

NOVÉ EXPERIMENTÁLNÍ METODY V MIKROMECHANICE CEMENTOVÝCH KOMPOZITŮ NEW EXPERIMENTAL METHODS IN MICROMECHANICS OF CEMENTITIOUS COMPOSITES

JIRÍ NĚMEČEK

Příspěvek se zabývá principy a aplikací nejnovějších experimentálních metod používaných v mikromechanice cementových kompozitů. Největší pozornost je upřena na metody elektronové mikroskopie, nanoindentace a použití mikroskopu atomových sil. Článek stručně charakterizuje každou z metod, ukazuje rozsah jejich použití a uvádí příklady měření a následného vyhodnocení experimentálních dat aplikovaného na cementové pasty a další cementové kompozity.

This contribution deals with principals and applications of the new experimental methods used in micromechanics of cementitious composites. The attention is focused on methods of electron microscopy, nanoindentation and atomic force microscopy. The paper briefly characterizes each of methods and shows the range of possible application. It also presents some examples of measurements and successive evaluation of experimental data in application to cement pastes and other cementitious composites.

V poslední době jsme svědky velkého rozvoje experimentálních metod schopných operovat na úrovni mikrometrů až nanometrů. Tyto tzv. nanotechnologie pronikají napříč všemi obory. Svoje přední uplatnění nachází v medicínských oborech, elektrotechnice, strojírenství a v nejspodnější řadě pronikají i do dalších inženýrských oborů jako je materiálůvé inženýrství. Rozvoj těchto metod tak logicky dostihl i stavební materiály jako je cement a z něj odvozené kompozitní materiály.

O jaké experimentální metody tedy jde? Jedná se v první řadě o metody zkoumající povrchovou mikrostrukturu materiálu, případně mikrostrukturu uvnitř objemu vzorku a související chemické složení. Tyto metody slouží k popisu rozličných mikrostruktur a artefaktů na povrchu vzorků, jejich molekulárního či prvkového složení apod. Výsledkem je morfologický popis a chemické složení materi-

álu. Mezi popisované metody patří např. infra-červená spektroskopie schopná určit molekulární složení některých materiálů. Nukleární magnetická rezonance je schopná rekonstruovat jedno, dvou i trojrozměrný obraz molekulární struktury pevných látek. Kvantitativní rentgenová difrakce poskytuje informace o struktuře multifázových krystalických látek. Environmentální rastrovací elektronová mikroskopie (ESEM) [1] umožňuje sestavit virtuální plošný obraz povrchu materiálu s vysokým rozlišením na základě interakce s emitovanými elektrony. Při použití mikroskopu atomových sil (AFM) [2] obdržíme vysoce přesný trojrozměrný obraz povrchu zkoumaného materiálu. Existuje celá řada dalších metod a jejich variant. Uvedené příklady zde slouží k ilustraci rozvoje techniky a možností zkoumání v podmikronové oblasti.

Mezi další skupinu experimentálních metod patří metody, které dokáží přímo mechanicky testovat povrch materiálu obdobně jako se tomu děje v současných běžných laboratořích, kde jsou testovány vzorky o rozměrech řádově srovnatelných s výslednou konstrukcí (tj. cm, m). Konkrétně se jedná o metodu tzv. nanoindentace [3], která mechanicky testuje povrch materiálu v řádu mikro až nanometrů!

V dalším textu bude pojednáno o metodách, které jsou dostupné na pracovištích Fakulty stavební ČVUT v Praze a které nachází uplatnění právě při výzkumu stavebních materiálů, popisu jejich mikrostruktury, modelování a charakteristiky mikromechanické odezvy.

MOTIVACE

Motivací pro využití shora popsanych experimentálních metod operujících na mikro, resp. nanoúrovni, existuje několik. Ačkoliv stav poznání materiálů je v současnosti vysoký, za dlouhá desetiletí rozvoje testovacích metod a materiálůvých modelů nebylo nikdy dříve možné odhalit skutečnou fyzikální, resp. chemickou podstatu popisovaných jevů. Vezmeme-li jako příklad obyčejnou pevnost betonu nebo modul pružnosti, musíme kon-

statovat, že ačkoliv je dokážeme jednoduše změřit, jedná se pouze o všeobecné (makroskopické) hodnoty, které nic nevyovídají o tom, jaké složky materiálu, jakým způsobem a jakou měrou přispívají do změřené veličiny. Odpověď však lze nalézt studiem mikrostruktury, jejího chemického složení a z inženýrského hlediska nejdůležitějšího mikromechanického působení. Jestliže se podaří podrobně zmapovat chování materiálu na mikroúrovni pro jednotlivé jeho komponenty, bude možné změnou poměrů jednotlivých složek nebo záměnou složek ovlivnit výsledné makroskopické vlastnosti kompozitu. Použitím uvedených experimentálních metod tak máme jedinečnou příležitost odhalit doposud skryté tajemství mikrosvěta, a to nejenom cementových kompozitů.

EXPERIMENTÁLNÍ METODY A ZAŘÍZENÍ

Jak bylo naznačeno, existuje celá řada experimentálních zařízení schopných přispět při výzkumu materiálů na mikroúrovni. Pro popis cementových kompozitů lze efektivně použít elektronový mikroskop, AFM a nanoindenter. Vyjmenované přístroje jsou používány na Fakultě stavební ČVUT v Praze, přičemž se jedná o unikátní koncentraci těchto zařízení u nás i v evropském měřítku. Naše pracoviště patří též mezi zakládající členy konsorcia Nanocem, což je sdružení předních evropských univerzitních pracovišť a firem cementářského průmyslu [4].

Environmentální elektronový rastrovací mikroskop

Klasická optická mikroskopie hraje svou nezastupitelnou roli při studiu povrchu materiálu. Avšak z fyzikální podstaty této metody, která je založena na odrazu světla, naráží tato na své limity u zvětšení cca 1000krát. To pro zobrazení mikrostruktury nestačí. S úspěchem však lze použít elektronovou mikroskopii, která je založena na měření interakcí emitovaných elektronů s povrchem vzorku. Takto lze v režimu vysokého vakua dosáhnout rozlišení až na úroveň nanometrů. Environ-

mentální verze mikroskopu nevyžaduje žádnou povrchovou úpravu vzorku a testovat je možné i nevodivé materiály jako je cement. Naše pracoviště je vybaveno přístrojem XL30 ESEM-TMP (výrobce FEI PHILIPS) s mikroanalýzátorem EDAX (obr. 1). Princip analýzy spočívá v dopadu primárního svazku elektronů na povrch vzorku. V místě dopadu vznikají odražené elektrony nebo sekundární záření (sekundární elektrony, Augerovy elektrony, RTG). Zpětně odražené elektrony poskytují informaci o přítomnosti a prostorové distribuci složek materiálu obsahujících především těžké prvky a dále složek s rozdílnými krystalickými fázemi chemicky totožné látky – např. přítomnost různých krystalografických modifikací aluminosilikátů.

Mikroanalýzátor EDAX umožňuje pomocí detekce rentgenového záření určit prvkové složení zkoumaného místa vzorku. Nadstandardně je přístroj vybaven technologií OIM (Orientation Imaging Microscopy – strukturní krystalografie na mikroúrovni), která na principu difrakce zpětně odražených elektronů a rozsáhlé krystalografické databáze dokáže určit přesné krystalografické zařazení mikrostruktur a jejich prostorové uspořádání. Posoudit tak lze např. anizotropii krystalických struktur.

Nanoindenter

Nanoindenter je přístroj umožňující změřit mikromechanickou odezvu materiálu na úrovni nano až mikrometrů. Základ zařízení tvoří miniaturní diamantový hrot, který je zapichován do vzorku, přičemž velikost hrotu, a tudíž i odpovídající hloubka zaboření, se prakticky pohybuje již od několika desítek nanometrů výše. Pro velmi hrubou představu se jedná o analogii jiných tvrdoměrných metod, které na úrovni konstrukce testují odpor k zapichování hrotů do materiálů. Zatímco na makroúrovni hrot pokrývá širokou oblast včetně všech pórů, prasklin, kameniva a jiných nehomogenit, u nanoindentace se provádí vpich do přesně definované materiálové fáze, např. zhydratované cementové pasty nebo do výztužného vlákna apod.

Naše pracoviště je vybaveno přístrojem Nanotest od britské firmy MicroMaterials (obr. 2). Tento přístroj se skládá z antibračnického stolu a tuhého rámu vzhledem k tomu, že měření jsou velmi citlivá na otřesy. Vlastní měření se provádí pomocí zatlačování zmíněného velmi přesného

Obr. 1 Elektronový mikroskop XL30 ESEM-TMP, FEI Philips

Fig. 1 Electron microscope XL30 ESEM-TMP, FEI Philips



Obr. 2 Nanotest nanoindenter, Micro Materials, UK

Fig. 2 Nanotest nanoindenter, Micro Materials, UK



Obr. 3 Mikroskop atomových sil (AFM), DME, Dánsko

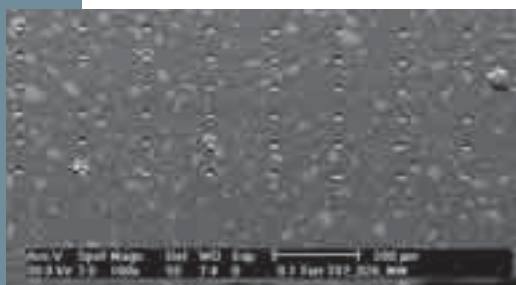
Fig. 3 Atomic force microscope (AFM), DME, Denmark

diamantového hrotu do materiálu. Hrot má tvar určený standardem, většinou jde o tzv. Berkowich – poměrně plochý třístranný pyramidální hrot se zakřivením ve špičce zhruba 40 nm. Hrot je umístěn na kyvadle, které je na jedné straně přitahováno pomocí cívky a magnetu, osa kyvadla je umístěna blíže hrotu a na druhém konci kyvadla je umístěn hrot (obr. 2). Vzorek materiálu je umístěn proti hrotu ve vertikální pozici. V úrovni hrotu je umístěn těžký kapacitní člen pro určování hloubky zatlačení. Celý přístroj je vložen do klimatizované komory s udržovanou konstantní teplotou a vlhkostí pro zajištění stability měření. Během zkoušky přístroj zaznamenává celý pracovní digram,

tj. hloubku zatlačení a sílu pro celou historii zatěžování (zatížení, držení zatížení, odtížení). Měřicí rozsah je dán použitým hrotem a měřicí hlavou, k dispozici jsou dvě pro rozsah 0,1 až 500 mN a 0,1 až 20 N. Nanotest je též vybaven teplotní pecí pro měření za vysokých teplot až do výše 500 °C.

Mikroskop atomových sil AFM

Mikroskop atomových sil poskytuje přesnou trojrozměrnou topologickou informaci o povrchu materiálu. Měření se uskutečňuje s pomocí hrotu, který je umístěn na konci kmitající konzolky. Vlastní hrot umožňuje skenovat objekty nanometrických rozměrů. Konzolka s hrotem je roz-



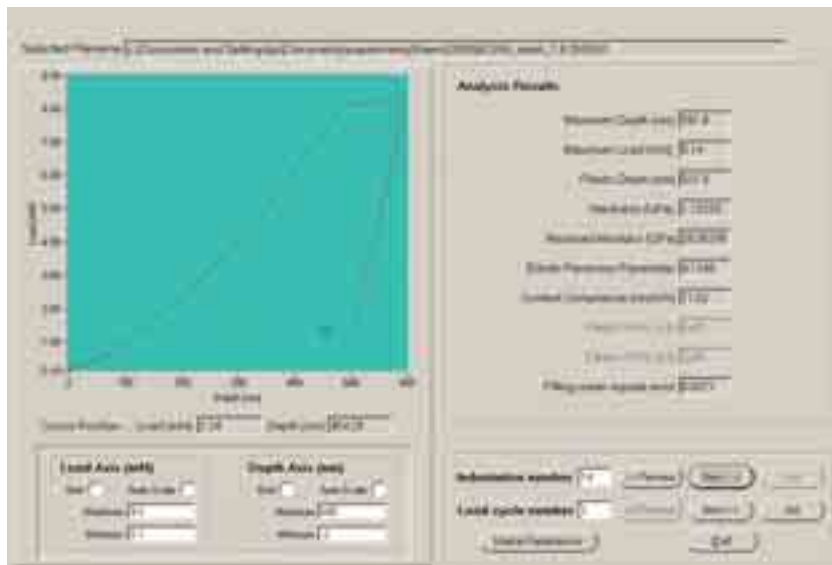
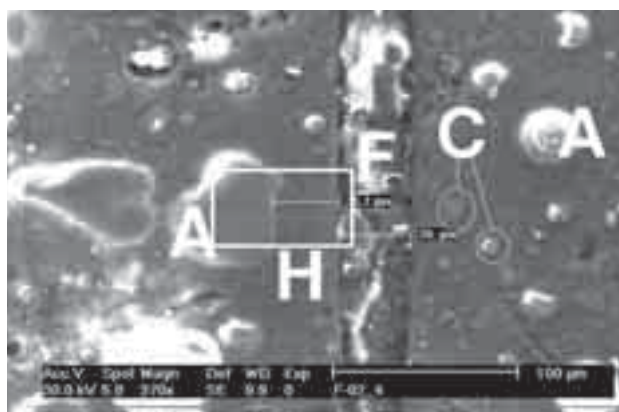
Obr. 4 ESEM obrázek cementové pasty po nanoindentaci, dobře rozpoznatelné jsou pyramidální otisky hrotu převážně v hydratované fázi (tmavá barva); světlé odstíny přísluší nezhydratovaným slínkům

Fig. 4 ESEM image of cement paste after nanoindentation, pyramidal tip imprints can be well recognized in hydrated phase (dark color); light colors belong to unhydrated cement clinkers

kmitávána pomocí piezoelektrického principu a přibližována k povrchu. Síly, které vznikají interakcí povrchu (nejčastěji meziatomární síly) a hrotu při přiblížení vyvolávají výchylku konzolky, která je měřena. Tím, že se konzolka pohybuje též v rovině povrchu, lze rekonstruovat trojrozměrný obraz povrchu vzorku. Na našem pra-

Obr. 6 a) ESEM obrázek mikrostruktury cementového kompozitu s vláknovou výztuží. (bílý obdélník vyznačuje místo indentace; A = popílek, F = vlákno, C = cementové zrno, H = hydratovaný popílek), b) vývoj elastických vlastností v okolí inkluze

Fig. 6 a) ESEM image of cement composite with fibre reinforcement (white rectangle marks the place of indentation; A = fly ash, F = fibre, C = cement grain, H = hydrated fly ash); b) development of elastic properties in environment of inclusion



Obr. 5 Ukázka záznamu jednotlivého indentu (pracovní diagram síla-hloubka zatlačení) s vyhodnocením některých elastických charakteristik v systému Nanotest

Fig. 5 Example of load vs. depth of penetration diagram of a single indent with evaluation of some elastic parameters in Nanotest system

covišti se nachází mikroskop dánské firmy DME (obr. 3).

APLIKACE METOD

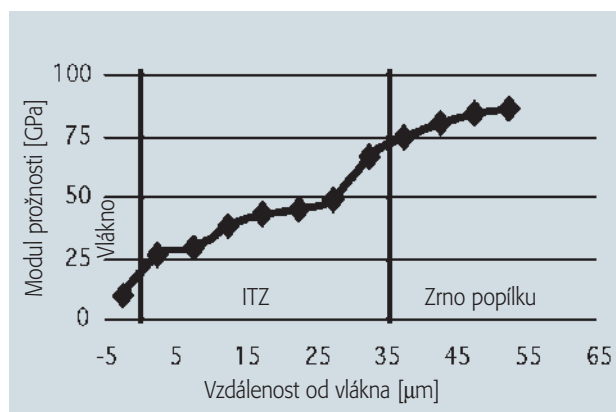
K dosažení maximálního množství informací o zkoumaném materiálu na mikroúrovni, je pro většinu měření zapotřebí kombinace shora uvedených zařízení. Např. měření mikromechanických vlastností tak zahrnuje následující fáze:

- Nalezení či výběr místa pro budoucí indentaci, které probíhá nejčastěji v ESEM nebo optickém mikroskopu.
- Provedení nanoindentace na vybraném povrchu. Většinou se provádí série vpichů, která se následně statisticky vyhodnocuje.
- Opětovné prozkoumání vpichů v ESEM pro určení přesného místa vpichu, jeho morfologie a chemického složení.
- Je-li zapotřebí zkoumat topologii vpichu

(3D obraz) použije se AFM pro jeho stanovení.

- Vyhodnocení mikromechanických vlastností pro vybrané skupiny indentů a podle vybrané teorie [5], [6].

Nedílnou součástí každého cementového kompozitu je cementová pasta. Proto je řada studií prováděna právě na tomto materiálu. Cementová pasta je i na mikroúrovni značně heterogenní a obsahuje řadu složek. Mezi nejvýznamější patří hydratovaná fáze složená z CSH gelů, portlanditu, ettringitu, příp. dalších složek. Dále je zde část nezhydratovaných slínkových minerálů, přechodové zóny mezi složkami, různé stupně porozity apod. Proto i nanoindentace musí být cílená a provádět se převážně v dobře hydratované fázi. Ukázka indentace při použití relativně velkých vpichů je na obrázku 4. Na obrázku 5 je vidět záznam pracovního



Náročné přísady pro náročný transportní beton!

diagramu síla-hloubka zatlačení, ze kterého lze vyhodnotit některé elastické vlastnosti, jako je tvrdost, modul pružnosti, poměrná část pružné deformace apod. [5], [6]. Výzkumem základních mikromechanických vlastností složek cementu a cementové pasty se již zabývá několik studií, např. [7] a [8].

V praxi se stále častěji setkáváme s cementovými kompozity, které jsou vyztuženy různými typy vláken (obr. 6a). Jednou z možností je použití jemných polypropylenových vláken o délce cca 10 mm a průměru několik desítek mikrometrů. Vláknem, jakožto i ostatní inkluzí v kompozitu vytváří kolem sebe specifickou zónu, tzv. ITZ (interfacial transitional zone = přechodová zóna). Vlastnosti v ITZ jsou výrazně odlišné od většiny objemu. Rozměry oblasti dosahují několik desítek mikrometrů od inkluze. Pomocí malých vpichů nanoindenteru lze změřit, jak se mění mechanické vlastnosti cementové matrice směrem dále od vlákna (obr. 6b).

Ačkoliv změřená data pomocí nanoindentace a ESEM jsou velmi cenná, neobsahují informaci o hloubce vpichu v okolí hrotu. Tato informace je základem pro popis viskoelastických vlastností složek materiálu. Vyhodnocovaná data se většínou omezují na pružné vlastnosti pasty,

příp. dalších složek. Pro výzkum na poli nepružných vlastností lze použít mikroskop atomových sil pro sestavení 3D obrazu otisku hrotu a jeho okolí. Znalost této informace v kombinaci s vhodným materiálovým modelem umožní získání jeho parametrů na mikroúrovni.

VYHODNOCENÍ EXPERIMENTŮ A NÁVAZNOST NA VÝPOČETNÍ METODY

Veškeré snažení a měření by jen těžko našlo uplatnění bez spojitosti s výpočetními metodami. Ty se uplatňují již při samotném provádění a vyhodnocování experimentů. Např. vyhodnocení pracovního diagramu změřeného pomocí nanoindentace je založeno na několika předpokladech. Patří sem např. dokonalá rovinnost vzorku, a to v řádu desítek nm, homogenní materiálové chování v rámci objemu, který je ovlivněn vpichem ad. Zde se projevuje velký vliv přípravy vzorků, které musejí být velmi rovinné a hladké, čehož lze dosáhnout poměrně zdoluhavou leštící procedurou [9]. Jsou-li předpoklady splněny, lze použít analytického vyhodnocení založeného na vtláčování elastických rotačních těles do homogenního izotropního poloprostoru [5], [6].

Mikromechanické hodnoty jsou samy o sobě cenné, avšak z inženýrského



Jako středně velký výrobce betonářské chemie, barev a dávkovacích zařízení nabízíme již 35 let oprávněně znalosti o betonu.

Naše služby zahrnují bezplatné návrhy optimalizace receptur, přísad a výrobních procesů.

Obracejte se na nás!

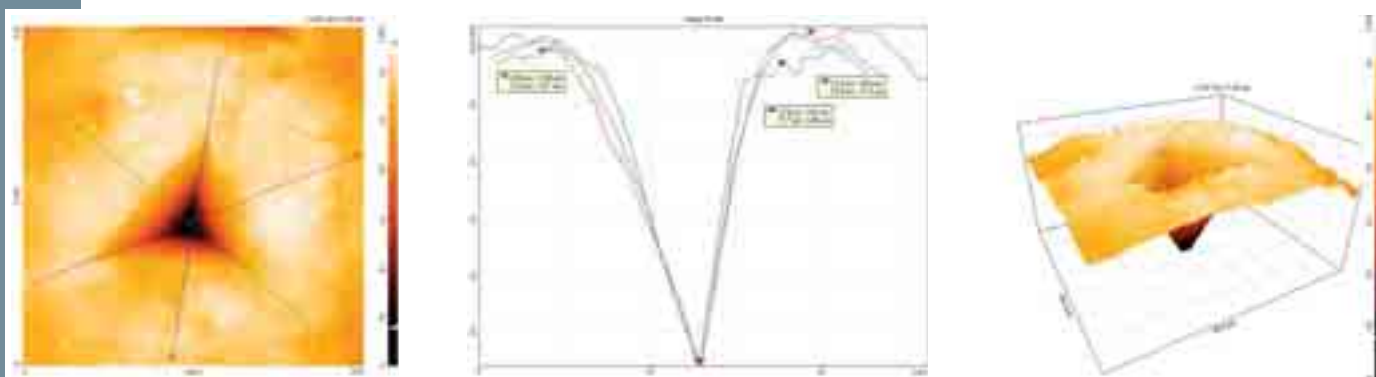
Literatura:

- [1] Goldstein J., Newbury D. E., Joy D. C., Lyman C. E., Echlin P., Lifshin E., Sawyer L. C., Michael J. R.: Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, (Plenum US; 3rd Ed., 2005)
- [2] Morita S., Wiesendanger R., Meyer E.: Noncontact Atomic Force Microscopy (Springer, 2002)
- [3] Fischer-Cripps, A. C.: Nanoindentation (Springer, 2002)
- [4] Nanocem konsorcium, <http://www.nanocem.net>
- [5] Oliver W. C., Pharr G. M.: 'An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments', Journal of Material Research 7 (1992) 1564–1583
- [6] Doerner M. F., Nix W. D.: 'A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments', Journal of Material Research 1 (4) (1986) 601–609
- [7] Constantinides G., Ulm F. J.: 'The effect of two types of C-S-H on the elasticity of cement-based materials: Results from nanoindentation and micromechanical modeling', Cement and Concrete Research, 34 (1) (2004), 67–80
- [8] Němeček J., Kopecký L., Bittnar Z.: Heat Influence on Micromechanical Properties of Cement Pastes, Fracture Mechanics of Concrete Structures, Vail: IA-FraMCoS (2004), 499–505
- [9] Detwiler R. J. et al.: 'Preparing Specimens for Microscopy', Concrete International 23 (11) (2001)
- [10] Šmilauer V., Bittnar Z.: Hydratace cementové pasty a model CEMHYD3D, Beton TKS 3 (6), 2003, 32–35
- [11] Bentz D. P.: Three-dimensional computer simulation of Portland cement paste hydration and microstructure development, Journal of American Ceramic Society 80(1) (1997) 3–21



BauChem 
Člen skupiny podniků Ha-Be 

K Panelárně 172
CZ-Karlovy Vary-Otovice 362 32
tel./fax +420 35 3 56 10 83
mobil: +420 602 64 73 80
e-mail: petr.gulevic@cmail.cz



Obr. 7 AFM obraz indentu v cementové pastě, a) topologie okolí indentu, b) průřez otiskem indentu, c) trojrozměrný obraz otisku indentu

Fig. 7 AFM image of an indent in cement paste, a) topology of an indent neighborhood, b) section of indentation imprint, c) three-dimensional image of an indent

pohledu je potřeba znát konečné makroskopické vlastnosti celého kompozitu. K tomu, jak vypadá konkrétní mikrostruktura, lze odhalit pomocí ESEM nebo AFM nebo např. předpovědět pomocí sofistikovaných modelů pro hydrataci cementové pasty [10] a [11]. Mikromechanické vlastnosti jednotlivých složek kompozitu je potřeba dále promítnout až na makroúroveň. To lze numericky zabezpečit pomocí některých tzv. homogenizačních technik [7], jejichž výsledkem jsou průměrné vlastnosti daného elementárního objemu. S těmito průměrnými vlastnostmi pak již

lze operovat běžnými metodami, např. metodou konečných prvků (MKP).

SHRNUTÍ

Bylo poukázáno na nové metody, které stále více nachází uplatnění v klasických disciplínách materiálového inženýrství. Při současném rozvoji jak experimentálních, tak výpočetních metod na tomto poli je posun od tradičních makroskopických testů směrem k mikrostruktúře materiálu celkem logický.

Obecně celý proces směřuje k ambicióznímu, avšak jasnému cíli. Vyhotovit materiálový model, který je založen na prostudovaných reálných fyzikálních a chemických mikromechanizmech a obsahuje změřená mikromechanická data pro jednotlivé složky materiálu. Pro jeho sestavení lze použít řadu experimentálních zařízení (ESEM, nanoindenter, AFM) a též numerických simulačních metod (model CEMHYD3D, homogenizační techniky, MKP).

Cílem je, aby výsledný model umožnil konstrukci nových virtuální směsí numericky, na rozdíl od klasického postupu založeného na dlouhotrvajících a finančně náročných testech. Tak bude možné virtuálně sestavit kompozit s požadovanými vlastnostmi. Teprve výsledná směs bude ověřena experimentálně na makroúrovni.

Článek vznikl za laskavé podpory Ministerstva školství ČR, výzkumného záměru MSM 6840770003.

Článek byl lektorován.

Ing. Jiří Němeček, Ph.D.
ČVUT Praha, Fakulta stavební
Katedra stavební mechaniky
Thákurova 7, 166 29 Praha 6
tel. 224 354 309, fax. 224 310 775
e-mail: jiri.nemecek@fsv.cvut.cz
<http://ksm.fsv.cvut.cz>

V ŽENEVĚ BYLY UDĚLENY CENY HOLCIM AWARDS

Výsledky evropského kola 1. ročníku celosvětové soutěže Holcim Awards for Sustainable Construction (přihlášeno 11 projektů z České republiky) byly slavnostně vyhlášeny 15. září v Ženevě.

Nezávislá odborná komise vybrala nejlepší evropské stavební projekty respektující myšlenku trvale udržitelného rozvoje.

První cena byla udělena Prof. Luigi Centrolovi z Říma za **revitalizační projekt bočního údolí v blízkosti Amalfki v Itálii**. Na projektu se podílel tým zástupců průmyslových odvětví, univerzit a veřejných institucí. Týmová spolupráce je typická pro projekty v oblasti trvale udržitelného stavebnictví, neboť jejich koncept vždy zahrnuje celou řadu aspektů.



Druhou cenu získal architekt Christoph Ingenhovenov z Düsseldorfu. **Návrh nového ICE terminálu ve Stuttgartu** přesvědčivým způsobem integruje aspekty architektury, územního plánování, pozemního inženýrství a jiných stavebních disciplín. Železniční terminál umístěný pod zemí uvolnil na povrchu prostor pro nové městské centrum.

Třetí cena byla udělena berlínskému architektovi Jürgenu Mayerovi H. a madridskému stavebnímu inženýrovi Carlosu

Merinovi za projekt **Metropol Parasol – architektonicky přesvědčivou rekonstrukci téměř zpuštěného centrálního tržiště v Seville**.

Všechny vítězné projekty jsou v plném rozsahu prezentovány na webové stránce: <http://www.holcimfoundation.org/media/journalists.htm>

podle TZ Holcim, a. s., jm, kj