



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA CHEMICKÁ**

FACULTY OF CHEMISTRY

**ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ**

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**VLIV AKCELERÁTORŮ HYDRATACE NA CEMENT  
DOPOVANÝ ZINKEM**

THE INFLUENCE OF HYDRATION ACCELERATORS ON CEMENT DOPED WITH ZINC

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

BACHELOR'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Pavel Beneš**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**Ing. Pavel Šiler, Ph.D.**

**BRNO 2021**

## Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1594/2020 Akademický rok: 2020/21  
Ústav: Ústav chemie materiálů  
Student: **Pavel Beneš**  
Studijní program: Chemie a chemické technologie  
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Vedoucí práce: **Ing. Pavel Šiler, Ph.D.**

### Název bakalářské práce:

Vliv akceleračních hydratačních na cement dopovaný zinkem

### Zadání bakalářské práce:

Zjistit vliv různých akceleračních hydratačních na samotný cement  
Zjistit vliv akceleračních hydratačních na cement dopovaný zinkem  
Vybrat vhodný akcelerační a optimální dávku tohoto akceleračního

### Termín odevzdání bakalářské práce: 30.7.2021:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

-----  
Pavel Beneš  
student(ka)

-----  
Ing. Pavel Šiler, Ph.D.  
vedoucí práce

-----  
doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2021

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
děkan

## **Abstrakt**

Zinek v cementu má negativní vlastnosti především kvůli výraznému zpoždění hydratace. Tato bakalářská práce se zabývá studiem hydratace cementů s obsahem zinku. Průběh hydratace cementu byl sledován pomocí isoperibolické kalorimetrie. Zinek byl dopován k CEM I 42,5 R ve formě 1 hmotnostního procenta oxidu zinečnatého. V rámci akceleračních přísad se použily oxid vápenatý, kyselina mravenčí a mravenčan vápenatý v různých poměrech. Získané výsledky byly porovnány s naměřenými pevnostmi, nakonec byla u daných akceleratorů diskutována vhodnost pro použití ve stavebnictví.

## **Abstract**

Zinc in cement has negative properties mainly due to a significant delay in hydration. This bachelor thesis deals with the study of hydration of cements containing zinc. The course of cement hydration was monitored by isoperibolic calorimetry. Zinc was doped to CEM I 42.5 R in the form of 1 weight percent zinc oxide. Calcium oxide, formic acid and calcium formate were used in various proportions as accelerators. The obtained results were compared with the measured strengths and finally the suitability of the given accelerators was discussed for use in construction application.

## **Klíčová slova**

portlandský cement, oxid zinečnatý, oxid vápenatý, kyselina mravenčí, mravenčan vápenatý, hydratace, isoperibolická kalorimetrie

## **Keywords**

portland cement, zinc oxide, calcium oxide, formic acid, calcium formate, hydration, isoperibolic calorimetry,

BENEŠ, Pavel. *Vliv akceleratorů hydratace na cement dopovaný zinkem*. Brno, 2021. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. 54 s. Vedoucí práce Ing. Pavel Šiler, Ph.D.

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....  
Pavel Beneš

## **Poděkování**

Nejprve bych chtěl poděkovat vedoucímu práce Ing. Pavlu Šilerovi, Ph.D., a konzultantovi Ing. Lukáši Matějkovi, za jejich čas, ochotu a odbornou pomoc při měření a následném psaní této práce. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Jiřímu Másílkovi, Ph.D., za odbornou pomoc při přípravě vzorků. Nakonec bych chtěl poděkovat své rodině a přátelům, jmenovitě pak panu Patriku Sokolovi, za podporu a cenné rady.



# Obsah

<b>1 ÚVOD</b> .....	<b>7</b>
<b>2 CÍLE PRÁCE</b> .....	<b>8</b>
<b>3 TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>9</b>
3.1 PORTLANDSKÝ CEMENT .....	9
3.1.1 Výroba portlandského cementu .....	9
3.1.2 Druhy cementu .....	9
3.1.3 Hydratace portlandského cementu .....	9
3.1.3.1 Hydratující fáze .....	9
3.1.3.2 Hydratační teorie – krystalizační teorie dle Le Chateliera .....	10
3.1.3.3 Hydratační teorie – koloidní teorie dle Michaelise .....	10
3.1.3.4 Novodobá hydratační teorie .....	10
3.1.3.5 Hydratační proces .....	10
3.2 AKCELERÁTORY TUHNUTÍ CEMENTU .....	12
3.2.1 Historie a vývoj akceleratorů .....	12
3.2.2 Alkalické akcelerátory .....	12
3.2.2.1 Alkalické hlinitany .....	12
3.2.2.2 Alkalické uhličitany .....	13
3.2.2.3 Alkalické chloridy .....	13
3.2.2.4 Alkalické dusičnany a dusitany .....	13
3.2.2.5 Alkalické sírany .....	14
3.2.3 Alkali-free akcelerátory .....	14
3.2.3.1 Alkali-free oxidy .....	14
3.2.3.2 Alkali-free chloridy .....	15
3.2.3.3 Alkali-free sírany .....	15
3.2.3.4 Alkali-free dusitany a dusičnany .....	15
3.2.3.5 Alkali-free uhličitany .....	16
3.2.4 Organické akcelerátory .....	16
3.2.4.1 Kyselina mravenčí a její soli .....	16
3.3 VLIV OXIDU ZINKU NA HYDRATACI CEMENTU .....	17
3.3.1 Chemická podstata hydratace v přítomnosti zinku .....	17
3.3.1.1 Teorie vzniku nerozpustné vrstvy na povrchu zrn .....	17
3.3.1.2 Teorie zvýšení rozpustnosti hydroxidu vápenatého .....	17
3.3.2 Retardační efekt oxidu zinečnatého na hydrataci cementové směsi .....	18
3.4 VLIV OXIDU ZINKU NA MECHANICKÉ VLASTNOSTI CEMENTU .....	18
3.4.1 Pevnost cementu .....	18
3.4.1.1 Testování pevností cementů .....	18
3.4.1.2 Pevnost v tlaku cementu s příměsí oxidu zinku .....	19
3.4.2 Porozita .....	19
3.5 KALORIMETRICKÉ METODY .....	20
3.5.1 Isoperibolická kalorimetrie .....	21
3.5.2 Isotermální kalorimetrie .....	22

<b>4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....</b>	<b>23</b>
4.1 POUŽITÉ MATERIÁLY .....	23
4.2 POUŽITÉ PŘÍSTROJE.....	23
4.3 MĚŘENÍ CEMENTOVÝCH SMĚSÍ.....	23
4.3.1 Míchání cementových směsí .....	23
4.3.1 Isoperibolická kalorimetrie .....	25
4.3.2 Pevnosti v tlaku a ohybu .....	25
<b>5 VÝSLEDKY A DISKUZE .....</b>	<b>27</b>
5.1 ISOPERIBOLICKÁ KALORIMETRIE .....	27
5.1.1 CEM I + CaO .....	27
5.1.2 CEM I + (HCOO) <sub>2</sub> Ca.....	28
5.1.3 CEM I + HCOOH.....	29
5.1.4 CEM I + HCOOH + (HCOO) <sub>2</sub> Ca.....	31
5.1.5 CEM I + HCOOH + CaO.....	32
5.1.6 CEM I + HCOOH + (HCOO) <sub>2</sub> Ca + CaO.....	34
5.1.6.1 Sada kyseliny mravenčí.....	34
5.1.6.2 Sada mravenčanu vápenatého .....	35
5.1.6.3 Sada oxidu vápenatého .....	36
5.2 MECHANICKÉ VLASTNOSTI.....	38
5.2.1 Vzhled.....	38
5.2.2 Pevnosti v tlaku a v ohybu .....	38
5.3 KOMPARACE CEMENTOVÝCH SMĚSÍ .....	40
5.3.1 Komparace cementů s příměsí jednoho akceleratoru bez obsahu ZnO .....	42
5.3.2 Komparace cementů s příměsí jednoho akceleratoru s obsahem ZnO .....	42
5.3.3 Komparace cementů s příměsí dvojice akceleratorů bez obsahu ZnO .....	43
5.3.4 Komparace cementů s příměsí dvojice akceleratorů s obsahem ZnO .....	43
5.3.5 Komparace cementů s příměsí trojice akceleratorů bez obsahu ZnO.....	44
5.3.6 Komparace cementů s příměsí trojice akceleratorů s obsahem ZnO.....	44
<b>6 ZÁVĚR.....</b>	<b>46</b>
<b>7 ZDROJE.....</b>	<b>47</b>
<b>8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ .....</b>	<b>54</b>

## 1 ÚVOD

S růstem lidské populace roste i potřeba nového bydlení. Tím pádem je nutné i neustále zvětšovat a zlepšovat výrobní proces stavebních hmot, především pak cementu a z něho vznikajícího betonu. Výroba cementu je velmi ekologicky a ekonomicky náročný proces, a proto se hledají různé metody a postupy, jak tento proces co nejvíce zlevnit a přitom nezvyšovat, ale spíše snižovat, ekologickou stopu tohoto procesu. Podle studie [1] je proces výroby cementu třetím nejpodstatnějším zdrojem emisního oxidu uhličitého. Proto se začíná proces výroby co nejvíce podřizovat ekologickým faktorům. Z toho důvodu se často využívají druhotné suroviny a odpadní produkty, ať už jako palivo nebo jako součást cementu [1].

S počátkem využívání ekologičtějších cest, především využívání druhotných surovin a odpadních produktů, se zvýšil i obsah stopových látek v cementu. Tyto stopové látky, především pak těžké kovy v různých formách, mohou podstatně ovlivňovat mechanické vlastnosti cementů. Jak ukazuje literatura [2] vliv těžkých kovů podstatně prodlužuje dobu tvrdnutí a tuhnutí cementových směsí. Je to způsobeno interakcemi těchto těžkých kovů s produkty a meziprodukty hydratačních reakcí cementu [2].

Tato práce byla především zaměřena na vliv jednoho z těchto těžkých kovů, a to zinku ve formě oxidu. Zinek se do cementu dostává především používáním odpadních produktů jiných výrobních procesů za vzniku různých směsných cementů a také používáním různých alternativních paliv, jako jsou například pneumatiky. Jelikož je oxid zinečnatý těžko rozpustný oxid, jeho vliv na hydrataci cementu bude mnohem podstatnější než vliv zinku v jiných formách, jako je například chlorid zinečnatý či dusičnan zinečnatý [3,4].

V první části této práce je popsána hydratace cementových pojiv. Dále je v této části popsán vliv nejpoužívanějších hydratačních akceleratorů, právě z pohledu urychlení hydratačních reakcí. První část této práce pokračuje popisem vlivu oxidu zinečnatého především na hydrataci a také na následné mechanické vlastnosti cementů. Na závěr této části je popsáno fungování kalorimetrických metod.

V další části práce je popis provedení samotného měření vlivu oxidu zinečnatého na hydrataci cementových směsí v přítomnosti akceleratorů hydratace. Následované části vyhodnocující získané výsledky a jejich případné zdůvodnění.

## **2 Cíle práce**

Cílem této práce bylo zjistit vliv vybraných akceleratorů tuhnutí cementových směsí na hydrataci jak směsí čistého cementu, tak i v přítomnosti oxidu zinečnatého. Vybranými, a tedy i zkoušenými, akcelerátory byly oxid vápenatý, kyselina mravenčí, a nakonec sůl této kyseliny, přesněji mravenčan vápenatý. Tyto akcelerátory byly zkoušeny v různých poměrech jak jednotlivě, tak i jejich dvojice a trojice. Nakonec byly diskutovány a vybrány nejvhodnější akcelerátory pro další použití v cementech s obsahem oxidu zinečnatého. Na závěr byla vyhodnocena účinnost jednotlivých akceleratorů a jejich směsí a byly vybrány nejlepší poměry těchto akceleratorů pro další použití.

## 3 TEORETICKÁ ČÁST

### 3.1 Portlandský cement

#### 3.1.1 Výroba portlandského cementu

Výroba cementu portlandského typu začíná těžbou surovin. Vápenec a jíly, na výrobu portlandského slínku, se z kompaktní horniny získají pomocí clonových výbušnin, které se nechají řízeně odpálit v předem připravených vrtech. Takto získaná hornina se následně převáží v takzvaných „dumprech“ k primárnímu drcení pomocí kladivo-odrazových drtičů, kde je primární surovina rozmělněna na zrna o průměru asi 4 centimetry. Takto vzniklá drť jílu a vápence s různými obsahy jednotlivých složek je následně homogenizována pro získání směsi o definovaném složení. Namíchaná směs je pomocí dopravních pásů dopravena do kulových mlýnů, kde je rozmělněna na požadovanou jemnost. Tato směs se před vstupem do pece ještě jednou homogenizuje pro co neoptimálnější složení výsledného slínku. V rotační peci je surovinová směs nejprve vysušena a následně predehřata až na teplotu 900 °C. Poté směs putuje do kalcinačního pásma rotační pece, kde je u plamenného hořáku teplota 1400 – 1450 °C. V tomto pásmu dochází ke klíčovému slinutí surovin za vzniku portlandského slínku. Takto vzniklý slínek je po ochlazení opět mlet na požadovanou hrubost a poté je případně mísen s dalšími složkami pro výrobu cementu, jako je například sádrovec, různé popílký či vysokopecní struska [5,6].

#### 3.1.2 Druhy cementu

Dle normy ČSN EN 197-1 [7] se dělí cement do pěti tříd podle složek, které obsahuje. CEM I je cement, který obsahuje jen čistý portlandský slínek, a proto se označuje jako portlandský cement. Cement s hlavním podílem portlandského slínku, ale s menším zastoupením různých dalších materiálů, se označuje jako CEM II/X, kde X označuje přidání materiálu. Takovýto cement se nazývá portlandský cement směsný. Dalším typem je CEM III, takzvaný vysokopecní cement, v němž je portlandský slínek minoritní součástí. CEM IV je označení pro pucolánový cement, v němž je opět portlandský slínek minoritní součástí. Posledním cementem je směsný cement s označením CEM V [7].

#### 3.1.3 Hydratace portlandského cementu

##### 3.1.3.1 Hydratující fáze

Portlandský slínek se skládá z mnoha různých oxidů s různým zastoupením, ale hlavními oxidy jsou tyto čtyři: CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Tyto oxidy při slinování portlandského slínku vytváří čtyři hlavní minerály. V portlandském slínku má nejvyšší zastoupení trikalciumpsilikát, označovaný také jako alit (3CaO·SiO<sub>2</sub>; C<sub>3</sub>S). Dalším důležitým minerálem v portlandském slínku je dikalciumpsilikát, neboli belit (2CaO·SiO<sub>2</sub>; C<sub>2</sub>S). Třetím minerálem je trikalciumaluminát, taktéž označovaný jako celit (3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; C<sub>3</sub>A). Posledním, velmi důležitým minerálem pro hydratační reakci je i brownmillerit, tetrakalciumaluminoforit (4CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; C<sub>4</sub>AF). Jeho složení není konstantní, jelikož se jedná o tuhý roztok sloučenin dikalciumaluminátu (2CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; C<sub>2</sub>A) a dikalciumferitu (2CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; C<sub>2</sub>F) v různých poměrech. Všechny výše zmíněné minerály se větším či menším způsobem účastní hydratační reakce cementu [8,9,10].

Další fází, která podléhá hydrataci v cementu, je sádrovec ( $\text{CaSO}_4 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ , kde X běžně nabývá hodnot 0 či  $\frac{1}{2}$  a po hydrataci nabývá hodnoty 2). Sádra se do cementu dostává smísením portlandského slínku se sádrovcem [8,9,10].

### **3.1.3.2 Hydratační teorie – krystalizační teorie dle Le Chateliera**

Doposud nebylo přesně určeno, jakým mechanismem hydratační reakce probíhá, a proto existuje více teorií hydratace cementu. První a nejstarší teorií je teorie krystalizační dle Le Chateliera. Tato teorie předpokládá, že se cementové minerály rozpouští ve vodě, kde podléhají hydratačním procesům. Výsledné produkty hydratace jsou méně rozpustné, a proto dochází ke krystalizaci z přesyceného roztoku. Vzniklé krystaly mají zpravidla jehlicovitý či deskovitý tvar, a dokáží vytvořit prostorovou síť, díky které dochází k tvrdnutí cementu [8].

### **3.1.3.3 Hydratační teorie – koloidní teorie dle Michaelise**

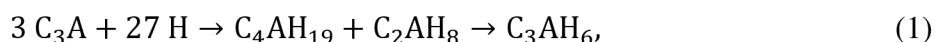
Hydratační teorie dle Michaelise naopak nepředpokládá, že vznikají krystaly. Michaelisova teorie předpokládá vznik koloidní gelové soustavy. Nejprve dochází k hydrataci povrchu jednotlivých hydratujících zrn za vzniku hydrogelu s velkým obsahem vody. Vlhkost ovšem postupně prostupuje touto hydrogelovou vrstvou a pomalu tak dochází k hydrataci i vnitřní části zrna [8].

### **3.1.3.4 Novodobá hydratační teorie**

Dnes se ovšem prokazuje, že ani jedna z těchto dvou základních teorií není dostatečná pro popis hydratace cementu. Je prokázáno, že během hydratace cementu vznikají jak krystalické struktury, tak dochází k tvorbě gelu. Při velkém přebytku hydratační vody a za zvýšené teploty začíná vznikat přesycený roztok, ze kterého začínají vykrystalizovávat hydratační produkty, což odpovídá Le Chateliově teorii. Naopak, při běžném obsahu vody dochází ke vzniku koloidní soustavy. Tento gel ovšem není amorfní, jak se dlouho předpokládalo, ale jedná se o soustavu s mikrokrytalickou strukturou, která se časem rekrystalizuje. Tento hydratační proces už v prvních pár hodinách mnohonásobně zvětší svůj měrný povrch částic [8,11].

### **3.1.3.5 Hydratační proces**

Nejrychleji hydratujícím slinkovým minerálem je celit. Nejedná se ovšem o jedinou hydratační reakci, ale o několik hydratačních reakcí, které probíhají současně. Sumárně lze tyto reakce zapsat, jak je uvedeno v rovnici (1)



kde H značí vodu [9,12].

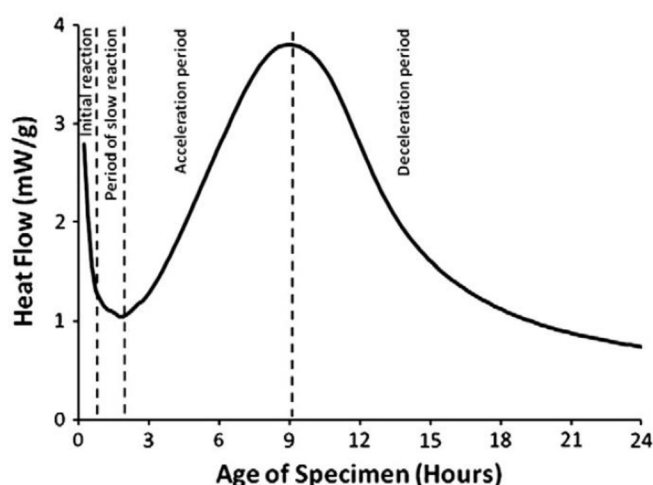
Vznik stabilního minerálu hydrogranátu ( $\text{C}_3\text{AH}_6$ ) z metastabilních meziproduktů začíná již asi po půl hodině od počátku hydratace [12].

Tato hydratační reakce trikalciualuminátu je ovšem značně zpomalena a ovlivněna v přítomnosti sádrovce, kdy i přídavek malého množství prodlužuje dobu hydratace až dvojnásobně. Je to způsobeno tím, že velmi pomalými reakcemi vzniká na zrnech trikalciumsilikátu ettringit ( $\text{C}_3\text{A} \cdot 3 \text{CaSO}_4 \cdot 32 \text{H}_2\text{O}$  [13]), který zabraňuje další hydrataci, dokud nezreaguje veškerý přítomný síran vápenatý, respektive sádrovec. Po zreagování

veškerého síranu vápenatého rychlost reakce prudce vzroste a z ettringitu začne vznikat kalcium monosulfoaluminát ( $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12 H_2O$ ) [9,12,13].

Druhým nejrychleji hydratujícím, ovšem pro hydrataci cementu moc nevýznamným, slídkovým minerálem je brownmillerit. Jeho hydratačními produkty jsou různé hydrohlinítokřemičitany o blíže neupřesněném složení [9].

Hydratace alitu ( $C_3S$ ) a belitu ( $C_2S$ ) probíhají sice rozdílnými hydratačními postupy, ale hydratační produkt je v obou případech stejný – hydratované kalcium silikáty. Pro tuhnutí a tvrdnutí cementu je mnohem podstatnější hydratace alitu, jelikož má podstatně vyšší zastoupení než belit. Při hydrataci se neuplatňují jen chemické reakce, ale velký vliv na hydrataci mají i fyzikální interakce. Tuhnutí trikalciumpslíkátu lze rozdělit do čtyř základních etap či fází hydratace, jak je znázorněno na obrázku 1. Po čtyřech fázích tuhnutí nastupuje proces tvrdnutí, který je velmi pomalý z důvodů difusních procesů hydratace [9,12,13].



**Obrázek 1:** Grafická závislost tepelného toku na době hydratace cementové směsi [12]

První etapou je velmi rychlá reakce alitu s vodou za vývinu velkého množství tepla. Tato rozpouštěcí reakce probíhá velmi rychle a lze ji popsat následující rovnicí [12,13]:



Vznikající hydroxid vápenatý, respektive jeho ionty, může v pozdějších fázích hydratace krystalizovat a vytvářet tak minerál portlandit. Až 28 hm % portlandského cementu se může přeměnit právě na hydroxid vápenatý, respektive portlandit [14].

Druhou fází hydratace je velmi pomalá reakce vzniku C–S–H gelu na povrchu zrn alitu. Tento gel podstatně zpomaluje další rozpouštění alitu, jelikož voda není schopná pronikat touto gelovou vrstvou, a proto se další prozatím nehydratovaný alit musí hydratovat pomocí vody z tohoto gelu, přičemž gel si odebranou vodu doplňuje z okolí. Tento proces má za následek růst vrstvy C–S–H gelu a hydratace alitu se stále více zpomaluje [12,13].

Poté, co rychlost hydratace alitu dosáhne minima, začne třetí fáze hydratace, takzvaná akcelerační fáze. V této fázi dojde k prudkému zrychlení hydratace alitu. Doposud není zcela jasné, vlivem jakých reakcí či interakcí dojde k tomuto prudkému zrychlení. V této třetí fázi dochází k nukleaci a růstu krystalů z gelové C–S–H fáze [12,13].

Poslední etapou je etapa zpomalující. Jak je vidět na obrázku 1, jedná se o nejdéle trvající hydratační fázi, která postupně přechází do tvrdnutí cementu. Rychlost této hydratační fáze je způsobena, nedostatkem vody, či nedostatkem prostoru pro růst nukleačních center [9,12].

## **3.2 Akcelerátory tuhnutí cementu**

### **3.2.1 Historie a vývoj akceleratorů**

Akcelerátory tuhnutí cementů a cementových past se začaly používat již v první polovině 20. století, především pro použití v různých betonech. Ovšem tyto akcelerátory měli velký obsah alkalických kovů jako například sodík nebo draslík a zároveň měli negativní dopad na mechanické vlastnosti cementu, jako například špatnou odolnost, nízkou hodnotu pevností v tlaku a vysoké riziko reakcí alkalických agregátů. Navíc se jednalo o akcelerátory práškové, u kterých docházelo k mnohem vyššímu znečištění vzduchu prachovými částicemi. Proto se koncem 20. století začaly vyvíjet akcelerátory, které by tyto negativní dopady na vlastnosti neměly. Bylo zjištěno, že za tyto negativní dopady může vysoký obsah alkalických kovů v akceleratoru, a proto se začali hledat akcelerátory, které by měly malý nebo žádný podíl alkalických kovů, a přitom by šlo tyto akcelerátory aplikovat jako kapalné, které by tolik neznečišťovali ovzduší a bylo by snazší je dispergovat. Časem byly akcelerátory s nízkým obsahem alkalických kovů definovány normou EN 934-5 [18], jako akcelerátory s obsahem sodíku či draslíku do 8 hmotnostních procent. Ovšem i akcelerátory s nízkým obsahem alkalických kovů neměly vždy pozitivní dopady na vlastnosti cementových hmot, a proto se hledaly akcelerátory bez kovů alkalických zemin, takzvané alkali-free akcelerátory. Jak je poukázáno v článku Y. Shenga [19], akcelerátory bez alkalických kovů podporují a zlepšují mechanické vlastnosti cementů. Proto se dnes až na výjimky používají výhradně alkali-free akcelerátory. Jelikož mechanismus akcelerace tuhnutí cementu je u každého akceleratoru odlišný, bude se jimi tato práce zabývat v následujících kapitolách [15 – 20].

### **3.2.2 Alkalické akcelerátory**

Nejběžněji používanými akcelerátory s obsahem alkalických kovů jsou různé alkalické chloridy, hlinitany, uhličitany, případně dusitany a dusičnany a v neposlední řadě sírany [8,16,20,21].

#### **3.2.2.1 Alkalické hlinitany**

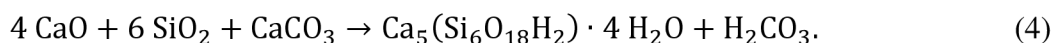
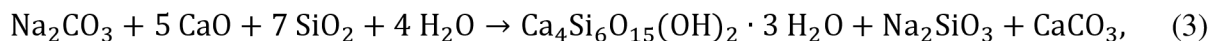
Jak uvádí výzkum vědeckého týmu Paglia, Wombacher a Böhni [21] alkalický hlinitan draselný, respektive jeho hydrát, má mnohem lepší vlastnosti na akceleraci tuhnutí cementů než hlinitany bez obsahu alkalických kovů. Přídavek právě tohoto hlinitanu silně podporuje krystalizaci ettringitu, portlanditu (hydroxidu vápenatého) a amorfního minerálu KCAS $\hat{S}$ H (hydratovaný minerál obsahující K<sub>2</sub>O, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> a SO<sub>2</sub> v různých poměrech). Obdobným způsobem bude probíhat akcelerace i pomocí hlinitanu sodného [21 – 23].

Nejprve dojde k hydrataci hlinitanu za vzniku hydroxidu hlinitého a hydroxidu daného alkalického kovu. Právě hydroxid alkalického kovu zvyšuje hodnotu pH, čímž zvyšuje rozpustnost hydroxidu hlinitého v C–S–H gelu. Následná reakce hydroxidu hlinitého s portlanditem, sádrovcem a dalšími složkami cementu vytváří MCAS $\hat{S}$ H (kde M je K<sub>2</sub>O či Na<sub>2</sub>O). Právě nedefinovatelné a proměnlivé složení amorfního minerálu MCAS $\hat{S}$ H může za špatné mechanické vlastnosti cementu [22,23].



### 3.2.2.2 Alkalické uhličitany

Alkalické uhličitany ve vyšších koncentracích ( $c = 0,1 \%$ ) působí na cement jako akcelerátory. V nižších koncentracích značně inhibuje hydrataci slínekových minerálů. Při hydrataci probíhají reakce dle rovnic (3) a (4) (v případě uhličitanu draselného budou probíhat obdobným způsobem) [22,24]



Tyto hydratační reakce probíhají velmi rychle a nekontrolovaně, a proto se uvolňuje velké množství tepla. Proto se mnohdy k alkalickým uhličitánům přidávají zpomalovače hydratace, které mají za úkol tyto reakce usměrnit. Příkladem je běžně používaná směs uhličitanu draselného a citrátu draselného. Akceleračním účinkem alkalických uhličitánů je zmenšení objemu kapilárních pórů, ve kterých probíhá samotná hydratační reakce, přičemž zvyšuje počet těchto pórů. Zároveň vzniká hydroxid příslušného alkalického kovu, který zvyšuje hodnotu pH a podporuje tak hydratační reakci [22,24,25].

### 3.2.2.3 Alkalické chloridy

Dříve používaný chlorid sodný dnes nahradil chlorid vápenatý, který je efektivnějším akcelerátorem. Chlorid sodný jako akcelerátor lze použít jen ve velmi nízkých koncentracích, jelikož při vyšších koncentracích prodlužuje dobu tuhnutí cementu, místo jejího zkracování. Chlorid sodný významně přispívá ke korozi ocelových výztuží v betonových konstrukcích. Dále alkalické chloridy přispívají k bleskovému tuhnutí cementu, které má za následek různé praskliny a jiné defekty. Na druhou stranu cement urychlený právě chloridem sodným nabývá vyšších konečných pevností a je odolnější vůči působení vody. Chlorid draselný má stejné vlastnosti na cement jako chlorid sodný. Chlorid lithný oproti chloridům sodným či draselným urychluje hydrataci více. Je to způsobeno velikostí a polarizací lithného iontu [26 – 28].

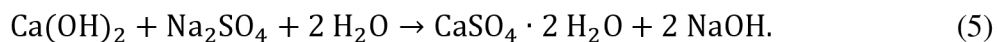
Alkalické chloridy podporují hydrataci cementu v úvodních fázích, kdy při hydrataci alitu dochází ke vzniku vyšších koncentrací portlanditu [28].

### 3.2.2.4 Alkalické dusičnany a dusitany

Alkalické dusitany a dusičnany nemají samy o sobě výrazné akcelerační účinky pro hydrataci cementu. Proto se často používají ve směsi se sírany. Ovšem mají výborné nemrznoucí vlastnosti, které umožňují použití cementů a betonu i při velmi nízkých teplotách, kdy by voda zamrzla a nemohla by probíhat hydratace [24].

### 3.2.2.5 Alkalické sírany

Síran sodný, potažmo draselný, použitý jako akcelerátor tuhnutí cementu, reaguje se vznikajícím hydratačním produktem slínekových minerálů, hydroxidem vápenatým dle následující reakce (5) [25]



Jak ukazuje rovnice (5), vzniká hydratovaný sádrovec a hydroxid sodný, případně draselný v případě použití síranu draselného, který zvyšuje hodnotu pH, což má za následek zvýšení rozpustnosti silikátových slínekových minerálů a urychluje tak tvrdnutí cementových směsí. Vznikající hydratovaný sádrovec iniciuje a podporuje vznik a růst nukleačních center [25].

Nevýhodou alkalických síranových akcelerátorů je nižší konečná pevnost cementových směsí a betonů [25,29].

### 3.2.3 Alkali-free akcelerátory

Oproti alkalickým a alkalicky chudým akcelerátorům se alkali-free akcelerátory používají pro urychlení hydratace cementu mnohem častěji. Dle normy EN 934-5 [18] je alkali-free akcelerátor takový akcelerátor, v němž koncentrace sodných a draselných iontů nepřesáhne jedno hmotnostní procento. Běžně se používají různé sírany, chloridy, dusitany a dusičnany, uhličitany a také různé organické látky, nejčastěji různé soli organických kyselin [15,18,24,30,31,32].

#### 3.2.3.1 Alkali-free oxidy

V podstatě jediným používaným oxidem pro urychlení hydratace cementových směsí je oxid vápenatý. Tento oxid reaguje s vodou za vzniku hydroxidu vápenatého, který se v roztoku rozpadá na vápenatý kationt a hydroxidový aniont. Tyto ionty jsou v cementových směsích běžně, nicméně zvýšením jejich koncentrace dochází k zrychlení hydratačních reakcí, díky zvýšení pH a zvýšení počtu  $\text{Ca}^{2+}$  iontů. Z hydroxidu vápenatého v pozdějších fázích hydratace vzniká portlandit. Dále bylo zjištěno, že při zvýšení obsahu vápenatých iontů v kapalně fázi, se zvyšuje i množství celkového etringitu [33 – 35].

Přídavek CaO značně zvyšuje počáteční pevnost jak v tahu, tak v tlaku, ale v průběhu tuhnutí a tvrdnutí se tento rozdíl pomalu zmenšuje, kdy po 28 dnech tuhnutí je rozdíl v pevnostech minimální vůči neakcelerovanému cementu. Tento akcelerátor lze použít i při nízkých teplotách (teplotách pod bodem mrazu), kdy rozpuštěním CaO ve vodě se uvolní značné množství tepla, které podpoří hydratační reakci. V jistých směsích může CaO snižovat porozitu cementové směsi. Používá se jako expanzivní akcelerátor, přičemž není doposud zcela objasněno, jakými příčinami dochází k expanzi. Ovšem se zvyšující se koncentrací je tento vliv na expanzi výraznější a zároveň se snižuje porozita [33 – 35].

V poslední době, kdy je výrazná snaha o omezení produkce skleníkových plynů, a především oxidu uhličitého, se část portlandského cementu nahrazuje odpadními látkami s vysokým obsahem oxidu vápenatého z další výroby (například různé popílky). Toto nahrazení části portlandského cementu zpravidla zvyšuje pevnosti v tlaku po 28 dnech tuhnutí, právě díky mnohem rychlejšímu nástupu hlavní hydratační reakce [36].

### 3.2.3.2 Alkali-free chloridy

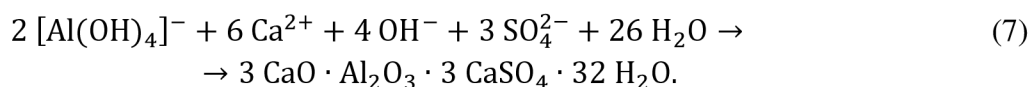
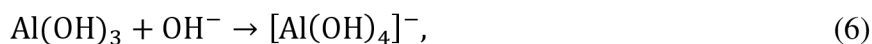
Než byla prokázána souvislost mezi akcelerátory obsahujícími chlor a korozi ocelových výztuží, byl chlorid vápenatý jedním z nejpoužívanějších akcelerátorů tuhnutí a tvrdnutí cementových směsí a betonů. Dlouhou dobu byl chlorid vápenatý využíván pro svoji nízkou cenu a velmi dobré akcelerační účinky na tuhnutí a tvrdnutí cementu, a přitom minimální mechanické změny vytvrzeného cementu [24].

Doposud nebyl zcela objasněn mechanismus, jakým chlorid vápenatý urychluje hydrataci cementu. Ovšem je prokázáno, že umožňuje hydrataci cementových hmot i při nízkých teplotách a extrémních podmínkách, jako jsou například podmorské ropné vrty [24,28,29].

### 3.2.3.3 Alkali-free sírany

Nejvýznamnějším síranem bez obsahu alkalických kovů je síran hlinitý, nejpoužívanější hydratační akcelerátor pro cement a především beton. K síranu hlinitému se přidávají stabilizátory, jimiž jsou různé organické či anorganické kyseliny. [15,24,35,36].

Při rozpouštění bude vznikat síranový aniont a hlinitanový kationt, ze kterého hydratací vznikne hydroxid hlinitý. Tento hydroxid a síranové ionty dále reagují podle následných reakčních schémat (6) a (7) za vzniku ettringitu [15,24,37,38]



Velké množství síranu hlinitého může mít za následek nežádoucí bleskové tuhnutí cementu, obdobně jak tomu může být v případě přídavku sádrovce. Dále jako síranový alkali-free akcelerátor lze použít i síran železitý, ovšem nedosahuje takových akceleračních účinků jako právě síran hlinitý [24].

### 3.2.3.4 Alkali-free dusitany a dusičnany

Kvůli nežádoucím korozivním vlastnostem chloridu vápenatého se pro speciální cementy začal používat dusitan vápenatý, u kterého byly prokázány protikorozní vlastnosti. Běžně se používá koncentrace dusitanu vápenatého do 4 %, při koncentracích nad 10 % dochází k nežádoucím dějům. Dusitan sodný má dobré nemrznoucí vlastnosti, a proto bývá často součástí různých komerčních akcelerátorů hydratace cementu. problémem dusitanu je ovšem jeho toxicita, právě proto se nahrazuje dusičnanem vápenatým, který často bývá kombinován s dalšími akcelerátory [24,32,39].

Dusitany i dusičnany podporují hydrataci tricalciumaluminátu a zvyšují tím rozpustnosti alitu a belitu. Bylo prokázáno, že vyšším obsahem dusitanů případně dusičnanů se hydratace urychluje. Na druhou stranu nebylo prokázáno souvislost s obsahem tricalciumaluminátu a rychlostí tuhnutí cementu v přítomnosti právě zmíněných akcelerátorů [24,39].

### 3.2.3.5 Alkali-free uhličitaný

Nejčastějšími alkali-free akcelerátory na bázi uhličitanů jsou uhličitan vápenatý, hydrogen uhličitan vápenatý, případně uhličitan lithný, který je na pomezí alkalických a alkali-free akcelerátorů. Jako akcelerátor lze použít i velmi čistý vápenec s obsahem dihydrátu uhličitanu vápenatého přes 98 % [40,41].

Alkali-free uhličitaný podporují hydrataci alitu. Ve formě nano prášku mohou i zmenšovat póry, ve kterých probíhá právě hydratační reakce. Problémem uhličitanu vápenatého je ovšem jeho malá rozpustnost ve vodě, kdy je potřeba do cementových směsí dávkovat velmi jemný prášek, aby se dosáhlo požadovaných akceleračních procesů [40].

### 3.2.4 Organické akcelerátory

Existuje mnoho organických akcelerátorů tuhnutí cementu, nejvýznamnějšími skupinami jsou ale karboxylové kyseliny a jejich soli, alkalické aminy a další látky [24].

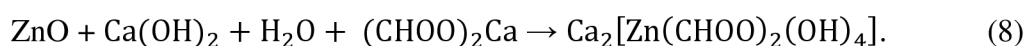
#### 3.2.4.1 Kyselina mravenčí a její soli

Jednou z nejpoužívanějších karboxylových kyselin pro urychlení hydratace cementových směsí je právě kyselina mravenčí a její soli. Způsob akcelerace hydratace cementové směsi je stejný jak pro kyselinu, tak pro její sůl. Akcelerace je způsobena interakcí mravenčnanového aniontu s málo reaktivním povrchem hydratujících zrn  $C_3S$  a  $C_3A$ . Tento aniont posléze velmi silně podporuje přesun  $OH^-$  aniontů skrz povrch zrna. Mimo velmi dobré akcelerační účinky mají akcelerátory na bázi kyseliny mravenčí také dobré korozi inhibující vlastnosti a také velmi výrazně zvyšují počáteční i konečné pevnosti [24,42,43].

Akcelerátory na bázi kyseliny mravenčí jsou velmi náchylné na přítomnost síranů v cementu, kdy i v přítomnosti stopových množství síranu může docházet k snížení akceleračních účinků. Dalším nedostatkem solí kyseliny mravenčí je jejich nízká rozpustnost [42,43].

Nejpoužívanější solí kyseliny mravenčí pro akceleraci je mravenčnan vápenatý, který nemá korozivní vlastnosti pro ocelové výztuže a taktéž není toxický. Jeho akcelerační vlastnosti pocházejí právě z přítomnosti mravenčnanového aniontu a také vápenatého kationtu. Dále může být mravenčnan vápenatý použit pro zrušení retardačních vlastností některých akcelerátorů při vysokých dávkách. Velmi často se také mravenčnan vápenatý kombinuje s dusičnanem sodným pro co nejúčinnější akceleraci hydratace [44,45].

Pár studií se již zabývalo vlivem kyseliny mravenčí na akceleraci hydratace cementových směsí v přítomnosti zinku. Například studie [42] se mimo jiné přímo zabývala vlivem mravenčnanu vápenatého na hydrataci cementu v přítomnosti oxidu zinečnatého. Z provedených měření autoři vyvodili, že přítomný mravenčnan váže oxid zinečnatý do komplexní sloučeniny, kdy poté daný oxid nemůže hydratovat na hydroxid a dále zpomalovat hydratace cementové směsi. Této proces znázorňuje rovnice 8 [42]



### 3.3 Vliv oxidu zinku na hydrataci cementu

Účinek zinku na cement byl řešen v literaturách [2,3,4,10], kde bylo poukázáno na to, že díky nízké rozpustnosti má oxid zinečnatý největší retardační vlastnosti na hydrataci cementových směsí. Právě cementové směsi s obsahem oxidu zinečnatého dosahují dvojnásobných dob hydratace než směsi s obsahem jiných zinečnatých solí [2,3,4,10].

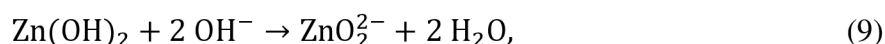
Jak ukazuje literatura [4], je velmi důležité zohlednit způsob inkorporace zinku do cementu. Pokud se do cementových směsí dostane zinek při slinování z alternativních paliv, kdy se začlení do hydratačních produktů trikalciumpuluminátu, jeho dopad na hydrataci nebude tak vysoký. Naopak při přidání zinku do již hydratující cementové směsi, dojde k velmi silnému zpomalení hydratačních reakcí slínkových minerálů [4].

#### 3.3.1 Chemická podstata hydratace v přítomnosti zinku

Byly stanoveny dvě hlavní teorie, jakým způsobem zinek ve formě oxidu zpomaluje hydrataci cementových směsí. Zatím nebyla ani jedna z těchto teorií vyvrácena. První teorie předpokládá vznik sloučenin zinku na povrchu hydratujících zrn a tím znemožnění další hydratace. Naopak ve druhé teorii se uvažuje o zpomalení vzniku hydroxidu vápenatého a tím zbrzdění hydratace [10,46,47].

##### 3.3.1.1 Teorie vzniku nerozpustné vrstvy na povrchu zrn

Tato teorie předpokládá rozpouštění zinečnaté sloučeniny vlivem zvýšeného pH a vznik málo rozpustného hydroxidu zinečnatého na povrchu zrna slínkového minerálu. Tento hydroxid následně reaguje s hydroxidem vápenatým, respektive s hydroxylovými a vápenatými ionty, za vzniku dvojitého hydroxidu zinečnatého-vápenatého dihydrátu. Právě vznik tohoto hydroxidu, který vzniká s vyšší prioritou než portlandit, je důvodem zpomalení hydratace cementových směsí. Reakce probíhají dle následujících rovnic (8), (9) a (10) [4,46,47,48]



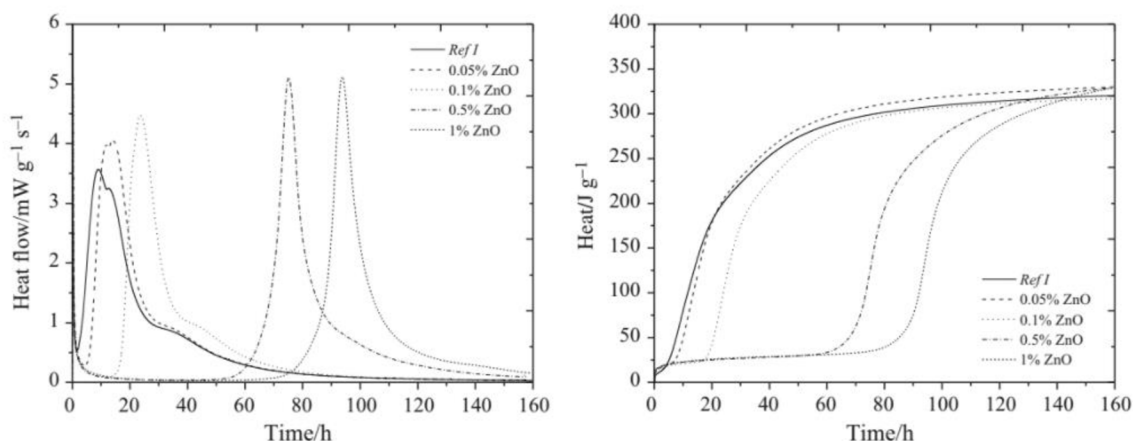
Nicméně, jak zmiňuje literatura [4], po zpomalených počátečních fázích hydratace cementu dochází k prudkému nárůstu uvolňujícího se tepla a k prudkému zrychlení hydratačních reakcí. Z tohoto úhlu pohledu by se dalo o některých sloučeninách zinku hovořit jako o akcelérátorech se zpožděným nástupem hydratace [4].

##### 3.3.1.2 Teorie zvýšení rozpustnosti hydroxidu vápenatého

Ve druhé teorii fungují zinkové sloučeniny jako katalytické jedy nukleačních reakcí slínkových minerálů. V této teorii zinkové sloučeniny zvyšují rozpustnost hydroxidu vápenatého a C-S-H gelu, a tím prodlužují dobu hydratačních procesů. Ovšem jakmile je dosaženo přesyceného roztoku, dojde k prudkému nárůstu rychlosti hydratačních reakcí [46,48].

### 3.3.2 Retardační efekt oxidu zinečnatého na hydrataci cementové směsi

Na rozdíl od například chloridu zinečnatého, který při dávce 1 hmotnostního procenta urychluje hydratační reakci na původní rychlost hydratace čistého cementu, oxid zinečnatý nemá aniont, který by mohl hydratační reakci urychlit. Tento jev urychlení je ovšem patrný pouze při měření hydratační rychlosti pomocí isoperibolické kalorimetrie, tudíž nelze určit, zdali se opravdu jedná o urychlující efekt či jen nepřesnost dané měřicí metody. S rostoucí koncentrací oxidu zinečnatého se bude prodlužovat hydratační doba slínkových minerálů. Jak je patrné na obrázku 2, nejedná se o úměru lineární, kdy se s přibývajícím koncentrací oxidu zinečnatého postupně zvyšuje i doba hydratace, ale jedná se o úměru nepřímou [46].



**Obrázek 2:** Graf závislosti tepelného toku na době hydratace získaný isothermálním kalorimetrickým měřením, A – (vlevo) diferenciální grafické znázornění, B – (vpravo) integrální grafické znázornění [10]

Jak je patrné na obrázku 2A, hlavní hydratační vrcholy čistého portlandského cementu a cementu s příměsí 0,05 % oxidu zinečnatého se skládá ze dvou hydratačních vrcholů, a to vrcholu hydratace síranu a hydratace trikalciualuminátu. V ostatních případech dochází ke zpomalení hydratace síranu, a proto nejsou patrné dva vrcholy, ale vrchol pouze jeden [10].

## 3.4 Vliv oxidu zinku na mechanické vlastnosti cementu

### 3.4.1 Pevnost cementu

Do cementových směsí se často přidávají aditiva pro zlepšení mechanických vlastností jako je například pevnost v tlaku či pevnost v ohybu. Podobný vliv, jako právě tyto aditiva, můžou vykazovat i nežádoucí stopové prvky, jako jsou například sloučeniny zinku či jiných těžkých kovů [49,50,51].

#### 3.4.1.1 Testování pevností cementů

Způsoby, jakými se testují pevnosti cementových směsí, definuje norma ČSN EN 196–1 [52]. Dle této normy se nejprve vytvoří testovací hranoly z dané cementové směsi o rozměrech 40×40×160 mm. Tyto hranoly jsou v předepsaných časových intervalech testovány na pevnost v tlaku a v ohybu. První test probíhá po 24 hodinách od smísení cementu s vodou, druhé testování po 48 hodinách, třetí po 72 hodinách, čtvrté po sedmi dnech a poslední po 28 dnech od smíchání cementu s vodou [52].

Test pevnosti v ohybu se provádí ve zkušebním stroji, kdy se hranol umístí podélně vůči třem válcovým podpěrám přístroje. Poté je horní válcovou podpěrrou tlačeno kolmo dolů na cementový hranol podepřený dvěma spodními válcovými podpěrami. Nárůst síly je roven 50 N/s až do doby zlomení testovaného hranolu [52].

Zkouška pevnosti v tlaku se měří na zlomcích hranolů ze zkoušky pevnosti v ohybu. Tyto zlomky hranolů se vloží na destičku zkušebního stroje. Poté je na hranol působeno zvyšující se rovnoměrně rozloženou silou do porušení. Nárůst síly je roven 2400 N/s [52].

### 3.4.1.2 Pevnost v tlaku cementu s příměsí oxidu zinku

S postupným tuhnutím cementových směsí s příměsí oxidu zinku dochází ke zvyšování pevností v tlaku až do určitého maxima. Při koncentracích oxidu zinečnatého vyšších než 1 hmotnostní procento po dosažení maximálních pevností může docházet k mírnému a dočasnému poklesu pevností, následované trendem opět zvyšujících se pevností s plynoucím časem [50,51,53,54].

Jak je patrné v tabulce 1, pevnost v tlaku čistého portlandského cementu se po týdnu již téměř nemění. Jak se uvádí například ve studii [49], pevnost čistého portlandského cementu se již od třetího dne tuhnutí téměř nemění. Jak dále dokazuje tabulka 1, pevnost v tlaku portlandského cementu s příměsí 0,1 hmotnostního procenta oxidu zinečnatého je podstatně vyšší po 28 dnech než pevnost v tlaku referenčního vzorku portlandského cementu. Pevnost v tlaku cementu s příměsí 1 hmotnostního procenta oxidu zinečnatého nedosahuje pevností referenčního vzorku, a to ani po 28 dnech. Je to způsobeno zpomalením začátku hydratačních reakcí až o 80 hodin a celkovým zpomalením hydratačních reakcí. Tento cement dosahuje vyšších pevností za dobu delší, než je 28 dní. Některé studie prokázali dobu potřebnou pro dosažení maximálních pevností v tlaku portlandského cementu s příměsí 1 hmotnostního procenta až 90 dní [49,50,54].

**Tabulka 1:** Porovnání hodnot pevností v tlaku pro různé složené portlandského cementu po 1, 7 a 28 dnech hydratace směsi [50]

Obsah zinku [%]	Sloučenina	Pevnost v tlaku [MPa]		
		po 1 dni	po 7 dnech	po 28 dnech
Referenční vzorek (CEM I)		25,84 ± 1,39	55,84 ± 3,51	58,06 ± 4,51
0,1	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10,96 ± 1,70	48,41 ± 4,29	57,62 ± 4,29
1,0	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	—	31,43 ± 3,43	37,66 ± 1,93
0,1	ZnCl <sub>2</sub>	2,05 ± 0,04	45,09 ± 6,33	55,55 ± 2,80
1,0	ZnCl <sub>2</sub>	—	42,49 ± 3,72	50,88 ± 2,45
0,1	ZnO	2,47 ± 0,23	57,67 ± 1,11	74,91 ± 1,41
1,0	ZnO	—	46,39 ± 3,72	50,70 ± 5,37

### 3.4.2 Porozita

Cement s příměsí nanočástic oxidu zinku vykazuje trend snižující se porozity s rostoucím časem tuhnutí, a i s rostoucím obsahem podílu oxidu zinku v cementové směsi. Jak naznačuje článek [43] je to způsobeno inkorporací těchto zinkových nanočástic do prostoru mezi zrny slínkových materiálů, kde díky hydratačním reakcím zvyšují svůj objem a vyplňují tyto póry.

Zinek je nejprve v těchto pórech hydratován na hydroxid, který následně vytváří pevnou CZA fázi (jedná se o fázi tvořenou oxidem vápenatým, oxidem zinečnatým a oxidem hlinitým v různých poměrech), která právě vyplňuje tento volný prostor [10,49].

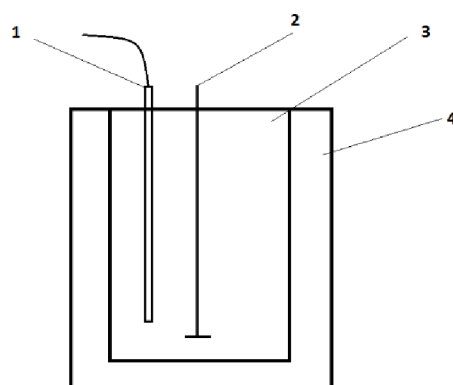
### 3.5 Kalorimetrické metody

Kalorimetrie je chemicko-fyzikální metoda pro stanovení tepla různých procesů. Nejčastěji se měří například specifické tepelné kapacity za stálého objemu nebo tlaku, entalpie fázových přechodů, reakční teplo, především pak spalovací teplo, směšovací a rozpouštěcí entalpie či teplo sorpčních procesů. Při kalorimetrickém měření je nutné zajistit, aby nedocházelo k nežádoucím výměnám tepla mezi měřenou látkou a okolím kalorimetru. Dosahuje se toho díky tepelné izolaci kalorimetrické nádoby. Navzdory tomu, že se nejedná o dokonalé odizolování, je dostačující pro průběh měření. Změnu tepla  $\Delta Q$  měřené soustavy lze vyjádřit dle rovnice (11)

$$\Delta Q = C\Delta T_c + \int_0^t \Lambda(T_c - T_0)dt, \quad (11)$$

kde  $C$  je celková tepelná kapacita kalorimetru [ $J \cdot K^{-1}$ ],  $\Lambda$  je celková tepelná vodivost okolí kalorimetru [ $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ ] a  $(T_c - T_0)$  je rozdíl teplot kalorimetru a okolí [K]. Díky tomuto vztahu lze stanovit teplo soustavy pomocí měření teploty probíhajících procesů v soustavě [55].

Kalorimetry mohou být sestaveny z různých součástí a mohou pracovat na různých principech v závislosti na požadavcích měření. Ovšem základní tvar kalorimetru bývá zpravidla stejný. Jak je patrné na obrázku 3, soustava pro kalorimetrické měření se skládá z několika základních částí. První částí je teploměr, dnes je již zpravidla nahrazen teploměrnou kovovou sondou, která je připojena k počítači pro vyhodnocení dat. Druhou součástí je míchadlo, které zajišťuje rovnoměrné rozložení probíhajících dějů v celém prostoru kalorimetrické komory. Další součástí je samotná kalorimetrická komora. Tato komora může být z různých materiálů jako je například sklo či polystyren. Poslední základní součástí je tepelná izolace kalorimetru. Jedná se o několik až několik desítek milimetrů tlustou izolační vrstvu z tepelně nevodivých materiálů, jako je například polystyren [55].



**Obrázek 3:** Schématické znázornění kalorimetru: 1 – teploměrná sonda, 2 – míchadlo, 3 – kalorimetrická komora či ampule, 4 – tepelná izolace



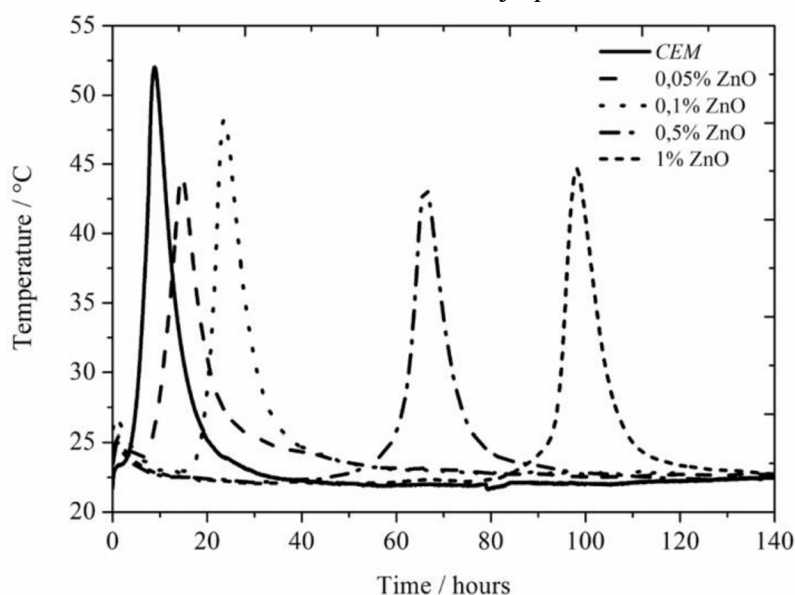
Pro stanovování hydratačního tepla cementových směsí jsou normami definované dvě kalorimetrické metody. První normou, která se zabývá stanovením hydratačního tepla cementových směsí je norma ČSN EN 196-8 [48], která upřesňuje stanovení hydratačního tepla pomocí rozpouštěcí kalorimetrie. Druhou a zároveň používanější kalorimetrickou metodou je semiadiabatická kalorimetrie, definovaná normou ČSN EN 196-9 [49]. Pro přesnější hodnoty vývinu tepla je možné použít i jiné kalorimetrické metody, jakými jsou například isotermální či isoperibolická kalorimetrie. Tyto metody jsou schopné lépe zaznamenat nárůst hydratačního tepla hned po smísení cementové směsi s vodou [56,57,58].

### 3.5.1 Isoperibolická kalorimetrie

Jedná se o kalorimetrickou metodu, kdy je teplota okolí kalorimetrické komory (plášť této komory) udržována na konstantní teplotě, která je blízká teplotě kalorimetrické komory, ta se daným procesem mění. Díky tomuto uspořádání nedochází k nežádoucí tepelné výměně mezi vzorkem a laboratoří. Nejprve je nutné kalibraci stanovit tepelnou kapacitu tohoto kalorimetru. Poté se samotné měření provádí při stejných podmínkách jako kalibrace [55].

Isoperibolická kalorimetrie je v mnoha ohledech velmi přínosná pro testování různých cementových směsí z různých pohledů. Je vhodná právě díky možnosti měření nejen reaktivity cementových směsí, ale například i rychlosti reakcí těchto směsí, zkoumání vlivu organických i anorganických přísad, či vliv poměru vody ke směsi. Dále je tento typ kalorimetrie schopný vcelku přesně stanovit počátek tuhnutí cementové směsi a stanovit hodnotu hydratačního tepla pojiva [58].

Na obrázku 4 je patrný grafický výstup z isoperibolického měření hydratace cementové směsi s přidávkou oxidu zinku. Jedná se o závislost teploty vzorku v průběhu času hydratační reakce. Při bližším pohledu na křivku referenční cementové směsi je patrné, že se křivka skládá ze dvou vrcholů, přičemž první vrchol v čase 0 hodin od smísení cementové směsi s vodou není zcela patrný z důvodu velmi rychlé reakce, která z větší části proběhla před začátkem měření v kalorimetru. Právě začátek druhého vrcholu znázorňuje počátek tuhnutí cementu [48,59].

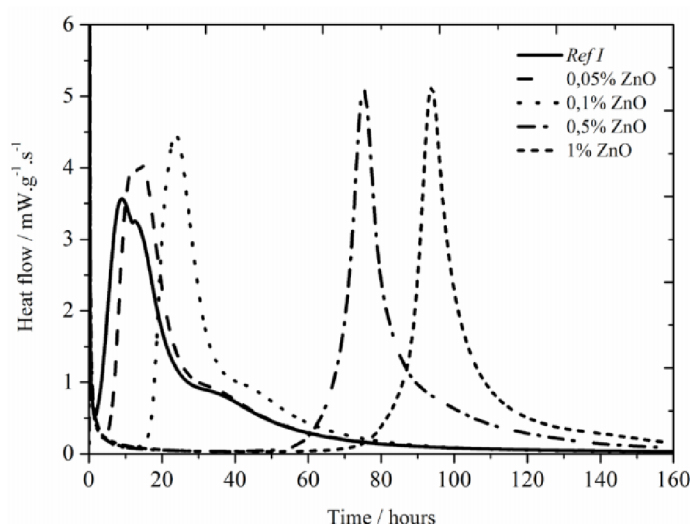


**Obrázek 4:** Grafická závislost isoperibolického měření změny teploty na čase hydratace cementové směsi s různým obsahem oxidu zinečnatého jako aditiva [59]

### 3.5.2 Isotermální kalorimetrie

Isotermální kalorimetrie je typ kalorimetrie, při které se teplota měřené látky v průběhu udržuje na konstantní úrovni. Jinými slovy se vyrovnává vznikající teplotní gradient při daném procesu pomocí ochlazování či zahřívání kalorimetrické komory či ampule. Právě mezi měřicí kalorimetrickou komorou a okolním termoregulačním prostředím se nachází takzvaná peltierova jednotka, která měří teplo potřebné na vyrovnání teplotního gradientu. Moderní uspořádání sestávající ze dvou měřících kalorimetrických ampulí vedle sebe, dokáže měřit stanovovaný vzorek vedle referenčního vzorku. Tímto uspořádáním se významně zvyšuje přesnost měření, díky snížení vlivu okolního prostředí [60].

Isotermální kalorimetrii lze použít pro studii mnoha procesů, jako například studie rozpouštěcích reakcí, studie morfologických změn pevných látek, studium krystalinity a studium hydratačních procesů [60].



**Obrázek 5:** Grafická závislost isotermálního kalorimetrického měření závislosti tepelného toku na čase pro cementy s různým obsahem oxidu zinečnatého jako aditiva [59]

Isotermální kalorimetrie přináší detailnější popis samotného průběhu hydratačních reakcí, než dodává kalorimetrie isoperbolická. Zároveň jsou tyto naměřené hodnoty výrazně zkráceny od skutečných procesů probíhajících v reálném prostředí [61].

Na obrázku 5 jsou zobrazeny kalorimetrické křivky isotermálního kalorimetrického měření. Jedná se o závislost tepelného toku na čase. Jinými slovy se jedná o závislost potřebné energie pro vyrušení vznikajícího teplotního gradientu v závislosti na čase hydratační reakce. Jak je patrné na křivce referenčního vzorku, hlavní vrchol se skládá ze dvou spojených vrcholů. Každý tento vrchol patří hydrataci jedné cementové složky. První patří hydrataci především celitu a brownmilleritu a druhý patří hydrataci alitu a belitu [59].

## 4 Experimentální část

### 4.1 Použité materiály

Pro přípravu měřených cementových směsí byl použit CEM I 42,5 R Mokrý, jenž je tvořen maximálně ze 100 % portlandského slínku a obsah doplňujících složek nepřesahuje 5 %. Pro přípravu cementových směsí byla použita destilovaná voda, přičemž vodní součinitel byl 0,4. Oxid zinečnatý p. a. (Penta, Česká republika) byl použit ve formě prášku. Obsah zinku v cementových směsích činil 1 hm. % [7].

Pro akceleraci hydratace cementových směsí byly vybrány různé poměry tří látek, kterými jsou oxid vápenatý, kyselina mravenčí a mravenčan vápenatý. Oxid vápenatý (Penta, Česká republika) o čistotě p. a. byl dávkován ve formě prášku přímo do cementu, jelikož jeho nízká rozpustnost ve vodě znemožnila jeho nadávkování do vody a tím i jeho lepší homogenizaci v cementové směsi. Naopak kyselina mravenčí 98% (Penta, Česká republika) byla dávkována přímo do vody. Mravenčan vápenatý byl připraven reakcí kyseliny mravenčí s hydroxidem vápenatým p. a. (Penta, Česká republika), následovanou filtrací za sníženého tlaku, promytím isopropanolem (pro odstranění zbytků nezreagované kyseliny mravenčí) a následným vysušením při 100 °C.

### 4.2 Použité přístroje

Při měření byly použity tyto přístroje:

- isoperibolický kalorimetr
- míchačka pro cementová pojiva
- vibrační deska
- univerzální testovací stroj Instron 5985

### 4.3 Měření cementových směsí

#### 4.3.1 Míchání cementových směsí

Cementové směsi byly připraveny ze 700 g cementu CEM I 42,5 R Mokrý, 280 g destilované vody, oxidu zinečnatého a různých akceleratorů v různých poměrech dle tabulky 2.

Označení zkoušených cementových směsí v tabulce 2 je následující: písmeno určuje použitý akcelerator (C značí oxid vápenatý, H označuje kyselinu mravenčí a M značí mravenčan vápenatý) a číslo za tímto písmenem označuje molární poměr dané látky vůči oxidu zinečnatému (tedy 1 značí poměr 1:1). Vzorky s obsahem oxidu zinečnatého mají na konci označení zkratku Zn.

**Tabulka 2:** Hmotnosti oxidu zinečnatého a hydratačních akceleratorů v cementových směsích

Označení vzorku	$c_{\text{ZnO}}$ [% hm]	$n_{\text{ZnO}}: n_{\text{CaO}}$ [mol:mol]	$n_{\text{ZnO}}: n_{\text{HCOOH}}$ [mol:mol]	$n_{\text{ZnO}}: n_{(\text{HCOO})_2\text{Ca}}$ [mol:mol]
cem ref	—	—	—	—
cem ref Zn	1 %	—	—	—
cem C5	—	1:5	—	—
cem C5 Zn	1 %	1:5	—	—
cem M1	—	—	—	1:1
cem M1 Zn	1 %	—	—	1:1

Označení vzorku	$c_{\text{ZnO}}$ [% hm]	$n_{\text{ZnO}}: n_{\text{CaO}}$ [mol:mol]	$n_{\text{ZnO}}: n_{\text{HCOOH}}$ [mol:mol]	$n_{\text{ZnO}}: n_{(\text{HCOO})_2\text{Ca}}$ [mol:mol]
cem M5	—	—	—	1:5
cem M5 Zn	1 %	—	—	1:5
cem H0,5	—	—	1:0,5	—
cem H0,5 Zn	1 %	—	1:0,5	—
cem H1	—	—	1:1	—
cem H1 Zn	1 %	—	1:1	—
cem H2	—	—	1:2	—
cem H2 Zn	1 %	—	1:2	—
cem H5	—	—	1:5	—
cem H5 Zn	1 %	—	1:5	—
cem H5M0,5	—	—	1:5	1:0,5
cem H5M0,5 Zn	1 %	—	1:5	1:0,5
cem H5M1	—	—	1:5	1:1
cem H5M1 Zn	1 %	—	1:5	1:1
cem H5M2	—	—	1:5	1:2
cem H5M2 Zn	1 %	—	1:5	1:2
cem C0,5H5	—	1:0,5	1:5	—
cem C0,5H5 Zn	1 %	1:0,5	1:5	—
cem C1H5	—	1:1	1:5	—
cem C1H5 Zn	1 %	1:1	1:5	—
cem C2H5	—	1:2	1:5	—
cem C2H5 Zn	1 %	1:2	1:5	—
cem C5H5	—	1:5	1:5	—
cem C5H5 Zn	1 %	1:5	1:5	—
cem C1H1M0,5	—	1:1	1:1	1:0,5
cem C1H1M0,5 Zn	1 %	1:1	1:1	1:0,5
cem C1H1M1	—	1:1	1:1	1:1
cem C1H1M1 Zn	1 %	1:1	1:1	1:1
cem C1H1M2	—	1:1	1:1	1:2
cem C1H1M2 Zn	1 %	1:1	1:1	1:2
cem C1H0,5M1	—	1:1	1:0,5	1:1
cem C1H0,5M1 Zn	1 %	1:1	1:0,5	1:1
cem C1H2M1	—	1:1	1:2	1:1
cem C1H2M1 Zn	1 %	1:1	1:2	1:1
cem C0,5H1M1	—	1:0,5	1:1	1:1
cem C0,5H1M1 Zn	1 %	1:0,5	1:1	1:1
cem C2H1M1	—	1:2	1:1	1:1
cem C2H1M1 Zn	1 %	1:2	1:1	1:1
cem C5H1M1	—	1:5	1:1	1:1
cem C5H1M1 Zn	1 %	1:5	1:1	1:1

Samotné míchání cementové směsi probíhalo na míchačce pro cementová pojiva, kdy se do míchací nádoby nadávkovalo odvážené množství cementu, k němu bylo přidáno dané množství akcelérátorů a oxidu zinečnatého. Nejprve byla rychlost míchání nastavena na nižší rychlost, kdy se po přidání vody začal měřit čas. Nejprve byla směs míchána 30 sekund, poté byla rychlost míchání zvýšena na vyšší rychlost míchání. Při této rychlosti se cementová směs také míchala 30 sekund. Poté bylo na jednu minutu míchání pozastaveno a stěrkou byly setřeny zbytky ulpělého cementu ze stěn nádoby zpět do samotné směsi. Nakonec byla směs promíchávána na vyšší rychlostní stupeň po dobu dvou minut.

#### 4.3.1 Isoperibolická kalorimetrie

Pro sledování hydratačních procesů v cementových směsích byla vybrána isoperibolická kalorimetrie. Do polystyrenových kelímků bylo naváženo 300 g namíchané cementové směsi. Poté byl kelímek umístěn do polystyrenové tepelněizolační vrstvy a do směsi skrz horní část izolační vrstvy byla vsunuta teplotní sonda, která byla napojena na počítač zaznamenávající naměřené údaje. Detail termoizolační polystyrenové vrstvy s čidlem je patrný na obrázku 6.



**Obrázek 6:** Detail termoizolační vrstvy s vloženou teplotní sondou kalorimetrické komory

Kalorimetr měl 16 měřících sond, přičemž první sonda měřila vždy referenční kalibrační směs, skládající se z 250 g jemného písku (EN 196-1, PG 1) a 50 g destilované vody. Na zbylých 15 sondách se měřili cementové směsi po dobu zpravidla jednoho týdne.

#### 4.3.2 Pevnosti v tlaku a ohybu

Cementová směs byla nadávkována do dvou forem, každá se třemi přihrádkami na testovací hranoly o rozměrech 20×20×100 mm. Po dobu jedné minuty byla cementová směs v těchto formách zhutňována na vibrační desce. Poté byla forma i s cementovou směsí přikryta fólií, aby nedocházelo k nežádoucímu odpařování vlhkosti z povrchu cementové směsi, a ponechána v laboratoři do zatuhnutí. Po zatuhnutí cementových směsí byly testovací hranoly vyjmuty z forem.

Pevnosti v tlaku a ohybu byly měřeny po 7 dnech a po 28 dnech od namíchání cementové směsi. Všechny pevnosti se měřily na univerzálním testovacím stroji Instronu 5985, jenž je možné vidět na obrázku 7, vždy příslušným adaptérem pro dané měření. Pro každé měření byly

použity 3 testovací hranoly od každé směsi. Nejprve byly hranoly lámány v trojbodém ohybu, poté byla na těchto zlomených hranolech měřena pevnost v tlaku.



**Obrázek 7:** Univerzální testovací stroj Instron 5985 – přístroj pro měření pevností v tlaku a ohybu

## 5 Výsledky a diskuze

### 5.1 Isoperibolická kalorimetrie

V této kapitole jsou ukázány výsledky kalorimetrických měření jednotlivých cementových směsí. Měření běžně probíhalo 1 týden, což odpovídá 168 hodinám. Dvě směsi ovšem dosáhli hlavního hydratačního vrcholu až po této době, a proto u těchto směsí měření probíhalo déle, a to 200 hodin.

Pro stanovení času hydratace bylo zvoleno maximum hlavního hydratačního vrcholu v diferenciální kalorimetrické křivce. V tomto maximu končí fáze tuhnutí a začíná pomalé tvrdnutí cementové směsi. Po dosažení tohoto maxima cementová směs již hydratuje velmi pomalu a dosti zanedbatelně vůči oblasti před tímto maximem, kde dochází k většině hydratačních reakcí.

Čas potřebný pro ukončení akcelerační fáze hydratace referenčního cementu (cem ref a cem ref Zn) byl pro čistý referenční cement stanoven na 10,9 hodiny a pro referenční cement s obsahem oxidu zinečnatého na 150,6 hodiny.

Na rozdíl od literatury [10, 50, 59], kde akcelerační fáze portlandského cementu s příměsí 1 % oxidu zinečnatého byla stanovena na přibližně 110 hodinu, reference portlandského cementu s příměsí oxidu zinečnatého v této práci dosáhla o asi 40 hodin vyššího času. Toto prodloužení hydratace bylo způsobeno použitím jiné šarže cementu.

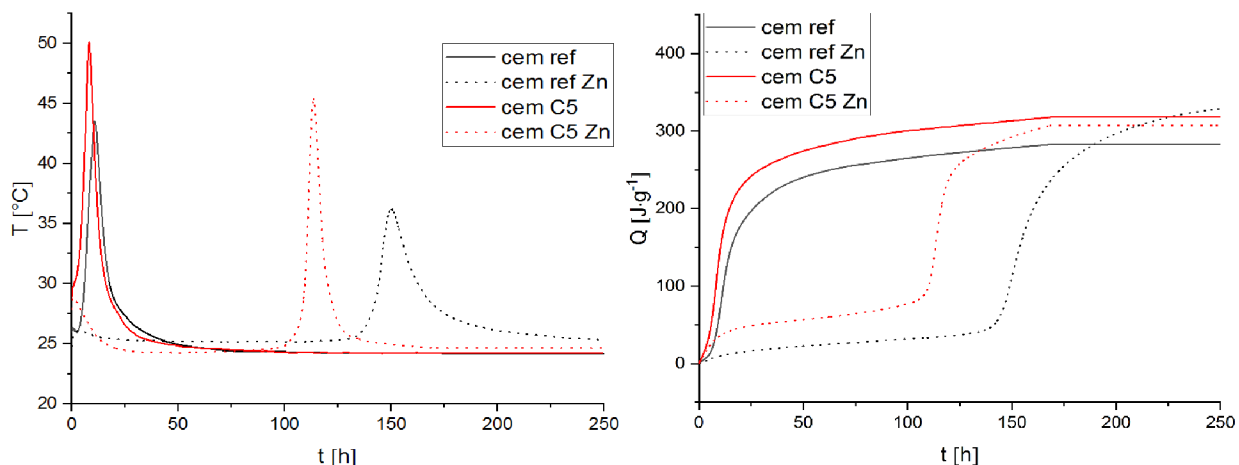
U některých směsí se kromě prvního vrcholu a hlavního hydratačního vrcholu v diferenciálním grafu isoperibolické kalorimetrie objevily i další malé vrcholy. Tyto vrcholy mohly být způsobeny teplotními výkyvy v laboratoři, kdy v danou dobu mohly měřit další přístroje emitující velké množství tepla, případně mohlo docházet k hydrataci některé z vedlejších složek. První vrchol, tedy vrchol způsobený uvolněním rozpouštěcího a smáčecího tepla, byl zpravidla „uříznutý“ z důvodu namíchání směsi mimo kalorimetrickou komoru, kam byl až posléze umístěn.

Celkové teplo vznikající hydratací cementových směsí bylo zjištěno numerickou integrací.

#### 5.1.1 CEM I + CaO

Jelikož oxid vápenatý je hlavní hydratující složkou portlandského cementu, bylo nutné pro urychlení hydratačních reakcí použít velký nadbytek této látky. Jak je vidět na obrázku 8, použití velkého množství oxidu vápenatého nemělo značný vliv na urychlení samotné hydratace cementové směsi s obsahem oxidu zinečnatého, jako spíše na značné zvýšení hydratační teploty této směsi. Čas ukončení akcelerační fáze hydratace cementu s příměsí jen oxidu vápenatého (cem C5) byl stanoven na 8,0 hodin, což je jen nepatrně lepší čas než pro referenční cement, nicméně doba dosažení lineární části v diferenciální isoperibolické křivce bylo srovnatelné. Naopak v případě směsi s obsahem oxidu zinečnatého (cem C5 Zn) bylo zrychlení hydratace značně lepší, kdy cement s obsahem oxidu vápenatého a oxidu zinečnatého dosáhl nejvyšší teploty hlavního hydratačního vrcholu při 113,5 hodinách.





**Obrázek 8:** Diferenciální (vlevo) a integrální (vpravo) isoperibolické kalorimetrické křivky cementových směsí s obsahem oxidu vápenatého v molárních poměrech 5:1 vůči oxidu zinečnatému

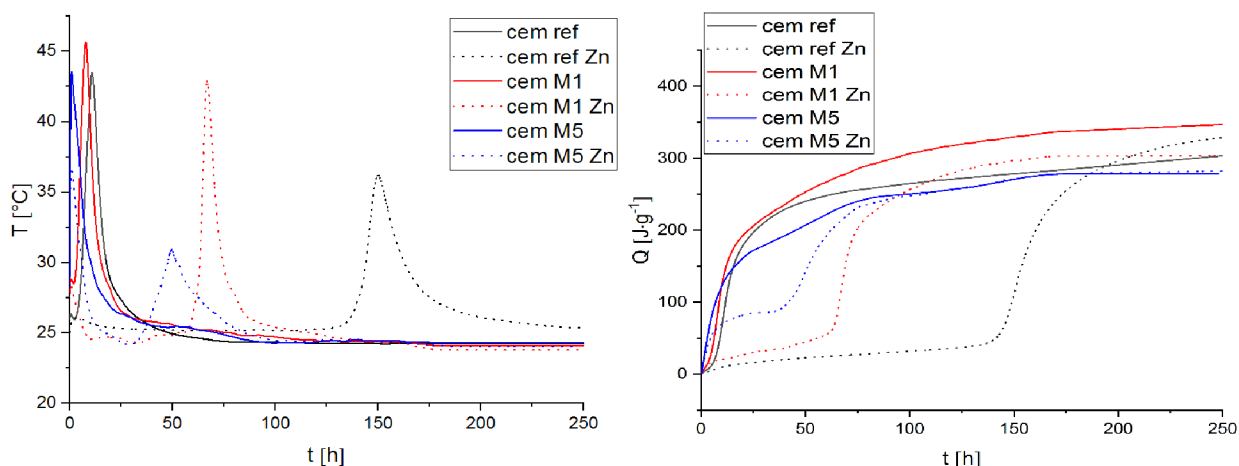
Jak je patrné z obrázku 8 směs cem C5 dosáhla po 1 týdnu hydratace  $317,7 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  celkového tepla, což je asi o  $35,1 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  celkového tepla víc než v případě referenčního cementu. Směs cem C5 Zn dosáhla  $306,7 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  celkového tepla po 168 hodinách hydratace. V porovnání s referenčním cementem s obsahem oxidu zinečnatého je to o  $21,4 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  nižší celkově uvolněné teplo.

### 5.1.2 CEM I + $(\text{HCOO})_2\text{Ca}$

Na obrázku 9 je znázorněna kalorimetrická křivka hydratace cementu s obsahem mravenčanu vápenatého a také integrace těchto křivek. Čas dosažení maximální hodnoty hlavního hydratačního vrcholu u cementové směsi s obsahem mravenčanu vápenatého o obsahu 1:1 vůči případnému oxidu zinečnatému (směs cem M1) byl stanoven na 7,7 hodiny. Čas stejné směsi ovšem tentokrát s přidavkem 1 hm. % oxidu zinečnatého (směs cem M1 Zn) činil 66,8 hodiny.

Cementová směs cem M5 (molární poměr mravenčanu ku oxidu zinku 5:1) dosáhla konce akcelerační fáze hydratace po 1 hodině. Stejná směs ovšem s obsahem oxidu zinečnatého (tedy směs cem M5 Zn) dosáhla doby hydratace 42,1 hodiny. Jak je patrné z obrázku 9, tak hlavní hydratační vrchol dosáhl nižší maximální teploty hlavního hydratačního vrcholu, než tomu bylo u směsi s nižší dávkou mravenčanu vápenatého. Nicméně odpovídající hydratační reakce probíhaly podstatně delší dobu.





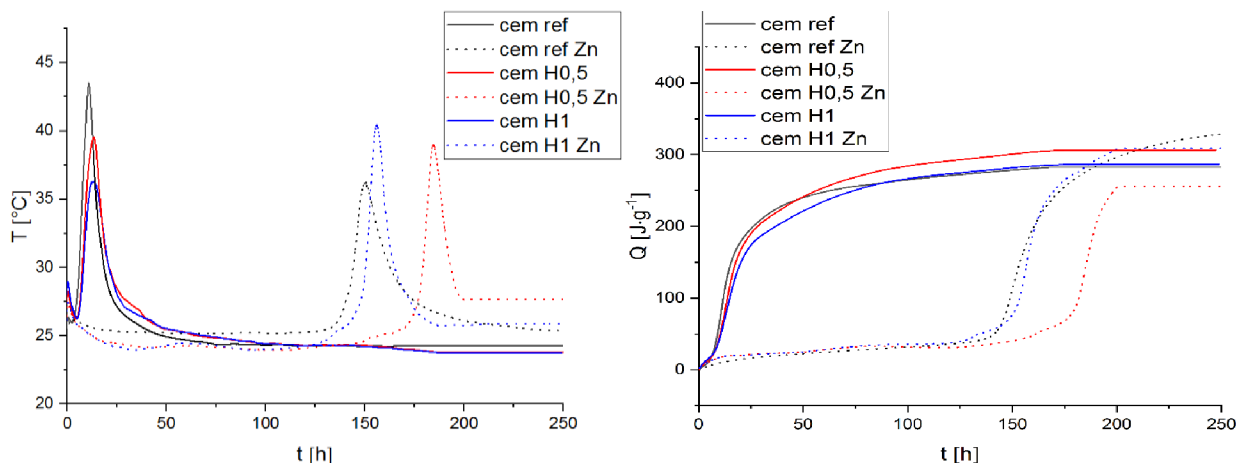
**Obrázek 9:** Diferenciální (vlevo) a integrální (vpravo) isoperibolické kalorimetrické křivky cementových směsí s obsahem mravenčanu vápenatého v molárních poměrech 1:1 a 5:1 vůči oxidu zinečnatému

Z obrázku 9 lze vyčíst, že cementová směs cem M1 dosáhla o  $53,6 J \cdot g^{-1}$  vyššího uvolněného tepla než referenční cementová směs po 1 týdnu hydratace (celkové teplo směsí cem M1 bylo odečteno na hodnotu  $336,5 J \cdot g^{-1}$ ). Stejná směs, ale s obsahem oxidu zinečnatého dosáhla po 168 hodinách  $302,8 J \cdot g^{-1}$  celkového tepla. Cementové směsi cem M5 a cem M5 Zn dosáhly po 7 dnech zcela stejné hodnoty tepla, tedy  $280,0 J \cdot g^{-1}$ . U cem M5 je to způsobeno splynutím rozpouštěcího, smáčecího a hydratačního tepla do jednoho úzkého vrcholu a u cem M5 Zn je tato shodnost způsobena pomalejším uvolňováním hydratačního tepla a nízkou maximální teplotou hlavního hydratačního vrcholu.

### 5.1.3 CEM I + HCOOH

Na obrázku 10 jsou znázorněny kalorimetrické křivky pro cementové směsi s obsahem kyseliny mravenčí v molárním poměru 0,5:1 a 1:1 vůči oxidu zinku. Obě cementové směsi s přidavkem kyseliny mravenčí, bez obsahu oxidu zinečnatého dosáhly maxima u hlavního hydratačního vrcholu ve velmi podobný čas jako referenční směs. Směs s poměrem kyseliny mravenčí ku oxidu zinku 0,5:1 (cem H0,5) dosáhla maxima v čase 13,0 hodin a směs s poměrem 1:1 (cem H1) dosáhla maxima v čase 12,6 hodiny.

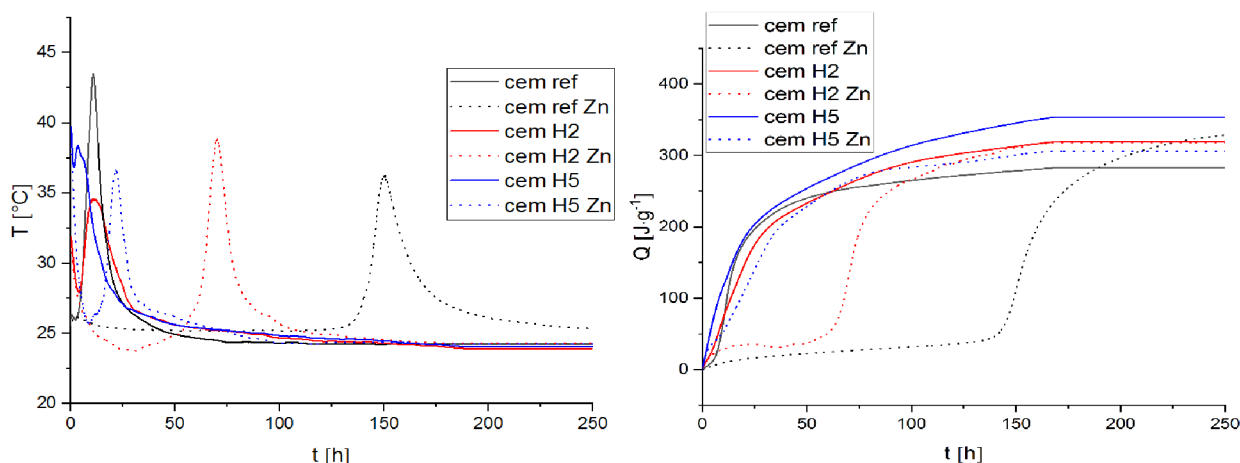
Stejně směsi jen s přidáním oxidu zinečnatého měly vyšší čas dosažení maxima hlavního hydratačního vrcholu než referenční cementová směs s obsahem oxidu zinečnatého. Směs cem H0,5 Zn dosáhla tohoto vrcholu v čase 184,6 hodin a směs cem H1 Zn dosáhla tohoto vrcholu v čase 156,0 hodin. Právě směs cem H0,5 Zn dosáhla vrcholu hlavní hydratační křivky až po více jak týdnu hydratačních procesů. Přestože tato cementová směs i po 200 hodinách nedosáhla lineární části kalorimetrické křivky, bylo měření ukončeno po 200 hodinách s tím, že daný poměr kyseliny mravenčí k oxidu zinku je zcela nevyhovující pro další měření, vzhledem k prodloužení hydratace o necelých 35 hodin vůči referenčnímu cementu s obsahem oxidu zinečnatého.



**Obrázek 10:** Diferenciální (vlevo) a integrální (vpravo) isoperibolické kalorimetrické křivky cementových směsí s obsahem kyseliny mravenčí v molárním poměru 0,5:1 a 1:1 vůči oxidu zinečnatému

Dle obrázku 10 je uvolněné celkové teplo směsi cem H0,5 o  $23,7 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  (celkové teplo dosáhlo hodnoty  $306,4 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ) vyšší než celkové teplo referenční směsi. Naopak u směsi cem H1 byl rozdíl celkového tepla vůči referenci menší než  $1 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ . Tato stejná hodnota je způsobena především vyšším rozpouštěcím a smáčecím teplem, zato ale nižším uvolněným hydratačním teplem. Směs cem H0,5 Zn dosáhla celkově nižšího tepla, a to o  $70,5 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  než referenční směs s oxidem zinku, ovšem tato hodnota je zkreslena, jelikož měření směsi cem H0,5 Zn bylo ukončeno ještě před dosažením paty hlavního hydratačního vrcholu. Naopak referenční směs s 1 hm. % oxidu zinku (tedy cem H1 Zn) již po 200 hodinách přechází do lineární oblasti a lze tedy říct, že tato hodnota je směrodatná. Celkově uvolněné teplo směsi cem H1 Zn bylo stanoveno na  $308,5 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ , což je o  $19,6 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  nižší než právě u cem ref Zn.

Na obrázku 11 jsou znázorněny kalorimetrické křivky cementových směsí o molárních poměrech kyseliny mravenčí vůči oxidu zinečnatému 2:1 a 5:1 a také numerické integrace těchto křivek. Čas ukončení akcelerační fáze hydratace byl u směsi s poměrem kyseliny a oxidu zinku 2:1 (směs cem H2) stanoven na 9,9 hodiny, respektive 70,3 hodiny v případě stejné směsi s přidavkem 1 hm. % oxidu zinečnatého (směs cem H2 Zn). Směs s poměrem látek 5:1 (cem H5) měla dobu ukončení akcelerační fáze hydratace při 3,8 hodinách, respektive při 20,6 hodinách pro směs s obsahem oxidu zinečnatého (cem H5 Zn). Na rozdíl od nižších poměrů kyseliny mravenčí v cementových směsích, při použití vyšších dávek kyseliny mravenčí nedocházelo k retardaci hydratačních procesů, ale k jejich akceleraci.



**Obrázek 11:** Diferenciální (vlevo) a integrální (vpravo) isoperibolické kalorimetrické křivky cementových směsí s obsahem kyseliny mravenčí v molárním poměru 2:1 a 5:1 vůči oxidu zinečnatému

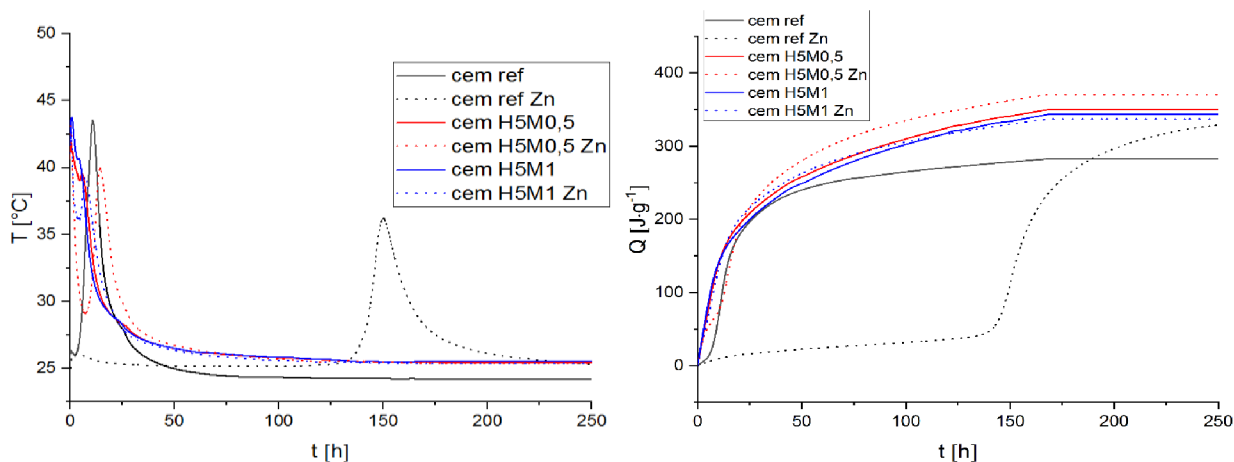
Jak je patrné na obrázku 11, obě směsi, cem H2 a cem H2 Zn, dosáhly po 7 dnech hydratace stejného celkového tepla, tedy  $318,1 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ . Ovšem u směsi cem H5 (celkově dosažené teplo mělo hodnotu  $353,9 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ) a cem H5 Zn (zde celkové teplo dosáhlo hodnoty  $305,7 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ) je již situace jiná, zde došlo ke snížení celkového tepla směsi cem H5 Zn o  $47,8 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  vůči stejné směsi bez obsahu ZnO.

#### 5.1.4 CEM I + HCOOH + (HCOO)<sub>2</sub>Ca

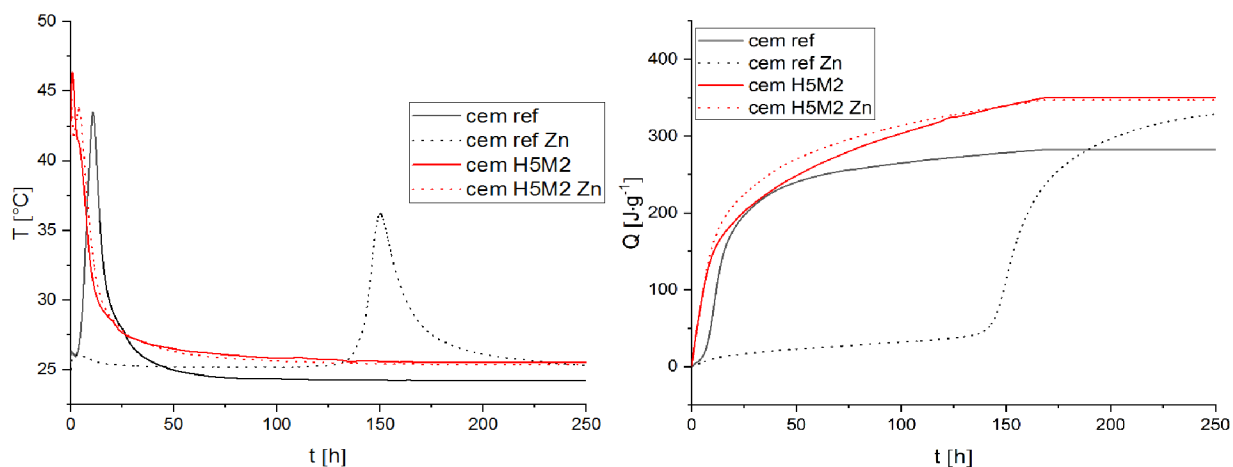
Na obrázcích 12 a 13 jsou vykresleny kalorimetrické grafy cementových směsí s příměsí kyseliny mravenčí (molární poměr kyseliny mravenčí vůči oxidu zinečnatému je ve všech případech 5:1) a mravenčanu vápenatého, jehož molární poměr vůči oxidu zinečnatému se pohyboval od 0,5:1 až po 2:1 a numerické integrace těchto grafických závislostí.

Směs cem H5M0,5 dosáhla ukončení akcelerační fáze hydratace po 6,0 hodinách. Stejná směs ovšem tentokrát s příměsí 1 hm. % oxidu zinečnatého (cem H5M0,5 Zn) dosáhla ukončení této hydratační fáze po 14,3 hodinách hydratačních procesů. Směs obsahující molární poměr mravenčanu vápenatého k oxidu zinečnatému 1:1 (označení směsi je v tomto případě cem H5M1) dosáhla maximální teploty hlavního hydratačního vrcholu po 4,7 hodinách, respektive po 7,4 hodinách hydratace pro stejnou směs s přidavkem oxidu zinečnatého (směs cem H5M1 Zn). Směs cem H5M2 dosáhla maxima hlavního hydratačního vrcholu po 3,8 hodinách, respektive po 4,0 hodinách v případě směsi cem H5M2 Zn.

V případě všech šesti směsí je patrné, že první vrchol způsobený rozpouštěcím a smáčecím teplem byl značně vyšší než hlavní hydratační vrchol. V případě směsí s obsahem oxidu zinečnatého bylo pozorováno rapidní ztuhnutí cementové směsi (nejednalo se ani o bleskové ani o falešné ztuhnutí), s přibývajícím koncentrací mravenčanu vápenatého bylo toto ztuhnutí stále výraznější. U směsí bez obsahu zinku toto rapidní ztuhnutí pozorováno nebylo.



**Obrázek 12:** Diferenciální (vlevo) a integrální (vpravo) isoperibolické kalorimetrické křivky cementových směsí s obsahem kyseliny mravenčí v molárním poměru 5:1 a mravenčanu vápenatého v molárních poměrech 0,5:1 a 1:1 vůči oxidu zinečnatému



**Obrázek 13:** Diferenciální (vlevo) a integrální (vpravo) isoperibolické kalorimetrické křivky cementových směsí s obsahem kyseliny mravenčí v molárním poměru 5:1 a mravenčanu vápenatého v molárním poměru 2:1 vůči oxidu zinečnatému

Dle obrázků 12 a 13 všechny směsi s obsahem kyseliny mravenčí a mravenčanu vápenatého dosáhly velmi podobných celkově uvolněných tepel, kdy rozdíl mezi nimi nebyl větší než  $35 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ . Směs cement H5M0,5 po 168 hodinách dosáhla o  $65,5 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  vyššího celkového tepla než referenční cement. Podobně tak i směsi cement H5M1 (zde bylo celkové teplo vyšší o  $58,5 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ) a cement H5M2 (zde bylo celkové teplo vyšší o  $65,9 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ) dosáhly vyššího celkového tepla po týdnu hydratace. Celkově uvolněné teplo směsi cement H5M0,5 Zn bylo o  $20,8 \text{ J}$  vyšší než u cement H5M0,5 a o  $40,5 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  vyšší vůči referenčnímu cementu s obsahem oxidu zinečnatého. U směsi cement H5M1 Zn bylo celkové teplo po 7 dnech stanoveno na  $335,4 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  což je jen o  $6,0 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  méně než u stejné směsi bez zinku a o  $7,3 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  vyšší než celkové teplo referenční směsi. Po 168 hodinách bylo celkové teplo cement H5M2 Zn zcela stejné jako celkové teplo stejné směsi bez obsahu oxidu zinečnatého a bylo o  $20,2 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  vyšší než celkové teplo reference.

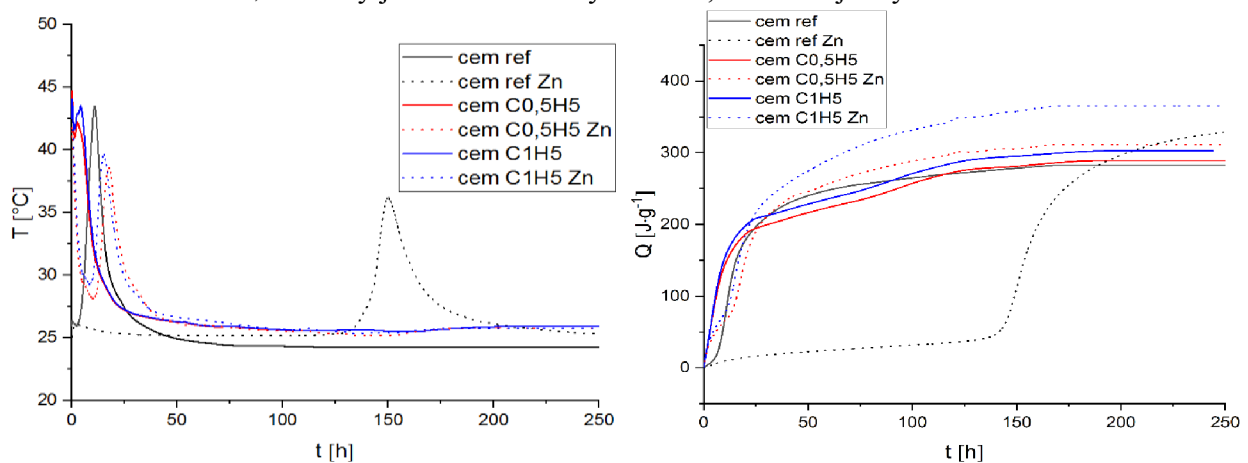
### 5.1.5 CEM I + HCOOH + CaO

Na obrázcích 14 a 15 jsou opět kalorimetrické křivky tentokrát cementových směsí s konstantním obsahem kyseliny mravenčí a se stoupajícím obsahem oxidu vápenatého

od molárního poměru 0,5:1 (porovnáváno vůči oxidu zinečnatému) až po 5:1. Na obrázcích 14 a 15 jsou také numerické integrace těchto kalorimetrických křivek.

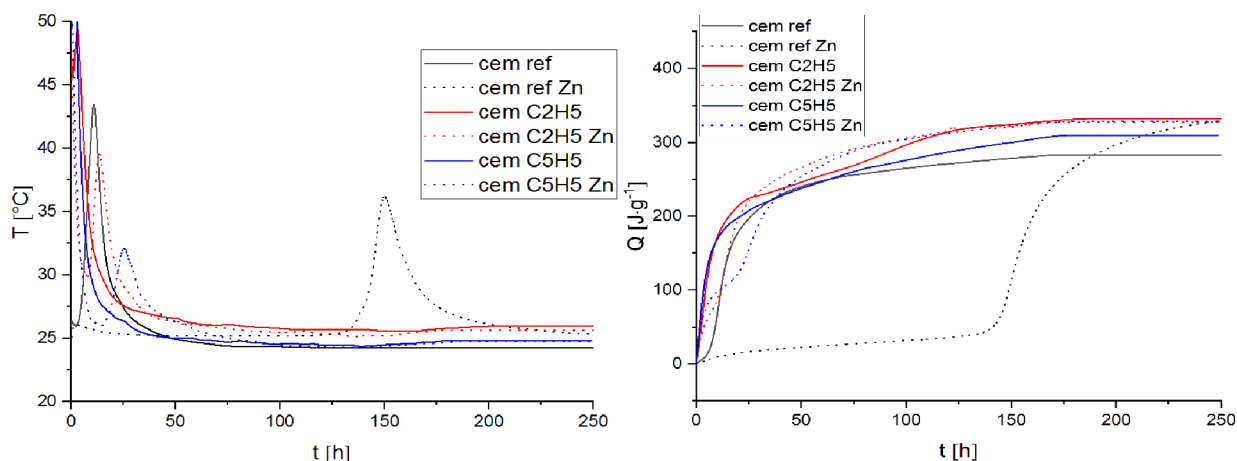
První cementová směs (cem C0,5H5) s nejnižším obsahem oxidu vápenatého dosáhla konce akcelerační fáze hydratace po 2,7 hodinách, respektive po 17,8 hodinách v případě přítomnosti oxidu zinečnatého (cem C0,5H5 Zn). Směs cem C1H5 dosáhl maximální teploty hlavního hydratačního vrcholu po 4,4 hodinách. V případě stejné směsi ovšem tentokrát s přidavkem oxidu zinečnatého (pod označením cem C1H5 Zn) byla tato doba stanovena na 15,5 hodiny. Následující cementová směs cem C2H5 dosáhla maximální hydratační teploty v čase 3,0 hodin, respektive 13,4 hodin v přítomnosti oxidu zinečnatého (označení této směsi je cem C2H5 Zn). Poslední směs s nejvyšším obsahem oxidu vápenatého dosáhla maxima hlavního hydratačního vrcholu po 1,2 hodině, případně po 25,3 hodině v přítomnosti 1 hm. % oxidu zinečnatého (cem C5H5 a cem C5H5 Zn).

Se zvyšujícím se obsahem oxidu vápenatého v cementových směsích obsahujících oxid zinečnatý je patrné snižování maximální teploty hlavního hydratačního vrcholu. U směsi cem C5H5 a cem C5H5 Zn bylo při přípravě pozorováno rapidní ztuhnutí a vývoj velkého množství rozpouštěcího a smáčecího tepla, kdy v případě směsi bez zinku došlo ke splnutí prvního vrcholu a hlavního hydratačního vrcholu. Právě rychlé ztuhnutí směsi cem C5H5 Zn by mohlo být zodpovědné za dosažení nižší maximální teploty hlavního hydratačního vrcholu, kdy uvolněním velkého množství tepla mohlo zpomalovat nástup hydratačních reakcí. Případně mohlo dojít ke vzniku hlavního hydratačního vrcholu již při času 0 hodin (došlo k splnutí vrcholu způsobeného rozpouštěcím a smáčecím teplem s hlavním hydratačním vrcholem) a vrchol v čase 25,3 hodiny již není hlavní hydratační, ale vedlejší hydratační vrchol.



**Obrázek 14:** Diferenciální (vlevo) a integrální (vpravo) isoperibolické kalorimetrické křivky cementových směsi s obsahem kyseliny mravenčí v molárním poměru 5:1 a oxidu vápenatého v molárních poměrech 0,5:1 a 1:1 vůči oxidu zinečnatému





**Obrázek 15:** Diferenciální (vlevo) a integrální (vpravo) isoperibolické kalorimetrické křivky cementových směsí s obsahem kyseliny mravenčí v molárním poměru 5:1 a oxidu vápenatého v molárních poměrech 2:1 a 5:1 vůči oxidu zinečnatému

Dle obrázku 14 a obrázku 15 bylo celkové teplo směsi cem C0,5H5 stanoveno jen o  $3,4 J \cdot g^{-1}$  vyšší než u referenční směsi, lze tedy říct, že směs dosáhla po 168 hodinách stejného celkového tepla jako reference. Naopak již směs cem C1H5 dosáhla vyššího celkového tepla a to o  $15,5 J \cdot g^{-1}$ , což není o mnoho, pokud vezmeme v úvahu i značně vyšší uvolněné rozpouštěcí a smáčecí teplo právě této směsi. Směs cem C2H5 dosáhla po 7 dnech celkového tepla o  $46,9 J \cdot g^{-1}$  vyššího než právě referenční cementová směs. A celkové teplo směsi cem C5H5 bylo stanoveno na  $332,6 J \cdot g^{-1}$ , což je o  $27,1 J \cdot g^{-1}$  vyšší než u reference. Celkové teplo směsi cem C0,5H5 Zn bylo určeno na  $311,2 J$  což je  $16,9 J \cdot g^{-1}$  méně, než dosáhl cem ref Zn. Naopak směs cem C1H5 Zn dosáhla o  $37,9 J \cdot g^{-1}$  vyššího celkového tepla oproti cem ref Zn. Směsi cem C2H5 Zn a cem C5H5 Zn dosáhly téměř stejných celkově uvolněných tepel (rozdíl mezi těmito směsmi byl jen  $0,8 J \cdot g^{-1}$ ), které byly téměř totožné s celkovým teplem cem ref Zn (směs cem C2H5 Zn dosáhla  $327,1 J \cdot g^{-1}$  a cem C5H5 Zn dosáhla  $327,9 J \cdot g^{-1}$ ). Jak je patrné se zvyšujícím se množstvím oxidu vápenatého se výrazně nezvedá celkové teplo. Je to způsobeno tím, že se hlavní hydratační vrcholy s přibývajícím obsahem CaO snižují.

### 5.1.6 CEM I + HCOOH + (HCOO)<sub>2</sub>Ca + CaO

V této kapitole jsou zaznamenány výsledky cementové směsi s obsahem kyseliny mravenčí, mravenčanu vápenatého a oxidu vápenatého. Pro měření každé sledované sady byly dvě látky dávkovány ve stejných molárních poměrech vůči oxidu zinečnatému a měnil se pouze obsah látky třetí. Směsi cem C1H1M1 a cem C1H1M1 Zn by byly duplicitně měřeny pro další řady cementových směsí, a proto byly změřeny jen jednou.

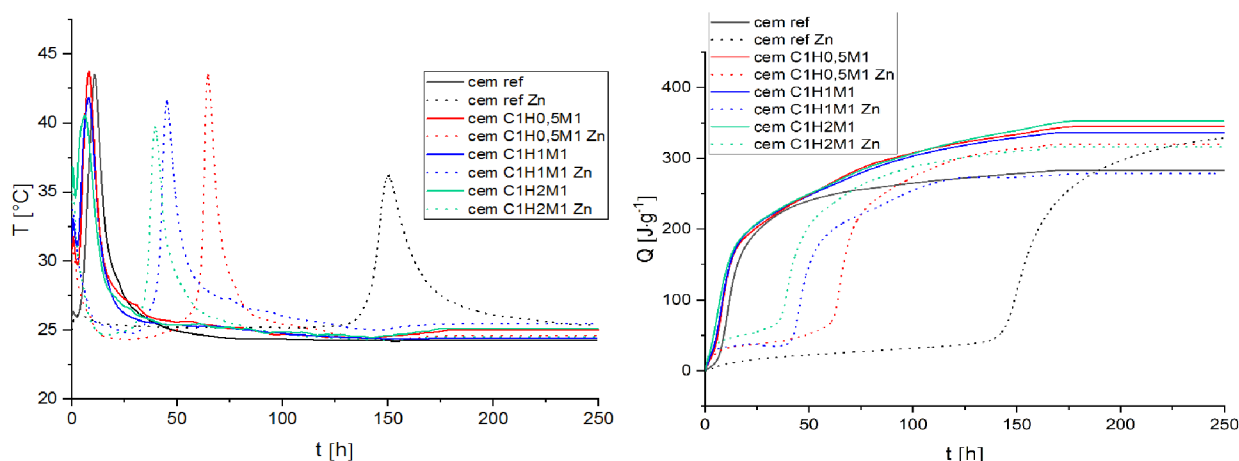
#### 5.1.6.1 Sada kyseliny mravenčí

Na obrázku 16 jsou vykresleny kalorimetrické závislosti cementových směsí s obsahem mravenčanu vápenatého 1:1 (vůči oxidu zinečnatému), oxidu vápenatého 1:1 (ku oxidu zinečnatému) a kyseliny mravenčí jejíž molární poměr vůči oxidu zinku se pohyboval od 0,5:1 do 2:1.

Jak je patrné na obrázku 16, všechny tři směsi bez obsahu oxidu zinečnatého měly vcelku porovnatelné doby dosažení maxima hlavního hydratačního vrcholu, přesněji směs

cem C1H0,5M1 vrcholu dosáhla po 8,0 hodinách, směs cem C1H1M1 po 8,1 hodině a poslední směs s nejvyšším obsahem kyseliny (tedy směs cem C1H2M1) po 6,3 hodině.

Naopak rozdíly mezi těmito směsmi jen s přidáním 1 hm. % ZnO byly mnohem zřetelnější. Směs s nejnižším obsahem kyseliny mravenčí (cem C1H0,5M1 Zn) dokončila akcelerační fázi hydratace po 64,9 hodinách, směs cem C1H1M1 Zn dosáhla doby 45,2 hodiny a poslední směs cem C1H2M1 Zn dosáhla doby 39,5 hodiny.



**Obrázek 16:** Diferenciální (vlevo) a integrální (vpravo) isoperibolické kalorimetrické křivky cementových směsí s obsahem mravenčanu vápenatého v molárním poměru 1:1, oxidu vápenatého v molárním poměru 1:1 a kyseliny mravenčí v molárních poměrech 0,5:1, 1:1 a 2:1 vůči oxidu zinečnatému

Dle obrázku 16 směs cem C1H0,5M1 dosáhla celkového tepla o  $61,9 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  vyššího než cem ref a směs cem C1H0,5M1 Zn dosáhla celkového tepla  $320,5 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ , což je o  $7,6 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  méně než cem ref Zn. Směsi C1H1M1 a C1H2M1 dosáhly velmi podobných celkových tepel po 168 hodinách hydratace, konkrétně pro cem C1H1M1 to bylo  $344,6 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  a pro směs cem C1H2M1 to bylo  $335,4 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ . Směs cem C1H1M1 Zn po týdnu hydratace dosáhla celkově uvolněného tepla o  $66,6 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  nižšího než stejná směs bez obsahu oxidu zinečnatého a o  $50,1 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  nižšího tepla než reference se ZnO. Směs cem C1H2M1 Zn dosáhla celkového tepla téměř stejného jako směs C1H0,5M1 Zn (rozdíl činí  $4,6 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ) a nabývá tedy hodnoty  $315,9 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ .

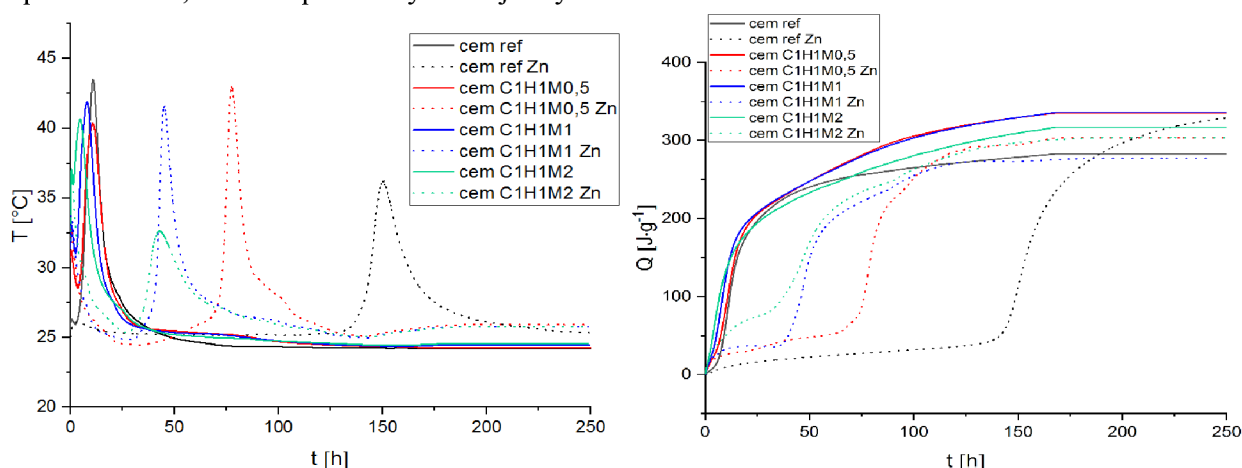
### 5.1.6.2 Sada mravenčanu vápenatého

Na obrázku 17 jsou znázorněny kalorimetrické křivky a jejich numerické integrace pro cementovou směs s obsahem kyseliny mravenčí o molárním poměru vůči oxidu zinečnatému 1:1, oxidu vápenatému v molárním poměru proti oxidu zinku také 1:1 a mravenčanu vápenatému o molárních poměrech 0,5:1 až 2:1 vůči oxidu zinečnatému.

Podobně jako v sadě, kde se postupně měnil obsah kyseliny mravenčí, i v této sadě, kde se postupně mění obsah mravenčanu vápenatého, byly časy dosažení maximální teploty hlavního hydratačního vrcholu směsí bez oxidu zinečnatého podobné. Směs s poměrem mravenčanu vápenatého vůči oxidu zinečnatému 0,5:1 (označení směsi cem C1H1M0,5) dosáhl tohoto vrcholu po 10,9 hodinách, směs cem C1H1M1 dosáhla tohoto vrcholu po 8,1 hodinách a směs s nejvyšším obsahem mravenčanu vápenatého (tedy směs cem C1H1M2) dosáhla konce akcelerační fáze hydratace po 4,7 hodinách.

Cementová směs s nejnižším obsahem kyseliny mravenčí a s 1 hmotnostní procentem oxidu zinečnatého (směs cem C1H1M0,5 Zn) dosáhla maxima hlavního hydratačního vrcholu po 77,5 hodinách. U zbylých dvou směsí byl čas potřebný pro dosažení tohoto vrcholu velmi podobný, jen směs cem C1H1M2 Zn dosáhla mnohem nižší maximální teploty než směs cem C1H1M1 Zn. Doba hydratace směsi s poměrem 1:1 (směsi cem C1H1M1 Zn) činila 45,2 hodin a směs cem C1H1M2 Zn dosáhla času 42,5 hodin.

Dle obrázku 17 je patrné, že všechny hlavní hydratační vrcholy směsí s obsahem oxidu zinečnatého (cem C1H1M0,5 Zn, cem C1H1M1 Zn a cem C1H1M2 Zn) od poloviny tohoto vrcholu klesají velmi pozvolna až do lineární oblasti v čase okolo 150 hodin. Tento pozvolný pokles značí, že stále probíhaly vedlejší hydratační reakce.



**Obrázek 17:** Diferenciální (vlevo) a integrální (vpravo) isoperibolické kalorimetrické křivky cementových směsí s obsahem kyseliny mravenčí v molárním poměru 1:1, oxidu vápenatého v molárním poměru 1:1 a mravenčanu vápenatého v molárních poměrech 0,5:1, 1:1 a 2:1 vůči oxidu zinečnatému

Na obrázku 17 je patrné, že celkové teplo po 7 dnech u směsi cem C1H1M0,5 a cem C1H1M1 je totožné. Směs cem C1H1M0,5 po 7 dnech hydratace dosáhla celkového tepla o  $52,5 J \cdot g^{-1}$  vyššího než referenční směs, u směsi cem C1H1M1 bylo toto teplo o  $61,9 J \cdot g^{-1}$  vyšší. Celkové teplo u směsi cem C1H1M2 bylo o jen  $34,8 J \cdot g^{-1}$  vyšší než celkové teplo referenční cementové směsi. Směsi cem C1H1M0,5 Zn a cem C1H1M2 Zn dosáhly po 1 týdnu zcela shodného celkového tepla  $303,5 J \cdot g^{-1}$ . Směs cem C1H1M1 Zn dosáhla celkově nižšího tepla vůči zbylým dvěma směsím s obsahem oxidu zinečnatého a to  $278,0 J \cdot g^{-1}$ .

### 5.1.6.3 Sada oxidu vápenatého

Na obrázcích 18 a 19 jsou vykresleny kalorimetrické závislosti a jejich numerické integrace cementových směsí s obsahem kyseliny mravenčí (molární poměr ku oxidu zinku 1:1), mravenčanu vápenatého (molární poměr opět 1:1 vůči ZnO) a oxid vápenatý jehož množství bylo postupně zvyšováno od 0,5:1 (vůči oxidu zinku) až do maximální hodnoty 5:1.

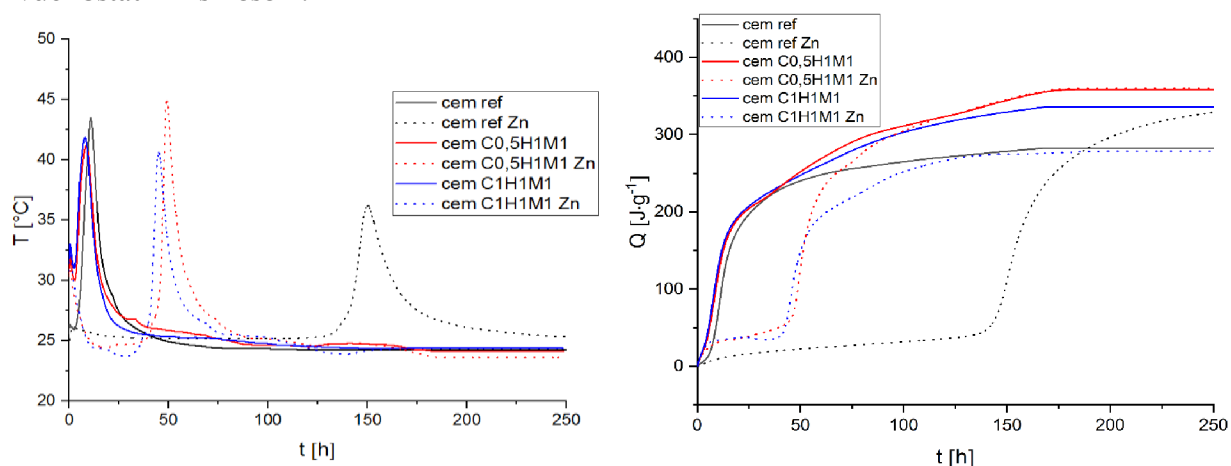
Časy dosažení maxima hlavního hydratačního vrcholu této sady byly vcelku podobné. Ukončení akcelerační fáze hydratace směsi s nejnižším obsahem oxidu vápenatého bez obsahu zinku (tedy směs cem C0,5H1M1) činila 8,5 hodiny, směs s poměrem oxidu vápna k oxidu zinku 1:1 (cem C1H1M1) dosáhla času 8,1 hodiny, směs cem C2H1M1 dokončila tuto



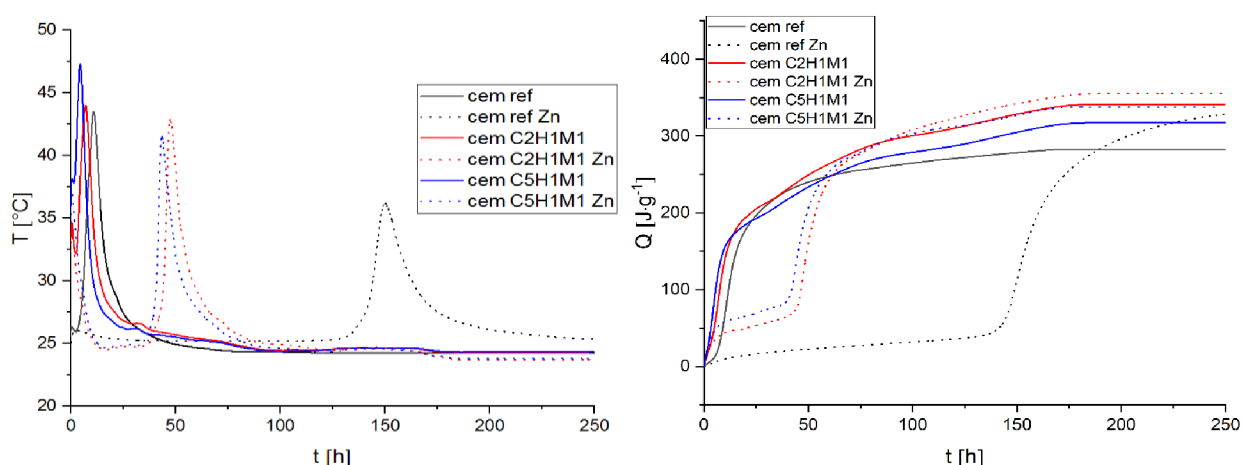
hydratační fázi po 7,0 hodinách a směs s nejvyšším obsahem oxidu vápenatého (směs cem C5H1M1) hydratovala 4,5 hodiny.

Stejně tak jak směsi bez obsahu zinku, tak i směsi s obsahem zinku dosáhly maxima hlavního hydratačního vrcholu po velmi podobných dobách hydratačních procesů. Kdy dosažení maximální teploty hlavního hydratačního vrcholu pro směs s obsahem oxidu vápenatého v molárním poměru 0,5:1 k oxidu zinku (směs cem C0,5H1M1 Zn) bylo po 49,1 hodině, směs s obsahem oxidu vápenatého v poměru 1:1 (směsi C1H1M1 Zn) bylo po 45,2 hodiny, směs cem C2H1M1 Zn dosáhla tohoto maxima po 47,4 hodině a poslední směs cem C5H1M1 Zn dosáhla doby 43,4 hodiny.

Je patrné, že s přibývajícím obsahem oxidu vápenatého se snižuje doba hydratace. Drobnou odchylkou je právě směs cem C2H1M1 Zn, u které došlo k drobnému zvýšení doby hydratace vůči ostatním směsím.



**Obrázek 18:** Diferenciální (vlevo) a integrální (vpravo) isoperibolické kalorimetrické křivky cementových směsí s obsahem kyseliny mravenčí v molárním poměru 1:1 a mravenčanu vápenatého v molárním poměru 1:1 a oxidu vápenatého v molárních poměrech 0,5:1 a 1:1 vůči oxidu zinečnatému



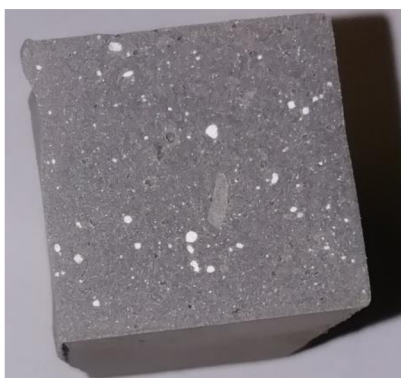
**Obrázek 19:** Diferenciální (vlevo) a integrální (vpravo) isoperibolické kalorimetrické křivky cementových směsí s obsahem kyseliny mravenčí v molárním poměru 1:1 a mravenčanu vápenatého v molárních poměrech 2:1 a 5:1 vůči oxidu zinečnatému

Jak je vidět na obrázcích 18 a 19, všechny zkoumané směsi dosáhly vyššího celkového tepla po 7 dnech hydratace než referenční vzorky pro dané směsi až na směs cem C1H1M1 Zn. Směs cem C0,5H1M1 dosáhla  $358,5 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  celkového tepla, respektive  $360,3 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  celkového tepla v případě přítomnosti ZnO (směs cem C0,5H1M1 Zn). Směs cem C1H1M1 dosáhla o  $61,9 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  vyššího celkového tepla než cem ref. Naopak cem C1H1M1 Zn dosáhla celkově nižšího tepla než cem ref Zn o  $50,1 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ . U směsi cem C2H1M1 bylo celkové teplo stanoveno na  $341,9 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ , což je o  $59,2 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  víc než u cem ref. Stejná směs s obsahem ZnO (směs cem C2H1M1 Zn) dosáhla vyššího celkového tepla o  $26,7 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  než u cem ref Zn. Poslední cementová směs bez obsahu oxidu zinku (cem C5H1M1) dosáhla celkového tepla  $316,9 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ . Směs cem C5H1M1 Zn dokončila hydrataci s celkově uvolněným teplem na hodnotě  $337,2 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ , což je o  $9,1 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  víc než u referenční směsi s obsahem ZnO.

## 5.2 Mechanické vlastnosti

### 5.2.1 Vzhled

Většina měřených a zkoumaných směsí po ztuhnutí vypadala stejně, čistě šedý materiál bez viditelných barevných či strukturních odchylek. Rozdíl ovšem tvořili směsi s obsahem oxidu vápenatého vyšším než v poměru 0,5:1 vůči oxidu zinečnatému. Tyto směsi ve své struktuře obsahovali drobná bílá zrna, právě zmíněného nedostatečně rozpuštěného oxidu vápenatého. Zmiňovaná zrna lze vidět na obrázku 20.



**Obrázek 20:** Vzhled cementové směsi s obsahem oxidu vápenatého

### 5.2.2 Pevnosti v tlaku a v ohybu

V následující tabulce 3 jsou naznačeny pevnosti v ohybu a v tlaku pro jednotlivé vzorky cementových směsí.

**Tabulka 3:** Tabulka pevností v ohybu a pevností v tlaku pro jednotlivé cementové směsi

Označení směsi	Pevnost v ohybu [MPa]		Pevnost v tlaku [MPa]	
	po 7 dnech	po 28 dnech	po 7 dnech	po 28 dnech
cem ref	$5,0 \pm 0,4$	$6,3 \pm 0,9$	$53,7 \pm 3,8$	$51,8 \pm 9,9$
cem ref Zn	$7,8 \pm 0,1$	$5,5 \pm 0,5$	$46,4 \pm 3,7$	$50,7 \pm 3,2$
cem C5	$4,9 \pm 0,8$	$8,4 \pm 1,1$	$53,9 \pm 2,8$	$65,0 \pm 5,5$
cem C5 Zn	$4,7 \pm 1,5$	$6,4 \pm 1,7$	$63,0 \pm 3,7$	$57,1 \pm 9,1$
cem M1	$4,2 \pm 1,1$	$3,8 \pm 0,5$	$70,8 \pm 4,1$	$85,3 \pm 9,7$
cem M1 Zn	$3,9 \pm 1,4$	$3,8 \pm 0,5$	$86,9 \pm 5,0$	$85,4 \pm 8,0$

Označení směsi	Pevnost v ohybu [MPa]		Pevnost v tlaku [MPa]	
	po 7 dnech	po 28 dnech	po 7 dnech	po 28 dnech
cem M5	7,4 ± 0,8	5,4 ± 1,2	61,3 ± 1,0	79,7 ± 7,6
cem M5 Zn	4,9 ± 0,4	6,7 ± 1,7	36,9 ± 2,4	69,2 ± 8,6
cem H0,5	5,0 ± 0,7	7,4 ± 1,5	60,8 ± 3,0	54,9 ± 4,5
cem H0,5 Zn	0,9 ± 0,1	5,1 ± 0,5	22,1 ± 2,3	28,2 ± 2,1
cem H1	7,0 ± 0,7	5,4 ± 0,7	61,4 ± 2,6	70,5 ± 10,2
cem H1 Zn	2,7 ± 0,3	5,7 ± 1,2	10,6 ± 0,8	35,5 ± 5,1
cem H2	5,2 ± 0,5	5,0 ± 0,5	59,0 ± 3,1	74,8 ± 6,7
cem H2 Zn	6,0 ± 1,1	4,6 ± 1,0	76,6 ± 3,5	50,4 ± 9,3
cem H5	5,1 ± 0,6	5,1 ± 0,8	67,5 ± 1,2	76,9 ± 8,0
cem H5 Zn	9,2 ± 0,8	7,9 ± 0,4	84,4 ± 2,6	63,3 ± 14,0
cem H5M0,5	5,9 ± 0,4	7,6 ± 0,4	65,6 ± 2,6	64,7 ± 4,2
cem H5M0,5 Zn	5,6 ± 0,4	6,0 ± 0,7	63,3 ± 1,4	47,6 ± 10,1
cem H5M1	5,9 ± 0,8	8,0 ± 2,1	57,0 ± 5,0	66,0 ± 9,0
cem H5M1 Zn	9,2 ± 0,8	8,1 ± 1,2	41,9 ± 6,0	56,4 ± 6,1
cem H5M2	5,9 ± 1,5	5,8 ± 0,6	60,0 ± 2,0	66,7 ± 7,2
cem H5M2 Zn	7,0 ± 1,6	10,4 ± 1,6	57,0 ± 3,3	64,5 ± 4,7
cem C0,5 H5	5,5 ± 0,7	7,2 ± 0,7	61,3 ± 5,9	63,6 ± 5,6
cem C0,5H5 Zn	7,5 ± 0,4	9,0 ± 0,8	64,8 ± 2,2	65,1 ± 6,8
cem C1H5	6,0 ± 1,8	8,6 ± 1,3	64,2 ± 5,2	67,5 ± 3,7
cem C1H5 Zn	6,5 ± 0,8	10,4 ± 1,2	68,1 ± 5,6	64,0 ± 11,8
cem C2H5	7,4 ± 0,1	8,7 ± 0,5	69,2 ± 5,6	53,1 ± 8,8
cem C2H5 Zn	6,6 ± 1,0	7,6 ± 1,3	73,5 ± 0,9	67,8 ± 11,1
cem C5H5	2,6 ± 0,7	15,8 ± 2,5	79,2 ± 6,1	121,8 ± 8,3
cem C5H5 Zn	3,1 ± 0,6	10,9 ± 1,9	76,8 ± 7,7	96,3 ± 13,8
cem C1H1M0,5	4,0 ± 1,1	11,6 ± 1,2	75,7 ± 2,2	108,4 ± 6,9
cem C1H1M0,5 Zn	5,5 ± 0,3	6,6 ± 0,5	49,1 ± 4,6	66,8 ± 2,6
cem C1H1M1	3,0 ± 0,2	13,1 ± 2,2	79,4 ± 4,2	90,6 ± 4,6
cem C1H1M1 Zn	7,0 ± 1,9	8,1 ± 1,6	77,9 ± 2,6	72,9 ± 9,6
cem C1H1M2	2,3 ± 0,3	11,6 ± 3,5	86,4 ± 5,2	102,5 ± 15,2
cem C1H1M2 Zn	4,1 ± 0,3	7,2 ± 0,4	30,6 ± 2,3	38,9 ± 2,0
cem C1H0,5M1	4,0 ± 1,2	11,7 ± 1,6	68,6 ± 5,5	99,6 ± 4,8
cem C1H0,5M1 Zn	4,5 ± 1,0	12,6 ± 3,8	84,2 ± 5,4	111,4 ± 11,6
cem C1H2M1	3,1 ± 0,2	10,7 ± 2,3	70,6 ± 6,4	110,3 ± 12,8
cem C1H2M1 Zn	4,5 ± 1,1	18,2 ± 1,0	68,1 ± 11,0	115,8 ± 12,2
cem C0,5H1M1	5,9 ± 1,0	15,6 ± 2,9	72,4 ± 5,0	95,5 ± 7,3
cem C0,5H1M1 Zn	4,0 ± 0,4	12,5 ± 2,1	67,6 ± 18,8	103,8 ± 9,4
cem C2H1M1	4,7 ± 0,7	14,3 ± 2,0	70,7 ± 5,2	112,7 ± 16,0
cem C2H1M1 Zn	5,0 ± 1,7	13,8 ± 0,9	80,2 ± 2,1	107,4 ± 14,1
cem C5H1M1	4,3 ± 0,3	9,8 ± 1,3	79,2 ± 5,0	119,9 ± 15,2
cem C5H1M1 Zn	2,7 ± 0,2	10,5 ± 0,9	79,4 ± 13,8	105,4 ± 11,6

Pevnosti v ohybu u všech směsí jsou srovnatelné. Je to způsobeno především velkými nepřesnostmi měření, kdy na tuto pevnost mají vliv například vzduchové bubliny neodstraněné při hutnění, či mikroskopické defekty ve struktuře stanovovaného hranolu vzniklé například při vyjmutí z formy. Jak je vidět v tabulce 3, u několika směsí došlo mezi pevností v ohybu po 7 dnech a po 28 dnech ke snížení této pevnosti. Toto snížení pevností v tlaku je důsledek především právě různých vnitřních defektů než snížení samotné pevnosti v ohybu.

Naopak pevnosti v tlaku lépe ilustrují mechanické vlastnosti dané cementové směsí. Velké odchylky od průměrné hodnoty pevnosti v tlaku byly zpravidla způsobeny menší plochou daného hranolu, na kterou bylo působeno měřícím přístrojem. Tyto odchylky mají původ při měření pevností v ohybu, kdy vzniklý lom neprocházel středem hranolu, ale vytvořil jednu část měřeného tělesa větší a druhou menší. Dále by odchylky mohly být způsobeny nehomogenitou jednotlivých složek, kdy například málo rozpustný oxid zinečnatý (v menší míře se to také týká oxidu vápenatého) byl v jednom hranolu koncentrovanější než v hranolu druhém. Nejvíce budou diskutovány výsledky pevností v tlaku po 28 dnech, jelikož některé směsí po týdnu hydratačních reakcí ještě dále významně hydratovaly (nedosáhly zcela lineární oblasti v diferenciální kalorimetrické křivce hydratačních procesů). Většina směsí si svoji pevnost v tlaku po 7 dnech zachovaly i do 28 dne od smísení, případně svoji pevnost ještě zvýšily. Toto zvyšování pevností v čase se týká především směsí s obsahem všech tří použitých akceleratorů.

Směsí cem H0,5 Zn, cem H1 Zn, cem H2 Zn a cem C1H1M2 Zn dosáhly horších pevností v tlaku po 28 dnech hydratace než referenční vzorky. Cementové směsí cem C5 Zn, cem H0,5, cem H2 Zn, cem H5 Zn, cem H5M1, cem H5M1 Zn, cem C1H5 Zn, cem C2H5 a cem C2H5 Zn dosáhly po 28 dnech hydratace srovnatelných pevností jako referenční cementové směsí. Zbytek směsí (celkem tedy 70 % ze všech měřených směsí) dosáhl po 28 dnech od namíchání vyšších pevností v tlaku než referenční vzorky.

Jak je vidět v tabulce 3, směsí s nižšími pevnostmi, respektive pevnostmi v tlaku nižšími nebo srovnatelnými s referenčními směsí, měly společnou neznámou a tou je právě obsah kyseliny mravenčí v nižších až středních koncentracích (tedy v molárním poměru 0,5:1 až 2:1 vůči oxidu zinečnatému). Právě proto je vhodné se domnívat, že za těmito horšími mechanickými vlastnostmi stojí právě tyto koncentrace kyseliny mravenčí.

### 5.3 Komparace cementových směsí

Následující tabulka 4 shrnuje doby hydratace a pevnosti v tlaku po 28 dnech jednotlivých směsí.

**Tabulka 4:** Shrnutí dosažení maxima hlavního hydratačního vrcholu a pevností v tlaku jednotlivých cementových směsí

Označení směsí	Čas dosažení maxima hlavního hydratačního vrcholu [h]	Pevnost v tlaku po 28 dnech [MPa]
cem ref	10,9	51,8 ± 9,9
cem ref Zn	150,6	50,7 ± 3,2
cem C5	8,0	65,0 ± 5,5
cem C5 Zn	113,5	57,1 ± 9,1
cem M1	7,7	85,3 ± 9,7
cem M1 Zn	66,8	85,4 ± 8,0

Označení směsi	Čas dosažení maxima hlavního hydratačního vrcholu [h]	Pevnost v tlaku po 28 dnech [MPa]
cem M5	1,0	79,7 ± 7,6
cem M5 Zn	42,1	69,2 ± 8,6
cem H0,5	13,0	54,9 ± 4,5
cem H0,5 Zn	184,6	28,2 ± 2,1
cem H1	12,6	70,5 ± 10,2
cem H1 Zn	156,0	35,5 ± 5,1
cem H2	9,9	74,8 ± 6,7
cem H2 Zn	70,3	50,4 ± 9,3
cem H5	3,8	76,9 ± 8,0
cem H5 Zn	20,6	63,3 ± 14,0
cem H5M0,5	6,0	64,7 ± 4,2
cem H5M0,5 Zn	14,3	47,6 ± 10,1
cem H5M1	4,7	66,0 ± 9,0
cem H5M1 Zn	7,4	56,4 ± 6,1
cem H5M2	3,8	66,7 ± 7,2
cem H5M2 Zn	4,0	64,5 ± 4,7
cem C0,5 H5	2,7	63,6 ± 5,6
cem C0,5H5 Zn	17,8	65,1 ± 6,8
cem C1H5	4,4	67,5 ± 3,7
cem C1H5 Zn	15,5	64,0 ± 11,8
cem C2H5	3,0	53,1 ± 8,8
cem C2H5 Zn	13,4	67,8 ± 11,1
cem C5H5	1,2	121,8 ± 8,3
cem C5H5 Zn	25,3	96,3 ± 13,8
cem C1H1M0,5	10,9	108,4 ± 6,9
cem C1H1M0,5 Zn	77,5	66,8 ± 2,6
cem C1H1M1	8,1	90,6 ± 4,6
cem C1H1M1 Zn	45,2	72,9 ± 9,6
cem C1H1M2	4,7	102,5 ± 15,2
cem C1H1M2 Zn	42,5	38,9 ± 2,0
cem C1H0,5M1	8,0	99,6 ± 4,8
cem C1H0,5M1 Zn	64,9	111,4 ± 11,6
cem C1H2M1	6,3	110,3 ± 12,8
cem C1H2M1 Zn	39,5	115,8 ± 12,2
cem C0,5H1M1	8,5	95,5 ± 7,3
cem C0,5H1M1 Zn	49,1	103,8 ± 9,4
cem C2H1M1	7,0	112,7 ± 16,0
cem C2H1M1 Zn	47,4	107,4 ± 14,1
cem C5H1M1	4,5	119,9 ± 15,2
cem C5H1M1 Zn	43,3	105,4 ± 11,6

### 5.3.1 Komparace cementů s příměsí jednoho akcelérátoru bez obsahu ZnO

Oxid vápenatý v poměru 5:1 vůči oxidu zinečnatému (cem C5) urychlil hydrataci portlandského cementu, ale kyselina mravenčí případně mravenčan vápenatý ve stejné koncentraci tuto hydrataci urychlili podstatně více, jak je patrné v tabulce 4. Můžeme se domnívat, že tato nízká míra akcelerace oxidu vápenatého byla způsobena vznikem zrn ve struktuře cementu s vysokým obsahem tohoto oxidu, a proto nemohlo dojít k významnější akceleraci.

Jak je vidět v tabulce 4, lepších výsledků (tedy kratších časů hydratace) než přidavek oxidu vápenatého v poměru 5:1 vůči oxidu zinečnatému dosáhl mravenčan vápenatý jak v poměru 1:1 (cem M1) tak i v poměru 5:1 (cem M5). Cem M5 dokonce dosáhl kratší doby hydratace, než cement se stejnou koncentrací kyseliny mravenčí. Právě díky nízké rozpustnosti mravenčanu vápenatého by se dal předpokládat opak (tedy že cem M5 bude mít o něco delší dobu hydratace než cem H5). Nicméně zde může hrát svoji roli i téměř neutrální charakter mravenčanu vápenatého a kyselý charakter kyseliny mravenčí, kdy v práci [62] bylo prokázáno, že kyselý charakter záměsové vody (týká se i této práce, jelikož kyselina byla dávkována právě do vody) prodlužuje dobu hydratace.

Právě kyselý charakter záměsové vody také mohl způsobit retardaci hydratace cementu v případě použití kyseliny mravenčí v poměru 0,5:1 a 1:1 vůči oxidu zinečnatému (cem H0,5 a cem H1) oproti referenční směsi. Lze se domnívat, že právě u těchto nízkých dávek kyseliny mravenčí mělo nízké pH větší vliv, než byl akcelerační účinek dané látky, a proto nejspíš došlo k retardaci hydratace. Naopak cementy s poměry kyseliny mravenčí vůči oxidu zinečnatému 2:1 a 5:1 (cem H2 a cem H5) již akcelerovali hydrataci portlandského cementu. V případě těchto dvou směsí již vliv pH neměl významný účinek na dobu hydratace. Směs s kyselinou mravenčí v poměru 5:1 vůči oxidu zinečnatému dosáhla druhého nejrychlejšího dosažení maxima hlavního hydratačního vrcholu hned po cem M5.

Jak je patrné v tabulce 4, všechny cementové směsi s obsahem jen jedné látky urychlující hydrataci dosáhly vyšších pevností v tlaku po 28 dnech než referenční směs z čistého portlandského cementu.

### 5.3.2 Komparace cementů s příměsí jednoho akcelérátoru s obsahem ZnO

Podobně jako u cementu bez obsahu oxidu zinečnatého, tak i v případě cementové směsi s obsahem oxidu zinečnatého v přítomnosti oxidu vápenatého v poměru 5:1 vůči ZnO (cem C5 Zn) došlo ke zrychlení dosažení maxima hlavního hydratačního vrcholu oproti referenčnímu vzorku. Nicméně i v tomto případě došlo ke shlukování nerozpuštěného oxidu vápenatého, kvůli kterému akcelerace hydratačních procesů nebyla tak účinná, jak by se dalo od této koncentrace CaO očekávat. Směs cem C5 Zn dosáhla nejnižší míry akcelerace oproti ostatním cementovým směsím, které urychlovali hydrataci.

Jak je vidět v tabulce 4, doba hydratace cem H0,5 Zn (cement s obsahem oxidu zinečnatého s příměsí kyseliny mravenčí v poměru 0,5:1 vůči ZnO) a cem H1 Zn (cement s obsahem oxidu zinečnatého s příměsí kyseliny mravenčí v poměru 1:1 vůči tomuto oxidu) byla opět delší než doba hydratace referenčního cementu. Tento výsledek je v rozporu s literaturou [24], která naznačuje, že kyselina mravenčí by měla hydrataci urychlit. Ale jak je patrné v téže tabulce (tabulce 4), použitím vyšší koncentrace kyseliny mravenčí dojde ke značnému zrychlení hydratace. Kdy právě cement s kyselinou mravenčí v poměru 5:1 vůči přítomnému oxidu

zinečnatému (cem H5 Zn) dosáhla ze všech směsí s obsahem jedné akcelerační látky v přítomnosti oxidu zinečnatého nejkratší doby hydratace.

I směsi, do kterých byl přidán mravenčan vápenatý, urychlily dobu hydratace, kde jeho přítomnost v poměru 1:1 vůči ZnO (směs cem M1 Zn) zkrátila dobu hydratace o více jak polovinu a při poměru 5:1 vůči oxidu zinečnatému (směs cem M5 Zn) zkrátila tuto dobu dokonce na jednu třetinu vůči referenčnímu cementu. Toto zjištění je v souladu s literaturou [42], která naznačuje, že přítomný mravenčanový aniont vytváří s oxidem zinečnatým komplexní sloučeninu a tím snižuje koncentraci volného ZnO, který hydrataci zpomaloval.

Jak je naznačeno v literatuře [50], oxid zinečnatý snižuje pevnost v tlaku po 28 dnech vůči čistému portlandskému cementu. Přídavek oxidu vápenatého a mravenčanu vápenatého ve všech koncentracích tento efekt potlačili a pevnost v tlaku zvýšili oproti referenční směsi, jak je vidět v tabulce 3 respektive v tabulce 4. Směsi s kyselinou mravenčí naopak dosahovaly nižších až srovnatelných pevností v tlaku po 28 dnech (až na výjimku cem H5 Zn, u které byla tato pevnost vyšší než u referenčního vzorku). Jak poukazuje literatura [36], právě v nadbytku vápenatých iontů dochází ke zvýšení pevností v tlaku po 28 dnech, a proto právě kyselina mravenčí nebude zvyšovat pevnost v tlaku po 28 dnech tak účinně jako oxid vápenatý, či mravenčan vápenatý.

### **5.3.3 Komparace cementů s příměsí dvojice akceleratorů bez obsahu ZnO**

Všechny vzorky v této sadě dosáhly značně rychlejšího dosažení maxima hlavního hydratačního vrcholu než právě u cem ref.

Jak je patrné v tabulce 4, sada cementových směsí obsahující kyselinu mravenčí v poměru 5:1 vůči ZnO a mravenčan vápenatý ve všech poměrech (cem H5M0,5, cem H5M1, cem H5M2) nedosáhla maxima hlavního hydratačního vrcholu dříve, než právě cementová směs s obsahem čistě kyseliny mravenčí v poměru 5:1 oproti oxidu zinečnatému (cem H5). Nedošlo zde tedy ke snížení doby hydratace, jak bylo požadováno, ale naopak k jeho zvýšení, kdy se zvyšující se koncentrací mravenčanu vápenatého docházelo ke zkracování doby hydratace. Nicméně cem H5M2 dosáhl pouze srovnatelné doby hydratace jako cem H5. Dosažení tohoto času bylo nejspíš způsobeno přítomností velkého nadbytku mravenčanových aniontů z kyseliny mravenčí, kdy se mravenčan vápenatý, již výrazně nerozpouštěl a nezvyšovala se tedy koncentrace iontů podporujících hydrataci.

Situace u sady, do které byla dávkována kyselina mravenčí (vždy v poměru 5:1 vůči ZnO) a oxid vápenatý (v poměrech 0,5:1, 1:1, 2:1 a 5:1 vůči oxidu zinečnatému), byla výrazně odlišná. Zde se s rostoucí koncentrací oxidu vápenatého zkracovala doba hydratace až na desetinu času referenční cementové směsi (u směsi cem C5H5). Výjimku tvoří směs s obsahem kyseliny mravenčí v poměru 5:1 a oxidu vápenatého v poměru 0,5:1 (cem C0,5H5), který dosáhl druhého nejkratšího času z celé sady. Lze tedy prohlásit, že malé nebo naopak velké dávky oxidu vápenatého s kyselinou mravenčí účinně zkracovaly dobu hydratace.

### **5.3.4 Komparace cementů s příměsí dvojice akceleratorů s obsahem ZnO**

Jak lze vyčíst z tabulky 4, všechny vzorky s obsahem dvou látek urychlujících dobu hydratace a s obsahem oxidu zinečnatého dosáhly značného zrychlení doby hydratace. U všech vzorků bylo pozorováno zrychlení o více jak 125 hodin. Toto zrychlení je způsobeno především tvorbou komplexních sloučenin oxidu zinečnatého a mravenčanových aniontů (jak je popsáno

v literatuře [42]) právě díky nadbytku kyseliny mravenčí, případně přítomnosti mravenčanu vápenatého.

Sada vzorků obsahující kyselinu mravenčí a mravenčan vápenatý dosáhla dobrých výsledků. Právě směs s poměry kyseliny mravenčí 5:1 a mravenčanu vápenatého v poměru 2:1 vůči přítomnému oxidu zinečnatému (cem H5M2 Zn) dosáhla maxima hlavního hydratačního vrcholu nejdřív z celé měřené sady a hydratace byla urychlena přibližně na polovinu doby hydratace čistého portlandského cementu. U této sady (tedy sady obsahující kyselinu mravenčí a mravenčan vápenatý) je také patrný trend zvyšující se pevnosti v tlaku po 28 dnech s rostoucí koncentrací mravenčanu vápenatého.

V případě směsi obsahující kyselinu mravenčí a oxid vápenatý je dle tabulky 4 zřetelný trend zkracování doby hydratace se zvyšujícím se obsahem oxidu vápenatého. Ovšem jen do určité koncentrace, po překonání této hranice se doby hydratací opět mírně prodlouží, jak je patrné právě u vzorku cem C5H5 Zn (cementová směs s oxidem vápenatým v poměru 5:1 a kyselinou mravenčí v poměru 5:1 vůči oxidu zinečnatému).

### **5.3.5 Komparace cementů s příměsí trojice akceleratorů bez obsahu ZnO**

Jak je patrné v tabulce 4, zvyšující se koncentrace kyseliny mravenčí má nejmenší vliv na akceleraci hydratačních reakcí portlandského cementu (doba hydratace se výrazně nezkracuje). Kdy zvýšení molárního poměru kyseliny mravenčí z 0,5:1 (cem C1H0,5M1) na 1:1 vůči ZnO (cem C1H1M1) dobu hydratace nesnížilo, ale zvýšilo.

Naopak směsi se zvyšujícím se obsahem mravenčanu vápenatého dosahovaly čím dál kratších dob hydratací. Jak se uvádí v literatuře [45], toto urychlení bude způsobeno vlivem mravenčanu vápenatého na kyselinu mravenčí (v poměru 1:1 vůči ZnO), kdy tato kyselina samostatně nástup hydratace zpomalovala, a právě mravenčanem vápenatým byl tento opožděný nástup hydratačních procesů vyrušen.

Dále je v tabulce 4 patrné, že zvyšující se koncentrace oxidu vápenatého zvyšuje zrychlení hydratačních reakcí.

Všechny vzorky obsahující celou trojici použitých akceleratorů bez přítomnosti oxidu zinečnatého dosáhly po 28 dnech dvakrát vyšší pevnosti v tlaku než referenční vzorek čistého portlandského cementu. Je zde předpoklad, že v přítomnosti všech tří použitých akceleračních látek vznikají ve struktuře zrna nových minerálů, které by mohly být potvrzeny (případně vyvráceny) například pomocí skenovacího elektronového mikroskopu.

### **5.3.6 Komparace cementů s příměsí trojice akceleratorů s obsahem ZnO**

Dle tabulky 4, sada se zvyšujícím se obsahem kyseliny mravenčí, již dobu hydratace zkracovala. Toto zrychlení bylo způsobeno především interakcemi mravenčanových iontů s oxidem zinečnatým, jak je popsáno v literatuře [42].

Podobný trend snižování dob hydratace byl patrný i u sady se zvyšujícím se obsahem mravenčanu vápenatého. I zde bude mít velký vliv na akceleraci hydratace interakce mravenčanových iontů se ZnO. Vzorek cem C1H1M0,5 Zn (cementová směs s oxidem vápenatým a kyselinou mravenčí v poměrech 1:1 vůči přítomnému ZnO a mravenčanem vápenatým v poměru 0,5:1 vůči ZnO) akceleroval hydrataci nejméně ze všech měřených vzorků, za což mohla pravděpodobně nízká rozpustnost mravenčanu vápenatého. Dle tabulky 4 je patrné, že pevnosti v tlaku po 28 dnech této sady jsou výrazně nižší než pevnosti v tlaku



zbylých dvou sad (tedy sady se zvyšující se koncentrací kyseliny mravenčí a sady se zvyšující se koncentrací oxidu vápenatého).

Právě zvyšující se koncentrace oxidu vápenatého v těchto vzorcích měla zdaleka nejmenší vliv na zrychlení hydratace cementu. Kdy směs s oxidem vápenatým v poměru 2:1, kyselinou mravenčí a mravenčanem vápenatým v poměru 1:1 vůči přítomnému oxidu zinečnatému (cem C2H1M1 Zn) dokonce dobu hydratace mírně prodloužil oproti směsi s poměrem všech tří látek s poměrem 1:1 vůči oxidu zinečnatému (cem C1H1M1 Zn). Lze tedy prohlásit, že pro akceleraci cementu v přítomnosti oxidu zinečnatého bylo účinnější jako akcelerátor použít kyselinu mravenčí či mravenčan vápenatý než právě oxid vápenatý.

## 6 Závěr

V této bakalářské práci byla sledována hydratace cementových směsí a cementových směsí s příměsí 1 hmotnostního procenta oxidu zinečnatého v přítomnosti akceleratorů hydratačních reakcí, kterými byly oxid vápenatý, kyselina mravenčí a mravenčan vápenatý. Především pomocí isoperibolické kalorimetrie byly sledovány vlivy jednotlivých kombinací akceleratorů na samotnou dobu hydratace, především v přítomnosti oxidu vápenatého.

Cementové směsi, do kterých byl jako akcelerator přidána kyselina mravenčí v molárním poměru 0,5:1 a 1:1 k přítomnému oxidu zinečnatému dobu hydratace prodloužily ze 150,6 hodin (pro portlandský cement s příměsí 1 hm. % oxidu zinečnatého) na 184,6 hodin, respektive 156,0 hodin. Právě proto jsou tyto dvě směsi zcela nepoužitelné pro urychlení hydratačních reakcí v přítomnosti ZnO. Naopak cementová směs, která byla akcelerována čistě kyselinou mravenčí v poměru 5:1 vůči oxidu zinečnatému dosáhla zrychlení hydratace o 130,0 hodin oproti referenčnímu cementu s obsahem ZnO. Cementové směsi akcelerované čistě mravenčanem vápenatým (jak v poměru 5:1 tak i v poměru 1:1 vůči oxidu zinečnatému, cem H5 Zn) dosáhly kratší doby akcelerace než cement akcelerovaný oxidem vápenatým, ale delším čase hydratace než právě cem H5 Zn.

Nejúčinnější akcelerace hydratace ze všech zkoumaných vzorků dosáhla kombinace dvou látek, a to přesně kyseliny mravenčí v poměru 5:1 a mravenčanu vápenatého v poměru 2:1 vůči přítomnému oxidu zinečnatému. Tato cementová směs s obsahem 1 % hm ZnO dosáhla méně jak poloviny doby hydratace referenčního čistého portlandského cementu (celkem hydratace trvala 4,0 hodiny, čistý portlandský cement hydratoval 10,9 hodiny). Patrnou nevýhodou této směsi bylo její velmi rychlé ztuhnutí. Obecně kombinace akceleratorů kyseliny mravenčí a oxidu vápenatého neurychlovaly hydrataci tak účinně, jako právě kombinace kyseliny mravenčí a mravenčanu vápenatého (při všech použitých poměrech mravenčanu vápenatého, tedy při poměrech 0,5:1, 1:1 a 2:1 vůči oxidu zinečnatému).

Kombinace tří akceleratorů nedosáhly tak krátkých časů hydratace jako právě cem H5M2 Zn, ale naopak po 28 dnech dosáhly dvojnásobné pevnosti v tlaku než právě referenční cement s obsahem ZnO. Nejlepších výsledků z kombinace tří akceleratorů dosáhla kombinace s obsahem kyseliny mravenčí v poměru 2:1 a oxidu vápenatého a mravenčanu vápenatého v poměru 1:1 vůči oxidu zinečnatému (cem C1H2M1 Zn). Kdy hydratace směsi cem C1H2M1 Zn trvala téměř desetkrát déle než právě u směsi cem H5M2 Zn (39,5 hodiny vůči 4,0 hodinám), ale cena takovéto kombinace byla značně nižší a pevnost v tlaku po 28 dnech byla značně vyšší (o více jak 50 MPa).

Jak se ukázalo, oxid vápenatý v přítomnosti oxidu zinečnatého v portlandském cementu má nejmenší vliv na akceleraci hydratačních procesů. Kyselina mravenčí a mravenčan vápenatý mají na tuto hydrataci značně větší vliv.

Jak bylo zjištěno v této práci, negativní dopad oxidu zinečnatého, který se s používáním druhotných surovin běžně dostává do cementů, lze použitím vhodné kombinace akceleratorů vyrušit a zároveň podpořit následné pevnosti těchto cementů. Do budoucna by bylo vhodné se zabývat vhodnějšími poměry kyseliny mravenčí a mravenčanu, které nejvhodněji podpoří rychlost hydratačních reakcí s přihlédnutím na případnou cenu dané kombinace.

## 7 Zdroje

- [1] ROBBIE, A. M. Global CO<sub>2</sub> emission from cement production. *Earth System Science Data* [online]. 26. 1. 2018, 2018(10), 195-217 [cit. 2021-01-01]. Dostupné z: <https://essd.copernicus.org/articles/10/195/2018/>
- [2] GINEYS, N., G. AOUAD a D. DAMIDOT. Managing trace elements in Portland cement– Part I: Interactions between cement paste and heavy metals added during mixing as soluble salts. *Cement and Concrete Composites* [online]. 19. 6. 2010, 2010(32), 563-570 [cit. 2021-01-01]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0958946510000855?via%3Dihub>
- [3] ANDRADE, F. R. D., V. MARINGOLO a Y. KIHARA. Incorporation of V, Zn, and Pb into the crystalline phases of Portland clinker. *Cement and Concrete Research* [online]. 5. 8. 2002, 2003(33), 63-71 [cit. 2021-01-02]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008884602009286>
- [4] ŠVEC, J., P. ŠILER, J. MÁŠILKO, et al. Simultaneous thermogravimetric and differential thermal analysis determination of products formed during hydration of blended Portland cement doped with zinc. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 9. 10. 2020, 2020(142), 1749-1758 [cit. 2020-12-30]. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10973-020-10253-5>
- [5] *Českomoravský cement: Heidelberg cement group* [online]. [cit. 2021-02-23]. Dostupné z: <https://www.heidelbergcement.cz/cs/cement/vyroba>
- [6] *CEMEX* [online]. [cit. 2021-02-23]. Dostupné z: <https://www.cemex.cz/vyroba-cementu>
- [7] ČSN EN 197-1. *Cement - Část 1: Složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné použití*. Ed. 2. Praha, 2012
- [8] HLAVÁČ, J. *Základy technologie silikátů*. 1. Praha: SNTL - nakladatelství technické literatury, 1981. ISBN 72.00.
- [9] SVOBODA, L. *Stavební hmoty*. 2. Praha: Jaga Group, 2007. ISBN 978-80-260-4972-2.
- [10] ŠILER, P., I. KOLÁŘOVÁ, R. NOVOTNÝ, J. MÁŠILKO, J. POŘÍZKA, J. BEDNÁREK, J. ŠVEC a T. OPRAVIL. Application of isothermal and isoperibolic calorimetry to assess the effect of zinc on cement hydration. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 15. 11. 2017, 2018(133), 27-40 [cit. 2020-12-30]. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10973-017-6815-1>
- [11] BOGNER, A., J. LINK, M. BAUM, et al. Early hydration and microstructure formation of Portland cement paste studied by oscillation rheology, isothermal calorimetry, H NMR relaxometry, conductance and SAXS. *Cement and Concrete Research* [online]. 23. 1. 2020, 2020(130), 1-9 [cit. 2020-12-30]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008884619311287>

- [12] BULLARD, J., et. al. Mechanisms of cement hydration. *Cement and Concrete Research* [online]. 1. 12. 2011, 2011(41), 1208-1223 [cit. 2021-01-22]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008884610002152>
- [13] SCRIVENGER, K. L., P. JUILLAND a P. J. M. MONTEIRO. Advances in understanding hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research* [online]. 4. 6. 2015, 2015(78), 28-56 [cit. 2021-01-22]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008884615001623>
- [14] ŠILER, P., J. KRÁTKÝ, I. KOLÁŘOVÁ, J. HAVLICA a J. BRANDSTETR. Calorimetric determination of the effect of additives on cement hydration process. *Chemical Papers* [online]. 6. 6. 2012, 2013(67), 213-220 [cit. 2020-12-27]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/257908969\\_Calorimetric\\_determination\\_of\\_the\\_effect\\_of\\_additives\\_on\\_cement\\_hydration\\_process](https://www.researchgate.net/publication/257908969_Calorimetric_determination_of_the_effect_of_additives_on_cement_hydration_process)
- [15] LI, G., J. ZHANG, M. NIU a Z. SONG. The mechanism of alkali-free liquid accelerator on the hydration of cement pastes. *Construction and Building Materials* [online]. 30. 10. 2019, 2020(233), 1-9 [cit. 2020-12-30]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0950061819327485>
- [16] LV, X., Y. SHI, Y. DONG, Z. GAO a B. LI. The Performance and Mechanism Analysis of Cement Pastes Added to Aluminum Sulfate-Based Low-Alkali Setting Accelerator. *Hindawi Advances in Materials Science and Engineering* [online]. 31. 1. 2017, 2017(2017), 1-10 [cit. 2020-12-30]. Dostupné z: <https://www.hindawi.com/journals/amse/2017/8906708/>
- [17] ZHOU, G., W. CHENG a S. CAO. Development of a New Type of Alkali-Free Liquid Accelerator for Wet Shotcrete in Coal Mine and Its Engineering Application. *Hindawi Advances in Materials Science and Engineering* [online]. 4. 7. 2015, 2015(2015), 1-14 [cit. 2021-01-24]. Dostupné z: <https://www.hindawi.com/journals/amse/2015/813052/>
- [18] ČSN EN 934-5. *Přísady do betonu, malty a injektážní malty - Část 5: Přísady do stříkaného betonu - Definice, požadavky, shoda, označování a značení štítkem*. 1. Praha, 2007
- [19] SHENG, Y., B. XUE, H. LI, Y. QIAO, H. CHEN, J. FANG a A. XU. Preparation and Performance of a New-Type Alkali-Free Liquid Accelerator for Shotcrete. *Hindawi Advances in Materials Science and Engineering* [online]. 17. 5. 2017, 2017(2017), 1-9 [cit. 2021-01-24]. Dostupné z: <https://www.hindawi.com/journals/amse/2017/1264590/>
- [20] WINNEFELD, F., J. KAUFMANN, R. LOSER a A. LEEMANN. Influence of shotcrete accelerators on the hydration of cement pastes and their impact on sulfate resistance. *Construction and Building Materials* [online]. 6. 11. 2020, 2021(266), 1-18 [cit. 2021-01-24]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061820327872>

- [21] PAGLIA, C., F. WOMBACHER a H. BOHNI. The influence of alkali-free and alkaline shotcrete accelerators within cement system I. Characterization of the setting behavior. *Cement and Concrete Research* [online]. 14. 6. 2001, 2001(31), 913-918 [cit. 2021-01-25]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008884601005099>
- [22] KRISMAHARIYANTO, M., B. SAING a H. WIDODO. Concentration Effect of Sodium Carbonate and Sodium Aluminate as Accelerator and H<sub>2</sub>O Mixing against Physical Properties: Flow ability, Setting Time, and Strength in Low Cement Castable Refractory Product. *AIP Conference Proceeding* [online]. 11. 9. 2017, 2017(1877), 1-14 [cit. 2020-12-30]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/319648339\\_Concentration\\_effect\\_of\\_sodium\\_carbonate\\_and\\_sodium\\_aluminate\\_as\\_accelerator\\_and\\_H2O\\_mixing\\_against\\_physical\\_properties\\_Flow\\_ability\\_setting\\_time\\_and\\_strength\\_in\\_low\\_cement\\_castable\\_refractory\\_product](https://www.researchgate.net/publication/319648339_Concentration_effect_of_sodium_carbonate_and_sodium_aluminate_as_accelerator_and_H2O_mixing_against_physical_properties_Flow_ability_setting_time_and_strength_in_low_cement_castable_refractory_product)
- [23] HAN, J., K. WANG, J. SHI a Y. WANG. Influence of sodium aluminate on cement hydration and concrete properties. *Construction and Building Materials* [online]. 4. 5. 2014, 2014(64), 342-349 [cit. 2021-01-26]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0950061814004061>
- [24] MYRDAL, Roar. *Accelerating admixtures for concrete*. Norway, ISBN 978-82-536-0989-8.
- [25] SOPOV, V., L. PERSHINA, L. BUTSKAYA, E. LATORETS a O. MAKARENKO. The role of chemical admixtures in the formation of the structure of cement stone. *MATEC Web of Conferences* [online]. 1. 1. 2017, 2017(116), 1-10 [cit. 2021-01-27]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/318320331\\_The\\_role\\_of\\_chemical\\_admixtures\\_in\\_the\\_formation\\_of\\_the\\_structure\\_of\\_cement\\_stone](https://www.researchgate.net/publication/318320331_The_role_of_chemical_admixtures_in_the_formation_of_the_structure_of_cement_stone)
- [26] Sodium Chloride: Accelerator. *Halliburton* [online]. USA, 2020 [cit. 2021-01-27]. Dostupné z: [https://www.halliburton.com/content/dam/ps/public/cem/contents/Chem\\_Compliance/web/H01338.pdf](https://www.halliburton.com/content/dam/ps/public/cem/contents/Chem_Compliance/web/H01338.pdf)
- [27] ONYEMEREKWE S. *ResearchGate* [online]. 2018 [cit. 2021-01-27]. Dostupné z: <https://www.researchgate.net/post/What-is-the-effect-of-sodium-chloride-solution-when-added-to-concrete-mixture-used-in-a-reinforced-concrete-structure>
- [28] WANG, Ch., X. CHEN a R. WANG. Do chlorides qualify as accelerators for the cement of deepwater oil wells at low temperature? *Construction and Building Materials* [online]. 28. 12. 2016, 2017(133), 482-494 [cit. 2021-01-27]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0950061816319948>
- [29] LIU, Z., B. LOU, D. M. BARBIERI, A. SHA, T. YE a Y. LI. Effects of pre-curing treatment and chemical accelerators on Portland cement mortars at low temperature (5 °C). *Construction and Building Materials* [online]. 7. 1. 2020, 2020(240), 1-9 [cit. 2021-01-26]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S095006181933346X>

- [30] MALTESE, C., et. al. A case history: Effect of moisture on the setting behaviour of a Portland cement reacting with an alkali-free accelerator. *Cement and Concrete Research* [online]. 22. 2. 2007, 2007(37), 856-865 [cit. 2021-01-24]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008884607000579>
- [31] CHEN, H., P. FENG, S. YE, Q. LI, P. HOU a X. CHENG. The influence of inorganic admixtures on early cement hydration from the point of view of thermodynamics. *Construction and Building Materials* [online]. 18. 6. 2020, 2020(259), 1-9 [cit. 2021-01-24]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0950061820317827>
- [32] ANGSTADT, R. L., S. SPRING a F. R. HURLEY. *Accelerator for Portland cement*. USA. 463,888. Uděleno 11. 2. 1969
- [33] LI, H., J. LIU, Y. WANG a Q. TIAN. Simplified chemo-mechanical model of hydration/expansion of calcium-oxide-type expansive agent in cement-based materials. *Magazine of Concrete Research* [online]. 19. 10. 2020, 2020(72), 1006-1015 [cit. 2021-5-16]. Dostupné z: <https://www.icevirtuallibrary.com/doi/full/10.1680/jmacr.18.00450>
- [34] JU, Ch., Y. LIU, M. JIA, K. YU a Y. YANG. Effect of calcium oxide on mechanical properties and microstructure of alkali - activated slag composites at sub - zero temperature. *Journal of Building Engineering* [online]. 8. 6. 2020, 2020(32), 1-8 [cit. 2021-5-16]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352710220302126>
- [35] KURDOWSKI, W. a A. THIEL. On the role of free calcium oxide in expansive cements. *Cement and Concrete Research* [online]. 16. 10. 1980, 1981(11), 29-40 [cit. 2021-7-18]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0008884681900065>
- [36] CHINDAPRASIRT, P., et. al. Effect of calcium-rich compounds on setting time and strength development of alkali-activated fly ash cured at ambient temperature. *Case Studies in Construction Materials* [online]. 24. 9. 2020, 2018(9), 1-8 [cit. 2021-7-18]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214509518300755>
- [37] NIU, M., G. LI, J. ZHANG a L. CAO. Preparation of alkali-free liquid accelerator based on aluminum sulfate and its accelerating mechanism on the hydration of cement pastes. *Construction and Building Materials* [online]. 24. 4. 2020, 2020(253), 1-10 [cit. 2021-01-24]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0950061820312514>
- [38] SALVADOR, R. P., S. H. P. CAVALARO, M. A. CINCOTTO a A. D. DE FIGUEIREDO. Parameters controlling early age hydration of cement pastes containing accelerators for sprayed concrete. *Cement and Concrete Research* [online]. 9. 9. 2016, 2016(89), 230-248 [cit. 2020-12-30]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008884616305026>
- [39] TOMITA, Y., et. al. Evaluation of Mechanical and Shrinkage Behavior of Lowered Temperatures Cementitious Mortars Mixed with Nitrite–Nitrate Based Accelerator. *Materials* [online]. 20. 8. 2020, 2020(13), 1-13 [cit. 2021-01-28]. Dostupné z: <https://www.mdpi.com/1996-1944/13/17/3686>

- [40] WANG, Y., F. HE, J. WANG, Ch. WANG a Z. XIONG. Effects of calcium bicarbonate on the properties of ordinary Portland cement paste. *Construction and Building Materials* [online]. 26. 7. 2019, 2019(225), 591-600 [cit. 2021-01-29]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0950061819319373>
- [41] MANNINGER, T., D. JANSEN, J. NEUBAUER a F. GOETZ-NEUNHOEFFER. Accelerating effect of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> on formation of monocarbonate and Alhydroxide in a CA-cement and calcite mix during early hydration. *Cement and Concrete Research* [online]. 8. 11. 2019, 2019(126), 1-8 [cit. 2021-01-29]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008884619307586>
- [42] FARES, G., et. al. Effect of freshly produced electric arc-furnace dust and chloride-free chemical accelerators on concrete performance. *Construction and Building Materials* [online]. 26. 12. 2020, 2021(274), 1-14 [cit. 2021-5-16]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061820338368>
- [43] SUH, J., W. S. YUM, Y. JEONG, H. PARK a J. E. OH. The cation-dependent effects of formate salt additives on the strength and microstructure of CaO-activated fly ash binders. *Construction and Building Materials* [online]. 8. 11. 2018, 2019(194), 92-101 [cit. 2021-5-16]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061818326734>
- [44] CHEN, L., J. LINHUA, X. LIU, et al. Understanding the role of calcium formate towards hydration and deformation property of light-burned magnesia cement. *Construction and Building Materials* [online]. 8. 4. 2021, 2021(289), 1-13 [cit. 2021-7-18]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0950061821007558>
- [45] HEWLETT, P.C., H. JUSTNES, R.M. EDMEADES, Cement and Concrete Admixtures, fifth ed., Elsevier Ltd., 2019 [online] [cit. 2021-7-18]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/331794049\\_Cement\\_and\\_Concrete\\_Admixtures](https://www.researchgate.net/publication/331794049_Cement_and_Concrete_Admixtures)
- [46] ŠILER, P., I. KOLÁŘOVÁ, R. NOVOTNÝ, et al. Use of Isothermal and Iso-peribolic Calorimetry to Study the Effect of Zinc on Hydration of Cement Blended with Fly Ash. *Materials* [online]. 18. 11. 2020, 2020(13), 2-18 [cit. 2020-12-30]. Dostupné z: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/33218145/>
- [47] ATAIE, F. F., M. C. G. JUENGER, S. C. TAYLOR-LANGE a K. A. RIDING. Comparison of the retarding mechanisms of zinc oxide and sucrose on cement hydration and interactions with supplementary cementitious materials. *Cement and Concrete Research* [online]. 10. 5. 2015, 2015(72), 128-136 [cit. 2020-12-30]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008884615000654>

- [48] ŠILER, P., I. KOLÁŘOVÁ, R. NOVOTNÝ, et al. Application of Isothermal and Isoperibolic Calorimetry to Assess the Effect of Zinc on Hydration of Cement Blended with Slag. *Materials* [online]. 10. 9. 2019, 2019(12), 1-18 [cit. 2020-12-30]. Dostupné z:  
[https://www.researchgate.net/publication/335734914\\_Application\\_of\\_Isothermal\\_and\\_Isoperibolic\\_Calorimetry\\_to\\_Assess\\_the\\_Effect\\_of\\_Zinc\\_on\\_Hydration\\_of\\_Cement\\_Blended\\_with\\_Slag](https://www.researchgate.net/publication/335734914_Application_of_Isothermal_and_Isoperibolic_Calorimetry_to_Assess_the_Effect_of_Zinc_on_Hydration_of_Cement_Blended_with_Slag)
- [49] NOCHAIYA, T., Y. SEKIBE, S. CHOOPUN a A. CHAIPANICH. Microstructure, characterizations, functionality and compressive strength of cement-based materials using zinc oxide nanoparticles as an additive. *Journals of Alloys and Compounds* [online]. 29. 11. 2014, 2015(630), 1-10 [cit. 2021-01-03]. Dostupné z:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838814026863>
- [50] KOLÁŘOVÁ, I., P. ŠILER a F. ŠOUKAL. The influence of zinc on the hydration and compressive strength of Portland cement. *Advanced Materials Research* [online]. 1. 8. 2014, 2014(1000), 43-46 [cit. 2021-01-03]. Dostupné z:  
<https://www.scientific.net/AMR.1000.43>
- [51] MURAT, M. a F. SORRENTINO. Effect of large addition of Cd, Pb, Cr, Zn to cement raw meal on the composition and the properties of the clinker and the cement. *Cement and Concrete Research* [online]. 2. 1. 1996, 1996(26), 377-385 [cit. 2020-12-30]. Dostupné z:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008884696850253>
- [52] ČSN EN 196-1. *Metody zkoušení cementu - Část 1: Stanovení pevnosti*. 1. Praha, 2016
- [53] BOLIO-ARCEO, H. a F. P. GLASSER. Zinc oxide in Portland cement. Part II: hydration, strength gain and hydrate mineralogy. *Advanced Materials Research* [online]. 29. 6. 2000, 2000(12), 173-179 [cit. 2021-01-02]. Dostupné z:  
[https://www.researchgate.net/publication/250071757\\_Zinc\\_oxide\\_in\\_Portland\\_cement\\_Part\\_II\\_Hydration\\_strength\\_gain\\_and\\_hydrate\\_mineralogy](https://www.researchgate.net/publication/250071757_Zinc_oxide_in_Portland_cement_Part_II_Hydration_strength_gain_and_hydrate_mineralogy)
- [54] LIU, J., H. JIN, Ch. GU a Y. YANG. Effects of zinc oxide nanoparticles on early-age hydration and the mechanical properties of cement paste. *Construction and Building Materials* [online]. 17. 5. 2019, 2019(217), 352-362 [cit. 2020-12-30]. Dostupné z:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0950061819311869>
- [55] CIBULKA, I., L. HNĚDKOVSKÝ a V. HYNEK. *Základní fyzikálně-chemické veličiny a jejich měření*. 1. Praha: Ústav fyzikální chemie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2006
- [56] ČSN EN 196-8. *Metody zkoušení cementu - Část 8: Stanovení hydratačního tepla - Rozpouštěcí metoda*. 1. Praha, 2010
- [57] ČSN EN 196-9. *Metody zkoušení cementu - Část 9: Stanovení hydratačního tepla - Semiadiabatická metoda*. 1. Praha, 2010
- [58] BRANDŠTETR, J., J. POLCER, J. KRÁTKÝ, R. HOLEŠOVSKÝ a J. HAVLICA. Possibilities of the use of isoperibolic calorimetry for assessing the hydration behavior of cementitious system. *Cement and Concrete Research* [online]. 16. 2. 2001, 2001(31), 941-947 [cit. 2021-01-29]. Dostupné z:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008884601004951>



- [59] ŠILER, P., I. KOLÁŘOVÁ, J. MÁŠILKO, R. NOVOTNÝ a T. OPRAVIL. The Effect of Zinc on the Portland Cement Hydration. *Key Engineering Materials* [online]. 22. 1. 2018, 2018(761), 131-134 [cit. 2021-02-06]. ISSN 1662-9795. Dostupné z: <https://www.scientific.net/KEM.761.131>
- [60] HAINES, P., et. al. *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*. 1. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2002. ISBN 9781847551764
- [61] TOMALA, L. *VÁPENATO-HLINITÉ FÁZE – HYDRATAČE PŘI RŮZNÝCH POČÁTEČNÍCH PODMÍNKÁCH*. Brno, 2013. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Ing. Jan Koplík, Ph. D.
- [62] BEZDĚK, O. Vliv pH záměsové vody na hydrataci a mechanické vlastnosti cementových kompozitů. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2015. 65 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Pavel Šiler, Ph.D.

## 8 Seznam použitých zkratek a symbolů

c	hmotnostní zlomek [% hm]
C	celková tepelná kapacita [ $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ ]
C	oxid vápenatý, CaO
C <sub>2</sub> A	2CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , dikalciumaluminátu
C <sub>3</sub> A	3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , celit, trikalciumaluminát
C <sub>4</sub> AF	4CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , brownmillerit, tetrakalciumaluminoforit
C <sub>2</sub> F	2CaO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , dikalciumferitu
C <sub>2</sub> S	2CaO·SiO <sub>2</sub> , belit, dikalciumsilikát
C <sub>3</sub> S	3CaO·SiO <sub>2</sub> , alit, trikalciumsilikát
CZA fáze	fáze obsahující CaO, ZnO a Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> v různých poměrech
H	voda, H <sub>2</sub> O
H	kyselina mravenčí, HCOOH
KCASŜH	hydratovaný minerál obsahující K <sub>2</sub> O, CaO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> a SO <sub>2</sub> v různých poměrech
M	mravenčan vápenatý, (HCOO) <sub>2</sub> Ca
n	látkové množství [mol]
ΔQ	změna tepla v průběhu děje [J]
T	teplota [K, °C]
Zn	oxid zinečnatý, ZnO
Λ	celková tepelná vodivost [ $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ]