

Mikrostruktura heterogenních materiálů a jejich popis

prof. Ing. Jiří Němeček, Ph.D., DSc.

ČVUT Praha, Fakulta stavební



Tvorba výukových materiálů byla podpořena projektem OPVVV, Rozvoj výzkumně orientovaného studijního programu Fyzikální a materiálové inženýrství, CZ.02.2.69/0.0/0.0/16_018/0002274 (2017-18)



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



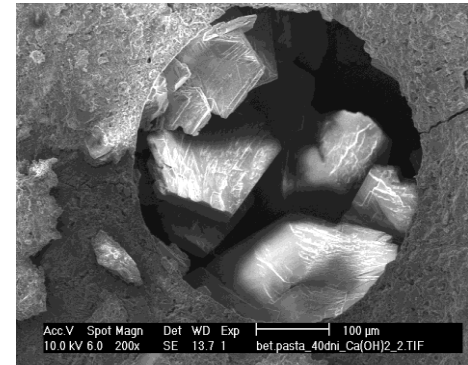
(1) Požadavky na stavební konstrukce

- Musí být **bezpečné**
- Musí být **trvanlivé** (desítky, stovky let)
- Musí být energeticky a cenově **efektivní**
- Musí být **udržitelné** a nezanechávat výraznou stopu (např. emise CO₂)



(2) Potřeby pro splnění požadavků (1)

- Nové materiály s **optimalizovanými vlastnostmi** (např. pevnost, tuhost, objemová hmotnost, permeabilita vůči vzduchu, kapalinám,..)



Nástroje pro naplnění (1 a 2)

- Pochopení materiálového chování skrze **studium mikrostruktury** většinou heterogenních hmot (více než 1 fáze, tj.kompozitu)
- **Optimalizace** jeho složení a složek směsi
- Analýza složek kompozitu **na mikrourovni**
- **Řízení** výsledných makroskopických vlastností kompozitu

Experimentální metody studující **mikrostrukturu a látkové složení**:

- Světelná mikroskopie, SEM, TEM
- Mikroskopie atomárních sil (AFM)
- Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)
- Nuclear magnetic resonance (NMR)
- X-ray diffraction (XRD)

Experimentální metody studující **chemické změny** na základě průběhu teploty:

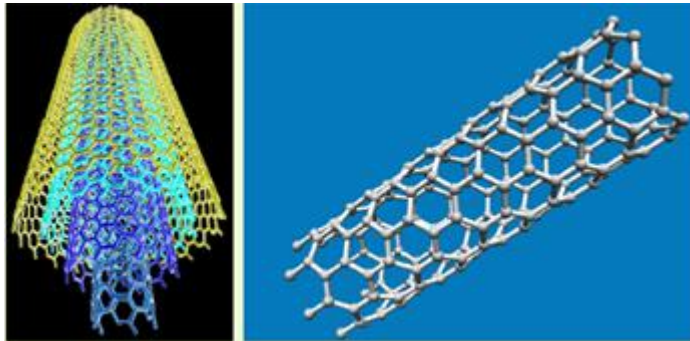
- Termická analýza (TA)
- Diferenční termická analýza (DTA)
- Kalorimetrie

Experimentální metody studující **mechanické chování** jednotlivých fází:

- Nanoindentace (**jediná technika pro zjištění mechanických vlastností v malém měřítku**)

Charakteristické délky objektů

- Kamenivo v betonu 10-100 mm
- Zrno písku 1 mm
- Lidský vlas-průměr 50-100 μm
- Zrno cementového slínku 10-100 μm
- Gelové struktury C-S-H 100 nm
- Karbonová trubička, průměr 2 nm
- Molekula vody 3.1 nm
- Atom uhlíku 0.1 nm



Homogenní materiál

má uniformní strukturu a chování v celém objemu a ve všech směrech

Pro analýzu složení nebo měření materiálových vlastností z toho vyplývá, že je **nezávislý na délkovém měřítku**, ve kterém jej pozorujeme.

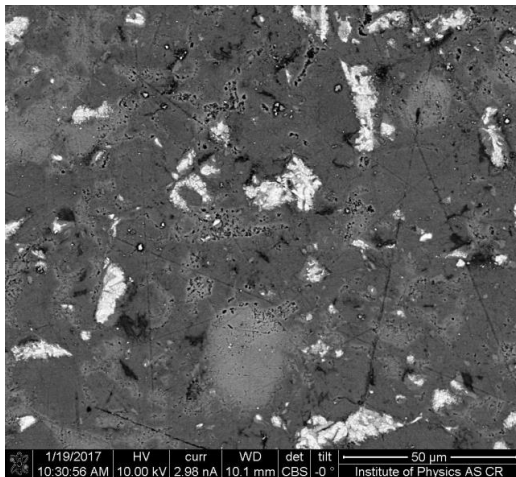
Při zkoušce nanoindentorem nezávisí např. na indentační hloubce (Borodich:2003)

Heterogenní materiál

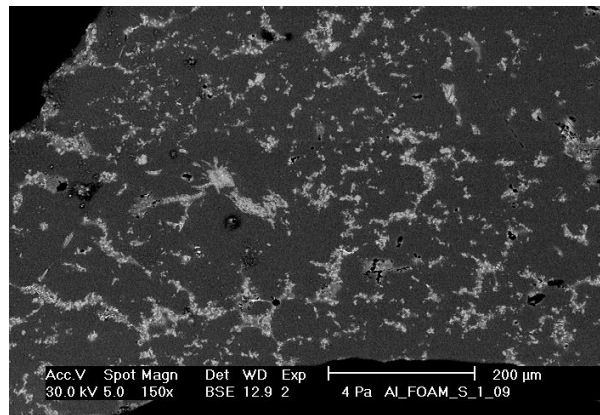
je systém skládající se z více složek, které působí **strukturální variabilitu**

Tato variabilita může být **neuspořádaná** nebo **periodická**, případně **vrstevnatá**

Příklady



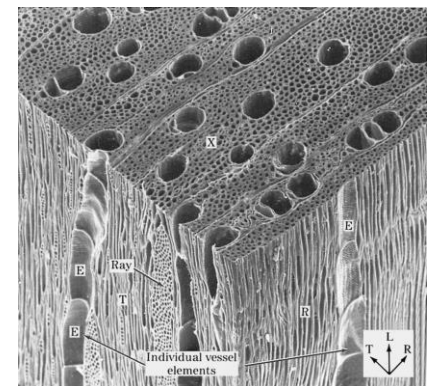
Cementová pasta



Al/Ti slitina



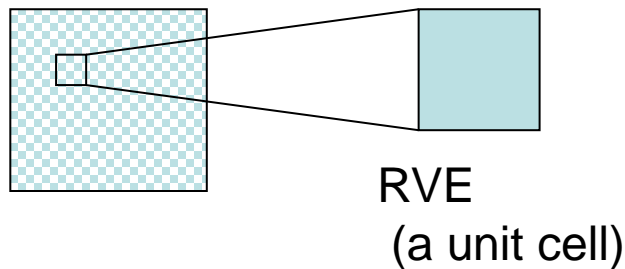
Trabekulární kost



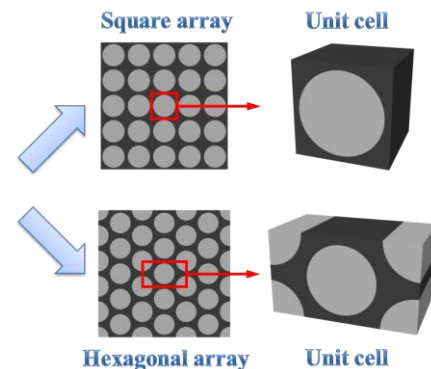
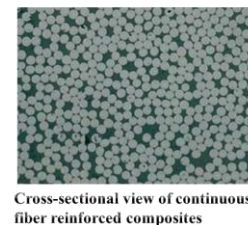
dřevo

Pro popis heterogenního systému a jeho efektivních (homogenizovaných) vlastností v statistickém smyslu byl zaveden pojem „**reprezentativní objemový element (RVE)**“, zavedený (Hill:1965, Hashin:1983).

RVE je nejmenší objem, na kterém může být provedeno měření, které poskytne hodnotu reprezentující celek.



Periodické materiály: **Periodická buňka**



Náhodné struktury : **Statisticky reprezentativní element**

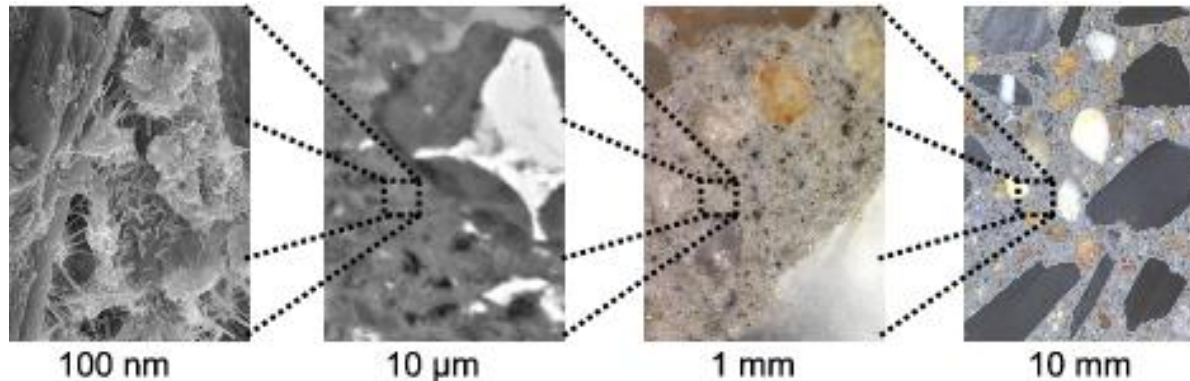
Popis pomocí statistických deskriptorů, např. **Two-point probability function** (autocorrelation function). S_{rs} vyjadřuje pravděpodobnost, že dva body x a y se nachází ve stejné fázi materiálu

$$S_{rs}(x, y) = \frac{1}{WH} IDFT \left\{ DFT \{ \chi_r(x, y) \} \overline{DFT \{ \chi_s(x, y) \}} \right\}$$

Přechod mezi heterogenním materiálem na nižší úrovni a homogenním materiálem na vyšší úrovni definuje škálovací nerovnost (**scale separation inequality**):

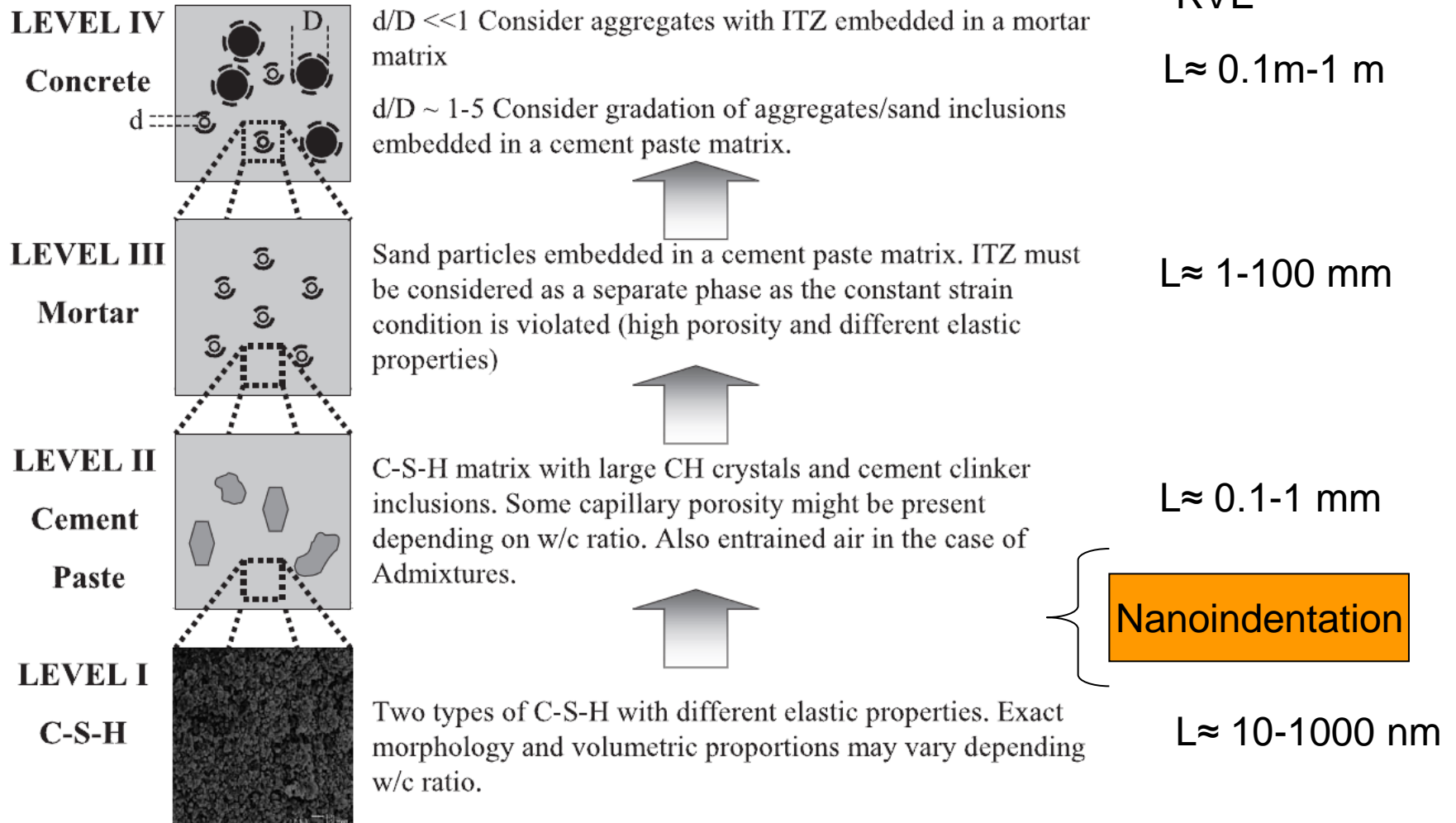
$$d \ll L \ll (h, D)$$

kde d is the charakteristická délka největší mikrostrukturální heterogenity
 L je velikost RVE
 D is a charakteristická mikrostrukturální délka
 h is indentační hloubka



RVE size

Víceúrovňové systémy



Constantinides et al., *J Cem Concr Res* 34, 2004

Heterogenita může vzniknout

- Smícháním **chemicky neaktivních** netečných látek
např. výztuž v matrici, kamenivo v betonu, textilní výztuž v kompozitu
technologické póry v betonu
- Vznikem nových fází **chemickou reakcí** jednotlivých složek

Typické příklady : hydratace cementu, alkalická aktivace popílku,
reakce kovů v tavenině slitiny

- Kombinací obou

Přímé metody

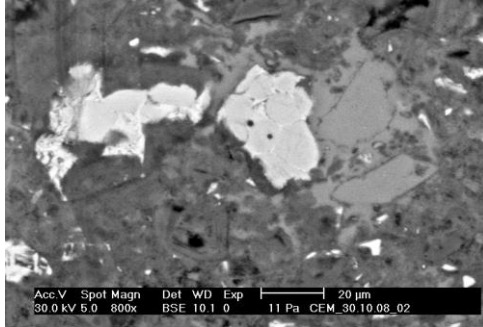
- Světelná mikroskopie
- SEM = topografie (SE), fázové kontrasty (BSE), analytika (EDS)
- TEM- zobrazení vnitřní struktury
- AFM= morfologie povrchu, 3d mapování
- Analýza obrazu
 - topografie
 - stanovení objemových zastoupení a poměrů jednotlivých fází
 - detekce tvarů, rozložení fází
 - Přímé měření mechanických vlastností v malém objemu ([nanoindentace](#))
 - **Porozimetrie**
 - Chemické složení a krystalografie (EDS, XRD, ...)
 - **Kalorimetrie**

Nepřímé metody

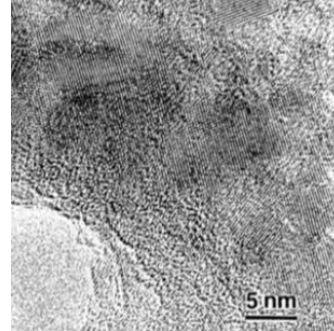
- Výpočetní nástroje, materiálové modely.
- Statistická analýza obrazu

Popis mikrostruktury, charakterizace heterogenit a úrovní

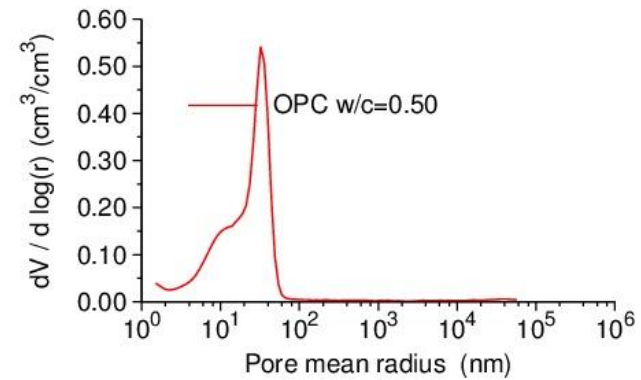
SEM



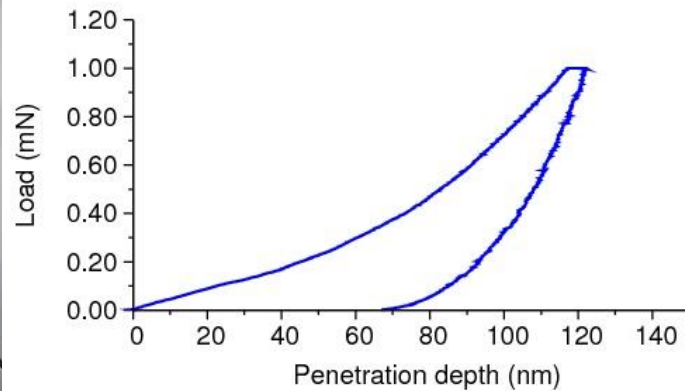
TEM



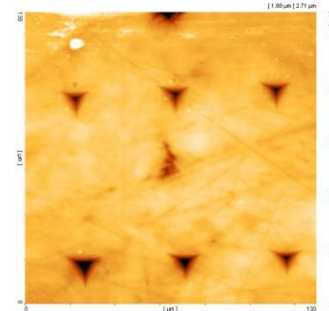
Hg-porozimetrie



Nanoindentace



AFM



Cement – směs slínkových minerálů

Hydratovaný cement (pasta) = kompozit tvořený produkty hydratace

Beton = kompozit vzniklý smícháním pojiva (cem.pasta) a kameniva

Alkalicky aktivovaný popílek = polymerní kompozit

Cement

Cement se vyrábí zahřátím **vápence** (uhličitan vápenatý CaCO_3) s malým množstvím dalších materiálů (jako je jíl nebo břidlice, železná ruda, bauxit nebo písek) na teplotu **1450 ° C** v peci v procesu známém jako **kalcinace**, přičemž molekula oxidu uhličitého se uvolňuje z uhličitanu vápenatého za vzniku oxidu vápenatého (CaO) nebo vápna, který se pak smísí s ostatními materiály, které byly do směsi vloženy.



Výsledná tvrdá látka, nazývaná "**slínek**", se pak rozemele s malým množstvím sádry do prášku, čímž se vytvoří "běžný **portlandský cement**", nejčastěji používaný typ cementu (často označovaný jako **OPC**).

Hlavní slínkové minerály

trikalciumpilát ($3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$, C3S, alite)

dikalciumpilát vápenatý ($2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$, C2S, belite)

trikalciumaluminát ($3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, C3A)

tetraCalciumAluminoFerit ($4\text{CaO} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)$, C4AF)

Typické složení slinku

55% (C3S), 19% (C2S), 10% (C3A), 7% (C4AF),

2,8% MgO, 2,9% (SO₃), 1,0% ztráty, 1,0% volného CaO vápna.

Hydratace

OPC + voda

např. alite hydratace $2\text{C3S} + 6\text{H} \rightarrow \text{C3S2H3} + 3\text{CH}$

Voda je chemicky spojena s reakčními produkty

(hlavní faktory: poměr w / c, chemické složení, teplota, čas)

Hlavní hydratační produkty

C-S-H gely (amorfní)

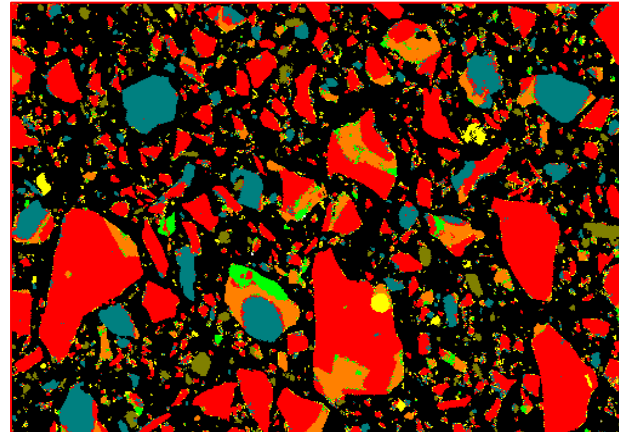
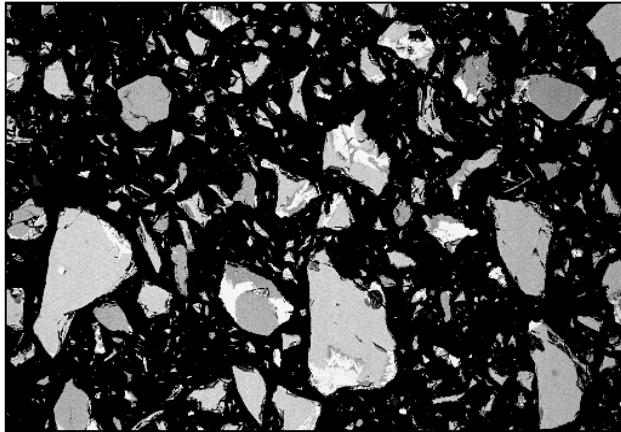
CaOH₂ (tzv. Portlandit, krystalický)

Ettringit (monosulfát Afm, trisulfát=ettringit, Aft) (krystalický) $(\text{CaO})_6(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SO}_3)_3 \cdot 32$





H₂O, nebo $(\text{CaO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{CaSO}_4)_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$.

Vývoj mikrostruktury:

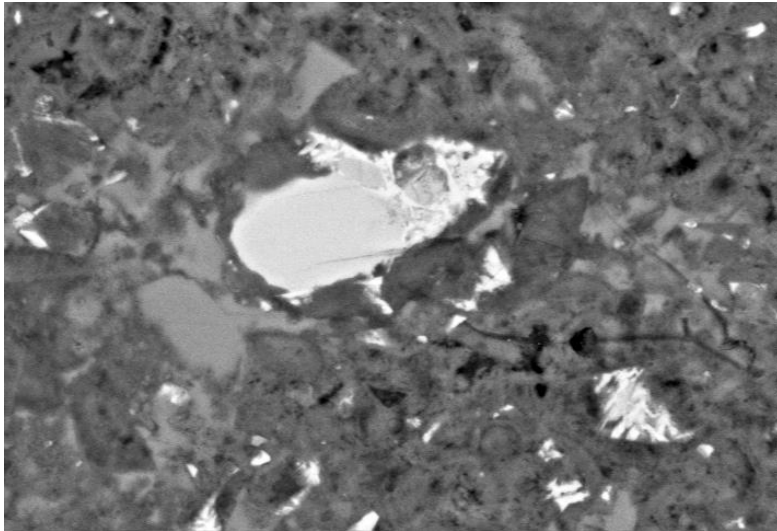
Fáze, póry, volná voda



1 μm

C_3S	
C_2S	
C_3A	
C_4AF	

- BSE image
 - Impregnated sample
 - Noise filter
 - Image analysis
- D. Bentz



- Rozptyl vlivem mikrostruktury
- Rozptyl vlivem použitého „thresholding“

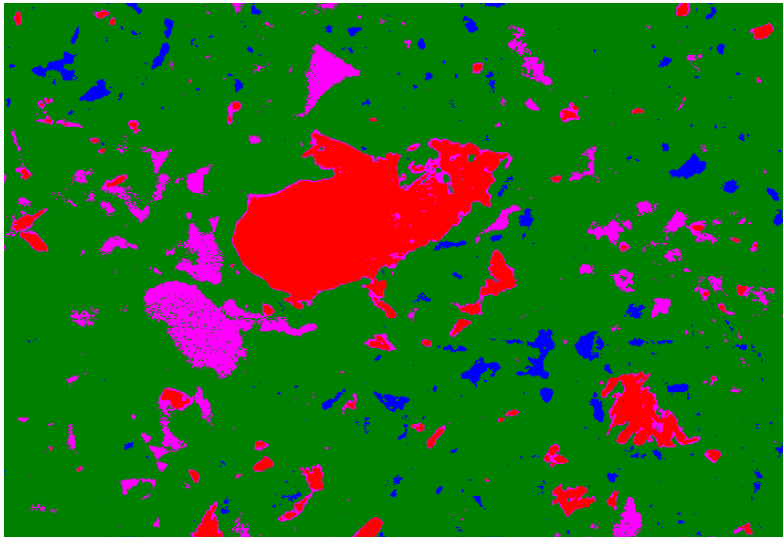
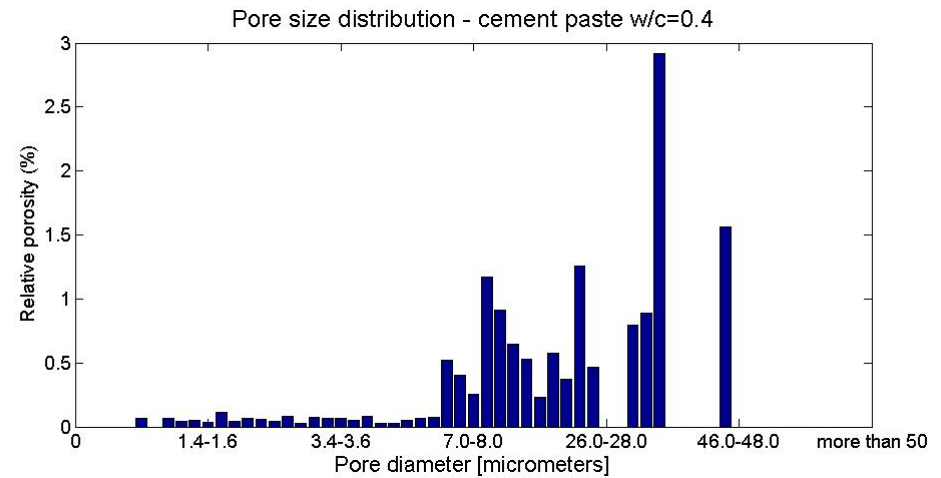
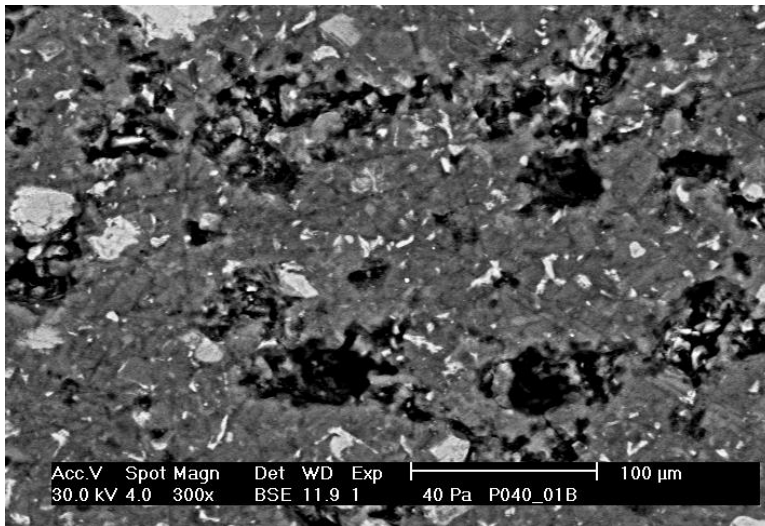
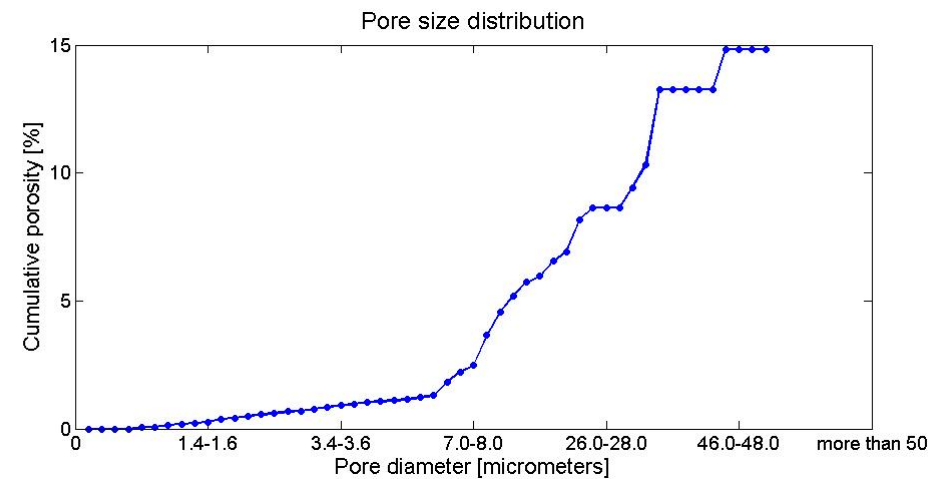
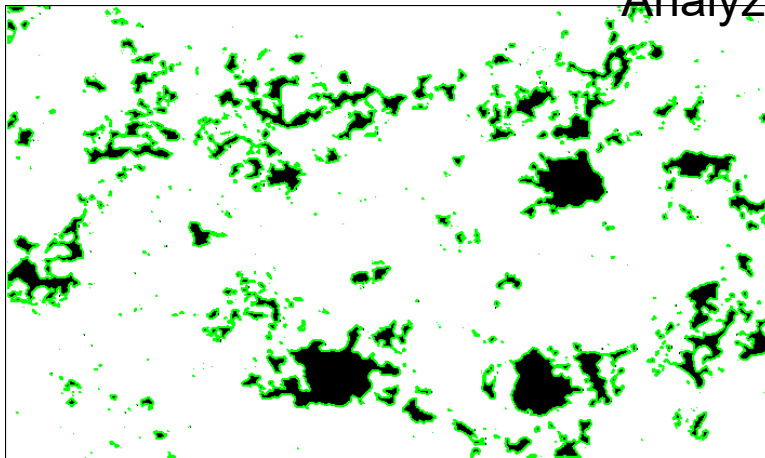


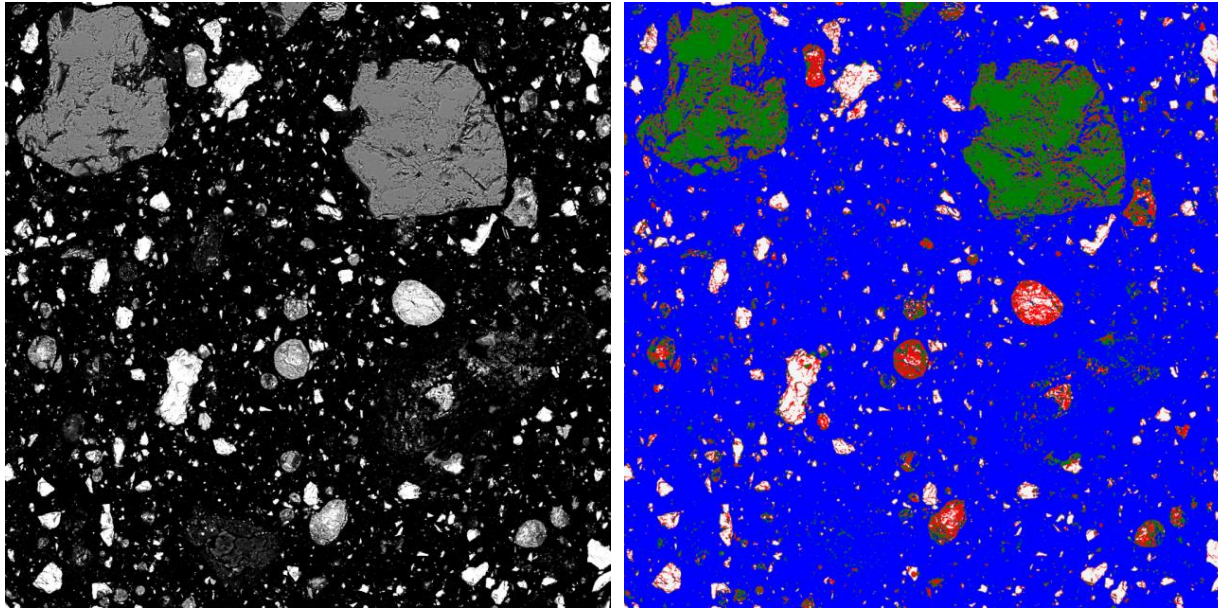
Fig. 1

	Rgb	IA-Fig. 1	IA-20 images
Clinker	255-180	7.9%	5.5±2.4
CH	180-145	6.3%	4.6±2.8
CSH	145-50	83.6%	82±5.3
Pores	50-0	2.2%	7.9±6

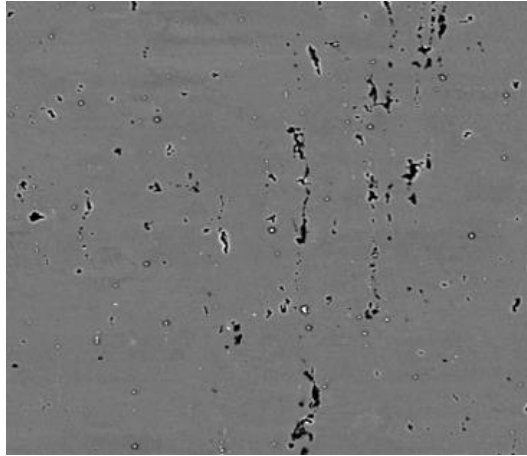


Analýza tvaru, distribuce ekvivalentního průměru póru

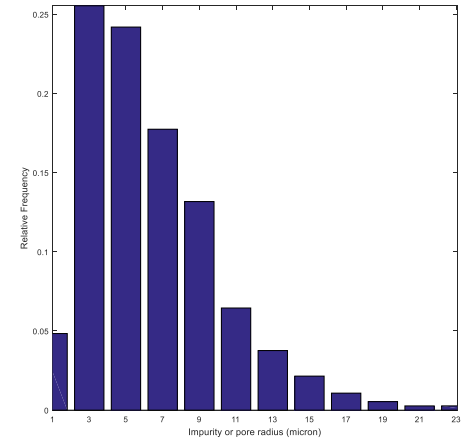
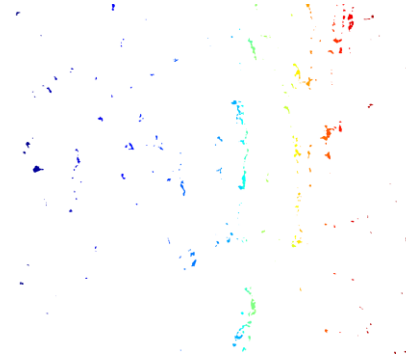




Kompozit složený z polymerní matrice, křemenného kameniva, cementového slínku a popílku.
Segmentace obrazu na fáze dle RGB



Average pore radius = 6.364 micron



Analýza pórů v Mg slitině

Histogram četnosti
(ekv. poloměr póru)

Alkalicky aktivovaný popílek AAFA

- Vedlejší produkt uhelných elektráren
- Vysoký potenciál pro částečném nahrazení obyčejných portlandských cementů
- Zvýšená trvanlivost, odolnost vůči kyselinám, požární odolnost
- Nízký obsah vápníku, nízké smrštění, nízké ASR, odolnost na cykly zmrazování a rozmrazování

Chemické složení závisí na surovinách

Základním reakčním produktem je **amorfní aluminosilikátový gel** (N-A-S-H) a / nebo gel C-S-H v přítomnosti vápníku a aktivátoru s nízkou alkalitou

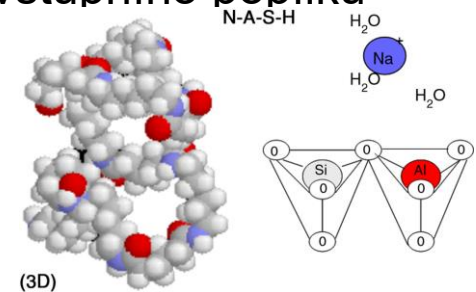
V České republice:

- 10 Mt / rok (1 tunu na obyvatele za rok) odpadního hnědouhelného popílku
- Nepoužívá se v cementářském průmyslu kvůli změnám v chemickém složení
- Potenciálně nebezpečné prvky (As, Cd, Cr, Zn atd.)

Alkalicky aktivovaný popílek vzniká **polymerní reakcí** popílku v zásaditém prostředí alkalického aktivátoru (vodní sklo, NaOH)

Vzniklý kompozit je značně heterogenní, obsahuje

- **polymerní matrici** (plně zreagovaný popílek), tzv. NASH gel
- **nezreagovaná nebo částečně zreagovaná zrna** vstupního popílku



Where:

M = sodium, potassium or calcium supplied with alkali activator and fly ash,

n is the degree of polymerization,

z quantifies the amount of SiO_2 monomer units in the gel,

typically within the range from 1 to 3,

w is the amount of binding water.

Chemical composition:

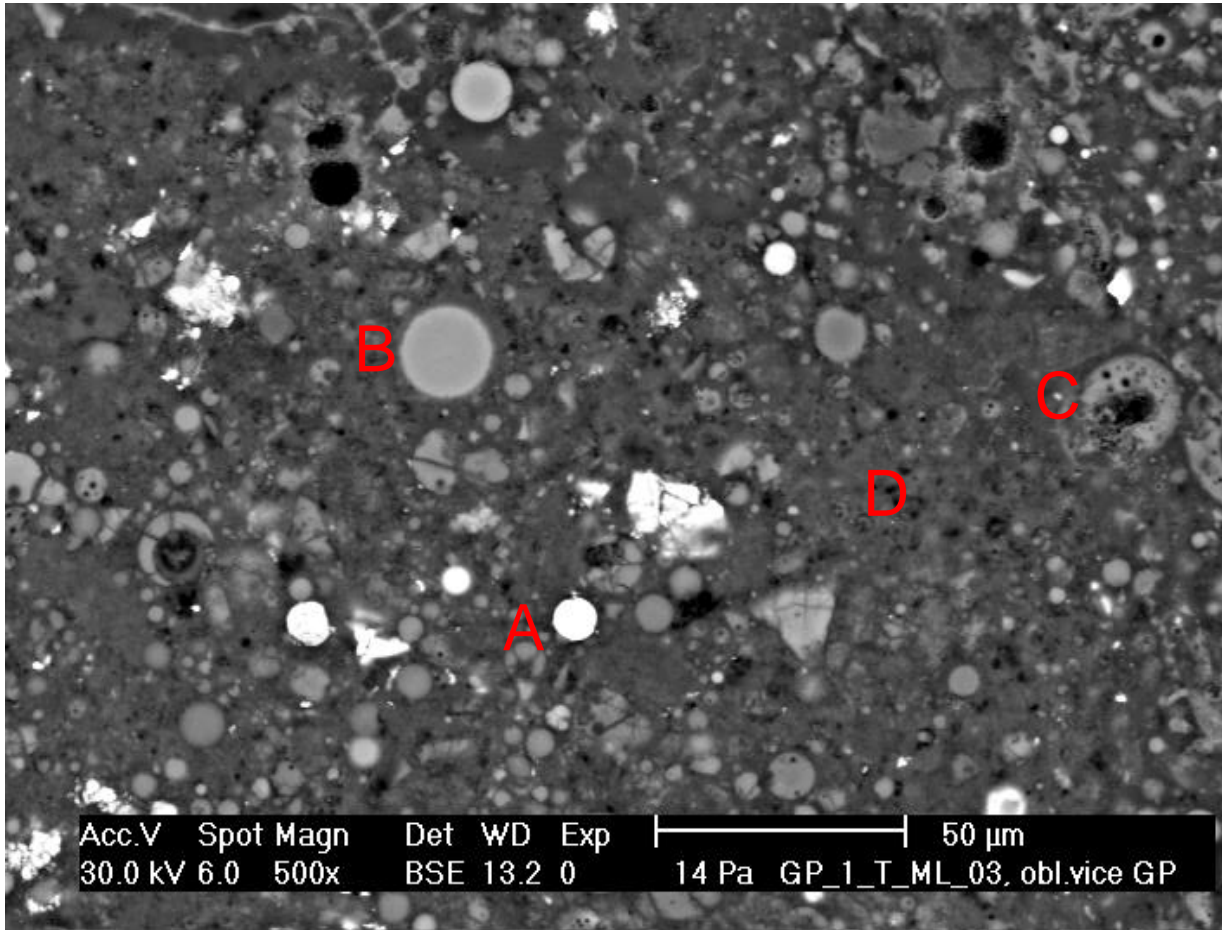
- similar to crystalline natural zeolitic materials

- microstructure is of amorphous nature

- three-dimensional structure, built from

SiO_4 and AlO_4 tetrahedra

connected by shared O atoms and forming polymeric chains

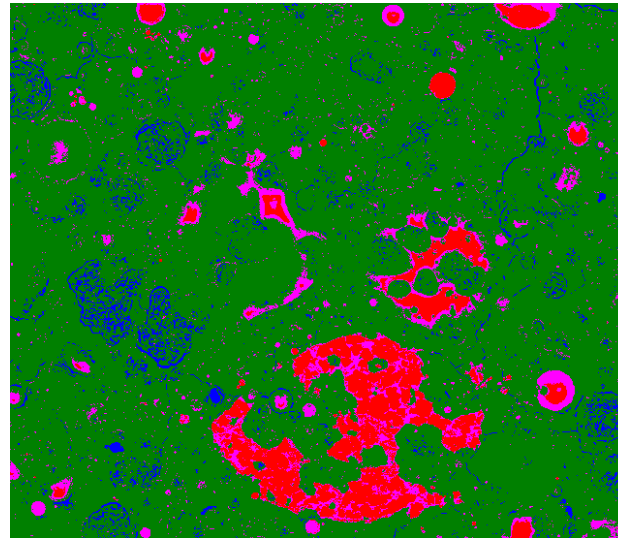
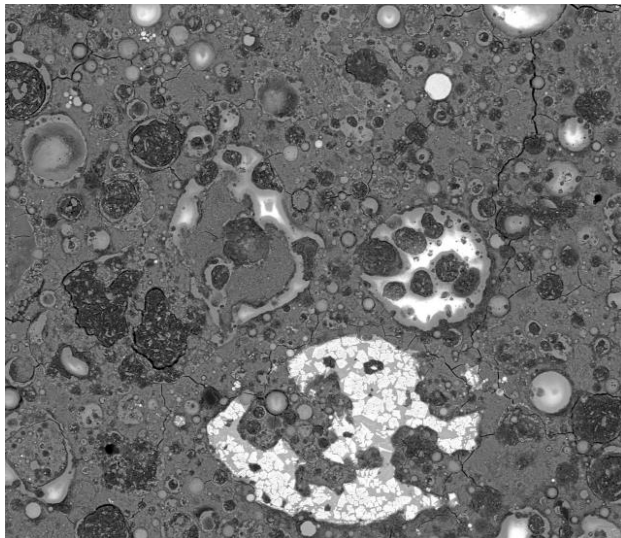
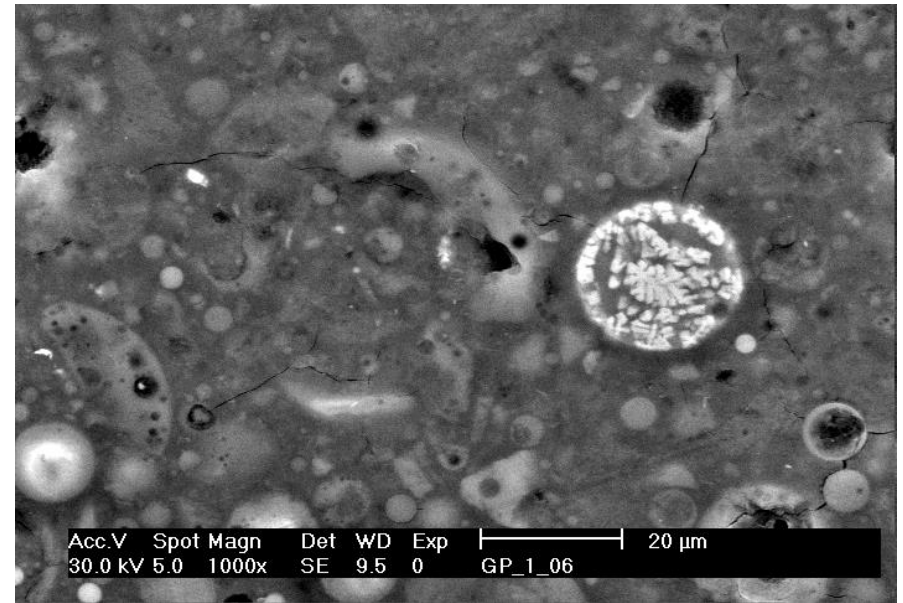
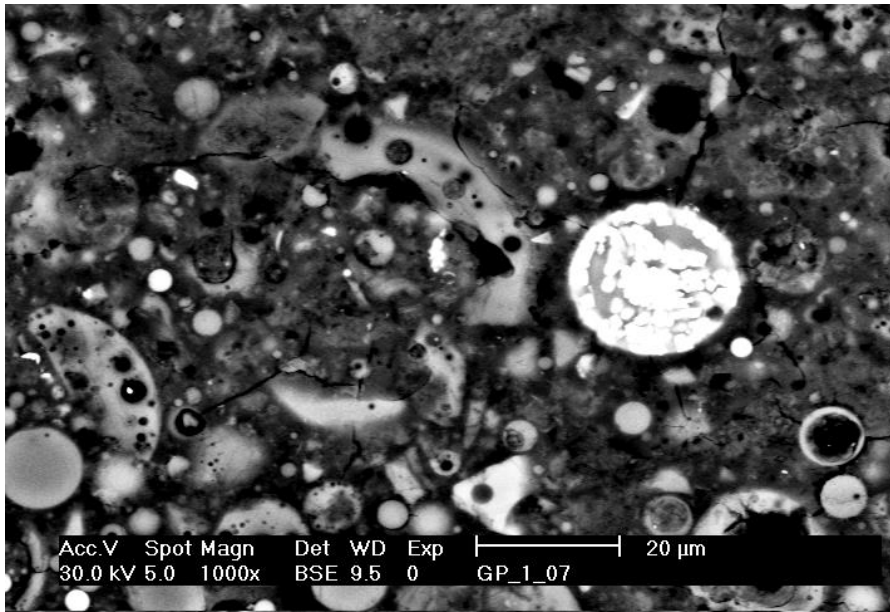


Heat-cured AAFA

High degree of heterogeneity

- A. light luminous points = iron rich particles (*Fe-Mn* oxides)
- B. light grey compact spheres = alumina-silica rich glass particles
- C. porous fly ash particles and non-activated slags
- D. N-A-S-H gel

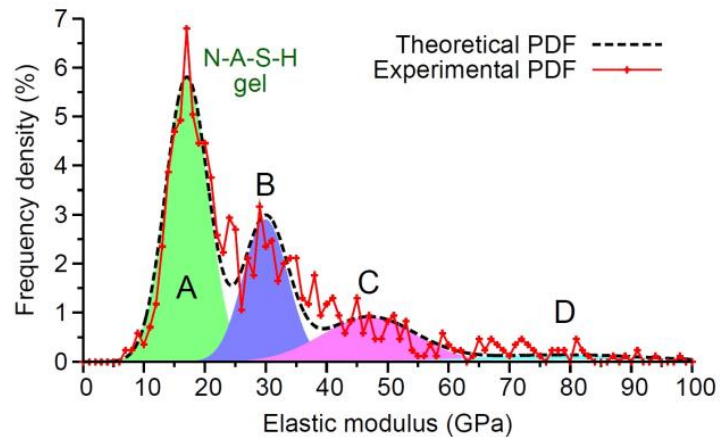
Analýza AAFA



Přiřazení fází pomocí obrazové analýzy a EDS analýzy v SEM

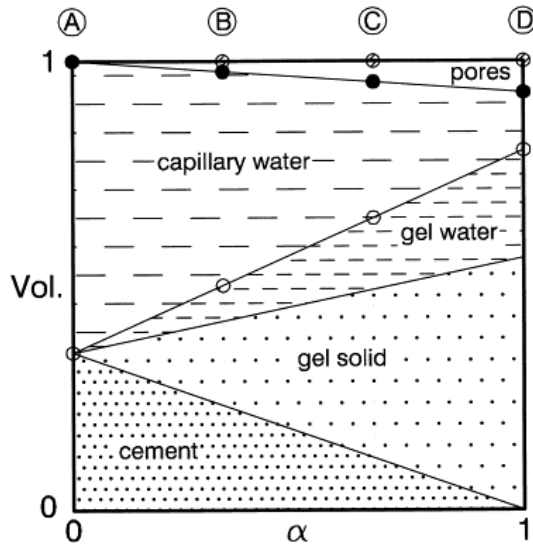
- A. N-A-S-H gel – pure N-A-S-H gel
- B. Partly-activated slag – N-A-S-H gel intermixed with slag-like particles
- C. Nonactivated slag – Porous nonactivated slag-like particles
- D. Nonactivated compact glass – Solid nonactivated glass spheres or their relicts after grinding

Nanomechanická analýza a dekonvoluce



T.C. Powers, T.L. Brownyard

Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste, Bulletin, 22, Research Laboratories of the Portland Cement Association, Chicago (1948)



- Stupeň hydratace, α (kg cement reacted/kg initial cement)
- Poměry fází

$$V_{c.s} = 0.2 \cdot (1-p) \cdot \alpha = \rho_c \cdot 6.4 \cdot 10^{-5} \cdot (1-p) \cdot \alpha \quad (\text{chemical shrinkage})$$

$$V_{c.w} = p - 1.3 \cdot (1-p) \cdot \alpha = p - (\rho_c / \rho_w) \cdot (0.19 + 0.23) \cdot (1-p) \cdot \alpha$$

Capillary water)

$$V_{g.w} = 0.6 \cdot (1-p) \cdot \alpha = (\rho_c / \rho_w) \cdot 0.19 \cdot (1-p) \cdot \alpha \quad (\text{gel water})$$

$$V_{g.s} = 1.5 \cdot (1-p) \cdot \alpha = (1 - \rho_c \cdot 6.4 \cdot 10^{-5} + (\rho_c / \rho_w) \cdot 0.23) \cdot (1-p) \cdot \alpha$$

(gel solid)

$$V_{uc} = (1-p) \cdot (1-\alpha) \quad (\text{unhydrated cement})$$

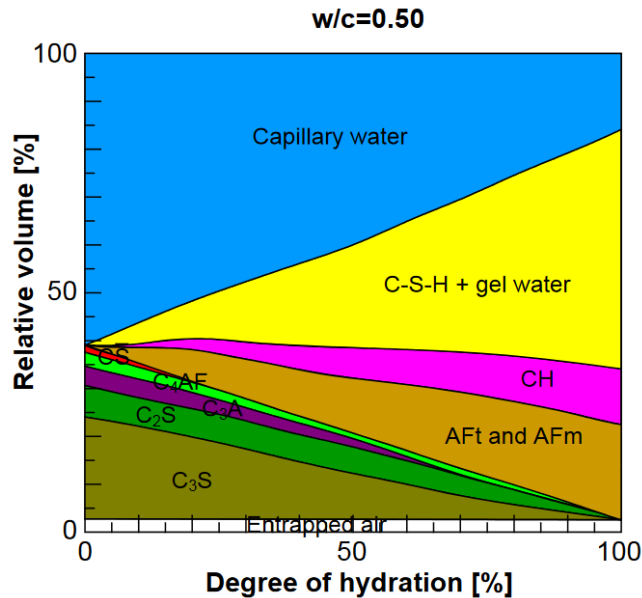
$$p = w/c / (w/c + \rho_w / \rho_c)$$

$$\rho_w = 1000 \text{ kg/m}^3$$

$$\rho_c = 3150 \text{ kg/m}^3$$

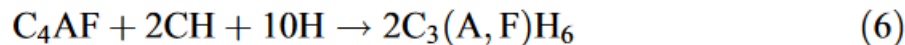
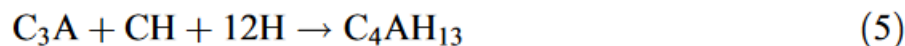
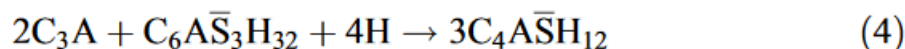
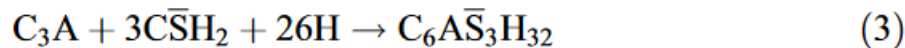
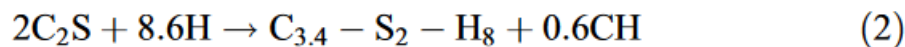


T.C. Powers (1900–1997)



Tennis, P. D., & Jennings, H. M. (2000). A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 30, 855–864.

Cement hydration reactions



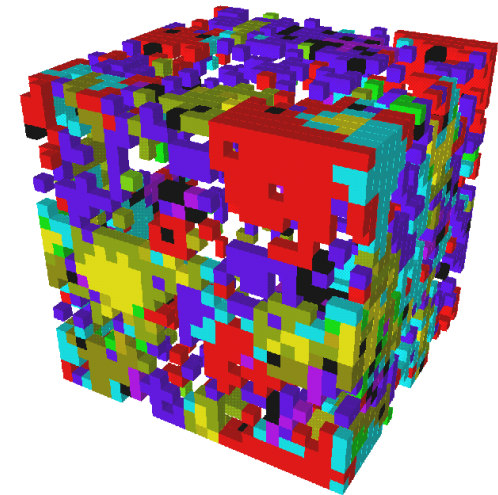
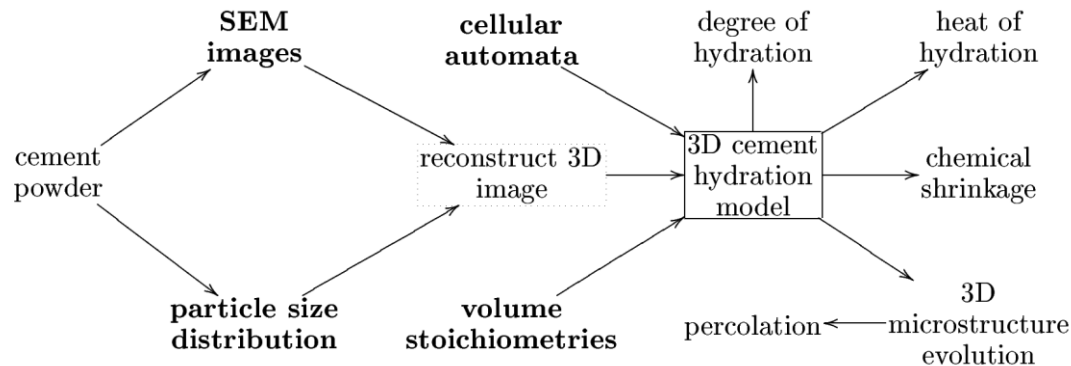
Avrami equation for reaction rate

$$\alpha_i = 1 - e^{-(a_i(t-b_i)^{c_i})}$$

Modely hydratace a rekonstrukce mikrostruktury

CEMHYD3D 1990 „National Institute of Standards and Technology“ (NIST)

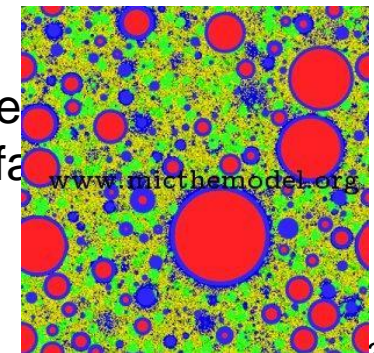
Diskrétní **voxelová reprezentace** v čase s e vyvíjející mikrostruktury
Celulární automat



Vektorová reprezentace mikrostruktury

HYMOSTRUC (spheres of different diameters are used to simulate particles. Hydration is assumed to occur at the particle/water interface hydration products grow around the diminishing particles of anhydrous cement.)

• **mic (EPFL)** periodic packing of spherical particles



Měřitelné indikátory stupně hydratace

- Neodpařitelné voda
- Chemické smrštění
- BET specifický povrch
- Vývoj **tepla**
- Obsah hydroxidu vápenatého
- Pevnost v tlaku

Seznam literatury

- Hill, R. (1963), "[Elastic properties of reinforced solids: some theoretical principles.](#)" (PDF), *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **11** (5): 357–372, [doi:10.1016/0022-5096\(63\)90036-x](#)
- Huet, C. (1990), "Application of variational concepts to size effects in elastic heterogeneous bodies", *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **38**: 813–841, [doi:10.1016/0022-5096\(90\)90041-2](#)
- Drugan, W. J.; Willis, J. R. (1996), "A micromechanics-based nonlocal constitutive equation and estimates of representative volume element size for elastic composites", *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **44** (4): 497–524, [doi:10.1016/0022-5096\(96\)00007-5](#)
- Kanit, T.; Forest, S.; Galliet, I.; Mounoury, V.; Jeulin, D. (2003), "Determination of the size of the representative volume element for random composites: statistical and numerical approach", *International Journal of Solids and Structures*, **40**: 3647–3679., [doi:10.1016/s0020-7683\(03\)00143-4](#)