



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STAVEBNÍ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A DÍLCŮ

INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS AND COMPONENTS

TECHNOLOGIE ÚPRAVY NANOČÁSTIC PRO ZLEPŠENÍ JEJICH DISPERGOVATELNOSTI PRO VYUŽITÍ V CEMTOVÝCH KOMPZITECH

NANOPARTICLE TREATMENT TECHNOLOGY TO IMPROVE THEIR DISPERSIBILITY FOR USE
IN CEMENT COMPOSITES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Jakub Závacký

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. RUDOLF HELA, CSc.

BRNO 2021



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

Studijní program	N3607 Stavební inženýrství
Typ studijního programu	Navazující magisterský studijní program s prezenční formou studia
Studijní obor	3607T020 Stavebně materiálové inženýrství
Pracoviště	Ústav technologie stavebních hmot a dílců

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Student	Bc. Jakub Závacký
Název	Technologie úpravy nanočástic pro zlepšení jejich dispergovatelnosti pro využití v cementových kompozitech
Vedoucí práce	prof. Ing. Rudolf Hela, CSc.
Datum zadání	31. 3. 2020
Datum odevzdání	15. 1. 2021

V Brně dne 31. 3. 2020

prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA,
dr.h.c.
Vedoucí ústavu

prof. Ing. Miroslav Bajer, CSc.
Děkan Fakulty stavební VUT

PODKLADY A LITERATURA

Frank Collins, John Lambert, Wen Hui Duan. The influences of admixtures on the dispersion, workability, and strength of carbon nanotube – OPC paste mixtures, Cement and concrete composites. [online]. Elsevier, 2012/2, Vol. 34, Issue 2, pp. 201-207. [cit. 2014-01-02]. DOI 10.1016/j.cemconcomp.2011.09.013. Dostupné z WWW:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946511001703>

Anastasia Sobolkina, Viktor Mechtcherine, Vyacheslav Khavrus, Diana Maier, Mandy Mende, Manfred Ritschel, Albrecht Leonhardt. Dispersion of carbon nanotubes and its influence on the mechanical properties of the cement matrix, Cement and Concrete Composites. [online]. Elsevier, 2012/11, Vol. 34, Issue 10, pp. 1104-1113. [cit. 2014-01-02].

DOI:10.1016/j.cemconcomp.2012.07.008. Dostupné z WWW:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095894651200162X#>

Oscar Mendoza, Germán Sierra, Jorge I. Tobón. Influence of super plasticizer and Ca(OH)₂ on the stability of functionalized multi-walled carbon nanotubes dispersions for cement composites applications. Construction and Building Materials [online]. Elsevier, 2013/10, Vol. 47, pp. 771-778. [cit. 2014-01-03]. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2013.05.100. Dostupné z WWW:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061813004984#>

Shu Jian Chen, Wei Wang, Kwesi Sagoe-Crentsil, Frank Collins, Xiao Ling Zhao, Mainak Majumder, Wen Hui Duan. Distribution of carbon nanotubes in fresh ordinary Portland cement pastes: understanding from two phases perspective. Royal Society of Chemistry [online]. RSC Advances 2016/6. pp. 5745-5753. [cit. 2017-06-22]. DOI: 10.1039/c5ra13511g. Dostupné na WWW:

<http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2016/ra/c5ra13511g>

Databáze internetových vědeckých časopisů Web of science, Scopus a další.

Zahraniční a tuzemské odborné časopisy a sborníky z vědeckých symposií.

Diplomové a disertační práce publikované na FAST VUT v Brně.

ZÁSADY PRO VYPRACOVÁNÍ

Plošné využití nanočástic v cementových kompozitech zatím vážně na problémech s jejich rozmícháním do vodných roztoků s velmi nízkým obsahem nanočástic do cca 0,05% a zajištění delší doby než dojde k jejich opětovnému shlukování. Vzhledem k obrovskému měrnému povrchu těchto částic je velmi obtížné je rozmíchat do vodných roztoků a zajistit tento stav po dobu cca 10 dnů. Tato problematika je zatím málo probádanou oblastí. Tento fakt zatím v podstatě vylučuje praktické využití nanočástic ve výrobě betonu.

Při zpracování diplomové práce v úvodní teoretické části shrňte a charakterizujte nanočástice vhodné pro užití v cementových kompozitech. Popište možné metody jejich kvalitního rozmíchání do vodných roztoků, zejména možnosti ultrazvukových míchadel, hydrokavitace či plazmové systémy. Současně se zaměřte na činidla usnadňující jejich rozmíchání a dlouhodobě zabraňující jejich dispergaci. V této oblasti využijte rešerži ze zahraničních odborných publikací.

V experimentální části ověřte možnosti hydrokavitace v případné kombinaci s plazmovým efektem a ultrasonické míchání pro rovnoměrné rozmíchání různých typů nanočástic (uhlíkové nanotrubičky, grafenoidy, nanosilika, nanojíly atd.). Ověřte míru jejich rozptýlení metodami enviromentálních mikroskopů či jiných metod po dobu uchování ve vodném roztoku cca 10 dnů. Navrhněte technologii dispergace nanočástic. Následně na cementových maltách s cementy CEM I 42,5 R a CEM III-A/S 42,5 ověřte působení vybraných typů nanočástic po jejich dispergaci ve vodných roztocích na mechanické vlastnosti, zejména pevnosti v tlaku a tahu za ohybu ve stáří 2,7,28 a 60 dnů a trvanlivosti v prostředí XF3.

Rozsah práce min. 80 stran textu.

STRUKTURA DIPLOMOVÉ PRÁCE

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

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

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

ABSTRAKT

Diplomová práca sa zaoberá problematikou využitia prídavku nanočastíc na zlepšovanie vlastností cementových kompozitov. V teoretickej časti sú zhrnuté poznatky z výskumu v tejto oblasti so zameraním na metódy dispergácie nanočastíc a ich úpravu pre použitie v cementových kompozitoch. Praktická časť sa zameriava na porovnanie metód dispergácie a plazmovej úpravy vodných roztokov nanočastíc redukovaného grafén oxidu (rGO) z pohľadu procesu zhlukovania. Počas tejto práce bola vyvinutá metóda systematického optického/vizuálneho sledovania sedimentácie/zhlukovania na doplnenie sofistikovaných metód ako je spektrofotometria (UV/Vis) a elektrónová mikroskopia (SEM). Ďalej bol stanovení vplyv prídavku rGO na vlastnosti cementovej malty, v podobe vodných roztokov pripravených metódami dispergácie určenými v predošlej časti.

KLÍČOVÁ SLOVA

nanočastice, grafén oxid, redukovaný grafén oxid, cementový kompozit, uhlíkové nanotrubičky, ultrazvuková sonikácia, plazmová úprava, nízkoteplotná plazma, funkcionizácia, dispergácia, zhlukovanie, koagulácia, sedimentácia

ABSTRACT

The diploma thesis deals with the possibility of using the addition of nanoparticles to improve the properties of cement composites. The theoretical part summarizes the findings of research in this area with a focus on methods of dispersion of nanoparticles and their treatment for use in cement composites. The experimental part focuses on the comparison of methods of dispersion and plasma treatment of reduced graphene oxide (rGO) nanoparticle solutions from the point of view of the agglomeration process. During this work, a method of systematic optical/visual monitoring of sedimentation/agglomeration was developed to complement sophisticated methods such as spectrophotometry (UV/Vis) and electron microscopy (SEM). Furthermore, the effect of the addition of rGO on the properties of cement mortar, in the form of aqueous solutions prepared by the dispersion methods determined in the previous section, was investigated.

KEYWORDS

nanoparticles, graphene oxide, reduced graphene oxide, cement composite, carbon nanotubes, ultrasonic sonication, plasma treatment, low-temperature plasma, functionalization, dispersion, agglomeration, coagulation, sedimentation

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

Bc. Jakub Závacký *Technologie úpravy nanočástic pro zlepšení jejich dispergovatelnosti pro využití v cementových kompozitech*. Brno, 2021. 98 s., 4 s. příl. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce prof. Ing. Rudolf Hela, CSc.

PROHLÁŠENÍ O SHODĚ LISTINNÉ A ELEKTRONICKÉ FORMY ZÁVĚREČNÉ PRÁCE

Prohlašuji, že elektronická forma odevzdané diplomové práce s názvem *Technologie úpravy nanočástic pro zlepšení jejich dispergovatelnosti pro využití v cementových kompozitech* je shodná s odevzdanou listinnou formou.

V Brně dne 14. 1. 2021

Bc. Jakub Závacký
autor práce

PROHLÁŠENÍ O PŮVODNOSTI ZÁVĚREČNÉ PRÁCE

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci s názvem *Technologie úpravy nanočástic pro zlepšení jejich dispergovatelnosti pro využití v cementových kompozitech* zpracoval(a) samostatně a že jsem uvedl(a) všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 14. 1. 2021

Bc. Jakub Závacký
autor práce

PodĎakovanie:

Rád by som poĎakoval vedúcemu práce pánovi prof. Ing. Rudolfovi Helovi, CSc. a celej mojej rodine za všeobecnú podporu a trpezlivosť, pánovi doc. Petrovi Sťahelovi, Ph.D. z pracoviska Aplikovanej plazmochémie Masarykovej univerzity za spoluprácu a poskytnutie experimentálneho vybavenia a RNDr. Richardovi Ševčíkovi, Ph.D. z Chemického ústavu Prírodovedeckej fakulty Masarykovej univerzity za cenné informácie a poskytnutie nanočastíc. Špeciálne poĎakovanie patrí Ing. Ondřejovi Piknovi za cenné rady a výdatnú pomoc pri vykonávaní experimentov v rámci praktickej časti tejto diplomovej práce, ako aj zamestnancom z výskumného centra AdMaS, kde bola vykonávaná väčšina práce.

OBSAH:

ÚVOD	13
TEORETICKÁ ČASŤ	
1 Nanotechnológie	14
1.1 Nanomateriály	14
1.1.1 Definícia nanomateriálov	14
1.1.2 Všeobecný charakter nanomateriálov	14
1.2 Nanomateriály v cementových kompozitoch	15
1.2.1 Interakcia nanočastíc v cementovej matrici	16
1.2.2 Problémy použitia nanomateriálov v stavebnom priemysle	18
2 Typy nanočastíc	20
2.1 Uhlíkové nanotrubičky - CNT	20
2.2 Grafén oxid - GO	22
2.3 Redukovaný grafén oxid - rGO	24
2.4 Oxidy kovov	25
2.4.2 Oxid titaničitý - TiO_2	25
2.4.3 Oxid chromitý - Cr_2O_3	25
2.4.4 Ostatné oxidy	25
3 Dispergácia nanočastíc	26
3.1 Účel dispergácie	26
3.2 Spôsoby dispergácie	27
3.2.1 Ultrazvuková sonikácia	27
3.2.2 Plazmová úprava	28
3.2.2.1 Nízkoteplotná plazma a mechanizmus dispergácie touto metódou	28
3.2.2.2 Druhy plazmových výbojov vo vodnom prostredí	29
3.2.2.3 Výskumy účinku plazmovej úpravy nanočastíc	31
3.3 Činidlá uľahčujúce dispergáciu a zabraňujúce zhlukovaniu nanočastíc	33

4 Nanotoxicita	34
PRAKTICKÁ ČASŤ	
5 Cieľ	35
6 Metodika	35
6.1 I. Etapa – Porovnanie metód dispergácie rGO vo vodnom prostredí	35
6.2 II. Etapa – Cementové malty s rGO – overenie účinku prídavku nanočastíc.....	37
7 Použité materiály a zariadenia	38
7.1 Použité materiály	38
7.1.1 Redukovaný grafén oxid rGO II.II	38
7.1.2 Portlandský cement CEM I 42,5 R	39
7.1.3 Portlandský cement CEM II/A-S 42,5 R	39
7.1.4 Plnivo	40
7.1.5 Voda	40
7.2 Použité zariadenia	41
7.2.1 Ultrazvukový kavitátor Sonopuls HD 3200	41
7.2.2 Prístroj na hydrokavitovanie kvapalín a úpravu plazmovým výbojom	42
7.2.3 UV/Vis/NIR spektrofotometr PerkinElmer LAMBDA 1050	45
7.2.4 Elektrónový rastrovací mikroskop MIRA 3 TESCAN	46
7.2.5 Aparatúra na optické sledovanie sedimentácie	46
7.2.6 Ostatné laboratórne prístroje a vybavenie	48
8 I. Etapa - Porovnanie metód dispergácie rGO vo vodnom roztok	49
8.1 Dávkovanie rGO	49
8.2 Príprava roztokov	50
8.2.1 Dispergácia rGO pomocou ultrazvukovej sonikácie	51
8.2.1.1 Nultá fáza prvej etapy:	
Odladenie parametrov ultrazvukovej dispergácie	53

8.2.1.2 Prvá fáza prvej etapy: Príprava roztoku pre druhú fázu	54
8.2.2 Hydrokavitácia a úprava plazmovým výbojom	54
8.2.3 Referenčná dispergácia	56
8.2 UV-spektrrofotometria	56
8.2.1 Príprava prístroja na spektrofotometrické meranie	56
8.2.2 Postup stanovovania absorbančie roztokov rGO počas nulte fázy	57
8.2.3 Výsledky z odlaďovania parametrov a sonikácie	58
8.2.4 Rozhodnutie o vhodných parametrov sonikácie pre ďalšie použitie	59
8.2.5 Dlhodobé sledovanie procesu zhlukovania rGO nanočastíc	59
8.2.6 Výsledky z dlhodobého sledovania degradácie roztokov	60
8.2.7 Diskusia k výsledkom dlhodobého merania absorbančiami.....	63
8.3 SEM – rastrovania elektrónová mikroskopia.....	64
8.3.1 Príprava vzoriek	64
8.3.2 Snímky rGO nanočastíc z el. mikroskopu	66
8.3.3 Výsledok mikroskopického pozorovania	70
8.4 Optické sledovanie sedimentácie.....	71
8.4.1 Postup snímkovania.....	71
8.4.2 Vizuálne vyhodnotenie.....	71
8.4.3 Viditeľné hluky.....	72
8.4.4 Rozhranie a vrstvy.....	72
8.4.5 Odhad rozmerov častíc v roztoku.....	74
8.4.6 Matematické spracovanie fotografií.....	75
8.5 Záver k výsledkom I. etapy.....	77
9 II. etapa - Cementové malty s prídavkom rGO nanočastíc	78
9.1 Receptúry a označenia skúšobných vzoriek.....	78

9.1.1 Redukcia počtu receptúr a skúšobných sád.....	79
9.2 Použité skúšobné postupy na stanovenie vlastností cementových mált.....	79
9.2.1 Stanovenie konzistencie	81
9.2.2 Stanovenie obsahu vzduchu v čerstvej malte.....	81
9.2.3 Stanovenie objemovej hmotnosti čerstvej malty.....	81
9.2.4 Stanovenie pevnosti v ťahu za ohybu a v tlaku.....	82
9.2.5 Stanovenie mrazuvzdornosti (trvanlivosť v prostredí XF3)	82
9.2.6 Stanovanie nasiakavosti cementovej malty.....	83
9.2.7 Stanovenie objemovej hmotnosti zatvrdnutej malty.....	83
9.3 Výsledky z II. Etapy.....	84
9.3.1 Výsledky skúšok na čerstvých maltách.....	84
9.3.2 Výsledky skúšok na zatvrdnutých maltách.....	85
9.4 Diskusia k výsledkom z II. etapy.....	90
10 Záver.....	91
11 Použitá literatúra.....	92
12 Prílohy.....	99

ÚVOD

Nanotechnológie zažívajú zrýchľujúci nárast záujmu nielen v oblasti základného vedeckého výskumu ale aj vo vývoji technologických aplikácií a priemyselnej výrobe. Vyzutie rôznych druhov nanotechnológií v čoraz väčšej miere a širšom spektre praktických aplikácií je nevyhnutelné vzhľadom na ich potenciálny prínos.

Ako prvý na túto oblasť výskumu upozornil významný fyzik Richard Feynman vo svojej prednáške „Tam dole je ešte mnoho miesta.“ Vďaka svojej mimoriadnej predstavivosti výrazne predbehol dobu a spočiatku táto myšlienka ostala nepochopená, avšak dnes je tento vedný odbor na prudkom vzostupe. Nanotechnológie nachádzajú uplatnenie napríklad v elektronike, medicíne, optike, strojárstve, v chemickom, textilnom, automobilovom priemysle alebo kozmickom. Je to veda zaoberajúca sa výrobou a využitím štruktúr a častíc o rozmeroch od 1 do 100 nanometrov, čo je tisíckrát menej, než je hrúbka ľudského vlasu.

Oblasť vývoja stavebných hmôt využíva prídavok nanočastíc rôznych tvarov a veľkostí, hlavne uhlíkových nanotrubičiek a grafénoidov, do bežných materiálov za účelom zlepšenia ich vlastností ako je napríklad pevnosť a mrazuvzdornosť alebo za účelom pridania nových vlastností ako napríklad samočistiaci efekt fotokatalytického oxidu titaničitého (nano-TiO₂).

V oblasti výroby nano-vlákien boli prvé pokusy realizované v rokoch 1934 až 1944 Antonom Formhalsom, ktorý vyrobil polymérne nanovlákná pri použití elektrostatickej sily. Tomto zapôsob bol nazvaný elektrospinning, teda elektrospriadanie. Priemyselne využiteľnú variantu tejto technológie, vyvinul a patentoval v roku 2003 profesor Oldřich Jirsák na katedre netkaných textílií Technickej univerzity v Liberci. V podobe výrobných zariadení Nanospider túto technológiu prináša na trh Liberecká firma Elmarco, ktoré umožňujú priemyselnú výrobu netkaných textílií tvorených nanovláknami o priemere 20 až 500 nm.

Pojem nanotechnológie však asi najlepšie vystihuje vynález molekulárnych strojov. V podstate sa jedná o zložité molekuly, ktoré sú, vďaka svojmu tvaru a chemických vlastností, schopné rôznych pohybov v rádoch desiatín nanometrov alebo manipulácie iných molekúl, napríklad doručiť liečivo do určitého miesta v tele pacienta s extrémnou presnosťou až na úrovni jednotlivých bunkových organel. Za objav molekulárnych strojov a metód na ich syntetizáciu boli v roku 2016 traja vedci, Jean-Pierre Sauvage, Sir J. Fraser Stoddart a Bernard L. Feringa, ocenený Nobelovou cenou za chémiu.

TEORETICKÁ ČASŤ

1 Nanotechnológie

Nanotechnológie je možné rozdeliť na vývoj nanomateriálov (t. j. nanočastice, ich výrobu a použite vo forme výrobkov z nich) a na techniky, ktorých výsledkom je manipulácia na nanoúrovni, čím sa napr. myslí úprava povrchov ako je napríklad kontrolovaná tvorba nanodrážkok za účelom vytvorenia fotonického efektu, hydrofobizácie povrchov alebo ďalších úprav vlastností, transport liečiv na určené miesto v tele pacienta s extrémnou presnosťou alebo separácia látok z roztokov (organické zlúčeniny - proteíny) čo doteraz nebolo realizovateľné. Mnoho aplikácií nanotechnológií neoddeliteľne využíva spomenuté aspekty nanochnológií.

1.1 Nanomateriály

1.1.1 Definícia nanomateriálov

Definícia Európskej komisie, ktorá stanovuje regulačný rámec pre nanomateriály, je založená na prístupe zohľadňujúcom rozmer základných častíc. Definuje ich ako prírodný, náhodne vzniknutý alebo vyrobený materiál obsahujúci častice v nezlučenom stave alebo ako agregát alebo ako aglomerát a kde pre 50% alebo viac častíc v granulometrickej distribúcii je jeden alebo viac vonkajších rozmerov v rozmedzí veľkostí 1 nm - 100 nm.

V osobitných prípadoch a ak je to odôvodnené obavami o životné prostredie, zdravie, bezpečnosť alebo konkurencieschopnosť, môže byť prahová hodnota rozdelenia veľkosti 50 % nahradená prahovou hodnotou v rozmedzí 1 až 50 percent.

Odchylné od vyššie uvedeného by sa fullerény, grafénové vločky a jednostenné uhlíkové nanorúrky s jedným alebo viacerými vonkajšími rozmermi pod 1 nm mali považovať za nanomateriály. [6]

1.1.2 Všeobecný charakter nanomateriálov

Štruktúra nanomateriálov ovplyvňuje aj ich mechanické a elektrické vlastnosti. Z atómov toho istého prvku môžeme vytvoriť pomocou rôznych chemických väzieb a procesov rozmanité nanomateriály. Nanomateriály však nemôžeme považovať za zmenšeniny materiálov, ktoré poznáme z makrosвета. Ten istý materiál v nanomierke môže mať veľmi odlišné alebo dokonca opačné vlastnosti pri porovnaní s vlastnosťami materiálu na makroúrovni. Rozdelenie objektu na

mnoho jednotlivých nanočastíc celkový objem materiálu nezmení, avšak celková povrchová plocha je mnohonásobne väčšia.

Zmenšením rozmerov dochádza u nanočastíc k zmenám ich vlastností. Jednou z pozorovaných zmien je transformácia farby v reakcii na svetlo v dôsledku Tyndallovho efektu, ďalej interakcia medzi nanočasticami navzájom a ich reaktivita. Posun charakteristík daných nanočastíc je spôsobený zmenou ich elektrických vlastností. V súvislosti so zmenšením veľkosti častíc dochádza k zväčšeniu ich merného povrchu. V dôsledku toho, že vyššie percento atómov je na povrchu, môžu tieto reagovať s atómami iných nanočastíc a tým dochádza k zvýšeniu ich reaktivity a afinity. Merný povrch a povrchové napätie zaraďujeme ku kľúčovým vlastnostiam nanomateriálov. [7]

Všeobecne môžu byť nanomateriály rozdelené na:

- 0-dimenzionálne sférické častice (nanosilika),
- 1-dimenzionálne vlákna (uhlíkové nanotrubičky),
- 2-dimenzionálne doštičky (grafénové lístky).

Benefity nanomateriálov spočívajú hlavne v tom, že majú veľký špecifický (merný) povrch, ktorý im umožňuje reakciu s cementovou pastou. Vysoký merný povrch zvyšuje množstvo vody, ktorá je potrebná na ich zvlhčenie a tým sa zvyšuje celková dávka zámesovej vody. Napriek popísanej zvýšenej potrebe hydratácie môžu mať nanočastice na cementový kompozit pozitívny efekt vzhľadom k ich schopnosti vyplňať pórovú štruktúru matrice a tak sa podieľať na vytvorení celistej mikroštruktúry kompozitu. [8]

1.2 Nanomateriály v cementových kompozitoch

Cementové kompozity zaujímajú v stavebnom priemysle po celom svete významnú úlohu v podobe maltových zmesí a betónu ako najrozšírenejšieho stavebného materiálu. Jedná sa o viacfázový kompozitný materiál z mikroskopických kryštalických štruktúr a amorfnej fázy (C-S-H), ktorá pôsobí ako spojivo ostatných zložiek cementovej matrice. Táto fáza je sama osebe nanomateriálom. Pridávané nanočastice s veľkým merným povrchom a teda i s veľkou chemickou reaktivitou reagujú s hydratačnými produktami cementu, alebo ovplyvňujú priebeh hydratácie.

Mnoho doterajších výskumov použitia nanočastíc skúmalo vplyv nano-oxidu kreičitého (nano-SiO₂, nanosilika), nano-oxidu titaničitého (nano-TiO₂) alebo rôznych typov uhlíkových nanočastíc v podobe nanotrubičiek (CNT) a nanovlákién

(CNF) alebo nanočasticíc grafenoxidu (GO) a redukovaného grafén oxidu (rGO). Prídavok nanočastíc do cementových kompozitov všeobecne ovplyvňuje hlavne nasledovné vlastnosti: správne rozptýlené nanočastice zvyšujú viskozitu kvapalnej fázy čerstvej cementovej pasty, zvyšujú tak odolnosť proti segregácii zložiek, tzv. bleeding a zlepšujú spracovateľnosť čerstvej zmesi.

Nanočastice vyplňajú medzery medzi cementovými zrnami. Vyplnenie štruktúry má za následok zlepšenie mechanických vlastností a zvýšenie odolnosti voči pôsobeniu mrazu a chemicky agresívnych látok vplyvom zabránenia prenikania vody a plynov do pórového systému.

Rozptýlené nanočastice pôsobia ako kryštalizačné jadrá slinkových minerálov a tým urýchľujú hydratačný proces cementu. Vzniká tak väčšie množstvo menších kryštálov, napr. portlanditu, monosulfátu (AFm) alebo jemnejšie štruktúry amorfnej fázy C-S-H gélov.

V prípade jednorozmerných nanomateriálov ako sú uhlíkové nanotrubičky (CNT) ich prídavok zamedzuje vzniku mikrotrhlín cementovej matrici, pôsobia ako rozptýlená výstuž. Zlepšujú tak pevnosť v ťahu a šmyku, húževnatosť a trvanlivosť cementových kompozitov. [19]

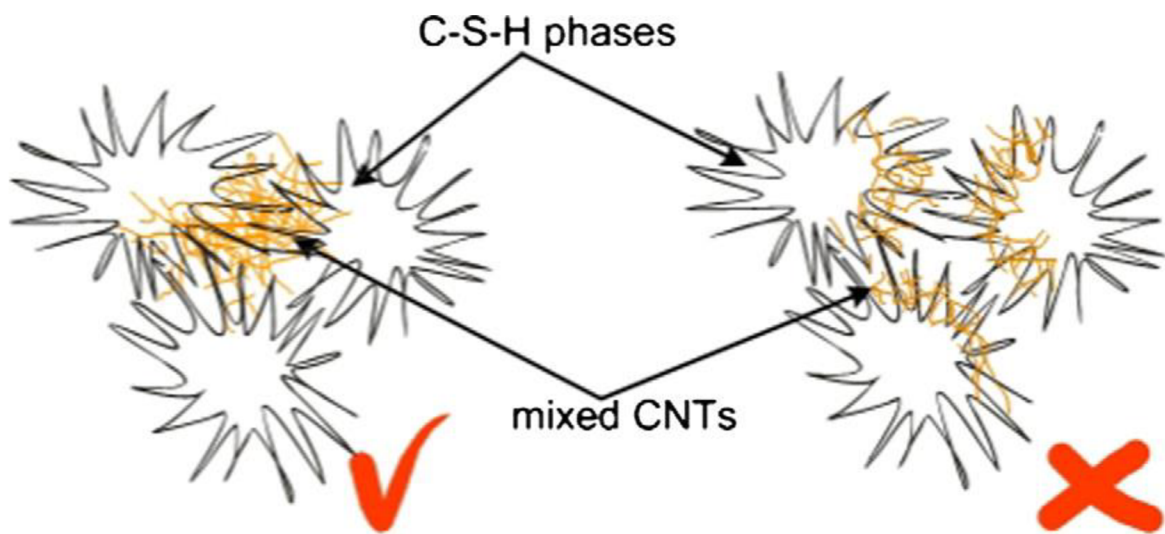
1.2.1 Interakcia nanočastíc v cementovej matrici

Mechanizmus interakcie nanočastíc s cementovou matricou sa líši hlavne na základe ich tvaru. Ich účinok však tiež závisí od ich chemických vlastností a dôležitým faktorom je extrémne veľký merný povrch, ktorý zvyšuje mieru medziatomárnych reakcií, čo spôsobuje napr. zmenu charakteru hydratačných produktov.

Mechanizmus pôsobenia 0-dimenzionálnych sférických častíc (napr. nanosilika) je založený na čo najdokonalejšom vyplnení cementovej matrice. Mikroskopické póry medzi jednotlivými zrnami cementu sú vyplnené ešte menšími zrnami nanočastíc, čo má pozitívny vplyv na prenášanie mechanického napätia cez cementovú matricu, ktorá nie je tak náchylná na vznik trhlín ako bez prítomnosti nanočastíc. Tento typ nanočastíc vďaka svojmu veľkému mernému povrchu oplýva veľkou reaktivitou s hydratačnými produktmi (C-S-H fázou).

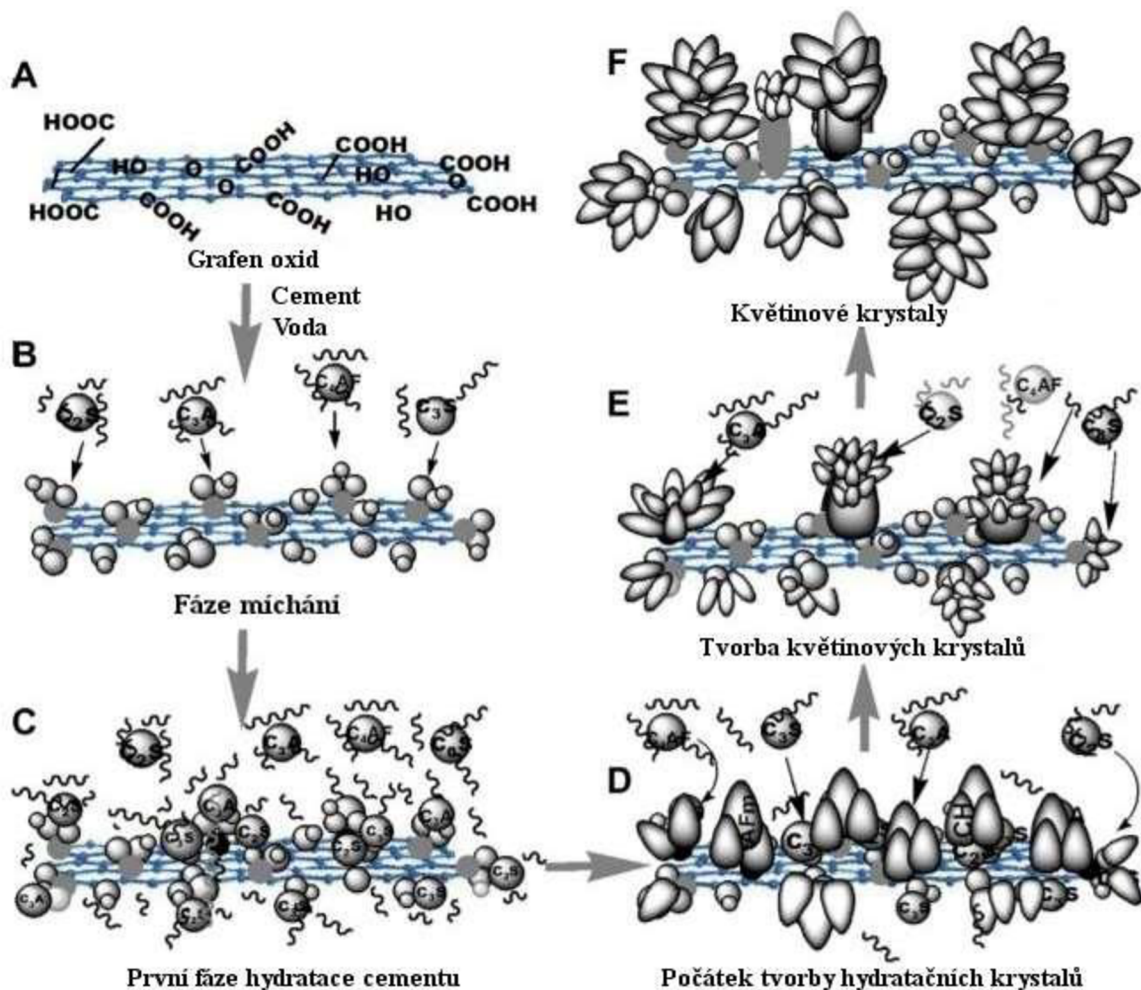
1-dimenzionálne vlákna (napr. uhlíkové nanotrubičky alebo uhlíkové vlákna) pôsobia v cementovej matrici hlavne ako rozptýlená výstuž medzi jednotlivými zrnami cementu. Pri použití tohto typu nanočastíc je treba venovať zvýšenú

pozornosť spôsobu ich rozptýlenia v cementovej matrici a účinnosti ich interakcie s hydratačnými produktmi. F. Collins ukázal, že nesprávne dispergované uhlíkové nanotrubičky – CNT nielen že neúčinkujú, ale dokonca pôsobia kontraproduktívne na mechanické vlastnosti cementových kompozitov. V tejto oblasti prebieha intenzívny výskum, napr. Shu J. Chen a F. Collins vo svojej práci pre účel merania intenzity adsorpcie CNT na hydratujúce cementové zrná použili centrifugáciu čerstvej cementovej zmesi, v takto separovanom roztoku sledovali koncentráciu nanočastíc. Touto metódou bolo možné kvantifikovať mieru adsorpcie nanotrubičiek k zrnám cementu. [1][4]



Obrázok 1: Vhodný a nevhodný spôsob interakcie CNT s C-S-H fázou [2]

2-dimenzionálne doštičky, hlavne v podobe lístkov rôznych typov grafénoidov (GO a rGO), v cementovej matrici pôsobia ako výstužná sieťovina, ktorá na základe chemických vlastností svojho povrchu umožňuje vznik kryštalizačných zárodkov hydratačných produktov. Správnu interakciu umožňujú rôzne chemické funkčné skupiny pripojené na povrch takýchto nanočastíc. Jedná sa hlavne o karboxylové a hydroxylové skupiny. Avšak takéto nanočastice môžu obaliť zrná cementu a vzájomne ich od seba oddeliť, nedôjde tak k previazaniu kryštalických štruktúr vznikajúcich pri hydratácii cementu.



Obrázok 2: Mechanizmus chemického pôsobenia GO na hydratáciu cementu [39]

1.2.2 Problémy použitia nanomaterálov v stavebnom priemysle

Pre reálne nasadenie cementových kompozitov zhodnotených prídavkom nanomateriálov v stavebnom priemysle je nutné dosiahnuť dostatočnú výrobnú kapacitu takýchto prísad s garanciou stabilných vlastností. Pre dosiahnutie pozitívneho a plnohodnotného účinku prídavku nanočastíc na vlastnosti cementových kompozitov je nutné dosiahnutie ich optimálnej dispergácie. Pre nanočastice používané na tento účel je príznačná ich silná tendencia zhlukovania sa vo vodných roztokoch, ktoré sa používajú na zlepšovanie vlastností cementových kompozitov. Opätvná tvorba zhlukov nanočastíc je limitujúcim faktorom ich použitia na tento účel. Prísady z nich vyrobené podliehajú degradácii v relatívne krátkom čase s ťažko predvídateľným priebehom. Je preto nutné takéto prísady spotrebovať čo najrýchlejšie po ich vyrobení – dispergácii.

Ďalší problém pri priemyselnom nasadení nanomateriálov predstavuje spoľahlivosť a stabilita kvality vyrábaných nanočastíc, keďže ich vlastnosti závisia od veľkého množstva parametrov, ktorých kontrola je časovo aj ekonomicky

náročná. Na tento účel sa musia využívať sofistikované metódy analýzy, ako je napr. skenovacia (SEM) a transmisná (TEM) elektrónová mikroskopia na kontrolu veľkosti, tvaru a prípadnej imperfekcie nanočastíc, na kontrolu chemickej kompozície sa využíva Ramanova, FTIR a XPS spektroskopia a na potvrdenie celistvosti nanočastíc na atomárnej úrovni sa využíva skenovacia tunelovacia mikroskopia (STM). [27]

V prípade kontroly kvality pomocou vyššie uvedených metód je možné analyzovať vlastnosti iba veľmi malej vzorky, ktorá v žiadnom prípade nespĺňa podmienky reprezentatívneho množstva vzhľadom na dávkovanie nanočastíc do cementových kompozitov.

Toto si môžeme ukázať na názornom príklade uhlíkových nanotrubičiek. Ak zoberieme do úvahy, že vzdialenosť uhlíkových atómov v stene CNT je rovnaká ako vo vrstve grafitu, teda 0.242 nm [5], môžeme odhadnúť celkovú dĺžku nanotrubičiek použitého množstva SWCNT o priemere 10 nm v jednom metri kubickom betónu. Pre zjednodušenie môžeme uvažovať, že atómy uhlíka sú v stene CNT usporiadané do štvorcovej siete namiesto šesťuholníkovej. Odhadnutá celková dĺžka tak bude kratšia približne o 22 %.

Priemer uvažovanej jednovrstvej uhlíkovej nanotrubičky (SWCNT): 10 nm

Počet atómov v prstenci: $\frac{\pi \cdot 10 \text{ nm}}{0,242 \text{ nm}} = 129,817 \cong 130 \text{ atómov}$

Počet prstencov v jednom metri CNT: $\frac{1 \text{ m}}{0,242 \text{ nm}} = \frac{1 \cdot 10^9 \text{ nm}}{0,242 \text{ nm}} \cong 4132231405 \text{ prstencov}$

Počet atómov v jednom metri CNT: $4132231405 \cdot 130 = 537190082650 \text{ atómov}$

Atomárna hmot. uhlíka: $12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ *Avogadrova konštanta:* $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Hmotnosť jedného metra CNT: $\frac{537190082650 \cdot 12}{6,022 \cdot 10^{23}} \cong 1,070455 \cdot 10^{-11} \text{ g} \cdot \text{m}^{-1}$

Receptúra: 300 kg cementu na m^3 ; 0,05 % CNT z $m_c \Rightarrow 150 \text{ g CNT na } \text{m}^3 \text{ betónu}$

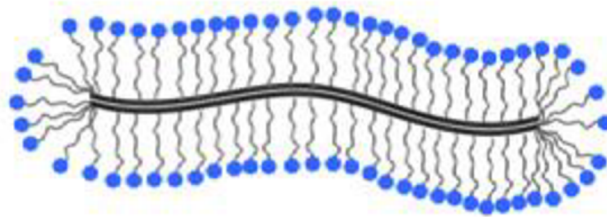
Celková dĺžka CNT v 1 m^3 betónu: $\frac{150 \text{ g}}{1,070455 \cdot 10^{-11} \text{ g} \cdot \text{m}^{-1}} \cong 14 \cdot 10^{12} \text{ m} \cong 93 \text{ AU}$

V prípade že máme MWCNT hrúbky až 100 nm a s 10 vrstvami:

Celková dĺžka CNT v 1 m^3 betónu je približne: $0,14 \cdot 10^{12} \text{ m} \cong 0,14 \cdot 10^{12} \text{ m} \cong 1 \text{ AU}$

Z výpočtu vidíme, že celková dĺžka uhlíkových nanotrubičiek v jednom metri kubickom betónu reálne uvažovateľnej receptúry sa pohybuje rádovo v stovkách miliárd kilometrov, čo je, pre lepšiu predstavu, rádovo 1 – 100 AU, teda vzdialeností od Slnka k Zemi. Ak zoberieme do úvahy že vlastnosti nanomateriálov závisia do veľkej miery od ich tvaru a štruktúry povrchu, čo sa dá pozorovať iba elektrónovým mikroskopom, nie je v ľudských silách priblížiť sa, pri kontrole kvality, k reprezentatívnej vzorke.

Pre dosiahnutie stability roztokov nanočastíc, teda zabránenie ich zhlukovania po dispergácii, sa používajú povrchovo aktívne látky. Na tento účel sú vhodné polykarboxyláty, ktoré sú význačné veľmi veľkými molekulami s rôzne usporiadanými dlhými ramenami polymérneho charakteru. Molekuly tohto typu surfaktantov svojou veľkosťou môžu dokonca presahovať veľkosti niektorých nanočastíc. Ich pôsobenie v kombinácii s nanočasticami môže podliehať zatiaľ neznámym javom, ktorých mechanizmus by sa ťažko odhaľoval vzhľadom na extrémne malé rozmery, v ktorých môžu mať vplyv rôzne kvantové efekty.



Obrázok 3: Porovnanie veľkosti nanotrubičky k molekule surfaktantu [2]

Ďalšia ťažkosť spojená so stanovovaním miery účinku prídavku nanočastíc do cementových kompozitov je tzv. dvojfaktorové pôsobenie, kedy výsledný efekt na vlastnosti cementového kompozitu je výsledkom vlastností samotných nanočastíc, avšak zároveň závisí od ich správnej dispergácie v cementovej matrici. Ak nie je zvolený optimálny spôsob dispergácie, neprejavia sa vlastnosti nanočastíc reprezentatívnym spôsobom. Z výsledných vlastností cementového kompozitu nie je možné stanoviť teoretický plný účinok použitých nanočastíc, vždy bude hrať dôležitú úlohu aj metóda dispergácie.

2 Typy nanočastíc

2.1 Uhlíkové nanotrubičky - CNT

Uhlíkové nanotrubičky (Carbon NanoTube) sú tvorené jednou vrstvou alebo viacerými vrstvami grafénu stočených do tvaru trubičky. Jedná sa tak o jeden z alotropov uhlíka s priemerom 1 až 20 nm. Dĺžka trubičiek CNT sa rádovo pohybuje v stovkách až tisíckach násobku ich priemeru.

Uhlíkové nanotrubičky sa rozdeľujú na dva základné typy podľa ich morfológie: na jednovrstvé (SWCNT - SingleWall CNT), s priemerom 1 až 3 nm a na mnohovrstvé (MWCNT - MultiWall CNT) s priemerom približne 3 až 20 nm. Špeciálnou podkategóriou MWCNT sú dvojvrstvé nanotrubičky (DWCNT - DoubleWall CNT).

Ich výrobný postup sa vyznačuje možnosťou meniť vlastnosti vonkajšej a vnútornej vrstvy nezávisle na sebe, čo predstavuje zaujímavú možnosť modifikácie ich vlastností.

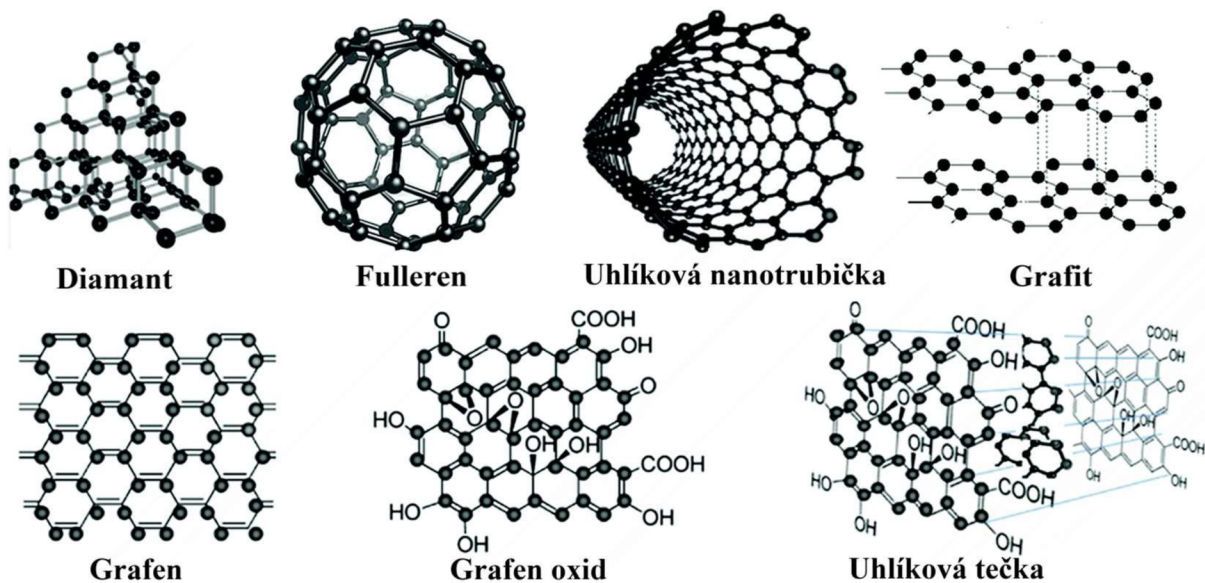
Uhlíkové nanotrubičky vykazujú výnimočné vlastnosti mechanického, tepelného a elektrického charakteru. Využívajú sa v rôznych oblastiach od výroby batérií až po termoregulačné systémy. Ich mechanické vlastnosti v mnohých ohľadoch prevyšujú bežne dostupné materiály, preto je snaha využiť ich okrem iného na zlepšovanie vlastností stavebných materiálov. Výborné mechanické vlastnosti sú dané mimoriadnou pevnosťou jednoduchej a dvojnej chemickej väzby medzi atómami uhlíka. Bolo zamerané, že uhlíkové nanotrubičky sú asi 10-krát pevnejšie v porovnaní s najkvalitnejšími druhmi ocele a popri tom sú mnohonásobne ľahšie. SWCNT vykazujú modul pružnosti okolo 1 TPa a pevnosť 50 až 500 GPa. Vzhľadom na iný spôsob výroby MWCNT sa vyznačujú horšími mechanickými vlastnosťami, modul pružnosti sa u nich pohybuje od 0,3 do 1 TPa a pevnosť v ťahu od 10 do 60 GPa. [20][21]

Anastasia Sobolkina a kolektív uvádza zvýšenie pevnosti v tlaku cementovej pasty o 40 % oproti vzorkám bez CNT pri dávke CNT 0,05 % z hmotnosti cementu. Pri experimentoch bola použitá zmes SWCNT, MWCNT a DWCNT. [2]

Ali Kahidan a kolektív uvádza najväčší nárast pevnosti v tlaku cementovej pasty pri dávke 0,1 % MWCNT z hmotnosti cementu o 15 % oproti vzorkám bez CNT. Pevnosť v ťahu za ohybu sa zvyšuje so stúpajúcou dávkou MWCNT. Po pridaní MWCNT v množstve 0,1 % sa zvýšila pevnosť v ťahu za ohybu o 30 % a pri množstve 0,2 % o 40 %. [22]

Syed Shujat-ul-Hussan Gillani a kolektív ukázal, že pridaním 0,05 % MWCNT došlo k zvýšeniu pevnosti v ťahu za ohybu o 20,58 % a pevnosti v tlaku o 15,60 %. [23]

Arash Sedaghatdoost a kolektív zkoumal vliv MWCNT na mechanické vlastnosti cementové malty pri dávkach 0,05, 0,1 a 0,15 % MWCNT z hmotnosti cementu. Porovnaním 28-dňových pevností sa zistilo navýšenie pevnosti v tlaku o 33,7, 35,0 a 31,1 %. Najvyšší nárast pevnosti v ťahu za ohybu dosiahli vzorky pri dávke 0,1 % MWCNT o 8 %. Tieto výsledky naznačujú, že príliš vysoké dávkovanie nemusí mať optimálny účinok na mechanické vlastnosti cementového kompozitu. [24]



Obrázok 4: Typy uhlíkových alotropov [20]

2.2 Grafén oxid - GO

Grafén oxid (GO) je materiál podobný grafénu, avšak jeho vlastnosti sú výrazne odlišné kvôli prítomnosti veľkého množstva funkčných skupín napojených na jeho základnú časť, ktorú tvorí jedna alebo viacero vrstiev grafénu. Grafénoxid nevzniká z grafénu, ale vyrába sa exfoliáciou grafitových vrstiev. Výrobný proces využíva silné oxidačné činidlá, ktoré sú pôvodcom prítomných funkčných skupín.

Z hľadiska dôležitých vlastostí GO pozorujeme v súčasnosti čoraz väčší záujem vedeckej obce o grafén oxid, o výskum jeho vlastností a vývoj efektívnejších výrobných metód na jeho produkciu.

Ako benefity grafén oxidu môžeme označiť tieto jeho charakteristiky:

- možnosť jeho výroby z ekonomicky dostupného grafitu ako základnej suroviny a použitie cenovo dostupných chemických metód s vysokým výťažkom
- vyznačuje sa vysokou hydrofilnou schopnosťou a môže vytvárať stabilnú vodnú disperziu, ktorá sa následne viaže do makroskopických štruktúr.

Štruktra grafén oxidu nie je kvôli jeho zložitému nestechiometrickému charakteru zatiaľ celkom jasne popísaná. Existuje množstvo rozličných funkčných kyslíkových skupín viazaných na uhlík v grafénovej vrstve, ako sú napr. hydroxylové,

karbonylové, karboxylové alebo epoxidové skupiny. Vďaka tomu môže byť GO ľahko dispergovaný vo vode, vzhľadom na mieru funkcionalizácie. [26] [27][43]

Výskumné výsledky Lv, Shenghua a kolektívu preukázali, že 7-dňová pevnosť v ťahu za ohybu sa zvyšuje s rastúcou dávkou GO až do dávky 0,03 %, keď došlo k navýšeniu pevnosti v ťahu za ohybu o 78,6 %. Pri dávkach 0,04 a 0,05 % bol zaznamenaný aj nárast pevnosti v ťahu za ohybu, avšak obzvlášť významný nebol. Naopak, najvyššia pevnosť v tlaku po 28 dňoch bola zaznamenaná pri dávke 0,05 % GO, keď pozorovaný nárast oproti referenčnej vzorke predstavoval 47,9 %. Výsledky dokazujú, že zvýšená pevnosť v ťahu za ohybu je štatisticky významná, čo naznačuje, že pridanie GO výrazne zvýšilo húževnatosť cementového kompozitu. Mechanické vlastnosti cementových kompozitov sú určované ich mikroštruktúrou. [40]

Štúdiu spolupôsobenia prídavku GO a CNT na mechanické vlastnosti cementovej pasty urobil Zeyu Lu a kolektív. Výsledky UV-VIS spektroskopie a optickej mikroskopie ukazujú, že disperzia CNT v roztoku GO je oveľa lepšia a stabilnejšia ako vo vodnom roztoku v dôsledku vyššej elektrostatickej repulzie. U cementovej malty s prídavkom CNT a GO bol preukázaný nárast pevnosti v ťahu o 21,13 % a pevnosti v tlaku o 24,21 %. Dávka CNT a GO bola 0,025 % z hmotnosti cementu. [41]

Výskumom pridania GO do cementovej pasty sa zaoberal Tanvir S. Qureshi a kolektív. Použitý GO byl vyrobený z grafitu o čistote 99 %. Dávky GO boli 0,02, 0,04 a 0,06 % z hmotnosti cementu. Najvyšší nárast pevnosti v tlaku bol pozorovaný pri dávke 0,04 %, keď bolo dosiahnuté navýšenie o 26 % oproti kontrolným vzorkám. Najvyšší nárast pevnosti v ťahu za ohybu bol zaznamenaný v cementovej paste s 0,02 % GO. U tejto zámesi došlo k nárastu pevnosti o 83 %. [42]

Zeng-shun Chen a kol. uvádza vo svojom výskume použitie kombinácie grafénoxidu (GO) a uhlíkových vlákien (CF), ktorá môže dosiahnuť veľmi výrazné zlepšenie pevnosti v ťahu až o 138 %. Použili dávkovanie 0,06 % GO a 1 % uhlíkových vlákien z hmotnosti cementu. Zaznamenali tiež zvýšenie pevnosti v tlaku o 24 %. [43]

2.3 Redukovaný grafén oxid - rGO

Chemickou redukcí grafén oxidu vzniká redukovaný grafén oxid odstránením funkčných skupín z jeho povrchu. Jeho štruktúra a vlastnosti sa tak približujú k vlastnostiam grafénu. Do veľkej miery však záleží na výrobnom postupe grafén oxidu, z ktorého je rGO vyrobený a od procesu jeho redukcie. Rovnako ako GO tak aj rGO môže byť jednovrstvový alebo viacvrstvový, čo má veľký vplyv na jeho mechanické vlastnosti, krehkosť, vratnosť deformácií alebo chemickú reaktivitu.

Pretože neobsahuje také množstvo funkčných skupín, nie je možné ho tak ľahko rozdispergovať ako GO. Miera zhukovania rGO závisí aj od plošnej veľkosti jednotlivých plátok a prípadných trhlín alebo iných porúch. Tieto vlastnosti sa dajú kvantifikovať iba pomocou sofistikovaných laboratórnych metód, ako sú skenovacia (SEM) a transmisná (TEM) elektrónová mikroskopia na kontrolu veľkosti, tvaru a prípadnej imperfekcie plátok rGO, na stanovenie miery funkcionalizácie rGO sa využíva Ramanova, FTIR a XPS spektroskopia a na potvrdenie celistvosti nanočastíc na atomárnej úrovni sa dá využiť skenovacia tunelovacia mikroskopia (STM). [42] [25] [26] [27]

Keďže tento typ nanočastíc je zaujímavým kandidátom na zlepšovanie vlastností cementových kompozitov, vyvíja sa v tejto oblasti značné úsilie. Na aplikáciu rGO v stavebnom priemysle ho predurčuje hlavne nízka cena základného materiálu, z ktorého sa vyrába (grafit) a intenzívny vývoj jeho výrobných metód.

Stanovením účinku prídavku rGO do cementových kompozitov sa zaoberal Ayman I. Madbouly s kolektívom, ktorý zistil, že prídavok 0,04 % a 0,05 % rGO z hmotnosti cementu zvýšil pevnosť v tlaku o 27 a 38 %. Prídavok rGO mení pórovú štruktúru redukcíou množstva pórov, čo robí cementovú pastu homogénnejšou a kompaktnjšou, odolnejšou voči degradačným vplyvom. [44]

S. Prabavathy a kolektív stanovovali vplyv prídavku rGO na mechanické vlastnosti cementových mált štandardne používaných receptúr. Vyrobili skúšobné telesá z mált s prídavkom 0,05 %, 0,1 %, 0,15 % a 0,2 % rGO z hmotnosti cementu. Ukázalo sa, že prídavok 0,1 % spôsoboval najväčšie zvýšenie pevnosti v tlaku a to až o 44 %. Pri ostatných dávkach nebolo zvýšenie pevnosti natoľko markantné. Okrem pevnosti v tlaku malta s 0,1 % rGO vykazovala najlepšie výsledky pri testovaní nasiakavosti, odolnosti voči karbonatácii, ohňu a vplyvu kyslého prostredia. Tým sa potvrdilo, že prídanie 0,1 % rGO do cementovej zmesi vykazuje najlepšie charakteristiky pre ochranu vlozenej oceľovej výstuže voči korózii a môže byť využitý ako efektívny materiál v stavebnom priemysle. [45]

2.4 Oxidy kovov

2.4.1 Oxid hlinitý – Al_2O_3

Ali Nazari a Shadi Riahi overovali účinok prídavku nanočastíc oxidu hlinitého na vlastnosti cementových kopozitov. Vo svojom výskume použili nanočastice o priemere 15 nm. Podľa ich výsledkov prídavok 2 % nano-oxidu chromitého z hmotnosti cementu zvyšuje pevnosť v tlaku betónu o 44 %. [38]

2.4.2 Oxid titaničitý – TiO_2

T.R. Praveenkumar a kol. zisťoval účinok pridaných nanočastíc oxidu chromitého na vlastnosti cementových kompozitov. Pri výskume pracoval s nanočasticami o priemere 100 nm. Výsledky potvrdili, že prídavok 3 % nano-oxidu titaničitého z hmotnosti cementu zvyšuje pevnosť v tlaku betónu o 6 %. [39]

2.4.3 Oxid chromitý – Cr_2O_3

Ali Nazari a Shadi Riahi skúmali, aký vplyv bude mať prídanie nanočastíc oxidu chromitého na vlastnosti cementových kompozitov. Použili pri tom nanočastice o priemere 15 nm. Z výskumných výsledkov je zrejmé zvýšenie pevnosti v tlaku betónu o 34 % účinok po aplikovaní prídavku 2 % nano-oxidu chromitého z hmotnosti cementu. [37]

2.4.4 Ostatné oxidy

Ammar Sadik Dahlan navrhuje použiť nanočastíc viacerých oxidov kovov pre úpravu vlastností cementových kompozitov. Vzhľadom na relatívne dobrú dostupnosť základného materiálu a katalytickú aktivitu týchto oxidov v podobe nanočastíc navrhuje použiť: oxidy mangánu (MnO_x), oxidy cobaltu (CoO_x), oxid meďnatý (CuO), oxid vanádičný (V_2O_5), oxid horečnatý (MgO), oxid nikelnatý (NiO), oxid céritý (Ce_2O_3), oxidy molybdénu (MoO_x) and oxidy wolfrámu (WO_x). [36]

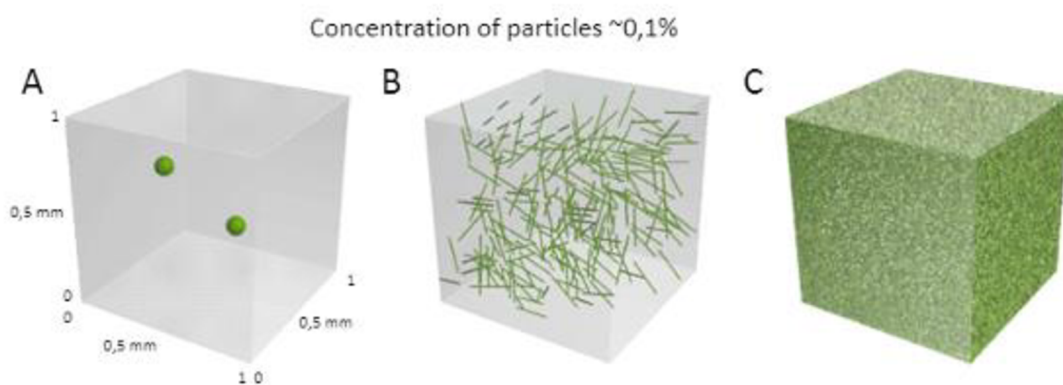
3 Dispergácia nanočastíc

3.1 Účel dispergácie

Kvalita dispergácie nanočastíc je jedným z hlavných faktorov, ktoré výrazne ovplyvňujú výsledné vlastnosti cementových kompozitov s ich prídavkom. Nanomateriály majú všeobecne silnú tendenciu k zhlukovaniu, a to vďaka Van der Waalsovým silám alebo v dôsledku vlastného povrchového napätia.

Nanočastice sa vyznačujú tým, že vo veľmi malom hmotnostnom množstve sa vyskytuje obrovské množstvo jednotlivých elementov. Pre pozitívny účinok na vlastnosti cementového kompozitu síce postačuje veľmi malá dávka, ale ak nie sú častice optimálne dispergované a rovnomerne distribuované v cementovej matrici, výsledný zhluk môže zaujímať nepatrný objem oproti ostatným zložkám. Toto je vidieť na obrázku č. 5.

Takýto zhluk môže byť odolný voči rozmiešaniu pri miešaní betónovej zmesi, avšak neodoláva napätiam, ktoré vznikajú v zatvrdnutom betóne pri jeho zaťažovaní. Veľký zhluk môže spôsobovať lokálnu koncentráciu napätia a nakoľko sám o sebe nemá výraznú pevnosť, z tohto miesta sa môžu ľahko šíriť poruchy vo forme mikrotrhlín. Toto potvrdzujú výsledky, ktoré uvádza F. Collins, kedy betón s prídavkom 0,5 % CNT bez dispergácie spôsobil zníženie pevnosti oproti referenčnej zmesi, ale pri použití optimálnej metódy dispergácie sa pevnosť v tlaku výrazne zvýšila. [1]



Obrázok 5: Znázornenie miery dispergácie nanočastíc rovnakej koncentrácie [11]

3.2 Spôsoby dispergácie

3.2.1 Ultrazvuková sonikácia

Metóda ultrazvukových pulzov (sonikácia) funguje na princípe vytvárania mechanických vibrácií, ktoré sa prenášajú do kvapalného média. Dochádza tak ku vzniku mikroskopických bubliniek, ktoré sa následne kolabujú, čím sa uvoľňuje energia, ktorá napomáha rozptýleniu látky v kvapalnom prostredí, teda k tzv. dispergácii.

Uvedený fyzikálny jav sa nazýva kavitácia. Kavitačný kolaps trvá rádovo niekoľko mikrosekúnd. Napriek tomu, že množstvo energie uvoľnenej implóziou jednotlivých bublín je malé, synergický efekt spôsobuje uvoľnenie extrémneho množstva energie. Použitie ultrazvuku má za následok vznik homogénnej vodnej disperzie s uhlíkovými vláknami. Treba však podotknúť, že pri väčšej dávke ultrazvukovej energie napríklad dochádzala k rozbitiu krehkých stien uhlíkových nanotrubičiek a vytvoreniu oblastí s nenasýtenými chemickými väzbami prítomných atómov. Toto dokazuje predpoklad, že sonikácia je schopná poškodiť alebo dokonca prerušiť štruktúru CNT, ak dôjde k prekročeniu určitej úrovne dodávanej energie. V dôsledku porušenia štruktúry CNT dochádza k zmenám povrchového napätia, ζ -potenciálu, a ďalších parametrov.

Ultrazvukové spracovanie kvapaliny je popísané množstvom parametrov. Za najdôležitejšie z nich považujeme amplitúdu, tlak, teplotu, viskozitu a koncentráciu. Výsledok procesu, ako je zmena veľkosti častíc, je pre danú konfiguráciu parametrov funkciou energie na spracovávaný objem. Priebeh funkcie sa mení so zmenami v jednotlivých parametroch. Do úvahy treba vziať i fakt, že skutočný výkon ultrazvukovej jednotky závisí od jednotlivých parametrov. [7] [9]

Tento spôsob dispergácie nanočastíc v kvapalnom prostredí je najrozšírejší vo výskumnej i priemyselnej praxi a je všeobecne považovaný za vhodný a účinný. Avšak parametre sonikácie je nutné správne zvoliť a odladiť pre konkrétnu dispergovanú látku a použitú aparatúru. [33]

3.2.2 Plazmová úprava

3.2.2.1 Nízkoteplotná plazma a mechanizmus dispergácie touto metódou

Termín plazma použil prvýkrát v roku 1928 I. Langmuir a definoval ho ako vnútornú časť elektrického výboja, na ktorú nepôsobili steny a elektródy výbojky. Plazma je ionizovaný plyn zložený z iónov, elektrónov (resp. z neutrálnych atómov a molekúl), ktorý vzniká odtrhnutím elektrónov z elektrónového obalu atómov plynu, alebo roztrhnutím molekúl vplyvom ionizácie. [14]

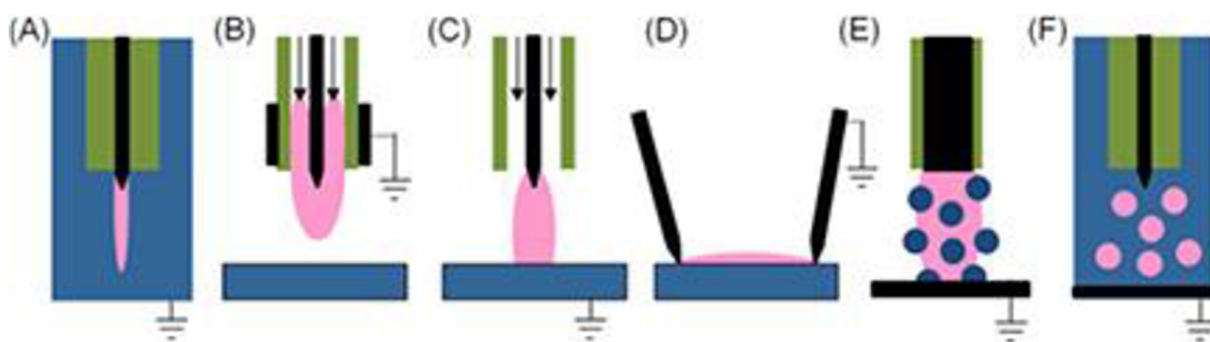
Plazmu môžeme rozdeliť z hľadiska teploty na vysokoteplotnú a nízkoteplotnú. Za vysokoteplotnú ju považujeme, ak je stredná energia nabitých častíc vyššia ako 100 eV. Teplota je v tomto prípade vyššia ako 10^6 K. Za nízkoteplotnú považujeme plazmu vo výbojoch a tiež plazmu používanú v plazmových technológiách, i keď teplota môže dosahovať až 10^5 K. [14]

Zapálením elektrického výboja v kvapaline sa iniciujú fyzikálne a chemické procesy. Vo vode dochádza k produkcii radikálov – hydroxylových, vodíkových, kyslíkových alebo peroxidu vodíka. Tieto voľné radikály môžu potom ľahšie reagovať vďaka zvýšenému oxidačnému potenciálu s ďalšími molekulami a povrchmi. Z hľadiska fyzikálnych procesov dochádza k tvorbe elektrického poľa s vysokou intenzitou rádovo v MV/cm, k pôsobeniu UV žiarenia a tiež dochádza k tvorbe rázových vln, ktoré sú využívané v rôznych aplikáciách plazmy. [15].

V aplikácii pre úpravu nanočastíc za účelom ich lepšej dispergácie sa využíva efekt pripojenia funkčných skupín na povrch nanočastíc (-COOH, -OH, >C=O), ktoré spôsobujú vyššiu afinitu k vode. Jedná sa v podstate o chemický spôsob dispergácie. [27]

Úprava nanočastíc plazmou môže prebiehať v plynnom prostredí, kedy sa upravujú suché nanočastice a ich dispergáciu vo vodnom prostredí je možné vykonať s veľkým časovým odstupom. Tento spôsob je výhodný pri centrálnej výrobe a následnej distribúcii nanotechnologických prísad pre stavebný priemysel. Alebo môže úprava plazmou prebiehať priamo vo vodnom prostredí kedy dochádza k dispergácii nie len pôsobením funkčných skupín ale aj fyzikálnych procesov popísaných vyššie alebo aj iných ako napríklad hydrokavitácia využívaná pre umožnenie zapálenia plazmového výboja.

3.2.2.2 Druhy plazmových výbojov vo vodnom prostredí



Obrázok 6: Schémy výbojov používaných pri interakcii plazma-kvapalina: (A) výboj v kvapaline, (B) plazma v plynnej fáze bez kontaktu s kvapalinou, (C) plynná plazma s tekutou elektródou, (D) povrchový výboj, (E) plazma v plynnej fáze s rozptýlenou kvapalnou fázou (aerosol), (F) výboja v bublinách [10]

Existuje viacero plazmových technológií používaných pre plazmovú úpravu kvapalín, prípadne práškových materiálov dispergovaných v kvapaline. Jedná sa o výboje pracujúce pod vplyvom atmosférického tlaku. Výboje môžeme rozdeliť do dvoch skupín, kde plazma je v priamom kontakte s kvapalinou, alebo nie je. Ako príklad výbojov s priamym kontaktom kvapaliny s plazmou sa dajú uviesť napríklad tryskové výboje horiace smerom s hladinou kvapaliny nad alebo pod jej hladinou, rozličné povrchové výboje na hladine kvapaliny, prípadne diafragmové výboje, ďalej výboje v bublinách generovaných prúdením plynu alebo ohrevom a elektrickým prúdom budené výboje.

Do skupiny výbojov bez priameho kontaktu s kvapalinou môžeme zaradiť výboje nad hladinou kvapaliny, prípadne výboja v multifázových systémoch kvapalín, kde kvapalina je dispergovaná do fázy aerosolu či pary a výboj horí v tomto aerosole. Jednou z nevýhod je napr. nemožnosť úpravy kvapaliny, ktorá neodoláva vyšším teplotám.

Použitie uvedených plazmových výbojov je do značnej miery obmedzené aj relatívne malou interakčnou plochou plazmy voči objemu plazmy upravovanej kvapaliny. Okrem toho niektoré z výbojov, najmä tryskové výboje, potrebujú na svoju prevádzku drahé plyny, ako napr. argón alebo hélium, čo je v praxi možné iba u takých technológií, kde treba upravovať malé množstvo kvapalín s vysokou pridanou hodnotou plazmovej úpravy, teda tieto typy výbojov nie sú použiteľné v aplikáciách, ktoré majú ako hlavné kritérium ekonomicky nízke náklady.

Problémom zapaľovania výboja v kvapalinách je nevyhnutnosť mimoriadne vysokej intenzity elektrického poľa, viac ako 1 MV/cm, pre inicializáciu lavínovej

ionizácie vedúcej k elektrickému prierazu. V praxi sa preto využíva trik s vytvorením plyných mikrobublín vo výbojovom priestore, čím kritická hodnota elektrického poľa prierazu klesne pod 10 kV/cm. Pri použití ohmického ohrevu môže množstvo energie využité iba na odparenie kvapaliny a vznik bubliny tvoriť až 95% celkového príkonu. Možným riešením tohto nedostatku je umelé vháňanie plynov vo forme mikrobublín do kvapaliny, a to buď priamo cez vysokonapäťovú elektródu alebo do oblasti výbojového priestoru.

Komplikáciou pre zapáľovanie výboja týmto spôsobom je často vysoká elektrická vodivosť kvapaliny, ktorá umožní dosiahnuť prieraznú intenzitu elektrického poľa iba v objeme malého množstva bublín. Následne je výsledná plazma vysoko nehomogénna, filamentárna a priestorovo ohraničená. Toto je riešené budením plazmy vo forme VN pulzného napájania, kde energia v pulzu je enormná a tak je možné v bublinách výboj vytvoriť. Pulzné napájanie si však vyžaduje náklady spojené s vysokou obstarávacou cenou napájacích vysokonapäťových pulzných zdrojov a okrem toho ďalšie vysoké náklady na prispôbenie technológie pre väčšie objemy.

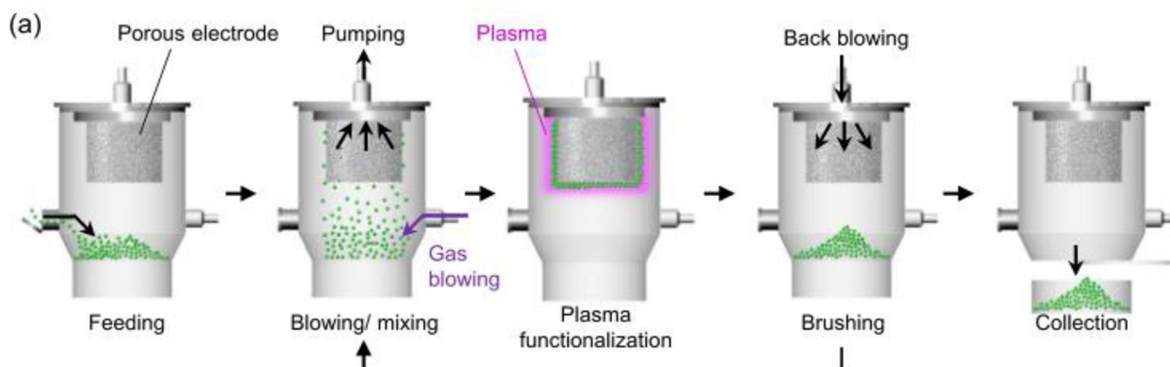
Optimálny typ bublín je možné vytvárať i rýchlym prúdením kvapaliny cez vhodne tvarovanú zúženu, kde vzniká takzvaná hydrodynamická kavitácia alebo tiež hydrokavitácia. Je popísané usporiadanie, pri ktorom dvojica VN elektród s elektromagnetickým poľom kolmým na smer prúdenia kvapaliny v trubici vo vnútri tvarového zúženia dokázala zapáliť intenzívnu, avšak priestorovo ohraničenú plazmu, čím sa podarilo vytvoriť iba k nedokonalú plazmovú úpravu kvapaliny. Známe je aj zariadenie, ktoré je založené na dvoch elektródach (budenej a zemniacej), ktoré sú prítomné v oblasti kavitácie ale neumožňuje prívod plynov alebo tuhého prášku do oblasti plazmového výboja. Na vytvorenie kavitačného mraku môže byť využitý rotujúci valec s otáčkami 7200 ot./min. I tu však je výsledná plazma výrazne nehomogénna.

Mimoriadnym príkladom, kedy sa vytvárajú v kvapalinách bubliny, je tvorba peny. Ide o termodynamicky nestabilnú koloidnú štruktúru s vysokou koncentráciou dispergovaného plynu. Jedná sa teda o dvojfázový systém, kde sa voda nachádza vo forme tenkej membrány oddelenej plynovými bublinami.

Pena môže byť vytváraná šľahaním, vpúšťaním plynu, trepaním alebo vákuovaním. Všetko však závisí od vlastností kvapaliny, teploty, tlaku, prítomnosti rôznych surfaktantov ap. V takomto penovom prostredí je možné výboj jednoducho zapáliť a úprava kvapaliny sa javí ako veľmi efektívna. [35]

3.2.2.3 Výskumy účinku plazmovej úpravy nanočastíc

Deuk Yeon Lee a kolektív vo svojom výskume ukázal možnosť plazmovej úpravy práškových nanomateriálov pomocou plazmového výboja na pórovitej elektróde. Použité boli uhlíkové nanotrubičky, konkrétne MWCNT. Úprava prebieha vo vákuovanej nádobe a je možné jednoducho opakovať vystavenie nanočastíc účinku plazmy pre intenzívnu a homogénnu funkcionalizáciu celého povrchu upravovaného práškového materiálu.



Obrázok 7: Pracovný proces plazmového reaktora s pórovou elektródou [12]

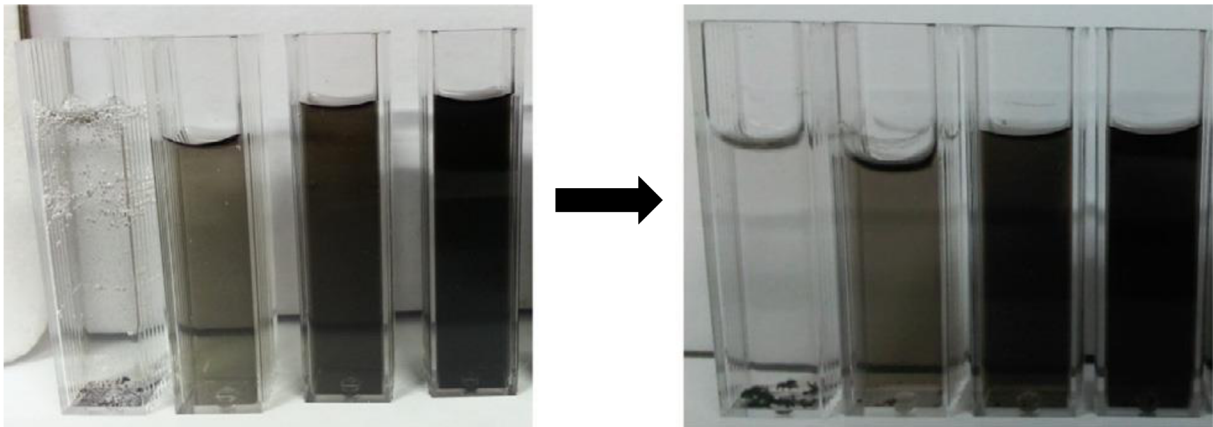
Práškový materiál (zelená) je privedený do reaktora. Pomocou prúdu vzduchu sa materiál rozvíri tak, aby sa po odsatí vzduchu z reaktora prichytil na pórovej elektróde (šedá). Na elektróde sa zapáli plazmový výboj (ružová) a po dobu 40 minút prebieha funkcionalizácia materiálu. Materiál sa oddelí od elektródy tlakom vzduchu. Proces sa môže opakovať, alebo upravený materiál sa vyberie z reaktora.

Týmto spôsobom boli upravené 3 vzorky MWCNT s 1, 5 a 10 cyklami funkcionalizácie. Vzorky boli následne prevedené do roztoku deionizovanej vody pomocou 10 min. ultrazvukovej sonikácie spolu s neupraveným MWCNT. Roztoky boli podrobené meraniu po 1 a 7 dňoch.

Tabuľka 1: Výsledky po úprave CNT plazmou na pórovitej elektróde [12]

MWCNTs	Expozičný čas	Počet cyklov	Absorbancia pri 550 nm	
			Deň 1	Deň 7
Neupravené	0 min	-	0,23	0,147
Upravené plazmou	40 min	1	0,61	0,668
	200 min	5	1,143	1,278
	400 min	10	1,825	2,021

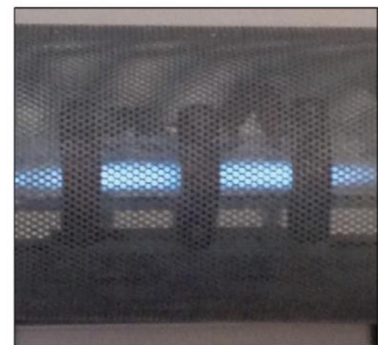
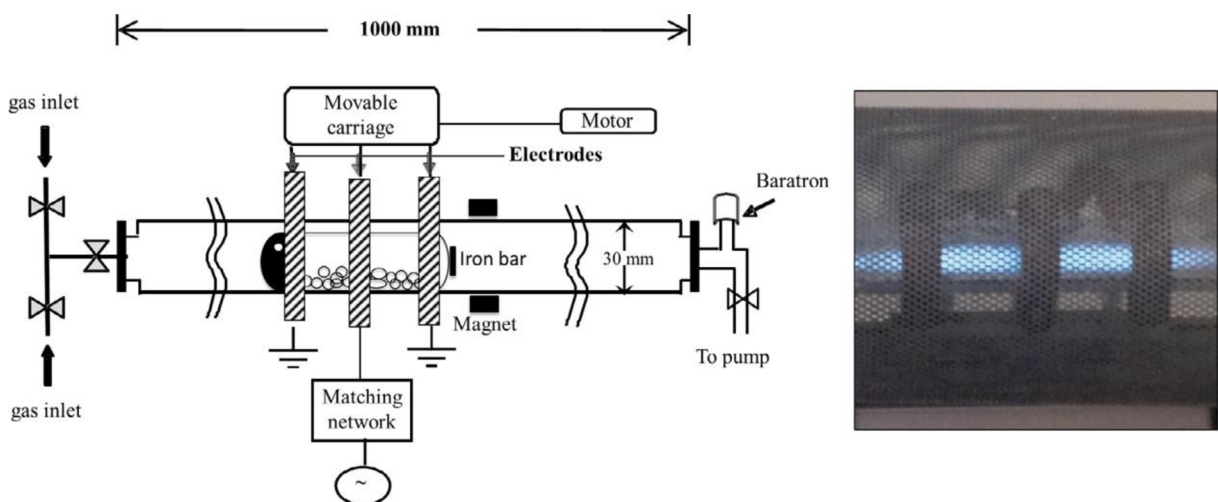
Cykly: (-) (1) (5) (10) Deň1 Deň7 (-) (1) (5) (10)



Obrázok 8: Stabilita roztokov po úprave CNT plazmou na pórovitej elektróde [12]

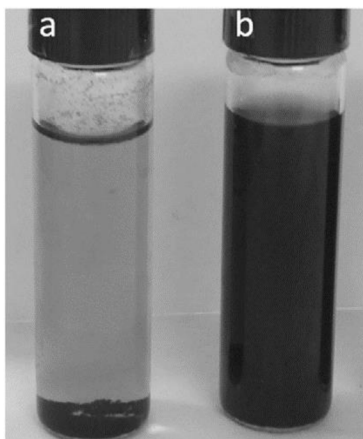
Polárne karboxylové (-COOH) a hydroxylové (-OH) funkčné skupiny pripojené na CNT vytvárajú vodíkové mostíky s okolitou vodou a uľahčujú tak dispegovateľnosť do takej miery, že podľa hodnôt absorpcie došlo po 7 dňoch k ešte lepšiemu rozpusteniu upravených CNT. Avšak podľa Ramanových spektier dlhé vystavenie plazme spôsobuje poškodenie a fragmetáciu MWCNT. [12]

Marta Garzia Trulli s kolektívom uvádza ďalší pôsob plazmovej úpravy práškových nanočastíc v suchom stave. Vo svojom výskume použili uhlíkové nanotrubičky MWCNT a zariadenie na tvorbu kyslíkovej plazmy.



Obrázok 9: Zariadenie na úpravu nanočastíc O₂ plazmovým výbojom [13].

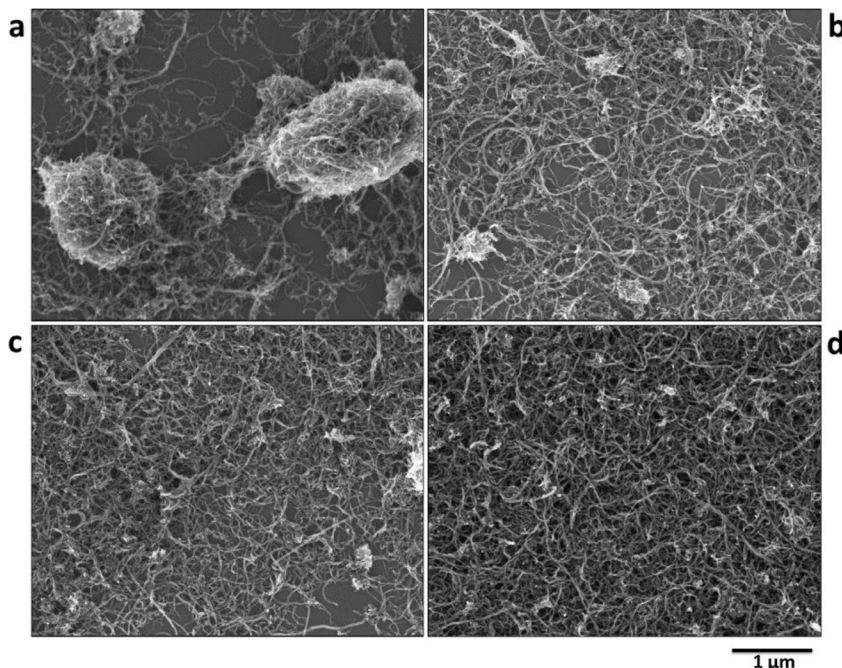
Vzorka nanočastíc bola vložená do pyrexovej fľaštičky bez zátky, ktorá umožňuje otáčanie bez vysypania. Fľaštička bola vložená do sklenenej vzdychotesnej komory s prívodom kyslíka a s príloženými elektródami. Tlak a prietok plynu je presne regulovaný. Počas horenia plazmového výboja sa fľaštička s upravovaným materiálom otáča pre dosiahnutie rovnomernej funkcoinalizácie. [13]



Obrázok 10:
Účinok úpravy O₂ plazmou na stabilitu roztoku 30 dní po sonikácii [13]:

a: neupravené CNT,

b: CNT upravené plazmou (40 W, 150 mTorr, 15 min)



Obrázok 11: Účinok úpravy O₂ plazmou SEM snímky:

a: neupravené CNT,

b: P-CNT (40 W, 5 min, 150 mTorr),

c: P-CNT (40 W, 15 min, 600 mTorr),

d: P-CNT (40 W, 30 min, 150 mTorr) [13]

3.3 Činidlá uľahčujúce dispergáciu a zabraňujúce zhlukovaniu nanočastíc

Výberom vhodných surfaktantov (povrchovo aktívnych látok) pre disperziu CNT vo vode sa zaoberal Collins a kol.. Pre svoj výskum použili povrchovo aktívne látky na báze alkylbenzénsulfónovej kyseliny (AEA - prevzdušňovacia prísada), styrén-butadiénový kaučuk (SBR), alifatický propylénglykol éter vrátane etoxylovaného alkylfenolu (SR), polykarboxylát (PC), naftalén sulfonát vápenatý (CNS), derivát kyseliny naftalén sulfidovej (NSAD) a ligninosulfonát (WDRA). Jedná sa o bežne používané plastifikačné prísady pre cementové kompozity. Výsledky ukazujú, že pre ultrazvukovú dispergáciu a pre obmedzenie zhlukovania nanočastíc vo vodnom prostredí sú vhodnými povrchovo aktívnymi látkami polykarboxyláty, lignosulfáty a kyselinu alkylbenzénsulfónovú (AEA). Naopak, naftalénsulfáty a styrenbutadiénový kaučuk sa za vhodné nepovažujú, nakoľko na dispergáciu

a stabilizáciu roztokov CNT nevykazovali žiadny účinok. Ukázalo sa však, že správanie surfaktantov v zásaditom prostredí cementovej pasty sa diametrálne líši od vodného prostredia. Cementové zrná a CNT navzájom bojovali o lignosulfáty a AEA, ktoré tak v tomto prostredí spôsobovali tvorbu zhlukov CNT. Ako jediným vhodným dispergačným činidlom bol určený polykarboxylát (PC). [1]

Podľa výskumu, ktorý vykonal Oscar Mendoza s kolektívom na vodných roztokoch MWCNT za prítomnosť Ca(OH)_2 sa ukázalo, že prítomnosť Ca(OH)_2 vo vodnom prostredí spôsobuje zhlukovanie MWCNT. Tento efekt bol pozorovaný aj za prítomnosti surfaktantu. [3]

4 Nanotoxicita

Každý nový vynález a materiál spôsobuje oprávnené obavy, hlavne ak sa objavia dôkazy o možných rizikách pre ľudskú aktivitu alebo životné prostredie ako sa to deje v prípade nanočastíc.

Touto problematikou sa venuje už samostatný vedný odbor zvaný nanotoxikológia.

Rizikovým faktorom je hlavne veľkosť nanočastíc, ktorá im umožňuje sa veľmi jednoducho dostávať do vzduchu a zotrvať dlhú dobu nepozorovane v ovzduší.

Kvôli extrémne malým rozmerom a veľkému pomeru povrchu k objemu majú nanomateriály jedinečné vlastnosti v porovnaní s ich väčšími časticami, ktoré ovplyvňujú ich toxicitu. Z možných rizík sa zdá, že najväčšiu obavu predstavuje inhalačná expozícia, pričom štúdie na zvieratách preukázali pre niektoré nanomateriály účinky na pľúca, ako je zápal, fibróza a karcinogenita. Obavy vyvolávajú aj možné zdravotné riziká pri kontakte s pokožkou a požitie. [16]

Veľkosť je kľúčovým faktorom pri určovaní potenciálnej toxicity častice. Nie je to však jediný dôležitý faktor. Medzi ďalšie vlastnosti nanomateriálov, ktoré ovplyvňujú toxicitu, patria: chemické zloženie, tvar, povrchová štruktúra, povrchový náboj, hromadenie a rozpustnosť v tele, a prítomnosť alebo neprítomnosť funkčných skupín iných chemikálií. Veľké množstvo premenných ovplyvňujúcich toxicitu znamená, že je ťažké zovšeobecniť zdravotné riziká spojené s expozíciou nanomateriálom - každý nový nanomateriál sa musí posudzovať individuálne a musia sa brať do úvahy všetky vlastnosti materiálu. [17]
[18]

PRAKTICKÁ ČASŤ

5 Cieľ

Cieľom praktickej časti diplomovej práce je pripraviť vodný koloidný roztok uhlíkových nanočastíc rôznymi metódami, sledovať a porovnať stabilitu roztokov v priebehu ôsmich dní a overiť účinok prídavku nanočastíc na vybrané vlastnosti cementových mált. Na základe získaných dát umožniť lepšie pochopenie procesu degradácie koloidných roztokov nanočastíc, hlavne proces ich zhlukovania. Praktická časť diplomovej práce je rozdelená na dve základné etapy. Prvá etapa je venovaná dispergácii nanočastíc redukovaného grafén oxidu (rGO) pomocou piatich metód dispergácie (ultrazvuková sonikácia, hydrokavitácia, hydrokavitácia v kombinácii s prechodom cez plazmový výboj (v nízkom a atmosférickom tlaku) a mechanické rozmiešanie), porovnaníu ich účinnosti, následnému sledovaniu stability a zhlukovaniu roztokov, a vybratie najvhodnejších metód dispergácie pre druhú etapu praktickej časti diplomovej práce. Druhá etapa je venovaná výrobe cementových mált s prídavkom rGO nanočastíc, stanoveniu vybraných vlastností mált v zatvrdnutom i čerstvom stave a overeníu účinku prídavku rGO porovnaním s vlastnosťami referenčných cementových mált bez prídavku nanočastíc.

6 Metodika

6.1 I. Etapa – Porovnanie metód dispergácie rGO vo vodnom prostredí

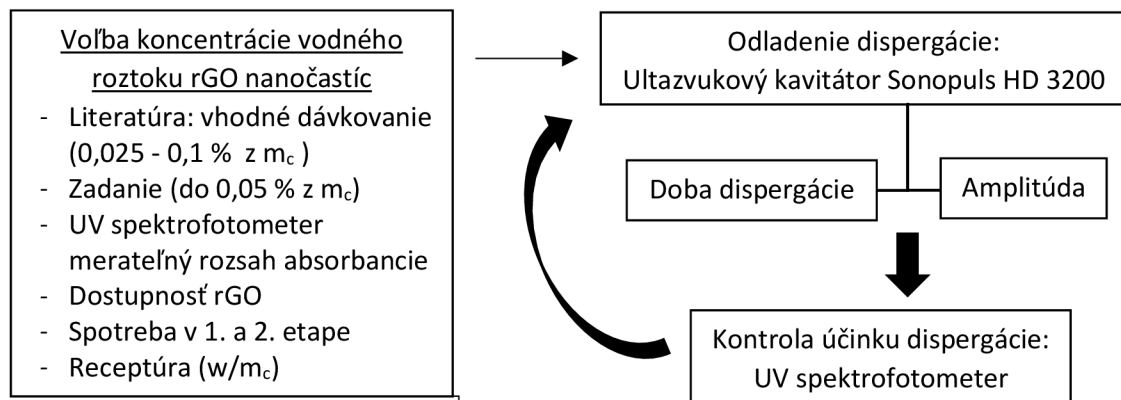
Táto etapa je zameraná na porovnanie metód prípravy vodného roztoku rGO dispergáciou suchých, práškových nanočastíc vo vodnom prostredí a na následný výber vhodnej metódy pre použitie v druhej etape. Časti tejto etapy sa opierajú o poznatky a informácie získané z odbornej literatúry, hlavne z vedeckých článkov zahraničných autorov, a o skúsenosti z výskumnej činnosti na ÚTHD FAST VUT Brno. Avšak takto získané poznatky nepokryli celú problematiku prvej etapy keďže sa požívali aj novo-vyvinuté zariadenia (prístroj na úpravu kvapalín plazmovým výbojom) a pre uspokojuvú vyriešenie tejto etapy museli byť vyvinuté nové metódy stanovovania niektorých vlastností roztokov nanočastíc (dlhodobé sledovanie stability koloidného roztoku).

Prvú etapu je možné rozdeliť na 3 fázy:

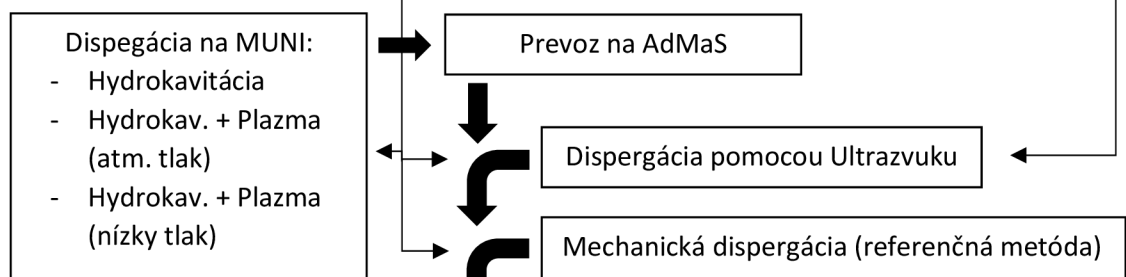
- Nultá fáza: Voľba koncentrácie roztoku nanočastíc vzhľadom na finálne dávkovanie rGO do mált v 2. etape a odladenie parametrov dispergácie vykonávanej pomocou ultrazvukového kavitátora Sonopuls HD 3200 (doba dispergácie a amplitúda).

- Prvá fáza: Príprava roztokov nanočastíc všetkými piatimi metódami v čo najkratšom časovom rozpätí pre účely druhej fázy prvej etapy, ktorá časovo nadväzovala okamžite po prvej fáze. Bolo nutné zachytiť vývoj vlastností roztokov čo najskôr po ich výrobe, keďže vtedy nastávajú najprudšie zmeny. Tri metódy dispergácie boli vykonané v spolupráci s docentom Pavlom Štáhelom na pracovisku aplikovanej plazmochémie MUNI, bolo preto nutné zabezpečiť rýchli prevoz na AdMaS, kde sa vykonali zvyšné metódy a prebiehali ostatné experimenty v rámci diplomovej práce.
- Druhá fáza: porovnanie kvality dispergácie a dlhodobé sledovanie stability roztokov po dobu 8 dní od výroby. Zmena vlastností bola pozorovaná pomocou UV spektrofotometrie, SEM - rastrovacieho elektrónového mikroskopu a optickým/vizuálnym sledovaním sedimentácie.

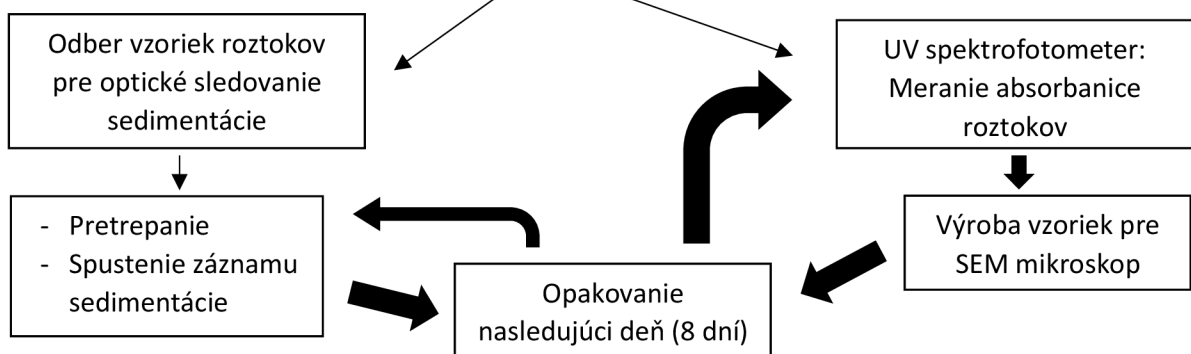
Fáza 0



Fáza 1

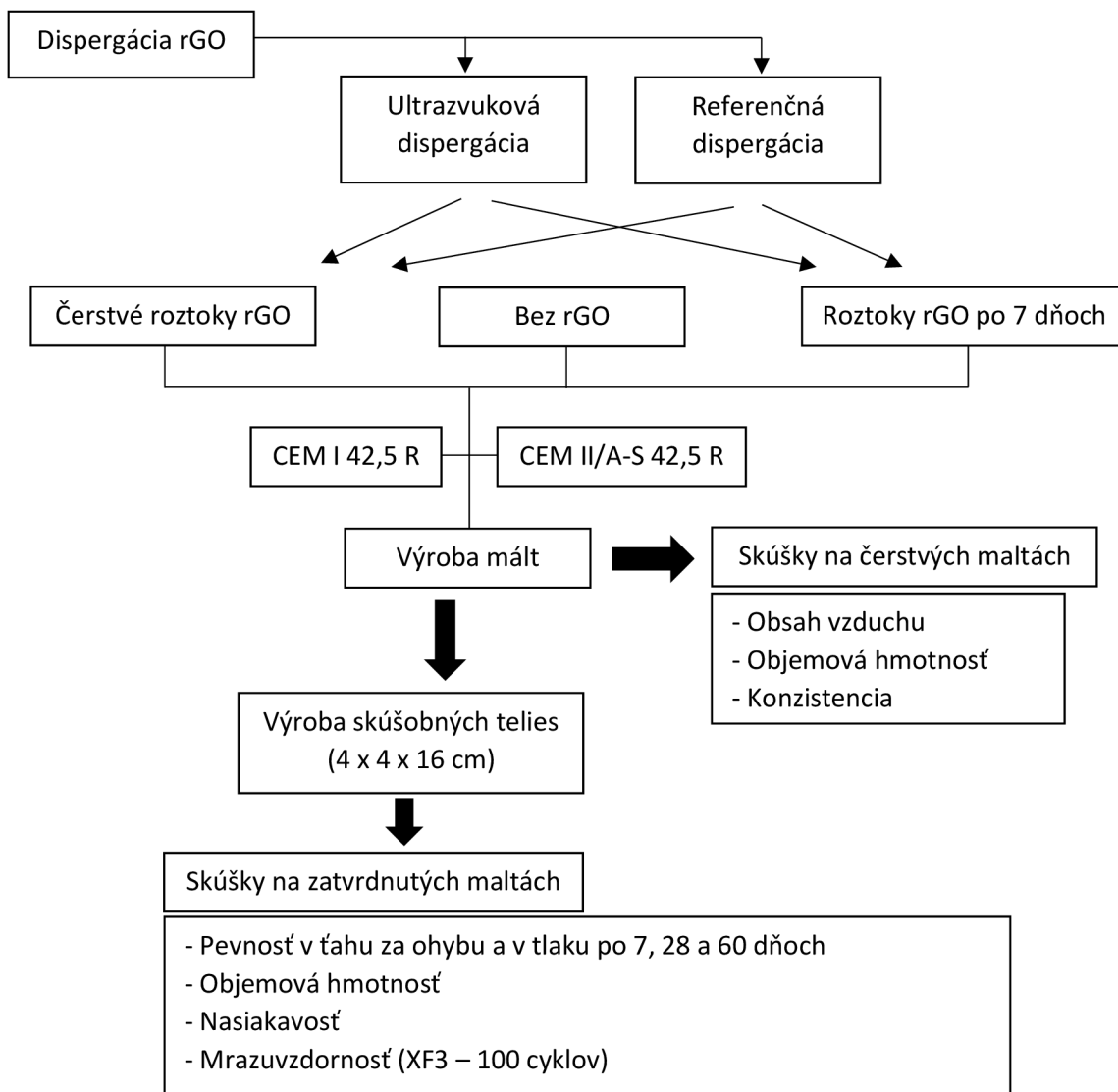


Fáza 2



6.2 II. Etapa – Cementové malty s rGO – overenie účinku prídavku nanočastíc

Druhá etapa je venovaná stanoveniu mieri vplyvu prídavku rGO nanočastíc na vlastnosti cementových mált. Jedná sa v podstate o rutinné overenie účinku prísady, ktoré sa opiera hlavne o normové skúšky na čerstvých i zatvrdnutých cementových maltách. Pre toto overenie boli vyrobené skúšobné telesá z mált bez rGO a s prídavkom rGO nanočastíc. Nanočastice boli pridávané vo forme vodného roztoku takej koncentrácie aby nebolo nutné pridávať ďalšiu zámesovú vodu. Metódy dispergácie boli v prvej etape odladené a testované s ohľadom na takýto spôsob dávkovania nanočastíc do cementových mált. Dôležitou časťou tejto etapy je aj stanovenie vplyvu degradácie nanočastíc (zhlukovanie rGO v roztoku), pre tento účel boli použité čerstvo vyrobené roztoky rGO a roztoky odležané 7 dní po dispergácii. Na prípravu roztokov rGO používaných ako zámesová voda boli použité dve najvhodnejšie metódy dispergácie z prvej etapy, kde bol sledovaný aj proces zhlukovania. Overovaný bol aj vplyv druhu cementu.



7 Použité materiály a zariadenia

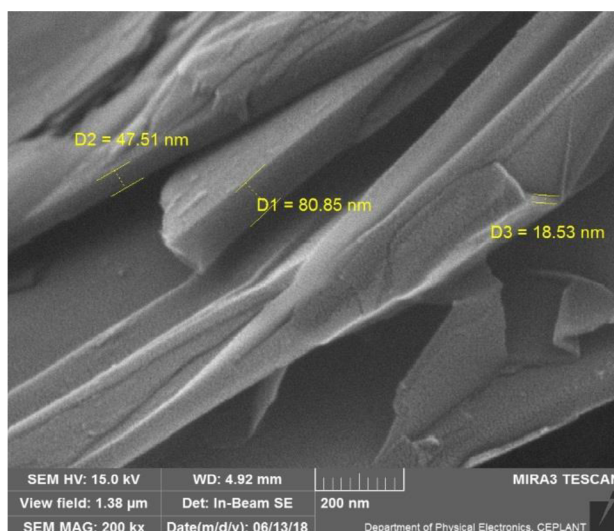
7.1 Použité materiály

7.1.1 Redukovaný grafén oxid rGO II.II

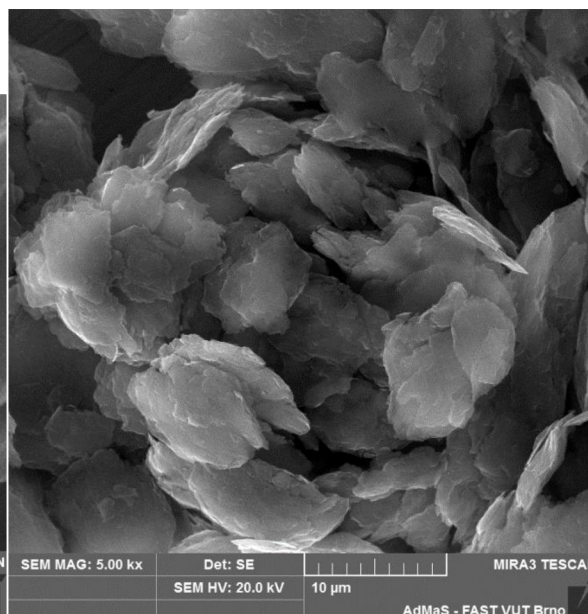
Redukovaný grafén oxid v práškovej forme poskytol RNDr. Richard Ševčík, Ph.D. z Ústavu chémie Prírodovedeckej fakulty Masarykovej Univerzity v Brne. Grafén oxid vzniká exfoliáciou grafitu v roztoku kyseliny sírovej a vhodného oxidačného činidla (peroxid vodíka s kyselinou octovou alebo manganistan draselný) za pomoci pôsobenia ultrazvuku. Takto pripravený grafén oxid (GO) obsahuje veľké množstvo kyslíka v pomere k uhlíku vo forme rôznych funkčných skupín. Pristupuje sa preto k redukcii grafén oxidu hydrazínom alebo kyselinou askorbovou na rGO. Označenie rGO II.II znamená: grafén oxid – typ II ($C_{16}O$) redukovaný pomocou kyseliny askorbovej na ($C_{21}O$) [25][26][27]



Obrázok 12: Mrazom vysušený rGO v práškovej forme [25]



Obrázok 13: SEM snímka rGO II.II [27]



Obrázok 14: SEM snímka rGO II.II z prvej etapy tejto práce

7.1.2 Portlandský cement CEM I 42,5 R

Ako hlavná spojivová zložka bol použitý portlandský cement CEM I 42,5 R vyrobený v cementárni Ladce, Považská cementáreň, a.s. Tento typ cementu je vhodný predovšetkým pre pevnostne náročné konštrukcie, betóny kvalitatívne vyšších tried C 30/37 – C 45/55, predpäté betóny C 30/37 – C 35/45, železobetóny, betónové výrobky, prefabrikáty a všade tam, kde je potrebné rýchle odformovanie do 24 hodín. Umožňuje betonáž i v chladnom a mrazivom prostredí, pod teplotou 5 °C, kde je ho možné spracovať za použitia špeciálnych prísad. Z dôvodu vyššieho vývinu hydratačného teple nie je vhodný pre veľkoobjemové betonáže. [28]

Cement použitý v tejto práci bol poskytnutý cementárňou ako laboratórna vzorka.

Tabuľka 2: Deklarované vlastnosti cementu [28]

	Požadované hodnoty podľa EN 197-1	Dosahované hodnoty v PCLA, a.s., Ladce	Merná jednotka
Začiatok tuhnutia:	min. 60	208 ± 22	minúta
Pevnosť v tlaku:			
2 dni	min. 20	31,8 ± 1,9	N.mm ⁻²
28 dní	min. 42,5 – max. 62,5	56,6 ± 2,2	N.mm ⁻²
Merný povrch:	nepredpisuje	405 ± 23	m ² .kg ⁻¹

7.1.3 Portlandský cement CEM II/A-S 42,5 R

Ako vedľajšia spojivová zložka, pre overenie vplyvu duhu cementu, bol použitý portlandský cement CEM II/A-S 42,5 R vyrobený v cementárni Ladce, Považská cementáreň, a.s. Tento typ cementu sa vyznačuje nízkym obsahom škodlivého vodorozpuštného Cr (VI) pod 2 ppm. Používa sa predovšetkým tam, kde môže dôjsť k styku cementovej kaše s ľudskou pokožkou (potery, lepidlá na obklady a dlažby, suché omietkové zmesi, malty a pod.). Je vhodný na výrobu suchých omietkových zmesí, murovacích cementových mált, cementových lepidiel. Uplatňuje sa pri výrobe pevnostne náročných betónových konštrukcií (triedy C 30/37 - C 45/55), na predpäté betóny C 30/37 - C 35/45, betóny proti agresívnym vodám, železobetóny, betónové výrobky, prefabrikáty a všade tam, kde je potrebné rýchlo odformovanie do 24 hodín. Umožňuje betonáž i v chladnom a mrazivom prostredí, pod teplotou 5 °C, kde je ho možné spracovať za použitia špeciálnych prísad. [29]

Cement použitý v tejto práci bol poskytnutý cementárňou ako laboratórna vzorka.

Tabuľka 3: Deklarované vlastnosti cementu [29]

	Požadované hodnoty podľa EN 197-1	Dosahované hodnoty v PCLA, a.s., Ladce	Merná jednotka
Začiatok tuhnutia:	min. 60	233 ± 18	minúta
Pevnosť v tlaku:			
2 dni	min. 20	29,2 ± 0,7	N.mm ⁻²
28 dní	min. 42,5 – max. 62,5	60,1 ± 2,1	N.mm ⁻²
Obsah Cr (VI)	max. 2	1,3 ± 0,5	mg.kg ⁻¹
Merný povrch:	nepredpisuje	463 ± 16	m ² .kg ⁻¹

7.1.4 Plnivo

Ako plnivo do cementových mált bol použitý normalizovaný piesok od firmy Filtrační písky, spol. s.r.o. CEN EN 196-1 (frakcie 0-2 mm). Takto bolo možné spoľahlivo vylúčiť vplyv vlastností plniva, ako sú prípadné nerovnomernosti v granulometrii a vlhkosti, na výsledky skúšok vykonaných na cementových maltách.

7.1.5 Voda

Pri príprave roztokov nanočastíc ultrazvukovou dispergáciou a referenčnou dispergačnou metódou bola použitá výhradne demineralizovaná voda. Keďže tieto metódy dispergácie sa použili aj v druhej etape na výrobu cementových mált, na výrobu mált bez prídavku rGO bola taktiež použitá demineralizovaná voda.

Avšak pri príprave roztokov plazmovou úpravou nebola použitá demineralizovaná voda ale slabo mineralizovaná voda odobratá z vodovodného radu v meste Bojnice (tvrdosť 3,3-3,9 °dH). Použitie demineralizovanej vody podľa predošlých skúseností autora predstavovalo riziko nezapálenia plazmového výboja v dôsledku nízkej elektrickej vodivosti. Naopak použitie vody odobratej priamo v Brne (tvrdosť 9,4-13,9 °dH) predstavuje riziko tvorby cudzorodých štruktúr (kryštalizácia počas sušenia) na vzorkách pre SEM elektrónový mikroskop. [30][31]

7.2 Použité zariadenia

7.2.1 Ultrazvukový kavitátor Sonopuls HD 3200

Ultrazvukový kavitátor Sonopuls HD 3200 je zložený z HF generátora, ktorý transformuje nízkofrekvenčné napätie z elektrickej siete (50 Hz) na vysokofrekvenčné napätie (20 kHz \pm 500 Hz). Ďalšou jeho súčasťou je ultrazvukový konvertor, ktorého pôsobením dochádza k zmene elektrického signálu, dodávaného z generátora, na mechanické kmity o frekvencii 20 kHz. Ďalším segmentom je úchytná hlavica, ktorá zvyšuje veľkosť amplitúdy. Hlavica môže byť štandardná alebo zosilňujúca. Poslednou súčasťou je sonda, ktorá zabezpečuje prenos ultrazvukovej energie do vzorky. V našom prípade sa jedná o titánovú sondu KE 76. Priemer hrotu sondy je 6 mm a jej dĺžka je 135 mm.

Prístroj je vybavený nastaviteľným časovým spínačom pre presné dodržanie doby ultrazvukovej sonikácie. Je tiež možné regulovať veľkosť amplitúdy mechanických kmitov nastavením percentuálnej miery od 10 do 100 % z maximálnej amplitúdy. Absolútna veľkosť amplitúdy závisí na type použitej sondy a úchytnéj hlavice od 50 do 300 μ m. V prípade sondy KE 76 je maximálna amplitúda 190 μ m. Veľkosť amplitúdy je približne priamoúmerná ultrazvukovej energii prenesenej do kvapaliny. [32] [33]

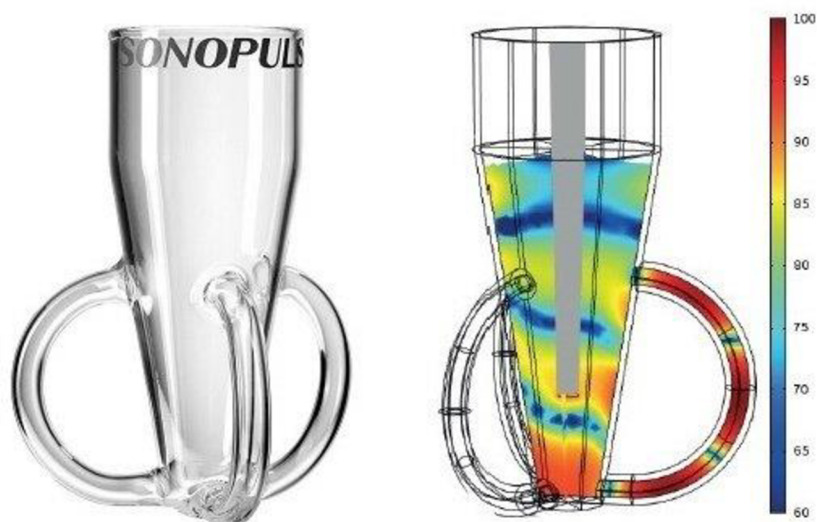


Obrázok 15: Ultrazvukový kavitátor Bandelin Sonopuls HD 3200 [32]



Obrázok 16: Aparatúra na sonikáciu rGO

Samotná dispergácia prebieha v sklenenej rozetovej nádobke. Použitá nádobka má tri cirkulačné ramená, v ktorých vzniká kavitačný efekt najväčšej intenzity sústredením mechanického vlnenia. Vďaka ramenám prebieha cirkulácia kvapaliny, čo má pozitívny vplyv na homogenitu účinku sonikácie v celom objeme. Ramená tiež umožňujú efektívne chladenie kvapaliny. [33][34]



Obrázok 17: Rozetová nádoba Sonopuls a simulácia intenzity kavitácie v rozete [34]

7.2.2 Prístroj na hydrokavitovanie kvapalín a úpravu plazmovým výbojom

Zariadenie funguje na princípe generovania elektricky budeného výboja nízko-plotnej plazmy v kvapalnom prostredí, v ktorom sa pri prúde kvapaliny cez difúzor dosahuje vzniku kavitácie alebo superkavitácie.

Zariadenie je vyvíjané kolektívom autorov a doc. Mgr. Pavlom Sťahelom, Ph.D. na pracovisku aplikovanej plazmochémie Prírodovedeckej fakulty Masarykovej univerzity v spolupráci VUT Brno a Botanického ústavu AV ČR, v.v.i., Průhonice.

Jeho princíp je chránený patentom číslo: CZ 308532 B6, ktorý bol prihlásený 13.12.2019 a udelený 16.09.2020.

Tento spôsob a zariadenie boli vyvinuté s cieľom čistenia kvapalín metódou pôsobenia nízko-plotného plazmového výboja. Má slúžiť hlavne na dezinfekciu a likvidáciu bakteriálneho znečistenia, čo bolo úspešne preukázané.

Predmetom vynálezu je spôsob plazmovej úpravy kvapalín a zariadenie pre generovanie nízкотеплотnej plazmy v kvapalinách, ktoré sú univerzálne vhodné pre priemyselnú plazmovú úpravu rôznych typov kvapalín so širokým spektrom vlastností. Toto zariadenie nepotrebuje pre správnu funkciu veľký objem pracovného plynu a nie je energeticky, priestorovo ani investične náročné a vytvára plazmový výboj v celom priereze vháňanej kvapaliny na rozdiel od ostatných doterajších spôsobov plazmovej úpravy kvapalín.

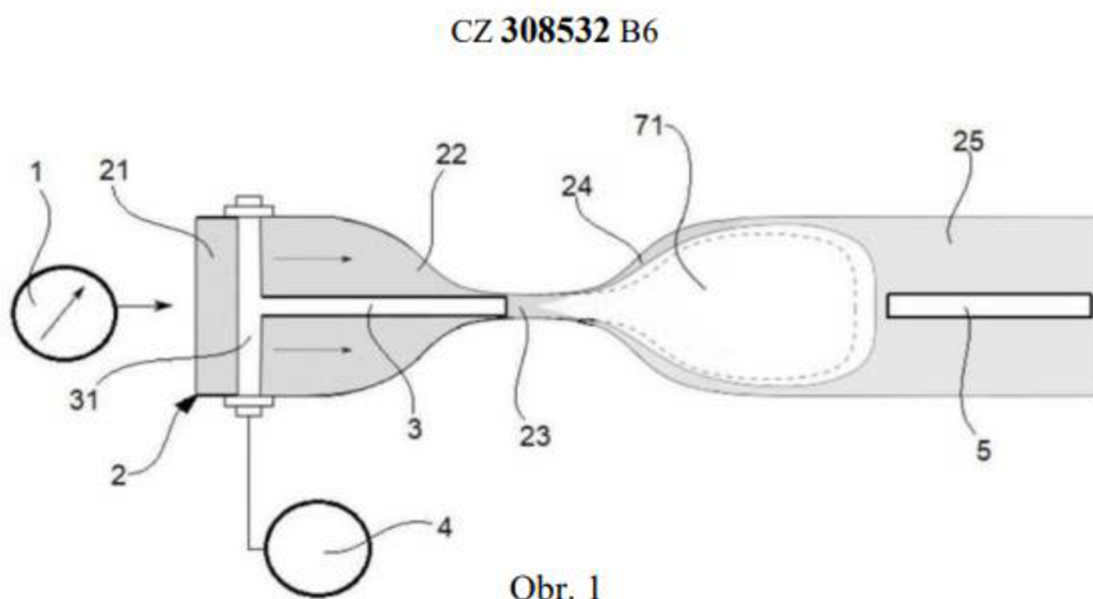
Toto zariadenie slúži na plazmové úpravy kvapalín alebo aj suspenzií kvapalín obsahujúcich dispergované práškové materiály alebo na úpravu nevodivých materiálov v tvare malých zrn, prípadne vlákien v kvapalinách bez prístupu vzduchu. Popísaný spôsob sa dá využiť na úpravu nanočastíc priamo vo vodnom prostredí, čo je vhodné pre priemyselnú výrobu roztokov nanočastíc, použiteľných v technológii betónu. [35]

Popis fungovania:

Upravovaná kvapalina je čerpadlom (regulátor tlaku) vháňaná do kavitačnej trubice. Prechodom kvapaliny cez zúžené miesto pracovnej komory sa zníži tlak a zvýši rýchlosť prúdenia (podľa Bernoulliho rovnice). V dôsledku zníženého tlaku kvapaliny sa za difúzorom vytvorí kavitačný oblak, obsahujúci pary prúdiacej kvapaliny, prípadne plyny pôvodne rozpustené v kvapaline. V kavitačnom oblaku je až tisícnásobne jednoduchšie zapáliť plazmový výboj než v kvapaline. Pre zväčšenie kavitačného oblaku za účelom predĺženia kontaktu plazmy s kvapalinou je možné za výtokovú komoru pripojiť vývevu. Výboj nízкотеплотnej plazmy sa zapáli privedením vysokého napätia na budenú elektródu, zavedenú do pracovnej komory cez nátokovú komoru. Budená elektróda je odizolovaná od okolitej kvapaliny a v elektrickom kontakte s kvapalinou je až v pracovnej komore. Frekvencia privádzaného vysokého napätia je v rozmedzí 0 – 20 MHz. Úroveň elektrického napätia a jeho frekvencia sa nastavuje pre dosiahnutie stabilného vývoja. Plazmový vývoj horí v smere prúdiacej kvapaliny od budenej elektródy v pracovnej komore smerom k zemniacej elektróde vo výtokovej komore za kavitačným oblakom.

Zaradenie použité v tejto práci:

- Patentový dokument CZ 308532 B6 popisuje viaceré alternatívne možnosti konfigurácie kavitačnej trubice a elektród, ale v tejto práci bolo použité zariadenie v konfigurácii schematicky zobrazenej na obrázku č.18.
- Prietokový výkon čerpadla je 550 litrov za hodinu
- Prístroj je tiež vybavený zásobníkom kvapaliny, z ktorého je upravovaná kvapalina privádzaná do kavitačnej trubice pomocou čerpadla.
- Minimálny objem upravovanej kvapaliny je 2 litre, pre vytvorenie stabilného kavitačného efektu nutného na udržanie plazmového výboja.
- Kvapalina opúšťajúca kavitačnú trubicu cez výtokovú komoru je privádzaná späť do zásobníka kvapaliny, je tak umožnená cyklická úprava viacnásobným prechodom cez plazmový výboj, teda predĺženie expozície účinku plazmy.
- K prístroju je pripojená výveva, čo umožňuje zvoliť režim plazmovej úpravy v atmosférickom alebo v zníženom tlaku s krátkym alebo predĺženým výbojom.



Obrázok 18: Schematický náčrt zariadenia v režime kavitácie [35]

1 – regulátor tlaku (čerpadlo), 2 – kavitačná trubica, 21 – nátoková komora, 22 – konfúzor, 23 – pracovná komora, 24 – difúzor, 25 – výtoková komora, 3 – budená elektróda, 31 – elektródový nosník, 4 – vysokonapäťový zdroj, 5 – zemiaca elektróda, 71 – kavitačný oblak

7.2.3 UV/Vis/NIR spektrofotometr PerkinElmer LAMBDA 1050

Spektrfotometer je prístroj slúžiaci na kvalitatívnu a kvantitatívnu analýzu priesvitných roztokov. Analýza prebieha tak, že roztok v kyvete je presvecovaný lúčom monochromatického svetla, ktoré je absorbované molekulami roztoku a zaznamenáva sa intenzita neabsorbovaného svetla. Prístroj tohto typu zároveň meria aj referenčnú vzorku pre odčítanie vplyvu atmosférických plynov a samotnej kyvety. Meraním miery pohlcovania monochromatického svetla roztokom je možné stanoviť koncentráciu rozpustených látok v roztoku na základe Lambertovho—Beerovho zákona. Z nameraných intenzít je vyhodnotená absorbancia, čo je bez rozmerná veličina, ktorá je však priamo úmerná koncentrácii.

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = c \cdot \varepsilon \cdot \ell$$

A – absorbancia, I_0 – intenzita vstupného svetla alebo výstupného z referenčnej vzorky, I – intenzita výstupného svetla, c – koncentrácia roztoku, ε – molárny absorpčný koeficient, ℓ – dĺžka absorbujúcej vrstvy

Spektrfotometre umožňujú meranie pri ľubovoľnej vlnovej dĺžke svetla, sú tak schopné zaznamenať absorpčné spektrum analyzovanej látky. Na tomto princípe sa založená kvalitatívna analýza, keďže každá látka pohlcuje inú vlnovú dĺžku svetla. [46]



Obrázok 19: Spektrofotometr PerkinElmer LAMBDA 1050 [47]



Obrázok 20: Kyveta z kremenného skla vhodná na meranie v UV spektre [46]



Obrázok 21: Meraná a referenčná vzorka pripravená na analýzu v spektrofotometri

7.2.4 Elektrónový rastrovací mikroskop MIRA 3 TESCAN

Rastrovací elektrónový mikroskop (SEM - scanning electron microscope) umožňuje analýzu mikroštruktúry povrchu materiálov pri vysokých zväčšeniach. Princípom tohto typu elektrónového mikroskopu je vysielanie úzkeho zväzku elektrónov na



jediný bod vzorky, následne sú detektorom zachytávané odrazené elektróny od povrchu skúmaného materiálu a zaznamená sa intenzita signálu. Ohýbaním zväzku sa postupne preskenuje celý povrch. Z nameraných intenzít sa vykreslí monochromatický obraz skúmaného povrchu. [48]

Obrázok 22: Elektrónový mikroskop TESCAN MIRA 3

7.2.5 Aparatúra na optické sledovanie sedimentácie

Pre účely dlhodobého sledovania procesu degradácie roztokov nanočastíc vykonávaného druhej fázy prvej etapy tejto diplomovej práce bola autorom zostavená experimentálna aparatúra, ktorá je schopná poskytnúť objektívne dáta z iného uhla pohľadu než ostatné diagnostické metódy.

Pomocou tejto aparatúry je možné opticky sledovať a zaznamenávať priebeh sedimentácie pevných častíc v kvapalnom prostredí, za predpokladu, že kvapalina je dostatočne priehľadná.

V prípade sledovania roztoku nanočastíc, teda častíc veľkosti menšej než je rozlišovacia schopnosť vizuálnych metód, sleduje sa zmena sfarbenia roztoku.

Princíp:

Sledovaný roztok sa umiestni do vhodnej priehľadnej nádoby, ktorá sa umiestni medzi zdroj rozptýleného bieleho svetla a digitálny fotoaparát, najlepšie s funkciou automatického opakovaného snímkovania. Keďže sa zachytáva svetlo prechádzajúce cez sledovaný roztok, princíp tejto metódy je podobný ako princíp spektrofotometrie.

Narozdiel od spektrofotometrie sa nezaznamenáva intenzita monochromatického svetla ako jedna hodnota jednej vzorky ale farebná fotografia, z ktorej je následne možné analyzovať množstvo ďalších dát, ktoré samozrejme nie sú rovnakého charakteru a presnosti ako dáta poskytnuté spektrofotometrom. Výstupom zo spektrofotometrického merania jednej vzorky je jedna hodnota absorbcie pre

každú vlnovú dĺžku bez ďalších detailov, čo je vhodné iba pre meranie dostatočne stabilných a homogénnych vzoriek roztokov. Touto aparátúrou je možné sledovať viac vzoriek súčasne, záleží na parametroch použitého fotoaparátu, ako je rozlíšenie a kvalita optiky. Veľký zorný uhol umožňuje pozorovať viac vzoriek ale silnejúci efekt rybieho oka znižuje kvalitu záznamu a zložitejšiu analýzu výsledkov. Z fotografií je možné sledovať sfarbenie roztoku v celom objeme a rozlišovať jednotlivé body, na rozdiel od spektrofotometrie. Toto umožňuje napríklad sledovať nehomogenitu rozptýlených častíc alebo hromadenie sedimentu. Fotografie je možné analyzovať buď vizuálne alebo pomocou počítačového spracovania na základe farieb jednotlivých pixelov. Táto aparátúra tiež umožňuje veľmi jednoduché sledovanie priebehu sedimentácie, alebo iných zmien farebnosti, v časovej závislosti, pomocou časozberného snímania, automatického opakovaného snímkovania.

Použitá aparátúra pozostáva z nasledujúcich súčastí:

- Priehľadné nádoby na sledovaný roztok:

Na tento účel boli použité štandardné skúmavky s guľatým dnom a vyhnutým okrajom, SIMAX z borosilikátového skla 3.3 (podľa normy ČSN EN ISO 4142).

- Stojan na stabilné uchytenie skúmaviek:

Stojan s kapacitou 5 vzoriek bol vyrobený na mieru pre túto aparátúru.

- Zdroj rozptýleného svetla:

Ako svetelný zdroj bol použitý upravený LCD panel, z ktorého bola odstránená zobrazovacia vrstva (farebné pixeli) a ponechaná bola optická rozptyľovacia vrstva a podsvietenie.

- Fotoaparát:

Ako meracie a záznamové zariadenie v tejto aparátúre bol použitý mikropočítač Raspberry Pi 3B s RPi kamerovým modulom nasledovných parametrov:

CCD senzor: 5 Mpx OV5647

Veľkosť senzora : 1/4inch (6,35 mm)

Apretúra (F) : 1.8

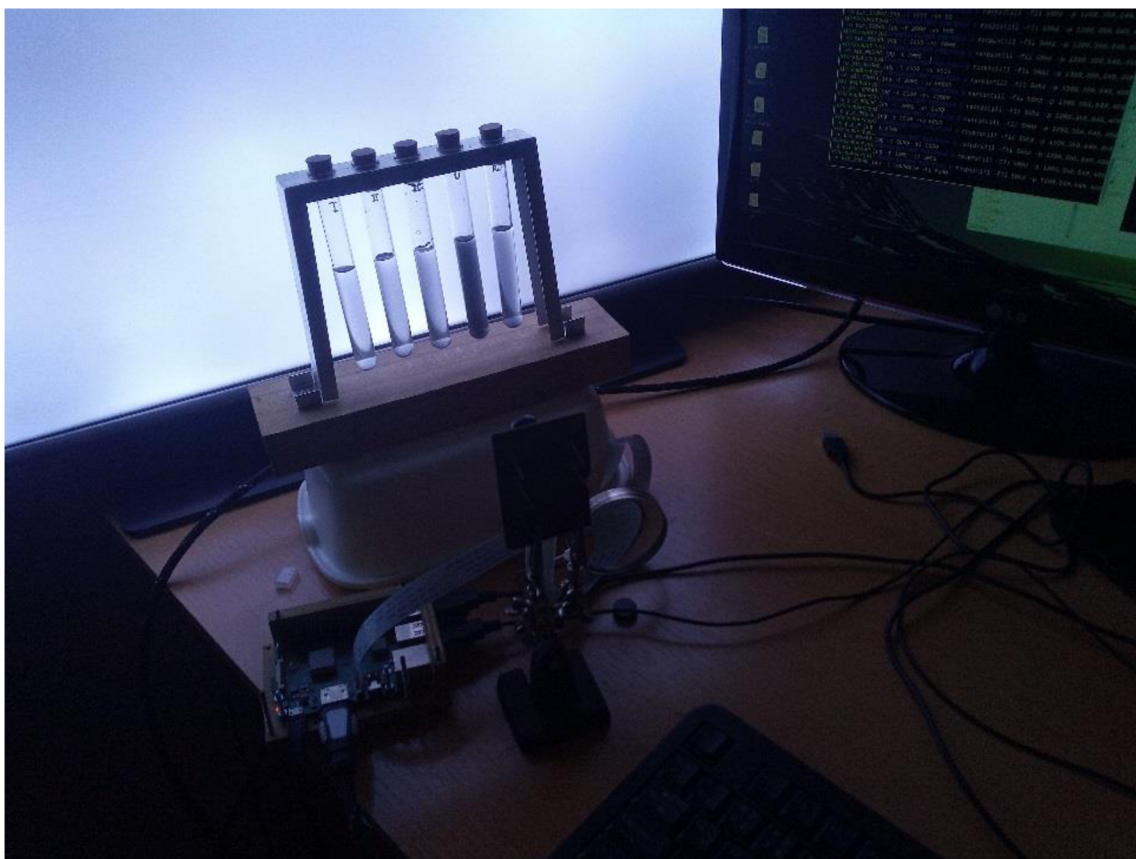
Ohnisková vzdialenosť : 3.6mm (nastaviteľná)

Zorný uhol : 75.7°

Rozlíšenie senzora : 1080p 2592x1944px



Obrázok 23 : Kamerový modul RPi



Obrázok 24 : Aparatúra na optické sledovanie sedimentácie

7.2.6 Ostatné laboratórne prístroje a vybavenie

Analytické váhy s presnosťou 0,0001 g,
laboratórne váhy s presnosťou 0,01 g,
Hobartova laboratórna miešačka HOBART-HSM 10,
vibračný stôl s magnetickým uchytением foriem podľa ČSN EN 196-1,
striasací stolík podľa ČSN EN 1015-3,
Prístroj na stanovenie obsahu vzduchu podľa ČSN EN 1015-7,
zmrazovacie zariadenie podľa ČSN 73 1322,
elektronické posuvné meradlo s presnosťou 0,01 mm
hydraulický lis podľa ČSN EN 196-1,
ostatné laboratórne pomôcky

8 I. Etapa - Porovnanie metód dispergácie rGO vo vodnom roztoku

Experimenty tejto etapy boli vykonané hlavne vo výskumnom centre AdMaS v časti spadajúcej pod ÚTHD FAST VUT v Brne.

Príprava roztokov hydrokavitáciou a hydrokavitáciou v kombinácii s prechodom cez plazmový výboj (v nízkom a atmosférickom tlaku) boli vykonané v spolupráci s doc. Mgr. Pavlom Sťahelom, Ph.D. na pracovisku aplikovanej plazmochémie Prírodovedeckej fakulty Masarykovej univerzity v Brne.

8.1 Dávkovanie rGO

Vzhľadom na metódu vmiešavania nanočastíc do cementových mált v druhej etape musela byť zohľadnená koncentrácia roztokov pripravovaných v prvej etape na dlhodobé sledovanie procesu degradácie roztokov – zhlukovanie. Spôsob vmiešavania nanočastíc bol nasledovný:

Zámesová voda sa nahradila roztokom nanočastíc takej koncentrácie, aby nebolo nutné pridávať ďalšiu zámesovú vodu a zároveň bola dodržaná dávka nanočastíc na hmotnosť cementu. Keďže vodný súčiniteľ v použitých receptúrach bol ($c = w/m_c = 0,5$) hmotnostná koncentrácia vodného roztoku musí byť dvojnásobná oproti hodnote dávky nanočastíc na hmotnosť cementu.

Voľba koncentrácie vodného roztoku rGO nanočastíc

Literatúra uvádza vhodné dávkovanie GO v rozmedzí 0,025 - 0,05 % [40][41][42] a rGO v rozmedzí 0,05 – 0,1 % z hmotnosti cementu. [44][45]

Podľa zásad vypracovávanía praktickej časti tejto práce bola stanovená maximálna dávka nanočastíc na 0,05 % z hmotnosti cementu.

Príliš veľká koncentrácia roztoku by mohla spôsobiť problémy pri spektrofotometrickom meraní absorpcie. Ak by bol prekročený merací rozsah použitého spektrofotometra, bolo by nutné roztoky pred meraním riediť, čo by nielen zvyšovalo zložitosť experimentov, ale navyše by predstavovalo riziko vnesenia ďalších chýb merania.

Do úvahy bolo treba zobrať aj fakt, že výroba použitých rGO nanočastíc je časovo náročná a výrobná kapacita laboratória na Chemickej fakulte MUNI, ktoré ich dodávalo je obmedzená. Zvýšením požadovaného množstva by sa dodanie sa príliš oneskorilo. [27]

Po zvážení všetkých uvedených faktorov bolo rozhodnuté pre dávkovanie: 0,03 % z hmotnosti cementu, a tým pádom 0,06 % z hmotnosti vody

Povrchovo aktívne látky:

Pre účely tejto práce bolo zvolené nepoužiť žiadne povrchovo aktívne látky, uľahčujúce dispergáciu nanočastíc, aj keď všetky známe vedecké práce uvádzajú nutnosť použitia surfaktantov pre správnu dispergáciu. Vhodné povrchovo aktívne látky (polykarboxyláty) predstavujú riziko napeňovania cementovej malty i samotného vodného roztoku počas sonifikácie alebo hydrokavitácie. Napeňovanie pri ultrazvukovej dispergácii bolo reportované viacerými výskumami, vykonávanými na UTHD, čo spôsobovalo aj zníženie objemových hmotností cementových kompozitov a ich pevností. Hydrokavitácia, ktorá nastáva počas práce zariadenia na plazmovú úpravu kvapalín, spôsobuje turbulentné prúdenie značnej intenzity s rizikom nadmerného napeňovania pri použití povrchovo aktívnych látok. Prítomnosť bublín síce napomáha zapáleniu plazmového výboja, ale zároveň vytvára ťažko predvídateľné disperzné prostredie (stabilita a veľkosť bublín, nehomogenita v priereze kavitačnej trubice. Na zamedzenie napeňovania by sa museli používať odpeňovacie prísady, čo by však znamenalo potrebu stanoviť vhodnú kombináciu prísad a ich optimálne dávkovanie. Toto z časového hľadiska nebolo možné vykonať. Takisto nie je úplne zrejmý účinok takejto kombinácie prísad na správanie sa nanočastíc. V oblasti dlhodobého sledovania stability roztokov nanočastíc neboli v odbornej literatúre nájdené žiadne zmienky o systematickom dlhodobom sledovaní procesu degradácie procesu zhlukovania nanočastíc. Pre opakovateľnosť experimentov bola snaha vylúčiť všetky neznáme vplyvy prísad, keďže ich presné zloženie nie je výrobcami udávané.

8.2 Príprava roztokov

Použité metódy dispergácie a ich označenie:

- P I - Hydrokavitácia
- P II - Hydrokavitácia + Plazmová úprava v atmosférickom tlaku
- P III - Hydrokavitácia + Plazmová úprava v nízkom tlaku
- Uz - Ultrazvuková sonikácia/kavitácia titánovou sondou
- REF - Referenčná dispergácia (ručné mechanické rozmiešanie vo 2l fľaši)

8.2.1 Dispergácia rGO pomocou ultrazvukovej sonikácie

Tento spôsob dispergácie nanočastíc v kvapalnom prostredí je najrozšírenejší vo výskumnej i priemyselnej praxi a je všeobecne považovaný za vhodný a účinný.

Navážovanie suchého prášku rGO - postup:

- Navážovanie rGO pomocou analytickej váhy na hodinové sklíčko špachtličkou.
- Použitá aparátúra umožňuje dispergovať maximálne 100 ml roztoku, takže pri požadovanej koncentrácii 0,06 % navažované množstvo rGO je 0,06 ($\pm 0,0005$) g.
- Je nutné dodržať čo najväčšiu presnosť, keďže navažované množstvo je veľmi malé a aj malá odchýlka spôsobí neprijateľne veľkú chybu vo výslednej koncentrácii. Pri dodržaní uvedenej tolerancie predstavuje chyba $\pm 0,83$ %.
- Pre účely druhej etapy je potrebné vyrobiť 2,8 l roztoku rGO, čo predstavuje 28 výrobných cyklov. Nedostatočnou presnosťou navažovania tak môže vzniknúť neprípustná systematická chyba.
- Po každom vážení sa hodinové sklíčko opláchne etanolom tak, aby na jeho povrchu nezostala voda, použitá na spláchnutie navážky, etanol sa totiž dokonale vyparí a nespôsobí chybu pri navažovaní ďalšej navážky rGO.

Navážovanie vody a pridávanie suchého prášku rGO:

- Pred začatím dispergácie sa vynuluje váha s prázdnu suchou rozetovou nádobou pre následné jednoduché navážovanie presného množstva vody.
- Do rozety sa naleje približne 50 ml vody.
- Vsype sa navážené rGo a zmyje sa vodou do rozety.
- Množstvo vody sa dováža na hodnotu 100 ($\pm 0,05$) g.

Príprava a obsluha aparatúry na dispergáciu (kavitátor Sonopuls HD 3200):

- Pri zostavovaní aparatúry je dôležité dodržať správnu výšku hrotu sondy od dna rozety, pretože tento parameter má veľký vplyv na účinnosť dispergácie.
- Počas sonikácie vzniká veľké množstvo odpadového tepla, ktoré môže neúmerne silno zvyšovať teplotu dispergovaného roztoku. Je preto nutné zabezpečiť dostatočné chladenie ponorením rozetovej nádoby do vodného kúpeľa. Nízka teplota chladiacej vody sa dostatočne spoľahlivo udržiavala výmenou vody po každom dispergačnom cykle, ktorý trval maximálne 10 minút. Na tento účel bola použitá voda z vodovodu o teplote cca 15 °C.
- V miestnosti s pracujúcim kavitátorom je nutné používať ochranu sluchu.

Priebeh dispergačného cyklu:

- Naváženie rGO
- Naváženie vody
- Vloženie rozetovej nádoby do chladiacej nádoby
- Vloženie sondy kavitátora
- Nastavenie parametrov dispergácie (doba – časový spínač, amplitúda)
- V priebehu dispergácie sa pre úsporu času môže vyčistiť sklíčko a navážiť ďalšia dávka rGO, keďže navažovanie s požadovanou presnosťou je relatívne časovo náročný úkon vzhľadom na veľkú početnosť vykonávaných cyklov.
- Na konci cyklu sa preleje roztok do zbernej nádoby (PET fľaša), prípadne sa stanoví kvalita dispergácie pomocou UV spektrofotometra (v nulte fáze).

Použitie magnetického miešadla na predprípravu suspenzie nanočastíc:

Mnohí autori uvádzajú použitie magnetického miešadla alebo inej podobnej metódy na predprípravu suspenzie nanočastíc pred ultrazvukovou dispergáciou. Toto premiešanie sa zvyčajne vykonáva počas 2 – 5 minút pred samotnou ultrazvukovou dispergáciou. Tento postup je vhodný v prípade použitia povrchovo aktívnych látok, ktoré pre svoj plný účinok potrebujú čas na rozpustenie vo vode. Z dôvodu, že v tejto práci neboli použité žiadne povrchovo aktívne látky, sa tento krok vynechal, čím sa výrazne zjednodušila manipulácia počas prípravy roztoku rGO. Zamedzilo sa tak prípadným odchýlkam vo výslednej koncentrácii roztoku, keďže aplikácia tohto postupu by vyžadovala použitie ďalšej nádoby a nanočastice majú silnú tendenciu ulpievať na všetkých dostupných povrchoch. V konečnom dôsledku to znamenalo skrátenie dispergačného cyklu a tým ušetrenie až niekoľkých hodín potrebných na prípravu roztokov.



Obrázok 25: Aparatúra použitá na ultrazvukovú dispergáciu pri tejto práci

8.2.1.1 Nultá fáza prvej etapy: Odladenie parametrov ultrazvukovej dispergácie

Pre dostatočne spoľahlivé dosiahnutie plného účinku ultrazvukovej dispergácie je nutné stanoviť vhodné parametre (v našom prípade doba a amplitúda) pre konkrétnu kombináciu dispergovaných nanočastíc, pomocných látok a ich koncentrácie v roztoku.

Tabuľka 4: Testované kombinácie parametrov sonikácie

	Amplitúda (energia) – E [%]					
Doba – T	T5_E20	T5_E30	T5_E40	T5_E50	T5_E60	T5_E70
[minúty]	T10_E20	T10_E20	T10_E20	T10_E20	T10_E60	T10_E70

Doposiaľ nie je známa žiadna efektívna aproximáčna metóda na určenie vhodných parametrov ultrazvukovej dispergácie nanočastíc, preto je nutné systematicky prehľadať celý priestor možných kombinácií parametrov. V našom prípade sa hľadali optimálne hodnoty dvoch parametrov, musel sa teda prehľadať dvojrozmerný priestor. Každá kombinácia doby dispergácie a amplitúdy (intenzity) predstavuje jeden bod, pre ktorý sa určila kvalita dispergácie stanovením absorbančie roztoku pomocou UV spektrofotometrie.

Pre tento účel boli roztoky rGO vyrábané podľa postupu popísaného vyššie a výsledky odlaďovania parametrov sonikácie sú uvedené nižšie.

Doba dispergácie v trvaní viac ako 10 minút nebola testovaná ani uvažovaná kvôli prehrievaniu dispergovaného roztoku a nezanedbateľné opotrebovávanie hrotu sondy. Vzhľadom na potrebné množstvo roztoku pre účely druhej etapy experimentálnej časti by nebolo časovo možné pripraviť celý objem roztoku rGO počas jedného dňa, čo by veľmi skomplikovalo harmonogram experimentov.

Počas tejto fázy sa určovali aj vhodné vlnové dĺžky pre spektrofotometrické meranie. Softvér použitého spektrofotometra umožňuje meranie absorbančie v opakovacom režime iba v piatich vlnových dĺžkach. Tieto bolo nutné stanoviť pred začatím druhej fázy prvej etapy, v ktorej prebiehalo dlhodobé sledovanie procesu degradácie roztokov rGO. Voľba nevhodných vlnových dĺžok by negatívne ovplyvnila priebeh celého experimentu, ktorý sa z organizačných dôvodov nedal opakovať.

Keďže roztoky rýchlo sedimentovali, pre zopakovanie merania absorbančie pri iných vlnových dĺžkach ako pôvodne nastavených, sa musel pripraviť nový roztok. Testovaných kombinácií parametrov sonikácie bolo 12, ale pri hľadaní vhodných vlnových dĺžok sa museli viaceré z nich opakovať, čím sa počet pripravovaných roztokov na účel tejto fázy zvýšil na 20.

8.2.1.2 Prvá fáza prvej etapy: Príprava roztoku pre druhú fázu

Príprava roztoku pomocou ultrazvukovej sonikácie pre účely dlhodobého sledovania procesu degradácie roztokov – zhlukovania rGO sa použil postup popísaný vyššie s parametrami odladenými v predošlej fáze.

Pre účely druhej fázy sa vo dvoch cykloch vyrobilo 200 ml roztoku, ktorý sa uchovával v PET fľaši o objeme 600 ml.



Obrázok 26: Všetky roztoky rGO pripravené na dlhodobé sledovanie
(zľava: P III, P II, P I, REF a Uz)

8.2.2 Hydrokavitácia a úprava plazmovým výbojom

Tento spôsob dispergácie nanočastíc vo vodnom prostredí sa začína objavovať v oblasti výskumu použitia nanočastíc v stavebnej praxi, avšak doteraz boli známe metódy dispergácie pomocou plazmy vhodné iba pre laboratórne účely.

Novovyvinuté zariadenie, ktoré bolo iba nedávno patentované (16. 9. 2020), pracuje na princípe vytvárania výboja nízkoteplotnej plazmy v kvapalnom prostredí, ktoré navyše spôsobuje aj mechanickú dispergáciu hydrokavitáciou, schopné výkonovo pokryť požiadavky stavebnej praxe v oblasti prípravy roztokov nanočastíc. Táto diplomová práca je jedna z prvých prác využívajúcich takéto zariadenie na dispergáciu nanočastíc, ktoré je detailne popísané v kapitole 7.2.2.

Pomocou tohto zariadenia boli pripravené tri roztoky rGO nanočastíc tromi rôznymi metódami v rýchlom slede za sebou, pretože ihneď po dokončení výroby bolo nutné previezť roztoky na iné pracovisko, kde prebiehalo meranie a sledovanie vlastností týchto roztokov. Opodstatnenosť rýchleho prevozu na začiatku merania, je vidieť aj na výsledkoch meraní. Degradácia roztokov začína okamžite a má veľmi prudký vývoj hlavne počas prvých hodín.

Postup:

- Príprava:

- Naváženie presného množstva vody ($3 \times 2000 \pm 0,5$ g) do troch samostatných uzatvárateľných nádob pre bezpečné prenášanie (PET fľaše na objem 2 litre) a jednoduché dodržanie požadovanej koncentrácie výsledných roztokov. Tieto nádoby boli použité na prenášanie a uchovávanie pripravených roztokov.
- Naváženie rGO na analytickej váhe ($3 \times 1,2 \pm 0,001$ g). Navažovanie prebiehalo priamo do uzatvárateľných skúmaviek pre zamedzenie strát pri navažovaní a prevoze. Pri tejto operácii je nutné používať ochranné prostriedky proti vdýchnutiu prípadných rozptýlených nanočastíc (rúško alebo respirátor).

- Dispergácia:

- Do skúmavky s naváženými nanočasticami sa pipetou pridá voda z naváženého množstva vody v PET-fľaši.
- Časť z naváženej vody sa vleje do zásobníka na zariadení pre plazmovú úpravu kvapalín.
- Skúmavka sa spoľahlivo zatvorí, obsah rGO sa pretrepaním zmáča a následne sa vyleje do zásobníka.
- Zvyšnou vodou z naváženého množstva sa skúmavka vypláchne do zásobníka.

Zariadenie na úpravu roztokov sa spustí, to znamená:

- zapnúť čerpadlo na vytvorenie kavitačného efektu,
 - priviesť vysokofrekvenčné vysoké napätie na elektródy v kavitačnej trubici,
 - zapnúť vývevu na úpravu v nízkom tlaku.
- P I V prípade úpravy iba hydrokavitáciou sa nechal roztok preháňať čerpadlom cez kavitačnú trubicu po dobu 5 minút bez zapálenia plazmového výboja.
 - P II V prípade úpravy hydrokavitáciou a plazmový výbojom sa nechal roztok preháňať čerpadlom cez kavitačnú trubicu po dobu 5 minút a na posledných 120 sekúnd sa zapálil plazmový výboj.
 - P III V prípade úpravy hydrokavitáciou a plazmový výbojom v nízkom tlaku sa nechal roztok preháňať čerpadlom cez kavitačnú trubicu po dobu 5 minút, počas ktorých sa spustila výveva a na posledných 120 sekúnd sa zapálil plazmový výboj.

- Po ukončení každého jedného spôsobu úpravy sa roztok vypustil výpustným ventilom na dne zásobníka do nádoby v ktorej bola pôvodne navážaná voda. Bez vyplachovania prístroja sa pokračovalo v úprave ďalším spôsobom.

8.2.3 Referenčná dispergácia

Zaradenie tejto metódy dispergácie medzi vykonávané experimenty v tejto práci bolo hlavne z dôvodu overenia opodstatnenosti používania náročných a drahých metód dispergácie akou je ultrazvuková sonikácia aj v prípade rGO.

Postup:

- Naváženie presného množstva vody ($200 \pm 0,1$ g) do uzatvárateľnej nádoby pre bezpečné prenášanie a uchovávanie roztoku (PET fľaša na obj. 600 ml).
- Naváženie rGO na analytickej váhe ($0,12 \pm 0,0005$ g) na hodinové sklíčko.
- Vsypanie do naváženej vody bez strát a uzavretie fľaše.
- Ihneď po vsypaní prudko pretrepať čo najturbulentnejším spôsobom až kým roztok po ďalšej snahe o dispergáciu už nevykazuje zlepšovanie homogenity.

8.2 Uv-spektrrofotometria

Túto metódu (UV/Vis a NIR) používajú viacerí autori na exaktné stanovenie kvality dispergácie. Vzhľadom na skutočnosť, že vlastnosti používaných nanočastíc sa navzájom veľmi odlišujú, treba vždy zvoliť vhodnú vlnovú dĺžku na stanovenie absorbancie. To znamená, že hodnota vhodnej vlnovej dĺžky môže kolísať od UV až po infračervené spektrum.

8.2.1 Príprava prístroja na spektrofotometrické meranie

Použitý model spektrofotometra sa po zapnutí automaticky kalibruje. Tento proces prebieha úplne autonómne a na jeho správnom dokončení závisí spoľahlivosť následných meraní, avšak chybný priebeh nemožno odhaliť. Musíme sa teda spoliehať, že sa prístroj spustil správne.

Pred každým súborom meraní sa vykonáva kalibrácia pre daný typ vzoriek, ak sa používa vodný roztok, kalibrácia prebehne s čistou vodou. Tento krok nemôže prebiehať automaticky a je potrebná súčinnosť operátora pri vkladaní referenčných vzoriek v presnom postupe, podľa výziev riadiaceho softvéru.

Nepozornosťou operátora môže v tomto bode vzniknúť chyba kalibrácie, ktorú prístroj taktiež nevie odhaliť. Pri pokračovaní v práci s takto nesprávne nakalibrovaným prístrojom sa celé následné meranie znehodnotí, čo sa zistí až pri analýze výsledkov.

Pred meraním nového typu roztokov treba určiť vhodnú vlnovú dĺžku, pri ktorej sa stanovuje absorbanca. Keďže každá látka má svoje špecifické absorpčné spektrum a najpresnejšie meranie absorbanca je práve v jeho vrcholoch. Na odhalenie týchto vrcholov slúži úvodný sken celého spektra. Tento úkon je však časovo náročný a nie je vhodný pre opakované meranie veľkého množstva vzoriek.

Úvodným skenom roztokov rGO nanočastíc sa objavil vrchol absorpčného spektra v ultrafialovej časti okolo 190 nm. Miera absorpcie od tohto bodu klesala smerom k väčším vlnovým dĺžkam, avšak v okolí 260 nm hodnota absorbanca stúpala rovnomerne bez náznaku vrcholu až do infračervenej časti spektra. Okolo 800 nm hodnota absorbanca presiahla merateľný rozsah prístroja.

Pre účely našich meraní sa zvolili vlnové dĺžky: 180, 190, 200, 220 a 240 nm.

8.2.2 Postup stanovovania absorbanca roztokov rGO počas nultej fázy

Keďže roztoky pripravené pomocou ultrazvukovej sonikácie bez použitia povrchovo aktívnych látok veľmi rýchlo sedimentovali, muselo stanovenie absorbanca prebehnúť čo najrýchlejšie po dispergácii.

- Dispergácia roztoku sonikáciou v rozetovej nádobke
- Rýchly prenos roztoku v rozetovej nádobke k spektrofotometru
- Odber roztoku zo stredu objemu jednorazovou pipetou (pre každé odobratie sa použila nová) do kyvety z kremenného skla vhodného pre meranie v UV spektre. Objem odobratej vzorky cca 3 ml.

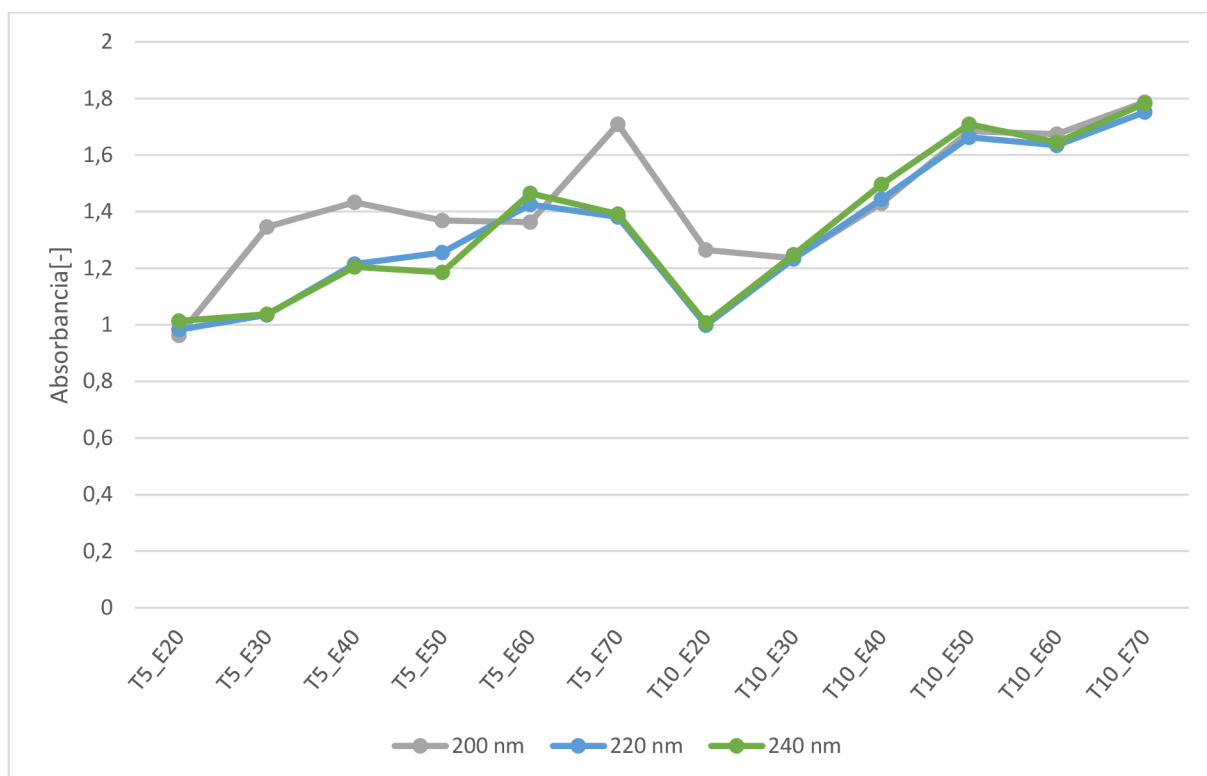
Kyveta sa vloží do prístroja, uzavrie sa poklop a spustí sa meracia sekvencia.

Po meraní sa roztok vyleje z kyvety a tá sa musí dôkladne vyčistiť od nanočastíc zachytených na jej vnútornom povrchu. Kyvetu nestačilo vypláchnuť vodou ani etanolom, musela sa vytrieť vatovou tyčinkou namočenou v izopropanole až následne sa mohla vypláchnuť destilovanou vodou.

8.2.3 Výsledky z odlaďovania parametrov a sonikácie

Prvotné vizuálne pozorovanie roztokov ukázalo, že nanočastice rýchlo sedimentujú, čo naznačuje že častice buď neboli úplne dispergované a boli prítomné vo forme zhlukov alebo použité nanočastice boli oveľa väčších rozmerov ako bolo predpokladané. Sedimentácia je prejavom disperzného prostredia s častimi väčšími ako cca 1 μm a prevyšuje u nich gravitačná príťažlivosť nad silami udržiavajúcimi častice vo vznose. V našom prípade sa teda jedná skôr o suspenziu než o koloidný roztok, avšak ďalej budú pre jednoduchosť označované ako roztoky nanočastíc. Počas tejto fázy bola sedimentácia zachytená aj pomocou spektrofotometrie.

Graf 1: Hodnoty absorbancii roztokov rGO vzhľadom na parametre sonikácie



Vyššia absorbanca znamená lepšie rozptýlenie látky v roztoku od danej koncentrácie. Kombinácia parametrov sonikácie poskytujúca roztok rovnakej koncentrácie s vyššou absorbanicou je účinnejšia.

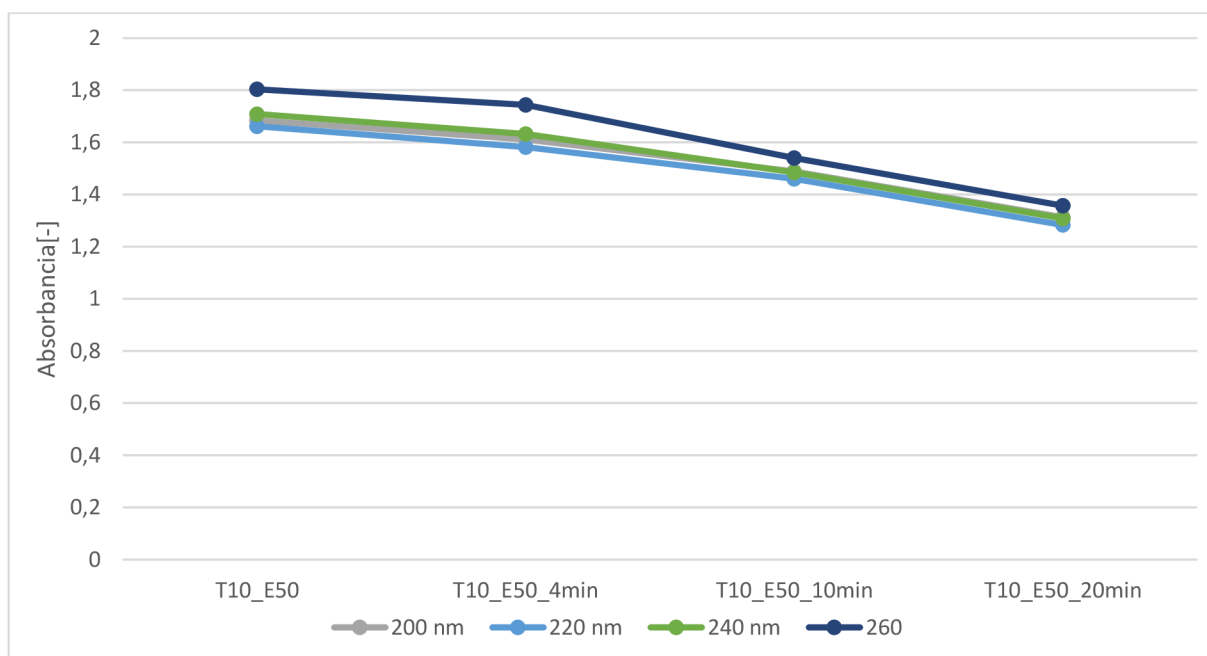
Z grafu je jasne vidieť, že zvyšovaním amplitúdy ultrazvuku stúpa miera dispergácie rGO nanočastíc. Zdvojnásobením doby dispergácie tiež stúpla kvalita dispergácie, ale nie až tak výrazne. Ďalšie predlžovanie doby dispergácie by neprinieslo výraznejší pozitívny efekt na kvalitu dispergácie, zvyšovalo by sa však množstvo odpadného tepla v roztoku.

Doba dispergácie 10 minút poskytovala o niečo lepšiu kvalitu rozdroženia rGO ako doba 5 minút, ale hlavne oveľa konzistentnejším a predpokladateľnejším spôsobom.

Zvyšovanie amplitúdy má zmysel len do určitej miery, čo je vidieť na grafe. Absorbancia stúpala rovnomerne až po amplitúdu 50 %, kedy pravdepodobne dochádza k úplnému rozbitiu všetkých zhlukov a ďalším zvyšovaním by dochádzalo už len k fragmentácii jednotlivých plátok redukovaného grafénu (rGO).

Jedna vzorka (T10-E50) bola ponechaná v kvete po dobu 20 minút počas ktorých sedimentovala a tento jav sa zachytil niekoľkými stanoveniami absorbancie.

Graf 2: Sedimentácia rGO nanočastíc zachytená spektrofotometricky



8.2.4 Rozhodnutie o vhodných parametroch sonikácie pre ďalšie použitie

Podľa výsledkov prezentovaných vyššie bolo rozhodnuté používať na prípravu roztokov rGO 10 minútovú dispergáciu s 50% amplitúdou.

8.2.5 Dlhodobé sledovanie procesu zhlukovania rGO nanočastíc

Dlhodobé sledovanie zmien absorbancie roztokov rGO, ktoré prebiehalo v rámci druhej fázy, bolo podstatnou časťou prvej etapy. Prítomnosť zhlukov sa prejaví na hodnote absorbancie aj po opätovnom rozmiešaní usadeniny vytvorenej na dne nádoby po niekoľko hodinovej sedimentácii. Nie je však jasné, či sa zhluky vytvárajú intenzívnejšie vo vznose alebo v usadenine.

Po dobu 8 dní od dispergácie roztokov rGO rôznymi metódami sa každý deň stanovila ich absorbanca za účelom sledovania priebehu zhlukovania.

Meranie absorbancie prebehlo:

- bezprostredne po dispergácii
- po 2,5 hodine
- a s odstupom 1, 2, 3, 7 a 8 dní

Keďže príprava roztokov pomocou hydrokavitácie a plazmovej úpravy prebiehala na inom pracovisku, nebolo pre tieto vzorky možné stanoviť absorbanciu ihneď po ich výrobe. Dlhodobé meranie pre tieto vzorky tak bolo začaté až 2,5 hodiny od ich výroby. Meranie na piaty a šiesty deň neprebiehala z organizačných dôvodov.

Postup merania:

- pred odobratím vzorky na stanovenie absorbancie sa roztoky dôkladne zhomogenizujú prevracaním a pretrepaním fliaš, v ktorých sú uskladnené
- vzorka s množstvom 3 ml sa odoberie do kyvety a vloží sa do prístroja
- spustí sa meracia sekvencia, ktorá trvá cca 30 s
- kyveta zostane v prístroji a po 60 s sa spustí ďalšie meranie bez toho, aby sa kyveta medzitým vybrala
- po ďalších 60 s sa meranie zopakuje po tretíkrát
- výsledky meraní sa spriemerujú.

Keďže nami pripravené roztoky úplne sedimentovali v priebehu niekoľkých hodín, fľaše v ktorých boli uskladnené, sa nechávali uložené naležato tak, aby sa sediment rozptýlil na čo najväčšiu plochu.



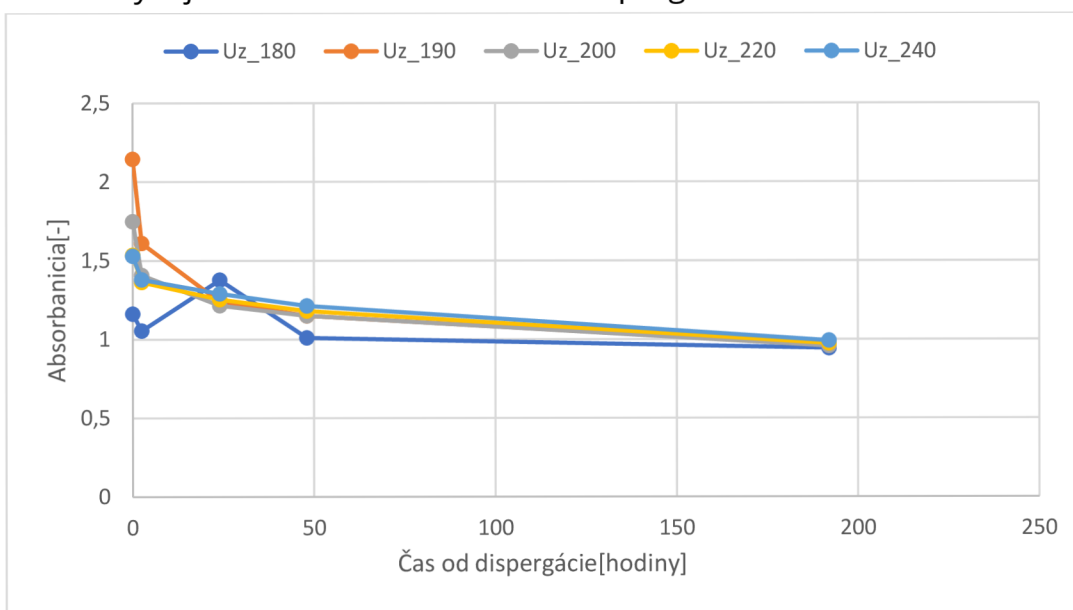
Obrázok 27: Nanočastice sedimentované po 24 hodinách

8.2.6 Výsledky z dlhodobého sledovania degradácie roztokov

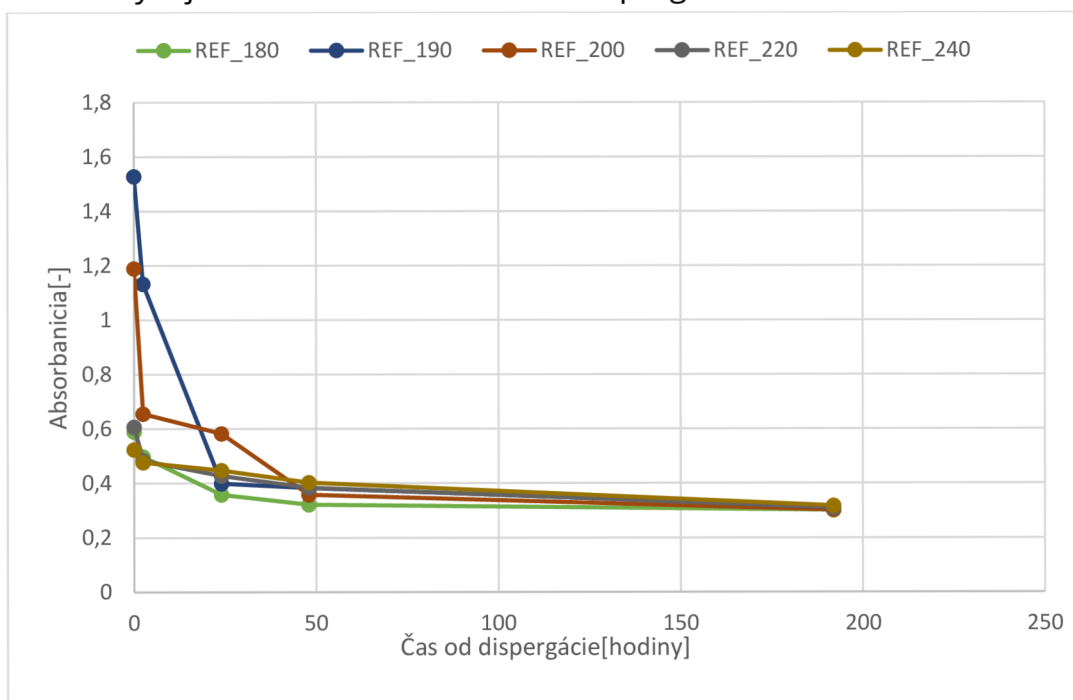
Ako bolo spomenuté, roztoky použitých rGO nanočastíc začínajú sedimentovať bezprostredne po dispergácii a odležané roztoky, vystavené procesu zhlukovania po niekoľko dní sedimentujú ešte rýchlejšie. Počas celej sekvencie troch meraní, trvajúcej približne 2 minúty od odobratia vzorky roztoku do kyvety až po ukončenie

tretieho merania, nanočastice v kvete začnú klesať ku dnu čo sa prejaví na klesajúcom trende absorbancií. Tieto trendy boli porovnané s predpokladom, že by mali byť vždy klesajúce. Ukázalo sa, že trendy absorbancií sú konzistentné s predpokladom hlavne vo väčších vlnových dĺžkach (200 nm a viac), ale v kratších nie sú spoľahlivo konzistentné. Z toho vyplýva, že meranie pri tak malých vlnových dĺžkou je pravdepodobne zaťažené nezanedbateľnou chybou. Pre väčšiu konzistenciu dát boli tieto 3 merania spriemerované.

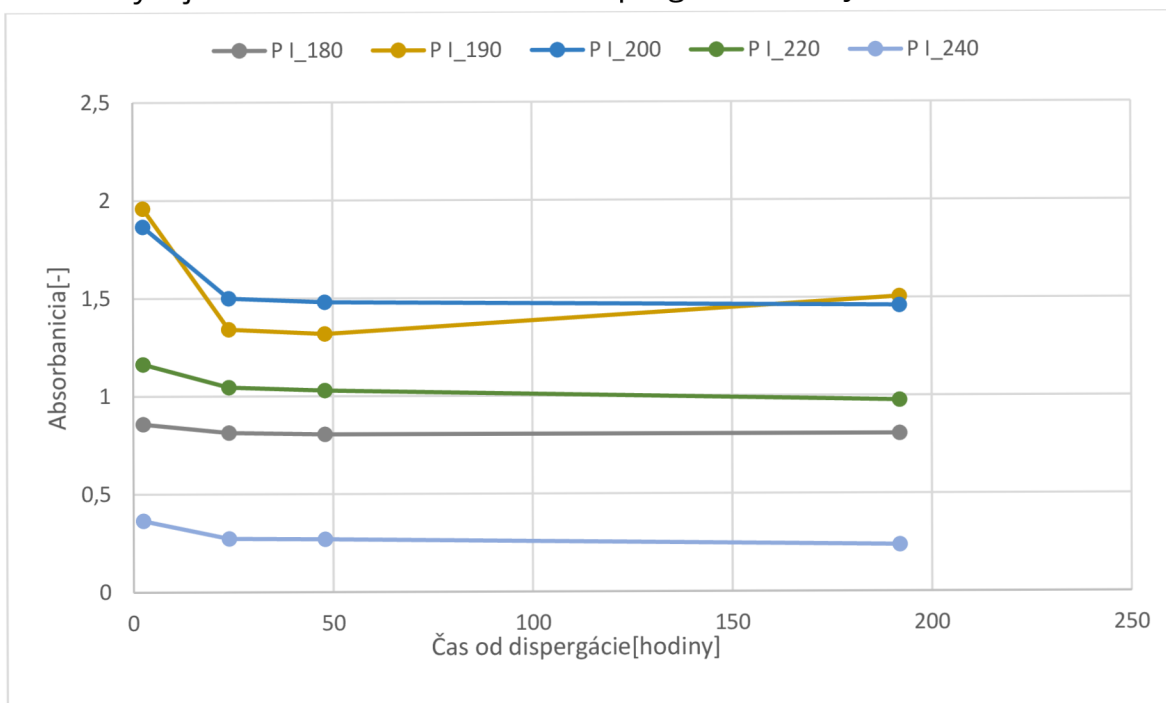
Graf 3: Vývoj absorbancií roztoku rGO dispergovaného sonikáciou



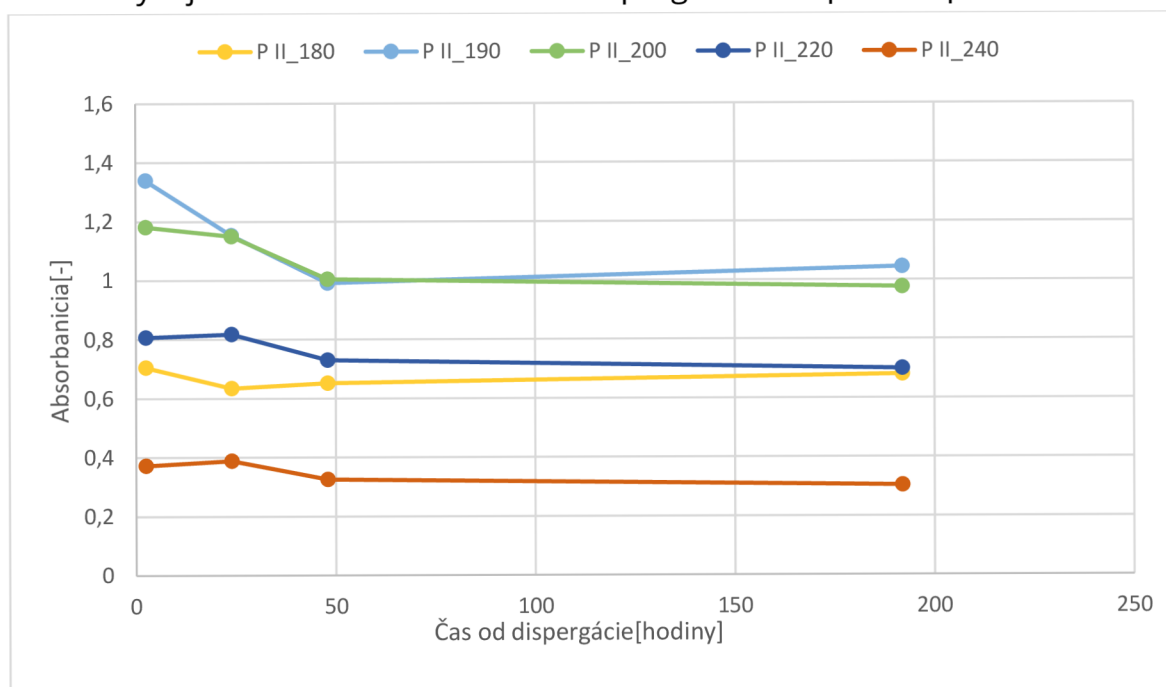
Graf 4: Vývoj absorbancií roztoku rGO dispergovaného referenčnou metódou



Graf 5: Vývoj absorbancií roztoku rGO dispergovaného hydrokavitáciou

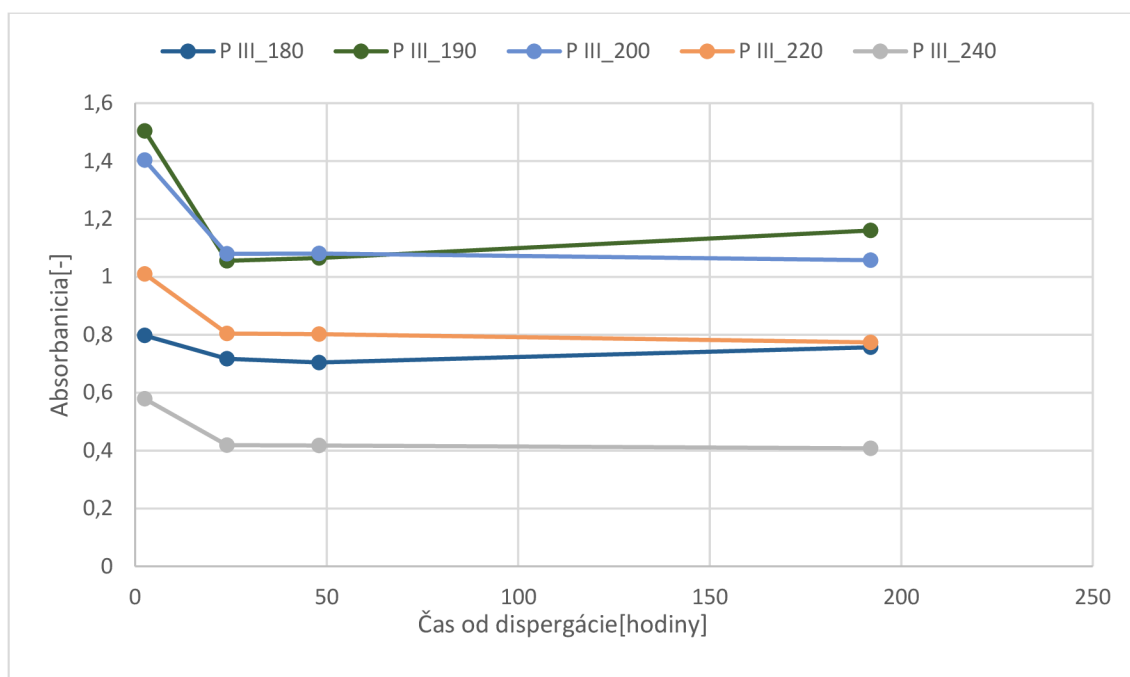


Graf 6: Vývoj absorbancií roztoku rGO dispergovaného plzmou pri atm. tlaku



Hodnoty absorbancií namerané na 3. a 7. deň museli byť vylúčené pretože boli zaťažené príliš veľkou chybou.

Graf 7: Vývoj absorbancií roztoku rGO dispergovaného plazmou pri nízkom tlaku



8.2.7 Diskusia k výsledkom dlhodobého merania absorbancií

Spektrofotometria v tejto časti spektra(UV) ukazuje hlavne prítomnosť najmenších častíc a z výsledkov je evidentné že vo všetkých prípadoch sa tieto najmenšie častice zhlukujú v priebehu niekoľkých hodín a ďalej v „roztoku“ ostávajú už iba menšie alebo väčšie zhluky. Ultrazvuk a REferenčná metóda však po zhlukovaní vykazujú rovnakú absorbanciu naprieč celým spektrom, čo naznačuje väčší rozptyl veľkostí častíc a zhlukov. Naopak roztoky upravené hydrokavitáciou a plazmou vykazujú výrazný vrchol absorbanice (medzi 190 a 200 nm), čo naznačuje prítomnosť častíc užšej granulometrie alebo to môže byť spôsobené prítomnosťou iných látok. Na prípravu roztokov hydrokavitáciou a plazmovou úpravou (P I, P II, a PIII) bola použitá slabo mineralizovaná voda z vodovodnej siete (Bojnice) a nie demineralizovaná voda ako v prípade ultrazvukovej a referenčne dyspergácie. Roztoky upravené aj plazmou vykazujú nižšie hodnoty absorbancie oproti roztoku upravenému iba hydrokavitáciou, čo naznačuje že úprava plazmou napomáha skôr zhlukovaniu než lepšej stabilite roztoku/suspenzie.

8.3 SEM – rastrovania elektrónová mikroskopia

8.3.1 Príprava vzoriek

Pomocou rastrovacieho elektrónového mikroskopu (SEM - MIRA 3) je možné pozorovať iba suché vzorky. Keďže mikroskop pre správnu funkciu vyžaduje vysoké vákuum, vzorky obsahujúce vlhkosť by vyžadovali príliš dlhý čas vákuovania, pričom by sa vlhkosť vyparovala nekontrolovaným spôsobom.

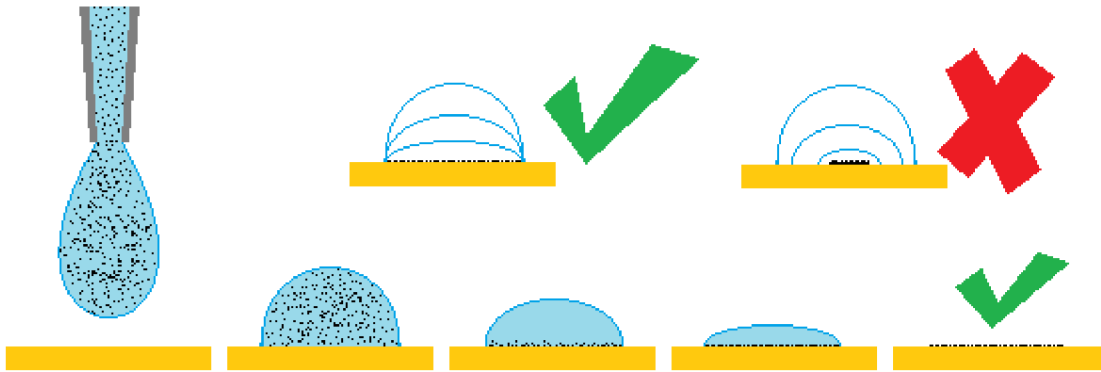
Vzorka musí byť vodivá, inak hrozí nahromadenie záporného elektrického náboja. Bežne sa používa technika pokovovania zlatom, resp. platinou, avšak pozorovanie uhlíkových nanočastíc toto nevyžaduje, keďže grafit, a teda aj nanočastice rGO sú vodivé. Podložka, na ktorej sa nachádza pozorovaná vzorka, musí byť taktiež vodivá.

V použitom elektrónovom mikroskope sa vzorky umiestňujú na kovové terčičky pomocou uhlíkovej obojstranne lepiacej pásky. Výroba vzoriek rGO z vodného roztoku musí prebehnúť na tuhej podložke.

Ako podložka boli použité štvorčeky o rozmeroch 6x6 mm z mosadzného plechu hrúbky 0,2 mm. Tieto pliešky boli vyrobené autorom nasledovným postupom:

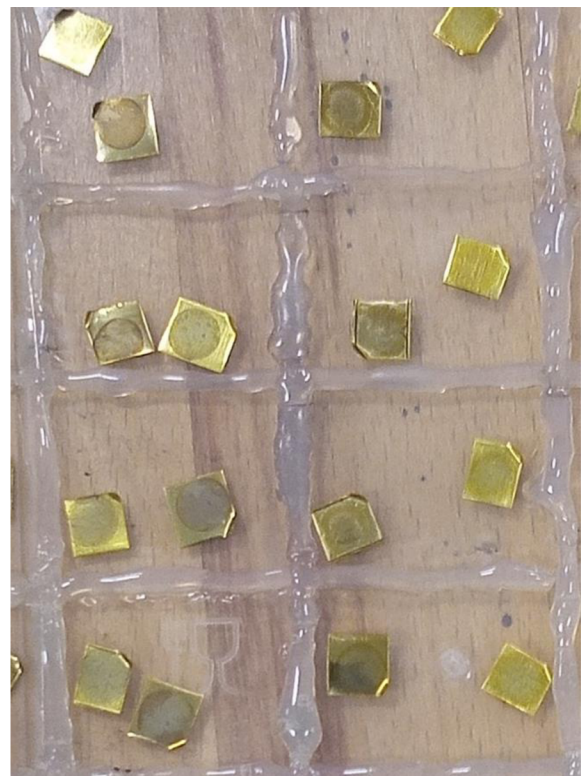
- narezanie na prúžky o šírke 6 mm
- leštenie povrchu do stredného lesku pre odstránenie
- nastrihanie štvorčekov z prúžkov
- vyrovnanie oceľovým valčekom, keďže strihaním sa pliešky značne zdeformovali
- ohnutím rožku sa na plieškoch vytvoril zobáčik pre ľahkú manipuláciu pinzetou
- povrch plieškov sa odmastil namočením do etanolu

Vzorky rGO nanočastíc sa vyrábali kvapnutím roztoku rGO na mosadzný pliešok. Po premiešaní roztoku do najväčšej možnej homogenity sa pipetou odobralo malé množstvo, ktoré sa kvaplo na mosadzný pliešok tak, aby kvapka nezasahovala na okraj pliešku a nedošlo k jej vyliatiu. Takto vyrobené vzorky sa nechali vyschnúť pri štandardných laboratórnych podmienkach ochránené proti usadzovaniu prachu. Nanočastice rGO v kvapke sedimentovali oveľa rýchlejšie než kvapka vyschla, usadili sa teda v rovnomernej vrstve. Uhol zmáčania takto upraveného mosadzného plechu zabezpečil správny priebeh sušenia kvapky, aby nedošlo k poškodeniu vrstvy usadených nanočastíc.



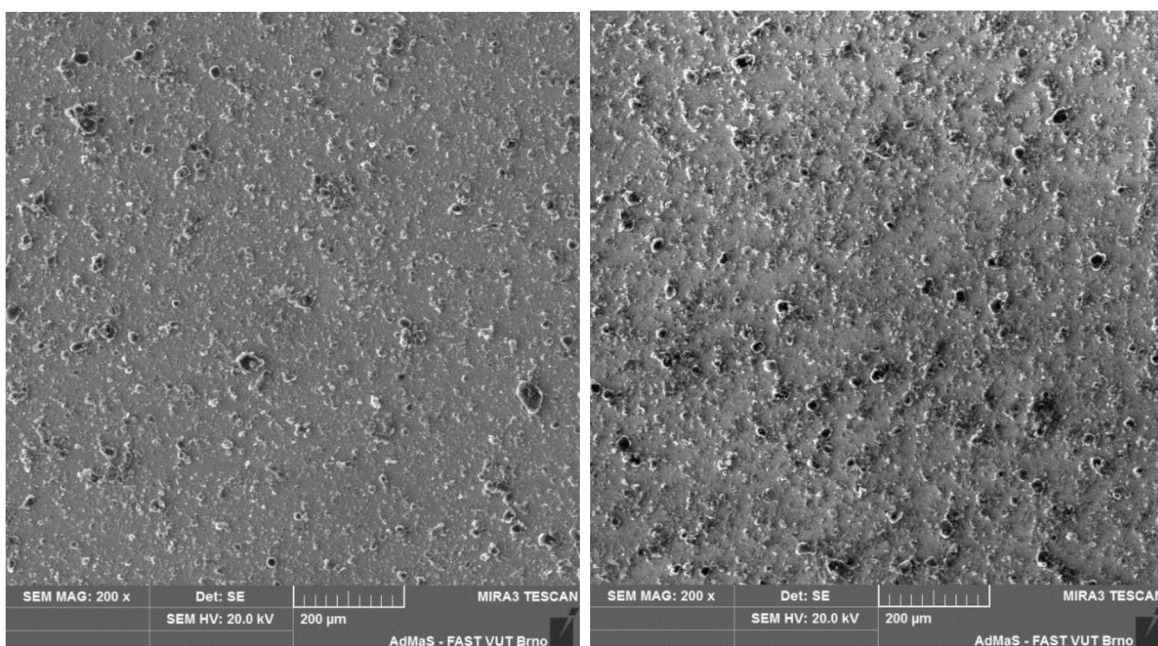
Obrázok 28: Proces výroby vzoriek nanočastíc pre SEM

Takto vyrobené vzorky je možné skladovať teoreticky neobmedzenú dobu, pozorovanie pomocou SEM nebolo závislé na presnom načasovaní, ako tomu bolo pri použití spektrofotometrie.



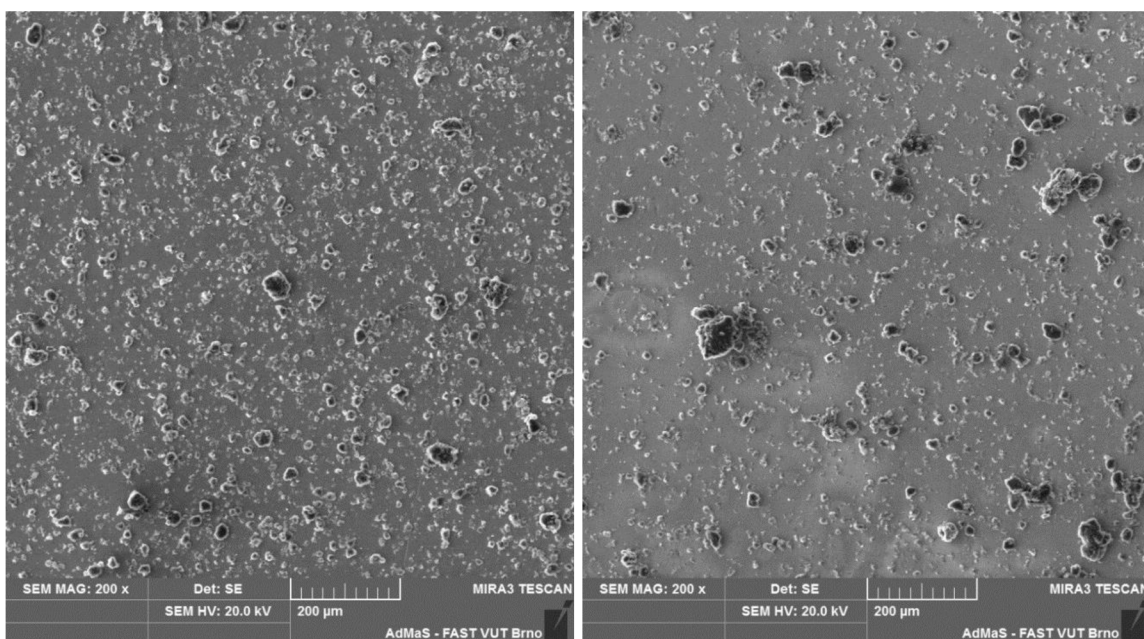
Obrázok 29: Skladovanie vzoriek a vzorky nanočastíc pre SEM

8.3.2 Snímky rGO nanočastíc z el. mikroskopu

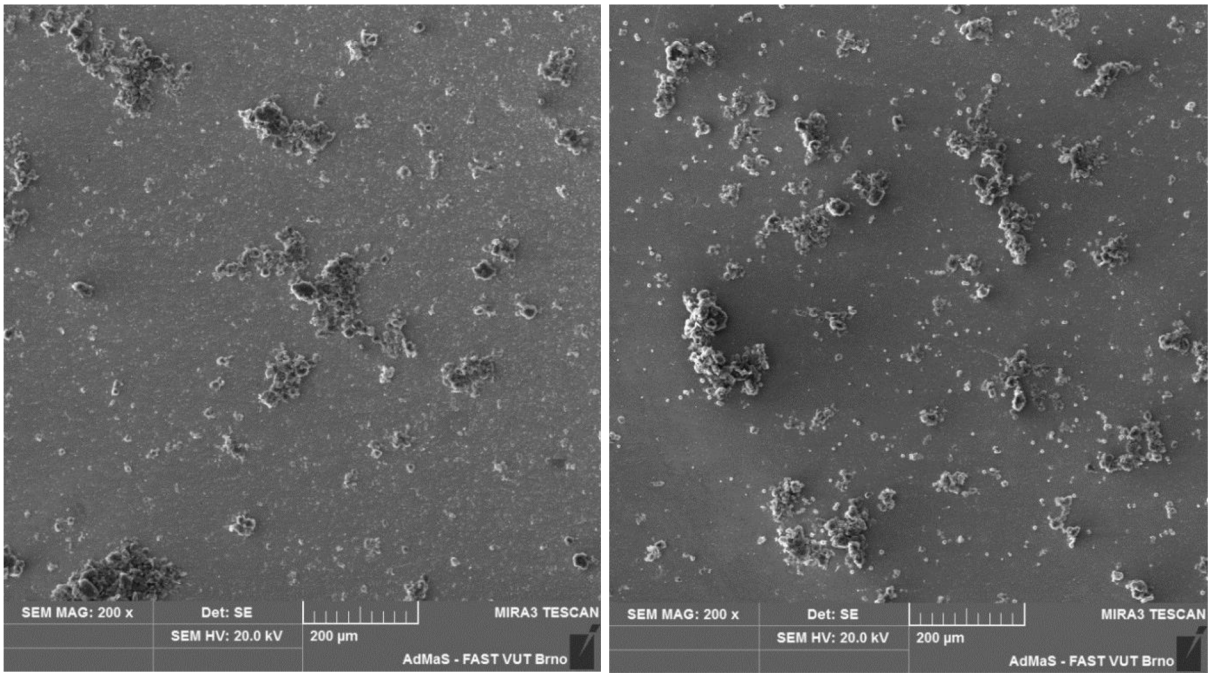


Obrázok 30: SEM snímky 200x Uz – deň 0 a deň 7

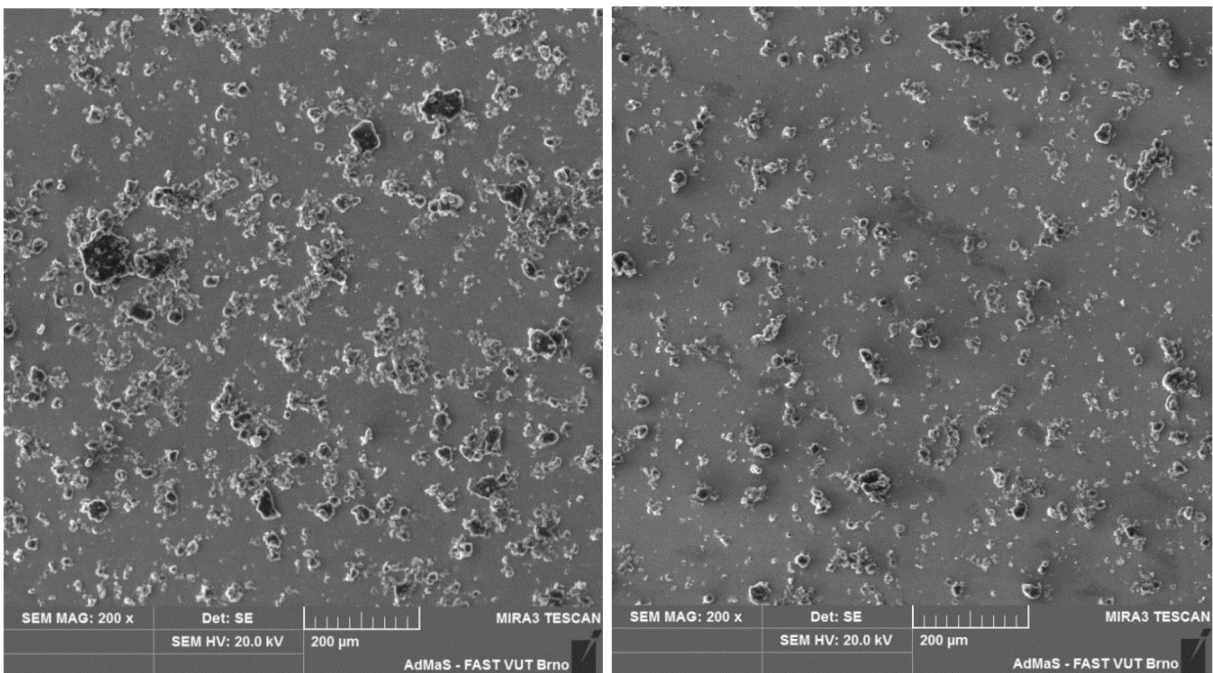
Na týchto snímkach môžeme vidieť zastúpenie širokej frakcie plátok alebo vločiek nanočastíc rGO, od cca 2 μm po 40 μm . Tieto rozmery však predstavujú veľkosti plátok po dĺžke a šírke, hrúbku nie je vidieť na týchto snímkach. Nevytvorili sa takmer žiadne veľké zhluky a častice pokrývajú celý povrch takmer súvislou vrstvou. Porovnaním d0 a d7 nie je vidieť zhlukovanie. Dispergácia ultrazvukom poskytuje najkvalitnejší roztok spomedzi testovaných metód dispergácie.



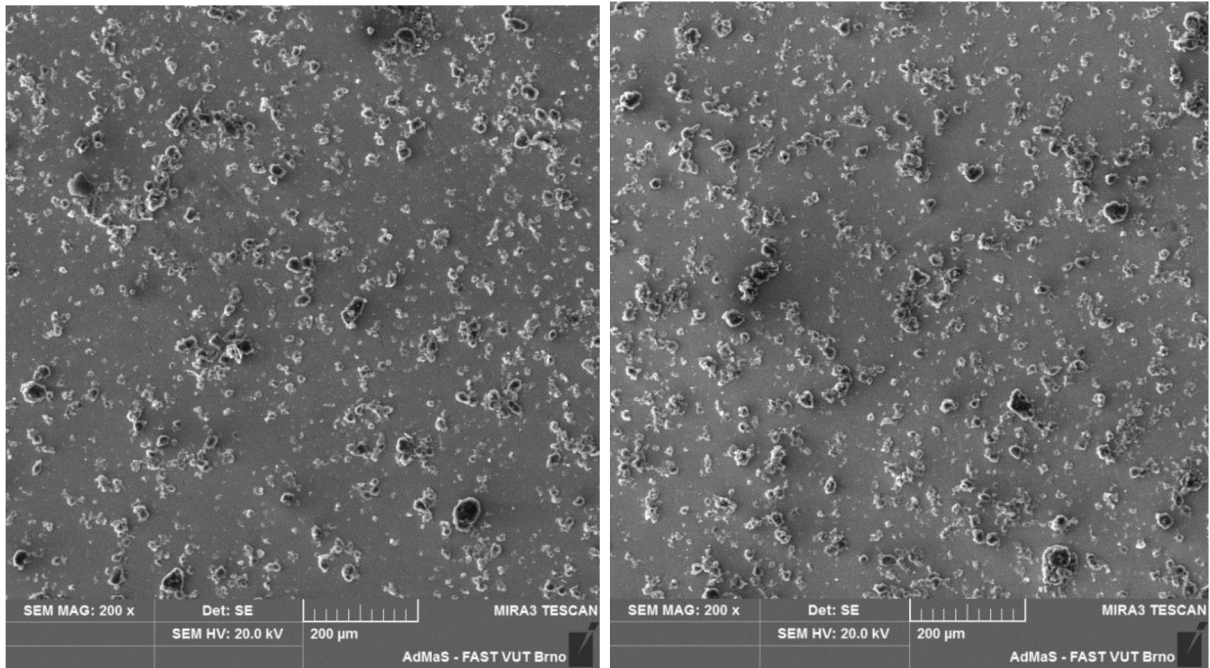
Obrázok 31: SEM snímky 200x REF – deň 0 a deň 7



Obrázok 32: SEM snímky 200x P I – deň 0 a deň 7



Obrázok 33: SEM snímky 200x P II – deň 0 a deň 7



Obrázok 34: SEM snímky 200x P III – deň 0 a deň 7

Obrázok 31: SEM snímky 200x REF – deň 0 a deň 7:

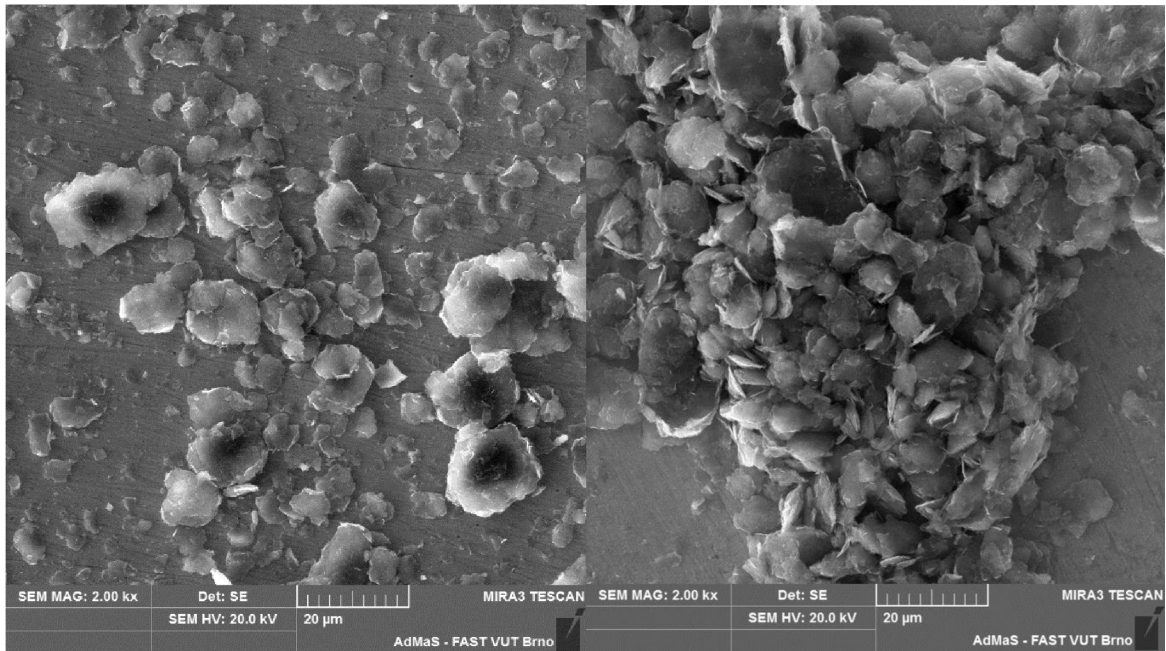
Referenčná metóda dispergácie nie je schopná oddeliť malé plátky rGO od zhlukov tak ako ultrazvuk. Na snímkach je viditeľne menej častíc ale veľké zhluky sú rozdružené – nie sú prítomné. V tomto prípade je viditeľný efekt zhlukovania po siedmich dňoch.

Obrázok 32: SEM snímky 200x P I – deň 0 a deň 7:

Dispergácia hydrokavitáciou nerozbila veľké zhluky (až 100 µm) zložené z veľkého počtu plátok rGO, avšak je prítomné veľké množstvo veľmi jemnej frakcie pod 10 µm. Po 7 dňoch jemná frakcia takmer úplne vymizla, pripojila sa k zhlukom.

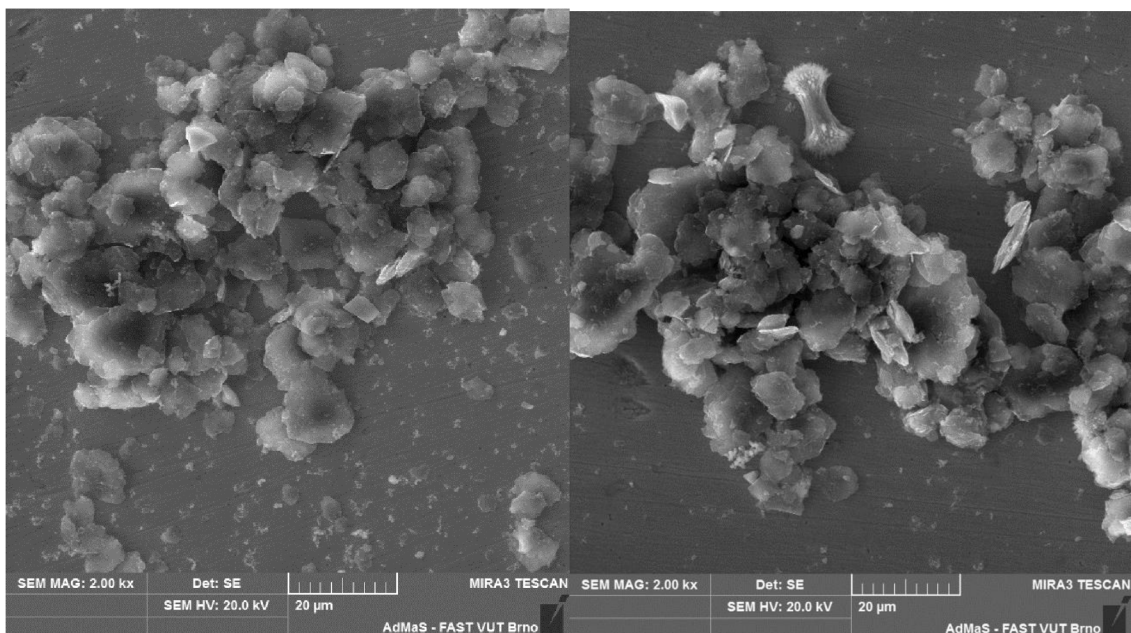
Obrázok 33: SEM snímky 200x P II – deň 0 a deň 7 a Obrázok 34: P III – d 0 a d 7:

Obe metódy úpravy plazmou poskytujú podobné výsledky. Vzorky takmer vôbec neobsahujú veľmi jemnú frakciu ako P I, ale obsahujú hlavne stredne veľké zhluky o veľkosti 20-40 µm. Efekt zhlukovania sa prejavil len mierne až neznateľne.



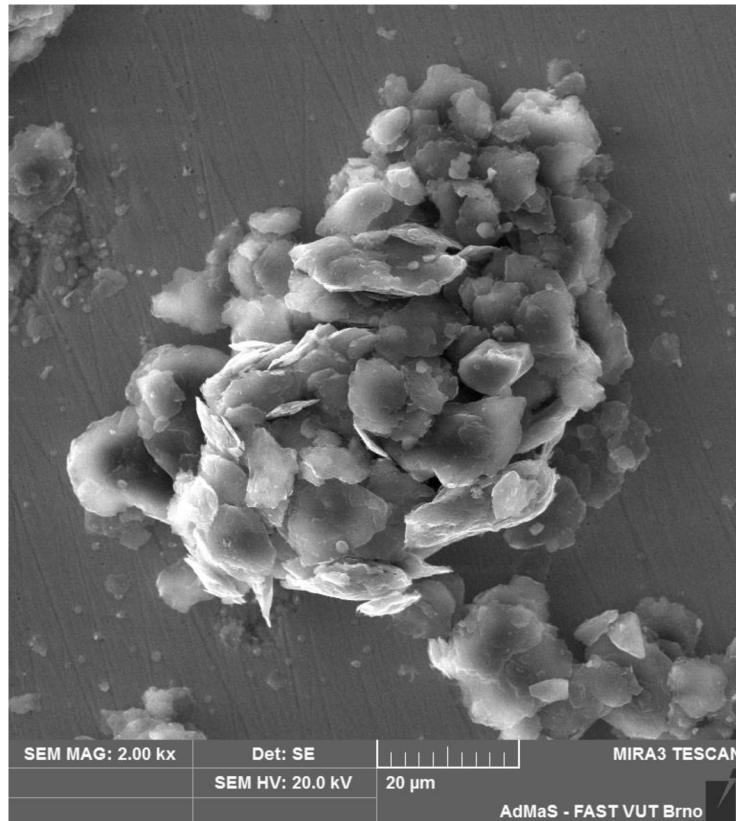
Obrázok 35: SEM snímky 2000x Uz – deň 0 a deň 7

Veľmi kvalitná dispergácia pomocou ultrazvuku však sama o sebe nezabráni vzniku zhlukov ktoré sa v roztoku nakoniec objavia aj keď po dispergácii sú všetky plátky rGO rozdružené.



Obrázok 36: SEM snímky 2000x P I – deň 0 a deň 7

Veľké množstvo veľmi malých plátok rGO prítomných v roztoku po dispergácii hydrokavitácia sa po siedmich dňoch pripojí k veľkým zhlukom a nemôžu sa už podieľať na spolupôsobení po zamiešaní do cementového kompozitu.



Obrázok 37: SEM snímka 2000x P II – deň 0

Vzorky z roztokov upravených plazmou už od začiatku neobsahujú veľké množstvo dispergovaných častíc jemnej frakcie. Väčšina z nich je adsorbovaná na povrch väčších zhlukov.

8.3.3 Výsledok mikroskopického pozorovania

Podľa snímok zo SEM mikroskopu môžeme jednoznačne povedať, že ultrazvuková sonikácia je najúčinnějšía dispergácia metóda spomedzi testovaných možností. Avšak je neúmerne časovo náročná oproti ostatným metódam.

Dispergácia hydrokavitáciou má zaujímavý efekt na použitý typ nanočastíc. Pozorovaný efekt selektívneho rozdrúžovania najjemnejšej frakcie plátok rGO od veľkých zhlukov by sa dala eventuálne využiť na vývoj nových metód dispergácie nanočastíc.

Z pozorovania sa ukazuje že účinok plazmovej úpravy má v použitej konfigurácii opačný efekt oproti očakávaniam. Nenapomáha lepšej dispergácii nanočastíc, ale spôsobuje zhlukovanie najjemnejšej frakcie plátok rGO na veľké zhluky.

8.4 Optické sledovanie sedimentácie

Táto metóda bola zaradená na doplnenie spektrofotometrie a el. mikroskopie, ktoré nedokážu poskytnúť úplný obraz o správaní sa tak nestabilných roztokov aké boli skúmané v tejto práci.

Ako bolo spomenuté, roztoky použitých rGO nanočastíc začínajú sedimentovať bezprostredne po dispergácii a odležané roztoky, vystavené procesu zhlukovania sedimentujú ešte rýchlejšie čo sa dá pomerne dobre sledovať vizuálne. Avšak sedimentácia, v tomto prípade, trvá predsa len príliš dlho na pozorovanie človekom.

Bola teda zostavená aparatúra na systematické optické pozorovanie – fotografické zaznamenávanie priebehu sedimentácie, ktorá je popísaná v kapitole 7.2.5.

8.4.1 Postup snímkovania

- Po príprave roztokov sa odobralo približne 10 ml z každého roztoku do samostatnej skúmavky tak, aby všetky roztoky mali hladinu v jednej úrovni.
- Skúmavky sa umiestnia do stojanu medzi zdroj rozptýleného bieleho svetla a digitálny fotoaparát.
- Na začiatku snímkovania sa roztoky premiešajú prevracaním skúmaviek do najväčšej možnej homogenity.
- Snímkovanie začne bezprostredne po homogenizácii roztokov a prebieha automaticky. Softvérom ovládaný fotoaparát robí snímky každých 5 sekúnd na začiatku sedimentácie, kedy je priebeh usadzovania častíc najrýchlejší. Po usadení najhrubších frakcií sa môže snímkovanie spomaliť na jednu snímku za minútu pre ušetrenie dátovej kapacity.

8.4.2 Vizuálne vyhodnotenie

Zo zaznamenaných snímok je možné vytvoriť časozberný zrýchlený videozáznam, na ktorom je veľmi dobre pozorovateľný priebeh sedimentácie.

Zo zaznamenaných snímok je tiež možné analyzovať časový priebeh sedimentácie, keďže sa zaznamenáva aj čas na snímanie fotografie.

Týmto pozorovaním sa dá veľmi rýchlo rozhodnúť o najlepšej metóde dispergácie. Proces zhlukovania v roztokoch, ktoré sedimentujú v priebehu niekoľkých hodín môžeme týmto spôsobom jednoducho sledovať tak, že porovnáваме rýchlosť sedimentácie po jednotlivých dňoch. Každé stanovenie rýchlosti sedimentácie prebehne tak, že sa roztoky znovu zhomogenizujú pretrepaním skúmaviek.

8.4.3 Viditeľné hľuky

Touto metódou môžeme pozorovať proces zhlukovania tým, že porovnávame fotografie zhomogenizovaných roztokov po jednotlivých dňoch, na ktorých môžu byť rozpoznateľné zhluky a porovnávať ich veľkosť.

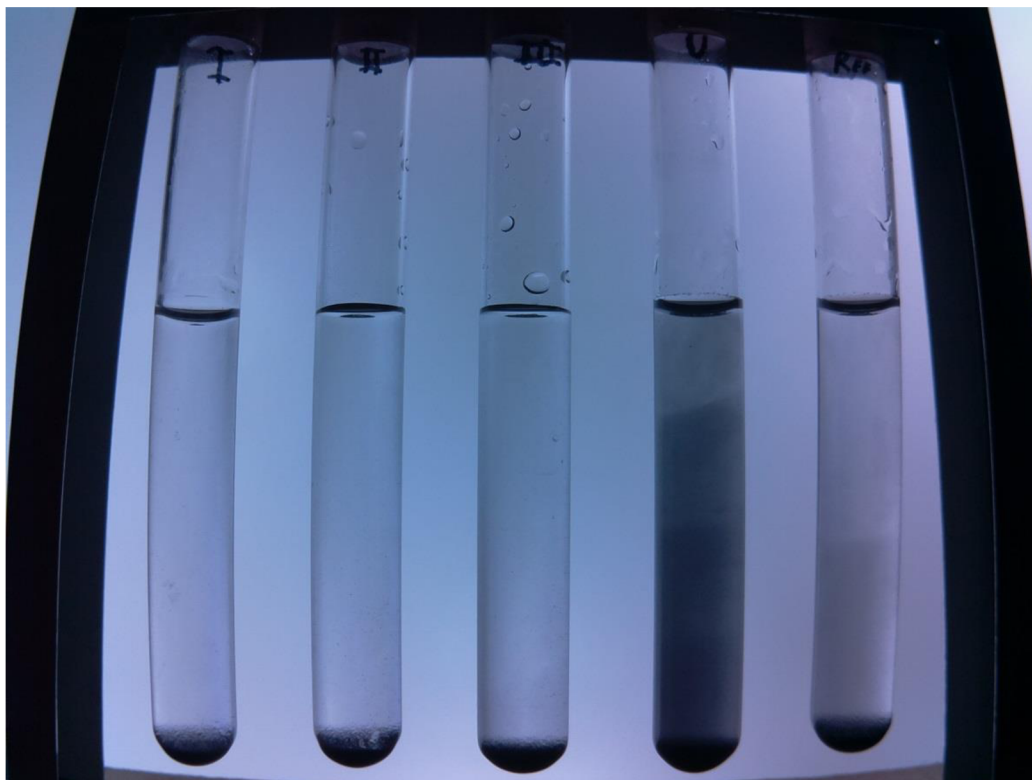


Obrázok 37: Vizuálne porovnanie veľkosti zhlukov

8.4.4 Rozhranie a vrstvy

- Pri pozorovaní roztokov rGO sa ukázal zaujímavý efekt využiteľný pre ďalšiu metódu charakterizácie roztoku a analýzy procesu sedimentácie.

- Pri sedimentácii roztokov sa vyformovalo jedno alebo viacero rozhraní „tmavosti“ roztokov, teda v koncentrácii rozptýlených častíc.



Obrázok 39: Rozhranie koncentrácií rGO pri sedimentácii

- Prítomnosť týchto rozhraní naznačuje prudké skoky v granulometrii prítomných častíc. Takýto efekt sa dá len ťažko odhaliť ostatnými metódami použitými v tejto práci na charakterizáciu roztokov – kvality dispergácie.
- Tento efekt formovania rozhraní bol tiež použitý na stanovenie zrýchľovania sedimentácie – zhlukovania. Odčítaval sa čas, kedy posledné rozhranie dosiahne hĺbky jednej tretiny vodného stĺpca od hladiny v skúmavke.

Tabuľka 5: Čas prechodu rozhrania cez hornú tretinu skúmavky

	deň 0	deň 1	deň 2	deň 3	deň 4	deň 5	deň 6	deň 7	deň 8
P I	17 min	27 min	18 min	30 min	18 min	22 min	19 min		
P II	20 min	28 min	25 min	33 min	20 min	25 min	23 min	16 min	
P III	29 min	32 min	41 min	40 min	27 min	41 min	31 min	27 min	29 min
U	139 min	91 min	92 min	83 min	66 min	76 min	71 min	71 min	66 min
Ref	47 min	40 min	44 min	40 min	26 min	33 min	27 min	22 min	27 min

8.4.5 Odhad rozmerov častíc v roztoku

V praxi existujú metódy na stanovenie granulometrie jemných častíc (pod 0,063 mm) na základe rýchlosti sedimentácie. Takýto postup popisuje aj norma: ČSN EN ISO 17892-4: Geotechnický průzkum a zkoušení - Laboratorní zkoušky zemin - Část 4: Stanovení zrnitosti

V norme sa tento postup nazýva Hustomerný rozbor, táto metóda je tiež známa ako areometrická skúška.

Keďže poznáme časový priebeh sedimentácie a rozmery skúmavky, z fotografie sedimentujúceho roztoku môžeme odhadnúť rýchlosť sedimentácie častíc. Vďaka prítomnosti rozhraní môžeme predpokladať, že v danej oblasti sa nachádzajú častice podobných rozmerov a tie môžeme odhadnúť pomocou princípov, na ktorých je založený hustomerný rozbor.

$$F = F_{\text{gravitačná}} - F_{\text{vztlaková}}$$
$$F = \left(\frac{4}{3} r^3 \cdot \rho_z \cdot g \right) - \left(\frac{4}{3} r^3 \cdot \rho_k \cdot g \right)$$
$$g = 9,80665, \rho_z = 2100(\text{grafit}), \rho_k = 1000$$
$$F = \frac{4}{3} r^3 \cdot g \cdot (\rho_z - \rho_k)$$

Stokesov vzťah pre pohyb gule v kvapaline: $F_0 = 6\pi \cdot \eta \cdot r \cdot v$

$$F_0 = F$$
$$r^3 \cdot k = 6\pi \cdot \eta \cdot r \cdot v$$
$$r^2 = \frac{6\pi \cdot \eta}{k} \cdot v$$
$$r^2 = 1,336747 \cdot 10^{-6} \cdot v$$
$$r^2 = 1,336747 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{36 \text{ mm}}{184 \text{ min}}$$
$$r = \sqrt{1,336747 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{0,036 \text{ m}}{11040 \text{ s}}}$$
$$\underline{d = 2 \cdot 2,088 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cong 4 \mu\text{m}}$$

η - dynamická viskozita(voda 0,00102),

r - je polomer pohybujúcej sa gule

v - rýchlosť pohybu gule (odčítané zo snímky v 184. minúte sedimentácie).

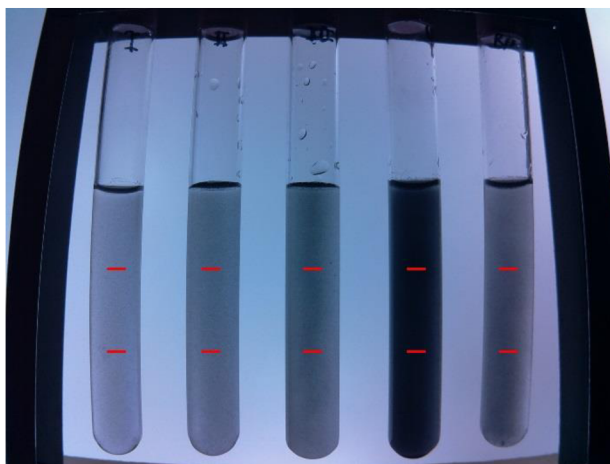
Častice s veľkosťou cca 4 μm sa nachádzajú v roztokoch podľa dát zo SEM.

Keďže použitá aparátúra nebola pôvodne zostavená za účelom takéhoto stanovenia, odčítavanie rýchlosti sedimentácie je značne nepresné. Preto sa táto metóda nepoužila na charakterizáciu všetkých roztokov ale iba na vyššie uvedený demonštračný príklad.

8.4.6 Matematické spracovanie fotografií

Na exaktné popísanie priebehu sedimentácie roztokov bola vyvinutá algoritmická metóda spracovania fotografií zachytávajúcej priebeh sedimentácie. Vizuálna analýza je založená na sledovaní zmien farby. Tento istý princíp je možné aplikovať na exaktnejšiu metódu s využitím počítačového softvéru.

Zmeny farebnosti môžeme vyhodnotiť zo zmien farby jednotlivých pixelov fotografie. Použitá aparátúra umožňuje takúto analýzu, keďže skúmavky s roztokom sa nachádzali stále na tom istom mieste vzhľadom na okraje digitálnej fotografie. Farba pixelov v určitom mieste fotografie reprezentuje koncentráciu roztoku a je zaznamenaná ako číselná hodnota. Matematickým spracovaním farby môžeme číselne reprezentovať proces sedimentácie.

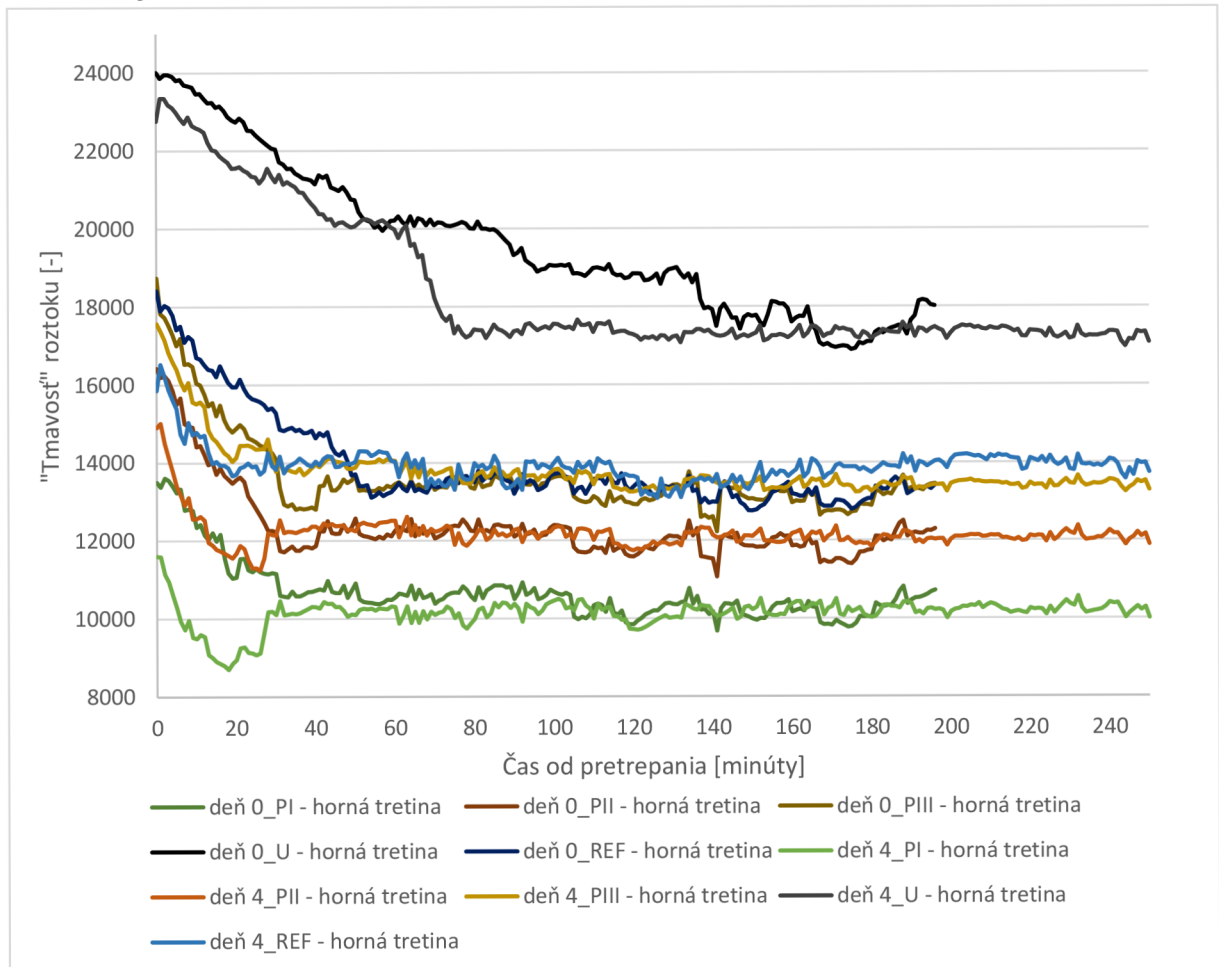


Obrázok 40: Oblasti snímania farby -

- Na tento účel bol autorom vytvorený počítačový program v jazyku Python, ktorý automaticky analyzoval farebnosť pixelov v oblastiach vyznačených červenou farbou na obrázku č. 19. Zdrojový kód tohto programu je uvedený v prílohe na konci tohto dokumentu.
- Keďže nanočastice rGO sú čiernej farby, farba pixelov zaznamenaná v kanáloch RGB bola prevedená na „tmavosť“ = $(255 - (0,25 \cdot R + 0,5 \cdot G + 0,25 \cdot B)) \cdot 100$.

Tmavosť všetkých pixelov v analyzovanej oblasti sa spriemeruje a zaznamená sa ako jedna hodnota od 0 do 25500 pre každú fotografiu v zaznamenanej sekvencii. Vykreslením hodnôt tmavosti v závislosti od času nám umožní exaktne analyzovať priebeh sedimentácie.

Graf 8: Vykreslenie „tmavosti“



8.5 Záver k výsledkom I. etapy

V prvej etape sa práca zaoberala porovnaním účinku rôznych dispergačných metód roztoku nanočastíc rGO. Odladľovali sa tiež vhodné parametre pre ultrazvukovú dispergáciu pomocou hodnôt absorpcie dispergovaných roztokov.

Porovnávané metódy dispergácie boli nasledovné:

- ultrazvuková sonikácia
- hydrokavitácia v kombinácii s plazmovou úpravou pri atmosferickom a zníženom tlaku vzduchu
- referenčná metóda dispergácie (mechanické rozmiešanie vo fľaši)

Účinnosť týchto metód na dispergáciu rGO do vodného roztoku sa porovnávala pomocou UV spektrofotometrie roztokov a elektrónovou mikroskopiou vzoriek vysušených roztokov a optickým / vizuálnym sledovaním sedimentácie roztokov. Podľa všetkých porovnávaných parametrov sa ukázalo ako najvhodnejšia metóda ultrazvuková sonikácia pre výrobu roztokov rGO.

V druhej etape sa z tohto dôvodu použila ultrazvuková sonikácia na výrobu roztokov rGO pre stanovenie vplyvu prídavku rGO na vlastnosti cementových mált. Ako dopĺňajúca metóda dispergácie sa v druhej etape použila aj referenčná dispergácia.

Použitie plazmovej úpravy sa podľa výsledkov tejto práce ukázalo ako nevhodné, avšak zariadenie, na ktorom prebiehala príprava roztokov je novo vyvinuté, dá sa povedať, že stále v podobe prototypu a existuje reálny predpoklad, že v budúcnosti príde k vylepšeniam alebo k modifikácii tohto zariadenia na plazmovú úpravu takým spôsobom, že ho bude možné použiť na účely prípravy roztokov nanočastíc pre použitie v cementových kompozitoch. Navyše z organizačných dôvodov nebolo možné otestovať viaceré kombinácie prípravy roztokov rGO na tomto zariadení.

9 II. etapa - Cementové malty s prídavkom rGO nanočastíc

9.1 Receptúry a označenia skúšobných vzoriek

Na stanovenie účinku prídavku rGO na vlastnosti cementových kompozitov bola, ako základná receptúra mált, použitá normová receptúra na stanovenie pevnosti cementu podľa ČSN EN 196-1.

Tabuľka 6: Základná receptúra mált

Zložky	Označenie	Základné dávkovanie	Použité dávkovanie	Prepočet na m ³ zámesi
Cement	m _c	450 g	900 g	522 kg/m ³
Plnivo	m _p	1350 g	2700 g	1567 kg/m ³
Voda	m _v	225 g	450 g	261 kg/m ³
rGO	m _{rGO}	0,135 g (0,03 % z m _c)	0,27 g	0,157 kg/m ³

V receptúrach s prídavkom rGO sa zámesová voda nahradila roztokom nanočastíc takej koncentrácie, aby nebolo nutné pridávať ďalšiu zámesovú vodu a zároveň bola dodržaná dávka nanočastíc na hmotnosť cementu.

Keďže vodný súčiniteľ v použitých receptúrach bol ($c = w/m_c = 0,5$) hmotnostná koncentrácia vodného roztoku musí byť dvojnásobná oproti hodnote dávky nanočastíc na hmotnosť cementu. Požadované dávkovanie rGO je 0,03 % z hmotnosti cementu a teda zodpovedá 0,06 % z hmotnosti vody.

Roztoky danej koncentrácie boli pripravené dvomi rôznymi metódami zvolenými v 1. etape:

- dispergácia rGO pomocou ultrazvukovej sonikácie (Uz)
- referenčná metóda dispergácie (REF).

Výroba mált a skúšobných telies prebehla ihneď po príprave roztokov a druhý súbor po 7 dňoch od prípravy roztokov, aby sa mohol stanoviť vplyv zhlukovania rGO na vlastnostiach cementových kompozitov.

Pre stanovenie vplyvu prídavku rGO boli ako referenčné vzorky vyrobené malty bez prídavku rGO; a aby sa tieto vzorky nemýlili s REF-dispergáciou, sú označované ako NO-GO.

Pre overenie spolupôsobenia rGO s prímiesami boli použité 2 druhy cementu: CEM I 42,5 R (označovaný ako cem1) a CEM II-A/S 42,5 R (označovaný ako cem2).

Tabuľka 6: označenia skúšobných vzoriek

Metóda dispergácie	Použitý cement	Dni od prípravy roztokov rGO	Pevnosť po dňoch	Číslo telesa v sade
Uz	cem1	d0	7	1
REF	cem2	d7	28	2
NO-GO			60	3
			XF	
Príklad označenia: Uz-cem1_d7_28-2				

9.1.1 Redukcia počtu receptúr a skúšobných sád

Pôvodne sa mal skúšať aj vplyv dávky rGO, čo však bolo vypustené ešte pred začiatkom experimentov, pretože by to neúmerne zväčšilo experimentálny súbor. Taktiež mali byť testované aj iné druhy nanočastíc, tie však neboli dostupné v potrebnej forme (suchý prášok) a v adekvátnom množstve. V zadaní práce boli medzi požadovanými experimentmi uvažované aj dvojdenné pevnosti, tie však boli tiež dodatočne vypustené (z časových dôvodov). Po správnosti mali všetky experimenty prebehnúť s oboma druhmi cementov, ale niektoré skúšky boli realizované len s jedným druhom cementu. Pri určovaní vhodnej metódy dispergácie v prvej etape bola zvolená dispergácia pomocou ultrazvuku, čo je však časovo veľmi náročná metóda – príprava potrebného množstva roztoku pre výrobu jednej sady skúšobných telies o rozmeroch 4x4x16 cm týmto spôsobom trvala približne 25 až 30 minút. Z charakteru sledovaných vlastností (proces degradácie/zhlukovania) navyše bolo nutné pripraviť roztoky v čo najkratšom čase, maximálne v rozmedzí jedného dňa. Redukciou experimentálneho súboru sa výrazne skrátil pobyt v nevhodnom prostredí (pri silnom zdroji ultrazvuku), a tým sa obmedzilo riziko vdýchnutia rGO.

Vzhľadom na súčasnú epidemiologickú situáciu (COVID-19) bolo tiež nutné obmedziť práce v laboratóriu na čo najmenší počet dní. Aj preto sa pristúpilo k redukcii experimentov v rámci 2. etapy.

9.2 Použité skúšobné postupy na stanovenie vlastností cementových mált

Postup miešania mált vychádza z potupu normového postupu na stanovenie pevnosti cementu ČSN EN 196-1. Avšak z hľadiska veľkého počtu zámesí, ktoré bolo nutné pripraviť v jeden deň, použila sa väčšia miešačka aby sa z jednej zámesi vyrobila malta pre dve sady skúšobných telies o rozmeroch 4x4x16 cm.

Postup miešania mált a výroba skúšobných telies:

- Príprava foriem a ošetrenie oddebnovacím prípravkom.
- Navlhčenie miešacej metly a všetkých pomôcok na manipuláciu s maltou.
- Naváženie zámesovej vody a lebo predom pripraveného roztoku rGO priamo do miešacej nádoby s presnosťou $450 \pm 0,5$ g.
- Naváženie cementu do nerezovej misky s presnosťou $900 \pm 0,5$ g.
- Do miešacej nádoby sa bez strát vnesie cement.
- Spustí sa miešanie pomalou rýchlosťou na 30 sekúnd.
- Počas ďalších 30-tich sekúnd miešania sa vsypú 2 balenia normového piesku.
- Nasleduje miešanie vysokou rýchlosťou po dobu 30 sekúnd.
- Na 90 sekúnd sa miešanie vypne a malta sa čo najrýchlejšie zotrie z miešacej metly a stien miešacej nádoby drevenou varechou.
- Miešanie pokračuje ešte 60 sekúnd vysokou rýchlosťou.
- Po ukončení miešania sa malta sa zotrie z miešacej metly a stien miešacej nádoby drevenou varechou.
- V prípade že sa jedná o zámes určenú na výrobu telies na skúšanie 7 dňových a 60 dňových pevností, vykoná sa v tomto poradí: stanovenie konzistencie, stanovenie objemovej hmotnosti a obsahu vzduchu na čerstvých maltách. Po vykonaní týchto skúšok sa malta vráti do miešacej nádoby kde sa ručne premieša a použije na výrobu skúšobných telies.
- Vyrobia sa postupne dve sa skúšobných telies na vibračnom stolíku.
- Naplnené formy sa označia a obalia potravinárskou fóliou.
- Nasledujúci deň sa telesá odformujú a uložia do vody až do doby skúšania.



Obrázok 41: Skúšobné trámčeky po výrobe a vo vodnom uložení.

Skúšky vykonané na čerstvých maltách:

9.2.1 Stanovenie konzistencie

Použitý postup stanovenia konzistencie vychádza sa z normového postupu skúšky podľa ČSN EN 1015-3 s použitím strisacieho stolíka.

- Pred skúškou sa jemne navlhčí doska stolíka, vnútorný povrch kovového kužela, špachtľá na plnenie malty a zhutňovacia pomôcka.
- Kovový kužel sa umiestni do stredu dosky strisacieho stolíka naplní sa maltou zhruba do polovice objemu a 10-timi ľahkými údermi sa zhutní.
- Ďalšia vrstva sa primerane preplní, tak aby po zhutňovaní 10-timi ľahkými údermi nebolo treba zrovnávať povrch malty do úrovne okraja kužela.
- Z dosky stolíka sa utrie prípadná vypadnutá malta alebo prebytočná voda.
- Kovový kužel sa zdvihne kolmo nahor primeranou rýchlosťou.
- Otáčaním kľuky sa učiní 15 nárazov dosky konštantnou rýchlosťou 1 zdvih za sek.
- Zmeria sa priemer koláča malty v dvoch na seba kolmých smeroch na ± 5 mm.

9.2.2 Stanovenie obsahu vzduchu v čerstvej malte

Postup stanovenia obsahu vzduchu vychádza normy ČSN EN 1015-7.

- Nádobu na vzorku sa mierne navlhčí a naplní maltou mierne nad okraj.
- Pomocou vibračného stolíka sa malta zhutní, prípadne sa dolní ďalšia.
- Povrch malty sa zarovná a okraj nádoby utrie od cementu a piesku.
- Na nádobu sa nasadí veko prístroja na meranie obsahu vzduchu.
- Cez ventil sa priestor nad povrchom malty dokonale vyplní vodou.
- Ventily sa uzavrujú a prístroj sa natlakuje.
- Tlak sa privedie k malte a odčíta sa hodnota obsahu vzduchu na $\pm 0,1$ %.

9.2.3 Stanovenie objemovej hmotnosti čerstvej malty

Objemová hmotnosť čerstvej malty (podľa ČSN EN 1015-6) sa stanoví zväžením definovaného objemu malty pripravenej na stanovenie obsahu vzduchu, hmotnosť samotnej nádoby sa odčíta. Objem nádoby je 750 ml. Vypočíta sa tiež teoretická objemová hmotnosť odčítaním objemu vzduchu z objemu malty.

$$D_c = \frac{\text{hmotnosť malty}[\text{kg}]}{0,750 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} \quad [\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$$
$$D_t = \frac{\text{hmotnosť malty}[\text{kg}]}{(0,750 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3) - \left(0,750 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 * \left(\frac{\text{obsah vzduchu} [\%]}{100}\right)\right)} \quad [\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$$

Skúšky vykonané na zatvrdnutých maltách:

9.2.4 Stanovenie pevnosti v ťahu za ohybu a v tlaku

Stanovenie pevností prebieha na skúšobných telesách o rozmeroch 4x4x16 cm a postup vychádza z normovej skúšky na pevnosti cementu podľa ČSN EN 196-1. Na stanovenie pevností pre jednu receptúru sa použije jedna sada po 3 telesá.

- Trámčeky sa vyberú z vodného uloženia a povrchovo osušia.
- Zaznamená sa ich hmotnosť na $\pm 0,01$ g a rozmery s presnosťou $\pm 0,1$ mm.
- Stanový sa maximálna sila pri porušení 3-bodovým zaťažovaním v smere kolmom na smer hutnenia na $\pm 0,01$ kN a hodnota pevnosti v ťahu za ohybu sa vyhodnotí ako aritmetický priemer sady s presnosťou $\pm 0,1$ MPa podľa vzťahu:

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

f_{cf} – pevnosť v ťahu za ohybu [MPa]

F – sila pri porušení [N]

l – vzdialenosť medzi podperami [mm]

b – priečny rozmer trámca v smere hutnenia [mm]

h – priečny rozmer trámca kolmo na smer hutnenia [mm]

- Na zlomkoch sa stanoví maximálna sila pri porušení v tlaku na $\pm 0,01$ kN.
- V prípade že sa jedná o vzorky na 28-dňové pevnosti, jeden zo 6-tich zlomkov sa odloží na stanovenie nasiakavosti.
- Hodnota pevnosti v ťahu za ohybu sa vyhodnotí ako aritmetický priemer sady na 6-stich alebo 5-tich zlomkoch s presnosťou $\pm 0,1$ MPa podľa vzťahu:

$$f_c = \frac{F}{40 \cdot 40} \text{ [MPa]} \left(\text{ak } a, b < 40, \text{ tak: } f_c = \frac{F}{b \cdot 40} \text{ [MPa]} \right)$$

f_c – pevnosť v tlaku [MPa]

F – sila pri porušení [N]

b – priečny rozmer trámca v smere hutnenia [mm]

9.2.5 Stanovenie mrazuvzdornosti (trvanlivosť v prostredí XF3)

Postup stanovenia mrazuvzdornosti mált sa opiera o postup podľa ČSN 73 1322.

- Trámčeky určené na stanovenie odolnosti voči prostrediu XF3 sú pred zmrazovaním 28 dní vo vodnom uložení od ich výroby.
- Zaznamená sa ich hmotnosť na $\pm 0,01$ g a rozmery s presnosťou $\pm 0,1$ mm.
- Vzorky sa vystavia 100 cyklom zmrazovania a rozmrazovania.

- Jeden zmrazovací cyklus trvá 6 hodín a skladá sa z:
 - 2 hodiny postupné znižovanie teploty na $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$
 - 2 hodiny výdrž pri $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$
 - zaplavenie vodou o teplote $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a 2 hodiny rozmrazovanie vo vode
 - odčerpávanie vody
- Po zmrazovaní (100 cyklov = 600 hodín = 25 dní) sa trámčeky opäť zväžia pre stanovenie úbytkov hmotnosti zmrazovaním.
- Stanovia sa pevnosti podľa postupu popísaného vyššie.
- Vyhodnotí sa koeficient mrazuvzdornosti ako:

$$\text{koeficient mrazuvzdornosti: } \frac{f_{cf, XF3}}{f_{cf, 28}} \cdot 100 [\%] \quad \text{a} \quad \frac{f_{c, XF3}}{f_{c, 28}} \cdot 100 [\%]$$

f_{cf} – pevnosť v ťahu za ohybu [MPa]

f_c – pevnosť v tlaku [MPa]

XF3 – zmrazované, 28 – porovnávacie vzorky (28 dňové pevnosti)

9.2.6 Stanovenie nasiakavosti cementovej malty

Nasiakavosť sa stanoví na zlomkoch po skúške pevnosti v ťahu za ohybu.

- Vodou nasýtené zlomky sa zväžia s presnosťou $\pm 0,1\text{ g}$.
- Zlomky sa nechajú sušiť pri $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ do konštantnej hmotnosti.
- Vysušené zlomky sa zväžia s presnosťou $\pm 0,1\text{ g}$.
- Nasiakavosť sa stanoví podľa vzťahu:

$$\text{nasiakavosť} = \frac{m_{sat} - m_{dry}}{m_{dry}} \cdot 100 [\%]$$

m_{sat} – hmotnosť nasýtenej vzorky [g]

m_{dry} – hmotnosť vysušenej vzorky [g]

9.2.7 Stanovenie objemovej hmotnosti zatvrdnutej malty

Objemová hmotnosť zatvrdnutej malty sa stanoví na z rozmerov a hmotnosti skúšobných trámčekov vyrobených na stanovenie pevností, podľa vzťahu:

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

D – objemová hmotnosť [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]

b, h, L – rozmery trámčeka [m]

m – hmotnosť trámčeka [mm]

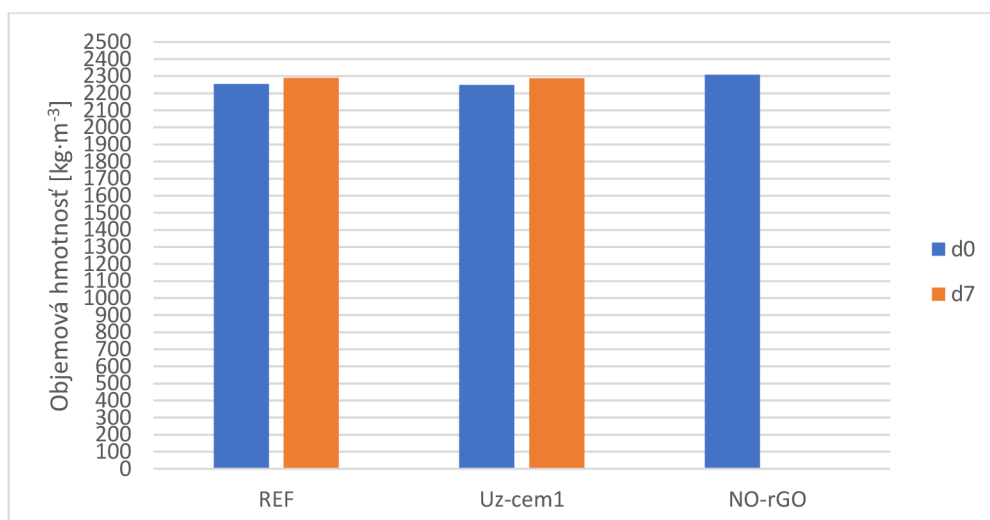
9.3 Výsledky z II. Etapy

9.3.1 Výsledky skúšok na čerstvých maltách

Tabuľka 8: Výsledky skúšok na čerstvých maltách

	Konzistencia: rozliatie [mm]		Objemová hmotnosť [kg·m ⁻³]		Obsah vzduchu [%]		Teoretická objemová hmotnosť bez pórov [kg·m ⁻³]
REF-cem1_d0	150	155	2254	-2,35%	4,7	+ 2,4	2365
Uz-cem1_d0	155	155	2248	-2,63%	4,6	+ 2,3	2356
REF-cem1_d7	145	150	2290	-0,77%	3,0	+ 0,7	2361
Uz-cem1_d7	145	145	2288	-0,87%	2,6	+ 0,3	2349
NO-GO -cem1	150	150	2308		2,3		2363

Graf 9: Objemové hmotnosti čerstvých mált



9.3.2 Výsledky skúšok na zatvrdnutých maltách

Tabuľka 8: Súhrn výsledkov skúšok na zatvrdnutých maltách

	Objemová hmotnosť [kg·m ⁻³]	Pevnosť v ťahu za ohybu [MPa]	Pevnosť v tlaku [MPa]			
Uz-cem1_d0_7	2247	7,27	52,2			
REF-cem1_d0_7	2247	6,91	52,5			
Uz-cem1_d7_7	2276	7,80	53,9			
REF-cem1_d7_7	2257	7,56	52,4			
NO-GO-cem1_7	2281	7,82	55,9	Nasiakavosť		
Uz-cem1_d0_28	2271	7,23	62,2	8,68%		
REF-cem1_d0_28	2264	6,85	62,1	8,44%		
Uz-cem2_d0_28	2290	6,52	62,0	8,99%		
REF-cem2_d0_28	2283	8,93	64,7	8,93%		
Uz-cem1_d7_28	2283	8,93	64,7	8,95%		
REF-cem1_d7_28	2275	8,94	65,4	8,71%		
NO-GO-cem1_28	2298	9,00	63,7	8,91%		
Uz-cem2_d7_28	2273	8,58	60,2	9,39%		
REF-cem2_d7_28	2267	8,31	59,6	9,41%		
NO-GO-cem2_28	2267	8,08	56,4	9,34%		
				Úbytok hmotnosti	Súčiniteľ mrazuvzdornosti (ťah za ohybu)	Súčiniteľ mrazuvzdornosti (tlak)
Uz-cem1_d0_XF	2216	2,08	37,4	-0,06%	28,77%	60,13%
REF-cem1_d0_XF	2253	2,03	38,5	-0,09%	29,59%	61,98%
Uz-cem2_d0_XF	2236	4,02	47,1	1,45%	61,69%	75,95%
REF-cem2_d0_XF	2262	2,75	42,8	0,17%	38,42%	69,51%
Uz-cem1_d7_XF	2252	4,70	55,3	0,21%	52,70%	85,58%
REF-cem1_d7_XF	2272	6,71	63,1	0,30%	75,07%	96,54%
NO-GO-cem1_XF	2269	4,28	52,2	0,05%	47,57%	82,05%
Uz-cem2_d7_XF	2278	2,44	43,2	-0,32%	28,39%	71,86%
REF-cem2_d7_XF	2277	3,94	48,6	0,02%	47,38%	81,64%
NO-GO-cem2_XF	2272	3,05	44,9	-0,01%	37,72%	79,65%
Uz-cem1_d0_60	2233	7,82	62,3			
REF-cem1_d0_60	2251	7,44	64,4			
Uz-cem1_d7_60	2262	8,26	68,3			
REF-cem1_d7_60	2304	8,74	70,3			
NO-GO-cem1_60	2290	8,61	67,7			

Vyhodnotenie vplyvu prídavku 0,03 % nanočastíc rGO z hmotnosti cementu na objemovú hmotnosť, pevnosť v ťahu za ohybu a v tlaku cementových mált:

$$miera\ vplyvu = \left(\frac{Uz\ alebo\ REF}{NO_GO} - 1 \right) \cdot 100\ [%]$$

Vyhodnotenie vplyvu prídavku nanočastíc rGO na nasiakavosť a mrazuvzdornosť:

$$miera\ vplyvu = (Uz\ alebo\ REF) - NO_GO\ [%]$$

Tabuľka 10: Vplyv prídavku rGO na vlastnosti cementových mált

Uz/REF/NO-GO	Objemová hmotnosť [kg·m ⁻³]		Prvnosť v ťahu za ohybu [MPa]		Pevnosť v tlaku [MPa]		Nasiakavosť	
Uz-cem1_d0_7	2247	-1,50%	7,27	-7,09%	52,2	-6,60%		
REF-cem1_d0_7	2247	-1,53%	6,91	-11,64%	52,5	-6,17%		
NO-GO-cem1_7	2281		7,82		55,9			
Uz-cem1_d0_28	2271	-1,20%	7,23	-19,66%	62,2	-2,30%	8,68%	-0,24%
REF-cem1_d0_28	2264	-1,48%	6,85	-23,90%	62,1	-2,37%	8,44%	-0,47%
NO-GO-cem1_28	2298		9,00		63,7		8,91%	
Uz-cem1_d0_60	2233	-2,50%	7,82	-9,13%	62,3	-7,88%		
REF-cem1_d0_60	2251	-1,68%	7,44	-13,53%	64,4	-4,87%		
NO-GO-cem1_60	2290		8,61		67,7			
Uz-cem2_d0_28	2290	1,04%	6,52	-19,29%	62,0	9,99%	8,99%	-0,36%
REF-cem2_d0_28	2283	0,72%	8,93	10,54%	64,7	14,67%	8,93%	-0,42%
NO-GO-cem2_28	2267		8,08		56,4		9,34%	
Uz-cem1_d7_7	2276	-0,23%	7,80	-0,28%	53,9	-3,68%		
REF-cem1_d7_7	2257	-1,07%	7,56	-3,29%	52,4	-6,22%		
NO-GO-cem1_7	2281		7,82		55,9			
Uz-cem1_d7_28	2283	-0,67%	8,93	-0,76%	64,7	1,61%	8,95%	0,03%
REF-cem1_d7_28	2275	-1,01%	8,94	-0,66%	65,4	2,69%	8,71%	-0,20%
NO-GO-cem1_28	2298		9,00		63,7		8,91%	
Uz-cem1_d7_60	2262	-1,20%	8,26	-4,07%	68,3	0,94%		
REF-cem1_d7_60	2304	0,60%	8,74	1,53%	70,3	3,97%		
NO-GO-cem1_60	2290		8,61		67,7			
Uz-cem2_d7_28	2273	0,26%	8,58	6,21%	60,2	6,67%	9,39%	0,05%
REF-cem2_d7_28	2267	0,02%	8,31	2,92%	59,6	5,61%	9,41%	0,07%
NO-GO-cem2_28	2267		8,08		56,4		9,34%	
Priemerný účinok		-0,71%		-5,76%		0,38%		-0,19%

Vysvetlivky (platí pre všetky tabuľky v tejto sekcii):

Uz – dispergácia ultrazvukovou sonikáciou d0 – čerstvý roztok rGO
REF – referenčná metóda dispergácie d7 – roztok rGO 7 dní po dispergácii
NO-GO – malty bez prídavku rGO 7/28/60 – počet dní zrenia
cem1 - CEM I 42,5 R; cem2 - CEM II-A/S 42,5 R XF – po 100 zmrazovacích cykloch

Tabuľka 11: Vplyv prídavku rGO na mrazuvzdornosť cementových mált

Uz/REF/NO-GO	Súčiniteľ mrazuvzdornosti (ťah za ohybu)		Súčiniteľ mrazuvzdornosti (tlak)	
Uz-cem1_d0_XF	28,8%	-18,8%	60,1%	-21,9%
REF-cem1_d0_XF	29,6%	-18,0%	62,0%	-20,1%
NO-GO-cem1_XF	47,6%		82,0%	
Uz-cem2_d0_XF	61,7%	24,0%	76,0%	-3,7%
REF-cem2_d0_XF	38,4%	0,7%	69,5%	-10,1%
NO-GO-cem2_XF	37,7%		79,6%	
Uz-cem1_d7_XF	52,7%	5,1%	85,6%	3,5%
REF-cem1_d7_XF	75,1%	27,5%	96,5%	14,5%
NO-GO-cem1_XF	47,6%		82,0%	
Uz-cem2_d7_XF	28,4%	-9,3%	71,9%	-7,8%
REF-cem2_d7_XF	47,4%	9,7%	81,6%	2,0%
NO-GO-cem2_XF	37,7%		79,6%	
Priemerný účinok		2,61%		-5,45%

Vyhodnotenie vplyvu zhlukovania nanočastíc na objemovú hmotnosť, pevnosť v ťahu za ohybu a v tlaku cementových mált:

$$\text{miera vplyvu} = \left(\frac{d7}{d0} - 1 \right) \cdot 100 [\%]$$

Vyhodnotenie vplyvu zhlukovania nanočastíc na nasiakavosť a mrazuvzdornosť:

$$\text{miera vplyvu} = d7 - d0 [\%]$$

Tabuľka 12: Vplyv zhlukovania nanočastíc rGO na vlastnosti cementových mált

d0/d7	Objemová hmotnosť [kg·m ⁻³]		Prvnosť v ťahu za ohybu [MPa]		Pevnosť v tlaku [MPa]		Nasiakavosť	
Uz-cem1_d0_7	2247	1,30%	7,27	7,33%	52,2	3,12%		
Uz-cem1_d7_7	2276		7,80		53,9			
Uz-cem1_d0_28	2271	0,55%	7,23	23,53%	62,2	3,99%	8,68%	0,27%
Uz-cem1_d7_28	2283		8,93		64,7		8,95%	
Uz-cem1_d0_60	2233	1,33%	7,82	5,56%	62,3	9,57%		
Uz-cem1_d7_60	2262		8,26		68,3			
Uz-cem2_d0_28	2290	-0,78%	6,52	31,60%	62,0	-3,02%	8,99%	0,40%
Uz-cem2_d7_28	2273		8,58		60,2		9,39%	
REF-cem1_d0_7	2247	0,47%	6,91	9,45%	52,5	-0,05%		
REF-cem1_d7_7	2257		7,56		52,4			
REF-cem1_d0_28	2264	0,47%	6,85	30,53%	62,1	5,18%	8,44%	0,27%
REF-cem1_d7_28	2275		8,94		65,4		8,71%	
REF-cem1_d0_60	2251	2,32%	7,44	17,41%	64,4	9,28%		
REF-cem1_d7_60	2304		8,74		70,3			
REF-cem2_d0_28	2283	-0,69%	8,93	-6,90%	64,7	-7,90%	8,93%	0,49%
REF-cem2_d7_28	2267		8,31		59,6		9,41%	
Priemerný účinok		0,62%		14,82%		2,52%		0,36%

Tabuľka 13: Vplyv zhlukovania nanočastíc rGO na mrazuvzdornosť cem. mált

	Súčiniteľ mrazuvzdornosti (ťah za ohybu)		Súčiniteľ mrazuvzdornosti (tlak)	
Uz-cem1_d0_XF	28,8%	23,9%	60,1%	25,4%
Uz-cem1_d7_XF	52,7%		85,6%	
REF-cem1_d0_XF	29,6%	45,5%	62,0%	34,6%
REF-cem1_d7_XF	75,1%		96,5%	
Uz-cem2_d0_XF	61,7%	-33,3%	76,0%	-4,1%
Uz-cem2_d7_XF	28,4%		71,9%	
REF-cem2_d0_XF	38,4%	9,0%	69,5%	12,1%
REF-cem2_d7_XF	47,4%		81,6%	
Priemerný účinok		11,27%		17,01%

Vyhodnotenie vplyvu druhu cementu na objemovú hmotnosť, pevnosť v ťahu za ohybu a v tlaku cementových mált:

$$\text{miera vplyvu} = \left(\frac{\text{cem2}}{\text{cem1}} - 1 \right) \cdot 100 [\%]$$

Vyhodnotenie vplyvu druhu cementu na nasiakavosť a mrazuvzdornosť:

$$\text{miera vplyvu} = \text{cem2} - \text{cem1} [\%]$$

Tabuľka 14: Vplyv druhu cementu na vlastnosti cementových mált s rGO

cem1/cem2	Objemová hmotnosť [kg·m ⁻³]		Prvnosť v ťahu za ohybu [MPa]		Pevnosť v tlaku [MPa]		Nasiakavosť	
Uz-cem1_d0_28	2271	0,87%	7,23	-9,81%	62,2	-0,25%	8,68%	0,31%
Uz-cem2_d0_28	2290		6,52		62,0		8,99%	
Uz-cem1_d7_28	2283	-0,46%	8,93	-3,91%	64,7	-6,98%	8,95%	0,44%
Uz-cem2_d7_28	2273		8,58		60,2		9,39%	
REF-cem1_d0_28	2264	0,82%	6,85	30,40%	62,1	4,07%	8,44%	0,49%
REF-cem2_d0_28	2283		8,93		64,7		8,93%	
REF-cem1_d7_28	2275	1,02%	8,94	0,67%	65,4	-2,62%	8,71%	0,20%
NO-GO-cem1_28	2298		9,00		63,7		8,91%	
NO-GO-cem1_28	2298	-1,37%	9,00	-10,22%	63,7	-11,39%	8,91%	0,43%
NO-GO-cem2_28	2267		8,08		56,4		9,34%	
Priemerný účinok		0,18%		1,42%		-3,43%		0,38%

Tabuľka 15: Vplyv druhu cementu na mrazuvzdornosť cementových mált s rGO

	Súčiniteľ mrazuvzdornosti (ťah za ohybu)		Súčiniteľ mrazuvzdornosti (tlak)	
Uz-cem1_d0_XF	28,8%	32,9%	60,1%	15,8%
Uz-cem2_d0_XF	61,7%		76,0%	
Uz-cem1_d7_XF	52,7%	-24,3%	85,6%	-13,7%
Uz-cem2_d7_XF	28,4%		71,9%	
REF-cem1_d0_XF	29,6%	8,8%	62,0%	7,5%
REF-cem2_d0_XF	38,4%		69,5%	
REF-cem1_d7_XF	75,1%	-27,7%	96,5%	-14,9%
REF-cem2_d7_XF	47,4%		81,6%	
NO-GO-cem1_XF	47,6%	-9,8%	82,0%	-2,4%
NO-GO-cem2_XF	37,7%		79,6%	
Priemerný účinok		11,27%		17,01%

9.4 Diskusia k výsledkom z II. etapy

Táto etapa bola zameraná na stanovenie účinku prídavku nanočastíc rGO na vlastnosti cementových mált. Bolo pritom použité jednotné dávkovanie rGO do cementovej malty v úrovni 0,03 % z hmotnosti cementu. Na dispergáciu boli použité dve rôzne metódy: dispergácia pomocou ultrazvukovej sonikácie a referenčná metóda rozduženia (rozmiešanie nanočastíc vo vode pomocou ručného pretrepania v PET fľaši). Dispergácia nanočastíc vo vode v oboch prípadoch prebiehala v takej koncentrácii, aby sa výsledný roztok mohol použiť namiesto zámesovej vody a nebolo ho nutné ďalej riediť. Pri dispergácii nebola použitá žiadna povrchovo aktívna látka.

Na stanovenie účinku prídavku rGO sa použili malty s normovou receptúrou (podľa ČSN EN 196-1). Stanovovali sa vlastnosti čerstvých aj zatvrdnutých mált a účinok prídavku rGO na ne. Stanovaný bol aj vplyv zhukovania nanočastíc na vlastnosti mált, a to tak, že sa vyrobili malty s roztokom rGO odležaným sedem dní od dispergácie.

Prídavok rGO nemal žiadny účinok na konzistenciu čerstvej malty. Objemové hmotnosti čerstvej malty sa po prídavku čerstvého roztoku rGO znížili približne o 2,5 % a po pridaní odležaného roztoku rGO už iba o 0,8 %. Čerstvé rGO zvýšilo obsah vzduchu o 2,4 % a odležané rGO o 0,3 až 0,7 %.

Vplyv na vlastnosti zatvrdnutých mált sa stanovoval na relatívne veľký počet rôznych kombinácií receptúr, keďže bol stanovovaný vplyv prídavku rGO v podobe roztokov pripravených dvomi rôznymi metódami, ďalej vplyv druhu cementu a vplyvu zhukovania rGO v roztokoch, je celkový počet stanovovaných mier účinku relatívne veľký aj vzhľadom na počet stanovovaných vlastností. Stanovovaná bola Pevnosť v ťahu za ohybu a pevnosť v tlaku po 7, 28 a 60 dňoch, ďalej objemová hmotnosť, nasiakavosť a mrazuvzdornosť. Uvádzanie všetkých hodnôt v tejto časti by bolo neprehľadné. Všetky hodnoty sú uvedené v tabuľkách vyššie v kapitole 9.3.2.

Podľa priemerných hodnôt celkového účinku naprieč všetkými kombináciami receptúr mált a stanovovaných vlastností musíme konštatovať, že prídavok rGO v koncentrácii 0,03 % hmotnosti cementu má negatívny alebo zanedbateľný vplyv na dôležité parametre cementových kompozitov. Naopak, zhukovaním roztoku rGO a použitím takto degradovanej prísady sa dosiahlo lepších vlastností ako s čerstvo dispergovaným roztokom rGO.

10 Záver

Cieľom práce bolo zistiť a posúdiť rôzne technológie úpravy nanočastíc pre použitie v cementových kompozitoch. V teoretickej časti je popísaná problematika reálneho nasadenia nanotechnológií v stavebnom priemysle v podobe cementových kompozitov s vylepšenými vlastnosťami pomocou prídavku nanočastíc. Ďalej sú popisované typy nanočastíc vhodné na tento účel. Jedná sa najmä o rôzne druhy uhlíkových nanočastíc. Teoretická časť sa zaoberá hlavne metódami dispergácie nanočastíc do vodných roztokov. Zvýšená pozornosť je venovaná plazmovým systémom, ktoré sú navyše schopné upravovať chemické vlastnosti povrchov nanočastíc za účelom ich jednoduchšej dispergácie, zvýšenia stability takýchto roztokov a zabránenia spätnej koagulácie nanočastíc.

V praktickej časti sa práca zaoberá porovnaním účinnosti rôznych dispergačných metód z hľadiska kvality dispergácie a dlhodobej stability takto pripravovaných roztokov redukovaného grafénoxidu (rGO) a stanovením vplyvu prídavku nanočastíc do cementových kompozitov v podobe vodných roztokov pripravenými pomocou vhodných dispergačných metód určených v prvej etape praktickej časti.

Prvá etapa bola zameraná na porovnanie metód prípravy vodného roztoku rGO dispergáciou suchých, práškových nanočastíc vo vodnom prostredí a na následný výber vhodnej metódy pre použitie v druhej etape. Účinnosť dispergačných metód na kvalitu výsledného roztoku nanočastíc sa stanovovala pomocou UV spektrofotometrie a elektrónovej mikroskopie. Tieto metódy však neposkytujú dostatočný obraz o vlastnostiach nestabilných roztokov, akým boli nami pripravované roztoky rGO. Preto bola autorom práce vyvinutá doplnková metóda na systematické optické/vizuálne sledovanie sedimentácie. Dôležitým parametrom roztokov je ich dlhodobá stabilita minimálne v jednotkách až desiatkach dní, preto sa sledoval vývoj vlastností roztokov po dobu 8 dní.

V druhej etape sa na výrobu roztokov nanočastíc redukovaného grafénoxidu podľa výsledkov prvej etapy použila najvhodnejšia dispergačná metóda. Stanovoval sa vplyv prídavku nanočastíc na vlastnosti cementových kompozitov použitím roztokov rGO. Podľa výsledkov druhej etapy praktickej časti tejto práce musíme konštatovať, že prídavok 0,03 % rGO nanočastíc z hmotnosti cementu mal zanedbateľný alebo negatívny vplyv na vlastnosti cementových kompozitov. Tento postup výroby roztokov nanočastíc nie je úplne vhodný na zlepšovanie vlastností cementových kompozitov, ale tento postup bol zvolený hlavne kvôli aspektom prvej etapy, kde sa používali dosiaľ neodskúšané dispergačné i meracie metódy.

11 Použitá literatúra

- [1] Frank Collins, John Lambert, Wen Hui Duan. The influences of admixtures on the dispersion, workability, and strength of carbon nanotube – OPC paste mixtures, *Cement and concrete composites*. [online]. Elsevier, 2012/2, Vol. 34, Issue 2, pp. 201-207. [cit. 2021-01-03]. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2011.09.013. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946511001703>
- [2] Anastasia Sobolkina, Viktor Mechtcherine, Vyacheslav Khavrus, Diana Maier, Mandy Mende, Manfred Ritschel, Albrecht Leonhardt. Dispersion of carbon nanotubes and its influence on the mechanical properties of the cement matrix, *Cement and Concrete Composites*. [online]. Elsevier, 2012/11, Vol. 34, Issue 10, pp. 1104-1113. [cit. 2020-12-02]. DOI:10.1016/j.cemconcomp.2012.07.008. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095894651200162X#>
- [3] Oscar Mendoza, Germán Sierra, Jorge I. Tobón. Influence of super plasticizer and Ca(OH)₂ on the stability of functionalized multi-walled carbon nanotubes dispersions for cement composites applications. *Construction and Building Materials* [online]. Elsevier, 2013/10, Vol. 47, pp. 771-778. [cit. 2020-12-16]. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2013.05.100. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061813004984#>
- [4] Shu Jian Chen, Wei Wang, Kwesi Sagoe-Crentsil, Frank Collins, Xiao Ling Zhao, Mainak Majumder, Wen Hui Duan. Distribution of carbon nanotubes in fresh ordinary Portland cement pastes: understanding from two phases perspective. *Royal Society of Chemistry* [online]. RSC Advances 2016/6. pp. 5745-5753. [cit. 2020-12-21]. DOI: 10.1039/c5ra13511g. Dostupné z: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2016/ra/c5ra13511g>
- [5] DELHAËS Pierre. *Graphite and Precursors*, World of Carbon; Gordon and Breach Publishers: Amsterdam, 2001; 297 pp. DOI: 10.1021/ef0101098 ISBN: 90-5699-228-7. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ef0101098>
- [6] Definition of a nanomaterial. European Commission Recommendation (2011/696/EU). *Official Journal of the European Union* [online]. [cit. 2020-12-08]. Dostupné z: https://ec.europa.eu/environment/chemicals/nanotech/faq/definition_en.htm

- [7] Thomas Hielscher. Ultrasonic Production of Nano-Size Dispersions and Emulsions. ENS 2005, Dec 2005, Paris, France. pp.138-143. hal-00166996Thomas Hielscher. [online]. Dostupné z: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00166996/document>
- [8] Samuel Chan, Zun Pan, Jay G. Sanjayan, Chien Ming Wang, Wen Hui Duan. Nanoreinforced cement and concrete composites and new perspective from graphene oxide. Construction and Building Materials. [online]. Elsevier. 2014/12, Vol. 73, pp. 113-124. [cit. 2020-06-01]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.09.040. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061814010563>
- [9] FOLDYNA, Josef, Vladimír FOLDYNA a Michal ZELEŇÁK. Dispersion of Carbon Nanotubes for Application in Cement Composites. Procedia Engineering [online]. 2016, , 94–99 [cit. 2020-07-13]. DOI: 10.1016/j.proeng.2016.06.643. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1877705816311511>
- [10] ČECHOVÁ, L. Generace kovových nanočástic v nízkoteplotním plazmatu v kapalině. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2020. 52 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D
- [11] TUBALL: Revolutionary Carbon Nanotubes for the Tyre Industry. In: OCSIAL [online]. [cit. 2021-1-2]. Dostupné z: <https://ocsial.com/news/-tuball-revolutionary-carbon-nanotubes-for-the-tyre-industry-/>
- [12] Deuk Yeon Lee, Jae Hong Choi, Jung Chul Shin, Man Ki Jung, Seok Kyun Song, Jung Ki Suh, Chang Young Lee. Plasma functionalization of powdery nanomaterials using porous filter electrode and sample circulation. Applied Surface Science, Volume 443, 2018, Pages 628-634, ISSN 0169-4332, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.194>. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016943321830549X>
- [13] Marta Garzia Trulli, Eloisa Sardella, Fabio Palumbo, Gerardo Palazzo, Lorena Carla Giannossa, Annarosa Mangone, Roberto Comparelli, Simone Musso, Pietro Favia. Towards highly stable aqueous dispersions of multi-walled carbon nanotubes: the effect of oxygen plasma functionalization. Journal of Colloid and Interface Science, Volume 491, 2017, Pages 255-264, ISSN 0021-9797, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.12.039>. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979716310396>

- [14] Martišovits, V.: Základy fyziky plazmatu. Bratislava, Univerzita Komenského v Bratislave, 2006, ISBN 80-223-1983-X.
- [15] Kozáková, Z.: Electric Discharges in Water Solutions . Habilitační práce, Fakulta chemická VUT v Brně, 2011.
- [16] Buzea, Cristina; Pacheco, Ivan I.; Robbie, Kevin (December 2007). "Nanomaterials and nanoparticles: sources and toxicity". *Biointerphases*. 2 (4): MR17–71. [online]. arXiv:0801.3280. DOI: 10.1116/1.2815690. PMID 20419892. S2CID 35457219. Dostupné z: <https://arxiv.org/abs/0801.3280>
- [17] Cassano, Domenico; Pocoví-Martínez, Salvador; Voliani, Valerio (2018-01-17). "Ultrasmall-in-Nano Approach: Enabling the Translation of Metal Nanomaterials to Clinics". *Bioconjugate Chemistry*. 29 (1): 4–16. [online]. doi:10.1021/acs.bioconjchem.7b00664. ISSN 1043-1802. PMID 29186662. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021%2Facs.bioconjchem.7b00664>
- [18] Nel, Andre; Xia, Tian; Mädler, Lutz; Li, Ning (February 2006). "Toxic potential of materials at the nanolevel". *Science*. 311 (5761): 622–7. [online]. doi:10.1126/science.1114397. PMID 16456071. S2CID 6900874. Dostupné z: <https://sci-hub.do/10.1126/science.1114397>
- [19] SOBOLEV, Konstantin, Ismael FLORES, Roman HERMOSILLO a Leticia M. TORRES-MARTÍNEZ. Nanomaterials and nanotechnology for high performance cement composites [online]. [cit. 2020-12-12]. DOI: doi 10.1.1.452.2354. Dostupné z: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.452.2354&rep=rep1&type=pdf>
- [20] YAN, Qi-Long, Michael GOZIN, Feng-Qi ZHAO, Adva COHEN a Si-Ping PANG. Highly energetic compositions based on functionalized carbon nanomaterials. *Nanoscale* [online]. 2016, 8(9), 4799-4851 [cit.2020-12-15]. DOI: 10.1039/C5NR07855E. ISSN 2040-3364. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5NR07855E>
- [21] AQELA, A., K. M. M. ABOU EL-NOURB, Reda A. A. AMMARC a A. AL-WARTHANC. Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation. *Arabian Journal of Chemistry*. 2012, 2012(1), 1-23.

- [22] KAHIDAN, Ali a Mohammadreza SHIRMOHAMMADIAN. Properties of Carbon Nanotube (CNT) Reinforced Cement. *International Journal of Engineering Research*, 497-503, [online]. [cit. 2020-11-16]. DOI: 10.17950/ijer/v5s6/616. ISSN 2319-6890. Dostupné z: <http://ijer.in/publication/v5/113.pdf>
- [23] GILLANI, Syed Shujat-ul-Hussan, Anwar KHITAB, Sajjad AHMAD, Rao Arsalan KHUSHNOOD, Giuseppe Andrea FERRO, Syed Minhaj SALEEM KAZMI, Liaqat Ali QURESHI a Luciana RESTUCCIA. Improving the mechanical performance of cement composites by carbon nanotubes addition. *Procedia Structural Integrity* [online]. 2017, 3, 11-17 [cit. 2020-11-16]. DOI: 10.1016/j.prostr.2017.04.003. ISSN 24523216. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2452321617300045>
- [24] SEDAGHATDOOST, Arash a Kiachehr BEHFARNIA. Mechanical properties of Portland cement mortar containing multi-walled carbon nanotubes at elevated temperatures. *Construction and Building Materials* [online]. 2018, 176, 482-489 [cit. 2020-11-16]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.05.095. ISSN 09500618. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061818311632>
- [25] ABDOLHOSSEINZADEH, Sina, Hamed ASGHARZADEH a Hyoung SEOP KIM. Fast and fully-scalable synthesis of reduced graphene oxide. *Scientific Reports* [online]. 2015, 5(1) [cit. 2020-12-20]. DOI: 10.1038/srep10160. ISSN 2045-2322. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/srep10160>
- [26] Způsob přípravy grafenoidů a grafenoid připravený tímto způsobem, Patentový spis, číslo: 307072, ÚPV, Česká Republika, udelené 15.11.2017 Dostupné z: <https://www.muni.cz/vyzkum/publikace/1402109>
- [27] Materiály a informácie poskytnuté RNDr. Richardom Ševčíkom, Ph.D.
- [28] Výrobkový list: Portlandský cement CEM I 42,5 R Považská cementáreň, a.s. [online]. [cit. 2020-1-7] Dostupné z: <http://www.pcla.sk/sk/produkt/cem-i-42-5-r>
- [29] Výrobkový list: Portlandský cement CEM II/A-S 42,5 R Považská cementáreň a.s. [online]. [cit. 2020-1-7] Dostupné z: <http://www.pcla.sk/sk/produkt/cem-ii-a-s-42-5-r>

- [30] Vybrané ukazovatele kvality vody, Bojnice, Stredoslovenská vodárenská prevádzková spoločnosť, a. s. [online]. [cit. 2020-1-7] Dostupné z: <http://www.stvps.sk/materials/files/zakaznikom/Vybrané%20ukazovatele%20kvality%20vody%202016.pdf>
- [31] Chemický rozbor vody-Brno, Brněnské vodárny a kanalizace, a.s. [online]. [cit. 2021-1-7] Dostupné z: <https://euroclean.cz/tvrdost-vody/tvrdost-vody-brno/>
- [32] Bandelin SONOPLUS Ultrasonic Homogenizers 3xxx, Instruction for Use [online]. [cit. 2021-1-7] Dostupné z: https://bandelin.com/Bedienungsanleitung/HD/HD3xxx_GB_BANDELIN.pdf
- [33] SONOPULS Ultraschall-Homogenisatoren. Bandelin [online]. [cit. 2020-10-26]. Dostupné z: <https://bandelin.com/produkte/sonopuls-ultraschall-homogenisatoren/>
- [34] Nádoby pro přímé působení ultrazvuku Bandelin Sonopuls. In: Verkon [online]. [cit. 2020-10-26]. Dostupné z: <https://www.verkon.cz/nadoby-pro-prime-pusobeni-ultrazvuku-bandelin-sonopuls>
- [35] Zařízení pro čištění kapalin a způsob čištění kapalin s využitím tohoto zařízení, Patentový spis, číslo: 308532, ÚPV, Česká Republika, udelené 16.9.2020 Dostupné z: <https://www.muni.cz/vyzkum/publikace/1687753>
- [36] Ammar Sadik Dahlan. Impact of nanotechnology on high performance cement and concrete. Journal of Molecular Structure, Volume 1223, 2021, 128896, ISSN 0022-2860, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128896>. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022286020312217>
- [37] Ali Nazari, Shadi Riahi. The effects of Cr₂O₃ nanoparticles on strength assessments and water permeability of concrete in different curing media. Materials Science and Engineering: A, Volume 528, Issue 3, 2011, Pages 1173-1182, ISSN 0921-5093, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.09.099>. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509310011457>

- [38] Ali Nazari, Shadi Riahi. Improvement compressive strength of concrete in different curing media by Al₂O₃ nanoparticles, *Materials Science and Engineering: A*, Volume 528, Issue 3, 2011, Pages 1183-1191, ISSN 0921-5093, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.09.098>. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509310011445>
- [39] T.R. Praveenkumar, M.M. Vijayalakshmi, M.S. Meddah. Strengths and durability performances of blended cement concrete with TiO₂ nanoparticles and rice husk ash, *Construction and Building Materials*, Volume 217, 2019, Pages 343-351, ISSN 0950-0618, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.05.045>. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061819312048>
- [40] LV, Shenghua, Yujuan MA, Chaochao QIU, Ting SUN, Jingjing LIU a Qingfang ZHOU. Effect of graphene oxide nanosheets of microstructure and mechanical properties of cement composites. *Construction and Building Materials* [online]. 2013, 49, 121-127 [cit. 2020-10-11]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2013.08.022. ISSN 09500618. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061813007526>
- [41] LU, Zeyu, Dongshuai HOU, Lingshi MENG, Guoxing SUN, Cong LU a Zongjin LI. Mechanism of cement paste reinforced by graphene oxide/carbon nanotubes composites with enhanced mechanical properties. *RSC Advances* [online]. 2015, 5(122), 100598-100605 [cit. 2020-10-11]. DOI: 10.1039/C5RA18602A. ISSN 2046-2069. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5RA18602A>
- [42] QURESHI, Tanvir S., Daman K. PANESAR, Boopathi SIDHUREDDY, Aicheng CHEN a Peter C. WOOD. Nano-cement composite with graphene oxide produced from epigenetic graphite deposit. *Composites Part B: Engineering* [online]. 2019, 87 159, 248-258 [cit. 2020-10-11]. DOI: 10.1016/j.compositesb.2018.09.095. ISSN 13598368. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359836818326751>
- [43] Zeng-shun Chen, Xiao Zhou, Xu Wang, Peng Guo, Mechanical behavior of multilayer GO carbon-fiber cement composites, *Construction and Building Materials*, Volume 159, 2018, Pages 205-212, ISSN 0950-0618, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.10.094>. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061817321487>)

- [44] Ayman I. Madbouly, M.M. Mokhtar, M.S. Morsy, Evaluating the performance of rGO/cement composites for SHM applications, *Construction and Building Materials*, Volume 250, 2020, 118841, ISSN 0950-0618, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118841>. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061820308461>
- [45] S. Prabavathy, K. Jeyasubramanian, S. Prasanth, G.S. Hikku, R.B.J. Robert, Enhancement in behavioral properties of cement mortar cubes admixed with reduced graphene oxide, *Journal of Building Engineering* (2019), DOI: 10.1016/j.job.2019.101082. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.job.2019.101082>.
- [46] Spectrophotometry In: Wikipedia [online]. [cit. 2020-3-12]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Spectrophotometry>
- [47] LAMBDA 1050 UV/Vis Spectrophotometer. [online]. In: PerkinElmer [cit. 2020-3-12]. Dostupné z: <http://www.perkinelmer.com/product/lambda-1050-uv-vis-nir-spectrophotometer-l1050>
- [48] DUFKA, Ámos a Jan NOVÁK. Skriptá: Laboratorní experimentální metody. Brno, 2007.

12 Prílohy

Počítačový program použitý pri vypracovávaní praktickej časti diplomovej práce, vytvorený autorom v programovacom jazyku Python.

```
#!/usr/bin/env python
# -*- coding: utf-8 -*-

# Library import
import pygame # graphic engine
import os # standard library module

pygame.init()

# Directory and file-names preparation
Current_dir = str(os.path.basename((os.getcwd())))
DirList = os.listdir('.')
PicList = []
for i in DirList:
    if ".jpg" in i:
        PicList.append(i)
Num_of_pics = len(PicList)
Current_pic: int = 0
print(Current_dir, DirList, PicList, Num_of_pics, Current_pic, sep='\n')

# Define some colors
WHITE = (255, 255, 255)
RED = (255, 0, 0)

# Opening and setting the window size
SIZE_X = 2592
SIZE_Y = 1944
size = (SIZE_X, SIZE_Y)
print(size)
screen = pygame.display.set_mode(size)
screen.fill(WHITE)

# Setting the window title
pygame.display.set_caption("Working in: " + Current_dir)

# Loop flags to control main loop
done = False
stop = False

# Used to manage screen update rate
clock = pygame.time.Clock()
```

```

# Function definitions
def Pic_loader(c_pic):
    pic_name = 'pic_' + '{:0>5}'.format(c_pic) + '.jpg'
    if pic_name not in PicList:
        pic_name = 'pic_' + '{:0>5}'.format(c_pic - 1) + '.jpg'
        pic = pygame.image.load(pic_name)
        global stop
        stop = True
        return pic
    else:
        global Current_pic
        Current_pic = c_pic + 1
        pic = pygame.image.load(pic_name)
        print(Current_pic)
        return pic

def FPS():
    fps = int(clock.get_fps())
    fx = str(fps) + " fps"
    font = pygame.font.SysFont('Calibri', 18, True, False)
    text = font.render(fx, True, WHITE)
    screen.blit(text, [10, 5])

    pic_number = str(Current_pic) + '/' + str(Num_of_pics)
    text = font.render(pic_number, True, WHITE)
    screen.blit(text, [10, 20])

    estimated_time = str(fps * (Num_of_pics - Current_pic)) + " sec to finish"
    text = font.render(estimated_time, True, WHITE)
    screen.blit(text, [10, 35])

def get_color(x, y):
    # Get rgba color of pixel at (x, y) of blited picture
    # compute luminosity of pixel as weighted average of rgb channels (bayer filter)
    # convert luminosity to "blackness"

    color = pygame.Surface.get_at(screen, (x, y))
    bayerluminosity = (0.25 * color[0]) + (0.5 * color[1]) + (0.25 * color[2])
    blackness = 255 - bayerluminosity
    return blackness

def Collect_pixels():
    # Collecting zones:
    # upper 1/3 (80x10): x0 = [430; 830; 1260; 1700; 2090] y0 = 1100
    # lower 1/3 (80x10): x0 = [430; 830; 1260; 1700; 2090] y0 = 1450
    # block: between upper 1/3 and lower 1/3

```

```

tubes = [430, 830, 1260, 1700, 2090]
up = [[], [], [], [], []]
low = [[], [], [], [], []]
block = [[], [], [], [], []]

for i in range(5):
    for x in range(80):
        xc = x + tubes[i]
        for y in range(10):
            yc = y + 1100
            up[i].append(float(get_color(xc, yc)))

for i in range(5):
    for x in range(80):
        xc = x + tubes[i]
        for y in range(10):
            yc = y + 1450
            low[i].append(float(get_color(xc, yc)))

for i in range(5):
    for x in range(80):
        xc = x + tubes[i]
        for y in range(360):
            yc = y + 1100
            block[i].append(float(get_color(xc, yc)))

result_list = [up, low, block]
return result_list

def Blackness_computer(r):
    log = []
    for i in r:
        for j in i:
            l = len(j)
            x = 0
            for k in j:
                x = x + k
            a = int((round((x / l), 2)) * 100) # Arithmetic average + round to 2 decimals
            log.append(a)
    return log

def Finish():
    fin = "Work done, seeyou next_time ;)"
    font = pygame.font.SysFont('Calibri', 30, True, False)
    text = font.render(fin, True, RED)
    screen.blit(text, [100, 200])

# ----- Main Program Loop -----
while not done:
    . # --- Main event loop

```

```

. # I owe you one beer
. for event in pygame.event.get(): # User did something
.     # claim it here: jakub.zavacky24(a)gmail.com
.     if event.type == pygame.QUIT: # If user clicked close
.         done = True # Flag that we are done so we exit this loop
.         print("User asked to quit.")

. # --- Main algorithm sequence
. screen.fill(WHITE)
. picture = Pic_loader(Current_pic)
. if not stop:
.     screen.blit(picture, [0, 0])
.     values = Collect_pixels()
.     FPS()
.     result = Blackness_computer(values)

.     filename = '{}'.format(Current_dir) + '.txt'
.     with open(filename, mode='a', encoding='utf-8') as f:
.         for i in result:
.             print('{}'.format(i), end=';', file=f)
.             print(", file=f)

. else:
.     Finish()

. # --- Update the screen
. pygame.display.flip()

. # --- Limit to 60 frames per second
. clock.tick(60)

pygame.quit()

```