušební tělesa o rozměrech 40 × 40 × 160 mm. Jejich výroba probíhala dle ČSN EN 196-1 následovně:

- Smíchání navážených surovin v normalizované laboratorní míchačce.
- Naplnění ocelových trojforem o rozměrech 40 × 40 × 160 mm připravenou cementovou maltou a její zhutnění na vibračním stolku po dobu 2 minut.
- Zakrytí naplněných forem nepropustným materiálem.
- Po uplynutí 24 hodin vyjmutí vzorků z forem a uložení do vody.

15.3 Postupy zkoušek

15.3.1 Stanovení pevnosti v tahu za ohybu

Pevnost v tahu za ohybu byla stanovena po 7, 28 a 60 dnech normového zrání dle ČSN EN 196-1. Trámečky o rozměrech 40 × 40 × 160 mm se vyjmou z vody nejdříve 15 minut před zkouškou a změří se s přesností 0,1 mm. Do zkušebního zařízení pro zatížení ve třech bodech se trámečky uloží kolmo na směr zhutnění. Zatěžuje se až do porušení vzorku rovnoměrně rostoucí silou (50 ± 10) N·s⁻¹.

Výpočet pevnosti v tahu za ohybu se provede dle vztahu:

$$R_f = \frac{3 \cdot F_t \cdot l}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad [MPa]$$

kde:

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

b, h ... strana čtvercového průřezu trámečku [mm]

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

l ... vzdálenost mezi podporami [mm]

Pevnost v tahu za ohybu se vyjádří průměrnou aritmetickou hodnotou ze tří jednotlivých výsledků sady tří trámečků, kdy každý výsledek je vyjádřen s přesností 0,1 MPa. Aritmetický průměr se vyjádří s přesností 0,1 MPa.

15.3.2 Stanovení pevnosti v tlaku

Pevnost v tlaku byla stanovena na polovinách trámečků zlomených při stanovení pevnosti v tahu za ohybu. Polovina trámečku se uloží kolmo na směr zhutnění do zkušebního zařízení. Trámečky se až do porušení zatěžují rovnoměrně rostoucí silou (2400 ± 200) N·s⁻¹.

Výpočet pevnosti v tlaku se provede dle vztahu:

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

kde:

R_c ... pevnost v tlaku [MPa]

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

$A = 1600$... plocha pomocných destiček 40×40 mm [mm²]

Pevnost v tlaku se vyjádří průměrnou aritmetickou hodnotou ze šesti jednotlivých výsledků sady tří trámečků, kdy každý výsledek je vyjádřen s přesností 0,1 MPa. Odlišuje-li se jeden výsledek ze šesti o více než ± 10 % od jejich průměrné hodnoty vyřadí se a aritmetický průměr se vypočítá ze zbývajících pěti výsledků. Odlišují-li se dva výsledky z šesti o více než ± 10 % od jejich průměrné hodnoty vyřadí se celá sada a zkouška se opakuje. Aritmetický průměr se vyjádří s přesností na 0,1 MPa

16 Výsledky

Na následujících stranách budou postupně uvedeny veškeré výsledky prováděných zkoušek. Podrobnější zhodnocení bude obsaženo v diskuzi výsledků.

16.1 Pevnost v tahu za ohybu

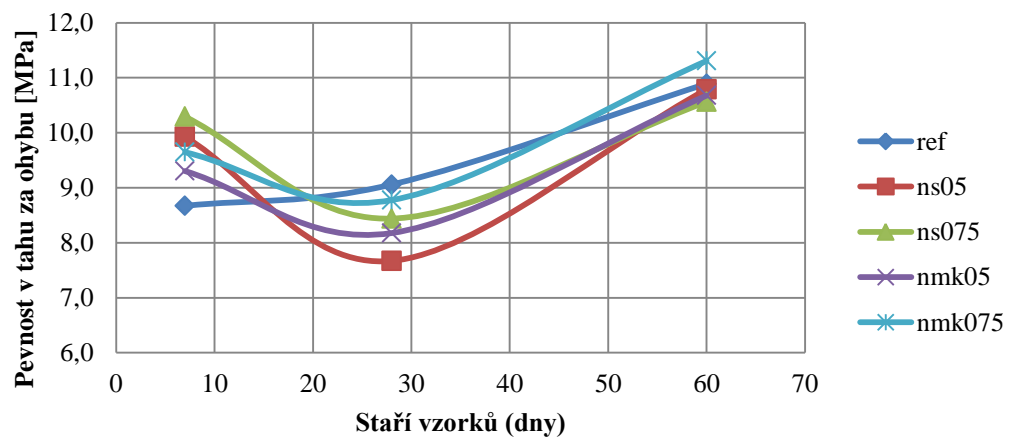
Ačkoliv pevnost v tahu za ohybu není vlastnost, která by byla po přidavku nanosiliky a nanometakaolinu primárně sledována, tak jejich vliv není úplně zanedbatelný, jak je patrné z následující tabulky.

Tabulka 3: Pevnosti v tahu za ohybu cementové malty ve stáří 7, 28 a 60 dní a jejich procentuální změny proti pevnosti v tahu za ohybu referenčních vzorků

označení vzorku	pevnost v tahu za ohybu [MPa]			nárůst/pokles pevnosti * [%]		
	po 7 dnech	po 28 dnech	po 60 dnech	po 7 dnech	po 28 dnech	po 60 dnech
dispergace ultrazvukem						
ref	8,7	9,1	10,9	0,0	0,0	0,0
ns05	9,9	7,7	10,8	14,5	-15,3	-0,9
ns075	10,3	8,4	10,6	18,7	-6,8	-3,0
nmk05	9,3	8,2	10,7	7,3	-9,7	-2,0
nmk075	9,6	8,8	11,3	11,2	-3,1	3,8
dispergace magnetickým míchadlem						
ref	9,1	9,2		0,0	0,0	
ns05	8,4	8,6		-7,6	-6,4	
ns075	8,1	9,8		-10,9	5,7	
nmk05	8,4	9,9		-7,3	6,9	
nmk075	9,2	9,7		1,5	4,6	
dispergace homogénizátorem						
ref	9,2	9,2		0,0	0,0	
ns05	9,6	9,7		3,3	4,9	
ns075	9,3	10,2		0,9	10,3	
nmk05	9,2	10,0		-0,3	8,6	
nmk075	8,9	9,5		-4,2	3,2	

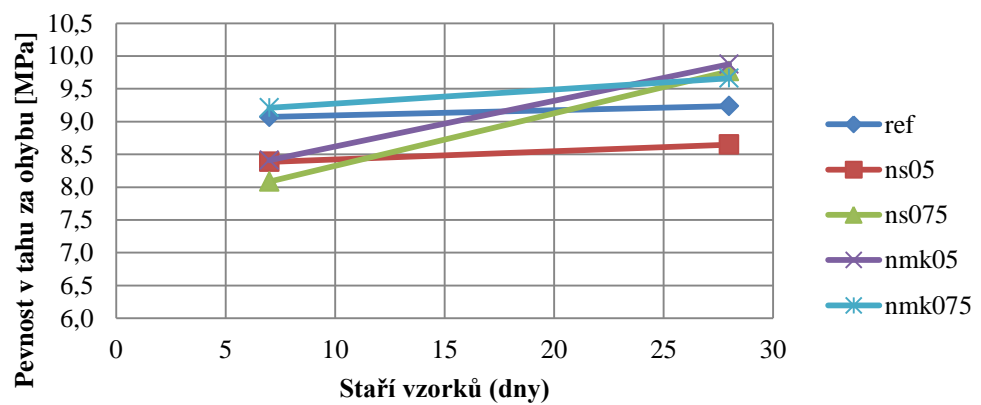
* oproti referenčnímu vzorku

Pevnost v tahu za ohybu - dispergace nanočástic ultrazvukem



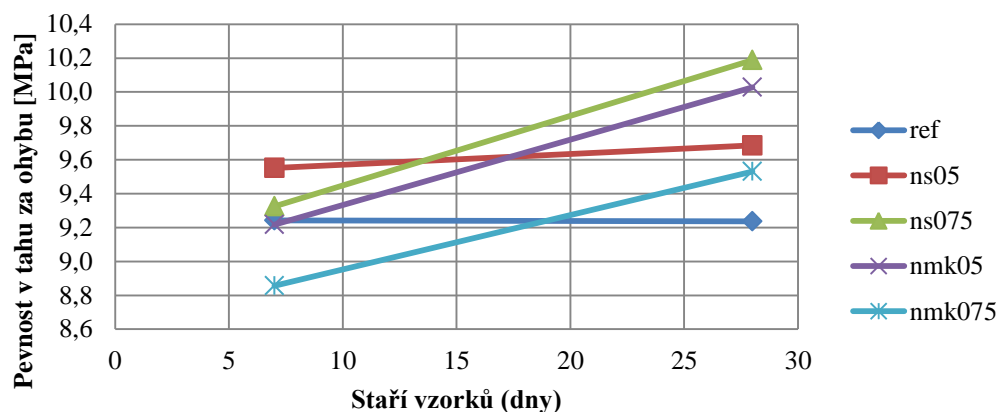
Graf 1: Pevnost v tahu za ohybu po 7, 28 a 60 dnech vzorků s nanočásticemi dispergovanými ultrazvukovou vaničkou

Pevnost v tahu za ohybu- dispergace nanočástic mícháním



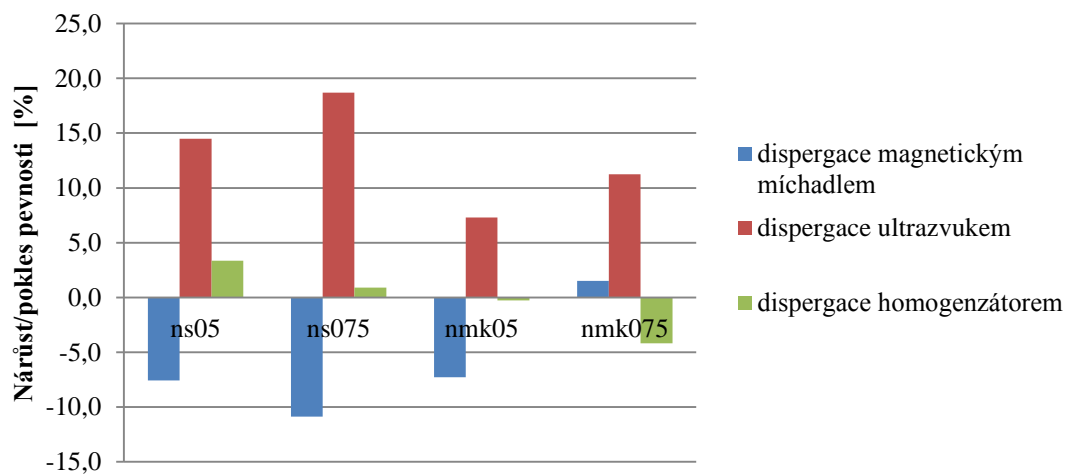
Graf 2: Pevnost v tahu za ohybu po 7 a 28 dnech vzorků s nanočásticemi dispergovanými magnetickým míchadlem

Pevnost v tahu za ohybu - dispergace nanočástic homogenzátorem



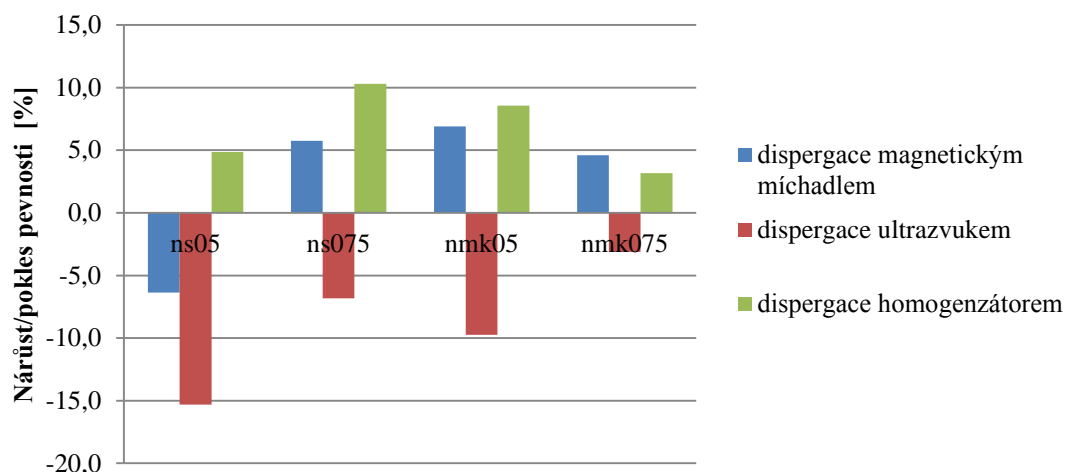
Graf 3: Pevnost v tahu za ohybu po 7 a 28 dnech vzorků s nanočásticemi dispergovanými homogenzátorem

Pevnost v tahu za ohybu ve stáří 7 dnů



Graf 4: Nárůst/pokles pevnosti v tlaku cementové malty s obsahem nanočástic proti referenčnímu vzorku ve stáří 7 dnů

Pevnost v tahu za ohybu ve stáří 28 dnů



Graf 5: Nárůst/pokles pevnosti v tlaku cementové malty s obsahem nanočástic proti referenčnímu vzorku ve stáří 28 dnů

16.2 Pevnost v tlaku

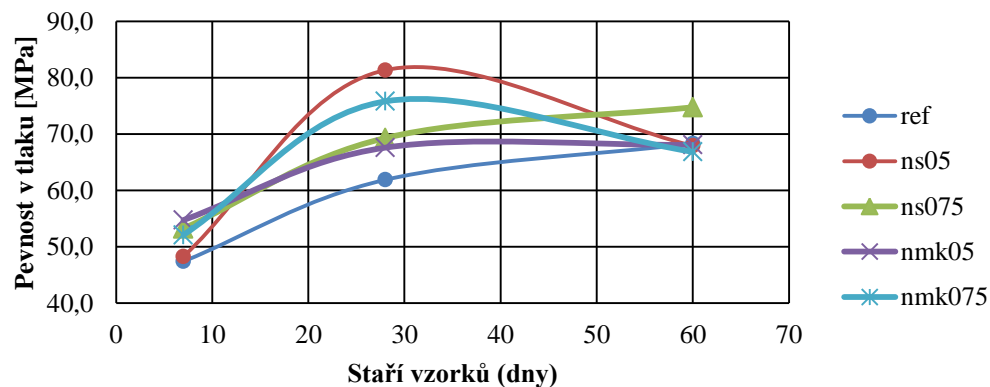
Zkouška pevnosti v tlaku je pro cementové kompozity s přidavkem nanosiliky a nanometakaolinu zásadní. Jedná se totiž o zkoušku primárně vylepšované mechanické vlastnosti. Výsledky pevností pro jednotlivé dávky nanočástic a různé druhy jejich dispergace jsou uvedeny v Tabulce 4. V tabulce je vedle jednotlivých pevností v tlaku uveden i procentuální nárůst nebo pokles pevnosti oproti referenčnímu vzorku. Pro lepší orientaci jsou růsty pevnosti vyznačeny zelenou barvou a poklesy barvou červenou. Z grafů je velmi dobře patrný různý charakter vývinu pevností po 7, 28 a po 60 dnech. To může být způsobeno řadou faktorů, ty nejpravděpodobnější budou probrány dále v diskusi výsledků.

Tabulka 4: Pevnosti v tlaku cementové malty ve stáří 7, 28 a 60 dní a jejich procentuální změny proti pevnosti v tahu za ohybu referenčních vzorků

označení vzorku	pevnost v tlaku [MPa]			nárůst/pokles pevnosti * [%]		
	po 7 dnech	po 28 dnech	po 60 dnech	po 7 dnech	po 28 dnech	po 60 dnech
dispergace ultrazvukem						
ref	48,3	81,4	67,9	0,0	0,0	0,0
ns05	47,4	61,9	68,3	-1,8	-23,9	0,6
ns075	53,2	69,3	74,8	10,2	-14,8	10,1
nmk05	54,8	67,6	68,1	13,4	-16,9	0,3
nmk075	52,1	75,8	66,9	7,9	-6,8	-1,6
dispergace magnetickým míchadlem						
ref	52,4	58,1		0,0	0,0	
ns05	45,6	42,0		-12,9	-27,7	
ns075	43,2	57,1		-17,6	-1,8	
nmk05	48,2	63,4		-8,0	9,0	
nmk075	39,6	60,4		-24,3	3,9	
dispergace homogénizátorem						
ref	53,0	58,1		0,0	0,0	
ns05	53,0	61,5		-0,1	5,8	
ns075	48,6	59,7		-8,4	2,7	
nmk05	51,8	60,7		-2,3	4,4	
nmk075	55,0	59,4		3,7	2,1	

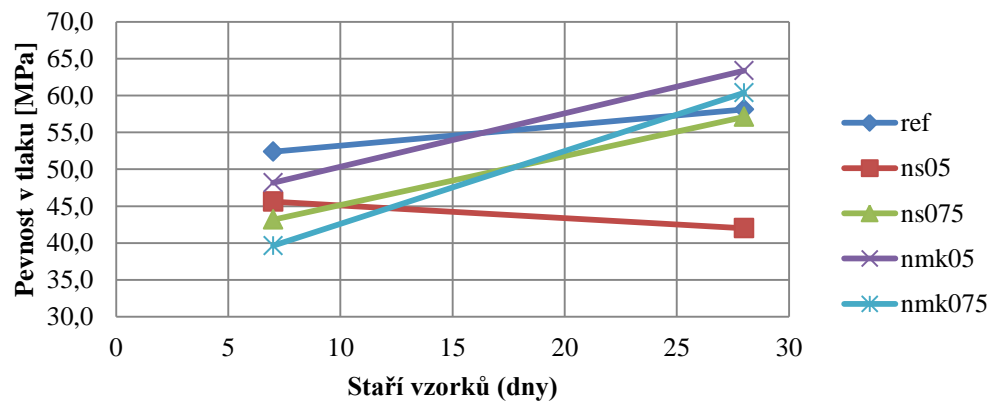
* oproti referenčnímu vzorku

Vývoj pevnosti v tlaku - dispergace nanočástic ultrazvukem



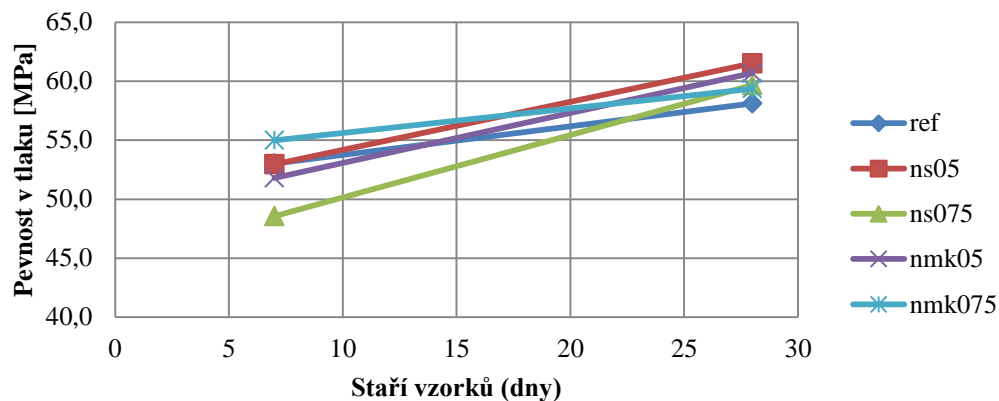
Graf 6: Pevnost v tlaku po 7, 28 a 60 dnech vzorků s nanočásticemi dispergoványými ultrazvukovou vaničkou

Vývoj pevnosti v tlaku - dispergace nanočástic mícháním



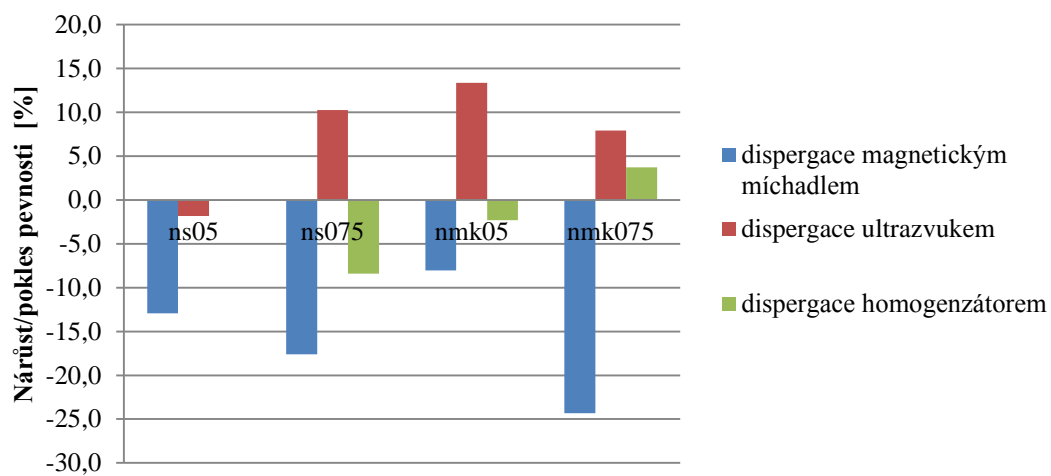
Graf 7: Pevnost v tlaku po 7 a 28 dnech vzorků s nanočásticemi dispergoványými magnetickým míchadlem

Vývoj pevnosti v tlaku - dispergace nanočástic homogenizátorem



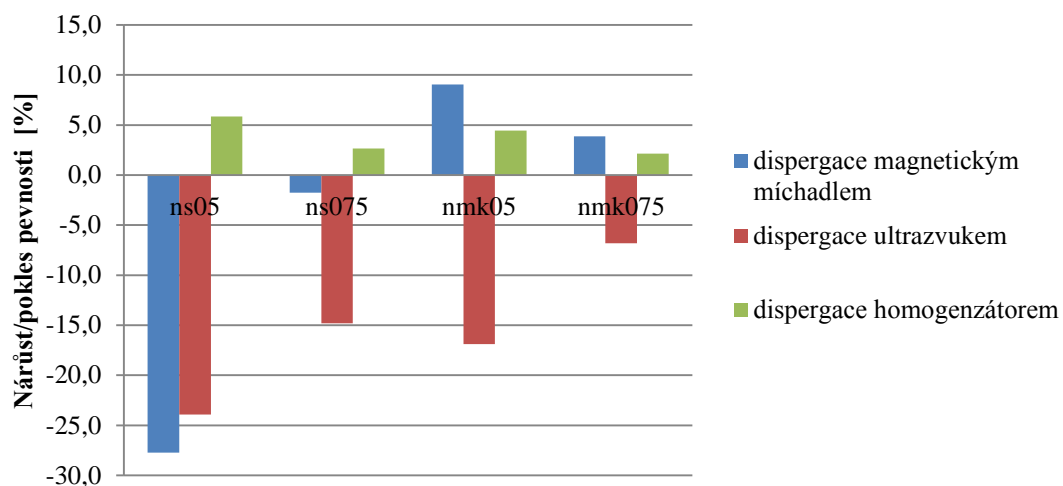
Graf 8: Pevnost v tlaku po 7 a 28 dnech vzorků s nanočásticemi dispergovanými homogenizátorem

Pevnost v tlaku ve stáří 7 dnů



Graf 9: Nárůst/pokles pevnosti v tlaku cementové malty s obsahem nanočástic proti referenčnímu vzorku ve stáří 7 dnů

Pevnost v tlaku ve stáří 28 dnů



Graf 10: Nárůst/pokles pevnosti v tlaku cementové malty s obsahem nanočástic proti referenčnímu vzorku ve stáří 28 dnů

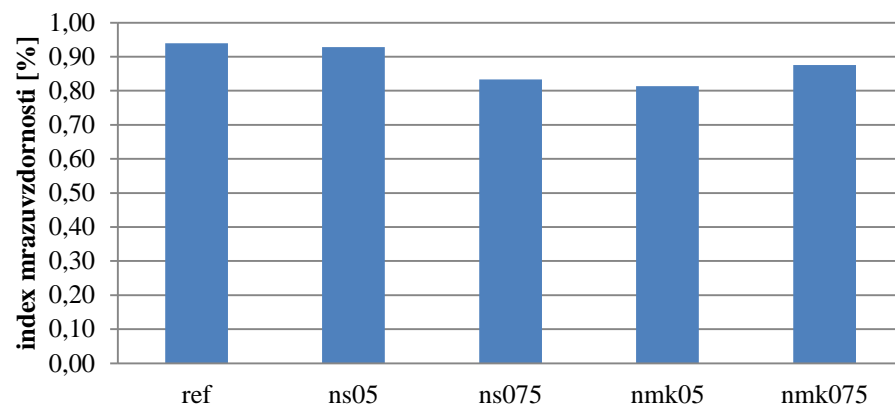
16.3 Mrazuvzdornost

Při zkoušce mrazuvzdornosti jsou naměřené hodnoty pevnosti v tlaku porovnány s hodnotami pevnosti v tlaku standartních zkušebních těles nepodrobených zkoušce mrazuvzdornosti. Stanovuje se tzv. index mrazuvzdornosti, jenž odpovídá poměru hodnot pevnosti v tlaku před zkouškou ve vztahu k hodnotě pevnosti v tlaku po zkoušce. Jestliže hodnota indexu mrazuvzdornosti je větší nebo rovna 0,75, lze zkušební tělesa označit jako mrazuvzdorná.

Tabulka 5: Index mrazuvzdornosti

označení vzorku	index mrazuvzdornosti [%]
ref	0,94
ns05	0,93
ns075	0,83
nmk05	0,81
nmk075	0,88

Index mrazuvzdornosti



Graf 10: Index mrazuvzdornosti odvozený z pevnosti v tlaku

17 Diskuze výsledků

Cílem praktické části bylo ověřit možnosti dispergace nanosiliky a nanometakaolinu v cementové maltě za účelem zlepšení mechanických vlastností. Navržené dávkování nanočástic bylo 0,5 a 0,75% hmotnosti cementu. Nanočástice byly dispergovány třemi metodami a to pomocí ultrazvukové vaničky, magnetického míchadla a homogenizátorem suchých směsí. Následně byla vytvořena tělesa $40 \times 40 \times 160$ mm pro zkoušení pevnosti v tahu za ohybu a pevnosti v tlaku cementové malty ve stáří 7, 28 a 60 dní.

Přídavek nanosiliky a nanometakaolinu do cementové malty by měl mít za následek prudší nárůst počátečních pevností betonu. Což se nepodařilo prokázat u všech vzorků. Jako poměrně účinná se jeví metoda dispergace nanočástic pomocí ultrazvukové vaničky. V případě sady vzorků zkoušených na 28 denní pevnosti v tlaku došlo k výraznému poklesu pevnosti oproti referenčnímu vzorku. Vzhledem k tomu, že u ostatních vzorků k tak výrazným poklesům nedošlo, dosažené nízké pevnosti tedy budou nejspíše následkem špatného dávkování surovin při výrobě těles nebo jejich chybným ošetřováním. Přestože některé výzkumy poukazují na neefektivnost dispergace ultrazvukovou vaničkou a dosahují přesvědčivých výsledků rozptýlením nanočástic v homogenizátoru suchých směsí při mísení spolu s cementem a pískem [23], v rámci tohoto experimentu bylo při dispergaci nanočástic pomocí homogenizátoru suchých směsí dosaženo pouze mírného nárůstu pevností oproti referenčnímu vzorku. Dispergace za pomoci magnetického míchadla se ukázala jako neefektivní, protože většina vzorků dosáhla nižších pevností než referenční vzorek.

Vzorky byly také podrobeny účinkům zmrazovacích cyklů a při následném výpočtu indexu mrazuvzdornosti se ukázalo, že nanosilika pozitivně ovlivňuje odolnost betonu vůči mrazu, obsah nanometakaolinu příliš velký účinek na odolnost proti mrazu neměl. Ze vzorků obsahujících nanočástice dosahoval nejlepších výsledků vzorek s obsahem 0,5% nanosiliky, za mrazuvzdorné lze však označit všechny.

Je nutné poznamenat, že nanočástice nebyly dispergovány žádnou ověřenou metodou a experiment se zabýval spíše zjištěním, zda jsou zvolené metody dispergace účinné či

nikoliv. Což má za následek nepřilíš jednoznačné výsledky a bylo by vhodné jednotlivé metody dále podrobněji zkoumat.

18 Závěr

V této bakalářské práci byly shrnuty poznatky využívání nanočástic při výrobě cementových kompozitů. V jednotlivých kapitolách je pojednáno o nanotechnologiích a nanočásticích využívaných v betonech - nanosilice, uhlíkových nanotrubičkách, nanocementu, nano-oxidu titaničitým, nano-oxidu železitým a nanojílech. Jejichž přidáním do betonu můžeme vylepšovat některé vlastnosti tohoto materiálu nebo dosáhnout vlastností úplně nových. Jsou zmíněny nejen metody výroby jednotlivých nanočástic, ale i jejich následný vliv na vlastnosti čerstvého i ztvrdlého betonu. Využívání nanočástic v cementových kompozitech zatím není plně prozkoumáno a tak je jejich případné průmyslové využívání provázeno řadou problémů a to zejména efektivní dispergací nanočástic ve struktuře betonu a jejich cenové dostupnosti nebo případná rizika spojená s nanotoxicitou.

Praktická část práce byla věnována ověření vhodných metod dispergace nanosiliky a nanometakaolinu a jejich efektivního zapojení do cementové matrice. Bylo vytvořeno několik záměsí kombinujících různé druhy nanočástic, jejich dávku a metodu dispergace. Nejlepší bylo použití nanosiliky v dávce 0,75%, protože se s jejím přidavkem podařilo dosáhnout nejvyšších nárůstů pevností. Jako nejefektivnější metoda dispergace se jevílo použití ultrazvukové vaničky, u zbylých dvou metod pravděpodobně nedošlo k dostatečnému rozptýlení částic, které mohly zůstat ve shlucích o velikosti desítek μm . Do těchto shluků nepronikne cementový tmel a takto vznikají v kompozitu slabá místa, chovající se jako vzduchové póry snižující pevnost betonu. Protože mají výsledky pevností místy poněkud nahodilý charakter, bylo by vhodné jednotlivé metody dispergace dále podrobněji zkoumat, aby bylo dosaženo přesnějších a jednoznačnějších výsledků.

19 Seznam použitých zdrojů

- [1] SIČÁKOVÁ, Alena. Nanotechnologie vo vývoji betónu. TZB portal. [online]. 3.1.2011 [cit. 2016-04-06]. Dostupné z: <http://www.tzbportal.sk/beton-betonarky/nanotechnologie-vo-vyvoji-betonu.html>
- [2] FILIPOVÁ Zuzana, Jana Kukutschová a Miroslav Mašláň. Rizika nanomateriálů [online]. 2012. [cit. 2016-04-06]. ISBN 978-80-244-3201-4. Dostupné z: <https://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/rizika.pdf>
- [3] NanoTechnologie. ANKERtechnology. [online]. 16.4.2016 [cit. 2016-04-16]. Dostupné z: <http://www.anker-technology.cz/table/nanotechnologie/>
- [4] SANCHEZ, Florence a Konstantin SOBOLEV. Nanotechnology in concrete – A review. *Construction and Building Materials*. 2010, vol. 24, issue 11, s. 2060–2071. ISSN 0950-0618. Dostupné z doi: 10.1016/j.conbuildmat.2010.03.014
- [5] HOŠEK, Jan. Úvod do nanotechnologie. Vyd. 1. V Praze: České vysoké učení technické, 2011, 170 s. ISBN 978-80-01-04555-8. Dostupné také z: http://www.nanotechnologie.cz/storage/Hosek_Nanotechnologie_2010.pdf. Skripta.
- [6] Uhlík. Wikipedia. [online]. 21.4.2016 [cit. 2016-04-21]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Uhlík>
- [7] Carbon nanotubes: properties and application. 2004. Carbon nanotubes: properties and application [online]. 3(43): 61–102 [cit. 2016-04-23]. DOI: 10,1016 / j.mser.2003.10.001. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X03001268>
- [8] IJIMA, Sumio a Toshinari ICHIHASHI. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*[online]. 1993-6-17, vol. 363, issue 6430, s. 603-605 [cit. 2016-04-23]. DOI:10.1038/363603a0.Dostupné z: <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/363603a0>
- [9] PEYVANDI, Amirpasha, Libya Ahmed SBIA, Parviz SOROUSHIAN a Konstantin SOBOLEV. Effect of the cementitious paste density on the performance efficiency of carbon nanofiber in concrete nanocomposite. *Construction and Building Materials* 31 [online]. 2013, 48: 265-269 [cit. 2016-04-

- 23]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2013.06.094. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061813006132>
- [10] SHEN, Shihui, Maria BURTON, Bertram JOBSON a Liv HASELBACH. Pervious concrete with titanium dioxide as a photocatalyst compound for a greener urban road environment. *Construction and Building Materials* 35 [online]. 2012, 874-883 [cit. 2016-04-24]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2012.04.097. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061812002991>
- [11] TiO₂ Photocatalysis: Manufacture of Titanium Dioxide. LearnChemistry. [online]. 24.4.2016 [cit. 2016-04-24]. Dostupné z: <http://www.rsc.org/learn-chemistry/resource/res00001267/tio2-photocatalysis-manufacture-of-titanium-dioxide?cmpid=CMP00002617>
- [12] ABO-EL-ENEIN, S.A., M.S. AMIN, F.I. EL-HOSINY, S. HANAFI, T.M. ELSOKKARY a M.M. HAZEM. Pozzolanic and hydraulic activity of nano-metakaolin. *HBRC Journal*. 2014, vol. 10, issue 1, s. 64-72 [cit. 2016-04-26]. DOI: 10.1016/j.hbrcj.2013.09.006. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1687404813000795>
- [13] LI, Hui, Hui-gang XIAO, Jie YUAN a Jinping OU. Microstructure of cement mortar with nano-particles. *Composites Part B: Engineering*. 2004, vol. 35, issue 2, s. 64-72 [cit. 2016-04-26]. DOI: 10.1016/S1359-8368(03)00052-0. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359836803000520>
- [14] AB RAHMAN, Ismail a Vejayakumaran PADAVETTAN. Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-Dependent Properties, Surface Modification, and Applications in Silica-Polymer Nanocomposites—A Review. *Journal of Nanomaterials*. 2012, vol. 2012, [cit. 2016-04-26]. Dostupné z: <http://www.hindawi.com/journals/jnm/2012/132424/>
- [15] US RESEARCH NANOMATERIALS, INC.. Titanium Oxide Nanopowder / Nanoparticles (TiO₂, anatase, 99.9%, 18nm) [fotografie] [online]. [cit. 2016-04-27]. Dostupné z: <http://www.us-nano.com/inc/sdetail/269>
- [16] WAN JO, Byung, Sumit CHAKRABORTY a Kwang WON YOON. Synthesis of a Cementitious Material Nanocement Using Bottom-Up Nanotechnology

- Concept: An Alternative Approach to Avoid CO₂ Emission during Production of Cement. *Journal of Nanomaterials*. 2014, vol. 2014, [cit. 2016-04-27]. Dostupné z: <http://www.hindawi.com/journals/jnm/2014/409380/>
- [17] NAZARI, Ali a kol. Benefits of Fe₂O₃ nanoparticles in concrete mixing matrix. *Journal of American Science*. 2010, vol. 6, issue 4 [cit. 2016-04-27]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/228621980_Benefits_of_Fe₂O₃_nanoparticles_in_concrete_mixing_matrix](https://www.researchgate.net/publication/228621980_Benefits_of_Fe2O3_nanoparticles_in_concrete_mixing_matrix)
- [18] SABDONO, Parang, Frisky SUSTIAWAN a Dion Aji FADLILLAH. The Effect of Nano-cement Content to the Compressive Strength of Mortar. *Procedia Engineering*. 2014, vol. 95, s. 386-395 [cit. 2016-04-27]. DOI: 10.1016/j.proeng.2014.12.197. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877705814032561>
- [19] KOLÁŘOVÁ, Lucie. Úvod do nanovědy a nanotechnologií. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2014. ISBN 978-80-244-4179-5.
- [20] Dispersion methods. US RESEARCH NANOMATERIALS, INC.. [online]. 7.5.2016 [cit. 2016-05-07]. Dostupné z: http://s.b5z.net/i/u/10091461/f/USResearchNano/Dispersion_Methods.pdf
- [21] Sol gel. Wikipedia. [online]. 10.5.2016 [cit. 2016-05-10]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Sol_gel
- [22] DONG, Q, S YIN, C S GUO, H H LI, N KUMADA, T TAKEI, Y YONESAKI, N KINOMURA a T SATO. Preparation of α -Fe₂O₃ particles with controlled shape and size via a facile hydrothermal route. *Journal of Physics: Conference Series*. vol. 339, s. 012004-. [cit. 2016-05-11] DOI: 10.1088/1742-6596/339/1/012004. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/1742-6596/339/i=1/a=012004?key=crossref.42a6204b3fe191c72947a4cfdb1dde9f>
- [23] F. U. A. SHAIKH, S. W. M. SUPIT a P. K. SARKER. A study on the effect of nano silica on compressive strength of high volume fly ash mortars and concretes. *Materials & Design*. August 14, vol. 60, s. 433-442 [cit. 2016-05-25] DOI: 10.1016/j.matdes.2014.04.025. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261306914002933>

20 Seznam příloh

20.1 Seznam grafů

<i>Graf 1: Pevnost v tahu za ohybu po 7, 28 a 60 dnech vzorků s nanočásticemi dispergovanými ultrazvukovou vaničkou.....</i>	<i>36</i>
<i>Graf 2: Pevnost v tahu za ohybu po 7 a 28 dnech vzorků s nanočásticemi dispergovanými magnetickým míchadlem</i>	<i>36</i>
<i>Graf 3: Pevnost v tahu za ohybu po 7 a 28 dnech vzorků s nanočásticemi dispergovanými homogenizátorem</i>	<i>37</i>
<i>Graf 4: Nárůst/pokles pevnosti v tlaku cementové malty s obsahem nanočástic proti referenčnímu vzorku ve stáří 7 dnů.....</i>	<i>37</i>
<i>Graf 5: Nárůst/pokles pevnosti v tlaku cementové malty s obsahem nanočástic proti referenčnímu vzorku ve stáří 28 dnů.....</i>	<i>38</i>
<i>Graf 6: Pevnost v tlaku po 7, 28 a 60 dnech vzorků s nanočásticemi dispergovanými ultrazvukovou vaničkou</i>	<i>40</i>
<i>Graf 7: Pevnost v tlaku po 7 a 28 dnech vzorků s nanočásticemi dispergovanými magnetickým míchadlem.....</i>	<i>40</i>
<i>Graf 8: Pevnost v tlaku po 7 a 28 dnech vzorků s nanočásticemi dispergovanými homogenizátorem.....</i>	<i>41</i>
<i>Graf 9: Nárůst/pokles pevnosti v tlaku cementové malty s obsahem nanočástic proti referenčnímu vzorku ve stáří 7 dnů.....</i>	<i>41</i>
<i>Graf 10: Index mrazuvzdornosti odvozený z pevnosti v tlaku</i>	<i>43</i>

20.2 Seznam obrázků

<i>Obrázek 1: Schéma metod „top-down“ a „bottom-up“ při tvorbě nanostruktur [4]</i>	<i>14</i>
<i>Obrázek 2: Částice nanosiliky [1]</i>	<i>15</i>
<i>Obrázek 3: SEM snímek (a) běžný portlandský cement, (b) částice nanocementu [16].</i>	<i>18</i>
<i>Obrázek 4: Částice nano TiO₂ [15].....</i>	<i>19</i>
<i>Obrázek 5: Různé struktury uhlíkových nanotrubiček,(a)sedadlová (b)cik-cak (c)chirální [1]</i>	<i>21</i>
<i>Obrázek 6: Nanočástice Fe₂O₃ [17].....</i>	<i>22</i>
<i>Obrázek 7: Magnetické míchadlo Phoenix Instrument RSM - 10HS.....</i>	<i>29</i>
<i>Obrázek 8: Ultrazvuková vanička Bandelin Sonorex RK31</i>	<i>30</i>

<i>Obrázek 9: Homogenizátor suchých směsí Anselma-Industrie</i>	<i>30</i>
---	-----------

20.3 Seznam tabulek

<i>Tabulka 1: Ceny nanočástic</i>	<i>27</i>
<i>Tabulka 2: Receptury záměsí.....</i>	<i>31</i>
<i>Tabulka 3: Pevnosti v tahu za ohybu cementové malty ve stáří 7, 28 a 60 dní a jejich procentuální změny proti pevnosti v tahu za ohybu referenčních vzorků.....</i>	<i>35</i>
<i>Tabulka 4: Pevnosti v tlaku cementové malty ve stáří 7, 28 a 60 dní a jejich procentuální změny proti pevnosti v tahu za ohybu referenčních vzorků.....</i>	<i>39</i>
<i>Tabulka 5: Index mrazuvzdornosti</i>	<i>42</i>

21 Seznam použitých zkratk a symbolů

NS	nanosilika
NMK	nanometakaolin
CNT	uhlíkové nanotrubičky (z angl. carbon nanotubes)
SWCNT	jednostěnné uhlíkové nanotrubičky (z angl. single-walled carbon nanotubes)
MWCNT	vícestěnné uhlíkové nanotrubičky (z angl. multi-walled carbon nanotubes)
SEM	rastrovací elektronový mikroskop (z angl. scanning electron microscope)
SiO ₂	oxid křemičitý
Ca(OH) ₂	hydroxid vápenatý
NaOH	hydroxid sodný
CO ₂	oxid uhličitý
TiO ₂	oxid titaničitý
Fe ₂ O ₃	oxid železitý

Příloha č. 1 - technický list portlandského cementu CEM I 42,5 R

CEM I 42,5 R Portlandský cement EN 197-1

Vyrobni závod: Mokrá
Výrobce: Českomoravský cement, a.s.

Vlastnost	Průměrná hodnota	Jednotka	Metoda / poznámka
Mechanické vlastnosti			
pevnost v tlaku	1 den	15	[MPa] EN 196-1
	2 dny	30	[MPa] EN 196-1
	7 dní	52	[MPa] EN 196-1
	28 dní	61	[MPa] EN 196-1
	56 dní	66	[MPa] EN 196-1
	90 dní	67	[MPa] EN 196-1
pevnost v tahu za ohybu	1 den	4	[MPa] EN 196-1
	2 dny	6	[MPa] EN 196-1
	7 dní	8	[MPa] EN 196-1
	28 dní	9	[MPa] EN 196-1
	56 dní	9	[MPa] EN 196-1
	90 dní	9	[MPa] EN 196-1
Fyzikální vlastnosti			
normální konzistence	28,3	[%]	EN 196-3
počátek tuhnutí	196	[min]	EN 196-3
konec tuhnutí	267	[min]	EN 196-3
objemová stálost	1,0	[mm]	EN 196-3, Le Chatelier
měrný povrch	377	[m ² .kg ⁻¹]	EN 196-6, permeabilní metoda (Blaine)
střední zrno d(0,5)	20	[μm]	laserový granulometr
zbytek na síti	20 μm	40	[%] laserový granulometr
	45 μm	9	[%] laserový granulometr
	90 μm	0	[%] laserový granulometr
	125 μm	0	[%] laserový granulometr
	200 μm	0	[%] laserový granulometr
	250 μm	0	[%] laserový granulometr
měrná hmotnost	3110	[kg.m ⁻³]	ČSN EN 196-6
sypná hmotnost	v cisterně	980	[kg.m ⁻³] Přibližná hodnota při ložení cementu do autocisterny.
	v síle	1200-1600	[kg.m ⁻³] Odhad při uskladnění v síle. Sypná hmotnost se mění v závislosti na míře setřesení výrobku, době uskladnění nebo velikosti a zaplnění síle.
barevnost	L*	60	- Kolorimetrické měření v barevném prostoru CIELAB na cementu v práškové formě. Zdroj osvětlení D65 / 10°.
	a*	0	-
	b*	9	-
hydratační teplo	7 dní	300	[J.g ⁻¹] EN 196-8

Hodnoty uvedené v technickém listě mají čistě informativní charakter a mohou se lišit od hodnot konkrétních vzorků. Před jejich porovnáním s vlastnostmi jiných výrobků se prosím ujistěte, že všechna porovnávaná data byla získána pomocí totožných zkušebních postupů. V případě pochybností nás neváhejte kontaktovat.

Českomoravský cement, a.s.
Technická podpora prodeje
technicka.podpora@cmcem.cz

www.cmcem.cz

**ČESKOMORAVSKÝ
CEMENT**
HEIDELBERGCEMENT Group

CEM I 42,5 R

Portlandský cement

EN 197-1

Výrobní závod: Mokrá
Výrobce: Českomoravský cement, a.s.

Vlastnost		Průměrná hodnota	Jednotka	Metoda / poznámka
Chemické vlastnosti				
obsah	CaO	65	[%]	EN 196-2, XRF
	SiO ₂	19	[%]	EN 196-2, XRF
	Al ₂ O ₃	4	[%]	EN 196-2, XRF
	Fe ₂ O ₃	3	[%]	EN 196-2, XRF
	MgO	1	[%]	EN 196-2, XRF
	SO ₃	3,0	[%]	EN 196-2, XRF
	S ^{II-}	0,04	[%]	EN 196-2
	Cl ⁻	0,051	[%]	EN 196-2, XRF
	K ₂ O	0,75	[%]	EN 196-2, XRF
	Na ₂ O	0,15	[%]	EN 196-2, XRF
Na ₂ O ekvivalent		0,65	[%]	EN 196-2, XRF, (Na ₂ O + 0,658.K ₂ O)
nerozpuštěný zbytek		0,7	[%]	EN 196-2
ztráta žíháním		3,1	[%]	EN 196-2
Složení				
obsah slínku		90	[%]	Z hmotnosti konečného cementu, tj. včetně obsahu síranu vápenatého a případných přísad.
Složení slínku				
obsah	MgO	1,4	[%]	XRF
	C ₃ S	67	[%]	XRF, C ₃ S = 4,071.CaO - 1,4297.Fe ₂ O ₃ - 6,7187.Al ₂ O ₃ - 7,6024.SiO ₂
	C ₂ S	11	[%]	XRF, C ₂ S = - 3,071.CaO + 1,0785.Fe ₂ O ₃ + 5,0683.Al ₂ O ₃ + 8,6024.SiO ₂
	C ₃ A	7	[%]	XRF, C ₃ A = - 1,692.Fe ₂ O ₃ + 2,6504.Al ₂ O ₃
	C ₄ AF	11	[%]	XRF, C ₄ AF = 3,043.Fe ₂ O ₃

Hodnoty uvedené v technickém listě mají čistě informativní charakter a mohou se lišit od hodnot konkrétních vzorků. Před jejich porovnáním s vlastnostmi jiných výrobků se prosím ujistěte, že všechna porovnávaná data byla získána pomocí totožných zkušebních postupů. V případě pochybností nás neváhejte kontaktovat.

Českomoravský cement, a.s.
Technická podpora prodeje
technicka.podpora@cmcem.cz

www.cmcem.cz

**ČESKOMORAVSKÝ
CEMENT**
HEIDELBERGCEMENT Group

Příloha č. 2 - technický list plastifikační přísady Coatex

ETHACRYL™ HF

CONSTRUCTION

ETHACRYL™ HF

Polycarboxylate Ether For Concrete Admixtures

ETHACRYL™ HF is a high-performance aqueous dispersant designed for use in concrete applications. ETHACRYL™ HF is a key component for formulating concrete admixtures.

It provides fluidity to concrete formulations at substantially reduced water content. Benefits include increased productivity, lower costs and improved concrete properties. It has been specifically designed for Self Compacting Concrete and for High Performance Concrete.

TYPICAL ANALYSIS

Nature: Aqueous solution of Polycarboxylate Ether

Appearance (20°C): Yellow to brownish liquid

Solids content (%) : 40

pH (20°C): 4

Specific gravity (20°C): 1.07

Viscosity (mPa.s): 350

Chloride content (%) : < 0.01

Alkali content (Na₂O_{eq}): < 1.5

ADVANTAGES

ETHACRYL™ HF features:

- New generation of polycarboxylate ether
- High water reduction ability
- Effectiveness at low dosage
- Easy to formulate

ETHACRYL™ HF benefits:

- Increases productivity
- Reduces costs
- Confers good pumpability to concrete

ETHACRYL™ HF is a key component for designing concrete admixtures. As a new generation of polycarboxylate ether, ETHACRYL™ HF enables the formulator to achieve high performance superplasticizing admixtures. ETHACRYL™ HF is fully compatible with the major chemicals and additives used in concrete admixtures.

APPLICATIONS

ETHACRYL™ HF due to its exceptional capacity to control flow of cement is used as a high water reducing agent. In standard conditions, in combination with a defoamer, water reduction of 30% is achieved.

ETHACRYL™ HF has been specifically designed for Self Compacting Concrete (SCC) and for High Performance Concrete (HPC).

Self Compacting Concrete

ETHACRYL™ HF high effectiveness at low dosage in SCC and in HPC enables to combine performance and cost efficiency. Table 1 illustrates the performance of ETHACRYL™ HF versus several reference polycarboxylate ethers from the market. The formulation does contain CaCO₃ filler to confer consistency to the formulation. The tests conducted show that only two PCE passed the test, i.e. led to a slump larger than 600 mm. This high slump level is obtained with a dry/cement ratio of 0.28%, while the test is passed with a ratio of 0.38% for the second PCE. Hence, ETHACRYL™ HF is 35% more efficient than the best PCE tested for the application considered.

Table 1 - SCC formulation example

Component	Quantity (kg/m ³)
Cement CEM I 52.5	250
Aggregate 4/10	620
Sand 0/4	1000
CaCO ₃ filler	240
Betocarb-P2 (Omya)	138
Water	138
Water/Cement ratio	0.53



Performances

	ETHACRYL™ HF + Defoamer	PCE 1 + Defoamer	PCE 2 + Defoamer	PCE 3 + Defoamer
Dispersant (kg)	1.8	1.8	2.48	2.48
% dry/cement	0.28	0.28	0.38	0.28
Slump flow (mm)	630	520	640	500
Fail/Pass	Pass	Fail	Pass	Fail
Air entrapment (%)	3.3	3.6	3.6	3.6

Precast

ETHACRYL™ HF dispersing ability makes it the ideal choice for formulating admixtures dedicated to high performance concrete. Table 2 below illustrates the benchmark between ETHACRYL™ HF and two competing polycarboxylate ethers.

Table 2 - High Performing Precast Concrete

Component	Quantity (kg/m ³)
Cement CEM I 52.5	500
Aggregate 4/10	625
Sand 0/4	1000
Water	150

Water/Cement ratio	0.30
--------------------	------

Performances

	ETHACRYL™ HF + Defoamer	PCE 1 + Defoamer	PCE 2 + Defoamer
Dispersant (kg)	2.8	2.8	2.8
% dry/cement	0.22	0.22	0.22
Slump (mm)	280	170	280
Fail/Pass	Pass	Fail	Pass
Air entrapment (%)	2.8	3.7	2.7
Slump 30 min (mm)	180	20	40

The table above illustrates that the high efficiency at low dosage of ETHACRYL™ HF is associated with a good slump retention.

Remark:

When incorporating ETHACRYL™ HF into your concrete formulation, it is noteworthy that the dispersing power of ETHACRYL™ HF is not immediate. During the first minutes of mixing a dough is obtained. Then, ETHACRYL™ HF turns the blend into a very fluid media.

Recommendations:

ETHACRYL™ HF does not contain defoamers. When a specific level of air entrapment is targeted, formulating ETHACRYL™ HF together with a defoamer is recommended.

Anti-synergistic effects have been reported when mixing polycarboxylate ethers and poly-naphthalene sulfonates.

STORAGE

ETHACRYL™ HF can present colour variations from light yellow to slightly brown. These variations can occur in normal storage conditions. They have no influence on the product performances.

ETHACRYL™ HF should be protected from the effects of weathering and stored between 5 and 40°C.

In these conditions, products should be used within 12 months after delivery.

STANDARD PACKAGING

- Bulk deliveries
- 1 000 containers

HEALTH & ENVIRONMENTAL DATA

Please refer to the Material Safety Data Sheet.

COATEX
ARKEMA

COATEX
ARKEMA