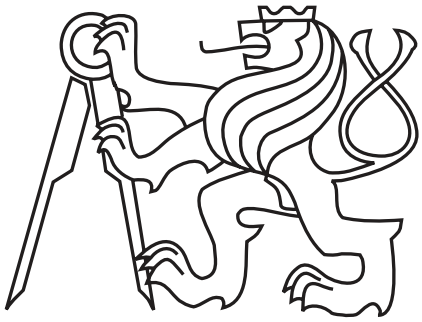
České vysoké učení technické v Praze

Fakulta stavební

Katedra betonových a zděných konstrukcí



Mikromechanické vlastnosti cementových kompozitů

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Vypracoval: Bc. Jiří Němeček

Vedoucí práce: doc. Ing. Petr Štemberk, Ph.D.

Konzultant: doc. Ing. Jiří Němeček, Ph.D.

Rok: Praha, 2017

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
Fakulta stavební
Thákurova 7, 166 29 Praha 6

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: Němeček Jméno: Jiří Osobní číslo: 396532

Zadávající katedra: K133

Studijní program: Stavební inženýrství

Studijní obor: Konstrukce pozemních staveb

II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce: Mikromechanické vlastnosti cementových kompozitů

Název diplomové práce anglicky: Mircomechanical Properites of the Cementitious Composites

Pokyny pro vypracování:

Formulace několika variant cementových kompozitů na bázi cementu, popílku a strusky. Provedení studie mikrostruktury pomocí optické mikroskopie, porozimetrie, granulometrie a další fyzikálně-chemická chrakterizace. Formulace základních principů nanoindentace, studie k vyhodnocení mikromechanických parametrů. Stanovení miromechanické odezvy kompozitů pomocí nanoindentace, statistické zhodnocení, řešení kontaktní úlohy nanoindentace.

Seznam doporučené literatury:

Fischer-Cripps, Anthony C., Nanoindentation, Mechanical Engineering Series, Springer, 2nd ed. 2004, XXII

W.C. Oliver and G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, Journal of Materials Research, Volume 7 / Issue 06 / 1992, pp 1564-1583

Jiří Němeček, Vlastimil Králík, Jaroslav Vondřejc, Micromechanical analysis of heterogeneous structural materials, Cement & Concrete Composites 36 (2013) 85–92

Jméno vedoucího diplomové práce: doc. Ing. Petr Štemberk, Ph.D.

Datum zadání diplomové práce: 3. 10 .2016 Termín odevzdání diplomové práce: 8. 1. 2017

Údaj uveďte v souladu s datem v časovém plánu příslušného ak. roku

Podpis vedoucího práce Podpis vedoucího katedry

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Beru na vědomí, že jsem povinen vypracovat diplomovou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je nutné uvést v diplomové práci a při citování postupovat v souladu s metodickou příručkou ČVUT „Jak psát vysokoškolské závěrečné práce" a metodickým pokynem ČVUT „O dodržování etických principů při přípravě vysokoškolských závěrečných prací".

10. 10. 2016

Datum převzetí zadání Podpis studenta(ky)

SPECIFIKACE ZADÁNÍ

Jméno diplomanta: Bc. Jiří Němeček

Název diplomové práce: Mikromechanické vlastnosti cementových kompozitů

Základní část: Rozbor a charakterizace mikrostruktury podíl: 50 %

Formulace úkolů: Formulace několika variant cementových kompozitů na bázi cementu, popílku a strusky. Provedení studie mikrostruktury pomocí optické mikroskopie, porozimetrie, granulometrie a další fyzikálně-chemická chrakterizace.

Podpis vedoucího DP:..... Datum: 10. 10. 2016

Případné další části diplomové práce (části a jejich podíl určí vedoucí DP):

2. Část: Nanoindentace podíl: 50 %

Konzultant (jméno, katedra): doc. Ing. J.Němeček, Ph.D., K132

Formulace úkolů: Formulace základních principů nanoindentace, studie k vyhodnocení mikromechanických parametrů. Stanovení miromechanické odezvy kompozitů pomocí nanoindentace, statistické zhodnocení, řešení kontaktní úlohy nanoindentace.

Podpis konzultanta:..... Datum: 3. 10. 2016

3. Část: podíl: %

Konzultant (jméno, katedra):

Formulace úkolů:

Podpis konzultanta:..... Datum: .....

4. Část: podíl: %

Konzultant (jméno, katedra):

Formulace úkolů:

Podpis konzultanta:..... Datum: .....

Poznámka: Zadání včetně vyplněných specifikací je nedílnou součástí diplomové práce a musí být přiloženo k odevzdané práci (vyplněné specifikace není nutné odevzdat na studijní oddělení spolu s 1.stranou zadání již ve 2.týdnu semestru)

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou diplomovou práci vypracoval samostatně a použil jsem pouze podklady (literaturu, projekty, SW atd.) uvedené v přiloženém seznamu.

V Praze dne 8. 1. 2017

.....

Bc. Jiří Němeček

Poděkování

Chtěl bych poděkovat pánům docentům Jiřímu Němečkovi a Petru Štemberkovi za jejich rady, trpělivost a vedení při vzniku této práce. Poděkovaní patří také mým rodičům, kteří mě bezvýhradně podporovali po celou dobu studia, mému bratrovi za jeho ochotu kdykoliv pomoci a mému dědovi Ing. Jiřímu Němečkovi za doporučení stavařského oboru a za pomoc se vším, co jsem kdy potřeboval.

Mé díky patří také Ing. Vojtovi Zachardovi a Ing. Jiřímu Rymešovi za čas strávený v laboratoři a pomoc s tvorbou numerického modelu. Dále bych rád poděkoval Mgr. Veronice Koudelkové za poskytnutí SEM snímků, doktoru Martinu Keppertovi za poskytnuté výsledky MIP a Prof. Mileně Pavlíkové za granulometrii.

Poděkování za finanční podporu patří Grantové agentuře Českého vysokého učení technického v Praze (SGS16/135/OHK1/2T/11) a Grantové agentuře České republiky (projekt 17-05360S).

Abstrakt

Tato diplomová práce pojednává o studiu mikrostruktury sedmi cementových past na bázi portlandského cementu a příměsí popílku a strusky. Mikrostruktura vzorků byla popsána pomocí elektronové a optické mikroskopie. Pro charakterizaci pórovitosti byla použita rtuťová porozimetrie a stanovená otevřená porozita. Dále byla použita technologie nanoindentace za účelem charakterizace hlavních produktů hydratace. Na každém vzorku bylo provedeno několik stovek vpichů. K rozlišení hlavních fází na mikroúrovni byla použita statistická dekonvoluce. Byly zjištěny a popsány rozdíly mechanické odezvy mezi čistě cementovými vzorky, cementy s příměsí popílku a strusky a také byly porovnány popílkové cementy s portlandským cementem.

Klíčová slova

Nanoindentace, cementová pasta, popílek, struska, statistická dekonvoluce, mikrostruktura

Abstract

This Diploma thesis deals with the study of microstructure of seven cement composites based on Portland cement, fly-ash and slag. The microstructure was described by electron and optical microscopy. The porosity was measured by mercury intrusion porosimetry and open porosity. Nanoindentation was employed for the characterization of their main hydration products. On each sample a few hundreds of indents were performed. Statistical deconvolution was used to distinguish between the main material phases at microscale. Differences in mechanical response was found and described on pure cement pastes, cements with fly-ash and slag. Portland cement and cements mixed with fly-ash were also compared.

Keywords

Nanoindentation, cement paste, fly-ash, slag, statistical deconvolution, microstructure

Obsah

Abstrakt **6**

Seznam obrázků **9**

Seznam tabulek **11**

Seznam symbolů **12**

1 Úvod **13**

2 Motivace a cíl práce **14**

3 Nanoindentace **15**

3.1 State-of-the-art 15

3.2 Realizace a přístrojová technika 15

3.3 Tvary a materiál hrotů 20

3.4 Teorie nanoindentace 22

3.5 Časově závislé parametry materiálu 25

3.6 Další neelastické parametry 26

3.6.1 Visko-elastické konstanty 27

3.6.2 Lomová houževnatost 27

4 Statistická dekonvoluce **28**

5 Fázové složení cementu a příměsí na mikroúrovni **31**

5.1 Portlandský cement 31

5.1.1 Výroba cementu 31

5.1.2 Mikrostruktura cementové pasty 32

5.2 Příměsi 34

5.2.1 Struska 34

5.2.2 Popílek 36

6 Příprava a leštění vzorků **37**

6.1 Postup přípravy 37

6.2 Drsnost povrchu vzorků 41

7 Testované materiály **42**

7.1 Výroba vzorků 42

7.2 Drsnost povrchu vzorků 44

8 Charakterizace materiálů **46**

9 Studie mikrostruktury **48**

9.1 Elektronová mikroskopie 48

9.2 Optická mikroskopie 50

9.3 Otevřená porozita 52

9.4 Rtuťová porozimetrie 53

9.5 Objemová hmotnost 54

10 Mikromechanické vlastnosti zjištěné pomocí nanoindentace **55**

10.1 Popis měření 55

10.2 Modul pružnosti 56

10.3 Tvrdost 59

10.4 Indentační parametr - *CIT* 59

10.5 Funkce dotvarování 60

10.6 Diskuze 62

11 Modelování indentačního procesu **66**

12 Závěr **68**

Literatura **69**

Seznam obrázků

3.1 Schéma MTS nano indentoru 16
3.2 Přístroj Hysitron TriboLab TI-700 17
3.3 Schéma řezem 2D Transduceru 18
3.4 Schéma tří-deskového kapacitního Transduceru během zatěžování . . 19
3.5 Hroty Berkovič, Vickers, Cube-corner, Kónický, Sférický 21
3.6 Ukázka typické indentační křivky ukazující důležité měřené parametry 22
3.7 Řez vzorku během indentace 23
3.8 Indentační dotvarování mezi časi t_1 a t_2 25
3.9 a) Skoková funkce zatížení, b) Použité schéma zatěžování 26
3.10 Ukázka funkce dotvarování 26
3.11 Sinusové zatížení a vyvozené napětí a) v elastickém materiálu b) ve viskoelastikém materiálu 27

4.1 a) Histogram o šířce intervalu b b) Schéma rozmístění vpichů 28
4.2 Rozdělení experimentálních dat do M intervalů a vytvoření PDF funkcí 30

5.1 SEM fotografie portlandského cementu s popisem jednotlivých fází . . 33
5.2 SEM fotografie cementu se struskou a popisem jednotlivých fází . . . 35
5.3 SEM fotografie cementu s popílkem a popisem jednotlivých fází . . . 36

6.1 Metalografická rozbrušovací pila Brillant 210 37
6.2 SiC papír #2000 38
6.3 Leštička Struers LaboPol-5 39
6.4 Ultrazvuková čistička těsně před zahájením čištění vzorku 40
6.5 Leštění vzorku pomocí DP spreje 40

7.1 Vzorky cementové pasty 43
7.2 Příprava mletí cementu 44
7.3 Scan vzorku C5 a) před indentací b) po indentaci 45
7.4 3D model povrchu vzorku s nízkým RMS rozměrech 10 μm x 10 μm . 45

8.1 Zjednodušené schéma laserové difrakce 46
8.2 Rozptyl světla na a) malé částici b) velké částici 47
8.3 Velikost částic a) Kumulativní křivky b) Distribuční křivky 47

9.1 SEM 8 bitový snímek a histogram s intenzitou pixelu odstínu šedi . . 48
9.2 SEM snímky s vyznačením a) C-S-H - červený b) zbytkový slínek - zelený, póry - modré 49
9.3 SEM snímky s červeně vyznačeným a) CAH b) Portlandit 49
9.4 Optický snímek vzorku a) C0 b) C1 51
9.5 Optický snímek vzorku a) C3 b) C4 51
9.6 Optický snímek vzorku a) C5 b) C6 51
9.7 Objem pórů a) Kumulativní křivky b) Distribuční křivky 53

10.1 Předepsaný zatěžovací diagram 55
10.2 Ukázka indentačních křivek pro jednotlivé fáze vzorek a) C1 b) C5 . . 56
10.3 Histogram experimentální a teoretické hustoty pravděpodobnosti a) vzorek C0 b) vzorek C1 56
10.4 Histogram experimentální a teoretické hustoty pravděpodobnosti a) vzorek C3 b) vzorek C4 57
10.5 Histogram experimentální a teoretické hustoty pravděpodobnosti a) vzorek C5 b) vzorek C6 57
10.6 Funkce dotvarování a) vzorek C0 ze 175 křivek b) vzorek C1 - 65 . . . 61
10.7 Funkce dotvarování a) vzorek C3 ze 75 křivek b) vzorek C4 z 29 křivek 61
10.8 Funkce dotvarování a) vzorek C5 ze 101 křivek b) vzorek C6 - 20 . . . 61
10.9 Histogram experimentální hustoty pravděpodobnosti: C0, C1 a C2 . . 62
10.10Histogram experimentální hustoty pravděpodobnosti: C3, C5 a C1 . . 64
10.11Histogram experimentální hustoty pravděpodobnosti: C4 a C6 65

11.1 MKP model hrotu a vzorku 66
11.2 Indentační křivky experimentální a modelované pro a) $E_1 = 30.6$ GPa b) $E_2 = 68.5$ GPa 67
11.3 Ukázka napětí pod hrotem při zatěžování - elastický materiál a) $E_1 = 30.6$ GPa b) $E_2 = 68.5$ GPa 67

Seznam tabulek

3.1 Vybrané vlastnosti diamantu a safíru 20

7.1 Složení vzorků, doba uložení ve vodě 42

8.1 Chemické složení materiálů, měrný povrch stanovený metodou Blaine, hustota matrice stanovená heliovým pyknometrem 46

9.1 Procentuální složení jednotlivých fází podle SEM snímků - průměr z 12 snímků 50

9.2 Procentuální zastoupení hydratované hmoty a zbytkového slínku podle optických fotografií - průměr z 5 fotografií 52

9.3 Procentuální zastoupení pórů dle OP (průměr ze tří vzorků) a MIP . 53

9.4 Stanovená objemová hmotnost jako průměr z 9 vzorků 54

10.1 Výsledky statistické dekonvoluce - modul pružnosti 58

10.2 Výsledky statistické dekonvoluce - tvrdost 59

10.3 Statistické vyhodnocení *CIT* pro jednotlivé fáze 60

10.4 Porovnání výsledků čistě cementových vzorků C0, C1 a C2 62

10.5 Porovnání výsledků popílkových a cementových vzorků C3, C5 a C1 . 63

10.6 Porovnání výsledků vzorků s příměsí strusky C4 a C6 65

Seznam symbolů

Materiálové vlastnosti a nanoindentace

P ... zatěžovací síla

h ... hloubka zaboření

E_r ... redukovaný modul pružnosti

E ... modul pružnosti

H ... tvrdost

ν ... Poissonovo číslo

$D(t)$ ... funkce dotvarování

CIT ... indentační parametr dotvarování

Cementová terminologie

C-S-H ... kalcium-silikát-hydrát

CH ... hydroxid vápenatý, portlandit

CAH ... kalcium-alumino-hydrát

C_3S ... trikalcium silikát

C_2S ... dikalcium silikát

C_3A ... trikalcium aluminát

C_4AF ... tetrakalcium aluminoferit

W/C ... vodní součinitel

Ostatní zkratky a symboly

SEM ... skenovací elektronový mikroskop

MIP - Ψ_{MIP} ... rtuťová mikroskopie

RMS ... drsnost povrchu

Ψ_{OP} ... otevřená porozita

ρ ... objemová hmotnost

1 Úvod

Použití portlandského cementu zcela neodmyslitelně patří k výrobě betonu. V současné době dochází stále více ke snaze o ekologické využívání odpadních materiálů, které částečně nahrazují čistý portlandský cement. Nejčastěji se pro tyto účely používá popílek vznikající jako odpad při spalování uhlí v tepelných elektrárnách nebo vysokopecní struska vznikající při výrobě oceli. Použití těchto příměsí však ovlivňuje některé vlastnosti betonu. První rozdíly lze pozorovat již během hydratace, kdy směsné cementy vyvíjí menší množství hydratačního tepla. Čerstvé betonové směsi vykazují menší tuhost a tlakovou pevnost, které lze pozorovat na makroúrovni [1].

K pochopení chování betonu na makroúrovni je nutná znalost mikrostruktury chemických sloučenin, z nichž je beton složen. Chemické sloučeniny ovlivňují mikrostrukturu svým procentuálním zastoupením, mechanickými a chemickými vlastnostmi a vzájemnou polohou v cementové pastě. Pro zkoumání mikrostruktury byla použita technika zvaná nanoindentace, kdy je jeden materiál o známých mechanických vlastnostech (nejčastěji diamantový hrot) zabořován do materiálu o neznámých mechanických vlastnostech.

V poledních desetiletích se nanoindentace stala velmi často používanou a vysoce vyspělou technologií, sloužící k popsání mechanických vlastností elastických a neelastických materiálů. Umožňuje měření heterogenních materiálů jako je třeba cementová pasta, kde jsou jednotlivé fáze zkoumány na malém objemu materiálu. Tato metoda sebou však nese i řadu podmínek, které musí být splněny. První z nich je připravenost vzorku a jeho rovného povrchu, které může být zvláště obtížné, pokud jednolivé fáze heterogenního materiálu mají rozdílnou tuhost. Za druhé je také nutné počítat s mechanickou interakcí mezi jednotlivými fázemi a skutečností, že ne vždy je možné jednotlivé fáze od sebe oddělit. Nesplnění těchto podmínek může vyústit v serii dat, které neodpovídají skutečným mechanickým vlastnostem [2].

2 Motivace a cíl práce

Zkoumání mikrostruktury nabízí zcela unikátní příležitost k popisu struktury kalcium-silikát-hydrátu (C-S-H gelu), který je zodpovědný za řadu základních vlastností betonu, jako je pevnost, houževnatost, dotvarování, smršťování, lomové vlastnosti a trvanlivost. Pomocí nanoindentace lze získat lokální mechanické vlastnosti, které umožňují popis C-S-H gelu i ostatních doplňujících chemických sloučenin. S použitím příměsí jako struska nebo popílek nahrazující čistý portlandský cement v různých cementových kompozitech se mění i množství vzniklého C-S-H gelu a vznikají i jiné chemické sloučeniny, které se v hydratované pastě portlandského cementu nevyskytují.

Prvním cílem práce je pomocí nanindentačního měření stanovení odlišnosti jednotlivých fází heterogenního materiálu, kterou lze stanovit na základě získané mechanické odezvy materiálu.

Druhým cílem práce je snaha popisu vztahu mezi mikrostrukturou a makrostrukturou cementové pasty, pro kterou bylo za poslední desítky let vyvinuta řada technik. Tato práce však není zaměřena na zkoumání těchto modelů, ale na zisk vstupních hodnot pro tyto modely. Pro získání těchto hodnot jsou důležité zjištěné mechanické vlastnosti, které nejsou jedinou potřebnou složkou. Důležitý je také popis cementového kompozitu ještě před hydratací, zejména jeho chemického složení a granulometrie umožňující zisk hydratační křivky. Dále podmínky během samotné hydratace cementu. Popis chemické struktury a velikosti jednotlivých fází hydratovaných složek zjistitelných pomocí elektronové mikroskopie. Důležitá je také znalost množství vzniklých pórů a jejich velikost v celkové struktuře materiálu, které mají velký vliv na celkové vlastnosti cementové pasty na makroúrovni.

3 Nanoindentace

3.1 State-of-the-art

Indentační měření je jednoduchá technika sloužící k zjišťování mechanických vlastností neznámého materiálu pomocí materiálu známého a zanechání trvalého vtisku. Technika má svůj původ v roce 1822, kdy byla představena Moshsova stupnice tvrdosti.

Princip nanoindentace spočívá v zatlačování malého (obvykle diamantového) hrotu s přesnou geometrií do povrchu vzorku. Nejčastěji slouží k zjišťování mechanických vlastností materiálu, především tvrdosti a modulu pružnosti. Během měření se zaznamenává závislost indentační síly na deformaci materiálu. Takto naměřené hodnoty umožňují nepřímo určit plochu hrotu, která je v kontaktu se vzorkem při maximální síle a následně pak lze určit tvrdost materiálu. Existuje celá řada různě tvarovaných hrotů, které lze takto použít, více viz kapitola **3.3**. Nanoindentace může být použita na široké škále materiálů, jako jsou kovy, sklo, keramika, polymery, bio materály nebo cementové kompozity. Mimo již zmíněné parametry lze měřit i jiné parametry jako jsou dotvarování, Storage and Loss modulus, lomová houževnatost, scratch testy, atd. [3, 4].

3.2 Realizace a přístrojová technika

Vzhledem k požadavku zaznamenávání hloubky vpichu v řádu nanomentrů, lze nanoindentační měření provádět pouze na speciálních přístrojích, vzhledem k požadavku zaznamenávání hloubky vpichu v řádu nanomentrů. Sílu vytvořenou těmito přístroji lze aplikovat několika různými způsoby na principech: piezoelektrického jevu, elektrostatiky nebo posunem cívky v magnetickém poli. Maximální síla se pohybuje v řádu milinewtonů a minimální je obvykle menší než několik mikronewtonů. Největší dodavatelé těchto přístrojů tvoří následující firmy:

MTS System Corporation, USA

MTS je americká firma, jejichž přístroj vytváří sílu pomocí elektromagnetické

cívky a posun hrotu je měřen pomocí kapacitního deskového transduceru. Umožňuje také aplikovat dynamické zatížení na vzorek nebo provádět scratch testy povrchu. Tyto funkce jsou ovšem také dostupné i u přístrojů ostatních výrobců [3].

Obrázek 3.1: Schéma MTS nano indentoru [5]

CSM, Švýcarsko

Tento přístroj je součástí laboratoře na ČVUT, je osazen v klimatické komoře. Je opatřen optickým mikroskopem s vysokým rozlišením (5x - 100x), který tvoří celek s CCD kamerou, která dosahuje zvětšení až 4000x. Aplikovaná síla se pohybuje v rozmezí od 0.1 do 500 mN. Může být použit jak pro statická, tak i pro dynamická měření [4].

Micromaterias Ltd., UK

Přístroje Micromaterials mimo výše zmíněné módy jsou schopny měřit důsledky nárazu: erozivní opotřebení, kontaktní únavu a adhezivní opotřebení. U této metody je diamantový hrot přiveden k povrchu vzorku pomocí kyvadla, které je uváděno do pohybu pomocí cívky a magnetu.

Hysitron Inc., USA

Veškerá nanoindentační měření, která byla v práci provedena proběhla na přístroji Hysitron TriboLab TI-700. Jedná se o výrobek americké firmy se sídlem v Mineapolis. Přístroj je uložen na žulovém podstavci, který minimalizuje drift a přenosy hluku. Celý je pak umístěn v plastové komoře k udržení co nejvíce stabilních podmínek týkajících se vlhkosti, teploty a pronikání prachu.

Obrázek 3.2: Přístroj Hysitron TriboLab TI-700

Vzorek se ukládá na kovový stolek opatřený třemi magnety v jeho vnitřku. Stolek je umístěn v dolní části komory přímo na žulovém podstavci. Posun ve směru os X a Y je zajištěn mechanickým posuvem po šroubovici, při kterém dochází k posuvu celého stolku i se vzorkem. Motor ve směru osy Z pohybuje jak hrotem, tak i optikou současně. Pro hledání přesného místa pro měření je použita optická kamera, která je umístěna na levé straně od transduceru. Kamera umožňuje zvětšení dvojnásobné až desetinásobné.

Aby byla zabezpečena ještě lepší stabilizace přístroje, je celý systém opatřen antivibrační izolací, která se skládá ze dvou kolejnic, které jsou umístěny po stranách žulové desky. Každá kolejnice je opatřena čtyřmi piezoelektrickými akcelerometry, které vycítí horizontální nebo vertikální posunutí. Čtyři elektro-dynamické transducery vyvažují síly tak, aby došlo k tlumení vibrací zachycených na akcelometru od nízkých frekvencích v rozmezí 0 - 200 Hz. Při vyšších frekvencích tíha žulové desky na pružinovém podkladu v kolejnicích pasivně tlumí vibrace.

Transducer

Srdcem systému TriboLab je třídeskový kapacitní silový posuvný transducer. Tři desky umožňují vysokou citlivost, velký dynamický rozsah a výstupní signál lineární síly nebo posunu. Nejčastěji se používají dva druhy transduceru. Transducer 1D, který se používá pouze pro vývin normálové síly nebo transducer 2D, který

umožňuje mimo normálové síly vyvolávat také sílu boční, který se skládá z klasického transduceru 1D a dvou dalších připevněných na obou koncích a otočených o 90° k prvnímu transduceru. Schématické znázornění transduceru je na Obr. **3.3** [6].

Obrázek 3.3: Schéma řezem 2D Transduceru [5, 6]

Měření posunu

K měření posunu hrotu slouží senzor skládající se ze dvou pevně upevněných vnějších elektrod (desek), do nichž jsou přiváděny signály střídavého napětí (AC signál), které jsou vůči sobě vzájemně posunuté o 180°. Jelikož jsou desky vzájemně rovnoběžné a je mezi nimi malý prostor, potenciál elektrického pole se mění lineárně. Vzhledem k tomu, že na desky jsou přiváděny signály, které mají stejné velikosti, ale opačné polarity, je potenciál elektrického pole v tomto okamžiku největší na deskách, na které je signál přiváděn a na střední desce je nulový, neboť opačně polarizované signály se vyruší viz Obr. **3.4**. Střídavé signály, které jsou pozorovány na prostřední desce (pohyblivé) jsou sečteny a hodnota součtu pak odpovídá měřenému posunu [6].

Měření silou

Síla je aplikována v transduceru elektrostaticky. K vyvinutí síly je potřeba velký DC offset až 600 V, který je aplikovaný na spodní desku kapacitoru. Tím je vytvářena elektorstatická přitažlivost mezi prostřední a spodní deskou, která přitáhne prostřední desku k desce dolní. Síla může být vypočítána z amplitudy aplikovaného napětí. Maximální síla dostupná pro obyčejný transducer je přibližně 10 mN v ose Z. Existují však modely, které umožní, aby maximální síla byla 30 mN. 2D transducery umožňující vyvinout maximální sílu 2 mN v ose X [6].

Obrázek 3.4: Schéma tří-deskového kapacitního Transduceru během zatěžování [6]

Druhy zatěžovacích zkoušek

Jak již vyplývá z možností použití jednotlivých transducerů, lze rozdělit druhy nanoindentačních zkoušek na dva základní typy.

Zatěžování silou

Při této zkoušce je předepsána maximální síla P_{max}, která je kontrolována a v čase je měřena hloubka vpichu h. Celá zkouška se nejčastěji skládá ze tří částí: zatěžování, poté držení maximální P_{max} a následné odtížení. Tato zkouška je velmi jednoduchá na provedení. Není však vhodná k měření na tenkých vrstvách, kde by malá hloubka vpichu mohla ovlivňovat výsledné měření [7].

Zatěžování posunem

Jedná se prakticky o opačný druh zkoušky. Nejprve je zadána hloubka vpichu h a měřena v čase je působící síla P. Hrot vniká definovanou rychlostí do testovaného vzorku. A právě díky konstantní hloubce vpichu je tato zkouška vhodná při měření vlastností tenkých vrstev [7].

3.3 Tvary a materiál hrotů

Velmi důležitou roli hraje samotná volba hrotu, neboť není vhodné použít jeden druh hrotu pro jakýkoliv materiál tak, aby byla zachována maximální přesnost měřených výsledků.

Materiály

Nejpoužívanějším materiálem používaným pro nanoindentaci je monokrystalický diamant bez jakékoliv poruchy krystalické mřížky a zbaven veškerých nečistot. Hlavní výhoda diamantových hrotů pochází z výjimečných hodnot vlastností jako jsou tvrdost, tepelná vodivost a chemická netečnost, která předčí jakýkoliv známý materiál. Nevýhodou je anisotropie pro použití u hrotů kulových nebo kuželových. Tyto tvary by bylo možné dosáhnout ovšem za cenu výrazně vyšší pořizovací ceny hrotu, proto je vhodné použít safír, který umožňuje téměř perfektní vytvarování hrotů [8].

Tabulka 3.1: Vybrané vlastnosti diamantu a safíru [8]

Berkovičův hrot

Nejpoužívanějším typem hrotu v nanoindentačních měřeních je Berkovičův hrot. Jedná se o třístrannou pyramidu, svírající vnitřní úhel 142,3°, který minimalizuje vliv tření. Vrcholový úhel mezi výškou a bočními stěnami je 65,03°. Variací tohoto hrotu je tak zvaný Vickersův hrot, jehož tvarem je čtyřstěnná pyramida. Berkovičův hrot je ideální pro většinu měření, neboť je obtížné ho poškodit a jeho výroba je poměrně snadná [9]. V současnosti se nejčastěji používá modifikovaný Berkovičův hrot, u kterého je vrcholový úhel 65,27° a vnitřní úhel 142,3°, který má stejný poměr promítnuté plochy ke kontaktní hloubce. Tento hrot byl použit i pro veškerá měření, která byla v práci provedena.

Hrot Cube-corner

Jedná se o další typ hrotu třístranné pyramidy, s tím rozdílem, že špička hrotu je tvořena třemi stěnami na sebe navzájem kolmými, jako je roh krychle. Vrcholový úhel je na rozdíl od Berkovičova hrotu menší, má hodnotu 34,3°. Díky větší ostrosti hrotu je napětí a přetvoření o mnoho vyšší v kontaktní oblasti. To je užitečné například při tvorbě velmi malých a dobře definovatelných trhlin u křehkých materiálů. Tyto trhliny mohou být využity k určení lomové houževnatosti [9].

Obrázek 3.5: Hroty Berkovič, Vickers, Cube-corner, Kónický, Sférický [9]

Sférický hrot

Pro sférické hroty se napětí vyvíjí jinak než pro Berkovičův nebo Vickersův hrot. Kontaktní napětí je z počátku malé a deformace jsou pouze elastické. Jak se hrot zabořuje více do materiálu, objevuje se vznik plastické deformace. Tyto hroty jsou vhodné pro měření elasticky měkkých látek, meze kluzu a parametru zpevnění [9].

Kónický hrot

Kónický hrot je charakterizován poloměrem podstavy a vrcholovým úhlem, který se pohybuje v rozmezí od 45° do 120°. Díky jednoduchým geometrickým vlastnostem je vhodný pro numerické modelování. Hrot je vhodný k měření obrušování, škrábání (scratch test), skenování a k aplikacím v mikro elektromechanických systémech [10].

3.4 Teorie nanoindentace

Samotný proces nanointendace se skládá ze dvou základních částí: zatěžování a odtěžování materiálu viz Obr. **3.6**, kde jsou měřeny jak zatěžovací síla P, tak i hloubka vpichu h nejčastěji od diamantového hrotu a také sklon tečny při maximální síle $S = dP/dh$ (tuhost při odtěžování) [11]. Velkou výhodou je malé množství použitého materiálu, postačí pouze vzorky řádu několika milimetrů, aby bylo možné vzorek nenáročnými metodami vyleštit a připravit k měření. Samotnému indentačnímu měření na vzorku postačí plocha v desítkách nanometrů až mikrometrů [12].

Obrázek 3.6: Ukázka typické indentační křivky ukazující měřené parametry [11]

Jedná se o techniku vyvinutou pro měření mechanických vlastností materiálu: tvrdosti H a modulu pružnosti E na mikroúrovni. Tyto vlastnosti lze určit pro jednotlivé fáze materiálu, které mohou být získány pouze z jedné indentační křivky během jednoho cyklu zatěžování a odtěžování. Další možností je vložení doby držení síly po zatížení "holding period". Tato doba umožní přístroji a vzorku stabilizovat se předtím, než budou zaznamenány maximální zatěžovací síla a hloubka zaboření. Data změřená v tomto úseku lze použít pro zjištění časově závislých parametrů, jako je například dotvarování viz kapitola **3.5** [3].

Pod hrotem vzniká jak elastická, tak plastická deformace, případně další ne-

pružné deformace, jako je dotvarování nebo lom. Pro vyhodnocení elastických vlastností se používá analytické řešení zatěžování pružného poloprostoru, které se aplikuje na data sestupné větve. Toto řešení odvodil Sneddon [13] a později doplnil Oliver a Pharr [11].

Obrázek 3.7: Řez vzorku během indentace [11]

Obr. **3.7** ukazuje řez vzorku během indentace v jakémkoliv čase během zatížení, kde celková hloubka vpichu h je zapsána jako

$$h = h_c + h_s, \tag{3.1}$$

kde h_c (kontaktní hloubka) je svislá vzdálenost v kontaktu s povrchem během zatížení, h_s je vzdálenost od původního povrchu k přemístěnému povrchu na okraji obvodu hrotu, který je v kontaktu s materiálem. Platí pro ni vztah

$$h_s = \varepsilon \frac{P_{max}}{S}, \tag{3.2}$$

kde ε je konstanta závislá na geometrii tvaru hrotu, doporučená hodnota je $\varepsilon = 0{,}72$ pro konický hrot a 0,75 pro sférické a pyramidální hroty. Během odtěžování elastická deformace vymizí a konečná hloubka h_f je způsobena plastickou deformací, která zůstane v materiálu po odtížení.

Tvrdost

Tvrdost materiálu H je definována jako střední hodnota kontaktního tlaku při maximálním zatížení. Lze jí určit z rovnice

$$H = \frac{P_{max}}{A_c}, \tag{3.3}$$

kde A_c je kontaktní plocha hrotu při maximální síle P_{max}. Nutné je však vzít v potaz, že kontaktní plocha nebo také funkce tvaru hrotu

$$A(h_c) = f(h_c), \tag{3.4}$$

je závislá na hloubce, v jaké se hrot nachází. Vzhledem ke skutečnosti, že dochází k opotřebování hrotu v důsledku používání, nelze již počítat s ideálním tvarem hrotu a tato funkce musí být kalibrována nezávislým měřením na materiálu o stálých vlastnostech, podrobněji kapitola **6.2**. Pro perfektně ostrý Berkovičův hrot je funkce kontaktní plochy rovna

$$A(h_c) = 24.5h_c^2. \tag{3.5}$$

Modifikovaná verze pak již počítá s tím, že žádný hrot není dokonale ostrý a naměřené hodnoty jsou proloženy vhodnou analytickou funkcí [6] pro rotačně souměrný hrot

$$f(h_c) = C_0h_c^2 + C_1h_c + C_2h_c^{1/2} + C_3h_c^{1/4} + C_4h_c^{1/8} + C_5h_c^{1/16}, \tag{3.6}$$

kde hodnoty C_i jsou konstanty polynomu a nabývají různých hodnot podle aktuální geometrie hrotu.

Modul pružnosti

Pro měření modulu pružnosti je nejprve nutné určit redukovaný modul pružnosti, obvykle určeného podle rovnice

$$E_r = \frac{S\sqrt{\pi}}{2\beta\sqrt{A_c}}, \tag{3.7}$$

kde S je tečná tuhost při odtížení, určená dle Oliver a Pharr [11], β je koeficient specifikující použití různých druhů hrotů a jejich různou geometrii. Například pro kónický indentor $\beta = 1.0$, Vickersův $\beta = 1.012$ nebo pro Berkovičův $\beta = 1.034$. S redukovaným modulem pružnosti je nutné počítat, protože je nutné vzít v úvahu elastickou deformaci, která se objevuje jak v materiálu, tak i v indentačním hrotu. Modul pružnosti materiálu E_s se určí ze vztahu

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_i^2}{E_i} + \frac{1-\nu_s^2}{E_s}, \tag{3.8}$$

kde E_i je modul pružnosti indentoru, ν_i je Poissonovo číslo indentoru, E_s je modul pružnosti vzorku a ν_s je Poissonovo číslo vzorku. Hodnoty použité v práci byly

pro indentor vyrobený z diamantového hrotu $E_i = 1140$ GPa a $\nu_i = 0.07$ a vzorky vyrobené z cementové pasty $\nu_s = 0.2$.

3.5 Časově závislé parametry materiálu

Indentační parametr dotvarování

Během doby držení lze pozorovat na vzorku indentační parametr dotvarování *CIT* (Indentation creep parametr) charakterizovaný a popsaný v normě ISO 14577-1 jako

$$C_{(P,t_1,t_2)} = \frac{h_2 - h_1}{h_1} \times 100. \tag{3.9}$$

Indentační parametr lze tedy definovat jako relativní změnu mezi hloubkami h_1 v čase t_1 a h_2 v čase t_2, zároveň je závislý na konstantní síle P a na době držení této síly. Dále je vhodné, aby měření bylo prováděno za co nejvíce stálých podmínek, neboť hodnota parametru dotvarování je ovlivněna teplotním driftem [16].

Obrázek 3.8: Indentační dotvarování mezi časi t_1 a t_2 [16]

Funkce dotvarování

Funkci dotvarování lze definovat jako časově závislou funkci relativní deformace $\varepsilon(t)$ vztažené k nominálnímu napětí σ_0. Pomocí této funkce a principu superpozice lze v lieární oblasti dotvarování určit celkovou viskózní deformaci od aplikovaného napětí [17].

$$D(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_0}. \tag{3.10}$$

Reologická funkce dotvarování $D(t)$ (creep compliance) je počítána z indentačních křivek založených na lineární visko - elastické teorii pro homogenní izotropní

materiály a pro zatížení viz Obr. **3.9** a) při konečně dlouhém, konstantním zatížení mezi časy t_i a t_j. Splněním těchto předpokladů lze funkci dotvarování zapsat rovnicí

$$D(t) = \frac{2h^2(t)}{\pi(1-\nu_s^2)P_0 tan\alpha}, \tag{3.11}$$

kde $h(t)$ je hloubka vpichu v čase t, P_0 je konstantní síla při době držení síly, ν_s Poissonovo číslo vzorku a α je úhel mezi povrchem a stranou hrotu, pro Berkovičův hrot je úhel $\alpha = 19.7°$.

Obrázek 3.9: a) Skoková funkce zatížení, b) Použité schéma zatěžování

Teoretické výpočty odpovídají stavu zatěžování, kdy v čase t_0 je vzorek rázem zatížen viz Obr. **3.9** a). Použít však takovéto schéma není prakticky možné, proto byla zvolena varianta zatěžování viz Obr. **3.9** b). Pokud je doba zatěžovaní je velice krátká a rychlá, pak lze s jistou dávkou přibližnosti, aproximovat funkci $D(t)$ dle rovnice **3.11** pro časy nacházející se uvnitř intervalu t_1, t_2 [18, 19].

Obrázek 3.10: Ukázka funkce dotvarování

3.6 Další neelastické parametry

Pomocí nanoindentace lze na kovových i cementových materiálech zkoumat i další parametry, které do této práce nebyly zahrnuty, ale jsou zde na ukázku uvedeny.

3.6.1 Visko-elastické konstanty

Storage and Loss modulus

Viskoelasticita je vlastnost materiálů, kdy deformační odezva na vnější síly je elastická i viskózní zároveň. Projevuje se především při dynamickém zatěžování tělesa. Při statickém (nekonečně pomalém) zatěžování se viskoelatické materiály chovají tak, že deformační odezva má stejný časový průběh jako zatížení [20]. Je-li elastický materiál zatěžován harmonickou silou, platí, že největší vyvozené napětí je v místě maximální síly viz Obr. **3.11** a). Pokud je materiál visko elastický odezva materiálu je z části elastická a z části viskózní a deformace nebo napětí je časově posunuto vzhledem k zatížení viz Obr. **3.11** b). Storage modulus reprezentuje nashromážděnou elastickou energii. Loss modulus je měřen jako viskózní odezva materiálu a ukazuje ztrátu energie vzhledem k vnitřnímu tření [21]. Zkoumán může být na řadě materiálů, například plastech, dřevu, kovech [22].

Obrázek 3.11: Sinusové zatížení a vyvozené napětí a) v elastickém materiálu b) ve viskoelastikém materiálu [21]

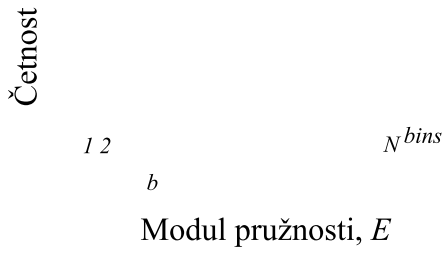
3.6.2 Lomová houževnatost

Lomová houževnatost je materiálová charakteristika definována, jako schopnost materiálu odolávat lomu, je-li v materiálu přítomna trhlina. Pomocí nanoindentačních metod lze vyhodnotit lomovou houževnatost hydratované cementové pasty na nanoúrovni. Lze tak zjistit příspěvky jednotlivých fází, které ovlivňují celkovou lomovou houževnatost cementové matrice na makroúrovni. Jedna z výpočetních metod je založena na vyhodnocení absorbované energie od radiální trhliny rozšiřující se směrem od indentačního vtisku [23, 24]. Pro přímé určení lomové energie nebo též tahové pevnosti lze využít při testech na mikrovzorcích, například ohyb mikrokonzolek [25].

4 Statistická dekonvoluce

U homogenních materiálů lze provádět vpichy kdekoliv na vyleštěném vzorku, bez ohledu na hloubku indentačního vpichu h. Stačí pouze dodržet pravidlo minimální vzdálenosti mezi jednotlivými vpichy proto, aby vzájemně neovlivňovaly měřené hodnoty. Odlišný postup musí být požit u heterogenních materiálů. Lze rozlišit heterogenitu dvojího druhu. První vzniká smícháním dvou materiálů, které spolu chemicky nereagují. Například přidáním kameniva, drátků nebo vláken do cementové pasty. Druhá vzniká z chemických reakcí, které startují po smíchání komponentů. Výsledkem jsou různé fáze, které definují vzniklý kompozitní materiál.

Existuje několik přístupů, jak měřit heterogenitu vzorku. První spočívá ve vyhodnocení průměrných vlastností kompozitu, kdy indentační hloubka je větší než šířka měřené fáze a nelze určit mechanické vlastnosti jednotlivých fází. Druhý přístup spočívá v aplikaci série vpichů, které jsou indentovány pouze v příslušné fázi. Nevýhodou tohoto přístupu je nemožnost určit daný objem fáze vyskytující se na daném vzorku a je potřeba dobrá optika při hledání fází. Třetím přístupem je určení jednotlivých fází pomocí statistické dekonvoluce, kdy je provedena série matic vpichů na velké ploše vzorku. Pomocí této metody lze určit jak vlastnosti jednotlivých fází, tak i jejich procentuální zastoupení ve vzorku, a to i bez znalosti jaké, vpichy patří jaké fázi. Statistická dekonvoluce je aplikována na histogram vybrané mechanické vlastnosti, jako je například modul pružnosti, a určí jednotlivé fáze. Celý proces byl převzat z [4].



Obrázek 4.1: a) Histogram o šířce intervalu b b) Schéma rozmístění vpichů [4, 27]

Histogram experimentálních dat je sestaven z celkového počtu naměřených hodnot N^{exp}, s použitím rovnoměrného rozložení N^{bins} intervalů o šířce b viz Obr. **4.1**. Ke každému intervalu je přiřazena četnost výskytu f_i^{exp}, která může být normalizována s ohledem k celkovému počtu měřených hodnot jako $f_i^{exp}/\ N^{exp}$. Dále pak lze vypočíst experimentální hustotu pravděpodobnosti - PDF (probability density function) jako sadu disktrétních hodnot

$$P_i^{exp} = \frac{f_i^{exp}}{N^{exp}} * \frac{1}{b}. \tag{4.1}$$

Úkolem dekonvoluce je nalézt pro daný počet fází M, individuální PDF křivky tak, aby ke každé fázi byla přiřazena právě jedna. Platí, že j se nachází v intervalu od 1 do M. Dále se uvažuje normální rozdělení Gaussovy funkce, kde pro jednotlivou fázi lze PDF zapsat jako

$$p_j(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi s_j^2}} exp \frac{-(x-\mu_j)^2}{2s_j^2}, \tag{4.2}$$

kde μ_j je střední hodnota j-té fáze a s_j je směrodatná odchylka j-té fáze spočítaná pro n_j hodnot jako

$$\mu_j = \frac{1}{n_j} \sum_{k=1}^{n_j} x_k, \tag{4.3}$$

$$s_j^2 = \frac{1}{n_j - 1} \sum_{k=1}^{n_j} (x_k - \mu_j)^2, \tag{4.4}$$

kde x je například modul pružnosti E. Celkovou PDF obsahující všechny fáze M lze zapsat rovnící

$$C(x) = \sum_{j=1}^{M} f_j p_j(x), \tag{4.5}$$

kde f_j je objemový podíl jedné fáze

$$f_j = \frac{n_j}{N^{exp}}. \tag{4.6}$$

Dle [35] u hledání individuální distribuce bylo navrženo minimalizování chyby funkce následujícím způsobem

$$min \sum_{i=1}^{N^{bins}} [(P_i^{exp} - C(x_i))P_i^{exp}]^2, \tag{4.7}$$

kde kvadratická odchylka mezi experimentálními a teoretickými PDF křivkami je vypočtena jako řada diskrétních bodů, které mají váhu s ohledem na četnost výskytu.

Před samotným výpočtem je nutné znát dopředu daný počet fází, který se hledá, jednak z důvodu usnadnění a urychlení výpočtů a také, aby byl zachován fyzikální význam daných fází. Dopředu je také nutné zadat šířku intervalu b. Vyšší hodnoty intervalu vedou k více nejasným výsledkům, kde jednotlivé vrcholky bývají zahlazeny a nejsou tedy patrné. Naopak malé hodnoty b vedou přesnější distribuci výsledků, ale rozeznat jednotlivé fáze od sebe může být náročné. Proto byla zvolena šířka $b = 1$ GPa pro modul pružnosti [4].

Minimalizace v rovnici **4.7** je založena na metodě Monte Carlo. Počet neznámých je $3^*M - 1$, pro každou hledanou fázi jsou tři neznámé μ_j, s_j, f_j. Zároveň musí být splněna podmínka kompatibility

$$\sum_{j=1}^{M} f_j = 1. \tag{4.8}$$

Rovnici **4.8** však může vyhovět nekonečnému množství řešení. Takže kompletně náhodné generování řad může být velmi časově náročný proces. Byl proto zvolen způsob zaručující konvergenci algoritmu, který zároveň minimalizuje množství prováděných výpočtů. Z rovnice **4.2** se vypočte M PDF funkcí, pro která jsou použita všechna data známá z experimentálních výsledků. Data jsou rozdělena do M náhodně velkých a navazujících intervalů viz Obr. **4.2**. Následně jsou v daných intervalech vypočteny: střední hodnota **4.3**, směrodatná odchylka **4.4** a objemový podíl fáze **4.6** z odpovídajících hodnot experimentálně zjištěných dat. Ty jsou poté použity do rovnice **4.5**. Dále již jen zbývá najít takové řešení, které vyhoví podmínkám stanovených v rovnici **4.7** [4, 26, 27].

1 2 J

Obrázek 4.2: Rozdělení experimentálních dat do M intervalů a vytvoření PDF funkcí [4]

5 Fázové složení cementu a příměsí na mikroúrovni

5.1 Portlandský cement

5.1.1 Výroba cementu

Suroviny pro výrobu cementu

Hlavní složkou pro výrobu cementu je minerál kalcit $CaCO_3$, který je přítomen ve vápenci, slínovci nebo krystalickém vápenci. Pokud je obsah kalcitu zastoupen v těchto složkách v rozmezí 75 - 80 hm. % není potřeba přidávat další složky. Není-li tato podmínka splněna, přidává se jílovitá složka (hlíny, jíly, slíny, jílovce), která je tvořena především oxidy SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3. Velmi časté je také přidávání sádrovce, který slouží jako regulátor tuhnutí cementu po smíchání s vodou [29].

Postup výroby

Výroba cementu probíhá v několika krocích. Nejdříve se určí přesné složení surovinové směsi. Ta se následně mele v oběhových kulových mlýnech a poté je převezena do homogenizačních sil. Další fází výroby je výpal portlandského slínku: směs je nejprve předehřáta na teplotu 800°C ve výměníku tepla, kde se reaguje oxid siřičitý a vzniká sádra. Následně dochází k pálení o teplotě až 1450 °C, tvoří se slínkové minerály, které se dále prudce zchladí, stabilizují a vzniká slínek. Ten se chová jako cement, ale velikost jednotlivých částic je větší, mají průměr až 3 cm, proto dochází k mletí slínku v mlýnech společně s regulátory tuhnutí případně s příměsemi.

Chemické složení cementu

Chemické složení slínku se skládá ze čtyř hlavních složek: C_3S - trikalcium silikát (zastoupení 60-70%) a C_3A - trikalcium aluminát (5-10%), které mají vliv především na pevnost cementové pasty v raném stáří a vyvíjí nejvíce hydratačního tepla. C_2S - dikalcium silikát (10-20%) produkuje méně hydratačního tepla a přispívá k pevnosti v pozdějších fázích hydratace. C_4AF - tetrakalcium aluminoferit (3-8%) přispívá k odolnosti vůči mořské vodě. Obsahuje i malé množství CaO a MgO [28, 29, 30].

5.1.2 Mikrostruktura cementové pasty

C-S-H gel

C-S-H gel (kalcium-silikát-hydrát) je zcela nejdůležitější produkt vznikající během hydratace, tvoří většinou alespoň 50% celkového objemu a je zodpovědný za velkou část inženýrských vlastností, které pasta má. Je to díky tomu, že se formuje do navazujících vrstev, které vážou dohromady původní cementové částice do soudržného celku. Vlastností C-S-H gelu je, že začíná utvářet fázi již na nanoúrovni. Jak C-S-H gel roste ven od cementových částic, neutváří jednu monolitickou pevnou část, ale místo toho se vyvíjí jako systém malých pórů, zvaných gelových pórů, které jsou stokrát až tisíckrát menší než kapilární póry. Voda v těchto pórech není chemicky vázána k C-S-H gelu, je izolována od okolního prostředí a nemůže dále reagovat s cementovými minerály. To je hlavní důvod proč C-S-H gel má větší objem než původní minerály C_3S a C_2S. Při bližším zkoumání lze pod mikroskopem identifikovat dvě různé fáze morfologie C-S-H gelu. Jednu s menší hustotou LD C-S-H (low density), více porézní zaujímající místo, které dříve bylo zaplněno vodou, a která se formuje velmi rychle během počátku hydratace, zejména v prvních třiceti hodinách. A druhou s vyšší hustotou HD C-S-H (high-density), která se objevuje na původních místech cementových částic. Jejich morfologie se utváří značně pomaleji než u LD C-S-H, doba trvání je v řádech dnů až týdnů. HD C-S-H se především nachází na okrajích pevných částic především slínku, zrn nebo drátků. Jelikož nejdůležitější vlastností C-S-H gelu růst směrem do porézních částí, je mnohem významnější LD C-S-H [28].

CH - Portlandit

Hydroxid vápenatý, známý také jako minerál portlandit - $Ca(OH)_2$, se formuje během hydratace z C_3S a také z C_2S ovšem v menším rozsahu. Obvyklé zastoupení v cementové pastě je přibližně 15% jejího objemu. Portlandit je tvořen formou krystalů s širokým rozptylem tvarů a velikostí. Jejich růst záleží především na množství volného místa, které má k dispozici během hydratace. Krystaly, které vznikají v kapilárních pórech mají tendenci se tvarovat do šestiúhelníkových deskovitých krystalů šíře několika mikronů, dostatečně velikých tak, aby byly vidět optickým mik-

roskopem. Tyto krystaly mohou kompletně pohltit menší cementové částice, které se nacházejí okolo. Významný poměr hydroxidu vápenatého tvoří společně s C-S-H gelem směs, zejména s jeho částí s nižší hustotou. Tyto krystaly jsou však značně menší, jejich velikost se pohybuje v průměru pod jeden mikrometr, neboť jejich růst je omezován okolní pevnou složkou.

Obrázek 5.1: SEM fotografie portlandského cementu s popisem jednotlivých fází

CH přispívá k pevnosti a nepropustnosti cementové pasty, protože redukuje celkový objem pórů tím, že při jeho vziku přeměňuje kapalnou vodu do pevné formy. Celkový význam je nižší než u C-S-H gelu, avšak CH je nejvíce rozpustná část ze všech produktů hydratace. Znamená to, že má velký vliv na celkovou trvanlivost cementové pasty, případně betonu. Pokud je totiž pasta vystavena čerstvé vodě, CH se začne rozpouštět, zvyšuje se porozita, a to dělá pastu zranitelnou vůči budoucímu vyluhování a chemickým reakcím. Hydroxid vápenatý hraje roli také v omezení smršťování, které se v pastě vyskytuje během vysychání. Když je voda odstraňována z pórového systému, fáze C-S-H gelu se začíná smršťovat, zatímco ostatní fáze jako CH zůstávají nedotčeny. Když je fáze CH v kontaktu s C-S-H a ten se začíná smršťovat, CH působí na gel tak, že smršťování v kontaktu omezuje. Kdyby CH nebylo přítomno v cementové pastě, bylo by nutné uvažovat s daleko větším smršťováním. U směsných cementů je množství CH velmi malé nebo také nemusí být žádné, ne-

boť formy CH během hydratace cementu vstupují do nových chemických reakcí za vzniku dalšího C-S-H gelu. To vede hlavně ke zvýšení pevnosti a trvanlivosti cementové pasty. Ovšem je tu i negativní stránka, kterou je již zmíněné zvýšené smršťování od vysychání [28].

Porozita

Póry mohou v celkovém objemu cementové pasty nabývat hodnot od několika málo procent až do 20%, v některých případech i více. Vše záleží na stupni hydratace a původním vodním součiniteli. Distribuce velikosti pórů lze měřit například pomocí rtuťové porozimentrie (kapitola **9.4**).

Zbytkový slínek

Většina cementových past obsahuje také nezreagovaný cement ve formě hrudek největších původních částic. Tyto relikty zrn působí jako tvrdé částice, které kompozit vyztužují. Jejich objemové zastoupení však není velké v cementových pastách s vodním součinitelem větším než 0.3.

Ostatní pevné složky

Mezi další pevné fáze vyskytující se v cementové pastě patří například: kalcium sulfoaluminát C-S-A-H, který je v počátečním stádiu tvrdnutí je zdrojem tvorby etringitu, se posléze transformuje na monosulfát-hydrát C_4ASH_{18} a jeho přítomnost zhoršuje odolnost betonu vůči síranům, CAH kalcium-alumino-hydrát, který je vytvářen především z C_4AF. Brucit - $Mg(OH)_2$, který má stejnou strukturu a morfologii jako CH [28, 29].

5.2 Příměsi

5.2.1 Struska

Výroba

Struska vzniká během výroby oceli, spalováním uhlí nebo tavením kovů. Nejčastěji je využívána vysokopecní struska, která vzniká při výrobě železa. Železná ruda se taví ve vysoké peci, při tomto procesu oxidy křemičitý a hlinitý reagují s oxidem vápenatým a hořečnatým a tvoří se roztavená struska. Ta se shromažďuje na

povrchu rozžhaveného železa na dně pece. Vysokopecní struska opouští vysokou pec o teplotě 1400 - 1500 °C a způsob chlazení je volen podle způsobu dalšího použití například: kamenivo, minerální vlna nebo příměs do cementu, kde musí zchlazení probíhat velmi rychle. Vzniká tak granulovaná struska [31].

Chemické složení

Struska se skládá ze čtyř hlavních oxidů, které byly již v textu zmíněny. Tedy oxidů CaO (35 - 45%), SiO_2 (30 - 40%), Al_2O_3 (8 - 16%), MgO (5 - 15%). Velmi často však obsahuje i jiné minoritní složky TiO_2, Na_2O, K_2O , jejichž zastoupení bývá menší než 5 %.

Hydratace PC se struskou jako příměsí je více komplikovanější než hydratace samotného PC, neboť obě složky nezávisle na sobě reagují s vodou. Při zahájení hydratace strusky vniká nejprve C-S-H gel, a pokud jsou ve strusce přítomny oxidy Al-Mg vnikají fáze CAH nebo hydroxid hořečnatý $Mg(OH)_2$, případně jsou všechny tyto fáze provázány v jedinou a nejdou od sebe rozlišit, to je případ vzorku C6 (7.1) v této práci [31, 32].

Obrázek 5.2: SEM fotografie cementu se struskou a popisem jednotlivých fází

5.2.2 Popílek

Výroba

Popílek je vedlejší produkt spalování uhlí v tepelných elektrárnách. Jedná se především o nespálený zbytek, který je odnášen pryč spolu se spalinami a poté sbírán buďto mechanickými nebo ektrostatickými oddělovači. Těžší nespálený materiál - škvára, která spadne na spodek pece, není pro cementové kompozity vhodná [1].

Chemické složení

Popílek lze specifikovat do různých tříd podle obsahu oxidů, ze kterých je tvořen. Jedná se hlavně o tyto oxidy SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 a CaO.

Obrázek 5.3: SEM fotografie cementu s popílkem a popisem jednotlivých fází

Hlavním produktem chemické reakce popílku s vodou je amorfní alumino-silika-hydrát. Některé popílky s vyšším obsahem vápníku vytváří, v důsledku absence hydroxidu vápenatého, kalcium-silika-hydrát nebo kalcium-alumino-hydrát, které zvyšují dlouhodobou pevnost. Cement s popílkem je odolnější vůči alkalicko-křemičité reakci, ale je více náchylný vůči karbonataci. Roli hraje také různá kvalita, je-li popílek příliš hrubý, lze očekávat výslednou směs velmi porézní a méně kvalitní, naopak jemně mletý popílek je velmi výhodný, snáze absorbuje vodu a snižuje potřebné hodnoty vodního součinitele [1, 33].

6 Příprava a leštění vzorků

6.1 Postup přípravy

Zcela zásadní roli při aplikování nanoindentačních metod hraje samotná příprava vzorků, neboť bez dobře připraveného vzorku se výsledky samotného měření nedají považovat za věrohodné. Nejideálnější variantou by byl dokonale rovný povrch vzorku. Tato varianta při měření cementových past však nemůže nikdy nastat vůbec. Zcela ojediněle se lze přiblížit k této situaci například u grafitu nebo slídy [42]. Nejdůležitějším a hlavním úkolem je tedy co největší zmenšení hrubosti vzorků při samotném broušení a také nepoškození vzorků dalším nechtěným vytvářením nových rýh.

Obrázek 6.1: Metalografická rozbrušovací pila Brillant 210

Příprava vzorků pro nanoindentaci začíná u vzorků minimálního stáří 28 dní, pak následuje jejich vyjmutí z vody a nakonec je proveden řez na metalografické rozbrušovací pile Brillant 210 s gravitačním posuvem vzorku, vybavené diamantovým kotoučem. Uříznuty byly dva druhy vzorků. První byly válcovitého tvaru o průměru 2 centimetry a výšce v rozmezí od 4 do 5 milimetrů. Druhý typ vzorků

byl též válcovitého tvaru o průměru podstavy 3 cm a tloušťce 6 mm. Každý vzorek byl říznut z obou stran, aby byla zaručena stejnosměrnost obou rovin řezů. Uříznuté vzorky byly ihned vloženy do pece vyhřáté na teplotu 50 °C a zde ponechány 24 hodin. Následoval proces samotného leštění vzorků, který však nebyl jednotný pro všechny použité směsi. Základní fáze broušení a leštění byly stejné pro všechny vzorky.

1. Fáze - Broušení pomocí brusného papíru

Samotné broušení vzorků začíná na brusných SiC (karbid křemíku) papírech označení hrubostí #1200, pokud se zdá být uříznutý povrch více poškozen. Není-li tomu tak, broušení může začít na SiC papírech hrubosti #2000. Všechny vzorky byly broušeny dvěma technikami. První použitá technika je vhodná pro vzorky menšího průměru, kdy je brusný papír položen na pracovním stole a ručně krouživým pohybem je vzorek broušen až do doby, dokud celý brusný papír zanesen cementovými zrny.

Obrázek 6.2: SiC papír #2000

Intenzita a přítlak při samotném leštění je volena podle osobní zkušenosti osoby, která leštění provádí. Vzorky většího průměru byly leštěny mechanicky pomocí leštičky Struers LaboPol-5. Ta funguje následujícím způsobem: brusný papír je přilepen na podkladní disk, celý disk je posléze magneticky uchycen k leštičce, která otáčí jak celým diskem, tak i hlavou, v níž jsou uchyceny vzorky. Leštička je schopna po-

jmout až tři vzorky najednou a umožňuje měnit přítlak dle potřeby. Ze zkušenosti vyplývá, že pro cementové pasty je vhodné používat střední přítlak mezi hodnotami 2 a 3, aby nedocházelo k vybrušování nových rýh do vzorku. Ze stejného důvodu je také vhodné frekvenci otáček nastavit na nejmenší hodnoty. Průměrný čas použití jednoho brusného papíru je zhruba jedna minuta, dokud není celý zanesen prachem. Tento čas lze o něco zvýšit ručním roztíráním prachu mimo hlavní mezikruží vzniklého na brusném papíru pomocí štětce.

Obrázek 6.3: Leštička Struers LaboPol-5

Následuje použití jemnějšího papíru hrubosti SiC #4000. Počet použitých papírů opět není pevně určen a v případě, že snížení hrubosti není dostatečné, je doporučeno vrátit s k papíru s větší hrubostí.

2. Fáze - Odstranění odbroušených částí

V další fázi je důležité odstranit pozůstatky odbroušených částí cementové pasty. K tomuto účelu byla použita ultrazvuková čistička - Ultrasonic compact cleaner 2,5l PS03000A. Jako čistící medium lze použít vodu nebo ethanol. Pro očištění vzorků byl použit technický líh, který obsahuje minimálně 94 % ethanolu. Voda nebyla použita, neboť by mohlo docházet k nežádoucím chemickým reakcím na povrchu leštěného vzorku. Doba čištění byla zvolena 2 minuty pro menší vzorky a 3 minuty pro vzorky většího průměru. Překročení této doby se nedoporučuje, mohlo by opět docházet k dalšímu poškozování povrchu.

Obrázek 6.4: Ultrazvuková čistička těsně před zahájením čištění vzorku

3. Fáze - Doleštění diamantovým sprejem

Třetí a finální fází je čištění diamantovou pastou nebo diamantovým sprejem. Byl použit sprej DP - Spray P, jedná se o aerosol obsahující polykrystalické diamanty (Polycrystalline Diamond - PCD) a je vhodné ho používat na začišťování nerovností v rozmezí od 6 μm do 0,25 μm. Aplikace probíhá následujícím způsobem: sprej je nanesen na disk pokrytý tkaným saténovým acetátem MD - Dac, poté dochází k leštění vzorku vždy pouze ručně krouživými pohyby po tkaném disku.

Obrázek 6.5: Leštění vzorku pomocí DP spreje

Nakonec proběhne opětovné čištění v ultrazvukové čističce. Po vyschnutí vzorku, dojde k nalepení ke kovovému plíšku, aby došlo k zamezení pohybu vzorku během samotného nanoindentačního měření.

6.2 Drsnost povrchu vzorků

V nanoindentačních měřeních jsou samotné výpočty mechanických vlastností, jako jsou tvrdost a Youngův modul pružnosti, založeny na zatěžovací síle P a kontaktní ploše A_c. Kontaktní plocha není měřena přímo, ale je získávána nepřímo z hloubky zaboření hrotu a známým tvarem hrotu [43]. Právě v tomto přepočtu mohou vznikat nepřesnosti v měření, například opotřebováním hrotu jeho používáním a následnou změnou jeho tvaru. Tato nepřesnost se dá ovšem eliminovat kalibrací přístroje, kdy je změřena série vpichů na materiálu o známých mechanických vlastnostech a amorfní struktuře. Tímto materiálem je nejčastěji tavený křemen E = 69.6 GPa, H = 9.25 GPa nebo vyleštěný kalibrační hliník E = 75 GPa, H = 400 MPa. Druhou možností, při které vzniká chyba, je vliv drsnosti povrchu vzorku. Tu lze v přístroji Hysitron zjistit pomocí scanování povrchu vzorku, kde hrot popojíždí po povrchu a zaznamenává výškový profil v rozsahu do 5 μm. Rozměry čtvercového scanu se mohou pohybovat až do šířky 55 μm.

Z tohoto scanu, lze na určené ploše určit nejmenší a nejvyšší výšku povrchu a také RMS hrubost, neboli kvadratický průměr v nanometrech stanovený rovnicí

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{M \times N} \sum_{i=1}^{M} \sum_{j=1}^{N} h_{ij}^2}. \tag{6.1}$$

kde M a N udávají číselnou hodnotu změřené výšky h_{ij} ve dvou na sobě kolmých směrech i a j. Podle velikosti RMS lze ověřovat připravenost daného vzorku k měření. Zjednodušeně lze říci, že hloubka vpichu by měla být alespoň desetkrát ideálně dvacetkrát vyšší než RMS, aby se eliminovaly chyby od různých drsností povrchu. Není-li tato podmínka splněna, samotná drsnost povrchu a nedostatečné zaboření hrotu do materiálu ovlivní výpočet kontaktní plochy.

Snížená drsnost povrchu vzorků je vhodná nejen u nanoindentačních měření, ale i ESEM snímků, kdy hrubý povrch může vést k rozptylu nebo dokonce ztrátě signálu elektronového mikroskopu [4, 34].

7 Testované materiály

7.1 Výroba vzorků

Použité materiály

V práci byly vytvořeny vzorky sedmi cementových kompozitů s označením C0 - C6. Pro tyto účely byly zakoupeny tři druhy komerčně prodávaných pytlovaných cementů, vysokopecní struska a popílek. První pasta C1 byla vyrobena z čistého Portlandského cementu CEM I 42.5 R (Českomoravský cement). Ta byla porovnána se vzorky C3 a C4 (Euro cement, Cement Odra) vyrobených ze zakoupených cementů s deklarovaným obsahem 35 - 65 % příměsí. Vzhledem k nejasnosti, kolik procent příměsí se v cementech skutečně vyskytuje, byly pro porovnání vytvořeny vzorky C5 (50 obj. % CEM I 42.5 + 50 obj. % Popílek Opatovice) a C6 50 obj. % CEM I 42.5 + 50 obj. % Struska Štramberk). Dále byl v práci zkoumán vzorek C2, který byl uložen ve vodě po dobu 7 let a jehož hydratace by již měla být ve finální fázi. Nakonec byl vyroben vzorek C0, kterým byl jemně rozemletý cement CEM I 42.5.

Tabulka 7.1: Složení vzorků, doba uložení ve vodě

Postup výroby:

Všechny vyrobené vzorky mají hodnotu vodního součinitele W/C = 0.4, neboť jeho zvýšení či snížení by ovlivnilo stupeň hydratace a tím pádem i možnost celkového porovnání výsledků měření. Vzorek C2 byl vyroben již v roce 2009 panem doc. Němečkem a po celou dobu, až do přípravy a měření, byl uložen ve vodě. Jedná se

o cement CEM I 42.5 R s vodním součinitelem 0.4.

Výroba vzorků C1, C3, C4, C5 a C6 proběhla stejným způsobem. Nejprve byl určitý odměřený objem cementu případně i popílku nebo strusky nasypán do mísy a následně promíchán. Posléze bylo přidáno množství vody tak, aby byl zachován vodní součinitel. Tato směs byla důkladně promíchána. Výroba samotných vzorků proběhla naplněním plastových válcovitých ampulek o průměru dna 2 cm a výšce 3 cm nebo ampulek s průměrem dna 3 cm a výšce 7 cm. Všechny tyto naplněné nádoby byly vibrovány na vibračním stole minimálně 3 minuty, případně déle, pokud se zdálo, že zhutnění není dostatečné. Vzorky byly posléze ponechány tuhnout po dobu tří dnů, poté byly odbedněny a uloženy do vody na dobu 14 - 63 dní viz Tab.**7**.**1**.

Obrázek 7.1: Vzorky cementové pasty

Lehce odlišný postup byl použit pro vzorky C0, u kterých byl použit taktéž CEM I s tím rozdílem, že použitý cement byl rozemlet na drobnější částice procesem vysokoenergického mletí. Pracovní postup mletí byl následující: do přístroje byly umístěny symetricky dvě ocelové misky naplněné 72 ocelovými kuličkami o průměru 9 mm, 200 gramy cementu a 200 ml mililitrů isopropylalkoholu (C_3H_8O), jenž byl zvolen jako mlecí medium, neboť smáčí povrch cementu a umožňuje tak co nejjemnější rozemletí částic. Zároveň při jeho smíchání s cementem neprobíhá hydratace. Naopak isopropylalkohol zabraňuje hydrataci. Na přístroji byla dále nastavena velikost otáček 300 RPM a celkový čas mletí 6 hodin.

V dalším kroku bylo nutné oddělit izopropylalkohol z již namletého cementu. Pro

tento účel byla použita filtrace za sníženého tlaku a následné uložení do pece o teplotě 50°C, aby bylo jisté, že veškeré medium je z cementu odstraněno. Zřejmě v důsledku tlaku způsobeného vakuovou pumpou se částice jemně namletého cementu spojili v jednu velkou kostku, proto bylo nutné opět použít mlecí přístroj a tentokrát bez použití media rozemlít cement opět na prášek. Doba tohoto mletí je však výrazně nižší, postačí pouze 5 minut. Nově namletý cement má však značně vyšší měrný povrch a při dodržení vodního součinitele 0.4 by bylo téměř nemožné směs zpracovat. Z tohoto důvodu byl použit plastifikátor Glenium, na 80 g cementu byly použity 3 ml plastifikátoru, který byl nejprve smísen s cementem a promíchán a až poté byla do směsi přidána záměsová voda. Další postup je totožný s ostatními vzorky: promíchání směsi, z vibrování a po odbednění uložení do vody.

Obrázek 7.2: Příprava mletí cementu

7.2 Drsnost povrchu vzorků

Na každém vzorku byly provedeny minimálně dva kontrolní scany povrchu o velikosti 10 x 10 μm a jeden o velikosti 50 x 50 μm. Všechny připravené vzorky splňovaly kritéria drsnosti (drsnost povrchu RMS = 30 $\pm$ 20 nm) pro následné měření za pomoci nanoindentoru.

Na Obr. **7.3** je ukázka scanu vzorku C5 o velikosti 10 x 10 μm, nejprve před indentací a následně po indentaci, kde jsou viditelné vpichy od indentačního hrotu. Černá místa na scanu znázorňují údolí (póry) a světlá místa vrcholky. RMS tohoto scanu je 24.62 nm.

Obrázek 7.3: Scan vzorku C5 a) před indentací b) po indentaci

Na Obr. **7**.**4** je ukázka vybroušeného vzorku s RMS = 10.12 nm na ploše 100 μm^2. Extrémy dosahují těchto hodnost: nejvyšší vrchol má hodnotu 26.15 nm, nejníže položené údolí se nachází v hloubce 30.32 nm a největší skok mezi údolím a vrcholkem pak dosahuje hodnot 45.12 nm. Již na první pohled je patrné, že na takto vybroušeném povrchu jsou minimalizovány chyby od hrubosti povrchu, neboť průměrná hloubka zaboření provedená v cementové pastě byla 200 nm.

Obrázek 7.4: 3D model povrchu vzorku s nízkým RMS rozměrech 10 μm x 10 μm

8 Charakterizace materiálů

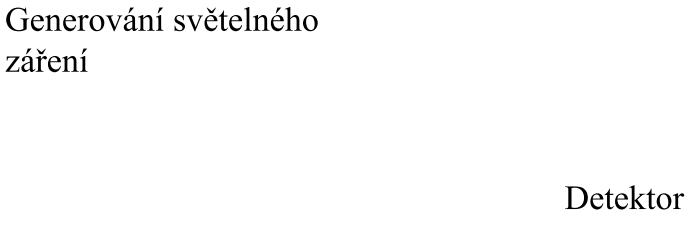
Chemické složení

V tabulce **8.1** je vyznačeno chemické složení použitých materiálů dané výrobcem. Pro popílek byly použity data z měření VŠCHT Praha [36]. Měrný povrch byl stanoven z měření na ČVUT [37].

Tabulka 8.1: Chemické složení materiálů, měrný povrch stanovený metodou Blaine, hustota matrice stanovená heliovým pyknometrem [37, 38]

Distribuce částic - Laserová difrakce

Analýza velikosti částic byla stanovena metodou Laserové difrakce. Tuto metodou lze použít u práškových materiálů k zjištění velikosti částic od několika nanometrů do několika milimetrů. Měření probíhá na přístroji, který je opatřen laserovým světelným zdrojem a průtokovou optickou celou se dvěma přesně paralelními okny a fotodetektorem. Ten transformuje optický signál na elektrický signál [39].



Obrázek 8.1: Zjednodušené schéma laserové difrakce [40]

Tím, jak světlo prochází celou se vzorkem, dochází k rozptylu světla pod různými úhly. Malé částice produkují signál s menší intenzitou pod širokým úhlem, zatímco větší částice rozptylují světlo s větší intenzitou pod úzkými úhly viz Obr. **8.2**. Vyhodnocuje se difrakční obraz snímaný fotodetektorem jako superpozice obrazů jednotlivých částic. Koncentrace částic v cele musí být dostatečně malá tak, aby nedocházelo k překryvu jednotlivých částic a bylo tak zabráněno mnohonásobnému rozptylu. Analýza naměřených dat probíhá podle Mieovi teorie. Ta je založena na kulovém tvaru částic, což znamená, že absolutní velikost částice odpovídá teoretické kouli, která má stejný objem jako analyzovaná částice. Další podmínkou je znalost komplexního indexu lomu měřených částic. Hledaným výsledkem je funkce rozdělení velikosti částic (hustota pravděpodobnosti) [39, 40, 41].

Obrázek 8.2: Rozptyl světla na a) malé částici b) velké částici [41]

Na Obr. **8.3** jsou znázorněny výsledky laserové difrakce na použitých materiálech. Nejmenší částice obsahuje přemletý CEM I. Obdobnou velikost částic mají pak všechny komerčně zakoupené cementy. Použité příměsi mají velikost částic větší než všechny použité cementy. Největší velikost částic má popílek.

Obrázek 8.3: Velikost částic a) Kumulativní křivky b) Distribuční křivky

9 Studie mikrostruktury

9.1 Elektronová mikroskopie

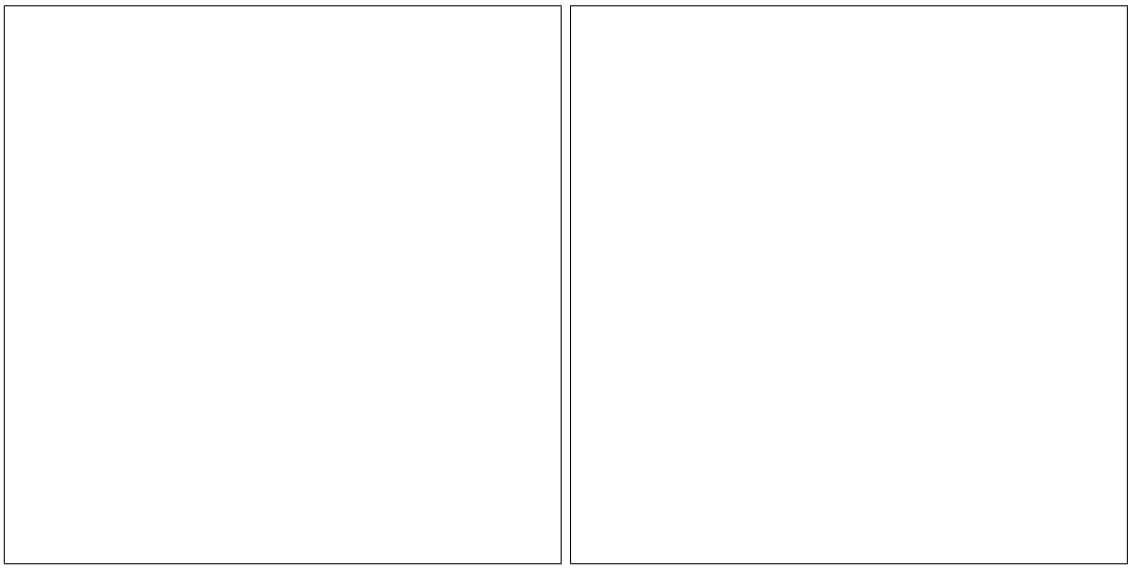
Na skenovacím elektronovém mikroskopu bylo pořízeno 12 - 15 SEM snímků pro vzorky s označením C1, C3, C4, C5 a C6. Drtivá většina pořízených a vyhodnocovaných snímků má vyfotografovanou oblast o rozměrech 300 x 300 μm. Pro snímky z elektronového mikroskopu platí, že čím větší má chemický prvek atomové číslo, tím je na snímku světlejší. Dále je možné určit na několika místech snímku procentuální zastoupení chemických prvků v daném bodě a podle toho určit o jakou fázi se jedná. Na každém snímku bylo vyhodnoceno procentuální zastoupení jednotlivých fází pomocí image analýzy.

Obrázek 9.1: SEM 8 bitový snímek a histogram s intenzitou pixelu odstínu šedi

Nejprve bylo nutné převést SEM snímek na typ 8-bitové barvy v odstínech šedi. Platí, že intenzita pixelu se pohybuje v rozmezí 0 - 255. Přičemž hodnota nula má barvu černou a hodnota 255 barvu bílou viz Obr. **9.1**. Následně lze zjistit danou intenzitu pixelu v místě známého chemického složení a podle toho určit rozptyl v jakém se daná fáze nachází. Z množství těchto pixelů, které spadají do daného intervalu je možné přepočítat na procentuální zastoupení.

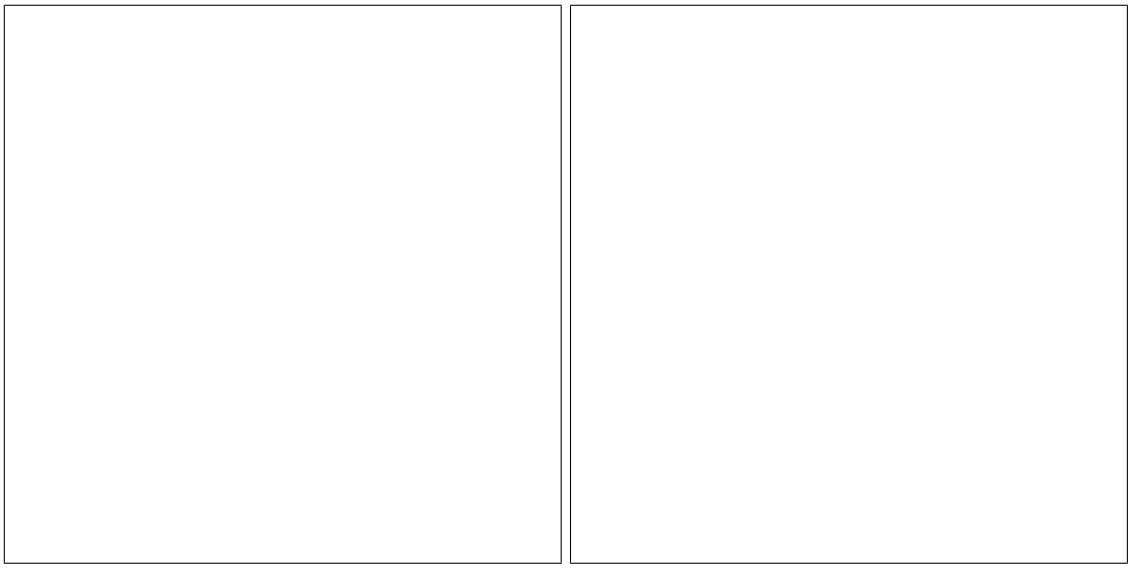
Jako příklad je zde uveden jeden SEM snímek, na kterém jsou vyznačeny jednotlivé fáze. Na Obr. **9.2** a) je červeně vyznačena fáze C-S-H gelu, ta zaujímá na daném snímku 67.68 % a rozptyl intenzity pixelu se pohybuje v intervalu 64 - 119.

Na Obr. **9.2** b) jsou vyznačeny modře póry a praskliny (0.07 %), které odpovídají odstínům černé a pohybují se v intervalu 0 - 16. Pravým opakem, čili nejvíce světlá fáze (9.34 %) je vyznačena zeleně a patří zbytkovému slínku (188 - 255).



Obrázek 9.2: SEM snímky s vyznačením a) C-S-H - červený b) zbytkový slínek - zelený, póry - modré

Tmavá fáze vyznačená na Obr. **9.3** a) zaujímá 4.72 % z celkové plochy a přísluší CAH (17 - 63). Poslední světle šedá fáze (120 - 187) je vyznačena na Obr. **9.3** b) a jedná se o portlandit - 18.19 %.



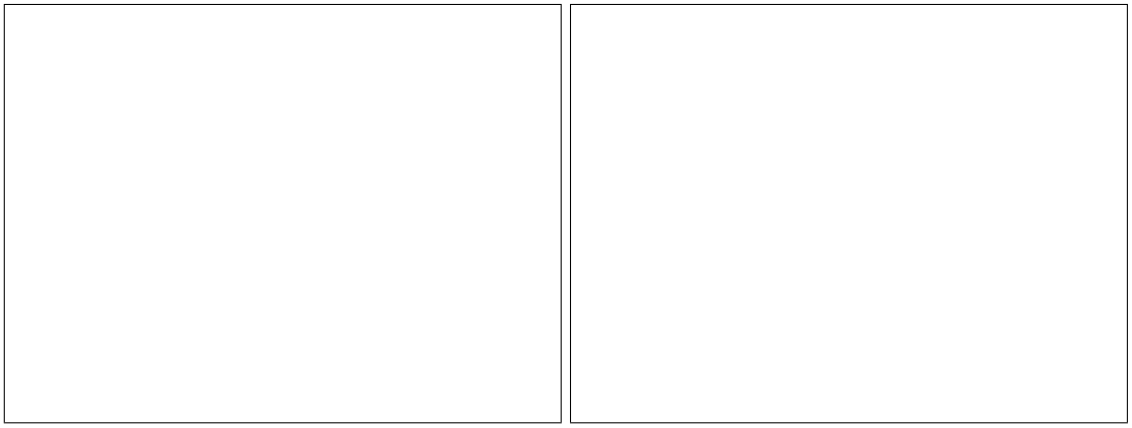
Obrázek 9.3: SEM snímky s červeně vyznačeným a) CAH b) Portlandit

Tabulka 9.1: Procentuální složení jednotlivých fází podle SEM snímků - průměr z 12 snímků

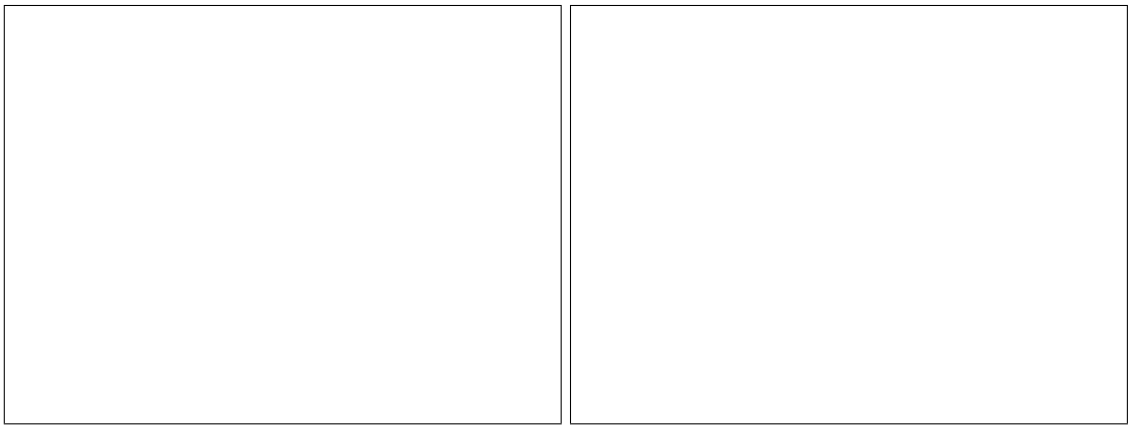
Výsledky image analýzy provedené na SEM snímcích Tabulce **9.1** ukazují podle očekávání nejvyšší množství C-S-H gelu ve vzorku bez příměsí (C1 - 67.69 %), toto množství klesá s přidáním příměsí. Podle výsledků však nelze jednoznačně říci, jestli více s popílkem nebo struskou. U vzorků C3 a C5 byly některé fáze barevně nerozlišitelné vzhledem ke stejné barevné intenzitě. Mezi ostatní složky neuvedené v tabulce přesto na SEM snímcích jednoznačně rozlišitelných jsou železité částice u vzorku C5 a SiO_2 na vzorku C6. Fáze pórů a prasklin nepřesahuje u žádného ze vzorků hodnotu 5 %. Tyto výsledky se však musí brát v úvahu jen orientačně, neboť nelze rozlišit, jaká část přísluší pórům a jaká rýhám vzniklých během přípravy vzorků. Největší podíl zbytkového slínku dosahuje vzorek s 50 obj. strusky - C6 (12.92 %), velký podíl má také vzorek z čistého cementu C1 (9.01 %). Hydratovaná fáze příměsí se u všech vzorků pohybuje okolo hodnoty 25 %. Nepravidelná je fáze portlanditu, která se vyskytuje ve velkém intervalu 9.04 - 25.28 %.

9.2 Optická mikroskopie

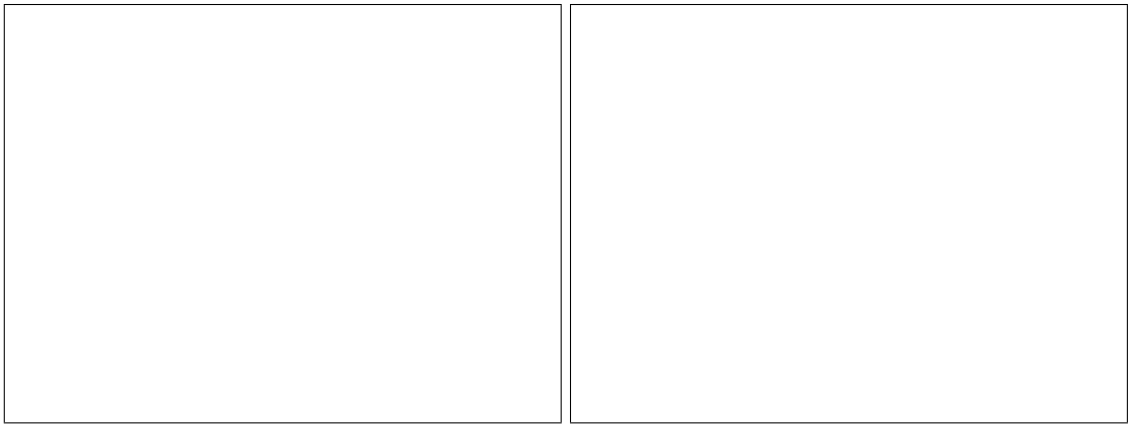
Pomocí kamery a softwaru DinoCapture byly pořízeny optické fotografie. Na nich jsou vyobrazeny reálné barvy patřící odpovídajícím fázím. Bohužel ty není možné pomocí image analýzy od sebe přesně oddělit. Fotografie lze použít k rozlišení pórů, zbytkových slínků odpovídající černým (případně tmavě hnědým) peckám a hydratované hmotě. V případě pořízených snímků nevznikají mimo vzorek C0 tak velké póry, aby šli jednoznačně určit a oddělit od ostatních fází. Na Obrázcích **9.4**, **9.5** a **9.6** je ukázka snímků o velikosti $\approx$ 25.9 x 18.6 mm ve zvětšení 150 x.



Obrázek 9.4: Optický snímek vzorku a) C0 b) C1



Obrázek 9.5: Optický snímek vzorku a) C3 b) C4



Obrázek 9.6: Optický snímek vzorku a) C5 b) C6

V Tabulce **9.2** je vyhodnoceno procentuální zastoupení zbytkových slínků a hydratované hmoty. Jak již bylo uvedeno, na vzorku C0 byly nalezeny snadno rozlišitelné póry. Ty nejsou uvedeny v tabulce a jejich podíl na celkové ploše vzorku tvoří 3%. Celkový podíl zbytkových slínků nalezených na optických fotografiích byl porovnán

s výsledky SEM analýzy, hodnoty si téměř odpovídají. Největší rozdíl lze pozorovat na vzorku C6, kdy podíl zbytkových slínků tvoří 12.92% (SEM) a pouze 8.64% na optických fotografiích. Vyhodnoceny byly navíc i vzorky C0 a C2. Vzorek C0 z jemně mletého cementu má vyšší podíl zbytkových slínků (11.64%) než vzorek C1 (9.07%). Naopak u vzorku C2 (5.98%), který byl dlouhou dobu uložen ve vodě, je zastoupení slínků menší.

Tabulka 9.2: Procentuální zastoupení hydratované hmoty a zbytkového slínku podle optických fotografií - průměr z 5 fotografií

9.3 Otevřená porozita

Pórovitost materiálu je definována jako poměr objemu dutin k celkovému objemu materiálu. Otevřená pórovitost - OP je pouze část z celkové pórovitosti zahrnující otevřené póry. To jsou póry spojené s povrchem materiálu, vznikající postupným vysušováním betonu při výrobě [44]. Otevřená porozita byla stanovena jako

$$\Psi_{OP} = \frac{V_P}{V_S}, \tag{9.1}$$

kde V_S je celkový objem vzorku a V_P je objem otevřených pórů vypočtených následovně

$$V_P = \frac{W_S - W_D}{\rho_0}, \tag{9.2}$$

kde W_S je hmotnost nasyceného vzorku, W_D je hmotnost vysušeného vzorku a ρ_0 je objemová hmotnost kapaliny, do které je vzorek ponořen.

Všechny parametry byly určeny následujícím způsobem. Nejprve byly z vyrobených válcových vzorků nařezány tři plátky o tloušťce 2 - 4 mm pro každý typ směsi, ty byly sušeny o teplotě 50°C. Vysušené vzorky byly zváženy na analytických vahách s přesností na tisícinu gramu a díky pravidelnému válcovitému tvaru změřeny posuvným měřítkem. Poté byly vzorky ponořeny do Isooktanu ($\rho_0 = 690$ kg/m^3) po dobu 14 dní. Po vyndání z isooktanu byly vzorky ihned zváženy a následně dány opět sušit a opětovně zváženy. Výsledky měření jsou uvedeny v tabulce **9.3**.

9.4 Rtuťová porozimetrie

Rtuťová porozimetrie - MIP (Mercury Intrusion Porosimetry) byla použita k stanovení velikosti pórů. Vzorky byly rozbity kladivem na kousky o velikosti několika milimetrů. K měření byly vybrány části vzdálené od okrajů původního vzorku. Vzorky byly vysušeny a následně měřeny. Limitace MIP je ve velikosti měřených pórů. Horní hranice se pohybuje u měřených vzorků na hodnotě 103 μm. Spodní hranice měřených pórů pro materiály C1, C3, C4 a C5 byla 1,56 nm a pro vzorek C6 je 3,92 nm. Výsledné procentuální zastoupení pórů leží v těchto hranicích.

Obrázek 9.7: Objem pórů a) Kumulativní křivky b) Distribuční křivky

Na Obr. **9.7** jsou znázorněny kumulativní a distribuční křivky. Nejvíce porézní je vzorek C5 nejméně pak vzorky C4 a C3. Póry s největším poloměrem má vzorek C6, následovaný vzorkem C1 s obdobnou distribucí pórů.

Tabulka 9.3: Procentuální zastoupení pórů dle OP (průměr ze tří vzorků) a MIP

Výsledky procentuálního zastoupení pórů jsou uvedeny v tabulce **9.3**. Tyto hodnoty jsou odečteny od výsledků získaných z otevřené porozity a je zjištěno množství pórů v celkovém objemu vyskytující se pod uvedenou spodní hranicí. Největší podíl

malých pórů (5.70 %) má vzorek C4, který se zdá býti nejméně porézní dle MIP, následuje vzorek C6 s rozdílem 4.55 %.

9.5 Objemová hmotnost

Dalším měřeným parametrem byla objemová hmotnost. Ta byla měřena ve třech časových obdobích stáří vzorku. Respektive ve 20, 40 a 65 dnech stáří. Měření probíhalo opět na válcových vzorcích, u kterých byla zaříznuta vrchní vrstva tak, aby byl zaručen válcovitý tvar a mohli být změřeny rozměry. Pro každý vzorek byly měřeny tři válečky. V daný den stáří vzorku byla nejprve měřena hmotnost saturovaných válečků, poté byly sušeny a následně byly váženy do té doby než přestaly vykazovat ztrátu hmotnosti. Objemová hmotnost byla stanovena jako vysušená hmotnost dělená objemem válečků. Vypočtené objemové hmotnosti se neliší o více než 10 kg/m^3 pro jednotlivé kontrolované dny. Největší objemovou hmotnost má vzorek z čistého Portlandského cementu C1 $\rho = 1740$ kg/m^3. Následují hodnoty z komerčních směsných cementů C4 $\rho = 1660$ kg/m^3 a C3 $\rho = 1630$ kg/m^3. Podle očekávání nejmenší hodnoty dosahují vzorky s velkým obsahem příměsí. Vzorek se struskou C6 dosahuje hodnot $\rho = 1570$ kg/m^3. Nejmenší objemovou hmotnost má vzorek s popílkem C5 $\rho = 1400$ kg/m^3.

Tabulka 9.4: Stanovená objemová hmotnost jako průměr z 9 vzorků

10 Mikromechanické vlastnosti zjištěné pomocí nanoindentace

10.1 Popis měření

Nanoindentační měření byla provedena na přístroji Hysitron Tribolab TI-750 s hrotem typu Berkovič. Při měření bylo použito zatěžování řízené silou s lichoběžníkovým zatěžovacím diagramem viz Obr. **10.1**. Nejprve proběhlo lineární zatěžování o rychlosti 40 mN/min po dobu 3 sekund až k dosažení maximální síly 2 mN. Tato konstantní síla byla držena na vzorku po dobu 20 sekund. Následoval stav odtěžování trvající 3 sekundy.

Obrázek 10.1: Předepsaný zatěžovací diagram

Na každém vzorku byla provedena série matic o velikosti 10 x 10 = 100 (5 x 5 = 25) vpichů v každé oblasti tak, aby byla pokryta heterogenita vzorku. Separace mezi jednotlivými vpichy byla zvolena 12.5 μm v obou směrech tak, aby se jednotlivé vpichy vzájemně neovlivňovaly. Na každém vzorku bylo provedeno několik stovek vpichů. Celkové množství provedených indentů pro každý vzorek leží v intervalu 850 - 1050. Vyhodnoceno bylo o 40 - 60 křivek méně, které byly vyřazeny kvůli vadám vzniklých během měření. Pro každý jednotlivý vpich byly vyhodnoceny elastické vlastnosti podle teorie Oliver a Pharr [11].

V průběhu zatěžování se zaznamenávají křivky mechanické odezvy (čas, síla, hloubka vpichu). Ukázka nanoindentačních křivek je na Obr. **10.2**.

Obrázek 10.2: Ukázka indentačních křivek pro jednotlivé fáze vzorek a) C1 b) C5

10.2 Modul pružnosti

Měřená mechanická odezva je vždy spojena s konečným indentačním objemem a měření tak neposkytuje hodnoty chemicky čistých fází, ale spíše mechanicky odlišitelné fáze s daným objemem, který je v našem případě cca 0.2 μm^3. Jednotlivé mechanické fáze tak byly odděleny na základě charakteristických vrcholů v histogramech modulů pružnosti a bylo jim přiřazeno nejpravděpodobnější chemické složení.

Obrázek 10.3: Histogram experimentální a teoretické hustoty pravděpodobnosti a) vzorek C0 b) vzorek C1

U vzorků C1 a C2 byly odděleny tři mechanické fáze, kde# 1 zahrnuje především C-S-H gel, CAH a část CH, #2 obsahuje převážně CH a malé části zbytkových slínků a #3 zahrnuje větší zbytkové části slínku. Vzorek C0 byl rozdělen rovněž na tři fáze, kde #1 zahrnuje pouze C-S-H gel, #2 portlandit a #3 malé množství zbytkových slínků.

Obrázek 10.4: Histogram experimentální a teoretické hustoty pravděpodobnosti a) vzorek C3 b) vzorek C4

U vzorků C3 a C4 byly nalezeny čtyři fáze. Vzorek C3 byl rozdělen následovně: #1 obsahuje hlavní hydratovanou fázi obsahující CAH, část C-S-H gelu a hydratovanou hmotu obsahující strusku a popílek, #2 obsahuje zbytek C-S-H gelu, #3 obsahuje CH a malé části zbytkových slínků a #4 zahrnuje větší části zbytkových slínků. U vzorku C4 byly odděleny tyto fáze: #1 je nejvíce zastoupená fáze obsahující hydratovanou hmotu obsahující strusku a část C-S-H gelu, #2 zahrnuje zbytek C-S-H gelu a CH, #3 obsahuje CH a menší zbytkové slínky a #4 zahrnuje větší zbytkové slínky.

Obrázek 10.5: Histogram experimentální a teoretické hustoty pravděpodobnosti a) vzorek C5 b) vzorek C6

Vzorek C5 byl rozdělen následovně na čtyři fáze: #1 jedná se především o porézní hydratovanou hmotu obsahující části popílku, #2 je hlavní hydratovaná fáze, kde se nachází směs C-S-H gelu, CAH, hydratovaný popílek a minoritní zastoupení CH, #3 obsahuje CH a malé části zbytkových slínků, #4 zahrnuje větší zbytkové slínky. U vzorku C6 byly identifikovány rovněž čtyři fáze: #1 je část odpovídající pórům,

#2 je porézní hydratovaná fáze s částmi strusky, #3 je hlavní hydratovaná hmota obsahující především C-S-H gel, CH a malé části zbytkových slínků a #4 zahrnuje větší části zbytkových slínků.

Tabulka 10.1: Výsledky statistické dekonvoluce - modul pružnosti

10.3 Tvrdost

Výsledky tvrdosti byly taktéž zpracovány metodou statistické dekonvoluce. Ta byla použita tak, aby si jednotlivé fáze nalezené na modulech pružnosti odpovídali jak počtem, tak i procentuálním zastoupením lišícím se méně než o 2 %.

Tabulka 10.2: Výsledky statistické dekonvoluce - tvrdost

10.4 Indentační parametr - *CIT*

Parametr *CIT* byl stanoven pro jednotlivé fáze, které byly odděleny statistickou dekonvolucí modulu pružnosti. Vzhledem k faktu, že se fáze vzájemně prolínají byla vypočtena hodnota průsečíku dvou Gaussových křivek modulů pružnosti a podle těchto hodnot byly odděleny jednotlivé indentační křivky, ze kterých se počítá parametr *CIT*. Následně byl sestaven histogram pouze jedné fáze, pro kterou byla určena střední hodnota a směrodatná odchylka *CIT*. Statistické vyhodnocení je ukázáno v Tabulce **10.3**.

Tabulka 10.3: Statistické vyhodnocení *CIT* pro jednotlivé fáze

10.5 Funkce dotvarování

Pro vyhodnocení funkce dotvarování byla použita jiná zatěžovací křivka. Zatěžování/držení/odtěžování má hodnoty 1/40/1 s. Tato křivka byla zvolena tak, aby byly splněny podmínky stanovené v kapitole **3.5**. Zvolena byla dlouhá doba držení a rychlá doba zatěžování. Maximální dosažená síla byla 2 mN. Pro vyhodnocování křivky byl nulový čas zvolen až 5 sekund po aplikování konstantní síly, čili v čase $t = 6$ sekund. Pro zachování přehlednosti jsou zde prezentovány a vyhodnoceny pouze fáze s majoritním obsahem C-S-H gelu. Na každém vzorku bylo provedeno 200 vpichů. Následně byly rozděleny k příslušným fázím jako u parametru *CIT*. Na obrázcích **10.6**, **10.7**, **10.8** jsou grafy s vyznačenou: minimální, maximální a průměrnou funkcí dotvarování.

Obrázek 10.6: Funkce dotvarování a) vzorek C0 ze 175 křivek b) vzorek C1 - 65

Obrázek 10.7: Funkce dotvarování a) vzorek C3 ze 75 křivek b) vzorek C4 z 29 křivek

Obrázek 10.8: Funkce dotvarování a) vzorek C5 ze 101 křivek b) vzorek C6 - 20

10.6 Diskuze

Čistě cementové vzorky

Modul pružnosti hlavní fáze #1 je největší u C2 ($E = 37.21$ GPa) a jeho procentuální zastoupení je o dvě procenta vyšší než u #1 fáze vzorku C1 ($E = 33.58$ GPa). Nejmenší hodnoty modulu pružnosti má vzorek C0 ($E = 30.03$ GPa), zde se však jedná o hodnoty pouze C-S-H gelu, na rozdíl od vzorků C1 a C2, kdy hodnoty ovlivňuje malé množství portlanditu. Hodnoty parametru CIT jsou téměř totožné.

Obrázek 10.9: Histogram experimentální hustoty pravděpodobnosti: C0, C1 a C2

Fáze #2 u vzorku C0 je tvořena pravděpodobně portlanditem (dle literatury $E = 43.9$ GPa, [26, 27]), u vzorku C2 ($E = 50.68$ GPa) je hodnota vyšší o část malých zbytkových slínků. Fáze #2 u C1 je tvořena portlanditem s vyšším modulem pružnosti a též větším množstvím zbytkových slínků.

Tabulka 10.4: Porovnání výsledků čistě cementových vzorků C0, C1 a C2

Fáze #3 s většími zbytkovými slínky se téměř nevyskytuje u C0, to je zapříčiněno jemným namletím cementu a u vzorku C1 je příčina dána tím, že tyto zbytkové slínky plavou v cementové matrici a jsou během indentace zatlačovány spolu sní. Tyto zbytkové slínky pak spadají do fáze #2. Vzorek C2 obsahuje největší množství zbytkových slínků v samostatné fázi. Hodnoty modulu pružnosti jsou nižší než u vzorku C1. Vzorek C2, totiž stihl v období 7 let dohydratovat a zbytkový slínek není tak moc zatlačován do cementové matrice. Tuto skutečnost lze pozorovat i na hodnotách tvrdosti, která je pro vzorek C2 nejvyšší u všech fází.

Vzorky s příměsí popílku

Modul pružnosti hlavní fáze #2 vzorku C5 ($E = 32.63$ GPa) je o něco menší než u vzorku C3 ($E = 35.96$ GPa). Objemové zastoupení je však u vzorku C3 o 53 % menší. Fáze obsahující větší zbytkové slínky je téměř stejná a zanedbatelná <1%. Fáze #3 patří CH a malým zbytkovým slínkům pro oba vzorky. V objemovém zastoupení je tato fáze u vzorku C3 téměř dvojnásobná než u C5. Fáze #1 je u vzorku C3 dominantní s procentuálním zastoupením 59.00 % a modulem pružnosti $E = 23.22$ GPa. Je tvořena především hydratovanou hmotou obsahující popílek, ale také částí strusky a částí C-S-H gelu. U vzorku C5 je modul pružnosti $E = 13.23$ GPa. Tato hodnota je menší, protože se jedná o hydratovanou hmotu popílku, která je porézní. Procentuálně je zastoupena pětkrát méně. Tuto skutečnost lze potvrdit i zkoumáním pórovitosti, kdy podle MIP i otevřené porozity obsahuje vzorek C5 o 10 % více pórů než vzorek C3.

Tabulka 10.5: Porovnání výsledků popílkových a cementových vzorků C3, C5 a C1

Vzorky s příměsí popílku x čistého cementu

Modul pružnosti hlavní fáze #1 u C1 ($E = 33.58$ GPa) je o něco vyšší než u nejvíce zastoupené fáze #2 C5 ($E = 32.63$ GPa). Jejich procentuální zastoupení je však

téměř stejné. To platí i o fázi zbytkových slínků, které jsou v zastoupení celkového objemu minimální <1%. Fáze #2 u C1, resp, #3 u C5 je tvořena pravděpodobně portlanditem s vyšším modulem pružnosti a též zbytkovými slínky.

Obrázek 10.10: Histogram experimentální hustoty pravděpodobnosti: C3, C5 a C1

U vzorku C5 lze pozorovat výskyt fáze #1, příslušné přidanému popílku, s $E = 13.23 \pm 3.17$ GPa a objemovým zastoupením 11.80 %. Jedná se o částečně aktivovaný porézní popílek. Tato fáze u C1 není přítomna. Je předpokládáno, že právě tato fáze má hlavní podíl na snížení tlakové pevnosti mladých cemento-popílkových směsí oproti směsím z portlandského cementu. Hodnoty modulu pružnosti korespondují s hodnotami čistého aluminosilikátového gelu (17-18 GPa), který vzniká alkalickou reakcí popílku [26].

Vzorky s příměsí strusky

U vzorku C4 byla identifikována jako hlavní fáze # 1 s největším procentuálním zastoupením 62.94 % a modulem pružnosti $E = 19.69$ GPa, tomu odpovídá fáze #2 vzorku C6 ($E = 15.29$ GPa), kde je nižší hodnota pravděpodobně způsobena vyšší porozitou a menším obsahem C-S-H gelu ve fázi, jejíž objemového zastoupení je třikrát menší. Procentuální zastoupení zbytkových slínků je téměř stejné, rozdíl činí v objemovém zastoupení <2.5%.

Tabulka 10.6: Porovnání výsledků vzorků s příměsí strusky C4 a C6

Pro vzorek C6 je hlavní fáze #3 (E = 42.42 GPa), tvořena pravděpodobně portlanditem (dle literatury E = 43.9 GPa, [26, 27]), ta odpovídá kombinaci fází #2 (E = 31.99 GPa) a #3 E = 46.44 GPa) vzorku C4. Zastoupení fáze #3 je o 10 % větší než součet obou fází vzorku C4.

Obrázek 10.11: Histogram experimentální hustoty pravděpodobnosti: C4 a C6

U vzorku C6 lze pozorovat výskyt fáze #1, která patří pórům. Ta zaujímají téměř třetinu z celkového objemového zastoupení. Dle MIP je skutečně procentuální zastoupení pórů vyšší u vzorku C6 (Ψ_{MIP} = 18.53 %) než u vzorku C4 (Ψ_{MIP} = 13.74 %), ale rozdíl není tak velký, aby odůvodnil výskyt fáze #1 u C6. Její výskyt je pravděpodobně zapříčiněn jedním nebo kombinací dvou důvodů, buďto větším objemovým množstvím použité strusky při výrobě nebo výskytem pórů většího poloměru oproti vzorku C4.

11 Modelování indentačního procesu

Další část práce byla zaměřena na numerické modelování indentačního procesu. Během nanoindentačního měření je možné kontrolovat hloubku zaboření, ale není možné zjistit, jak velkou oblast hrot ovlivní. Smyslem numerického modelu je odhadnutí velikosti ovlivněné oblasti pod hrotem.

Obrázek 11.1: MKP model hrotu a vzorku

Úloha byla modelována v programu ANSYS 17.0. Analýza byla provedena metodou konečných prvků. Jelikož se jedná o symetrickou úlohu, byla v zájmu rychlosti výpočtu úloha modelována jako rotačně symetrická. Celková modelovaná oblast vzorku byla o velikosti 15 x 15 μm, přičemž došlo k zjemnění sítě v oblasti pod hrotem o velikosti 3 x 3 μm, kde velikost jednoho čtvercového prvku je 0.05 x 0.05 μm. Stejné zjemnění bylo aplikováno i na hrot, zde však nejsou všechny prvky čtvercové. Tvar hrotu byl upraven podle současného opotřebení. Materiál hrotu byl uvažován elastický, kde $E_i = 1141$ GPa a $\nu_i = 0.07$. Materiál vzorku byl pro jednoduchost uvažován také elastický, i když ve skutečnosti není. Modelována byla deformace a napětí pod hrotem pro dvě nejčastěji se vyskytující hodnoty modulů pružnosti $E_1 = 30.664$ GPa odpovídající mixu fází s hlavní složkou C-S-H gelu a $E_2 = 68.501$ GPa s hlavní částí portlanditu a zbytkového slínku. Pro obě hodnoty bylo uvažováno Poissonovo číslo $\nu_s = 0.2$. Na Obr. **11.2** jsou ukázky experimentální křivky a křivky elastického modelu. Modelovaná křivka tvarově odpovídá části při odtížení experimentální

křivky, ze které je vyhodnocován modul pružnosti, což potvrzuje předpoklad pružného chování při odtížení. Naopak při zatěžování se vyskytuje elastická odezva jen v minimální kontaktní hloubce a pro větší hloubky vznikají nepružné deformace.

Obrázek 11.2: Indentační křivky experimentální a modelované pro a) $E_1 = 30.6$ GPa b) $E_2 = 68.5$ GPa

Na Obr. **11.3** jsou ukázky deformovaného tvaru a napětí pod hrotem. Z těchto údajů lze vyčíst zónu pod hrotem, kde jsou ještě významné hodnoty napětí. Ty byly uvažovány do hodnot 5 % maximálního napětí. Pro fázi C-S-H gelu je hloubka ovlivnění (800 nm) 6x větší než hloubka zaboření. Pro fázi mixu portlanditu a slínku, kde je hloubka zaboření menší než u předchozí fáze, je velikost hloubky ovlivnění 7.5x větší než hloubka zaboření (hloubka ovlivnění = 650 nm). Je třeba dodat, že se jedná o teoretické maximální hloubky ovlivnění na elastickém materiálu. Při uvažování reálnějšího materiálu např. elasto-plastického, by pak hloubka ovlivnění po vzniku plastické deformace klesla.

Obrázek 11.3: Ukázka napětí pod hrotem při zatěžování - elastický materiál a) $E_1 = 30.6$ GPa b) $E_2 = 68.5$ GPa

12 Závěr

K popsání mikrostruktury sedmi cementových kompozitů byly použity elektronová mikroskopie a rtuťová porozimetrie. Pomocí nanoindentace byly charakterizovány hlavní mechanické fáze vzorků, které byly odděleny pomocí statistické dekonvoluce. Vždy se jednalo o směs fází. Porovnání vzorků vedlo k následujícím závěrům:

- Byly porovnány čistě cementové směsi z CEM I 42.5: C0 - jemně mletý, C1 ($E =$ 33.58 GPa) - 30 dní starý, C2 - 7 let starý. Vzorek C0 dává menší hodnoty modulu pružnosti hlavní fáze tvořené C-S-H gelem $E = 30.03$ GPa. Jeho fáze jsou téměř čisté, bez nalezení fáze zbytkových slínků. U vzorku C2 lze pozorovat hydrataci, která se nachází již v pokročilé fázi. To je dáno vyšší hodnotou modulu pružnosti E = 37.21 GPa i vyššími hodnotami tvrdosti.

- Vzorek C1 byl porovnán se vzorkem C5 50 objm. % CEM I 42.5 a 50 obj. % popílku. Hlavní rozdíl v mechanické odezvě je tvořen přítomností fáze částečně aktivovaného, porézního popílku u vzorku C5 s $E = 13.23 \pm 3.17$ GPa a objemovým zastoupením 11.80 %. Dle předpokladu je tato fáze zodpovědná za snížení jak modulu pružnosti, tak i tlakové pevnosti u mladých cemento-popílkových směsí.

- Dále byly porovnány cementy s příměsí strusky C4 z CEM III/A 32.5N - CH a C6 50 objm. % CEM I 42.5 a 50 obj. % strusky. U vzorku C6 lze pozorovat výskyt fáze #1 tvořenou výhradně póry, zaujímající 31.40 % celkového objemu. Tato fáze se vzorku C4 nevyskytuje. Právě tato fáze tvoří největší rozdíl v mechanické odezvě. Výskyt této fáze je zapříčiněn buďto vyšším obsahem strusky a větším poloměrem pórů nebo technickou chybou vzniklou při výrobě (přípravě) vzorku.

- Lze říci, že komerčně koupené směsné cementy jsou méně porézní než autorem vytvořené směsi, které vytváří hlavní fázi s modulem pružnosti $E = 19$ - 24 GPa. Jejich složení je dobře vyladěné a jsou vhodné k použití tam, kde není potřeba rychlý nárůst pevnosti čerstvého betonu.

- Z numerické analýzy provedené k odhadu velikosti ovlivněné oblasti pod hrotem, je u fáze C-S-H gelu tato hloubka 6x větší než hloubka zaboření. Za předpokladu použití elastického materiálu, při uvažování plastické deformace, by tato hloubka klesla.

Literatura

[1] Thomas, M. *Optimizing the Use of Fly Ash in Concrete*. Portland Cement Association, Skokie, IL, 2007.

[2] Němeček, J., Lehmann, Ch., Fontana, P. *Nanoindentation on Ultra High Performance Concrete System*. Chem. Listy 105, Pages 656-659, 2011.

[3] Fisher-Cripps, A. C. *Introduction to Contact Mechanics*. Springer, 2000.

[4] Němeček, J. *Nanoindentation of Heterogeneous Structural Materials*. Habilitation Thesis, ČVUT Praha, 2010.

[5] Kim, D. K. *Nanoindentation basic principle*. Lecture 1, KAIST.

[6] *Tribolab User Manual*. Hysitron Incorporated.

[7] Poláček, Š. *Nanomechanické vlastnosti hexagonálních kovů*. Diplomová práce, ČVUT, Praha, 2016.

[8] *Nano Indenters*. Micro Star Technologies, <`http://www.microstartech.com/`>.

[9] *How to Select the Correct Indenter Tip, Support Note*. Agilent Technologies. [online], <`http://cp.literature.agilent.com/litweb/pdf/5990-4907EN.pdf`>.

[10] *Nanoindenter Tips*. SURFACE systems + technology GmbH & Co. KG. [online], <`http://www.surface-tec.com/nanotips.php`>.

[11] Oliver, W., Pharr, G. *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*. Journal of Material Research 7 (1992), 1564-1583.

[12] Králík, V. *Experimentální a numerická analýza hliníkových pěn pomocí nanoindentace a víceúrovňového modelování*. Disertační práce, ČVUT Praha, 2015.

[13] Sneddon, I. *The relation between load and penetration in the axisymmetric Boussinesq problem for a punch of arbitrary profile.* International Journal of Engineering Science 3 (1965) 47-57.

[14] Belkowitz, J.S., Armentrout, D.L. *An investigation of nano silica in the cement hydration process.* Concrete Sustainability Conference, 2010.

[15] Guo, W. *On the influence of indenter tip geometry, on the identification of material parameters in indentation testing.* Doctoral Thesis, Universite de Liege, Luxembourg, 2010-2011.

[16] Iso 14577-1:2002 *Metallic materials - instrumented indentation test for hardness and materials parameters.* Part 1, Test method, Iso 14577-1:2002 (2002).

[17] Tweedie, CA., Van Vliet, KJ. *Contact creep compliance of viscoelastic materials via nanoindentation.* Journal of Materials Research, pp. 1576-1589, 2006. [online], <http://dx.doi.org/10.1557/jmr.2006.0197>.

[18] Minster, J., Blahova, O., Lukes, J., Nemecek, J. *Time-dependent mechanical characteristics measured through the use of a microindentation technique.* Mechanics of Time-Dependent Materials, 2010, Volume 14, Number 3, Page 243.

[19] Ashrafi, H., Shariyat M. *A Nano-indentation Identification Technique for Viscoelastic Constitutive Characteristics of Periodontal Ligaments.* Journal of Biomedical Physics and Engineering, 2016.

[20] Ďoubal, S., Klemera, P., Ďoubal, J. *Viskoelasticita - teorie, měření, aplikace.* 2014.

[21] *Basic Elasticity and Viscoelasticity.* Princeton University Press.

[22] Králík, V., Němeček, J. *Comparison of nanoindentation techniques for local mechanical quantification of aluminium alloy.* Materials Science & Engineering A 618, Pages 118-128, 2014.

[23] Němeček, J., Hrbek, V., Polívka, L., Jager, A. *Combined Investigation of Low-scale Fracture in Hydrated Cement Assessed by Nanoindentation and FIB.*

9th International Conference on Fracture Mechanics of Concrete and Concrete Structures , FraMCoS-9, V. Saouma, J. Bolander and E. Landis (Eds), 2016.

[24] Taha, G.R., Soliman, E., Sheyka, M., Reinhardt, A., Al-Haik, M. *Fracture toughness of hydrated cement paste using nanoindentation* . University of New Mexico, Albuquerque, NM, USA.

[25] Němeček, J., Králík, V., Šmilauer, V., Polívka, L., Jager, A. *Tensile strength of hydrated cement paste phases assessed by microbending tests and nanoindentation*. Cement and Concrete Composites 73, Pages 164-173, 2016.

[26] Němeček, J., Šmilauer, V., Kopecký, L. *Characterization of Alkali-Activated Fly-Ash by Nanoindentation*. Nanotechnology in Construction 3, Pages 337-343, 2009.

[27] Němeček, J., Králík, V., Vondřejc, J. *Micromechanical analysis of heterogeneous structural materials*. Cement & Concrete Composites 36, Pages 85-92, 2013.

[28] Jennings, H., Thomas, J. *The Science of Concrete*. Northwestern University, Evanston, IL, 2014, [online], <`http://iti.northwestern.edu/cement/index.html`>.

[29] *Beton - Vztah mezi strukturou a vlastnostmi*. Přednáška MAIN, ČVUT, Praha, [online], <`http://tpm.fsv.cvut.cz/student/documents/files/MAIN/MI_beton.pdf`>.

[30] *The Manufacture of Portland Cement*. The Cement and Concrete Association of New Zealand, 1989.

[31] Hewlett, P. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. Cements Made From Blastfurnace Slag, Pages 637-678, Fourth Edition, Elsevier, 2004.

[32] Chen, W. *Hydration of Slag Cement: Theory, Modeling and Application*. Ph.D. Thesis, University of Twente, The Netherlands, 2006.

[33] Sakai, E., Miyahara, S., Ohsawa, S., Lee, S-H., Daimon, M. *Hydration of fly ash cement*. Cement and Concrete Research 35, 1135-1140, 2005.

[34] Iso 4287:1997 *geometrical product specifications (gps) - surface texture*. Profile method - terms, definitions and surface texture parameters, Iso 4287:1997 (1997).

[35] Constantinides, G., Ulm, FJ. *The nanogranular nature of C-S-H*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2007, Pages 64-90.

[36] *Chemický rozbor - popílek Opatovice*. VŠCHT, Praha, 2007.

[37] *Rozbor distribuce částic a měrný povrch*. ČVUT, Praha, 2016.

[38] *Českomoravský cement, charakteristické vlastnosti*. [online], <http://www.heidelbergcement.cz/cs/cement/baleny-cement/cemi425r>.

[39] Gregorová, E., Pabst, W. *Charakterizace částic a částicových soustav*. Projekt FRVŠ 674/2007 F1/b, VŠCHT Praha, 2007.

[40] Grünwaldová, V. *Velikost a tvar částic*. Zentiva, Praha, 2006, [online], <http://docplayer.cz/4283922-Velikost-a-tvar-castic.html>.

[41] Levoguer, C., Kippax, P. *Laser Diffraction: A Firm Foundation for Particle Characterization*. [online], 2011.

[42] Mondal, P. *Nanomechanical Properties of Cementitious Materials*. Doctoral Thesis, Northwestern University, Ilinois, 2008.

[43] Chen, L., Ahadi, A., Zhou, J.M. and Stahl, J.-E. (2014) Numerical and Experimental Study of the Roughness Effects on Mechanical Properties of AISI316L by Nanoindentation. *Modeling and Numerical Simulation of Material Science*, **4**, 153-162. <http://dx.doi.org/10.4236/mnsms.2014.44017>.

[44] *Základní fyzikální vlastnosti stavebních materiálů ve vazbě na izolační vlastnosti*. Přednáška IZMA, ČVUT, Praha, [online], <http://tpm.fsv.cvut.cz/student/documents/files/IZMA/prednaskaII_IZMA.pdf>.

Použité programy:

Excel 2016, ANSYS 17.0, MiKTeX 2.9 64-bit, Matlab R2016a 9.0.0.341360, Hysitron TriboLab, Hysitron Triboview, ImageJ 1.50i, DinoCapture 2.0 Version 1.5.14.G, Deconvolution algorithm (decon 3.0), CorelDRAW X7