

České Vysoké Učení Technické v Praze

Fakulta Stavební



**Modifikace mikrostruktury a  
nanomechanických vlastností cementové  
pasty pomocí nanočástic**

Daniel Ňachaj

Bakalářská práce

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

### I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: <u>Nachaj</u>	Jméno: <u>Daniel</u>	Osobní číslo: <u>452781</u>
Zadávající katedra: <u>Katedra mechaniky, K132</u>		
Studijní program: <u>Stavební inženýrství</u>		
Studijní obor: <u>Konstrukce a dopravní stavby</u>		

### II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce: <u>Modifikace mikrostruktury a nanomechanických vlastností cementové pasty pomocí nanočástic</u>	
Název bakalářské práce anglicky: <u>Modification of microstructure and nanomechanical properties of cement paste using nanoparticles</u>	
Pokyny pro vypracování: Cílem práce je navrhnout a zpracovat několik modifikovaných směsí cementových past za účelem ovlivnění jejich fyzikálních a inženýrských vlastností. Práce bude zaměřena na vliv koloidní nanosiliky. K práci bude použita kombinace několika pokročilých experimentálních zařízení, jako je elektronová mikroskopie a nanoindentace. Bude zpracována statistická studie za pomoci analýzy obrazu a mikro-mechanických měření.	
Seznam doporučené literatury: S. Kawashima, P. Hou, D. J. Corr, S. P. Shah, Modification of cement based materials with nanoparticles, Cement and Concrete Composites 36 (2013) 8 - 15, special issue: Nanotechnology in Construction. L.P. Singh, S.R. Karade, S.K. Bhattacharyya, M.M. Yousuf, S. Ahalawat, Beneficial role of nanosilica in cement based materials – A review. NĚMEČEK, J. Nanoindentation of Heterogeneous Structural Materials. Praha: ČVUT v Praze, 2010. CTU Reports. sv. 14. ISBN 978-80-01-04501-5.	
Jméno vedoucího bakalářské práce: <u>doc. Ing. Jiří Němeček, Ph.D., DSc.</u>	
Datum zadání bakalářské práce: <u>15.2.2021</u>	Termín odevzdání bakalářské práce: <u>16.5.2021</u> <i>Údaj uveďte v souladu s datem v časovém plánu příslušného ak. roku</i>
_____	_____
Podpis vedoucího práce	Podpis vedoucího katedry

### III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

<i>Beru na vědomí, že jsem povinen vypracovat bakalářskou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je nutné uvést v bakalářské 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“.</i>	
<u>15.2.2021</u>	_____
Datum převzetí zadání	Podpis studenta(ky)

## **ABSTRAKT**

Táto práca sa zaoberá spracovaním viacerých modifikovaných zmesí cementovej pasty pomocou nano-SiO<sub>2</sub> za účelom ovplyvňovania fyzikálnych a inžinierskych vlastností. Konkrétne sa zaoberá vylepšením mikroštruktúry cementovej pasty a zmenou objemových zastúpení jednotlivých fáz. V práci je dôkladne popísaná výroba vzoriek s rôznymi pomermi cementu a nano-SiO<sub>2</sub>, ich skladovanie a opracovanie. Práca taktiež popisuje skúmanie vzoriek pomocou pokročilých experimentálnych metód, akými je elektrónová mikroskopia alebo nanoindentácia. Vzorky sú skúmané predovšetkým globálne pre reprezentatívny objem vzoriek, kde každá zo vzoriek je podrobená image analýze a štatistickej nanoindentácii. Taktiež je kladený dôraz na lokálnu analýzu, konkrétne vyskytujúce sa zhluky častíc vo forme zreagovaných nano-SiO<sub>2</sub>, ktoré tvoria nové CSH gély. Zistilo sa, že zhluky CSH častíc sa postupom času rozptyľujú a zmenšujú svoj rozmer približne o polovicu. Následne je v práci spracovaná štatistická štúdia a rozsiahla diskusia. V závere práce sú výsledky z jednotlivých experimentov porovnávané. Zistilo sa, že prídavok nano-SiO<sub>2</sub> má vplyv na hydratáciu a mikroštruktúru cementovej pasty a tým aj na jej objemové zastúpenie fáz. Z image analýzy a nanoindentácie vyplýva, že nahradením hmotnosti cementu 4,5% nano-SiO<sub>2</sub> dochádza k zvýšeniu CSH fáz vyzretých vzoriek približne o 8%. Nárast CSH fáz bol sprevádzaný poklesom CH fáz približne o 6%. Zmeny jednotlivých fáz boli zaznamenané nielen u vyzretých vzoriek, ale taktiež aj u vzoriek v rannom veku hydratácie, kde je evidovaný 9% nárast CSH fáz so súčasným poklesom CH fáz o 8%. Nanoindentácia a image analýza tak potvrdili nárast CSH, ktorý je hlavnou zložkou cementových kompozitov.

## **KEÚČOVÉ SLOVA**

Nanočastice, cement, nanoindentácia, silika, cementová pasta, hydratácia, slinok, mikroštruktúra, nanomechanika, SEM-BSE, EDS, C-S-H, image analýza, betón

## **ABSTRACT**

This thesis describes the processing of several modified cement paste mixtures using nano-SiO<sub>2</sub> to affect the physical and engineering properties. Specifically, it deals with the improvement of the microstructure of cement paste and the change of its volume representations of individual phases. The thesis thoroughly describes the production of samples with different ratios of cement and nano-SiO<sub>2</sub>, their storage and processing. The thesis also describes the examination of samples using advanced experimental methods such as electron microscopy or nanoindentation. The samples are examined mainly globally for a representative volume of samples, where each of the samples is subjected to image analysis and statistical nanoindentation. Emphasis is also placed on local analysis, more specifically on the agglomerates of particles in the form of reacted nano-SiO<sub>2</sub>, which form new CSH gels. It has been found that CSH particle agglomerates disperse over time and reduce in size by about half. Subsequently, a statistical study and an extensive discussion are prepared in the work. The results of experiments are compared, and it has been found that the addition of nano-SiO<sub>2</sub> has an effect on the hydration and microstructure of the cement paste and thus on its phase volume. The image analysis and nanoindentation show that replacing the cement weight with 4.5% nano-SiO<sub>2</sub> increases the CSH phases of the mature samples by approximately 8%. The increase in CSH phases was accompanied by a decrease in CH phases by approximately 6%. Changes in individual phases were recorded not only in mature samples, but also in samples at the early age of hydration, where a 9% increase in CSH phases is recorded with a simultaneous decrease in CH phases by 8%. Nanoindentation and image analysis thus confirmed the increase in CSH, which is the main component of cement composites.

## **KEYWORDS**

Nanoparticles, cement, nanoindentation, silica, cement paste, hydration, clinker, microstructure, nanomechanics, SEM-BSE, EDS, C-S-H, image analysis, concrete

**Prehlásenie:**

Čestne prehlasujem, že som bakalársku prácu spracoval samostatne a že som uviedol všetky použité informačné zdroje.

V Prahe dňa 16.5.2021

.....

podpis autora

Daniel Ňachaj

**Pod'akovanie:**

Rád by som sa poďakoval vedúcemu školiteľovi doc. Ing. Jiřímu Němečkovi, Ph.D., DSc. za odborné vedenie bakalárskej práce, dohľad a usmernenie. Ďalej by som sa chcel veľmi pekne poďakovať aj Ing. Jiřímu Němečkovi za jeho odbornú pomoc, ochotu a čas strávený dohliadaním vypracovávania tejto bakalárskej práce.

## Zoznam obrázkov

Obrázok 1: SEM-BSE snímka mikroštruktúry cementovej pasty starej 100 dní s vodným súčiniteľom 0,3 skladovanej pri izbovej teplote. Prevzaté z [30] .....	24
Obrázok 2: SEM-BSE snímka 7 dní starej cementovej pasty s vodným súčiniteľom 0,45, zobrazujúca detaily pórov a CH. Prevzaté z [30] .....	24
Obrázok 3: SEM fotografia cementovej pasty s 3% nano-SiO <sub>2</sub> . 2 – CSH. Prevzaté z [24].....	25
Obrázok 4: SEM fotografia čistej cementovej pasty. 1 – CH kryštál, 2 – CSH, 3 – póry Prevzaté z [24] .....	25
Obrázok 5: SEM a EDS obrázky nezhydratovaného zrna. Prevzaté z [36] .....	29
Obrázok 6: SEM snímka odtlačku vpichu hrotu nanoindentoru v cementovej paste.....	31
Obrázok 7: TOPO snímka odtlačku vpichu hrotu nanoindentoru v cementovej paste. .	31
Obrázok 8: Priebeh hĺbky vpichu počas postupného zaťažovania. Prevzaté z [45].....	34
Obrázok 9: Histogram zobrazujúci zastúpenie konkrétnych modulov pružnosti E v rozsahu b. Prevzaté z [40].....	37
Obrázok 10: Rozdelenie experimentálneho súboru údajov do j intervalov. PDF (Probability Density Function). Prevzaté z [40].....	37
Obrázok 11: Časový plán experimentov. ....	39
Obrázok 12: Pohľad na vzorku pred narezaním na 8 mm plátky.....	41
Obrázok 13: Pohľad na odrezané a naleštené vzorky.....	43
Obrázok 14: SEM-BSE snímka vzorky CNS0-28 zväčšenej 360x. ....	45
Obrázok 15: Snímka zafarbených fázy po Image Analýze. Modrá - póry, oranžová - slinky, žltá - portlandit, svetlo zelená – IP (inner products) a tyrkysovo modrá – OP (outer products). ....	45
Obrázok 16: Histogram zastúpenia jednotlivých farieb pixelov vzorky CNS0-28. OP – outer products, IP – inner products.....	45
Obrázok 17: SEM-BSE snímka vzorky CNS15-56 zväčšenej 360x. ....	46
Obrázok 18: Snímka zafarbených fázy po Image Analýze. Modrá - póry, oranžová - slinky, žltá - portlandit, svetlo zelená – IP (inner products) a tyrkysovo modrá – OP (outer products). ....	46

Obrázok 19: Histogram zastúpenia jednotlivých farieb pixelov vzorky CNS15-56. OP – outer products, IP – inner products.....	46
Obrázok 20: SEM-BSE snímka vzorky CNS3-56 zväčšenej 360x.....	47
Obrázok 21: Histogram zastúpenia jednotlivých farieb pixelov vzorky CNS3-56. OP – outer products, IP – inner products.....	47
Obrázok 22: Snímka zafarbených fázy po Image Analýze. Modrá - póry, oranžová - slinky, žltá - portlandit, svetlo zelená – IP (inner products) a tyrkysovo modrá – OP (outer products). .....	47
Obrázok 23: SEM-BSE snímka vzorky CNS45-116 zväčšenej 360x.....	48
Obrázok 24: Snímka zafarbených fázy po Image Analýze. Modrá - póry, oranžová - slinky, žltá - portlandit, svetlo zelená – IP (inner products) a tyrkysovo modrá – OP (outer products). .....	48
Obrázok 25: Histogram zastúpenia jednotlivých farieb pixelov vzorky CNS45-116. OP – outer products, IP – inner products.....	48
Obrázok 26: Graf percentuálneho zastúpenia pórov so smerodajnou odchýlkou z image analýzy.....	49
Obrázok 27: Graf percentuálneho zastúpenia CSH so smerodajnou odchýlkou z image analýzy.....	50
Obrázok 28: Graf percentuálneho zastúpenia portlanditu so smerodajnou odchýlkou z image analýzy. ....	50
Obrázok 29: Graf percentuálneho zastúpenia slinky so smerodajnou odchýlkou z image analýzy.....	51
Obrázok 30: Vstupné body pre EDS analýzu na vzorke s nano-SiO <sub>2</sub> .....	53
Obrázok 31: Vstupné body pre EDS analýzu na vzorke mikro-SiO <sub>2</sub> .....	54
Obrázok 32: Prvková mapa EDS analýzy. Zelená CaO, žltá SiO <sub>2</sub> , oranžová Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	55
Obrázok 33: SEM snímka mikro-SiO <sub>2</sub> .....	56
Obrázok 34: SEM snímka 5% vysušeného roztoku nano-SiO <sub>2</sub> .....	56
Obrázok 35: Indentačná krivka zobrazujúca priebeh hĺbky vpichu v CSH fáze závislej od zaťaženia.....	59
Obrázok 36: Indentačná krivka zobrazujúca priebeh hĺbky vpichu v CH fáze závislej od zaťaženia.....	59



Obrázok 37: Indentačná krivka zobrazujúca priebeh hĺbky vpichu v slinku závislej od zaťaženia.....	59
Obrázok 38: Dekonvolúcia výsledkov z indentovania vzorky CNS3-28.....	60
Obrázok 39: Dekonvolúcia výsledkov z indentovania vzorky CNS15-56.....	60
Obrázok 40: Youngov modul pružnosti CSH fáz jednotlivých vzoriek v určitých časoch zobrazený graficky. ....	61
Obrázok 41: Youngov modul pružnosti CH fáz jednotlivých vzoriek v určitých časoch zobrazený graficky. ....	61
Obrázok 42: Percentuálne zastúpenie CSH fázy získaných z výsledkov z nanoindentáciou.....	62
Obrázok 43: Percentuálne zastúpenie CH fázy získaných z výsledkov z nanoindentáciou.....	62
Obrázok 44: Dekonvolúcia výsledkov z indentovania vzorky CMS. ....	63
Obrázok 45: Porovnanie objemových zastúpení CSH z nanoindentácie (NI) a image analýzy (IA).....	65
Obrázok 46: Porovnanie objemových zastúpení CH z nanoindentácie (NI) a image analýzy (IA).....	65
Obrázok 47: Vzorka CNS45-28 zobrazujúca CSH časticu veľkosti cca 100 $\mu\text{m}$ , na ktorej bola nanoindentácia vykonaná .....	66
Obrázok 48: Profil E v okolí častice jednotlivých vzoriek.....	67
Obrázok 49: Výstup z povrchového mapovania s priloženou škálou znázorňujúcou modul pružnosti E v GPa.....	67
Obrázok 50: SEM snímka vzorky CNS45-56 zobrazujúci maticu vpichov vzniknutú nanoindentáciou.....	67

## Zoznam tabuliek

Tabuľka 1: Označenie jednotlivých vzoriek s konkrétnymi hmotnosťami daných prísad. b (binder) = CEM + NS. ....	40
Tabuľka 2: Štatistické zhodnotenie pórov z image analýzy. NS – nano-SiO <sub>2</sub> . ....	49
Tabuľka 3: Štatistické zhodnotenie CSH z image analýzy. NS – nano-SiO <sub>2</sub> . ....	50
Tabuľka 4: Štatistické zhodnotenie portlanditu z image analýzy. NS – nanoSiO <sub>2</sub> . ....	50
Tabuľka 5: Štatistické zhodnotenie slinku z image analýzy. NS – nanoSiO <sub>2</sub> . ....	51
Tabuľka 6: Konkrétne zastúpenie zlúčenín pre pozorované miesta na obrázku 30. ....	53
Tabuľka 7: Konkrétne zastúpenie zlúčenín pre pozorované miesta na obrázku 31. č.z.s. – čiastočne zreagovaný SiO <sub>2</sub> . ....	54
Tabuľka 8: Konkrétne zastúpenie zlúčenín pre pozorovanú mapu na obrázku 32. ....	55
Tabuľka 9: Číselné vyjadrenie grafu z obrázku 40. ....	61
Tabuľka 10: Číselne vyjadrenie grafu z obrázku 41. ....	61
Tabuľka 11: Číselne vyjadrenie grafu z obrázku 42. ....	62
Tabuľka 12: Číselne vyjadrenie grafu z obrázku 43. ....	62

## Zoznam symbolov, veličín a skratiek

<b>SEM</b>	–	<b>Scanning Electron Microscopy</b>
<b>BSE</b>	–	<b>Back-Scattered Electrons</b>
<b>EDS</b>	–	<b>Energy Dispersive Spectroscopy</b>
<b>MIP</b>	–	<b>Mercury Intrusion Porosimetry</b>
<b>XRD</b>	–	<b>X-Ray Diffraction</b>
<b>UHPC</b>	–	<b>Ultra High Performance Concrete</b>
<b>SCC</b>	–	<b>Self Compacted Concrete</b>
<b>FRHPC</b>	–	<b>Fiber Reinforced High Performance Concrete</b>
<b>CSH, C-S-H</b>	–	<b>Calcium Silicate Hydrate</b>
<b>C-A-S-H</b>	–	<b>Calcium Silicate Hydrate containing Aluminium</b>
<b>CH</b>	–	<b>Calcium Hydroxide</b>
<b>C<sub>3</sub>S</b>	–	<b>Tricalcium Silicate (Alite)</b>
<b>C<sub>2</sub>S</b>	–	<b>Dicalcium Silicate (Belite)</b>
<b>C<sub>3</sub>A</b>	–	<b>Tricalcium Aluminate (Celite)</b>
<b>C<sub>4</sub>AF</b>	–	<b>Calcium Aluminoferrite</b>
<b>AFM</b>	–	<b>Atomic Force Microscopy</b>
<b>CSM</b>	–	<b>Continuous Stiffness Measurement</b>
<b>CIT</b>	–	<b>Creep Indentation Parameter [%]</b>
<b>PDF</b>	–	<b>Probability Density Function</b>
<b>RVE</b>	–	<b>Representative Volume Element</b>
<b><math>E_r</math></b>	–	<b>Redukovaný modul pružnosti [GPa]</b>
<b><math>E</math></b>	–	<b>Youngov modul pružnosti [GPa]</b>
<b><math>E_i</math></b>	–	<b>Modul pružnosti hrotu indentora [GPa]</b>
<b><math>\nu</math></b>	–	<b>Poissonov pomer indentovaného materiálu</b>
<b><math>\theta</math></b>	–	<b>Kontaktný uhol medzi ortuťou a pevnými látkami</b>
<b><math>\beta</math></b>	–	<b>Uhol hrotu indentora</b>
<b><math>\gamma</math></b>	–	<b>Povrchové napätie ortuti [N/m]</b>

# Obsah

Zoznam obrázkov .....	7
Zoznam tabuliek .....	10
Zoznam symbolov, veličín a skratiek .....	11
1 Úvod .....	14
2 Motivácia .....	16
3 Stav riešenej problematiky .....	17
3.1 Použitie mikro a nano SiO <sub>2</sub> v cementových kompozitoch .....	17
3.1.1 Pozorované vlastnosti.....	17
3.1.1.1 Pevnosť .....	18
3.1.1.2 Spracovateľnosť.....	19
3.1.1.3 Odolnosť .....	20
3.1.1.4 Elektrický odpor a elektrická vodivosť .....	21
3.1.2 Dostupnosť a cena.....	21
3.1.3 Forma mikro a nano SiO <sub>2</sub> .....	22
3.1.4 Možné rizika zhukovania častíc .....	22
3.2 Fázy cementových kompozitov na mikroúrovni a hydratácia.....	23
3.3 Účinok nano-SiO <sub>2</sub> na mikroúrovni .....	25
4 Experimentálne techniky používané pre štúdium mikro úrovni .....	27
4.1 SEM a EDS (Energy Dispersive Spectroscopy).....	27
4.2 MIP (Mercury Intrusion Porosimetry).....	28
4.3 XRD (X-Ray Diffraction).....	29
4.4 Image Analýza .....	29
4.5 Nanoindentácia .....	30
4.5.1 Popis a princíp techniky .....	30
4.5.2 Početné vyhodnotenie, vzťahy, vyhodnocované veličiny .....	33
4.5.3 Vyhodnotenie výsledkov s ohľadom na heterogenitu materiálov.....	36

5	Experimentálna časť .....	38
5.1	Rámcový popis experimentov a plán práce .....	38
5.2	Typy vzoriek a ich príprava .....	38
5.2.1	Výroba vzoriek .....	40
5.2.2	Skladovanie vzoriek .....	41
5.2.3	Opracovanie vzoriek .....	41
5.3	Mikroštruktúra vzorky, fázová analýza .....	43
5.3.1	Globálna SEM analýza RVE .....	43
5.3.1.1	Image analýza .....	44
5.3.1.2	Štatistické zhodnotenie .....	49
5.3.1.3	Výsledky pozorovania vzoriek a diskusia .....	52
5.3.2	Lokálna SEM analýza (analýza častíc) .....	53
5.3.2.1	Výsledky pozorovania a diskusia k výsledkom .....	57
5.4	Nanoindentácia .....	58
5.4.1	Nastavenie indentoru a voľba vhodného hrotu .....	58
5.4.2	Globálna analýza .....	58
5.4.2.1	Štatistické zhodnotenie .....	60
5.4.2.2	Výsledky nanoindentácie a diskusia k výsledkom .....	64
5.4.3	Lokálna analýza .....	66
5.4.3.1	Výsledky nanoindentácie a diskusia k výsledkom .....	68
6	Závery .....	69
7	Odporúčenie pre ďalší výskum .....	72
8	Zdroje a literatúra .....	73
	Príloha 1 .....	79
	Príloha 2 .....	81

# 1 Úvod

Cement sa používa ako hydraulické pojivo už stovky rokov. Jeho zloženie z anorganických surovín je špecifické tým, že dokáže tuhnúť, tvrdnúť a viazať ďalšie materiály. Táto schopnosť z neho robí jeden z najviac používaných stavebných materiálov. Po zmiešaní s vodou z neho vzniká cementová pasta. Medzi hlavné mikroštruktúrne komponenty cementovej pasty patria C-S-H (Calcium Silicate Hydrate) gély, portlandit, zbytkový slinok, porozita, AFm, AFt a ďalej. [1]. Cementová pasta tvorí základnú väzobnú zložku betónu.

Problémom môže byť jeho využitie za rôznych podmienok, akými sú napr. vplyvy prostredia. Môže ísť o vplyvy prostredia, ktorými vzniká karbonatácia betónu, alebo vplyvy spôsobené transportom chloridov. Taktiež môže ísť o vplyvy, ako sú zmrazovanie a rozmrazovanie, alebo vplyvy chemických zlúčenín z agresívneho prostredia. Preto sa často používajú rôzne prísady, alebo prímеси, ktoré dokážu ovplyvňovať jeho vlastnosti, medzi ktoré patrí: pevnosť, spracovateľnosť, odolnosť voči konkrétnym vplyvom, alebo aj rýchlosť tuhnutia. V súčasnosti sa ako prímеси používajú napr. vápenec, popolček, pecná troska, mikrokremičitan, zeolity a iné [5]. Spracovateľnosť čerstvej zmesi a hustota vytvrdeného materiálu sa reguluje pomocou prísad znižujúcich množstvo vody. Rýchlosť tuhnutia a vývoj mikroštruktúry je možné riadiť napr. urýchľovačmi, spomaľovačmi, kryštalizačnými prímесami a inými látkami [2].

V poslednej dobe sa populárnymi zložkami cementových kompozitov stali nanočastice. Ich výhodou sú malé rozmery a zvýšená reaktivita. Problémom môže byť samotná disperzia, avšak niektoré častice sú dostupné v tekutej forme, čo výrazne zjednodušuje ich použitie.

Ultrajemné častice vykazujú unikátne fyzikálne a chemické vlastnosti v porovnaní s konvenčnými materiálmi. Vďaka ich unikátnym vlastnostiam, nanočastice získavajú obrovskú pozornosť a v mnohých oblastiach sa používajú na výrobu nových materiálov. Napríklad bolo zistené, že tlaková a ohybová pevnosť cementových zmesi prídavkom nano-SiO<sub>2</sub> získala do určitého zastúpenia rastúci trend [5, 6, 9]. Všetky tieto skutočnosti sú dôsledkom zmeny mikroštruktúry prídanim nano-SiO<sub>2</sub>.

Na modifikáciu mikroštruktúry je vhodné používať nano-SiO<sub>2</sub> (Oxid Kremičitý), ktorý je chemický kompatibilný s cementom a pomerne ľahko sa dá vyrobiť. Nano-SiO<sub>2</sub> môže okrem vytvárania nukleačných miest pre produkciu C-S-H gélov pôsobiť ako nano-filler, ktorý redukuje nano a mikro porozitu betónu, vďaka čomu sa zvyšuje pevnosť betónu v tlaku a ohybe [1].

Na skúmanie cementových kompozitov existuje viacero metód. Táto práca sa zaoberá primárne SEM (skenovacou elektrónovou mikroskopiou) z hľadiska mikroštruktúry a nanoindentáciou z hľadiska mechanického pôsobenia.

Výskum mikroúrovne cementových kompozitov má významný zmysel pre pozorovanie a ovplyvňovanie určitých vlastností, akými sú napríklad: pevnosť v tlaku, pevnosť v ťahu, pevnosť v ohybe, šmyková pevnosť, spracovateľnosť zmesi, odolnosť, elektrické vlastnosti, tepelné vlastnosti, transportné vlastnosti, reológia, dotvarovanie a pod.

Taktiež je možné meniť pomery komponentov betónu prídávaním reaktívnych prísad na potrebné hodnoty podľa využitia, čoho výsledkom môže byť hutnejšia a homogénnejšia štruktúra, ktorá môže viesť k nižšej permeabilite a vyššej pevnosti vzorky. Aplikácia nanočastíc môže byť vykonaná buď pridaním nanočastíc do betónu, alebo dávkovaná ako prímes v tekutej forme [20].

Nanočastice je možné používať aj na opravu vytvrdnutého betónu. Vďaka ich malým rozmerom je možné docieľiť transport cez pórovitý systém betónu [20].

## 2 Motivácia

Existuje mnoho druhov nanočastíc. Táto práca je však zameraná na vybraný druh nano-SiO<sub>2</sub>, ktorý vylepšuje vlastnosti cementových kompozitov. Účinok nano-SiO<sub>2</sub> na makroskopické vlastnosti betónu je podľa dostupnej literatúry pozitívny. Nepopierateľný pozitívom je jednoznačne nárast pevnosti [1]. Taktiež je to odolnosť voči chloridom [20] a mnoho ďalších. Účinky nano-SiO<sub>2</sub> na mikroúrovni a ich zabudovanie do štruktúry hydrátov nie sú zatiaľ dostatočne objasnené.

Cieľom výskumu je experimentálne skúmanie vplyvu nano-SiO<sub>2</sub> na výslednú mikroštruktúru. Medzi najsledovanejšie vplyvy patrí zmena objemového zastúpenia jednotlivých fáz, ich rozmiestnenie a distribúcia v zmesi.

Taktiež je potrebné skúmať správne rozmiešanie koloidného roztoku nano-SiO<sub>2</sub> a porovnať ho s rozmiešaním suchej, práškovej prísady mikro-SiO<sub>2</sub> pomocou SEM.

Následne je žiadúce overiť výsledne mechanické vlastnosti pomocou nanoindentácie.



## 3 Stav riešenej problematiky

Aplikácia nanočastíc všeobecne v oblasti stavebníctva je pomerne neprebádanou a mladou oblasťou. Napriek tomu existuje mnoho zaujímavých a užitočných štúdií na základe ktorých sa da predpokladať, že používanie nanočastíc má pozitívny vplyv na stavebné materiály a tým pádom na konštrukcie samotné.

Medzi najznámejšie nanočastice používané v stavebníctve patria napríklad nano-CaCO<sub>3</sub>, nano-íl, nano-TiO<sub>2</sub>, alebo nano-SiO<sub>2</sub>. Výsledky ukazujú, že nano-CaCO<sub>3</sub> a nano-íl spôsobuje rôzne pozitívne vlastností, akými sú napríklad pevnosť v tlaku a urýchlenie hydratácie, alebo doby tuhnutia. Taktiež nano-TiO<sub>2</sub> sa osvedčil, ako veľmi účinný pri samočistení betónu a tým poskytuje ďalšiu výhodu pri čistení životného prostredia [2]. Avšak predmetom tejto práce je nano-SiO<sub>2</sub>, čomu sa budeme venovať aj v nasledujúcich kapitolách.

### 3.1 Použitie mikro a nano SiO<sub>2</sub> v cementových kompozitoch

Hlavnou výhodou mikro a nano SiO<sub>2</sub> sú ich malé rozmery, kde častice majú tým väčšiu reakčnú plochu, čím menší je ich priemer. Aplikáciou nano-SiO<sub>2</sub> vznikli väčšie objemy C-S-H gélov s vyššou hustotou pochádzajúcich z reakcie s Ca(OH)<sub>2</sub> [3].

#### 3.1.1 Pozorované vlastnosti

Na to, aby sme vedeli povedať, či majú konkrétne prísady nejaký význam, musia preukazovať určitú zmenu vlastností. Samozrejme, ako každá iná prímes, má aj aplikácia nano-SiO<sub>2</sub> svoje výhody a nevýhody. Podrobnejšie sa niektorými z vlastností cementových kompozitov budeme venovať v nasledujúcich podkapitolách.

### 3.1.1.1 Pevnosť

Nepopierateľným benefitom v stavebnom priemysle je pevnosť materiálov. Nie vždy je síce žiadúca, keďže klasické cementy už vykazujú relatívne dobrú tlakovú pevnosť. Avšak pevnosť takisto prispieva k trvale udržateľnému rozvoju v stavebníctve a šetrí nám peniaze a prostriedky, keďže je na naplnenie únosnosti konštrukcie menšia potreba materiálov.

Ukázalo sa, že nahradenie cementu do 5% jeho hmotnosti nano-SiO<sub>2</sub> zvyšuje pevnosť v tlaku, pevnosť v ťahu a taktiež pevnosť v ohybe u samozhutiteľného betónu [4] a taktiež u betónu zloženého z kameniva, vody, cementu a nano-SiO<sub>2</sub> zastúpeného až do 4% hmotnosti cementu [5]. „Navyše, jemnosť nano-SiO<sub>2</sub> spôsobuje zvýšenie počiatočnej pevnosti betónu, avšak aj konečná pevnosť, je vyššia. Optimálna dávka nano-SiO<sub>2</sub> sa v oboch prípadoch pohybuje v rozmedzí 1% a 1,5%. Nazari a Riahi študovali účinky nano-SiO<sub>2</sub> na vysokopevnostný samozhutiteľný betón (SCC) a zistili, že keď sa nahradilo viac ako 4% cementu nano-SiO<sub>2</sub>, tak pevnosť betónu sa znížila, lebo nano-SiO<sub>2</sub> bolo zastúpené vo väčšom pomere, ako bolo potrebné na kombinovanie s uvoľneným vápnom počas hydratačného procesu“. (G.H. Barbhuiya a ďalší, 2020, s. 562).

Pevnosť UHPC (Ultra High Performance Concrete) v ohybe a tlaku sa opäť zvýšila pridaním malého množstva nano-SiO<sub>2</sub>, kde je nárast pevnosti možné pozorovať len do pomeru 3% - 4%. Avšak, po prekročení tohto pomeru pevnosť naberá klesajúci trend [6]. Takisto, kombináciou nano-SiO<sub>2</sub> a oceľových vlákien dokážeme zvýšiť pevnosť v ohybe [7]. Výskum ukázal, že FRHPC (Fiber Reinforced High Performance Concrete) preukazuje asi o 15% vyššiu pevnosť v ohybe pri aplikovaní 1,5% nano-SiO<sub>2</sub> [8]. Pridaním nano-SiO<sub>2</sub> okrem pevnosti v ohybe rastie aj pevnosť v ťahu približne o 26% pre vzorku s koloidným roztokom nano-SiO<sub>2</sub> a o 26,2% pre vzorku s práškovú formu nano-SiO<sub>2</sub>. Výsledky boli namerané po 91 dňoch [9]. Ďalším vysvetlením nárastu pevnosti je silnejšia väzba medzi stvrdnutou pastou a kamenivom [10]. Pyrogénny nano-SiO<sub>2</sub> hrubej veľkosti spôsobuje väčšiu pevnosť v ťahu v porovnaní s jemnejšou nano-SiO<sub>2</sub>. Toto pozorovanie by však mohlo súvisieť s nižšou pravdepodobnosťou tvorby aglomerátov v prítomnosti pyrogénneho nano-SiO<sub>2</sub> s menším špecifickým povrchom [11]. Okrem iného sa aplikovaním nano-SiO<sub>2</sub> výrazne zvýšila aj šmyková pevnosť cementovej pasty [13].

### 3.1.1.2 Spracovateľnosť

Kuželovou skúškou sadnutím bolo zistené, že spracovateľnosť sa vďaka použitiu nano-SiO<sub>2</sub> značne zníži [5]. Dôvodom zníženia je okamžitá interakcia medzi roztokom nano-SiO<sub>2</sub> a kvapalnou fázou cementových zmesí. V prípade použitia superplastifikátora do vody obsahujúcej nano-SiO<sub>2</sub> pred pridaním cementu dochádza k okamžitej interakcii medzi superplastifikátorom a nano-SiO<sub>2</sub>, čo sa javí ako nevhodné, keďže to znižuje reaktivitu nano-SiO<sub>2</sub> [14]. Počiatočný aj konečný čas tuhnutia bol taktiež redukovaný vo vzorke s pridaním nano-SiO<sub>2</sub> [15]. Takisto rozdiel medzi počiatočným a konečným časom bol znížený vo vzorke so zvýšeným množstvom nano-SiO<sub>2</sub>. Je to spôsobené vyššou rýchlosťou hydratácie, kvôli malým rozmerom a veľkým plochám nano-SiO<sub>2</sub> [16].

*„Spracovateľnosť sa použitím nano-SiO<sub>2</sub> znižuje. Spracovateľnosť sa dá demonštrovať skúškou sadnutím kužela. Prídavok nano-SiO<sub>2</sub> redukuje prepad zhruba o 40% a 60% oproti dávke 2% a 4% nano-SiO<sub>2</sub>. Je to spôsobené veľkou špecifickou plochou nano-SiO<sub>2</sub>, ktorý absorboval vodu z betónovej zmesi“ (G.H. Barbhuiya a ďalší, 2020, s. 562).*

Pridaním nano-SiO<sub>2</sub> do betónu je teda nutné zvýšiť objem vody pre zlepšenie spracovateľnosti. Vplyv na sadnutie je taký efektívny, že častice nano-SiO<sub>2</sub> je možné využiť ako zahusťovadlo cementovej pasty vždy, keď je potrebný menší prepad, napríklad 3D tlač [13].

Dávkovanie nano-SiO<sub>2</sub> do cementu s popolčekom tiež ukázalo zmenu spracovateľnosti. Pri skúške sadnutím kužela je jasne vidieť, že zvyšovaním zastúpenia nano-SiO<sub>2</sub> sa tekutosť značne znižuje, avšak, naopak, zvyšovaním zastúpenia popolčeka sa tekutosť zvyšuje. Vďaka tomuto poznatku sme schopní upravovať spracovateľnosť cementu s pridaním nano-SiO<sub>2</sub> [2].

Kuželová skúška sadnutím UHPC nám potvrdzuje zistený trend, kde je vidieť, že prídavkom nano-SiO<sub>2</sub> sa skutočne znižuje tekutosť kužela. Pre kuželovú skúšku UHPC bola hodnota rozliatia kužela 337,5 mm, kde u vzorky s 5% nano-SiO<sub>2</sub>, bola hodnota rozliatia 225 mm, čo nám naznačuje, že pridaním nano-SiO<sub>2</sub> sa zvyšuje potreba vody v cementových zmesiach. V tejto štúdii je možné pozorovať, že plastická viskozita UHPC výrazne stúpa so zvyšujúcim sa množstvom nano-SiO<sub>2</sub>, čo zase spôsobuje, že jeho spracovateľnosť klesá [6].

### 3.1.1.3 Odolnosť

Okrem mechanických vlastností nanočastice dokážu efektívne blokovať transport rôznych druhov znížením pórovitosti mikroštruktúry a tvorbou ďalších aglomerátov na stenách pórov [17,18,19], čo sa ukazuje napríklad v elektro migračných testoch pre akcelerovanú migráciu chloridov. V experimente [20] boli vyvrtaním a extrahovaním práškov kyselinou iónovou selektívnou elektródou vyhodnotené chloridové profily. Neskôr boli vzorky ošetrené nano-SiO<sub>2</sub> v koloidnej forme. Ošetrovanie prebiehalo injektovaním do cementu elektro migráciou s konštantným napätím 20V dva dni. Účinnosť injekcie sa monitorovala poklesom prúdu počas testu. Následne boli vzorky podrobené zrýchlenej migrácii chloridov a chloridové profily porovnané s profilmi neošetrenej vzorky. Týmto nepriamym spôsobom sa taktiež preukázalo utesnenie pórovitého systému a zvýšená odolnosť voči chloridom [20]. Nano-SiO<sub>2</sub> pridané do betónu ukazuje zvýšenú odolnosť voči chloridom oproti bežnému betónu, kde 2% nano-SiO<sub>2</sub> spôsobili lepšie výsledky v odolnosti voči chloridom, ako bežný betón [21]. Prídavok nano-SiO<sub>2</sub> do cementovej pasty vedie k nižšej absorpcii vody v porovnaní s referenčným betónom. Pórovitosť je kľúčový faktor, ktorý ovplyvňuje transportné vlastnosti, preto sa prídavkom nano-SiO<sub>2</sub> okrem zníženia absorpcie vody zvyšuje odolnosť voči plynom [10].

Oprava zostarnutého betónu zvyčajne prebieha extrakciou chloridov, ktorá môže byť vykonaná nezávisle, alebo súčasne s ošetrovaním pomocou nanočastíc [20]. *„Malá veľkosť nanočastíc nám umožňuje ich transport cez pórovitý systém betónu. Niektoré nanočastice sú dostupné aj v koloidnej forme a ich povrchový náboj sa môže použiť pre urýchlenie transportu prostredníctvom elektrického poľa.“* (J. Němeček a ďalší, 2017, s. 1).

Zvýšená odolnosť voči chloridom je nepopierateľná a ide o veľký pokrok v období, kedy sa vo svete začínajú riešiť klimatické zmeny spôsobené emisiami, ktorých je stavebníctvo a všetko okolo neho veľkým producentom. Extrakcia chloridov a následné ošetrovanie nanočasticami nám dokáže predĺžiť životnosť konštrukcie a oddialiť nás od demolovania a následného budovania novej konštrukcie, ktoré je finančne náročné. Taktiež nám tento proces pomáha zachovať trvalé udržateľný rozvoj v stavebnom priemysle.

#### 3.1.1.4 Elektrický odpor a elektrická vodivosť

Korózia ocele v betóne je elektrochemický proces, pri ktorom sa vytvára prúd, ktorý vedie k rozpusteniu kovu. Takýmto spôsobom je možné odhadnúť pravdepodobnosť korózie výstuže vyhodnotením elektrického odporu betónu. Pravdepodobnosť korózie ocele sa všeobecne zvyšuje, keď klesá odpor betónu.

Výsledky merania elektrického odporu vzoriek HPC a FRHPC ukazujú, že pridaním pyrogénneho nano-SiO<sub>2</sub> sa zvyšuje elektrický odpor pri všetkých dobách vytvrdzovania až na 91 dní. Navyše jemnejší pyrogénny nano-SiO<sub>2</sub> mal pri zvyšovaní elektrickej rezistencie HPC lepší výkon ako hrubší [8].

*„Viacerí autori dospeli k záveru, že elektrický odpor je vhodný test na zabezpečenie odhadovanej pevnosti v tlaku s vysokou úrovňou spoľahlivosti. Odpor súvisí s pevnosťou v tlaku, pretože odráža schopnosť porézneho média prenášať elektrický náboj cez vodnú fázu. Táto vlastnosť podporuje uspokojivý vzťah medzi rezistivitou, pórovitosťou a spojitosťou pórov v nasýtenom betóne. V dôsledku zjemnenia pórovitej štruktúry (postupná hydratácia v čase) sa odpor časom zvyšuje.“ (G. Quercia a ďalší, 2014, s. 75).*

Výsledky rezistivity ukazovali prírastky vo vyššom veku, najmä pre zmesi obsahujúce vyššie percentá prímiesí. Zvýšenie obsahu pojiva malo tiež rastúci vplyv na hodnoty odporu [22].

#### 3.1.2 Dostupnosť a cena

Dostupnosť nano-SiO<sub>2</sub> a jej vysoká cena bráni masovému a priemyslovému využitiu. Pre bežné využívanie nano-SiO<sub>2</sub> pri výrobe betónu je nutné znížiť jej cenu, čo môžeme vďaka výskumu nových, ekonomickejších metód výroby v blízkej dobe očakávať [25].

Cena nano-SiO<sub>2</sub> sa odvíja od veľkosti častíc, ich čistoty a taktiež od množstva, ktoré objednávame. Cena 1 kg nano-SiO<sub>2</sub> prášku, veľkosti 20 nm a čistoty ~99% sa na Čínskom portáli alibaba.com pohybuje približne od 5 – 20 USD/kg, zatiaľ, čo cena koloidného roztoku s veľkosťou častíc 20 – 30 nm a 50 wt % sa pohybuje v rozmedzí 1 – 10 USD/kg. Ceny na Indickom portáli indiamart.com sa pohybujú v podobných intervaloch.

### 3.1.3 Forma mikro a nano SiO<sub>2</sub>

Mikro-SiO<sub>2</sub> sa ako prímies do betónu využíva pomerne dlhú dobu. Má tvar guľatých zrn o priemere 1 – 100 µm s merným povrchom okolo 21,5 m<sup>2</sup>/g. Vyznačuje sa veľkým merným povrchom a dobrými pucolánovými vlastnosťami.

Nano-SiO<sub>2</sub> sa môže vyskytovať buď vo forme koloidného roztoku, alebo v suchej, práškovej forme. Koloidná suspenzia je vnímaná ako vhodnejšia, pretože u suchej formy je problém s homogenizáciou a rozpúšťaním pri miešaní. Priemer častíc nano-SiO<sub>2</sub> sa pohybuje okolo 1–50 nm a ich merný povrch sa pohybuje okolo 160 m<sup>2</sup>/g [26].

Nano-SiO<sub>2</sub> je možné vyrábať pomocou dekompozície kovovo-organických primárnych častíc plameňom vysokej teploty. Hlavné nevýhody syntézou plameňom sú problémy s riadením veľkosti, morfológiou a fázovým zložením častíc. Aj napriek tomu ide o hlavnú metódu výroby práškového typu nano-SiO<sub>2</sub> [27].

Sol – gel je metóda, kde je koloidná suspenzia premenená na pevnú látku. Získaný porézny gél je následne chemický vyčistený. Sol – gel je tvorený pevnými časticami s rozmermi v rádoch nm. V roztoku častice kondenzujú a vznikajú pevné makromolekuly. Žiňaním gélu pri vysokej teplote získame materiál o vysokej čistote a môžeme tak zároveň pripraviť veľmi jemné prášky. [28].

Čistá koloidná nano-SiO<sub>2</sub> bola taktiež úspešne vyprodukovaná z odpadu zo skla. Optimalizovaná vzorka gélu obsahovala 98,5 % SiO<sub>2</sub> a priemerná veľkosť častíc bola 21,9 nm [25].

### 3.1.4 Možné rizika zhlukovania častíc

Aj keď sa použité nanočastíc v cemente javí ako kandidát s obrovským potenciálom, stále je potrebné vyriešiť niekoľko výziev, aby bolo možné využiť jeho plný potenciál. Jednou z týchto výziev je disperzia. Pri aplikácii nanočastíc sa často môžeme stretnúť s problémom zhlukovania častíc. Nanočastice sa ľahko zhlukujú kvôli ich vysokému povrchovému napätiu a veľkému množstvu, preto môže byť ich rovnomerné rozdelenie problémom [24]. Fyzikálny stav a disperzia nano-SiO<sub>2</sub> do betónu je hlavným problémom. Aj keď existujú rôzne dispergačné činidlá, ich použiteľnosť je stále otázná [23].

### 3.2 Fázy cementových kompozitov na mikroúrovni a hydratácia

Portlandský cement je zložený v približnom pomere 5,5:2,5:1:1 hlavne z [12]:

- $C_3S$  ( $3CaO \cdot SiO_2$ ), kremičitan trojvápenný, známy ako alit
- $C_2S$  ( $2CaO \cdot SiO_2$ ), kremičitan dvojvápenný, inak nazývaný belit
- $C_3A$  ( $3CaO \cdot Al_2O_3$ ), hlinitan trojvápenný
- $C_4AF$  ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ ), železo hlinitan štvorvápenný

Hydratáciou portlandského cementu vzniká cementová pasta. Medzi základné hydratačné chemické reakcie patrí vznik C-S-H a  $Ca(OH)_2$  [12]:

- Reakcia alitu s vodou  
$$2(3CaO \cdot SiO_2) + 6H_2O \rightarrow 3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O + 3Ca(OH)_2$$
- Reakcia belitu s vodou  
$$2(2CaO \cdot SiO_2) + 4H_2O \rightarrow 3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O + Ca(OH)_2$$
- Reakcia trikalciom aluminátu  
$$3CaO \cdot Al_2O_3 + 3(CaSO_4 \cdot 2H_2O) + 26H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$$

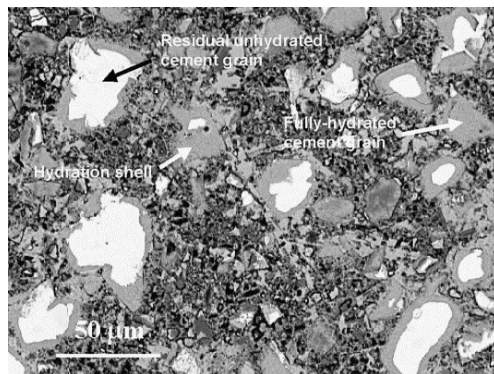
Cementová pasta a betón sú veľmi komplexné heterogénne materiály, avšak v rozmedzí nano rozmerov až do makroskopických rozmerov sa rôznia. Pozostávajú z C-S-H fázy, CH fázy a pórov [29]. Zmes cementových častíc vo vode spúšťa rad chemických reakcií, ktoré sú navzájom ovplyvnené a vedú k fyzikálnym, chemickým a mechanickým zmenám v systéme. Produkty týchto reakcií, sú stabilné hydratované zlúčeniny, ktoré sa navzájom viažu a poskytujú cementu lepiace a súdržné vlastnosti.

C-S-H sú hlavnými väzbovými fázami vo všetkých systémoch na báze portlandského cementu a ich presná povaha pre vedu o cemente a betóne je preto nevyhnutná [1]. C-S-H gél nie je samostatnou látkou, ale skôr predstavuje vhodný kolektívny pojem pre rad kvázi amorfných častíc obsahujúcich  $CaO$ ,  $SiO_2$  a vodu, ktoré boli vytvorené hydratáciou  $C_3S$  a  $C_2S$  v cemente. Chemické zloženie nie je v danej paste úplne konštantné, ale môže sa mierne líšiť od miesta k miestu, rovnako, ako vnútorná pórovitosť. Hydratačné produkty C-S-H pozostávajú z dvoch variácií, kde jednou variáciou je tzv. vnútorný produkt (inner product) bohatý na C-S-H v vyššou hustotou, vyvinutý v pôvodných hraniciach cementových zŕn a vonkajší produkt (outer product), C-S-H s nižšou hustotou, ktorý je tvorený ukladaním v pôvodne vodou naplnenom

priestore [30]. Na obrázku 1 je možné pozorovať hydratačné škrupiny (Hydration shell), ktoré sú jednoznačne vnútorným produktom C-S-H a ich úroveň šedej farby na SEM snímkach je väčšinou rovnomerná.

Nezhydratované zvyšky častíc portlandského cementu sa nachádzajú v takmer všetkých cementových pastách a sú ľahko identifikovateľné. Zložky slinky sú veľmi kryštalické, s typickými veľkosťami kryštálov v rozmedzí od asi 1  $\mu\text{m}$  do 60  $\mu\text{m}$ . Slinky sa zvyčajne melú na veľkosť približne 2  $\mu\text{m}$  až 80  $\mu\text{m}$  s typickým stredným priemerom 10  $\mu\text{m}$  až 12  $\mu\text{m}$ . Pri hydratácii cementu zostávajú najvnútornejšie časti väčších zrn takmer vždy v bezvodnom stave po dlhý čas. Pretože nezhydratované zložky v cemente majú oveľa vyššiu intenzitu spätného rozptylu elektrónov ako hydratované produkty, tieto zvyškové zrná sa na obrázkoch SEM javia ako svetlé zhľuky (Residual unhydrated cement grain).

Okrem vonkajších produktov, ktoré na SEM snímkach pôsobia tmavšie ako vnútorné hydratačné produkty, je možné pozorovať veľa individuálne rozmiestnených pórov. Tieto póry sú na snímke zastúpené čiernou farbou. Taktiež sa tam nachádzajú rozsiahle a nepravidelné usadeniny CH (viď Obrázok 2), ktoré majú o niečo jasnejší vzhľad, ako C-S-H. CH, známy aj ako portlandit, vzniká ako vedľajší produkt pri reakcii  $\text{C}_3\text{S}$  a  $\text{C}_2\text{S}$  s vodou [30].



Obrázok 1: SEM-BSE snímka mikroštruktúry cementovej pasty starej 100 dní s vodným súčiniteľom 0,3 skladovanej pri izbovej teplote. Prevzaté z [30]



Obrázok 2: SEM-BSE snímka 7 dní starej cementovej pasty s vodným súčiniteľom 0,45, zobrazujúca detaily pórov a CH. Prevzaté z [30]

Hydratačný proces nastáva pridaním vody do cementu, kedy každá zo zlúčenín podstúpi hydratáciu a prispieva k finálnemu produktu. K pevnosti primárne prispievajú kremičitany vápenaté.



Zatiaľ, čo za vyššiu počiatočnú pevnosť je zodpovedný  $C_3S$  (prvých 7 dní), tak za konečnú pevnosť je primárne zodpovedný  $C_2S$  [31]. Hydratačné reakcie cementu sú previazané vývinom tepla. Všeobecne sa dá povedať, že čím je cement jemnejší, tým je vyšší jeho merný povrch a tým je hydratačné teplo vyššie. Záleží však aj na pomere  $C_2S$ ,  $C_3S$  a  $C_4AF$ .

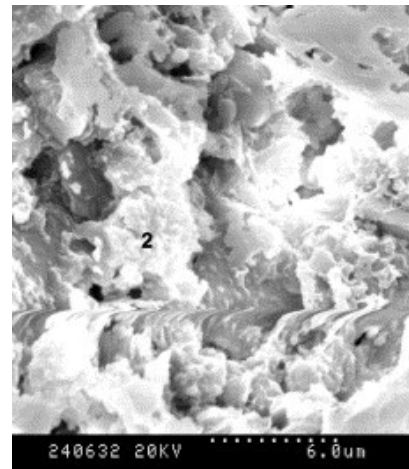
### 3.3 Účinok nano-SiO<sub>2</sub> na mikroúrovni

Začlenením nano-SiO<sub>2</sub> sa môže zvýšiť pevnosť cementovej pasty vďaka jeho hydratačnému účinku a vysokej puzolánovej aktivite, ktorá vedie vďaka reakcie nano-SiO<sub>2</sub> s CH k vyššiemu množstvu C-S-H gélov a hustejšej objemovej štruktúre. Nevýhodou cementovej pasty s prídavkom nano-SiO<sub>2</sub> je však to, že nano-SiO<sub>2</sub> nepriaznivo ovplyvňuje jej spracovateľnosť z dôvodu vysokého merného povrchu [2].

Zatiaľ čo obrázok 3 zobrazuje mikroštruktúru cementovej pasty bez prídavku nano-SiO<sub>2</sub>, tak obrázok 4 naopak zobrazuje mikroštruktúru s 3% nahradením cementu nano-SiO<sub>2</sub>. Zistilo sa, že v prvom prípade C-S-H gél existoval vo forme samostatných zhlukov spojených mnohými ihličnatými hydrátmi. Zároveň sa medzi cementovú pastu rozdelili usadené kryštály CH. Obrázok 3 znázorňuje mikroštruktúru cementovej pasty s prídavkom nano-SiO<sub>2</sub>, ktorej textúra hydrátových produktov bola hustejšia a kompaktnjšia. Taktiež bol zaznamenaný úbytok veľkých kryštálov CH [24].



Obrázok 3: SEM fotografia cementovej pasty s 3% nano-SiO<sub>2</sub>. 2 – CSH. Prevzaté z [24]



Obrázok 4: SEM fotografia čistej cementovej pasty. 1 – CH kryštál, 2 – CSH, 3 – póry. Prevzaté z [24]

Účinok nano-SiO<sub>2</sub> bol pozitívne zaznamenaný taktiež pri meraní obsahu vzduchu vo vzorke betónu, ktorý vykazuje pórovitosť. Avšak, bolo zistene, že s prídavkom nano-SiO<sub>2</sub> pórovitosť betónu prudko klesá, ale len do určitej hodnoty. S nahradením cementu 4% nano-SiO<sub>2</sub> bola zaznamenaná pórovitosť 9,5% oproti pórovitosti referenčnej vzorky, ktorej pórovitosť bola 10,5%. Nahradením 5% nano-SiO<sub>2</sub> pórovitosť nabrala opačný smer a jej hodnota bola 9,8%. Preto sa dá povedať, že existuje optimálna hodnota nano-SiO<sub>2</sub>, pri ktorej je možné dosiahnuť najnižšiu pórovitosť betónu [6].

## 4 Experimentálne techniky používané pre štúdium mikro úrovni

Výskum je bádanie a skúmanie v ktorom pozorujeme súbor známych skutočností na základe ktorého sa snažíme zistiť skutočnosti neznáme, alebo menej známe. Pre čo najvyššiu efektivitu výskumu a presnosť výsledkov používame rôzne experimentálne techniky, ktoré nám pomáhajú tento cieľ naplniť.

### 4.1 SEM a EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)

Skenovacia elektrónová mikroskopia (SEM) je typ mikroskopie, ktorá poskytuje obrázky vzoriek skenovaním ich povrchu v interakcii s lúčom elektrónov. Elektróny interagujú s atómami vo vzorke a vytvárajú rôzne signály, ktoré obsahujú informácie o povrchovej topografii a zložení vzorky [32].

Detektory BSE (Back-scattered electrons) sú bežne integrované do prístrojov SEM. Spravidla sú umiestnené nad vzorkou v komore na základe geometrie rozptylu vzhľadom na dopadajúci lúč. Detektory BSE sú polovodičové zariadenia, často so samostatnými komponentmi na súčasný zber spätne rozptýlených elektrónov v rôznych smeroch. Detektory nad vzorkou zhromažďujú spätne rozptýlené elektróny ako funkciu zloženia vzorky, zatiaľ čo detektory umiestnené na boku zhromažďujú spätne rozptýlené elektróny ako funkciu povrchovej topografie [38]. Ďalším typom signálu sú napríklad sekundárne elektróny (SE), ktoré sú hlavným prostriedkom na prezeranie morfológie.

SEM spojená s energeticky disperznou spektroskopiou (EDS) má mnoho využití u cementových kompozitoch. Predovšetkým poskytuje analýzu prvkového zloženia. Základné predpoklady pre konvenčnú kvantitatívnu analýzu sú: rovnomerne leštený povrch, homogénne zloženie v analytickom objeme, stabilita vzorky pod elektrónovým lúčom, atď. Vysoko kvalitná kvantitatívna analýza hydratovaných cementov je trochu problematická, práve z dôvodu porušovania týchto predpokladov.

Ďalším obmedzením prítomným v objemových vzorkách je jav vzájomného miešania, ku ktorému dochádza medzi C-A-S-H (Calcium Silicate Hydrate containing Aluminium) a inými fázami. To môže spôsobiť skreslenie analýz smerom k vyšším, alebo nižším atómovým pomerom a preto je nutné to uvažovať pri spracovaní údajov [32].

## 4.2 MIP (Mercury Intrusion Porosimetry)

Na meranie pórovitej štruktúry sa všeobecne používa niekoľko metód, akými sú napríklad optická metóda, MIP, alebo absorpcia plynov. MIP sa už mnoho rokov používa na skúmanie pórovitej štruktúry materiálov na báze cementu. Technika MIP sa vo veľkej miere používa na charakterizáciu štruktúry pórov a ich rozmerov v poréznom materiáli. MIP taktiež poskytuje informácie o spojitosti pórov [33].

Meranie porózie vniknutím ortuti poskytuje veľký rozsah merateľných pórov v rozmedzí 4 nm až 500  $\mu\text{m}$ . Je však potrebné si uvedomiť, že porozimetria pri vniknutí ortuti meria iba otvorené póry a iba vstup medzi povrchom vzorky a dutinami pórov a nie samotný polomer pórovitých dutín [41].

Štandardné meranie MIP sa vykonáva nasledovne. Vzorky sa najskôr vysušia, čím sa odstráni voda z pórov. Vysušené vzorky sa odvážia a umiestnia do komory. Z komory sa evakuuje vzduch, čo spôsobí odstránenie vzduchu zo vzorky. Nasledovne sa komora naplní ortuťou, kde ju následne aplikovaný tlak vtlačí do vzorky. Objem vniknutia ortuti a zodpovedajúce použité tlaky sa zaznamenávajú počas všetkých tlakových krokov [42].

Objem vniknutia ortuti a zodpovedajúci aplikovaný tlak poskytujú základné údaje pre analýzu štruktúry pórov. Za predpokladu, že póry sú ekvivalentné a úplne rovnako prístupné pre ortuť, je možné aplikovaný tlak previesť na priemer pórov pomocou Washburnovej rovnice [42]:

$$D = \frac{-4\gamma \cos\theta}{P} \quad (1)$$

kde:

- $D$  je ekvivalentný priemer pórov
- $P$  je aplikovaný tlak
- $\gamma$  je povrchové napätie ortuti
- $\theta$  je kontaktný uhol medzi ortuťou a látkou.

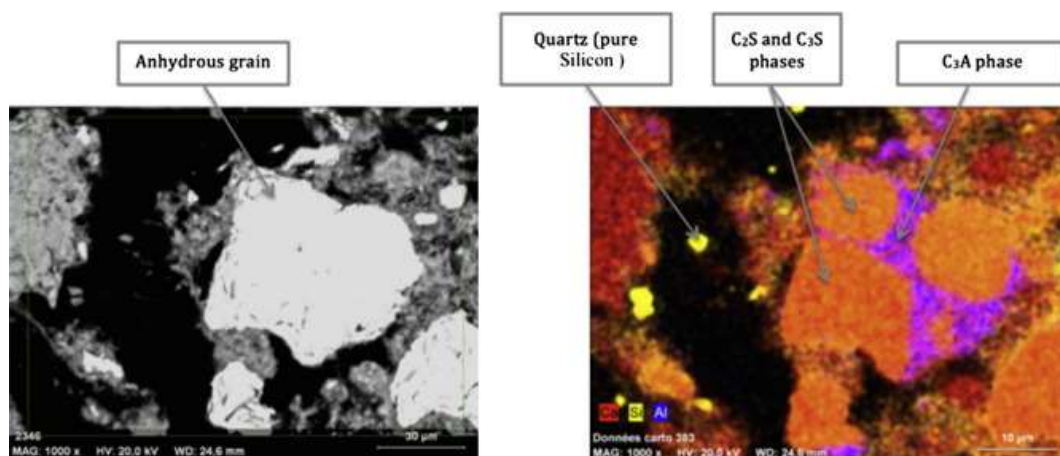
### 4.3 XRD (X-Ray Diffraction)

Röntgenová difrakcia je účinná nedeštruktívna metóda používaná pre charakterizáciu kryštalických materiálov. Poskytuje informácie o štruktúrach, fázach, textúre a ďalších štruktúrnych parametroch, akými napríklad sú veľkosť zŕn, stupeň kryštalinity a poruchy kryštálov. Ďalej sa používa na hodnotenie pomeru kryštalických a amorfných oblastí, usporiadaniu kryštálov a vzdialenosť medzi rovinami kryštálu. Taktiež je XRD najbežnejšie používanou metódou na skúmanie štruktúrnych vlastností nanokompozitov práve kvôli jeho jednoduchosti a dostupnosti [34].

### 4.4 Image Analýza

Image analýza slúži na pozorovanie a následné vyhotovenie fáz cementovej pasty. Pozorované parametre sú napr. veľkosť daných fázy, ich zastúpenie a prípadne ich tvar. Obrázky sú vyhotovené v sivej škále farieb a farby pixelov sa líšia podľa hustoty fyzického prvku. Tmavšie sfarbený pixel na SEM-BSE snímke zastupuje prvky s nižším protónovým číslom, kde svetlejšie sfarbený pixel naopak reprezentuje oblasti s prvkami s vyšším protónovým číslom, vďaka čomu vieme určovať prahovanie [35].

Taktiež je možné rozšíriť image analýzu bezvodného cementu na detekciu bezvodných fáz pomocou snímok SEM v spojení s chemickým zložením získaným pomocou EDS. Obrázok 5 zobrazuje príklad bezvodného cementového zrna získaného tisíc násobným zväčšením. Chemické zloženie jasne ukazuje separáciu medzi  $C_2S$ ,  $C_3S$  a  $C_3A$  [36].



Obrázok 5: SEM a EDS obrázky nezhydratovaného zrna. Prevzaté z [36]

Na vyhotovenie Image analýzy je možné využiť viacero dostupných programov. Napríklad, MATLAB je automatizovaný program, ktorý dokáže zanalyzovať stovky snímok v priebehu pár minút. Ďalej existuje rada programov, ako sú, napríklad Image J, alebo NIS elements pomocou ktorých je možné snímky analyzovať.

Pri spracovaní obrazu je dôležité zvoliť adekvátny prah úrovne šedej pre extrahovanie jednotlivých objektov. V tejto súvislosti boli navrhnuté rôzne techniky. V ideálnom prípade má histogram hlboké a ostré údolie medzi dvoma vrcholmi reprezentujúcimi objekty, takže je možné zvoliť prah v dolnej časti tohto údolia. Pre väčšinu snímok je však často ťažké presne zistiť dno údolia, najmä v prípadoch, keď je údolie ploché a široké, plné šumu, alebo keď sú dva vrcholy extrémne rozdielne vo výške a často bez vytvorenia detekovateľného údolia.

V počítačovom videní a spracovaní obrazu sa na vykonávanie automatického prahovania obrazu používa Otsuová metóda, ktorej algoritmus v najjednoduchšej forme vracia jeden prah intenzity, ktorý oddeľuje pixely do dvoch tried. Pomocou tejto metódy je možné pixely oddeľovať aj do viacerých tried. V tejto metóde sa na obraz dívame ako na dve skupiny bodov s rôznym rozsahom hodnôt intenzity. Problémom je, že tieto rozsahy intenzít sa obvykle prekrývajú a preto je snahou metódy minimalizovať chybnú identifikáciu pixelov [43].

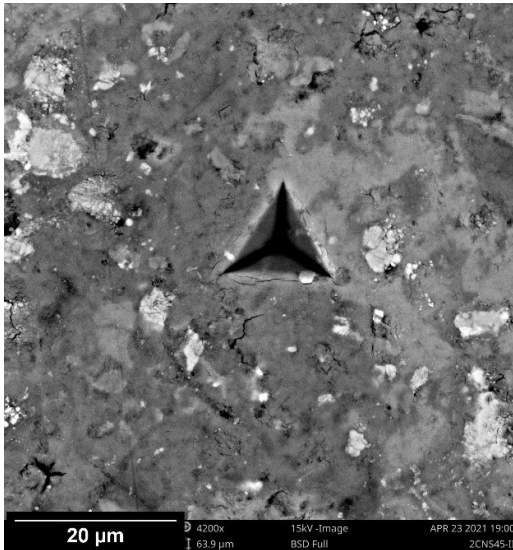
## **4.5 Nanoindentácia**

Nanoindentácia je experimentálna technika, ktorá bola vyvinutá uprostred osemdesiatych rokov minulého storočia na meranie tvrdosti malého objemu materiálu [36]. Indentácia je pravdepodobne najčastejšie používaným prostriedkom na testovanie mechanických vlastností materiálov v nano a mikro mierke.

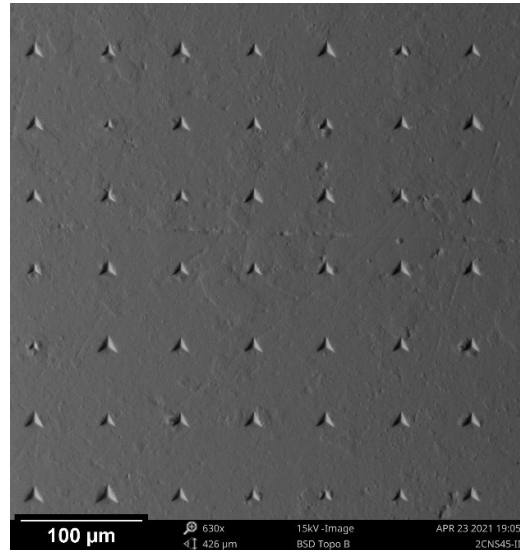
### **4.5.1 Popis a princíp techniky**

Hlavnou výhodou v porovnaní s mechanickými skúškami na makroúrovni je, že špičkou hrotu je možné získať prístup k veľmi malým objemom materiálu a ich vlastnostiam v rozsahu nanometrov [37].

Princíp nanoindentácie spočíva vo vtláčovaní špičky veľmi malého hrotu s určitými vlastnosťami (materiál a geometria hrotu) do povrchu materiálu, ktorý následne vytvára odtlačok (viď Obrázok 6 – 7). Vďaka tomu sme schopní získať rôzne materiálové parametre akými napríklad sú: modul pružnosti, tvrdosť, plastické a viskózne parametre.



Obrázok 6: SEM snímka odlačky vpichu hrotu nanoindentoru v cementovej paste.



Obrázok 7: TOPO snímka odlačky vpichu hrotu nanoindentoru v cementovej paste.

Pri štandardnej bodovej nanoindentácii sa na grafe zaznamenávajú krivky posunutia v závislosti od zaťaženia, zatiaľ čo sa špička vtláčovaného hrotu pritláča na materiál, drží sa na konštantnej hodnote a následne sa vyťahuje [39].

Na vykonávanie nanoindentácie sa používa viacero typov prístrojov. Napríklad, typy dostupné v laboratóriu CE-nano na ČVUT na fakulte stavebnej v Prahe sú:

- Hysitron
  - pyramídový hrot
  - rozsah zaťaženia 100 nN – 30 mN
  - aktívna anti-vibrácia
  - test škrabnutím
  - regulácia zaťaženia/hĺbky
  - mapovanie modulu

- Micromaterials
  - komora s reguláciou teploty a vlhkosti
  - kruhový a pyramídový hrot
  - rozsah zaťaženia 0,1 mN – 20 N
  - optický mikroskop 40x
  
- CSM
  - špičková klimatická komora
  - pyramídový hrot / Cube-corner
  - optický mikroskop 5x – 100x
  - rozsah zaťaženia 0,1 mN – 500 mN
  - cyklické zaťažovanie
  - statické a dynamické testovanie (sínus 0 Hz – 20 Hz)

Zaťaženie indentoru typu CSM sa generuje pomocou cievky v zostave permanentného magnetu pripevneného k hornej časti stĺpca indentoru. Zaťaženie je generované pomocou magnetickej sily, ktorá vzniká prúdom prechádzajúcim cez cievku. Tento typ aplikácie zaťaženia umožňuje veľmi rýchlu spätnú väzbu riadenia posuvu v uzavretej slučke, pretože úplne oddeľuje systém aplikácie zaťaženia od systému na meranie posuvu [44]. Hrot by v zásade mal mať vysoký modul pružnosti, tvrdosť, prakticky žiadnu plastickú deformáciu, nízke trenie, hladký povrch a dobre definovanú geometriu, ktorá je schopná vytvoriť dobre definovaný vpich [44]. Preto sa vo väčšine prípadov ako materiál hrotu používa práve diamant, ale môže sa používať aj napríklad zafír.

Geometria hrotu sa rôzni na základe skúmaného materiálu a potreby výstupov. Berkovichov hrot je trojstranná pyramída, ktorej tri nerovnoběžné roviny sa pretínajú práve v jednom bode. Indentor s ostrým hrotom však trpí konečnou, ale výnimočne ťažkou tuposťou hrotu. Vďaka tvaru trojstrannej pyramídy je v prípade potreby pomerne ľahké hrot na indentore prebrúsiť. Trojstranná pyramída sa taktiež lepšie prebrusuje, ako štvorstranná pyramída. Ďalším typom je sférický hrot. Pomocou sférického hrotu je možné sledovať prechod z elastického správania do plastického a tým definovať medzné napätie. Aj napriek tomu je pre extrémne tenké vrstvy potrebný ostrý hrot a preto sa na meranie nano-mechanických vlastností najčastejšie používa práve Berkovichov hrot.



Na korekciu tvaru špičky boli vyvinuté experimentálne postupy, ako je napríklad kalibrácia tvaru hrotu, ktorá je pre správne meranie nevyhnutná. Ďalším hrotom s geometrickým tvarom trojstrannej pyramídy je cube-corner hrot. Vďaka svojmu tvaru dokáže pri rovnakom zaťažení vtlačiť viac ako trojnásobok objemu materiálu, aký by vtlačil Berkovichov hrot, čím pod hrotom vyprodukuje oveľa vyššie napätia a prútia a eventuálne spôsobí lom. Cube-corner je teda ideálny na odhad lomovej húževnatosti krehkých materiálov v relatívne malých mierkach [44].

Taktiež je veľmi dôležitá správna úprava povrchu. Všeobecne sa snažíme dosiahnuť čo najhladší povrch. Meranie povrchových a ultratenkých vrstiev si u nano-kompozitov vyžaduje špeciálne prístrojové vybavenie, akým je napríklad AFM (Atomic Force Microscope), pomocou ktorého je možné určiť drsnosť povrchu [44].

#### 4.5.2 Početné vyhodnotenie, vzťahy, vyhodnocované veličiny

Oliver a Pharr (1992) navrhli metódu určovania redukovaného modulu pružnosti na základe kontaktnej hĺbky vpichu [45]. Vychádza zo všeobecných vzťahov, ktoré odvodil Sneddon pre zaťažovanie, odťažovanie a stykovú plochu pre akýkoľvek vpich, ktorý ide popísať hladkou funkciou pre rotačné teleso. Dokázal, že vzťahy pre zaťaženie-odťaženie môžu byť vhodne popísané nasledujúcou funkciou [45]:

$$P = \alpha h^m \quad (2)$$

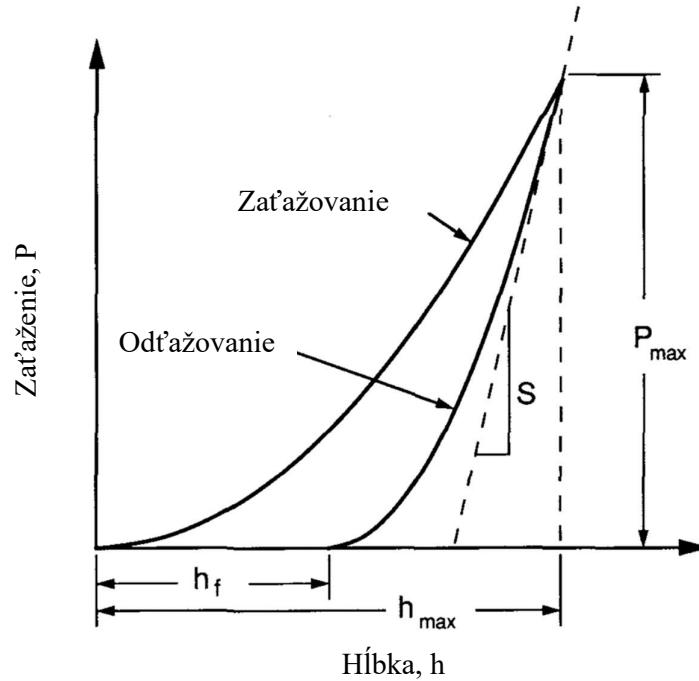
kde:

- $P$  je zaťaženie indentoru
- $h$  je elastický posun indentoru
- $m$  je parameter tvaru ( $m=1$  pre valec,  $m=2$  pre kužel,  $m=1,5$  pre guľu)
- $\alpha$  je konštanta materiálu

Redukovaný modul pružnosti ( $E_r$ ) je modul pružnosti vyhodnotený z odťažovanej vetvy (UNLOADING) a je priamo závislý od kontaktnej tuhosti odťažovania  $S$ . Popisuje Youngov modul pružnosti ( $E$ ) za predpokladu izotropného materiálu. Berúc do úvahy, že modul pružnosti hrotu indentoru je rádovo vyšší ako materiálu, sú hodnoty  $E_r$  a  $E$  pomerne blízke [45]. Aj napriek tomu, že sú si hodnoty  $E_r$  a  $E$  blízke, sú práve zaujímavé hodnoty Youngovho modulu pružnosti materiálu, keďže ten zvykne byť skúmaným prvkom.

Na obrázku 8 je schematické znázornenie zaťaženia (P) a hĺbka (h) nanoindentoru, kde:

- $P_{max}$  je maximálne zaťaženie
- $S$  je počiatočná tuhosť odťazovania
- $h_{max}$  je hĺbka vpichu pri maximálnom zaťažení
- $h_f$  je konečná hĺbka kontaktného odtlačku vpichu po odťazení



Obrázok 8: Priebeh hĺbky vpichu počas postupného zaťažovania. Prevzaté z [45]

P-h krivky zvyknú taktiež obsahovať fázu držania zaťaženia. To je aj z dôvodu zisťovania dotvarovacieho parametra, kde sa porovnáva hĺbka vpichu na začiatku držania sily a na konci držania.

Nanoindentáciou je možné určovať viacero vlastností [40]:

Tvrdosť (definovaná ako stredný kontaktný tlak pod hrotom)

$$H = \frac{P_{max}}{A_c(h_c)} \quad (3)$$

kde:

- $H$  je tvrdosť
- $P_{max}$  je maximálna záťaž
- $A_c(h_c)$  je pôdorysná, kontaktná plocha. Táto funkcia je dopredu známa z kalibrovania na kremennom skle.

Redukovaný modul pružnosti

$$E_r = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_c(h_c)}} \quad (4)$$

kde:

- $S$  je tuhosť kontaktu
- $\beta$  je geometrická konštanta hrotu (Berkovich – 1,034)
- $h_c$  je kontaktná hĺbka vpichu

Redukovaný modul pružnosti  $E_r$ , pomocou ktorého je možné vyjadriť Youngov modul pružnosti  $E$  podľa rovnice:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (5)$$

kde:

- $E$  je Youngov modul pružnosti cementovej pasty
- $\nu$  je Poissonov pomer (0,2 – cementová pasta [39])
- $E_i$  je modul pružnosti hrotu indentoru (1141 GPa – diamant)
- $\nu_i$  je Poissonov pomer pre hrot indentoru (0.07 – diamant)

Parameter dotvarovania – CIT (Creep Indentation Parameter). Parameter dotvarovania je závislý na veľkosti držania sily a na veľkosti maximálnej sily. Taktiež je závislý na použitom type hrotu. Z tohto dôvodu je parametre dotvarovania možné porovnávať iba za predpokladu, že sú vyššie uvedené náležitosti pre všetky porovnávané parametre rovnaké.

$$C_{(P,t_1,t_2)} = \frac{h_2 - h_1}{h_1} \cdot 100 \quad (6)$$

kde:

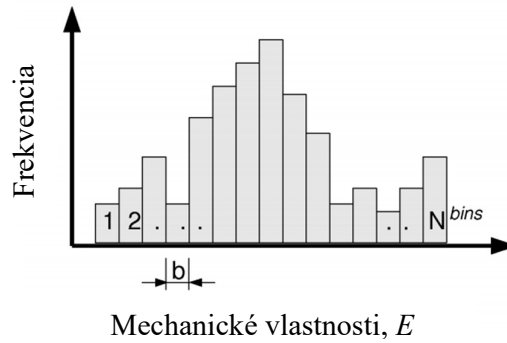
- $h_1$  je počiatková hĺbka vpichu v momente dosiahnutia  $P_{max}$  a následného držania
- $h_2$  je konečná hĺbka vpichu v začiatku odťažovania po predošlom držaní  $P_{max}$

### 4.5.3 Vyhodnotenie výsledkov s ohľadom na heterogenitu materiálov

Kompozitné materiály sú viacfázové materiály, v ktorých sú fázy rôzne priestorovo a chemicky zmiešané. Na získanie mechanických, alebo fázových vlastností kompozitu s heterogénnou mikroštruktúrou, je možné aplikovať tri rôzne testovacie stratégie [40].

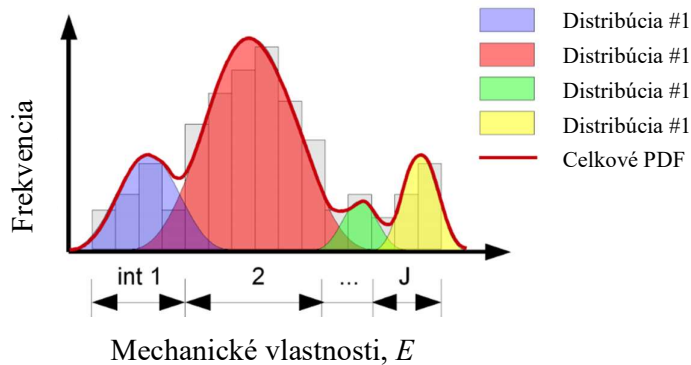
1. Získanie priemerných kompozitných vlastností je možné v prípade, že hĺbka po vpichu indentácie je väčšia, ako charakteristický fázový rozmer. Dosiahnuť takéto výsledky si zvyčajne vyžaduje použitie väčšej sily. Nevýhodou je, že táto stratégia neposkytuje prístup k odlišným vlastnostiam fáz, ani k ich objemovým zastúpeniam.
2. Ďalšou možnosťou je vykonávať indentáciu priamo do konkrétnej fázy materiálu s rozmerom vpichu menším, ako je charakteristický rozmer pozorovanej fázy. Túto stratégiu je však možné použiť za predpokladu, že fázu materiálu je možné rozlíšiť pred indentáciou prostriedkami, akými sú napríklad SEM, alebo optický mikroskop. Stratégia poskytuje zreteľné informácie o vlastnostiach konkrétnych fáz, ale nie k objemovému zastúpeniu fázy v porovnaní s inými fázami.
3. Posledná stratégia je založená na štatistickom zhodnotení vpichov v RVE (viď kapitola 5.3.1). Rozmer hĺbky vpichu indentácie je taktiež menší ako charakteristický rozmer jednotlivých fáz, s rozdielom, že výsledkom stratégie je masívna mriežka, ktorá je zostavená z veľkého množstva vpichov, ktoré zachytávajú heterogenitu vzorky. V tomto prípade výsledky poskytujú informácie o vlastnostiach všetkých fáz, ako aj ich objemové zastúpenie. Nevýhodou je, že táto metóda neposkytuje informácie o tom, do ktorej fázy konkrétny vpich patrí. Avšak, tento problém je možné odstrániť. Riešením môže byť hodnotenie vlastností z hľadiska histogramov, pre ktoré je možné použiť techniky štatistickej dekonvolúcie a tým roztriediť jednotlivé vpichy do určitých fáz [40].

Štatistickou dekonvolúciou aplikovanou na histogramy je možné určiť jednotlivé fázové vlastnosti. Výstupom je potom obrázok 9, ktorý na zvislej osi vyjadruje počet vpichov s príslušnými mechanickými vlastnosťami nachádzajúcimi sa na vodorovnej osi, napríklad s modulom pružnosti  $E$ .



Obrázok 9: Histogram zobrazujúci zastúpenie konkrétnych modulov pružnosti  $E$  v rozsahu  $b$ . Prevzaté z [40].

Následne je pomocou iteračného algoritmu možné histogram (viď Obrázok 10) rozdeliť do jednotlivých distribúcií, ktoré zastupujú jednotlivé fázy [40].



Obrázok 10: Rozdelenie experimentálneho súboru údajov do  $j$  intervalov. PDF (Probability Density Function). Prevzaté z [40].

## 5 Experimentálna časť

### 5.1 Rámcový popis experimentov a plán práce

Práca pozostáva z dvoch typov experimentov, kde prvým experimentom bolo pozorovanie a porovnávanie cementovej pasty modifikovanej nano-SiO<sub>2</sub> pomocou elektrónovej mikroskopie, ktorá umožňuje identifikáciu hydratačných produktov (C-S-H gélov, CH, zvyškového slinku) a porozity, ale aj možnosť pozorovania lokálnych inklúzií a nových fáz vzniknutých reakciou s nanočasticami. Snímky boli vyhotovené pomocou SEM-BSE. Na vyhotovených snímkach bola následne vykonaná image analýza (viď kapitola 4.4), ktorá poskytuje informácie o objemovom zastúpení jednotlivých fáz. Druhým uskutočneným výskumom bola nanoindentácia (viď kapitola 4.5), od ktorej sa očakávalo zistenie mechanických vlastností v RVE, ale aj jednotlivých fázy. Pomocou dekonvolúcie boli taktiež zisťované objemové zastúpenia fázy, ktoré boli následne porovnané s výsledkami z image analýzy.

Celý plán je možné pozorovať nižšie na obrázku 11, kde sú vyznačené konkrétne vzorky o konkrétnych pomeroch a za pomlčkou je vyznačený časový údaj, ktorý vyjadruje v akom čase bola hydratácia zastavená. Značenie je podrobnejšie vysvetlené v kapitole 5.2.1.

### 5.2 Typy vzoriek a ich príprava

Experiment bol rozdelený do viacerých fáz. Prvou fázou je príprava vzoriek, ktorá je neodmysliteľnou súčasťou a pozostáva primárne z výroby, opracovania a skladovania vzoriek.

Vyrobené boli štyri typy vzoriek cementovej pasty z toho tri s rozdielnymi zastúpeniami nano-SiO<sub>2</sub>. Časť cementu bola u troch z nich nahradená nano-SiO<sub>2</sub> v troch zastúpeniach, presnejšie: 1,5 hm.%, 3 hm.% a 4,5 hm.%. Väčšie nahradzovanie nebolo vykonané na základe dostupnej literatúry, keďže sa v niektorých prípadoch javilo ako kontraproduktívne z hľadiska nárastu pórov [6].

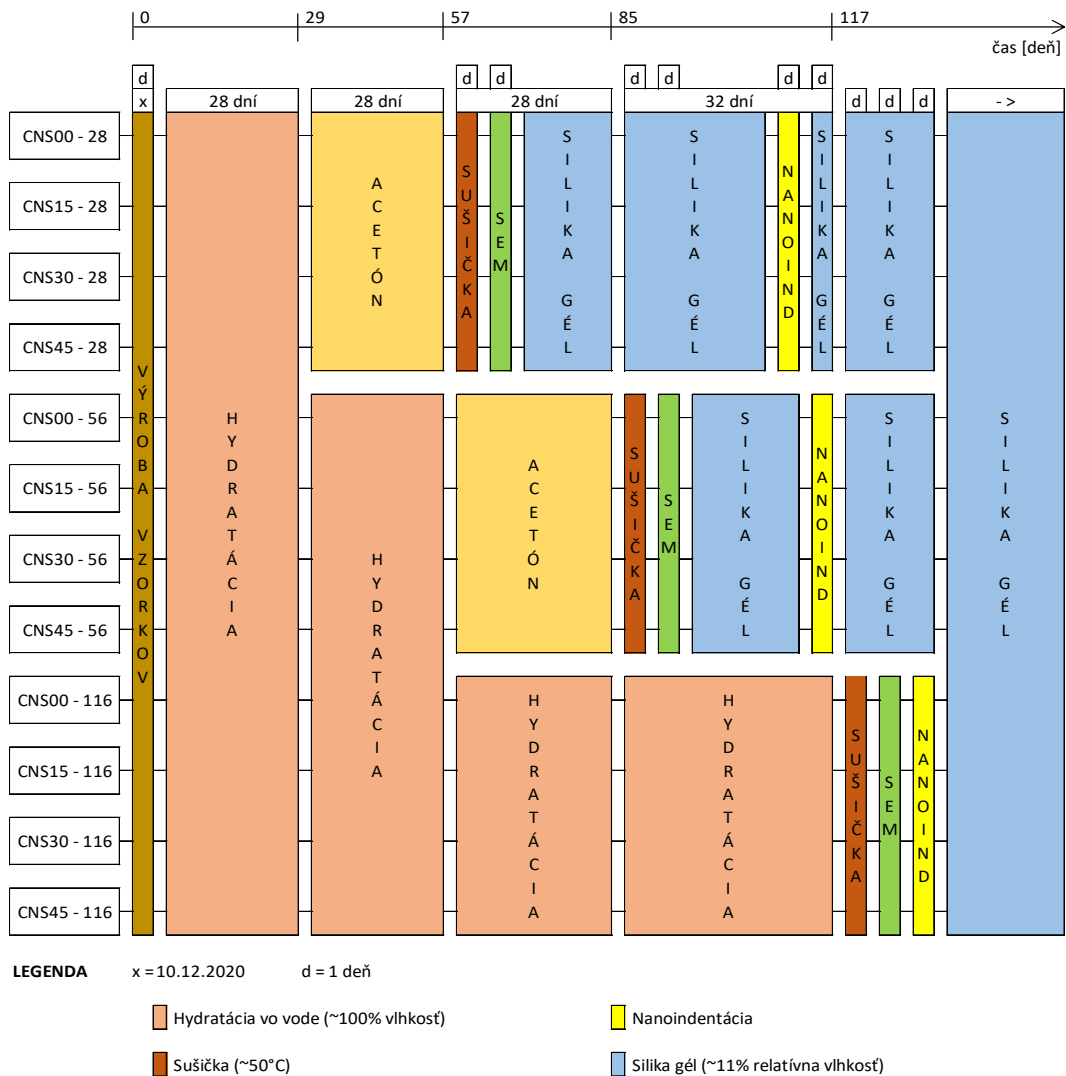
Okrem porovnávania nahradzovania cementu nano-SiO<sub>2</sub> sa vzorky porovnávali taktiež v čase. Konkrétne v časoch: 28 dní, 56 dní a 116 dní. Pre zastavenie starnutia boli vzorky uložené do acetónu zbavené hydratácie, čo nám umožnilo sledovať ich v konkrétnom bode procesu starnutia.

Následne boli jeden deň sušené v sušičke pri teplote ~50°C, čo nám umožnilo ich ďalší deň opracovať a leštiť aby ich bolo možné pozorovať pomocou SEM z ktorého výstupov bola vykonaná Image Analýza, potrebná pre vyhotovenie jednotlivých fáz.

Na vyhodnotenie mechanických vlastností bola postupne vykonávaná nanoindentácia, ktorá je základom experimentu.

Medzi týmito experimentami boli vzorky skladované v krabičke so silika gélom o relatívnej vlhkosti ~11%, kde boli po ukončení experimentov ponechané.

Relevantnosť výskumu spočíva nie len v správnom meraní a vyhotovení výsledkov, ale taktiež v správnej príprave vzoriek. Ako už bolo spomenuté vyššie, veľmi dôležitým predpokladom je rovnosť povrchu, ktorý závisí práve od kvalitnej prípravy.



Obrázok 11: Časový plán experimentov.

### 5.2.1 Výroba vzoriek

Vyrobené boli štyri typy vzoriek rôznych hmotnostných pomerov cementu a nano-SiO<sub>2</sub>. Cementová kaša bola umiestnená do valcových, plastových ampuliek s priemerom podstavy 27 mm a výškou valca 70 mm. Nasledujúci deň boli stvrdnuté vzorky oddebnené a následne ponechané vo vode.

Označené boli nasledovne (Tabuľka 1), kde zastúpenie nano-SiO<sub>2</sub> vyjadruje pomer hmotnosti nano-SiO<sub>2</sub> ku hmotnosti cementu v percentách:

Tabuľka 1: Označenie jednotlivých vzoriek s konkrétnymi hmotnosťami daných prísad. b (binder) = CEM + NS.

označenie	zastúpenie nano-SiO <sub>2</sub> (NS) [hm% NS / CEM]	CEM I 42,5R [g]	voda (w) [g]	Levasil CB8 [g]	vodný súčiniteľ [w/b]
<b>CNS0</b>	0,00	300,00	120,00	0,00	0,40
<b>CNS15</b>	1,50	298,10	116,56	8,94	0,40
<b>CNS3</b>	3,00	293,70	112,22	17,62	0,40
<b>CNS45</b>	4,50	289,50	108,00	26,06	0,40

kde C znázorňuje CEM I 42,5R (Radotín, Českomoravský, a.s.), čo je označenie pre portlandský cement s rýchlym nárastom pevnosti. Ďalšími dôležitými vlastnosťami sú objemová hmotnosť (3050 kg/m<sup>3</sup>) a merný povrch (364 m<sup>2</sup>/kg). NS znázorňuje nano-SiO<sub>2</sub> a CB8 je označenie pre Akzo Nobel Levasil CB8, čo je koloidný roztok nano-SiO<sub>2</sub> s nasledujúcimi vlastnosťami:

- hustota = 1,4 g/cm<sup>3</sup>
- pH = 9,5
- pevný obsah častíc = 50%
- H<sub>2</sub>O = 50%
- Veľkosť častíc = 20 nm – 150 nm

Okrem vzoriek s nano-SiO<sub>2</sub>, bola pre porovnanie použitá taktiež vzorka s mikro-SiO<sub>2</sub> (CMS), konkrétne zložená z: 150 g mikro-SiO<sub>2</sub> v práškovej forme, 600 g voda a 1200 g CEM I 42,5R (Radotín, Českomoravský, a.s.). Hmotnostné zastúpenie cementu je teda 12,5% mikro-SiO<sub>2</sub>. Vzorka CMS bola vyrobená 24.1.2017 rovnakým spôsobom, ako vzorky s nano-SiO<sub>2</sub>, celú dobu (cca 1500 dní) skladovaná vo vode, pred pozorovaním odstránená z vody a opracovaná obdobne, ako vzorky s nano-SiO<sub>2</sub> (viď kapitola 5.2.3)



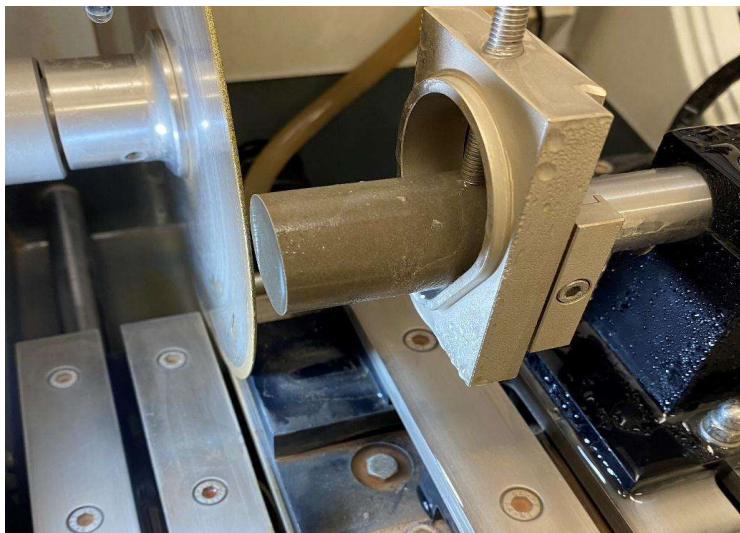
## 5.2.2 Skladovanie vzoriek

CNS vzorky staré 28 dní a vzorky staré 56 dní boli pred pozorovaním pomocou SEM, ako je vyššie uvedené, skladované v plastových boxoch s acetónom. Po pozorovaní boli umiestnené do malých, plastových, uzatvárateľných krabičiek so silika gélom, ktorý zabezpečuje vlhkosť prostredia približne 11%. Toto prostredie zamedzuje ďalšej hydratácii. Vzorky staré 116 dní boli naopak priamo po pozorovaní umiestnené do krabičiek so silika gélom. Počas nanoindentácie boli vzorky z krabičiek postupne odoberané, kde boli po vykonaní potrebných meraní spätne uložené.

## 5.2.3 Opracovanie vzoriek

Vzorky boli postupne odoberané z vody a následne boli odrezávané po 8 mm pomocou prístroja Struers Secotom 50 s diamantovým kotúčom hrúbky 1,25 mm (Obrázok 12). Po odrezaní boli jednotlivé vzorky označené nasledovne: CNSX – Y, kde:

- X je pomer hmotnosti nano-SiO<sub>2</sub> ku pomeru hmotnosti cementu (0; 1,5; 3; 4,5)
- Y je vek v dňoch (28 dní, 56 dní, 116 dní)
- CNS je cementová pasta s prídavkom nano-SiO<sub>2</sub>



Obrázok 12: Pohľad na vzorku pred narezaním na 8 mm plátky.

S výnimkou vzoriek starých 116 dní boli všetky vzorky po odrezaní uložené do acetónu z dôvodu zastavenia hydratácie, čo poskytlo priestor vykonať nasledujúce experimenty vo vyhovujúcom čase. Potom boli vzorky v potrebných časoch z acetónu odstraňované a ponechávané jeden deň v sušičke pri cca 50 °C pre následné leštenie. Vzorky staré 116 dní boli z časových dôvodov odrezané priamo po vybratí z vody a taktiež ponechané deň v sušičke, čo však nijakým pádom neovplyvňuje ich dobu hydratácie a tým nespochybňuje relevantnosť experimentu.

Pre možné pozorovanie bol upravovaný taktiež povrch vzoriek, kde boli vzorky leštené pomocou leštičky Struers Tegramin 20. Proces leštenia bol pre všetky vzorky rovnaký a nasledovný:

1. Prvé leštenie bolo vykonané pomocou brusného papiera so zrnitosťou 1200 pri 110 otáčkach za minútu pre disk a 60 otáčkach za minútu pre hlavu leštičky v dobe trvania jednej minúty. Počas leštenia nebol použitý žiaden lubrikant a počas leštenia bol disk vždy ometávaný štetcom.
2. Vzorky umiestnené do sklenej banky s technickým liehom a vložené do digitálnej ultrazvukovej čističky na dve minúty.
3. Druhé leštenie prebiehalo pomocou brusného papiera so zrnitosťou 2000 pri 110 otáčkach za minútu pre disk a 60 otáčkach za minútu pre hlavu leštičky taktiež v dobe trvania jednej minúty.
4. Opäť boli vzorky v technickom liehu čistené ultrazvukom dve minúty
5. Posledné leštenie pomocou prístroja bolo vykonané brúsnym papierom so zrnitosťou 4000 pri 120 otáčkach za minútu pre disk a 50 otáčkach za minútu pre hlavu leštičky v dobe trvania dve a pol minúty
6. Nakoniec boli vzorky taktiež očistené ultrazvukom
7. V prípade potreby dokonalejšieho naleštenia a zbavenia sa najjemnejších rýh boli potrebné vzorky ručne doleštené pomocou diamantovej suspenzie s veľkosťou častíc 0,25 µm na jemnom látkovom disku Struerss MD-Da a následne očistené ultrazvukom

Pre lepšiu predstavu je možné vidieť niektoré z takto upravených vzoriek na obrázku 13.



Obrázok 13: Pohľad na odrezané a naleštené vzorky.

### 5.3 Mikroštruktúra vzorky, fázová analýza

Na štúdium morfológie a mikroštruktúry vzoriek s prídavkom nano-SiO<sub>2</sub> bola použitá vyššie spomínaná skenovacia elektrónová mikroskopia v spojení s BSE. Výstupy zo SEM sa následne spracovávali pomocou Image analýzy, ktorá poskytla dáta do nižšie spracovanej štatistiky.

Pozorovanie a následne vyhotovenie sa rozdelilo do dvoch podkapitol. Prvá podkapitola sa venuje globálnej SEM analýze t.j. celkovej analýze vzorky berúc do úvahy jej heterogenitu. Ďalšia podkapitola je zasa orientovaná na pozorovanie konkrétnych častíc a ich vývoju, či zmenám v čase.

#### 5.3.1 Globálna SEM analýza RVE

Ako bolo uvedené vyššie, táto podkapitola sa zaoberá práve analýzou celej vzorky, resp. RVE, neberúc v úvahu vývoj jednotlivých častíc, ale zmenu pomerov objemových zastúpení jednotlivých fáz.

S cieľom popísať heterogénne systémy a ich efektívne vlastnosti v štatistickom zmysle, boli zavedené reprezentatívne objemy vzoriek (RVE), kde vzorky obsahujú všetky fázy v dostatočnom (štatisticky reprezentatívnom) množstve [40]. Pre cementovú pastu je tento objem minimálne 100 x 100 x 100 μm [47].

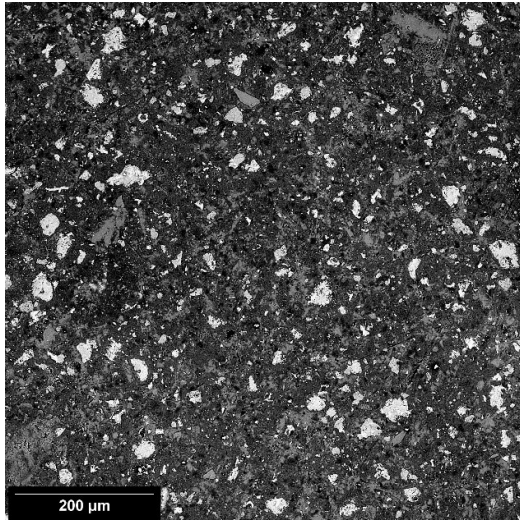
### 5.3.1.1 Image analýza

Obrázky získané pomocou SEM-BSE boli vyhotovené v sivej farbe. Ako je uvedené v prvej časti práce, farba pixeloch sa líši podľa hustoty fyzického prvku. Tmavšie sfarbený pixel zastupuje prvky s menšou hustotou, naopak, svetlejšie prvky reprezentujú oblasti s vyššou hustotou.

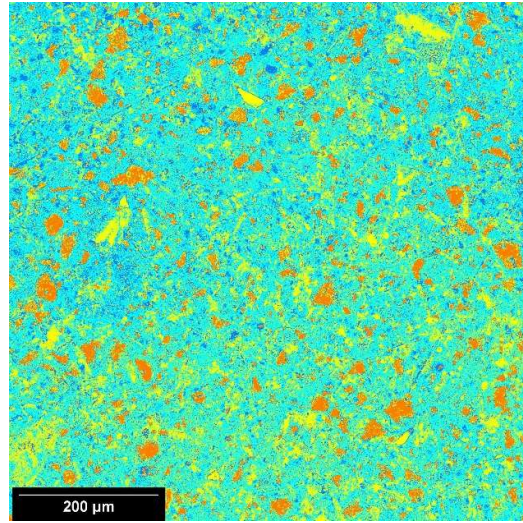
Veľkosť skúmanej plochy jedného obrázka, z ktorej bola Image analýza postupne vykonávaná je  $746 \mu\text{m} \times 746 \mu\text{m}$  pre zväčšenie 360x a  $384 \mu\text{m} \times 384 \mu\text{m}$  pre zväčšenie 700x. Veľkosti jednotlivých fáz dosahujú rozmery v rádoch desiatok mikrometrov [30]. Práve z tohto dôvodu by takto zvolená plocha mala zabezpečiť dostatočný RVE.

Prahovanie bolo vykonávané pomocou softwaru MATLAB na základe vyššie spomínanej Otsu metódy [43], ktorá je v programe predefinovaná. Prahovanie pre niektoré snímky bolo ručne upravené z dôvodu rôzneho kontrastu a jasnosti snímok (viď príloha 1, strana 79). Ku každej zo snímok bol vyhotovený histogram, na ktorom je možné pozorovať jednotlivé rozdelenie fáz. Taktiež bola vyhotovená tabuľka zhrňujúca zastúpenia jednotlivých fáz pre každú snímku (viď príloha 2, strana 80).

Na nasledujúcich obrázkoch (14 - 25) sú znázornené niektoré z výstupov Image analýzy. Modrá farba reprezentuje póry, oranžová slinky, žltá portlandit, svetlo zelená vnútorné produkty IP (inner products) a tyrkysovo modrá vonkajšie produkty OP (outer products). Neskôr boli IP a OP sčítane a uvažované ako jedna skupina CSH. Ku každej analýze je priložený histogram zastúpenia jednotlivých farieb pixelov s rozdelením do určitých fáz.

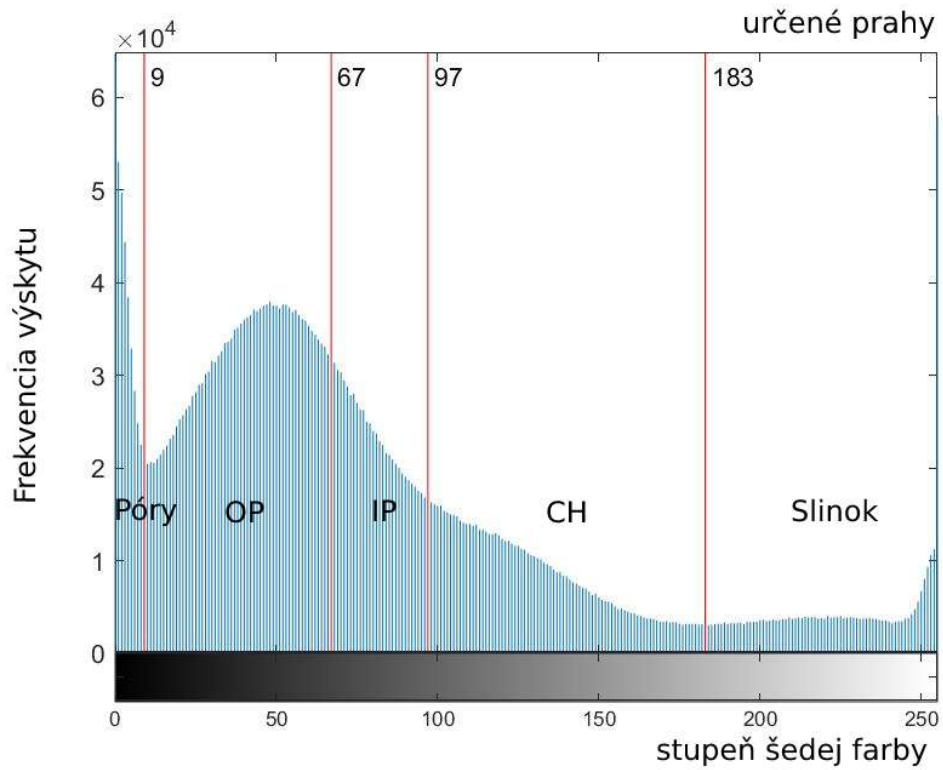


Obrázok 14: SEM-BSE snímka vzorky CNS0-28 zväčšenej 360x.



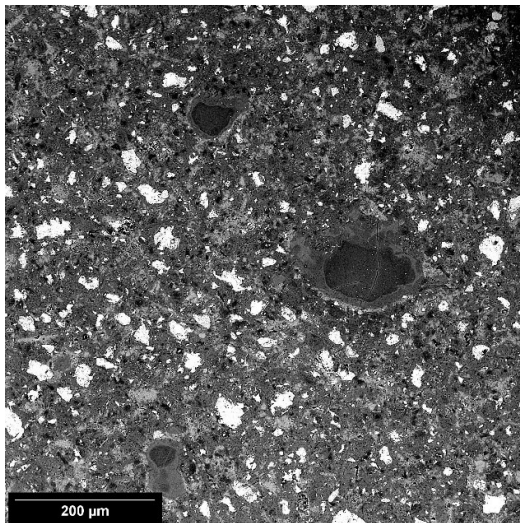
Obrázok 15: Snímka zafarbených fázy po Image Analýze. Modrá - póry, oranžová - slinky, žltá - portlandit, svetlo zelená - IP (inner products) a tyrkysovo modrá - OP (outer products).

Príklad histogramu:

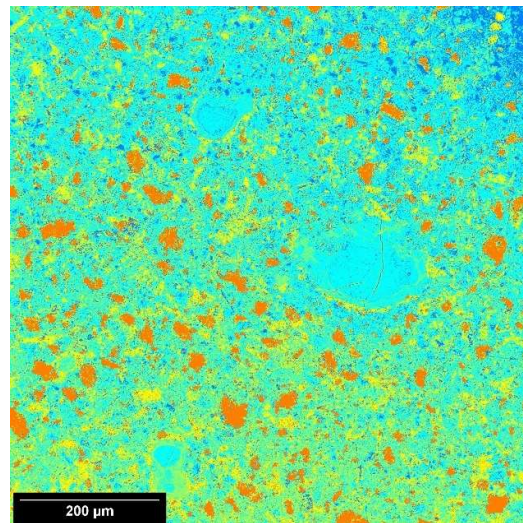


Obrázok 16: Histogram zastúpenia jednotlivých farieb pixelov vzorky CNS0-28. OP – outer products, IP – inner products.



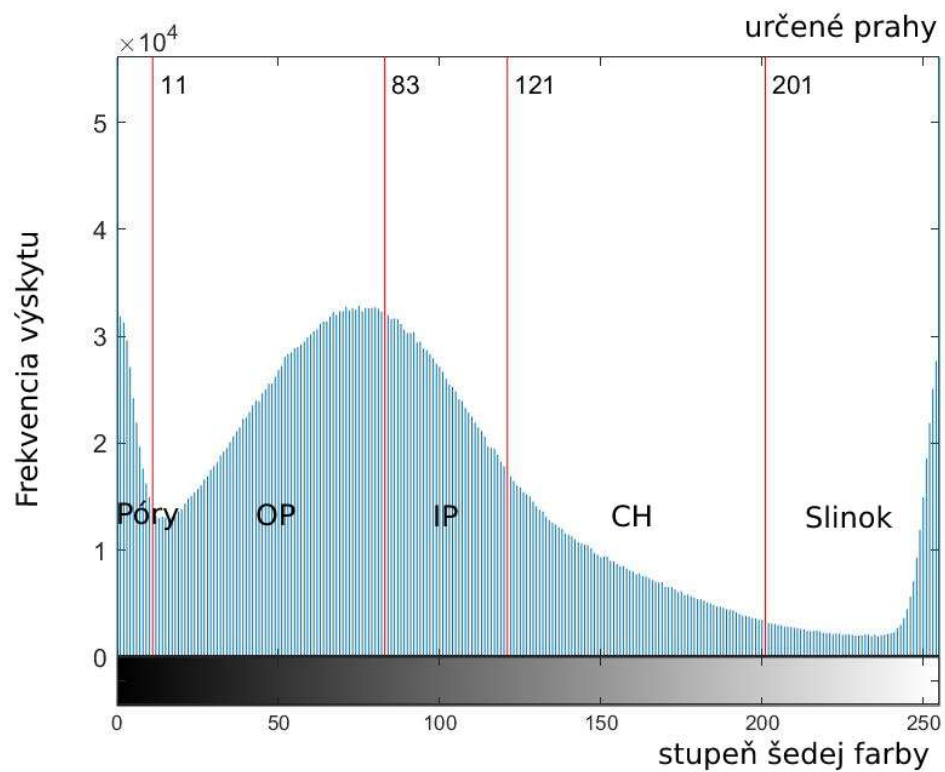


Obrázok 17: SEM-BSE snímka vzorky CNS15-56 zväčšenej 360x.

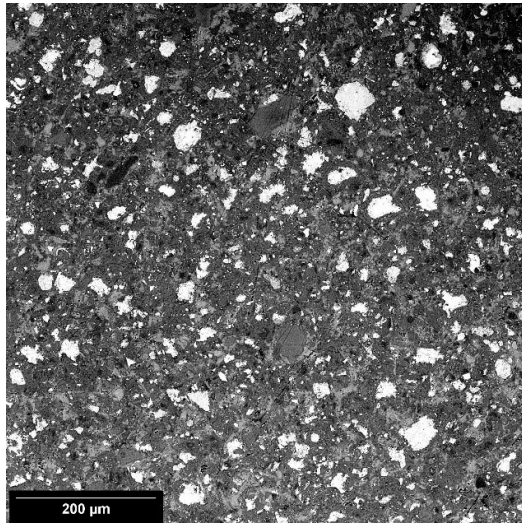


Obrázok 18: Snímka zafarbených fázy po Image Analýze. Modrá - póry, oranžová - slinky, žltá - portlandit, svetlo zelená - IP (inner products) a tyrkysovo modrá - OP (outer products).

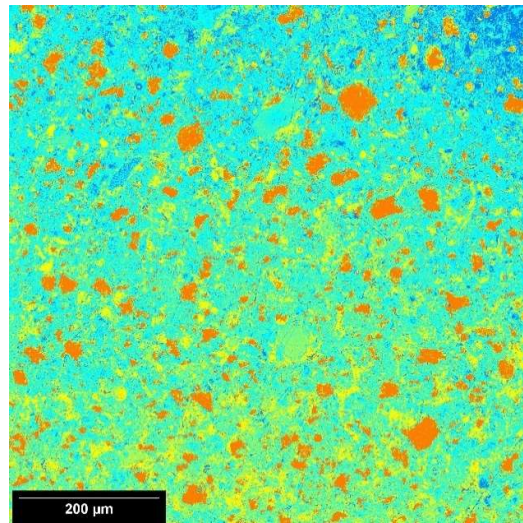
Príklad histogramu:



Obrázok 19: Histogram zastúpenia jednotlivých farieb pixelov vzorky CNS15-56. OP – outer products, IP – inner products.

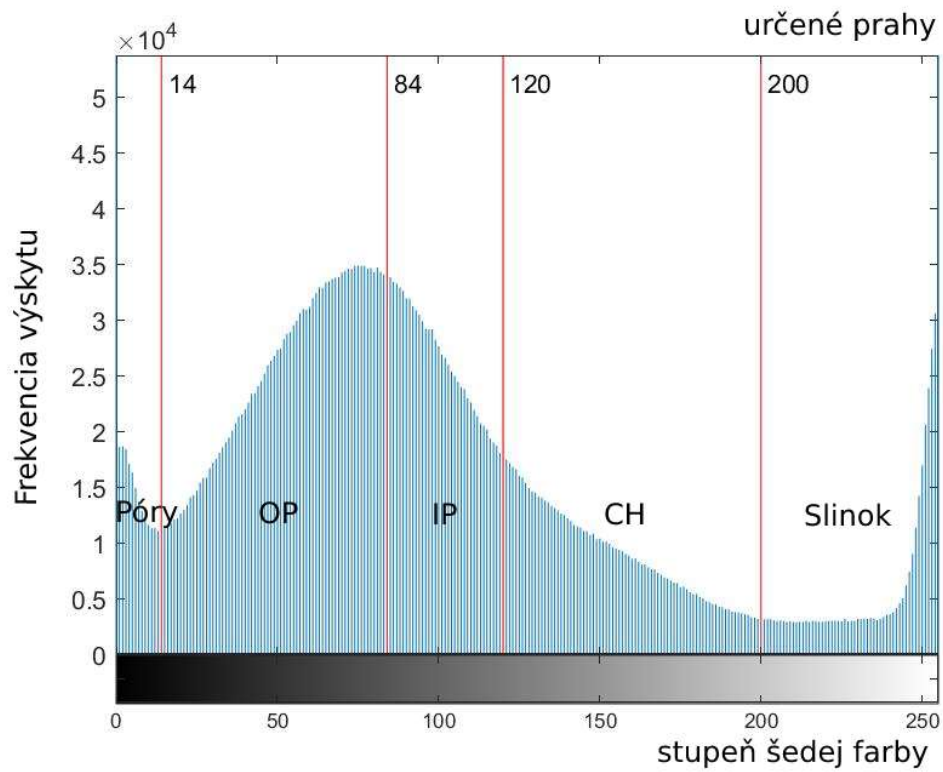


Obrázok 20: SEM-BSE snímka vzorky CNS3-56 zväčšenej 360x.



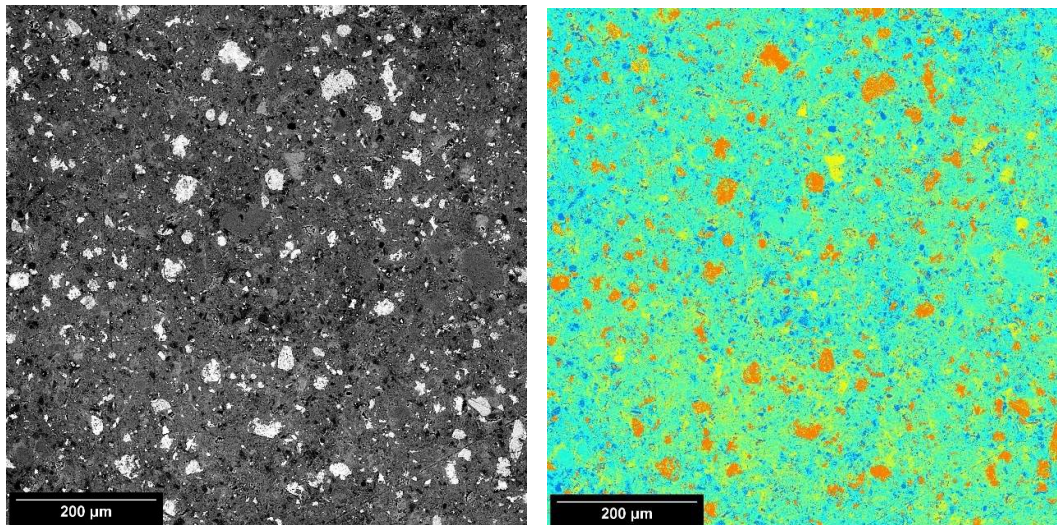
Obrázok 22: Snímka zafarbených fázy po Image Analýze. Modrá - póry, oranžová - slinky, žltá - portlandit, svetlo zelená - IP (inner products) a tyrkysovo modrá - OP (outer products).

Príklad histogramu:



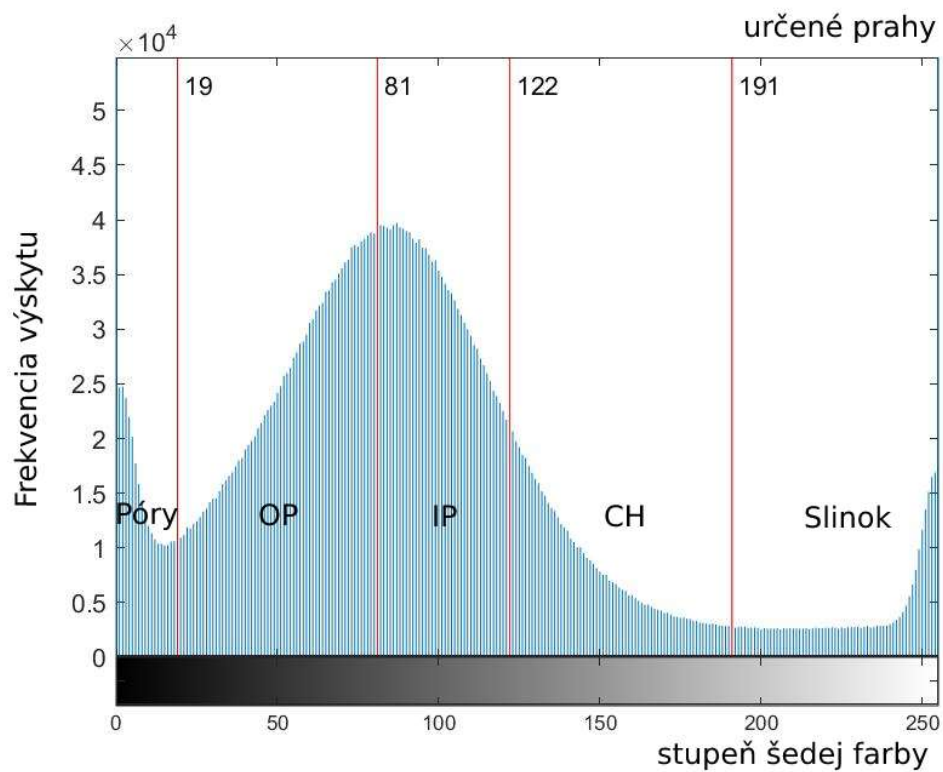
Obrázok 21: Histogram zastúpenia jednotlivých farieb pixelov vzorky CNS3-56. OP – outer products, IP – inner products.





Obrázok 23: SEM-BSE snímka vzorky CNS45-116 zväčšenej 360x. Obrázok 24: Snímka zafarbených fázy po Image Analýze. Modrá - póry, oranžová - slinky, žltá - portlandit, svetlo zelená – IP (inner products) a tyrkysovo modrá – OP (outer products).

Príklad histogramu:

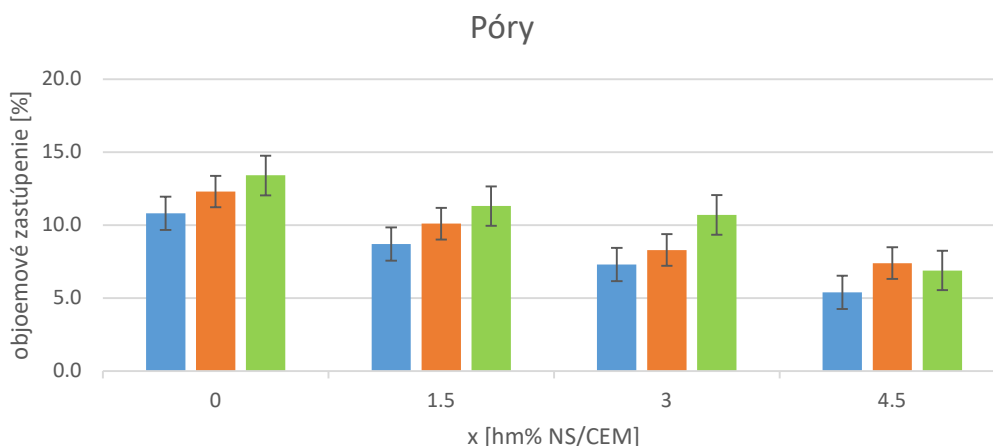


Obrázok 25: Histogram zastúpenia jednotlivých farieb pixelov vzorky CNS45-116. OP – outer products, IP – inner products.



### 5.3.1.2 Štatistické zhodnotenie

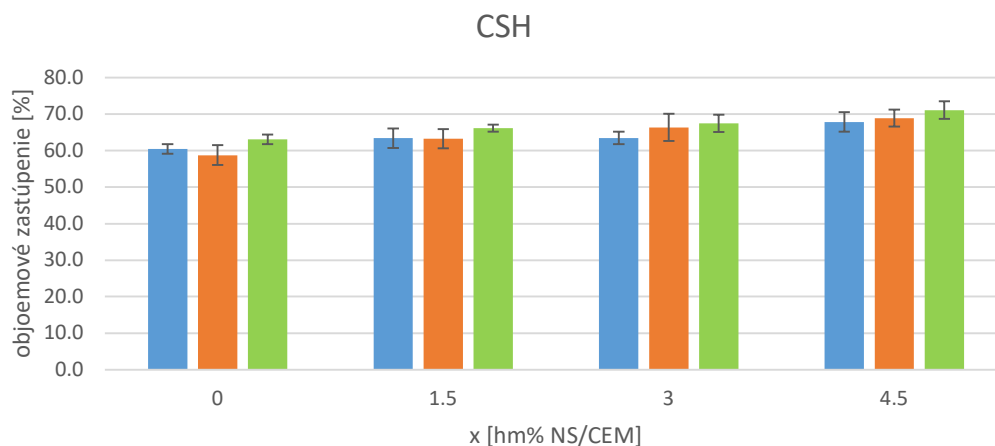
Štatistika bola vykonávaná pre každý typ vzorky zvlášť. Z každej vzorky s určitým percentným zastúpením nano-SiO<sub>2</sub> a určitým vekom bolo vyhotovených 20 snímok so zväčšením 360x a 20 snímok so zväčšením 700x, ktoré boli kvôli veľmi podobným výsledkom, zahrnuté do jednej skupiny. Celková veľkosť skúmanej plochy pre jednu vzorku je 20 x 746 μm x 746 μm + 20 x 384 μm x 384 μm, čiže približne 14,08 mm<sup>2</sup>. Plochy snímok sa neprekrývajú. Celková plocha vzorky je cca 570 mm<sup>2</sup>, z čoho vyplýva, že skúmaná plocha tvorí približne 2,5% z celkovej plochy vzorky. Vzhľadom na veľkosť jednotlivých fáz, ktorá sa pohybuje v rádoch desiatok mikrometrov [30] je skúmaná plocha dostačujúca pre relevantné vyhodnotenie objemových zastúpení konkrétnych fáz. Neskôr bol z týchto dát vypracovaný aritmetický priemer percentuálneho zastúpenia so smerodajnou odchýlkou pre určenie rozptylu. Výsledky je možné pozorovať na obrázkoch 26 – 29 s priloženými tabuľkami 2 – 5.



Obrázok 26: Graf percentuálneho zastúpenia pórov so smerodajnou odchýlkou z image analýzy.

Tabuľka 2: Štatistické zhodnotenie pórov z image analýzy. NS – nano-SiO<sub>2</sub>.

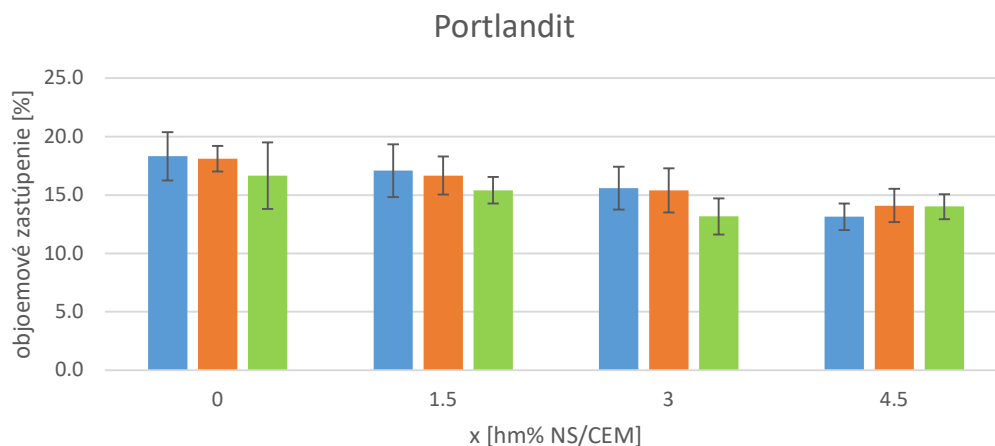
x [hm% NS/CEM] =	0	1.5	3	4.5
<b>CNSx-28 [%]</b>	10.8 ± 2.1	8.7 ± 2.6	7.3 ± 2.3	5.4 ± 0.9
<b>CNSx-56 [%]</b>	12.3 ± 1.0	10.1 ± 1.1	8.3 ± 2.0	7.4 ± 0.8
<b>CNSx-116 [%]</b>	13.4 ± 2.2	11.3 ± 0.8	10.7 ± 1.4	6.9 ± 2.1



Obrázok 27: Graf percentuálneho zastúpenia CSH so smerodajnou odchýlkou z image analýzy.

Tabuľka 3: Štatistické zhodnotenie CSH z image analýzy. NS – nano-SiO<sub>2</sub>.

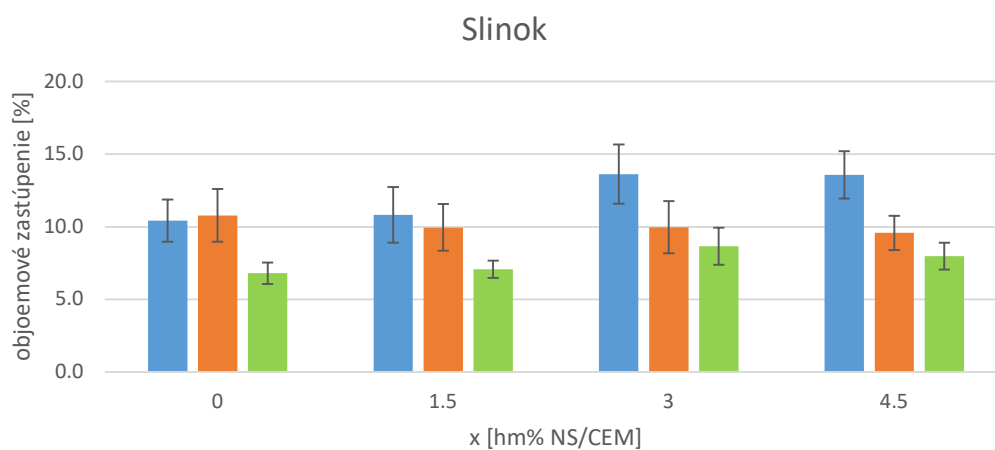
x [hm% NS/CEM] =	0	1.5	3	4.5
<b>CNSx-28 [%]</b>	60.5 ± 1.3	63.4 ± 2.7	63.5 ± 1.7	67.8 ± 2.7
<b>CNSx-56 [%]</b>	58.8 ± 2.7	63.3 ± 2.6	66.3 ± 3.7	68.9 ± 2.3
<b>CNSx-116 [%]</b>	63.1 ± 1.3	66.2 ± 0.9	67.5 ± 2.4	71.1 ± 2.4



Obrázok 28: Graf percentuálneho zastúpenia portlanditu so smerodajnou odchýlkou z image analýzy.

Tabuľka 4: Štatistické zhodnotenie portlanditu z image analýzy. NS – nanoSiO<sub>2</sub>.

x [hm% NS/CEM] =	0	1.5	3	4.5
<b>CNSx-28 [%]</b>	18.3 ± 2.1	17.1 ± 2.3	15.6 ± 1.8	13.1 ± 1.1
<b>CNSx-56 [%]</b>	18.1 ± 1.1	16.7 ± 1.6	15.4 ± 1.9	14.1 ± 1.4
<b>CNSx-116 [%]</b>	16.7 ± 2.8	15.4 ± 1.1	13.2 ± 1.5	14.0 ± 1.1



Obrázok 29: Graf percentuálneho zastúpenia slinku so smerodajnou odchýlkou z image analýzy.

Tabuľka 5: Štatistické zhodnotenie slinku z image analýzy. NS – nanoSiO<sub>2</sub>.

x [hm% NS/CEM] =	0	1.5	3	4.5
<b>CNSx-28 [%]</b>	10.4 ± 1.4	10.8 ± 1.9	13.6 ± 2.0	13.6 ± 1.6
<b>CNSx-56 [%]</b>	10.8 ± 1.8	10.0 ± 1.6	10.0 ± 1.8	9.6 ± 1.2
<b>CNSx-116 [%]</b>	6.8 ± 0.7	7.1 ± 0.6	8.7 ± 1.3	8.0 ± 0.9

### 5.3.1.3 Výsledky pozorovania vzoriek a diskusia

Snímky z mikroskopu nám ukazujú, že prídavok nano-SiO<sub>2</sub> spôsobuje zmenu fázy a objemových zastúpení. Na snímkach je možné vidieť ryhy, ktoré sú spôsobené nedokonalým leštením. Tieto ryhy nám mierne zvyšujú percentuálne zastúpenie pórov, čo by však zo štatistického pohľadu nemalo mať výrazný vplyv na výsledky.

Avšak, aj napriek tomu je vidieť jasný trend. Vyššia prítomnosť nano-SiO<sub>2</sub> nám zvyšuje zastúpenie CSH gélov o cca 8% u vzoriek starých 116 dní (viď Obrázok 27). Takisto je možné pozorovať rast CSH v čase, čo je zase trend očakávaný. Treba spomenúť, že snímky s vyšším obsahom nano-SiO<sub>2</sub> (3% a 4,5%) obsahujú zhluky častíc (viď kapitola 5.3.2) veľkých približne 100 – 150 μm. Tie sa však časom rozptýlili a snímky vzoriek starých 116 dní tieto zhluky už prakticky neobsahovali, čo je možné pripísať reakcii nano-SiO<sub>2</sub> s CH, čím vznikli nové C-S-H fázy.

Čo sa týka pórov, je taktiež možné pozorovať výraznú redukciu u vzoriek s vyšším obsahom nano-SiO<sub>2</sub>. Ťažšie sa však vysvetľuje nárast objemu pórov v čase, ktorý sa vyskytol prakticky u všetkých vzoriek. Pravdepodobne ide o chybu spôsobenú prahovaním. Taktiež to môže byť spôsobené zvýšeným výskytom rýh. Pravdepodobnosť, že by bol výskyt rýh vyšší u starších vzoriek väčší, ako u mladších je tiež relatívne vysoká, keďže staršie vzorky sú tvrdšie a tým pádom aj viac dozreté, čo by mohlo spôsobiť zvýšený počet rýh spôsobených leštením vzoriek.

Pokles výskytu portlanditu (cca o 2,7%) u vzoriek starých 116 dní je z grafov evidentný (viď Obrázok 28). To, že zastúpenie portlanditu klesá v čase by mohlo byť vysvetlené hydratáciou, ktorá počas 116 dní experimentu prebiehala. Pokles výskytu u vzoriek s prídavkom nano-SiO<sub>2</sub>, by sa dal práve pripísať nano-SiO<sub>2</sub>, ktoré reaguje s CH za prítomnosti vody a podieľa sa tak na produkcii CSH.

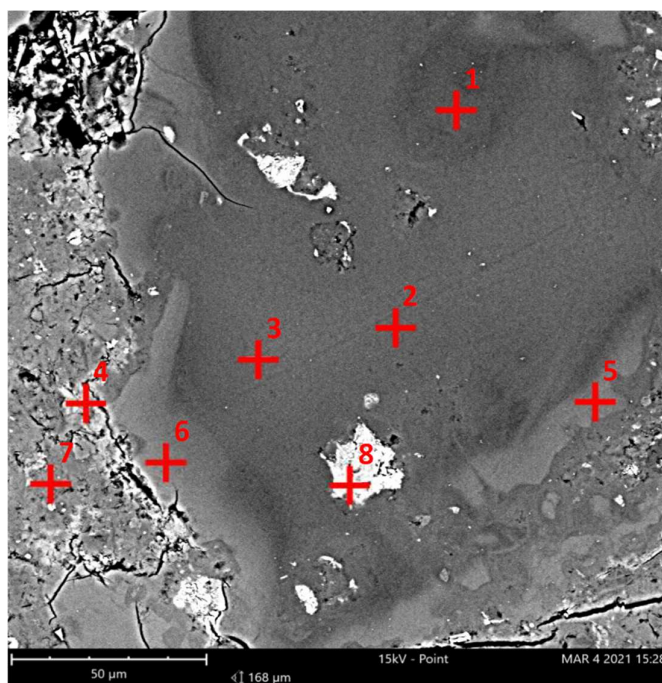
Vývoj nezhydratovaného slinku v čase potvrdil očakávaný trend a tým je pokles zastúpenia v závislosti na veku cementu. To je spôsobené práve hydratáciou, ktorá prebieha v čase a postupne mení zrnká cementu na CSH a portlandit za prítomnosti vody. Čo sa opäť ťažšie vysvetľuje je nárast objemu slinku pri zvýšenom prídavku nano-SiO<sub>2</sub>, čo je pravdepodobne chyba na ktorú má vplyv prahovanie.

Štatisticky, ako bolo vyššie spomenuté, je zastúpenie pre zväčšenie 700x obdobné ako zväčšenie 360x. Pri oboch zväčšeníach je možné pozorovať úbytok výskytu portlanditu a nárast výskytu CSH rovnako a to bol dôvod zlúčiť tieto zväčšenia do jednej skupiny.

### 5.3.2 Lokálna SEM analýza (analýza častíc)

Počas pozorovania pomocou SEM bolo zistené, že vzorky s prídavkom nano-SiO<sub>2</sub> obsahujú častice resp. zhluky, ktoré boli neskôr skúmane. Pre vzorky s nahradením cementu nano-SiO<sub>2</sub> 1,5% neboli spomínané zhluky takmer evidované, avšak pre vzorky s nahradením cementu nano-SiO<sub>2</sub> 3% a 4,5% bol výskyt zhlukov evidentný.

Bola stanovená hypotéza, že sa jedná o aglomeráty nano-SiO<sub>2</sub>. Pre potvrdenie hypotézy bola použitá EDS. Taktiež boli pozorované prechody medzi jednotlivými časticami a okolitým prostredím. Na obrázku 30 sú vyznačené body pre ktoré je vyhotovená tabuľka 6 zobrazujúca percentuálne zastúpenie zlúčenín.

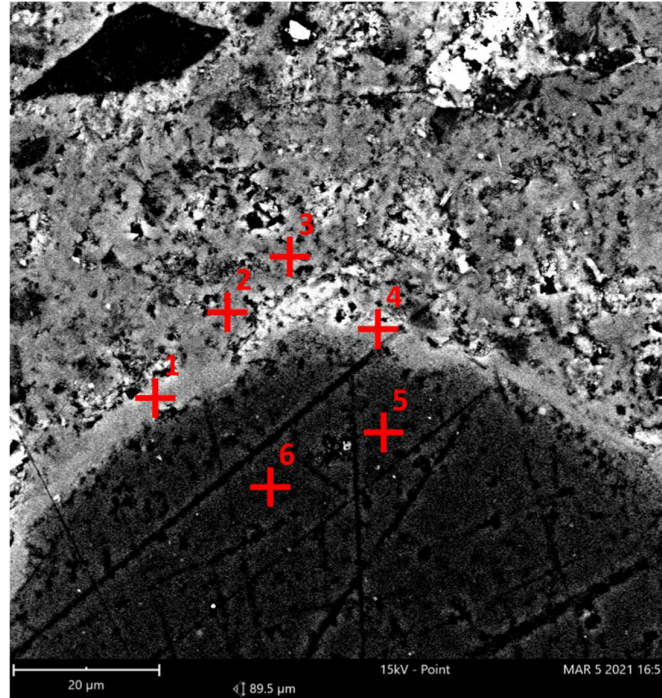


Obrázok 30: Vstupné body pre EDS analýzu na vzorke s nano-SiO<sub>2</sub>.

Tabuľka 6: Konkrétne zastúpenie zlúčenín pre pozorované miesta na obrázku 30.

bod	SiO <sub>2</sub> [%]	CaO [%]	K <sub>2</sub> O [%]	Na <sub>2</sub> O [%]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	predp. fáza
1	60,77	33,96	4,93	0,00	0,00	CSH
2	55,63	30,12	10,54	2,44	0,00	CSH
3	53,42	31,71	11,23	2,60	0,00	CSH
4	5,88	92,35	0,00	0,00	0,00	CH
5	55,28	39,52	4,52	0,00	0,00	CSH
6	51,35	40,97	5,10	1,29	0,00	CSH
7	56,68	41,23	0,00	0,00	2,08	CSH
8	35,26	61,09	0,00	0,00	1,66	Slinok

Podobné zhľuky boli zaznamenané takisto u vzorky CMS s prídavkom mikro-SiO<sub>2</sub>. Z tohto dôvodu bola vzorka taktiež podrobená EDS analýze. Na obrázku 31 sú zobrazené body, pre ktoré bola vyhotovená tabuľka 7.



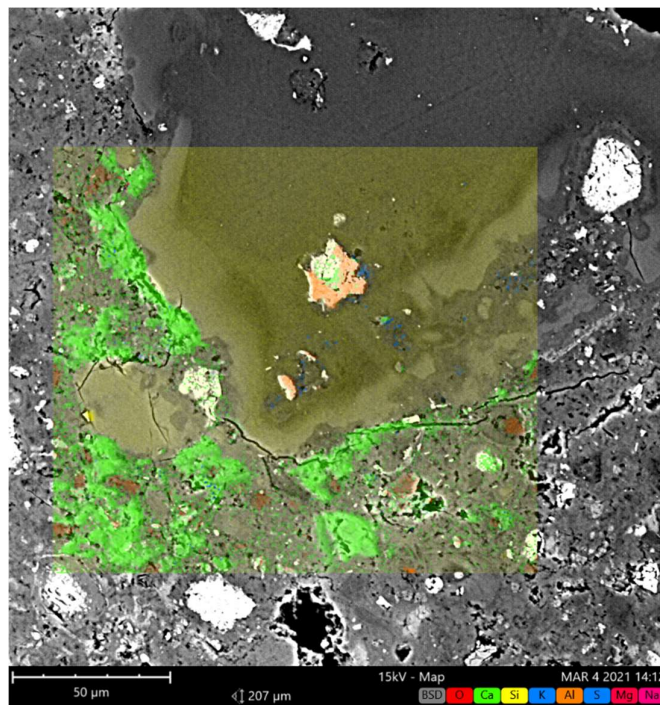
Obrázok 31: Vstupné body pre EDS analýzu na vzorke mikro-SiO<sub>2</sub>.

Tabuľka 7: Konkrétne zastúpenie zličenín pre pozorované miesta na obrázku 31. č.z.s. – čiastočne zreagovaný SiO<sub>2</sub>.

bod	SiO <sub>2</sub> [%]	CaO [%]	K <sub>2</sub> O [%]	MgO [%]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	predp. fáza
1	40,37	55,53	0,00	0,00	2,30	CSH
2	36,11	58,57	0,00	0,00	2,91	CSH
3	35,71	57,10	0,00	1,83	3,11	CSH
4	39,49	58,57	0,00	0,00	1,94	CSH
5	80,09	15,96	3,95	0,00	0,00	č.z.s.
6	82,07	13,98	3,95	1,29	0,00	č.z.s.

Z EDS analýzy je zistené prvkové zloženie, z ktorého je, na základe väzbovej energie konkrétnych prvkov vyhotovené oxidačné zloženie z ktorého sú následne vyhotovené konkrétne fázy.

Pre vzorku s nano-SiO<sub>2</sub> bola taktiež vyhotovená prvková mapa (viď obrázok 32), ktorá je výsledkom EDS analýzy. K prvkovej mape bola vyhotovená tabuľka 8 zobrazujúca percentuálne zastúpenie jednotlivých prvkov a oxidov.



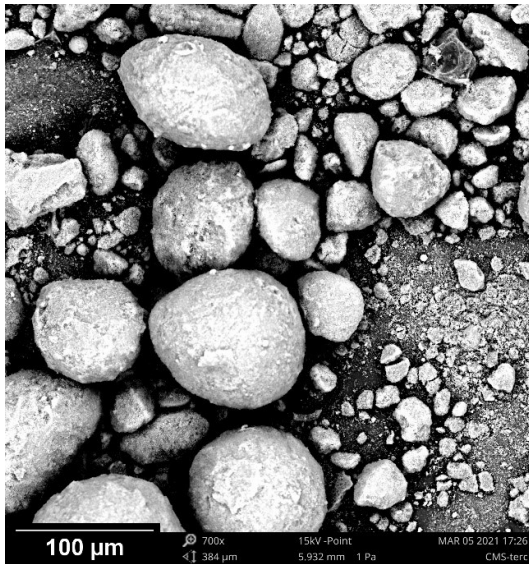
Obrázok 32: Prvková mapa EDS analýzy. Zelená CaO, žltá SiO<sub>2</sub>, oranžová Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tabuľka 8: Konkrétne zastúpenie zličenín pre pozorovanú mapu na obrázku 32.

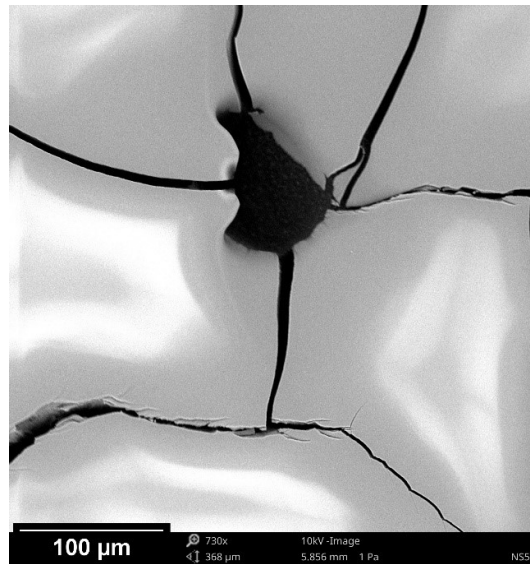
Element Symbol	Atomic Conc.	Weight Conc.	Oxide Symbol	Stoich. wt Conc.
O	74.80	58.04		
Ca	12.28	23.87	CaO	47.76
Si	10.03	13.66	SiO <sub>2</sub>	41.78
K	1.00	1.90	K <sub>2</sub> O	3.28
Al	0.85	1.11	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.99
S	0.52	0.80	SO <sub>3</sub>	2.87
Mg	0.28	0.33	MgO	0.79
Na	0.25	0.28	Na <sub>2</sub> O	0.53



Okrem pozorovania jednotlivých častíc vzoriek boli pozorované aj samotné prísady. Konkrétne ide o mikro-SiO<sub>2</sub>-v práškovej forme a nano-SiO<sub>2</sub>-vo forme koloidného roztoku rozmiešaného v destilovanej vode pomocou ultrazvuku v takom pomere, aby išlo o 5% roztok nano-SiO<sub>2</sub>. Rozdiely je možné pozorovať na obrázkoch 33 a 34 priložených nižšie. Hlavným rozdielom je veľkosť častíc, kde mikro-SiO<sub>2</sub> častice, guľového tvaru dosahujú veľkosti 0,5 – 100 μm. U nano-SiO<sub>2</sub> je zistenie veľkosti častíc trochu zložitejšie, keďže ide o častice veľmi malé a nachádzajúce sa v roztoku a nie ako pevne častice.



Obrázok 33: SEM snímka mikro-SiO<sub>2</sub>.



Obrázok 34: SEM snímka 5% vysušeného roztoku nano-SiO<sub>2</sub>.



### 5.3.2.1 Výsledky pozorovania a diskusia k výsledkom

Pomocou EDS analýzy sme zistili, že zhlukujúce sa častice sú vlastne CSH gélni (viď Obrázok 30 – 32). Všetky zhluky sprevádzali rovnaké náležitosti, t.j. vysoká miera homogenity a obvodový obal, ktorý pozostáva taktiež z CSH. Z dôvodu rozdielnych farieb bola vyslovená hypotéza, že častice vnútri zhlukov sú LD CSH a častice na obvode zhlukov zase HD CSH. Takisto je možné pozorovať, že v samotných zhlukoch CSH sa nachádzajú aglomeráty častíc bohaté na  $\text{SiO}_2$  (viď obrázok 30, bod 1), ktoré však časom reagujú. Okolo týchto obalov sa potom nachádzajú zvýšené koncentrácie portlanditu, ako je možné vidieť na obrázku 30 (bod 4).

Faktom je, že vzorky staré 116 dní už týchto zhlukov obsahovali razantne menej a v menších rozmeroch. To je zapríčinené, ako je uvedené vyššie, reakciou nano- $\text{SiO}_2$  s CH [24].

Zatiaľ čo zhluky u vzoriek s prídavkom nano- $\text{SiO}_2$  sú CSH gély, ktoré časom reagujú a rozptyľujú sa, u vzoriek s prídavkom mikro- $\text{SiO}_2$  nejde vlastne o zhluky, ale o čiastočne zreagované častice mikro- $\text{SiO}_2$ . To je spôsobené tým, že nano- $\text{SiO}_2$  reaguje s CH [24], kde mikro- $\text{SiO}_2$  pôsobí len ako plnivo. Avšak, okolo častíc mikro- $\text{SiO}_2$  sa tvorí obvodový obal pozostávajúci z CSH gélov (viď Obrázok 31). Práve aj z tohto hľadiska sa nanočastice javia ako vhodnejší kandidát pre aplikáciu do cementových kompozitov. Dôležité je taktiež pripomenúť, že mikro- $\text{SiO}_2$  bol do cementu pridávaný vo forme prášku a nano- $\text{SiO}_2$  vo forme koloidného roztoku.

Zhotovená prvková mapa EDS analýzy (viď Obrázok 32) potvrdzuje bodovú EDS analýzu, ktorá ukazuje, že zhluky sú CSH gélni. Na prvkovej mape je možné pozorovať Ca, ktorý má zelenú farbu a Si, ktorý má farbu žltú. Výsledkom je žlto-zelená farba reprezentujúca CSH, ktorá však splýva dohromady.

Pozorovanie samotných častíc je zložitejšie. Zatiaľ čo u mikro- $\text{SiO}_2$  dosahujú najväčšie častice veľkostí až 100  $\mu\text{m}$ , u nano- $\text{SiO}_2$  je pozorovanie komplikovanejšie, keďže ide o vysušený koloidný roztok obsahujúci častice veľkosti v nanometroch.

Tabuľky 6 a 7 obsahujú body, kde CSH fázy nie je na základe EDS analýzy možné bližšie určiť a preto sú tieto body uvažované iba ako CSH fázy.

## 5.4 Nanoindentácia

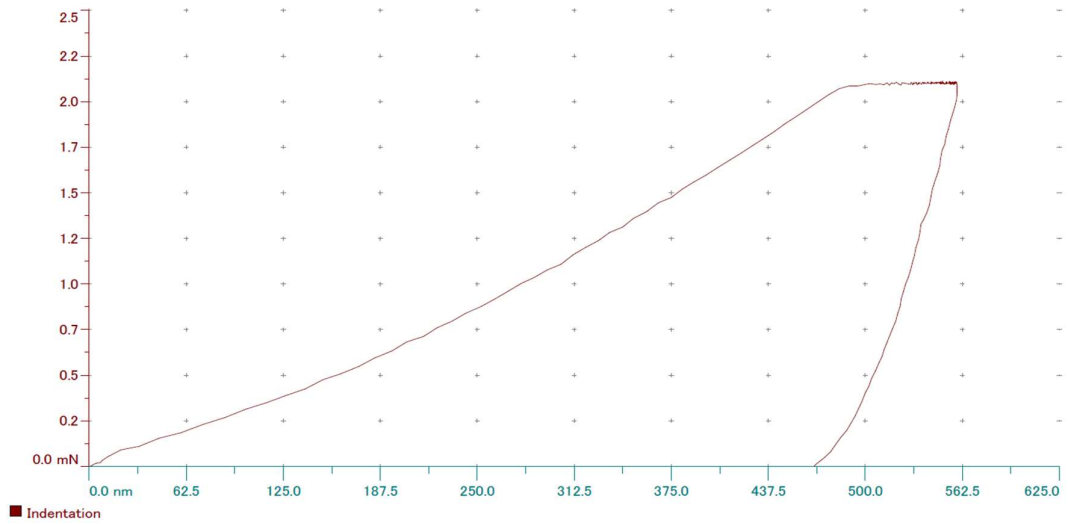
Nanoindentácia, ako hlavná časť výskumu slúžila na vyhotovenie mechanických vlastností jednotlivých fázy. Pozorované boli vzorky všetkých percentných zastúpení vo všetkých časoch. Pre každú vzorku bola vybraná čo najvhodnejšia plocha s čo najmenším výskytom defektov vzniknutých počas leštenia a s čo najmenším výskytom pórov. Veľkosť vzniknutej matice po vpichoch pre každú vzorku bola  $200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$  pre globálne určovanie vlastností a  $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$  pre určovanie vlastností vyššie spomínaných zhlukov a ich prechodov.

### 5.4.1 Nastavenie indentoru a voľba vhodného hrotu

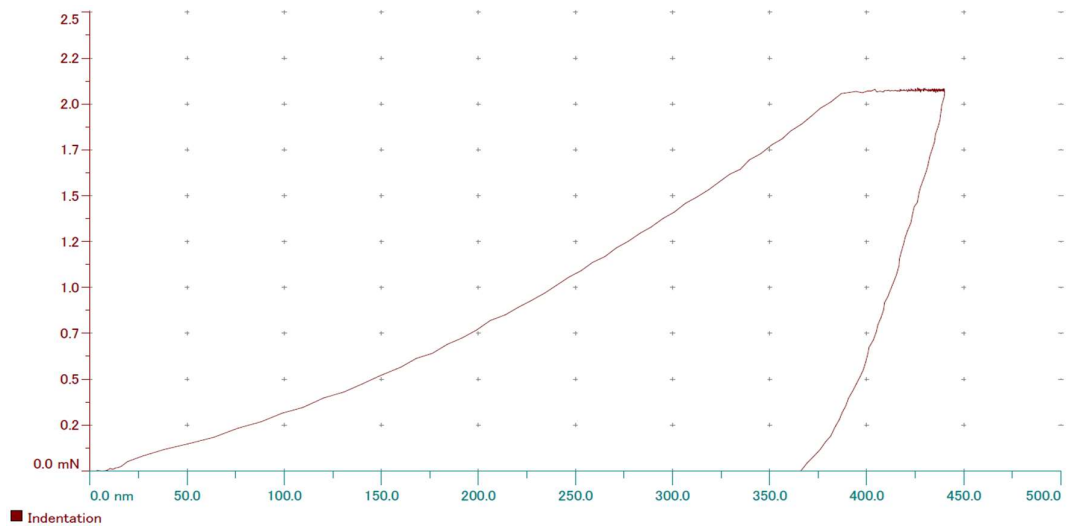
Vzorky boli indentované hrotom cube-corner. Hrot bol zvolený na základe jeho vhodných parametrov pre testovanie cementových kompozitov. Výsledky  $E$  a  $H$  sú pre Berkovichov hrot obdobné, ako pre cube-corner. Maximálna sila všetkých vykonaných vpichov bola nastavená na  $2\ \text{mN}$  s konštantným zaťažovaním  $24\ \text{mN}/\text{min}$  [46]. Po 5 sekundách bola dosiahnutá maximálna sila a bod, v ktorom začína fáza držania sily, ktorá ma práve odrážať parameter dotvarovania. Fáza držania sily trvala 20 sekúnd po čom nasledovalo konštantné odťažovanie rýchlosťou taktiež  $24\ \text{mN}/\text{min}$  [46]. Osová vzdialenosť vpichov bola nastavená na  $10\ \mu\text{m}$  s počtom vpichov  $20 \times 20$  pre globálnu analýzu a  $20 \times 20$  vpichov s osovou vzdialenosťou  $5\ \mu\text{m}$  pre lokálnu analýzu.

### 5.4.2 Globálna analýza

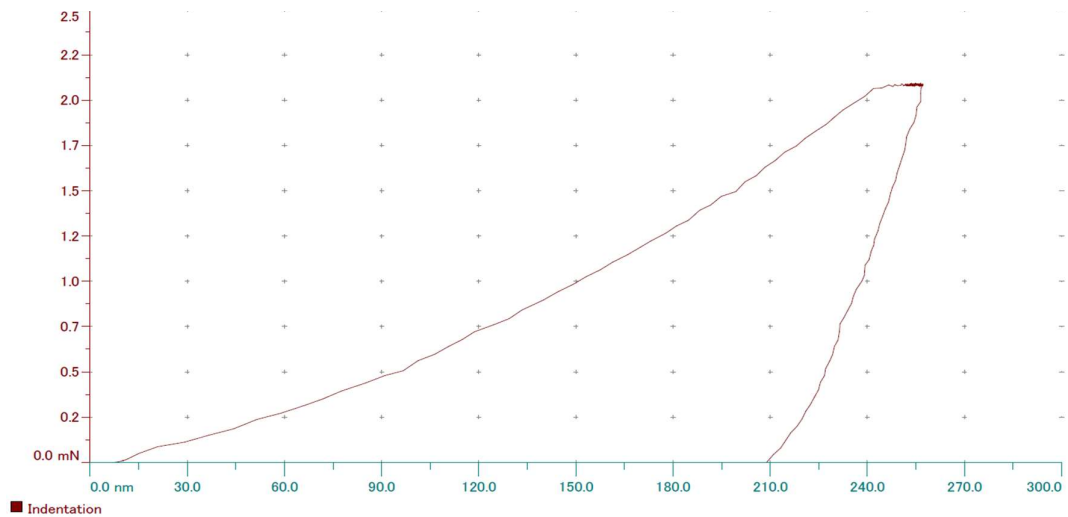
Pre relevantné výsledky a ich porovnanie je potrebná čo najväčšia matica vpichov. Táto podkapitola je primárne zameraná na popísanie prvku, ako dokonale heterogénneho materiálu. Z tohto dôvodu bola osová vzdialenosť vpichov nastavená na  $10\ \mu\text{m}$  s cieľom zamerať čo najväčšiu plochu. Plocha matice vpichov  $20 \times 20$  bola  $40000\ \mu\text{m}^2$ . Výstupom každého vpichu je krivka znázorňujúca pôsobiacu silu a hĺbku vpichu. Z tejto krivky boli pomocou vyššie uvedených vzťahov vypočítané potrebné parametre, konkrétne Youngov modul pružnosti, tvrdosť, redukovaný modul pružnosti a parameter dotvarovania (viď kapitola 4.5.2). Príklady jednotlivých kriviek je možné pozorovať na obrázkoch 35 – 37, kde obrázok 35 zobrazuje indentačnú krivku pre CSH fázu, obrázok 36 pre fázu CH a obrázok 37 zobrazuje indentačnú krivku slinku.



Obrázok 35: Indentačná krivka zobrazujúca priebeh hĺbky vpichu v CSH fáze závislej od zaťaženia.



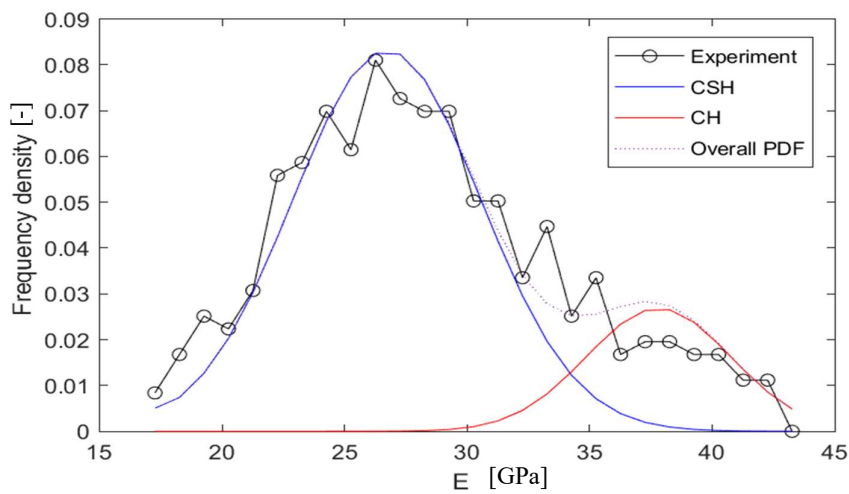
Obrázok 36: Indentačná krivka zobrazujúca priebeh hĺbky vpichu v CH fáze závislej od zaťaženia.



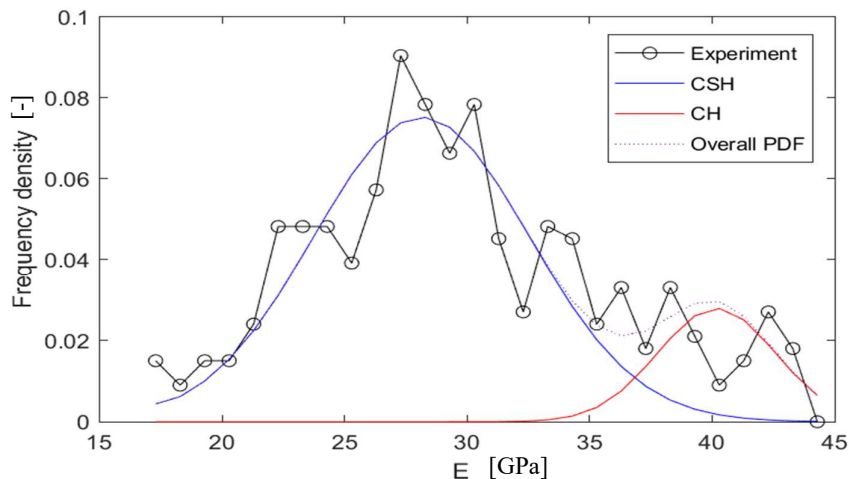
Obrázok 37: Indentačná krivka zobrazujúca priebeh hĺbky vpichu v slinku závislej od zaťaženia.

### 5.4.2.1 Štatistické zhodnotenie

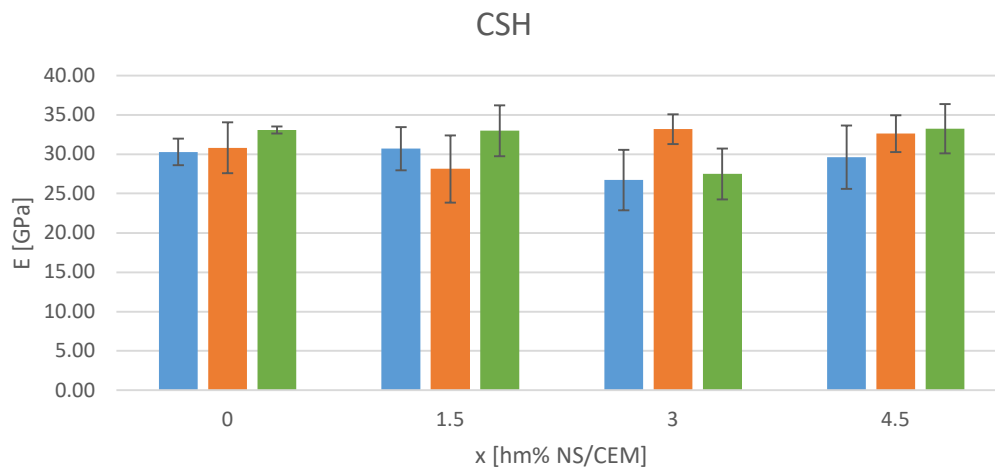
Každá vzorka s prídavkom nano-SiO<sub>2</sub> bola podrobená 400 vpichom, ktoré zastupujú všetky štyri fázy. Následne boli fázy slinok ( $E > 45$  GPa) a nízko tuhostné fázy ( $E < 17$  GPa) odseparované z dôvodu veľkej rôznorodosti, pri ktorej by mohla vzniknúť veľká štatistická chyba. Porovnávané boli všetky dáta, ktorých Youngov modul pružnosti dosahuje hodnoty od 17 GPa do 45 GPa, kde 17 – 37 GPa zastupuje CSH fázy a 37 – 45 GPa portlandit [40]. Rozdelenie jednotlivých intervalov určitých fáz, na základe ktorých bolo následne vyhotovené percentuálne zastúpenie, je možné pozorovať na obrázku 40 pre CSH fázu a na obrázku 41 pre fázu CH. Rozdelenie bolo vykonané pomocou dekonvolúcie. Príklady dekonvolúcií je možné sledovať na nižšie priložených obrázkoch.



Obrázok 38: Dekonvolúcia výsledkov z indentovania vzorky CNS3-28.



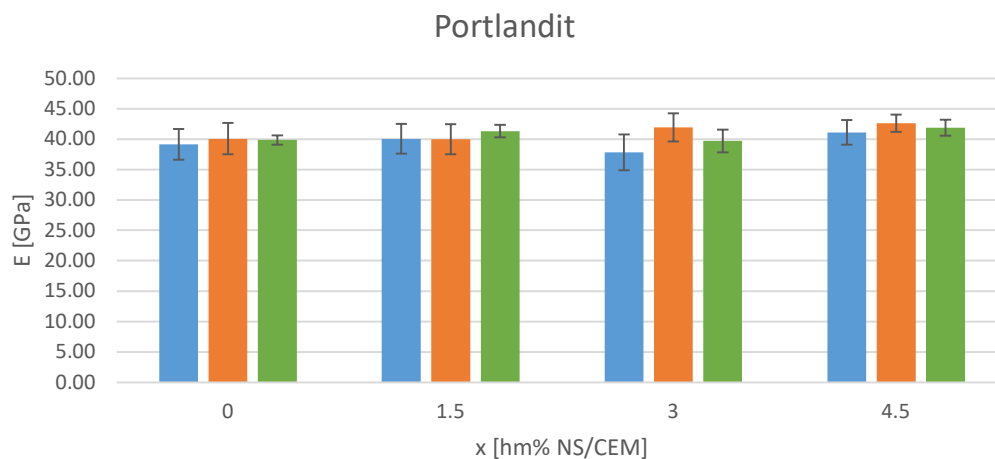
Obrázok 39: Dekonvolúcia výsledkov z indentovania vzorky CNS15-56.



Obrázok 40: Youngov modul pružnosti CSH fáz jednotlivých vzoriek v určitých časoch zobrazený graficky.

Tabuľka 9: Číselné vyjadrenie grafu z obrázku 40.

x [hm% NS/CEM] =	0	1.5	3	4.5
<b>CNSx-28 [GPa]</b>	30.3 ± 1.7	30.7 ± 2.7	26.7 ± 3.8	29.6 ± 4.0
<b>CNSx-56 [GPa]</b>	30.8 ± 3.2	28.1 ± 4.3	33.2 ± 1.9	32.6 ± 2.3
<b>CNSx-116 [GPa]</b>	33.1 ± 0.4	33.0 ± 3.2	27.5 ± 3.2	33.2 ± 3.1

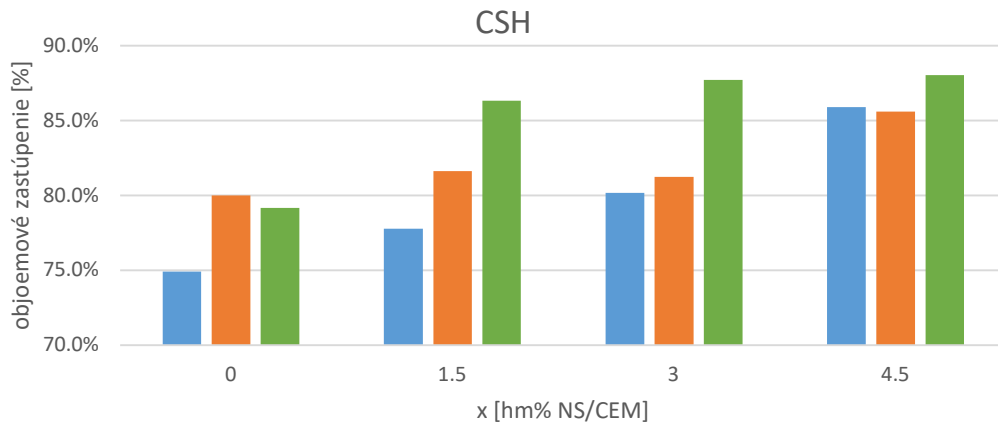


Obrázok 41: Youngov modul pružnosti CH fáz jednotlivých vzoriek v určitých časoch zobrazený graficky.

Tabuľka 10: Číselné vyjadrenie grafu z obrázku 41.

x [hm% NS/CEM] =	0	1.5	3	4.5
<b>CNSx-28 [GPa]</b>	39.2 ± 2.5	40.1 ± 2.5	37.8 ± 2.9	41.1 ± 2.0
<b>CNSx-56 [GPa]</b>	40.1 ± 2.6	40.0 ± 2.5	41.9 ± 2.3	42.6 ± 1.4
<b>CNSx-116 [GPa]</b>	39.9 ± 0.8	41.3 ± 1.0	39.7 ± 1.9	41.9 ± 1.3

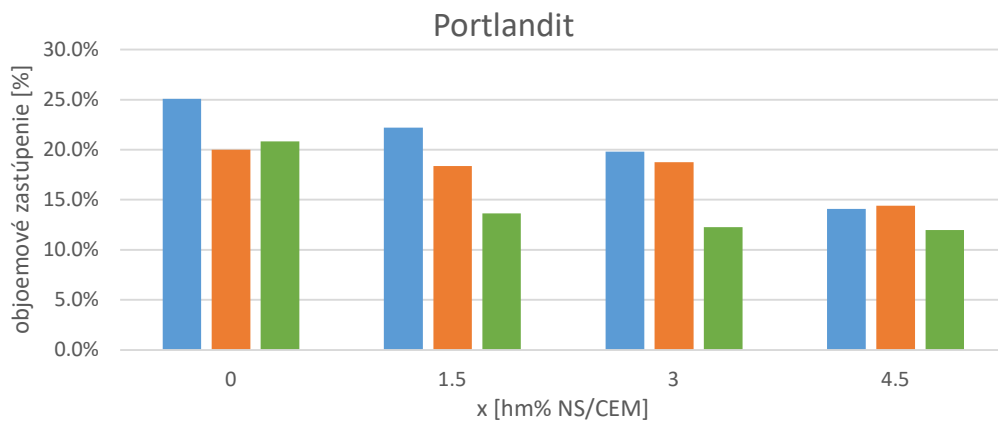
Jednotlivé percentuálne zastúpenia fázy je možné pozorovať na obrázku 42 a 43.



Obrázok 42: Percentuálne zastúpenie CSH fázy získaných z výsledkov z nanoindentáciou.

Tabuľka 11: Číselne vyjadrenie grafu z obrázku 42.

x [hm% NS/CEM] =	0	1.5	3	4.5
<b>CNSx-28 [%]</b>	74.9	77.8	80.2	85.9
<b>CNSx-56 [%]</b>	80.0	81.6	81.2	85.6
<b>CNSx-116 [%]</b>	79.2	86.3	87.7	88.0

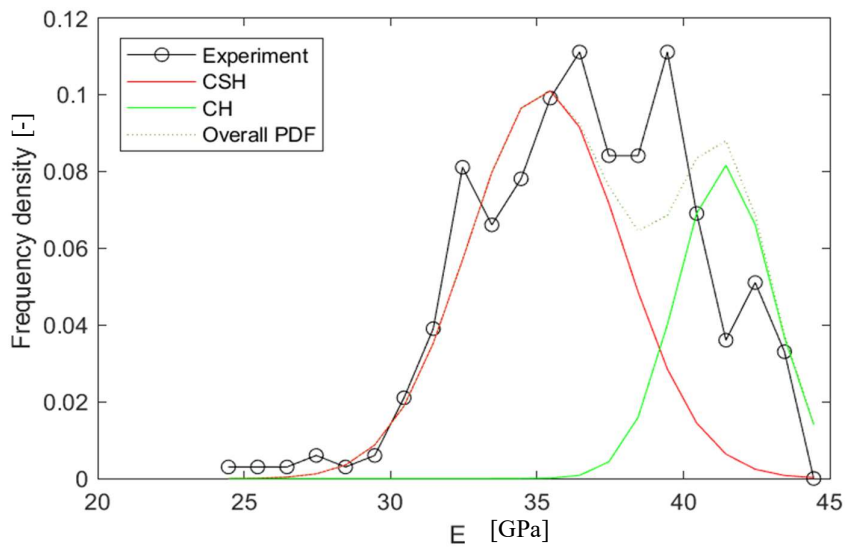


Obrázok 43: Percentuálne zastúpenie CH fázy získaných z výsledkov z nanoindentáciou.

Tabuľka 12: Číselne vyjadrenie grafu z obrázku 43.

x [hm% NS/CEM] =	0	1.5	3	4.5
<b>CNSx-28 [%]</b>	25.1	22.2	19.8	14.1
<b>CNSx-56 [%]</b>	20.0	18.4	18.8	14.4
<b>CNSx-116 [%]</b>	20.8	13.7	12.3	12.0

Vzorka s prídavkom mikro-SiO<sub>2</sub> bola taktiež podrobená 400 vpichom, kde boli takisto odseparované hodnoty menšie ako 17 GPa a väčšie ako 45 GPa, taktiež z dôvodu veľkej rôznorodosti, pri ktorej by mohla vzniknúť veľká štatistická chyba. Výsledky boli dekonvolúciou rozdelené do dvoch fázy. Výsledok dekonvolúcie je 35,2±2,5 GPa pre IP a OP a 41,4±1,8 GPa pre CH. Percentuálne zastúpenie potom bolo nasledovné: 64,1% pre CSH a 35,9% pre CH. Príklad dekonvolúcie pre vzorku CMS je možné pozorovať na obrázku 44.



Obrázok 44: Dekonvolúcia výsledkov z indentovania vzorky CMS.

### 5.4.2.2 Výsledky nanoindentácie a diskusia k výsledkom

Výsledky z nanoindentácie potvrdzujú, že prídavok nano-SiO<sub>2</sub> do cementu spôsobuje zmenu objemových zastúpení jednotlivých fáz. Samotná nanoindentácia môže byť taktiež ovplyvnená nežiaducimi vplyvmi, ako sú napríklad nedokonale naleštený povrch obsahujúci ryhy, alebo aj nie úplne čistý povrch, kde môže aj malá prachová častica, prichytená na hrote indentora ovplyvniť meranie. Chyby sa prejavajú razantnejšie u fázy s menším zastúpením, ako u fázy so zastúpením vyšším.

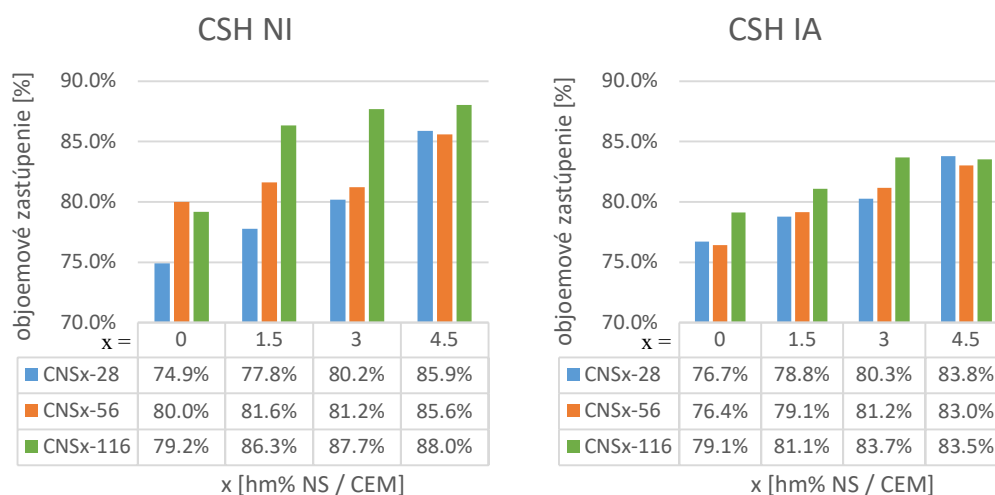
Na základe týchto poznatkov, boli odseparované hodnoty menšie, aké sú špecifické pre CSH (17 GPa – 37 GPa) [40]. Taktiež boli odseparované hodnoty vyššie, ako 45 GPa, ktoré sú zase špecifické pre slinok [40]. Hodnoty z vpichov do oblasti slinku sa veľmi rôznili, čo je spôsobené jednak ich zložením, kde nezhydratované zvyšky slinku zvyknú obsahovať Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ktorý zásadne zvyšoval namerané hodnoty, ale taktiež aj ich polohou a orientáciou oproti hrotu indentora, kde jednotlivé častice majú rôzne Youngove moduly pružnosti v rôznych smeroch pôsobenia sily. Okrem samotnej orientácie častice smerom k hrotu indentora, ovplyvňuje Youngov modul pružnosti aj poddajnosť okolia.

Na grafoch nachádzajúcich sa na obrázku 40 a na obrázku 41 je možné pozorovať priemerný Youngov modul pružnosti nameraných hodnôt so smerodajnou odchýlkou určujúcou v akom intervale sa pohybovala väčšina nameraných hodnôt. Na základe tohto rozdelenia, boli následne vyhotovené grafy (viď Obrázok 42 – 43), ktoré zase reprezentujú percentuálne zastúpenie jednotlivých fáz.

Je vidieť, že objem CSH fázy s prídavkom nano-SiO<sub>2</sub> rastie na úkor fázy CH. Zistenie je možné pozorovať u vzoriek s prídavkom nano-SiO<sub>2</sub>, kde vzorky s vyšším obsahom nano-SiO<sub>2</sub> väčšinou obsahujú viac CSH, čo je pripísané reakcii nano-SiO<sub>2</sub> s CH. Nárast CSH je taktiež možné pozorovať v čase, čo je očakávané a spôsobené starnutím a hydratáciou cementovej pasty.

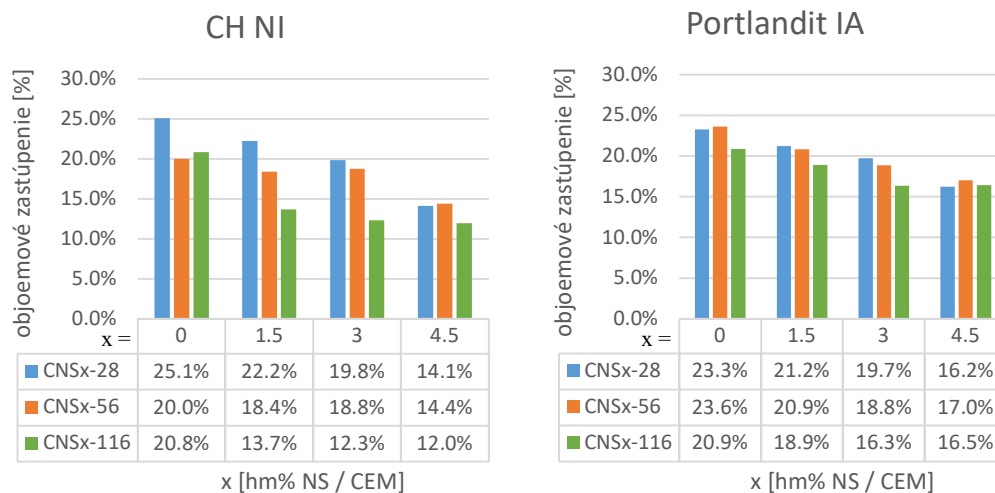
Ďalším pozitívom je, že výsledky z nanoindentácie kopírujú výsledky z image analýzy, čo do určitej miery potvrdzuje trend správania sa vzoriek s prídavkom nano-SiO<sub>2</sub>. Porovnanie výsledkov percentuálnych objemových zastúpení z oboch experimentálnych techník je možné pozorovať na obrázku 45 pre CSH fázu, kde výsledky z image analýzy boli prepočítané zo štyroch fáz (póry, CSH, CH, slinok) na fázy dve (CSH, CH).





Obrázok 45: Porovnanie objemových zastúpení CSH z nanoindentácie (NI) a image analýzy (IA).

Výsledky objemových zastúpení z image analýzy pre portlandit boli taktiež prepočítané zo štyroch fáz na dve a následne porovnané s výsledkami z nanoindentácii. Ich výstupom je obrázok 46.

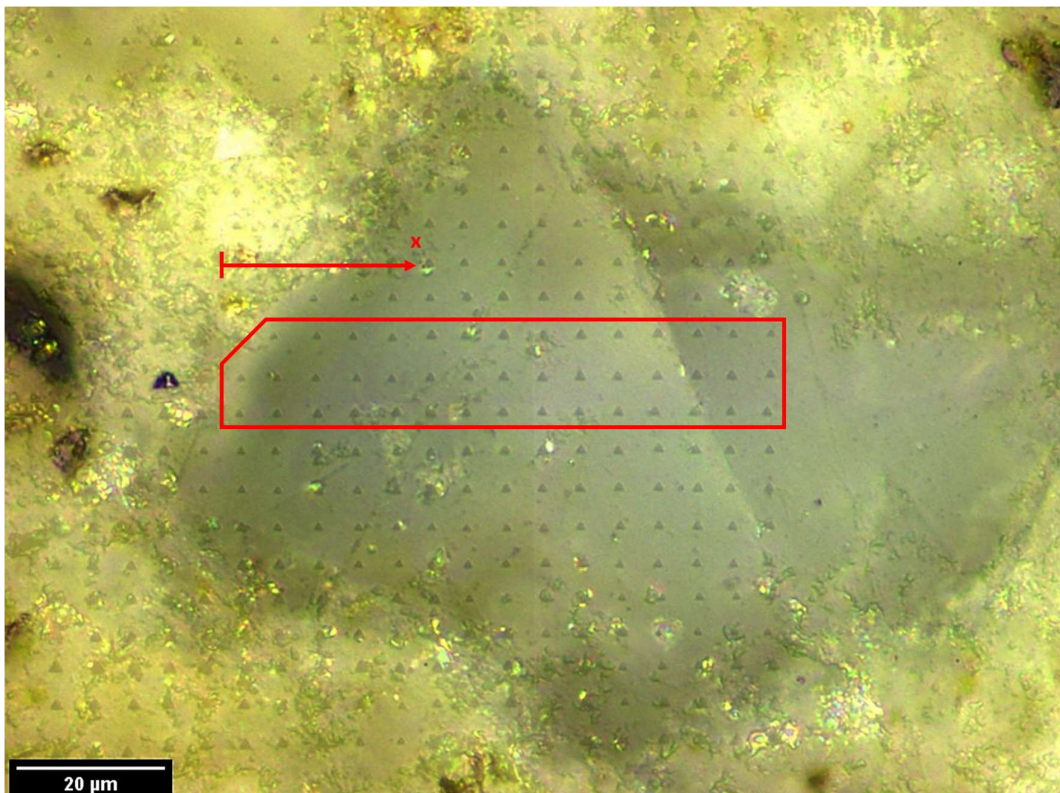


Obrázok 46: Porovnanie objemových zastúpení CH z nanoindentácie (NI) a image analýzy (IA).

### 5.4.3 Lokálna analýza

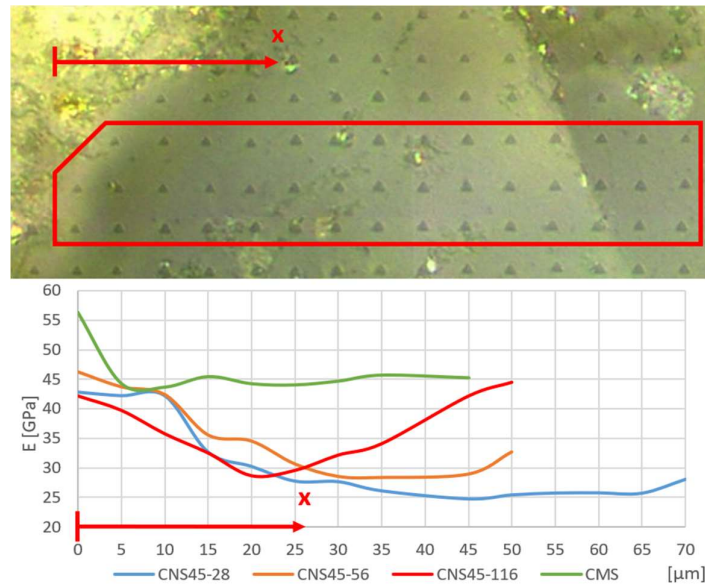
Táto podkapitola sa snaží, naopak od podkapitoly 5.4.2, popisovať jednotlivé častice a ich vývoj v čase. Meranie bolo primárne zamerané na zachytenie častice a jej prechodových fáz. Vytypované častice boli práve zhluky CSH a preto meranie prebiehalo len na vzorkách s prídavkom nano-SiO<sub>2</sub> 4,5%, keďže prevažne u týchto vzoriek boli zhluky najviac zastúpené. Z tohto dôvodu bola volená menšia osová vzdialenosť vpichov, presnejšie 5 μm so vzniknutou maticou veľkosti 20 x 20, čiže 10000 μm<sup>2</sup>. Analyzovaná plocha bola neskôr ešte redukovaná (viď Obrázok 47), aby z nej bolo možné získať relevantné výstupy prechodových vlastností.

Okolo CSH zhlukov je možné pozorovať portlandit, ktorého modul pružnosti je cca 36 – 45 GPa [40]. Modul pružnosti pre CSH sa zase zvykne uvažovať v rozmedzí 17 – 35 GPa [40]. Takto namerané boli tri vzorky obsahujúce 4,5% nano-SiO<sub>2</sub> v rozdielnych vekoch a vzorka CMS obsahujúca 12,5% mikro-SiO<sub>2</sub> vo veku cca štyroch rokov. Konkrétne ide o vzorky: CNS45-28, CNS45-56, CNS45-116 a CMS.



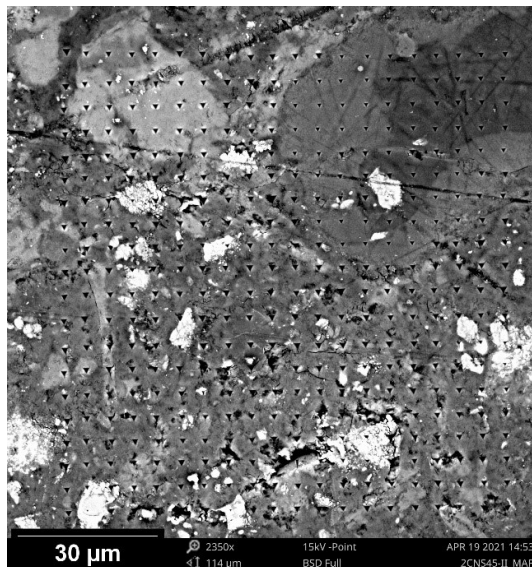
Obrázok 47: Vzorka CNS45-28 zobrazujúca CSH časticu veľkosti cca 100 μm, na ktorej bola nanoindentácia vykonaná

Na základe spracovania dát bol vyhotovený obrázok 48 zobrazujúci prechod vpichov od okraju častice až do jej stredu pre jednotlivé vzorky.

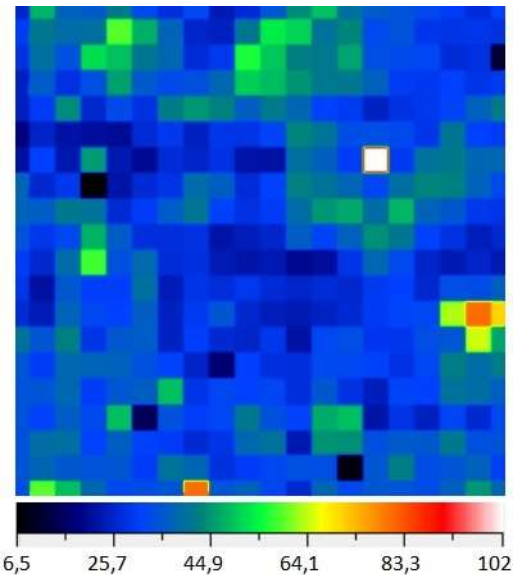


Obrázok 48: Profil  $E$  v okolí častice jednotlivých vzoriek

Pre ešte lepšiu predstavu bola pomocou povrchového mapovania vyhotovená mapa (viď Obrázok 49), ktorú je možné porovnať so SEM snímkou (viď Obrázok 50).



Obrázok 50: SEM snímka vzorky CNS45-56 zobrazujúci maticu vpichov vzniknutú nanoindentáciou.



Obrázok 49: Výstup z povrchového mapovania s priloženou škálou znázorňujúcou modul pružnosti  $E$  v GPa.

### 5.4.3.1 Výsledky nanoindentácie a diskusia k výsledkom

Pozorovaním a indentovaním vzoriek s prídavkom 4,5% nano-SiO<sub>2</sub> bolo zistené, že v čase skúmané zhluky ubúdajú (viď kapitola 5.3.1.1, obrázok 18, obrázok 24). Okrem zmenšovania sa zhlukov je možné pozorovať aj razantnejší prechod pozdĺž prechodovej fázy z portlanditu do stredu CSH častice a ďalej k portlanditu. U vzoriek starých 28 dní bol prechod od portlanditu po obvode zhuku smerom do stredu zhuku dlhý 40 – 45 μm, kde sa hodnota *E* stabilizovala na úrovni 25 GPa (viď obrázok 47), čo je hodnota špecifická pre LD CSH [40]. U starších vzoriek sa jednak znížila dĺžka prechodu, konkrétne 30 μm u vzoriek starých 56 dní a 20 μm u vzoriek starých 116 dní, ale aj sa zvýšila ustálená hodnota vnútri častice na cca 28 GPa (viď obrázok 47).

Vo všetkých troch prípadoch vzoriek s nano-SiO<sub>2</sub> sa však hodnota uprostred zhuku pohybuje v rozmedzí 25 GPa až 28 GPa, z čoho vyplýva, že hydratácia v čase neovplyvňuje častice z hľadiska mechanických vlastností tak razantne, ako ich ovplyvňuje z hľadiska rozmerového, keďže reakcia postupuje z okraju smerom doprostred zhuku. Z toho plynie záver, že na okrajoch zhlukov sa nachádza portlandit a postupne smerom do stredu prechádza z fázy HD CSH do fázy LD CSH.

Vzorka s prídavkom mikro-SiO<sub>2</sub>, ako bolo zistené aj EDS analýzou, neobsahovala častice CSH, ale iba nezreagované častice mikro-SiO<sub>2</sub>, okolo ktorých boli namerané vysoké hodnoty *E* okolo 55 GPa (viď Obrázok 47).

Každopádne si táto analýza vyžaduje viacero meraní, na základe ktorých by bolo možné tento trend potvrdiť, alebo vyvrátiť.

## 6 Závěry

Táto práca bola zameraná na modifikáciu mikroštruktúry a nanomechanických vlastností cementovej pasty za pomoci nanočastíc. V prvej časti práce boli popísané náležitosti súvisiace všeobecne s cementom a jeho hydratáciou. Taktiež boli ukázané účinky nano-SiO<sub>2</sub> v cementových kompozitoch z viacerých experimentov a vysvetlené princípy rôznych experimentálnych techník na základe dostupnej literatúry. Druhá časť práce je venovaná samotnému výskumu, kde bolo zaznamenané všetko od prípravy a skladovania, cez pozorovanie pomocou SEM-BSE až po samotnú nanoindentáciu.

Výsledky z image analýzy ukazujú jasný trend nárastu CSH fázy u vzoriek starých 116 dní. Vzorky so 4,5% nahradením cementu nano-SiO<sub>2</sub> obsahovali približne o 8% viac CSH fáz, ako vzorky čistej cementovej pasty. Opačný, ale takisto pozitívny trend bol zaznamenaný u CH fázy, kde vzorky so 4,5% nahradením nano-SiO<sub>2</sub> obsahovali až o približne 2,7% menej CH fáz, ako vzorky čistej cementovej pasty v rovnakom veku.

Evidentný nárast je možné pozorovať aj vo veku 28 dní, kde vzorky s najvyšším zastúpením cementu nano-SiO<sub>2</sub> (4,5%) obsahovali približne o 7% viac CSH fáz ako vzorky čistej cementovej pasty. Vo veku 28 dní bol potvrdený razantný pokles CH fázy. Vzorky čistej cementovej pasty obsahovali približne o 5,2% viac portlanditu ako vzorky so 4,5% nahradením cementu nano-SiO<sub>2</sub>.

Počas pozorovania pomocou SEM-BSE boli evidované zhluky častíc, na základe čoho bola stanovená hypotéza, že zhluky sú nezreagované častice nano-SiO<sub>2</sub>. Hypotéza nebola potvrdená výsledkom z EDS analýzy. Výsledkom analýzy totiž je, že zhluky sú koncentrované CSH gély, ktoré vykazujú vysokú mieru homogenity. Následným pozorovaním v čase sa ukázalo, že zhluky sa rozptyľujú. Zatiaľ, čo u vzoriek so 4,5% nahradením cementu nano-SiO<sub>2</sub> vo veku 28 dní mali zhluky rozmery v rozmedzí približne 100 – 150 μm, v čase 116 dní dosahovali tieto zhluky podstatne menších rozmerov, približne 50 – 100 μm. U vzoriek s 3% nahradením cementu nano-SiO<sub>2</sub>, boli tieto zhluky evidované v podobných rozmeroch, avšak u 1,5% nahradenia zhluky dosahovali evidentne menšie rozmery.

Vývoj nezhydratovaného slinku v čase potvrdil očakávaný trend a tým je pokles zastúpenia v závislosti na veku cementu. Pokles tohto zastúpenia je spôsobený hydratáciou, ktorá v čase prebieha a postupne mení zrnká cementu na CSH a CH.

Výsledky z nanoindentácie potvrdzujú, že prídavkom nano-SiO<sub>2</sub> do cementu dochádza k zmenám objemových fázy. Výsledkom z nanoindentácie bola matica vpichov o veľkosti 20 x 20 vpichov. Pre každý vpich bol vyhotovený Youngov modul pružnosti. Hodnoty menšie ako 17 GPa a väčšie ako 45 GPa boli odseparované z dôvodu vysokého ovplyvňovania výsledkov. Výsledky boli pomocou dekonvolúcie rozdelené do dvoch fáz a to CSH a CH.

Hodnoty vpichov špecifické pre CSH fázu sa pre všetky vzorky pohybovali v rozmedzí 22 GPa – 37 GPa. Pre CH fázu sa hodnoty pohybovali v intervale od 37 GPa do 45 GPa.

Nárast výskytu CSH fázy zisteného pomocou nanoindentácie je možné pozorovať ako v čase, tak aj s prídavkom nano-SiO<sub>2</sub>. V čase 116 dní obsahovala vzorka so 4,5% nahradením cementu nano-SiO<sub>2</sub> o približne 8,8% viac CSH fáz, ako rovnako stará vzorka čistej cementovej pasty. V čase 28 dní bol zaznamenaný nárast CSH fáz o cca 10,9%, z čoho vyplýva, že nano-SiO<sub>2</sub> ma vysoký vplyv na počiatočnú hydratáciu.

Pokles objemového zastúpenia CH fázy pre vzorky so 4,5% nahradením cementu nano-SiO<sub>2</sub> vo veku 116 dní oproti rovnako starej vzorke čistej cementovej pasty je z výsledkov nanoindentácie približne 9%. Pre vzorky vo veku 28 dní je tento pokles približne 11%.

Okrem pozorovania pomocou SEM-BSE boli zhluky taktiež podrobené nanoindentácii. Výsledkom nanoindentácie je, že spomínané zhluky vykazujú vysokú mieru homogenity. Taktiež bol skúmaný Youngov modul pružnosti od kraja častice do stredu častice. U vzoriek starých 28 dní bol prechod od časti portlanditu (cca 45 GPa) do stredu zhluku dlhý 40 μm – 45 μm, kde sa hodnota stabilizovala na úrovni cca 25 GPa. U starších vzoriek sa znížila dĺžka prechodu na 30 μm u vzoriek starých 56 dní a 20 μm u vzoriek starých 116 dní. Zmenila sa však aj ustálená hodnota uprostred zhluku, ktorej hodnota bola 28 GPa. Okrem vzoriek s prídavkom nano-SiO<sub>2</sub> bol skúmaný prechod u vzorky s prídavkom mikro-SiO<sub>2</sub>. Z výsledku je evidentné, že u vzorky s prídavkom mikro-SiO<sub>2</sub> nejde o zhluk CSH, ale o čiastočne zreagovanú časticu SiO<sub>2</sub>, čo potvrdila taktiež EDS analýza. Hodnoty Youngovho modulu pružnosti uprostred častici dosahovali hodnoty až 45 GPa a na okraji až 55 GPa.

Všetky výsledky boli dôkladne diskutované a následne zhrnuté do záverov. Najdôležitejšie závery práce je možné zhrnúť do týchto troch bodov:

1. Na základe výsledkov z image analýzy a nanoindentácie je možné tvrdiť, že 4,5% nahradenie cementu nano-SiO<sub>2</sub> vedie v tomto experimente k zvyšovaniu objemu CSH gélov. U vzoriek so 4,5% nano-SiO<sub>2</sub> starých 116 dní približne o 8% pri súčasnom poklese portlanditu približne o 6% oproti vzorke čistej cementovej pasty. U vzoriek starých 28 dní je objemové zastúpenie CSH fáz vyššie približne o 9% a CH fáz nižšie o približne 8%. Za nárast objemu CSH gélov a redukciu CH môže primárne reakcia nano-SiO<sub>2</sub> s portlanditom.
2. Zhluky vzniknuté vo vzorkách obsahujúcich nano-SiO<sub>2</sub> sú podľa EDS analýzy a podľa nanoindentácie CSH gémi obsahujúce nezreagované častice nano-SiO<sub>2</sub>, ktoré časom reagujú s portlanditom, čím zhluky zmenšujú svoj rozmer a rozptyľujú sa. Zatiaľ, čo vo veku 28 dní zhluky dosahovali rozmerov 100 – 150 μm, vo veku 116 dní boli tieto zhluky podstatne menšie a dosahovali rozmerov 50 – 100 μm. Taktiež bol u vzoriek starých 116 dní zaznamenaný razantnejší prechod Youngovho modulu pružnosti z okolia častice doprostred. Vo veku 28 dní bol prechod z okraja častice smerom do stredu dlhý 40 – 45 μm, kde sa hodnota ustálila na 25 GPa z pôvodných cca 45 GPa na okraji. U vzoriek starých 56 dní bol tento prechod dlhý 30 μm a u vzoriek vo veku 116 dní bol prechod dlhý 20 μm.
3. Objemové zastúpenie nízko tuhostných fázy a slinku získaných nanoindentáciou sa ťažko stanovuje, pretože zastúpenie týchto fázy je malé alebo ľahko ovplyvniteľné ostatnými fázami. Avšak je možné konštatovať, že RVE u image analýzy je dostatočne veľký, keďže výsledky zo zväčšenia 360x boli veľmi podobné výsledkom zo zväčšenia 700x.

## 7 Odporúčenie pre ďalší výskum

Na základe časového obmedzenia, nebolo možné zistiť, či sa zhluky CSH gélov časom úplne rozptýlia, alebo sa ustáli ich reakcia. Bolo by teda vhodné vzorky skúmať pomocou SEM-BSE v časoch napríklad 365 a 730 dní a následne vyhotoviť image analýzu. Taktiež by bolo vhodné skúmať vzorky podrobiť nanoindentácii a výsledky náležite vyhodnotiť. Keďže u čistej cementovej pasty je hydratácia po roku prakticky ukončená, bolo by vhodné overiť, či je tomu tak aj u cementovej pasty s prídavkom nano-SiO<sub>2</sub>. Vhodné by taktiež bolo zamerať sa na zhluky podrobnejšie.

Pre ďalší výskum by bolo za účelom zlepšenia mechanických a inžinierskych vlastností vhodné uskutočniť experiment, v ktorom by sa skúmali niektoré z nanočastíc, akými sú napríklad nano-CaCO<sub>3</sub>, nano-íl alebo nano-TiO<sub>2</sub>, prípadne ich kombinácia.



## 8 Zdroje a literatúra

- [1] F. Sanchez, K. Sobolev, Nanotechnology in concrete a review, *Construction and Building Materials* 24 (11) (2010) 2060 - 2071., Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061810001625>
- [2] S. Kawashima, P. Hou, D. J. Corr, S. P. Shah, Modification of cement based materials with nanoparticles, *Cement and Concrete Composites* 36 (2013) 8 - 15, special issue: Nanotechnology in Construction., Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946512001394>
- [3] Z. Xu, Z. Zhou, P. Du, X. Cheng, Effects of nanosilica on hydration properties of tricalcium silicate, *Construction and Building Materials* 125 (2016) 1169 - 1177., Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061816314325>
- [4] A. Nazari, S. Riahi, The effects of SiO<sub>2</sub> nanoparticles on physical and mechanical properties of high strength compacting concrete, *Composites Part B: Engineering* 42 (4) (2011) 570-578, Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359836810001666>
- [5] Gulzar H. Barbhuiya, Maaz Abdul Moiz, Syed Danish Hasan, Mohd Moonis Zaheer, Effects of the nanosilica addition on cement concrete: A review, *materialstoday: proceeding* 32 (2020) 560-566 Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785320308944>
- [6] R. Yu, P. Spiesz, H.J.H. Brouwers, Effect of nano-silica on the hydration and microstructure development of Ultra-High Performance Concrete (UHPC) with a low binder amount, *Construction and Building Materials* 65 (2014) 140–150, Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061814003808>
- [7] M. Jalal, A. Pouladkhan, O.F. Harandi, D. Jafari, Comparative study on effects of Class F fly ash, nano silica and silica fume on properties of high performance self compacting concrete, *Construction and Building Materials* 94 (2015) 90–104, Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061815300234>

- [8] M.H. Mobini, A. Khaloo, P. Hosseini, A. Esrafil, Mechanical properties of fiber-reinforced high-performance concrete incorporating pyrogenic nanosilica with different surface areas, *Construction and Building Materials* 101 (2015) 130–140, Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061815304499>
- [9] G. Quercia, P. Spiesz, G. Husken, H.J.H. Brouwers, SCC modification by use of amorphous nano-silica, *Cement and Concrete Composites* 45 (2014) 69–81, Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946513001297>
- [10] E. Ghafari, H. Costa, E. Julio, A. Portugal, L. Duraes, The effect of nanosilica addition on flowability, strength and transport properties of ultra high performance concrete, *Materials & Design* 59 (2014) 1–9, Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261306914001691>
- [11] A. Khaloo, M.H. Mobini, P. Hosseini, Influence of different types of nano-SiO<sub>2</sub> particles on properties of high-performance concrete, *Construction and Building Materials* 113 (2016) 188–201, Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061816303270>
- [12] SVOBODA, Luboš, a kol., *Stavební hmoty*. 3. vyd. Praha: [s.n.], 2013. 950 s., Dostupné z: <http://people.fsv.cvut.cz/~svobodah/sh/SH3v1.pdf>
- [13] F. Lavergne, R. Belhadi, J. Carriat, A. Ben Fraj, Effect of nano-silica particles on the hydration, the rheology and the strength development of a blended cement paste, *Cement and Concrete Composites* 95 (2019) 42–55, Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946518304591>
- [14] M. Berra, F. Carassiti, T. Mangialardi, A.E. Paolini, M. Sebastiani, Effects of nanosilica addition on workability and compressive strength of Portland cement pastes, *Construction and Building Materials* 35 (2012) 666–675, Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061812003364>
- [15] G. Barluenga, C. Guardia, J. Puentes, Effect of curing temperature and relative humidity on early age and hardened properties of SCC, *Construction and Buildings Materials* 167 (2018) 235–242, Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095006181830254X>

- [16] M.H. Zhang, J. Islam, Use of nano-silica to reduce setting time and increase early strength of concretes with high volumes of fly ash or slag, *Construction and Building Materials* 29 (2012) 573-580, dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095006181100643X>
- [17] J. Němeček, Y. Xi, *Electrochemical Injection of Nanoparticles into Existing Reinforced Concrete Structures*, Springer International Publishing, Cham, 2015, pp. 213-218.
- [18] J. Němeček, Y. Xi, Nanoparticle injection into concrete using electromigration, in: *Special Concrete and Composites 2014*, Vol. 1054 of *Advanced Materials Research*, Trans Tech Publications, 2014, pp. 6-10.
- [19] J. Němeček, Y. Xi, Simulation of chloride extraction tests on concrete specimens (paper 151), in: J. Kruis, Y. Tsompanakis, B. Topping (Eds.), *Proceedings of the Fifteenth International Conference on Civil, Structural and Environmental Engineering Computing*, Civil-Comp Press, Stirlingshire, Scotland, 2015, pp. 1-12.
- [20] J. Němeček, R. Šulc, J. Němečková, J. Kruis, Nanoparticles in concrete: application in fresh and hardened state, pp: 1-5
- [21] M.H. Zhang, H. Li, Pore structure and chloride permeability of concrete containing nano-particles for pavement, *Construction and Building Materials* 25 (2011) 608–616, Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061810004174>
- [22] M. Jalal, E. Mansouri, M. Sharifipour, A. R. Pouladkhan, Mechanical, rheological, durability and microstructural properties of high performance self-compacting concrete containing SiO<sub>2</sub> micro and nanoparticles, *Materials & Design* 34 (2012) 389–400, Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261306911006030>
- [23] L.P. Singh, S.R. Karade, S.K. Battacharyya, M.M. Yousuf, S. Ahalawat, Beneficial role of nanosilica in cement based materials – A review, *Construction and Building Materials* 47 (2013) 1069–1077, Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061813004509>
- [24] H. Li, H. Xiao, J. Yuan, J. Ou, Microstructure of cement mortar with nano-particles, *Composites Part B: Engineering* 35 (2004) 185-189, Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359836803000520>

- [25] Z. Asadi, R. Norouzebeigi, Synthesis of colloidal nanosilica from waste glass powder as a low cost precursor, *Ceramics International* 44 (2018) 22692-22697, Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884218325203>
- [26] A. Sičáková, Nanotechnologie vo vývoji betónu, TZB portal (2016), Dostupné z: <http://www.tzbportal.sk/beton-betonarky/nanotechnologie-vo-vyvoji-betonu.html>
- [27] A. Rahman, I. a V. Padavettan. Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-Dependent Properties, Surface Modification, and Applications in Silica-Polymer Nanocomposites—A Review. *Journal of Nanomaterials*. (2012), Dostupné z: <http://www.hindawi.com/journals/jnm/2012/132424/>
- [28] L. L. Hench, J. K. West, The Sol – Gel Process, *Chemical Reviews*, 90 (1990), Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr00099a003>
- [29] Davydov, D., Visco-elasto-plastické vlastnosti cementové pasty. České Vysoké Učení Technické V Praze, (2010), Dostupné z: [https://www.nanocem.org/uploads/Modules/MCMedias/1409059709723/thesis\\_project12.pdf](https://www.nanocem.org/uploads/Modules/MCMedias/1409059709723/thesis_project12.pdf)
- [30] S. Diamond, The microstructure of cement paste and concrete—a visual primer, *Cement and Concrete Composites*, 26 (2004) 919-933, Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946504000447>
- [31] J. Brewer, Scientific Principles, Dostupné z: <http://matse1.matse.illinois.edu/concrete/prin.html>
- [32] J. E. Rossen, K. L. Scrivener, Optimization of SEM-EDS to determine the C–A–S–H composition in matured cement paste samples, *Materials Characterization*, 123 (2017) 294-306, Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1044580316310877>
- [33] A.B. Abell, K.L. Willis, D.A. Lange, Mercury intrusion porosimetry and image analysis of cement-based materials, *Journal of Colloid and Interface Science*, 211 (1999) 39-44, Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979798959860>
- [34] A. Rajeswari, E. Jackcina Stobel Christy, Sreerag Gopi, K. Jayaraj, Anitha Pius, Characterization studies of polymer-based composites related to functionalized filler-matrix interface, *Interfaces in Particle and Fibre Reinforced Composites*,

- (2020) 219-250, Dostupné z:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081026656000091>
- [35] A. Luis, L. Deng, L. S. H. Li, Triaxial behaviour and image analysis of Edmonton clay treated with cement and fly ash, *Construction and Building Materials* 197 (2019) 208-219, Dostupné z:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061818329003>
- [36] B. Gael, T. Christelle, E. Gilles, G. Sandrine, S. Tristan, Determination of the proportion of anhydrous cement using SEM image analysis, *Construction and Building Materials* 126 (2016) 157-164, Dostupné z:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061816314738>
- [37] B. Poon, D. Rittel, G. Ravichandran, An analysis of nanoindentation in linearly elastic solids, *International Journal of Solids and Structures* 45 (2008) 6018-6033, Dostupné z:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0020768308002862>
- [38] J. Goodge, Back-scattered Electron Detector (BSE), Dostupné z:  
[https://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/bse.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/bse.html)
- [39] J. Němeček, J. Lukeš, J. Němeček, High-speed mechanical mapping of blended cement pastes and its comparison with standard modes of nanoindentation, *materialstoday communication* 23 (2020), Dostupné z:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352492819309511>
- [40] J. Němeček, *Nanoindentation of Heterogeneous Structural Materials* (2009)
- [41] C. Voigt, J. Hubálková, H. Giesche, C. G. Aneziris, Intrusion and extrusion mercury porosimetry measurements at Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C - Influence of measuring parameter, *Microporous and Mesoporous Materials* 299 (2020) 110125, Dostupné z:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181120301281>
- [42] J. Zhou, G. Ye, K. van Breugel, Characterization of pore structure in cement-based materials using pressurization–depressurization cycling mercury intrusion porosimetry (PDC-MIP), *Cement and Concrete Research* 40 (2010) 1120-1128, Dostupné z:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884610000487>
- [43] N. Otsu, "A Threshold Selection Method from Gray-Level Histograms," in *IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics* 9, pp. 62-66, (1979), Dostupné z:  
<https://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=4310076>

- [44] B. Bhushan, Depth-sensing nanoindentation measurement techniques and applications, *Microsystem Technologies* 23(69): 1-55 (2017), Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/315922187\\_Depth-sensing\\_nanoindentation\\_measurement\\_techniques\\_and\\_applications](https://www.researchgate.net/publication/315922187_Depth-sensing_nanoindentation_measurement_techniques_and_applications)
- [45] W. C. Oliver, G. M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, (1992), Dostupné z: <http://metclub.kriss.re.kr/newsletter/2011/0418/img/Oliver%20&%20Pharr.pdf>
- [46] J. Němeček, Nanoindentation Assisted Characterization of Heterogeneous Structural Materials (2018)
- [47] V. Šmilauer, Z. Bittnar, Microstructure-based micromechanical prediction of elastic properties in hydrating cement paste, *Cement and Concrete Research* 36 (2006) 1708-1718, Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008884606001499>

# Príloha 1

5/17/21 12:12 PM C:\Users\dan...\Threshold matlab code.m 1 of 2

```
clear all;
clc;
%výstupy zo SEM boli v tvare batchCNSrepr-sample000n,kde
%batch je približný počet mesiacov, repr je konkrétne zastúpenie NS/CEM
%sample je označenie vzorky a n je konkrétne číslo snímky
%)
batch = 1;           %vek vzorky (1 = 28 dní, 2 = 56 dní, 4 = 116 dní)
repr = 3;           %NS/CEM (0 = 0%, 15 = 1.5%, 3 = 3%, 45 = 4.5%)
sample = sprintf('II'); %číslo vzorky

for n=1:10          %počet cyklov a zároveň číslo konkrétnej snímky

    name = sprintf('%dCNS%d-%s0%03d',batch, repr, sample, n); %snímka
    file = sprintf('.jpg'); %formát
    dis = sprintf('_D'); %koncovka výstupnej zafarbenej snímky
    hist = sprintf('_H'); %koncovka výstupného histogramu

    I = imread(sprintf('%s%s', name, file)); %načítanie

    I = rgb2gray(I); %transformácia do sivej

    thresh = multithresh(I,4); %definícia počtu prahov
    thresh(1,1) = thresh(1,1) - 20; %ručná úprava

    seg_I = imquantize(I,thresh); %prahovanie

    T = label2rgb(seg_I); %transformácia do RGB
    imwrite (T, sprintf('%s%s%s', name,dis,file)); %zápis vyfarbeného obr.

    f = figure; %histogram
    imhist(I);
    axis on;
    hold on;

    x = thresh(1,1);
    y = thresh(1,2);
    z = thresh(1,3);
    zz = thresh(1,4);

    line([x, x], ylim, 'Color', 'red'); %vyznačenie prahov v histograme
    line([y, y], ylim, 'Color', 'red'); %vyznačenie prahov v histograme
    line([z, z], ylim, 'Color', 'red'); %vyznačenie prahov v histograme
    line([zz, zz], ylim, 'Color', 'red'); %vyznačenie prahov v histograme

    text(max(x+2),max(ylim-2500),num2str(x)); %popis histogramu
    text(max(y+2),max(ylim-2500),num2str(y)); %popis histogramu
    text(max(z+2),max(ylim-2500),num2str(z)); %popis histogramu
    text(max(zz+2),max(ylim-2500),num2str(zz)); %popis histogramu
```

```

hold off;
saveas(f, sprintf('%s%s%s', name,hist,file));      %zápis histogramu
close;

T = rgb2gray(T);                                %transformácia RGB do sivej
h = histcounts(T);                              %počet opakovaní odtieňu sivej

fi = find(h,5,'first');                          %zistenie pozícií sivého odtieňu
%výpočet objemového zastúpenia
names(n,:) = name;
pores(n,:) = 100*(h(1,fi(1))/(h(1,fi(1))+h(1,fi(2))+h(1,fi(3))+h(1,fi(4))+h(1,fi(5))));
clinker(n,:) = 100*(h(1,fi(2))/(h(1,fi(1))+h(1,fi(2))+h(1,fi(3))+h(1,fi(4))+h(1,fi(5))));
CSH(n,:) = 100*(h(1,fi(3))/(h(1,fi(1))+h(1,fi(2))+h(1,fi(3))+h(1,fi(4))+h(1,fi(5))));
CSH2(n,:) = 100*(h(1,fi(4))/(h(1,fi(1))+h(1,fi(2))+h(1,fi(3))+h(1,fi(4))+h(1,fi(5))));
portlandite(n,:) = 100*(h(1,fi(5))/(h(1,fi(1))+h(1,fi(2))+h(1,fi(3))+h(1,fi(4))+h(1,fi(5))));
sum(n,:) = pores(n,:) + CSH(n,:) + CSH2(n,:) + portlandite(n,:) + clinker(n,:);
thresh1(n,:) = thresh(1);
thresh2(n,:) = thresh(2);
thresh3(n,:) = thresh(3);
thresh4(n,:) = thresh(4);
CSH_sum(n,:) = CSH(n,:) + CSH2(n,:);

end
%vyhotovenie tabuľky (viď Príloha 2)
names = char(names);
tab = table(names, pores,clinker,CSH,CSH2,CSH_sum, portlandite,sum, thresh1,
thresh2, thresh3, thresh4);
writetable(tab, sprintf('%dCNS%d-%s.xlsx', batch,repr,sample), 'Sheet',1);

```



## Príloha 2

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
1	names	pores	clinker	OP	IP	CSH_sum	portlandite	sum	thresh1	thresh2	thresh3	thresh4
2	1CNS3-I0001	6.79597855	12.9468441	42.7846193	20.4284906	63.21311	17.0440674	100	5	86	128	207
3	1CNS3-I0002	6.88757896	13.2819176	45.9207296	18.1372166	64.0579462	15.7725573	100	1	82	126	207
4	1CNS3-I0003	8.53507519	11.6731405	47.8154182	16.90979	64.7252083	15.066576	100	0	78	122	204
5	1CNS3-I0004	9.41617489	12.5501633	49.2120743	15.689373	64.9014473	13.1322145	100	0	76	120	203
6	1CNS3-I0005	14.3945694	10.1449966	50.2708673	13.8189077	64.0897751	11.3706589	100	0	72	118	203
7	1CNS3-I0006	7.99732208	12.6330614	49.3053436	16.1932468	65.4985905	13.871026	100	0	78	122	203
8	1CNS3-I0007	6.54678345	11.8343115	47.802949	18.8769817	66.6799307	14.9389744	100	0	76	118	201
9	1CNS3-I0008	7.51607418	12.7524137	47.9566097	16.9126987	64.8693085	14.8622036	100	0	80	124	205
10	1CNS3-I0009	6.73613548	13.8502359	45.9908962	17.8554535	63.8463497	15.5672789	100	1	82	125	206
11	1CNS3-I0010	6.14593029	12.5858784	47.8796005	18.1881428	66.0677433	15.200448	100	0	81	124	205
12	1CNS3-II0001	7.82079697	14.2234087	33.7100267	30.3760052	64.0860319	13.8697624	100	25	100	170	248
13	1CNS3-II0002	8.43675137	14.8022652	33.4974289	28.766346	62.2637749	14.4972086	100	25	100	171	249
14	1CNS3-II0003	6.48076534	14.7516489	31.1459303	32.8885078	64.0344381	14.7331476	100	25	102	172	248
15	1CNS3-II0004	6.7262888	15.2918339	28.7404776	33.0128431	61.7533207	16.2285566	100	24	102	173	249
16	1CNS3-II0005	5.722332	14.8097992	30.1748991	33.2642078	63.4391069	16.0287619	100	26	104	173	248
17	1CNS3-II0006	5.6968689	14.7605419	29.9580812	33.7801218	63.738203	15.8043861	100	26	103	173	248
18	1CNS3-II0007	5.67522049	15.164566	28.5078764	33.6727858	62.1806622	16.9795513	100	26	103	174	248
19	1CNS3-II0008	5.9034586	15.9120083	27.6920557	33.7989569	61.4910126	16.6935205	100	26	104	173	248
20	1CNS3-II0009	7.16149807	15.0728226	29.2746067	33.1748009	62.4494076	15.3162718	100	24	102	171	247
21	1CNS3-II0010	4.83896732	16.9104576	25.0081539	35.4807377	60.4888916	17.7616835	100	25	105	174	248