



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

VLIV NANOVLÁKEN NA CEMENTOVÉ KOMPOZITY V ČERSTVÉM I ZTVRDLÉM STAVU

INFLUENCE OF NANOFIBERS ON CEMENT COMPOSITES IN FRESH AND HARDENED
STATE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

EWA LISZTWANOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. JIŘÍ BYDŽOVSKÝ, CSc.

BRNO 2015



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 Ewa Lisztwanová

Název Vliv nanovláken na cementové kompozity v čerstvém i ztvrdlém stavu

Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Jiří Bydžovský, CSc.

Datum zadání bakalářské práce 30. 11. 2014

Datum odevzdání bakalářské práce 29. 5. 2015

V Brně dne 30. 11. 2014

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

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

Podklady a literatura

- Bodnárová, L. Kompozitní materiály ve stavebnictví. Akademické nakladatelství CERM, s.r.o. Brno, 2002. 122 s.
- Sanchez, F., Ince, Ch. Microstructure and macroscopic properties of hybrid carbon nanofiber/silica fume cement composites, Composites Science and Technology, Volume 69, Issues 7–8, June 2009, Pages 1310-1318, ISSN 0266-3538.
- Metaxa, Z., S., Konsta-Gdoutos, M., S., Shah, S., P. Carbon nanofiber cementitious composites: Effect of debulking procedure on dispersion and reinforcing efficiency, Cement and Concrete Composites, Volume 36, February 2013, Pages 25-32, ISSN 0958-9465.
- Peyvandí, A., Sbia, L., A., Soroushian, P., Sobolev, K., Effect of the cementitious paste density on the performance efficiency of carbon nanofiber in concrete nanocomposite, Construction and Building Materials, Volume 48, November 2013, Pages 265-269, ISSN 0950-0618.
- Puentes, J., Barluenga, G., Palomar, I. Effects of nano-components on early age cracking of self-compacting concretes, Construction and Building Materials, Volume 73, 30 December 2014, Pages 89-96, ISSN 0950-0618.
- Stynoski, P., Mondal, P., Marsh, Ch. Effects of silica additives on fracture properties of carbon nanotube and carbon fiber reinforced Portland cement mortar, Cement and Concrete Composites, Volume 55, January 2015, Pages 232-240, ISSN 0958-9465.

Zásady pro vypracování

Záměrem práce je zpracovat souhrn poznatků o vlivu nanovláken na chování a vlastnosti cementových kompozitů v čerstvém i ztvrdlém stavu. Důraz bude kladen rovněž na mikrostrukturu těchto hmot. Pozornost bude primárně zaměřena na malty. V rámci vypracování bakalářské práce jsou požadovány následující výstupy:

1. Souhrn informací týkajících se typů používaných nanovláken v cementových kompozitech, jejich parametry, účel použití a princip uplatnění v daném materiálu.
2. Studium odborných článků se zaměřením na aktuální výzkum v oblasti kompozitních materiálů s převažující anorganickou maticí na silikátové bázi a obsahující rozptýlenou výztuž – nanovlákná vč. jejich vlivu na parametry a mikrostrukturu samotných kompozitů. Součástí bude také posouzení chování při expozici v prostředí s extrémními teplotami.
3. Laboratorní ověření vybraných typů nanovláken na základě získaných teoretických poznatků – testování základních parametrů navržených receptur (pevnost, modul pružnosti, případný vznik trhlin).
4. Vyhodnocení získaných poznatků a informací z rešerší, výstupů laboratorních zkoušek s úvahami a návrhem směru pro případný navazující výzkum, tj. výběr vhodných typů nanovláken pro daný účel použití a zhodnocení jejich přínosu (zlepšení parametrů, omezení negativních vlivů prostředí, kritických situací atd.) pro konkrétní kompozitní materiál.

Struktura bakalářské/diplomové práce

VŠKP vypracujte a rozdělte podle dále uvedené struktury:

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

.....
doc. Ing. Jiří Bydžovský, CSc.
Vedoucí bakalářské práce

Abstrakt

Bakalářská práce je zaměřena na studium použití různých druhů nanovláken v kompozitech se silikátovou maticí a jejich vlivem na základní parametry a mikrostrukturu. V práci jsou také experimentálně ověřeny možnosti dispergace uhlíkových nanotrubiček mechanickými způsoby. V závěru práce je komplexně zhodnocen vliv uhlíkových nanotrubiček na parametry jemnozrnných správkových malt.

Klíčová slova

Nanovlákná, uhlíkové nanotrubičky, cementový kompozit, jemnozrnné správkové malty, odolnost vůči extrémním teplotám

Abstract

This Bachelor thesis is focused on studying the use of various types of nanofibers in silicate matrix composites and their influence on basic parameters and microstructure. Thesis also experimentally verifies options of dispersion of carbon nanotubes by mechanical ways. The conclusion is complexly evaluated in the influence of carbon nanotubes on the parameters of fine-grained repair mortars.

Keywords

Nanofibers, carbon nanotubes, cement composite, fine-grained repair mortars, resistance to extreme temperatures

Bibliografická citace VŠKP

Ewa Lisztwanová *Vliv nanovláken na cementové kompozity v čerstvém i ztvrdlém stavu*. Brno, 2015. 64 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce doc. Ing. Jiří Bydžovský, CSc.

Prohlášení:

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

V Brně dne 28.5.2015

.....
podpis autora
Ewa Lisztwanová

Poděkování

Na tomto místě bych chtěla poděkovat doc. Ing. Jiřímu Bydžovskému, Csc. za vedení mé bakalářské práce, dále děkuji také Ing. Tomáši Melicharovi, PhD. za cenné rady a trpělivost v průběhu tvorby této práce a také děkuji kolektivu zaměstnanců ÚTHD FAST VUT v Brně za pomoc při experimentální části. Tato bakalářská práce byla zpracována s využitím infrastruktury Centra AdMaS. Poděkování patří také pracovníkům centra AdMaS a zejména p. Klímovi za pomoc při zpracování elektronové mikroskopie.

Obsah

1. Úvod.....	10
2. Cíl práce.....	11
I.TEORETICKÁ ČÁST	12
3. Kompozitní materiály.....	12
3.1. Vláknové kompozitní materiály.....	14
3.1.1. Vlákná pro kompozitní materiály.....	15
4. Nanotechnologie	17
4.2. Využití nanotechnologií ve stavebnictví	17
5. Nanovlákná	18
5.1. Uhlíkové nanotrubičky	20
5.1.1. Vlastnosti CNT.....	23
5.1.2. Vliv CNT na parametry a mikrostrukturu cementových kompozitů .	24
5.1.3. Výroba CNT	26
5.2. Uhlíková nanovlákná	28
5.2.1. Vliv CNF na parametry a mikrostrukturu cementových kompozitů .	29
5.3. Al ₂ O ₃ nanovlákná	31
5.3.1. Vliv Al ₂ O ₃ nanovláken na parametry cementových kompozitů	31
5.4. Celulózová nanovlákná	32
5.4.1. Vlastnosti celulózových nanovláken	32
5.4.2. Vliv celulózových nanovláken na parametry cementových kompozitů	33
5.5. TiO ₂ nanovlákná.....	35
5.5.1. Vlastnosti a výroba TiO ₂ nanovláken	35
5.5.2. Využití TiO ₂ v kompozitech na bázi cementu.....	36
5.6. Způsoby rozduřování nanovláken	37
5.7. Metody výroby nanovláken	38
5.7.1. Elektrostatické zvlákňování	38
II.PRAKTICKÁ ČÁST	40
6. Použité suroviny, receptura.....	40
7. Metodika rozduřování CNT	41
7.2. Příprava zkušebních těles	42
8. Provedené zkoušky	44

8.1. Objemová hmotnost čerstvé malty	44
8.2. Objemová hmotnost zatvrdlé malty	44
8.3. Dynamický modul pružnosti	45
8.4. Stanovení pevností zatvrdlé malty v tahu za ohybu a v tlaku	46
8.5. Zkoumání mikrostruktury	47
9. Výsledky zkoušek a jejich diskuze	47
10. Závěr	56
Seznam použitých zdrojů	57

1. Úvod

Vývoj a využití kompozitních materiálů zažívá dnes velký rozmach jak ve stavebnictví, tak i jiných odvětvích, jakými jsou letecký, chemický nebo automobilový průmysl. První zmínky o použití kompozitního materiálu můžeme nalézt již ve starověkém Egyptě, kde se ke konstrukčním účelům začaly používat jednoduché cihly ze směsi hlíny nebo jílu smíchané se slámou. Hlína plnila funkci matrice, kdežto sláma byla jakousi výztuží. Jejich předchůdci byly nepálené hliněné cihly, známé jako vepřovice. [1] Římané používali malty a beton. V 19. století se začíná používat beton vyztužený ocelí. První laminátový výrobek byl použit v roce 1940. V roce 1950 byla poprvé vyrobena a použita vlákna z vysokopevnostního uhlíku.

Nanotechnologie je vcelku nový vědní obor, který se dokáže pohybovat v řádech nanometrů, jeden nanometr je jedna miliardtina metru. Již v roce 1959 prezentoval myšlenku využití světa atomů v budoucnosti americký fyzik a držitel Nobelovy ceny Richard Feynman ve své přednášce „There's a Plenty Room at the Bottom“, volně přeložitelnou jako „Tam dole je sousta místa“. [2]

Kompozity s cementovou maticí zaujímají ve stavebnictví důležitou pozici. Předmětem nynějších výzkumů je vývoj materiálů se specifickými vlastnostmi, jakými jsou například pevnost, životnost, pozornost je také zaměřena na ochranu životního prostředí a redukci výrobních nákladů. Využití nanovláken v kompozitních materiálech s cementovou maticí je příslibem splnění těchto požadavků.

2. Cíl práce

S ohledem na dosažení cílů práce bude pozornost primárně zaměřena na souhrn dosavadních poznatků, zejména ze zahraničních vědeckých publikací z posledních let. Záměrem bude zjištěné informace zhodnotit z hlediska využití různých druhů nanovláken v kompozitech s matricí na silikátové bázi při uvážení mimo jiné na zlepšení jejich odolnosti vůči extrémním teplotám. Pozornost bude zaměřena především na malty.

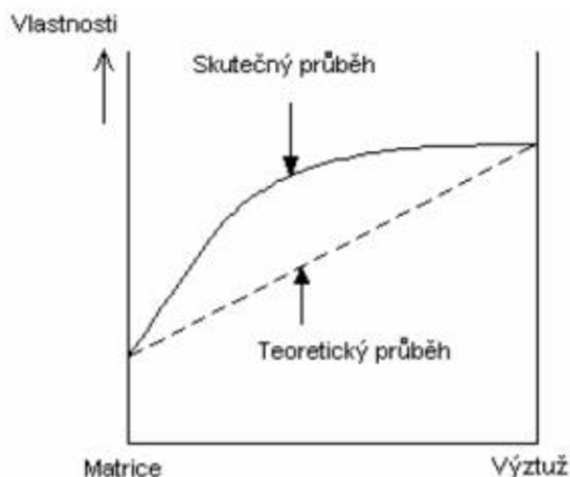
V teoretické části budou tedy shrnuty poznatky o použití různých druhů nanovláken v kompozitech s cementovou matricí. Primárně se jedná o uhlíkové nanotrubičky a nanovláka, Al_2O_3 nanovlákná, celulósová nanovlákná a na TiO_2 nanovlákná.

Dílním cílem práce bude experimentální ověření vybraných typů nanovláken přímo v jemnozrnných polymer-cementových kompozitních materiálech. Pozornost bude zaměřena jedna na prozkoumání vhodné metody mechanického rozduřování uhlíkových nanotrubiček a dále pak na studium základních parametrů navržené směsi včetně analýzy mikrostruktury, čímž bude možné ověřit distribuci nanotrubiček v konkrétní receptuře, jakož i vliv na parametry (vč. odolnosti vůči vysokým teplotám) dané malty.

I. TEORETICKÁ ČÁST

3. Kompozitní materiály

Definicí kompozitu je hned několik. Obecně kompozitním materiálem lze rozumět každý materiál, který se skládá z dvou nebo více složek, které mají odlišné fyzikální nebo chemické vlastnosti. Výsledné vlastnosti kompozitního materiálu jsou dány kombinací vlastností dílčích složek. Skutečnost, že některá z dosažených vlastností dosahuje díky spolupůsobení dvou či více homogenních složek mimořádných vlastností, se označuje jako synergie. [3] Typickým příkladem synergického chování je kompozit na bázi keramické matrice (Al_2O_3) vyztužený keramickými vlákny (SiC). Samostatně jsou matrice i vlákna velmi křehké, ale výsledný kompozit je mnohem více houževnatý. Charakteristickým znakem takového kompozitu je odolnost proti křehkému porušení. [4]



Obr. 1: Synergický efekt [4]

Nepoužívanější definice tedy uvádí, že kompozit je každý materiálový systém, který je složen z více (nejméně dvou) fází, z nichž alespoň jedna je pevná, s makroskopicky rozeznatelným rozhraním mezi fázemi, a který dosahuje vlastností, jež nemohou být dosaženy kteroukoli složkou (fází) samostatně ani prostou sumací. [5]

Základní spojitou fází kompozitního materiálu je matrice, která slouží jako pojivo. Obvykle bývá křehčí, pevnost v tahu je výrazně menší, než pevnost výztužných vláken. Úkolem matrice je chránit vlákna před poškozením a současně zajistit jejich polohu tak, aby bylo dosaženo dobrých mechanických vlastností výsledného materiálu. Nespojitou, dispergovanou fází je výztuž. Aby se jednalo o výztuž kompozitu, musí být podíl výztuže větší než 5 %.

Výztužná fáze může mít různé rozměry. Ve stavebnictví jsou nejběžnější makrokompozity, které obsahují výztuž o velikosti příčného rozměru 10^0 až 10^2 mm. Za makrokompozit lze považovat železobeton, polymerbetony obsahující kamenivo a pryskyřice, nebo také vícevrstvé materiály a konstrukce (např. chodníky a vozovky). Nanokompozity už pracují s výztuží v řádech nm. Většinou se jedná o částice aktivní látky rovnoměrně rozptýlené v inertní matici. Vlastnosti nanokompozitů se odvíjejí jednak od složení, ale zároveň od velikosti částic, jejich morfologie a uspořádání. [6], [7]

Rozdělit kompozitní materiály se dá podle mnoha kritérií. Podle materiálu matrice můžeme kompozitní materiály rozlišit na:

- Kompozity s kovovou maticí – slitiny, disperzně spojené kompozity
- Kompozity s polymerní maticí – elastomery, termoplasty a termosety
- Kompozity s minerální maticí – keramická matrice, cementová matrice

Rozdělit kompozity lze rovněž dle struktury výztuže:

- Disperzní kompozity – disperzní zpevněné kovy
- Částicové kompozity – struktura je zpevněna jemnými částicemi
- Vláknové kompozity – s krátkými nebo dlouhými vlákny

3.1. Vláknové kompozitní materiály

Pro kompozitní materiály vyztužené vlákny se používá označení FRC (z ang. Fiber Reinforced Composites). Vláknové kompozitní materiály jsou dnes hojně užívaným konstrukčním materiálem. Vlákna charakterizuje především jejich délka, která je dominantní vzhledem k jejich průřezu. V podélném směru vlákna dosahují největších specifických pevností, což je poměr pevnosti k hmotnosti. Veličinou popisující poměr délky vlákna k ekvivalentnímu průměru vlákna je štíhlostní poměr, $\bar{s} = l/d$ [-]. Slouží například k popisu výkonnosti drátkobetonu. Vzhledem k prostorovému uspořádání a délky vláken lze vláknové kompozity rozdělit do několika kategorií.

Jednosměrové kompozity mají vlákna orientována převážně v jednom směru. Mohou obsahovat jak krátká vlákna (poměr délky a průměru vlákna je větší než 100), tak i dlouhá vlákna, kde poměr délky a průměru je menší než 100. Oproti pevnosti ve směru kolmo na vlákna je pevnost ve směru vláken výrazně vyšší. Dlouhovláknové kompozity mají kontinuální vlákna s délkou rovnou rozměrům celého dílce. Za jednosměrový kompozit považujeme i prepregy, což jsou vlákna předimpregnovaná částečně vytvrzenými pryskyřicemi. Jednosměrovým kompozitem jsou také tažené profily (tyčovina).

U **mnohosměrových** kompozitů jsou vlákna náhodně nebo pravidelně orientována dvěma nebo více směry, mohou být jak krátkovláknové tak i dlouhovláknové. Mezi dlouhovláknové kompozity jsou řazeny prepregy¹, lamináty (zde jsou střídány vrstvy jednosměrových kompozitů s různými vzájemnými orientacemi výztuže), lamináty s tkanou výztuží (střídání vrstev vyztužujících rohoží, ve kterých jsou vlákna před prosycením pryskyřicí utkána textilními technologiemi) a lamináty s netkanou výztuží (vlákna jsou zpracována do roun). [8]

¹ V závislosti na směru tažení vlákna mohou být prepregy řazeny jak do skupiny jednosměrových, tak i do skupiny mnohosměrových kompozitů.

3.1.1. Vlákna pro kompozitní materiály

Mechanické vlastnosti vláknových kompozitů závisí na jejich materiálové bázi - jak na křehké matici, tak na pevných a tuhých vláknech. Dnes je k dispozici mnoho druhů vláken pro výrobu vláknových kompozitů jak na přírodní bázi (celulózová vlákna, bavlna), tak vlákna minerální, polymerní, keramická nebo kovová. Následující tabulka zahrnuje nejpoužívanější vlákna s ohledem na jejich materiálové vlastnosti.

Tab. 1: Používaná vlákna v kompozitech [8]

Materiál	Modul pružnosti v tahu E [GPa]	Mez pevnosti v tahu σ_p [GPa]	Hustota ρ [g.cm ⁻³]	Měrný modul E/ ρ	Měrná pevnost σ_p/ρ
Vlákna					
E-sklo	72,4	3,5 ^{a)}	2,54	28,5	1,38
S-sklo	85,5	4,6 ^{a)}	2,48	34,5	1,85
Grafit (vysokomodulový)	390,0	2,1	1,90	205,0	1,1
Grafit (s vysokou pevností v tahu)	240,0	2,5	1,90	126,0	1,3
Bór	385,0	2,8	2,63	146,0	1,1
Křemen	72,4	5,8	2,19	33,0	2,65
Wolfram	414,0	4,2	19,30	21,0	0,22
Berylium	240,0	1,3	1,83	131,0	0,71
Kevlar 49 (aramidový polymer)	130,0	2,8	1,50	87,0	1,87
Konvenční materiály					
Ocel	210,0	0,34 až 2,1	7,8	26,9	0,043 až 0,27
Hliníkové slitiny	70,0	0,14 až 0,62	2,7	25,9	0,052 až 0,23
Sklo	70,0	0,7 až 2,1	2,5	28,0	0,28 až 0,84
Wolfram	350,0	1,1 až 4,1	19,30	18,1	0,057 až 0,21
Berylium	300,0	0,7	1,83	164,0	0,38

Volba materiálu, délky a specifických vlastností vláken závisí na konkrétním použití a očekávaných vlastnostech výsledného kompozitu a samozřejmě na typu matrici, do které budou vlákna vkládána. [8]

Mezi základní typy používaných vláken jsou řazena vlákna ocelová, skleněná a organická. **Ocelová vlákna** jsou využívána především do drátkobetonu, kde plní funkci rozptýlené výztuže a jsou schopny přenášet tahové síly při vzniku trhlin, zvyšují také rázovou pevnost. Mají jistou odolnost proti vzniku mikrotrhlin v počátečních fázích tuhnutí drátkobetonu.

Skleněná vlákna jsou ve velké míře používána pro vyztužování polymerních matric, používají se pro vyztužování anorganických materiálů – do betonu, malt nebo sklocementových výrobků. Skleněná vlákna charakterizuje jejich pevnost, která je ovlivněna několika faktory (výrobní technologie, povrchová úprava, průměr vlákna a defekty vlákna). Nejčastěji používaná skleněná vlákna se označují jako E sklo, které se vyrábí z bezalkalické skloviny (obsah alkálií je v tomto případě do 1 %). Vlákna z E skla mají slabou chemickou odolnost proti kyselinám, slabým i silným alkáliím, dobře odolávají vodě a CaCl_2 . [8]

Mezi nepoužívanější organická vlákna patří **vlákna polypropylenová** a celulózová. Polypropylen (PP) je druhý nejvýznamnější polymer ze skupiny polyolefinů, který se vyrábí polymerací propylenu (propenu). Používaná vlákna jsou dvojího typu: monofilamentní (vlasová, tažená) a fibrilovaná (sít'ovaná). Použitím PP vláken se zlepšují reologické vlastnosti betonu v počátečních fázích tuhnutí, zamezují vzniku mikrotrhlin. PP vlákna jsou také používána pro svou odolnost vůči vysokým teplotám. Při vystavení cementového kompozitu s PP vlákny žáru dochází k rozkladu polypropylenových mikrovláken a vytvoření jemných pórů v materiálu. [3]

4. Nanotechnologie

Nanotechnologie je technický obor, ve kterém je struktura materiálů zkoumána na úrovni nanometrů (obvykle se škála velikosti pohybuje v rozmezí 1 – 100 nm). Nanotechnologie umožňuje vytvářet materiály nebo zařízení s jedinečnými vlastnostmi. Obecně je nanomateriál každý objekt, který má alespoň jeden rozměr (v Euklidovském prostoru) menší než 100 nm. Z této definice je možno odvodit nanomateriály jako jsou nanodestičky (jeden rozměr je menší než 100 nm), nanovlákná (dva rozměry jsou menší než 100 nm). Nanovlákná jsou dále rozdělena na nanotrubičky (dutá vlákna), tuhá vlákna, tzv. nanorods a nanodrátky, tzv. nanowires. [9]

Jsou známy dva způsoby jak vytvořit nanomateriál. Prvním způsobem je způsob zvaný „top-down“ (shora-dolů), jehož principem je redukce větších částic do nanoměřítká při zachování jejich původních vlastností, lze tak získat nanočástice např. mletím. Druhý způsob se označuje jako „bottom-up“ (zdolana-horu), který se také někdy nazývá molekulární výroba. Principem je výroba nanočástic z jednotlivých atomů a molekul, např. srážecími reakcemi. Zatímco většina současných technologií využívá spíše principu „top-down“, molekulární výroba je příslibem pro vývoj nových materiálů nejen ve stavebnictví. [10]

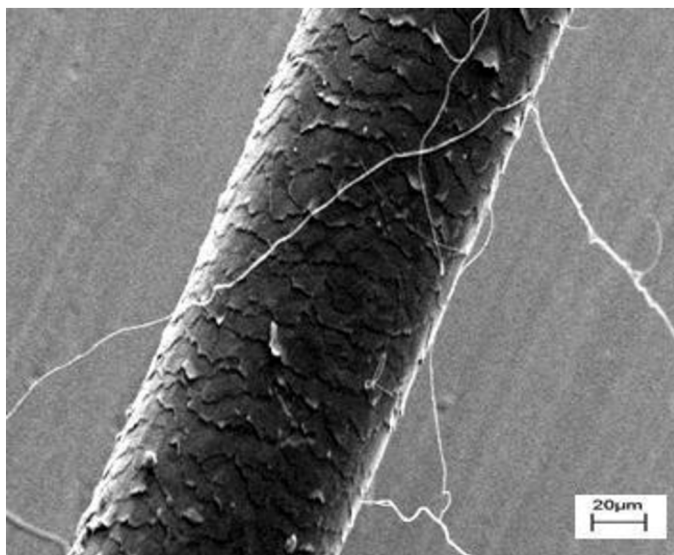
4.2. Využití nanotechnologií ve stavebnictví

Nanotechnologie lze využít v mnoha odvětvích. Stavební průmysl si od využití nanotechnologií slibuje rozmach ve vývoji nových materiálů, které budou mít jedinečné vlastnosti. Tyto vlastnosti mohou výrazně redukovat současné stavební problémy a omezit požadavky na organizaci výrobních procesů. Technologie ve škále nanometrů umožňuje pochopit složitost produktů hydratace portlandského cementu, což dále umožní vytvoření odolnější matrice kompozitu. Také fotokatalytické schopnosti cementové matrice za použití částic TiO_2 jsou již známy, avšak cena nanomateriálů stále neumožňuje prozkoumat tyto skutečnosti v plném rozsahu. Důraz je také kladen na studium toxicity materiálů, která může být způsobena právě použitím nanočástic. [11]

Kompozity s cementovou maticí zaujímají ve stavebnictví důležitou pozici. Nanomateriály obecně se v těchto kompozitech používají pro zvýšení pevnosti a trvanlivosti. Nanočástice se používají také k výrobě nekorodující oceli, výrobě nových tepelně izolačních materiálů nebo k výrobě nátěrů se samočistící schopností (zde se osvědčily částice TiO_2 , které jsou schopny redukovat škodliviny v ovzduší a tím si povrch zachová svou barvu a čistotu). Hydrataci cementového tmele pak ovlivní povrchově aktivní částice jako nanosilika, elektrárenský popílek nebo jemně mletá struska. Pro tepelné izolace snižující sálavý transport tepla se využívá tzv. šedý polystyren, což jsou částice grafitu, které jsou rozptýlené v polystyrenové expandované buňce.

5. Nanovlákná

Nanovlákná jsou speciálně vyráběná vlákna, jejichž průměr se pohybuje v rozsahu desítek až stovek nanometrů, obvykle je jejich průměr menší než 500 nm. Vyznačují se značnou délkou a malým průměrem, který je asi 100x menší než jejich délka. Vzhledem k poměru plochy povrchu ke hmotnosti mají značný měrný povrch, díky kterému získávají unikátní vlastnosti, jakými jsou vysoká porozita, malá velikost pórů a průměr samotného vlákna. [12]



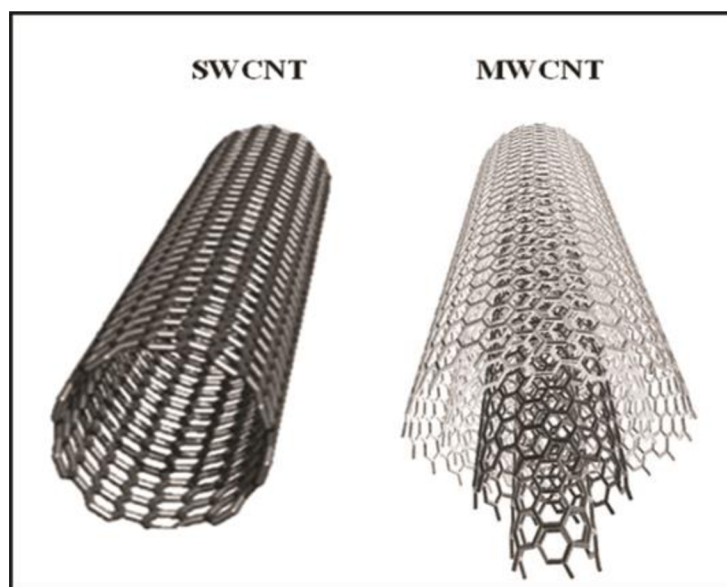
Obr. 2: Porovnání velikosti nanovlákná a lidského vlasu [13]

První pokusy o výrobu nanovláken byly provedeny v letech 1934 a 1944, kdy byl zveřejněn první patent popisující experimentální výrobu nanovláken jako takových. Další krok učinil v roce 1966 prof. Harold L. Simons, který patentoval přístroj na výrobu ultratenkých a ultralehkých nanovlákných tkanin při použití elektrického zvlákňování. V roce 1971 prof. Peter K. Baumgarten zhotovil přístroj k elektrovlákňování akrylických vláken s průměrem v rozmezí 0,05 – 1,1 mikronů. První výrobní technologie umožňující výrobu nanovláken se na globálním trhu objevily v 80. letech minulého století. Rozhodující část z nich ale stále funguje především v laboratorních podmínkách. Nejčastěji pro výrobu využívají princip elektrostatického zvlákňování. Přelomovou technologií byl v roce 2005 Nanospider, který na trh uvedla firma Elmarco. Byla to první technologie na světě, která umožňovala průmyslovou výrobu nanovláken. [14]

5.1. Uhlíkové nanotrubičky

Uhlíkové nanotrubičky (CNT – z ang. carbon nanotubes) byly objeveny v roce 1991 japonským fyzikem Sumio Iijimou jako vedlejší produkt při tvorbě uhlíkových fullerenu (fullereny jsou makromolekuly uhlíku). Průlom však nastal až o dva roky později, kdy byly izolovány jednotěnné uhlíkové nanotrubičky, které jsou tvořeny z jedné bežešvé stěny atomů uhlíků. V posledních letech převládá výzkum zaměřený na vyztužení materiálu nanotrubičkami, které mají mít vliv na výslednou pevnost výrobku. [17]

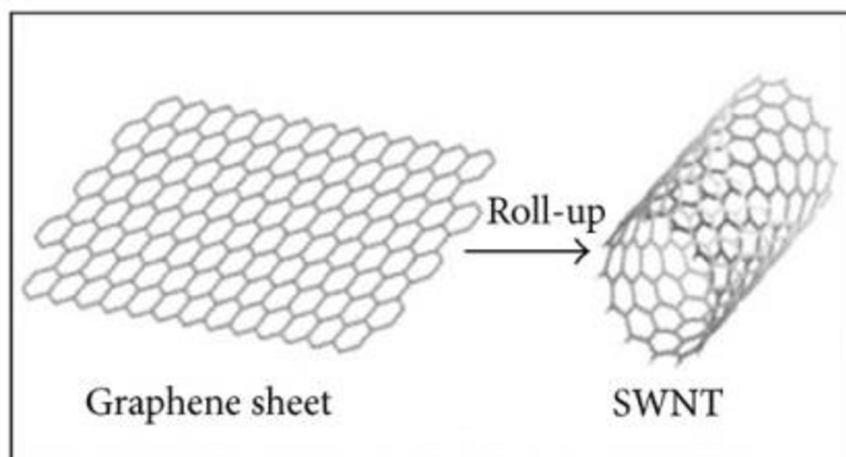
Uhlíkové nanotrubičky lze rozdělit do dvou hlavních kategorií: jednotěnné uhlíkové nanotrubičky, tzv. „single-walled carbon nanotubes“ (SWCNT) a mnohostěnné uhlíkové nanotrubičky, tzv. „multi-walled carbon nanotubes“ (MWCNT). Teoretický průměr nanotrubiček se pohybuje okolo 0,4 nm, což je přibližná délka dvou atomů křemíku vedle sebe. Průměrně je pak tato velikost okolo 1,2 nm, v závislosti na způsobu výroby. [16]



Obr. 3: Single-walled (SWCNT) a multi-walled (MWCNT) uhlíkové nanotrubičky

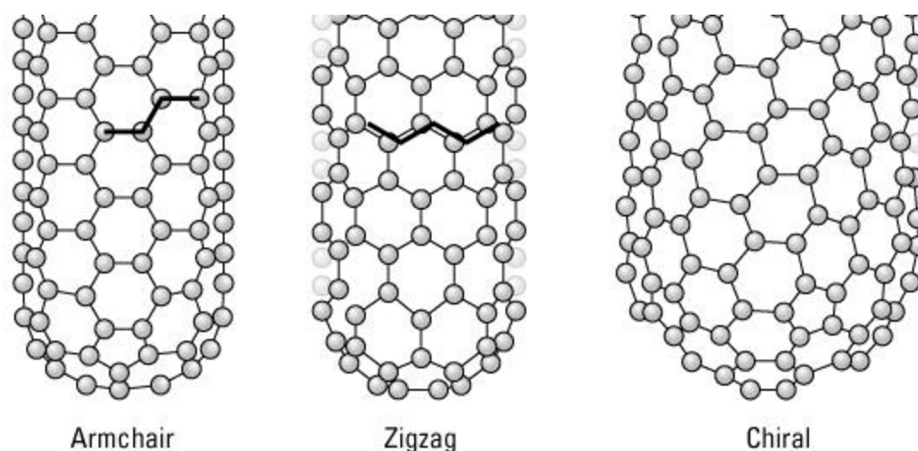
[15]

SWCNT jsou v podstatě tvořeny spojenými hexagonálními grafenovými vrstvami válcového tvaru s omezenou délkou. Průměr válečků se pohybuje v rozmezí 0,7 – 2,0 nm a délka je asi 300 nm. Jsou obvykle pružnější než MWCNT a mohou být zakroucené, zploštělé nebo ohnuté do malých válečků, aniž by se porušila jejich struktura. Mohou být vodivé nebo polovodivé.



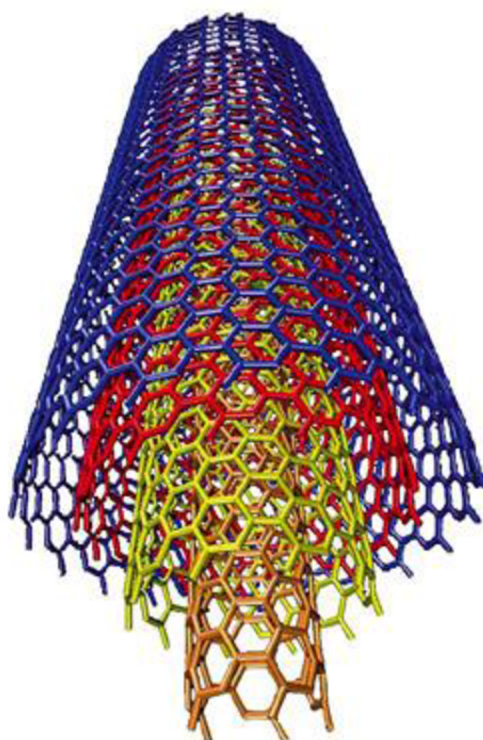
Obr. 4: Struktura SWCNT. Vrstva grafenu srolovaná do tvaru SWCNT [20]

V závislosti na směru, jakým je grafenová vrstva srolována, lze nanotrubičky rozdělit na tři typy struktur – „armchair“, „cik – cak“, nebo „chiral“ (spirálová struktura). Struktury „armchair“ a „cik-cak“ mají grafenové šestiúhelníky uspořádané kolem obvodu, chirální struktura je pro SWCNT nejtypičtější. Výraz "chirální" znamená, že struktura může existovat ve dvou zrcadlově odlišných typech. [21]



Obr. 5: Struktury nanotrubiček: „armchair“, „cik-cak“, „chiral“ [22]

MWCNT jsou soustředěné válcové trubičky složené z více vrstev SWCNT. Soustředěné vrstvy grafenu v MWCNT jsou od sebe vzdáleny asi 0,34 nm, průměr je pak 10 – 50 nm, mohou mít 6 – 26 vrstev, v závislosti na způsobu výroby. Jedinečné vlastnosti uhlíkových nanotrubiček umožňují širokou škálu nových aplikací a zlepšení kvality stávajících materiálů. Délka MWCNT se pohybuje v rozmezí 100 nm – 1 μ m. Obvykle je jednodušší vyrobit MWCNT než SWCNT, ale tyto nanotrubičky mají více vad, které snižují jejich rozsah použitelnosti. [16], [18]



Obr. 6: Struktura MWCNT [23]

Kromě SWCNT a MWCNT existují také DWCNT (z ang. double-walled carbon nanotubes), dvojtěnné uhlíkové nanotrubičky, které v podstatě představují nejjednodušší verzi MWCNT. Byly syntetizovány nejpozději a zatím vykazují nejlepší materiálové vlastnosti z dosud známých forem nanotrubiček.

5.1.1. Vlastnosti CNT

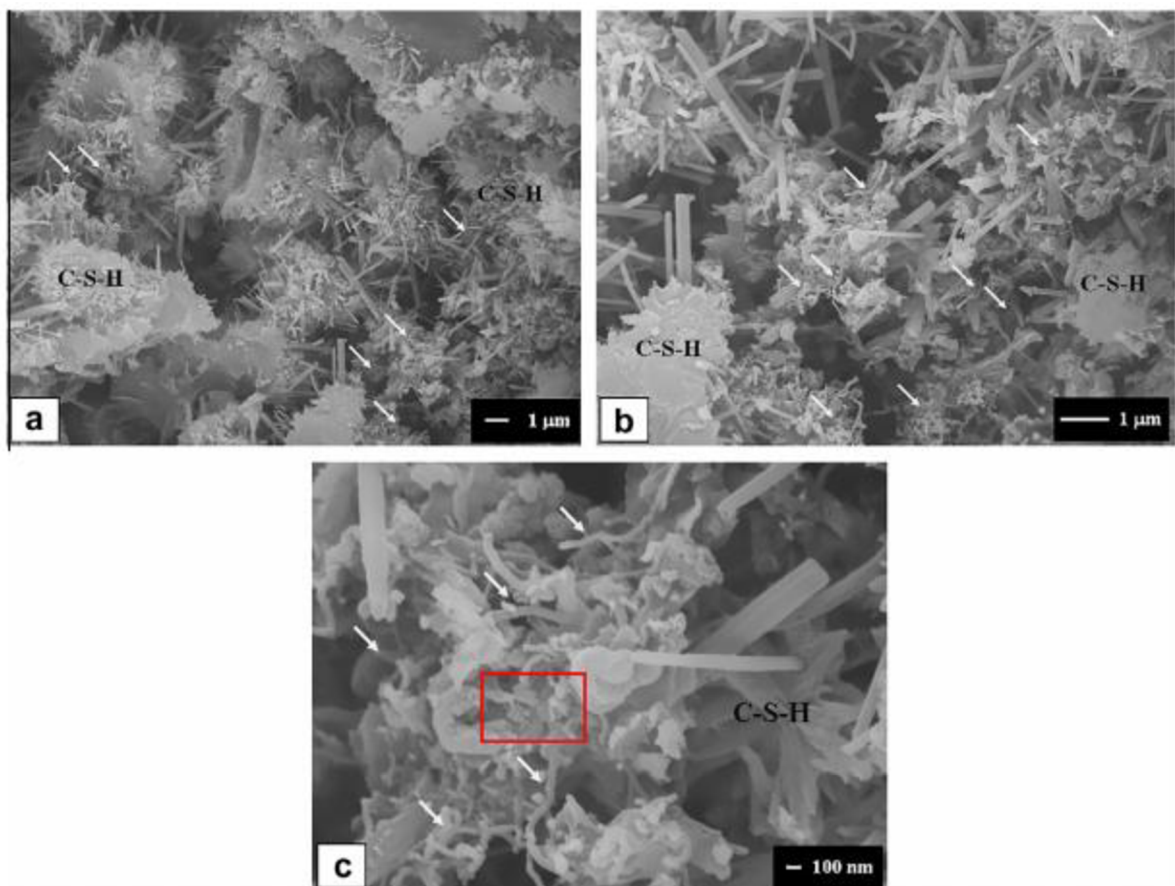
Nanotrubičky mají vysoký poměr délky k průměru, proto jsou označovány jako jednorozměrný materiál. Obecně mají uhlíkové nanotrubičky vysokou pevnost, která je zajištěna meziatomární vazbou uhlík-uhlík. Jsou označovány jako nejtěžší známé vlákno, průměrné hodnoty Youngova modulu pružnosti se pohybují okolo 1,4 TPa. Pevnost v tahu může dosahovat hodnot i 100 GPa. Pro srovnání, vysokopevnostní ocel má Youngův modul pružnosti asi 200 GPa a pevnost v tahu 1 – 2 GPa. Při zkouškách v roce 2000 dosahovaly MWCNT pevnosti v tahu 63 GPa, kdežto v roce 2008 už byla pevnost v tahu na hranici 100 GPa. [16]

Mimořádné jsou i tepelné a elektrické vlastnosti. Uhlíkové nanotrubičky mají dvakrát vyšší tepelnou vodivost než diamant, hodnoty tepelné vodivosti se pohybují v rozmezí $1750 - 5800 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Nanotrubičky jsou ve vakuu teplotně stabilní do $2800 \text{ }^\circ\text{C}$, na vzduchu jsou stabilní při teplotě asi $750 \text{ }^\circ\text{C}$. Elektrická vodivost je u nanotrubiček až 1000x větší než elektrická vodivost mědi. Nanotrubičky jsou odolné deformacím, jsou velmi lehké, s hustotou asi $1,3 - 1,4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. [16], [28]

Chemická reaktivita závisí na zakřivení jednotlivých nanotrubiček, obecně je ale větší než reaktivita samotné grafenové vrstvy. Li [29] ve svém výzkumu uvádí, že chemickou modifikací povrchu CNT lze ovlivnit smáčivost nanotrubiček v různých rozpouštědlech. Ve výzkumu byly použity MWCNT modifikované H_2SO_4 a HNO_3 . Cementový kompozit obsahující modifikované CNT vykazuje také vyšší mechanické pevnosti, protože povrch nanotrubiček byl pokryt vrstvou C-S-H gelu. Nanotrubičky jsou odolné silným kyselinám a zásadám a jsou chemicky inertní.

5.1.2. Vliv CNT na parametry a mikrostrukturu cementových kompozitů

V mikrostruktuře kompozitu na bázi cementu mají nanotrubičky vliv především na fyzikální a mechanické vlastnosti jako pevnost, odolnost vůči opotřebení a tvrdost. Chaipanich a kol. studovali vliv nanotrubiček v cementovém kompozitu, který obsahoval 0,5 % a 1 % elektrárenského popílku. V experimentu byly použity SWCNT. Výsledky ukázaly, že nanotrubičky byly schopny vyplnit mezery mezi produkty hydratace cementového tmele (C-S-H fáze) a ettringitem. CNT zde fungují jako jakási výztuž matrice. Mikrosnímek (Obr. 4) znázorňuje dobrou vaznost mezi CNT a částicemi popílku v cementové matici, kde působí jako plnivo, což má za následek hustší mikrostrukturu, než cementová matrice s popílkem bez použití CNT. Stejně tak působily v kompozitu i mnohostěnné nanotrubičky. [16]



Obr. 7: SEM snímek CNT v cementové matici za použití popílku, zvětšení: (a)5000x, (b)10000x, (c)30000x [16]

Výzkum byl také zaměřen na chování MWCNT za použití nanojílů v kompozitu s cementovou matricí. V kompozitu byl klasický portlandský cement nahrazen 6% nano-metakaolinem. Metakaolin je produkt na bázi SiO_2 , který vlivem zvýšené teploty při zrání a reakcí s Ca(OH)_2 vytváří C-S-H gel. Výsledky výzkumu pak ukázaly, že začlenění nano-metakaolinu v kompozitu s cementovou matricí výrazně zvyšuje počáteční pevnosti materiálu, zvyšuje také odolnost vůči alkalicko-křemičité reakci. Vzhledem k velmi malým rozměrům částic nano-metakaolin usnadní rozptýlení CNT v cementové pastě, CNT byly nalezeny také v produktech hydratace cementového tmele. Přidání CNT (v množství až 0,02 % z hmotnosti cementu) zvýší pevnost v tlaku až o 11 % oproti referenčním vzorkům obsahujícím 6 % nano-metakaolinu. Při dalším přidání CNT o 0,1 % však pevnost v tlaku klesá. [19]

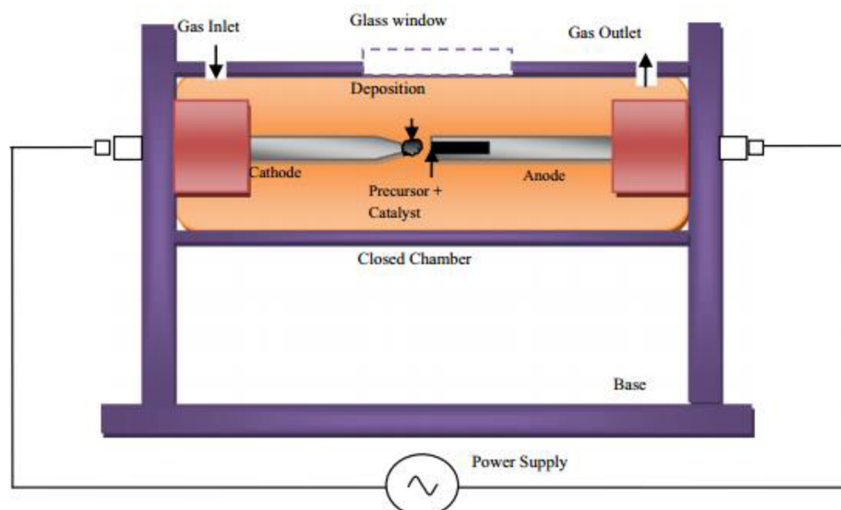
Mezifázová zóna mezi produkty hydratace cementového tmele a nanotrubičkami může obsahovat vysoký podíl částic Ca(OH)_2 a mikropórů, Díky svému vysokému modulu pružnosti, mohou CNT (stejně jako uhlíková nanovlákná), poskytnout značné vyztužení ve více směrech. Povrchovou úpravou nanotrubiček a přidáním doplňkových látek k cementové matrici lze ovlivnit jak mechanickou interakci na rozhraní, tak rozptýlení velmi malých nanočástic. Stynoski a kol. [30] provedli rozsáhlou studii zaměřenou na spolupůsobení křemičitých částic s uhlíkovými nanočásticemi v cementovém kompozitu. Použit byl portlandský cement, mikrosilika a MWCNT s průměrem 20 – 40 nm. Užitím izotermické kalorimetrie bylo zjištěno, že funkční skupiny částic na bázi křemíku brání nanotrubičkám urychlit hydratační proces v prvních 24 h hydratace. Použitím mikrosiliky bylo docíleno zvýšení lomové houževnatosti kompozitu za použití CNT, což je způsobeno zvýšeným třením mezi matricí a vyztuží v podobě nanovláken. Tento efekt je nejvýraznější ve stáří 28 dní hydratace.

Obecně lze předpokládat, že užitím velmi malých částic příměsí, ať už se jedná o jemně mletý cement, mikro či nanosiliku, elektrárenský popílek, jemně mletou strusku nebo metakaolin, dochází ke zlepšení interakce mezi nanovláknem a matricí.

5.1.3. Výroba CNT

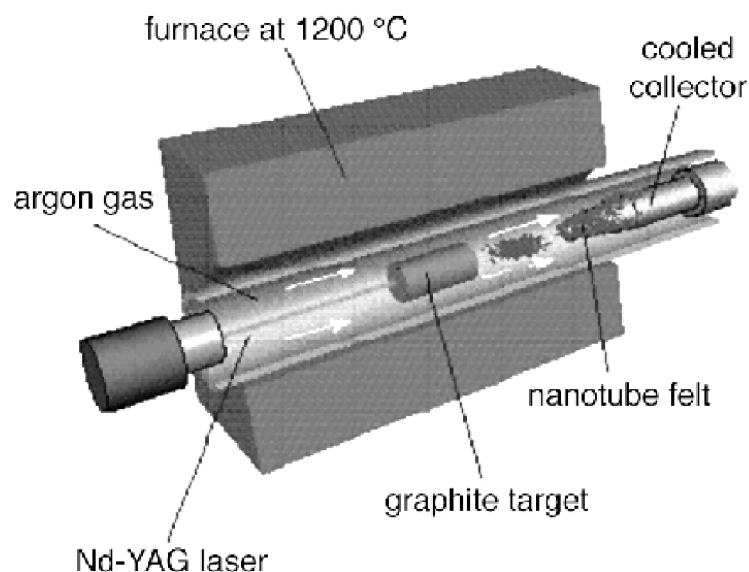
Mezi nejrozšířenější způsoby výroby nanotrubiček jsou dnes řazeny obloukový výboj, laserová ablace a metoda CVD – chemical vapour deposition (depozice z plynné fáze).

Principem obloukového výboje je umístění dvou uhlíkových elektrod velmi blízko sebe (jedná se o vzdálenost 1 mm) v héliové atmosféře, kterými prochází proud velikosti 50 – 120 V. Uhlík se vlivem výboje taví a odpařuje z jedné elektrody a vysráží se na katodě ve formě malých trubiček. Obloukový výboj lze použít pro výrobu většího množství SWCNT nebo MWCNT, ale materiál je obvykle méně kvalitní. [24]



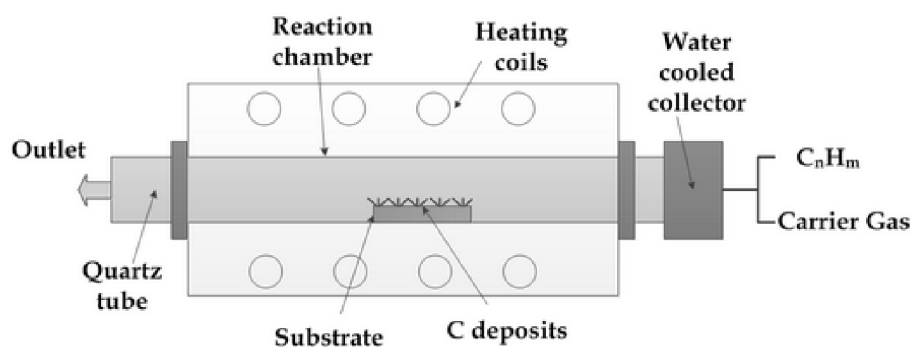
Obr. 8: Schéma výroby CNT obloukovým výbojem [25]

Laserová ablace pracuje na obdobném principu jako obloukový výboj. Tato metoda využívá laserového paprsku, který cílí na grafitový přípravek, který se následně odpařuje. Grafitový cíl je umístěn v peci při teplotě asi 800 – 1500 °C. Z povrchu grafitu se odpařují výpary, které jsou argonovou atmosférou unášeny ke chladnějšímu konektoru, kde se tvoří větší množství uhlíkových struktur. Z těchto struktur pak „vyrůstají“ jednotlivé SWCNT. Při laserové ablaci obecně vzniká menší množství vedlejších produktů (fullereny nebo amorfni uhlík) než při výrobě nanotrubiček obloukovým výbojem. [24]



Obr. 9: Schéma výroby CNT laserovou ablací [26]

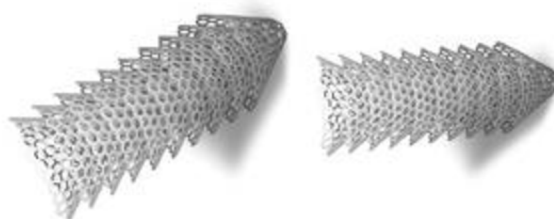
Metoda označovaná CVD (chemical vapour deposition) – depozice z plynné fáze, využívá plazmu jako zdroj energie. Uhlík se nachází v reaktoru trubicového tvaru v plynné fázi (obvykle v podobě uhlovodíků), kde je zahříván na teplotu 600 – 1200 °C po dobu 15 – 60 minut. Následně se plyn rozkládá a atomy uhlíků kondenzují na kovovém katalyzátoru. Katalyzátor bývá obvykle z kobaltu, niklu nebo železa. Tato metoda výroby nanotrubiček je dnes nejrozšířenější. Výhodou je vysoký výnos, nízké výrobní náklady a snadné řízení výroby. [24]



Obr. 10: Schéma výroby CNT pomocí depozice z plynné fáze [27]

5.2. Uhlíková nanovlákná

První uhlíková vlákna byla vyrobena v roce 1963, ale známa jsou již z 50. let 20. století. Uhlíková nanovlákná (CNF – z ang. carbon nanofiber) mají vrstvy grafenu uspořádány kónicky, tento typ vláken je označován jako „fishbone“. CNF mají díky své struktuře horší mechanické vlastnosti než CNT, ale mají vyšší chemickou reaktivitu. Náklady na výrobu jsou až 100x nižší než při výrobě SWCNT. [33]



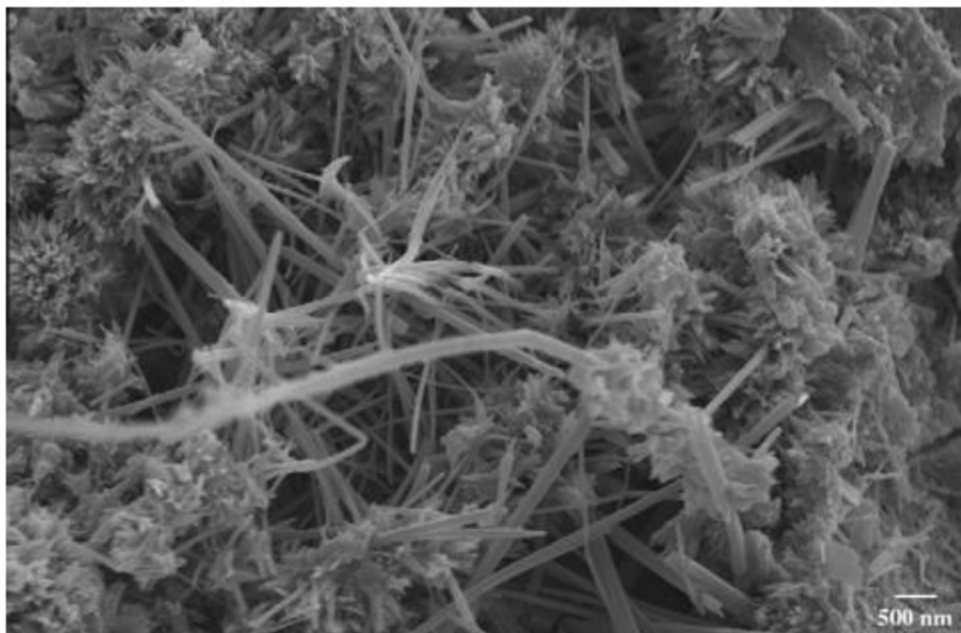
Obr. 11: Struktura „fishbone“ uhlíkového nanovlákná [35]

Zdroje uvádí, že hodnoty Youngova modulu pružnosti uhlíkových nanovláken se pohybují v rozmezí 25 – 200 GPa, v závislosti na tloušťce stěny nanovlákná. Nejdůležitější výhodou CNF je jejich komplexní struktura složená z kónických vrstev grafenu, která jsou nakloněna vzhledem k podélné ose vlákná. Hrany grafitových vrstev po obvodu vlákná vytvářejí jakési kotvy, kterými jsou vlákna schopny se zakotvit v matici. [34]

5.2.1. Vliv CNF na parametry a mikrostrukturu cementových kompozitů

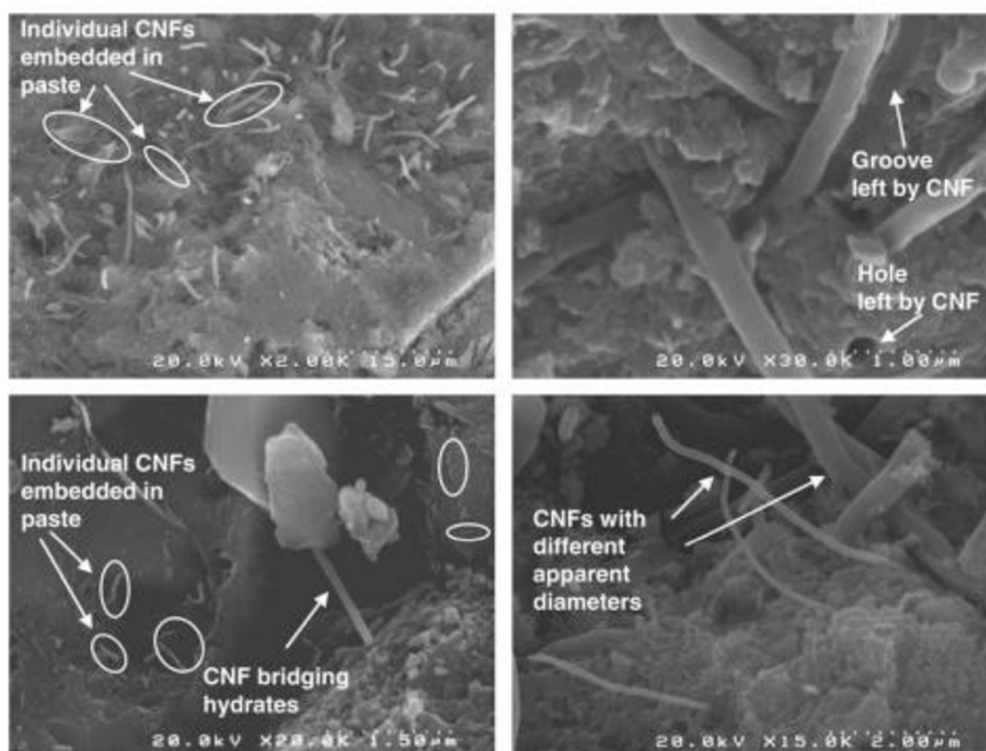
Stejně jako využití uhlíkových nanotrubiček, přináší užití CNF v cementových kompozitech možnost vytvořit materiál se zajímavými vlastnostmi. Aby bylo možno využít vynikajících výztužných vlastností nanovláken, je nezbytné, aby byla nanovláknena v matrici rovnoměrně rozložena. K dosažení dobré disperze nanovláken byly v experimentu Metaxy a kol. [34] použity povrchově aktivní částice a ultrazvukové zpracování. Tato metoda byla optimalizována pomocí dvou parametrů, a to: vliv ultrazvukové energie a poměr povrchově aktivních látek (sufaktantů) SFC/CNF. Optimální poměr mezi SFC/CNF byl v tomto případě stanoven na 4,0; optimální ultrazvuková energie byla pak stanovena hodnotou 2800 kJ/l směsi. Nižší energie způsobuje nedostatečné rozdělení nanovláken, oproti tomu vyšší energie způsobí defekt v délce nanovláknena, které ztratí výztužnou schopnost.

Přidání CNF zvýší ohybovou pevnost a tuhost cementové pasty, sníží se také vznik případných trhlin. Snímky z rastrovacího elektronového mikroskopu ukázaly kotvící schopnost nanovláknena v cementové matrici.



Obr. 12: SEM snímek uhlíkových nanovláken v cementové matrici [34]

Stejně jako v případě uhlíkových nanotrubiček, byl studován vliv křemičitých úletů na vlastnosti cementových kompozitů s přídavkem uhlíkových nanovláken. Výsledky prokázaly, že jemné částice křemičitých úletů (mikro nebo nanosilika) napomáhají dispergaci nanovláken v kompozitu, zlepšují mezifázovou interakci mezi CNF a hydratačními produkty cementu. CNF byly v zatvrdlé matrici nalezeny jako jednotlivá vlákna přemostující trhliny, i jako agregované shluky v kapsách. V lomové ploše kompozitu vytvářela jednotlivá nanovlákná buď drážky, nebo jamky, jak je znázorněno na obrázku č. 13. [36]



Obr. 13: SEM snímek lomových ploch kompozitu za použití CNF [36]

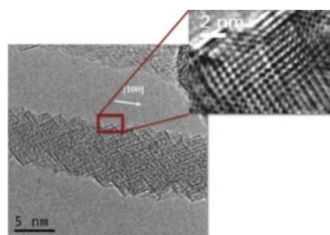
5.3. Al₂O₃ nanovlákná

Oxid hlinitý, Al₂O₃, se v přírodě vyskytuje jako nerost korund. Používá se zejména pro výrobu hliníku, díky své tvrdosti se uplatňuje také jako brusivo. Ve stavebnictví se z Al₂O₃ vyrábí například hlinitanový cement, používaný především pro výrobu žárovzdorných hmot. [3]

Výrobou Al₂O₃ nanovláken pod komerčním názvem NAFEN Alumina Nano Fibers se zabývá estonská firma ANF Technology, která deklaruje měrný povrch nanovláken až 155 m²·g⁻¹, s průměrem 10 – 150 nm a délkou až 100 μm. Nanovlákná jsou stabilní do teplot 1200 °C a dosahují pevnosti v tahu 12 GPa a modulu pružnosti až 400 GPa. Výrobce uvádí, že nanovlákná jsou chemicky inertní a jsou odolné agresivním chemikáliím a ohni. Na povrchu neobsahují žádné mikropóry. [37]

5.3.1. Vliv Al₂O₃ nanovláken na parametry cementových kompozitů

Úlohou Al₂O₃ nanovláken v cementovém kompozitu je zlepšení mechanických vlastností. Nazari a Riahi [38] ve své studii částečně nahradili portlandský cement nanočásticemi Al₂O₃ s průměrnou velikostí částic 15 nm, měrným povrchem kolem 163 m²·g⁻¹ a čistotou až 99,9%. Vzorky byly uloženy ve vápenné vodě. Výsledky prokázaly, že nahrazením cementu nanočásticemi Al₂O₃ ve výši do max 2 % se zvýší pevnosti v tlaku, optimální náhražka cementu byla pak stanovena na 1 %. Přestože vápenná voda sníží pevnost kompozitu, vzorky s Al₂O₃ vytvrzené ve vápenné vodě vykazovaly nižší dobu tuhnutí a vyšší pevnost, než vzorky referenční. Vápenná voda napomáhá vytvořit jakýsi gel kolem částic Al₂O₃.



Obr. 14: TEM snímek Al₂O₃ nanovlákná firmy ANF Technology [37]

5.4. Celulózová nanovlákná

Vlastnosti kompozitů na bázi cementu mohou být vylepšeny také užitím přírodních (rostlinných) vláken. Využití právě takovýchto vláken, potažmo nanovláken, je velmi atraktivní, neboť se jedná o produkt z obnovitelných zdrojů, náklady na výrobu jsou nižší ve srovnání s náklady na výrobu vláken syntetických. [39]

Vývoj celulózových nanovláken v posledních letech zažívá velký rozvoj, hlavně vzhledem ke svým jedinečným vlastnostem, jakými jsou například vysoké hodnoty Youngova modulu pružnosti, vysoká pevnost v tahu, nebo nízký koeficient tepelné roztažnosti. [42]

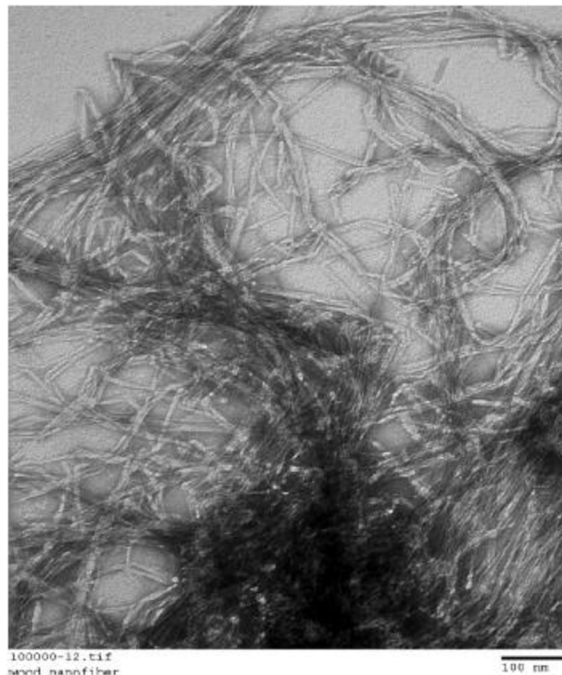
5.4.1. Vlastnosti celulózových nanovláken

Celulózová nanovlákná se získávají z rostlin různými způsoby. Mezi nejběžnější patří mechanické metody, enzymatické metody a kombinace chemických a mechanických metod (tzv. chemimechanické metody). Z výše uvedených metod získávání celulózových nanovláken jsou nejefektivnější chemimechanické a enzymatické metody. Celulózová nanovlákná mohou být extrahovány z řas, pláštěnců (podkmen mořských strunatců) nebo bakterií, hlavním zdrojem je přírodní rostlinná buněčná stěna. [40], [42]

Hydrolýzou silné kyseliny lze snadno získat mikro nebo nanokrystalickou celulózu. Délka celulózových nanokrystalů závisí na jejich původu, obvykle se pohybuje v rozmezí 100 – 300 nm s průměrem 3 – 10 nm. Modul pružnosti takových nanokrystalů je v rozmezí 138 – 167 GPa. [41]

5.4.2. Vliv celulózových nanovláken na parametry cementových kompozitů

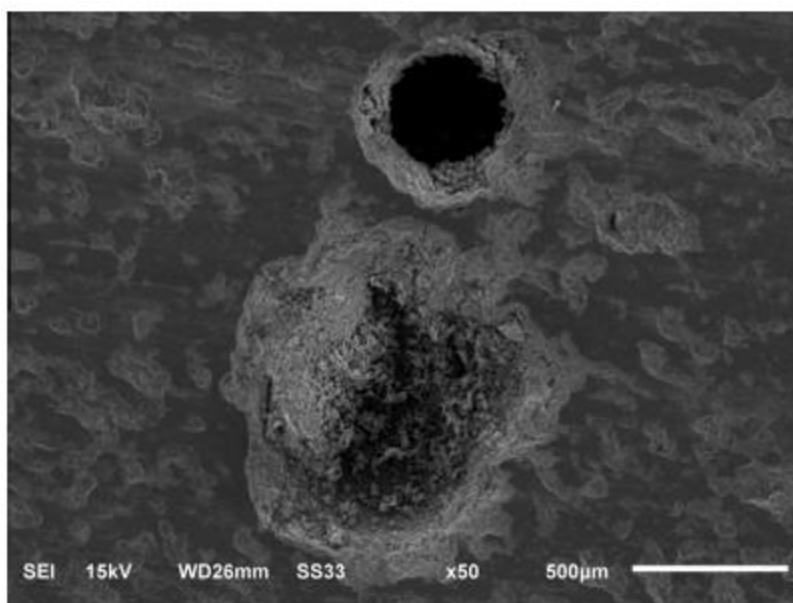
V experimentu [39] byl jako pojivo použit vápencový cement. Nanocelulóza byla připravena ve vysoce viskózním gelu mechanickou defibrilací měkké buničiny s destilovanou vodou. Průměrná délka nanovláken byla 1,0 – 2,5 μm , Obr. 15 znázorňuje síť propletených nanovláken.



Obr. 15: TEM snímek celulózových nanovláken ve vodném roztoku [39]

Na základě provedených experimentů bylo zjištěno, že přidáním celulózových vláken do cementové pasty byl zpomalen hydratační proces cementové malty. Tento fakt má návaznost na sníženou rozpustnost cementu a difúze iontů indukovanou viskozitou nanovláken. Zpomalení hydratačního procesu bylo však pozorováno pouze v raných stádiích hydratace, na 28 denní hydrataci neměl negativní vliv. Zvýšené hydratační teplo je částečně výsledkem alkalické hydrolyzy celulózových nanovláken, kdy celulóza produkuje organické kyseliny. V důsledku toho se při hydrataci cementové pasty zvyšuje vývoj tepla. Hydratační teplo se zvyšuje se zvyšující se dávkou nanovláken. Zvýšila se také ohybová pevnost připravených vzorků. Nejlepších mechanických vlastností dosahovala směs s použitím 0,1 % nanovláken. Nabízejí se tři možnosti, jakými

mohou být zlepšeny mechanické vlastnosti cementové pasty: první uvádí, že za zlepšením mechanických vlastností stojí zvýšený stupeň hydratace. Druhé vysvětlení uvádí, že velký měrný povrch nanovláken zvyšuje vazby na rozhraní mezi nanovláknem a cementovou pastou. Třetí možnost se zabývá vysokou hydrofilicitou nanovláken, která podporuje přilnavost k cementové pastě. Jednou pozorovanou nevýhodou použití celulózných nanovláken je aglomerace, zejména při vyšším dávkování, kdy nanovláknem v určitém místě vytvoří shluk, který má negativní vliv na mechanické vlastnosti. Snímky z rastrovacího elektronového mikroskopu (Obr. 16) znázorňují kapsu v mikrostruktuře cementového kamene tvořenou nanovláknem. [39]



Obr. 16: SEM snímek znázorňující kapsu tvořenou celulóznými nanovláknem [39]

Užití celulózných nanovláken v cementových kompozitních materiálech je perspektivní myšlenkou, která může být předmětem dalšího výzkumu. Stejně tak je možno celulózná nanovláknem využívat v kompozitech s polymerní maticí.

5.5. TiO₂ nanovlákná

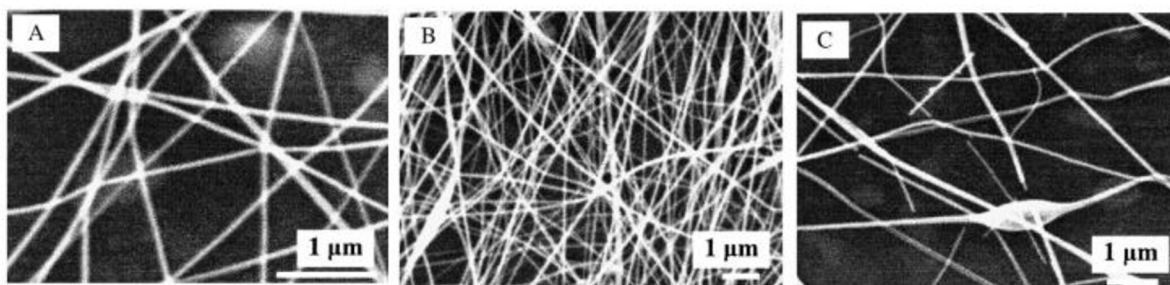
Oxid titaničitý je dnes využíván v mnoha odvětvích, počínaje potravinářským průmyslem a konče stavebnictvím. Využívá se především jeho bělících schopností. V přírodě se oxid titaničitý vyskytuje ve třech podobách: rutil, anatas a brookit. Liší se krystalickou strukturou. TiO₂ lze připravit také uměle, pak nese název titanová běloba. Titanová běloba je asi nejrozšířenějším bílým pigmentem vůbec. Ve stavebnictví se TiO₂ využívá jako součást nátěrových hmot, glazur keramických výrobků, nebo jako prášková příměs. Lze jej využít hlavně pro chemický proces zvaný fotokatalýza, díky kterému je TiO₂ v přítomnosti vzduchu, vlhkosti a UV záření schopen rozkládat různé organické i anorganické sloučeniny. TiO₂ je chemicky stabilní, trvanlivý.

5.5.1. Vlastnosti a výroba TiO₂ nanovláken

V poslední dekádě bylo vyrobeno velké množství TiO₂ nanočástic, jako například nanovlákná, nanotrubičky nebo tzv. nanowires (nanodrátky). TiO₂ nanotrubičky, TNT (z ang. titania nanotubes), získaly pozornost vědců zejména díky svému velkému měrnému povrchu a struktuře otevřené trubičky, díky kterým zlepšují fotokatalytické schopnosti materiálu.

Existuje mnoho metod výroby TNT. Mezi nejjednodušší patří alkalická hydrotermální syntéza TiO₂ a roztoku NaOH, kterou lze připravit nanotrubičky s průměrem menším než 10 nm. Studie prokázaly, že nanotrubičky vyrobené tímto způsobem mají vícevrstvou strukturu s otevřenými konci a velmi velký měrný povrch. Výchozími surovinami byl anatasový prášek se středním průměrem částic 8,5 nm a roztok NaOH, syntéza probíhala při teplotě 110 °C po dobu 9 h. Výsledkem byly duté nanotrubičky s otevřenými konci. Vnitřní průměr TNT se pohyboval v rozmezí 3 – 6 nm a průměrná tloušťka stěny nanotrubičky byla 1,9 nm, měrný povrch byl pak 448,4 m²·g⁻¹. TNT byly následně žíhány při teplotě 400 °C po dobu 2 h, tyto nanotrubičky vykazovaly nejvyšší fotokatalytickou aktivitu. [45]

Kromě TNT lze připravit také TiO_2 nanovlákná, například metodou elektrostatického zvlákňování. Výchozími surovinami byly Ti (IV)-isopropoxid (Titanium isopropoxide), kyselina octová, etanol a polyvinylpyrrolidon (PVP), směs byla důkladně míchána při laboratorních podmínkách, aby bylo dosaženo vzniku homogenního roztoku polymeru. Roztok byl vložen do plastové injekční stříkačky s jehlou z nerezové oceli, která byla připojena k vysokému napětí. Roztok byl poté přiváděn konstantní rychlostí ke hliníkové sběrné destičce za použití elektrického pole o velikosti 1, 1,25 a 2 kV/cm. Taková nanovlákná byla tepelně zpracována při teplotě 600 °C po dobu 3 h, kdy došlo k odbourání PVP a tvorbě krystalického TiO_2 . Takto připravená nanovlákná dosahovala průměru 54 – 78 nm. Snímky z rastrovacího elektronového mikroskopu (Obr. 17) znázorňují TiO_2 nanovlákná při použití elektrického pole různé velikosti. Na snímku „C“ je patrná defektní tzv. koráلكová struktura. [46]



Obr. 17: SEM snímky TiO_2 nanovláken za použití různě velkého el. pole. (A) 1 kV/cm, (B) 1,25 kV/cm, (C) 2 kV/cm [46]

5.5.2. Využití TiO_2 v kompozitech na bázi cementu

V odborné literatuře se vyskytuje jen velmi málo zmínek o použití TiO_2 nanovláken v cementových kompozitech jako takových. V současnosti se využívá hlavně nanočástic oxidu titaničitého, zejména jeho anatasové formy, která je polovodičem a má fotokatalytickou schopnost. Rutilová forma TiO_2 se tedy využívá především jako bílý pigment. Užitím fotoaktivních nanočástic TiO_2 v cementové matici dochází za přítomnosti slunečních paprsků k oxidaci nebo rozložení škodlivých látek. Takto lze eliminovat až 90% organických sloučenin z ovzduší v závislosti na intenzitě UV záření. Cementový kompozit tak nabývá samočisticích schopností, které jsou důležité zejména pro vzhled daného kompozitu. [47]

5.6. Způsoby rozduřování nanovláken

Zásadním faktorem, který ovlivňuje výztužnou funkci nanovláken, je jejich dokonalé rozduření. Ideální stav nastává, pokud jsou jednotlivá nanovlákná od sebe oddělena a nevytvářejí shluky, které mohou tvořit defekty v matrici a mohou mít negativní vliv na mechanické vlastnosti daného kompozitu. Pokud jsou nanovlákná dobře rozdispergována, mají kolem sebe dostatečně mnoho prostoru, kde mohou přenášet napětí a tím zlepšovat mechanické vlastnosti materiálu.

Díky svému velkému měrnému povrchu, poměru délky ke své tloušťce mají nanovlákná tendenci aglomerovat, aglomeráty jsou vytvářeny také vlivem Van der Waalsových sil. Důležitým ukazatelem je také koncentrace nanovláken v dodávaném roztoku. Čím větší je koncentrace nanovláken, tím více mají tendenci aglomerovat, je to způsobeno nedostatkem materiálu matrice na obalení tak velkého měrného povrchu nanovláken. [31]

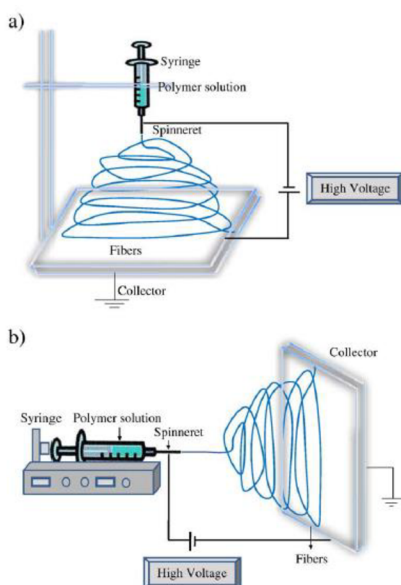
Rozduřovat nanovlákná lze jak mechanicky, pomocí vysokorychlostního míchání či ultrasonikací, anebo chemickými metodami, které v podstatě mění povrchové napětí nanovláken. Nevýhodou mechanického rozduřování je nutnost dodání dostatečné energie k „rozbití“ shluků nanovláken, což s sebou přináší riziko porušení nanovlákná, kdy dojde ke zmenšení poměru délky k průměru. Chemické metody využívají úpravy povrchu nanovláken (zejména uhlíkových nanotrubiček), nebo surfaktanty, které výrazně zlepšují smáčivost, a tím snižují tendenci aglomerovat. Použitím vhodného surfaktantu lze docílit stability disperze. V poslední době byl výzkum zaměřen na použití přísad snižujících obsah vody (jednalo se o plastifikační, případně superplastifikační přísady) jako povrchově aktivních látek. [32]

5.7. Metody výroby nanovláken

Výrobní způsob závisí na samotném druhu nanovláken. Anorganická nanovlákná se převážně vyrábějí metodou elektrostatického zvlákňování, nebo tzv. forcespinningem. Jako jednoduchý, univerzální a nákladově efektivní způsob výroby nanovláken se jeví právě elektrostatické zvlákňování.

5.7.1. Elektrostatické zvlákňování

Elektrostatické zvlákňování (ang. electrospinning), je nejpoužívanějším způsobem výroby nanovláken vůbec. Tato metoda je známá již od počátku 20. století. Principem elektrospinningu je tvorba nanovláken založená na tažení viskoelastického proudu roztoku zvláknitelného polymeru v silném elektrostatickém poli. Elektrospinningem lze připravit vlákna s velmi malým průměrem (od mikrometrů až po nanometry) a obrovským měrným povrchem. V současnosti existují dva standartní elektrosvláknovací postupy – vertikální a horizontální. Zvlákňování je prováděno při běžné laboratorní teplotě a atmosférických podmínkách. Systém se skládá ze tří hlavních částí, a to: vysokonapěťový energetický zdroj, zvlákňovací tryska (např. špička pipety) a uzemněné sběrné desky, tzv. kolektoru (obvykle jde o kovovou plochu nebo rotující trn), který se pohybuje po povrchu elektrody.



Obr. 18: Schéma vertikálního (a) a horizontálního (b) postupu elektrosvláknování

[43]

Roztok polymeru, do něhož je vnášen náboj, je posouván rotující kapilárou, ve které je elektrický potenciál. Síla přenášená nábojem a odstředivá síla rotující kapiláry způsobují vytažení roztoku směrem ke sběrné desce (kolektoru), kde vzniká tzv. Taylorův kužel. Náboj, který nese polymerní roztok je vybit právě na kolektoru, nanovlákna zde dopadají v suchém stavu, díky odpařování rozpouštědel zároveň narůstá povrch nanovlákna. [43]

Elektrostatické zvlákňování existuje v několika modifikacích. Za zmínku stojí technologie české firmy Elmarco, NanospiderTM, která umožňuje zvlákňovat materiál z volné hladiny polymeru v elektrostatickém poli bez použití trysek. Výsledný průměr nanovláken závisí na konkrétních zvlákňovacích podmínkách a materiálu, je možné vytvářet organická i anorganická nanovlákna s průměrem 50 nm až 500 nm. [44]

Metody výroby uhlíkových nanotrubiček jsou uvedeny v kapitole 5.1.3.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

Na základě zjištěných poznatků z teoretické části byla jako možnost ověření nanovláken zvolena jejich aplikace do jemnozrnných správkových hmot určených do extrémních expozičních podmínek, tj. do kompozitů s polymer-silikátovou matricí, anorganickým plnivem a polymerní rozptýlenou výztuží. V první fázi experimentální části je zkoumán vliv mechanického rozduřování CNT na výsledné parametry cementové malty. Ve druhé fázi je analyzována odolnost vůči šokovému působení extrémních teplot formou ověření základních fyzikálně-mechanických parametrů a mikrostruktury a to před i po teplotním zatížení.

6. Použité suroviny, receptura

V rámci experimentální části byla použita jedna z nedávno vyvinutých receptur jemnozrnných správkových malt v rámci výzkumu na Ústavu technologie stavebních hmot a dílců, Fakulty stavební. [48] Složení je uvedeno níže v tabulce (viz Tab. 2).

Tab. 2: Použitá receptura [48]

Receptura CSM		
Složka	Dávkování na 1 m ³ [kg]	w [-]
CEM I 42,5 R	435	0,54
Vysokopeční struska	234	
Amfibolit (fr. 0-2 mm)	1674	
PP vlákna	1	
Polymerní přísada Vinnapas	20	
Voda	361	
CNT	0,005 % m _c	-

Plnivo: Amfibolit Želešice, frakce 0 – 2 mm

Pojivo: CEM I 42,5 R, Českomoravský cement, a.s., závod Mokrá

Příměsí: Jemně mletá vysokopeční struska Štramberk

Přísady: Polymerní přísada Vinnapas (kopolymer vinylacetátu a etylenu)

Rozptýlená výztuž: PP vlákna Fibrin 315

Nanovlákná: MWCNT GRAPHISTRENGTH® CW2-45 společnosti Arkema, dodávané v 2% suspenzi. Suspenze se skládá z 55 % hm. CNT a 45 % hm. CMC (karboxymethylcelulóza).

Voda: použitá voda z vodovodního řádu v souladu s ČSN EN 1008 - Záměsová voda do betonu - Specifikace pro odběr vzorků, zkoušení a posouzení vhodnosti vody, včetně vody získané při recyklaci v betonárně, jako záměsové vody do betonu.

7. Metodika rozduřování CNT

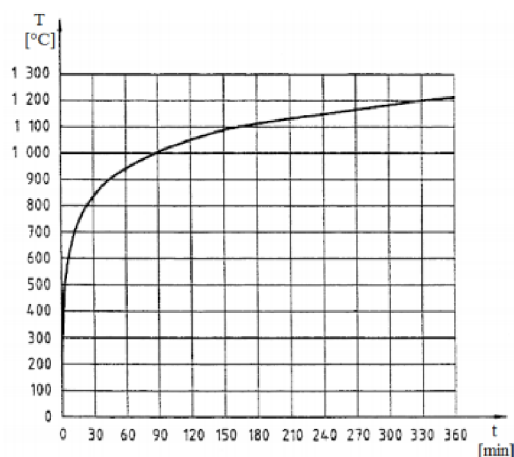
S ohledem na předchozí výzkumy bylo pro účely této práce zvoleno dávkování nanotrubiček v množství 0,005 % z hmotnosti cementu. Možnosti mechanického rozduřování nanovláken byly provedeny třemi metodami:

- **Metoda K** – rozduřování suspenze CNT s kamenivem: část navážky kameniva byla vložena do vysokorychlostního míchacího zařízení, kde se následně přidala suspenze s CNT a malým množstvím vody. Míchání po dobu 240 s při rychlosti 22 000 ot·min⁻¹. V časech 120, 180 a 240 s byl přímo z míchacího zařízení odebrán vzorek kameniva pro rastrovací elektronovou mikroskopii.
- **Metoda C** – rozduřování suspenze CNT s cementem: část navážky cementu byla vložena do míchacího zařízení, kde se opět následně přidala odvážená suspenze s CNT. Míchání probíhalo po dobu 240 s při rychlosti 22 000 ot·min⁻¹.
- **Metoda H₂O** – rozduřování suspenze CNT s vodou: část záměsové vody byla míchána se suspenzí s CNT po dobu 240 s, při m při rychlosti 22 000 ot·min⁻¹.

7.2. Příprava zkušebních těles

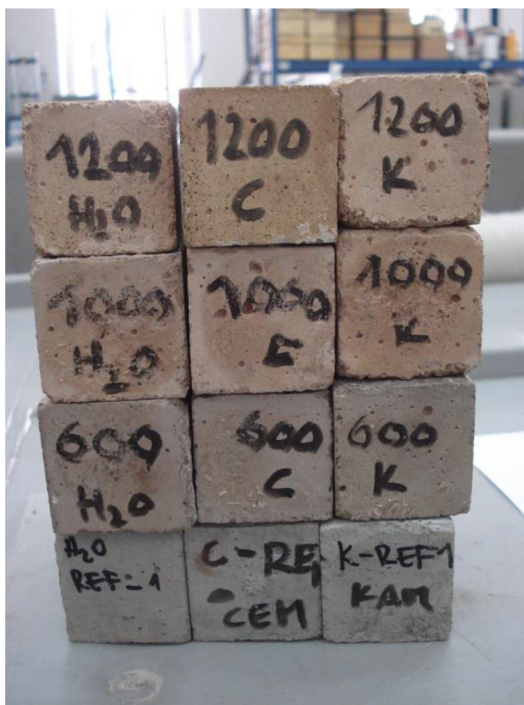
Příprava zkušebních těles probíhala následovně:

1. Odvážení jednotlivých složek receptury na laboratorních váhách. PP vlákna a CNT byly navažovány na analytických váhách.
2. Míchání suchých složek pomocí vrtačky s metlou. K suchým složkám byly přidány PP vlákna.
3. Postupné přidávání záměsové vody. V případě metody K a metody C byla záměsovou vodou důkladně vypláchnuta nádoba míchacího zařízení. V případě metody H₂O byla k suché směsi nejdříve přidána samotná záměsová voda a následně zbytek vody se suspenzí s CNT.
4. Míchání směsi pomocí vrtačky s metlou na nejnižší otáčky až do dosažení optimální konzistence.
5. Vážení prázdných forem, plnění forem připravenou směsí. Naplněné formy byly zhučněny ve dvou vrstvách na vibračním stole. Následně se plné formy opět zvážily pro získání objemových hmotností čerstvé směsi.
6. Vzorky byly uloženy po dobu 28 dní. Jednalo se o trámečky o rozměrech 40 x 40 x 160 mm.
7. Zkušební vzorky byly dále exponovány při teplotách 22 °C (uložení v laboratoři – referenční tělesa), 600 °C, 1000 °C a 1200 °C. Teplotní zatěžování probíhalo v muflové peci podle pálicí křivky s cílem co nejvíce se přiblížit křivce normové (viz Obr. 19). [49] Chlazení probíhalo pozvolně o rychlosti přibližně 1°C·min⁻¹.



Obr. 19: Normová teplotní křivka [49]

Obr. 20 znázorňuje sady vzorků vytvořených pro účely ověření základních parametrů ztvrdlých malt. Vzorky se liší svou barvou v závislosti na teplem zatěžování. Vzorky exponované při teplotě 1200 °C při vzájemném kontaktu vydávaly zvonivý zvuk. Označení „REF“ znamená, že vzorky byly uloženy v laboratoři při teplotě 22 °C.



Obr. 20: Vzorky použité pro ověření základních parametrů ztvrdlé malty. Zleva: vzorky připravené metodou H₂O, uprostřed vzorky připravené metodou C, vpravo vzorky připravené metodou K

8. Provedené zkoušky

8.1. Objemová hmotnost čerstvé malty

Objemová hmotnost čerstvé malty byla stanovena v souladu s ČSN EN 1015–6 Zkušební metody malt pro zdivo - Část 6: Stanovení objemové hmotnosti čerstvé malty [50]. Hodnota objemové hmotnosti pro každý vzorek byla stanovena ze vztahu:

$$\rho_m = \frac{m_2 - m_1}{V_v} [\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$$

Kde: m_1 ... hmotnost prázdné formy [kg]

m_2 ... hmotnost naplněné formy [kg]

V_v ... objem formy (3 x 0,04 x 0,04 x 0,16 m) [m³]

Formy byly zváženy na laboratorních váhách s přesností na 0,01 g. Výsledná objemová hmotnost čerstvé malty se zaokrouhlí na 10 kg·m⁻³.

8.2. Objemová hmotnost zatvrdlé malty

Stanovení objemové hmotnosti zatvrdlé malty probíhalo podle ČSN EN 1015-10 Zkušební metody malt pro zdivo - Část 10: Stanovení objemové hmotnosti suché zatvrdlé malty [51]. Objemová hmotnost zatvrdlého vzorku se stanoví z poměru jeho hmotnosti a objemu dle vztahu:

$$D = \frac{m}{V} [\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$$

Kde: m ... hmotnost tělesa [kg]

V ... objem tělesa $V=b \cdot h \cdot l$ [m³]

b ... šířka vzorku [mm]

h ... výška vzorku [mm]

l ... délka vzorku [mm]

Jednotlivé trámečky se zváží na laboratorních váhách s přesností na 0,01 g a změří se posuvným měřidlem s přesností na 0,01 mm. Z rozměrů se vypočte objem tělesa v zatvrdlém stavu. Výsledná objemová hmotnost je poměrem hmotnosti tělesa k jeho objemu, zaokrouhlí se na 10 kg·m³.

8.3. Dynamický modul pružnosti

Měření dynamického modulu pružnosti vzorků bylo provedeno ultrazvukovou impulzovou metodou přístrojem TICO s frekvencí 150 kHz, podle ČSN 73 1371 Nedestruktivní zkoušení betonu - Ultrazvuková impulzová metoda zkoušení betonu [52]. Zkušební sondy se přiloží na vzorek a podélně se prozvučí. Měření se provádí pro každý vzorek 2x, výsledná hodnota dynamického modulu pružnosti materiálu se stanoví jako aritmetický průměr z těchto hodnot.

Rychlost šíření ultrazvukového impulsu se stanoví jako poměr délky měřicí základny a rychlosti, kterou vlna projde daným materiálem. Výpočetní vztah pro rychlost šíření ultrazvukového impulsu:

$$V_l = \frac{L}{T} [\text{km} \cdot \text{s}^{-1}]$$

Kde: L...délka měřicí základny [mm]

T...doba průchodu ultrazvukového impulsu [μs]

Výsledná hodnota dynamického modulu pružnosti se pak stanoví ze vztahu:

$$E_{cu} = \rho \cdot V_l^2 \cdot \frac{1}{k^2} [\text{GPa}]$$

Kde: ρ...objemová hmotnost vzorku [kg·m³]

V_l... rychlost šíření ultrazvukového impulsu [km·s⁻¹]

k...součinitel rozměrnosti prostředí (k₁, k₂, k₃)

8.4. Stanovení pevností zatvrdlé malty v tahu za ohybu a v tlaku

Pevnost malty v tahu za ohybu se stanovuje tříbodovým zatěžováním až do porušení zkušebních trámeček ze zatvrdlé malty ve stáří 28 dní v souladu s ČSN EN 196-1 Metody zkoušení cementu. Část 1: Stanovení pevnosti [53]. Pevnost malty v tlaku se zkouší na dvou částech trámečku po zkoušce pevnosti v tahu za ohybu podle ČSN EN 12190 - Výrobky a systémy pro ochranu a opravy betonových konstrukcí - Zkušební metody - Stanovení pevnosti v tlaku správkových malt [54].

Pevnost v tahu za ohybu se vypočte ze vztahu:

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

Kde: F ...lomové zatížení vynaložené na střed trámečku [kN]

l ...vzdálenost lomových podpěr [mm]

b ...šířka stěny trámečku [mm]

h ...výška boční stěny trámečku [mm]

Zkušební trámečky se vložily do přípravku, podélná osa vzorků je kolmá ke dvěma podpěrám vzdálených od sebe 100 mm. Zatížení působí přes zatěžovací válec na střed trámečku rovnoměrnou rychlostí $50 \pm 10 \text{ N} \cdot \text{s}^{-1}$. Výsledná pevnost v tahu za ohybu se stanoví jako aritmetický průměr ze tří zkušebních vzorků z každé sady s přesností na 0,1 MPa.

Pevnost v tlaku se stanoví ze vztahu:

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

Kde: F_c ...největší zatížení při porušení vzorku [kN]

A ...plocha pomocných destiček [mm²]

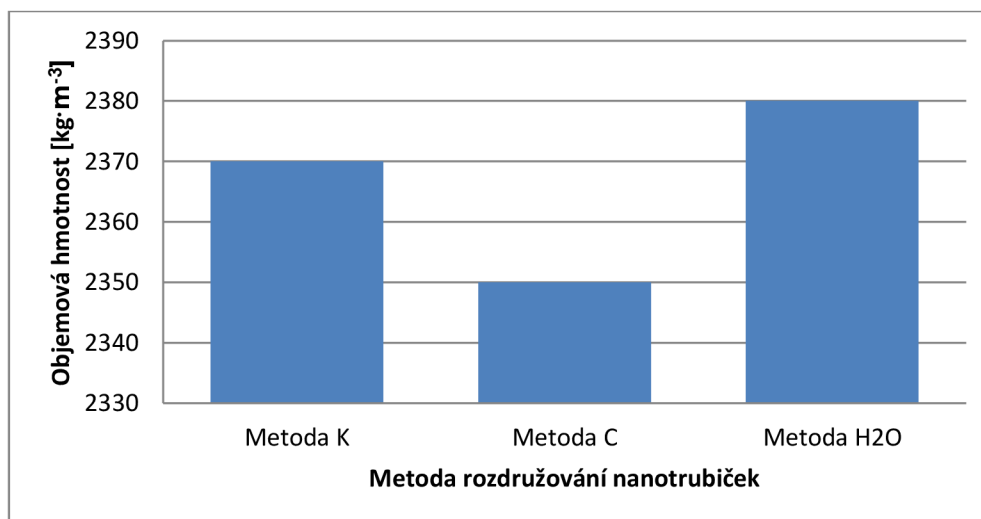
8.5. Zkoumání mikrostruktury

Zjišťování mikrostruktury probíhalo pomocí rastrovací elektronové mikroskopie, kdy byl využit elektronový mikroskop značky MIRA3 TESCAN. Ověřování probíhalo na úlomcích ztvrdlých malt, jak referenčních, tak teplotně zatěžovaných. V případě metody K byly odebrány tři vzorky přímo z míchacího zařízení v časech 120, 180 a 240 s.

9. Výsledky zkoušek a jejich diskuze

- **Objemová hmotnost čerstvé malty**

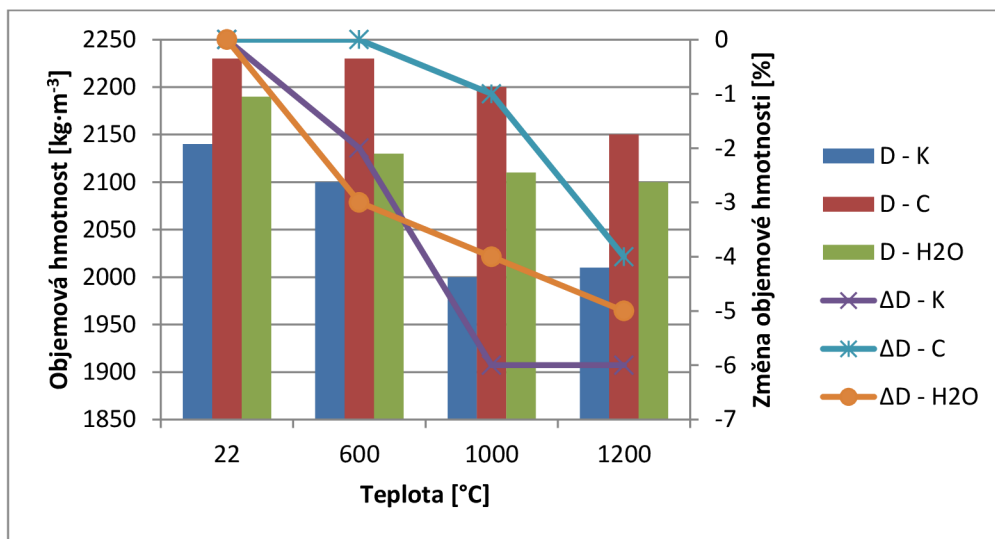
Objemové hmotnosti čerstvých malt se podle předpokladu příliš nelišily. Graf č. 1 znázorňuje závislost objemových hmotností čerstvých malt na metodě rozduřování nanotrubiček. Jelikož byly nanotrubičky dávkovány ve vodní suspenzi, nemají na objemové hmotnosti v čerstvém stavu markantní vliv.



Graf 1: Objemové hmotnosti čerstvé malty

- **Objemová hmotnost ztvrdlé malty**

Objemová hmotnost úzce souvisí s druhem použitého kameniva. Nejvyšší hodnoty objemové hmotnosti vykazují vzorky připravené metodou C, naopak nejnižší objemové hmotnosti vykazují vzorky připravených metodou K. V grafu č. 2 jsou znázorněny objemové hmotnosti ztvrdlé malty včetně změny objemové hmotnosti oproti tělesům uloženým při teplotě 22 °C.

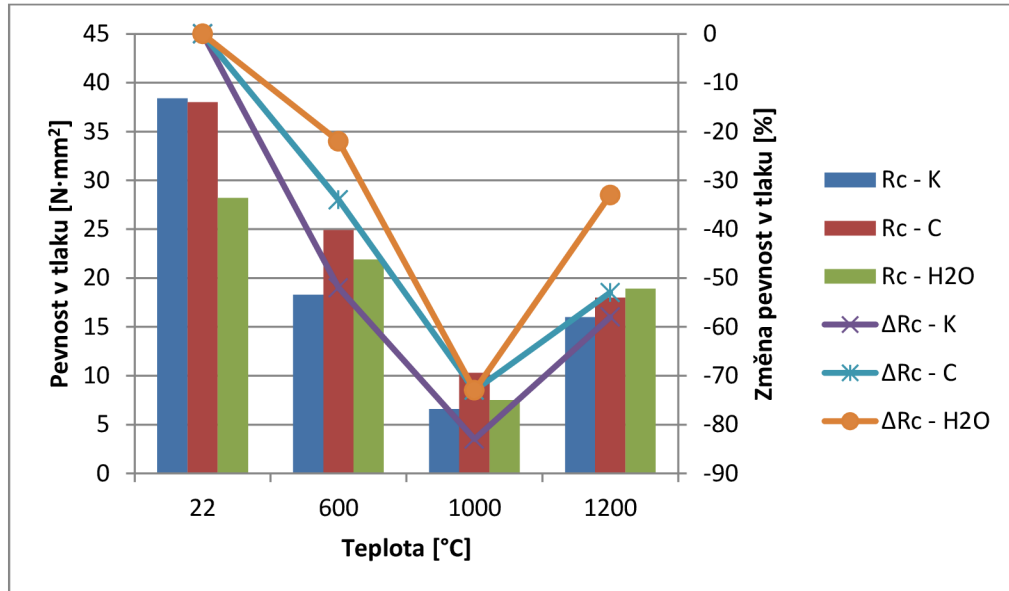


Graf 2: Objemové hmotnosti ztvrdlé malty

Maximální pokles objemových hmotností se pohyboval na hranici 6 %. Nejlépe lze hodnotit pokles objemové hmotnosti vzorků připravených metodou C, kdy při teplotním zatěžování došlo k poklesu objemové hmotnosti do max 4 %, zato nejvyšší pokles objemových hmotností vykazovaly vzorky připraveny metodou K. Největší pokles objemových hmotností lze pozorovat při teplotě 1200 °C.

- **Pevnost v tlaku**

V grafu níže (Graf 3) jsou znázorněny hodnoty pevností v tlaku po 28 dnech zrání.

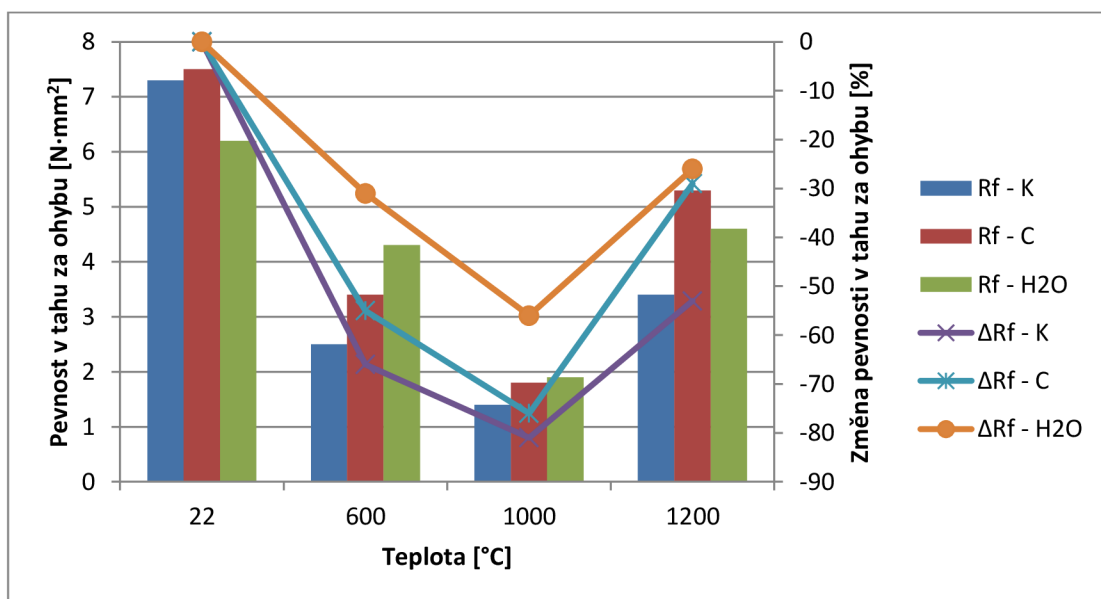


Graf 3: Pevnosti v tlaku

Ve všech případech teplotního zatěžování dosahovaly největších hodnot pevností v tlaku vzorky připravené metodou C. Nejnižších pevností v tlaku, stejně jako tomu bylo v případě pevností v tahu za ohybu (viz Graf 6), dosahovaly všechny vzorky zatížené teplotou 1000 °C, kde byl zaznamenán pokles pevností v rozmezí 70 – 80 % oproti referenčním vzorkům. Nárůst pevností při teplotním zatěžování na 1200 °C je způsoben spékáním a vzniku keramické vazby. Vzhledem k uvážení požadavků na správkové malty je z grafu patrné, že při rozdělení nanovláken s cementem splní malta požadavek na pevnostní třídu R3 i při teplotním zatížení na 600 °C. Zajímavý je průběh pevností, resp. jejich poklesu, kdy při zvyšování teploty dochází k postupnému snižování rozdílů mezi jednotlivými recepturami oproti maltám teplotě nezatěžovaným.

- **Pevnost v tahu za ohybu**

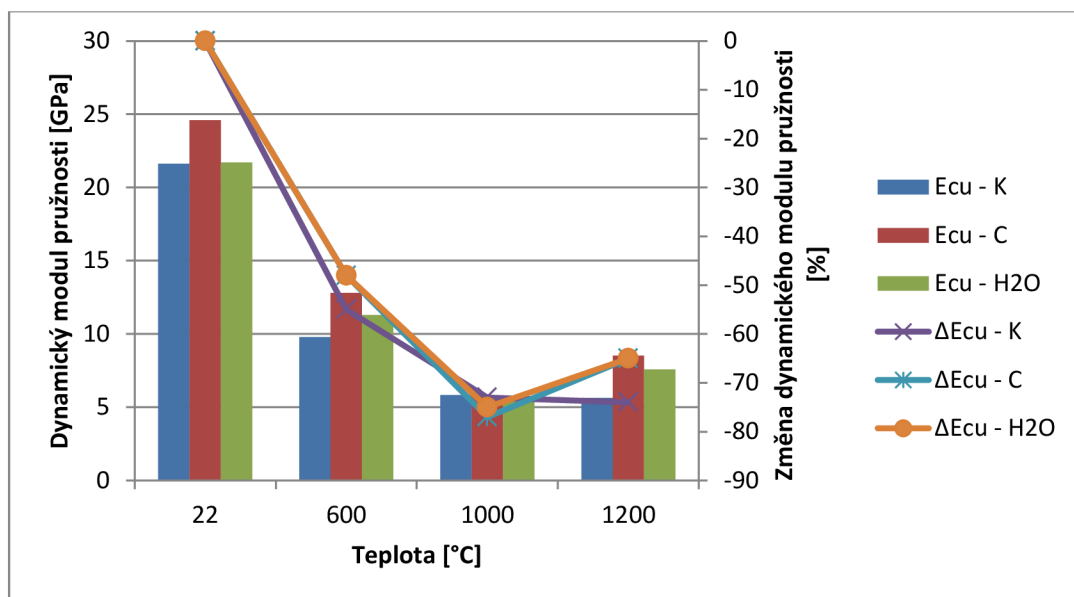
Dle předpokladu vykazovaly nejvyšší hodnoty pevnosti v tahu za ohybu referenční vzorky umístěné v laboratoři. Směs připravená metodou K a metodou C vykazovala velmi podobné pevnosti, stejně tak byl velmi obdobný pokles pevnosti se zvyšující se zatěžovací teplotou. K největšímu poklesu pevnosti v tahu za ohybu došlo u všech vzorků zatížených na 1000 °C oproti referenčním vzorkům. Z grafu níže je patrný nárůst hodnot při zatížení teplotou 1200 °C, kdy dochází ke spékání a vzniku keramické vazby, jako v případě pevností v tlaku. Reziduální hodnoty pevností se pohybovaly na úrovni 50 až 70 % v porovnání s referenčními tělesy. Zajímavé je porovnání poklesu pevnosti v tlaku a tahu za ohybu při teplotách 600 a 1200 °C, kdy v případě ohybového namáhání dochází při 600 °C k výraznějšímu poklesu pevností. Tělesa vystavená teplotě 1200 °C se vyznačují menším poklesem pevnosti v tahu za ohybu, než v případě tlakového zatížení.



Graf 4: Pevnosti v tahu za ohybu

- **Dynamický modul pružnosti**

Posouzení dynamických modulů pružnosti ultrazvukovou metodou probíhalo na referenčních tělesech uložených v laboratoři při teplotě 22 °C a na tělesech po teplotním zatížení. Hodnoty dynamického modulu pružnosti s narůstající teplotou klesají, což lze vysvětlit degradací struktury vlivem termického rozkladu matrice a rozdílných objemových změn jednotlivých složek, stejně jako v případě stanovených pevnostních charakteristik.

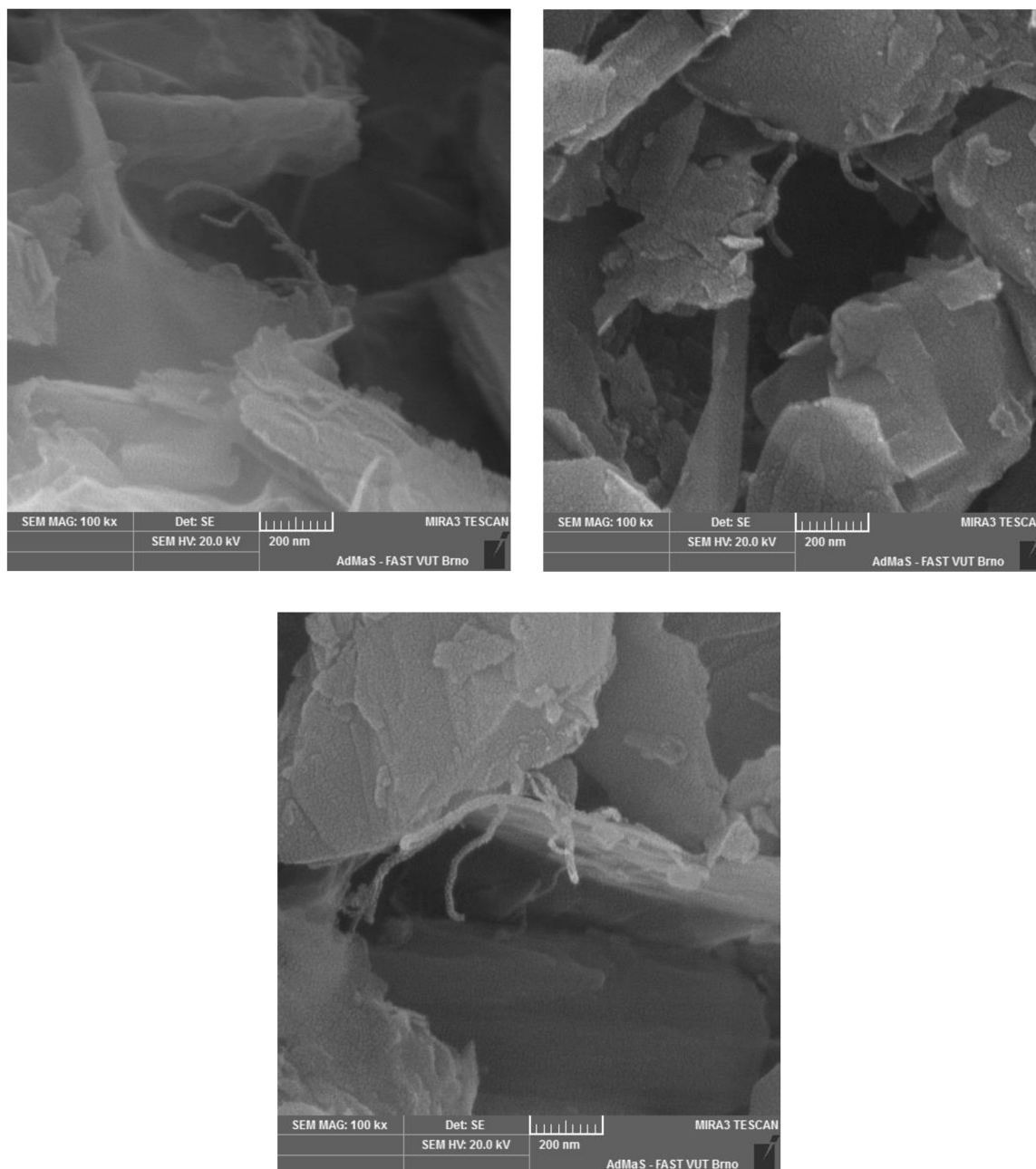


Graf 5: Dynamické moduly pružnosti ztvrdlých malt

Z výše uvedeného grafu (Graf 5) jsou patrné rozdíly mezi jednotlivými recepturami, které však nejsou tolik výrazné jako u pevností. Zajímavé je porovnání pevností v tlaku i tahu za ohybu s dynamickými moduly pružnosti, kdy byly malty exponovány při 1000 °C a 1200 °C. Rozdíly mezi hodnotami dynamického modulu při uvedených expozičních podmínkách nejsou tak výrazné, jak tomu bylo v případě pevností. Poklesy modulů pružnosti se pohybovaly v rozmezí 50 – 80 %.

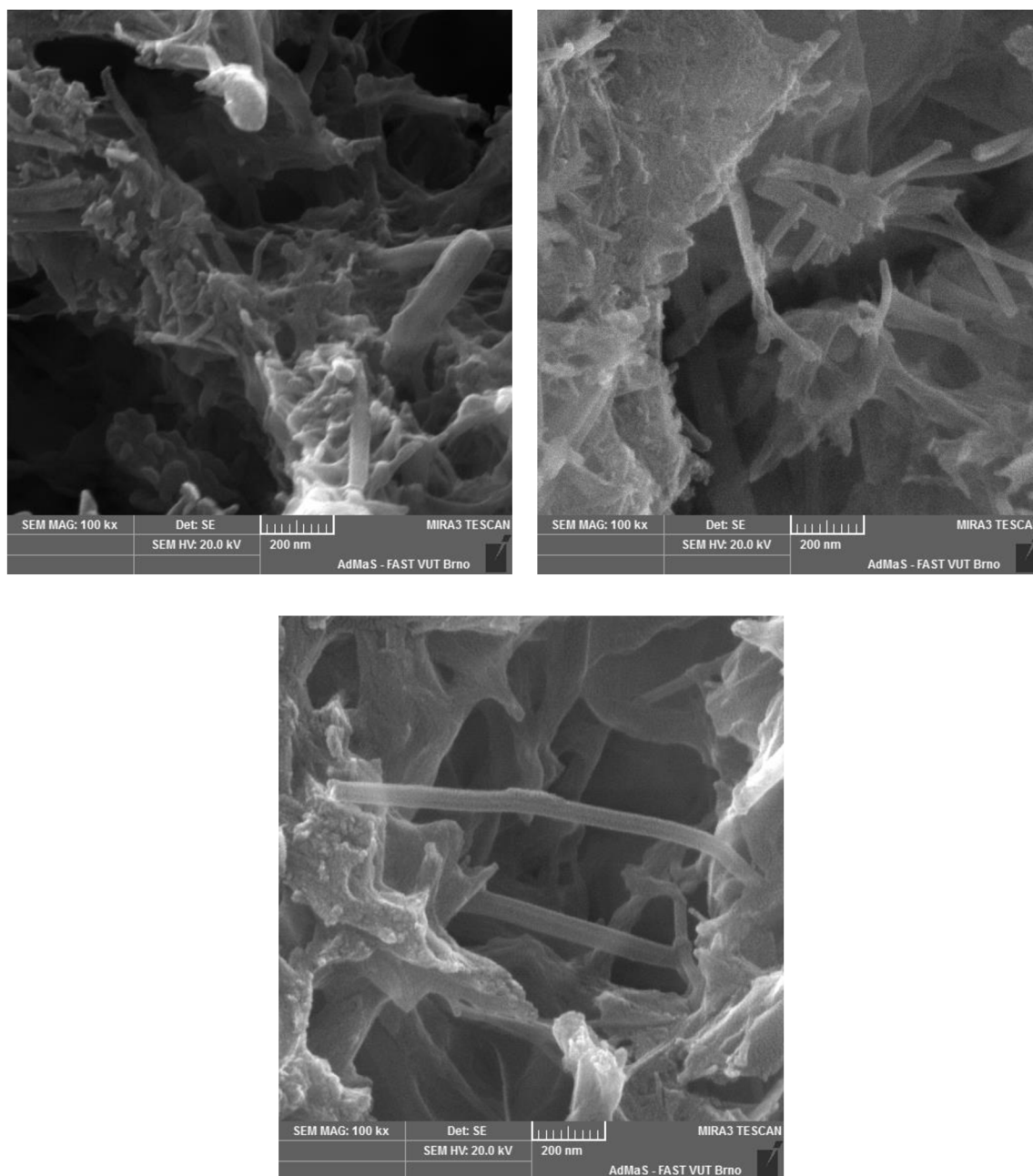
- **Mikrostruktura**

Využitím rastrovací elektronové mikroskopie byly zjišťovány změny ve struktuře malt. Ve vzorcích kameniva odebraných přímo z míchacího zařízení byly nalezeny jednotlivé nanotrubičky mezi částicemi kameniva, jak je vidno na Obr. 21 níže.



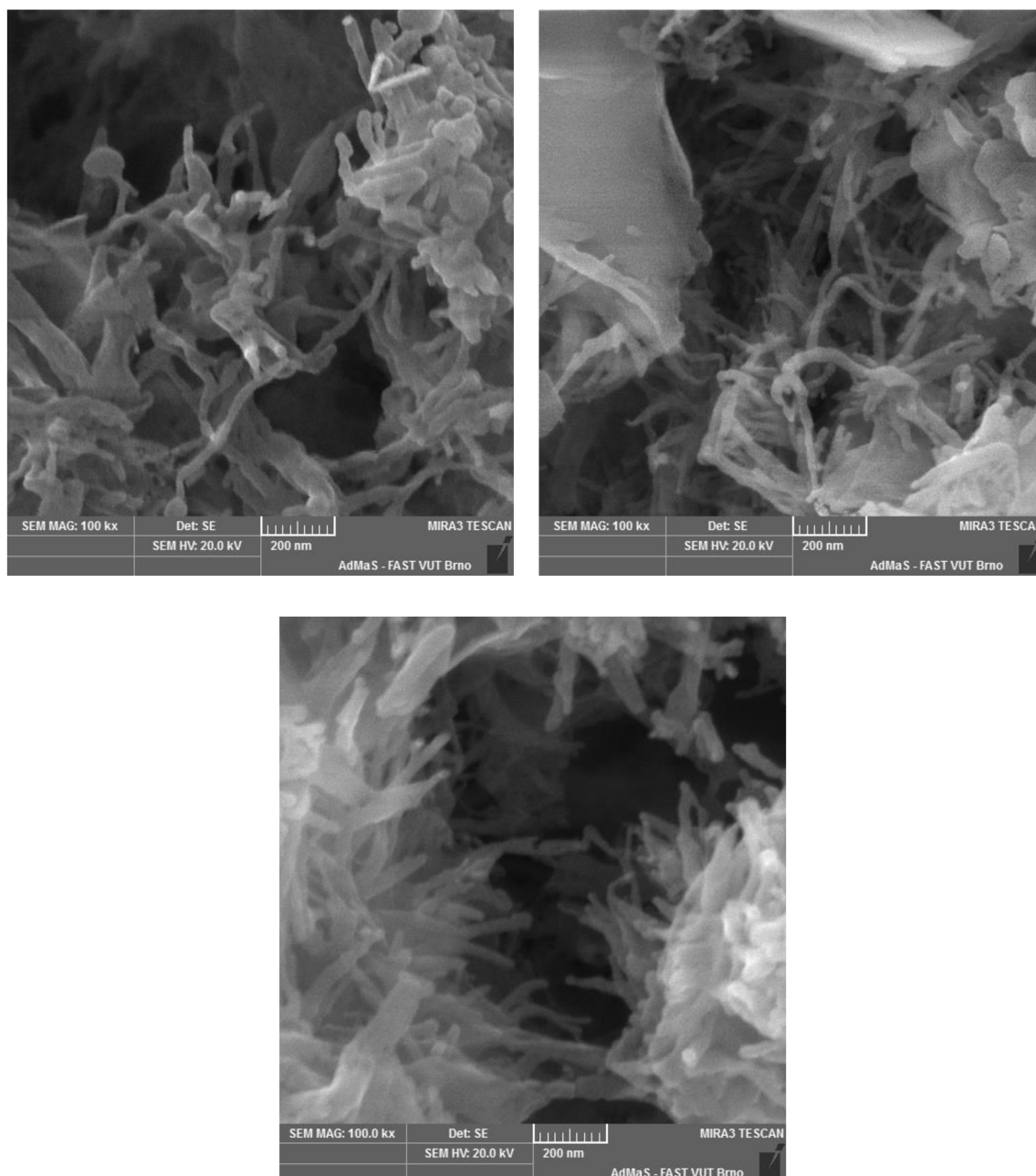
Obr. 21: SEM snímky kameniva odbíraného z míchacího zařízení v časech 120, 180 a 240 s. Zvětšeno 100000x

V případě referenčních vzorků uložených při teplotě 22 °C byly jednotlivé nanotrubičky nalezeny ukotveny v hydratačních produktech cementu (Obr. 22). Nejzřetelněji byly nanotrubičky zpozorovatelné u metody H₂O, kdy byly viditelné jednotlivě. V ostatních případech tvořily méně výrazné aglomeráty.



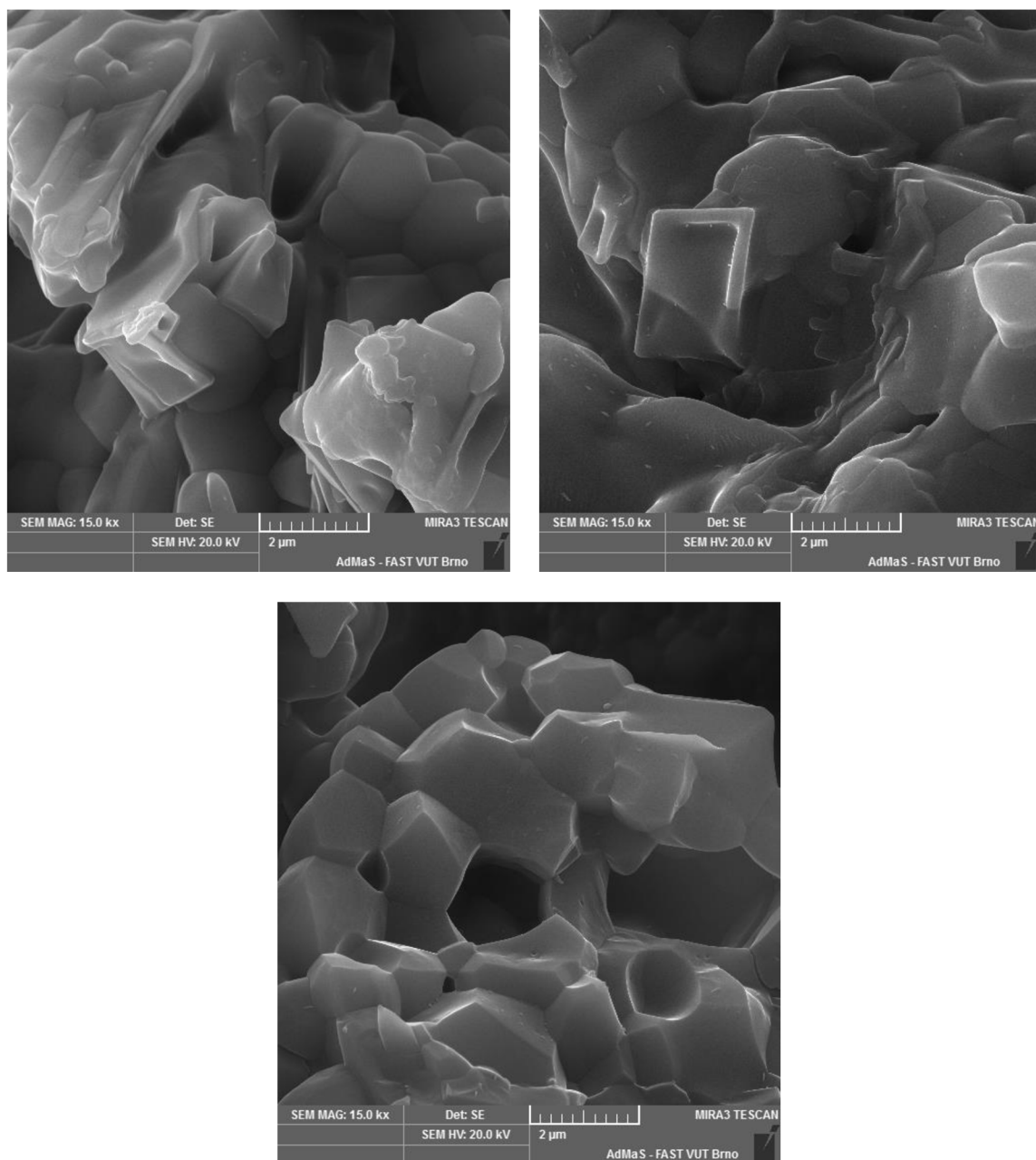
Obr. 22: SEM snímky mikrostruktury referenčních těles. Zleva vzorek připravený metodou K, vzorek připravený metodou C, dole vzorek připravený metodou H₂O. Zvětšeno 100000x

Se zvyšujícím se teplotním zatížením byly v mikrostruktuře malt pozorovány dutinky po vyhořívání PP vláken. Nanotrubičky zde byly nalezeny jak ve větších shlucích, tak i jednotlivě jako zkroucené vlákna (Obr. 23).



Obr. 23: SEM snímky malt exponovaných při teplotě 600°C. Zleva vzorek připravený metodou K, vzorek připravený metodou C, dole vzorek připravený metodou H₂O. Zvětšeno 100000x

Vlivem vysoké teploty dochází ke slinování matrice, což má za následek hutnější mikrostrukturu. Proto v tomto případě elektronový mikroskop zachytil pouze taveninu bez náznaku výskytu nanotrubiček, jak je znázorněno na Obr. 24.



Obr. 24: SEM snímky vzniklé taveniny při teplotním zatěžování na 1200°C. Zleva vzorek připravený metodou K, vzorek připravený metodou C, dole vzorek připravený metodou H₂O. Zvětšeno 15000x

10. Závěr

Na základě provedených rešerší primárně ze zahraniční literatury byly shrnuty základní vlastnosti používaných druhů nanovláken v cementových kompozitech, jejich vliv na parametry a mikrostrukturu. Nejběžněji používanými nanovláknými jsou uhlíková nanovlákná, která se vyskytují v několika modifikacích – buď jako duté nanotrubičky nebo nanovlákná. Užití uhlíkových nanovláken přináší zlepšení fyzikálních a mechanických vlastností. Zatím neprozkoumanou oblastí je využití organických nanovláken v cementových kompozitech. Stejně je tomu tak i v případě TiO_2 a Al_2O_3 nanovláken, kdy se pro kompozity využívá především nanočástic. Důležitým ukazatelem účinnosti nanovláken je jejich koncentrace a dispergace v matrici, proto bude v budoucnu nutné vyřešit problém dispergace pro dokonalé rozptýlení v matrici. Jako nejefektivnější metoda rozduřování nanovláken se jeví ultrasonikace. Alternativou může být rozduřování mechanickým způsobem pomocí vysokorychlostního míchání.

Praktická část této práce se zabývala několika aspekty využití nanovláken v jemnozrnných materiálech s polymer-silikátovou matricí. V první řadě se jednalo o 3 typy mechanického rozduřování nanovláken. Ověřením základních fyzikálně-mechanických parametrů a mikrostruktury zatvrdlých malt bylo zjištěno, že nejúčinnějším způsobem je rozduřování nanovláken s částicemi cementu. V důsledku toho, že jsou uhlíkové nanotrubičky hydrofobní, se metoda jejich rozduřování ve vodě nejevila příliš účinně. Možným zlepšením by bylo užití povrchově aktivních látek při dispergaci nanotrubiček ve vodě. Dále byla pozornost věnována posouzení vlivu přídatku CNT na odolnost vůči působení vysokých teplot. Z výsledků zkoušek bylo zjištěno, že nanotrubičky jsou stabilní i při vyšších teplotách, při teplotách do $600\text{ }^\circ\text{C}$ jsou schopny plnit funkci nanovýtzuže a zlepšovat fyzikálně-mechanické vlastnosti malt. Při vyšších teplotách mohou být obaleny slinutou matricí. To by vysvětlovalo jejich absenci při zkoumání mikrostruktury pomocí elektronové mikroskopie.

S ohledem na navazující výzkum by byl možné zaměřit se na metodiku dispergace CNT s jemnými částicemi, jako například mikrosilika nebo popílký. Změněno může být také dávkování cementu a dávkování samotných CNT, příp. aplikace jiného druhu dostupných nanovláken na našem trhu.

Seznam použitých zdrojů

- [1] Vepřovice. Wikipedia [online]. 2014. Dostupné z: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Vep%C5%99ovice>
- [2] Richard Feynman. Wikipedia [online]. 2015. Dostupné z: http://en.wikipedia.org/wiki/Richard_Feynman
- [3] SVOBODA, L. A KOL. *Stavební hmoty* [online]. 2013 [cit. 2015-02-14]. ISBN 978-80-260-4972-2. Dostupné z: <http://people.fsv.cvut.cz/~svobodal/sh/SH3v1.pdf>
- [4] ČVUT PRAHA, Fakulta stavební. *Kompozitní materiály* [online]. [cit. 2015-02-17]. Dostupné z: <http://tpm.fsv.cvut.cz/vyuka/main/MI11.pdf>
- [5] BAREŠ, R. A. *Kompozitní materiály*. SNTL, Praha, 1988.
- [6] KOŘÍNEK, Z. *Kompozity* [online]. Dostupné z: <http://mujweb.cz/zkorinek/historie.pdf>
- [7] Kompozity. [online]. [cit. 2015-02-17]. Dostupné z: <http://www.kompozity.info/index.php?pr=15&uid=9999&id=>
- [8] BODNÁROVÁ, L. *Kompozitní materiály*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, s.r.o., 2007, 204 s.
- [9] RAMSDEN, J. *Applied nanotechnology: Chapter 1. What is Nanotechnology?* [online]. Elsevier, 2014, xvi, 217 pages [cit. 2015-03-11]. ISBN 14-557-3189-7. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780815520238000121>
- [10] SANCHEZ, F., SOBOLEV, K. *Nanotechnology in concrete – A review. Construction and Building Materials* [online]. 2010, vol. 24, issue 11, s. 2060-2071 [cit. 2015-03-12]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2010.03.014. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061810001625>
- [11] PACHECO-TORGAL, F. a Said JALALI. Nanotechnology: Advantages and drawbacks in the field of construction and building materials. *Construction and Building Materials* [online]. 2011, vol. 25, issue 2, s. 582-590 [cit. 2015-03-12]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2010.07.009. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061810003764>
- [12] Nanopharma. [online]. Dostupné z: <http://nanopharma.cz/cz/produkty/klasicka-nanovlakna>
- [13] Stellenbosch University: Department of microbiology. *Novel antimicrobial wound dressing by encapsulation of bacteriocins in nanofibers* [online]. 2013. Dostupné z: <http://blogs.sun.ac.za/microbiology/2013/04/26/novel-antimicrobial-wound-dressing-by-encapsulation-of-bacteriocins-in-nanofibers/comment-page-1/>

- [14] NAFIGATE. *O nanovláknách* [online]. 2012 [cit. 2015-03-12]. Dostupné z: <http://www.nafigate.com/cs/section/portal/app/portal-article/detail/69818-o-nanovlaknech>
- [15] *Intech Open* [online]. 2011 [cit. 2015-03-12]. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-polymer-nanocomposites/polymer-carbon-nanotube-nanocomposites>
- [16] SIDDIQUE, R., Ankur MEHTA. Effect of carbon nanotubes on properties of cement mortars. *Construction and Building Materials* [online]. 2014, vol. 50, s. 116-129 [cit. 2015-03-22]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2013.09.019. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061813008593>
- [17] Nanotrúbky-Carbon Nano Tubes (CNT): Typ MWCNT-Typ SWCNT-Typ DWCNT [online]. [cit. 2015-03-18]. Dostupné z: <http://www.acr.cz/nanomaterialy/nanotrúbky-cnt.html>
- [18] Multiwall Carbon Nanotubes (MWCNT): Production, Analysis and Application. [online]. 2013 [cit. 2015-03-22]. Dostupné z: <http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3469>
- [19] 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, vol. 25, issue 1, s. 145-149 [cit. 2015-03-24]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2010.06.046. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061810002953>
- [20] Hindawi Publishing Corporation. [online]. Dostupné z: <http://www.hindawi.com/journals/jnm/2013/710175/fig2/>
- [21] Nanotrúbky-Carbon Nano Tubes (CNT): Typ MWCNT-Typ SWCNT-Typ DWCNT [online]. [cit. 2014-03-24]. Dostupné z: <http://www.acr.cz/nanomaterialy/nanotrúbky-cnt.html>
- [22] Understanding nano. *Electrical properties of nanotubes* [online]. [cit. 2015-03-24]. Dostupné z: <http://www.understandingnano.com/electrical-properties-carbon-nanotubes.html>
- [23] Nanotechnology now. [online]. 2009 [cit. 2015-03-25]. Dostupné z: http://www.nanotech-now.com/news.cgi?story_id=33849
- [24] LIU, W., CHAI, S., MOHAMED, A. a HASHIM, U. Synthesis and characterization of graphene and carbon nanotubes: A review on the past and recent developments. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* [online]. 2014, 20(4): 1171-1185 [cit. 2015-03-25]. DOI: 10.1016/j.jiec.2013.08.028. ISSN 1226086x. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1226086X13003912>

- [25] ARORA, N. a N.N. SHARMA. Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review. *Diamond and Related Materials* [online]. 2014, 50: 135-150 [cit. 2015-03-26]. DOI: 10.1016/j.diamond.2014.10.001. ISSN 09259635. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925963514001952>
- [26] The IPE nanotube primer. [online]. [cit. 2015-03-28]. Dostupné z: <http://ipn2.epfl.ch/CHBU/NTprimer.htm>
- [27] GORE a SANE, A. Flame Synthesis of Carbon Nanotubes. *Carbon Nanotubes - Synthesis, Characterization, Applications*, Dr. Siva Yellampalli (Ed.), ISBN: 978-953-307-497-9, InTech, DOI: 10.5772/21012. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-synthesis-characterization-applications/flame-synthesis-of-carbon-nanotubes>
- [28] THOSTENSON, E, C LI a T CHOU. Nanocomposites in context. *Composites Science and Technology* [online]. 2005, vol. 65, 3-4, s. 491-516 [cit. 2015-04-01]. DOI: 10.1016/j.compscitech.2004.11.003. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353804003008>
- [29] LI, G. Y., WANG, P. M. a ZHAO, X. Pressure-sensitive properties and microstructure of carbon nanotube reinforced cement composites. *Cement and Concrete Composites* [online]. 2007, vol. 29, issue 5, s. 377-382 [cit. 2015-04-01]. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2006.12.011. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095894650700008X>
- [30] STYNOSKI, P., MONDAL, P. a MARSH, C. Effects of silica additives on fracture properties of carbon nanotube and carbon fiber reinforced Portland cement mortar. *Cement and Concrete Composites* [online]. 2015, vol. 55, s. 232-240 [cit. 2015-04-05]. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2014.08.005. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958946514001632>
- [31] HARRIS, P.J.F. Carbon nanotube composites. *International Materials Reviews* [online]. 2004, vol. 49, issue 1, s. 31-43 [cit. 2015-04-07]. DOI: 10.1179/095066004225010505. Dostupné z: <http://www.maneyonline.com/doi/abs/10.1179/095066004225010505>
- [32] VAISMAN, L., WAGNER, D. a MAROM, G. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. *Advances in Colloid and Interface Science* [online]. 2006, 128-130, s. 37-46 [cit. 2015-04-07]. DOI: 10.1016/j.cis.2006.11.007. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0001868606002065>
- [33] SANCHEZ, F. a INCE, C. Microstructure and macroscopic properties of hybrid carbon nanofiber/silica fume cement composites. *Composites Science and Technology* [online]. 2009, vol. 69, 7-8, s. 1310-1318 [cit. 2015-04-08]. DOI: 10.1016/j.compscitech.2009.03.006. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0266353809001079>

- [34] METAXA, Z. S., KONSTA-GDOUTOS, M. S. a SHAH, S. P. Carbon nanofiber cementitious composites: Effect of debulking procedure on dispersion and reinforcing efficiency. *Cement and Concrete Composites* [online]. 2013, vol. 36, s. 25-32 [cit. 2015-04-09]. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2012.10.009. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S095894651200217X>
- [35] The Royal Society of Chemistry. [online]. [cit. 2015-04-09]. Dostupné z: <http://pubs.rsc.org/EN/content/articlelanding/2005/mb/b501222h#!divAbstract>
- [36] SANCHEZ, F. a INCE, C. Microstructure and macroscopic properties of hybrid carbon nanofiber/silica fume cement composites. *Composites Science and Technology* [online]. 2009, vol. 69, 7-8, s. 1310-1318 [cit. 2015-04-09]. DOI: 10.1016/j.compscitech.2009.03.006. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0266353809001079>
- [37] ANF Technology. [online]. [cit. 2015-04-10]. Dostupné z: <http://anftechnology.com/fibers-and-powders/>
- [38] NAZARI, A. a RIAHI, S. Improvement compressive strength of concrete in different curing media by Al₂O₃ nanoparticles. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2011, vol. 528, issue 3, s. 1183-1191 [cit. 2015-04-10]. DOI: 10.1016/j.msea.2010.09.098. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509310011445>
- [39] ONUAGULUCHI, O., PANESAR, D. K. a SAIN, M. Properties of nanofibre reinforced cement composites. *Construction and Building Materials* [online]. 2014, vol. 63, s. 119-124 [cit. 2015-04-15]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.04.072. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061814003894>
- [40] RAMEZANI KAKROODI, A., CHENG, S. SAIN, M. a ASIRI, A. Mechanical, Thermal, and Morphological Properties of Nanocomposites Based on Polyvinyl Alcohol and Cellulose Nanofiber from Aloe vera Rind. *Journal of Nanomaterials* [online]. 2014, vol. 2014, s. 1-7 [cit. 2015-04-15]. DOI: 10.1155/2014/903498. Dostupné z: <http://www.hindawi.com/journals/jnm/2014/903498/>
- [41] GOETZ, L., MATHEW, A., OKSMAN, K., GATENHOLM, P. a RAGAUSKAS, A. J. A novel nanocomposite film prepared from crosslinked cellulosic whiskers. *Carbohydrate Polymers* [online]. 2009, vol. 75, issue 1, s. 85-89 [cit. 2015-04-15]. DOI: 10.1016/j.carbpol.2008.06.017. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861708002932>
- [42] CINTIL, J. C., LOVELY, M. a SABU, T. Review of recent research in nano cellulose preparation from different lignocellulosic fibers. [online]. 2013 [cit. 2015-04-18]. Dostupné z: http://www.ipme.ru/e-journals/RAMS/no_13714/03_13714_cintil.pdf

- [43] BHARDWAJ, Nandana a Subhas C. KUNDU. 2010. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances* [online]. 28(3): 325-347 [cit. 2015-04-23]. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2010.01.004. ISSN 07349750. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0734975010000066>
- [44] *Elmarco: Nano for life* [online]. [cit. 2015-04-25]. Dostupné z: <http://www.elmarco.cz/technologie/technologie/>
- [45] FEN, L. B., HAN, T. K., NEE, N. M., ANG, B. C. a JOHAN, M. R. Physico-chemical properties of titania nanotubes synthesized via hydrothermal and annealing treatment. *Applied Surface Science* [online]. 2011, 258(1): 431-435 [cit. 2015-05-15]. DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.08.115. ISSN 01694332. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433211013638>
- [46] TEKMEK, C., A. SUSLU a U. COCEN. Titania nanofibers prepared by electrospinning. *Materials Letters* [online]. 2008,62(29): 4470-4472 [cit. 2015-05-15]. DOI: 10.1016/j.matlet.2008.08.002. ISSN 0167577x. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X08006885>
- [47] BARTOS P. J. M. Sklovláknobeton e-GRC: *Nová cesta ke zlepšení čistoty fasád a kvality ovzduší našich měst*. Beton.Technologie. Konstrukce.Sanace. Číslo 02. 2009.
- [48] ŽÁRUBA, J. *Vývoj požárně odolných správkových malt s jemnozrnným plnivem*. Brno, 2015. Diplomová práce.
- [49] ČSN EN 1363-1 Zkoušení požární odolnosti – Část 1: Základní požadavky
- [50] ČSN EN 1015–6 Zkušební metody malt pro zdivo - Část 6: Stanovení objemové hmotnosti čerstvé malty
- [51] ČSN EN 1015-10 Zkušební metody malt pro zdivo - Část 10: Stanovení objemové hmotnosti suché zatvrdlé malty
- [52] ČSN 73 1371 Nedestruktivní zkoušení betonu - Ultrazvuková impulzová metoda zkoušení betonu
- [53] ČSN EN 196-1 Metody zkoušení cementu. Část 1: Stanovení pevnosti
- [54] ČSN EN 12190 - Výrobky a systémy pro ochranu a opravy betonových konstrukcí - Zkušební metody - Stanovení pevnosti v tlaku správkových malt

Seznam obrázků

Obr. 1: Synergický efekt [4]	12
Obr. 2: Porovnání velikosti nanovláknů a lidského vlasu [12]	18
Obr. 3: Single-walled a multi-walled uhlíkové nanotrubičky [15]	20
Obr. 4: Struktura SWCNT [20]	21
Obr. 5: Struktury nanotrubiček: „armchair“, „cik-cak“, „chiral“ [22]	21
Obr. 6: Struktura MWCNT [23]	22
Obr. 7: SEM snímek CNT v cementové matrici za použití popílku, (a)5000x, (b)10000x, (c)30000x [16]	24
Obr. 8: Schéma výroby CNT obloukovým výbojem [25]	26
Obr. 9: Schéma výroby CNT laserovou ablací [26]	27
Obr. 10. Schéma výroby CNT pomocí depozice z plynné fáze [27]	27
Obr. 11: Struktura „fishbone“ uhlíkového nanovláknů [35]	28
Obr. 12: SEM snímek uhlíkových nanovláken v cementové matrici [34]	29
Obr. 13: SEM snímek lomových ploch kompozitu za použití CNF [36]	30
Obr. 14: TEM snímek Al ₂ O ₃ nanovláknů firmy ANF Technology [37]	31
Obr. 15: TEM snímek celulósových nanovláken ve vodném roztoku [39]	33
Obr. 16: SEM snímek znázorňující kapsu tvořenou celulósovými nanovláknami [39].....	34
Obr. 17: SEM snímky TiO ₂ nanovláken za použití různě velkého el. pole. (A)1 kV/cm, (B) 1,25 kV/cm, (C) 2 kV/cm [46]	36
Obr. 18: Schéma vertikálního (a) a horizontálního (b) postupu elektrovlákňování [43]	38
Obr. 19: Normová teplotní křivka [49]	42
Obr. 20: Vzorky použité pro ověření základních parametrů ztvrdlé malty. Zleva: vzorky připravené metodou H ₂ O, uprostřed vzorky připravené metodou C, vpravo vzorky připravené metodou K	43
Obr. 21: SEM snímky kameniva odbíraného z míchacího zařízení v časech 120, 180 a 240 s. Zvětšeno 100000x	52
Obr. 22: SEM snímky mikrostruktury referenčních těles. Zleva vzorek připravený metodou K, vzorek připravený metodou C, dole vzorek připravený metodou H ₂ O. Zvětšeno 100000x	53

Obr. 23: SEM snímky malt exponovaných při teplotě 600°C. Zleva vzorek připravený metodou K, vzorek připravený metodou C, dole vzorek připravený metodou H ₂ O. Zvětšeno 100000x	54
Obr. 24: SEM snímky vzniklé taveniny při teplotním zatěžování na 1200°C. Zleva vzorek připravený metodou K, vzorek připravený metodou C, dole vzorek připravený metodou H ₂ O. Zvětšeno 15000x	55

Seznam grafů

Graf 1: Objemové hmotnosti čerstvé malty	47
Graf 2: Objemové hmotnosti ztvrdlé malty	48
Graf 3: Pevnosti v tlaku	49
Graf 4: Pevnosti v tahu za ohybu	50
Graf 5: Dynamické moduly pružnosti ztvrdlých malt	51

Seznam tabulek

Tab. 1: Používaná vlákna v kompozitech [8]	15
Tab. 2: Použitá receptura [48]	40

Seznam zkratk

FRC	kompozity vyztužené vláky (z ang. fiber Reinforced Composites)
CNT	uhlíkové nanotrubičky (z ang. carbon nanotubes)
SWCNT	jednostěnné uhlíkové nanotrubičky (z ang. single-walled carbon nanotubes)
MWCNT	mnohostěnné uhlíkové nanotrubičky (z ang. multi-walled carbon nanotubes)
DWCNT	dvojstěnné uhlíkové nanotrubičky (z ang. double-walled carbon nanotubes)
CVD	depozice z plynné fáze (z ang. chemical vapour deposition)
PP	polypropylen

CNF	uhlíková nanovláknna (z ang. carbon nanofibres)
SFC	surfaktant, povrchově aktivní látka
TNT	titanové nanotrubičky (z ang. titania nanotubes)
PVP	polyvinylpyrrolidon
CMC	karboxymethylcelulóza
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie (z ang. scanning electron microscopy)
TEM	transmisní elektronová mikroskopie