



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

## VLIV ZINKU PŘÍTOMNÉHO VE VEDLEJŠÍCH SUROVINÁCH NA HYDRATACI A VLASTNOSTI PORTLANDSKÝCH SMĚSNÝCH CEMENTŮ

INFLUENCE OF ZINC IN BYPRODUCTS ON HYDRATION AND PROPERTIES OF BLENDED  
PORTLANDS CEMENTS

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. IVA KOLÁŘOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. JAROMÍR HAVLICA, DrSc.

BRNO 2015



Vysoké učení technické v Brně  
**Fakulta chemická**  
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

## Zadání dizertační práce

Číslo dizertační práce:	<b>FCH-DIZ0117/2015</b>	Akademický rok: <b>2015/2016</b>
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	<b>Ing. Iva Kolářová</b>	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (P2820)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808V016)	
Vedoucí práce	<b>prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.</b>	
Konzultanti:		

### Název dizertační práce:

Vliv zinku přítomného ve vedlejších surovinách na hydrataci a vlastnosti portlandských směsných cementů

### Zadání dizertační práce:

Sledovat vliv zinku na hydrataci portlandského cementu.  
Sledovat vliv zinku na mechanické vlastnosti portlandského cementu.  
Sledovat vliv zinku na mikrostrukturu a fázové složení vzorků.  
Sledovat vliv zinku na vývoj nových sloučenin.  
Sledovat vliv zinku na toxicitu připravených materiálů.  
Sledovat vliv zinku na vyluhovatelnost  $Zn^{2+}$  iontů z cementových kompozitů.  
Sledovat zmíněné vlivy také ve směsných cementech vytvořených pomocí sekundárních surovin.

### Termín odevzdání dizertační práce: 6.11.2015

Dizertační práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu dizertační práce. Toto zadání je přílohou dizertační práce.

-----  
Ing. Iva Kolářová  
Student(ka)

-----  
prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.  
Vedoucí práce

-----  
prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.9.2014

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
Děkan fakulty

## ABSTRAKT

Tématem této práce je sledování vlivu zinku na vlastnosti portlandských směsných cementů. Zinek byl testován ve formě dvou dobře rozpustných solí:  $Zn(NO_3)_2 \cdot 2 H_2O$  a  $ZnCl_2$  a jedné velmi málo rozpustné sloučeniny  $ZnO$ . Směsné cementy byly připraveny s částečnou náhradou jemně mletou vysokopecní struskou, vysokoteplotním a fluidním filtrovým popílkem. U připravených past byly studovány jejich tokové vlastnosti a pomocí isothermální a isoperibolické kalorimetrie pak vliv na průběh hydratačních reakcí. U připravených zkušebních tělísek byly měřeny jejich mechanické vlastnosti – pevnost v tahu za ohybu a v tlaku. Dále bylo studováno fázové složení připravených kompozitů a inkorporace zinečnatých iontů do cementové matrice pomocí vyluhovacích testů a analýzy FTIR. Samozřejmě byl studován i vývoj mikrostruktury cementových vzorků. Posledním studovaným efektem zinku byl jeho vliv na ekotoxicitu.

## ABSTRACT

The theme of this work is to monitor the effect of zinc on the properties of blended Portland cement. Zinc was tested in the form of two soluble salts:  $Zn(NO_3)_2 \cdot 2 H_2O$  and  $ZnCl_2$  and a very slightly soluble compound  $ZnO$ . Blended cements were prepared by partial replacement with finely ground granulated blast furnace slag, high-temperature and fluidized bed combustion filter fly ash. Flow properties were studied on the prepared pastes. Impact on hydration reactions was examined by using of isothermal and isoperibolic calorimetry. Flexural and compressive strength were measured as mechanical properties of the prepared test specimens. The phase composition of the prepared composites and incorporation of zinc ions in the cement matrix via leaching tests and FTIR analyzes were also studied. Microstructure development of cement samples was tested by SEM analysis with EDS. Influence on ecotoxicity was also measured.

## KLÍČOVÁ SLOVA

Zinek, portlandský cement, jemně mletá granulovaná vysokopecní struska, vysokoteplotní popílek, fluidní filtrový popílek, isothermální a isoperibolická kalorimetrie, hydratace, mechanické vlastnosti, vyluhovatelnost zinku.

## KEYWORDS

Zinc, Portland cement, finely ground granulated blast furnace slag, high temperature fly ash, fluidized bed combustion filter ash, isoperibolic and isothermal calorimetry, hydration, mechanical properties, the leaching of zinc.

KOLÁŘOVÁ, I. *Vliv zinku přítomného ve vedlejších surovinách na hydrataci a vlastnosti portlandských směsných cementů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 221 s. Vedoucí dizertační práce prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.

## **PROHLÁŠENÍ**

Prohlašuji, že jsem dizertační práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Dizertační práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem školitele a děkana FCH VUT.

.....  
podpis doktoranda

## **PODĚKOVÁNÍ**

Tímto bych chtěla poděkovat svému vedoucímu práce prof. Ing. Jaromíru Havlicovi, DrSc. a školiteli specialistovi Ing. Pavlu Šilerovi, Ph.D. za cenné rady, trpělivost, připomínky a čas, který mi při tvorbě dizertační práce věnovali. Dále děkuji projektu Centra materiálového výzkumu na FCH VUT v Brně, REG LO1211 za jehož podpory tato dizertační práce vznikla. Mé poděkování patří také i Ing. Jiřímu Másilkovi, Ph.D. za odbornou pomoc při měření XRD, Ing. Radoslavovi Novotnému, za odbornou pomoc při měření pomocí isotermálního kalorimetru, Ing. Jiřímu Švecovi za odbornou pomoc při měření FTIR a Ing. Jaroslavu Pořízkovi za odbornou pomoc při měření ICP-OES. V neposlední řadě mé poděkování patří celé mé rodině a přátelům, za poskytnutí potřebného zázemí ke vzniku této práce.



## SOUHRN

V posledních letech roste množství zinku obsaženého již v připraveném slínku, nebo také v sekundárních surovinách, kterých se s velkou oblibou využívá. Do portlandského slínku se může dostávat např. při jeho výpalu v rotačních pecích, jelikož se dnes hojně využívá jako topivo tuhý komunální odpad a pneumatiky. U sekundárních surovin může být zinek přítomný v primárních materiálech, kde následným výrobním procesem dochází k jeho odstranění a zakoncentrování do „odpadu“, který se využívá v cementářském průmyslu.

Tato práce vznikla z důvodu sledování vlivu iontů  $Zn^{2+}$ , které se vyskytují v sekundárních surovinách na vlastnosti portlandských směsných cementů. Zinek byl uměle přidáván jak ve formě roztoku rozpustných solí -  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  a  $ZnCl_2$ , tak i ve formě pevné látky –  $ZnO$  při tvorbě cementových past. Jeho vliv byl testován jak v čistě cementových směsích, tak i s přidavkem vysokopeční strusky, vysokoteplotního a fluidního filtrového popílku.

Přítomnost zinečnatých iontů v cementových pastách způsobovala retardaci hydratačních reakcí. S rostoucím množstvím iontů  $Zn^{2+}$  dochází k prohlubování inhibice. Prodlužování indukční periody je způsobeno modifikací gelové membrány, která při normální hydrataci obklopuje zrna cementového slínku a propouští rozpuštěné ionty do volného roztoku. Sloučeniny zinku se v pórovém roztoku cementové pasty, které má alkalické pH rozpouštějí a tím ovlivňují jednak pH (jelikož obě rozpustné soli jsou kyselé), ale také iontovou silou. Ionty  $Zn^{2+}$  se v prvních fázích hydratace velmi slabě vážou na vznikající hydratační produkty, což se potvrdilo vyluhovacími testy zkušebních tělísek. Kovový kationt se tedy může volně vyskytovat v pórovém roztoku, může kolem sebe navazovat hydroxidové skupiny a následně se inkorporovat do membránové struktury obalující zrna a retardovat hydrataci. O vzniku hydroxidových sloučenin vypovídají i výsledky infračervené spektroskopie, kde byl detekován pás odpovídající vibraci skupiny  $O-H$  patřící právě skupině hydroxidových sloučenin:  $Zn(OH)_3^-$ ,  $Zn(OH)_4^{2-}$ ,  $Ca(Zn(OH)_3)_2 \cdot 2 H_2O$  atd. Také pomocí SEM analýzy s EDS byla objevena amorfní struktura, kde byly zinečnaté ionty koncentrovány ve větším množství. Retardační chování zinku je tedy závislé na modifikaci gelové membrány okolo hydratujících zrn, ze které se stává nepropustná bariéra tvořená hydroxidovými sloučeninami zinku, ale také na snižování pH pórového roztoku a spotřebě vápníku. Množství vápníku je v roztoku velmi nízké a k precipitaci většího množství portlanditu dochází až po delší době zrání vzorků. Po určité době dochází (většinou již po 24 hodinách – dle XRD analýz) k precipitaci krystalických sloučenin, které obsahují zinečnaté ionty –  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$  a  $Ca_2Al(OH)_6Cl(H_2O)_2$ . Tyto sloučeniny pravděpodobně vznikají navázáním vápenatých iontů na modifikovanou membránu zinkem. Tím pádem by docházelo k odstranění inhibičního efektu iontů  $Zn^{2+}$ . Čím více zinku je přítomno v cementové pastě, tím více dochází k ovlivnění rychlosti hydratačních reakcí, ale již po 24 hodinách dochází ke tvorbě finálního množství krystalických sloučenin. Tudiž ne celé množství zinku je vázáno do krystalických struktur. Dle infračervené spektrometrie by mohlo být část  $Zn^{2+}$  navázáno do vznikajících struktur hydratačních produktů –  $CSH$ , ettringitu, monosulfátu – dle posunu vibračního pásu odpovídajícího valenční vibraci  $\nu_3 Si-O$ . Po delší době dochází tedy ke tvorbě pevnějších a stabilnějších vazeb zinku, díky nimž nedochází k jeho uvolňování, dále je zinek rovnoměrně poután v celém objemu cementových past, ale s jeho přítomností dochází ke snižování mechanických vlastností zkušebních tělísek.

## SUMMARY

The amount of zinc in the clinker or in the secondary raw materials is increasing in recent years. Zinc can receive to Portland clinker from solid waste or tires which are widely used as a fuel for a burning in rotary kiln. In the case of secondary raw materials, zinc may be present in the primary material, where the manufacturing process leads to its removal and concentrating to "waste" which is used in the cement industry.

The effect of  $Zn^{2+}$  ions in the secondary raw materials on the properties of blended Portland cements is monitoring in this work. Zinc was added in the form of solution of soluble salts –  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  and  $ZnCl_2$ , and also as a solid matter –  $ZnO$ . Its effect was tested in the pure cementitious mixtures and with addition of finely blast granulated furnace slag, high temperature and fluidized filter fly ashes.

There was seen the retardation of hydration reactions thanks to presence of zinc ions in cement pastes. Increasing amount of  $Zn^{2+}$  ions cause increasing of reaction time. Induction period prolongation is due to gel membrane modification. This membrane surrounds the grains of cement clinker during normal hydration and dissolved ions are released into free solution. Zinc compounds are dissolving in the pore solution of the cement paste with an alkaline pH. The pH value and ionic strength are affected because both soluble salts are acidic.  $Zn^{2+}$  ions are very weakly bind to formed hydration products in the early stages of hydration. It was confirmed by leaching tests of samples. The metal ion may be present in the free form in pore solution, it can bind hydroxide group and it can be incorporated into the membrane structures around the grains and prolong hydration by this way. The results from infrared spectroscopy reveal the formation of hydroxide compounds. The band corresponding to the vibration of *O-H* groups belong to the group of hydroxide compounds:  $Zn(OH)_3$ ,  $Zn(OH)_4^{2-}$ ,  $Ca(Zn(OH)_3)_2 \cdot 2 H_2O$  etc. which was detected. The amorphous structure where the zinc ions are concentrated in large quantities was also discovered by SEM analysis with EDS. A retardation behavior of zinc is depending on the modification of the membrane around the hydrating grains and reduces the pH of the pore solution and consumption of calcium. This membrane becomes to impermeable barrier consisting of zinc hydroxide compounds. The amount of calcium in the solution is very low and a large quantity of portlandite is precipitating after a longer time. The crystalline compounds which contain zinc ions –  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$  and  $Ca_2Al(OH)_6Cl(H_2O)_2$  precipitate after a certain time (usually after 24 hours – analysis by XRD). These compounds are probably formed by binding of calcium ions to the zinc-modified membrane – there would be removing the inhibitory effect of  $Zn^{2+}$  ions. With higher zinc amount in the cement paste, the speed of hydration is more affected. The final amount of crystalline compounds is formed after 24 hours. Therefore, not the whole amount of zinc is bound to crystalline structures. The part of the  $Zn^{2+}$  ions could be bound to the structure of hydration products – *CSH*, ettringite, monosulfate – according to the vibration shift of the band corresponding  $\nu_3$  stretching vibration of *Si-O* by infrared spectrometry. After some time, the zinc forms stronger and more stable bonds and the zinc does not release. Zinc is equally bounded in the volume cement pastes, but its presence leads to reduction of mechanical properties of samples.

# OBSAH

Úvod .....	13
Cíle práce.....	14
Současný stav řešené problematiky .....	15
1. Portlandský cement.....	15
1.1 Složení .....	15
1.1.1 Suroviny k výrobě portlandského slínku .....	15
1.1.1.1 Vápenec .....	16
1.1.1.2 Moduly.....	17
1.2 Výroba portlandského slínku.....	17
1.2.1 Fyzikální a chemické procesy.....	18
1.2.2 Mineralogické složení portlandského slínku .....	19
1.2.2.1 Alit .....	19
1.2.2.2 Belit .....	19
1.2.2.3 Celit .....	20
1.2.2.4 Brownmillerit.....	20
1.2.2.5 Další fáze .....	20
1.3 Výroba portlandského cementu .....	20
1.3.1 Síran vápenatý .....	20
1.4 Hydratace čistých slínkových minerálů.....	21
1.4.1 Hydratace $C_3S$ a $C_2S$ .....	21
1.4.2 Hydratace $C_3A$ .....	22
1.4.2.1 Hydratace bez $CaSO_4$ .....	22
1.4.2.2 Hydratace v přítomnosti $CaSO_4$ .....	22
1.4.3 Hydratace $C_4AF$ .....	23
1.4.3.1 Hydratace bez $CaSO_4$ .....	23
1.4.3.2 Hydratace v přítomnosti $CaSO_4$ a $CaCO_3$ .....	23
1.5 Hydratace portlandského cementu.....	24
1.5.1 Gelový model .....	25
1.5.2 Krystalový model .....	26
2. Směsné cementy .....	27
2.1 Příměsi.....	27
2.1.1 Latentní hydraulická .....	27
2.1.2 Vliv příměsí .....	28

2.1.3 Pucolánová reakce .....	29
2.2 Popílky .....	29
2.2.1 Vznik a rozdělení .....	29
2.2.1.1 Vysokoteplotní popílek .....	30
2.2.1.2 Fluidní popílek .....	31
2.2.1.3 Srovnání vysokoteplotních a fluidních popílků .....	31
2.2.2 Hydratační reakce popílku .....	31
1.2.3 Efekt popílků na hydratační produkty cementu .....	32
2.3 Struska .....	33
2.3.1 Vznik a rozdělení .....	33
2.3.2 Vlastnosti .....	34
2.3.3 Hydratační reakce strusky .....	34
2.3.4 Efekt strusky na hydratační produkty cementu .....	35
3. Vliv prvků v cementové matrici .....	35
3.1 Imobilizační mechanismus .....	36
3.1.1 Model retardace hydratace .....	37
3.2 Vliv kovů na hydrataci .....	38
3.2.1 Zinek přítomný v cementové matrici .....	39
4. Vyluhovatelnost .....	41
Experimentální část .....	43
1. Použité materiály, přístroje a zařízení .....	43
1.1 Použité suroviny .....	43
1.2 Přístroje a zařízení .....	45
1.2.1 Stanovení distribuce velikosti částic metodou difrakce laserového paprsku .....	45
1.2.2 Stanovení oxidového složení rentgenovou fluorescencí (XRF) .....	46
1.2.3 Střásací stolek .....	46
1.2.4 Kalorimetrie .....	46
1.2.5 Stanovení mechanických vlastností připravených zkušebních tělísek .....	47
1.2.6 Stanovení fázového složení rentgenovou difrakcí (XRD) .....	48
1.2.7 Stanovení prvkového složení vodných výluhů kompozitů ICP-OES .....	49
1.2.8 Stanovení složení kompozitů FTIR analýzou .....	50
1.2.9 Stanovení mikrostruktury skenovacím elektronovým mikroskopem (SEM) .....	50
2. Postupy při přípravách vzorků a jednotlivých měření .....	51
2.1 Příprava past a stanovení tokových vlastností .....	51
2.2 Příprava zkušebních tělísek .....	51

2.3 Příprava past pro kalorimetrické měření .....	52
2.4 Příprava vzorků pro rentgenovou difrakci .....	53
2.5 Příprava vodných výluhů a jejich prvkové složení .....	53
2.6 Stanovení ekotoxicity vodných výluhů .....	53
2.7 Příprava vzorků pro FTIR analýzu .....	54
2.7 Příprava vzorků pro sledování mikrostruktury .....	54
3. Označení vzorků .....	54
Výsledky a diskuse .....	55
1. Tokové vlastnosti .....	55
1.1 CEM I 42,5 R .....	55
1.2 CEM I + GBFS .....	56
1.3 CEM I + vysokoteplotní popílek .....	57
1.4 CEM I + fluidní filtrový popílek .....	58
1.5 Srovnání vlivu zinku na tokové vlastnosti .....	59
2. Kalorimetrie .....	60
2.1 CEM I 42,5 R ( <i>Ref I</i> ) .....	60
2.1.1 CEM I + $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ .....	61
2.1.1.1 Isoperibolická kalorimetrie .....	62
2.1.1.2 Isotermická kalorimetrie .....	64
2.1.2 CEM I + $ZnCl_2$ .....	66
2.1.2.1 Isoperibolická kalorimetrie .....	66
2.1.2.2 Isotermická kalorimetrie .....	69
2.1.3 CEM I + $ZnO$ .....	71
2.1.3.1 Isoperibolická kalorimetrie .....	71
2.1.3.2 Isotermická kalorimetrie .....	74
2.2 CEM I + GBFS ( <i>Ref II</i> ) .....	77
2.2.1 CEM I + GBFS + $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ .....	78
2.2.1.1 Isoperibolická kalorimetrie .....	78
2.2.1.2 Isotermická kalorimetrie .....	80
2.2.2 CEM I + GBFS + $ZnCl_2$ .....	82
2.2.2.1 Isoperibolická kalorimetrie .....	82
2.2.2.2 Isotermální kalorimetrie .....	84
2.2.3 CEM I + GBFS + $ZnO$ .....	87
2.2.3.1 Isoperibolická kalorimetrie .....	87
2.2.3.2 Isotermická kalorimetrie .....	90

2.3 CEM I + vysokoteplotní popílek ( <i>Ref III</i> ) .....	93
2.3.1 CEM I + vysokoteplotní popílek + $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ .....	94
2.3.1.1 Isoperibolická kalorimetrie .....	94
2.3.1.2 Isotermická kalorimetrie .....	96
2.3.2 CEM I + vysokoteplotní popílek + $ZnCl_2$ .....	98
2.3.2.1 Isoperibolická kalorimetrie .....	98
2.3.2.2 Isotermická kalorimetrie .....	100
2.3.3 CEM I + vysokoteplotní popílek + $ZnO$ .....	102
2.3.3.1 Isoperibolická kalorimetrie .....	103
2.3.3.2 Isotermická kalorimetrie .....	105
2.4 CEM I + fluidní filtrový popílek ( <i>Ref IV</i> ) .....	108
2.4.1 CEM I + fluidní popílek + $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ .....	109
2.4.1.1 Isoperibolická kalorimetrie .....	109
2.4.1.2 Isotermická kalorimetrie .....	111
2.4.2 CEM I + fluidní popílek + $ZnCl_2$ .....	113
2.4.2.1 Isoperibolická kalorimetrie .....	113
2.4.2.2 Isotermická kalorimetrie .....	115
2.4.3 CEM I + fluidní popílek + $ZnO$ .....	117
2.4.3.1 Isoperibolická kalorimetrie .....	117
2.4.3.2 Isotermická kalorimetrie .....	120
2.5 Srovnání retardačního efektu zinku pomocí kalorimetrických metod .....	123
2.5.1 Referenční vzorky .....	123
2.5.2 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ .....	124
2.5.3 $ZnCl_2$ .....	124
2.5.4 $ZnO$ .....	124
3. Mechanické vlastnosti .....	125
3.1 CEM I 42,5 R ( <i>Ref I</i> ) .....	125
3.1.1 CEM I + $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ .....	126
3.1.2 CEM I + $ZnCl_2$ .....	127
3.1.3 CEM I + $ZnO$ .....	128
3.2 CEM I + GBFS ( <i>Ref II</i> ) .....	130
3.2.1 CEM I + GBFS + $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ .....	131
3.2.2 CEM I + GBFS + $ZnCl_2$ .....	132
3.2.3 CEM I + GBFS + $ZnO$ .....	133
3.3 CEM I + vysokoteplotní popílek ( <i>Ref III</i> ) .....	134

3.3.1 CEM I + vysokoteplotní popílek + $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ .....	135
3.3.2 CEM I + vysokoteplotní popílek + $ZnCl_2$ .....	136
3.3.3 CEM I + vysokoteplotní popílek+ $ZnO$ .....	137
3.4 CEM I + fluidní popílek ( <i>Ref IV</i> ).....	139
3.4.1 CEM I + fluidní popílek + $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ .....	140
3.4.2 CEM I + fluidní popílek + $ZnCl_2$ .....	141
3.4.3 CEM I + fluidní popílek + $ZnO$ .....	142
3.5 Srovnání vlivu zinku na mechanické vlastnosti .....	144
3.5.1 Referenční vzorky.....	144
3.5.2 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ .....	144
3.5.3 $ZnCl_2$ .....	145
3.5.4 $ZnO$ .....	146
4. Rentgenová analýza.....	147
4.1 CEM I 42,5 R ( <i>Ref I</i> ).....	148
4.1.1. CEM I + $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ .....	148
4.1.2 CEM I + $ZnCl_2$ .....	149
4.1.3 CEM I + $ZnO$ .....	150
4.2 CEM I + GBFS ( <i>Ref II</i> ).....	151
4.2.1 CEM I + GBFS + $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ .....	151
4.2.2 CEM I + GBFS + $ZnCl_2$ .....	152
4.2.3 CEM I + GBFS + $ZnO$ .....	153
4.3 CEM I+ vysokoteplotní popílek ( <i>Ref III</i> ).....	153
4.3.1 CEM I + vysokoteplotní popílek + $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ .....	154
4.3.2 CEM I + vysokoteplotní popílek + $ZnCl_2$ .....	155
4.3.3 CEM I + vysokoteplotní popílek + $ZnO$ .....	155
4.4 CEM I + fluidní popílek ( <i>Ref IV</i> ).....	156
4.4.1 CEM I + fluidní popílek + $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ .....	157
4.4.2 CEM I + fluidní popílek + $ZnCl_2$ .....	157
4.4.3 CEM I + fluidní popílek + $ZnO$ .....	158
4.5 Srovnání analýz rentgenové difrakce .....	159
5. pH vodných výluhů a prvkové složení ICP-OES.....	161
5.1 CEM I 42,5 R ( <i>Ref I</i> ).....	161
5.1.1 CEM I + $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ .....	162
5.1.3 CEM I + $ZnCl_2$ .....	163
5.1.4 CEM I + $ZnO$ .....	164

5.2 CEM I + GBFS ( <i>Ref II</i> ) .....	166
5.2.1 CEM I + GBFS + $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ .....	166
5.2.2 CEM I + GBFS + $ZnCl_2$ .....	167
5.2.3 CEM I + GBFS + $ZnO$ .....	168
5.3 CEM I + vysokoteplotní popílek ( <i>Ref III</i> ) .....	170
5.3.1 CEM I + vysokoteplotní popílek + $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ .....	171
5.3.2 CEM I + vysokoteplotní popílek + $ZnCl_2$ .....	172
5.3.3 CEM I + vysokoteplotní popílek + $ZnO$ .....	173
5.4 CEM I + fluidní filtrový popílek ( <i>Ref IV</i> ) .....	175
5.4.1 CEM I + fluidní popílek + $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ .....	176
5.4.2 CEM I + fluidní popílek + $ZnCl_2$ .....	177
5.4.3 CEM I + fluidní popílek + $ZnO$ .....	178
5.5 Srovnání vlivu zinku na pH a složení vodných výluhů .....	180
5.5.1 Referenční vzorky .....	180
5.5.2 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ .....	181
5.5.3 $ZnCl_2$ .....	182
5.5.4 $ZnO$ .....	182
6. Ekotoxicita .....	183
7. Infračervená spektrometrie .....	183
7.1 CEM I 42,5 R .....	184
7.1.1 CEM I + $ZnO$ .....	185
7.1.2 CEM I + $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ .....	187
7.1.3 CEM I + $ZnCl_2$ .....	189
7.2 Shrnutí výsledků FTIR analýz .....	191
8. SEM analýza .....	192
8.1 CEM I 42,5 R .....	192
8.2 CEM I + GBFS .....	193
8.3 CEM I + vysokoteplotní popílek .....	195
8.4 CEM I + fluidní filtrový popílek .....	197
9. Závěr .....	205
10. Literatura .....	209
11. Seznam použitých zkratk a symbolů .....	217
12. Seznam příloh .....	219
13. Přílohy .....	220



# ÚVOD

Nejdůležitějším stavebním materiálem bude ještě po řadu desetiletí portlandský cement (zkráceně p-cement, PC) a betony na jeho bázi. Díky hydrataci cementu beton tuhne i tvrdne a může být použit jako konstrukční materiál [1]. Hydratace PC je sled překrývajících se chemických reakcí mezi minerály slínku,  $CaSO_4$  a  $H_2O$ . Vznikající cementové fáze jsou dokonce více reaktivní než čisté sloučeniny, a to kvůli jejich menšímu rozměru, deformacím v krystalové mřížce a přítomnosti nečistot v podobě cizích iontů. Tvorba hydratačních produktů a vývoj mikrostrukturních vlastností jsou závislé na procesech v roztoku, mezifázových reakcích a nakonec i na reakcích v pevné fázi [2, 3].

Jen malý podíl z dnes používaných cementů tvoří pouze čistý PC. V Evropě je asi z 90 % používáno místo PC směsných cementů. V nich je PC nahrazen popílkem, mletou granulovanou vysokopeční struskou, přírodními nebo umělými pucolány, křemičitými úlety a dalšími složkami, třeba mletým vápencem. Ve směsných cementech stále převažuje portlandský slínek, kterého musí obsahovat alespoň 65 % [1].

V posledních letech roste obsah stopových prvků jak v samotném portlandském cementu, tak i v sekundárních surovinách. Tyto prvky mohou pocházet jak ze surových materiálů, tak i z paliv použitých při výrobě. Přítomnost stopových prvků ve slínku a poté v cementu může mít významný důsledek. Za prvé během tvorby slínku mohou stopové prvky způsobit změny ve fázové stabilitě. Dále, během hydratace cementu, stopové prvky mohou být uvolněny do roztoku, který má zásadité pH, a mohou poté reagovat. Velmi důležitý je ekologický aspekt cementových past obsahujících stopové prvky. Kinetika vyluhování stopových prvků z cementových matic je velmi odlišná a závisí na imobilizačním prostředí [2].

Tato práce se zabývá sledováním efektu zinečnatých iontů, které jsou uměle přidávány do cementových směsí, na hydrataci, mechanické vlastnosti, složení připravených kompozitů, vyluhovatelnosti  $Zn^{2+}$ , ekotoxicitu a mikrostrukturu připravených past.

## CÍLE PRÁCE

Kvůli zvyšujícímu se obsahu zinku jak v cementu (díky na zinek bohatým látkám), tak i v sekundárních surovinách (např. strusky z neželezných výrob) vyvstala otázka jeho působení v cementové matrici. Cílem této dizertační práce je objasnit vliv zinku na hydrataci, mechanické vlastnosti, mikrostrukturu a toxicitu připravených cementových kompozitů. Práce byla zaměřena na výzkum efektu zinku jak na samotný portlandský cement, tak i na připravené směsné cementy. Pro simulaci směsných cementů, byla část cementu nahrazena struskou, vysokoteplotním a fluidním filtrovým popílkem. Dále byl sledován vliv různých sloučenin zinku ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 2 H_2O$ ,  $ZnCl_2$  a  $ZnO$ ).

# SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

## 1. PORTLANDSKÝ CEMENT

Cement je hydraulické pojivo, tj. jemně mletá anorganická látka, které po smíchání s vodou vytváří kaši, která tuhne a tvrdne v důsledku hydratačních reakcí a procesů. Po zatvrdnutí si zachovává svoji pevnost a stálost také ve vodě [4].

V pojmu portlandský cement je zahrnuta řada druhů s modifikovaným složením. Společnou charakteristikou je:

- výrobní postup, záleží na výpalu směsi surovin do slinutí; tím vzniká tzv. slínek, ze kterého se jemným mletím (měrný povrch  $> 2\,250\text{ cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) získá PC;
- mineralogické (fázové) složení, jež vzniklo vysokoteplotními reakcemi v surovinové směsi; produkt je heterogenní hmota obsahující zejména křemičitany, v menší míře hlinitany a železitany vápníku a dále skelnou fázi [4].

### 1.1 Složení

Suroviny k výrobě PC lze rozdělit na hlavní a pomocné. K prvním zmíněným patří vápenec nebo jiná vápenatá látka a hydraulické složky jako např. břidla nebo hlína v takovém poměru, aby výsledný slínek měl žádané nerostné složení. K hydraulickým složkám patří i některé přísady, jako železná ruda, kyzové výpalky aj., kterých se sice vnáší pouze malé množství, ale také se zúčastňují tvorby slínku. Naproti tomu pomocné suroviny slínek samy o sobě netvoří, nýbrž buď jeho vývin usnadňují – to jsou mineralizátory (např. kazivec –  $\text{CaF}_2$ ), nebo usměrňují některé vlastnosti cementu. K takovým usměrňovačům patří  $\text{CaSO}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  aj. Jiné pomocné suroviny mohou zase usnadňovat mletí, dopomáhat k úspoře paliva atd. [5, 6].

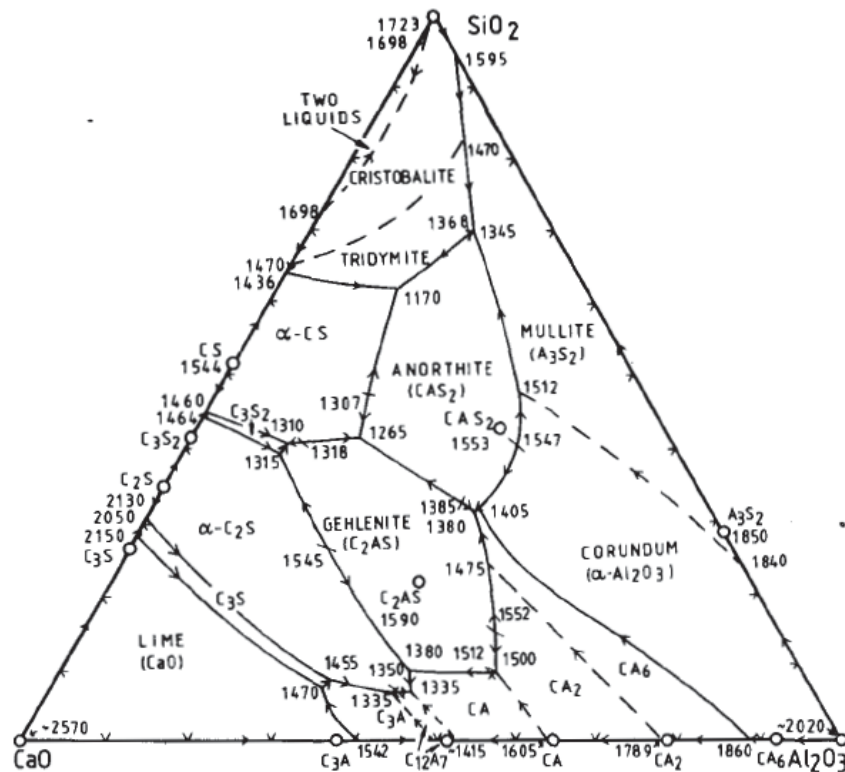
Chemické složení portlandských cementů vyráběných průmyslově se pohybuje obvykle v těchto mezích (dle Bye, 1983): 61 – 67 %  $\text{CaO}$ , 18 – 24 %  $\text{SiO}_2$ , 4 – 8 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1,5 – 4,5 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,5 – 4 %  $\text{MgO}$ , 0,1 – 1,5 %  $\text{K}_2\text{O}$ , 0,1 – 1 %  $\text{Na}_2\text{O}$  (hmotnostních %). Tyto meze složení mohou však být překročeny u speciálních cementů, jež mají vlastnosti odlišné od běžného PC. Např. bílé cementy mají nižší obsah  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; cementy se zvýšenou odolností proti chemickým vlivům a menším hydratačním teplem mají nižší obsah  $\text{Al}_2\text{O}_3$  apod. [4, 6].

#### 1.1.1 Suroviny k výrobě portlandského slínku

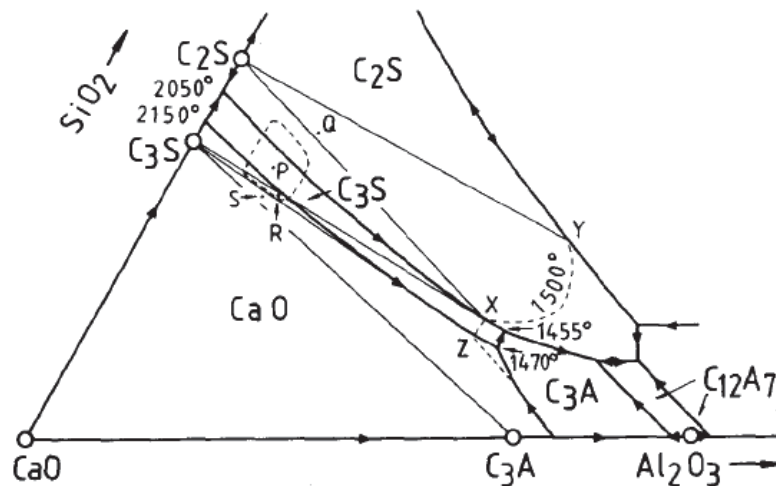
Surovinová moučka se skládá z  $\text{CaCO}_3$ , který do směsi vnáší  $\text{CaO}$ , z jílu, hlíny nebo lupku, který vnáší  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a případných korekčních přísad pro dosažení správných poměrů oxidů. Některé přírodní křemičité vápence obsahují  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  v takovém poměru, že je možné z nich portlandský slínek pálit pouze po drobných korekcích. V takovém případě lze jako korekční přísady použít jemný křemen ( $\text{SiO}_2$ ), bauxit (zdroj  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a suroviny obsahující oxidy železa ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Po optimalizaci poměru čtyř hlavních oxidů záleží na množství a druhu příměsí a nečistot v surovinách, vedoucích v průběhu vypalování ke tvorbě více či méně žádaných fází, které mohou v některých případech ovlivnit hydratační vlastnosti vyráběného portlandského slínku [4, 7].

Poměr obsahu oxidů  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v surovinové moučce je volen tak, aby složení výsledné směsi po výpalu spadalo do oblasti ternárního fázového diagramu (obrázek číslo 1) ohraničeného fázemi  $\text{C}_3\text{S}$  (alít,  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ),  $\text{C}_2\text{S}$  (belít,  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ) a  $\text{C}_3\text{A}$  (celít,  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ), protože pouze v této oblasti mohou tyto fáze koexistovat. Na obrázku číslo 2 je

patrné, že pokud by se surovinová moučka pro přípravu portlandského slínku skládala pouze z výše uvedených tří oxidů, bylo by pro její výpal třeba vysokých teplot [8, 9].



**Obrázek 1:** Oblast existence  $C_3S - C_2S - C_3A$  v ternárním fázovém diagramu  $SiO_2 - CaO - Al_2O_3$  (dle Muana A. a Osborna E. F., 1965 s pozdějšími modifikacemi) [9].



**Obrázek 2:** Detail oblasti existence  $SiO_2 - CaO - Al_2O_3$  ve fázovém diagramu  $C_3S - C_2S - C_3A$  včetně teplot tání [9].

### 1.1.1.1 Vápenec

Přítomnost dostatečného množství vápence v surovině je důležitá, neboť jinak by se nemohly tvořit vysokovápenaté slínkové nerosty a nebyl by zajištěn potřebný vývin počátečních pevností. Proto se udržuje obsah  $CaCO_3$  v surovině co nejvyšší, avšak nesmí překročit množství potřebné k chemickému vázání hydraulických složek, které činí asi 91 až 97 %. Kdyby bylo vápna více, zbývalo by nesloučené a takové volné vápno vede k vápennému rozpínání a surovina bohatší na vápno vyžaduje pálení při vyšší teplotě [5].

Nejvhodnější vápenec je dostatečně hydraulický s obsahem  $CaCO_3$  76 – 78 %. Je-li základní složkou vysokoprocenní vápenec, je nutno provádět korekci surovinou chudou na  $CaCO_3$ , jež obsahuje pokud možno  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  a  $Fe_2O_3$  ve vhodném poměru (hlína, zvětralé partie a skrývka z ložiska). Naopak jestliže základní složkou je nízkoprocenní vápenec (pod 76 %  $CaCO_3$ ), složení se koriguje vápencem vysokoprocenním. Kromě toho se však vyžaduje jemnost a stejnoměrnost rozložení hydraulických součástí, neboť již menší kolísání chemického složení suroviny může způsobovat značné výkyvy v mineralogickém rozboru slínku [5, 8].

### 1.1.1.2 Moduly

I když chemické složení, tj. zejména poměr základních složek  $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  a  $Fe_2O_3$ , má primární význam, vlastnosti produktu závisí i na způsobu tepelného zpracování (podmínkách vysokoteplotních reakcí) a úpravě slínku mletím, popřípadě přidavku dalších látek. Cílem správného složení surovinové směsi je, aby všechen  $CaO$  zreagoval při tepelném zpracování na sloučeniny schopné hydraulického tuhnutí. Proto celý proces výroby (od sestavení směsi přes výpal až po chladnutí) musí vést ke vzniku následujících sloučenin:  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  a  $C_4AF$  (brownmillerit,  $4 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ ). Tato skutečnost se vyjadřuje empirickými pravidly, tzv. moduly, jež charakterizují poměr ve směsi surovin, resp. ve slínku (hm. % oxidů):

- Hydraulický modul 
$$M_H = \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

Jeho hodnota se pohybuje v mezích 1,7 – 2,4. Cementy s vyšší hodnotou  $M_H$  je nutno vypalovat při vyšší teplotě; mají vyšší počáteční pevnosti a větší hydratační teplo vlivem vyššího obsahu  $C_3S$  a  $C_3A$ .  $M_H < 1,7$  způsobuje malou pevnost a nad 2,4 nižší objemovou stálost.

- Silikátový modul 
$$M_S = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

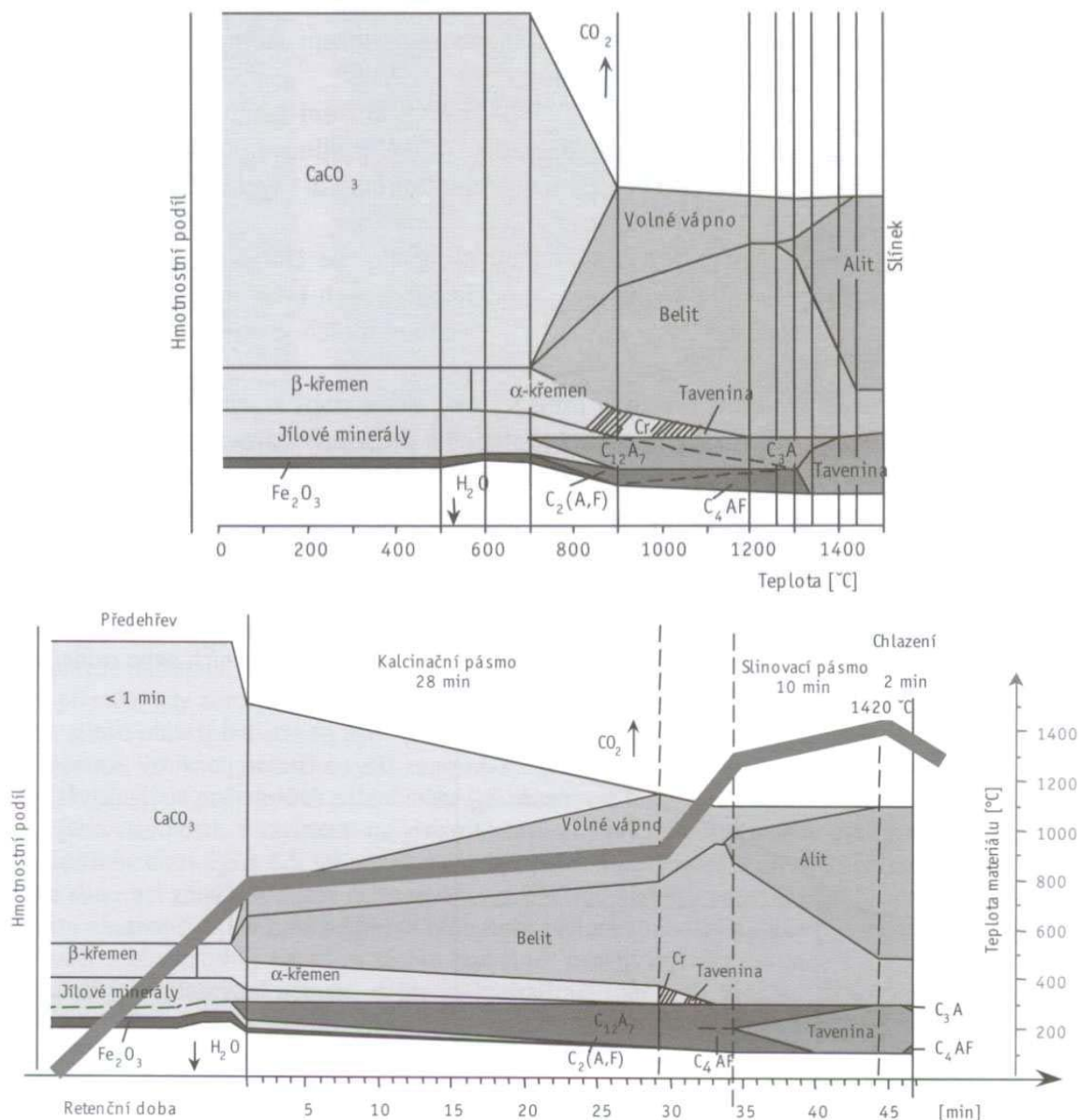
Leží obvykle v mezích 1,7 – 2,7. Čím vyšší je hodnota  $M_S$ , tím vyšší je teplota nutná pro výpal. Produkt pomaleji tuhne, ale zlepšuje se jeho chemická odolnost.

- Hlinitanový modul 
$$M_A = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$$

Většinou kolísá v rozmezí 1,5 – 2,5, u bílých cementů však dosahuje podstatně vyšších hodnot [8].

## 1.2 Výroba portlandského slínku

Portlandský slínek je výsledným produktem velmi komplexní technologie, která převádí výpalem směs surovin na kalcium-silikátové a kalcium-aluminátové/ferritové fáze. Z hlediska složení je výsledný portlandský slínek, vycházející z rotační pece, směsí dvou krystalických silikátových fází,  $C_3S$  a  $C_2S$ , intersticiální, do jisté míry rovněž krystalické fáze, obsahující především  $C_3A$  a  $C_4AF$  (obrázek číslo 3) a nečistot jako periklas ( $MgO$ ), mrtvě vypálené vápno ( $CaO$ ) a sírany alkalických kovů [7].



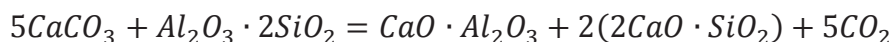
Obrázek 3: Schémata procesů probíhajících v cementářské peci [7].

### 1.2.1 Fyzikální a chemické procesy

Směs surovin sestavená podle uvedených principů společným mletím nebo mísením se zahřívá na teplotu kolem 1450 °C. Při postupném zvyšování teploty se především ze směsi odstraňuje voda. Sušení je ukončeno kolem 200 °C. Procesy, jež jsou významné pro tvorbu slínku, začínají při teplotách podstatně vyšších. Jsou to:

- rozklady pevných látek pod 1300 °C (dehydratace jílových minerálů, rozklad  $CaCO_3$ );
- vzájemné reakce složek v pevném stavu, později za účasti taveniny;
- tání eutektik, rozpouštění pevných látek v tavenině [8, 9].

Rozklad pevných látek nastává nejdříve. Ztráta chemicky vázané vody v kaolinitu ( $Al_4(OH)_8Si_4O_{10}$ ) probíhá od 500 °C; produkt dehydratace je velmi reaktivní, takže vstupuje do reakce s  $CaO$ , resp.  $CaCO_3$ , např.



1



$C_2S$  a  $CA$  ( $CaO \cdot Al_2O_3$ ) jsou prvními produkty reakcí v pevném stavu; začínají se tvořit již zhruba od  $700^\circ C$ .  $CA$  vzniká dříve než  $C_2S$ , zároveň se vznikem  $CA$  se tvoří  $C_2F$  ( $2 CaO \cdot Fe_2O_3$ ) a  $C_4AF$  [8].

Od  $900^\circ C$  probíhá reakce (po rozkladu  $CaCO_3$ ):



a od  $1\ 250^\circ C$  se tvoří  $C_3S$ :



Reakce, jimiž vznikají slínkové minerály, nabývají dostatečné rychlosti až v rozmezí teplot  $1\ 350 - 1\ 450^\circ C$ . Tato oblast teplot je pro tvorbu slínku nejdůležitější zejména proto, že teprve zde vzniká nejžádanější slínkový minerál  $C_3S$ , který je nositelem typických vlastností PC. Aby došlo ke stabilizaci silikátových fází v jejich reaktivních formách, je třeba slínek po vypálení ve slinovací zóně rotační pece velmi rychle ochladit (obrázek číslo 3), a tak „zmrazit“ fáze v jejich vysokoteplotní formě [7, 8].

Role přídavku  $Al_2O_3$  a  $Fe_2O_3$  spočívá ve snížení teplot, nutných pro výpal portlandského slínku. Aluminátové a ferritové fáze se v průběhu slinování taví a přítomnost této tekuté fáze značně snižuje teplotu tvorby  $C_3S$ ; umožňuje iontům  $Ca^{2+}$  rychleji difundovat do rychleji vznikající fáze  $C_2S$  (obrázek číslo 3) [7].

## 1.2.2 Mineralogické složení portlandského slínku

Dosud bylo v portlandském slínku nalezeno více než 25 minerálů; rozhodující význam pro vlastnosti cementu mají však čtyři ( $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  a  $C_4AF$ ) [8].

### 1.2.2.1 Alit

Alit je nejdůležitější součást portlandských slínků, v nichž představuje  $50 - 70\%$ . Základní fází je vysokoteplotní  $C_3S$ , obsahující v tuhém roztoku až  $4\%$   $C_3A$ . Kromě toho může obsahovat  $MgO$  (až  $2,5\%$ ) a menší množství oxidů  $Fe$ . Čistý  $C_3S$  je stálý v rozmezí teplot  $1\ 250 - 2\ 070^\circ C$ , pod teplotou  $1\ 250^\circ C$  se rozkládá na  $C_2S$  a  $CaO$ . I když je  $C_3S$  pod teplotou  $1\ 250^\circ C$  nestálý, lze jej rychlým ochlazením uchovat jako metastabilní fázi, neboť rozkladná reakce nestačí v omezeném čase proběhnout.  $C_3A$  v pevném roztoku stabilizuje vysokoteplotní formu  $C_3S$ . S vodou reaguje relativně rychle a je nezbytný pro rozvoj pevnosti [8, 9].

### 1.2.2.2 Belit

V portlandském slínku je obsažen  $15 - 30\%$ . Jedná se o  $C_2S$  modifikovaný inkorporací dalších iontů. Základem je  $\beta-C_2S$ , obsahující ve formě tuhého roztoku další složky, hlavně  $Fe_2O_3$ .



V = vysoký; N = nízký

Protože obsah cizích příměsí může být ještě větší než u  $C_3S$ , nachází se  $C_2S$  podle podmínek vzniku v rozmanitých formách. S vodou reaguje pomalu, tudíž jen málo přispívá k počátečním pevnostem, jeho účinek se projeví až po delší době hydratace [8, 9].

### 1.2.2.3 Celit

Tato aluminátová fáze je obsažena v portlandském slínku 5 – 10 %. Jedná se o  $C_3A$  s rozmanitým složením a někdy také strukturou danou inkorporací cizích iontů (např.  $Si^{4+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Na^+$  a  $K^+$ ). Spojovací hmota zvaná též celit je dvojího druhu; první z nich je tmavě zbarvená a obsahuje jednak železitou sklovinu, jednak nedokonale vyvinuté krystaly, jež se blíží svým složením minerálu  $C_4AF$ . Ve skutečnosti jde o pevné roztoky v řadě  $C_6A_2F - C_2F$ , popřípadě s menším obsahem dalších složek ( $MgO$ ). Spojovací hmota světlé barvy obsahuje vedle skla s nízkým obsahem oxidů  $Fe$  krystaly  $C_3A$ , popřípadě pevné roztoky této sloučeniny. Tato fáze reaguje s vodou velmi rychle a může způsobit nežádoucí zatuhnutí [8, 9].

### 1.2.2.4 Brownmillerit

Ferritová fáze tvoří 5 – 15 % portlandského slínku. Jedná se o  $C_4AF$  modifikovaný různým poměrem  $Al/Fe$  a inkorporací cizích iontů. Rychlost reakce s vodou je různá, pravděpodobně kvůli rozdílnému složení. Všeobecně je tato reakce rychlejší v počáteční a střední fázi hydratace, po delší době se řadí mezi reakce  $C_3S$  a  $C_2S$  [9].

### 1.2.2.5 Další fáze

Jako další fáze vystupují ve slínku volné vápno ( $CaO$ ), které je zbytkem nezreagovaného  $CaO$  ze směsi surovin nebo vzniká rozpadem  $C_3S$ , dále  $MgO$  a konečně v malém množství mohou být přítomny minerály  $C_3S_2$ ,  $CS$ ,  $C_5A_3$ ,  $C_2F$  aj. [8].

Přehled o poměrném zastoupení hlavních fází ve slínku je znázorněn v následující tabulce.

**Tabulka 1:** Složení slínkových minerálů ve hmotnostních procentech [8].

oxid	$C_3S$	$C_2S$	$C_3A$	$C_4AF$
$CaO$	73,7	65,1	62,3	46,2
$SiO_2$	26,3	34,9	-	-
$Al_2O_3$	-	-	37,7	21,0
$Fe_2O_3$	-	-	-	32,8

## 1.3 Výroba portlandského cementu

Další krok ve výrobě portlandského cementu spočívá v přimílání optimálního množství síranu vápenatého. Ten je ke slínku přidáván kvůli regulaci tuhnutí [7].

### 1.3.1 Síran vápenatý

Dnes se přidává převážně ve formě energosádrovce ( $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$ ). Jedná se o průmyslový odpad odsířování v elektrárnách, který je podstatně čistší než používaný přírodní sádrovec. Z řady důvodů mohou portlandské cementy v současnosti obsahovat jiné formy  $CaSO_4$  např.:

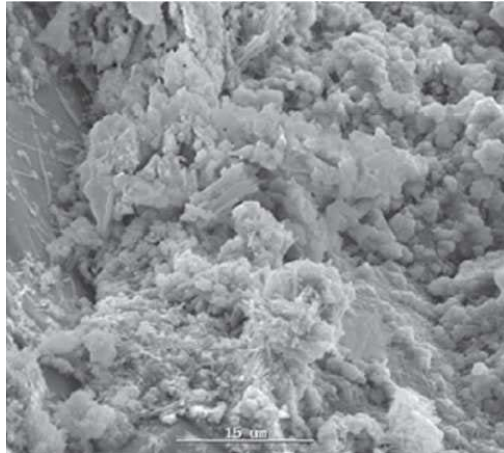
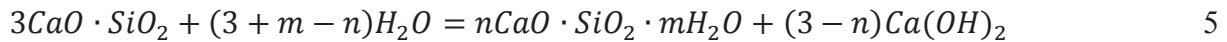
- přírodní krystalický anhydrit  $CaSO_4$ ;
- sádrovec  $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$ ;
- hemihydrát (sádra)  $CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$ ;
- dehydratovaný sádrovec (rozpuštěný anhydrit)  $CaSO_4$ ;
- technický síran vápenatý (energosádrovec)  $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$  [7].



## 1.4 Hydratace čistých slínekových minerálů

### 1.4.1 Hydratace $C_3S$ a $C_2S$

Hydratačními produkty při teplotě okolí jsou amorfní  $CSH$  fáze a  $CH$  (portlandit,  $Ca(OH)_2$ ) [10].



Obrázek 4: Portlandit a  $CSH$  [11].

Při kontaktu s vodou dochází k velmi rychlé reakci. Prvním krokem této reakce je protonolýza silikátových a kyslíkových iontů na povrchu fáze, následovaná rozpouštěním materiálu. Ionty  $O^{2-}$  původně obsažené v krystalové mřížce  $C_3S$  vstupují do kapalné fáze jako ionty  $OH^-$ , ionty  $SiO_4^{4-}$  jsou velmi málo disociovány z  $H_4SiO_4$ :



Pozitivní náboj  $Ca^{2+}$  vstupující souběžně do kapalné fáze je vyvážen negativním nábojem  $OH^-$  a silikátových iontů [10].

Z počátku je tato reakce rychlá, než difuze způsobí oddalování iontů od povrchu, což má za následek vytvoření koncentračního gradientu v okolí povrchu. Když dojde k přesycení kapalné fáze, začíná precipitovat vrstva produktů  $CSH$  na povrch  $C_3S$ . Další teorie předpokládá, že vrstva bohatá na  $SiO_2$  vytvořená na povrchu, která později adsorbuje ionty  $Ca^{2+}$ , se rozpouští do kapalné fáze. Tudíž se vytváří elektrická dvojvrstva na povrchu  $C_3S$  [10, 12]. Existují ale i další teorie pro vysvětlení hydratace  $C_3S$  viz obrázek číslo 5.

Mechanism	Impermeable hydrate layer theory	Electrical double-layer theory	Nucleation of CH theory	Nucleation of C-S-H theory	
Pre-induction period	First-stage C-S-H formed				
Beginning of induction period	First-stage product acts as diffusion barrier	Electrical double layer forms and impedes passage of ions	Supersaturation of liquid phase with respect to CH stops further rapid dissolution of C <sub>3</sub> S		
Changes during induction period	Phase transformation or ageing of C-S-H layer	Osmotic pressure phenomena across the first-stage product layer	Gradual weakening of double layer	Slow nucleation of CH	Slow nucleation of second-stage C-S-H
End of induction period	Increased permeability of C-S-H layer	Breakdown of C-S-H layer due to osmotic pressure and/or imbibition	Breakdown of double layer	CH nuclei reach critical size	Nuclei of second-stage C-S-H reach critical size
Acceleratory period	Accelerated dissolution of C <sub>3</sub> S, growth of second stage C-S-H and CH				

**Obrázek 5:** Teorie mechanismu hydratace C<sub>3</sub>S [10].

Mechanismus hydratace C<sub>2</sub>S je velmi podobný mechanismu C<sub>3</sub>S, ačkoli probíhá pomaleji [10].

## 1.4.2 Hydratace C<sub>3</sub>A

### 1.4.2.1 Hydratace bez CaSO<sub>4</sub>

Prvním hydratačním produktem bez přítomnosti Ca(OH)<sub>2</sub> a při pokojové teplotě je gelový C<sub>3</sub>A na povrchu svých zrn. Později se tento materiál transformuje do hexagonálních krystalů odpovídajících fázím C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> a C<sub>4</sub>AH<sub>19</sub>. Další vývoj těchto fází umožní jejich precipitaci z roztoku. Nakonec tyto fáze konvertují do kubické C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>. Konverze C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> je urychlována zvýšením teploty, závisí na poměru vody/pevné fáze, velikosti zrn C<sub>3</sub>A a přítomnosti nebo absenci CO<sub>2</sub>. V přítomnosti Ca(OH)<sub>2</sub> se rychlost reakcí sníží a primárním produktem je C<sub>4</sub>AH<sub>19</sub>. Po smíchání s vodou rychlost reakcí pomalu klesá, kvůli tvorbě vrstvy hexagonálních hydrátů na povrchu C<sub>3</sub>A. Při konverzi primárních hydrátů do kubického C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> je tato bariéra roztržena a hydratace opět probíhá rychlejším tempem [10].

C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> a C<sub>4</sub>AH<sub>19</sub> patří do skupiny AFm fází, jejich všeobecný vzorec je [Ca<sub>2</sub>(Al,Fe)(OH)<sub>6</sub>]X<sup>-x</sup>H<sub>2</sub>O, kde X označuje jeden jednomocný aniont nebo polovinu dvojmocného. C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> a C<sub>4</sub>AH<sub>19</sub> se skládají z lístků [Ca<sub>2</sub>Al(OH)<sub>6</sub>] s OH nebo [Al(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> a molekul vody v oblasti mezi vrstvami [10].

### 1.4.2.2 Hydratace v přítomnosti CaSO<sub>4</sub>

Ettringit je hlavním produktem hydratace dle následující rovnice:



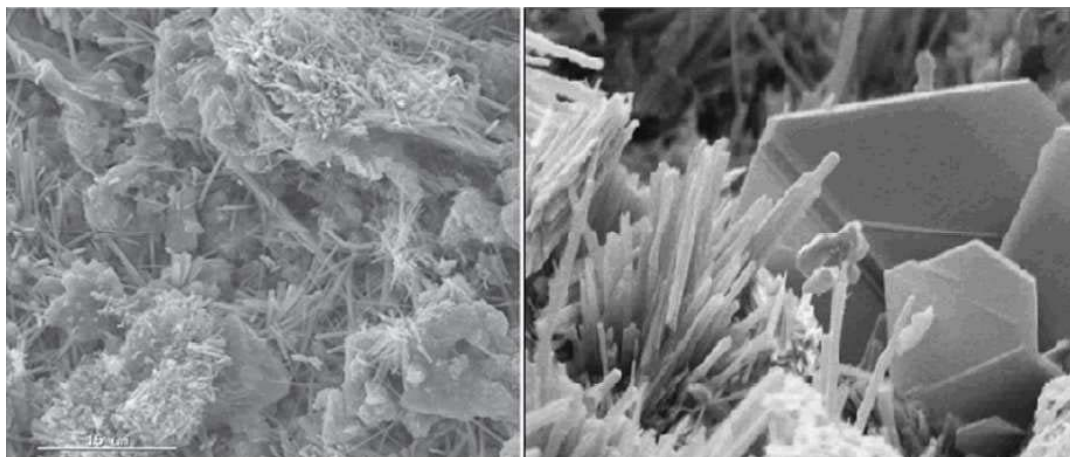
Při tomto procesu dochází k výraznému uvolnění tepla. Po velmi rychlé počáteční reakci se hydratace zřetelně zpomaluje. Druhé výrazné uvolnění tepla, kdy je spotřebován všechen CaSO<sub>4</sub>, přispívá k rychlejší hydrataci. Prvně vytvořený ettringit reaguje s dalším C<sub>3</sub>A dle rovnice:



Hexagonální C<sub>4</sub>AH<sub>19</sub> se začíná vytvářet postupným spotřebováváním ettringitu. Může být ve formě tuhého roztoku s C<sub>4</sub>A $\bar{S}$ H<sub>12</sub> (monosulfát, C<sub>3</sub>A·CaSO<sub>4</sub>·12 H<sub>2</sub>O) nebo jako separované krystaly. Následné snížení rychlosti reakcí není dostatečně vysvětleno, ale existuje několik teorií. Nejrozšířenější z nich předpokládá vytvoření vrstvy ettringitu na povrchu C<sub>3</sub>A, která

slouží jako bariéra odpovědná za zpomalení reakcí. Ettringit je vytvářen reakcí přes roztok a precipituje na povrch  $C_3A$  díky limitované rozpustnosti  $C_3A$  v přítomnosti síranů. Dle další teorie je vytvořena nepropustná vrstva složená z vody s nedostatkem hexagonálních hydrátů stabilizovaná inkorporací  $SO_4^{2-}$  na povrchu  $C_3A$  a pokrývá se ettringitem. Ukončení této periody nastává protržením ochranné membrány. Přidaný  $CaSO_4$  se spotřebovává a ettringit je konvertován na monosulfát. V těchto reakcích „přes roztok“  $C_3A$  i ettringit jsou rozpouštěny a monosulfát precipituje z kapalně fáze [10].

Ettringit patří mezi širokou skupinu  $AFt$  fází, jejichž všeobecný vzorec je  $[Ca_3(Al,Fe)(OH)_6]X_3 \cdot x H_2O$ , kde  $X$  reprezentuje dvojmocný aniont. Trigonální struktura ettringitu je založena na sloupcové kompozici  $[Ca_3Al(OH)_6 \cdot 12 H_2O]_2^{6-}$  paralelního s ionty  $3 SO_4^{2-}$  a molekulami vody. Bez volného  $Ca(OH)_2$  krystalizuje do prismatických nebo jehlicovitých krystalů, zatímco při přítomnosti hydroxidu je koloidní. Morfologie ettringitu závisí na dostupnosti volných míst pro krystalový růst. Monosulfát ( $AFm$  fáze) se skládá z vrstev  $[Ca_2Al(OH)_6]_2^{6-}$  s jedním  $SO_4^{2-}$  a  $6 H_2O$  v mezivrstvě. Pak krystalizuje do tenkých hexagonálních destiček [10].



**Obrázek 6:** Jehličky ettringitu a destičky portlanditu [11, 13].

### 1.4.3 Hydratace $C_4AF$

Reaktivita feritové fáze je závislá na poměru  $Al/Fe$  a se vzrůstajícím obsahem železa klesá. K retardaci dochází v přítomnosti  $CaSO_4$  a  $Ca(OH)_2$ , protože se vytváří  $AFt$  fáze na povrchu zrn. Naopak reakce může být urychlena jemnějším namletím a zvýšenou teplotou [10].

#### 1.4.3.1 Hydratace bez $CaSO_4$

Bez sádry vznikají během počáteční hydratace produkty  $AFm$  fází  $C_2(A,F)H_8$  a/nebo  $C_4(A,F)H_x$ . V přítomnosti vápna vznikne pouze  $C_4(A,F)H_x$ . Hexagonální fáze  $C_2(A,F)H_8$  a  $C_4(A,F)H_x$  jsou následně konvertovány do hydrogranátové fáze obsahující železo  $C_3(A,F)H_6$  [10].

#### 1.4.3.2 Hydratace v přítomnosti $CaSO_4$ a $CaCO_3$

Ve směsi se sádrou a vápencem se vytváří  $AFt$  fáze  $C_6(A, F)\bar{S}_3H_{32}$ . Vzniku této látky může předcházet vytvoření gelu bohatého na železo nebo  $C_2AH_8$ . Počáteční  $AFt$  se formuje mechanismem přes roztok, kde dochází k uvolnění produktů obsahujících volné železo. Následně se začíná tvořit  $AFt$  fáze obsahující železo. Hydroxid vápenatý zpomaluje průběh reakcí.  $AFt$  fáze pak konvertuje do  $AFm$   $C_4(A, F)\bar{S}H_{12}$ . K této reakci dochází ještě před spotřebováním  $CaSO_4$ . Frakce železa, která není inkorporovaná v krystalické mřížce  $AFt$ ,

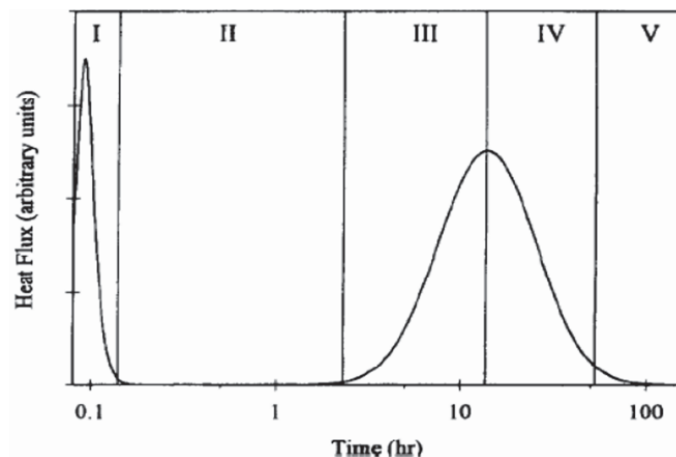
*AFm* nebo hydrogranátových fázích, zůstává v hydratovaném materiálu ve formě amorfního oxidu železa, hydroxidu nebo v dalších fázích obsahujících vápník [10].

## 1.5 Hydratace portlandského cementu

Po smísení s vodou cement tuhne a postupně nabývá pevnosti. Tuhnutí a tvrdnutí tedy probíhá za aktivní účasti vody, vytvořené produkty jsou ve vodě nerozpustné a stálé. Tento proces má dvě stránky:

1. chemickou: tj. reakce slínekových minerálů s vodou za vzniku *CSH* a *CAH*;
2. fyzikální: tj. změna struktury, která vede k vytvoření pevných spojů mezi částicemi nově vytvořených látek [8].

Hydratace PC probíhá v několika stádiích. Pro schematický popis procesu je výhodné rozdělení do pěti stádií, ke kterým dochází při reakci s vodou.



**Obrázek 7:** Schematická křivka průběhu vývoje tepla při hydrataci PC. I – smíchání s vodou; II – indukční perioda; III – zrychlení hydratace a počátek tuhnutí; IV – zpomalení hydratace a tvrdnutí; V – doba zrání betonu [14].

### I. Smíchání s vodou

V průběhu tohoto stadia jsou z různých fází PC uvolňovány ionty do roztoku. Proces rozpuštění je poměrně rychlý a hydratace je exotermická. Povrch částic cementu se začíná pokrývat *CSH* gelem a ettringitem [7].

### II. Indukční perioda

Rychle vzrůstající hodnota pH a koncentrace  $Ca^{2+}$  iontů v záměsové vodě snižuje spolu s hydráty vytvořenými na povrchu částic rozpustnost fází portlandského slínku. Vývoj tepla se značně zpomalí. V průběhu tohoto stadia se vytvoří malé množství *CSH* gelu. Pokud je v PC správně vyvážen poměr mezi množstvím aluminátových fází a  $SO_4^{2-}$ , vznikne také malé množství ettringitu. V průběhu indukční periody se záměsová voda stane nasyceným roztokem  $Ca^{2+}$ , přesto však nedochází k precipitaci portlanditu pravděpodobně díky malé rychlosti tvorby krystalizačních zárodků v porovnání s konkurenční tvorbou *CSH* gelu. Do jisté míry také dochází ke flokulaci zrn [7].

### III. Počátek tuhnutí

Hydratace je na konci indukční periody aktivována snížením koncentrace  $Ca^{2+}$  iontů v roztoku precipitací portlanditu. Ta nastává v době, kdy v záměsové vodě již prakticky nejsou žádné anionty  $H_2SiO_4^{2-}$ . Náhlé snížení koncentrace iontů  $Ca^{2+}$  a  $OH^-$  opětovně nastartuje rozpouštění všech fází PC. Vývoj tepla se zrychlí zpočátku mírně (protože precipitace

portlanditu je endotermická reakce a část tepla spotřebuje), později se rychlost vývoje tepla zvyšuje. Počátek tuhnutí většinou spadá do této doby zrychlení vývoje tepla, s výjimkou případů tuhnutí z důvodu tvorby jehličkovitých krystalů ettringitu, případně tvorby sádrovce. *CSH* a *CAH* fáze portlandského slínku začínají mezi částicemi vytvářet vazby, následkem čehož pasta tuhne [7].

#### IV. Tvrdnutí

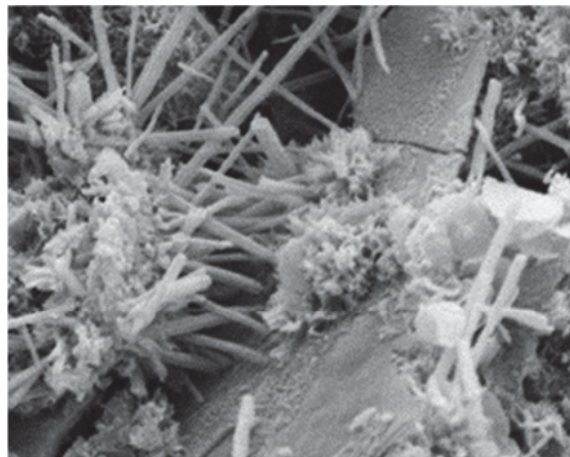
Většina PC neobsahuje takové množství  $CaSO_4$ , které by bylo dostačující na reakci s veškerými aluminátovými fázemi portlandského slínku. V průběhu indukční periody dojde tedy tvorbou ettringitu k vyčerpání  $SO_4^{2-}$  iontů. Poté se ettringit stane nestabilní složkou a dojde k jeho rekrystalizaci za vzniku monosulfátu. Díky reakci se v systému generuje další teplo a dochází k urychlení hydratace silikátových fází [7].

Hydratační produkty utvořené v průběhu prvních stádií jsou označovány jako „vnější produkt“, protože rostou ze zrn cementu směrem ven, do mezer mezi nimi. Jedná se o porézní a volnou síť vláknitého *CSH* gelu, jehliček ettringitu, destiček monosulfátu a hexagonálních krystalků portlanditu [7].

#### V. Zpomalení hydratace

V tomto stadiu jsou zrna jednotlivých fází slínku pokryta vrstvou hydrátů, která je stále silnější. Molekuly vody obtížněji pronikají touto vrstvou k nezhydratovaným částicím slínku. Hydratace se zpomaluje, protože je z větší části kontrolována rychlostí difuze molekul vody vrstvou nově zformovaných hydrátů. Hydratovaná cementová pasta má vzhled kompaktní amorfni hmoty, která se označuje jako „vnitřní produkt“ [7].

Hydratace PC je ukončena buď ve chvíli, kdy již není v systému přítomna další nezhydratovaná fáze, nebo když voda již nemůže proniknout k nezhydratovaným částicím, případně když již není v systému k dispozici volná voda [7].



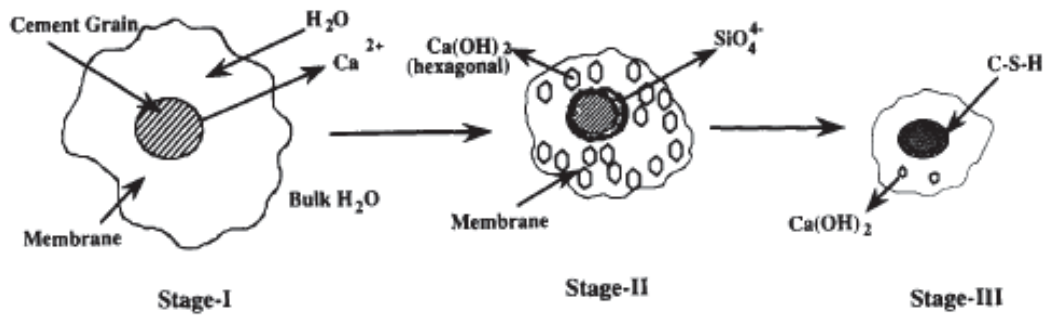
**Obrázek 8:** Hydratace cementu, *CSH*, jehličky ettringitu a destičky portlanditu [15].

### 1.5.1 Gelový model

Membrána *CSH* gelu se vytváří na povrchu cementových zrn při hydrataci (obrázek číslo 9). Tato membrána umožňuje průniku molekul vody a vnější migraci iontů  $Ca^{2+}$  a silikátů díky rozdílnému osmotickému potenciálu na obou stranách membrány. Výsledkem je nadbytek  $Ca(OH)_2$ , který je akumulován na straně membrány v kontaktu s vodou, a precipituje. Ve stejném čase nadbytek silikátových iontů, na straně membrány v kontaktu se zrny cementu, vytvoří rozdíl osmotického tlaku na membráně. Tento rozdíl tlaku zapříčiní roztržení membrány a její reformování vytlačením silikátového roztoku. Gelový model je používám pro



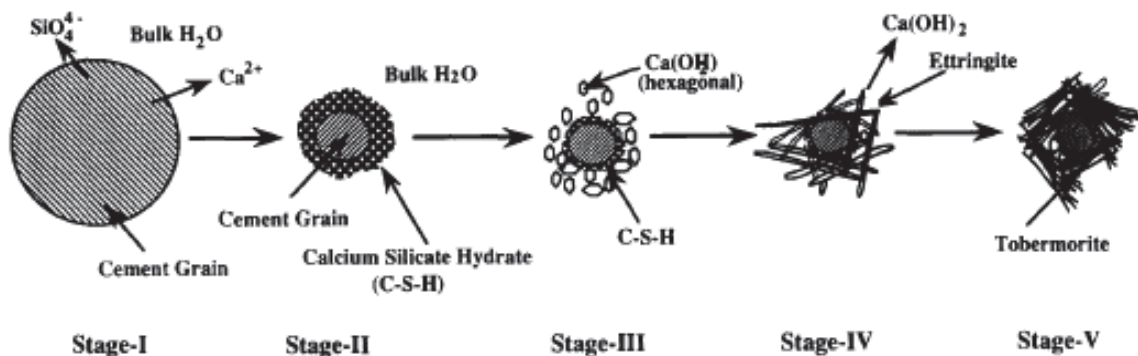
vysvětlení retardace v počátečních fázích hydratace cementu v přítomnosti odpadů s výskytem kovů [16].



Obrázek 9: Gelový model hydratace cementu [16].

### 1.5.2 Krystalový model

Kalcium-silikátové minerály disociují na nabitě silikátové a vápenaté ionty při styku s vodou. Nabitě silikátové ionty se zakoncentrovávají jako tenká vrstva na povrchu cementových zrn, a tím brání interakci povrchu cementových zrn s vodou. Takto vytvořená vrstva retarduje uvolňování vápenatých a silikátových iontů z cementu do vody. Po počáteční hydrataci následuje nukleace a růst hexagonálních krystalů  $Ca(OH)_2$ , jež vyplňují prostory a dutiny mezi cementovými zrny. Mezitím z vody precipitují částice CSH na vrstvě bohaté na silikáty na cementových zrnech a postupně vytváří jehly nebo ostny. Nakonec se jehly z různých cementových zrn dostávají do kontaktu samy se sebou a vytváří lístky tobermoritu ( $Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2 \cdot 4 H_2O$  nebo  $Ca_5Si_6(O,OH)_{18} \cdot 5 H_2O$ ) [16].



Obrázek 10: Krystalový model hydratace cementu [16].

## 2. SMĚSNÉ CEMENTY

Evropská cementářská norma EN 197-1 specifikuje celou skupinu portlandských cementů směsných CEM II (tabulka číslo 2). Ta obsahuje kromě portlandského slínku jedinou další hlavní složku [4, 17].

**Tabulka 2:** Portlandské cementy směsné CEM II dle EN 197-1 [4, 17].

Druh portlandského cementu CEM II	označení	obsah složek *) [hm. %]	druhy složek
<b>Struskový</b>	CEM II/A-S	6 – 20	granulovaná vysokopeční struska
	CEM II/B-S	21 – 35	
<b>S křemičitým úletem</b>	CEM II/A-D	6 – 20	křemičitý úlet
<b>Pucolánový</b>	CEM II/A-P/Q	6 – 20	přírodní pucolán
	CEM II/B-P/Q	21 – 35	přírodní kalcinovaný pucolán
<b>Popílkový</b>	CEM II/A-V/W	6 – 20	křemičitý popílek
	CEM II/B-V/W	21 – 35	vápenatý popílek
<b>S kalcinovanou břidlicí</b>	CEM II/A-T	6 – 20	kalcinovaná břidlice
	CEM II/B-T	21 – 35	
<b>S vápencem</b>	CEM II/A-L/LL	6 – 20	vápenec s TOC ≤ 0,5
	CEM II/B-L/LL	21 – 35	vápenec s TOC ≥ 0,2
<b>Směsný</b>	CEM II/A-M	6 – 20	granulovaná vysokopeční struska + křemičitý úlet**) + přírodní a kalcinovaný pucolán + křemičitý a vápenatý popílek + kalcinovaná břidlice + vápenec

\*) obsah jiných hlavních složek než portlandský slínek

\*\*) podíl 6 – 10 hm. %

### 2.1 Příměsi

Příměsi jsou většinou práškovité látky přidávané do čerstvého betonu za účelem zlepšení některých vlastností nebo k docílení zvláštních vlastností. Dělí se na dva typy: inertní příměsi (typ I) a pucolány nebo latentně hydraulické látky (typ II). Příměsi se přidávají v takovém množství, které nepříznivě neovlivní vlastnosti betonu, zejména jeho trvanlivost nebo nezpůsobí korozi ocele. Do typu I se řadí mleté horniny, moučky a pigmenty. Do typu II se zařazují úletový popílek a silika – křemičité úlety [18].

#### 2.1.1 Latentní hydrauličita

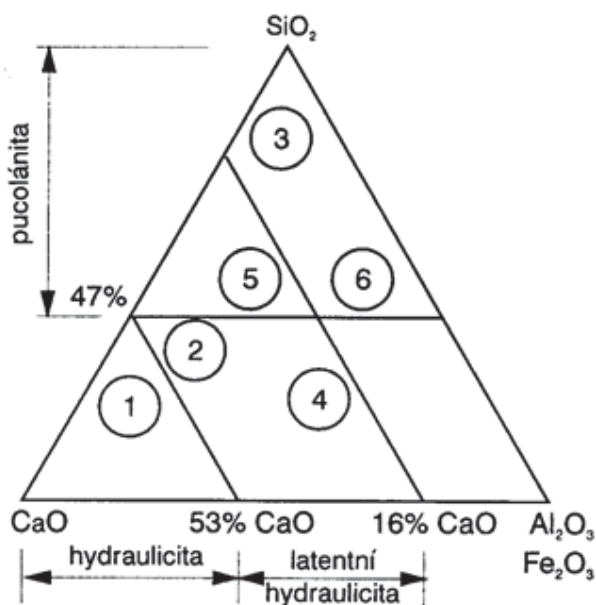
Latentní hydrauličita je schopnost látky reagovat s  $Ca(OH)_2$  za normální teploty ve vodném prostředí. Podmínkou chemické reakce je alkalické prostředí vytvářené v roztoku i jinými chemickými sloučeninami, které jsou nazývány budiče hydraulicity. Ve svých

technologických důsledcích je pucolanita i latentní hydraulická totožná, rozdíly jsou pouze v obsahu některých minerálů. Latentně hydraulické příměsi se přidávají jako složky do cementu při mletí slínku nebo do čerstvého betonu při jeho míchání. Z chemického hlediska je lze rozdělit do tří skupin.

1. Látky obsahující amorfni  $SiO_2$ , v množství nad 47 %, rozpustný v kyselém i v alkalickém prostředí, vykazují pucolanové vlastnosti. Patří sem diatomity, opál, křemičité úlety a uměle vyráběné křemičité látky.
2. Pálené hlíny, popílky a struska vykazují latentně hydraulické vlastnosti. Tyto látky obsahují od 16 – 53 %  $CaO$ . Jako budiče (iniciátory) hydraulicity lze použít: cement, vápno,  $NaOH$ ,  $CaSO_4$ ,  $Na_2SO_4$  aj. Popílky vykazují tím větší reaktivitu, čím více obsahují  $SiO_2$  ve sklovité fázi a málo mullitu ( $3 Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$ ).
3. Látky obsahující sopečné sklo vzniklé rychlým ochlazením magmatu, jsou pravé pucolány (podle městečka Pozuoli na úpatí Vesuvu), jako tufy, trasy, sopečné sklo [18].

Chemické složení látek s hydraulickými vlastnostmi znázornil Rankin (obrázek číslo 11) v potrojném diagramu  $CaO - SiO_2 - Al_2O_3(Fe_2O_3)$ , kde jsou rozdělené látky:

- hydraulické s obsahem  $CaO > 53$  %;
- pucolanové látky s obsahem amorfniho, aktivního  $SiO_2 > 47$  %,
- latentně hydraulické látky s obsahem  $CaO$  od 16 % do 53 % [18].



**Obrázek 11:** Pozice hydraulických a pucolanových látek v potrojném diagramu  $CaO - SiO_2 - Al_2O_3(Fe_2O_3)$  [18].

1 – portlandské cementy, 2 – vysokopecní strusky, 3 – křemičité úlety, 4 – popílky bohaté na  $CaO$ , 5 – popílky bohaté na  $SiO_2$ , 6 – pucolanové popílky

### 2.1.2 Vliv příměsí

Příměsi mohou působit buď fyzikálně, nebo chemicky. Inertní aditiva (jemný křemen, vápenec, dolomit atd.) přispívají k pevnostem především prostřednictvím vyplňovacího (fyzikálního) efektu. Částice vyplňují prázdný prostor mezi hrubšími zrny, který by jinak byl zaplněn vodou. Naproti tomu reaktivní aditiva účinkují nejenom prostřednictvím vyplňovacího efektu, ale také chemicky reagují za tvorby dalšího materiálu, a tak snižují porozitu matrice [14, 19].



### 2.1.3 Pucolánová reakce

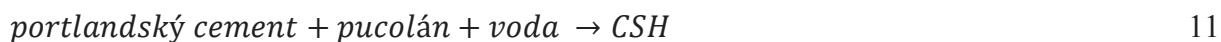
Pucolánová aktivita je indikována pucolánovou reakcí, která se dá vyjádřit následujícím způsobem:



kde látky s vysokým obsahem amorfního  $\text{SiO}_2$  reagují během hydratace se vzniklým  $\text{Ca(OH)}_2$  za vzniku  $\text{CSH}$  fáze, která je v cementech hlavní pojivovou složkou. Za pokojové teploty může být tato reakce velmi pomalá a může probíhat několik měsíců. Avšak čím je pucolán jemnější a čím více skelné fáze obsahuje, tím rychleji s vápnem reaguje [7].

Bylo prokázáno, že během hydratace PC se uvolňuje velké množství  $\text{Ca(OH)}_2$  jako výsledek hydratace  $\text{C}_3\text{S}$  a  $\text{C}_2\text{S}$  (30 % hmotnosti cementu). Vznikající  $\text{CH}$  přispívá velmi málo k pevnosti zatvrdlé cementové pasty a může způsobovat problémy s trvanlivostí betonu, poněvadž může být velmi snadno vyluhován. Toto vyluhování má za následek růst pórovitosti cementové pasty. Jediným pozitivním rysem  $\text{Ca(OH)}_2$  a portlanditu je, že udržují vysoké pH, zvyšující stabilitu zoxidované vrstvy, která chrání a pasivuje výztuž [7, 18].

Když jsou při výrobě cementu použity pucolány v adekvátním množství (20 – 30 %), může být teoreticky veškeré vápno, vznikající při hydrataci cementu, transformováno do  $\text{CSH}$  gelu. Hydratační reakce takové adekvátní směsi portlandského cementu a pucolánu může být vyjádřena následovně:

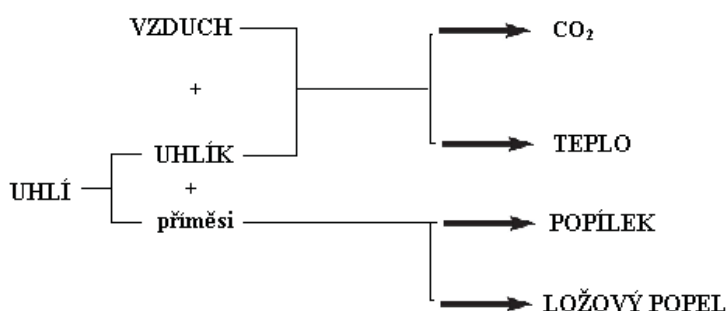


Ovšem podmínky v betonu jsou obvykle velice vzdáleny od tohoto ideálního stavu a pucolánová reakce není nikdy úplná [7].

## 2.2 Popílký

### 2.2.1 Vznik a rozdělení

Popílký vznikají v topeništích s práškovým topením, zejména z výtavných ohnišť parních kotlů tepelných elektráren, ale i z jiných průmyslových topenišť. Jsou zachycovány v elektrostatických nebo mechanických odlučovačích z plynů jako velmi jemně zrnitý prášek. Upotřebnost popílků záleží jak na chemickém a nerostném složení, tak na jemnosti. Popílek jeve své podstatě odpad a jako každý odpad může vykazovat proměnlivé chemické, mineralogické i granulometrické složení podle druhu spalovaného uhlí, lokality (typ kotlů a technické řešení spalování) a způsobu odlučování [5, 20, 21].



Obrázek 12: Schéma vzniku popílku [7].

Popílký mohou být klasifikovány podle původu jako: popílek ze spalování uhlí, ze spalování tuhého komunálního odpadu, rýžových slupek nebo pšeničné slámy nebo podle chemického složení (Bárta 1948):

1. pucolánové, tj. uplatňující se jako přirozené pucolány nebo jako *Si*-látka, tedy aktivním oxidem křemičitým;
2. vápenné;
3. hydraulicky probuditelné, jež mají tolik vápenné i hlinité složky, že v nich lze vhodným budičem vzbudit hydrauličnost;
4. hydraulické, obsahující slínkové nerosty [5].

ČSN EN 197 – 1 klasifikuje směsné cementy s popílkem na CEM II/A-V, CEM II/B-V, CEM II/A-W a CEM II/B-W podle obsahu popílku mezi 6 – 20 % resp. mezi 21 – 35 %. Popílký mohou být použity pro výrobu pucolánových cementů CEM IV a směsných cementů CEM V. Po chemické stránce mohou být různé popílký zařazeny do širokých skupin. Například podle ČSN EN 197 – 1 jsou rozeznávány typy V (křemičitý) a W (vápenný). Křemičitý popílek je jemný prášek převážně složený z kulovitých částic s pucolánovými vlastnostmi. Obsahuje zejména aktivní  $SiO_2$  a  $Al_2O_3$ . Ve zbytku je pak obsažen  $Fe_2O_3$  a jiné sloučeniny. Obsah aktivního  $CaO$  musí být nižší než 10 hm. %, přičemž obsah volného  $CaO$  nesmí být vyšší než 1 hm. %. Obsah aktivního  $SiO_2$  musí být vyšší než 25 % hmotnosti. Vápenný popílek je jemný prášek, který má hydraulické a/nebo pucolánové vlastnosti. Obsahuje především aktivní  $CaO$ ,  $SiO_2$  a  $Al_2O_3$ . Ve zbytku je opět obsažen  $Fe_2O_3$  a jiné sloučeniny. Obsah aktivního  $CaO$  nesmí být menší než 10 hm. %. Vápenný popílek obsahující aktivní  $CaO$  mezi 10 a 15 % hmotnosti musí obsahovat zároveň nejméně 25 % hmotnosti aktivního  $SiO_2$  [4]. ASTM rozeznává dva typy popílků, které mohou být použity jako minerální příměs v betonu z PC: třída F a třída C. Popílký třídy F jsou obvykle produkovány v elektrárnách spalujících antracit nebo extrakty. Jsou poměrně bohaté na  $SiO_2$  a  $Al_2O_3$ ,  $(SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3) > 70 \%$ , a obsahují málo  $CaO$  a  $MgO$ . Na druhé straně popílký třídy C vznikají při spalování lignitu nebo bitumenů. Obsahují méně  $SiO_2$  a  $Al_2O_3$  než třída F,  $70 \% > (SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3) > 50 \%$ , ale větší množství  $CaO$ , přítomného ve formě volného vápna [14].

### 2.2.1.1 Vysokoteplotní popílek

Vysokoteplotní popílký vznikají spalováním uhlí při teplotách mezi 1 200 a 1 700 °C v práškovém ohništi. Tyto spalování vyžaduje následné odsiřování spalin, které se provádí vápnem nebo vápencem a produktem je nejčastěji sádrovec [22].

Obsahuje-li uhlí karbonáty, pak se při klasickém spalování vytváří  $CaO$  a jeho reakcí s oxidem siřičitým vzniká síran vápenný, který se při teplotách nad 1 100 °C rozkládá na oxid vápenný, oxid siřičitý a kyslík. Vzhledem k vysoké teplotě spalování je zde oxid vápenný málo reaktivní. Jedná se o tzv. mrtvě pálené vápno, jehož obsah v klasických popílcích není žádoucí pro aplikace ve stavebnictví, protože dochází ke zpožděné hydrataci, která může být důvodem objemové nestability kompozitů vyrobených z těchto produktů [23].

Zrna popílků vzniklá utužením taveniny, obsahují amorfní  $SiO_2$  a krystalickou fázi, kterou tvoří mullit ( $3 Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$ ), křemen ( $SiO_2$ ), minerály železa, zbytky nespáleného uhlí a další. Zrna vzniklá tímto vysokoteplotním spalováním tuhých paliv, jsou složené převážně z malých kulovitých zrn o velikosti 0,001 až 0,1 mm, měrný povrch se pohybuje okolo  $300 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ . Kulovitá zrna v závislosti na teplotním režimu spalování mohou být dutá tzv. cenosféry nebo mohou být vyplněné cenosférami menších rozměrů tzv. plerosféry, popřípadě to mohou být

plné sférické částice. Plné sférické částice obsahují většinou prvky *Fe* nebo *Si*, jejichž výskyt je spíše ojedinělý [24].

### **2.2.1.2 Fluidní popílek**

Fluidní spalování je technologie, jejímž principem je spalování paliva spolu se sorbentem, který se přidává do spalovacího prostoru podle obsahu síry v uhlí. K tomu účelu se používá např. mletý vápenec, který je důvodem vyššího obsahu *CaO* v tomto popílku. Spalování probíhá při teplotě asi 850 °C [22].

Popílků z fluidního spalování lze ještě dělit na ložový a filtrový (úletový). Hrubý ložový popel, je podíl popelu, který při spalování propadá roštem pod fluidním prstencem. Částice mají vyšší hmotnost a jsou větší. Chemické a fázové složení ložového popelu je přímým nositelem neobyčejně dobrých hydraulických vlastností tohoto materiálu, a to zejména díky vysokému obsahu měkce páleného vápna a anhydritu. Díky těmto, ale i ostatním složkám ložového popelu, tento materiál tuhne a tvrdne již při smíchání se samotnou vodou. Filtrový popílek je tvořen malými lehkými částicemi, které jsou při procesu spalování unášeny se spaliny do komínové části, kde jsou na elektrických odlučovačích oddělovány od plynných spalin [25, 26].

Fluidní popílků jsou charakteristické vyšším obsahem *Ca*, který je přidáván do spalovacího procesu, jak již bylo zmíněno, ve formě vápence kvůli odsíření. Krystalickou fází tvoří následující mineralogické sloučeniny: anhydrit (*CaSO<sub>4</sub>*), portlandit (*Ca(OH)<sub>2</sub>*), sádrovec (*CaSO<sub>4</sub>·2 H<sub>2</sub>O*), kalcit (*CaCO<sub>3</sub>*), křemen (*SiO<sub>2</sub>*) a další [25].

### **2.2.1.3 Srovnání vysokoteplotních a fluidních popílků**

Fluidní spalování je daleko účinnější než vysokoteplotní a proto je trendem na tato spalování přecházet. Avšak tímto přechodem nastává problém pro použití fluidního popílku do betonu, protože mezi klasickým v betonářské praxi dosud používaným popílkem a nově produkovaným fluidním popelem a popílkem jsou rozdíly nejen v chemickém, ale i v mineralogickém složení. Zásadní neshody mezi oběma typy jsou především ve vyšším podílu *SO<sub>3</sub>* v hodnotách až 20 hm. %, volného vysoce reaktivního *CaO* až 15 hm. % a překvapivě někdy i vyšší ztráty žíháním až 15 hm. % u typu popílku z fluidního spalování. Zatímco tradiční vysokoteplotní elektrárenský popílek vykazuje zpravidla pouze pucolánovou aktivitu, fluidní a teplárenské popílků a popely tuhnou a tvrdnou nedefinovatelně již při pouhém smísení s vodou bez jakýchkoli dalších příměsí a přísad. Na pojivých vlastnostech fluidního popelu a popílku se podílí zejména přítomný anhydrit (až 20 hm. %) a volné vápno, které je při dané teplotě měkce pálené a tudíž velmi reaktivní [27].

Fluidní popel a popílek s uvedenými podstatnými rozdíly od běžného elektrárenského popílku nelze hodnotit podle ČSN EN 450, neboť nevyhovují již zásadní definici a charakteristice vzniku popílku určeného do betonu a současně nesplňují většinu předepsaných technických kritérií. Využití tohoto fluidního popelu a popílku pro výrobu betonu podle ČSN EN 206-1 není proto přípustné [20].

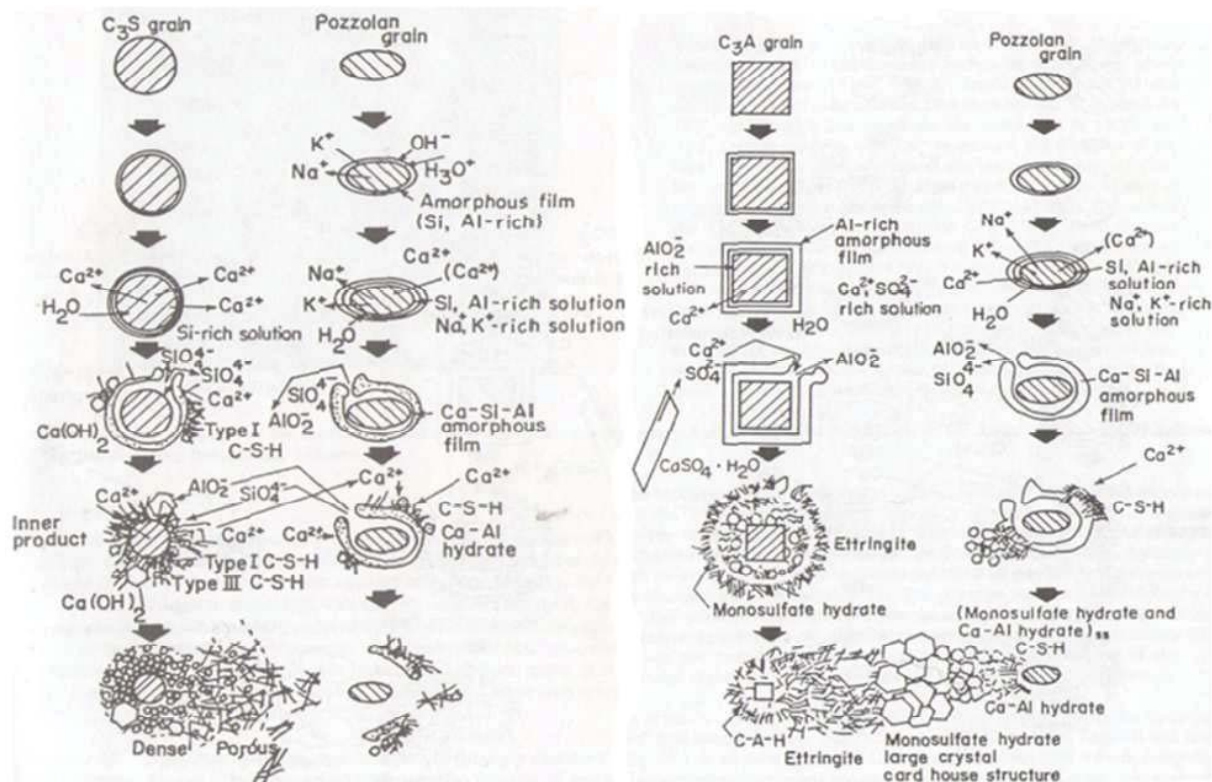
### **2.2.2 Hydratační reakce popílku**

Popílků s vysokým obsahem vápníku, který je obsažen ve skelné fázi a částečně také ve fázi krystalické (včetně *C<sub>2</sub>S*, *C<sub>3</sub>A*, *CaSO<sub>4</sub>*, volný *CaO*), mají hydraulické vlastnosti. Ettringit, monosulfát a *CSH* způsobují tuhnutí popílků při styku s vodou. Dle Ghoshe a Pratta hydratační chování *C<sub>3</sub>A* a *C<sub>2</sub>S* v popílcích je stejné jako v cementu, ale množství vytvořeného *CSH* ze skelné fáze je nižší [28, 29].

Popílky s nízkým obsahem vápníku, které jsou latentně hydraulické, začínají hydratovat s přidávkou alkálií a  $Ca(OH)_2$ . Čím více  $Ca(OH)_2$  je přidáno, tím více je fixováno křemičitany a hlinitany obsaženými v popílcích. Stupeň hydratace popílků se zvyšuje v přítomnosti sádrovce, jelikož jejich povrch je aktivován destrukcí skelné a krystalické fáze disociací  $Al_2O_3$  reakcí s  $SO_4^{2-}$  [28, 29].

### 1.2.3 Efekt popílků na hydratační produkty cementu

Hydratace a reakční mechanismus popílků a cementu je složitější než reakce samotných popílků s vápencem. V  $C_3S$  – pucolánovém systému se ionty  $Ca^{2+}$  v roztoku volně pohybují a adsorbují se na povrch pucolánových částic.  $CSH$  vzniká hydratací precipitátů  $C_3S$ , hydráty s vysokým poměrem  $Ca/Si$  na povrchu zrn  $C_3S$  a porózní hydráty s malým poměrem  $Ca/Si$  na povrchu pucolánových částic. Na povrch pucolánových částic ve vodě působí rozpuštěné ionty  $Na^+$  a  $K^+$ , jejich působením vzniká na povrchu amorfni vrstva bohatá na  $Si$  a  $Al$ . Rozpuštěné ionty  $Na^+$  a  $K^+$  zvyšují koncentraci  $OH^-$  a urychlí rozpuštění  $SiO_4^{4-}$  a  $AlO_2^-$ , v kombinaci s ionty  $Ca^{2+}$  dále zvyšují tloušťku této vrstvy. Díky osmotickému tlaku se vrstva postupně zvětšuje a vytváří se prázdné místo mezi touto vrstvou a pucolánovými částicemi. Když dojde k protržení filmu (vlivem tlaku), ionty  $SiO_4^{4-}$  a  $AlO_2^-$  difundují do roztoku bohatého na  $Ca^{2+}$ . Dochází k hydrataci precipitátů na povrchu vnějších částic hydrátů  $C_3S$  dalším  $CSH$  a  $Ca-Al$ , což má vliv na další protržení filmu. Volný prostor zůstává uvnitř filmu stejně jako hydráty, jelikož zde nedochází k precipitaci, kvůli vysoké koncentraci alkálií. U pucolánů s nízkou koncentrací alkálií, dochází k destrukci amorfniho  $Si$  a  $Al$  filmu, což umožňuje vápenatým iontům se pohybovat dovnitř filmu a precipitovat  $CSH$  a  $CAH$  na povrchu zrn pucolánů. Proto zde nedochází k vytváření volného prostoru mezi pucolánovými zrny a hydráty [28, 30, 31].



**Obrázek 13:** Mechanismus hydratace  $C_3S$  pucolánového systému (vlevo) a mechanismus hydratace  $C_3A$  pucolánového systému v přítomnosti  $Ca(OH)_2$  a  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  (vpravo) [28].

Hydratace systému  $C_3A$  – pucolán byla poprvé vysvětlena v literatuře Uchikawou a Uchiedou. Přítomnost pucolánů urychluje hydrataci  $C_3A$  absorpcí  $Ca^{2+}$  z roztoku a poskytuje precipitační místa pro ettringit a další hydráty. Reakční systém  $C_3A$  – pucolán je podobný systému  $C_3S$  – pucolán. Ettringit, monosulfát a  $CAH$  se vytváří na povrchu filmu vně pucolánových částic nebo na povrchu hydratované vrstvy částic  $C_3A$ , v závislosti na koncentraci  $Ca^{2+}$  a  $SO_4^{2-}$  [28, 32].

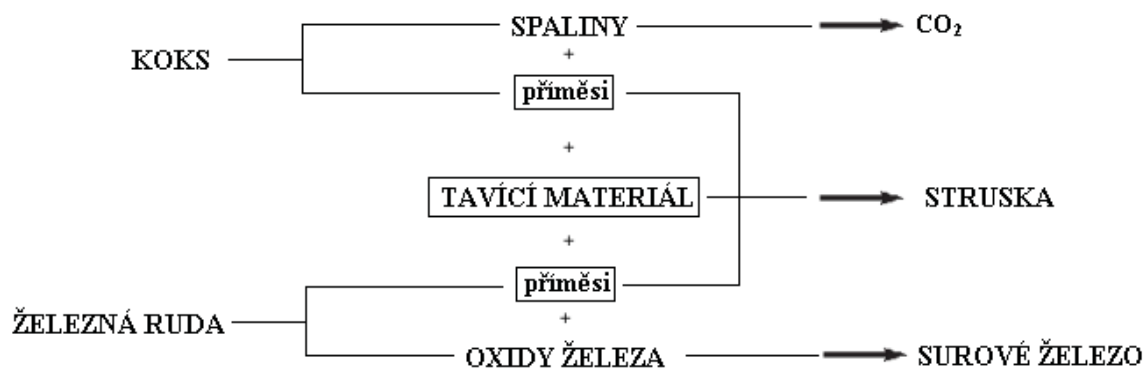
Mnoho vědců publikovalo retardační schopnost popílků na hydrataci  $C_3A$ . Míra retardace závisí na obsahu  $SO_4^{2-}$  v popílcích a množství rozpuštěných alkálií. Síraný v popílcích retardují hydrataci více než ekvivalentní množství sádrovce. Toto snížení může být dále způsobeno uvolněním dalších iontů z popílků [28, 33, 34].

## 2.3 Struska

### 2.3.1 Vznik a rozdělení

Struska je vyráběna ze struskové taveniny vznikající při tavení železné rudy ve vysoké peci. Všechny nečistoty obsažené v železné rudě a v koksu přecházejí do vysokopecní strusky. Struska může být chlazena dvěma způsoby:

1. Může být ponechána, aby pomalu chladla, přičemž krystalizuje. Takto vzniká krystalická vysokopecní struska, která může být použita jako kamenivo do betonu, ale prakticky nemá hydraulické vlastnosti a nemůže být použita jako náhrada cementu, ani kdyby byla jemně pomleta.
2. Pokud je struska po vypuštění z pece skrácena vodou, tuhne ve skelném stavu, a pak se mohou vyvinout její hydraulické vlastnosti. „Hašení“ strusky může být provedeno třemi různými způsoby. Roztavená struska může být:
  - vypuštěna do velkého vodního bazénu, kde se disintegruje do drobných částic jako hrubý písek; pak se označuje jako granulovaná struska.
  - Hašena přímo tekoucí vodou, jakmile vytéká ven z vysoké pece do metalurgické stoky. Také v tomto případě získává podobu hrubého písku a je označována jako granulovaná struska.
  - Zvláštním kotoučem je vymrštěna do vzduchu, takže k hašení dochází kombinací působení vody a vzduchu. V tomto případě má ochlazená struska podobu víceméně sférických sbalků (pelet) a je obvykle označována jako peletizovaná struska. Tyto sbalky mohou být užity jako lehké kamenivo ve výrobě betonových tvárnic, nebo mohou být mlety, čímž vzniká hydraulický prášek [7, 35, 36].



Obrázek 14: Schéma vzniku strusky [7].



### 2.3.2 Vlastnosti

Všechny nečistoty obsažené v železné rudě a v koksu přechází do vysokopecní strusky. Protože tyto nečistoty mohou při určité kombinaci zvyšovat teplotu tavení směsi, jsou do vsázky přidávány korigující příměsi, takže nakonec zůstává chemické složení nečistot ve velmi dobře definované oblasti na  $SiO_2$ - $CaO$ - $Al_2O_3$  fázovém diagramu [7]. Fyzikální struktura závisí na chemickém složení, metodě výroby, teplotě a době chlazení [14].

**Tabulka 3:** Chemické složení strusky v % v porovnání s běžným portlandským slínkem [35].

složka	struska	portlandský slínek
<b>nerozpustný zbytek</b>	0,03 – 4,06	0,04 – 0,72
$SiO_2$	30,5 – 40,8	19,8 – 23,4
$Al_2O_3$	5,9 – 17,6	4,0 – 6,5
$FeO$	0,12 – 4,72	–
$Fe_2O_3$	–	1,50 – 3,80
$TiO_2$	0,07 – 3,70	0,13 – 0,30
$MnO$	0,07 – 3,12	–
$Mn_2O_3$	–	0,01 – 0,28
<b>CaO (celkový)</b>	30,9 – 46,1	64,1 – 68,4
<b>CaO (volný)</b>	–	0,30 – 2,37
$MgO$	1,66 – 17,31	0,72 – 4,66
$Na_2O$	0,09 – 1,73	0,03 – 0,38
$K_2O$	0,08 – 1,51	0,37 – 1,30
$SO_3^{2-}$	0,00 – 0,86	0,14 – 1,84
$S^{2-}$	0,42 – 2,29	–

### 2.3.3 Hydratační reakce strusky

Při alkalickém buzení strusky, tj. při vyvolání hydraulického tuhnutí přísadou  $Ca(OH)_2$ , ať jako takového nebo vznikajícího hydratací slínkových nerostů, nastává zpevňování především vývinem  $C_4AH_{13}$ , ovšem musí být přítomna hlinitanová složka.  $C_4AH_{13}$  je také spolupříčinou počátečních pevností při tuhnutí cementu. Hlinitany tvoří především krystalické hydráty, z  $C_2S$  vznikají částečně krystalky přes tekutou fázi, částečně topochemicky na zrně jako gelový obal, ale později i krystalizují jako jehličky kolem zrn (1954, D'Ans, Eick). Obecně lze říci, že při zásaditém buzení tuhnutí vysokopecní strusky stačí přítomnost jakékoliv zásady v takovém množství, aby se při reakci s vodou obdržela určitá koncentrace  $OH$  iontů, tím větší, čím méně je struska hydraulická [5, 9, 28].

Při síranovém buzení strusky vzniká nejprve ettringit, ale jsou obsaženy i gely křemičitanů, monosulfát a hydroxid hlinitý. Z  $CaSO_4$ , který je ve strusce přítomný, vzniká nejprve ettringit. Ten se však vlivem přebytečného vápna velmi zvolna rozpadá v monosulfát, tak dlouho, až je dosaženo koncentrace asi 300 mg  $CaO/dm^3$ , kde je  $Ca(OH)_2$  stálý. Má-li se hydraulické tuhnutí vzbudit přísadou síranu, tedy ve strusko-síranových cementech, je třeba, aby struska měla vysoký obsah hlinitanů, má-li se reakcí s rozpuštěným  $CaSO_4$  vytvořit ettringit. Pokud probíhá reakce přes roztok, tj.  $Al_2O_3$  je z povrchu zrna vyluhován. Tím se zabrání potažení zrna strusky vrstvou  $CSH$  gelu, a proto se zde nebrzdí pronikání vody k zrně, tedy se nebrání reakci jako u zásaditého buzení. V podstatě se při síranovém buzení využívá velké nukleační schopnosti ettringitu. V takových případech není již slínek nositelem hydraulického tvrdnutí,

nýbrž jen jeho urychlovačem, budičem ve strusce. Na síranové buzení poprvé upozornil v roce 1909 Kühl [5, 9, 28].

Při zásaditém buzení strusko-portlandských cementů je úkolem slínku vybudit hydrauličnost strusky, tj. zrychlit její tuhnutí i tvrdnutí. Urychlovačem těchto pochodů je přesycený roztok vápenatého hydrátu, volné vápno ze slínku, ale i teplo, které se hydratací těchto i jiných slínkových nerostů uvolňuje. Také samotným vápnem lze budít hydrauličnost strusky, ale poněvadž při rozmíchání s vodou nenastává tak vysoká koncentrace iontů  $Ca^{2+}$ , nemohou jimi být vápnem nedosycené sloučeniny strusky tak obohaceny, a proto mají strusko-vápenné cementy jen menší pevnosti [5, 9, 28].

### 2.3.4 Efekt strusky na hydratační produkty cementu

Kvalitativní a kvantitativní složení produktů při hydrataci cementu s přídavkem strusky je určeno jak chemickým, tak i mineralogickým složením strusky, přírodním aktivátorem a podmínkami při vytvrzování. Stechiometrie hydratačních produktů během hydratace struskoportlandských cementů závisí na okamžitém množství  $Ca^{2+}$  dodávaného portlanditem ze slínku a zbytkové strusky [37]. Fázové složení tvrdnoucích produktů struskových alkalických pojiv je reprezentováno tobermoritem, hydrogranáty různého složení, kyselinou křemičitou, alkalickými hydroaluminosilikáty zeolitů a slídou, stejně jako směsí alkalických sloučenin alkalických zemin [28].

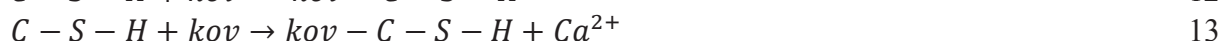
Když je struska aktivována při normálních podmínkách s 5 – 10 % vápence nebo PC, vznikají jednoduché vrstvené hydrosilikáty vápenaté ( $CaO-SiO_2-2,5 H_2O$ ) nebo CSH spolu s hexagonálními metastabilnímu hydroalumináty vápenatými ( $2 CaO-Al_2O_3-8 H_2O$ ) nebo hydroghelenit ( $2 CaO-Al_2O_3-SiO_2-8 H_2O$ ) [38, 39]. Směsi s větším množstvím vápence (více než 25 – 40 %) nebo PC (více než 50 – 65 %) s příměsí strusky iniciují formování hydrosilikátů nebo hydroaluminátů při zvýšené basicitě [38, 40].

Podle literatury hlavní hydratační produkty strusky smíchané se slínkem zahrnují CSH, ve kterém hliník nahrazuje křemík za tvorby CSAH, ettringit ( $(C_6A\bar{S}_3H_{32})$ ) a AFm fázi ( $C_4AH_{13}$ ) [37, 41].

## 3. VLIV PRVKŮ V CEMENTOVÉ MATRICI

Solidifikační technologie je jednou z dostupných technik pro úpravu toxických a nebezpečných odpadů. Solidifikace založená na cementové matrici je jednou z nejužívanějších. Hodnota pH cementového prostředí je vysoká (přibližně 12), proto kovy tvoří sloučeniny, jež jsou nerozpustné a mohou být enkapsulovány při vzniku hydratačních produktů. Výzkum trávající bezmála již 60 let se snaží vysvětlit efekt příměsí na hydraulický systém [42].

Fixace prvků do cementové matrice je ovlivněna řadou faktorů např. rozpouštěcími reakcemi a precipitací, iontovou rozpustností a inkorporací do cementových hydrátů a sorpcí na povrch hydratačních produktů. Jelikož dominujícími fázemi v PC jsou kalcium-silikátové (70 – 80 %), jejich hydratační produkty hrají důležitou roli v retenci cizích látek. Interference kovových solí s CSH byla zkoumána v literatuře Bhattym, který vytvořil následující mechanismus přídavku a substituce [43].

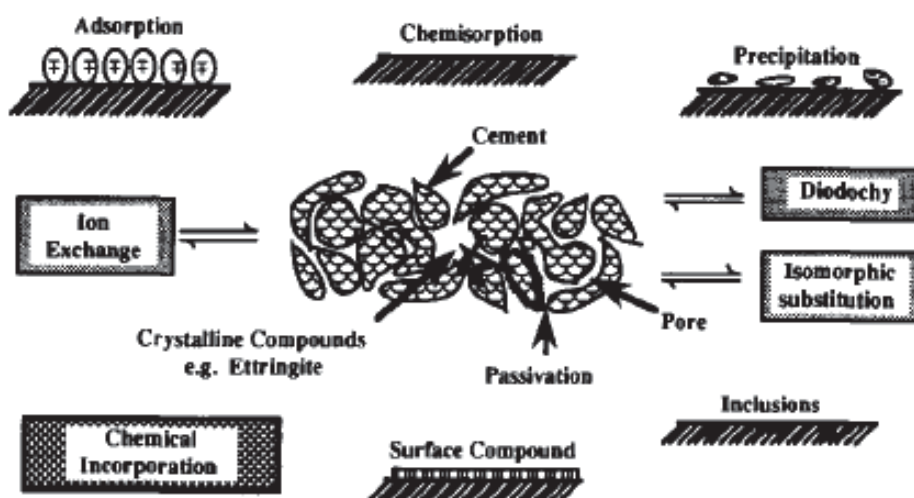


### 3.1 Imobilizační mechanismus

Cizí látky v cementové matici mohou reagovat jedním nebo několika způsoby uvedenými níže:

- adsorpce;
- chemisorpce;
- precipitace;
- iontová výměna;
- pasivace;
- povrchová komplexace (mikro enkapsulace);
- chemická inkorporace do systému při hydrataci cementu [3, 16, 44].

Nejdříve dochází k substituci v krystalové mřížce látkou s podobnou velikostí a nábojem, poté ionty s podobnou velikostí, ale jiným nábojem, mohou nahrazovat jiné v krystalické struktuře [16].



Obrázek 15: Možné interakce nebezpečných látek [16].

Sorpce na hydratační produkty cementu zahrnuje jak fyzikální, tak chemickou adsorpci. K fyzikální adsorpci dochází, jestliže jsou kontaminanty přitahovány k částicím na povrchu (částice jsou nabitě). Chemická adsorpce se týká vysoké afinity a specifické adsorpce, ke které obvykle dochází prostřednictvím kovalentní vazby. Povrchové náboje a chemické reakce zahrnují funkční skupiny na povrchu a specificky adsorbované ionty, které jsou výrazně modifikované vazebnou kapacitou hydratačních produktů cementu pro kovy [3, 45, 46]. V případě precipitace produktů hydratace cementu, kontaminanty mohou být adsorbovány na jejich povrch a následně mohou vstoupit do mřížky a vytvořit pevný roztok, nastávají změny v jejich strukturách (krystaličnost, velikost částic) a v rozpustnosti [3, 47]. Kovy mohou být sorbovány na minerální fáze cementu, jílu, popílku, aktivovaného uhlíku nebo zeolitu [44].

Dle další studie dominantním fixačním mechanismem pro kovy je chemická precipitace málo rozpustných sloučenin. Saturační indexy sloučenin kovů jsou obvykle velmi vysoké a k homogenní nebo spontánní nukleaci těchto sloučenin dochází velmi rychle. Když jsou brány v úvahu heterogenní a sekundární nukleace, čas potřebný k nukleaci je dokonce ještě kratší. Ve výsledku dochází k nukleaci a agregaci sloučenin kovů velmi rychle. Sloučeniny nemusí mít dostatečnou mobilitu nebo dostatečný čas pro pohyb do adekvátní orientace a uspořádání, sloučeniny kovů inklinují ke tvorbě amorfni struktury nebo málo uspořádané struktury



cementové pasty [3, 48]. Dle Ostwaldova pravidla, struktura s vysokou entropií se vyvíjí první a pak se transformuje do více stabilní krystalické fáze. To je důvod, proč jsou sloučeniny těžkých kovů v solidifikovaných odpadech málo stabilní [3].

Kovy ve vysoce alkalickém prostředí mohou být precipitovány jako hydroxidy, uhličitany, sírany, křemičitany, nebo fosforečnany [3, 44, 49]. Precipitace hydroxidu nastane, když pH roztoku disociovaného kovového iontu je zvýšené na optimální úroveň pro specifický kov. Optimální pH je jiné pro každý kov a každý valenční stav iontu. Precipitace uhličitánů má výhodu oproti precipitaci hydroxidů, jelikož kovové uhličitany jsou méně rozpustné než korespondující hydroxidy [3, 50, 51]. Sloučeniny kovů precipitují na pevný povrch snadněji než z roztoku [3]. Hodně solí precipituje při přidání  $C_3S$  nebo cementu. Když je přidán kationt, který tvoří méně rozpustný hydroxid než  $CH$ , tak se vysráží jednoduchá, nebo komplexní sůl. Příkladem takové srážení jsou  $Mg(OH)_2$  nebo  $AFm$  fáze,  $Zn(OH)_2$  nebo  $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2 H_2O$  a základní dusičnany nebo sírany olova. Srážení zůstane buď v roztoku celá, nebo zůstane část přidaného aniontu a ekvivalentní množství  $Ca^{2+}$ . Vápenaté soli přidaného aniontu mající dostatečně malou rozpustnost jsou taktéž sráženy; příklady přidaných aniontů:  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $F^-$ , křemičitany, hlinitany a boritany. V tomto případě zůstává přidaný kationt v roztoku spolu s ekvivalentním množstvím  $OH^-$  [9].

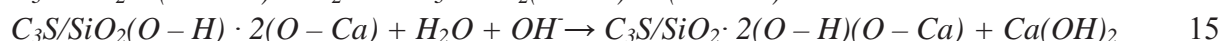
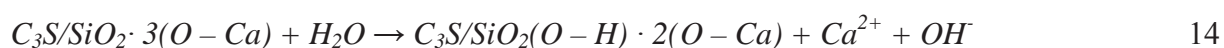
Sloučeniny kontaminantů mohou být uzavřeny (fyzikální enkapsulace) do  $CSH$ . Například hydroxidy niklu a kadmia jsou inkorporovány do matrice hydratovaného cementu, zatímco měď může zůstat v originálním oxidu a pak se inkorporovat [3].

### 3.1.1 Model retardace hydratace

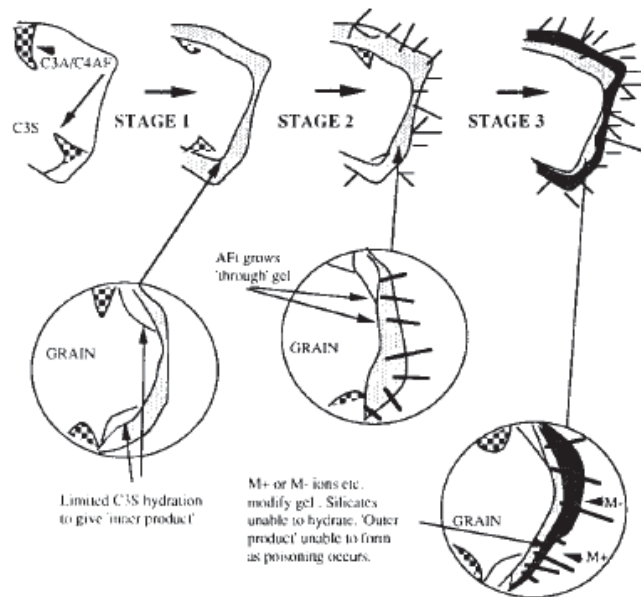
Scrivener ve své práci navrhl model pro hydrataci cementu při vlivu cizích iontů, který je založen na pozorování pomocí skenovacího elektronového mikroskopu. Sledováním hydratujících zrn byla stanovena sekvence hydratačních dějů. Model může být spojen se stádiem hydratace  $PC$ , tak jak jsou definovány podle hydratační křivky. Může být i modifikován k objasnění nových poznatků [49].

Primárním výsledkem hydratace je tvorba  $AFt$  fáze okolo cementového zrna, která vytváří osamocené tyčinky situované na povrchu gelové vrstvy. Vytvořená vrstva je hlavním kontrolním faktorem v počátečních fázích hydratace. Gelová vrstva může reprezentovat membránu, která na konci indukční periody praskne a umožní rychlejší reakci hydratačních produktů. Cizí látky mohou modifikovat gelovou membránu okolo cementových zrn, ta je potom nepropustná pro produkty normální hydratace, ale při určitých podmínkách mohou aluminátové a feritové fáze nahrazovat látky vázané na membráně [42, 49].

Ke zpomalení hydratace dochází tedy díky tvorbě nepropustné gelové „hydroxyly“ sloučeniny obsahující zinek v alkalickém prostředí [3].



Modifikace gelové vrstvy okolo cementových zrn během první fáze hydratace může být různě závislá na látce zodpovědné za modifikaci a může vést ke změnám uvolněného tepla a ve tvorbě hydratačních produktů [42, 49].



**Obrázek 16:** Schematický diagram stádií retardace hydratace [42, 49].

1. Tvorba vrstvy okolo cementových zrn, spojení s indukční periodou, normální hydratační proces;
2. tvorba  $AFt$  nebo dalších aluminát-hydrátů, mírně skrz nebo z gelu, vliv zpomalujících efektů;
3. příměsi modifikují gel (komplexace, precipitace, atd.), gel je stále relativně propustný pro  $Fe$  a  $Al$  (tvorba dalších aluminátů a feritů).

### 3.2 Vliv kovů na hydrataci

Kovy urychlují hydrataci  $C_3S$ , ale retardují precipitaci  $CH$  díky redukci pH hydrolyzou kovových iontů. Chemický mechanismus odpovědný za akcelerační efekt kovů je atak  $H^+$  na cementové fáze a precipitace dvojité membrány tvořené hydroxidy kovů  $Ca(OH)_2 \cdot x \cdot M(OH)_z \cdot yH_2O$ , která spotřebovává  $Ca^{2+}$ , a tím podporuje rozklad  $C_3S$  [3, 34].

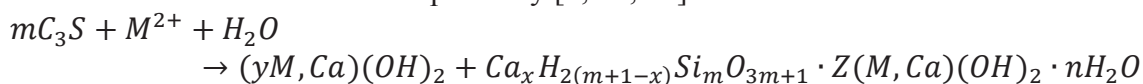
Taylor (1986, 1993) tento model změnil tím, že nedochází k difuzi látek membránou, ale naopak, že jsou vodíkové ionty přenášeny z jednoho atomu kyslíku na druhý, až dokud nedosáhnou povrchu zrn alitu. Dochází ke konverzi  $C_3S$  do  $CSH$  gelu přeskupením atomů v úzké mezivrstvě. Jelikož se tato zóna pohybuje k hydratujícím zrnům, vápenaté a silikátové ionty proudí skrz produkt a do okolního roztoku, kde nakonec překročí koncentraci odpovídající nasycenému roztoku a precipitují ve formě portlanditu. Dále odvodil, že migrace silikátů je řadou pohybů přes povrchy tetraedrů, z míst působně plných do míst původně prázdných. Toto pokládal za mechanismus pro případnou změnu typu křemičitého aniontu během transportu nebo po formování  $CSH$  gelu [3]. Dle dalších studií mohou být retardační látky inkorporovány přímo do struktury hydratujícího cementu [3, 44].

Nukleaci a růst  $CSH$  gelu určuje míra počáteční hydratace a přítomnost  $C_3A$  v PC. Kromě  $CSH$  gelu je precipitován krystalický portlandit ze supersaturovaného roztoku obsahujícího ionty  $Ca^{2+}$  a  $OH^-$ . Rychlost, se kterou mohou být významné ionty dostupné na povrchu  $C_3A$  zrn, rozhoduje o době hydratačních reakcí [52].

Tashiro se zabýval vysvětlením, jak mohou precipitáty tak rychle pokrýt povrch hydratujícího slínku membránou schopnou zabránit další hydrataci. Yousuf argumentoval předpokladem existence více vrstev v nábojově disperzním modelu, jež se mohou vytvářet okamžitě při kontaktu s vodou. Naopak Arliguie se domníval, že retardační sloučeniny se nemusí nutně vázat na cementová zrna za účelem zpoždění hydratace, ale mohou zpomalovat nukleaci stabilních produktů hydratace, např.  $CSH$  a  $Ca(OH)_2$ . Precipitace fází méně

rozpuštěných než samotný  $Ca(OH)_2$  může mít za výsledek výrazné zpomalení hydratace. Tato teorie byla později potvrzena studiemi Younga [52].

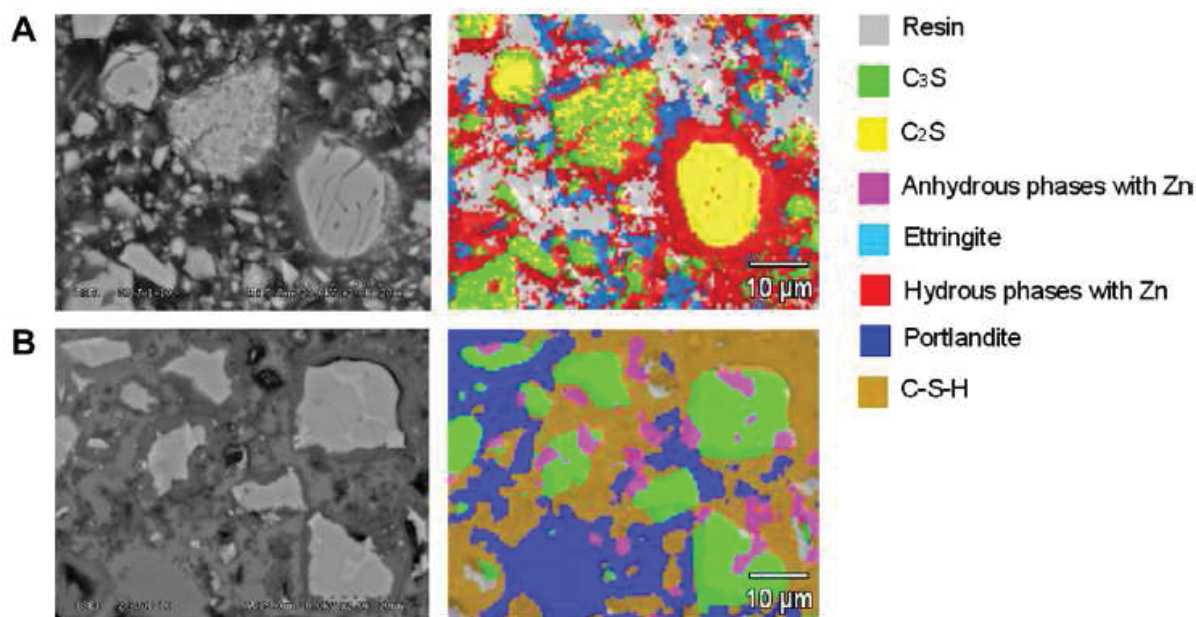
Boden publikoval, že ettringitová fáze je ochotná přijmout ionty  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  a  $Zn^{2+}$  v místech  $M^{2+}$  krystalové struktury [53]. Kovové hydroxidy mohou taktéž substituovat  $Ca(OH)_2$  v CSH. Byl navržen model pro inkorporaci do CSH (Chen, 2004), ale kovy mohou utvářet různé modifikace nebo meziproducty [3, 44, 54].



16

### 3.2.1 Zinek přítomný v cementové matrici

V pracích 2, 55 a 56 byl vyšetřován vliv zinku na vlastnosti slínku, který byl vypálen s přídavkem kovu, a kovu jako příměsi k již průmyslově vyrobenému cementu. Během míchání jako příměsi byly  $Zn^{2+}$  ionty okamžitě dostupné pro reakci s cementem. Když byl zinek inkorporován do slínkové fáze, uvolnění iontů  $Zn^{2+}$  záviselo na rychlosti rozpouštění fází bohatých na zinek. Nicméně zinek je v největší míře vázán v intersticiální fázi slínku. Kromě zinku, který se nachází v tavenině, byl ve větší míře zaznamenán v alitu než v belitě, ale také v periklasu ( $MgO$ ) [106]. Některé intersticiální fáze obsahující  $Ca_6Zn_3Al_4O_{15}$  byly stále enkapsulovány v silikátových zrnech, což znemožnilo jejich reakci.

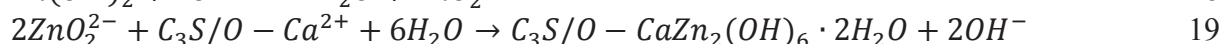


**Obrázek 17:** SEM (vlevo) a rentgenová prvková analýza (vpravo) na cementové pastě dopované 1 hm. % Zn (A) ve srovnání se směsí (B) dopovanou při tvorbě slínku [55].

Arliguie publikoval vliv zinku na hydrataci  $C_3S$  a  $C_3A$ . Hydratace  $C_3A$  v přítomnosti zinku je ovlivněna koncentrací síranů v cementu. Když je koncentrace síranů vyšší než 2,5 %, hydratace  $C_3A$  je zpomalená [57]. Zinek retarduje počáteční hydrataci  $C_3S$ , při níž může precipitací vzniknout  $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2 H_2O$  [3].

Mnoho dalších studií se zabývalo působením zinku během hydratačních reakcí, kde je zinek ve vodě při teplotě okolí rychle hydrolyzován a absorbován na povrchu cementových zrn. Zinkové hydroxidové anionty  $Zn(OH)_3^-$  a  $Zn(OH)_4^{2-}$  jsou zaznamenány v systému mezi hodnotami pH 12 – 13. Následně jsou transformovány do nerozpustné sloučeniny kalcium

hydroxy-zinečnanu –  $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$  před samotným portlanditem. Hydratace tedy může být inhibována až do zkompletování těchto reakcí, protože jak  $OH^-$ , tak i  $Ca^{2+}$  jsou přítomny v nízké koncentraci. Tvorba portlanditu pak závisí na  $Ca^{2+}$  a  $OH^-$  iontech v okolním roztoku. Když jsou tyto ionty použity na tvorbu nerozpustných sloučenin zinku, mohou způsobit zpoždění nasycení okolního roztoku, a tím zpoždění precipitace portlanditu a CSH gelu, do doby než je všechn zinek konvertován do nerozpustné sloučeniny hydroxidu. Během indukční periody může docházet ke tvorbě  $Ca(Zn(OH)_3)_2 \cdot 2H_2O$ , což vede k oddalování supersaturace pórového roztoku a tudíž i k retardaci hydratačních reakcí. Chování dvojité membrány tvořené vápníkem a kovovým hydroxidem na povrchu  $C_3S$  není dostatečně vysvětleno [3, 55, 58, 59, 60, 61, 62]:



Lieber taktéž zjistil existenci  $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$ , ale nespojoval si ho s nutností vyčerpání iontů  $Ca^{2+}$  a  $OH^-$  z roztoku při jeho tvorbě a pravděpodobným bráněním nasycení roztoku těmito ionty. Taplin prezentoval, že retardace nemusí být způsobena vazbou sloučenin na zrna cementu, ale pouhá jejich přítomnost může způsobit retardační efekt. Lieber dále publikoval rozdíl mezi retardačním působením sloučenin zinku. Dle jeho vysvětlení je rozdíl způsoben procesem konverze všech forem zinku na zinečnatany, použitím dostupných iontů z roztoku, což způsobuje retardaci spíše než samotné zinečnatany [52]. K poklesu pevnosti cementových past dochází při přídatku 5 hm. % zinku, ale při obsahu popílků již u 2 hm. %. Zinek zvyšuje propustnost cementu, pravděpodobně podporou tvorby ettringitu, ale sám se neuvolňuje z matrice [44, 50, 63, 64].

Další vědci publikovali nejpravděpodobnější myšlenku navázání zinku do struktur  $CSH(I)$  díky inkorporaci iontů  $Zn^{2+}$  do mezivrstvy  $CSH(I)$  nebo sorpci na vnitřní krystalické povrchy  $CSH(I)$ . Ale zinek se může sorbovat do mezivrstev  $CSH(I)$  jako  $ZnO_4$  na místa  $Si-O$  z řetězců  $SiO_4$  orientovaných k mezivrstvě. Dále je možnost vazby  $Si-O-Zn$  podle XAFS měření [65, 66]. Třetí možností je navázání do vnitřních povrchů mezi spořádané domény v  $CSH(I)$  gelu. Struktura  $CSH(I)$  gelu má méně nebo ne více než 2 dimenze uspořádání, tudíž existence vnitřních povrchů a mikropórů nemůže být vyloučena. Zde může být také zinek sorbován na místa  $Si-O$ . Čtvrtou možností je precipitace silikátů obsahující zinek [67, 68, 69, 70].

Gineys a spol. sledovali vliv přídatku dusičnanových solí  $Cu$ ,  $Cd$ ,  $Ni$ ,  $Pb$  a  $Zn$  na vlastnosti PC. Dle výsledků analýzami SEM a XRD jsou měď a olovo přednostně absorbovány do  $CSH$  gelu, zatímco kadmium, nikl a zinek precipitují jako hydroxidy do prostoru mezi krystaly. Tudíž prvky, které precipitují, mají jen nepatrný efekt na konečné pevnosti vytvořeného materiálu [71].

Skupina vědců v čele s Nochaiyem publikovali v roce 2015 studii týkající se vlivu  $ZnO$  na vlastnosti portlandského cementu. Zjistili, že díky retardačnímu působení zinku jsou mechanické pevnosti po 3 dnech nižší než u cementového vzorku bez zinku. Ale po uplynutí jednoho týdne (směs s 1 – 2 hm. %  $ZnO$ ) se pevnosti tělísek zvyšují a po 28 dnech jsou dokonce vyšší než u kontrolního vzorku. Tento efekt byl připsán filerovému působení nanočástic  $ZnO$ . Dále byla zaznamenána snižující se porozita se zvyšujícím se množstvím  $ZnO$ . FTIR analýzou byla potvrzena přítomnost sloučenin hydroxidů zinku a  $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$  jako inhibitorů hydratačních reakcí. Ve výsledku zjistily, že  $ZnO$  ovlivňuje hydratační reakce převážně v počátcích reakcí [87].



## 4. VYLUHOVATELNOST

Působením tekoucích vod na cementová tělesa může dojít k jejich poškození, např. u přehrad nebo potrubí, dále je vyluhovatelnost důležitá u dlouho uskladněných radioaktivních odpadů. Čistá voda může odstranit alkalické hydroxidy, rozpustit  $CH$  a rozložit hydratované silikátové a aluminátové fáze. Konečné reziduum se pak v podstatě skládá ze silikátů obsahujících vodu, aluminátů obsahujících vodu a  $Fe_2O_3$ , veškerý  $CaO$  byl vyluhován. Díky tomuto se cementová pasta začíná rozpadat. Dle empirické rovnováhy je tedy  $CH$  rozpuštěn před napadením dalších fází. V praxi však k těmto dějům dochází současně díky větším specifickým povrchům hydratovaných silikátových a aluminátových fází [9].

Rychlost atakování vodou závisí na kvalitě a tvaru cementového materiálu, na rychlosti, se kterou voda prosakuje skrz nebo proudí kolem, na teplotě a koncentraci roztoků v samotné vodě. Čím více je voda měkčí, tím je útok vody silnější. Speciální tlak  $CO_2$  v neznečištěném vzduchu na hladině moře je 32 Pa ( $10^{-3,5}$  atm). Výpočet založený na datech v tabulce číslo 4 ukazuje, že pro vodu v rovnováze se vzduchem, který není kontaminován dalšími látkami, jsou významné sloučeniny  $CO$ ,  $HCO_3^-$  a  $H^+$ ;  $[CO_2] = 0,012 \text{ mol.dm}^{-3}$  a  $pH = 5,6$ . V podzemní vodě může být koncentrace  $CO_2$  vyšší a příslušné  $pH$  nižší [9].

**Tabulka 4:** Rovnovážné konstanty v systému  $CaO-CO_2-H_2O$  [7].

reakce	definice $K$	$\log K$
$CO_2(\text{plyn}) = CO_2$	$[CO_2]/p_{CO_2}$	-1,42
$CO_2 + H_2O = H_2CO_3$	$[H_2CO_3]/[CO_2]$	-2,80
$H_2CO_3 = H^+ + HCO_3^-$	$\{H^+\}[HCO_3^-]/[H_2CO_3]$	-3,50
$HCO_3^- = H^+ + CO_3^{2-}$	$\{H^+\}[CO_3^{2-}]/[HCO_3^-]$	-10,25
$CaCO_3(\text{vápenec}) = Ca^{2+} + CO_3^{2-}$	$[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$	-8,35

Hranaté závorky značí koncentrace a složené aktivity. Koncentrace jsou v  $\text{mol.dm}^{-3}$ ;  $p_{CO_2}$  je v atmosférickém tlaku (1 atm = 101 kPa).

Roztok  $CO_2$  může rozpustit  $CaCO_3$  při tvorbě dalšího  $HCO_3^-$



a taktéž může rozpustit  $CH$  nebo  $Ca^{2+}$  a  $OH^-$  ionty z  $CSH$  nebo  $CAH$  fází. Ve všech případech, množství  $Ca^{2+}$ , které může být předáno do roztoku, je limitováno rovnováhou zahrnující  $CO_3^{2-}$  (tabulka číslo 4). Termín „agresivní“  $CO_2$  je používán pro vyjádření množství a rychlosti, při které útok pravděpodobně nastal. Je definován jako množství  $CO_2$  v objemových jednotkách, které může reagovat s  $CaCO_3$  dle rovnice uvedené výše [9].

Přírodní vody mohou obsahovat další anionty, jako jsou  $SO_4^{2-}$ , a v brzkých fázích vyluhování je situace zkomplikována přítomností alkalických hydroxidů z pórové vody cementu. Ve všech vodních systémech může být vypočítáno rovnovážné složení roztoku a přírodních pevných fází pomocí rovnic tuhnutí (setting up) a ředění pro rozdílné kyselinozásadité prostředí, precipitačních a komplexních rovnováh a rovnováhy náboje a hmotnosti [9].

Nejvyšší přípustné hodnoty ukazatelů – koncentrací škodlivin ve vodném výluhu odpadu pro jednotlivé třídy vyluhovatelnosti jsou uvedeny v tabulce níže [72]. Zkoumaný materiál se podle zjištěných parametrů (koncentrace plus příspěvek nejistoty) zařazuje do jednotlivých tříd v tabulce.

**Tabulka 5:** Nejvyšší přípustné koncentrace ve vodném výluhu odpadu [72].

Ukazatel	Třídy vyluhovatelnosti [mg.dm <sup>-3</sup> ]			
	I	IIa	IIb	III
<i>As</i>	0,05	2,5	0,2	2,5
<i>Ba</i>	2	30	10	30
<i>Cd</i>	0,004	0,5	0,1	0,5
<i>Cr (celkový)</i>	0,05	7	1	7
<i>Cu</i>	0,2	10	5	10
<i>Hg</i>	0,001	0,2	0,02	0,2
<i>Ni</i>	0,04	4	1	4
<i>Pb</i>	0,05	5	1	5
<i>Sb</i>	0,006	0,5	0,07	0,5
<i>Se</i>	0,01	0,7	0,05	0,7
<i>Zn</i>	0,4	20	5	20
<i>Mo</i>	0,05	3	1	3

Samotný PC nebo aditiva, jako jsou popílky, obsahují určité množství kovů a jejich vyluhovatelnost závisí na jejich množství a poměru *w/c*. Vyluhovatelnost jednotlivých látek je závislá na hodnotě pH prostředí. V cementovém materiálu je pH pórové vody kontrolováno alkalickými reakcemi a pufrovou kapacitou rozpouštění portlanditu. U směsných cementů záleží i na druhu přidávaného aditiva a jeho složení, např. při přidavku vysokopecní strusky dochází k poklesu vyluhovatelnosti *Cr<sup>VI</sup>* [39].

Soli kadmia, olova, zinku, mědi a niklu jsou méně rozpustné díky precipitaci v alkalickém pH. Avšak pH pórové vody může přesáhnout až hodnotu 13. Toto vysoce alkalické prostředí může změnit efekt na olovo a měď, díky jejich amfoternímu charakteru. Rozpustné komplexní hydroxidy olova a mědi se mohou vytvářet nad pH 12, a tím se může zvýšit mobilita těchto prvků při výluhu [39, 63, 73].

V práci Bergera a spol. byla sledována stabilita materiálů obsahujících *ZnCl<sub>2</sub>* vyluhovatelností zinku. Dle získaných výsledků je vyluhovatelnost řízena difuzí. U všech testovaných vzorků byla koncentrace zinku pod detekčním limitem (2 μmol·dm<sup>-3</sup>), tudíž dochází k velmi dobrému fixování iontů *Zn<sup>2+</sup>* sulfoaluminátovým cementem. Dobrá retence zinku v cementové matrici je připisována precipitaci hydratované a krystalické fáze v počátečních stádiích a chemisorpci po delší době [74]. Další studie sledovala taktéž vaznost těžkých kovů v cementových matricích. Zde byl zinek objeven inkorporovaný do kostry *CSH* vytvářející pevný roztok, který má rozdílnou rozpustnost v závislosti na poměru *Ca/Zn* v *Ca<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>-CSH* [75].



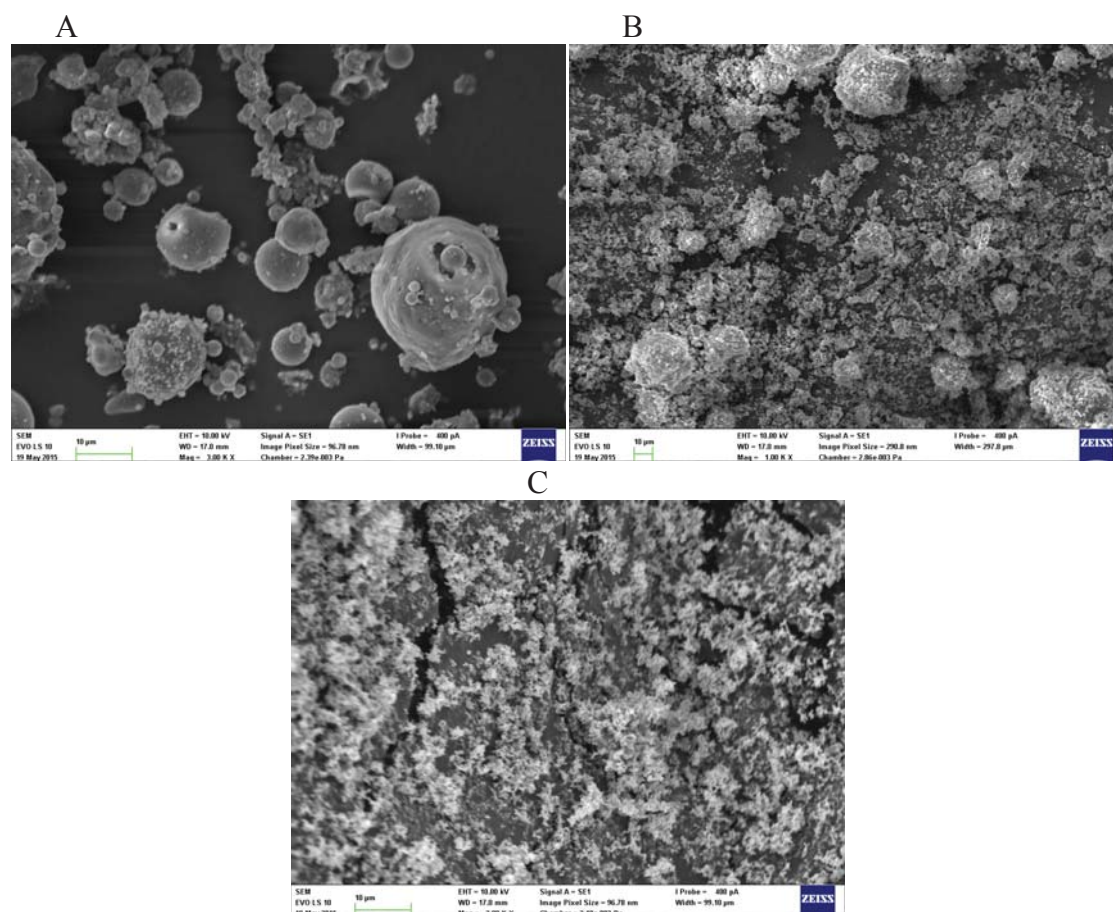
# EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

## 1. POUŽITÉ MATERIÁLY, PŘÍSTROJE A ZAŘÍZENÍ

### 1.1 Použité suroviny

U všech využitých surovin byla velikost částic stanovena pomocí laserové difrakce (výsledky analýz jsou uvedeny v příloze na obrázcích 114 – 117). Pro přípravu cementových past byly použity sekundární suroviny- struska, vysokoteplotní a fluidní filtrový popílek. Oba tyto popílký pochází z koncernu ČEZ.

- CEM I 42,5 R Mokrá – Českomoravský cement, a.s., Heidelberg Cement Česká republika ( $x_{10} = 0,47 \mu\text{m}$ ,  $x_{50} = 8,89 \mu\text{m}$ ,  $x_{90} = 34,42 \mu\text{m}$ ),
- vysokopeční struska (GBFS) Ostrava byla mleta ve firmě Kotouč Štramberk, spol. s.r.o. ( $x_{10} = 0,78 \mu\text{m}$ ,  $x_{50} = 5,33 \mu\text{m}$ ,  $x_{90} = 12,97 \mu\text{m}$ ),
- vysokoteplotní popílek Pruněrov I ( $x_{10} = 8,36 \mu\text{m}$ ,  $x_{50} = 112,57 \mu\text{m}$ ,  $x_{90} = 298,37 \mu\text{m}$ ),
- fluidní filtrový popílek Poříčí K7 ( $x_{10} = 0,42 \mu\text{m}$ ,  $x_{50} = 1,18 \mu\text{m}$ ,  $x_{90} = 3,64 \mu\text{m}$ ),
- sloučeniny zinku v čistotě p.a.:  
 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{ZnCl}_2$ ,  
 $\text{ZnO}$ .



**Obrázek 18:** Obrázky z elektronového mikroskopu: A: vysokoteplotní popílek, B: fluidní filtrový popílek, C:  $\text{ZnO}$ .

**Tabulka 6:** Prvkové složení používaných surovin, složení cementu bylo převzato z literatury 94. Ostatní data byla naměřena pomocí kalibrovaného přístroje XRF.

oxid	CEM I 42,5 R Mokrý [%]	GBFS [%]	Poříčí I [%]	K7 filtr [%]
<i>Na<sub>2</sub>O</i>	0,15	0,40	0,41	0,33
<i>SrO</i>	-	0,08	0,04	0,04
<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	3,00	-	24,34	6,53
<i>MnO</i>	-	0,63	0,20	0,12
<i>TiO<sub>2</sub></i>	-	0,40	1,72	0,96
<i>CaO</i>	65,00	43,43	9,70	27,27
<i>K<sub>2</sub>O</i>	0,75	0,49	1,04	0,95
<i>SO<sub>3</sub></i>	3,0	0,00	-	18,19
<i>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i>	-	-	-	-
<i>SiO<sub>2</sub></i>	19,00	38,83	41,88	31,37
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	4,00	7,26	18,88	11,88
<i>MgO</i>	1,00	8,49	1,80	2,35
<i>S<sup>2-</sup></i>	0,04	nestanoveno		
<i>Cl</i>	0,051			

U samotných čistých nehydratovaných příměsí byl stanoven obsah krystalických fází a kvantita fáze amorfni kvůli jejich reaktivnosti v počátečních fázích a také kvůli pucolánové reakci. U tohoto stanovení byla použita metoda přidavku fluoritu v množství mezi 20 – 30 %. Součet všech složek není rovný 100 % z důvodu chyb při měření a zaokrouhlování dat. Příslušné rentgenogramy jsou zobrazeny na obrázcích v přílohách číslo 118 – 120.

**Tabulka 7:** Fázové složení používaných surovin. Všechna data jsou získána pomocí metody XRD.

fáze	GBFS [%]	Poříčí I [%]	K7 filtr [%]
amorfní fáze	87	78	40
kalcit	3	-	-
merwinit	7	-	-
akermanit-gehlenit	3	-	-
magnetit	-	4	1
mullit	-	10	-
hematit	-	2	1
kristobalit	-	0,3	-
křemen	-	6	20
vápno	-	-	10
anhydrit	-	-	28

Z výsledků stanovení fázového složení samotných příměsí (viz tabulka číslo 7) vyplývá nejvyšší množství amorfni fáze u strusky, následně pak u vysokoteplotního popílku a nejnižší obsah byl naměřen u fluidního popílku, a to 40 %. Dále lze vidět rozdílné složení strusky a popílků vzhledem k jejich rozdílné výrobě. U strusky byl v minoritním množství detekován merwinit –  $Ca_3Mg(SiO_4)_2$ , kalcit –  $CaCO_3$  a akermanit-gehlenit se sérií vzorců od  $Ca_2Mg(Si_2O_7)$  do  $Ca_2Al(AlSiO_7)$ . Oba popílků společně obsahují magnetit –  $Fe^{3+}_2Fe^{2+}O_4$ , hematit –  $Fe_2O_3$  a křemen –  $SiO_2$ . Mnohem více, až trojnásobné množství, křemene obsahuje fluidní popílek, proto také dochází k jeho detekci ve větší míře u sady vzorků s tímto popílkem. Vysokoteplotní popílek navíc obsahuje větší množství mullitu –  $Al_{4.5}Si_{1.5}O_{9.75}$  (10 %) a velmi malé množství kristobalitu s chemickým vzorcem  $SiO_2$ . U fluidního popílku

byl naměřen vysoký obsah volného vápna (zdroj vápenatých iontů) –  $Ca(OH)_2$  a anhydritu –  $CaSO_4$ . Dále bylo zjištěno poměrně vysoké množství amorfni fáze, která ve spolupráci s vápenatými ionty napomáhá pucolánové reakci. Všechny obrázky přístrojů použité v následující kapitole jsou ve vlastnictví Centra materiálového výzkumu na Fakultě chemické, VUT v Brně.

## 1.2 Přístroje a zařízení

- laserový analyzátor velikosti částic: SYMPATEC HELOS KR,
- rentgenový fluorescenční spektrometr: XENOMETRICS EX-6600 SSD,
- střešací stolek,
- isoperibolický kalorimetr,
- isothermální kalorimetr: TA Instruments - TAM AIR,
- hydraulický lis pro mechanické testování: BETONSYSTEM DESTTEST 3310,
- rentgenový difraktometr: EMPYREAN PANanalytical s 3D detektorem PIXcel<sup>3D</sup>,
- ICP-OES spektrometr: HORIBA JOBIN YVONE ULTIMA 2,
- pH metr laboratorní: WTW inoLab pH 7310 s elektrodou SenTix 81,
- infračervený spektrometr: NICOLET IS 10,
- skenovací elektronový mikroskop: ZEISS EVO LS10.

V následujících kapitolách jsou velmi stručně shrnuty principy měření těchto přístrojů. Delší pojednání bylo provedeno při tvorbě studijních materiálů s názvem Instrumentation in materials engineering, kde jsem spoluautorkou [107].

### 1.2.1 Stanovení distribuce velikosti částic metodou difrakce laserového paprsku

Laserová difrakce měří velikosti částic na základě ohybu (difrakce) laserového paprsku pod úhlem, který je nepřímo úměrný jejich velikosti. Se zvětšujícími se částicemi dochází k logaritmickému zvětšování difrakčního úhlu, zatímco intenzita záření klesá v závislosti na objemu částice. Tedy větší částice rozptylují světlo pod malým úhlem. Naměřená data intenzit rozptýlů se pak používají k výpočtu velikosti částic a i jejich distribuce [95].



**Obrázek 19:** Laserový analyzátor částic SYMPATEC HELOS KR.

### 1.2.2 Stanovení oxidového složení rentgenovou fluorescencí (XRF)

Principem metody je interakce rentgenového záření, které emituje rentgenka, se vzorkem. Při této interakci dochází k vyražení elektronu z vnitřních slupek zkoumané látky. Následně dojde k přesunu elektronu z vyšších energetických hladin a vyzáření sekundárního rentgenového záření, které je charakteristické pro všechny prvky. Toto záření je poté detekováno.

Fluorescenční spektrometry se dělí na dva základní typy – vlnově a energo dispersní. Zatímco u vlnově dispersních spektrometrů dochází k separaci XRD záření na krystalu na základě různých vlnových délek, u energo disperzních spektrometrů dochází k detekci na základě různých energií fotonů sekundárního XRD záření [96].



**Obrázek 20:** Rentgenový fluorescenční spektrometr XENOMETRICS EX-6600 SSD.

### 1.2.3 Střásací stolek

Dle ČSN EN 1015 – 3 se pro stanovení zkoušky rozlití u pojiv používá střásací stolek. Pro studium byla použita metoda rozlití testované hmoty z dutého kužele o spodním vnitřním průměru 50 mm a objemu 130 cm<sup>3</sup>. Hodnota rozlití čerstvé cementové pasty byla stanovena změřením průměru rozlitého zkušební vzorku umístěného na předepsané desce střásacího stolku pomocí normového kovového kužele po patnácti svislých pádech, při nichž se deska střásacího stolku zvedá a pak volně padá z předepsané výšky.

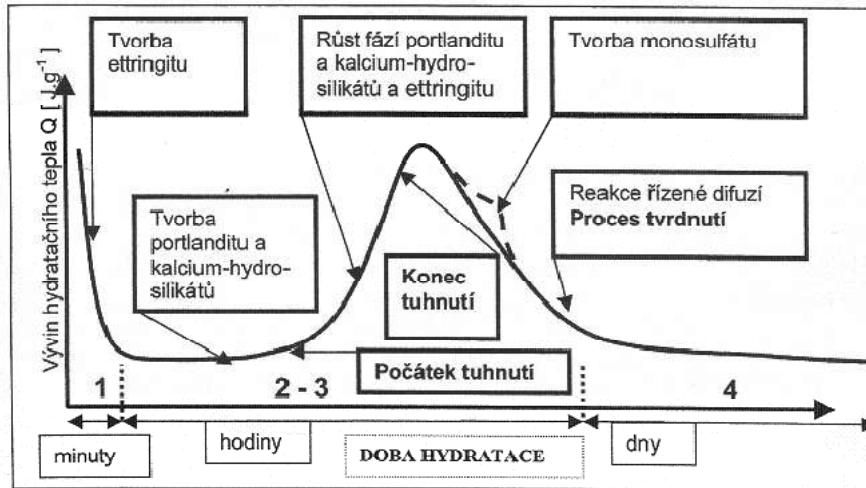
### 1.2.4 Kalorimetrie

Běžnou vlastností hydraulických pojiv je jejich exotermická reakce s vodou. Hodnota hydratačního tepla je charakteristickou vlastností každého pojiva. Naměřené hodnoty představují celkové teplo zahrnující všechny reakce, které probíhají při tuhnutí a tvrdnutí past: smáčení, hydrataci iontů, rozpouštěcí teplo jednotlivých složek, teplo při srážecích reakcích, reakce nových hydratačních produktů, které se tvoří ve směsi atd. [98].

Kalorimetrie je vhodná metoda pro sledování reakcí během hydratace. V této práci byly používány isoperibolická a isotermální kalorimetrie. Kalorimetrická data z isotermálního kalorimetru detailněji popisují průběh hydratace, než tomu je v případě isoperibolické kalorimetrie. Zároveň ale nemohou být použity pro posuzování hydratačních reakcí v reálném prostředí, v důsledku principu měření za isotermických podmínek. Proto je výhodné použití obou výše uvedených metod.

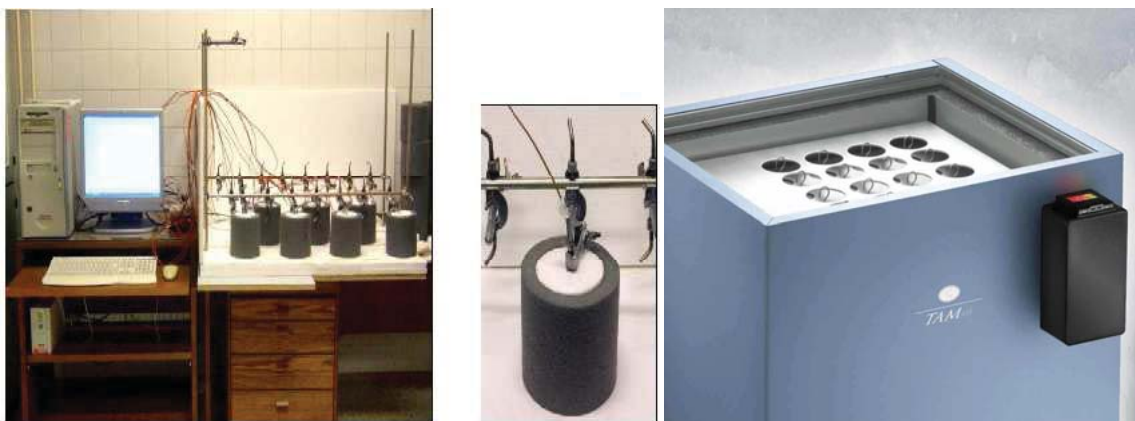


Z kalorimetrické křivky zobrazené níže je možné získat následující údaje charakterizující vliv zinku na průběh hydratace: indukční periody (resp. čas počátku tuhnutí), kterou lze odhadnout jako čas od přidavku vody k počátku druhého maxima na kalorimetrické křivce. Orientační počátek tvrdnutí lze nalézt na vrcholu druhého píku. Dalším získaným údajem je maximální dosažená teplota [14].



**Obrázek 21:** Znázornění procesu hydratace pomocí kalorimetrie [99].

Isoperibolická kalorimetrie je metoda založena na stanovení uvolněného tepla za konstantní teploty okolí měřením vývoje teploty. Výsledné teplo je získáno následnou numerickou integrací dat. Potřebná integrační konstanta kalorimetru byla získána při jeho kalibraci [76]. Rozdíl mezi isoperibolickou a isothermální kalorimetrií je teplota prostředí při měření vzorků. Isoperibolická metoda využívá konstantní teploty okolí a při isothermální se využívá konstantní teploty reakčního systému. U isothermálních měření je tedy pro měření tepelného toku důležité vyrovnávat nerovnováhy teplotního gradientu chlazením nebo zahříváním reakčních ampulí.



**Obrázek 22:** Isoperibolický a isothermální kalorimetr TA Instruments – TAM AIR.

### 1.2.5 Stanovení mechanických vlastností připravených zkušebních tělísek

Mechanické vlastnosti materiálů jsou velmi často rozhodujícím faktorem pro jejich použití v praxi. Kompozity na bázi portlandského cementu se většinou chovají jako materiály křehké. To znamená, že se na rozdíl od kovů až do svého porušení deformují pouze pružně, plastická

deformace je zanedbatelná. Obecně lze pružnou deformaci křehkého tělesa v celém rozsahu pevnosti, například při namáhání v tahu, vyjádřit Hookovým zákonem [18]:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad 21$$

kde  $\sigma$  je působící napětí v Pa,  $E$  je Youngův modul pružnosti v tahu taktéž v Pa a  $\varepsilon$  je relativní deformace ( $\varepsilon = \Delta l \cdot l^{-1}$ ).

Po překročení mezního napětí se těleso z křehkého materiálu náhle poruší tzv. křehkým lomem. Počátek a rozvoj křehkého lomu nejsou jednoduché děje, jejich průběh závisí nejen na typu materiálu ale také na jeho mikrostruktuře, přítomnosti trhlin, tvaru zkušebních těles, teplotě, rychlosti zatěžování, atd. [14].



**Obrázek 23:** Hydraulický lis BETONSYSTEM DESTTEST 3310.

### 1.2.6 Stanovení fázového složení rentgenovou difrakcí (XRD)

Metoda XRD je založena na interferenci vznikající při interakci záření s pevnou krystalickou látkou. Při dopadu monochromatického rentgenového záření na krystal dojde k difrakci v případě, že je splněna Braggova podmínka.

Při otáčení monokrystalu by záření difraktované od určité soustavy rovin  $d$  vytvořilo difrakční kužel o vrcholovém úhlu  $4\theta$ . Místo otáčení jedním krystalem je možné použít velmi jemně rozpráskovaný vzorek umístěný v kapiláře. Ve velkém množství malých krystalků se budou vyskytovat všechny směry natočení rovin vzhledem k dopadajícímu záření. Ve směrech kde je splněna Braggova podmínka dojde k difrakci záření [100].

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad 22$$

Kde  $\lambda$  je vlnová délka rentgenového záření,  $n$  je celé číslo,  $d$  je vzdálenost dvou sousedních rovin v krystalu a  $\theta$  je úhel difrakce rentgenového záření [97].



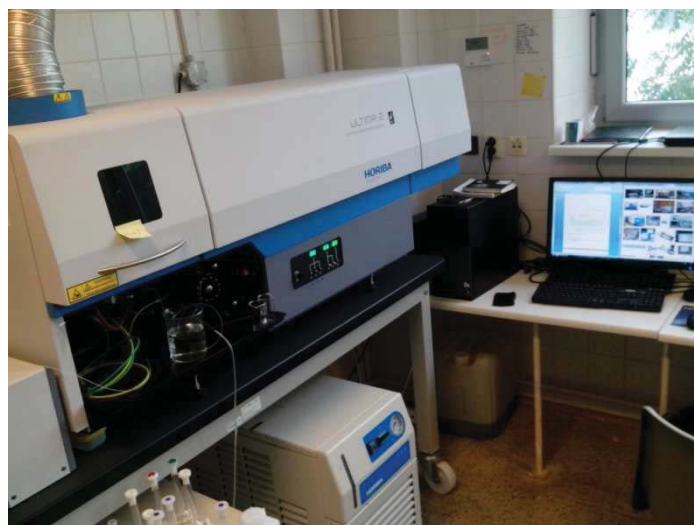


**Obrázek 24:** Rentgenový difraktometr EMPYREAN PANalytical s 3D detektorem PIXcel<sup>3D</sup>.

### 1.2.7 Stanovení prvkového složení vodných výluhů kompozitů ICP-OES

Atom určitého prvku má elektronovou konfiguraci, která je pro něj charakteristická. Absorpcí vhodné energie může docházet k elektronovým přechodům valenčních i vnitřních elektronů do vyšších energetických stavů nebo k uvolnění elektronu z atomu. Při přechodech elektronů na nižší hladiny může být přebytečná energie vyzařována [102].

Volný atom může tedy absorbovat energii za přechodu valenčního elektronu ze základního do excitovaného stavu. Při návratu elektronu na nižší energetickou hladinu může atom uvolnit přebytečnou energii ve formě elektromagnetického záření. Emisní atomová spektrometrie je založena na sledování emise elektromagnetického záření volnými atomy látek v plynném stavu. Při ICP spektrometrii se používá jako budícího zdroje vázaný plazmový výboj (inductively coupled plasma), který vzniká působením vysokofrekvenčního elektromagnetického pole pomocí indukční cívky v prostředí argonu. Do ní je vnášen aerosol vzorku v argonu [102].



**Obrázek 25:** ICP-OES spektrometr HORIBA JOBIN YVONE ULTIMA 2.

### 1.2.8 Stanovení složení kompozitů FTIR analýzou

Principem infračervené spektrometrie je absorpce infračerveného záření molekulami látek. Infračervené záření má větší vlnovou délku a nižší energii než záření ultrafialové a viditelné. Pokrývá část elektromagnetického spektra v intervalu mezi 0,78 a 1 000  $\mu\text{m}$  [102].

Elektron jako součást molekuly má nesrovnatelně více možností energetickým přechodů. V molekulách jsou navíc vazebné, antivazebné a nevazebné molekulové orbitály, zejména však molekuly mají mnoho hladin rotačních a vibračních energií. Proto je molekulové spektrum tvořeno obrovským množstvím blízko sebe umístěných čar, které splývají v pásy. Energie infračerveného záření již nestačí na změny elektronových stavů, způsobuje pouze změny vibračních a rotačních stavů molekul [102].



Obrázek 26: Nicolet iS10 FTIR spektrometr.

### 1.2.9 Stanovení mikrostruktury skenovacím elektronovým mikroskopem (SEM)

Skenovací elektronová mikroskopie je metoda sloužící k pozorování povrchů nejrůznějších objektů. SEM lze do jisté míry považovat za analogii světelné mikroskopie v dopadajícím světle. Na rozdíl od světelné mikroskopie je výsledný obraz tvořen pomocí sekundárního signálu odražených nebo sekundárních elektronů. Díky tomuto je zobrazení v SEM považováno za nepřímou metodu. Předností skenovacích elektronových mikroskopů je, že v komoře preparátů vzniká při interakci urychlených elektronů s hmotou vzorku kromě výše zmíněných signálů ještě řada dalších. Například rentgenové záření, Augerovy elektrony, katodoluminiscence, které nesou mnoho dalších informací o vzorku. Při jejich detekci, která je prováděna pomocí energo-disperzního analyzátoru (EDS), je možné určit např. prvkové složení preparátu v dané oblasti a při porovnání s vhodným standardem určit i kvantitativní zastoupení jednotlivých prvků [101].



**Obrázek 27:** Skenovací elektronový mikroskop ZEISS EVO LS10.

## **2. POSTUPY PŘI PŘÍPRAVÁCH VZORKŮ A JEDNOTLIVÝCH MĚŘENÍ**

Náhrada cementu příměsmi byla zvolena 15 %, aby výsledná cementová směs byla zařaditelná do CEM II/A-M dle ČSN EN 197-1. Zinek byl přidáván ve formě rozpustných solí  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ ,  $ZnCl_2$  a nerozpustného oxidu  $ZnO$  v množství od 0,05 do 1 hm. % náhrady cementu (vždy byla hmotnostní procenta náhrady vztažena na čistý zinek ve sloučenině). Pasty byly míchány s destilovanou vodou na vodní součinitel 0,4.

### **2.1 Příprava past a stanovení tokových vlastností**

Tokové vlastnosti připravených past byly stanoveny ihned po namíchání vzorků. Pasta byla nadávkována do kovového kužele. Poté byla kovová nádoba odstraněna a deska střešacího stolku patnáctkrát svise spadla. Hodnoty rozlivu cementových past byly odečteny změřením průměru rozlitého kužele a zprůměrovány.

### **2.2 Příprava zkušebních tělísek**

Pro stanovení mechanických vlastností byly vytvořeny zkušební tělíska o velikosti 20x20x100 mm, které byly připravovány plněním do forem. Při míchání byly sypké materiály mixovány s vodou (u rozpustných solí byl dávkován roztok obsahující předem určené množství zinečnatých sloučenin). Po jedné minutě bylo míchání přerušeno a očištěna míchačka. Následovalo míchání po dobu 2 minut, tedy celková příprava past trvala celkem 3 minuty. Takto připravené pasty byly plněny do forem a zhutňovány po dobu 1 minuty na vibračním stolku. Zkušební tělíska byla ve formě zarovnána a vložena do polyethylenového sáčku. Po ztuhnutí past byla zkušební tělíska odformována a uložena do vlhkostní komory, kde byla ponechána až do stanovení mechanických testů – tedy 7, 28 a 90 dní. Mechanické vlastnosti byly též stanoveny ihned po odformování vzorků.

## 2.3 Příprava past pro kalorimetrické měření

Pasty pro kalorimetrická měření byly připraveny zároveň se zkušebními tělisky, tedy bylo připraveno takové množství směsi, aby vystačilo jak na přípravu zkušebních tělísek, tak i na kalorimetrická měření. Pro měření pomocí isoperibolického kalorimetru bylo do polystyrenového kelímku, který byl opatřen termoizolačním obalem a termočlánkem, odváženo 300 g směsi, byla provedena kalorimetrická měření a získány kalorimetrické křivky. U isothermální kalorimetrie bylo dávkováno vždy 7 g směsi do skleněné ampule, které byla poté vložena do přístroje.

Z naměřených kalorimetrických křivek byly pomocí průsečíků přímkou odhadnuty konce indukčních period a množství uvolněného tepla během indukčních period. Každou kalorimetrickou křivkou byly proloženy 2 přímky, jedna kopírující indukční periodu a druhá souhlasná s obdobím počátku tuhnutí. Nalezením jejich průsečíků byl stanoven efekt zinku na retardaci a u integrálních křivek pak vývoj tepla během indukční periody.

Příklad výpočtu indukční periody pro referenční cementový vzorek měřený pomocí isoperibolické kalorimetrie lze vidět níže na obrázku číslo 28:

z proložení lineárních částí indukční periody a počátku tuhnutí pomocí programu Origin Pro 8.5 získáme dvě rovnice přímk:

$$y = 29,1198 + 0,17325 \cdot x$$

$$y = 2,20494 + 6,03157 \cdot x$$

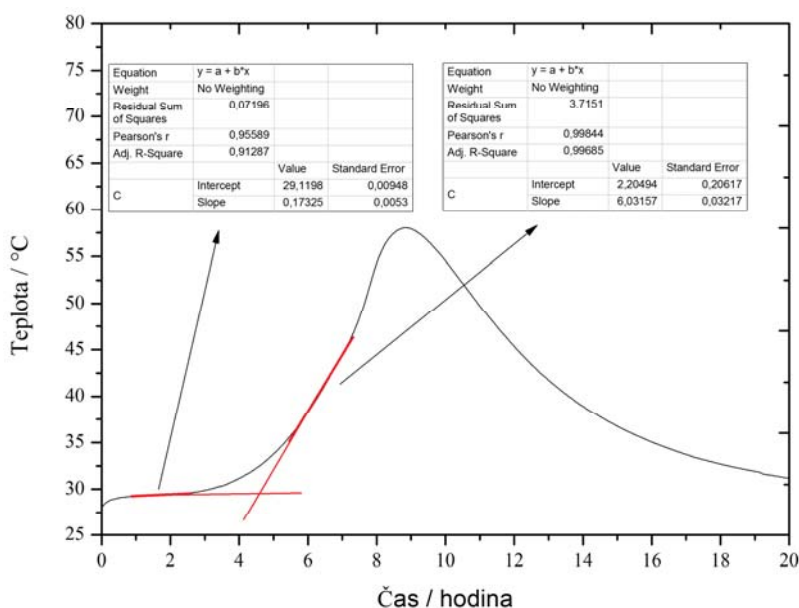
Dále se již postupuje jako při řešení dvou rovnic o dvou neznámých, kde vypočítáme hodnotu  $x$ , což je délka indukční periody.

$$29,1198 + 0,17325 \cdot x = 2,20494 + 6,03157 \cdot x$$

$$26,91496 = 5,85832 \cdot x$$

$$x \cong 4,6 \text{ hodin}$$

Tepla uvolněná během indukčních period byla vypočítána stejně, akorát na místo hodnoty  $x$  se počítá hodnota pro souřadnici  $y$  a používá se hodnot vzniklých integrací původních kalorimetrických dat.



**Obrázek 28:** Grafické znázornění výpočtu délky indukční periody u vzorku cementu bez příměsí a zinku měřeného pomocí isoperibolické kalorimetrie.

## 2.4 Příprava vzorků pro rentgenovou difrakci

Vzorky pro stanovení fázového složení byly připraveny s 5% hmotnostní náhradou zinku. Přídavek až 5 hm. % zinku byl použit z důvodu rozlišovacích schopností samotného přístroje rentgenové difrakce. Příprava vzorků byla obdobná jako u předchozích analýz, kromě použití forem pro přípravu zkušebních tělísek. Vzorky byly po namíchání vloženy do polystyrenových nádobek a uchovány ve vlhkém prostředí zracích van do doby měření (1, 7, 28 a 90 dní). Poté byly rozemlety ve vibračním mlýnu a hydratace byla zastavena promytím v acetonu.

## 2.5 Příprava vodných výluhů a jejich prvkové složení

Připravená zkušební tělíska byla vyluhována dle ČSN EN 12457, dle předpokladu dosažení úplné nebo přibližné rovnováhy mezi ve vodě rozpuštěnou a pevnou fází jednotlivých složek obsažených ve vzorcích v průběhu zkoušky. Výluhy byly připraveny ze zkušebních tělísek všech sledovaných past. Do vzorkovnic bylo umístěno vždy jedno zkušební tělísko a byla přidána voda, aby byl ve vzorkovnici poměr vody a pevné fáze 10/1. Teplota vody používané pro přípravy výluhů byla po celou dobu udržována mezi 15 až 25 °C. Vzorkovnice byly po naplnění vzorky a vodou umístěny do třepačky. Vyluhování bylo provedeno při plynulém otáčení nádoby se vzorky a vodou způsobem „hlava – pata“ rychlostí 5 – 10 otáček za minutu po dobu 24 hodin ± 0,5 hodiny. Po ukončení otáčivého pohybu vzorkovnice v třepačce byl nechán její obsah sedimentovat po dobu 15 minut (± 5 minut). Pevná fáze (nerozpuštěné složky) byla následně odstraněna filtrací (filtr o střední velikosti pórů 5 μm) kvůli testům ekotoxicity na semenech hořčice bílé – viz kapitola číslo 6. Ekotoxicita.

Vzhledem ke stanovení koncentrací vybraných prvků metodou ICP-OES byly všechny vodné výluhy vzorků přefiltrovány přes membránový filtr o velikosti pórů 0,45 μm vakuovou filtrací. Od přípravy vodných výluhů do samotné analýzy byly vzorky uchovávány v chladu a temnu. Prvkovou analýzou byly stanoveny koncentrace vápníku, křemíku, zinku, železa a hliníku.

## 2.6 Stanovení ekotoxicity vodných výluhů

Toxicita všech vodných výluhů byla posuzována dle 6. Metodického pokynu odboru odpadů ke stanovení ekotoxicity odpadů. Předmětem metodického pokynu je postup pro stanovení a hodnocení ekotoxicity odpadů jako ukazatele tříd vyluhovatelnosti v souladu s požadavky vyhlášky č. 383/2001 Sb. /4/ a ekotoxicity jako nebezpečné vlastnosti H14 Ekotoxicita v souladu s požadavky vyhlášky č. 376/2001 Sb. /2/ [108].

Ekotoxicita byla stanovena pomocí testů akutní toxicity, kterým je podroben výluh (testovaný roztok). Tento vodný výluh je následně obohacen o roztoky  $CaCl_2 \cdot 2 H_2O$ ;  $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$ ;  $NaHCO_3$  a  $KCl$ . Testy ekotoxicity se zahajují úvodním testem. Úvodnímu testu je vystaven testovaný roztok připravený z neředěného vodnému výluhu odpadu. Projeví-li se v průběhu úvodního testu toxický účinek pro  $\geq 50$  % testovaných organismů, provede se předběžný test s využitím vhodně zvolené škály koncentrací vodného výluhu. V každém testu se rovněž nasazuje kontrola.

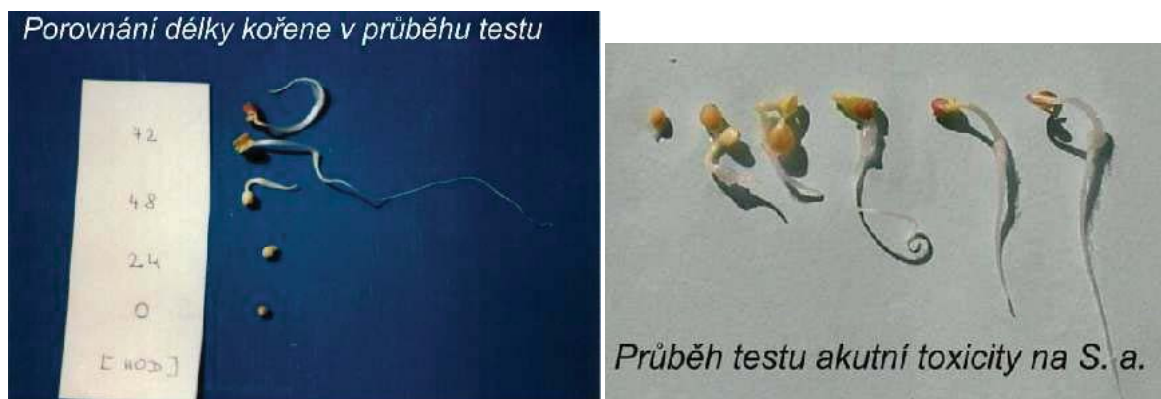
Testovacím organismem byla okrově žlutá semena hořčice bílé (*Sinapis alba*) s klíčivostí minimálně 90 % a střední velikostí 1,5 – 2,5 mm. Teplota byla udržována během testu na 20 °C ± 2 °C. Délka expozice semen s vodným výluhem zkušebních tělísek byla 72 hodin. Testy byly prováděny bez osvětlení. Základním sledovaným parametrem pro hodnocení testu



je průměrná délka kořínku. Hodnota stanovená v neředěném vodném výluhu či testovaných koncentracích vodného výluhu se porovná s kontrolou a vypočítá se procento inhibice či stimulace. Výpočet lze vyjádřit v následujícím tvaru, kde  $I_u$  je inhibice růstu kořene v %,  $L_c$  je aritmetický průměr délky kořene v kontrole v mm a  $L_v$  je pak aritmetický průměr délky kořene v testovaném roztoku taktéž v mm:

$$I_u = \frac{(L_c - L_v) \cdot 100}{L_c}$$

23



Obrázek 29: Test toxicity na semenech *Sinapis alba* [86].

## 2.7 Příprava vzorků pro FTIR analýzu

Ze zkušebních tělísek po provedení mechanických testů byla vždy odebrána část materiálu. Ta byla pak pomocí vibračního mlýna rozemleta a byla zastavena hydratace promytím acetonem. Takto připravené vzorky byly vysušeny a uchovávány v exsikátoru do analýzy. Při samotné analýze byly směsi smíchány s *KBr* a připravená tableta měřena infračerveným spektrometrem.

## 2.7 Příprava vzorků pro sledování mikrostruktury

Vzorky pro mikroskopická měření byly získány ze směsi vždy s 1 hm. % zinku. Pasty připravené způsobem popsaným výše byly dávkovány do polystyrenových nádobek a uloženy do zracích van. Po uplynutí určené doby (1, 7, 28 a 90 dní) byly vzorky mechanicky nalámány a úlomky vnitřních struktur poté pozlaceny a měřeny SEM s možností EDS analýzy. U vzorků se zinkem byly měřeny prvkové mapy kvůli zejména kvůli sledování rozptýlení iontů  $Zn^{2+}$ .

## 3. OZNAČENÍ VZORKŮ

V následující kapitole bylo použito několik zkratk pro označení referenčních vzorků kvůli přehlednosti a zjednodušení textu.

Tabulka 8: Použité zkratky připravených kontrolních směsí.

<b>Ref I</b>	referenční cementový vzorek
<b>Ref II</b>	referenční cementový vzorek s 15 % GBFS
<b>Ref III</b>	referenční cementový vzorek s 15 % vysokoteplotního popílku
<b>Ref IV</b>	referenční cementový vzorek s 15 % fluidního filtrového popílku



# VÝSLEDKY A DISKUSE

V následujících kapitolách jsou shrnuty výsledky měření:

- tokových a mechanických vlastností připravených kompozitů,
- délek indukčních period a uvolněných tepel sledovaných pomocí kalorimetrických metod,
- inkorporace iontů  $Zn^{2+}$  pomocí rentgenové difrakce a infračervené spektrometrie,
- pH vodných výluhů,
- vyluhovatelnosti  $Zn^{2+}$  ze zkušebních tělísek,
- mikrostruktury cementových past.

## 1. TOKOVÉ VLASTNOSTI

Dle výsledků naměřených na střešacím stolku byly získány odlišné tokové vlastnosti past s aditivou oproti vzorku pouze s cementem. U směsi se struskou byla výsledná tekutost mírně vyšší než u cementu, což je pravděpodobně dáno jejími pomalejšími reakcemi a tudíž i pomalejším utvářením vazeb, či jinému tvaru zrn. Přídavek vysokoteplotního popílku výrazně zvýšil tekutost směsi, a to díky větší velikosti částic, menší reaktivnosti než u samotných zrn cementu a také díky principu kuličkových ložisek – kdy nekulové částice mohou „klouzat“ po menších kolových částicích. Fluidní popílek se díky jeho hydraulickým vlastnostem chová podobně jako cement. Dopované rozpustné sloučeniny zinku ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  a  $ZnCl_2$ ) snižovaly tekutost směsi kvůli většímu vývinu tepla (potvrzeno kalorimetrickými metodami – rychlejší průběh prvních reakcí a tvorba vazeb, zvýšení aluminátového píku). Rozdíly u rozpustných solí jsou pravděpodobně způsobeny jejich odlišným chováním v alkalickém prostředí cementových past (jejich rozpustností, změnou pH a iontové síly pórového roztoku, odlišným vznikem krystalických sloučenin, atd.). Přídavek zinku ve formě  $ZnO$  díky své malé rozpustnosti pomaleji tvoří vazby a tím pádem dochází ke zvýšení tekutosti pasty bez aditiv. U popílkových a struskových směsí dochází jen k velmi malé změně tokových vlastností při srovnání s příslušnými referenčními vzorky. Rozdíl mezi referencemi a směsmi se zinkem činí pouze do 0,6 cm. Rozdílné chování tokových vlastností vzorků obsahujících  $ZnO$  s aditivou a bez ní je dáno právě přítomností aditiv, která mají odlišné chemické složení než cement.

### 1.1 CEM I 42,5 R

U obou rozpustných solí zinku byl pozorován shodný trend tokových vlastností připravených cementových past. Se vzrůstající koncentrací zinku se pasta stává méně tekutou. Je potřeba většího množství vody k rozpuštění solí a dochází k výraznější exotermické reakci (viz kalorimetrická měření rozpouštění sloučenin ve vodných prostředích – obrázek číslo 30). Rozlivy vzorků s 0,05 a 0,1 hm. % zinku ve formě  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  byly srovnatelné s kontrolním měřením (pouze cementový vzorek bez příměsí a zinku, *Ref 1*). Krystalická voda vázaná v  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  způsobuje při nejnižším přídavku zinku velmi mírné zvýšení rozlivu pasty, ale se vzrůstajícím množstvím zinku se tento efekt již neuplatňuje a naopak je voda spotřebovávána přednostně na rozpuštění sloučeniny. Zvýšená spotřeba vody na rozpouštění samotné soli byla sledována i u vzorků s  $ZnCl_2$ . Kde dvě nejnižší koncentrace zinku (0,05 a 0,1 hm. %) výrazně neovlivňují tokové vlastnosti. Přídavek 1 hm. % zinku díky

malé velikosti částic naopak výrazně ztuhlil pastu ve srovnání, jak s referenčním měřením, tak i s nejnižším přídatkem (0,05 hm. %)  $ZnCl_2$ . Pasty s nejvyšší koncentrací zinku ve formě rozpustných solí měly velmi podobnou tekutost. Rozdílné chování rozpustných solí může být způsobeno nedostatečnou homogenitou připravených směsí, dále jejich rozdílnou rychlostí rozpouštění v záměsové vodě a následně také v pórovém roztoku. Dále samozřejmě dochází ke změnám iontové síly roztoku vlivem rozpouštěných solí. Rozdílné chování bylo prokázáno u zinku ve formě  $ZnO$ . Se vzrůstající koncentrací zinku se zvyšuje tekutost past. Pro vzorek s 1 hm. % zinku nebyly změřeny tokové vlastnosti z důvodu vyšší hodnoty rozlivu, než je maximální rozsah měřicího zařízení. Nejnižší přídatky zinku (0,05 a 0,1 hm. %) ve formě  $ZnO$  zhutňují připravenou pastu ve srovnání s referencí. Postupné zvyšování tekutosti past by mohlo být spojeno s velmi pomalým rozpouštěním samotného  $ZnO$ . Prvotní zhutnění lze připsat menšímu množství volného  $ZnO$  (čím nižší množství ve směsi, tím vyšší množství ihned reaguje – vytváří vazby).

**Tabulka 9:** Tokové vlastnosti připravených směsí bez příměsí.

	Zn [hm. %]	r [cm]
<b>CEM I (Ref I)</b>	0	5,6
<b><math>Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O</math></b>	0,05	5,7
	0,1	5,5
	0,5	5,2
	1	4,3
<b><math>ZnCl_2</math></b>	0,05	5,9
	0,1	5,7
	0,5	5,0
	1	4,4
<b><math>ZnO</math></b>	0,05	4,9
	0,1	5,2
	0,5	7,0
	1	-

## 1.2 CEM I + GBFS

U směsi se struskou ale bez zinku byl naměřen mírně nižší rozliv (o 0,2 cm) než u cementového vzorku. Tento velmi malý rozdíl může být vysvětlen nepřesnostmi při měření, nebo menší velikostí zrn strusky na rozdíl od cementu – hodnota  $x_{90}$  se pro strusku rovnala 12,97  $\mu m$  a pro cement 34,42  $\mu m$ .

Stejně jako u vzorků bez aditiv i zde vykazují shodné chování směsí s rozpustnými solemi zinku. Se vzrůstajícím množstvím zinku dochází ke zhutňování cementových past. U nejnižšího přídatku zinku (0,05 hm. %) ve formě  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  nebyl zjištěn jeho výrazný vliv na tokové vlastnosti při srovnání s *Ref II*. S dalším rostoucím množstvím zinku se již pasta stává více hutnou. U vzorků s  $ZnCl_2$  byl zaznamenán již u nejnižšího přídatku zinku výraznější vliv na tekutost pasty než v případě  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ . Již 0,05 hm. % zinku zhutnilo pastu o více jak 0,5 cm než v případě *Ref II*. Rozdílné chování rozpustných solí je stejně jako v předchozím případě dáno jejich rozdílným rozpouštěním a reakcemi v alkalickém prostředí pórového roztoku. Opět zcela jiné chování bylo naměřeno u směsí s  $ZnO$ , kde docházelo ke ztekucování past spolu s rostoucím množstvím zinku. Tento efekt je velmi pozvolný vzhledem ke vzorkům bez aditiv. Rozdíl mezi směsmi s 0,05 a 1 hm. % byl

stanoven na pouze 0,3 cm. U nejvyšších dvou koncentrací zinku (0,5 a 1 hm. %) byly stanoveny tokové vlastnosti velmi podobné vzorku *Ref II*, což značí pouze velmi malý vliv zinku ve formě *ZnO* na tokové vlastnosti cementových past se struskou. Tyto velmi malé odchylky mohou být způsobeny nepřesnostmi při měření nebo také nedostatečnou homogenitou past, kde docházelo k přednostní spotřebě vody na rozpouštění samotných sloučenin zinku.

**Tabulka 10:** Tokové vlastnosti připravených směsí s GBFS.

	Zn [hm. %]	r [cm]
<b>CEM I (<i>Ref I</i>)</b>	0	5,6
<b>15 % GBFS (<i>Ref II</i>)</b>	0	5,8
<b><i>Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O</i></b>	0,05	5,6
	0,1	4,3
	0,5	4,6
	1	3,8
<b><i>ZnCl<sub>2</sub></i></b>	0,05	5,2
	0,1	5,0
	0,5	4,4
	1	3,4
<b><i>ZnO</i></b>	0,05	5,3
	0,1	5,3
	0,5	5,4
	1	5,5

### 1.3 CEM I + vysokoteplotní popílek

U vzorku s 15 % vysokoteplotního popílku byly naměřeny výrazně vyšší tokové vlastnosti než v případě čisté cementové pasty bez aditiv. Zvýšení tekutosti (o 1,2 cm) je pravděpodobně dáno většími zrny přítomnými ve vysokoteplotním popílku (hodnota  $x_{90}$  byla pro vysokoteplotní popílek stanovena na 298,37  $\mu\text{m}$  a pro cementová zrna činila pouze 34,42  $\mu\text{m}$ ), dále jejich kulovým tvarem a nižší reaktivitou popílků.

Všeobecně zinek v nízkých koncentracích nezpůsobil výrazné změny tokových vlastností cementových past s vysokoteplotním popílkem. Opět byl u rozpustných sloučenin zaznamenán trend postupného zhutňování past spolu se vzrůstající koncentrací zinku. Dále u vzorků s množstvím zinku 0,05 a 0,1 hm. % ve formě *Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O* i *ZnCl<sub>2</sub>* nebyla naměřena výrazná změna tokových vlastností při srovnání s cementovým vzorkem pouze s vysokoteplotním popílkem (*Ref III*). Při vyšším množství zinku (0,5 hm. %) se již hodnota rozlivu přiblížila hodnotě stanovené pro cementovou pastu bez aditiv. Dále se vzrůstající koncentrací zinku (1 hm. %) dochází ke zhutnění past obou rozpustných solí na podobné hodnoty, jež byly získány u čistě cementových vzorků o stejné koncentraci zinku. U rozpustných solí bylo potřeba většího množství vody k jejich rozpuštění a docházelo k výraznější exotermické reakci (viz kalorimetrická měření – zvyšování aluminátového píku ve spektrech (kapitola 2.3)). Odlišné chování bylo prokázáno u vzorků se zinkem ve formě *ZnO*. Kde vlivem dopovaného zinku dochází pouze k velmi malým změnám tokových vlastností. Rozdíl při měření rozlivu mezi směsmi o koncentracích zinku 0,05 a 1 hm. % činí stejně jako vzorků se struskou pouze 0,3 mm. Tudíž lze konstatovat, že zinek ve formě *ZnO*

do množství 1 hm. % nemá výrazný vliv na tokové vlastnosti cementových směsí s vysokoteplotním popílkem.

**Tabulka 11:** Tokové vlastnosti připravených směsí s vysokoteplotním popílkem.

	Zn [hm. %]	r [cm]
<b>CEM I (Ref I)</b>	0	5,6
<b>15 % vysokoteplotní popílek (Ref III)</b>	0	6,8
<b>Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O</b>	0,05	6,8
	0,1	6,6
	0,5	5,6
	1	4,3
<b>ZnCl<sub>2</sub></b>	0,05	6,9
	0,1	6,6
	0,5	6,0
	1	4,1
<b>ZnO</b>	0,05	6,9
	0,1	6,9
	0,5	6,7
	1	6,6

#### 1.4 CEM I + fluidní filtrový popílek

Ani u této série vzorků nedochází k ovlivnění tokových vlastností s nejnižším množstvím dopovaného zinku (0,05 hm. %) pro všechny testované sloučeniny při srovnání s *Ref IV*. U všech vzorků nezávisle na dávkované sloučenině bylo detekováno postupné zhutňování past spolu s rostoucím množstvím zinku. Ani přidávkem 0,1 hm. % ve formě  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  a  $ZnO$  nedochází k ovlivnění tokových vlastností past. U vyšších koncentrací zinku lze vidět výraznější vliv na zhutnění past přidávkem  $ZnCl_2$ . Tento jev je pravděpodobně způsoben jinou kinetikou rozpouštění a reakcemi v alkalickém prostředí cementové pasty (ovlivnění prostředí hydratačních reakcí, změna pH pórového roztoku, ovlivnění iontové síly, tvorba odlišných krystalických sloučenin obsahující chlór, atd.). Vzorky s  $ZnO$  stejně jako u předchozích aditiv výrazně neovlivňují tokové vlastnosti cementových past. Rozdíl mezi 0,05 a 1 hm. % zinku činí pouze 0,5 cm.

**Tabulka 12:** Tokové vlastnosti připravených směsí s fluidním popílkem.

	Zn [hm. %]	r [cm]
<b>CEM I (Ref I)</b>	0	5,6
<b>15 % fluidní filtrový popílek (Ref IV)</b>	0	5,6
<b>Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O</b>	0,05	5,8
	0,1	5,5
	0,5	4,9
	1	4,4
<b>ZnCl<sub>2</sub></b>	0,05	5,4
	0,1	4,9
	0,5	4,5
	1	3,1
<b>ZnO</b>	0,05	5,4
	0,1	5,4
	0,5	5,0
	1	4,9

### 1.5 Srovnání vlivu zinku na tokové vlastnosti

Testovaná aditiva, kromě vysokoteplotního popílku, v množství 15 % výrazně neovlivňují tokové vlastnosti připravených past. Odchylna byla stanovena do 0,2 cm, což může být způsobeno nepřesnostmi při měření. Pouze dávkování vysokoteplotního popílku výrazně zvýšilo (o 1,2 cm) tekutost pasty. Tento efekt je patrně způsoben většími částicemi přítomnými v samotném vysokoteplotním popílkem, než jsou zrna cementu. Laserovou granulometrií byla stanovena velikost 90 % částic cementu pod 34,42 μm, zatímco u vysokoteplotního popílku byla výsledná velikost 90 % zrn pod 298,37 μm.

Přítomnost zinku ve formě  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  měla výrazný vliv na tokové vlastnosti past až od koncentrace zinku 0,5 hm. %. Kromě vzorku se struskou, kde docházelo ke ztuhnutí materiálu již od koncentrace 0,1 hm. %. Nižší koncentrace zinku tokové vlastnosti past nezměnily. Ztuhnutí materiálu je pravděpodobně způsobeno exotermickým rozpouštěním (viz kalorimetrické měření – kapitola v experimentální části číslo 2) větších množství  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ , kde se vyšší množství vody spotřebuje právě k této reakci.

Velmi podobné chování bylo zaznamenáno i u vzorků obsahujících  $ZnCl_2$ , kde u nejnižší koncentrace zinku (0,05 hm. %) nedochází k ovlivnění tokových vlastností, kromě směsi se struskou. Se vzrůstajícím množstvím zinku již dochází k výraznějšímu ztuhnutí cementových past. Rozdíly mezi aditivami jsou pravděpodobně způsobeny jejich odlišným chemickým i fázovým složením, které utváří jiné prostředí pro průběh hydratačních reakcí.

Poslední studovanou sloučeninou zinku byl velmi málo rozpustný  $ZnO$ . Jeho dopováním k cementu docházelo ke ztekucování směsí. Dokonce směs s nejvyšším množstvím nebyla měřena z důvodu menších parametrů měřicí desky přístroje. Ztekucování past by mohlo souviset s postupným rozpouštěním  $ZnO$ , kde jeho velká část zůstává ve vzorku přítomna nezreagována. Samy částice  $ZnO$  jsou velmi malé – v řádu nm (viz obrázek SEM číslo 18). Vzorky se struskou a vysokoteplotním popílkem nebyly výrazně ovlivněny přítomností  $ZnO$ , v žádné z testovaných množství zinku. Rozdíl mezi referenčními vzorky a směsmi se zinkem činí do 0,5 cm. Tudíž u těchto příměsí nedochází k výraznějšímu ovlivnění tokových vlastností. Pouze u vzorků s fluidním popílkem docházelo k pozvolnému ztuhování cementových past. Toto ztuhování může být způsobeno výskytem volného vápna

v popílcích, které napomáhá ke tvorbě alkalického prostředí, tudíž i k rychlejším hydratačním reakcím.

## 2. KALORIMETRIE

Vzhledem k přípravě vzorků mimo kalorimetry nebyly zcela zaznamenány první píky, které jsou způsobeny především smáčením a rozpuštěním cementových fází, zejména pak začátkem hydratace  $C_3A$ . Efekt tohoto píku je velmi malý, jelikož na celkové hodnotě vyvinutého tepla se podílí pouze nepatrně.

Při měření isothermálním kalorimetrem byl objeven další pík ve spektru. Jeho vznik se objasňuje pomocí několika hypotéz. První z nich se zabývá hydratací  $C_3A$  v cementu. Bensted [105] ve své publikaci naznačuje, že větší obsah  $C_3A$  ( $\geq 12\%$ ) může způsobit vznik dalšího viditelného píku při měření kolem  $20\text{ }^\circ\text{C}$ . Ve starších studiích byl tento pík považován za hydratační pík transformace ettringitu za vzniku monosulfátu [103, 104]. Tento pík byl detekován u portlandského cementu obsahujícího menší množství  $C_3A$  ( $\leq 7,5\%$ ) [77].

### 2.1 CEM I 42,5 R (Ref I)

U všech připravených vzorků byly pozorovány následující shodné závislosti. Se zvyšující se koncentrací zinku rostl aluminátový pík ve spektrech isoperibolických měření. Což je dáno rozpouštěním sloučenin zinku a dále jejich reakcemi v prostředí cementové pasty. U rozpustných solí od koncentrace zinku  $0,5\text{ hm. } \%$  byl zaznamenán výrazný pokles maximální teploty, ale u směsí s  $ZnO$  byl tento pokles naměřen u všech množství zinku. Celkové teplo uvolněné během hydratačních reakcí se snižovalo se vzrůstajícím množstvím zinku, kromě vzorku s  $1\text{ hm. } \%$  zinku ve formě  $ZnCl_2$ . Opět u vzorků se zinkem ve formě  $ZnO$  lze vidět pouze mírný pokles uvolněných tepel (pouze do  $10\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ), který lze také vysvětlit odchylkou při měření.

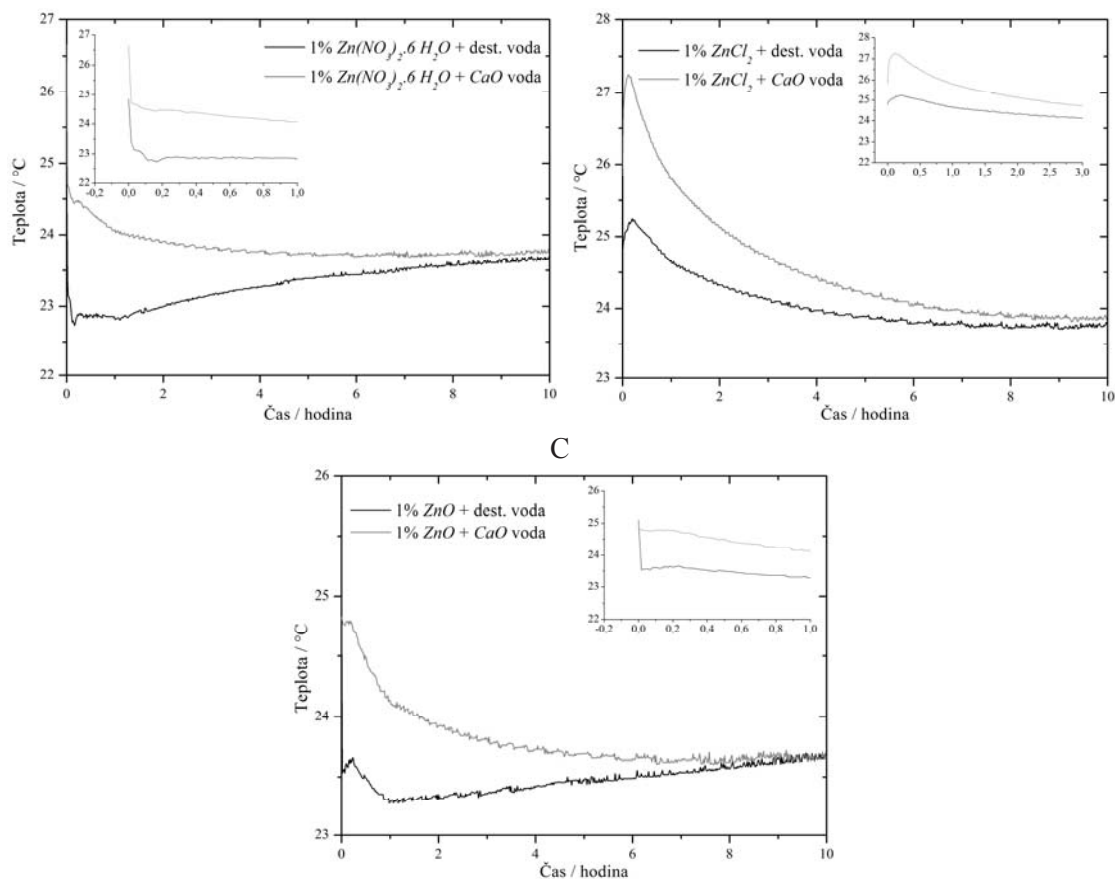
Isotermická měření ukázala růst maxim tepelných toků s rostoucím množstvím zinku, ale pouze do množství zinku  $0,5\text{ hm. } \%$ . Při zvýšení obsahu zinku ( $1\text{ hm. } \%$ ) byl naměřen pokles tepelného toku pod hodnotu Ref I u  $Zn(NO_3)_2\cdot 6\text{ H}_2O$ . Na zvyšování tepelného toku může mít vliv inkorporace zinečnatých iontů do membrány obalující zrna cementu. Se zvyšující se množství zinku může docházet k úbytku míst schopných tento prvek navázat, a tím pádem by docházelo ke snižování tepla. U zinku ve formě  $ZnO$  nedochází k tak výraznému snížení tepelného toku mezi směsmi se zinkem v množstvích  $0,5$  a  $1\text{ hm. } \%$ , což může souviset s postupným reagováním samotného  $ZnO$ . Isotermická křivka pro vzorek s  $1\text{ hm. } \%$  zinku ve formě  $ZnCl_2$  nebyla naměřena z důvodu nízké teploty v kalorimetru. Tato teplota ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ) nebyla dostatečná pro hydratační reakce. Celkové uvolněná tepla během isotermických měření nebyla ovlivněna přidávaným zinkem. Odchylna od referenčního měření činila do  $10\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ , což lze vysvětlit nepřesností měření.

Se zvyšující se množstvím zinku se vždy prohluboval jeho retardační efekt. To by mohlo být způsobeno právě formováním zinku do vyluhovatelných sloučenin během hydratačních reakcí v raných dobách. Právě po 24 hodinách bylo vždy ve výluzích koncentrovaných vzorků nalezeno metodou ICP-OES malé množství zinečnatých iontů. Nejdříve by mohlo docházet ke tvorbě amorfních – málo uspořádaných struktur, které se s časem transformují do energeticky výhodnějších sloučenin (snaha dosáhnout co nejnižší entropii), ze kterých se již zinek neuvolňuje. Tedy na povrchu zrn alitu by docházelo ke tvorbě sloučenin zinku, které následně precipitují do krystalických sloučenin  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$  a  $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$



nalezených analýzou XRD. Tepla uvolněná během indukčních period rostla spolu s množstvím zinku. Což by mohlo být způsobeno rozpouštěním testovaných sloučenin zinku.

Z důvodu zvyšování aluminátového píku s koncentrací sloučenin zinku byl pozorován vývoj teploty při rozpouštění samotných sloučenin zinku pomocí isoperibolického kalorimetru. Jejich rozpouštění bylo sledováno ve dvou prostředích: alkalické (simulace vysokého pH při hydrataci cementu) a neutrální.



**Obrázek 30:** Isoperibolické kalorimetrické křivky rozpouštění: A:  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ , B:  $ZnCl_2$  a C:  $ZnO$ .

Dle získaných dat docházelo ke zvyšování teploty během prvních minut reakcí u obou prostředí. Již od počátku rozpouštěcích reakcí sledujeme vyšší teplotu ve vzorku s vodou o vysokém pH, až do uplynutí cca 11 hodin. U rozpustných sloučenin zinku byla zaznamenána výraznější exotermická reakce při styku s vodou. Z předchozích křivek (obrázky číslo 30) byl odečten nárůst teploty aluminátového píku prostým odečtením maximální dosažené teploty, která nastává ihned po smíchání, a teploty po uplynutí zhruba 11 hodin, která je shodná u obou prostředí. Rozpouštění 1 % zinku ve formě  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  způsobilo zvýšení teploty v neutrálním prostředí o 2 °C, kdežto v alkalickém až o 4 °C. V případě  $ZnCl_2$  bylo naměřeno zvýšení v alkalickém prostředí o 4,5 °C, ale v neutrálním o 2,5 °C. 1 % přídavek zinku ve formě  $ZnO$  zvyšuje teplotu v neutrálním i v alkalickém prostředí shodně, a to o 2 °C. Rozpouštěním zejména rozpustných sloučenin zinku dochází ke zvýšení teploty zejména v počátečních fázích hydratace, což má za následek zvýšení prvního píku kalorimetrických křivek.

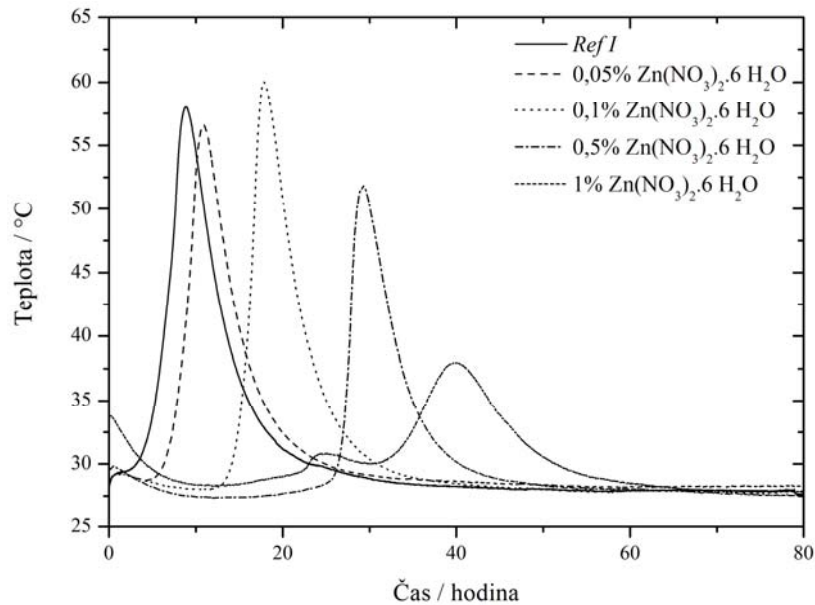
## 2.1.1 CEM I + $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$

### 2.1.1.1 Isoperibolická kalorimetrie

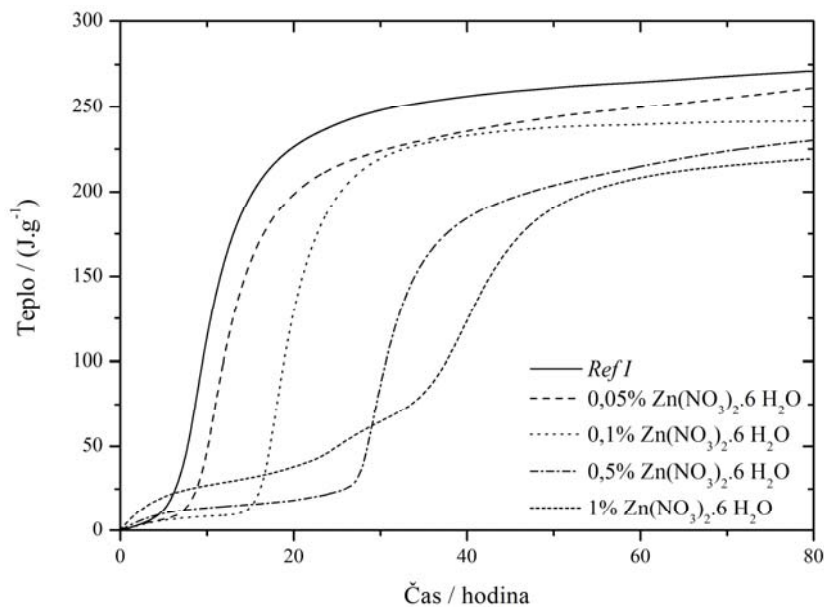
Se vzrůstající koncentrací zinku se zvyšuje první pík (aluminátový) v grafu, což je částečně způsobeno rozpouštěním samotného  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  ve vodě (exotermická reakce) viz příslušný graf rozpouštění (obrázek číslo 30). Rozdíl teplot aluminátového píku u vzorků *Ref I* a s 1 % zinku činí cca 6,3 °C a  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  zvyšuje teplotu pouze o cca 4 °C. Proto lze zvýšení teploty aluminátového píku připsat reakcím ve složitějším prostředí cementové pasty spolu s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  než v případě měření pouze s destilovanou vodou a  $CaO$ . Dále by se mohla teplota zvyšovat díky tvorbě sloučenin zinku na povrchu hydratujících zrn, než dojde k precipitaci  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$ . Na spektrech XRD byl objeven pík odpovídající  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$  až po uplynutí 28 dní v množství do 2 %.

Pro vzorky o koncentraci zinku 0,05 a 0,1 hm. % byla dosažena maximální teplota podobná s teplotou *Ref I* (rozdíl byl do 2 °C). Takto nízký rozdíl může být způsoben buď nehomogenitou vzorku nebo nepřesností měření pomocí isoperibolického kalorimetru. Dále se vzrůstající koncentrací zinku maximální teplota klesá. U 1% hmotnostního přídatku zinku klesla maximální teplota o 18 °C oproti *Ref I*. Z důvodu inhibičního působení zinku dochází k nižšímu vývoji maxima teploty a tím pádem i k pomalejším hydratačním reakcím (pík je nižší a širší). Rovněž u této směsi byl objeven nízký exotermní pík v čase od 20 do 30 hodin. Což by mohlo souviset s rozpouštěním  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  nebo tvorbou sloučenin na povrchu hydratujících zrn. Dalším možným vysvětlením by mohlo být rapidní dohydratování aluminátů.

Na obrázku níže (číslo 32) lze vidět pozvolný pokles uvolněného tepla s rostoucím množstvím zinku. U vzorku samotného cementu bylo stanoveno množství uvolněného tepla po 80 hodinách na  $270 J \cdot g^{-1}$ . Již přídatek 0,05 hm. % zinku snižuje toto teplo, ale pouze o  $10 J \cdot g^{-1}$ . Rozdíl tepla mezi nejkonzentrovanejším (1 hm. %) a nejméně koncentrovaným (0,05 hm. %) vzorkem byl stanoven na  $40 J \cdot g^{-1}$ . Pokles tepla je způsoben pravděpodobně vznikem dalších krystalických sloučenin -  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$  a  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0,83Ca(NO_3)_2 \cdot 0,17Ca(OH)_2 \cdot 9,5H_2O$ . Pozvolné snižování tepla v rámci směsi se zinkem může být dále způsobeno zvyšujícím se množstvím zinku v amorfní fázi. Dle výsledků získaných rentgenovou diffrakcí byla pouze část množství zinku zakomponována do krystalické sloučeniny  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$ , jejíž množství po čase již neroste.



**Obrázek 31:** Diferenciální isoperibolické kalorimetrické křivky CEM I s přidavkem  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ .



**Obrázek 32:** Integrální isoperibolické kalorimetrické křivky CEM I s přidavkem  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ .

V kapitole 2.1.1 byly graficky znázorněny konce indukčních period. Pro vzorky s cementem a  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  jsou tyto hodnoty uvedeny v tabulce číslo 13. Porovnáním těchto hodnot bylo zjištěno že, již nejnižší koncentrace zinku (0,05 hm. %) prodlužuje indukční periodu o 2,6 hodin než reference. S dalším zvýšením množství zinku (0,1 hm. %) se dvojnásobně oddálil počátek tuhnutí oproti referenci. Vzhledem k výraznému prodloužení indukční periody mezi směsmi s 0,1 a 0,5 hm. % zinku (11,4 hodin) byla zjištěna exponenciální závislost konců indukční period (viz obrázek číslo 41). Rozdíl mezi 0,5 a 1 hm. % zinku pak činí pouze 3,7 hodiny. Zvyšující se inhibující efekt zinku je dán jeho pravděpodobnou přítomností v amorfní fázi, jelikož po uplynutí 24 hodin nebyla detekována žádná nová krystalická sloučenina. Teprve po 7 dnech byl nalezen analog monosulfátu -  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0,83Ca(NO_3)_2 \cdot 0,17Ca(OH)_2 \cdot 9,5H_2O$  v 5% množství. V prvních fázích hydratace dochází k samotnému rozpouštění  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ . Následně dochází k jeho reakcím, kde se může vázat na povrch hydratujících zrn a vytvářet nepropustnou vrstvu, ze které pak

precipituje  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$ . Vzhledem k nedetekovanému portlanditu též dochází k ovlivnění pH hydratačního prostředí, kde mohou amorfni sloučeniny zinku spotřebovávat  $Ca^{2+}$  ionty. Teplo uvolněné během indukčních period bylo zřetelně vyšší než *Ref I* ale až od koncentrace zinku 0,5 hm. %. Vzorok y o nižším množství zinku (0,05 a 0,1 hm. %) dosahovaly srovnatelných hodnot jako *Ref I* (rozdíl činil pouze do  $1,4 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Pro vzorek s 1 hm. % zinku byl vypočítán nárůst tepla  $37 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ . Růst tepla během indukční periody může být způsoben rozpouštěním  $Zn(NO_3)_2\cdot 6 H_2O$  v alkalickém prostředí. Vzhledem k přípravě vzorků, kdy byla sloučenina  $Zn(NO_3)_2\cdot 6 H_2O$  dávkována ve formě roztoku do cementu, může být u směsí s 0,05 a 0,1 hm. % zinku detekováno porovnatelné množství tepla s *Ref I*.

**Tabulka 13:** Efekt zinku ve formě  $Zn(NO_3)_2\cdot 6 H_2O$  s CEM I měřený isoperibolickým kalorimetrem.

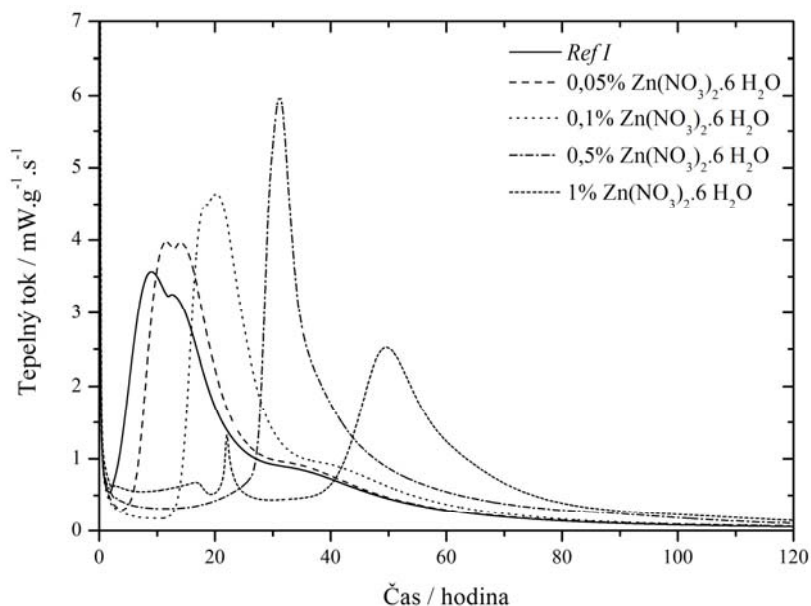
	konec indukční periody [hodina]	teplo [ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ ]
<i>Ref I</i>	4,6	12,6
<b>Zn [hm. %]</b>		
<b>0,05</b>	7,0	11,7
<b>0,1</b>	14,3	11,2
<b>0,5</b>	26,7	22,0
<b>1</b>	30,4	49,2

### 2.1.1.2 Isotermická kalorimetrie

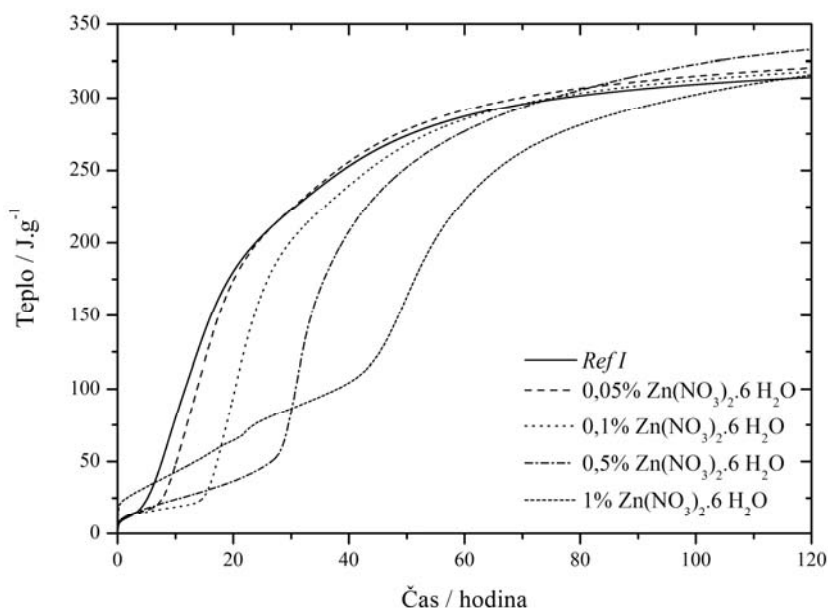
U vzorků s nejnižšími koncentracemi zinku (0,05 a 0,1 hm. %) byl zaznamenán silikátový pík společně s malým píkem sulfátovým (předpokládaná transformace ettringitu na monosulfát díky malému množství přítomného  $C_3A$  – do 7 % [94, 77]) stejně jako u vzorku *Ref I*. S přibývajícím množstvím zinku sulfátový pík roste a silikátový se snižuje až do koncentrace 0,5 hm. %, kdy je viditelný pouze jediný pík. Prolínání obou píku lze připsat samotnému inhibičnímu působení zinku, kde následně dochází k rychlejšímu průběhu hydratačních reakcí (zužování píků). U přidavku 1 hm. % zinku byl zaznamenán stejně jako u isoperibolické kalorimetrie další pík kolem 22 hodin. Což by mohlo souviset s rozpouštěním  $Zn(NO_3)_2\cdot 6 H_2O$  nebo tvorbou sloučenin na povrchu hydratujících zrn. Vzhledem k výsledkům získaným rentgenovou difrakcí, kde nebyl po 24 hodinách potvrzen vznik sloučenin se zinkem lze předpokládat navázání zinku do amorfniích sloučenin vznikajících na povrchu hydratujících zrn. Dále by mohl být způsoben rapidním dohydratováním aluminátů. Přidáním zinku dochází pravděpodobně k oddalování precipitace portlanditu právě vychytáváním uvolněných  $Ca^{2+}$  iontů nebo jeho vzniku ale ve velmi malém množství pod mezí detekce metody rentgenové difrakce.

Se zvyšující se koncentrací zinku dochází ke zvyšování tepelného toku až do koncentrace 0,5 hm % (včetně). Nejvyššího tepelného toku bylo dosaženo u vzorku s 0,5 hm. % zinku, a to  $6 \text{ mW}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ . Zvyšování tepelného toku může být vysvětleno začleňováním dusičnanových iontů do monosulfátu. Tento analog -  $3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 0,83Ca(NO_3)_2\cdot 0,17Ca(OH)_2$  byl objeven až po 7 dnech v množství 5 %. Pouze u nejvyšší koncentrace zinku byl zaznamenán pokles maxima tepelného toku, z hodnoty  $3,6 \text{ mW}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  *Ref I* na  $2,5 \text{ mW}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ . Směs s 1 hm. % zinku vykazovala odlišné chování, což lze vidět na kalorimetrických měřeních i stanovení mechanických vlastností. V této směsi dochází k nejvýraznějšímu ovlivnění prostředí hydratačních reakcí, jak změnou pH, nižším teplem, tak i samotným vlivem iontů  $Zn^{2+}$  a  $NO_3^-$ . Může docházet k pozvolnější precipitaci zinečnatých sloučenin a tím pádem i k pomalejšímu průběhu hydratace. Následně dochází ke tvorbě monosulfátu, kde se budou začleňovat dusičnanové ionty.

Teplo uvolněné během hydratace po 120 hodinách bylo pro všechny přídatky podobné s *Ref I* (kolem  $315 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Pouze vzorek o koncentraci zinku 0,5 hm. % dosahoval vyšších hodnot, a to o  $18 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ , což může být způsobeno odchylkou při měření. U isotermické kalorimetrie tedy nebyl dle získaných výsledků zjištěn vliv zinku na celkové uvolněné teplo (po 120 hodinách). Tento jev by mohl být vysvětlen stabilní teplotou v kalorimetru, kdy všechny reakce probíhaly při  $25^\circ\text{C}$ .



**Obrázek 33:** Diferenciální isotermické kalorimetrické křivky CEM I s přídatkem  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ .



**Obrázek 34:** Integrální isotermické kalorimetrické křivky CEM I s přídatkem  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ .

Výraznější prodloužení indukční periody bylo naměřeno již s přídatkem zinku 0,05 hm. %, kde retardace činila 3,4 hodiny. U vzorků s 0,1 a 0,5 hm. % zinku byl oddálen počátek tuhnutí zhruba o dvojnásobek ve srovnání s vzorky o nižších množstvích zinku. Totéž ale neplatí u 1% vzorku, kde dochází k posunu o 38,2 hodin ve srovnání s *Ref I*. Vzrůstající inhibice spolu s obsahem zinku souvisí pravděpodobně s navázáním zinku do amorfních struktur, které pokrývají zrna  $\text{C}_3\text{S}$  a brání tak normálnímu průběhu hydratace cementových past. S postupným zvyšujícím se množstvím zinku roste i uvolněné teplo během indukční



periody vlivem delší doby inhibice, ale také většího množství  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ . Podobné hodnoty byly zjištěny pro vzorek *Ref I* a směsi se zinkem v koncentracích a 0,05 a 0,1 hm. %, kde rozdíl činil do  $4 J \cdot g^{-1}$ . Stejně jako u isoperibolické kalorimetrie tento mírný nárůst může být způsoben částečným uvolněním tepla již při přípravě roztoku  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  dávkovaného do cementu nebo i rychlejšími reakcemi během přípravy vzorku (než byl vzorek umístěn do kalorimetru a započato měření). Vzorek s 1 % zinku zvýšil množství uvolněného tepla během indukční periody více než pětinasobně.

**Tabulka 14:** Efekt zinku ve formě  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  s CEM I měřený isothermickým kalorimetrem.

	konec indukční periody [hodina]	teplo [ $J \cdot g^{-1}$ ]
<i>Ref I</i>	2,6	19,2
<b>Zn [hm. %]</b>		
<b>0,05</b>	6,0	21,3
<b>0,1</b>	14,0	23,1
<b>0,5</b>	27,1	47,7
<b>1</b>	40,8	110,5

Při srovnání s isoperibolickou kalorimetrií se zde retardace prodlužuje u vyšších přídavek zinku, přesněji od 0,5 hm. %. Tato změna může být způsobena teplotou v kalorimetru, která byla nastavena na 25 °C, kdežto u isoperibolického měření byla okolo 30 °C (hydratační reakce při vyšších koncentracích zinku probíhají za nižších teplot pomaleji). U vzorků s nižším obsahem zinku měřených pomocí isoperibolické kalorimetrie dochází k mírnému prodloužení indukčních period (s odchylkou pouze do 1 hodiny). Tento rozdíl může být způsoben částečně chybou během měření nebo i vlivem vyhodnocovací techniky, kdy dochází k prokládání dvou částí kalorimetrických křivek přímkou. U vzorku s 0,5 hm. % byl rozdíl mezi kalorimetrickými měřeními pouze 24 minut. Delší indukční perioda byla stanovena u isoperibolického měření. S vyšší koncentrací zinku (1 hm. %) dochází k výraznějšímu oddálení počátku tuhnutí u isothermických měření. Teplotou okolí může být ovlivněn samotný inhibiční efekt, rozpouštění  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ , kinetika inkorporace zinku do amorfních struktur a následně jeho částečná precipitace do  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$ . Tyto reakce mohou být stejně jako samotná hydratace ovlivněny též množstvím přítomných iontů  $Zn^{2+}$ . U obou kalorimetrických metod bylo naměřeno zvyšující se množství uvolněného tepla během indukčních period s rostoucí koncentrací zinku. Vyšší množství tohoto tepla bylo vypočteno u vzorků měřených isothermicky, což je způsobeno opět nižší teplotou.

## 2.1.2 CEM I + $ZnCl_2$

### 2.1.2.1 Isoperibolická kalorimetrie

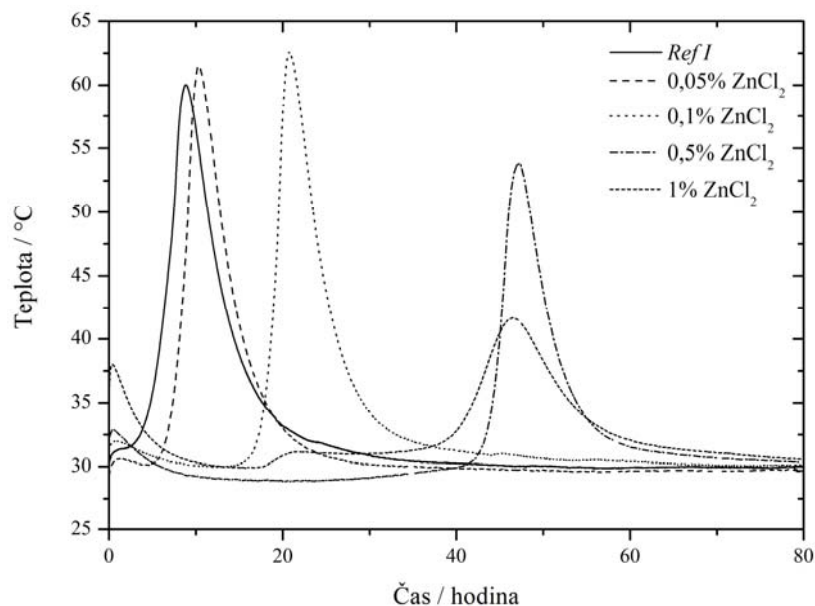
Stejně jako přídávkem  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  dochází se vzrůstající koncentrací zinku k postupnému zvyšování aluminátového píku. Rozdíl teplot aluminátového píku u vzorků *Ref I* a s 1 hm. % zinku činí 7,5 °C. Přídavek 1 hm. % zinku ve formě  $ZnCl_2$  zvyšuje teplotu pouze o 4,5 °C. Toto zvýšení je možné vysvětlit cizími ionty přítomnými v cementové pastě na rozdíl od jednoduššího prostředí destilované vody,  $CaO$  a  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ . Může také docházet k dalším exothermickým reakcím vlivem změny pH prostředí vnesením iontů  $Zn^{2+}$  a  $NO_3^-$ .

Maximální teplota *Ref I* je mírně nižší (rozdíl pouze do 4 °C) než u vzorků se zinkem o koncentracích 0,05 a 0,1 hm. %. S další vzrůstající koncentrací zinku se maximální teplota snižuje (pro 1% hmotnostní přídavek až o 15 °C). Postupné snižování teploty může být vysvětleno pomalejší hydratací se vznikem produktů cementu společně s  $ZnCl_2$ , které snižují

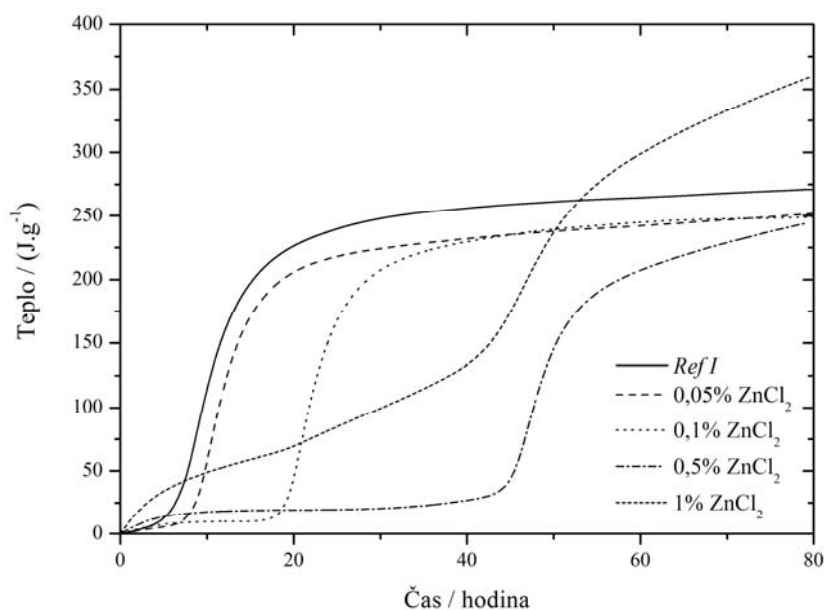


množství cementu pro klasické hydratační reakce. Již po 24 hodinách byly detekovány krystalické sloučeniny zinku –  $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$  a chlóru –  $Ca_2Al(OH)_6Cl(H_2O)_2$ . Ale opět množství zinku v krystalické sloučenině nedopovídá dopovanému množství, tudíž část zinku zůstává v amorfni fázi. Právě tato část zinku je pravděpodobně navázaná na obal zrn a brání hydratačním reakcím. Za předpokladu možnosti tvorby pouze určitého množství  $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$ , jehož množství se s časem nemění, lze říct, že inhibice je závislá na množství zinku v amorfni fázi. Od koncentrace 0,5 hm. % zinku se retardace již výrazně neprojevuje, což může být způsobeno samotnou přípravou vzorku, kdy vlivem nedokonalé homogenizace pasty při samotném míchání, dochází ke spotřebě části vody na rozpuštění  $ZnCl_2$ , nebo již nenastává výraznější inhibice hydratace, což by dopovídalo následnému proložení závislosti množství zinku na době indukční periody exponenciální funkcí (viz obrázek číslo 41).

Spolu s rostoucí koncentrací zinku klesá celkové uvolněné teplo (kromě vzorku s 1 hm. % zinku). Do koncentrace 0,5 hm. % zinku je množství uvolněného tepla po uplynutí 80 hodin nižší než u vzorku *Ref I*. Rozdíl v množství uvolněného tepla mezi vzorky se zinkem, s výjimkou 1% směsi, činí do  $10 J \cdot g^{-1}$ . Což je opět hodnota vysvětlitelná chybou při kalorimetrickém měření. Pouze o  $25 J \cdot g^{-1}$  méně tepla bylo uvolněno ze vzorku s 0,5 hm. % zinku než z referenční směsi bez zinku (*Ref I*). Pouze u směsi s 1 hm. % zinku bylo naměřeno výsledné teplo vyšší, a to skoro o  $90 J \cdot g^{-1}$ . Stejně jako u diferenciální kalorimetrické křivky pro směs s 1 hm. % zinku lze odlišné chování vysvětlit nehomogenní distribucí částic již při míchání, nebo může docházet k postupnému rozpouštění většího množství  $ZnCl_2$ . Jako u jediného vzorku zde docházelo i po uplynutí 80 hodin k výraznému zvyšování uvolněného tepla.



**Obrázek 35:** Diferenciální isoperibolická kalorimetrické křivky CEM I s přidavkem  $ZnCl_2$ .



**Obrázek 36:** Integrální isoperibolická kalorimetrické křivky CEM I s přidavkem  $ZnCl_2$ .

Retardační efekt zinku je znatelný již od koncentrace 0,05 hm. %, kde oddaluje tuhnutí o 2,4 hodiny ve srovnání s *Ref I*. „Zkrácení“ indukční periody pro vzorek s 1 hm. % zinku je pravděpodobně způsobeno nehomogenní distribucí složek ve vzorku, nebo již větší množství zinku ve vzorku není schopno reagovat (např. vlivem jiného pH) a nezpůsobuje výraznější inhibici. Také do 40 hodin nemuselo zreagovat veškeré množství dopovaného  $ZnCl_2$ , což by odpovídalo zvýšenému množství uvolněného tepla na integrální křivce (viz obrázek číslo 36). Dalším důvodem může být samotný vliv chloridů, kdy dle studií [9, 48] dochází přidáním  $CaCl_2$  k urychlení hydratace  $C_3S$  a v počátečních reakcích též ke zvýšení uvolněného tepla. Teplota uvolněná během indukčních period se zvyšovala se zvyšující se koncentrací zinku, viz tabulka číslo 15. Pouze u nejnižších množství zinku (0,05 a 0,1 hm. %) byla zaznamenána mírně nižší hodnota ve srovnání s *Ref I* (do  $3 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Tyhle velmi drobné změny mohou být způsobeny odchylkou při měření. U vzorku se zinkem o koncentraci 1 hm. % byl zaznamenán zřetelný nárůst uvolněného tepla, což může být opět způsobeno rozpouštěním  $ZnCl_2$  nebo též reakcemi za vzniku  $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$  a  $Ca_2Al(OH)_6Cl(H_2O)_2$ .

**Tabulka 15:** Efekt zinku ve formě  $ZnCl_2$  s CEM I měřený isoperibolickým kalorimetrem.

	konec indukční periody [hodina]	teplota [ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ ]
<i>Ref I</i>	4,6	12,6
<b>Zn [hm. %]</b>		
<b>0,05</b>	7,0	9,9
<b>0,1</b>	17,9	10,7
<b>0,5</b>	43,7	23,9
<b>1</b>	39,5	135,7

U rozpustných sloučenin ( $Zn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$  a  $ZnCl_2$ ) byly nalezeny tři shodné trendy. Prvním je prodloužení indukční periody se zvyšujícím se množstvím zinku v systému vlivem vyššího množství zinku v amorfní fázi. Dále se zvyšující se koncentrací zinku (od 0,5 hm. %) klesá maximální teplota ve vzorku. Třetím je snižování uvolněného tepla během hydratace se zvyšujícím se množstvím zinku. Z výsledků vyplývá vyšší vliv  $ZnCl_2$  na retardaci hydratace, i když pro nejnižší koncentraci 0,05 hm. % je čas konce indukční periody shodný. Teplota uvolněná během indukčních period je srovnatelná u obou rozpustných solí, kromě nejvyššího

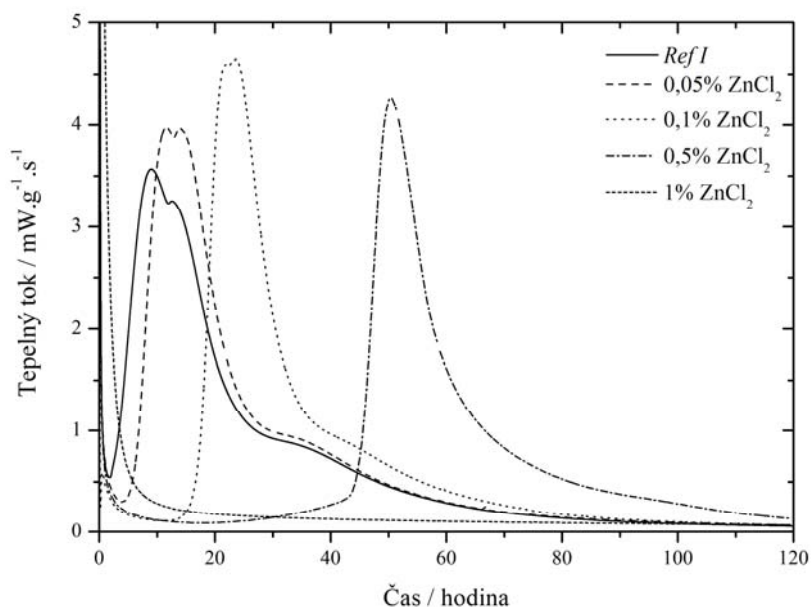
přidavku. Samozřejmě rozdílné efekty solí mohou být způsobeny také přítomností aniontů z testovaných sloučenin jak dusičnanů, tak i chloridů, které mohou měnit prostředí hydratačních reakcí.

### 2.2.1.2 Isotermická kalorimetrie

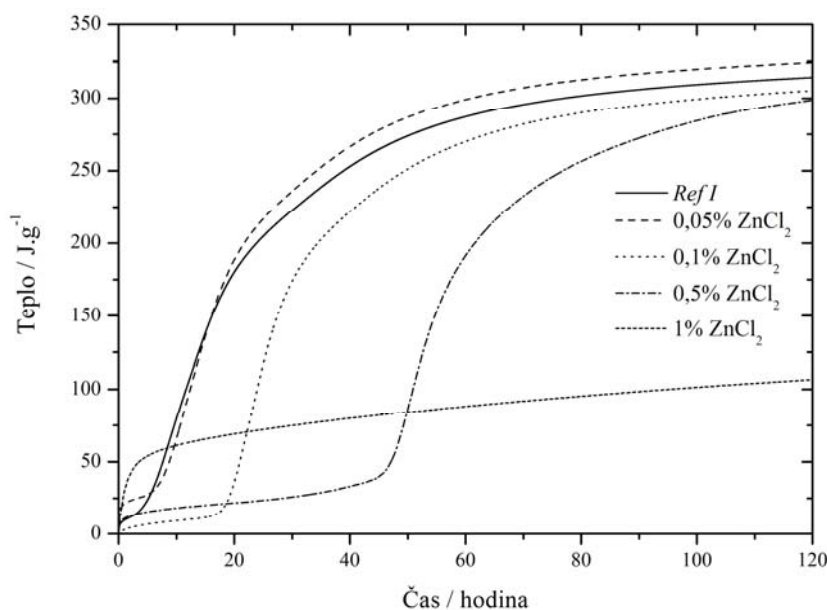
Vlivem dopování vzorků zinkem dochází ke zvyšování sulfátového píku a k pozvolnému snižování silikátového. Pro přidavek 0,5 hm. % již rozdíl mezi těmito píky není znatelný. Tento jev může být způsoben samotnou inhibicí hydratace nebo vlivem zinku mohou tyto dva děje probíhat současně, což by odpovídalo i zúžení píků.

Vzorky o koncentracích zinku 0,05; 0,1 a 0,5 hm. % nabývají vyšších tepelných toků, než byl zaznamenán pro *Ref I*. Nejvyšší tepelný tok byl naměřen pro vzorek s 0,1 hm. % zinku ( $4,64 \text{ mW} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ), se zvyšujícím se množstvím zinku již tato hodnota klesá. Zvýšení tepelného toku může být připsáno precipitací krystalických sloučenin  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2$ . Na kalorimetrické křivce pro 1% množství zinku ve směsi nebyl nalezen žádný pík, což je pravděpodobně způsobeno nízkou teplotou v kalorimetru ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Hydratační reakce v isoperibolickém kalorimetru probíhaly při minimální teplotě okolí  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Teplo uvolněné během hydratačních reakcí po 120 hodinách se snižovalo se zvyšující se koncentrací zinku kromě vzorku s 0,05 hm. % zinku, kde docházelo k mírnému navýšení (o  $10 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ), což může být způsobeno nehomogenitou vzorku nebo přesností samotného kalorimetrického měření. Pro vzorek o 0,5 hm. % zinku byl zaznamenán pokles uvolněného tepla o  $16 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  ve srovnání s *Ref I*. Tedy u měření při konstantní teplotě, stejně jako při dopování zinku ve formě  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ , nebyl prokázán žádný výrazný efekt zinku a jeho solí na množství uvolněného tepla.



**Obrázek 37:** Diferenciální isotermické kalorimetrické křivky CEM I s přidavkem  $\text{ZnCl}_2$ .



**Obrázek 38:** Integrované isotermické kalorimetrické křivky CEM I s přidavkem  $ZnCl_2$ .

U směsi se zinkem v koncentraci 0,05 hm. % byla prodloužena indukční perioda téměř dvojnásobně ve srovnání s *Ref I*. Navýšení množství zinku na 0,1 hm. % způsobilo výraznější retardační efekt – posun počátku tuhnutí o 14,3 hodiny ve srovnání s *Ref I*. Nejvýraznější retardační efekt byl zaznamenán u vzorku s 0,5 hm. %, v případě absence křivky u 1% množství zinku, a to o 42,4 hodiny. I zde může být zvyšující se inhibiční efekt vysvětlen přítomností zinku v amorfní fázi, i když již po 24 hodinách byla zjištěna přítomnost  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  (1 %). Až po uplynutí 7 dní dochází k vývoji jeho stabilního množství – kolem 3 %. Teplo uvolněné během indukčních period se pohybovalo mírně nad  $30 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  u vzorků s koncentracemi zinku 0,05 a 0,5 hm. %. Rozdíly mezi tepley uvolněnými během indukčních period jsou pravděpodobně způsobeny nehomogenní distribucí iontů  $Zn^{2+}$  a  $Cl^-$ .

**Tabulka 16:** Efekt zinku ve formě  $ZnCl_2$  s CEM I měřený isotermickým kalorimetrem.

	konec indukční periody [hodina]	teplo [ $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ ]
<i>Ref I</i>	2,6	19,2
<b>Zn [hm. %]</b>		
<b>0,05</b>	5,0	30,8
<b>0,1</b>	16,9	13,2
<b>0,5</b>	45,0	33,1
<b>1</b>	-	-

Teplo uvolněné během hydratačních reakcí se u isoperibolické kalorimetrie snižovalo spolu s rostoucím množstvím zinku. Na rozdíl od výsledků isotermických měření, kde nebyl nalezen významný vliv zinku ve formě  $ZnCl_2$  na celkové uvolněná tepla. Tento rozdíl obou kalorimetrických metod je pravděpodobně dán odlišnou teplotou prostředí, jak již bylo popsáno dříve. Rozdíly v retardačním působení  $ZnCl_2$  jsou pro všechna množství zinku do 2 hodin, kromě nejvyššího přídatku zinku, kde nebyla naměřena kalorimetrická isotermální křivka vlivem nízké teploty.

I u obou směsí s  $ZnCl_2$  a  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  o koncentraci zinku 0,5 hm. % zanikl rozdíl mezi silikátovým a sulfátovým píkem. Což je způsobeno jak samotnou retardací hydratačních reakcí zinkem, tak může současně docházet k opětovnému rozpouštění fází během stádia počátku tuhnutí a přechod ettringitu na monosulfát. Stejně jako u  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  dochází i u

vzorků s  $ZnCl_2$  ke zvýšení tepelného toku nad hodnotu *Ref I*, pro všechny koncentrace zinku kromě 1 hm. %. Růst tepelného toku může mít na svědomí sám zinek, který se navazuje do struktury membrány obalující zrna nebo může docházet k pozvolnému rozpouštění samotných sloučenin zinku. Shodné chování rozpustných sloučenin zinku bylo sledováno v množství celkového uvolněného tepla, kde nedochází k výrazným změnám spolu se zvyšujícím se obsahem zinku. Odchylna mezi hodnotou získanou pro *Ref I* a pro směsi se zinkem byla do  $20 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ , což lze připsat odchylce při měření nebo nehomogenní distribuci částic ve vzorku. Výraznější vliv na posun indukčních period byl naměřen u sloučeniny  $ZnCl_2$ , a to již od koncentrace zinku 0,1 hm. %. Stejně jako u měření pomocí isoperibolického kalorimetru by se dal tento rozdíl připsat ovlivnění prostředí anionty obou solí. Taktéž nelze zanedbat vliv aniontů  $NO_3^-$  a  $Cl^-$  na samotnou hydrataci cementové pasty.

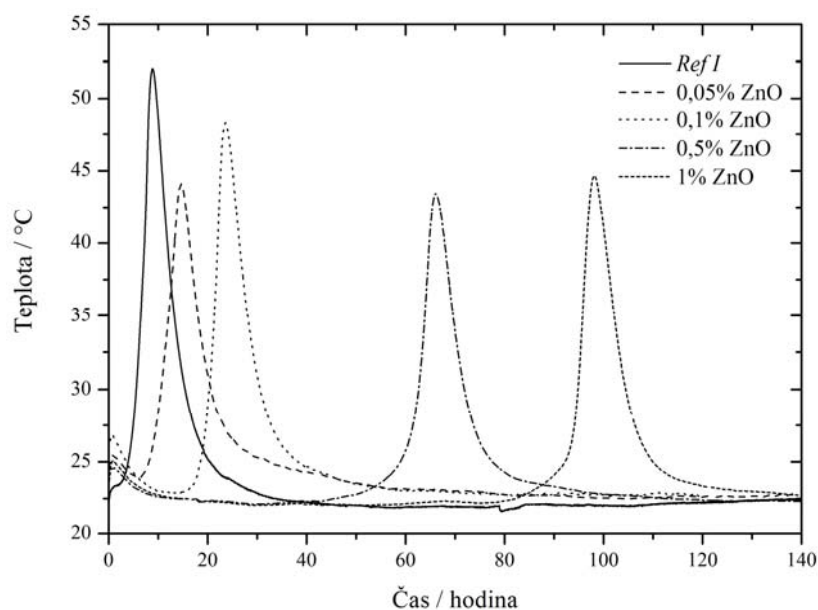
### 2.1.3 CEM I + ZnO

#### 2.1.3.1 Isoperibolická kalorimetrie

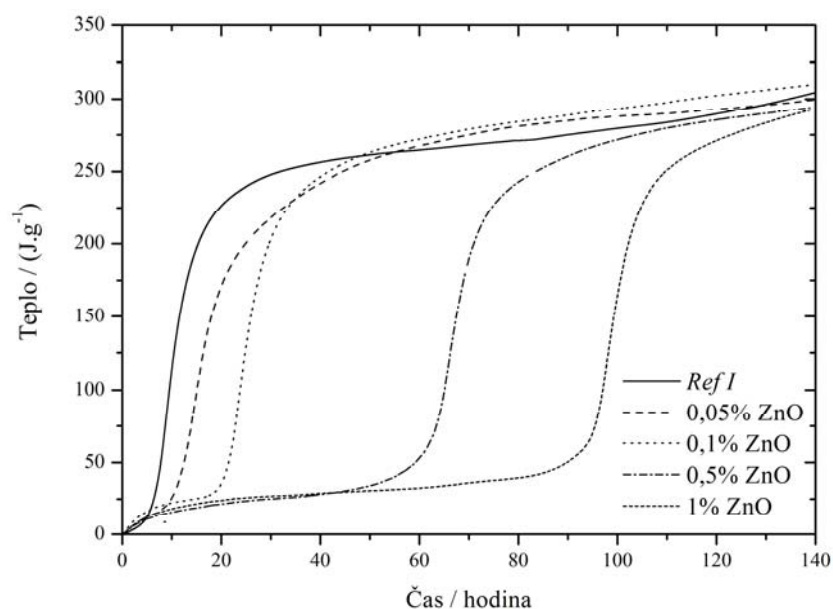
Se vzrůstající koncentrací zinku se i zde zvyšuje aluminátový pík. Rozdíl teplot aluminátového píku u vzorku bez zinku a s 1 % zinku činí cca  $3,6 \text{ }^\circ\text{C}$ . Dle výsledků isoperibolického kalorimetru samotný  $ZnO$  zvyšuje teplotu pouze o  $2 \text{ }^\circ\text{C}$ . Další zvýšení teploty lze připsat reakcím probíhajícím v prostředí cementové pasty bohaté na cizí ionty.

U všech sledovaných koncentrací zinku byl prokázán pokles maximálně dosažené teploty vzorku při srovnání s *Ref I*. To by odpovídalo pomalejšímu reagování  $ZnO$ , který byl detekován na XRD i po uplynutí 90 dní. Jelikož byla sloučenina  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$  naměřena již po 24 hodinách v množství, které se již dále nemění, další rozpouštění  $ZnO$  vede k inkorporaci  $Zn^{2+}$  iontů do amorfnní fáze. Se zvyšujícím se množstvím zinku nedochází k výraznějším změnám nejvyšších dosažených teplot, rozdíly jsou pouze do  $5 \text{ }^\circ\text{C}$ . Dokonce u směsi s 0,5 a 1 hm. % zinku byl rozdíl teplot do  $2 \text{ }^\circ\text{C}$ . Při srovnání s *Ref I* dochází ke snížení v rozmezí  $10 - 15 \text{ }^\circ\text{C}$ . Toto snížení může být způsobeno jak tvorbou krystalické sloučeniny  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$ , tak i navázáním zinku do amorfnních sloučenin.

Teplo uvolněné po 140 hodinách trvajících hydratačních reakcích je mírně nižší u všech vzorků než pro *Ref I*. S rostoucí koncentrací zinku dochází k postupnému snižování uvolněného tepla, ale rozdíl mezi *Ref I* a 1% přídatkem zinku činí pouze  $11 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ . Dále pak rozdíl mezi vzorkem o nejnižší koncentraci zinku 0,05 hm. % a nejvyšší 1 hm. % byl vypočítán na  $10 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ . Takto nepatrné rozdíly mohou být způsobeny odchylkou měření. Tudiž lze říct, že přítomnost zinku nemá vliv na množství celkového uvolněného tepla.



**Obrázek 39:** Diferenciální isoperibolické kalorimetrické křivky CEM I s přidavkem  $ZnO$ .



**Obrázek 40:** Integrální isoperibolické kalorimetrické křivky CEM I s přidavkem  $ZnO$ .

Již u vzorku o koncentraci zinku 0,05 hm. % byl zaznamenán jeho výrazný retardační vliv. Indukční perioda byla prodloužena skoro o 4 hodiny ve srovnání s *Ref I*. S dalšími zvýšeními zinku ve směsích docházelo k postupnému oddalování počátku tuhnutí. Nejvýraznější posun byl zaznamenán mezi vzorky o koncentracích zinku 0,1 a 0,5 hm. %, a to o více než 42 hodin. S vyšším množstvím zinku již nedochází k tak velkému posunu indukční periody, pouze o 32 hodin. U nejkonzentrovanejšího vzorku bylo pozorováno prodloužení indukční periody skoro o 90 hodin ve srovnání s *Ref I*. Tento efekt zinku ve formě  $ZnO$  je pravděpodobně způsoben postupným rozpouštěním, což je výraznější se zvyšujícím se obsahem zinku. Teplo uvolněné během indukční periody se zvýšilo již u směsi s 0,05 hm. % zinku (o  $11 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ). S postupně se zvyšující koncentrací zinku ve vzorcích, se také zvyšuje množství tepla, a to vždy o  $5 - 7 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ . Což by opět mohlo odpovídat pomalému reagování  $ZnO$ .



**Tabulka 17:** Efekt zinku ve formě  $ZnO$  s CEM I měřený isoperibolickým kalorimetrem.

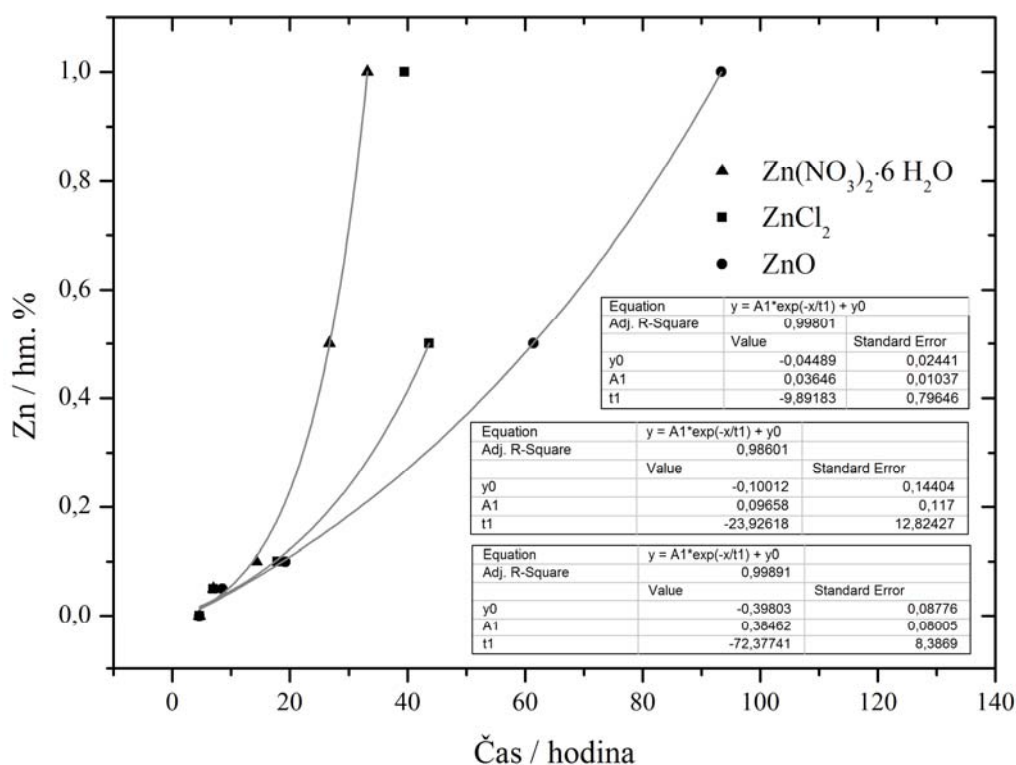
	konec indukční periody [hodina]	teplo [ $J \cdot g^{-1}$ ]
<i>Ref I</i>	4,6	12,6
<i>Zn</i> [hm. %]		
0,05	8,5	23,7
0,1	19,2	29,0
0,5	61,4	36,1
1	93,4	41,4

U všech vzorků s 1 hm. % zinku byl pozorován nárůst aluminátového píku ve srovnání s *Ref I*. U rozpustných solí zinku byl aluminátový pík zvýšen o cca 6 – 7 °C, kdežto u přídavku  $ZnO$  pouze o necelé 4 °C. Toto zvýšení může být částečně způsobeno rozpouštěním testovaných sloučenin, ale také reakcemi probíhajícími v prostředí cementové pasty.

Na rozdíl od vzorků se  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  a  $ZnCl_2$  dochází přidáním  $ZnO$  již od koncentrace zinku 0,05 hm. % ke snížení maximální teploty, což se u rozpustných sloučenin projevilo až od množství 0,5 hm. %. Maximální teplota ve vzorcích s  $ZnO$  na rozdíl od  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  a  $ZnCl_2$  neklesá, ale pohybuje kolem 45 °C. Jak již bylo popsáno, je tento efekt způsoben pozvolným rozpouštěním  $ZnO$ . U rozpustných sloučenin dochází ke snížení uvolněného tepla během hydratace, kromě 1 hm. % zinku ve formě  $ZnCl_2$ , zatímco u směsí s  $ZnO$  nebyl pozorován výrazný vliv zinku na množství uvolněného tepla.

K nejvýraznější inhibici dochází přidáním zinku ve formě  $ZnO$ , a to u všech sledovaných množství zinku. To může být opět způsobeno vlastnostmi sloučeniny  $ZnO$  a jejím postupným spotřebováváním. Teplo uvolněné během indukčních period postupně vzrůstá u všech vzorků, kromě směsi s  $ZnCl_2$  v koncentraci zinku 1 hm. %. Tento růst tepla je spojen s množstvím dopovaných sloučenin zinku, kdy dochází k vývoji většího tepla při jejich rozpouštění.

Vypočítané délky indukčních period byly vyneseny do grafu v závislosti na množství zinku ve vzorcích. Poté byla data proložena exponenciální funkcí ve tvaru ( $y = A_1 \cdot \exp\left(\frac{-x}{t_1}\right) + y_0$ ). Dle získaných výsledků je patrný nejvýraznější vliv zinku na délku indukční periody mezi koncentracemi 0,1 a 0,5 hm. % u všech sloučenin. Se zvýšením (vzorky s 1 hm. %) zinku již není tak výrazně oddálen počátek tuhnutí. Bod pro 1% přídavek zinku ve formě  $ZnCl_2$  byl vyloučen ze závislosti na základě velké odchylky od rovnice exponenciální funkce ostatních hodnot.



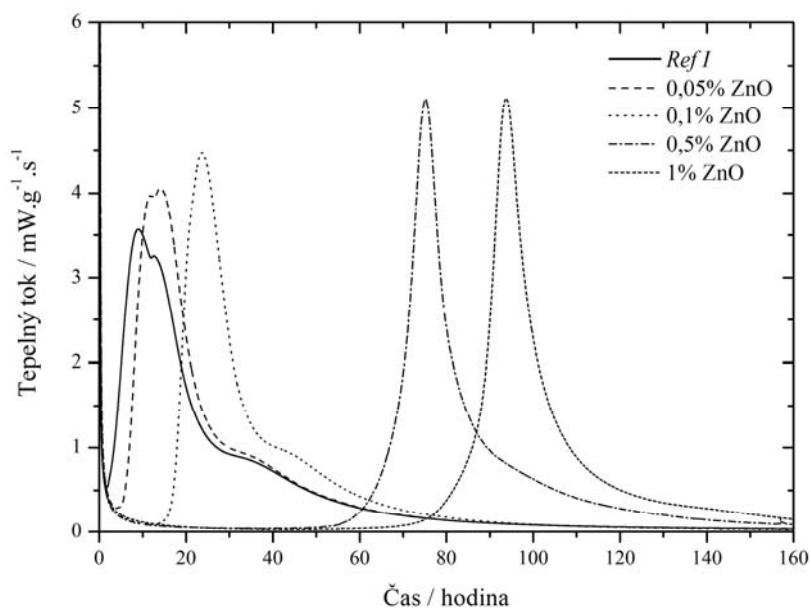
**Obrázek 41:** Grafické srovnání konců indukčních period isoperibolické kalorimetrie.

Po proložení získaných hodnot exponenciální funkcí o rovnici  $y = A_1 \cdot \exp\left(\frac{-x}{t_1}\right) + y_0$  byla získána velmi dobrá shoda naměřených bodů s regresní křivkou, čímž byla potvrzena exponenciální závislost.

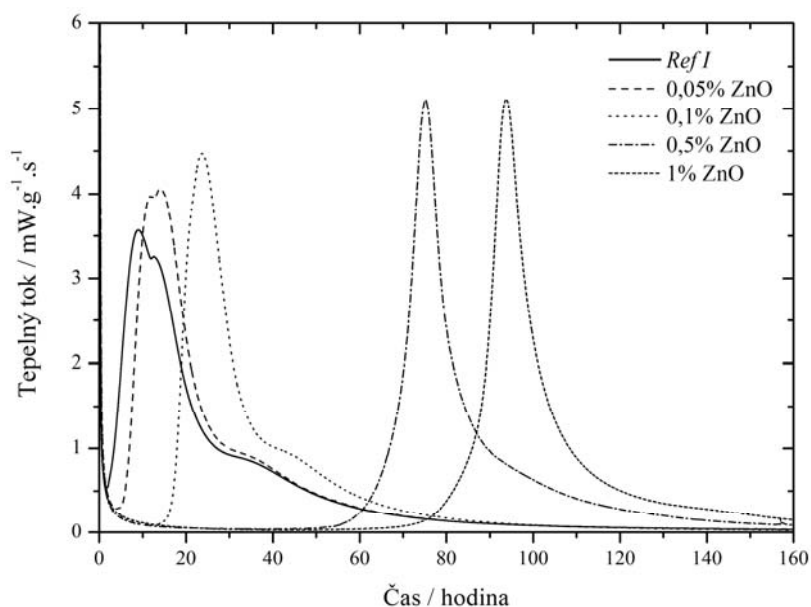
### 2.1.3.2 Isotermická kalorimetrie

Pouze u nejnižšího množství zinku (0,05 hm. %) byl objeven sulfátový pík stejně jako u vzorku *Ref I*. U vyšších koncentrací již píky silikátový a sulfátový splývají. Stejně jako v předchozích případech lze tento jev vysvětlit buď samotnou inhibicí hydratačních reakcí, nebo současně probíhajícími reakcemi, což by odpovídalo zužujícímu se píku.

Se zvyšující se koncentrací zinku se zvyšuje tepelný tok ve vzorcích. Již u směsi o koncentraci zinku 0,05 hm. % byl zaznamenán nárůst o  $0,5 \text{ mW} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Vzorky s 0,5 a 1 hm. % zinku dosahují shodných hodnot tepelného toku, a to  $5,1 \text{ mW} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Toto zvýšení je pravděpodobně způsobeno reakcemi samotného zinku, rozpouštěním *ZnO*, precipitací  $\text{Ca}[\text{Zn}_2(\text{OH})_6](\text{H}_2\text{O})_2$ , nebo inkorporací zinečnatých iontů do amorfni fáze. Vzhledem k postupnému rozpouštění *ZnO* nedochází k viditelným změnám tepelných toků se zvyšujícím se obsahem zinku. Teplo uvolněné během hydratace bylo odečteno až po uplynutí 160 hodin z důvodu delších indukčních period. Vzorky se zinkem ve formě *ZnO* dosahovaly hodnot tepel kolem  $320 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  (s odchylkou  $10 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ), což je hodnota *Ref I*. Maximální rozdíl uvolněného tepla v rámci směsi se zinkem byl stanoven na  $12 \text{ mW} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Tudíž lze opět poznamenat, že zinek ani ve formě *ZnO* nemá výrazný vliv na celkové uvolněné teplo.



**Obrázek 42:** Diferenciální isothermické kalorimetrické křivky s přidavkem  $ZnO$ .



**Obrázek 43:** Integrální isothermické kalorimetrické křivky s přidavkem  $ZnO$ .

U vzorku s 0,05 hm. % zinku byl konec indukční periody stanoven na 6,2 hodin od přípravy vzorku, což je posun o 3,6 hodiny ve srovnání s *Ref I*. Nejvýraznější nárůst retardačního efektu byl zaznamenán mezi koncentracemi zinku 0,1 a 0,5 hm. %. Počátek tuhnutí se zde posunul o 51,5 hodin při srovnání obou vzorků. Pro vzorek s 1 hm. % zinku bylo pozorováno další prodloužení indukční periody, tentokrát ovšem pouze o necelých 19 hodin ve srovnání se vzorkem s obsahem zinku 0,5 hm. %. Tento postupně se zvyšující retardační efekt je dán zvyšujícím se množstvím samotného zinku, ale také postupnou spotřebou samotného  $ZnO$ . Vzhledem ke tvorbě stabilního množství  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$  již po 24 hodinách, lze předpokládat výskyt zinku v amorfních sloučeninách, které mohou zabraňovat průběhu hydratačních reakcí. Teplo uvolněné během indukčních period se zvyšovalo s množstvím zinku. Velmi blízko svými hodnotami jsou si vzorky o koncentracích 0,05 a 0,1 hm. % (rozdíl činí  $1,1 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ) a 0,5 a 1 hm. % s rozdílem  $2,5 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ . Samotný rozdíl mezi *Ref I* a vzorkem s 1 hm. % zinku byl odečten na  $16 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ . Velmi malý nárůst tohoto tepla

lze přičíst nižšímu teplu uvolněnému během rozpouštění samotného  $ZnO$  a precipitace  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$ .

**Tabulka 18:** Efekt zinku ve formě  $ZnO$  s CEM I měřený isothermickým kalorimetrem.

	konec indukční periody [hodina]	teplo [ $J \cdot g^{-1}$ ]
<i>Ref I</i>	2,6	19,2
<b>Zn [hm. %]</b>		
<b>0,05</b>	6,2	23,9
<b>0,1</b>	17,0	25,0
<b>0,5</b>	68,5	32,7
<b>1</b>	87,1	35,2

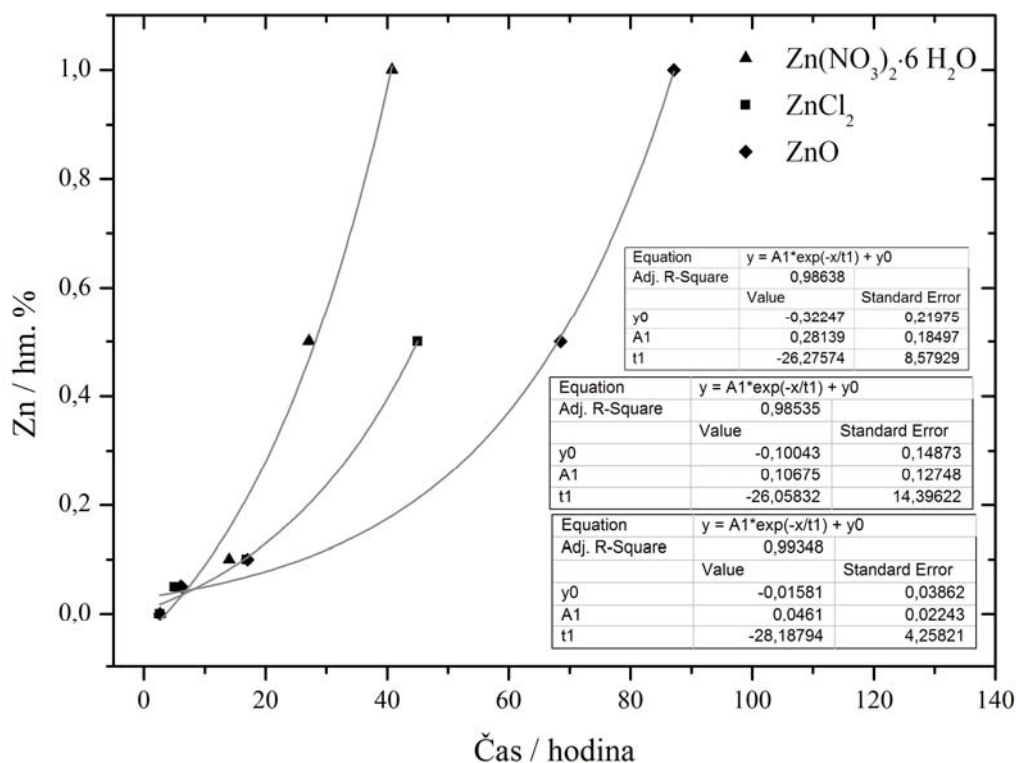
Stejně jako u vzorků s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  a  $ZnCl_2$  zde vidíme výraznější retardační efekt od koncentrace zinku 0,5 hm. % na rozdíl od isoperibolické kalorimetrie. Důvodem může být nižší teplota vzorků, díky ní mohou hydratační reakce probíhat pomaleji. U obou měření dochází ke zvyšování tepla během indukčních period. Od koncentrace 0,1 hm. % je tento efekt patrnější u isoperibolického měření, opět vlivem teploty.

U vzorků se sloučeninami  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  a  $ZnCl_2$  dochází ke splynutí silikátového a sulfátového píku od koncentrace zinku 0,5 hm. %, naproti tomu přídavek  $ZnO$  tento jev urychlil a sulfátový pík pro rekrystalizaci ettringitu na monosulfát mizí již u přídavku 0,1 hm. % zinku. Což značí, že s větším inhibičním vlivem zinku dochází k urychlení vzniku monosulfátu – obě reakce probíhají současně.

Přídavek  $ZnO$  zvyšoval tepelný tok u všech množství zinku, na rozdíl od vzorků s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  a  $ZnCl_2$ , kde u 1% vzorku byl zaznamenán pokles ve srovnání s *Ref I*. Opět tento jev lze připsat samotnému chování  $ZnO$ , který se rozpouští jen velmi pomalu na rozdíl od dalších použitých solí. Ani u jedné testované sloučeniny nebyl detekován výraznější vliv na celkové uvolněné teplo.

Jak u isoperibolické, tak u isothermické kalorimetrie byl objeven největší vliv na hydrataci přidáním zinku ve formě  $ZnO$ : Již od koncentrace 0,05 hm. % opět dochází k postupné spotřebě  $ZnO$  a navázání zinečnatých iontů do amorfních sloučenin. Teplo uvolněné během indukčních period se posupně zvyšovalo s rostoucím množstvím zinku. U vzorků s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  a  $ZnO$  byl zaznamenán výraznější efekt přidání  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ , právě díky rozpouštění samotné soli. U směsi s  $ZnCl_2$  se pravděpodobně projevila nehomogenita vzorku, jelikož se naměřená tepla pohybovala kolem  $30 J \cdot g^{-1}$  a nedocházelo k jejich zvyšování.

Stejně jako u předchozího isoperibolického kalorimetrického měření byla data délek indukčních period v závislosti na množství zinku proložena exponenciální funkcí ve tvaru  $(y = A_1 \cdot \exp\left(\frac{-x}{t_1}\right) + y_0)$ . Pro směs s 1 hm. % zinku nebyla naměřena kalorimetrická křivka pravděpodobně z důvodu nízké teploty, proto tento vzorek není zobrazen na následujícím grafu.



**Obrázek 44:** Grafické srovnání konce indukčních period isothermické kalorimetrie.

Po proložení získaných hodnot exponenciální funkcí o rovnici  $y = A_1 \cdot \exp\left(\frac{-x}{t_1}\right) + y_0$  byla získána velmi dobrá shoda naměřených bodů s regresní křivkou, čímž byla potvrzena exponenciální závislost.

## 2.2 CEM I + GBFS (Ref II)

Použití strusky k nahrazení 15 % cementu způsobuje částečné snížení uvolněného tepla a prodloužení indukční periody díky nižší reaktivitě dodávané příměsi ve srovnání s cementem (efekt zředění, kdy se část reaktivního materiálu nahradí látkou méně reaktivní). Ze stejného důvodu dochází ke snížení maximální dosažené teploty u isoperibolického měření. Opoždění indukční periody je způsobeno reakcí strusky s *CaO*. Ve výsledku dochází k fixaci vápenatých iontů, které se nevyskytují v tak hojné míře jako při reakci čistého cementu. Ale po určitém čase dochází díky pucolánové reakci ke zvýšenému vývoji teploty. Tedy, krystalické fáze reagují méně než amorfni, což se projevuje vyšším množstvím uvolněného tepla a teploty právě v případě použití křemičitého úletu a GBFS. Vyšší reaktivita strusky po delší době, než v případě cementu, je potvrzena vyšší hodnotou uvolněného tepla vypočítaného integrací [78, 79, 80].

U směsi se struskou bylo nalezeno několik trendů bez závislosti na sloučenině zinku. Zinek do koncentrace 0,1 hm. % výrazně neovlivňuje maximálně dosaženou teplotu. Vzorky s množstvím zinku 1 hm. % nabývají výrazně nižších teplot než *Ref II* (rozdíly se pohybují kolem 9 °C). Tento předpoklad lze potvrdit tím, že u obou rozpustných solí bylo zaznamenáno snížení teplot u směsi s obsahem zinku 0,5 hm. % (kolem 6 °C). U vzorků s *ZnO*, kde dochází k jeho pomalejšímu zreagování (ještě po uplynutí 28 dní bylo zaznamenáno na XRD spektru), byla teplota snížena až u 1 % vzorku, a to skoro o 10 °C. Celkové uvolněné teplo při isoperibolickém měření bylo u všech směsí vyšší než u vzorku bez strusky a zinku (*Ref I*) právě díky pozdější reaktivitě strusky.

Hodnoty tepelných toků u všech vzorků nezávisle na obsahu zinku se pohybují s odchylkou do  $1 \text{ mW} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Tato hodnota může být ovlivněna tvorbou analogu monosulfátu -  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,83\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0,17\text{Ca}(\text{OH})_2$  u směsi s  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , krystalické sloučeniny obsahující chlór –  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2$  a také precipitací  $\text{Ca}[\text{Zn}_2(\text{OH})_6](\text{H}_2\text{O})_2$  u směsi obsahující  $\text{ZnO}$ . Všechny zmíněné sloučeniny byly detekovány již po 24 hodinách. Kromě vzorků s  $\text{ZnCl}_2$  (s obsahem zinku 0,5 a 1 hm. %) byla celkové uvolněná tepla měřená pomocí isoperibolického kalorimetru v rozmezí  $20 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ . Tuto odchylku lze stejně jako v případě vzorků bez strusky připsat nehomogenně vzorků nebo nepřesnostmi při měření. Směsi s vyšším obsahem zinku ve formě  $\text{ZnCl}_2$  vyvíjí méně tepla než *Ref II*, ale více než *Ref I*.

Stejně jako u vzorků bez strusky dochází s rostoucím množstvím zinku k výraznější retardaci hydratačních reakcí. U isoperibolických měření bylo zaznamenáno výraznější oddálení počátku tuhnutí a vyšší hodnoty tepel uvolněných během indukčních period. Což je pravděpodobně způsobeno reakcí s volným vápnem, změnou pH reakčního prostředí a vlivem teploty. Samotná reakce s volným vápnem může být podporována vyšší teplotou prostředí, dle naměřených výsledků, kde u vzorku se struskou (*Ref II*) bylo naměřeno vyšší teplo o  $12 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  než u *Ref I*. U obou kalorimetrických metod bylo naměřeno postupné zvyšování tepla uvolněného během indukčních period spolu s koncentrací zinku, s výjimkou isotermického měření 1 hm. % zinku ve formě  $\text{ZnO}$  a  $\text{ZnCl}_2$  a isoperibolického měření 1 hm. % zinku v  $\text{ZnCl}_2$ . U směsi s  $\text{ZnO}$  lze tento efekt vysvětlit nepřesnostmi při měření, jelikož rozdíl tepel činí pouze  $2 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ , ale u vzorků s  $\text{ZnCl}_2$  odchylka činí  $16 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ . Tento jev by mohl být připsán nedostatečné homogenitě vzorku, nebo pomalejším rozpouštěním samotné sloučeniny  $\text{ZnCl}_2$ .

## 2.2.1 CEM I + GBFS + $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

### 2.2.1.1 Isoperibolická kalorimetrie

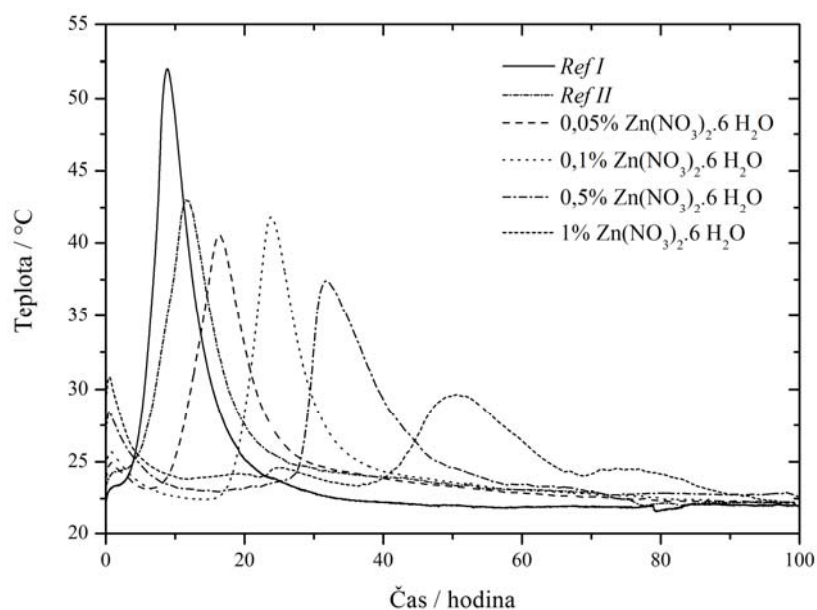
Stejně jako u cementových vzorků bylo zaznamenáno postupné zvyšování aluminátového píku se zvyšující se koncentrací zinku. Teplotní rozdíl mezi vzorky *Ref II* a 1 hm. % zinku byl stanoven na  $7 \text{ }^\circ\text{C}$ , což je mírně vyšší hodnota než u cementových vzorků. Růst teploty může být připsán reakcím samotné strusky s  $\text{CaO}$ .

U vzorku *Ref II* byl pozorován pokles teploty téměř o  $15 \text{ }^\circ\text{C}$  ve srovnání s *Ref I*. To lze vysvětlit přítomností méně reaktivních částic strusky. U vzorků o koncentracích zinku 0,05 a 0,1 hm. % byly naměřeny maximální teploty mírně nižší než *Ref II* (do  $2,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ), což lze připsat nepřesnostmi při měření. S dalším zvyšováním koncentrace zinku dochází ke snižování teploty. Pro vzorek s 1 hm. % zinku byl vypočítán teplotní rozdíl  $12 \text{ }^\circ\text{C}$ . Opět může být snížení teploty vysvětleno větším množstvím zinku začleněného do amorfních struktur. Stejně jako v systému bez strusky se při 1 % koncentraci zinku objevil malý pík před samotným silikátovým píkem v době mezi 20 – 30 hodinami. Tento pík je pravděpodobně způsoben další exotermickou reakcí v systému, ale pouze při zvýšené koncentraci zinku. Po 24 hodinách byl pomocí rentgenové difrakce detekován dusičnanový analog monosulfátu –  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,83\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0,17\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

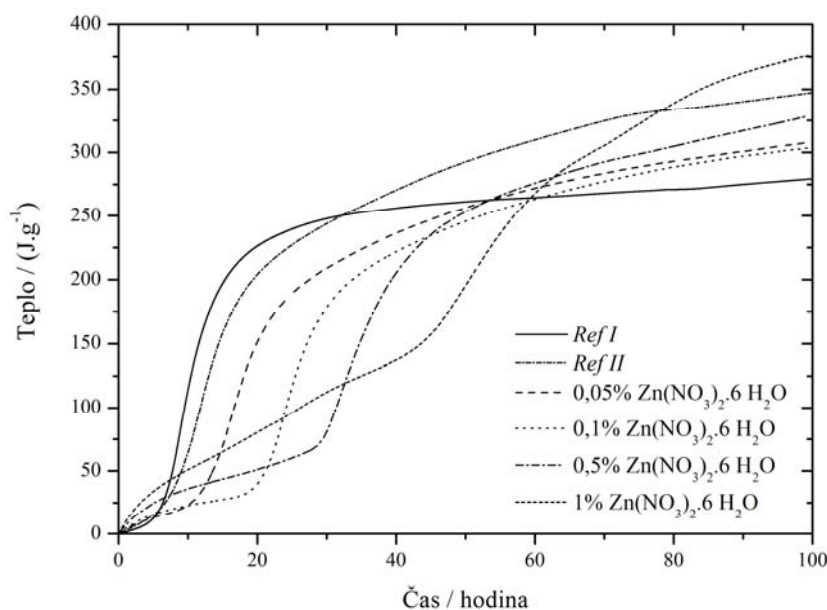
Teplo uvolněné po 100 hodinách bylo výrazně vyšší u *Ref II* než u *Ref I* (o  $46 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ), díky vyšší reaktivitě strusky v pozdějších dobách hydratace. Ze všech vzorků bez ohledu na množství dopovaného zinku bylo uvolněno větší množství tepla než z *Ref I*. Směsi o koncentracích zinku 0,05 a 0,1 hm. % dosahovaly podobných hodnot (s rozdílem pouhých  $5 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ). Vzorek s 1 hm. % zinku uvolnil dokonce vyšší množství tepla než *Ref II*, a to o  $52 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ . Tato data vypovídají o vlivu zinku na podporu reakcí samotné strusky. Větším



obsahem dopovaného  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  se může též výrazněji ovlivnit pH prostředí hydratačních reakcí vzhledem k nedetekovatelnému množství přítomného portlanditu.



**Obrázek 45:** Diferenciální isoperibolické kalorimetrické křivky CEM I + GBFS s přidavkem  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ .



**Obrázek 46:** Integrální isoperibolické kalorimetrické křivky CEM I + GBFS s přidavkem  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ .

Samotný přidavek strusky k cementovému vzorku způsobuje prodloužení indukční periody o 0,7 hodiny právě z důvodu výměny částic cementu, které jsou více reaktivní za méně reaktivní zrna strusky a také reakcí s  $CaO$ . U vzorku se zinkem o koncentraci 0,05 hm. % byl oddálen počátek tuhnutí o 3,6 hodin ve srovnání s *Ref II*. Rozdíly délek indukčních period mezi jednotlivými koncentracemi zinku se pohybují okolo 10 hodin. O  $13 J \cdot g^{-1}$  bylo zvýšeno teplo uvolněné během indukční periody pouze nahrazením 15 % cementu struskou. Opět lze tento efekt vysvětlit samotnou struskou, které je sice méně reaktivní v raných dobách hydratace, ale v pozdější době díky svému vysokému obsahu amorfní fáze (87 %) reaguje velmi snadno. V přítomnosti zinku docházelo k dalšímu zvyšování tepla spolu s koncentrací

zinku. U vzorku s 1 hm. % zinku byl zaznamenán nárůst o  $130 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  ve srovnání s *Ref II*. Zvyšování tepla je způsobeno exotermickým rozpouštěním rostoucího množství  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  a tvorbou dusičnanového analogu monosulfátu  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,83\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 0,17\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

**Tabulka 19:** Efekt zinku ve formě  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  s CEM I+ GBFS měřený isoperibolickým kalorimetrem.

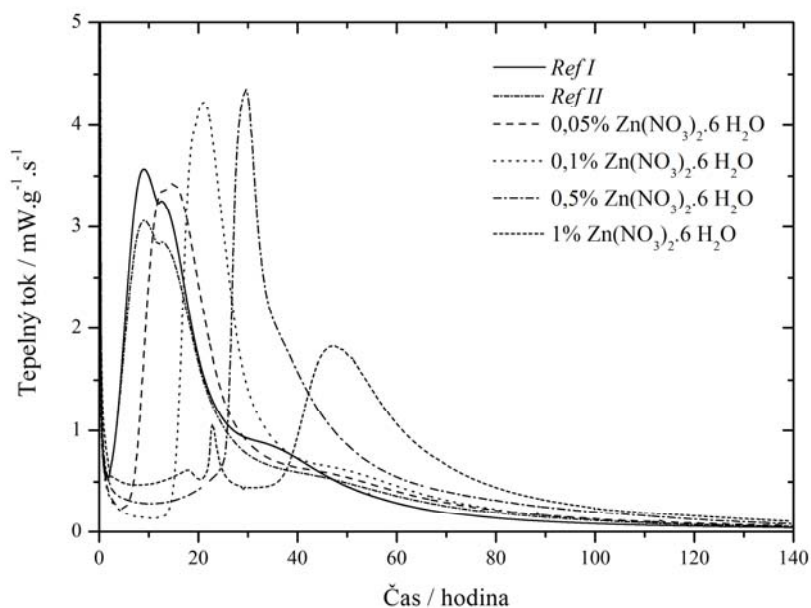
	konec indukční periody [hodina]	teplo [ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ ]
<i>Ref I</i>	4,6	12,6
<i>Ref II</i>	5,3	25,6
<b>Zn [hm. %]</b>		
<b>0,05</b>	8,9	26,3
<b>0,1</b>	18,4	37,7
<b>0,5</b>	28,1	66,0
<b>1</b>	40,2	156,0

### 2.2.1.2 Isotermická kalorimetrie

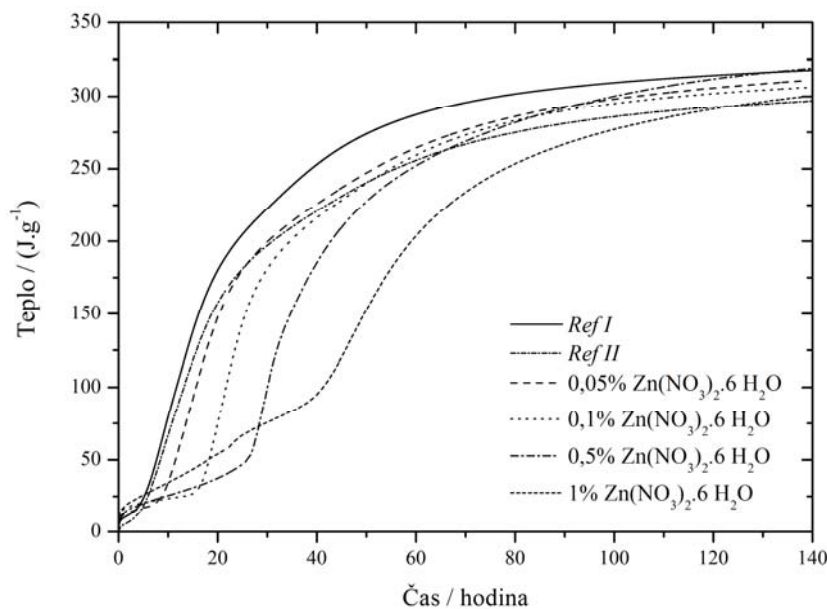
Na křivkách pro *Ref I*, *Ref II*, 0,05 a 0,1 hm. % lze vidět pík pro rekrystalizaci ettringitu na monosulfát. Vyšším přidavkem zinku tento rozdíl zaniká a dochází ke sloučení těchto píků. Opět může být tento jev vysvětlen jako v případě vzorků bez strusky samotným inhibičním efektem zinku a následným průběhem těchto reakcí bez výraznější časové prodlevy, což by odpovídalo zúžení píků.

Samotným přidavkem strusky dochází ke snížení tepelného toku pod hodnotu *Ref I*, rozdíl činí  $0,5 \text{ mW}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ . Snížení je způsobeno částicemi strusky díky zředovacímu efektu. Vlivem přidávaného zinku vzrůstá tepelný tok až do koncentrace 0,5 hm. % (včetně), při vyšším přidavku již dochází k jeho snížení o  $1,2 \text{ mW}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  ve srovnání s *Ref II*. Na rozdíl od rentgenogramu *Ref II* u vzorků se zinkem navíc vzniká analog monosulfátu -  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,83\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 0,17\text{Ca}(\text{OH})_2$  již po 24 hodinách, který by mohl způsobit zvýšení tepelného toku. U směsi s obsahem zinku 1% lze vidět potlačení vývoje tepelného toku, kdy pravděpodobně dochází ke vzniku této sloučeniny dříve, než se objevuje silikátový pík. To by odpovídalo píku právě kolem 20 hodiny hydratace stejně jako u vzorků bez strusky.

Teplo uvolněné během 140 hodin hydratace bylo o  $20 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  vyšší u vzorku *Ref I* než u *Ref II*. Tento rozdíl není příliš velký a mohl být způsoben nepřesnostmi při měření, i když by dle literatury struska měla vykazovat vyšší hodnotu celkového uvolněného tepla. U všech vzorků se zinkem byla naměřena vyšší hodnota hydratačního tepla ve srovnání s *Ref II* zároveň ale nižší než *Ref I*. Rozdíl hodnot uvolněného tepla mezi vzorky s 0,05 a 1 hm. % zinku byl do  $20 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ . Což je opět velmi malá odchylka, tudíž lze konstatovat, že stejně jako u vzorků bez strusky, zinek ve formě  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  nemá vliv na množství celkového uvolněného tepla.



**Obrázek 47:** Diferenciální isothermické kalorimetrické křivky CEM I + GBFS s přidavkem  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ .



**Obrázek 48:** Integrální isothermické kalorimetrické křivky CEM I + GBFS s přidavkem  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ .

Vypočítané doby konců indukčních period referenčních vzorků *Ref I* a *Ref II* jsou velmi podobné, rozdíl činí pouhých 10 minut. Což značí buď zpomalení reakcí cementových částic, nebo spíše urychlení hydratace částic strusky při 25 °C. Teplota okolí při isoperibolickém měření byla pouze 22 °C. Ve vzorcích s obsahem zinku již od koncentrace 0,05 hm. % lze vidět prodloužení indukční periody o 4,4 hodiny ve srovnání s *Ref II*. Nejvýraznější oddálení počátku tuhnutí bylo naměřeno mezi vzorky s obsahem zinku 0,1 a 0,5 hm. %, a to 15,6 hodin. Přídavek 1 hm. % zinku způsobil posun pouze o 11,5 hodin ve srovnání s předchozí koncentrací zinku a o necelých 35 hodin od *Ref II*. U směsi s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  byl minerál zinku ( $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$ ) detekován až po uplynutí 90 dní, což značí přítomnost zinku ve větší míře v amorfních sloučeninách v prvních 90 dnech hydratace. Teplo uvolněné během indukčních period bylo skoro o  $6 J \cdot g^{-1}$  nižší pro *Ref II* než pro *Ref*, což je velmi malý rozdíl a může být opět způsoben jinou kinetikou hydratačních reakcí při 25 °C. U směsi se

zinkem naopak dochází ke zvyšování tohoto tepla. Již pro koncentraci zinku 0,05 hm. % byla zaznamenána hodnota tepla vyšší o  $7,7 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  než *Ref II* a o  $2 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  vyšší než *Ref I*. Zvyšování tepla může být způsobeno buďto rozpouštěním samotné sloučeniny  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  na začátku hydratačních reakcí nebo tvorbou analogu monosulfátu -  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,83\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 0,17\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

**Tabulka 20:** Efekt zinku ve formě  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  s CEM I + GBFS měřený isothermickým kalorimetrem.

	konec indukční periody [hodina]	teplo [ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ ]
<i>Ref I</i>	2,6	19,2
<i>Ref II</i>	2,5	13,5
<b>Zn [hm. %]</b>		
<b>0,05</b>	6,9	21,2
<b>0,1</b>	10,1	27,1
<b>0,5</b>	25,7	45,7
<b>1</b>	37,2	93,4

U isoperibolické kalorimetrie dochází k postupnému zvyšování celkového uvolněného tepla, ale až vzorek o koncentraci zinku 1 hm. % dosahoval vyšších hodnot než *Ref II*. Naproti tomu data získána isothermickým měřením ukazují mírně vyšší tepla než *Ref II* u všech sledovaných koncentrací zinku. Rozdíly mezi nimi činí do  $20 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ . Při měření směsí se  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  lze vidět výrazný vliv teploty při měření délky indukční periody. Zvýšení teploty o  $3 \text{ }^\circ\text{C}$  urychlilo hydratační reakce v případě isothermické kalorimetrie. Stejně tak v případě tepla uvolněného během indukčních period dochází k vývoji nižších hodnot u isothermického měření.

## 2.2.2 CEM I + GBFS + $\text{ZnCl}_2$

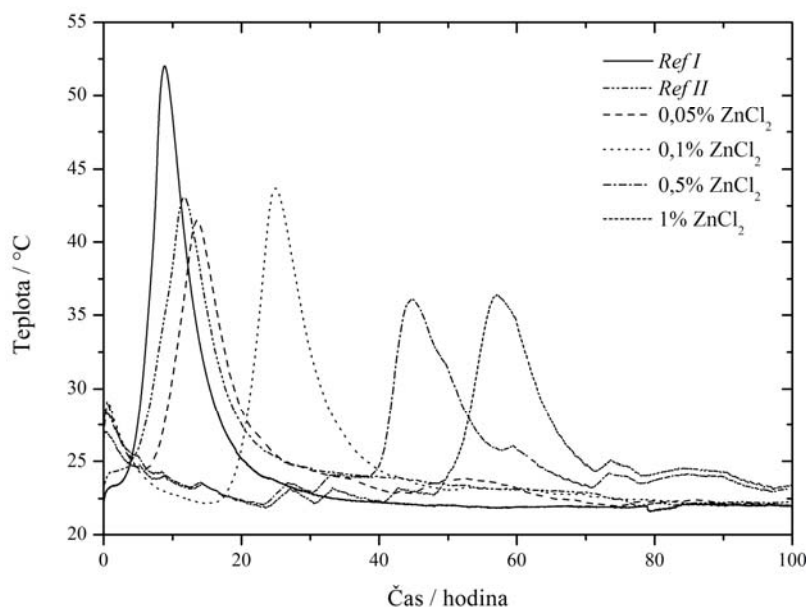
### 2.2.2.1 Isoperibolická kalorimetrie

S rostoucím množstvím zinku roste i zde aluminátový pík. Rozdíl teplot vzorků *Ref II* a s 1 hm. % zinku činí  $4 \text{ }^\circ\text{C}$ . Což je mírně nižší hodnota než byla naměřena pro samostatně se rozpouštějící sloučeninu  $\text{ZnCl}_2$  v alkalickém prostředí ( $4,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Tento rozdíl může být způsoben nepřesnostmi při měření nebo vlivem reakce strusky s  $\text{ZnCl}_2$ .

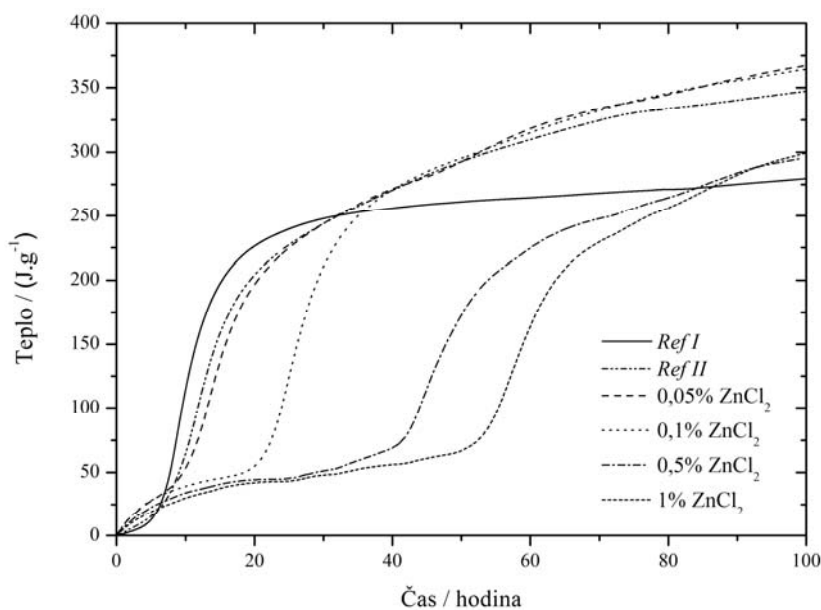
Směsi s 0,05 a 0,1 hm. % zinku dosahovaly podobných (v rozmezí  $2 \text{ }^\circ\text{C}$ ) hodnot maximálních teplot jako vzorek *Ref II*. S dalším přidavkem zinku již maximum teploty klesá. Pro vzorky s 0,5 a 1 hm. % zinku byly naměřeny podobné teploty, a to kolem  $36 \text{ }^\circ\text{C}$ , což je snížení o  $7 \text{ }^\circ\text{C}$  při srovnání s *Ref II*. Již po prvních 24 hodinách byly detekovány krystalické sloučeniny jak samotného zinku, tak i chlóru:  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2$ . Zatímco množství  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2$  roste až do 7 dní, obsah  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$  se s rostoucí dobou zrání již nemění. Tudiž veškeré množství  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$  je vytvořeno do 24 hodin. Dále snížení teploty pro nejkonzentrovanejší vzorky může být způsobeno vyšším množstvím zinku navázaného do amorfni fáze, nebo se mohou nacházet volné zinečnaté ionty v cementové pastě z důvodu nedostatku vhodných míst na membráně hydratujících zrn k inkorporaci. Tato možnost by odpovídala snadnějšímu uvolňování  $\text{Zn}^{2+}$  iontů během vyluhování po 24 hodinách.

Pro všechny vzorky byly zaznamenány vyšší hodnoty celkových tepel po uplynutí 100 hodin než u *Ref I*, což vysvětluje výskyt strusky, která je reaktivnější v pozdějších dobách hydratace. Směsi s 0,05 a 0,1 hm. % zinku vykazovaly vyšší hodnotu uvolněného tepla než

*Ref II*, a to o  $20 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ . Naproti tomu vzorky s koncentrací zinku 0,5 a 1 hm. % nabývaly tepel nižších než *Ref II* o  $50 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ . Rozdíly mezi směsmi se zinkem mohou být způsobeny nedokonalou homogenitou vzorku. Vyšší množství uvolněného tepla může být také vysvětleno změnou prostředí (pH nebo iontové síly roztoku) vlivem  $\text{ZnCl}_2$ , které pak napomáhá reakci strusky.



**Obrázek 49:** Diferenciální isoperibolické kalorimetrické křivky CEM I + GBFS s přidavkem  $\text{ZnCl}_2$ .



**Obrázek 50:** Integrální isoperibolické kalorimetrické křivky CEM I + GBFS s přidavkem  $\text{ZnCl}_2$ .

Kvůli srovnání vlivu zinku v závislosti na jeho množství byly ze získaných kalorimetrických dat odhadnuty, postupem popsaným výše, délky indukčních period a hodnoty tepel uvolněných během této periody. Všechny výsledky jsou shrnuty v tabulce číslo 21 níže. Již nejnižší přidavek zinku oddálil počátek tuhnutí o 2,8 hodin ve srovnání s *Ref II*. Nejvyšší nárůst retardačního efektu u vzorků se zinkem byl zaznamenán mezi směsmi v množství zinku 0,1 a 0,5 hm. %. Indukční perioda zde byla prodloužena o více jak 21 hodin. Vzorek s 1 hm. % zinku zpomalil hydratační reakce o 50 hodin při srovnání s *Ref II*. Opět je zde inhibice spojena s navazováním zinku do amorfních struktur, které zabraňují



proběhnutí klasické hydratace. Tepla uvolněná během indukčních period rostla spolu s množstvím zinku, kromě dvou nejvyšších přídavek. Vzorky s 0,5 a 1 hm. % zinku uvolnily podobné množství tepla, rozdíl činí pouze  $1,1 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ . Samozřejmý je zde vliv jak samotného rozpouštění  $\text{ZnCl}_2$ , který roste spolu s jeho množstvím, pak i tvorba hydratačních produktů  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2$ . U směsi s nejvyšším obsahem zinku se opět projevila nedostatečná homogenita vzorku, kde dochází k poměrně vysoké spotřebě vody na samotné rozpouštění  $\text{ZnCl}_2$ , viz kapitola s rozlivy číslo 1.2.

**Tabulka 21:** Efekt zinku ve formě  $\text{ZnCl}_2$  s CEM I + GBFS měřený isoperibolickým kalorimetrem.

	konec indukční periody [hodina]	teplo [ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ ]
<i>Ref I</i>	4,6	12,6
<i>Ref II</i>	5,3	25,6
<b>Zn [hm. %]</b>		
<b>0,05</b>	8,1	48,0
<b>0,1</b>	19,2	53,4
<b>0,5</b>	40,4	68,8
<b>1</b>	50,6	67,7

Stejně jako v případě  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  dochází i u vzorků s  $\text{ZnCl}_2$  ke snižování maximální teploty spolu s rostoucí koncentrací zinku. U obou sloučenin byly dosažené teploty podobné *Ref II* pouze u směsi se zinkem v množství 0,05 a 0,1 hm. %. U rozpustných sloučenin dochází pravděpodobně ke stejnému jevu, kde vlivem retardačního působení zinku dochází ke snížení teploty a následně k prodloužení samotné hydratace. Na kalorimetrických křivkách u těchto koncentrací jsou silikátové píky nižší a širší na rozdíl od nižších koncentrací zinku. U obou sloučenin lze vidět vyšší hodnoty celkových uvolněných tepel než pro *Ref II*, pravděpodobně z důvodu tvorby prostředí, které napomáhá pozdější hydrataci strusky. Určitě dochází k ovlivnění pH, jelikož dle rentgenogramů nedochází k precipitaci portlanditu. Případné odchylky u měření tepla lze vysvětlit nedostatečnou homogenitou vzorků. Pro směsi s 0,05 a 0,1 hm. % zinku byly zaznamenány podobné časy indukčních period. Vyšší rozdíly vznikají až od koncentrace zinku 0,5 hm. %, kdy byl výraznější retardační efekt zaznamenán u  $\text{ZnCl}_2$  (o 12 hodin). Navíc u směsi s  $\text{ZnCl}_2$  dochází ihned po 24 hodinách ke tvorbě  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$ , zatímco u vzorků s  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  je veškerý zinek obsažen v amorfni fázi nebo v roztoku. Otázkou zůstává samotný vliv aniontů příslušných solí, které také již po 1 dni tvoří krystalické sloučeniny –  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,83\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 0,17\text{Ca}(\text{OH})_2$  a  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2$ . Již od koncentrace zinku 0,05 hm. % dochází k vyššímu vývoji tepel během indukčních period u vzorků s  $\text{ZnCl}_2$ , kromě vzorku s 1 % zinku ve formě  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , kde bylo naměřeno skoro o  $90 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  vyšší teplo. Tento jev může být vysvětlen samotnou přípravou vzorku, kdy byly rozpustné soli dávkovány ve formě roztoku a pravděpodobně došlo k uvolnění části tepla již při jeho přípravě. Také mohlo k celkovému rozpouštění  $\text{ZnCl}_2$  dojít až po delší době hydratace než v případě  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ .

#### 2.2.2.2 Isotermální kalorimetrie

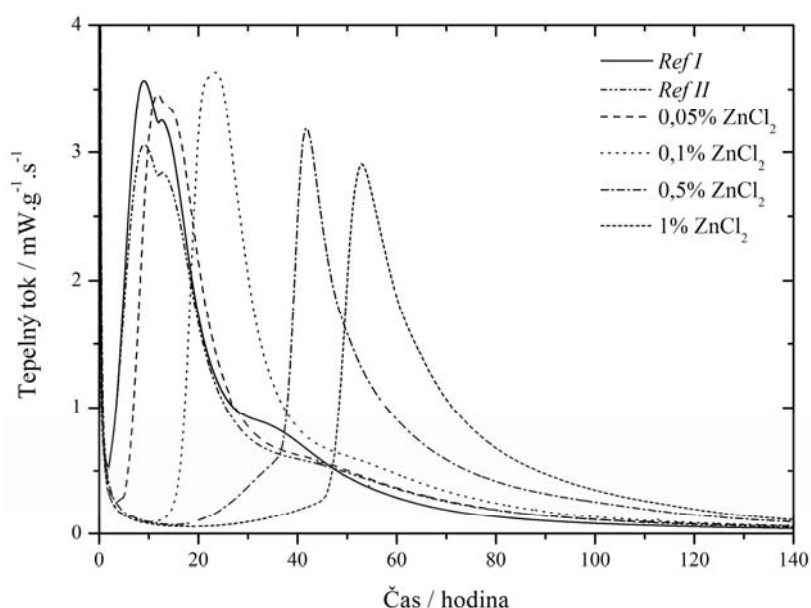
I zde sulfátový pík roste spolu s koncentrací zinku. Zároveň dochází ke snížení píku silikátového vzhledem k sulfátovému. Od koncentrace zinku 0,5 hm. % již není mezi nimi vidět rozdíl. Zmizení rozdílu mezi píky může být vysvětleno samotnou inhibicí hydratace ionty  $\text{Zn}^{2+}$ , kdy dochází k rychlejšímu průběhu reakcí a píky splývají v jeden.

Do koncentrace zinku 0,1 hm. % dochází k mírnému zvýšení tepelného toku (o  $0,5 \text{ mW}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ). S dalším vzrůstajícím množstvím zinku již hodnota tepelného toku klesá. U

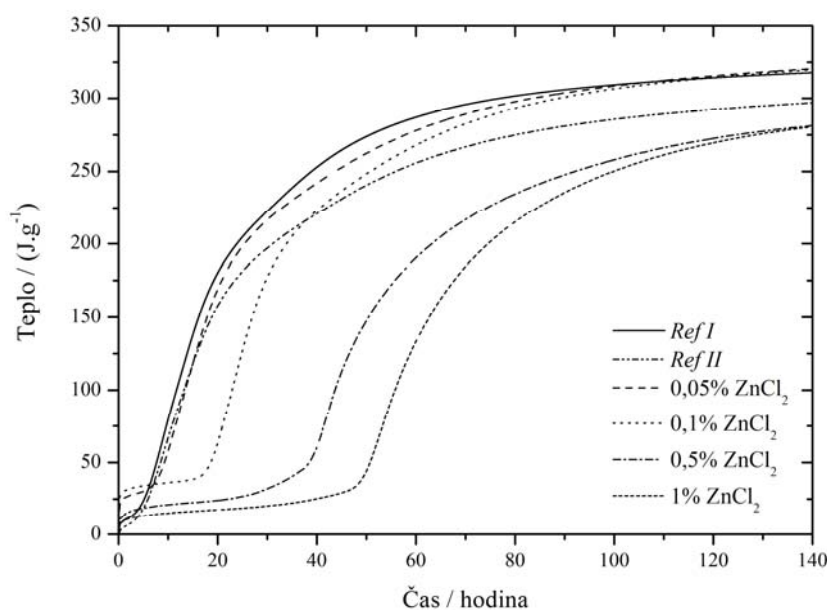


vzorků s 0,05; 0,1 a 0,5 hm. % zinku byly naměřeny tepelné toky vyšší než u *Ref II*. Vzorek s nejvyšším množstvím zinku dosahoval podobných hodnot tepelného toku jako *Ref II* (rozdíl činil pouze  $0,1 \text{ mW} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). U těchto vzorků tedy nebyl shledán výrazný efekt na hodnotu tepelného toku vzhledem k obsahu zinku. Malé rozdíly mohly být způsobeny tvorbou nových sloučenin -  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2$ .

S rostoucím množstvím zinku dochází k postupnému snižování tepla uvolněného po 140 hodinách. Rozdíl tepel mezi vzorky s 0,05 a 1 hm. % zinku činí pouze  $40 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ . Vzorky se zinkem v množství 0,5 a 1 hm. % uvolnily méně tepla ve srovnání s *Ref II* na rozdíl od směsí s nižšími koncentracemi. U vzorků s 0,05 a 0,1 hm. % zinku bylo uvolněné teplo srovnatelné s *Ref I* (rozdíl činil pouze  $2 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ). U koncentrovaných směsí může být pokles celkového tepla způsoben nedostatečnou homogenitou vzorků, nebo se vlivem inhibice zinku hydratační reakce zpomalily a bylo uvolněno méně tepla po 140 hodinách. Možná delším sledováním hydratačních procesů by došlo k vyrovnání hodnot celkových uvolněných tepel.



**Obrázek 51:** Diferenciální isothermické kalorimetrické křivky CEM I + GBFS s přidavkem  $\text{ZnCl}_2$ .



**Obrázek 52:** Integrální isothermické kalorimetrické křivky CEM I + GBFS s přidavkem  $\text{ZnCl}_2$ .

Aby mohl být srovnán efekt zinku ve formě  $ZnCl_2$  byly odhadnuty délky indukčních period a vypočteny množství tepel uvolněných během nich, viz tabulka číslo 22 níže. Počátek tuhnutí směsi s koncentrací zinku 0,05 hm. % byl oddálen o více jak 3 hodiny ve srovnání s *Ref II*. Nejvýraznější prodloužení indukční periody bylo zaznamenáno mezi vzorky o koncentracích 0,1 a 0,5 hm. %, a to více jak o 20 hodin. Další přidavek zinku sice oddálil tuhnutí materiálu o 44 hodin ve srovnání s *Ref II*, ale rozdíl mezi ním a vzorkem s 0,5 hm. % zinku již není tak vysoký (pouze 10 hodin). Opět je tento efekt způsoben množstvím zinku v amorfní fázi na povrchu hydratujících zrn. U všech vzorků byly vypočítány vyšší množství uvolněných tepel během indukční period než u *Ref II*. Rozdíl tepel uvolněných během indukčních period mezi dopovanými vzorky činil  $12,5 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ . Zvýšení tepla může být připsáno precipitaci  $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$  a  $Ca_2Al(OH)_6Cl(H_2O)_2$ . Může docházet k reakcím chlóru společně se zinkem v prostředí cementové pasty za tvorby  $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$ , zinek samozřejmě reaguje i v prostředí amorfních sloučenin. Až dojde k jeho vyčerpání, může chlór reagovat za vzniku sloučeniny, kde je zinek nahrazen vápníkem a hliníkem, což opět vede ke spotřebě vápenatých iontů.

**Tabulka 22:** Efekt zinku ve formě  $ZnCl_2$  s CEM I + GBFS měřený isothermickým kalorimetrem.

	konec indukční periody [hodina]	teplo [ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ ]
<i>Ref I</i>	2,6	19,2
<i>Ref II</i>	2,5	13,5
<b>Zn [hm. %]</b>		
<b>0,05</b>	5,7	33,7
<b>0,1</b>	16,2	39,6
<b>0,5</b>	37,5	44,3
<b>1</b>	46,8	31,8

U obou kalorimetrií lze vidět pozvolný pokles celkového uvolněného tepla spolu se zvyšující se koncentrací zinku. U směsi s nejvyšším obsahem zinku byl naměřen buď pokles teploty, nebo tepelného toku, což znamená delší dobu nutnou pro průběh hydratace a uvolnění menšího množství tepla. Hodnoty tepel pro vzorky s koncentrací zinku 0,05 a 0,1 hm. % se odlišují minimálně stejně jako v případě vzorků se zinkem v množství 0,5 a 1 hm. %. Tento jev může být způsoben nedostatečnou homogenitou vzorků. U isothermických měření dochází v nižší míře k retardaci hydratace kvůli vyšší teplotě, jelikož při isoperibolickém měření byla teplota okolí kolem  $22 \text{ }^\circ\text{C}$ . Rozdíly prodloužení indukčních period, opět způsobené rozdílnou teplotou, jsou v rozmezí od 2 do 4 hodin. Stejně tak i teplo uvolněné během indukčních period je nižší u isothermických měření bez ohledu na množství zinku ve směsích.

Srovnáním vlivu rozpustných solí na hydrataci měřené isothermickým kalorimetrem lze shrnout do následujících bodů. Stejně jako v případě  $Zn(NO_3)_2\cdot 6 H_2O$  dochází i u  $ZnCl_2$  k postupnému zvyšování sulfátového píku nad silikátový až do koncentrace 0,1 hm. %. U vzorků se zinkem v množství 0,5 hm. % již nebyl nalezen rozdíl mezi těmito dvěma píky. Díky inhibici zinkem se oddaluje silikátový pík a dochází pak k reakcím ve stejném časovém rozmezí. Tepelný tok rostl u obou testovaných sloučenin do koncentrace zinku 0,1 hm. %. Vzorky s nejvyšším množstvím zinku, 1 hm. %, vykazovaly nejnižší hodnoty tepelného toku. Jediný rozdíl byl zaznamenán u směsi s 0,5 hm. % zinku, kde v přítomnosti  $Zn(NO_3)_2\cdot 6 H_2O$  dochází stále ke zvyšování tepelného toku na rozdíl od viditelného snížení u  $ZnCl_2$ . Snížení může být způsobeno vyčerpáním míst vhodných pro navázání iontů  $Zn^{2+}$  a jejich inkorporací do  $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$  na rozdíl od směsi s  $Zn(NO_3)_2\cdot 6 H_2O$ , kde k precipitaci

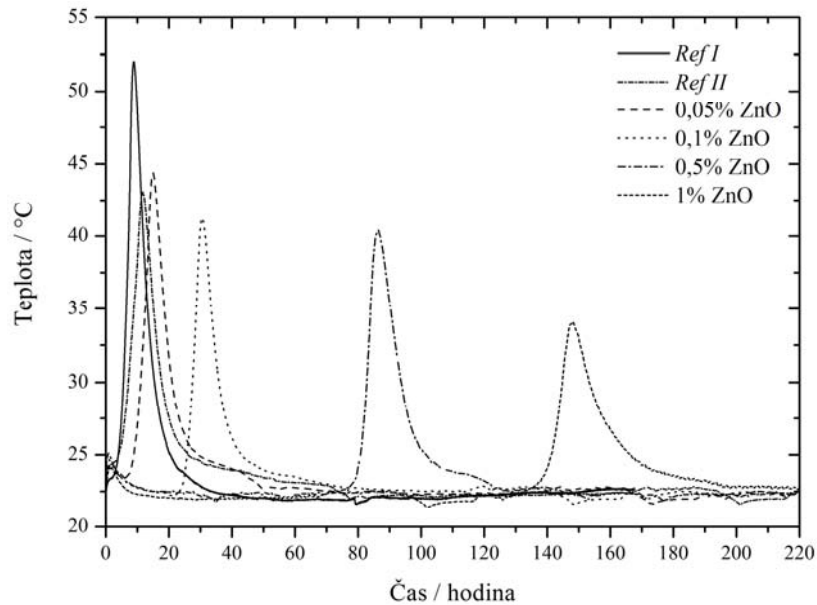
$Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$  dochází až po delší době. Celkové uvolněné teplo bylo pro vzorky s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  nezávisle na množství zinku vyšší než *Ref II*. Na rozdíl od směsí s  $ZnCl_2$ , kde bylo u nejkonzentrovanejších vzorků (0,5 a 1 hm. %) naměřeno nižší teplo než *Ref II*. Tento pokles může být způsoben nehomogenitou vzorku, jak již bylo popsáno dříve. Zinek ve formě  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  v koncentraci 0,05 hm. % prodloužil indukční periodu o 1,2 hodiny při srovnání se stejně dopovaným vzorkem s  $ZnCl_2$ . S dalším vzrůstajícím množstvím zinku je již patrný výraznější retardační efekt u směsí s  $ZnCl_2$ . Uvolněná tepla během indukčních period jsou nižší u vzorků s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ , kromě koncentrace zinku 0,5 a 1 hm. %. U obou sloučenin dochází ke zvyšování uvolněného tepla během indukčních period se vzrůstající koncentrací zinku. Opět zde nelze zanedbat vliv samotných aniontů vybraných sloučenin zinku.

### 2.2.3 CEM I + GBFS + ZnO

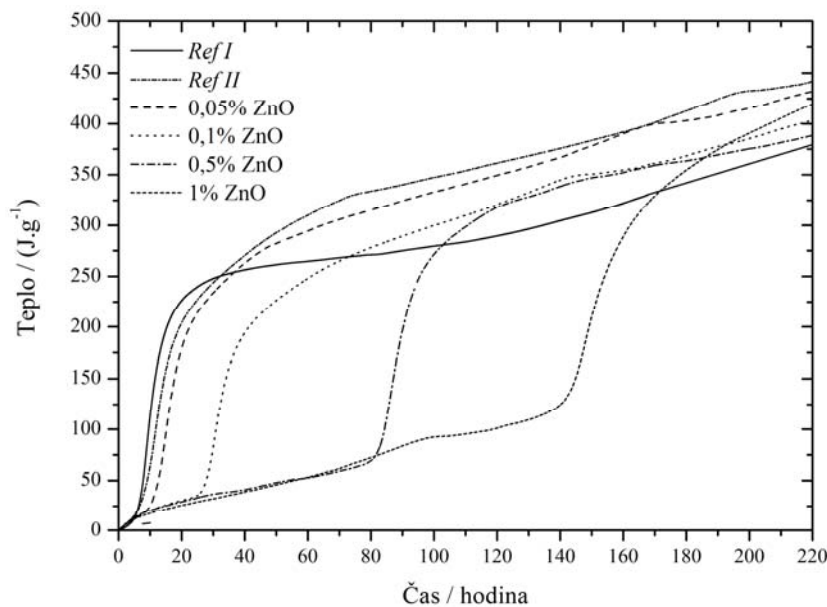
#### 2.2.3.1 Isoperibolická kalorimetrie

U vzorků s  $ZnO$  byl pozorován pouze mírný nárůst aluminátového píku k vyšším teplotám s koncentrací zinku. Rozdíl mezi *Ref II* a vzorkem o 1 % zinku činí pouze 1 °C. Snížení vzhledem k rozpouštění  $ZnO$  v alkalickém prostředí (viz obrázek číslo 30) je způsobeno nejen pomalejšími reakcemi strusky ale také ovlivněním prostředí hydratačních reakcí samotným zinkem.

Se vzrůstající koncentrací zinku se postupně snižuje hodnota maximální teploty. Nejnižší koncentrace zinku (0,05 hm. %) nabývala mírně vyšších teplot (pouze o 1 °C) než *Ref II*. Vzorky se zinkem v množstvích 0,05; 0,1 a 0,5 hm. % dosahovaly velmi podobných maximálních teplot, rozdíl byl pouze 4 °C. Maximální teploty všech zmíněných směsí jsou srovnatelné s *Ref II* s odchylkou do 3 °C. K nejvýraznějšímu poklesu došlo u nejkonzentrovanejšího vzorku, a to o 9 °C ve srovnání s *Ref II*. Stejně jako u směsí bez strusky lze tento jev vysvětlit pomalým rozpouštěním  $ZnO$ , který byl nalezen ještě po 28 dnech. Při srovnání se vzorky bez příměsí dochází k jeho vyššímu výskytu u směsí se struskou, což značí zpomalení reakce právě přidavkem strusky. Vlivem strusky dochází ke snižování obsahu vápenatých iontů, ale pro rozpouštění  $ZnO$  je důležité alkalické prostředí. Tudíž začíná reagovat až po určité době, proto dochází k nejvýraznějšímu ovlivnění mechanických pevností po 24 hodinách. Teplo uvolněné během hydratace bylo odečítáno až po uplynutí 220 hodin z důvodu delšího času potřebného pro hydratační reakce. Ze všech vzorků bylo uvolněno více tepla než z *Ref I*, ale zároveň méně než z *Ref II*. Rozdíl uvolněných tepel mezi vzorky se zinkem činil  $43 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ . Tím pádem dochází ke snižování tepla v přítomnosti zinku a pravděpodobně dochází k ovlivnění prostředí cementové pasty v pozdějších dobách, kdy by měla výrazněji reagovat struska a zvyšovat tak teplo. Již po 24 hodinách byla detekována sloučenina  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$  v poměrně vyšším množství, a to 5 %.



**Obrázek 53:** Diferenciální isoperibolické kalorimetrické křivky CEM I + GBFS s přidavkem ZnO.



**Obrázek 54:** Diferenciální isoperibolické kalorimetrické křivky CEM I + GBFS s přidavkem ZnO.

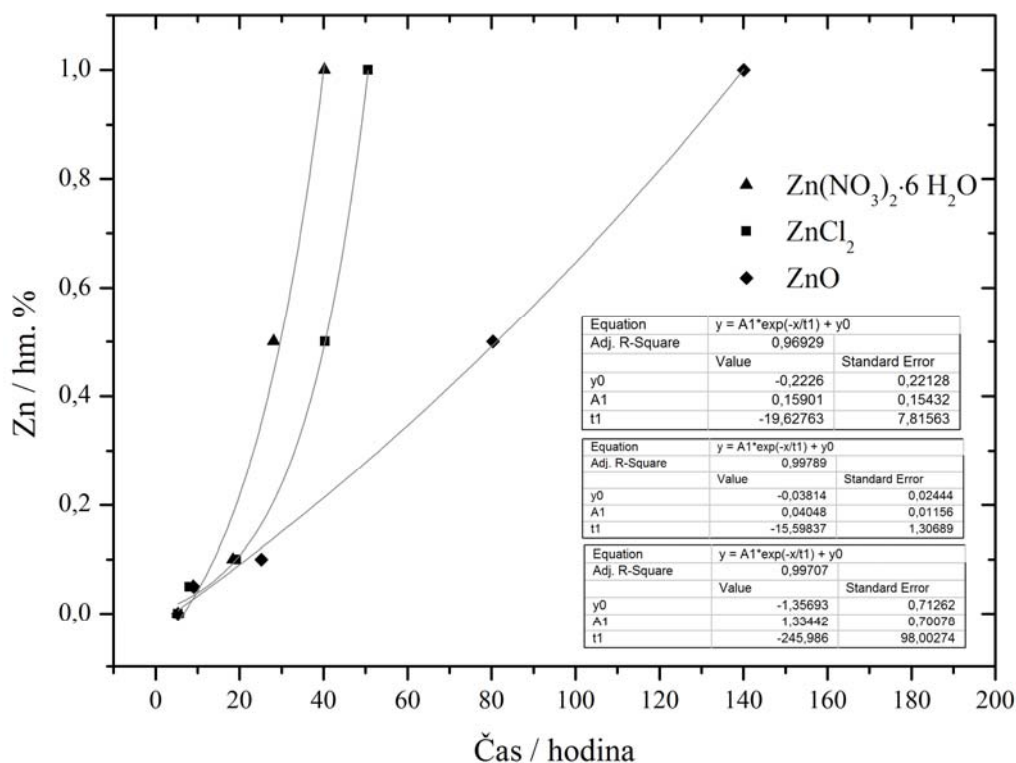
Stejně jako u rozpustných solí, byl i zde zkoumán inhibiční vliv zinku. Retardační vliv zinku je patný již u vzorku o koncentraci 0,05 hm. %. Indukční perioda se prodloužila o 3,8 hodin. Nejvýraznější prodloužení indukční periody (o více jak 50 hodin) proběhlo mezi vzorky o koncentracích zinku 0,5 a 1 hm. %, což souhlasí s nelineární závislostí retardačního efektu zinku na jeho koncentraci. Směs s 1 % zinku oddálila počátek tuhnutí o 135 hodin ve srovnání s *Ref II*. Takto výrazný vliv zinku je způsoben jeho pozvolným rozpouštěním. Teplo uvolněné během indukční periody rostlo spolu s množstvím zinku. Přídavek zinku 0,05 hm. % dosahoval podobných hodnot jako *Ref II*. U nejkonzentrovanejšího vzorku bylo naměřeno zvýšení uvolněného tepla o více jak  $90 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ . Obrovský nárůst tepla u směsi s 1 hm. % zinku je dán dlouhou dobou pro reakci samotného ZnO, ale i vznikem  $\text{Ca}[\text{Zn}_2(\text{OH})_6](\text{H}_2\text{O})_2$ .

**Tabulka 23:** Efekt zinku ve formě  $ZnO$  s CEM I + GBFS měřený isoperibolickým kalorimetrem.

	konec indukční periody [hodina]	teplo [ $J \cdot g^{-1}$ ]
<i>Ref I</i>	4,6	12,6
<i>Ref II</i>	5,3	25,6
<b>Zn [hm. %]</b>		
<b>0,05</b>	9,1	25,0
<b>0,1</b>	25,2	38,6
<b>0,5</b>	80,3	65,7
<b>1</b>	140,1	118,7

Při srovnání isoperibolických měření všech testovaných sloučenin byly nalezeny následující rozdíly. Maximální teplota vzorku s  $ZnO$  byla na rozdíl od vzorků s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  a  $ZnCl_2$  i u koncentrace zinku 0,5 hm. % srovnatelná s *Ref II* (rozdíl necelé 3 °C). To je dáno samotným charakterem sloučeniny  $ZnO$ , které je velmi málo rozpustná. Stejně jako v případě rozpustných solí dochází ke zvýšení celkového uvolněného tepla ve srovnání s *Ref I*, které klesá se zvyšujícím se množstvím zinku. Zároveň všechny sledované koncentrace dosahovaly nižších hydratačních tepel než *Ref II*. Zvýšení tepla nad hodnotu pro vzorek bez strusky a zinku je dán samotnými reakcemi strusky, která je díky svému vysokému obsahu amorfni fáze v pozdějších fázích hydratace reaktivnější. Snížení tepla v rámci směsi se zinkem by mohlo být dáno jeho přítomností v amorfni fázi. Se vzrůstající koncentrací zinku roste i teplo uvolněné během indukčních period, stejně jako v případě rozpustných solí. Růst tohoto tepla je způsoben částečným rozpouštěním sloučenin, ale i precipitací dalších, nově vzniklých po 24 hodinách: se zinkem  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$  a  $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$  a s anionty rozpustných solí  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0,83Ca(NO_3)_2 \cdot 0,17Ca(OH)_2 \cdot 9,5H_2O$  a  $Ca_2Al(OH)_6Cl(H_2O)_2$ . Stejně jako v případě čistě cementových vzorků dochází přidavkem  $ZnO$  k nejvýraznějšímu oddálení počátku tuhnutí nezávisle na koncentraci zinku (u 1% přidavku až o 140 hodin). T je opět způsobeno pomalejším rozpouštěním sloučeniny  $ZnO$ .

Stejně jako u předchozích měření byla data délek indukčních period v závislosti na množství zinku proložena exponenciální funkcí ve tvaru  $(y = A_1 \cdot \exp\left(\frac{-x}{t_1}\right) + y_0)$ .



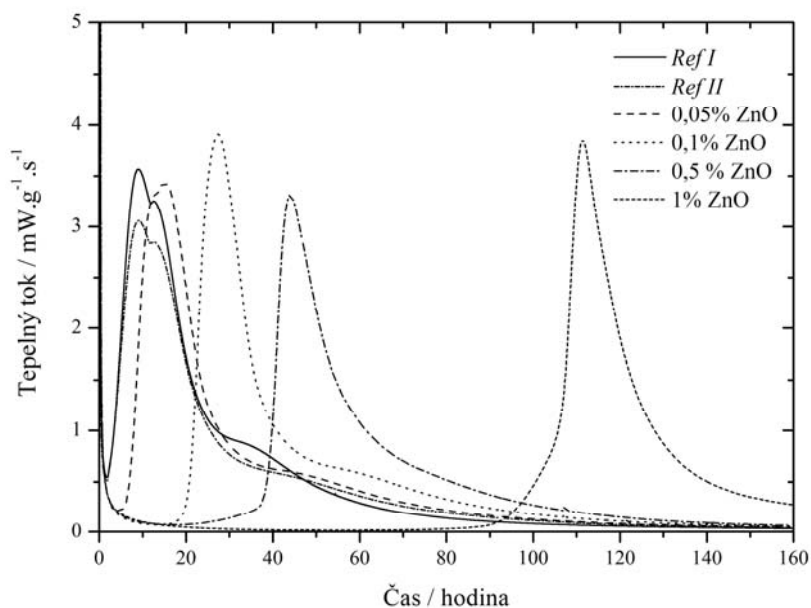
Obrázek 55: Grafické srovnání konce indukčních period u isoperibolické kalorimetrie.

### 2.2.3.2 Isotermická kalorimetrie

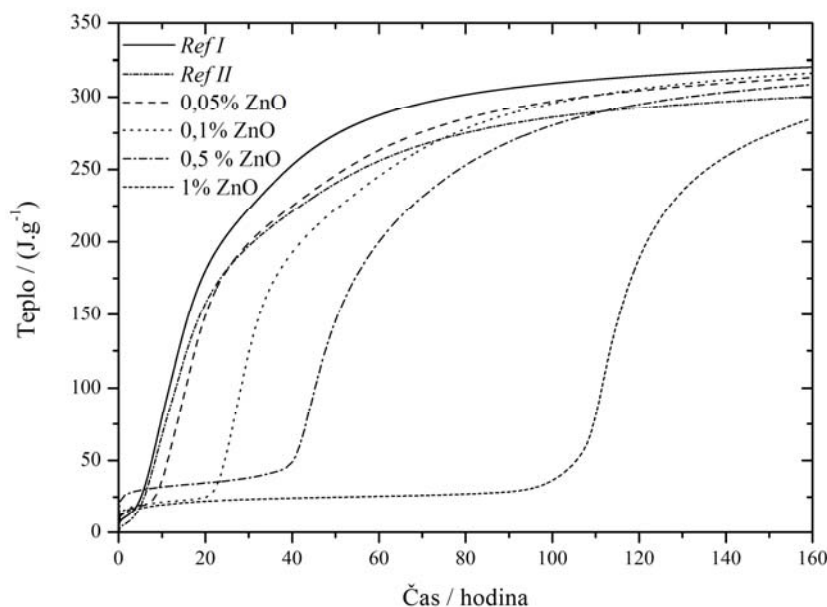
Na kalorimetrické křivce pro množství 0,05 hm. % zinku lze rozpoznat silikátový a sulfátový pík, které již dalšími přidavky splývají v jeden. Jak již bylo pozorováno u rozpustných solí zinku, dochází i zde ke zvýšení sulfátového píku nad silikátový. Tento jev je opět způsoben inhibičním působením zinku, kde následně dochází k reakcím v menším časovém rozpětí.

U vzorků s koncentracemi zinku 0,05; 0,1 a 1 hm. % bylo pozorováno zvýšení tepelného toku ve srovnání s *Ref II*. Směsi s 0,1 a 1 hm. % zinku dosahovaly podobných maxim tepelných toků, rozdíl činil pouhých  $0,1 \text{ mW} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  ve prospěch 0,1% přidavku. Rozdíl hodnot tepelných toků mezi vzorky se zinkem a *Ref II* činí pouze do  $0,7 \text{ mW} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Tyto malé rozdíly jsou způsobeny postupným rozpouštěním *ZnO* a ihned po uplynutí 24 hodin dochází k precipitaci  $\text{Ca}[\text{Zn}_2(\text{OH})_6](\text{H}_2\text{O})_2$ , jehož množství s časem neroste. Tudíž zbylé množství iontů  $\text{Zn}^{2+}$  se postupně inkorporuje do stabilních amorfních sloučenin. Celkové uvolněné teplo se s přidavkem zinku snižovalo až pod hodnotu získanou pro *Ref II*, naměřenou pro směs s 1 hm. % zinku (rozdíl činil  $24 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ). Zároveň všechny směsi uvolňovaly méně tepla, než bylo detekováno u vzorku bez strusky a zinku (*Ref I*). Rozdíl tepel mezi vzorky se zinkem byl vypočítán na  $28 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ , což je pouze velmi malá odchylka. Z naměřených výsledků vyplývá pouze velmi malý vliv zinku na množství celkového uvolněného tepla.





**Obrázek 56:** Diferenciální isothermické kalorimetrické křivky CEM I + GBFS s přidavkem ZnO.



**Obrázek 57:** Integrální isothermické kalorimetrické křivky CEM I + GBFS s přidavkem ZnO.

Na základě porovnání indukčních period a množství tepla během nich uvolněných se získala tabulka číslo 24. Je zřejmé, že již koncentrace zinku 0,05 hm. % posunula počátek tuhnutí o 4,4 hodiny ve srovnání s *Ref II*. Nejvýraznější vliv zinku na hydrataci byl zaznamenán mezi koncentracemi 0,5 a 1 hm. %, kdy byla indukční perioda prodloužena o více jak 65 hodin. Inhibice hydratačních reakcí zinkem může být způsobena jak vznikem  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$  tak i inkorporací iontů  $Zn^{2+}$  do stabilních amorfních sloučenin. Vzhledem k množství detekované sloučeniny  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$  – kolem 5 %, což je méně, než bylo množství zinku do směsi měřené pomocí rentgenové difrakce dávkováno, lze předpokládat navázání zinku do amorfních sloučenin. Se vzrůstající koncentrací zinku dochází k postupnému zvyšování uvolněného tepla během indukční periody, kromě vzorku s 1 hm. % zinku. Všechny vzorky dosahovaly vyšších hodnot tepel než *Ref II*. Rozdíl mezi vzorky napříč koncentrační řadou je do  $20 J \cdot g^{-1}$ . Zvyšování tepla uvolněného během indukčních period je dáno pozvolným rozpouštěním stále vyššího množství ZnO za

prodlužující se čas indukčních period s koncentrací zinku. Snížení tepla u nejkonzentrovanejšího vzorku je pravděpodobně způsobeno nedostatečnou homogenitou směsi.

**Tabulka 24:** Efekt zinku ve formě  $ZnO$  s CEM I + GBFS měřený isothermických kalorimetrem.

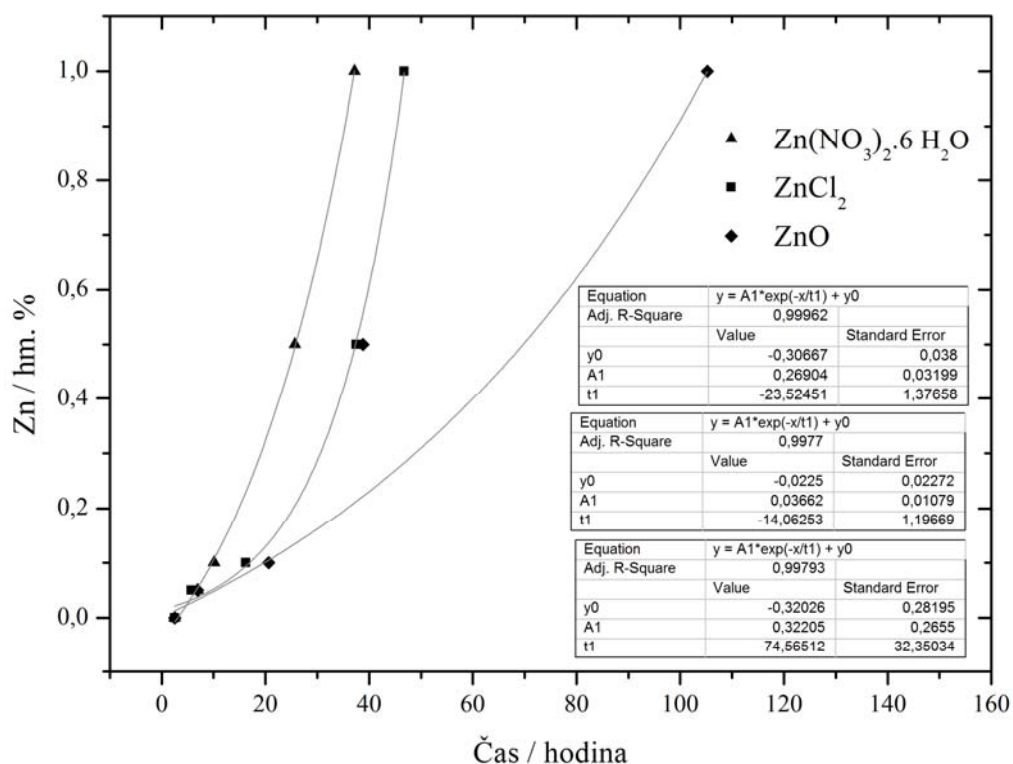
	konec indukční periody [hodina]	teplo [ $J \cdot g^{-1}$ ]
<i>Ref I</i>	2,6	19,2
<i>Ref II</i>	2,5	13,5
<b>Zn [hm. %]</b>		
<b>0,05</b>	6,9	22,2
<b>0,1</b>	20,6	25,1
<b>0,5</b>	38,8	41,8
<b>1</b>	105,2	29,2

U obou kalorimetrických metod bylo zjištěno postupné snižování uvolněného tepla s rostoucím množstvím zinku. To je pravděpodobně způsobeno samotným retardačním působením zinku, kdy dochází k navázání zinku do amorfních struktur obalující zrna cementu, a tedy dochází k pomalejší hydrataci a i snižování jejich mechanický vlastností. U vzorků se výrazně prodloužila doba kalorimetrického měření u isoperibolické metody, kde sice dochází k produkci vyšší teploty ve vzorku, ale v pozdějších fázích hydratace tato teplota klesá na teplotu okolí, což v tomto měření bylo kolem 22 °C. Tudíž reakce po delší době hydratace probíhají pomaleji. Délky indukčních period a tepla uvolněná během této doby byla naměřena delší, popř. vyšší u isoperibolického měření stejně jako v případě vzorků s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  a  $ZnCl_2$ , což souvisí s teplotou měření 22 °C.

Rozdíl mezi silikátovým a sulfátovým píkem mizí u vzorků s  $ZnO$  již u koncentrace zinku 0,1 hm. %, kdežto u rozpustných solí až od 0,5 hm. %. Tento rozdíl může být způsoben postupným rozpouštěním  $ZnO$ , kdy dochází k většímu ovlivnění hydratačních reakcí během celé doby jejich trvání. Na rozdíl od vzorků s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  a  $ZnCl_2$  v koncentraci zinku 1 hm. % nedochází u  $ZnO$  ke snížení tepelného toku pod hodnotu *Ref II*. To je pravděpodobně opět způsobeno postupným rozpouštěním  $ZnO$  a hodnoty celkových uvolněných tepel mohou být ovlivněny vznikem fází obsahujících anionty testovaných solí:  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0,83Ca(NO_3)_2 \cdot 0,17Ca(OH)_2$  a  $Ca_2Al(OH)_6Cl(H_2O)_2$ . U všech testovaných sloučenin dochází k postupnému snižování celkového uvolněného tepla vlivem zinku navázaného na amorfní fázi. 0,05 hm. % zinku ve formě  $ZnO$  a  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  oddaluje shodně počátek tuhnutí. S rostoucím množstvím zinku pak již dochází k výraznějšímu prodloužení indukční periody u vzorků s  $ZnO$  i oproti  $ZnCl_2$ , které je opět vysvětlitelné postupným uvolňováním iontů  $Zn^{2+}$  do cementové pasty, na rozdíl od rozpuštění většiny množství  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  a  $ZnCl_2$  ihned po styku s vodou a alkalickým prostředím hydratačních reakcí. Teplo během indukční periody roste s koncentrací zinku ale u vzorků s 1 hm. % zinku ve formě  $ZnO$  a  $ZnCl_2$  byl zaznamenán pokles. Růst tepla je způsoben rozpouštěním vyšších množství sloučenin zinku za delší čas indukčních period, ale také může mít vliv vznik nových krystalických sloučenin popsanych výše. Pokles u nejkonzentrovanejších vzorků může být způsoben nedostatečnou homogenitou měřených vzorků.

Dle předchozích měření byla data délek indukčních period v závislosti na množství zinku proložena exponenciální funkcí ve tvaru ( $y = A_1 \cdot \exp\left(\frac{-x}{t_1}\right) + y_0$ ). Bod pro 0,5% přídavek

zinku ve formě  $ZnO$  byl vyloučen ze závislosti na základě velké odchylky od rovnice exponenciální funkce ostatních hodnot.



**Obrázek 58:** Grafické srovnání konce indukčních period u isothermické kalorimetrie.

### 2.3 CEM I + vysokoteplotní popílek (Ref III)

Stejně jako v případě nahrazení části cementu struskou dochází i v případě popílků k opoždění hydratačních reakcí a snížení uvolněného tepla, což může být výhodné u masivních konstrukcí, kde dochází právě díky většímu množství tepla ke vzniku termálních trhlin. Opoždění hydratace je zde způsobeno reakcí částic popílku s  $Ca^{2+}$  ionty pocházejícími z cementu. Nižší vývoj tepla je způsoben nahrazením velmi reaktivních zrn cementu méně reaktivními částicemi popílku. Ani prostřednictvím pozdější pucolánové reakce nemůže být vyvinuto tak vysoké množství tepla. Teplo uvolněné během raných fází hydratace závisí na množství volného vápna v samotných popílcích, ale na druhé straně také na obsahu reaktivní amorfní fáze. Popílků taktéž obsahují spíše nereaktivní mulitové fáze na místo volného vápna [81, 82, 83, 84].

U všech tří testovaných sloučenin zinku byly nalezeny následující společné trendy při kalorimetrických měřeních. Stejně jako u předchozích sad vzorků dochází i s přidávkou vysokoteplotního popílku k růstu aluminátového píku spolu se zvyšující se koncentrací zinku. Tento pík může být zvýšen jak samotným inhibičním chováním zinku (čímž může docházet ke vzniku menšího množství ettringitu) tak i vysokým obsahem amorfní fáze ve vysokoteplotním popílků (78 %). Bez ohledu na dopovanou sloučeninu byly zaznamenány srovnatelné hodnoty maximálních teplot jako Ref III u nejnižších koncentrací zinku (0,05 a 0,1 hm. %). Naopak u směsi s 1 hm. % zinku byl zaznamenán jejich pokles. Zinek tedy ve vyšším množství snižuje hodnotu maxim teploty, výsledkem je prodlužování doby hydratačních reakcí. Čím více zinku je dopováno do směsi, tím více dochází k ovlivnění reakčního prostředí a také postupnému snižování reaktivních míst vhodných k inkorporaci

zinečnatých iontů na membráně hydratujících zrn (vlivem navázání stále většího množství zinku na tato místa) a jeho reakcemi s ionty přítomnými v pórovém roztoku. Celkové teplo uvolněné při isoperibolickém měření po 100 (u rozpustných solí) resp. 180 hodinách (u  $ZnO$ ) se snižovalo s rostoucím množstvím zinku. Ani u jednoho vzorku z této série nebylo dosaženo vyšší nebo podobné hodnoty tepla jak u *Ref III*. Opět je to způsobeno vlivem zinku přítomného jak v amorfni fázi, tak i v krystalických sloučeninách  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$  a  $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$  objevených již po 24 hodinách.

Vývoj tepelných toků je velmi podobný vývinu teplot při isoperibolickém měření. U nízkých koncentrací zinku byly naměřeny hodnoty tepelných toků vyšší než pro *Ref III*. Naopak u koncentrace 1 hm. % dochází k jejich snížení, u  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  dokonce pod hodnotu danou *Ref III*. Snížení tepelného toku může být vysvětleno přítomností  $Zn^{2+}$  v amorfni fázi ve vyšším množství. Stejně chování ve vývoji tepla za isothermických podmínek vykazují vzorky s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  a  $ZnO$ , kde dochází k nárůstu uvolněného tepla nad *Ref III* až do vzorku s koncentrací zinku 0,5 hm. %. U směsi s obsahem 1 hm. % zinku lze vidět nižší hodnoty tepla než *Ref III*, stejně jako u celé sady vzorků s  $ZnCl_2$ . Zde je nutné podotknout, že rozdíly všech měřených vzorků se zinkem se pohybují v rozmezí  $25 J \cdot g^{-1}$  od celkového uvolněného tepla příslušné reference. Tato velmi malá odchylka může být způsobena nepřesnostmi při měření nebo také vlivem zinku ve vzorcích. Kdy např. u směsi s  $ZnCl_2$  mohlo docházet vlivem výrazné exotermické reakce při jeho rozpouštění ke spotřebě vody (voda se buď mohla odpařit, nebo dochází ke tvorbě fázi s vyšším obsahem vody), která pak chyběla k hydratačním reakcím.

U obou kalorimetrických metod dle získaných výsledků měl největší vliv na retardaci hydratace  $ZnO$ , již při dopování zinku v množství 0,1 hm. %. I u vzorků s vysokoteplotním popílkem bylo zaznamenáno vyšší nezreagované množství  $ZnO$  i po uplynutí 7 dní. Kromě vzorků s  $ZnO$  (0,5 a 1 hm. %) byly naměřeny delší doby indukčních period u isothermických měření. Tepla uvolněné během indukčních period rostla spolu s koncentrací zinku s výjimkou 1% vzorku s  $ZnCl_2$ . Zvýšení tepla může být způsobeno vyšším množstvím dopovaných sloučenin, ale také precipitací krystalických sloučenin  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$ ,  $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$  a  $Ca_2Al(OH)_6Cl(H_2O)_2$ .

### **2.3.1 CEM I + vysokoteplotní popílek + $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$**

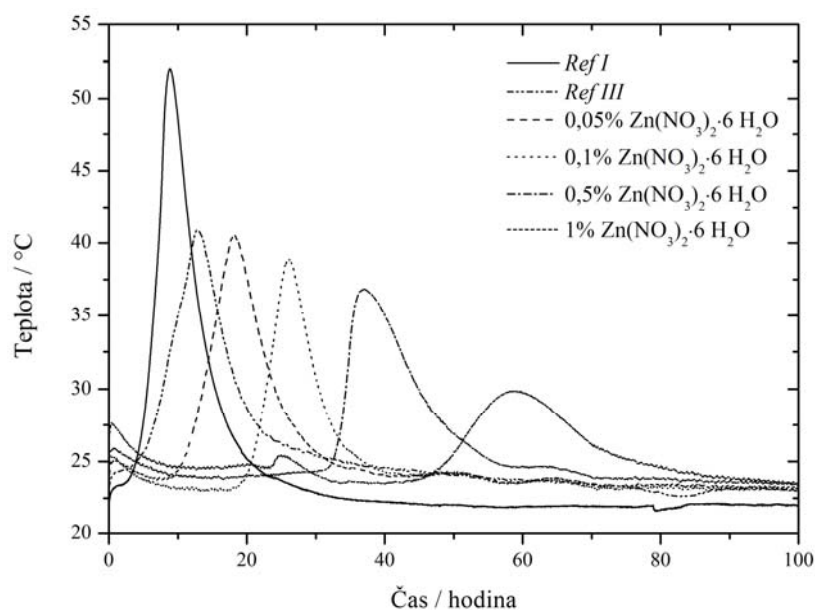
#### **2.3.1.1 Isoperibolická kalorimetrie**

Se vzrůstající koncentrací zinku opět stoupá aluminátový pík, ale pouze mírně. Vzhledem k výsledkům pro rozpouštění  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  v alkalickém prostředí (viz obrázek číslo 30) se teplota snížila o cca 1 °C. Tento jev může být způsoben změnou pH prostředí hydratačních reakcí, kde dochází ke spotřebě vápníku samotnými zrny popílku.

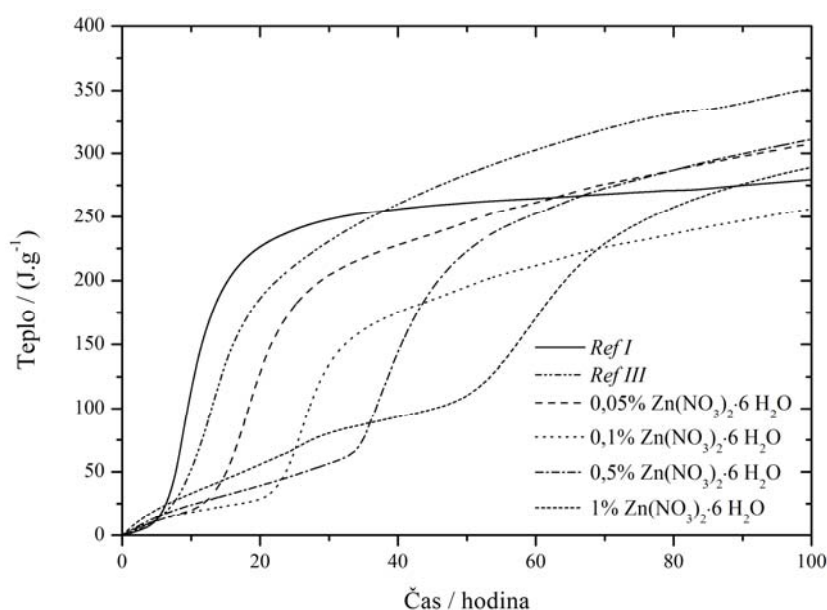
U vzorku s vysokoteplotním popílkem se potvrdil trend popsáný v literatuře a byla naměřena nižší teplota při srovnání s *Ref I* (o více jak 15 °C) díky zřed'ovacím efektu. Pro dva nejnižší přídávky (0,05 a 0,1 hm. %) zinku byla dosažena maximální teplota v systému podobná s teplotou ve vzorku *Ref III* (rozdíl pouze 2 °C). Obecně ale teplota se vzrůstající koncentrací zinku klesá. U 1% hmotnostního přídávku klesla maximální teplota o 40 % oproti *Ref III*. Opět vlivem inhibičního působení zinku dochází k navazování iontů  $Zn^{2+}$  do míst na membráně hydratujících zrn, kde se pak jejich vlivem jednak hydratace retarduje, ale i snižuje maximum teploty a tím pádem i prodlužují hydratační reakce. Rovněž u této směsi byl objeven nízký exotermní pík od 20 do 30 hodin od namíchání jako u všech předchozích směsí s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  o téže koncentraci zinku. Dle rentgenogramů dusičnanový analog

monosulfátu popsany u vzorků se struskou byl objeven až po uplynutí 90 dní. Ale již po 24 hodinách byla detekována sloučenina zinku  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$ . Tedy tento malý pík by mohl označovat dobu precipitace právě této sloučeniny.

Rovněž vzorek *Ref III* dosahovalo  $80 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  nižších hodnot celkového uvolněného tepla než *Ref I*. Dle literatury by měl vzorek s vysokoteplotním popínkem dosahovat nižších hodnot tepel než *Ref I* díky jeho menší reaktivitě. Ke zvýšení pravděpodobně dochází vlivem vysokého obsahu amorfni fáze (78 %) a také díky pucolánové reakci. Na obrázku níže lze vidět pokles uvolněného tepla u všech vzorků obsahující zinek ve srovnání s *Ref III*. Rozdíl v uvolněném teple napříč koncentracemi zinku činil skoro  $55 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ . Na celkové uvolněné teplo může mít vliv jak zinek, tak i ionty  $\text{NO}_3^-$ , které zůstávají buď v roztoku, nebo se začleňují do amorfni fáze. Samozřejmě i zde může být ve velmi nízkém množství precipitován analog monosulfátu  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,83\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 0,17\text{Ca}(\text{OH})_2$ .



**Obrázek 59:** Diferenciální isoperibolické kalorimetrické křivky CEM I + vysokoteplotní popílek s přidavkem  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ .



**Obrázek 60:** Integrální isoperibolické kalorimetrické křivky CEM I + vysokoteplotní popílek s přidavkem  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ .



Kvůli pomalejší reakci částic popílku vzrůstá doba indukční periody u vzorku *Ref III*, a to o 1 hodinu. Již nejnižší přídavek zinku retardoval hydrataci o 2,5 hodiny ve srovnání s *Ref III*. Mezi vzorky (s postupně rostoucím množstvím zinku) byly stanoveny rozdíly ve vývoji délky indukčních period kolem 12 hodin. Teplo uvolněné během indukčních period bylo vyšší o  $14 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  u vzorku *Ref III* než *Ref I* pravděpodobně díky reakci s ionty  $\text{Ca}^{2+}$  nebo také vysokému obsahu amorfní fáze. S přidavkem zinku dochází k jeho dalšímu zvyšování spolu s rostoucí koncentrací zinku. Nárůst tepla mezi *Ref III* a vzorkem s 1 hm. % zinku činil  $80 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ . Nízký rozdíl tepla mezi referenčním vzorkem a směsmi o nízkém obsahu zinku je dán přípravou vzorku, kdy byl  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  dávkován ve formě roztoku a část tepla se mohla uvolnit již při jeho přípravě. Zvýšení tepel je dáno vyšším množstvím rozpouštěného  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ , ale i vznikem dalších sloučenin jeho reakcemi.

**Tabulka 25:** Efekt zinku ve formě  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  s CEM I + vysokoteplotní popílek měřený isoperibolickým kalorimetrem.

	konec indukční periody [hodina]	teplo [ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ ]
<i>Ref I</i>	4,6	12,6
<i>Ref III</i>	5,6	26,6
<b>Zn [hm. %]</b>		
<b>0,05</b>	8,1	27,8
<b>0,1</b>	20,4	31,0
<b>0,5</b>	32,7	61,2
<b>1</b>	47,0	106,8

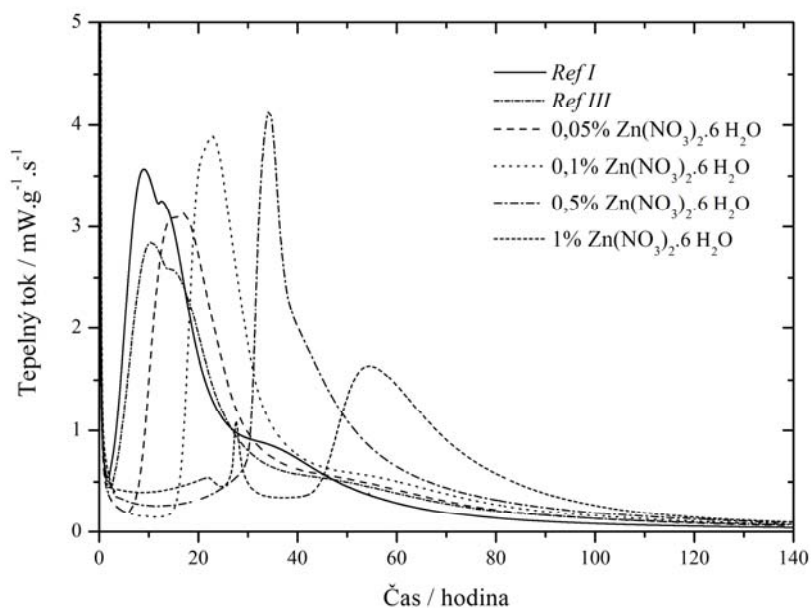
### 2.3.1.2 Isotermická kalorimetrie

U vzorků o koncentracích zinku 0,05 a 0,1 hm. % byl zaznamenán silikátový pík společně s malým píkem sulfátovým stejně jako u *Ref I* i *Ref II*. S přibývajícím množstvím zinku sulfátový pík roste a silikátový se snižuje až do koncentrace 0,5 hm. %, kdy je viditelný pouze jediný pík. Opět je tento jev vysvětlitelný samotnou inhibicí hydratačních reakcí a také následnému urychlení těchto reakcí (zúžení píků) pravděpodobně díky změně pH prostředí hydratačních reakcí precipitací  $\text{Ca}[\text{Zn}_2(\text{OH})_6](\text{H}_2\text{O})_2$ .

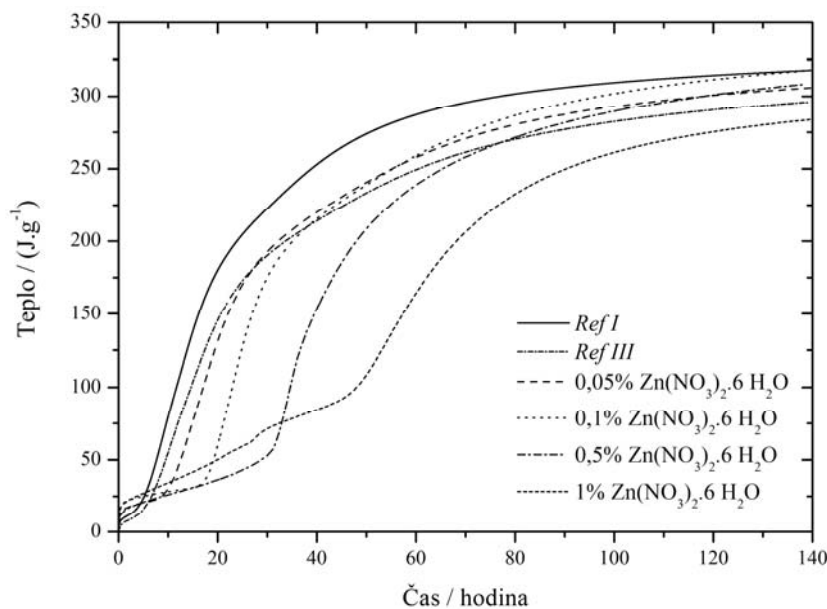
Samotný přídavek vysokoteplotního popílku způsobuje snížení tepelného toku o  $0,7 \text{ mW}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ . Se vzrůstající koncentrací zinku roste i tepelný tok vzorků, ale pouze do množství zinku 1 hm. %, kde byl zaznamenán pokles o  $1,2 \text{ mW}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  pod hodnotu *Ref III*. U směsí o koncentracích zinku 0,05; 0,1 a 0,5 hm. % byly naměřeny vyšší hodnoty tepelných toků než u *Ref III*. Snížení tepelného toku u směsí s větším množstvím zinku je pravděpodobně dáno jeho začleněním ve vyšším množství do amorfních struktur. Tím pádem dochází k prodloužení indukční periody. Pro 1% přídavek zinku byl zaznamenán stejně jako u isoperibolické kalorimetrie další exotermický pík kolem 22 hodin. Který je zde způsoben pravděpodobně precipitací  $\text{Ca}[\text{Zn}_2(\text{OH})_6](\text{H}_2\text{O})_2$  jak již bylo vysvětleno v předchozí kapitole u isoperibolického měření.

Vzorek s vysokoteplotním popílkem uvolnil po uplynutí 140 hodin méně tepla než *Ref I* o  $20 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ . S rostoucí koncentrací zinku dochází k vývoji vyššího množství celkového uvolněného tepla, než bylo naměřeno u *Ref III*. Pouze u vzorku s 1 hm. % zinku bylo zaznamenáno teplo nižší, a to o  $12 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ . Zároveň ale všechny vzorky dosahují nižších tepel než *Ref I*. Vzhledem k rozdílům vzorků se zinkem a *Ref III* do  $20 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ , které mohou vzniknout nepřesnostmi při měření, lze konstatovat, že zinek výrazně neovlivňuje celkové uvolněné teplo.





**Obrázek 61:** Diferenciální isothermické kalorimetrické křivky CEM I + vysokoteplotní popílek s přidavkem  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ .



**Obrázek 62:** Integrální isothermické kalorimetrické křivky CEM I + vysokoteplotní popílek s přidavkem  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ .

Vzhledem k vyšší přehlednosti vlivu zinku o různých koncentracích jsou jeho efekty v době indukční periody popsány v následující tabulce číslo 26. Přídavek vysokoteplotního popílku posunul počátek tuhnutí jen nepatrně ve srovnání s *Ref I* (pouze o 12 minut). Na rozdíl od literatury zde nebylo zaznamenáno prodloužení indukční periody pravděpodobně díky vysokému obsahu amorfni fáze (78 %). Již nejnižší přídavek zinku (0,05 hm. %) prodloužil indukční periodu o skoro 5 hodin ve srovnání s *Ref III*. Podobný nárůst retardačního efektu zinku byl zaznamenán mezi vzorky o koncentracích 0,1 – 0,5 hm. % a 0,5 – 1 hm. %, a to 14 hodin. Délka indukční periody je dána dobou setrvání iontů  $Zn^{2+}$  na membránách obalujících zrna  $C_3S$ . Pravděpodobně též závisí na pH prostředí cementové pasty k dalším reakcím probíhajícím za vysoce alkalického prostředí. Tepló uvolněné během indukční periody bylo mírně nižší u vzorku s popílkem než u *Ref I* o  $4 J \cdot g^{-1}$ . Se zvyšujícími se přidavky zinku tepló rostlo až na hodnotu  $94,3 J \cdot g^{-1}$  pro 1% vzorek, což je o  $78,7 J \cdot g^{-1}$  více

než u *Ref III*. Jak již bylo řečeno výše tohoto tepla lze připsat rozpouštění  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ , ale také precipitaci  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$ .

**Tabulka 26:** Efekt zinku ve formě  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  s CEM I + vysokoteplotní popílek měřený isothermickým kalorimetrem.

	konec indukční periody [hodina]	teplo [ $J \cdot g^{-1}$ ]
<i>Ref I</i>	2,6	19,2
<i>Ref III</i>	2,8	15,6
<b>Zn [hm. %]</b>		
<b>0,05</b>	7,7	25,0
<b>0,1</b>	16,2	32,8
<b>0,5</b>	30,4	49,1
<b>1</b>	44,1	94,3

U vzorků sledovaných pomocí isothermické kalorimetrie byl zjištěn nižší retardační efekt zinku ve všech jeho testovaných koncentracích, což může být způsobeno opět teplotou při měření. U isoperibolického měření se teplota okolí po celou dobu pohybovala kolem 22 °C. Pro vzorky s koncentracemi zinku 0,05 a 0,1 hm. % byly naměřeny podobné hodnoty tepel uvolněných během indukční periody s rozdílem do 3  $J \cdot g^{-1}$ . U vyšších množství zinku lze vidět výrazné zvýšení těchto tepel u isoperibolických měření.

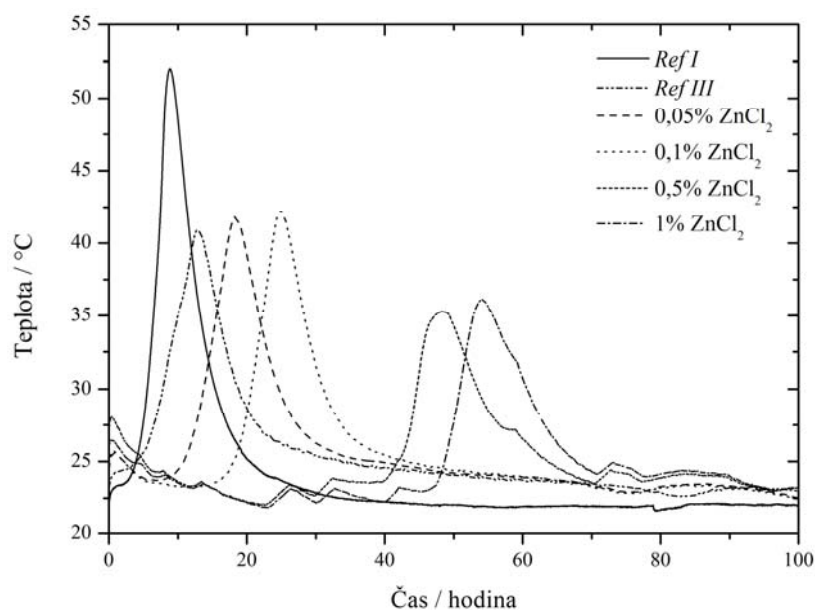
### 2.3.2 CEM I + vysokoteplotní popílek + $ZnCl_2$

#### 2.3.2.1 Isoperibolická kalorimetrie

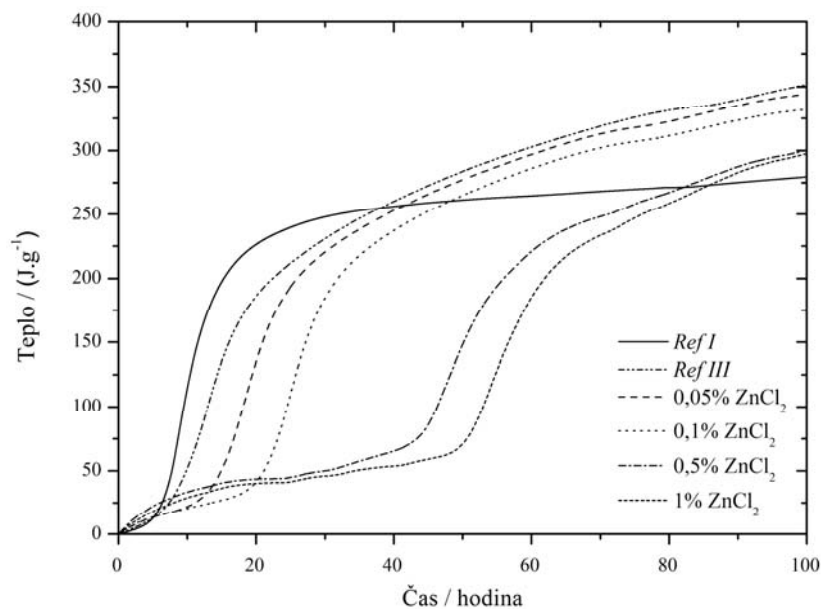
Opět lze vidět růst aluminátového píku se zvyšující se koncentrací zinku. Mezi vzorky *Ref III* a s 1 hm. % zinku byl naměřen rozdíl 3,5 °C. Stejně jako v případě vzorků s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  zde dochází ke snížení teploty oproti testům rozpouštění čisté sloučeniny  $ZnCl_2$  v uměle připraveném alkalickém prostředí (viz obrázek číslo 30). Tento pokles by mohl být způsoben nižším pH roztoku v cementové pastě, kde dochází ke spotřebování  $Ca^{2+}$  iontů reakcemi s přítomnými zrny vysokoteplotního popílku.

U nejnižších koncentrací zinku (0,05 a 0,1 hm. %) byla naměřena mírně vyšší teplota než u *Ref III*. Rozdíl teplot činil pouze 1 °C, což může být způsobeno nepřesnostmi při měření. S dalším zvýšením množství zinku již dochází k výraznému snížení teploty o 6 – 7 °C. Vzorky s 0,5 a 1 hm. % zinku dosahují podobných maximálních teplot (kolem 36 °C). Pokles maxim teplot je dán inhibicí hydratačních reakcí, kde dochází ve větší míře k modifikaci membrány obalující zrna cementu. Díky nižší teplotě následné hydratační reakce probíhají pomaleji (pík je nižší a širší). U nejvyšších množství zinku ve formě  $ZnCl_2$  může hrát svou roli též nedostatečná homogenita vzorku, problémy s jejich přípravou jsou popsány výše.

U všech vzorků dochází ke snižování uvolněného tepla po uplynutí 100 hodin. Směsi se zinkem dosahují nižších hodnot tepel než *Ref III* ale vyšších než *Ref I*. Rozdíl uvolněného tepla mezi vzorky s nejmenším (0,05 hm. %) a nejvyšším (1 hm. %) množstvím zinku byl stanoven na 46  $J \cdot g^{-1}$ . Snižování tepla může být dáno ovlivněním pucolánové reakce, nebo též navázáním iontů  $Zn^{2+}$  do amorfních struktur kompozitové pasty. Samozřejmě nelze zanedbat vliv iontů  $Cl^-$ , které jsou sice navázány do krystalických sloučenin  $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$  a  $Ca_2Al(OH)_6Cl(H_2O)_2$ , ale část jich zůstává buď v pórovém roztoku, nebo se též inkorporují do amorfních struktur.



**Obrázek 63:** Diferenciální isoperibolické kalorimetrické křivky CEM I + vysokoteplotní popílek s přidavkem  $ZnCl_2$ .



**Obrázek 64:** Integrální isoperibolické kalorimetrické křivky CEM I + vysokoteplotní popílek s přidavkem  $ZnCl_2$ .

V tabulce níže jsou shrnuty naměřené efekty zinku ve formě  $ZnCl_2$ . Již u vzorku s 0,05 hm. % zinku bylo zjištěno výrazné prodloužení indukční periody ve srovnání s *Ref III*, a to o 5,7 hodiny. K nejvýraznějšímu posunu počátku tuhnutí vzhledem k množství zinku došlo mezi koncentracemi 0,1 a 0,5 hm. %. Rozdíl byl stanoven na více jak 20 hodin. Vlivem přidávaného  $ZnCl_2$  roste teplo uvolněné během indukční periody. Vzorek s 0,5 hm. % zinku vyvinulo téměř  $44 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  tepla více než *Ref III*. Stejně jako v případě směsi se struskou dochází i zde u nejkonzentrovější směsi k mírnému poklesu tepla uvolněného během indukční periody vzhledem ke směsi o nižším množství zinku (0,5 hm. %). Postupné zvyšování tepla během indukčních period je dáno zvyšujícím se množstvím  $ZnCl_2$ , které se v cementové pastě exotermicky rozpouští. Částečně mohou mít také vliv precipitace sloučenin  $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$  a  $Ca_2Al(OH)_6Cl(H_2O)_2$ , které byly detekovány již po 24 hodinách.

**Tabulka 27:** Efekt zinku ve formě  $ZnCl_2$  s CEM I + vysokoteplotní popílek měřený isoperibolickým kalorimetrem.

	konec indukční periody [hodina]	teplo [ $J \cdot g^{-1}$ ]
<i>Ref I</i>	4,6	12,6
<i>Ref III</i>	5,6	26,6
<b>Zn [hm. %]</b>		
<b>0,05</b>	11,3	29,7
<b>0,1</b>	18,3	34,2
<b>0,5</b>	42,2	71,0
<b>1</b>	47,8	62,7

U směsí s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  a  $ZnCl_2$  byly nalezeny tři shodné trendy. Prvním je prodloužení indukční periody se zvyšujícím se množství zinku v systému. Dále pro vzorky o koncentracích zinku 0,5 a 1 hm. % byl zaznamenán pokles maximálních teplot. Třetím viditelným trendem je uvolňování nižšího množství celkového uvolněného tepla než v případě *Ref III*. Hodnota tepla může být u vzorků se zinkem ovlivněna navazováním jak samotných zinečnatých iontů, ale i aniontů příslušných sloučenin do amorfní fáze vysokoteplotních popílků nebo také může docházet k ovlivnění pucolánové reakce. Kromě vzorku o koncentraci zinku 0,5 hm. % jsou retardační časy v rozmezí 2 hodin u obou sad vzorků. To značí velmi podobné inhibiční chování rozpustných sloučenin. S výjimkou přídatku 1 hm. % zinku ve formě  $ZnCl_2$  lze vidět vyšší tepla uvolněná během indukčních period u vzorků s  $ZnCl_2$ . Což by odpovídalo vyššímu teplu uvolněnému během jeho rozpouštění, ale i vznik sloučenin  $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$  a  $Ca_2Al(OH)_6Cl(H_2O)_2$ . U směsí s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  byl po 24 hodinách detekován pouze v malém množství  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$ .

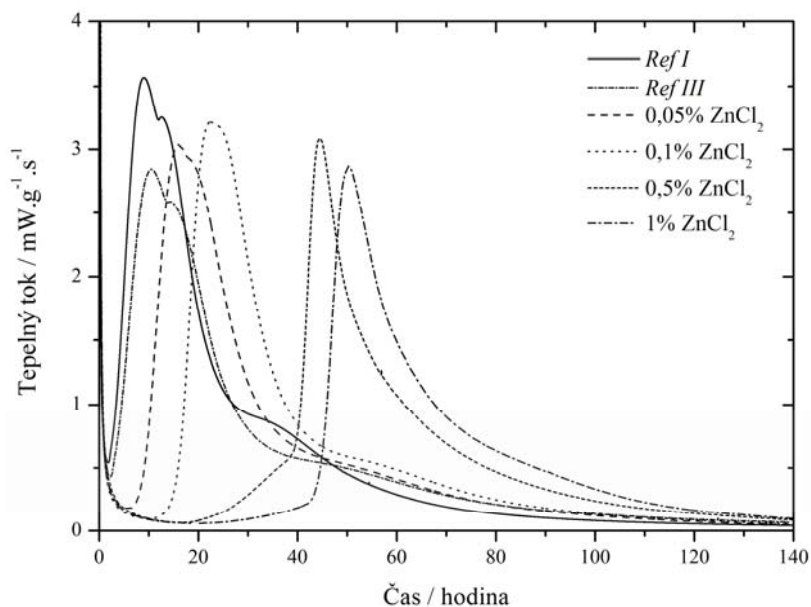
### 2.3.2.2 Isotermická kalorimetrie

Tvar kalorimetrické křivky pro přidavek 0,05 hm. % je velmi podobný tvaru křivky *Ref III*. Pouze se celý silikátový pík posunul k vyšším tepelným tokům a prodloužila se indukční perioda hydratace. U vzorku s 0,1 hm. % zinku dochází ke vzniku méně výrazného sulfátového píku než u předchozího vzorku, stále ale silikátový pík převyšuje sulfátový. S dalším zvyšováním zinku již tyto dva píky splývají. Vlivem zinku i vysokoteplotního popílku dochází ke spotřebě vápníku a tudíž i k ovlivnění pH. Amorfní fáze, kde jsou navázány  $Zn^{2+}$  ionty, po čase inhibice uvolní produkty rozpouštění slinčkových fází, což značí prudké ovlivnění prostředí hydratačních reakcí a jejich rychlejší průběh.

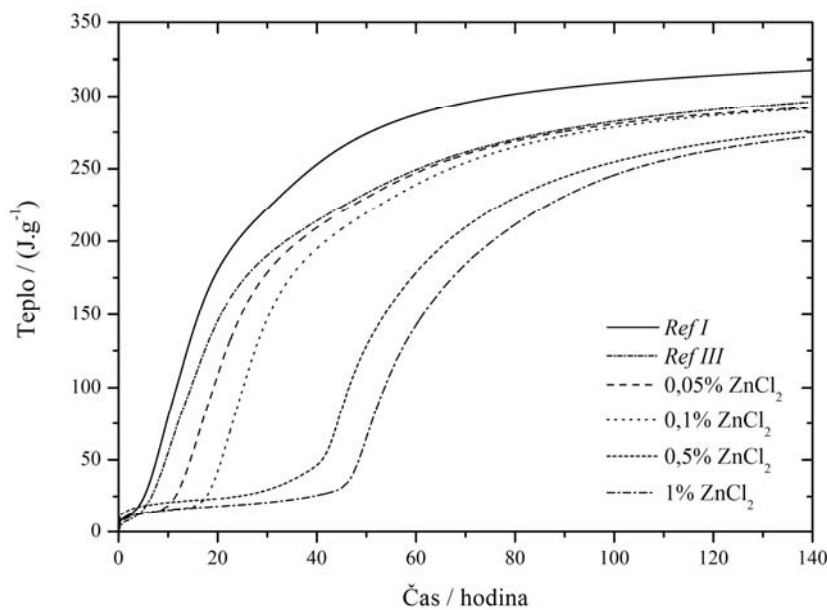
U všech sledovaných koncentrací zinku dochází ke zvýšení tepelného toku ve srovnání s *Ref III*, ale u žádné z nich nebylo dosaženo srovnatelné hodnoty s *Ref I*. Se vzrůstající koncentrací zinku dochází ke zvyšování maxima tepelného toku až do hodnoty  $3,2 \text{ mW} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pro směs s 0,1 hm. % zinku. S vyššími přídatky zinku již dochází k pozvolnému poklesu tepelného toku až na hodnotu srovnatelnou s *Ref III* pro vzorek s 1 hm. % zinku. Rozdíl tepelných toků v rámci směsí se zinkem je pouze  $0,3 \text{ mW} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . U těchto vzorků pravděpodobně nebyl zaznamenán výrazný pokles tepelného toku z důvodu nedostatečné homogenity, viz stanovení tokových vlastností.

Celkové uvolněné teplo po uplynutí 140 hodin bylo u vzorků s obsahem zinku 0,05 a 0,1 hm. % srovnatelné s *Ref III*, hodnoty byly nižší o  $4 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ . Se vzrůstajícím množstvím zinku docházelo k poklesu uvolněných tepel. Rozdíl tepel mezi vzorky s 0,05 a 1 hm. % zinku činí pouhých  $20 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ . Tyto velmi malé rozdíly mohly být způsobeny nepřesnostmi při měření.

Tedy zinek stejně jako u vzorků s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  výrazně neovlivňuje hodnotu uvolněného tepla.



**Obrázek 65:** Diferenciální isothermické kalorimetrické křivky CEM I + vysokoteplotní popílek s přidavkem  $ZnCl_2$ .



**Obrázek 66:** Integrální isothermické kalorimetrické křivky CEM I + vysokoteplotní popílek s přidavkem  $ZnCl_2$ .

Vypočítané doby oddálení počátku tuhnutí a hodnoty tepla uvolněného během indukčních period jsou zobrazeny v následující tabulce. U vzorku s nejmenším množstvím zinku byl naměřen posun počátku tuhnutí o 6 hodin ve srovnání s *Ref III*. Nejvýraznější prodloužení indukční periody bylo zaznamenáno mezi vzorky o koncentracích 0,1 a 0,5 hm. % zinku, a to skoro 25 hodin. Vlivem zvyšujícího se množství zinku navázaného do amorfních struktur ovlivňujících normální průběh hydratačních pochodů roste jeho inhibiční vliv. Směsi s 0,05 a 0,1 hm. % zinku uvolňovaly podobné množství tepla během indukčních period, s rozdílem pouhých  $1,3 J \cdot g^{-1}$ . S rostoucí koncentrací zinku roste i uvolněné teplo s výjimkou nejkonzentrovanejšího vzorku, kde byla zaznamenána hodnota tepla o  $16,4 J \cdot g^{-1}$  nižší než u



směsi s 0,5 hm. % zinku. V rámci vzorků se zinkem byl nárůst tepla uvolněného během indukční periody stanoven na skoro  $30 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ . Podobné hodnoty u směsi s malým obsahem zinku a referenčním vzorkem jsou dány, jak již bylo zmíněno, přípravou vzorku, kde se určené množství  $\text{ZnCl}_2$  rozpustilo v záměsové vodě a teprve poté dávkováno do směsi. Naopak nízké hodnoty tepel u vysokých množství  $\text{ZnCl}_2$  by se daly vysvětlit nedostatečnou homogenizací vzorku a jeho méně tekutou konzistencí.

**Tabulka 28:** Efekt zinku ve formě  $\text{ZnCl}_2$  s CEM I + vysokoteplotní popílek měřený isothermickým kalorimetrem.

	konec indukční periody [hodina]	teplo [ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ ]
<i>Ref I</i>	2,6	19,2
<i>Ref III</i>	2,8	15,6
<b>Zn [hm. %]</b>		
<b>0,05</b>	8,8	17,3
<b>0,1</b>	15,6	18,6
<b>0,5</b>	40,2	45,5
<b>1</b>	44,7	29,1

U obou kalorimetrických metod bylo potvrzeno snižování uvolněného tepla spolu se zvyšující se koncentrací zinku. Ani u jedné z testovaných koncentrací zinku nebyl zaznamenán nárůst tepla nad hodnotu získanou pro *Ref III*. Zároveň dochází k nižšímu retardačnímu efektu zinku u všech vzorků při isothermickém měření, a také ke snížení uvolňovaných tepel během indukčních period. Tyto rozdíly jsou způsobeny rozdílnými teplotami při kalorimetrických měření. U isoperibolického měření byla teplota okolí kolem  $23 \text{ }^\circ\text{C}$ , což je nižší hodnota než u isothermické kalorimetrie, kde byl nastaven termostat na  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Hydratační reakce probíhají rychleji u vzorků měřených isothermickým kalorimetrem protože reagují rychleji s vyšší teplotou.

Na rozdíl od vzorků s  $\text{ZnCl}_2$  dochází přidáním  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  k postupnému zvyšování tepelného toku až do koncentrace zinku 0,5 hm. % (u  $\text{ZnCl}_2$  jen do množství 0,1 hm. %). Pouze u 1 hm. % zinku ve formě  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  byl naměřen nižší tepelný tok než *Ref III*. To může souviset s výskytem dusičnanových iontů v amorfní fázi nebo v roztoku cementové pasty, zatímco část chloridů je vázána do  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2$ . Přídavkem  $\text{ZnCl}_2$  dochází ke snižování celkového uvolněného tepla spolu s rostoucí koncentrací zinku. U vzorků s  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  bylo toto teplo vyšší než *Ref III*, na rozdíl od vzorků s  $\text{ZnCl}_2$ , kde byly naměřeny hodnoty uvolněných tepel nižší než *Ref III* bez ohledu na množství zinku. U obou rozpustných sloučenin ale odchylky celkových uvolněných tepel nepřesahují  $25 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ . Tudiž vlivem zinku ve formě  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  a  $\text{ZnCl}_2$  nedochází k výraznému ovlivnění celkového uvolněného tepla. Kromě koncentrace zinku 0,5 hm. % dochází u obou sloučenin k podobnému prodloužení indukčních period vzorků (s rozdíly kolem 1 hodiny). Dále dochází ke zvyšování tepla uvolněného během indukčních period s rostoucí koncentrací zinku s výjimkou vzorku s 1 hm. % zinku ve formě  $\text{ZnCl}_2$ , kde je pokles způsobený nedostatečnou homogenizací vzorku. Tepla u směsi s  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  jsou vyšší pravděpodobně z důvodu precipitace pouze  $\text{Ca}[\text{Zn}_2(\text{OH})_6](\text{H}_2\text{O})_2$ , a to v malém množství. Část tepla se pravděpodobně spotřebovává ke tvorbě krystalických sloučenin. U vzorků s  $\text{ZnCl}_2$  se objevují dvě nové sloučeniny ihned po 24 hodinách ve vyšším množství (kolem 3 %).



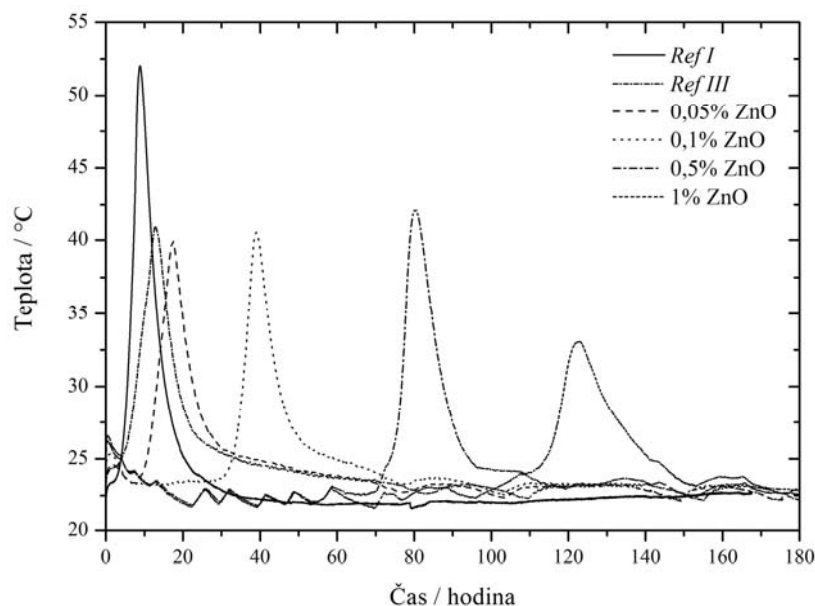
## 2.3.3 CEM I + vysokoteplotní popílek + ZnO

### 2.3.3.1 Isoperibolická kalorimetrie

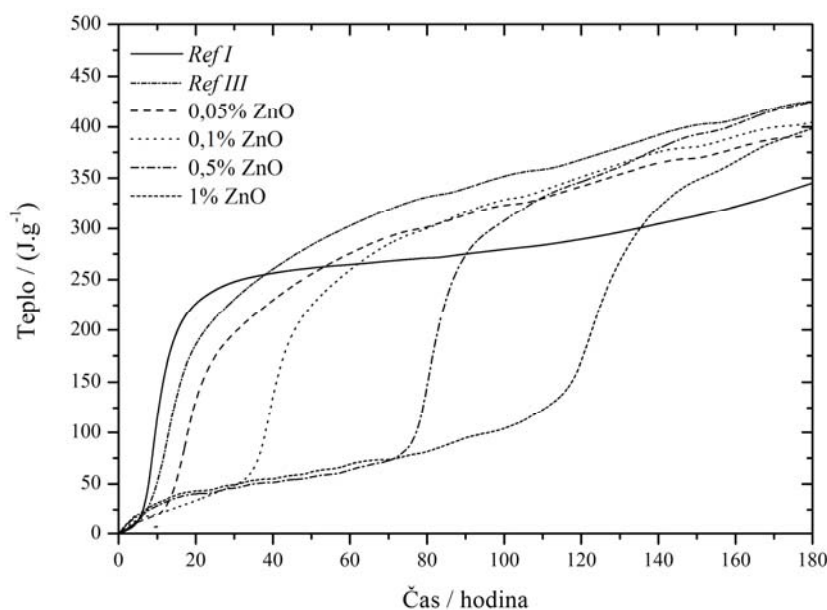
I s přidavkem ZnO lze vidět na obrázku níže postupné zvyšování aluminátového píku spolu s rostoucí koncentrací zinku ve směsi. Rozdíl hodnot tepelného toku vzorku *Ref III* a směsi s 1 hm. % zinku byl odečten pouze na 1 °C. Opět u vzorku s vysokoteplotním popílkem byl zaznamenán pokles teploty na rozdíl od testů rozpouštění samotných sloučenin ve vodě s alkalickým pH (viz obrázek číslo 30). Jak již bylo vysvětleno, tento pokles může být způsoben změnou pH prostředí cementové pasty.

Vzorky o koncentracích zinku 0,05; 0,1 a 0,5 hm. % dosahují velmi podobných hodnot maximální teploty jako *Ref III* (v rozmezí  $\pm 1$  °C). Směs se zinkem o koncentraci 0,5 hm. % nabývá dokonce mírně vyšších teplot, než byly zaznamenány pro *Ref III*. S dalším zvýšením množství zinku již dochází k poklesu maximální teploty. Teplota se snížila o skoro 8 °C u směsi s 1 hm. % zinku ve srovnání s *Ref III*. Koncentrace zinku do 0,5 % (včetně) neovlivňuje maxima teplot. Vyšší obsah zinku pravděpodobně znamená více  $Zn^{2+}$  iontů v amorfní fázi, tím pádem i větší inhibiční efekt.

U všech testovaných koncentrací bylo naměřeno nižší teplo než u *Ref III*, ale vyšší než u *Ref I*. Vzorky se zinkem v množství 0,05 a 0,1 hm. % dosahovaly podobných hodnot uvolněných tepel po 160 hodinách hydratace s rozdílem pouhých  $10 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ . S vyššími přidavky zinku dochází k postupnému snižování tepla. Rozdíl mezi uvolněnými tepley v rámci směsi se zinkem byl  $60 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ . Snižování tepla může být způsobeno postupným rozpouštěním ZnO, který byl ve vzorku detekován i po uplynutí 7 dní.



**Obrázek 67:** Diferenciální isoperibolické kalorimetrické křivky CEM I + vysokoteplotní popílek s přidavkem ZnO.



**Obrázek 68:** Integrované isoperibolické kalorimetrické křivky CEM I + vysokoteplotní popílek s přidavkem  $ZnO$ .

Zinek v množství 0,05 hm. % retardoval hydratační reakce o 4,5 hodiny ve srovnání s *Ref III*. Podobný nárůst retardačního času byl pozorován mezi vzorky o koncentracích zinku 0,1 – 0,5 hm. % a 0,5 – 1 hm. %, a to kolem 40 hodin. Nejvyšší koncentrace zinku posunula počátek tuhnutí o více jak 110 hodin ve srovnání s *Ref III*. Teplo uvolněné během indukční periody pro vzorek s 0,05 hm. % zinku bylo srovnatelné s *Ref III*, se lišilo pouze o  $2,5 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ . S přibývajícím množstvím zinku ve směsích významně roste i množství tohoto tepla. U 1% přidavku bylo zaznamenáno zvýšení tepla nad hodnotu pro *Ref III* o  $90 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ . Postupné zvyšování tepla je dáno postupným zregováváním  $ZnO$  v prodlužujících se indukčních periodách v důsledku inhibičního efektu samotného zinku.

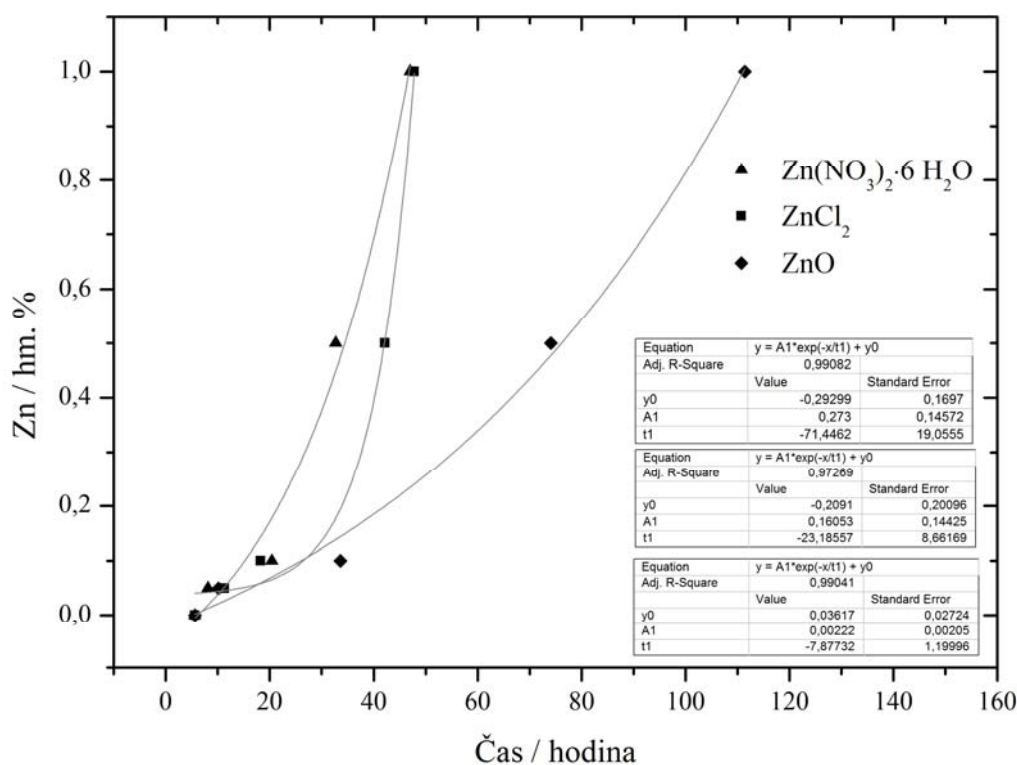
**Tabulka 29:** Efekt zinku ve formě  $ZnO$  s CEM I + vysokoteplotní popílek měřený isoperibolickým kalorimetrem.

	konec indukční periody [hodina]	teplo [ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ ]
<i>Ref I</i>	4,6	12,6
<i>Ref III</i>	5,6	26,6
<b>Zn [hm. %]</b>		
<b>0,05</b>	10,1	24,1
<b>0,1</b>	33,6	55,5
<b>0,5</b>	74,1	75,5
<b>1</b>	111,4	116,6

Stejně jako v případě vzorků s  $Zn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$  a  $ZnCl_2$  o koncentracích zinku 0,05 a 0,1 hm. % dochází i zde k vývoji srovnatelných maximálních teplot s *Ref III*. Navíc u směsí s  $ZnO$  dochází k viditelnému snižování teploty až od koncentrace zinku 1 hm. %. Což může být způsobeno absencí aniontů  $NO_3^-$  a  $Cl^-$ , ale i samotným charakterem sloučeniny  $ZnO$ . Vzorky s 1 hm. % zinku u všech sledovaných sloučenin nabývaly podobné hodnoty teplot, a to kolem  $33 \text{ }^\circ\text{C}$  s odchylkou  $3 \text{ }^\circ\text{C}$ . Celkové uvolněné teplo je závislé na množství zinku ve vzorcích. Se vzrůstající koncentrací zinku klesá u všech testovaných sloučenin. Uvolněná tepla všech sledovaných směsí s vysokoteplotním popílkem byla nižší než u *Ref III*. Tento jev může být taktéž vysvětlen precipitací nových sloučenin obsahujících buď ionty  $Zn^{2+}$  –

$Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$  a  $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$  nebo aniont chloridový –  $Ca_2Al(OH)_6Cl(H_2O)_2$ . Nejvýrazněji ovlivňuje indukční periodu  $ZnO$ , ale až od koncentrace 0,1 hm. %. Nejdelší indukční perioda byla zaznamenána u vzorku se  $ZnO$  s 1 hm. % zinku, a to více jak 110 hodin. Tento jev by mohl být připsán postupnému rozpouštění  $ZnO$  v alkalickém prostředí, a tím pádem i delší dobu určenou pro atak zinku na membránu obalující zrna cementu. Ale k precipitaci  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$  dochází již před 24 hodinami. Jeho množství roste ještě do uplynutí 7 dní, kdy zreaguje celé dopované množství  $ZnO$ . I teplo uvolněné během indukčních period bylo nejvyšší u vzorků s  $ZnO$ , až od koncentrace zinku 0,1 hm. %. Což by se dalo připsat nejdelším indukčním periodám u těchto vzorků.

Na základě předchozích měření byla data délek indukčních period v závislosti na množství zinku proložena exponenciální funkcí ve tvaru ( $y = A_1 \cdot \exp\left(\frac{-x}{t_1}\right) + y_0$ ).



**Obrázek 69:** Grafické srovnání konce indukčních period isoperibolických kalorimetrií.

Proložení dat exponenciální funkcí bylo zjištěno velmi podobně chování jako v předchozích případech.

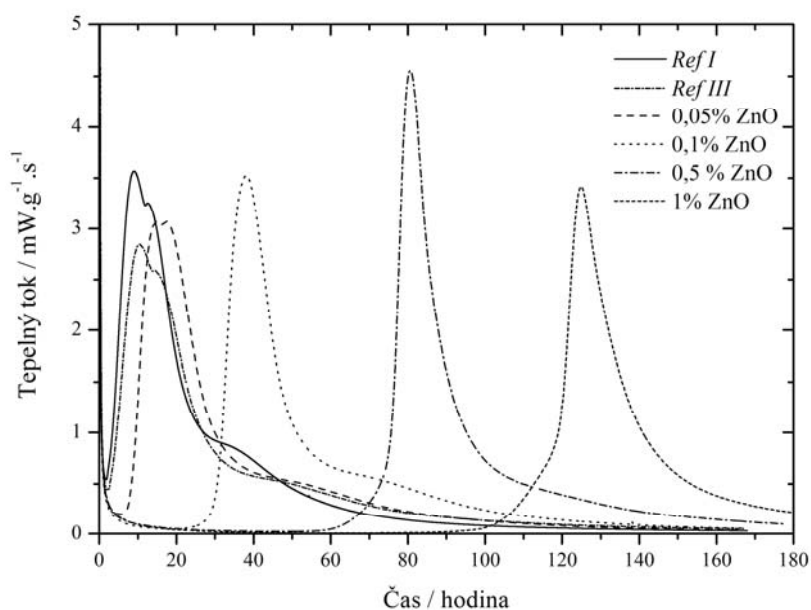
### 2.3.3.2 Isotermická kalorimetrie

Stejně jako u rozpustných solí zinku i zde lze vidět sulfátový pík pro rekrystalizaci ettringitu na monosulfát. Přídavkem  $ZnO$  je viditelný pouze u směsi s 0,05 hm. % zinku, s vyššími koncentracemi zaniká. Opět dochází ke snižování silikátového a ke zvyšování sulfátového píku. Tento jev pravděpodobně vzniká díky ovlivnění délky indukční periody zinkem, kdy dochází k jejímu prodlužování. Jednak díky fixování zinku do amorfních struktur, ale pravděpodobně také dochází k ovlivnění pH. Tudíž po čase dochází k potlačení vlivu zinku, pravděpodobně díky precipitaci  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$ , a k rychlejšímu vývoji hydratačních reakcí, což by mohlo být potvrzeno jak mizením sulfátového píku, tak i zúžením píků.

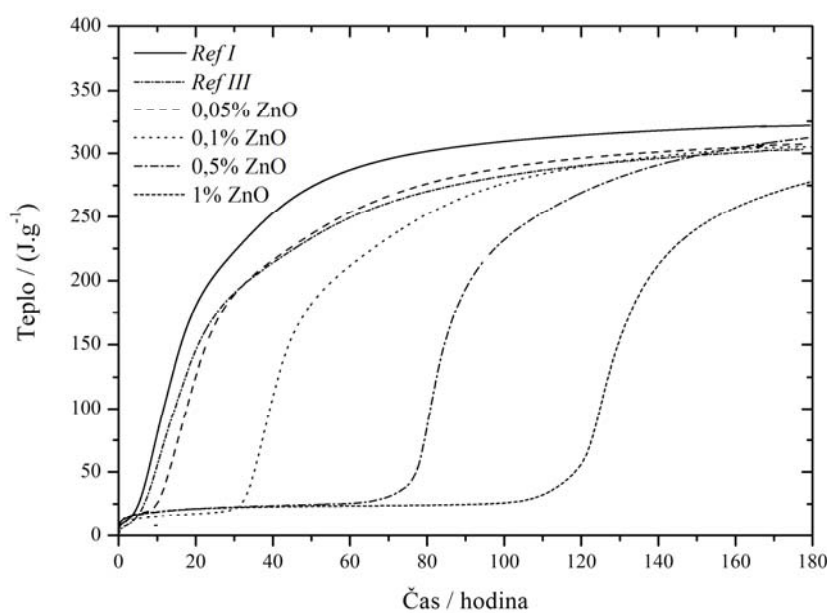
Se zvyšujícím se množstvím zinku roste i maximálně dosažený tepelný tok až do koncentrace 0,5 hm. %. I přes pozorovaný pokles u nejkonzentrovanejšího vzorku jsou

získané hodnoty tepelných toků vyšší než u *Ref III*. Nejvyššího nárůstu tepelného toku bylo dosaženo přidáním zinku v množství 0,5 hm. %, a to o skoro  $2 \text{ mW} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Zvýšení tepelného toku by mohlo odpovídat postupnému zreagování celého obsahu *ZnO*. U vzorku s 0,5 hm. % bylo kolem 80 hodin rozpouštěno větší množství *ZnO*.

Celkové uvolněné teplo bylo sledováno až po uplynutí 180 hodin. Ani po uplynutí tak dlouhé doby žádný ze vzorků nedosahoval hodnoty získané pro *Ref I*. Směsi se zinkem o koncentracích 0,05 a 0,1 hm. % uvolnily srovnatelné množství tepla jako *Ref III* (resp. o  $3 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  více). Zinek v množství 1 hm. % pak uvolnil skoro o  $25 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  méně než *Ref III*. Rozdíl uvolněných tepel mezi samotnými vzorky s obsahem zinku činil  $35 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ . Tyto rozdíly tepel jsou velmi malé a mohly být způsobeny nepřesnostmi při měření. Tudíž dle získaných výsledků nevyplývá výrazný vliv zinku ve formě *ZnO* na hodnotu celkových uvolněných tepel.



**Obrázek 70:** Diferenciální isothermické kalorimetrické křivky CEM I + vysokoteplotní popílek s přidavkem *ZnO*.



**Obrázek 71:** Integrální isothermické kalorimetrické křivky CEM I + vysokoteplotní popílek s přidavkem *ZnO*.

Stejně jako u předchozích měření byly srovnávány hodnoty délek indukčních period a tepel během nich uvolněných. Výsledky jsou zobrazeny v tabulce číslo 30. Již nejnižší přídavek zinku způsobil oddálení počátku tuhnutí o 5,5 hodiny ve srovnání s *Ref III*. Stejně jako u předchozích sad vzorků dochází i zde se vzrůstajícím množstvím zinku k výraznější retardaci hydratačních reakcí. Mezi vzorky s koncentrací zinku 0,1 – 0,5 hm. % a 0,5 – 1 hm. % dochází k podobnému prodloužené indukčních period, a to o 44 – 45 hodin. U směsi s 1 hm. % zinku byl výsledný retardační efekt stanoven na skoro 120 hodin. Tepla uvolněná během indukčních period byla vyšší než *Ref III*. Jejich hodnoty se pohybovaly v rozmezí  $8 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ . Již u vzorků s nejnižším obsahem zinku bylo naměřeno výrazné zvýšení tepla během indukčních period. Je to dáno reakcím  $\text{ZnO}$  až v alkalickém prostředí cementové pasty, jelikož tato sloučenina byla dávkována v pevném stavu. Opět mírný pokles u nejkonzentrovanejšího vzorku lze vysvětlit nedokonalou homogenizací cementových past.

**Tabulka 30:** Efekt zinku ve formě  $\text{ZnO}$  s CEM I + vysokoteplotní popílek měřený isothermickým kalorimetrem.

	konec indukční periody [hodina]	teplo [ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ ]
<i>Ref I</i>	2,6	19,2
<i>Ref III</i>	2,8	15,6
<b>Zn [hm. %]</b>		
<b>0,05</b>	8,3	21,6
<b>0,1</b>	30,4	20,0
<b>0,5</b>	75,5	28,8
<b>1</b>	119,5	26,6

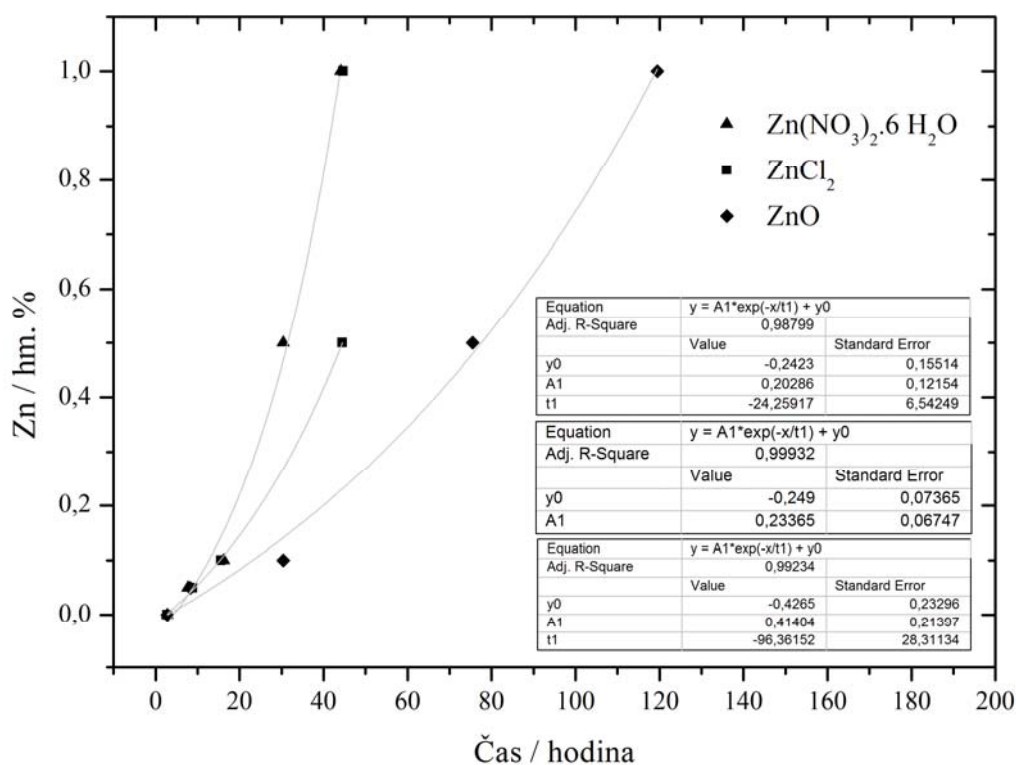
U obou použitých metod dochází během indukčních period k uvolnění vyššího množství tepla než *Ref III* z důvodu rozpouštění sloučeniny  $\text{ZnO}$ . V případě isoperibolické kalorimetrie dochází k mírně většímu efektu zinku na oddálení indukční periody u vzorků s 0,05 a 0,1 hm. % zinku, a to o 2 – 3 hodiny. U vyšších přídavků zinku byl prokázán výraznější retardační efekt u isothermických měření. Zinek v množství 0,05; 0,1 a 0,5 hm. % oddaluje počátek tuhnutí u obou kalorimetrických metod podobně, s rozdílem do 3 hodin. Největší rozdíl délek indukčních period byl naměřen u směsi s 1 hm. % zinku (8,1 hodiny). Teplota při kalorimetrickém měření ovlivnila hodnotu celkového uvolněného tepla. Zatímco z isothermických výsledků není patrný výrazný efekt zinku, u isoperibolických dat dochází ke snižování tepla spolu s rostoucím množstvím zinku. Tedy s nižší teplotou (kolem  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  u isoperibolické kalorimetrie) dochází k nižšímu vývoji tepla.

U všech tří testovaných sloučenin lze vidět sulfátový pík u vzorků s koncentrací zinku 0,05 hm. %. Tento pík se též objevuje, ale pouze u rozpustných solí, i u směsi s 0,1 hm. % zinku. Což značí nejvýraznější vliv zinku ve formě  $\text{ZnO}$ , kde již od koncentrace 0,1 hm. % dochází k ovlivnění prostředí hydratace natolik, že následné reakce probíhají v rychlejším sledu. U  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  a  $\text{ZnO}$  dochází zároveň ke zvyšování sulfátového a ke snižování silikátového píku. Přídavkem  $\text{ZnCl}_2$  nedochází k nárůstu sulfátového píku nad silikátový. Do koncentrace 0,5 hm. % zinku byly získána maxima tepelných toků vyšší než *Ref III* pro všechny používané sloučeniny. S dalším zvýšením množství zinku dochází k jejich snížení. U  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  dokonce pod hodnotu *Ref III*. Zvýšení tepelného toku je pravděpodobně způsobeno inkorporací zinku do vznikajících struktur cementového kompozitu. Ale jakmile je přítomen ve větším množství jsou v roztoku přítomny volné ionty  $\text{Zn}^{2+}$ , které reagují s dalšími ionty v pórovém roztoku za tvorby produktů, které spotřebovávají teplo. U všech sledovaných



sloučenin zinku dochází k rozdílu hodnot uvolněných tepel od hodnoty získané pro *Ref III* do  $25 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ . Což je velmi nízká odchylka a mohla být způsobena nepřesnostmi při samotných měřeních. Tudiž přídavek zinku neovlivňuje množství celkového uvolněného tepla. Z vypočítaných hodnot délek indukčních period vyplývá nejvýraznější vliv  $\text{ZnO}$ , ale až od množství 0,1 hm. %. U nižší koncentrace zinku jsou retardace v rozmezí 1 hodiny. Stejně jako u předchozích sérií lze tento efekt vysvětlit postupným rozpouštěním  $\text{ZnO}$  v prostředí cementové pasty. Tento děj velmi výrazně ovlivňuje samotné hydratační reakce, kdy do systému stále pronikají další ionty  $\text{Zn}^{2+}$  a reagují. Teplo uvolněné během indukčních period bylo vyšší než *Ref III* u všech sloučenin nezávisle na množství zinku. Kromě směsí s  $\text{ZnCl}_2$  s 1 hm. % zinku a  $\text{ZnO}$  (všechny koncentrace) dochází ke zvyšování tohoto tepla spolu s koncentrací zinku. Toto teplo je vyvinuto z velké části rozpouštěním samotných sloučenin.

Dle předchozích zkušeností byla data délek indukčních period v závislosti na množství zinku proložena exponenciální funkcí ve tvaru ( $y = A_1 \cdot \exp\left(\frac{-x}{t_1}\right) + y_0$ ). Bod pro 1% přídavek zinku ve formě  $\text{ZnCl}_2$  byl vyloučen ze závislosti na základě velké odchylky od rovnice exponenciální funkce ostatních hodnot.



**Obrázek 72:** Grafické srovnání konce indukčních period měřených isothermickým kalorimetrem.

U obou kalorimetrických metod jsou získané regresní přímky velmi podobné a body získané pro rozpustné soli při 1 hm. % zinku dosahují podobných hodnot. Což svědčí o tom, že reakce zinku s vysokoteplotním popílkem jsou závislé především na tom, jestli se jedná o rozpustnou či nerozpustnou sloučeninu. Vliv přítomného aniontů není až tak důležitý.

## 2.4 CEM I + fluidní filtrový popílek (*Ref IV*)

S přítomností fluidních popílků ve vyšších koncentracích se ve směsích objevuje nový pík v počátečních fázích hydratace, kolem 1 – 2 hodiny. Tento pík souvisí s vyšším obsahem volného vápna, které rychle reaguje s vodou za uvolňování tepla, což ve výsledku zvyšuje teplotu. Vyšší obsah anhydritu může též způsobit falešné tuhnutí díky tvorbě ettringitu, který napomáhá k vyššímu uvolňování tepla během raných fází hydratace.

Směsi s fluidním popílkem dosahují vyšších hodnot uvolněného tepla než směsi s vysokoteplotními popílky, což souvisí s obsahem volného vápna a amorfni fáze. Na rozdíl od směsi s vysokoteplotním popílkem zde dochází k akceleraci raných fází hydratace, jako jsou počátek tuhnutí a tvrdnutí, což je způsobeno opět vyšším obsahem volného reaktivního vápna [85].

U vzorků s fluidním popílkem se na kalorimetrických křivkách neobjevil sulfátový pík, jako u předchozích používaných aditiv pravděpodobně z důvodu přítomnosti fluidního popílku, který obsahuje větší množství volného vápna (10 %) a také anhydritu (28 %). Přídavek zinku v malých koncentracích příliš neovlivnil maxima teplot a tepelných toků získaných u *Ref IV*. Naopak u nejvyšší koncentrace zinku (1 hm. %) byl zaznamenán pokles těchto hodnot. To je pravděpodobně způsobeno inhibičním působením zinku, kdy jeho inkorporací do amorfních fází dochází ke snížení teploty, tepelných toků a tudíž i k pomalejšímu průběhu následných hydratačních reakcí. Zinek pravděpodobně ve vyšších množstvích pomaleji „hledá“ volná místa k jeho navázání do amorfních struktur. U všech sledovaných sloučenin dochází se vzrůstajícím množstvím zinku k prodlužování indukčních period vlivem retardačního působení zinku – jeho přítomností na membráně hydratujících zrn, ale i změnou pH roztoku, jelikož nebyl detekován portlandit ani po 7 dnech. Nejvýraznější retardační efekt zinku byl zaznamenán přidávkem  $ZnO$  u obou kalorimetrických metod pravděpodobně díky jeho pomalejšímu rozpouštění. U kalorimetrických měření byl zaznamenán nárůst tepel uvolněných během indukčních period spolu s rostoucí koncentrací zinku, kromě vzorku s 1 hm. % zinku ve formě  $ZnCl_2$ . Ke zvyšování tepel dochází hlavně rozpouštěním dopovaných sloučenin zinku, velmi podstatná je zde homogenita vzorků. Nejvýraznější nárůst tohoto tepla byl naměřen u vzorků s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ . Všeobecně dochází k delšímu oddálení počátku tuhnutí a zvýšení tepel uvolněných během indukčních period u isoperibolické kalorimetrie.

### 2.4.1 CEM I + fluidní popílek + $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$

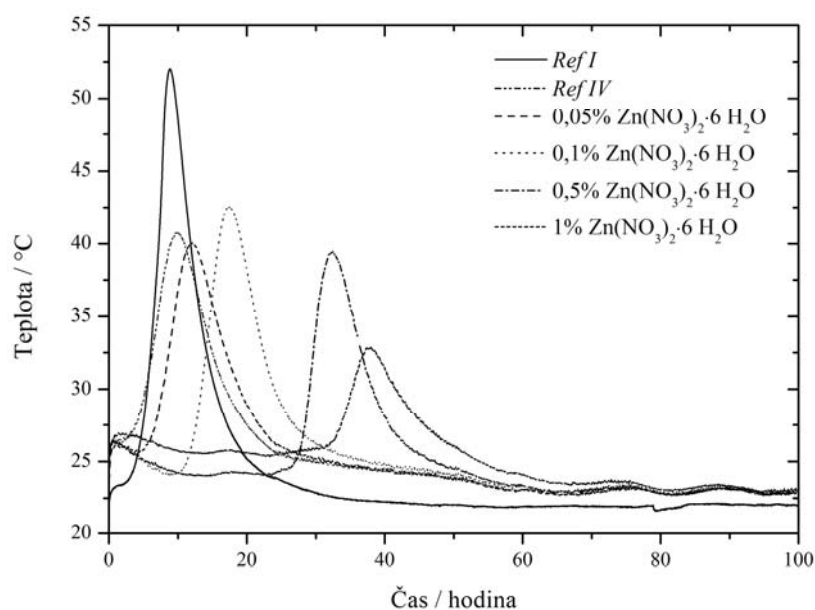
#### 2.4.1.1 Isoperibolická kalorimetrie

U vzorku bez zinku ale s 15 % fluidního popílku byl naměřen nárůst teploty o 4 °C nad hodnotu danou *Ref I* což by mohlo odpovídat reakcemi volného vápna. Také u směsi se zinkem byl zaznamenán nárůst aluminátového píku, ale pouze o 0,5 °C vzhledem k *Ref IV*. Tento velmi malý rozdíl může být způsoben reakcemi s přidávaným zinkem nebo také nepřesnostmi při měření.

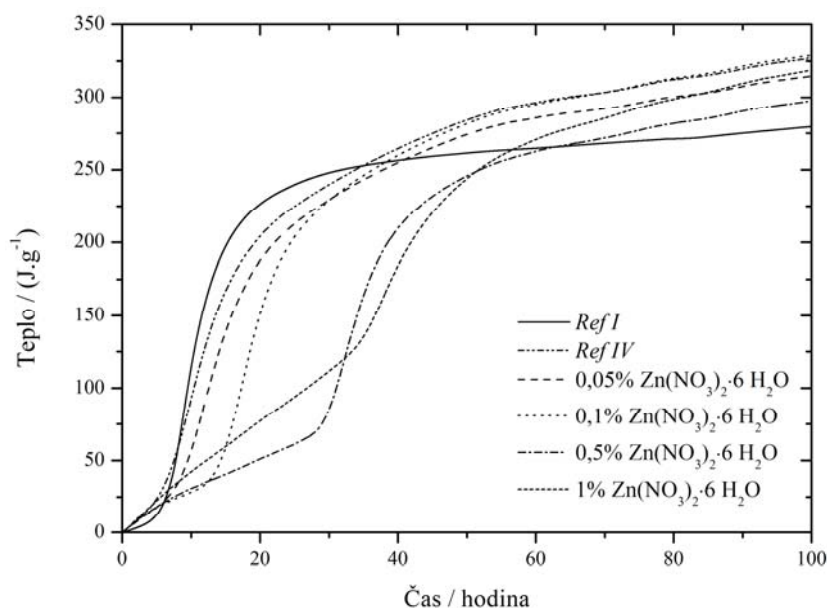
Samotný přídavek fluidního popílku snížil maximální teplotu o 17 °C díky zřed'ovacímu efektu. Směsi se zinkem o koncentracích 0,05; 0,1 a 0,5 hm. % nabývaly podobných hodnot maximální teploty, jaká byla zaznamenaná pro vzorek *Ref IV*, pohybovaly se kolem 40 °C s odchylkou do 2 °C. Od směsi s 0,5 hm. % zinku dochází k poklesu teploty. U 1% vzorku byl zaznamenán pokles maximální teplota o skoro 8 °C oproti *Ref IV*. Tedy zinek do určitého množství nemá vliv na maxima teplot. U vyššího množství nastává k výraznému prodloužení

indukční periody a také k vyšší teplotě reakcí během ní probíhajících (byla zaznamenána mírně vyšší teplota do objevení silikátového píku). Pravděpodobně díky tomuto efektu nebyl zaznamenán pík kolem 20 hodin jako u předchozích měření.

Vzorek s fluidním popílkem vyvinul o skoro  $50 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  více tepla než *Ref I* po uplynutí 100 hodin což je opět dáno vyšším obsahem volného vápna a také anhydritu, který se časem spotřebovává. Celková uvolněná tepla směsí se zinkem všech testovaných koncentrací se pohybují mezi *Ref I* a *Ref IV*. Rozdíl tepel v rámci zinkových směsí byl  $30 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ . Nižší hodnoty tepel jsou pravděpodobně způsobeny precipitací  $\text{Ca}[\text{Zn}_2(\text{OH})_6](\text{H}_2\text{O})_2$  již po 24 hodinách, v množství které se časem nezvyšuje. Ale nejvyšší rozdíl mezi vzorky se zinkem a *Ref IV* byl pouze do  $30 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ , což je velmi malé snížení a mohlo být způsobeno nepřesnostmi při měření.



**Obrázek 73:** Diferenciální isoperibolické kalorimetrické křivky CEM I + fluidní popílek s přidavkem  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ .



**Obrázek 74:** Integrální isoperibolické kalorimetrické křivky CEM I + fluidní popílek s přidavkem  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ .

Stejně jako předchozích měření byl posuzován vliv zinku podle prodloužení indukční periody a tepla během ní uvolněného. Přídavek fluidního popílku (*Ref IV*) mírně urychlil indukční periodu, o 12 minut, ve srovnání s *Ref I*, pravděpodobně díky vyššímu množství reaktivního volného vápna. Vzorek o koncentraci zinku 0,05 hm. % posunul počátek tuhnutí o 2 hodiny ve srovnání s *Ref IV*. Nejvýraznější prodloužení indukční periody bylo zaznamenáno mezi vzorky s 0,1 a 0,5 hm. % zinku, a to skoro 16 hodin. S dalším zvýšením množství zinku již nedochází k tak výraznému oddálení počátku tuhnutí vzhledem k předchozí koncentraci zinku. Vzorek *Ref IV* uvolnil během indukční periody více tepla, a to o  $16 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ , než *Ref I*, což je opět způsobeno složením fluidního popílku. Jak již bylo pozorováno u jiných aditiv: s rostoucím množstvím zinku dochází ke zvýšení množství uvolněného tepla. Pro vzorek s 1 % zinku byl naměřen nárůst o skoro  $100 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ . Toto zvýšení je pravděpodobně způsobeno reakcemi volného vápna přítomného v popílcích.

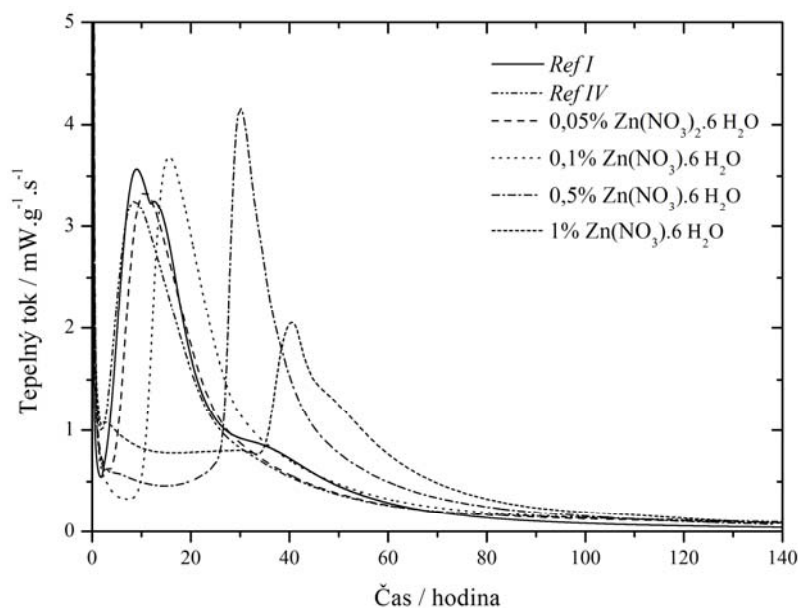
**Tabulka 31:** Efekt zinku ve formě  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  s CEM I + fluidní popílek měřený isoperibolickým kalorimetrem.

	konec indukční periody [hodina]	teplo [ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ ]
<i>Ref I</i>	4,6	12,6
<i>Ref IV</i>	4,4	28,8
<b>Zn [hm. %]</b>		
<b>0,05</b>	6,4	30,5
<b>0,1</b>	11,7	40,6
<b>0,5</b>	27,6	69,3
<b>1</b>	32,0	124,0

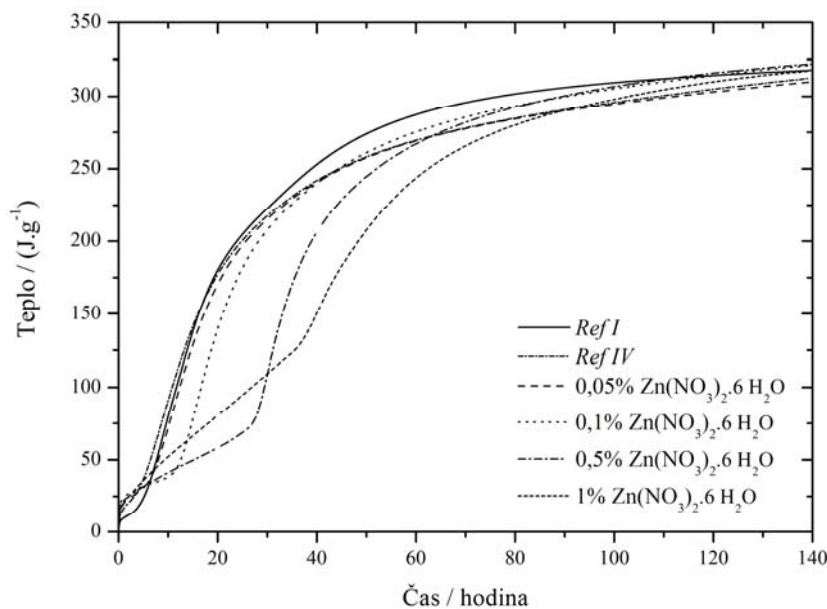
#### 2.4.1.2 Isotermická kalorimetrie

Samotný přídavek fluidního popílku ovlivnil pouze nepatrně hodnotu tepelného toku. Byla naměřena nižší hodnota než u *Ref I*, a to o  $0,3 \text{ mW}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ . Do koncentrace zinku 0,5 hm. % (včetně) tepelný tok rostl. Všechny tři vzorky o obsahu zinku 0,05; 0,1 a 0,5 hm. % dosahují vyšších hodnot než *Ref IV*. Dokonce u směsi se zinkem 0,1 a 0,5 hm. % byl naměřen tepelný tok vyšší než *Ref I*. U nejvyššího přídavku hodnota tepelného toku klesla o třetinu hodnoty *Ref IV*. Tepelný tok roste pravděpodobně díky reakcím zinku společně s volným vápnem přítomným v popílcích. U nejvyšší koncentrace zinku dochází k vyššímu vývoji tepelného toku do počátku silikátového píku díky reakcím volného vápna se zinkem, také může docházet k ovlivnění pH roztoku cementové pasty. Pík objevený u jiných příměsí kolem 20 hodiny je zde skryt právě kvůli zvýšení tepelného toku.

Hodnoty celkového uvolněného tepla po uplynutí 140 hodin jsou velmi podobné pro vzorky *Ref I* a *Ref IV* s rozdílem pouhých  $5 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ . Teplo uvolněné ze směsí dopovaných zinkem nabývalo hodnot v rozmezí  $12 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ . Maximální rozdíl tepel mezi *Ref IV* a vzorky se zinkem činil  $10 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ . Získané hodnoty uvolněných tepel jsou v rozmezí  $\pm 8 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  od *Ref I*. Tyto výsledky neprokazují výrazný vliv zinku na množství uvolněného tepla.



**Obrázek 75:** Diferenciální isothermické kalorimetrické křivky CEM I + fluidní popílek s přidavkem  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ .



**Obrázek 76:** Integrální isothermické kalorimetrické křivky CEM I + fluidní popílek s přidavkem  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ .

Fluidní popílek uspíšil počátek tuhnutí o 30 minut ve srovnání s *Ref I*, což je způsobeno právě obsahem volného velmi reaktivního vápna. Navzdory tomu zinek i u vzorků s fluidním popílkem prodloužil indukční periodu již v koncentraci 0,05 hm. % o 2,7 hodin. Mezi vzorky o koncentracích zinku 0,1 a 0,5 hm. % byla indukční perioda prodloužena o 16 hodin, ale mezi směsmi s 0,5 a 1 hm. % zinku již pouze o 9 hodin. U směsi s fluidním popílkem byl naměřen nejnižší inhibiční efekt zinku právě z důvodu vyššího množství vápničku. Taktéž může být méně ovlivněno prostředí hydratačních reakcí, tudíž je prostředí více alkalické a reakce probíhají snáze. Fluidní popílek zvýšil teplo uvolněné během indukční periody o  $11,4 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  právě reakcemi volného  $CaO$ . U všech vzorků se zinkem docházelo ke zvyšování tepla s rostoucí koncentrací zinku. U směsi s 1 hm. % zinku bylo naměřeno teplo o skoro  $90 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  vyšší než u *Ref IV*. Tento jev lze opět vysvětlit rozpouštěním samotné sloučeniny  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  ale také vyšším obsahem  $NO_3^-$ , který se váže pravděpodobně do amorfních



sloučenin nebo zůstává v roztoku, jelikož  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0,83Ca(NO_3)_2 \cdot 0,17Ca(OH)_2 \cdot 9,5H_2O$  precipituje až po 28 dnech.

**Tabulka 32:** Efekt zinku ve formě  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  s CEM I + fluidní popílek měřený isothermickým kalorimetrem.

	konec indukční periody [hodina]	teplo [ $J \cdot g^{-1}$ ]
<i>Ref I</i>	2,6	19,2
<i>Ref IV</i>	2,1	30,6
<b>Zn [hm. %]</b>		
<b>0,05</b>	4,8	34,4
<b>0,1</b>	10,3	40,4
<b>0,5</b>	26,3	70,8
<b>1</b>	35,3	119,9

Stejně jako v případě isoperibolické kalorimetrie dochází k urychlení indukční periody vzorku s fluidním popílkem (*Ref IV*) nad čistě cementovým vzorkem (*Ref I*) díky volnému vápnu. Kromě nejvyšší koncentrace zinku (1 hm. %) bylo naměřeno výraznější oddálení počátku tuhnutí u isoperibolické kalorimetrie. U směsí s 0,05; 0,1 a 0,5 hm. % zinku jsou rozdíly retardací obou kalorimetrií pouze do 1,6 hodin a pro vzorky s 1 hm. % zinku do 3,3 hodin. Rozdíly uvolněných tepel během indukčních period byly v mezích do  $7,5 J \cdot g^{-1}$  u všech vzorků se zinkem. Velmi malé rozdíly mezi oběma kalorimetriemi jsou způsobeny velmi podobnou teplotou měření – kolem  $24^\circ C$  u isoperibolického měření a  $25^\circ C$  u isothermické metody.

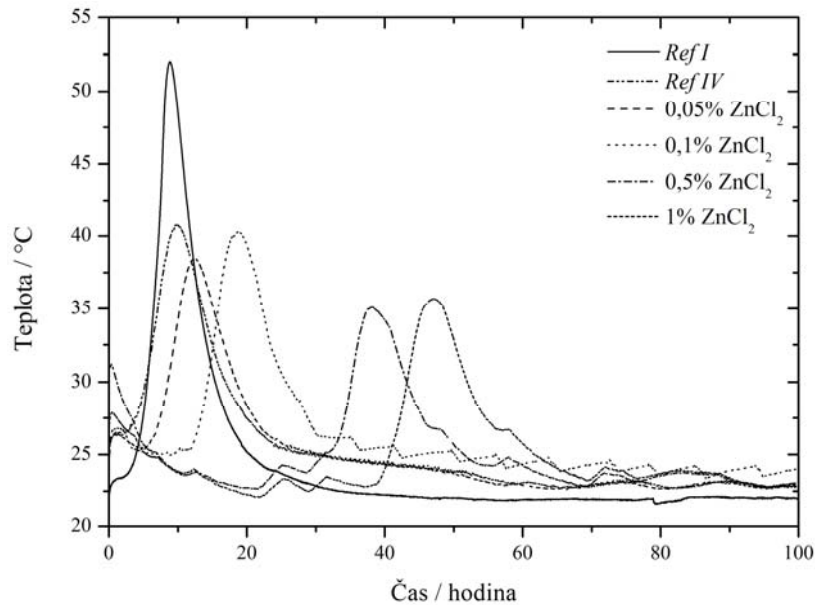
## 2.4.2 CEM I + fluidní popílek + $ZnCl_2$

### 2.4.2.1 Isoperibolická kalorimetrie

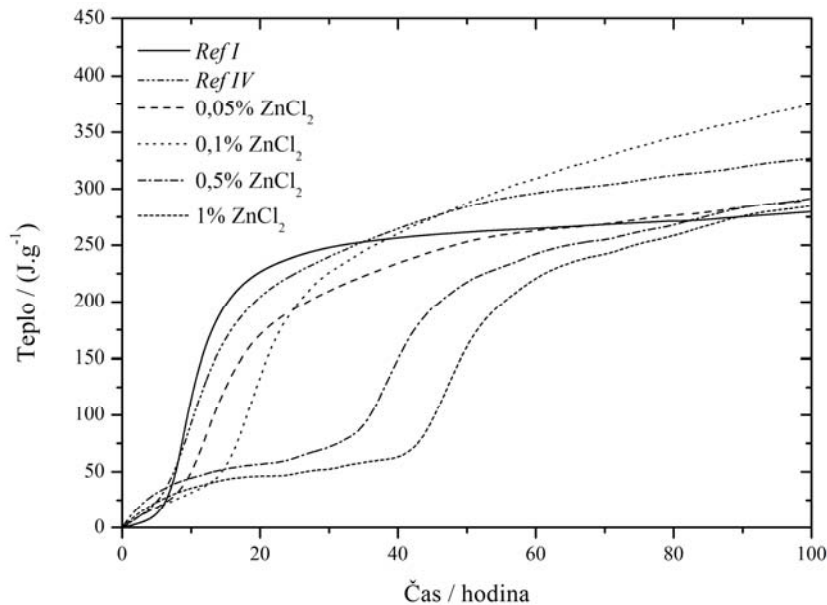
Teplotní rozdíl aluminátových píků mezi vzorky *Ref IV* a 1 hm. % zinku byl stanoven na  $4,5^\circ C$ , což je hodnota, která odpovídá rozpouštění  $ZnCl_2$  v alkalickém prostředí. To znamená, že přídavek zinku ve formě  $ZnCl_2$  ke směsi s fluidním popílkem neovlivňuje teplotu aluminátového píku.

U nejnižších koncentrací zinku, 0,05 a 0,1 hm. %, byly naměřeny maximální teploty mírně nižší, s rozdílem do  $2^\circ C$ , než u *Ref IV*. Se zvýšeným množstvím zinku ve směsích dochází k jejímu snížení pod hodnotu danou *Ref IV*. Tedy u vzorků s 0,5 a 1 hm. % zinku se již teplota příliš neměnila a pohybovala se kolem  $35^\circ C$ . Tudiž vlivem zinku nedochází k výraznějšímu ovlivnění maxim teploty. Velmi malé snížení (do  $5^\circ C$ ) může být připsáno inhibičnímu působení zinku.

S rostoucí koncentrací zinku dochází k postupnému snižování celkového uvolněného tepla. Kromě vzorku s 0,1 hm. % zinku byly u všech směsí stanoveny hodnoty tepel po 100 hodinách nižší než pro vzorek *Ref IV*. Zároveň u všech směsí byla výsledná hodnota tepla vyšší než u *Ref I*. Rozdíl uvolněných tepel mezi samotnými vzorky se zinkem činil  $90 J \cdot g^{-1}$ . Menší množství uvolněného tepla může být způsobeno precipitací krystalických sloučenin  $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$  a  $Ca_2Al(OH)_6Cl(H_2O)_2$  již po 24 hodinách.



**Obrázek 77:** Diferenciální isoperibolické kalorimetrické křivky CEM I + fluidní popílek s přídavkem  $ZnCl_2$ .



**Obrázek 78:** Integrální isoperibolické kalorimetrické křivky CEM I + fluidní popílek s přídavkem  $ZnCl_2$ .

Pomocí vypočítaných hodnot délek indukčních period a tepel uvolněných během nich (zobrazeno v tabulce číslo 33) byl posuzován vliv zinku. K prodloužení indukční periody dochází už nejnižším přídavkem zinku (0,05 hm. %), a to o 2,6 hodiny ve srovnání s *Ref IV*. K největšímu retardačnímu efektu došlo mezi směsmi s obsahem zinku 0,1 a 0,5 hm. %, kdy byl počátek tuhnutí oddálen skoro o 20 hodin. Sice s vyšší koncentrací zinku se indukční perioda i nadále prodlužuje, ale již ne tak výrazně jak u vzorků s nižšími obsahy zinku. Teplo uvolněné během indukčních period rostlo spolu s množstvím zinku, až do koncentrace 1 hm. %, kdy byl zaznamenán jeho pokles. Tento rozdíl je způsoben nedostatečnou homogenitou vzorku. Směs s 0,05 hm. % uvolňovala podobné množství tepla jako *Ref IV*, což je způsobeno uvolněním části tepla během přípravy roztoku  $ZnCl_2$ , který byl dávkován do cementu. Zvyšování tepla s rostoucím množstvím zinku souvisí s rozpouštěním  $ZnCl_2$  na začátku hydratačních reakcí.

**Tabulka 33:** Efekt zinku ve formě  $ZnCl_2$  s CEM I + fluidní popílek měřený isoperibolickým kalorimetrem.

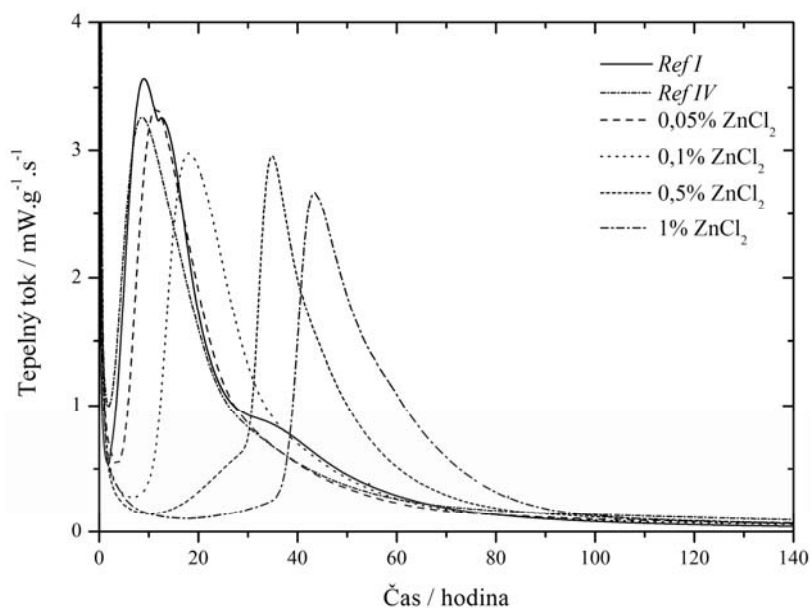
	konec indukční periody [hodina]	teplo [ $J \cdot g^{-1}$ ]
<i>Ref I</i>	4,6	12,6
<i>Ref IV</i>	4,4	28,8
<b>Zn [hm. %]</b>		
<b>0,05</b>	7,0	32,4
<b>0,1</b>	12,9	44,9
<b>0,5</b>	32,5	79,2
<b>1</b>	40,0	65,1

Oba přísady ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  i  $ZnCl_2$ ) způsobují snížení maxima teplot od koncentrace zinku 0,5 hm. %. K tomu dochází díky většímu ovlivnění reakčního prostředí a také postupnému snižování míst vhodných k inkorporaci zinečnatých iontů a jeho reakcemi s ionty přítomnými v pórovém roztoku. Nižší množství výrazně maximální teplotu neovlivňuje a ta je tedy srovnatelná s *Ref IV* ( $\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Rozptyl hodnot uvolněných tepel po 100 hodinách byl o 2/3 nižší u vzorků s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ . Výraznější retardační efekt byl zaznamenán u vzorků se zinkem ve formě  $ZnCl_2$ . Již nejnižší koncentrace zinku (0,05 hm. %) v přítomnosti  $ZnCl_2$  oddaluje počátek tuhnutí o 36 minut oproti vzorku o stejné koncentraci ale s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ . Se vzrůstajícím množstvím zinku je tento rozdíl znatelnější. K vývoji vyššího množství tepla uvolněného během indukčních period dochází s přísadkou  $ZnCl_2$  s výjimkou vzorku s 1 hm. % zinku. Samozřejmě nelze zanedbat vliv aniontů rozpustných solí, kdy u vzorků s  $ZnCl_2$  byl detekován ihned po 24 hodinách  $Ca_2Al(OH)_6Cl(H_2O)_2$ , jehož množství s časem roste. U směsí s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  byl detekován dusičnanový analog monosulfátu -  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0,83Ca(NO_3)_2 \cdot 0,17Ca(OH)_2 \cdot 9,5H_2O$  až po uplynutí 28 dní.

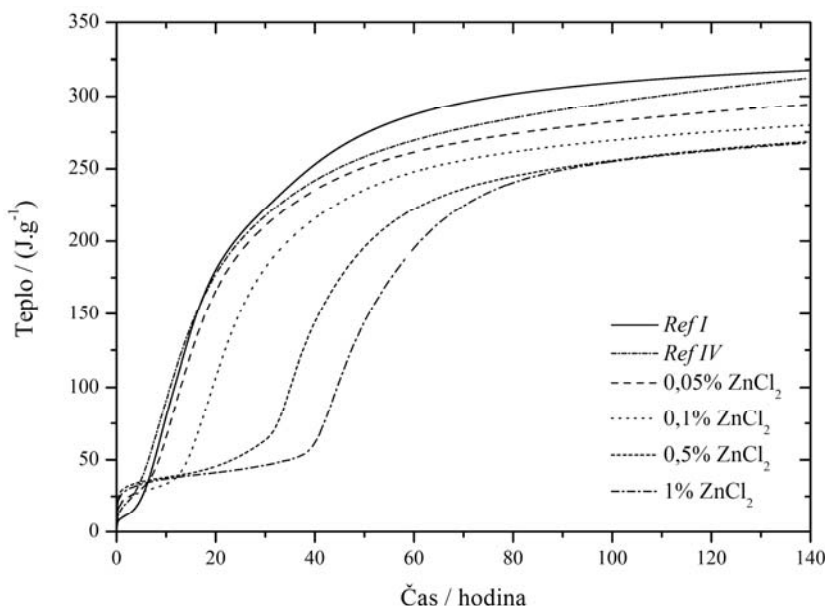
#### 2.4.2.2 Isotermická kalorimetrie

Se zvyšující se koncentrací zinku dochází k postupnému snižování maxima tepelného toku. U všech vzorků, nezávisle na koncentraci zinku, byly naměřeny hodnoty tepelných toků odlišné maximálně o  $0,6 \text{ mW} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  od *Ref IV*. U koncentrace 0,5 hm. % dochází dokonce k mírnému nárůstu, o  $0,1 \text{ mW} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , tepelného toku na hodnotu danou *Ref IV*. Z dosažených výsledků vyplývá pouze malý vliv zinku na hodnotu tepelného toku. Se zvyšujícím se inhibičním působením dochází též k nižšímu tepelnému toku pravděpodobně díky působení samotného zinku.

Celkové uvolněné teplo po uplynutí 140 hodin se snižovalo spolu se zvyšujícím se množstvím zinku. U všech sledovaných koncentrací zinku bylo toto teplo nižší než u *Ref IV*. Pouze  $27 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  byl rozdíl mezi vzorky se zinkem v množství 0,05 a 1 hm. %. Pravděpodobně vlivem precipitujících sloučenin  $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$ ,  $Ca_2Al(OH)_6Cl(H_2O)_2$  a navázání zinku i chloridů do amorfních sloučenin dochází ke snížení tepla.



**Obrázek 79:** Diferenciální isothermické kalorimetrické křivky CEM I + fluidní popílek s přidavkem  $ZnCl_2$ .



**Obrázek 80:** Integrální isothermické kalorimetrické křivky CEM I + fluidní popílek s přidavkem  $ZnCl_2$ .

Stejně jako u všech předchozích směsí se zinkem v množství 0,05 hm. % dochází i zde k prodloužení indukční periody, tentokrát ovšem o 3 hodiny. Nejvyšší nárůst retardačního efektu byl zaznamenán mezi vzorky se zinkem v množství 0,1 a 0,5 hm. %. Počátek tuhnutí zde byl posunut skoro o 20 hodin. Teplo uvolněné během indukčních period se zvyšovalo spolu s rostoucím množstvím dopovaného zinku. Až u vzorku s 1 hm. % zinku byl zaznamenán jeho pokles. Nárůst těchto tepel v rámci směsí se zinkem byl stanoven na  $30 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ . Pokles u nejkoncentrovanějšího vzorku je dán nedostatečnou homogenitou vzorku, díky méně tekuté cementové pastě. Zhutnění pasty je způsobeno velmi výrazným exotermickým rozpouštěním  $ZnCl_2$ .

**Tabulka 34:** Efekt zinku ve formě  $ZnCl_2$  s CEM I + fluidní popílek měřeny isotermám kalorimetrem.

	konec indukční periody [hodina]	teplo [ $J \cdot g^{-1}$ ]
<i>Ref I</i>	2,6	19,2
<i>Ref IV</i>	2,1	30,6
<b>Zn [hm. %]</b>		
<b>0,05</b>	5,1	35,2
<b>0,1</b>	11,0	37,3
<b>0,5</b>	30,4	65,7
<b>1</b>	37,6	50,8

U obou kalorimetrických metod dochází ke snižování celkového uvolněného tepla spolu s rostoucí koncentrací zinku díky krystalizaci sloučenin  $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$ ,  $Ca_2Al(OH)_6Cl(H_2O)_2$  a navázání zinku i chloridů do amorfních sloučenin. Delší indukční periody byly detekovány při isoperibolickém měření u všech koncentrací zinku pravděpodobně díky mírně nižší teplotě měření (kolem 24 °C). Se zvyšujícím se množstvím zinku dochází též k výraznějšímu rozdílu oddálení tuhnutí mezi kalorimetriemi. I u tepel uvolněných během indukčních period lze vidět vyšší hodnoty u isoperibolických měření, i když u vzorku s 0,05 hm. % zinku jsou tepla s rozdílem pouhých 3  $J \cdot g^{-1}$ .

Na rozdíl od vzorků s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  dochází přidavkem  $ZnCl_2$  k postupnému snižování tepelného toku spolu s rostoucí koncentrací zinku. U vzorků s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  ke snížení dochází až přidavkem 1 hm. % zinku. Taktéž vzorky s  $ZnCl_2$  nenabývají vyšších hodnot jak *Ref IV*. Rovněž byl naměřen větší rozptyl naměřených tepelných toků přidavkem  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ . Jak již bylo zmíněno snížení tepelných toků je dáno snižujícím se počtem míst vhodných k inkorporaci iontů  $Zn^{2+}$ ,  $Cl^-$  a  $NO_3^-$  se zvyšujícím se množstvím zinku. Dále nelze zanedbat samotný vliv aniontů příslušných sloučenin. Vývoj celkového uvolněného tepla se liší u obou rozpustných sloučenin. Přídavek  $ZnCl_2$  způsobuje postupné snižování tepla spolu se zvyšující se koncentrací zinku. Naproti tomu zinek ve formě  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  výrazně nemění uvolněné teplo od hodnoty dané *Ref IV* (rozdíl pouze do 10  $J \cdot g^{-1}$ ). To by se dalo vysvětlit precipitací  $Ca_2Al(OH)_6Cl(H_2O)_2$  na rozdíl od dusičnanových iontů, které zůstávají buď volně v roztoku, nebo se začleňují do amorfni fáze. Vlivem  $ZnCl_2$  dochází k výraznějšímu oddálení počátku tuhnutí u všech testovaných koncentrací zinku než u vzorků s přidavkem  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ . Délky indukčních period jsou s rozdílem do 4 hodin. U obou sloučenin dochází ke zvyšování uvolněného tepla spolu se zvyšující se koncentrací zinku, s výjimkou směsi s  $ZnCl_2$  s 1 hm. % zinku. Kromě nejnižšího množství zinku byly naměřeny vyšší hodnoty tepel u vzorků s přidavkem zinku ve formě  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ . Pravděpodobně dochází k rychlejšímu rozpuštění sloučeniny  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  díky vyššímu ovlivnění tepla uvolněného během indukčních period.

### 2.4.3 CEM I + fluidní popílek + ZnO

#### 2.4.3.1 Isoperibolická kalorimetrie

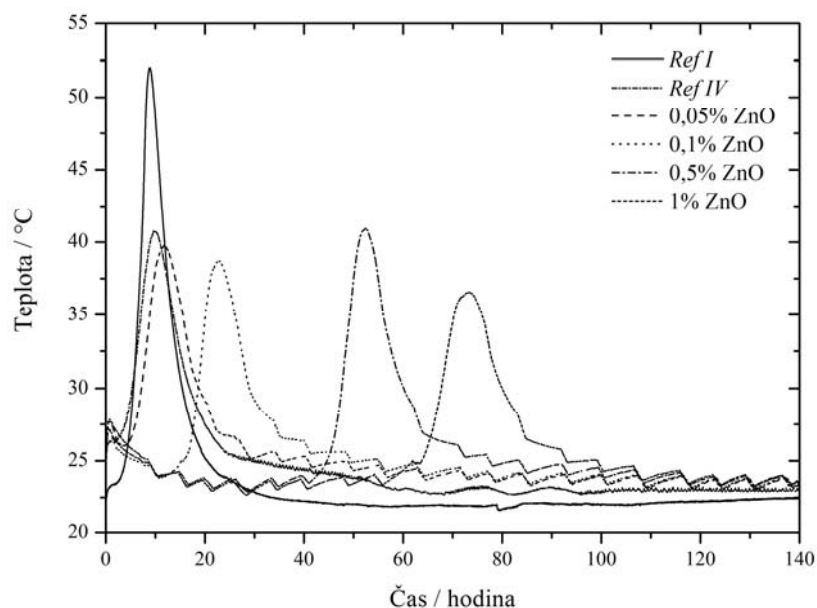
Vlivem rostoucí koncentrace zinku docházelo k posunu maxima aluminátového píku k vyšším hodnotám teplot. U vzorku s 1 hm. % zinku byla naměřena teplota o 1 °C vyšší než pro *Ref IV*. Pokles o 1 °C ve srovnání s měřením rozpouštění čího  $ZnO$  v alkalickém prostředí (viz obrázek číslo 30) je způsoben ovlivněním hydratačního prostředí právě volným vápnem a zinečnatými ionty.

Zinek o koncentracích 0,05; 0,1 a 0,5 hm. % výrazně nezměnil maxima teplot vzorků vzhledem k *Ref IV*. Rozdíly teplot mezi těmito vzorky a *Ref IV* byly do 2 °C. U vzorku

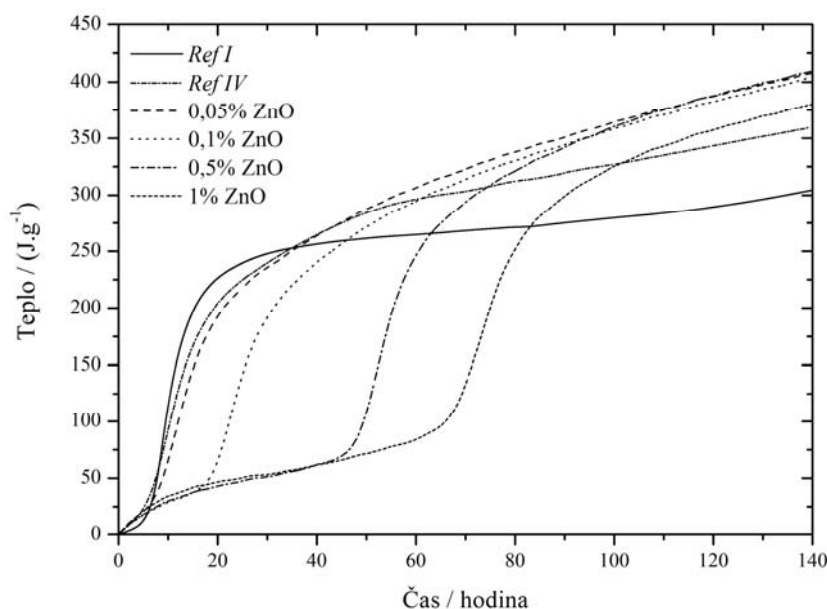


s 1 hm. % zinku již bylo naměřeno výraznější snížení teploty, a to o 4 °C. Tedy zinek v množství do 1 hm. % (včetně) nemá výrazný vliv na maxima teplot.

U všech vzorků bez ohledu na koncentraci zinku bylo naměřeno celkové uvolněné teplo po 140 hodinách vyšší než u *Ref IV*. Směsi se zinkem v množství 0,05; 0,1 a 0,5 hm. % dosahovaly velmi podobných hodnot uvolněného tepla, rozdíl mezi nimi byl pouze do 8 J·g<sup>-1</sup>. S dalším zvýšením koncentrace zinku dochází k výraznějšímu snížení tepla a přiblížení k hodnotě vzorku *Ref IV*, i když rozdíl činí stále více než 20 J·g<sup>-1</sup>. Zvýšení tepla může být způsobeno výraznějšími reakcemi zinku spolu s volným *CaO* pocházející z fluidního popílku.



**Obrázek 81:** Diferenciální isoperibolické kalorimetrické křivky CEM I + fluidní popílek s přidavkem *ZnO*.



**Obrázek 82:** Integrální isoperibolické kalorimetrické křivky CEM I + fluidní popílek s přidavkem *ZnO*

Inhibiční působení zinku ve formě *ZnO* bylo posuzováno také podle délek indukčních period a tepla během nich uvolněných. Všechny výsledky jsou shrnuty v následující tabulce číslo 35. Indukční perioda byla prodloužena o 1,3 hodiny již přidavkem 0,05 hm. % zinku

vzhledem k hodnotě získané pro *Ref IV*. K nejvýraznějšímu retardačnímu vlivu zinku dochází mezi vzorky s 0,1 a 0,5 hm. %. Zde byla indukční perioda prodloužena skoro o 30 hodin. S vyšší koncentrací zinku již jeho efekt není tak výrazný a počátek tuhnutí se oddaluje o méně jak 20 hodin. Opět dochází se zvyšující se koncentrací zinku ke zvýšení tepla uvolněného během indukčních period. Směs s 1 hm. % zinku uvolnila skoro o  $60 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  více tepla než vzorek *Ref IV*. XRD analýzou u dopovaných směsí *ZnO* bylo prokázáno pomalé rozpouštění této sloučeniny v prostředí cementové pasty. Po 24 hodinách, stejně jako i po 7 dnech bylo zreagováno pouze kolem 1 % zinku z dávkovaného množství 5 %. Zbytek se rozpouští až po 28 dnech.

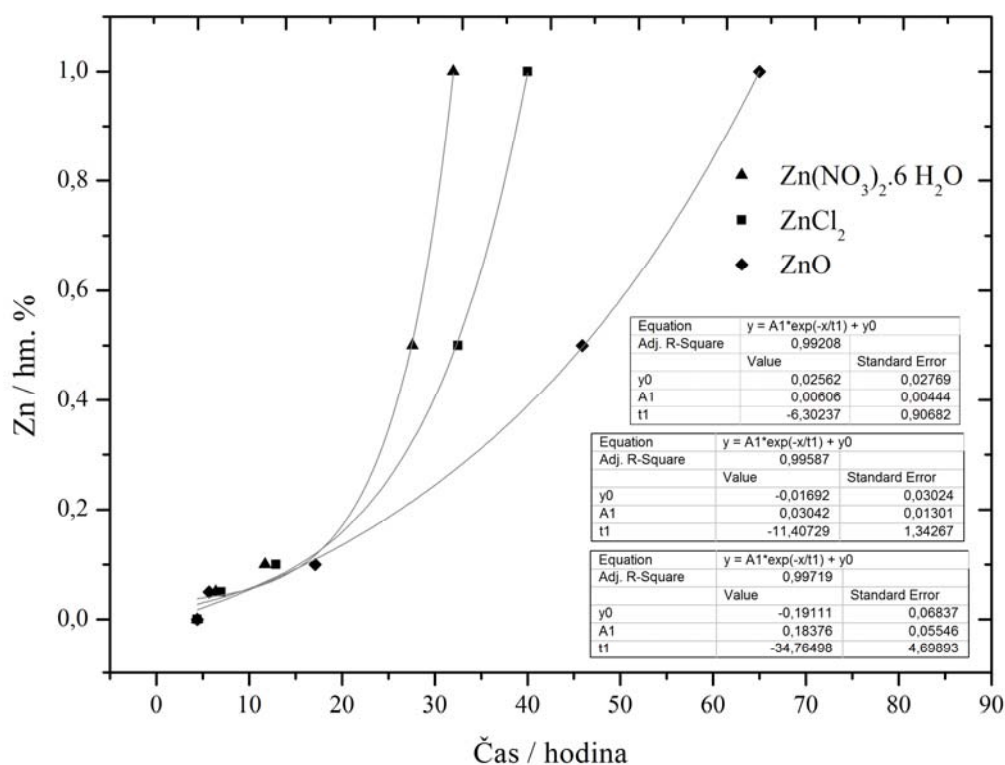
**Tabulka 35:** Efekt zinku ve formě *ZnO* s CEM I + fluidní popílek měřený isoperibolickým kalorimetrem.

	konec indukční periody [hodina]	teplo [ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ ]
<i>Ref I</i>	4,6	12,6
<i>Ref IV</i>	4,4	28,8
<b>Zn [hm. %]</b>		
<b>0,05</b>	5,7	32,5
<b>0,1</b>	17,1	47,5
<b>0,5</b>	45,9	66,5
<b>1</b>	65,0	85,0

Stejně jako v případě  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  dochází i u *ZnO* k výraznějšímu snížení maximální teploty až pro vzorek s 1 hm. % zinku. Na rozdíl od  $\text{ZnCl}_2$ , kde již pro vzorek s 0,5 hm. % zinku byla zaznamenána nižší teplota skoro o  $6 \text{ }^\circ\text{C}$  než u *Ref IV*. U nižších množství zinku se rozdíly mezi *Ref IV* a dopovanými směsmi liší o maximálně  $2 \text{ }^\circ\text{C}$  u všech sledovaných sloučenin. Nejvýraznější snížení teploty bylo zaznamenáno pro 1% vzorek s  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , a to o  $8 \text{ }^\circ\text{C}$ . Pokles teploty může být způsoben příliš velkým množstvím  $\text{Zn}^{2+}$  iontů, které pak reagují s ionty přítomným v pórovém roztoku. Pouze velmi malá část jich je vázána v krystalických sloučeninách ať už v  $\text{Ca}[\text{Zn}_2(\text{OH})_6](\text{H}_2\text{O})_2$  nebo  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$ . U směsí s  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  a  $\text{ZnCl}_2$  byly naměřeny nižší hodnoty celkových uvolněných tepel (kromě směsi s 0,1 hm. % zinku) než u *Ref IV*. Naproti tomu u všech testovaných koncentrací zinku byly v přítomnosti *ZnO* zaznamenány hodnoty tepel větší než u *Ref IV*. Rozdílné chování rozpustných solí a *ZnO* může být způsobeno rychlostí rozpouštění sloučenin zinku, anionty přítomných solí, nebo může docházet ke tvorbě odlišného prostředí hydratačních reakcí díky přítomnosti fluidního popílku a poměrně vysokého množství volného vápna (10 %). Vzorky s nejnižším testovaným množstvím zinku prodlužovaly indukční periodu s rozdílem pouze 1,3 hodiny v rámci všech sloučenin. Od koncentrace 0,1 hm. % zinku byl již zaznamenán nejvýraznější retardační efekt zinku ve formě *ZnO*. U směsi s 1 hm. % zinku (*ZnO*) bylo naměřeno oddálení počátku tuhnutí o více jak 60 hodin než u *Ref IV*. Tento výsledek je spojen s rozpustností samotných sloučenin, kdy ani v silně alkalickém prostředí nedochází k rychlému zreagování většího množství *ZnO*, který je detekovatelný i po uplynutí 7 dní. Tudíž jsou do roztoku postupně uvolňovány další a další ionty  $\text{Zn}^{2+}$ , které inhibují hydrataci. Teplo uvolněné během indukčních period je srovnatelné u vzorků s obsahem zinku 0,05 hm. % (rozdíl pouze  $2 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ) u všech testovaných sloučenin. Již dalším zvýšením koncentrace zinku lze vidět vyšší hodnoty tepel u  $\text{ZnCl}_2$  a *ZnO*, které se vzájemně liší pouze o  $2,6 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ . Směsi s 0,5 a 1 hm. % zinku uvolňovaly největší množství tepla v případě  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . Nejvyšší koncentrace zinku dokonce zvýšila hodnotu tepla až o  $95 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  při

srovnání s *Ref IV*. Zvyšování tepla během indukčních period je z velké části dáno samotným rozpouštěním příslušných sloučenin, dále ho pak může ovlivnit inkorporace zinku nebo aniontů solí do struktury cementové pasty.

Dle předchozích měření byla i zde data délek indukčních period v závislosti na množství zinku proložena exponenciální funkcí ve tvaru  $(y = A_1 \cdot \exp\left(\frac{-x}{t_1}\right) + y_0)$ .



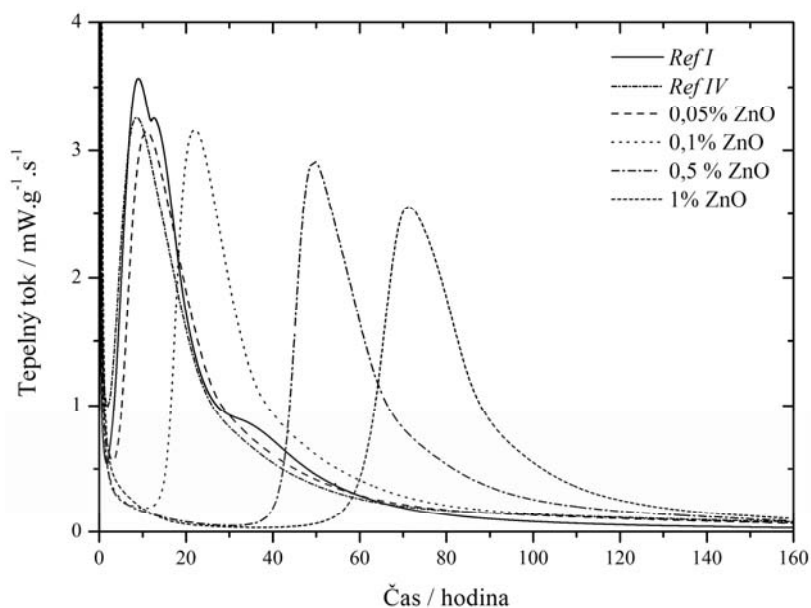
**Obrázek 83:** Grafické srovnání konce indukčních period měřených isoperibolickým kalorimetrem.

Po proložení získaných hodnot exponenciální funkcí o rovnici  $y = A_1 \cdot \exp\left(\frac{-x}{t_1}\right) + y_0$  byla získána velmi dobrá shoda naměřených bodů s regresní křivkou, čímž byla potvrzena exponenciální závislost i u vzorků s fluidním popílčkem.

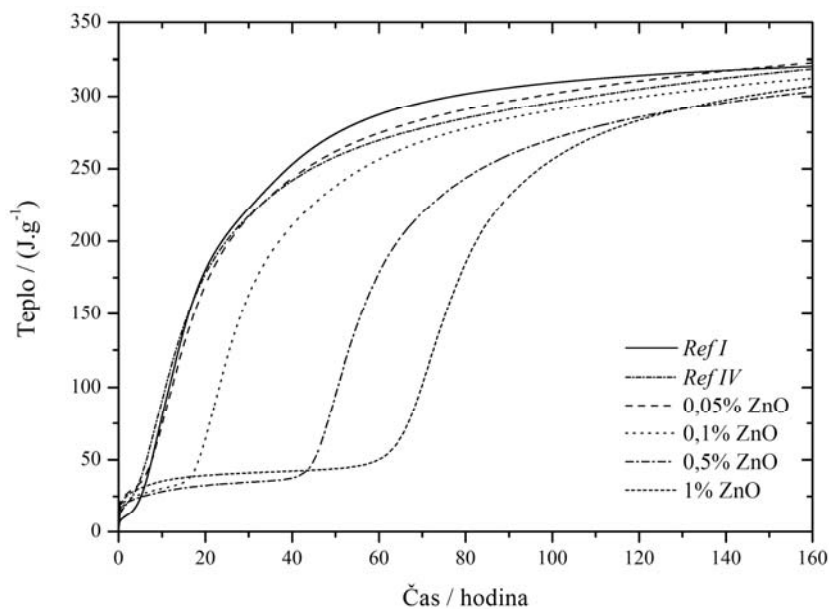
#### 2.4.3.2 Isotermická kalorimetrie

U všech vzorků se zinkem byly naměřeny nižší tepelné toky než u vzorku *Ref IV*. Směsi s 0,05 a 0,1 hm. % zinku dosahovaly stejných hodnot tepelného toku a i porovnatelných s *Ref IV*, s rozdílem do  $0,1 \text{ mW} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . S dalším zvýšením koncentrace zinku dochází k výraznějšímu poklesu tepelného toku. 1 hm. % zinku snížilo tuto hodnotu o  $0,7 \text{ mW} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  vzhledem ke vzorku *Ref IV*. Opět může být postupný pokles vysvětlen zvyšující se koncentrací zinečnatých iontů, které hledají vhodné místo v cementové pastě k jejich inkorporaci a následné precipitaci do  $\text{Ca}[\text{Zn}_2(\text{OH})_6](\text{H}_2\text{O})_2$ .

Kromě vzorku s 0,05 hm. % zinku docházelo ke snížení celkového uvolněného tepla po uplynutí 160 hodin pod hodnotu získanou pro *Ref IV*. Vzorek o koncentraci zinku 0,05 hm. % dosahoval mírně vyšších hodnot, ale pouze o  $2,5 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ . Tepla uvolněná u vzorků se zinkem v množství 0,5 a 1 hm. % jsou podobná, s rozdílem do  $4 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ . Směsi se zinkem se liší v množství uvolněného tepla do  $20 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ . Rozdíl mezi vzorky se zinkem s *Ref IV* činí do  $20 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ , což je velmi malá odchylka, která může být způsobena nepřesnostmi při měření. Což značí, že zinek v množství do 1 hm. % (včetně) výrazně neovlivňuje hodnotu celkového uvolněného tepla.



**Obrázek 84:** Diferenciální isothermické kalorimetrické křivky CEM I + fluidní popílek s přidavkem *ZnO*.



**Obrázek 85:** Integrální isothermické kalorimetrické křivky CEM I + fluidní popílek s přidavkem *ZnO*.

V tabulce níže jsou shrnuty odhadnuté hodnoty inhibičního působení zinku. Již nejnižší přidavek zinku způsobuje výrazné oddálení počátku tuhnutí od vzorku *Ref IV*, a to o 2,2 hodiny. Nejvíce byla indukční perioda posunuta mezi vzorky o koncentracích zinku 0,1 a 0,5 hm. % (o 26 hodin). Vzorek s 1 hm. % zinku prodloužil indukční periodu o skoro 58 hodin ve srovnání s *Ref IV*. Vlivem zvyšujících se koncentrací zinku dochází k pozvolnému nárůstu uvolněných tepel. Směsi se zinkem v množství 0,05; 0,1 a 0,5 hm. % dosahovaly podobných hodnot tepel uvolněných během indukčních period. Rozdíl mezi nimi činil pouze  $2,5 \text{ J.g}^{-1}$ . Vzhledem k hodnotám tepel uvolněných během indukčních period u isoperibolické kalorimetrie, lze konstatovat, že na rozpouštění sloučeniny *ZnO* má velký vliv teplota. U isothermických měření bylo nastavena na  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , kdežto u isoperibolické kalorimetrie se vzorek zahřál až na  $30 - 40 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Tabulka 36:** Efekt zinku ve formě  $ZnO$  s CEM I + fluidní popílek měřený isothermickým kalorimetrem.

	konec indukční periody [hodina]	teplo [ $J \cdot g^{-1}$ ]
<i>Ref I</i>	2,6	19,2
<i>Ref IV</i>	2,1	30,6
<b>Zn [hm. %]</b>		
<b>0,05</b>	4,3	37,6
<b>0,1</b>	15,2	35,8
<b>0,5</b>	41,9	38,3
<b>1</b>	59,8	45,7

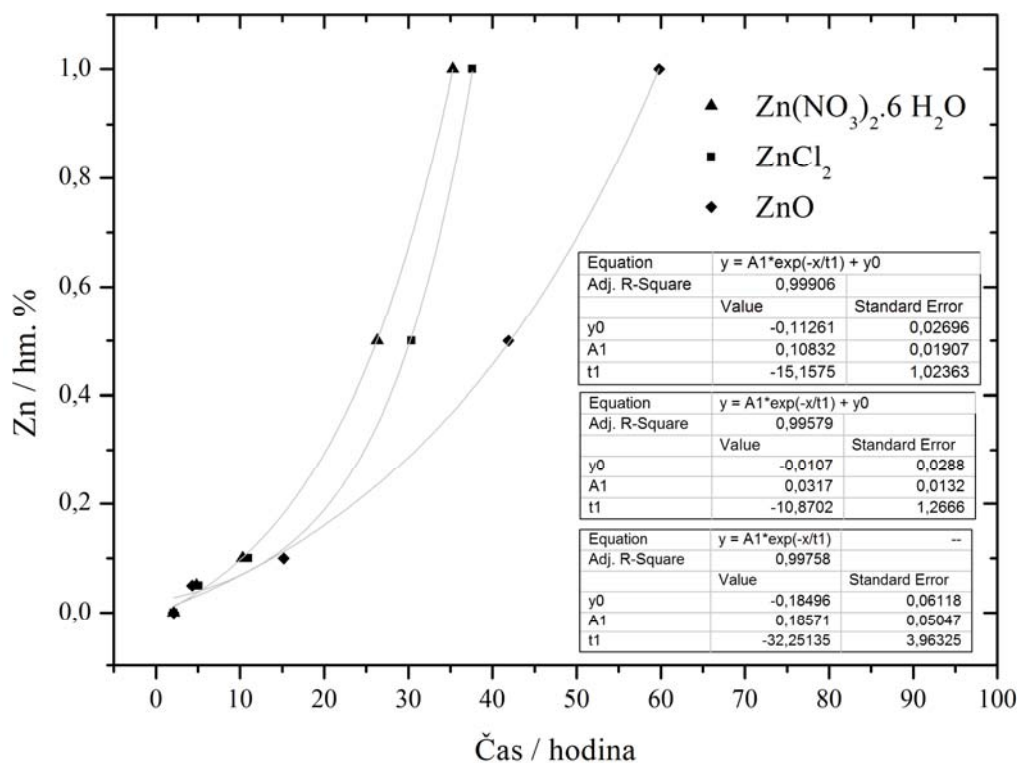
Data z obou kalorimetrických metod ukazují pokles teploty resp. tepelného toku a celkového uvolněného tepla s rostoucím množstvím zinku. Tento jev lze vysvětlit vyšší koncentrací dopovaného zinku a jeho reakcemi v prostředí cementové pasty. U všech testovaných koncentrací zinku bylo dosaženo výraznějšího retardačního efektu u dat z isoperibolického kalorimetru. S rostoucím množstvím je tento efekt výraznější. U isoperibolické kalorimetrie byla teplota okolí mírně nižší, což může přispět k delší inhibici zinku a k oddálení hydratačních reakcí. Vzorky s 0,05 a 0,1 hm. % zinku se lišily pouze do 2 hodin, na rozdíl od vzorků s 1 hm. %, kde rozdíl činil již více jak 5 hodin. U isoperibolické kalorimetrie dochází též ve vyšší míře k uvolňování tepla během indukčních period, což bylo vysvětleno výše. Vzorek s 1 % zinku při isothermickém měření uvolnil o skoro  $40 J \cdot g^{-1}$  tepla méně než stejný vzorek měřený pomocí isoperibolického kalorimetru.

U všech zkoumaných sloučenin dochází u vzorků s koncentrací zinku 0,05 a 0,1 hm. % k vývoji srovnatelných maxim tepelných toků s *Ref IV*. Zároveň platí, že se vzrůstajícím množstvím zinku dochází k poklesku těchto hodnot, což je dáno jeho inhibičním působením. Vzorky s přidavkem  $ZnCl_2$  vykazují podobné hodnoty tepelných toků i u vzorků s vyššími množstvími zinku, na rozdíl od směsi s  $ZnO$  a  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ . U dopování 0,5 hm. % zinku ve formě  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  dochází, jako u jediného vzorku k výraznějšímu navýšení (o skoro  $1 mW \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$ ) tepelného toku nad *Ref IV*. Opět zde mohou hrát roli i samotné anionty rozpustných solí, kde dochází k precipitaci  $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$  před 24. hodinou, ale dusičnanové ionty jsou přítomny buď v roztoku, nebo se začleňují do amorfních struktur cementové pasty. Celkové uvolněné teplo se snižovalo se vzrůstajícím množstvím zinku u vzorků s  $ZnCl_2$  a  $ZnO$ . Kromě past se zinkem ve formě  $ZnCl_2$  dochází k vývoji srovnatelných tepel s *Ref IV* u nejnižšího množství zinku. Navíc směsi s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  nabývaly tepel vyšších nebo srovnatelných s *Ref IV* v celé koncentrační řadě. Na rozdíl od směsi s  $ZnCl_2$  u ostatních testovaných sloučenin byly rozdíly celkových uvolněných tepel do  $20 J \cdot g^{-1}$ , což znamená, že zinek ve formě  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  a  $ZnO$  neovlivňuje celkové uvolněné tepla. U vzorků s  $ZnCl_2$  mohou mít vliv na teplo sami chloridy, ať už díky precipitaci sloučeniny  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$  nebo jeho přítomnosti v amorfní fázi. Od koncentrace zinku 0,1 hm. % byl naměřen nejvyšší retardační efekt zinku ve formě  $ZnO$ . Rozdíl délek indukčních period u přidavku 0,05 hm. % činil 48 minut. Opět je zde zřetelně vidět vliv pozvolného rozpouštění  $ZnO$ . Tepla uvolněné během indukčních period se zvyšovala u vzorků s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  a  $ZnCl_2$ , kromě směsi s 1 hm. % zinku ve formě  $ZnCl_2$ , kde docházelo k poklesu skoro o  $15 J \cdot g^{-1}$  vzhledem k předchozí koncentraci. U přidavku  $ZnO$  byly naměřeny hodnoty tepel kolem  $30 \pm 5 J \cdot g^{-1}$  u celé koncentrační řady. U vzorků se zinkem ve formě  $ZnCl_2$  se u nejvyšší koncentrace pravděpodobně projevil vliv nedostatečné homogenity. Jak již bylo vysvětleno



dříve  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  a  $ZnCl_2$  se snadněji rozpouštějí ve vodě než  $ZnO$ . Tudiž dochází k uvolnění vyššího množství tepla během indukčních period.

Stejně jako u předchozích měření byla i zde data délek indukčních period v závislosti na množství zinku proložena exponenciální funkcí ve tvaru  $(y = A_1 \cdot \exp\left(\frac{-x}{t_1}\right) + y_0)$ .



**Obrázek 86:** Grafické srovnání konce indukčních period měřených isothermickým kalorimetrem.

Z obrázku výše vyplývá velmi dobrá shoda naměřených bodů s regresní křivkou exponenciální funkce o rovnici  $y = A_1 \cdot \exp\left(\frac{-x}{t_1}\right) + y_0$ .

## 2.5 Srovnání retardačního efektu zinku pomocí kalorimetrických metod

### 2.5.1 Referenční vzorky

U všech používaných příměsí byly detekovány nižší hodnoty maxim teplot a tepelných toků než v případě čistého cementového vzorku, což je dáno pomalejšími reakcemi částic aditiv. Maximální teploty vzorků s příměsemi se pohybují kolem 42 °C s odchylkou 2 °C, což znamená snížení o 16 °C při srovnání s cementovým vzorkem bez aditiv a zinku. U obou použitých popílků byla detekována maxima teplot velmi podobná s rozdílem pouhých 0,2 °C. Maxima tepelných toků pro vzorky s příměsemi se pohybují v rozmezí  $3 \pm 0,2 \text{ mW} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Teplo uvolněné u isoperibolického měření po uplynutí 100 hodin bylo u všech aditiv vyšší než u cementového vzorku bez aditiv a zinku, což může být způsobeno právě dalšími reakcemi v systémech s příměsemi, např. pucolánovou reakcí. Naproti tomu isothermická měření ukázala snížení tepel po uplynutí 140 hodin u vzorků s příměsemi (kolem  $20 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ). Isoperibolické měření prokázalo delší indukční periody vzorků s GBFS a vysokoteplotním popílkem než u cementového vzorku bez aditiv a zinku z důvodu pomalejších reakcí částic aditiv. Indukční periody získané isothermickým měřením ukázaly podobné časy u vzorků *Ref I*, *Ref II* a *Ref III* s odchylkou do 12 minut. Naproti tomu přidavek fluidního popílku indukční periodu urychlil u obou kalorimetrických metod díky vysokému množství reaktivního  $CaO$ .

Použití všech příměsí zapříčinilo zvýšení tepla uvolněného během indukčních period o  $13 \pm 3 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  isoperibolickým kalorimetrem. Rozdíl tepel mezi samotnými vzorky s aditivy tedy byl  $3 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ . Výsledky z isothermického kalorimetru ukazují na snížení tohoto tepla u vzorků *Ref II* a *Ref III* pod hodnotu získanou pro *Ref I*, ale pouze s rozdílem do  $6 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ . Přídavek fluidního popílku zde způsobil zvýšení o více jak  $10 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ .

### 2.5.2 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Zinek ve formě  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  v koncentracích 0,05 a 0,1 hm. % výrazně neovlivnil maxima teplot (s odchylkou do  $2 \text{ }^\circ\text{C}$ ) vzhledem k teplotám dosaženým u vzorků pouze s příměsemi. V přítomnosti fluidního popílku k tomuto efektu dochází i u množství zinku 0,5 hm. %. S vyššími přídavky zinku již dochází k poklesu maxim teplot pod hodnoty příslušných referencí. Avšak maxima tepelných toků se pohybují ve vyšších nebo srovnatelných hodnotách, než byla zaznamenána pro reference u vzorků se zinkem v množství 0,05; 0,1 a 0,5 hm. %. U koncentrace zinku 1 hm. % dochází k poklesu tepelných toků pod hodnotu danou referenčními měřeními. Kromě vzorku s 1 hm. % zinku s 15 % GBFS dochází k vývoji buď podobných nebo nižších celkových uvolněných tepel ve srovnání s referencemi u isoperibolických dat. Naproti tomu výsledky z isothermických měření ukazují na vývoj vyšších nebo srovnatelných tepel (odchylka do  $5 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Vlivem zvyšujícího se množství zinku dochází k prodlužování indukčních period. U obou kalorimetrií byl sledován nejvýraznější vliv zinku na hydrataci pro směsi s vysokoteplotním popílkem. Rozdíl délek indukčních period u vzorků s 1 hm. % zinku v rámci různých směsí byl pro isoperibolickou kalorimetrii 16,6 hodin a u isothermické 8,8 hodin. Vlivem zvyšujících se množství zinku dochází též k růstu tepla uvolněného během indukčních period.

### 2.5.3 $\text{ZnCl}_2$

Vlivem zinku dopovaného pomocí sloučeniny  $\text{ZnCl}_2$  dochází k vývoji buď srovnatelných (s odchylkou do  $2 \text{ }^\circ\text{C}$ ) nebo vyšších (pro vzorky bez příměsí) maxim teplot vzhledem s příslušným referencím u koncentrací zinku 0,05 a 0,1 hm. %. S vyššími množstvími zinku již dochází ke snížení tepla pod referenční hodnotu. Zinek v malých koncentracích zvyšuje tepelný tok. Pouze u vzorků s fluidním popílkem (od koncentrace 0,1 hm. %) a u vzorku bez příměsí (koncentrace zinku 1 hm. %) byl zaznamenán výraznější pokles tepelných toků pod hodnotu danou referencemi. Všeobecně dochází k poklesu celkového uvolněného tepla spolu s rostoucí koncentrací zinku, kromě isoperibolického měření vzorku s 1 hm. % zinku. Indukční periody vzorku s 1 hm. % zinku, vzhledem k různému složení směsí, se lišily o 7,1 hodin u isoperibolického měření a o 11,1 hodin v případě dat z isothermické kalorimetrie (s absencí výsledků pro směs bez příměsí). Se zvýšením koncentrace zinku (do 0,5 hm. %) roste i teplo uvolněné během indukčních period. Přídavkem 1 hm. % zinku dochází ke snížení tohoto tepla vzhledem k vzorkům o nižší koncentraci, kromě vzorků bez příměsí. Tento efekt může být způsoben nedostatečnou homogenizací vzorků, kdy dochází již při přípravě ke spotřebě záměsové vody (vodní součinitel byl u všech vzorků 0,4) na rozpouštění právě  $\text{ZnCl}_2$  a uvolnění většího množství tepla, jelikož tato reakce je exothermická.

### 2.5.4 $\text{ZnO}$

U směsí s  $\text{ZnO}$  byl pozorován vývoj maxim teplot podobných s referencemi (s odchylkou do  $2 \text{ }^\circ\text{C}$ ) do koncentrace zinku 0,5 hm. %, s výjimkou vzorků bez příměsí, kde byly naměřeny teploty výrazně nižší než reference (pokles kolem  $12 \text{ }^\circ\text{C}$ ). S koncentrací zinku 1 hm. % je již viditelný pokles maxim pod hodnoty referencí u všech směsí. Vývoj tepelného toku

v závislosti na zvolené příměsi je odlišný opět u série vzorků bez příměsi, kdy byl zaznamenán jeho nárůst se zvyšujícím se množstvím zinku. U všech použitých aditiv vidíme buď srovnatelné, nebo vyšší hodnoty pro směsi s nižšími množstvími zinku. Pouze u série vzorků s fluidním popílkem vlivem vyšších množství zinku dochází ke snížení tepelných toků pod hodnotu reference. Celková uvolněná tepla u isoperibolických měření nabývala hodnot nižších než reference kromě sady vzorků s fluidním popílkem, kde docházelo u všech koncentrací zinku k uvolnění vyššího množství tepla. Nejnižší retardace hydratačních reakcí byla u obou kalorimetrických metod zaznamenána přidáním fluidního popílku. Rozdíl délek indukčních period u směsi s 1 hm. % v rámci vzorků bez a s příměsemi je podobný u obou kalorimetrických metod. Pro isoperibolická měření byl stanoven na 75,1 hodin a u isothermických na 77,3 hodin. Tyto rozdíly jsou nejvyšší v rámci všech studovaných směsí sloučenin zinku, což může být způsobeno odlišnými vlastnostmi  $ZnO$  (např. jeho malou rozpustností, nebo pomalejšími reakcemi v průběhu hydratace, kdy i po uplynutí několika dní zůstává stále část nezreagovaného  $ZnO$  ve směsi – viz kapitola číslo 4). Stejně jako u jiných sloučenin dochází i zde ke zvyšování tepla uvolněného během indukčních period s rostoucím množstvím dopovaného zinku, kromě isothermického měření vzorku s 1 hm. % zinku s GBFS.

### 3. MECHANICKÉ VLASTNOSTI

V tabulkách následujících kapitol jsou zobrazeny průměrné hodnoty mechanických vlastností spolu s jejich směrodatnými odchylkami. Testy byly provedeny vždy ve třech opakováních pro pevnosti v ohybu a v šesti opakováních pro pevnosti v tlaku.

#### 3.1 CEM I 42,5 R (Ref I)

U všech testovaných cementových vzorků dopovaných zinkem ve formě dvou za laboratorních podmínek rozpustných sloučenin,  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  a  $ZnCl_2$ , a jedné velmi málo rozpustné sloučeniny  $ZnO$  bylo nalezeno několik společných trendů ve vývoji mechanických vlastností.

Po uplynutí prvních 24 hodin hydratace dochází ke snížení jak pevností v tlaku, tak i pevností v tahu za ohybu se vzrůstající koncentrací zinku z důvodů retardace hydratačních reakcí, viz příslušná kalorimetrická měření. Tyto nižší rané mechanické vlastnosti zkušebních těles jsou též patrné při srovnání s referenčním cementovým vzorkem bez zinku. Dokonce u koncentrací 0,5 a 1 hm. % nemohly být změřeny mechanické vlastnosti po prvním dni hydratace z důvodu velmi výrazného retardačního efektu zinku. U rozpustných sloučenin byly vzorky odformovány po 48 hodinách, stejně jako vzorek s 0,5 hm. % zinku ve formě  $ZnO$ . Zkušební tělíska s  $ZnO$  o koncentraci zinku 1 hm. % byly vyjmuty z forem až po 72 hodinách, což je v souladu s kalorimetrickými měřeními (pasty nezatuhly). U vzorků s 0,5 a 1 hm. % zinku se výsledné pevnosti v tahu za ohybu s postupem času snižovaly. Výsledky pevností v tlaku prokázaly negativní vliv zinku se zvyšující se koncentrací ve zkušebních těliscích. Zároveň díky hydratačním reakcím docházelo ke zvyšování těchto pevností s časem.

Z dosažených výsledků je patrná fixace části zinku do krystalických minerálů, které se objevují již po 24 hodinách. Na XRD spektrech byl objeven pouze zinek v množství do 1 % z 5 %, které byly přidávány. Další používané metody (analýzy SEM a ICP testy připravených výluhů) potvrzují přítomnost zinku v množství původně dávkovaném do směsi. Což značí možnost začlenění zinku do amorfní struktury cementové pasty. Po uplynutí 90 dní může docházet ke tvorbě nevyluhovatelne (potvrzeno ICP) sloučeniny v amorfní fázi, která pak

ovlivňuje mechanické vlastnosti. Dalším možným důvodem nízkých pevností u koncentrovaných vzorků může být jejich příprava a ošetřování, kdy docházelo již při míchání ke spotřebě vody na exotermické rozpouštění sloučenin zinku (zvláště patrné u  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  a  $ZnCl_2$ ). Tato voda potom chybí jak pro samotné hydratační reakce, tak i pro smáčení zrn, a proto nedochází k dostatečné reakci těchto zrn. To se projevuje horší zpracovatelností (viz kapitola číslo 1) takto vytvořených past při dodržení stejného vodního součinitele. Zároveň přidávkem cizích sloučenin do záměsové vody dochází ke změně iontové síly roztoku a tím pádem i ke tvorbě jiné elektrické dvojvrstvy na povrchu hydratujících částic. Dále se u těchto vzorků výrazněji projevila retardační efekt zinku, tzn. delší doba nutná pro hydrataci ve formách. I přes veškerou snahu docházelo k vypařování záměsové vody a částečnému popraskání či smrštění zkušebních tělísek.

**Tabulka 37:** Mechanické vlastnosti zkušebních těles CEM I.

doba uložení [den]	pevnost v ohybu [MPa]	pevnost v tlaku [MPa]
1	5,7 ± 0,6	25,8 ± 1,4
7	5,6 ± 0,5	55,8 ± 3,5
28	5,7 ± 0,1	58,1 ± 4,5
90	6,0 ± 0,4	61,7 ± 4,7

Výsledky zkoušek pevností v tahu za ohybu neprokázaly výraznější změny v závislosti na době zrání zkušebních těles. Všechny získané hodnoty se pohybovaly v rozmezí 5,6 – 6,0 MPa, což jsou rozdíly v rámci vypočítaných směrodatných odchylek. Pro zkušební tělesa byl zaznamenán největší nárůst pevností v tlaku během prvního týdne zrání. Po delším čase hydratace pevnosti rostly, ale jen mírně ve srovnání s daty získanými po sedmi dnech hydratace. Po uplynutí 90 dní bylo dosaženo nejvyšší pevnosti jak v tahu za ohybu, tak i, v tlaku a to 6,0 resp. 61,7 MPa.

Příčinou nárůstu pevností během prvního týdne zrání jsou samotné hydratační reakce. Kdy hlavními nositeli pevností jsou silikátové fáze, které hydratují a vytvářejí *CSH* gel. Po uplynutí 24 hodin se dostáváme dle kalorimetrické křivky (obrázek číslo 31) do fáze tvrdnutí, kde dochází k rekrystalizaci ettringitu na monosulfát a následnému urychlení hydratace silikátových fází slínku. S rostoucí dobou hydratace jsou tedy mechanické vlastnosti materiálu dány pevností jak produktů rostoucích ze zrn cementu do prostor mezi nimi (*CSH* gel, ettringit, monosulfát a portlandit), tak i cementové pasty, jež má vzhled kompaktní amorfni hmoty.

### 3.1.1 CEM I + $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$

Vzorky o koncentracích zinku 0,05 a 0,1 hm. % nabývaly pevností v tahu za ohybu srovnatelných s pevností vzorku *Ref I* již od sedmi dní zrání. Zvýšením množství zinku dochází ke snížení pevností po 90 dnech, ale po 7 a 28 dnech jsou pevnosti srovnatelné s *Ref I*. Vzhledem k získaným výsledkům z analýzy XRD, kde nebyl potvrzen výrazný vznik nových sloučenin po 90 dnech, lze říci, že toto snížení pevností není způsobeno krystalickými sloučeninami. Jak již bylo vysvětleno, zinek je vázán též v amorfni struktuře cementové pasty. Tyto látky dle získaných výsledků nepřispívají k navýšení ohybových pevností natolik jako produkty vzniklé hydratací bez přítomnosti zinku s jeho sloučenin.

U přidávku zinku 0,05 hm. % bylo dosaženo srovnatelných pevností v tlaku jak u vzorku *Ref I* již po uplynutí 24 hodin. Od přidávku 0,1 hm. % byla výrazně snížena počáteční pevnost vlivem retardačního působení zinku, ale od 7 dní zrání jsou pevnosti srovnatelné se vzorkem

*Ref I* s přihlédnutím ke směrodatným odchýlkám. U vyšších přídavek zinku dochází ke snížení pevností. Výsledná 90 denní pevnost pro přídavek 1 hm. % zinku je o třetinu nižší než pevnost získaná pro *Ref I* pravděpodobně z důvodu vyššího množství zinku v amorfní fázi cementové pasty.

**Tabulka 38:** Mechanické vlastnosti CEM I s přídavkem  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ .

Zn [hm. %]	doba uložení [den]	pevnost v ohybu [MPa]	pevnost v tlaku [MPa]
0,05	1	3,5± 0,9	22,5± 2,6
	7	6,3± 0,2	54,8± 0,9
	28	6,1± 0,5	66,1± 3,7
	90	5,9± 1,0	66,8± 1,0
0,1	1	2,2± 0,2	11,0± 1,7
	7	6,1± 0,8	48,4± 4,3
	28	6,4± 0,6	57,6± 4,3
	90	6,5± 1,0	59,2± 4,1
0,5	1	-	-
	7	5,3± 0,3	38,9± 1,7
	28	5,7± 0,9	49,2± 3,7
	90	3,7± 0,6	52,5± 3,3
1	1	-	-
	7	4,4± 0,4	31,4± 3,4
	28	5,1± 0,7	37,7± 1,9
	90	2,8± 0,4	38,9± 3,9

### 3.1.2 CEM I + $ZnCl_2$

Pro všechny koncentrace zinku byl zaznamenán výrazný pokles pevností v tahu za ohybu po uplynutí 90 dní. Tyto pevnosti dosahují svých maxim po uplynutí sedmi dní hydratace. Vzorky o koncentraci zinku 0,05 % dosahovaly vyšších pevností po 7 a 28 dnech při porovnání s *Ref I*. Získané pevnosti pro 0,1 hm. % zinku byly po uplynutí 7 a 28 dní srovnatelné s *Ref I* v rámci směrodatných odchylek. Totéž platí i pro vzorky 0,5 a 1 hm. % ale pouze po 7 dnech hydratace. Snížení pevností je pravděpodobně způsobeno stejně jako u vzorků s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  zvyšujícím se množstvím zinku přítomného v amorfní fázi.

U všech přidaných množství zinku byly dosažené pevnosti v tlaku porovnatelné s pevnostmi *Ref I* v rámci směrodatných odchylek po 28 a 90 dnech. To značí, že se zde projevil pouze retardační efekt zinku. Dále byl zjištěn pouze velmi malý rozdíl v pevnostech po uplynutí 90 dní mezi 0,05 a 1% množstvím zinku, a to pouze 9,2 MPa.



**Tabulka 39:** Mechanické vlastnosti CEM I s přídavkem  $ZnCl_2$ .

Zn [hm. %]	doba uložení [den]	pevnost v ohybu [MPa]	pevnost v tlaku [MPa]
0,05	1	3,8 ± 0,4	16,2 ± 1,2
	7	8,3 ± 0,4	45,8 ± 3,7
	28	8,4 ± 0,5	60,5 ± 2,0
	90	4,4 ± 0,5	62,9 ± 4,8
0,1	1	1,9 ± 0,2	2,0 ± 0,0
	7	6,1 ± 0,3	45,3 ± 0,6
	28	5,7 ± 0,2	55,6 ± 2,8
	90	3,4 ± 0,4	58,5 ± 4,2
0,5	1	-	-
	7	5,6 ± 0,8	42,8 ± 4,8
	28	4,5 ± 0,3	54,7 ± 2,3
	90	3,5 ± 0,4	57,9 ± 4,3
1	1	-	-
	7	4,7 ± 0,4	42,5 ± 3,7
	28	3,9 ± 0,2	50,9 ± 3,5
	90	2,6 ± 0,1	53,7 ± 3,9

U obou rozpustných sloučenin,  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  a  $ZnCl_2$ , pro vzorky s koncentrací zinku 0,5 a 1 hm. % bylo možné měřit mechanické vlastnosti až po uplynutí 48 hodin. Z výsledků vyplývá výraznější negativní vliv  $ZnCl_2$  na mechanické vlastnosti po uplynutí 24 hodin. Dále byl zaznamenán vyšší pokles pevností v tahu za ohybu u vzorků s chloridy po uplynutí 90 dní. Ve všech testovaných množstvích  $ZnCl_2$  tato pevnost s postupem času klesala na rozdíl od  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ , kde byla pro 0,05 a 0,1 hm. % vzorky srovnatelná s *Ref I*. Tento efekt může být vysvětlen vyšším množstvím nezreagovaného alitu a tím pádem i nižším obsahem vytvořeného ettringitu po 7 dnech u vzorků obsahující  $ZnCl_2$ . Přídavek  $ZnCl_2$  v žádné z testovaných koncentrací neovlivňoval pevnosti v tlaku od 28 dní na rozdíl od  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ , kde již od 0,5 hm. % docházelo k výraznému snižování dosažených pevností. Dávkováním  $ZnCl_2$  nedochází k tak výraznému rozdílu 90 denních pevností mezi 0,05 a 1 hm. % zinku (27,9 MPa v případě  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  oproti 9,2 MPa u  $ZnCl_2$ ). Rozdílné chování rozpustných solí lze vysvětlit vznikem jiných krystalických sloučenin obsahujících zinek a odlišnou dobou jejich vzniku. U směsi se  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  vzniká  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$  ale až po 28 dnech a u vzorků s  $ZnCl_2$  byl detekován po 24 hodinách  $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$ . Samozřejmě nelze zanedbat samotný vliv aniontů.

### 3.1.3 CEM I + ZnO

Vzorky s obsahem 0,05 a 0,1 hm. % zinku s postupem doby zrání zvyšují pevnost v ohybu. Již po 7 dnech jsou naměřené pevnosti pro tyto vzorky vyšší než u *Ref I*, což může souviset se stále přítomným nezreagovaným  $ZnO$  a se vzniklým  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$  již po 24 hodinách, viz příslušné rentgenogramy (tabulka číslo 68). U přídavků 0,1; 0,5 a 1 hm. % lze vidět stagnaci ve vývoji pevností mezi 28 a 90 dny. U koncentrací 0,5 a 1 hm. % byl sice zaznamenán pokles pevností mezi 7 a 28 dny, nicméně pevnosti získané i po 90 dnech jsou stále srovnatelné v rámci směrodatných odchylek s *Ref I*. Tento pokles může být způsoben snížením množství volných oxidů  $ZnO$  a  $SiO_2$ , které mají velmi malé částice a mohou sloužit

jako filer s předpokladem že částice  $SiO_2$  pocházejí ze samotného cementu. Dále může hrát roli precipitace portlanditu právě po uplynutí 28 dní.

Již po uplynutí sedmi dní jsou dosažené pevnosti v tlaku srovnatelné s *Ref I* u všech přísadků zinku vyjma 1 hm. % zinku (což je způsobeno retardačním působením samotného zinku – viz příslušná kalorimetrická měření – kapitola 2.1.3). Po uplynutí 28 a 90 dní jsou pevnosti v tlaku u vzorků s 0,05 a 0,1 hm. % zinku viditelně vyšší než pro *Ref I*. Toto zvýšení může souviset s vyšším obsahem ettringitu, nižším množstvím portlanditu a tvorbou  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$  ihned po 24 hodinách. Za předpokladu reakce zinku ke tvorbě  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$  pouze do určitého množství (do 5 % – dle výsledků XRD), pak zbylý zinek zůstává v amorfni fázi. Tedy čím větší množství zinku se nachází ve vzorcích, tím více dochází k ovlivnění mechanických vlastností.

**Tabulka 40:** Mechanické vlastnosti CEM I s přísadkem  $ZnO$ .

Zn [hm. %]	doba uložení [den]	pevnost v ohybu [MPa]	pevnost v tlaku [MPa]
0,05	1	3,7 ± 0,2	10,0 ± 0,9
	7	7,4 ± 0,6	58,6 ± 2,5
	28	7,9 ± 0,7	70,3 ± 4,6
	90	7,5 ± 0,7	79,4 ± 3,1
0,1	1	2,6 ± 0,3	2,5 ± 0,2
	7	6,8 ± 0,1	57,7 ± 1,1
	28	7,6 ± 1,0	69,9 ± 3,6
	90	7,6 ± 0,9	78,8 ± 3,6
0,5	1	-	-
	7	6,6 ± 0,3	52,6 ± 3,5
	28	5,6 ± 0,2	56,3 ± 3,4
	90	5,6 ± 0,4	67,1 ± 3,3
1	1	-	-
	7	7,8 ± 0,1	46,4 ± 3,7
	28	5,5 ± 0,5	50,7 ± 3,2
	90	5,6 ± 0,5	65,2 ± 4,5

Přísadkem zinku ve formě  $ZnO$  dochází k nejvýraznějšímu prodloužení tuhnutí ve formách ze všech sledovaných sloučenin zinku, což je pravděpodobně zapříčiněno pomalým rozpouštěním samotné sloučeniny a také i pomalejší tvorbou nových vazeb. Pro vzorky s 1 % zinku ve formě  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  a  $ZnCl_2$  byly potřeba pouze 2 dny, v případě  $ZnO$  se tato doba prodloužila na 4 dny (viz kalorimetrie). Stejně jako v případě  $ZnCl_2$  docházelo ke zvyšování pevností v tahu za ohybu ve srovnání s *Ref I*, ovšem v případě  $ZnCl_2$  pouze u koncentrace zinku 0,05 hm %, u  $ZnO$  i v množství 0,1 hm. %. Jako u jediné z testovaných sloučenin nedocházelo u  $ZnO$  ke snížení těchto pevností pod hodnoty *Ref I* po uplynutí 90 dní pro vzorky s koncentracemi zinku 0,5 a 1 hm. %. Tento rozdíl může být způsoben přítomností portlanditu ve vzorcích s  $ZnO$  od 28 dní. A také stále nezreagovanými částicemi  $ZnO$ , které jsou velmi malé, a mohou sloužit jako filer, nebo jako zárodky pro nukleaci. U pevností v tlaku dochází k nejrychlejšímu vývoji v průběhu prvních sedmi dní hydratačních reakcí u všech sledovaných množství zinku v přítomnosti  $ZnO$ . Dále byly prokazatelně zjištěny vyšší pevnosti ve srovnání s *Ref I* u past s 0,05 a 0,1 hm. % zinku ve formě  $ZnO$ . Se vzrůstající koncentrací (0,5 a 1 hm. %) a časem zůstávají pevnosti v tlaku ve velmi dobré shodě se

vzorky *Ref I* pro  $ZnO$  a  $ZnCl_2$ , což se nedá říci o vzorcích s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ . Tento rozdíl může být způsoben jiným fázovým složením vzorků, kde dochází již po 24 hodinách ke tvorbě  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$  pro přídavek  $ZnO$  a  $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$  u vzorků s  $ZnCl_2$ , také mohou mít významný vliv samotné dusičnanové a chloridové ionty či jejich krystalické sloučeniny.

### 3.2 CEM I + GBFS (*Ref II*)

U cementových vzorků se struskou dopovaných zinkem ve formě  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ ,  $ZnCl_2$  a  $ZnO$  bylo nalezeno několik shodných trendů ve vývoji mechanických vlastností.

Po uplynutí jednoho dne hydratace dochází ke snížení mechanických vlastností se vzrůstajícím množstvím zinku z důvodů retardace hydratačních reakcí, viz příslušná kalorimetrická měření – viz kapitola 2.2. Stejně jako v případě vzorků bez příměsi o koncentracích zinku 0,5 a 1 hm. % a zde navíc pro vzorek s množstvím zinku 0,1 hm. % ve formě  $ZnO$  nemohly být změřeny mechanické vlastnosti po 24 hodinách z důvodu velmi výrazného retardačního efektu. Vzorky se  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  a  $ZnCl_2$  byly odformovány až po 48 hodinách, stejně jako  $ZnO$  o koncentraci 0,1 hm. %, vzorky s vyšší koncentrací zinku ve formě  $ZnO$  až po uplynutí 4 dní. Výsledky pevností v tlaku prokázaly negativní vliv zinku se zvyšující se koncentrací ve zkušebních těliscích. Zároveň díky hydratačním reakcím docházelo ke zvyšování měřených pevností v tlaku s časem.

Podobné trendy byly sledovány též u směsí bez příměsi, což dovoluje možnost stejného vysvětlení jako v předchozí kapitole. Mechanické vlastnosti i zde byly pravděpodobně ovlivněny fixací zinku do krystalických sloučenin. Taktéž ale dochází s přibývajícím množstvím zinku k jeho navázání do amorfních struktur, které dosahují nižších pevností než příslušné hydratační produkty bez zinku. U vzorků s vyššími koncentracemi zinku byl zaznamenán stejný problém s přípravou a uchováním vzorků. Použitím těchto sloučenin zinku dochází také k ovlivnění iontové síly roztoku a též ke tvorbě odlišně elektrické dvorstvy.

**Tabulka 41:** Mechanické vlastnosti CEM I s GBFS.

dobu uložení [den]	pevnost v ohybu [MPa]	pevnost v tlaku [MPa]
1	4,9± 0,1	20,0± 1,3
7	5,8± 1,0	57,5± 3,3
28	5,9± 0,9	72,1± 3,1
90	6,1± 0,5	74,6± 3,1

U vzorku *Ref II* lze vidět pozvolný růst pevností v ohybu se vzrůstající dobou zrání. Směs s 15 % strusky dosahuje v raném stadiu hydratace nižších pevností v ohybu než *Ref I*. V průběhu prvního týdne hydratace se tato pevnost zvyšuje na srovnatelnou s *Ref I*. I výsledky po delším uložení vykazují hodnoty srovnatelné s *Ref I* vzhledem s relativním odchylkám měření.

Stejně jako v případě pevností v ohybu i pevnost v tlaku je nižší po uplynutí 24 hodin při srovnání se vzorkem *Ref I*. Po 7 dnech hydratace dochází k vývoji pevností, které jsou srovnatelné s *Ref I*. A po uplynutí 28 a 90 dní jsou naměřené pevnosti v tlaku vyšší než u *Ref I* o více jak 10 MPa.

Snížení počátečních mechanických vlastností může být vysvětleno pomalejšími hydratačními reakcemi, jelikož částice strusky reagují pomaleji než samotný cement. Důvodem je tzv. zředovací efekt, při kterém dochází k nahrazení reaktivnějších částic cementu méně reaktivními částicemi strusky. Struska spotřebovává na začátku hydratace

vápník, tím pádem se snižuje pH v roztoku a zpomalují se hydratační reakce. Naopak vyšší pevnosti po uplynutí 28 dnů jsou způsobeny tvorbou kompaktnější mikrostruktury díky pucolánové reakci strusky, což znamená spotřebu portlanditu ke tvorbě dalšího CSH gelu, který napomáhá vývoji pevností.

### 3.2.1 CEM I + GBFS + $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$

U všech sledovaných přísadků zinku dochází s rostoucí dobou hydratace k narůstání pevností v ohybu. S výjimkou nejnižšího přísadku, kde dochází po uplynutí 7 dní ke stagnaci vývoje pevností (kolem 7,4 MPa). Pouze vzorek s 0,05% množstvím zinku nabýval vyšších pevností při srovnání s *Ref II* již po 7 dnech. U všech množství zinku (kromě 1 hm. %) byly naměřeny po uplynutí 90 dní vyšší pevnosti než *Ref II*. Tento efekt může být způsoben vyšším množstvím vytvořeného ettringitu, nižším množstvím portlanditu a tvorbou  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$ .

U nejnižších koncentrací zinku (0,05 a 0,1 hm. %) dochází k mírnému zvýšení pevností v tlaku ve srovnání s *Ref II* až po uplynutí 90 dní. K jejich vyrovnání dochází již po uplynutí 7 dní. U vzorku se 0,5 hm. % zinku nebyly naměřeny vyšší pevnosti než u *Ref II* pouze srovnatelné v rámci směrodatných odchylek. Mírně vyšší mechanické vlastnosti vzorků po 90 dnech mohou být způsobeny pucolánovou reakcí ve spolupráci s precipitací  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$  nebo též chybou měřicího přístroje (zvýšení do 5 MPa).

**Tabulka 42:** Mechanické vlastnosti CEM I s GBFS a  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ .

Zn [hm. %]	doba uložení [den]	pevnost v ohybu [MPa]	pevnost v tlaku [MPa]
0,05	1	4,1 ± 0,2	16,4 ± 1,8
	7	7,3 ± 0,2	62,6 ± 2,4
	28	7,5 ± 0,6	69,2 ± 4,4
	90	7,3 ± 0,5	81,2 ± 1,9
0,1	1	2,0 ± 0,0	2,8 ± 0,1
	7	7,0 ± 0,4	56,3 ± 2,8
	28	6,9 ± 0,6	67,6 ± 3,2
	90	10,0 ± 0,7	80,5 ± 2,0
0,5	1	-	-
	7	6,7 ± 0,6	55,4 ± 4,0
	28	6,7 ± 0,7	65,8 ± 3,0
	90	8,6 ± 0,6	77,3 ± 3,6
1	1	-	-
	7	5,6 ± 1,0	47,1 ± 3,6
	28	6,4 ± 0,4	61,1 ± 2,3
	90	7,0 ± 0,6	74,0 ± 3,9

Při srovnání se vzorky pouze s cementem nedochází ke snížení pevností v tahu za ohybu po uplynutí 90 dní. Směs o koncentraci 0,05 hm. % zinku nabývá po uplynutí 7 dní vyšších pevností než *Ref I* i *Ref II*, což u předchozích měření nebylo zaznamenáno. Na rozdíl od cementových vzorků zde nedochází ke snižování pevností v tlaku (pouze u 1% přísadku zinku, jehož pevnost se ale po 90 dnech také vyrovná *Ref II*). Dochází zde dokonce k mírnému zvýšení pevností což u předchozí sady vzorků s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  nebylo zaznamenáno. Byly naměřeny nižší rozdíly pevností mezi nejvyšší a nejnižší koncentrací zinku – pro cementové vzorky 27,9 MPa, pro vzorky se struskou 7,2 MPa. Právě díky strusce

a jejím reakcím může docházet ke změně reakčního prostředí vzorků, jak chemického, tak i fyzikálního. Struska spotřebovává na začátku hydratace vápník, tím pádem se snižuje pH v roztoku. Zinek, který retarduje hydratační reakce dle literatury utvářením membrány, viz teoretická část, kolem hydratujících zrn, také spotřebovává vápník, který je uvolňován hydratací zrn cementu. Tím pádem dochází k výraznější spotřebě vápníku jednak reakcemi samotné strusky, tak i díky reakcím retardační membrány. Proto dochází k vývoji nižších pevností po 24 hodinách u směsi se struskou.

### 3.2.2 CEM I + GBFS + $ZnCl_2$

Testy pevností v tahu za ohybu prokázaly pokles dosažených hodnot ve srovnání s *Ref II* po uplynutí prvních 24 hodin pro vzorky s 0,1; 0,5 a 1 hm. % zinku. Vzorek o koncentraci zinku 0,05 hm. % dosahoval hodnot srovnatelných se vzorkem *Ref II* ve všech sledovaných časech. U vyšších koncentrací byly hodnoty srovnatelné až po odeznění retardačního působení zinku v rané fázi hydratace.

Vzorek s přidavkem 0,05 hm. % zinku vykazoval srovnatelné pevnosti v tlaku jako *Ref II* již po uplynutí 24 hodin. Všechny studované směsi vykazovaly po uplynutí 7 dní podobné pevnosti jako v případě *Ref II*, kromě koncentrace 1 hm. %, kde lze vidět právě po prvním týdnu hydratace stále pevnosti nižší v důsledku retardačního působení zinku. Rozdíl mezi nejnižším a nejvyšším přidavkem zinku po uplynutí 90 dní činí pouze 4 MPa.

**Tabulka 43:** Mechanické vlastnosti CEM I s GBFS a  $ZnCl_2$ .

Zn [hm. %]	doba uložení [den]	pevnost v ohybu [MPa]	pevnost v tlaku [MPa]
0,05	1	4,9± 0,0	22,0± 0,9
	7	4,1 ± 0,7	56,7 ± 3,4
	28	5,1± 0,2	68,5 ± 1,8
	90	5,6 ± 0,6	77,8 ± 4,5
0,1	1	3,4 ± 0,2	15,3 ± 1,2
	7	4,3 ± 0,9	55,7 ± 4,4
	28	4,5± 1,0	65,2 ± 2,9
	90	5,1 ± 0,7	76,0 ± 3,9
0,5	1	-	-
	7	3,5 ± 0,6	53,6 ± 5,0
	28	5,0 ± 0,7	64,5 ± 4,9
	90	5,0± 0,7	74,0 ± 2,2
1	1	-	-
	7	4,2± 0,5	48,6 ± 4,7
	28	5,5 ± 0,6	63,8 ± 4,8
	90	7,0± 0,4	73,7 ± 2,1

Na rozdíl od vzorků s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  nedocházelo u směsi s  $ZnCl_2$  ani k mírnému navýšení mechanických vlastností. Taktéž nebyl zaznamenán tak výrazný negativní efekt na počáteční pevnosti v tlaku jako při dávkování  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ . To může být způsobeno vznikem  $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$  již po 24 hodinách, na rozdíl od směsi s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ , kde celé množství dopovaného zinku zůstává v amorfní fázi.

Při srovnání s čistě cementovými vzorky zde nebyl prokázán žádný negativní efekt na pevnosti v tahu za ohybu se zvyšující se koncentrací zinku a rostoucím časem. Také ale



nebylo prokázáno žádné zvýšení mechanických vlastností jako v případě čistě cementového vzorku s 0,05 hm. % zinku ve formě  $ZnCl_2$ . Velmi podobné chování vykazují vzorky s  $ZnCl_2$  při studiu pevností v tlaku, kde po uplynutí určité doby vzorky dosahují pevností srovnatelných s *Ref I*, resp. *Ref II*. Pouze u vzorků se struskou se neprojevovalo takové snížení počátečních pevností. Tyto rozdíly mohou být způsobeny částečně reakcemi samotné strusky spolu s ovlivněním reakčního prostředí pro další reakce zinku, ale také vznikem většího množství ettringitu. V tomto prostředí navíc docházelo k precipitaci  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$  ale až po 90 dnech.

### 3.2.3 CEM I + GBFS + ZnO

U nejnižších koncentrací (0,05 a 0,1 hm. %) zinku nebyl kromě retardačního efektu zaznamenán žádný vliv na pevnosti v tahu za ohybu. U koncentrací 0,5 a 1 hm. % lze vidět snížení pevností po uplynutí 90 dní. Z výsledků XRD lze vidět klesající množství volného  $ZnO$  s časem, kde po uplynutí 90 dní dochází ke zreagování celkového množství zinku, což znamená zvýšení koncentrace zinku v amorfní fázi, za předpokladu konstantního množství vytvořeného  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$ . Dále se po uplynutí 90 dní objevuje portlandit.

Vzorky s koncentracemi 0,05 a 0,1 hm. % zinku po uplynutí 7 dní dosahují srovnatelných pevností v rámci směrodatných odchylek se vzorkem *Ref II*. Vyšší množství zinku již výrazněji ovlivňuje (snižuje) naměřené pevnosti v tlaku již od 7 dní hydratace. Přídavky (0,5 a 1 hm. %) vykazují po 28 a 90 dnech hydratace velmi podobné pevnosti, které jsou o skoro 20 MPa nižší než vzorky s 0,05 hm. % zinku. Důvodem nízkých pevností je zde pravděpodobně velmi dlouhá doba setrvání vzorků ve formách, kde i přes veškeré úsilí docházelo k vypařování záměsové vody a k popraskání vzorků.

**Tabulka 44:** Mechanické vlastnosti CEM I s GBFS a  $ZnO$ .

Zn [hm. %]	doba uložení [den]	pevnost v ohybu [MPa]	pevnost v tlaku [MPa]
0,05	1	3,4 ± 0,1	12,9 ± 0,3
	7	5,9 ± 0,9	61,1 ± 4,1
	28	6,2 ± 0,8	64,2 ± 3,9
	90	6,0 ± 0,5	79,1 ± 3,8
0,1	1	-	-
	7	5,9 ± 0,4	51,0 ± 5,0
	28	6,1 ± 0,3	63,3 ± 4,7
	90	6,8 ± 0,5	78,6 ± 3,1
0,5	1	-	-
	7	4,6 ± 0,8	40,2 ± 1,7
	28	5,2 ± 0,0	53,9 ± 3,4
	90	3,3 ± 0,1	59,6 ± 3,3
1	1	-	-
	7	4,4 ± 0,1	30,8 ± 4,0
	28	5,2 ± 0,1	51,0 ± 0,8
	90	3,2 ± 0,0	59,5 ± 5,6

Přídavek  $ZnO$  způsobuje nejvýraznější snížení počátečních pevností v tlaku ze všech testovaných sloučenin zinku vlivem retardačního působení samotného zinku. U pevností v tahu za ohybu bylo prokázáno snížení pevností po uplynutí 90 dní u 0,5 a 1 hm. % přídavku zinku, na rozdíl od vzorků s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  a  $ZnCl_2$ , kde byly pevnosti srovnatelné s *Ref II*.

Výsledky pevností v tlaku ukázaly negativní efekt  $ZnO$  ve vyšších koncentracích (0,5 a 1 hm. %), ale u  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  a  $ZnCl_2$  byly výsledné pevnosti srovnatelné s *Ref II*. Přídavek  $ZnO$  způsobil největší rozdíl mezi vzorky o nejvyšší a nejnižší koncentraci zinku po 90 dnech (19,6 MPa pro  $ZnO$ , pro rozpustné soli do 8 MPa). Získané nižší pevnosti u vzorků s  $ZnO$  mohou být způsobeny delším setrváním vzorků ve formách spojené s odpařením části hydratační vody a popraskáním vzorků. Dále může docházet vlivem pozvolného reagování  $ZnO$  k výraznějšímu ovlivnění pevností mezi 7 a 28 dny, kdy reaguje většina množství  $ZnO$ .

Vzorky se struskou a zinkem v množství 0,05 a 0,1 hm. % dosahovaly pevnosti v tahu za ohybu srovnatelných hodnot s *Ref II* na rozdíl od vzorků bez strusky, kde se tyto pevnosti zvýšily. U 90 denních pevností byl prokázán negativní efekt zinku na rozdíl od cementových vzorků. U vzorků se struskou a množstvím zinku 0,1 hm. % se výrazně zvýšil retardační efekt (vzorky byly odformovány až po 2 dnech), což je způsobeno ředícím efektem přidávané strusky a reakcí s vápenatými ionty pocházejícími z cementu. Výsledky pevností v tlaku ukázaly snížení pevností ve všech sledovaných dnech pro koncentrace 0,5 a 1 hm. %. U cementových vzorků bez příměsí byly naopak výsledné pevnosti srovnatelné s *Ref I*. Vlivem strusky dochází ke změně reakčního prostředí, což může souviset s jinou reakční kinetikou  $ZnO$  během pucolánové reakce. Po 90 dnech navíc dochází ke vzniku většího množství portlanditu a vyčerpání volného  $ZnO$ .

### 3.3 CEM I + vysokoteplotní popílek (*Ref III*)

U cementových vzorků s vysokoteplotním popílkem dopovaných zinkem ve formě  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ ,  $ZnCl_2$  a  $ZnO$  bylo nalezeno několik shodných trendů ve vývoji mechanických vlastností.

Po uplynutí jednoho dne hydratace dochází ke snížení mechanických vlastností se vzrůstajícím množstvím zinku z důvodů retardace hydratačních reakcí, viz příslušná kalorimetrická měření (kapitola 2.3). Stejně jako v případě pouze cementových vzorků o koncentraci zinku 0,5 a 1 hm. % a zde navíc pro vzorky s 0,1 hm. %  $ZnO$  a  $ZnCl_2$  nemohly být změřeny mechanické vlastnosti po prvních 24 hodinách hydratace z důvodu velmi výrazného retardačního efektu zinku. Výsledky pevností v tlaku prokázaly negativní vliv zinku se zvyšující se koncentrací ve zkušebních těliscích, kromě  $ZnO$ , kde po uplynutí 90 dní jsou pevnosti srovnatelné s *Ref III*. Zároveň díky hydratačním reakcím docházelo ke zvyšování měřených pevností v tlaku s časem.

Snížení pevností spolu s rostoucím množstvím zinku je stejně jako u předchozích sad vzorků způsobeno sloučeninami v amorfni fázi, vzhledem k neuvolňování zinku ze vzorku a nezvyšování jeho množství v krystalických sloučeninách. U koncentrovaných vzorků může hrát roli též jejich příprava a ošetřování, kde vlivem vyššího zahřívání směsi během rané hydratace dochází k vypařování vody. V neposlední řadě musíme též přihlídnout k ovlivnění reakčního prostředí a chemismu přidavkem dalších sloučenin. Pevnosti u vzorků s  $ZnO$  mohou být ovlivněny vyšším množstvím  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$  a přítomností portlanditu po 90 dnech.

**Tabulka 45:** Mechanické vlastnosti CEM I s vysokoteplotním popílkem.

doba uložení [den]	pevnost v ohybu [MPa]	pevnost v tlaku [MPa]
1	5,7± 0,6	21,2± 1,4
7	8,1± 0,5	61,3± 3,5
28	7,7± 0,4	71,3± 2,3
90	8,1± 0,8	80,7± 2,7

Vzorky s vysokoteplotním popílkem vykazovaly již po uplynutí 24 hodin srovnatelné pevnosti v tahu za ohybu se vzorkem *Ref I*. Se stárnutím vzorku se již výsledné pevnosti příliš neliší v rámci svých směrodatných odchylek. Při srovnání s *Ref I* dochází u těchto vzorků ke zvýšení pevností po uplynutí prvního týdne hydratace.

Pro pevnosti v tlaku byly zaznamenány podobné trendy jako v případě pevností v ohybu s tím rozdílem, že po uplynutí 24 hodin vzorek s vysokoteplotním popílkem nedosahuje pevností *Ref I*. Opět bylo zaznamenáno zvýšení pevností nad *Ref I*, ale až po 28 dnech zrání.

Stejně jako v případě strusky i zde mohou být zvýšené pevnosti připisovány pucolánové reakci, což znamená reakci za vzniku dalšího *CSH* gelu. Literatura popisuje trojí působení popílků, buď podporují samotnou hydrataci cementu – částice popílku mají menší velikost než zrna cementu a proto mohou sloužit jako reaktivní místa vhodná pro precipitaci hydratačních produktů, pucolánovou reakci a samozřejmě mohou působit jako filer. Nicméně vysokoteplotní popílek používaný v této práci má přibližně 4x větší velikost zrn než částice cementu. Počáteční nižší tlakové pevnosti mohou být stejně jako v případě strusky vysvětleny pomalejšími reakcemi zrn popílků než samotného cementu. Jelikož popílků fixují *CaO*, tím pádem dochází ke snížení pH a pomalejší hydrataci.

### 3.3.1 CEM I + vysokoteplotní popílek + $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$

Po uplynutí 7 dní se hodnoty pevností v tahu za ohybu pro všechny sledované koncentrace zinku výrazně neměnily. Vzorky o koncentraci 0,5 a 1 hm. % dosahovaly nižších pevností ve srovnání s *Ref III* i po uplynutí 7 dní. Vzorky o obsahu 0,05 a 0,1 hm. % zinku vykazovaly srovnatelné pevnosti v rámci směrodatných odchylek s *Ref III* po 7 dnech zrání, stejně jako vzorky s 0,5 a 1 hm % zinku ale až po 28 dnech. Naměřené nižší počáteční pevnosti jsou způsobené retardačním působením samotného zinku.

U koncentrace 0,05 hm. % lze vidět srovnatelné pevnosti v tlaku s *Ref III* již po 7 dnech hydratace. Vzorek s 0,1 hm. % zinku nabývá srovnatelných pevností s *Ref III* pouze po 7 dnech, s delší dobou zrání dochází k jejich snižování. U nejvyšších množství (0,5 a 1 hm. %) byly změřeny pevnosti nižší než pro *Ref III* již po 7 dnech hydratace. Výsledná pevnost pro 1 hm. % přídavek je o třetinu nižší než pevnost získaná pro *Ref III*. Toto snížení je pravděpodobně způsobeno zinkem v amorfni fázi, jehož sloučeniny mají nižší pevnosti, než produkty normální hydratace. U této sady vzorků byla přítomnost  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$  potvrzena již po 1 dni a jeho množství s časem nerostlo. Tudiž s přibývajícím množstvím zinku dochází k jeho fixaci do amorfni fáze ve vyšším množství.

**Tabulka 46:** Mechanické vlastnosti CEM I s vysokoteplotním popílkem a  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ .

Zn [hm. %]	doba uložení [den]	pevnost v ohybu [MPa]	pevnost v tlaku [MPa]
0,05	1	4,2 ± 0,3	16,3 ± 0,5
	7	7,8 ± 0,7	59,4 ± 3,7
	28	7,8 ± 1,0	76,7 ± 4,3
	90	7,8 ± 0,1	84,9 ± 3,1
0,1	1	1,7 ± 0,5	2,2 ± 0,1
	7	7,1 ± 0,5	56,5 ± 3,0
	28	6,9 ± 0,7	60,6 ± 4,9
	90	6,9 ± 0,4	65,1 ± 3,4
0,5	1	-	-
	7	5,9 ± 0,7	52,3 ± 2,8
	28	7,0 ± 0,7	59,8 ± 2,6
	90	7,0 ± 1,0	61,6 ± 3,2
1	1	-	-
	7	7,0 ± 0,5	41,3 ± 4,4
	28	6,9 ± 1,0	52,4 ± 3,4
	90	6,8 ± 0,6	55,7 ± 3,1

Při srovnání s cementovými vzorky nedochází ke snížení pevností v tahu za ohybu po 90 dnech zrání. Naopak i pro 1% přídavek zinku byla dosažená pevnost srovnatelná s *Ref III*, která je samo o sobě vyšší než *Ref I*. Tento efekt může být způsoben vlivem zinku, který se formuje v  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$  ihned po 24 hodinách, a také vyšším obsahem ettringitu. Zároveň u vzorků s vysokoteplotním popílkem dochází ke snížení počátečních pevností u koncentrací 0,5 a 1 hm. %, což u cementových vzorků nebylo zjištěno. U popílkových vzorků dochází k výraznějšímu ovlivnění počátečních pevností v tlaku po 24 hodinách, což je způsobeno pomalejší hydratací vzorků a také reakcí samotných popílků s volným  $CaO$ . Stejně jako u cementových vzorků dochází i zde ke snížení pevností u nejkonzentrovanejších vzorků (0,5 a 1 hm. %). Tento efekt pravděpodobně souvisí se zvyšujícím se obsahem zinku v amorfní fázi vzhledem ke konstantnímu v krystalické. Rychlejší pokles u vzorků bez příměsi může být způsoben navíc nižším množstvím vytvořeného ettringitu.

### 3.3.2 CEM I + vysokoteplotní popílek + $ZnCl_2$

Vzorky s 0,05 hm. % zinku vykazovaly pevnosti v tahu za ohybu srovnatelné s *Ref III* již po prvním týdnu hydratace. U vyšších přídavků zinku byl zjištěn pokles pevností s rostoucím časem. Se vzorkem *Ref III* jsou srovnatelné pouze vzorky po 7 dnech hydratace nezávisle na koncentraci zinku a po 28 dnech pouze vzorky s 0,05 a 0,1 hm. % zinku. Na pokles pevností mohou mít vliv nejen amorfní sloučeniny v pastách, ale i rostoucí množství krystalického minerálu obsahující chlór  $Ca_2Al(OH)_6Cl(H_2O)_2$ .

Pro všechny vzorky dochází po uplynutí 7 dní ke snížení pevností v tlaku ve srovnání s *Ref III* a k jejich růstu po 28 dnech zrání až na hodnotu srovnatelnou s *Ref III*. Po 90 dnech bylo zjištěno mírné zvýšení pevností ve srovnání s *Ref III* pro vzorek s 0,05 hm. % zinku, růst pevností až na hodnoty srovnatelné u 0,1 a 0,5 hm. % přídavku a pro koncentraci 1 hm. % byly zaznamenány výsledné pevnosti nižší než reference. Po prvních 24 hodinách dochází ke tvorbě krystalické fáze  $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$ . Jelikož se množství této fáze s postupem času nemění, lze předpokládat vznik maximálního množství. Zinek se do této fáze nemůže již dále

vázat a zabudovává se pouze do amorfnní struktury pasty. Nutno také dodat že zvýšení nebo snížení pevností v tlaku po uplynutí 90 dní je do 5 MPa (při vzhlednutí ke směrodatným odchylkám) tudíž tento rozdíl mohl být způsoben chybou měření.

**Tabulka 47:** Mechanické vlastnosti CEM I s vysokoteplotním popílkem a  $ZnCl_2$ .

Zn [hm. %]	doba uložení [den]	pevnost v ohybu [MPa]	pevnost v tlaku [MPa]
0,05	1	3,3 ± 0,2	15,1 ± 1,0
	7	7,4 ± 0,5	55,2 ± 2,1
	28	8,6 ± 0,5	69,5 ± 4,3
	90	9,2 ± 0,6	88,9 ± 4,2
0,1	1	-	-
	7	7,3 ± 0,4	54,2 ± 3,1
	28	7,0 ± 0,7	67,8 ± 3,4
	90	4,9 ± 0,7	81,9 ± 3,4
0,5	1	-	-
	7	7,1 ± 0,5	54,0 ± 3,0
	28	5,9 ± 0,1	67,7 ± 2,0
	90	5,8 ± 0,8	74,3 ± 3,9
1	1	-	-
	7	7,6 ± 0,3	53,7 ± 2,7
	28	4,8 ± 0,9	67,7 ± 2,7
	90	4,1 ± 1,0	70,8 ± 4,7

U vzorků s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  nedocházelo k tak velkému snížení pevností v tahu za ohybu jako v případě  $ZnCl_2$ , což značí výraznější negativní efekt  $ZnCl_2$ . Pouze u  $ZnCl_2$  docházelo k vyrovnání raných pevností i u nejvyšších množství zinku, na rozdíl od  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ , kde docházelo k jejich snížení. Naopak u pevností v tlaku přídavek  $ZnCl_2$  v koncentraci 0,05 hm. % po 90 dnech dokonce pevnosti mírně zvyšoval. Zároveň nedochází k tak výraznému snižování pevností vzhledem ke koncentraci zinku jako v případě  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ .

Vzorky bez příměsí vykazovaly stejné trendy pevností v tahu za ohybu, jako vzorky s vysokoteplotním popílkem, pouze zde nedocházelo k jejich zvýšení nad příslušnou referenci. Dále docházelo k výraznějšímu prodloužení retardace, jelikož u vzorků o koncentraci 0,1 hm. % nemohly být měřeny 1 denní mechanické vlastnosti díky nižší reaktivitě popílků a retardačnímu působení zinku. U pevností v tlaku byly v přítomnosti popílku změřeny mírně vyšší pevnosti než *Ref III* (ale pouze u nejnižší koncentrace zinku), což se u čistě cementových vzorků neprokázalo. Tento velmi malý nárůst může být vysvětlen i chybou při měření. Ani po 90 dnech nedochází u cementových vzorků ke snížení pevností, u popílkových ano, u nejvyššího množství zinku. Tento pokles je ale jen do 5 MPa, což může být opět způsobeno chybou měření. Rozdíl pevností mezi 0,01 a 1 hm % zinku pro cementové vzorky je o polovinu nižší než pro vzorky s vysokoteplotním popílkem.



### 3.3.3 CEM I + vysokoteplotní popílek+ ZnO

U všech vzorků dochází s postupem času k růstu pevností v tahu za ohybu na srovnatelné s *Ref III*. Pouze vzorek s nejnižším množstvím zinku vykazuje již po 7 dnech hydratace vyšší pevnosti než *Ref III*, co může opět souviset s výskytem  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$ . S dalším zvýšením zinku již dochází k výraznějšímu efektu zinku v amorfní fázi, tzn. pokles pevností ale ne pod hodnotu získanou pro *Ref III*.

U 0,05 a 0,1 hm. % přídavků se vyskytl růst pevností na srovnatelné s *Ref III* po uplynutí 7 dní. Pak následoval mírný pokles, pravděpodobně díky pomalejšímu průběhu pucolánové reakce, jelikož pevnosti po 90 dnech jsou opět velmi podobné *Ref III*. Vzorky s koncentracemi 0,5 a 1 hm. % po 7 dnech vykazovaly nižší pevnosti v důsledku retardačního působení samotného zinku. Po uplynutí 90 dní byly ale naměřeny pevnosti odpovídající *Ref III*.

**Tabulka 48:** Mechanické vlastnosti CEM I s vysokoteplotním popílkem a ZnO.

Zn [hm. %]	doba uložení [den]	pevnost v ohybu [MPa]	pevnost v tlaku [MPa]
0,05	1	3,5 ± 0,1	14,0 ± 0,8
	7	9,5 ± 0,1	58,9 ± 3,3
	28	9,2 ± 0,6	65,1 ± 2,8
	90	9,7 ± 0,6	81,0 ± 3,0
0,1	1	-	-
	7	7,0 ± 0,6	58,7 ± 4,6
	28	6,9 ± 0,4	64,6 ± 1,5
	90	7,1 ± 0,2	80,8 ± 4,3
0,5	1	-	-
	7	2,8 ± 0,2	40,4 ± 2,6
	28	7,5 ± 0,6	61,7 ± 2,6
	90	8,2 ± 0,4	79,6 ± 4,6
1	1	-	-
	7	3,8 ± 0,8	27,3 ± 2,4
	28	8,4 ± 1,0	60,2 ± 4,5
	90	9,3 ± 0,5	79,1 ± 3,9

Pouze s přídavkem  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  o koncentraci 0,1 hm. % bylo možné měřit mechanické vlastnosti po uplynutí prvních 24 hodin. Vzorky s  $ZnCl_2$  a  $ZnO$  potřebovaly delší čas pro tuhnutí. Stejně jako u vzorků s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  nedocházelo ke snižování pevností v tahu za ohybu s časem, ale pouze u 0,05 hm. % zinku ve formě  $ZnO$  byly naměřeny pevnosti vyšší než *Ref III*. Tento rozdíl může být způsoben mírně vyšším množstvím  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$  a také přítomností nezreagovaného  $ZnO$ . Nejvýraznější pokles počátečních pevností byl naměřen pro sloučeniny obsahující  $ZnO$  z důvodu nejvýraznějšího retardačního působení. Pouze přídavkem  $ZnCl_2$  v množství 0,05 hm. % byly dosaženy po uplynutí 90 dní vyšší pevnosti v tlaku ve srovnání s *Ref III* pravděpodobně díky přítomnosti  $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$  a menšímu množství zinku v amorfní fázi. Ani nejvyšší přídavek zinku ve formě  $ZnO$  nezpůsobil výrazné snížení 90 denních pevností, jako v případě  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  a  $ZnCl_2$ . Právě po 90 dnech byl objeven ve vzorku s  $ZnO$  portlandit v množství do 10 %. Pouze 2 MPa tvořil rozdíl pevností mezi nejnižší (0,05 hm %) a nejvyšší (1 hm. %) koncentrací

zinku ve formě  $ZnO$  po 90 dnech hydratace. Pro  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  byl tento rozdíl tvořil skoro 30 MPa a pro  $ZnCl_2$  byl vypočítán na 18 MPa.

Vzorky s popílkem o koncentraci 0,1 hm. % zinku po prvních 24 hodinách nenabývaly takových vlastností, aby mohly být stanoveny mechanické vlastnosti na rozdíl od vzorků bez příměsí, což značí vyšší retardační vliv zinku v systému a samozřejmě také zředovací efekt samotného popílku. Stejně jako u směsí bez popílků pozorujeme nárůst pevností v tahu za ohybu pro 0,05 hm. % zinku. Při vyšších koncentracích se již ale tento efekt neobjevuje (což u cementového vzorku s 0,1 hm. % zinku ano), ale ani nedochází ke snížení pevností ve srovnání s *Ref III*. U obou sad vzorků nebyly zaznamenány poklesy pevností ve srovnání s příslušnými referencemi ani pro 1% množství zinku. Jak již bylo popsáno výše, pravděpodobně díky oddálení pucolánové reakce vzorky po 28 dnech dosahovaly nižších pevností ve srovnání s *Ref III* (což značí pomalejší nárůst pevností, který samozřejmě nemohl být zaznamenán pro cementové vzorky). U popílkových vzorků nedochází ke zvýšení pevností nad referenční měření, jako v případě nízkých přídavek zinku u cementových vzorků, což lze vysvětlit u vzorků s  $ZnO$  zreagováním celého množství již po 28 dnech, tudíž nemůže působit jako filer ani jako reaktivní místo pro precipitaci produktů hydratace.

### 3.4 CEM I + fluidní popílek (*Ref IV*)

U cementových vzorků s fluidním popílkem dopovaných zinkem ve formě  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ ,  $ZnCl_2$  a  $ZnO$  bylo nalezeno několik shodných trendů ve vývoji mechanických vlastností.

Po uplynutí jednoho dne hydratace dochází ke snížení mechanických vlastností se vzrůstajícím množstvím zinku z důvodů retardace hydratačních reakcí. Stejně jako v případě vzorků bez popílků o koncentraci zinku 0,5 a 1 hm. % nemohly být ani zde změřeny mechanické vlastnosti po prvních 24 hodinách hydratace z důvodu velmi výrazného retardačního efektu zinku. U pevností v tahu za ohybu byly pevnosti srovnatelné s *Ref IV* pro vzorky s 0,05 hm. % zinku ve všech sledovaných dobách a pro 0,1 hm. % zinku po uplynutí 7 dní. Výsledky pevností v tlaku prokázaly negativní vliv zinku se zvyšující se koncentrací ve zkušebních těliscích. Zároveň díky hydratačním reakcím docházelo ke zvyšování měřených pevností v tlaku s časem. U nejméně koncentrovaných vzorků po prvním dni hydratace byly naměřeny pevnosti srovnatelné s *Ref IV*.

**Tabulka 49:** Mechanické vlastnosti CEM I s fluidním popílkem.

doba uložení [den]	pevnost v ohybu [MPa]	pevnost v tlaku [MPa]
1	4,5± 0,6	20,8± 2,8
7	4,5± 0,5	60,1± 2,9
28	4,5± 0,1	77,8 ± 3,1
90	4,8± 0,4	86,3± 3,8

Výsledky zkoušek pevností v tahu za ohybu neprokázaly výraznější změny v závislosti na době zrání zkušebních těles. Hodnoty se pohybují od 4,5 do 4,8 MPa. Pouze pevnosti dosažené po 24 hodinách hydratace dosahují srovnatelných hodnot s *Ref I*. S delší dobou hydratace vzorek s fluidním popílkem vykazuje pevnosti nižší na rozdíl od *Ref I*.

Pro vzorek s fluidním popílkem byl zaznamenán stejný trend pevností v tlaku jako pro referenční vzorek s vysokoteplotním popílkem. Po 28 dnech nabývá vzorek s fluidním popílkem dokonce pevností vyšších než *Ref III*, což znamená nejvyšší dosažené pevnosti ze všech referenčních vzorků.

Na rozdíl od vysokoteplotního popílku obsahuje fluidní více volného  $CaO$  a  $SO_3$ , díky jeho výrobě, kde dochází ke spalování uhlí spolu s vápencem. Od klasického vysokoteplotního popílku, který potřebuje k proběhnutí pucolánové reakce vápník z cementu, může fluidní tuhnout a tvrdnout v reakci s vodou sám o sobě. Vyšší pevnosti při srovnání s referenčním cementovým vzorkem (*Ref I*) jsou způsobeny pucolánovou reakcí, malou velikostí částic popílků, což umožňuje tvorbu kompaktnější mikrostruktury a také může přispět ke tvorbě reaktivních míst, na kterých může dojít k snadnější precipitaci hydratačních produktů. Při použití fluidního popílku dochází k reakci s volným vápnem, která může urychlit hydrataci a způsobit lepší proreagování díky vyšší teplotě spojené s tvorbou nových produktů a zvýšení pevností [85].

### 3.4.1 CEM I + fluidní popílek + $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$

U koncentrací zinku 0,05 a 0,5 hm. % se pevnost v tahu za ohybu v závislosti na čase příliš neměnila. U koncentrace zinku 0,1 hm. % lze vidět nižší pevnosti po prvních 24 hodinách z důvodu retardace hydratace. Při srovnání s *Ref IV* dosahují vzorky o koncentracích zinku 0,05 a 0,1 hm. % srovnatelných hodnot ve všech sledových dobách. U vyšších přídavek dokonce dochází k vývoji vyšších pevností opět ve všech časech proti *Ref IV*. Potlačení negativního vlivu zinku na vývoj pevností je způsobeno pravděpodobně vyšším výskytem ettringitu (o zhruba 6 %) než u příslušné referenčního vzorku. Dalším důvodem může být výskyt křemene i po 90 dnech.

Nejnižší množství zinku (0,05 hm. %) výrazně neovlivnilo počáteční pevnosti v tlaku ve srovnání s *Ref IV*. Pouze po uplynutí 90 dní byly získané pevnosti nižší, což může souviset s ovlivněním rychlosti pucolánové reakce. Pro vyšší množství zinku (0,1 a 0,5 hm. %) byly naměřeny pevnosti srovnatelné s *Ref IV* až od 7 dnů hydratace. Opět zde dochází ke snížení 90 denních pevností. Pro 1 % přídavek zinku byl zjištěn jeho negativní efekt na výsledné pevnosti, jelikož u všech vzorků byla pevnosti nižší než *Ref IV*. Tyto snižující se pevnosti mohou být způsobeny opět zvyšujícím se množstvím zinku v amorfní fázi. Rozdílný vývoj mechanických vlastností, růst pevností v tahu za ohybu a pokles pevností v tlaku, by mohl být způsoben orientací krystalických fází ve vzorku. Dalším důvodem snižování pevností může být během pucolánové reakce rozpouštění portlanditu a amorfního oxidu křemičitého za vzniku dodatečného *CSH* gelu.

**Tabulka 50:** Mechanické vlastnosti CEM I s fluidním popínkem a  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ .

Zn [hm. %]	doba uložení [den]	pevnost v ohybu [MPa]	pevnost v tlaku [MPa]
0,05	1	5,0 ± 0,0	22,0 ± 1,3
	7	4,7 ± 0,2	57,1 ± 2,2
	28	4,7 ± 0,6	72,5 ± 4,6
	90	4,9 ± 0,5	77,0 ± 4,7
0,1	1	2,7 ± 0,0	13,1 ± 0,7
	7	5,1 ± 0,6	56,8 ± 2,6
	28	5,0 ± 0,5	72,5 ± 4,6
	90	5,5 ± 0,6	76,5 ± 2,8
0,5	1	-	-
	7	6,6 ± 0,8	55,6 ± 4,6
	28	6,3 ± 0,5	71,3 ± 3,4
	90	6,5 ± 0,7	74,8 ± 3,9
1	1	-	-
	7	5,5 ± 0,3	42,1 ± 3,3
	28	7,3 ± 0,4	57,6 ± 1,7
	90	7,6 ± 0,8	67,0 ± 3,4

U vzorků s fluidním popínkem dochází u nejvyšších koncentrací (0,5 a 1 hm. %) zinku ke zvýšení pevností v tahu za ohybu ve srovnání s *Ref IV*. Na rozdíl od cementových vzorků bez příměsi dochází zde ke snížení 90 denních pevností v celém koncentračním rozsahu, pravděpodobně díky oddálené pucolánové reakci. Snížení pevností v tlaku po celou sledovanou dobu zrání bylo zjištěno u vzorků bez aditiv o obsahu zinku 0,5 a 1 hm. %. Stejný efekt byl zaznamenán i u směsi s fluidním popínkem, ale pouze u nejvyššího množství zinku (1 hm. %). Rozdílné mechanické vlastnosti jsou ovlivněny vyšším obsahem ettringitu a absencí portlanditu u vzorků s fluidním popínkem. Dále vznikem  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$  již po 24 hodinách může docházet ke zvyšování pevností již od raných dob zrání na rozdíl od vzorků bez aditiv, kde se tato sloučenina vyskytuje až po 28 dnech.

### 3.4.2 CEM I + fluidní popínek + $ZnCl_2$

U všech testovaných množství zinku se s časem výsledné pevnosti v tahu za ohybu příliš neliší, kromě koncentrace 0,1 hm. % po 24 hodinách, kde zinek retarduje hydratační reakce. U nejnižších koncentrací – 0,05 a 0,1 hm. % zinku byly výsledné pevnosti po 7 dnech srovnatelné s *Ref IV*, pro 0,05 hm. % koncentraci již po 24 hodinách. Vzorky s množstvím 0,5 a 1 hm. % zinku už po 7 dnech hydratace vykazovaly vyšší pevnosti než *Ref IV*. Stejně jako u vzorků s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  může být tento jev vysvětlen prostorovým uspořádáním krystalických sloučenin, kdy pomáhají zvyšovat pevnosti v ohybu. Nebo dochází ke vzniku jinak modifikované amorfni fáze ionty zinku a chloridu v přítomnosti fluidního popínku.

Pouze pro koncentraci zinku 0,05 hm. % byla naměřena pevnost srovnatelná s *Ref IV*, a to jen po uplynutí 24 hodin. Po delší době zrání tento vzorek vykazoval pevnosti nižší. U všech vyšších koncentrací byl dokázán negativní efekt zinku na pevnosti v tlaku. Ani po uplynutí 90 dní žádný ze vzorků nedosahoval pevností srovnatelných s *Ref IV*. Opět toto rozdílné chování vzorků v rámci mechanických vlastností svědčí s největší pravděpodobností na vývoj 3D struktury pasty s podporou pevností v tahu za ohybu.

**Tabulka 51:** Mechanické vlastnosti CEM I s fluidním popílkem a  $ZnCl_2$ .

Zn [hm. %]	doba uložení [den]	pevnost v ohybu [MPa]	pevnost v tlaku [MPa]
0,05	1	4,1 ± 0,1	17,9 ± 1,6
	7	4,5 ± 0,4	48,8 ± 2,3
	28	4,9 ± 0,4	68,3 ± 2,8
	90	4,7 ± 0,3	76,6 ± 3,9
0,1	1	3,0 ± 0,0	2,8 ± 0,2
	7	5,2 ± 0,8	50,5 ± 3,5
	28	5,1 ± 0,5	66,9 ± 2,5
	90	5,6 ± 0,6	68,7 ± 4,2
0,5	1	-	-
	7	5,9 ± 0,4	43,0 ± 3,7
	28	5,8 ± 0,1	60,0 ± 2,8
	90	5,7 ± 0,3	68,0 ± 3,0
1	1	-	-
	7	5,9 ± 0,8	42,5 ± 3,8
	28	5,7 ± 0,3	59,1 ± 3,8
	90	5,9 ± 0,6	66,0 ± 3,9

Pro pevnosti v tahu za ohybu byly získány shodné trendy v obou případech rozpustných sloučenin zinku -  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  i  $ZnCl_2$ , což svědčí o podobném chemismu hydratačních a retardačních reakcí. U dávkování  $ZnCl_2$  dochází pouze při koncentraci 0,05 hm. % po 24 hodinách k vytvoření pevností v tlaku srovnatelných s *Ref IV*. Naproti tomu u směsi s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  dochází ke snížení 90 denních pevností pro všechna množství zinku. Až u vzorku o koncentraci zinku 1 hm. % nastává snížení pod příslušnou referenci u všech sledovaných dob zrání. Z naměřených dat vyplývá negativnější vliv  $ZnCl_2$  na hydrataci vzorků s fluidními popílkem. Důvodem vyšších pevností směsi s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  může být vyšší obsah ettringitu již po 24 hodinách. Navíc u vzorků s  $ZnCl_2$  byly detekovány krystalické sloučeniny chloridů  $Ca_2Al(OH)_6Cl(H_2O)_2$  již po 1. dni a stále (i po 90 dnech) sádrovec. Samozřejmě nelze opomenout samotný vliv chloridových iontů na samotné hydratační reakce.

Vzorky s fluidním popílkem vykazují zcela jiné chování než vzorky bez příměsí. U čistě cementových vzorků dochází s časem ke snižování pevností v tahu za ohybu, na rozdíl od vzorků s fluidním popílkem, kde pevnosti rostou. Již po uplynutí 24 hodin jsou u vzorku s fluidním popílkem (0,05 hm. %) pevnosti srovnatelné s *Ref IV*. Z výsledků vyplývá pozitivní efekt  $ZnCl_2$  s časem u vzorků s popílkem, pro čistě cementové směsi je výsledný efekt negativní. U vzorků bez aditiv dochází s časem k růstu pevností v tlaku až na srovnatelné s *Ref I*. Přídavek  $ZnCl_2$  spolu s fluidním popílkem naopak způsobuje jejich snížení již od nejnižší koncentrace zinku. Svou roli zde může hrát předností orientace v prostoru výrazně vyššího množství ettringitu a přítomnost křemičitého písku u směsi s fluidním popílkem. Navíc dochází k pucolánové reakci a vzniku jiného reakčního prostředí.

### 3.4.3 CEM I + fluidní popílek + $ZnO$

U koncentrací zinku 0,05 a 0,1 hm. % nedochází k výraznějším změnám pevností v tahu za ohybu s prodlužující se dobou zrání. Kromě směsi s 0,1 hm. % zinku po 24 hodinách, kde je znatelnější retardační vliv zinku. U těchto koncentrací byly výsledné pevnosti srovnatelné v rámci směrodatných odchylek s *Ref IV*. Pro vyšší množství zinku byly zaznamenány



výrazné nižší pevností, a to pro 0,5% přídavek po 90 dnech a pro 1% přídavek již po 28 dnech. Výsledky z dříve sledovaných doby u těchto vzorků vykazují pevnosti vyšší než *Ref IV*. Možným důvodem je ovlivnění pucolánové reakce, kde dochází k rozpouštění portlanditu a amorfního křemíku za tvorby dodatečného *CSH* gelu. V tomto případě byl výskyt portlanditu zaznamenán až po 28 dnech v množství do 10 % což by dopovídalo době snížení pevností. Navíc je zde volný *ZnO*, který pomalu reaguje a může tak ovlivňovat prostředí a zpomalovat pucolánovou reakci, právě jeho vázáním do amorfních sloučenin.

Výsledky pevností v tlaku prokázaly snížení 90 denních pevností v tlaku u všech koncentrací zinku. Vzorek s 0,05 hm. % zinku dosahoval srovnatelných pevností s *Ref IV*, kromě 90 denních. Při vyšších koncentracích zinku vzorky nabývají po uplynutí 7 a 28 dní srovnatelných pevností s *Ref IV*. Rozdíl v pevnostech mezi nejvyšším a nejnižším množstvím zinku po 90 dnech byl pouze 2,8 MPa. Důvodem snížení 90 denních pevností může být samotná pucolánová reakce, kdy dochází ke snížení pevností během rozpouštění portlanditu a amorfního křemíku.

**Tabulka 52:** Mechanické vlastnosti CEM I s fluidním popílčkem a *ZnO*.

Zn [hm. %]	doba uložení [den]	pevnost v ohybu [MPa]	pevnost v tlaku [MPa]
0,05	1	4,6 ± 0,6	24,1 ± 0,5
	7	4,4 ± 0,7	59,1 ± 3,2
	28	4,5 ± 0,2	75,8 ± 4,2
	90	4,5 ± 0,9	78,2 ± 3,2
0,1	1	2,2 ± 0,0	8,5 ± 0,6
	7	4,7 ± 0,9	58,5 ± 2,3
	28	4,7 ± 0,3	74,5 ± 3,8
	90	4,6 ± 0,8	75,9 ± 2,6
0,5	1	-	-
	7	6,6 ± 0,1	58,4 ± 2,2
	28	6,6 ± 0,5	74,4 ± 3,2
	90	3,0 ± 0,3	75,7 ± 2,8
1	1	-	-
	7	7,3 ± 0,1	56,9 ± 2,8
	28	3,3 ± 0,9	73,9 ± 3,2
	90	3,0 ± 0,3	75,4 ± 3,2

Stejně jako u sloučenin  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  a  $ZnCl_2$  docházelo i u *ZnO* k výraznému odchýlení hodnot pevností v tahu za ohybu pro koncentrace 0,5 a 1 hm. %. Zatímco u rozpustných solí byly zaznamenány pevnosti vyšší než *Ref IV* u *ZnO* docházelo k jejich postupnému snižování. Rozdílné chování sloučenin zinku je pravděpodobně způsobeno odlišným chemickým prostředím utvářeným během hydratačních reakcí. Zatímco rozpustné sloučeniny reagují velmi rychle, zinek ve formě *ZnO* se rozpouští zvolna (byl detekován i po 7 dnech). Shodně jako u vzorků s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  nedochází k okamžitému snižování pevností v tlaku jako v případě  $ZnCl_2$ . Pouze 90 denní pevnosti byly nižší než *Ref IV*, což lze připsat pomalejší pucolánové reakci. Pro obě rozpustné sloučeniny zinku byly zjištěny nižší pevnosti u 1% vzorků ihned po 7 dnech hydratace, což se u vzorku s *ZnO* neprokázalo. Rozdíly v 90 denních pevnostech mezi 0,05 a 1% byly nejnižší pro vzorky se zinkem ve formě *ZnO* (pod 3 MPa). Na rozdíl od  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  a  $ZnCl_2$  vzorky s *ZnO* o koncentraci

1 hm. % byly vyjmuty z forem až po uplynutí 3 dní, u ostatních stačily jen 2 dny. Snižování pevností v tlaku po 90 dnech lze vysvětlit zpomalením pucolánové reakce. Dále lze vidět negativní vliv rozpustných solí na výsledné pevnosti v tlaku, což může být vysvětleno absencí portlanditu ale také samotným působením jak chloridových, tak i dusičnanových iontů.

Na rozdíl od cementových vzorků zde nedochází k nárůstu pevností v tahu za ohybu u vzorků se 0,05 a 0,1 hm. % zinku. U vyšších koncentrací zinku se po 7 dnech pevnosti zvýšily nad příslušné reference, což odpovídá výsledkům obou sad vzorků. Po delším čase pevnosti klesly, u cementových vzorků na srovnatelné s *Ref I*, ale pro směsi s fluidním popílkem byly naměřeny pevnosti nižší než *Ref IV*. U pevností v tlaku nebyl zaznamenán tak výrazný retardační efekt zinku jako u vzorků bez aditiv. Pro vzorky s fluidními popílkem nebylo zaznamenáno zvýšení pevností, jak v případě cementových vzorků po 90 dnech u nejnižších koncentrací zinku. Naopak byly zaznamenány taktéž po 90 dnech pevnosti nižší než *Ref IV*, které jsou ale stále vyšší než pro *Ref I*. Pokles pevností u směsi s fluidním popílkem může být způsoben, jak už bylo zmíněno výše, samotnou pucolánovou reakcí.

### 3.5 Srovnání vlivu zinku na mechanické vlastnosti

#### 3.5.1 Referenční vzorky

Vzorek se struskou nabývá nižších pevností v tahu za ohybu než samotný referenční cementový vzorek, ale s delší dobou hydratace se jejich pevnosti vyrovnají, což značí pomalejší počáteční hydratační reakce samotné strusky. Oba popílký sice nabývají po 24 hodinách pevnosti srovnatelné s referencí bez příměsí, ale postupem času dochází k jejich změnám. Vzorky s vysokoteplotním popílkem nabývají pevností vyšších (tvorba kompaktnější mikrostruktury a pucolánová reakce), naopak u fluidního popílkem dochází k jejich snížení. Nutno ale říci, že pro vzorky s fluidním popílkem pevnosti zaznamenané od prvních 24 hodin do 90 dní se příliš neliší v rámci svých směrodatných odchylek. Nižší pevnosti u směsi s fluidním popílkem mohou být způsobeny právě vyšším množstvím volného  $CaO$  (10 %), které může ve vzorcích karbonatovat, vytvářet kalcit, který zaujímá větší prostor než samotný  $CaO$ , takže ve vzorcích vznikají mikrotrhlínky.

Pro všechny příměsi bylo zaznamenáno stejné chování v rámci vývoje pevností v tlaku. Dochází ke snížení počátečních pevností právě pomalejšími hydratačními reakcemi. Po 7 dnech jsou pevnosti srovnatelné s *Ref I* a dále díky pucolánové reakci vzorky dosahují pevností vyšších. Směsi s popílkem se liší pouze ve vývoji 28 denních pevností, kde mírně vyšších pevností nabývá vzorek s fluidním popílkem, což může být způsobeno obsahem anhydritu (28 %), která vnáší do směsi jak vápenaté, tak i síranové ionty, tzn. vyšší množství ettringitu.

#### 3.5.2 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$

Přídavek  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  snížil pevnosti v tahu za ohybu po 24 hodinách u 0,05 hm. % zinku u všech příměsí, kromě fluidního popílkem, kde byly srovnatelné s příslušnou referencí. To může být způsobeno vyšší reaktivitou samotného popílkem při srovnání s ostatními aditivy. Od koncentrace 0,5 hm. % již nebyly měřeny mechanické vlastnosti u všech testovaných příměsí z důvodu vysokého retardačního efektu zinku a nezatuhnutí past. U vzorků bez aditiv docházelo ke snížení pevností po 90 dnech zráni z důvodu přítomnosti zinku v amorfní fázi. Pro vzorky se struskou byly naměřeny dokonce vyšší hodnoty již po 7 dnech pro 0,05% přídavek a po 90 dnech pro 0,1 a 0,5% přídavek. Tyto vyšších hodnoty pevností jsou

pravděpodobně způsobeny pucolánou reakcí. Kromě nižších počátečních pevností nebyl u strusky zaznamenán další negativní efekt působení zinku s časem. Vzorky s popílky vykazovaly podobné chování u koncentrací 0,05 a 0,1 hm. % zinku. Kromě vyšších počátečních pevností u směsí s fluidními popílky, které byly způsobeny rychlejšími reakcemi samotných fluidních popílků. Sada vzorků s vysokoteplotním popílkem nabývala nižších počátečních pevností než příslušný referenční vzorek díky retardačnímu působení zinku, ale časem byly pevnosti srovnatelné. Naproti tomu vzorky s fluidním popílkem od koncentrace 0,5 hm. % zinku převyšovaly pevnosti pro referenční vzorek s fluidním popílkem, ale nedosahovaly hodnot referenčního vzorku vysokoteplotního popílku. Pouze vzorek s 1 hm. % zinku po 28 dnech nabýval pevností srovnatelných.

U pevností v tlaku docházelo ke zvýšení hodnot nad referenční měření pouze u strusky po 90 dnech s 0,05 a 0,1 hm. % zinku. Možným vysvětlením je tvorba  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$  právě po 90 dnech. U všech příměsí platilo, že se vzrůstajícím množstvím zinku klesala i dosažená pevnost, což je dáno zvyšujícím se výskytem zinku v amorfní formě (vzhledem ke stabilní koncentraci zinku a krystalické fázi –  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$ ). Pro cementové vzorky byl prokázán pokles pevností již od koncentrace 0,5 hm. % zinku, u vysokoteplotních popílků pak od koncentrace 0,1 hm. % až po 28 dnech a u fluidních popílků byl zaznamenán pokles pro všechny koncentrace zinku po 90 dnech zrání. Struska pravděpodobně díky vysokému obsahu amorfní fáze (87 %) a pucolánové reakci může dosahovat srovnatelných pevností s příslušnou referencí i u koncentrace zinku 1 hm. %. U ostatních sad vzorků byl výrazně znát vliv zinku snížením dosažených pevností. U směsí s fluidním popílkem se tento efekt projevil až u nejvyššího množství zinku a pak vždy u doby zrání 90 dní. Což je způsobeno vyšším množstvím volného vápna (10 %), které napomáhá vytvoření alkalického prostředí a tudíž i nižšímu vlivu zinku, který spotřebovává vápník vytvořenou membránou kolem hydratujících zrn. Při srovnání pevností fluidních popílků s referenční hodnotou pro vysokoteplotní popílky vyplývá negativní efekt zinku až od nejvyššího množství, což souvisí s jiným chemickým složením popílků.

### 3.5.3 $ZnCl_2$

U vzorků bez příměsí byl prokázán negativní efekt  $ZnCl_2$  na pevnosti v tahu za ohybu po delší době hydratace, otázkou zůstává, jak velkou roli v tomto poklesu hrají samy chloridy. Naopak u vzorků se struskou pevnosti u všech koncentrací zinku, kromě retardačního vlivu, byly srovnatelné s referenční vzorkem obsahujícím strusku. Tento vývoj pevností je pravděpodobně podpořen pucolánovou reakcí samotné strusky, která obsahuje 40 % amorfní fáze, a tak může docházet k potlačení negativního vlivu zinku. U popílkových směsí s vyšším množstvím zinku bylo pozorováno zcela odlišné chování. Zatímco vzorky s vysokoteplotním popílkem dosahovaly nižších pevností s rostoucím časem a koncentrací, u fluidních popílků pozorujeme jejich nárůst. Tento rozdíl může být způsoben jiným složením samotných popílků (fluidní popílky obsahují 10 % volného vápna), tak i z toho vyplývající jiným chemickým prostředím hydratačních reakcí. Stejně jako u strusky nedochází u fluidních popílků k výraznějšímu vývoji pevností v tahu za ohybu pro vzorek s 0,05 hm. %. Navzdory vyšším pevnostem u vzorků s fluidním popílkem nedochází k vyrovnání pevností s referenčním vzorkem obsahujícím vysokoteplotní popílek.

Sady vzorků bez aditiv a s přídatkem strusky vykazují podobný vývoj pevností v tlaku. Pouze u vzorků bez příměsí dochází k výraznějšímu retardačnímu efektu zinku v počátcích hydratace. Tento efekt může být způsoben reakcemi strusky (spotřeba vápničku) a tvorbě

odlišného chemického prostředí retardace. Oba popílků vykazují opět jiné chování. U vysokoteplotního dochází po 90 dnech u nejnižší koncentrace zinku dokonce k mírnému zvýšení pevností. Vzorky s fluidním popílkem sice vykazovaly nižší retardační efekt zinku (u vzorků s vysokoteplotním popílkem o koncentraci zinku 0,1 hm. % nebyly měřeny 1 denní pevnosti), ale nabývaly pouze nižších pevností než *Ref IV*. Nižší pevnosti u směsi vysokoteplotním popílkem lze vysvětlit nedostatkem vápenatých iontů, která spotřebovává retardační membrána tvořená sloučeninami zinku a tím pádem k pomalejší tvorbě zásaditého pH hydratačních reakcí. Vyšší pevnosti po delší době hydratace u vzorků s vysokoteplotním popílkem opět souvisí s jeho chemickým složením a vyšším obsahem amorfni fáze. Navíc u vzorků s fluidními popílků byl nalezen vyšší obsah  $SiO_2$  a anhydritu.

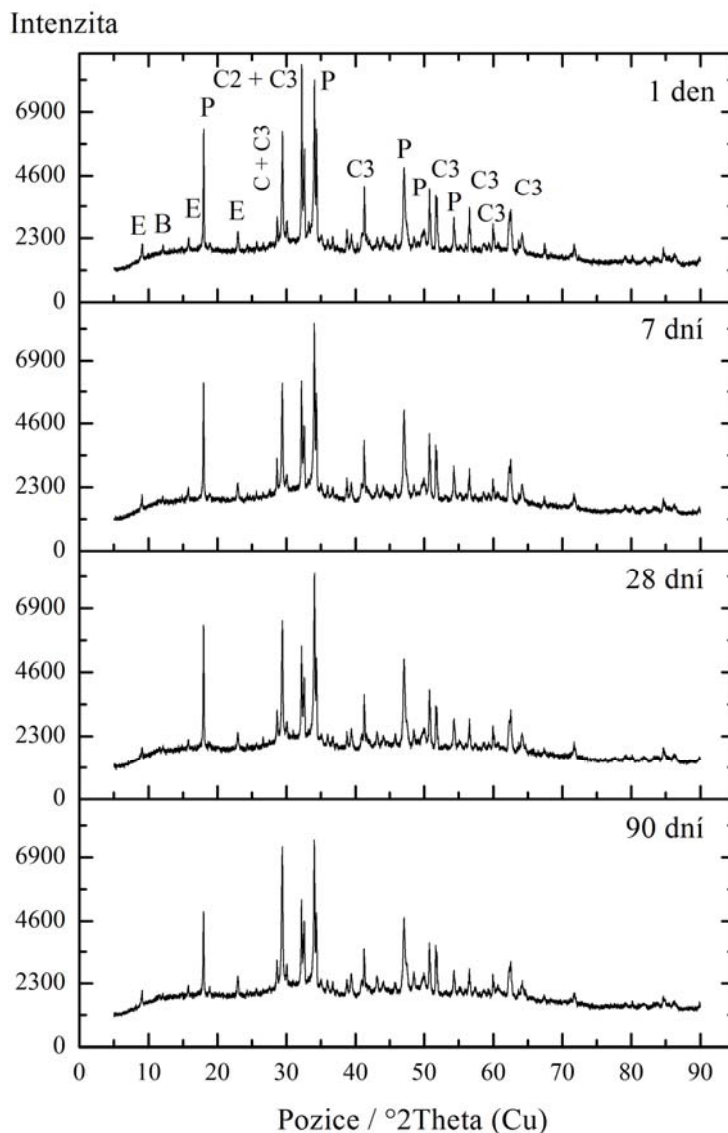
### 3.5.4 ZnO

U všech sad vzorků o koncentracích zinku 0,05 a 0,1 hm. % ve formě  $ZnO$  nedochází ke snížení pevností v tahu za ohybu (kromě samotného retardačního efektu) pravděpodobně díky nezreagovanému  $ZnO$  a přítomnosti  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$ . Přídavek strusky i fluidního popílků způsobuje pro koncentrace 0,5 a 1 hm. % po 90 dnech snížení pevností. Tento pokles může být způsoben rozpouštěním vápenatých iontů a křemíku v amorfni fázi během pucolánové reakce. U vzorků s fluidním popílkem tento jev pravděpodobně neprobíhá tak výrazně z důvodu nižšího obsahu amorfni fáze. U nejnižšího množství zinku ve vzorku s fluidním popílkem není jako u jediného vzorku zřetelný retardační efekt po 24 hodinách z důvodu většího množství volného vápna (10 %) v samotném fluidním popílkem. Zde není tak výrazně ovlivněn vývoj pH reakčního prostředí hydratace právě působením zinku. Zinek ve formě  $ZnO$  dosahoval nejvýraznějšího retardačního efektu ve vzorcích se struskou a vysokoteplotním popílkem, což značí systémy s nižším množstvím volného  $CaO$ .

U vzorků bez aditiv nebyl pozorován pokles pevností v tlaku ani pro nejvyšší (1 hm. %) množství zinku po 90 dnech. U nízkých koncentrací docházelo dokonce k jejich růstu nad pevnosti *Ref I*. Tento efekt pravděpodobně souvisí se zvyšujícím se množstvím zinku v amorfni fázi s přihlédnutím ke konstantnímu množství v krystalických sloučeninách, dále může docházet ke vzniku sloučenin s malým rozměrem, které mohou sloužit jako filer. Vzorky se struskou o koncentracích 0,5 a 1 hm. % zinku nabývaly nižších pevností ve srovnání s *Ref II*, což značí negativní vliv zinku ve vyšších množstvích. Opět u fluidního popílků byla po 24 hodinách zrání pro 0,05 hm. % zinku naměřena pevnost srovnatelná s *Ref IV*, jako u jediného vzorku se  $ZnO$ , tudíž vyšší obsah volného  $CaO$  napomáhá k potlačení retardace zinku (dokázáno pouze v nízké koncentraci zinku). Dále vzorky s fluidním popílkem dosahovaly nižších 90 denních pevností, což může být způsobeno ovlivněním pucolánové reakce, jelikož rozdíly mezi 28 a 90 denními pevnostmi jsou minimální. Naproti tomu vzorky s vysokoteplotním popílkem vykazují porovnatelné hodnoty právě až po 90 dnech zrání. U těchto vzorků dochází vlivem zinku k pomalejšímu nárůstu pevností s časem. Zároveň všechny pevnosti získané pro sadu vzorků s fluidním popílkem jsou srovnatelné s *Ref III*.

## 4. RENTGENOVÁ ANALÝZA

Na obrázku níže je zobrazeno vzorové rentgenové spektrum pro referenční vzorek obsahující pouze cement. Obrázek se skládá ze 4 spekter získaných měření vzorku po uplynutí různých dob.



**Obrázek 87:** Rentgenová spektra cementového referenčního vzorku (*Ref 1*), kde B znázorňuje brownmillerit, C – kalcit, C2 – belit, C3 – alit, E – ettringit a P – portlandit.

Dle získaných výsledků byly doplněny nebo potvrzeny některé hypotézy z předchozích kapitol. Lze vidět vyšší množství nehydratovaných slínekových fází v raných fázích hydratace vlivem retardačního působení zinku ve všech jeho sloučeninách. Dále byly objeveny krystalické sloučeniny zinku,  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$  a  $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$ , z nichž pouze první je popsána v literatuře. Zinek ale v těchto sloučeninách nebyl navázán v celém svém dopovaném množství, tudíž musí být přítomen ještě v další formě, která ale není vyluhovatelná (vzhledem k výsledkům z ICP-OES). Byl potvrzen předpoklad vzniku velmi malého množství portlanditu, který byl detekovatelný pouze u vzorků s  $ZnO$ . U obou dopovaných rozpustných solí byly naměřeny krystalické sloučeniny obsahující jejich anionty. V případě  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  to je pravděpodobně analog monosulfátu, kde je síran nahrazen dusičnanem



a  $Ca(OH)_2 - 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0,83Ca(NO_3)_2 \cdot 0,17Ca(OH)_2 \cdot 9,5H_2O$  a u směsi s  $ZnCl_2$  pak krystalická sloučenina  $Ca_2Al(OH)_6Cl(H_2O)_2$ .

#### 4.1 CEM I 42,5 R (Ref I)

Vzorky bez příměsí pouze se sloučeninami zinku vykazovaly následující shodné trendy dle výsledků rentgenové difrakce. Rozdílly v množství krystalických minerálů mezi jednotlivými měřeními jsou částečně způsobeny nehomogenní distribucí krystalických fází ve zkušebních tělesech. Ve všech sledovaných časech byly nalezeny krystalické fáze alitu, belitu a brownmilleritu. S postupující hydratací docházelo k úbytku těchto fází díky hydratačním reakcím. U vzorků se zinkem byly naměřeny vyšší množství nezhydratovaných slinkových fází než u *Ref I* pravděpodobně vlivem blokace hydratačních reakcí membránou tvořenou sloučeninami zinku na povrchu hydratujících zrn – viz teoretická kapitola číslo 3.2.1. Vlivem karbonatace zkušebních tělísek bylo objeveno malé množství kalcitu ve všech sledovaných dobách hydratace, které se zvyšovalo se stářím vzorku. Taktéž ettringit byl objeven u všech vzorků. Po uplynutí 24 hodin dochází k jeho mírnému nárůstu, ale dále se jeho množství příliš nemění. Zinek byl detekován ve dvou krystalických sloučeninách,  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$  a  $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$ .

U referenčního vzorku bez příměsí byly naměřeny krystalické fáze ettringitu a portlanditu již po uplynutí prvních 24 hodin hydratačních reakcí. Množství ettringitu a portlanditu s postupujícími hydratačními reakcemi mírně roste.

**Tabulka 53:** Krystalické fáze v procentech vzorku *Ref I*.

Hydratace [den]	$Ca_3SiO_5$ Haturit (alit)	$Ca_2SiO_4$ Larnit (beilit)	$Ca_2(Fe_2O_5)$ Brownmillerit	$C_6\bar{A}S_3H_{32}$ Ettringit	$Ca(OH)_2$ Portlandit	$Ca(CO_3)$ Kalcit
1	13	40	7	4	28	8
7	14	36	8	5	31	10
28	13	31	6	4	34	13
90	11	32	6	6	38	13

##### 4.1.1. CEM I + $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$

Ani v jedné ze sledovaných dob nebyl nalezen portlandit, jenž je charakteristickým meziproduktem hydratačních reakcí, což značí spotřebu vápníku během retardačního působení zinku popsanou v literatuře. Vlivem zinku dochází ke tvorbě dvojité membrány tvořené pravděpodobně hydroxidy kovů, která spotřebovává vápník a tím pádem dochází ke snížení pH v roztoku a k zabránění precipitace portlanditu. Ihned po 24 hodinách se začíná tvořit ettringit, jehož množství je dvojnásobně vyšší než v případě *Ref I* (což by mohlo být způsobeno tvorbou vhodných míst pro krystalizaci a překonáním aktivační energie). Po uplynutí prvního týdne byla objevena nová fáze s dusičnanovými ionty ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0,83Ca(NO_3)_2 \cdot 0,17Ca(OH)_2 \cdot 9,5H_2O$ ), jejíž množství se s postupujícím časem příliš nelišilo. Tato fáze je pravděpodobně analogem monosulfátu, kde síran je nahrazen dusičnanem a hydroxidem vápenatým. Až po 28 dnech byla objevena krystalická fáze se zinkem ( $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$ ). Do té doby byl zinek pravděpodobně přítomen hlavně v pórovém roztoku nebo ve formě amorfních sloučenin, které pak konvertovaly do krystalické

sloučeniny  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$ . Po uplynutí 90 dní vzniká v malé míře sloučenina uhličitanu s železem a hliníkem se vzorcem  $Ca_8Al_2Fe_2O_{12}CO_3(OH)_2 \cdot 22 H_2O$ .

**Tabulka 54:** Krystalické fáze v procentech ve směsi s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ .

Hydratace [den]	$Ca_3SiO_5$ Hatruřit (alit)	$Ca_2(SiO_4)$ Larnit (belit)	$FeAlO_3(CaO)_2$ Brownmillerit	$Ca(CO_3)$ Kalcit	$C_6\bar{A}\bar{S}_3H_{32}$ Ettringit	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0,83Ca(NO_3)_2 \cdot 0,17Ca(OH)_2 \cdot 9,5H_2O$	$Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$	$Ca_8Al_2Fe_2O_{12}CO_3(OH)_2 \cdot 22 H_2O$
1	15	68	3	7	7	-	-	-
7	15	56	3	11	10	5	-	-
28	16	56	2	11	11	6	2	-
90	12	56	2	10	10	5	2	2

#### 4.1.2 CEM I + $ZnCl_2$

Bylo naměřeno dvojnásobné množství ettringitu oproti příslušné referenci, ale v rámci sledovaných dob zrání se příliš nelišilo. A po 90 dnech se hodnota vyrovná výsledkům získaným pro *Ref I*. Již po 24 hodinách byly zaznamenány krystalické sloučeniny jak samotných chloridů ( $Ca_2Al(OH)_6Cl(H_2O)_2$ ), tak i zinku s chloridy ( $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$ ). Výskyt těchto sloučenin by odpovídal malému exotermickému píku kolem 20 hodin na isoperibolickém kalorimetru pro 1% přídavek zinku. Nebyla potvrzena přítomnost  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$ , jenž je popsán v literatuře. Obsah těchto sloučenin výrazněji vzrostl po 7 dnech hydratace, pak se již výrazně neměnil.

**Tabulka 55:** Krystalické fáze v procentech ve směsi s  $ZnCl_2$ .

Hydratace [den]	$Ca_3SiO_5$ Hatruřit (alit)	$Ca_2(SiO_4)$ Larnit (belit)	$FeAlO_3(CaO)_2$ Brownmillerit	$Ca(CO_3)$ Kalcit	$C_6\bar{A}\bar{S}_3H_{32}$ Ettringit	$Ca_2Al(OH)_6Cl(H_2O)_2$ Hydrocalumit	$Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$ Siminkolleit
1	14	69	3	5	6	2	1
7	16	60	3	6	7	5	3
28	15	62	2	7	7	5	3
90	13	61	2	8	6	6	2

Ani u jednoho vzorku u obou sérií nebyl objeven portlandit, což by mohlo znamenat podobný mechanismus retardace zinku u obou sloučenin. Taktéž bylo u obou sloučenin objeveno malé množství kalcitu, ale v menší míře než u *Ref I*. Výsledky rentgenové difrakce ukázaly výskyt krystalických fází se zinkem. Přídavkem  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  byl potvrzen vznik  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$ , ale až po uplynutí 28 dní. U směsi s  $ZnCl_2$  byl objeven minerál  $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$  již po uplynutí 24 hodin. Tento rozdíl by odpovídat rychlejší reakci chloridů i samotného zinku u směsi s  $ZnCl_2$  ke tvorbě příslušných fází. Vysvětlením by mohlo být

jinak ovlivněné chemické prostředí hydratačních reakcí (pH, vliv samotných chloridů). Jak ionty  $NO_3^-$ , tak i  $Cl^-$  se vyskytují v krystalických sloučeninách:  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0,83Ca(NO_3)_2 \cdot 0,17Ca(OH)_2 \cdot 9,5H_2O$  a  $Ca_2Al(OH)_6Cl(H_2O)_2$ . Malý exotermický pík, jež lze vidět na isoperibolickém kalorimetru u obou rozpustných sloučenin zinku, je pravděpodobně tvořen krystalickými sloučeninami samotného zinku a aniontů sloučenin. I přesto, že v případě vzorků s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  nebyly tyto sloučeniny po 24 hodinách detekovány mohly být přítomny, a to ve velmi malých množstvích, nebo vznikaly alespoň zárodky pro jejich pozdější krystalizaci.

#### 4.1.3 CEM I + ZnO

Vedle kalcitu, naměřeného u všech vzorků, se zde navíc objevilo velmi malé množství zhydratovaného kalcitu ale pouze po uplynutí 28 dní, což může být způsobeno karbonatací uloženého vzorku ve vlhkém prostředí zracích van. Dále bylo objeveno velmi malé množství sádrovce, které pravděpodobně pochází ze samotného cementu. Zinek byl objeven ve formě oxidu, jehož množství se s časem snižuje díky jeho reakcím, a v krystalickém minerálu  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$ . Přítomný nezreagovaný  $ZnO$  může působit ve vzorcích, díky své malé velikosti, jako plnivo a vysvětlovat vyšší pevnosti vzorků (viz kapitola týkající se mechanických pevností). Byl potvrzen vznik portlanditu, ale až po uplynutí 28 dní. Mezitím zreagovala většina množství přítomného  $ZnO$  a nedocházelo k zachytávání vápenatých iontů membránou z něj vytvořenou, a tím pádem mohlo růst pH a docházelo k precipitaci portlanditu. Poslední nově nalezenou sloučeninou ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0,17CaSO_4 \cdot 0,17Ca(OH)_2 \cdot 0,66CaCO_3 \cdot xH_2O$ ) je pravděpodobně analog monosulfátu s náhradou síranu ve formě uhličitanu a hydroxidu vápenatého. Volný  $SiO_2$  může pocházet buď ze samotného cementu, nebo byl ke vzorku přimísen při jeho mletí (zirkonová miska byla čištěna použitím právě křemičitého písku).

**Tabulka 56:** Krystalické fáze v procentech ve směsi s  $ZnO$ .

Hydratace [den]	$Ca_3SiO_5$ Hatrutit (alit)	$Ca_2(SiO_4)$ Lamit (belit)	$FeAlO_3(CaO)_2$ Brownmillerit	$C_6A\bar{S}_3H_{32}$ Ettringit	$Ca(CO_3)$ Kalcit	$Ca(CO_3) \cdot H_2O$ Monohydrokalcit	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ Sádrovec	$ZnO$	$Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$	$Ca(OH)_2$ Portlandit	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0,17CaSO_4 \cdot 0,17Ca(OH)_2 \cdot 0,66CaCO_3 \cdot xH_2O$	$Ca_8Al_2Fe_2O_{12}CO_3(OH)_2 \cdot 22H_2O$	$SiO_2$
1	16	54	6	6	8	-	2	5	3	-	-	-	-
7	16	57	5	7	8	-	1	5	3	-	-	-	-
28	10	51	5	9	7	9	0,5	2	3	8	0,5	-	1
90	6	37	5	8	10	-	1	1	2	18	-	9	-

U vzorků s  $ZnO$  byl detekován pouze po uplynutí 28 dní hydratovaný kalcit, na rozdíl od směsí s dalšími sledovanými sloučeninami zinku, ale pouze v malé míře. Přítomnost portlanditu byla potvrzena pouze u vzorků se zinkem ve formě  $ZnO$ , ale až po uplynutí 28 dní. Stejně jako u vzorků s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  byla detekována sloučenina zinku

$Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$ , ale již po uplynutí 24 hodin. Opět byl naměřen pík pro sloučeninu uhličitanu s hliníkem a železem, jako u sady vzorků s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ .

#### 4.2 CEM I + GBFS (Ref II)

Vlivem času nedochází ke změnám nebo se jen mírně snižuje obsah krystalických slínkových minerálů. U směsi se zinkem bylo detekováno více nezreagovaného alitu a belitu na rozdíl od Ref II. Tento rozdíl je pravděpodobně způsoben vlivem samotné strusky, která reaguje pomaleji a obsahuje méně vápníku. Indukční perioda u vzorku pouze se struskou byla prodloužena o méně jak 1 hodinu při srovnání se vzorkem bez příměsí. Naopak se zvyšuje množství detekovaného ettringitu, což by podporovalo možnost tvorby krystalizačních zárodků, jehož množství je mírně vyšší u vzorků se zinkem. U všech vzorků byl detekován kalcit (vlivem karbonatace vzorku), jenž se buď příliš nemění, nebo roste spolu s dobou zrání vzorků.

Již po 24 hodinách byly detekovány hlavní produkty hydratačních reakcí ettringit a portlandit. U ettringitu byl pozorován velmi pozvolný nárůst během 90 dní, ale množství portlanditu vzrostlo dvojnásobně mezi 1 a 90 dny, což je pravděpodobně způsobeno podporou krystalizačních zárodků vznikem reaktivních míst nebo samotným složením strusky, jelikož obvykle obsahuje vyšší množství  $Al_2O_3$  než samotný portlandský cement a napomáhá k vývoji většího množství ettringitu. Dále se objevuje ihned po uplynutí 24 hodin kalcit, jehož množství s časem roste a nabývá stejných hodnot jako v případě Ref I. Dále byly nalezeny minerály hořčičku společně s uhličitanem – hydrotalcit a sjogrenit. Tyto minerály již nebyly objeveny u vzorků se zinkem, jelikož se mění reakční mechanismus ve směsích.

**Tabulka 57:** Krystalické fáze v procentech směsi s GBFS.

Hydratace [den]	$Ca_2SiO_4$ Larnit (alit)	$Ca_3SiO_5$ Hatrurit (belit)	$Ca_2(Fe_2O_5)$ Brownmillerit	$C_6\bar{A}S_3H_{32}$ Ettringit	$Ca(OH)_2$ Portlandit	$CaCO_3$ Kalcit	$(Mg_{0,67}Al_{0,33}(OH)_2)(CO_3)_{0,165}(H_2O)_{0,48}$ Hydrotalcit	$(Mg_6Fe_2(OH)_{16}(CO_3)_4(H_2O)_{0,25})$ Sjogrenit
1	11	42	8	5	24	10	-	-
7	9	28	5	4	38	14	2	-
28	8	28	5	6	39	12	3	-
90	9	18	5	7	42	13	5	1

##### 4.2.1 CEM I + GBFS + $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$

U vzorků s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  byl kalcit stanoven ihned po uplynutí 24 hodin, ale jeho množství se pohybovalo kolem 13 % po celou sledovanou dobu hydratace. Ani zde nebyl nalezen portlandit, stejně jako u vzorků bez strusky. Opět byl objeven minerál  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$ , ale až po uplynutí 90 dní v podobném množství jako u vzorků pouze s cementem. Už po jednom dni hydratace byla objevena fáze s dusičnanovými ionty –  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0,83Ca(NO_3)_2 \cdot 0,17Ca(OH)_2 \cdot 9,5H_2O$ . I zde byl detekován po 24 hodinách  $SiO_2$ ,

ale ve velmi malém množství. Jako poslední novou sloučeninou byl objeven po 90 dnech pravděpodobně další analog monosulfátu, kde je síran nahrazen uhličitánem.

**Tabulka 58:** Krystalické fáze v procentech s GBFS a  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ .

Hydratace [den]	$Ca_2SiO_4$ Larnit (alit)	$Ca_3SiO_5$ Hatruřit (belit)	$Ca_2(Fe_{1,63}Al_{0,37}O_5)$ Brownmillerit	$C_6\bar{A}S_3H_{32}$ Ettringit	$Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$	$CaCO_3$ Kalcit	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0,83Ca(NO_3)_2 \cdot 0,17Ca(OH)_2 \cdot 9,5H_2O$	$SiO_2$	$Ca_4Al_2O_6(CO_3)_{0,67}(SO_4)_{0,33} \cdot 11H_2O$
1	12	53	4	11	-	13	4	1	-
7	12	55	4	10	-	15	6	-	-
28	13	52	4	11	-	13	7	-	-
90	14	50	3	17	2	13	5	-	2

#### 4.2.2 CEM I + GBFS + $ZnCl_2$

Stejně jako v případě čistého cementu nebyl objeven portlandit. Portlandit ve vzorku pravděpodobně bude přítomen ale v množství pod mezí detekce přístroje. Pouze množství ettringitu se pomalu zvyšuje s postupujícím časem. Opět byl objeven kalcit již po prvních 24 hodinách hydratace. Jeho množství se pohybovalo kolem 8 % u všech sledovaných dob. Po uplynutí 1. dne hydratace byly zaznamenány krystalické sloučeniny jak samotných chloridů (hydrokalcit), tak i zinku s chloridy (simonkolleit). Na rozdíl od vzorků pouze s cementem byla potvrzena přítomnost  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$ , ale až po uplynutí 90 dní. Vznik této sloučeniny může být vysvětlen jiným mechanismem hydratačních reakcí směsi se struskou.

**Tabulka 59:** Krystalické fáze v procentech s GBFS a  $ZnCl_2$ .

Hydratace [den]	$Ca_2SiO_4$ Larnit (alit)	$Ca_3SiO_5$ Hatruřit (belit)	$Ca_2(Fe_{1,63}Al_{0,37}O_5)$ Brownmillerit	$C_6\bar{A}S_3H_{32}$ Ettringit	$CaCO_3$ Kalcit	$Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$	$Ca_2Al(OH)_6Cl(H_2O)_2$ Hydrokalcit	$Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$ Simonkolleit
1	14	59	4	8	10	-	3	1
7	12	61	4	8	8	-	6	2
28	12	60	3	7	9	-	6	2
90	13	55	2	10	9	5	7	1

Ani u jednoho vzorku se zinkem ve formě  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  a  $ZnCl_2$  nebyla potvrzena přítomnost portlanditu. Naopak u všech vzorků byl naměřen pík odpovídající kalcitu, jehož množství se se vzrůstající dobou příliš nemění. Zinek byl objeven ve formě  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$  u obou testovaných sloučenin po uplynutí 90 dní a navíc ve  $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$  u vzorků s  $ZnCl_2$  již po 24 hodinách. Anionty  $NO_3^-$  a  $Cl^-$  byly nalezeny v analogu monosulfátu a hydrokalcitu.



### 4.2.3 CEM I + GBFS + ZnO

Pouze při dopování zinkem ve formě ZnO dochází postupem času (po 90 dnech) ke tvorbě portlanditu v míře detekovatelné pomocí XRD. Opět vzniká karbonatací vzorku kalcit, jehož množství roste spolu s dobou zrání. Navíc bylo naměřeno velmi malé množství zhydratovaného kalcitu ale pouze po uplynutí 28 dní, což může být způsobeno uložením vzorku. Dále bylo objeveno velmi malé množství sádrovce, který pravděpodobně pochází ze samotného cementu. Zinek byl objeven ve formě oxidu, jehož množství se s časem zmenšuje, a v krystalickém minerálu  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$ . Dále byly objeveny dvě krystalické sloučeniny hydratovaných látek –  $Ca_8Al_2Fe_2O_{12}CO_3(OH)_2 \cdot 22 H_2O$  a  $Ca_4Al_2O_6(CO_3)_{0,67}(SO_4)_{0,33} \cdot 11 H_2O$ , kde figuruje uhličitan. Jejich vznik je pravděpodobně spojen s procesem karbonatace.

**Tabulka 60:** Krystalické fáze v procentech s GBFS a ZnO.

Hydratace [den]	$Ca_2SiO_4$ Larnit (alit)	$Ca_3SiO_5$ Hatrurit (belit)	$Ca_2(Fe_2O_5)$ Brownmillerit	$C_6A_3H_3$ Ettringit	$Ca(OH)_2$ Portlandit	$Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$	ZnO	$CaCO_3$ Kalcit	$CaSO_4 \cdot 2 H_2O$ Sádrovec	$Ca_8Al_2Fe_2O_{12}CO_3(OH)_2 \cdot 22H_2O$	$Ca(SO_4)(H_2O)_2$	$CaCO_3(H_2O)$ Monohydrokalcit	$Ca_4Al_2O_6(CO_3)_{0,67}(SO_4)_{0,33} \cdot 11H_2O$
1	14	54	5	4	-	5	6	9	1	1	-	-	-
7	14	56	4	4	-	4	5	8	-	-	1	-	-
28	12	43	4	6	-	4	2	8	-	7	-	7	-
90	15	36	6	9	16	3	-	12	-	-	-	-	3

Portlandit byl detekován až po uplynutí 90 dní. Zinek byl nalezen ve dvou krystalických sloučeninách. První z nich je  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$ , jež byla detekována u směsi se všemi sloučeninami zinku. U rozpustných solí byl nalezen až po uplynutí 90 dní, ale v případě ZnO již po 24 hodinách. Dalším minerálem se zinkem je  $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$ , který se objevil s přidavkem  $ZnCl_2$  také po 1 dni. Pouze u vzorků s ZnO byl objeven sádrovec a hydratovaný kalcit. Opět byl detekován pravděpodobný analog monosulfátu, stejně jako u  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ , kde je součástí uhličitan. U obou sad vzorků byl objeven až po 90 dnech v podobném množství.

### 4.3 CEM I+ vysokoteplotní popílek (Ref III)

S postupující dobou zrání vzorků dochází ke snížení množství nezreagovaných slinkových minerálů. Kromě vzorku s ZnO ettringit nabýval maximálních naměřených hodnot již po 24 hodinách. S delší dobou hydratace se již jeho množství výrazně neměnilo. U vzorků se zinkem dochází k největšímu vývoji kalcitu již po 1 dni, na rozdíl od referenčního vzorku, kde dochází k jeho zvyšování až do 28. dne. U všech vzorků byl detekován křemen, který může pocházet buď z použitých materiálů, nebo byl přimísen ke vzorku během jeho mletí.

U vzorku s vysokoteplotním popílkem byl zaznamenán mírný růst ettringitu spolu s dobou zrání. Obsah portlanditu ve směsi výrazně vzrostl během prvního týdne hydratačních reakcí. S delší dobou zrání se jeho množství již příliš nelišilo. Stejně jako u kalcitu, který byl již po

24 hodinách přítomen v množství do 10 %. Byly objeveny malá množství křemene (přimísen pravděpodobně při mletí vzorku, nebo součást používaných materiálů), hydrotalcitu a  $Fe_2O_3$  (pouze po 24 hodinách v malém množství, může být součást použitých materiálů).

**Tabulka 61:** Krystalické fáze v procentech s vysokoteplotním popínkem.

Hydratace [den]	$Ca_2SiO_4$ Larnit (alít)	$Ca_3SiO_5$ Hatrurit (belít)	$Ca_2((Fe_{1,63}Al_{0,37})O_5)$ Brownmillerit	$C_6\bar{A}_3H_{32}$ Ettringit	$Ca(OH)_2$ Portlandit	$CaCO_3$ Kalcit	$Fe_2O_3$	$SiO_2$	$(Mg_{0,667}Al_{0,333})(OH)_2$ $(CO_3)_{0,167}(H_2O)_{0,5}$ Hydrotalcit
1	9	46	6	7	23	7	1	-	-
7	9	24	4	8	39	13	-	2	2
28	9	24	5	9	39	18	-	2	2
90	7	20	3	9	38	18	-	3	4

#### 4.3.1 CEM I + vysokoteplotní popínek + $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$

Přídavkem zinku ve formě  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  dochází již po 24 hodinách k vývoji ettringitu v množství vyšším přibližně o 10 % než u *Ref III*. S rostoucí dobou zrání nedochází k jeho poklesu ani nárůstu. O málo vyšší množství kalcitu než u *Ref III* bylo vytvořeno po 24 hodinách, ale toto množství se už s časem neměnilo na rozdíl od kalcitu u referenčního vzorku. Byla zde detekována pouze jedna krystalická sloučenina zinku, a to  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$  již po 1 dni hydratace. Ani její množství se s časem příliš nelišilo. Dále byl nalezen pík pro hydrotalcit v podobném množství jako u *Ref III*. Ale tento pík se s rostoucí dobou zrání mírně posouvá, což může být způsobeno výměnou iontu hořčíku za zinek, jenž má menší atomový poloměr. Opět byl detekován dusičnanový analog monosulfátu, ale až po 90 dnech v množství do 10 %.

**Tabulka 62:** Krystalické fáze v procentech s vysokoteplotním popínkem a  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ .

Hydratace [den]	$Ca_2SiO_4$ Larnit (alít)	$Ca_3SiO_5$ Hatrurit (belít)	$Ca_2(Fe_2O_5)$ Brownmillerit	$C_6\bar{A}_3H_{32}$ Ettringit	$Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$	$CaCO_3$ Kalcit	$SiO_2$	$(Mg_{0,667}Al_{0,333})(OH)_2$ $(CO_3)_{0,167}(H_2O)_{0,5}$ Hydrotalcit	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0,83Ca(NO_3)_2 \cdot 0,17Ca(OH)_2 \cdot 9,5H_2O$
1	12	53	3	18	1	9	2	2	-
7	12	52	2	18	2	10	1	4	-
28	11	52	2	19	2	10	1	2	-
90	12	47	2	18	2	10	1	-	9

### 4.3.2 CEM I + vysokoteplotní popílek + $ZnCl_2$

U této sady vzorků dochází již po 24 hodinách ke vzniku 13 % ettringitu, které se s časem příliš nemění. Toto množství je vyšší přibližně o 5 % než u *Ref III*. I množství kalcitu se příliš neliší s rostoucí dobou zrání, ale je znatelně nižší než u referenčního vzorku. Opět byla nalezena pouze jedna sloučenina se zinkem, a to  $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$  již po 1 dni hydratace. Její množství se pohybovalo v rámci sledovaných dob kolem 2 %. I zde byl detekován minerál obsahující chloridy – hydrocalumit, jehož množství se zvyšovalo s časem.

**Tabulka 63:** Krystalické fáze v procentech s vysokoteplotním popílkem a  $ZnCl_2$ .

Hydratace [den]	$Ca_2SiO_4$ Larnit (alit)	$Ca_3SiO_5$ Hatrurit (belit)	$Ca_2(Fe_2O_5)$ Brownmillerit	$C_6\bar{A}_3H_{32}$ Ettringit	$Ca_2Al(OH)_6Cl(H_2O)_2$ Hydrocalumit	$Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$ Simonkolleit	$SiO_2$
1	11	58	3	13	4	2	1
7	11	54	3	14	4	3	1
28	12	54	3	14	5	2	1
90	11	53	3	13	7	2	2

U rozpustných sloučenin zinku byly naměřeny podobné hodnoty nezreagovaných slínekových minerálů u všech sledovaných dob. Byl zaznamenán stejný vývoj ettringitu a kalcitu, kdy se jejich množství vytvořené během 24 hodin již dále neměnilo. Zinek byl naměřen ve dvou krystalických sloučeninách:  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$  a  $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$  v podobných množstvích. Jak pro anionty dusičnanu, tak i chloridu byly nalezeny minerály, které je obsahují.

### 4.3.3 CEM I + vysokoteplotní popílek + $ZnO$

Množství ettringitu dosahuje největšího rozvoje během prvního týdne hydratačních reakcí. S delší dobou zrání se již výrazně nemění. Jako u jediné z testovaných sloučenin dochází ke vzniku portlanditu, ale až po 90 dnech v množství pouze 9 %. Minerál obsahující zinek se objevuje ve vzorku již po 24 hodinách. S delší dobou zrání dochází k navýšení jeho množství až na 5 %. Opět byl nalezen hydrocalcit, ale až po 90 dnech v podobném množství jako u *Ref III*. Objevuje se zde v malém množství sádrovec a jeho dehydratací pak po 7 dnech již pouze basanit. Po uplynutí 28 dní mizí pík odpovídající  $ZnO$ , což souvisí s jeho pomalejší reaktivitou (rozpuštěním). Jako poslední byl detekován, pouze po 28 dnech, hydratovaný minerál obsahující uhličitan a železo.

**Tabulka 64:** Krystalické fáze v procentech s vysokoteplotním popílkem a ZnO.

Hydratace [den]	$Ca_2SiO_4$ Larnit (alit)	$Ca_3SiO_5$ Hatrurit (belit)	$Ca_2FeAlO_5$ Brownmillerit	$C_6A\bar{S}_3H_{32}$ Ettringit	$Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$	$CaCO_3$ Kalcit	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ Sádrovec	ZnO	$Ca(OH)_2$ Portlandit	$SiO_2$	$Ca(SO_4)(H_2O)_{0,5}$ Bassanit	$Ca_4Fe_2O_6CO_3 \cdot 12H_2O$	$(Mg_{0,667}Al_{0,333})(OH)_2$ $(CO_3)_{0,167}(H_2O)_{0,5}$ Hydrotalcit
1	15	59	4	6	2	9	3	6	-	1	-	-	-
7	16	54	5	9	4	8	-	6	-	1	2	-	-
28	13	47	3	10	5	8	-	-	-	3	-	3	-
90	13	47	3	9	4	9	-	-	9	2	-	-	4

V nejmenší míře dochází ke vzniku ettringitu u vzorků se zinkem ve formě ZnO. U rozpustných solí zinku se množství vzniklého ettringitu po 24 hodinách dále nemění, ale s přidavkem ZnO dochází ke vzniku „stabilního“ množství až po 7 dnech. Tento výsledek odpovídá pomalejší hydrataci vzorků s dopovaným zinkem ve formě ZnO (viz příslušná kalorimetrická měření). Byly detekovány dvě sloučeniny se zinkem již po 24 hodinách: u směsi se  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  a ZnO (vyšší množství) –  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$  a u vzorků s  $ZnCl_2 - Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$ . Stejně jako u vzorků s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  byl nalezen hydrotalcit v podobném množství jako u Ref III, ale pouze po 90 dnech.

#### 4.4 CEM I + fluidní popílek (Ref IV)

Stejně jako u předchozích aditiv byl i zde zaznamenán pokles množství krystalických slínekových fází s dobou zrání vzorků. Ettringit byl detekován již po 24 hodinách a jeho obsah se s časem zvyšoval. Po 90 dnech byl naměřen ve větším množství než u Ref IV. Portlandit byl objeven pouze u vzorku s ZnO, ale až po uplynutí 28 dní. Také kalcit byl stanoven po 1 dni, ale jeho obsah se již dále neměnil. Byly nalezeny stejně jako u předchozích sad vzorků dvě krystalické sloučeniny zinku, a to  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$  a  $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$ . Dusičnanový a chloridový aniont byly nalezeny ve sloučeninách  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0,83Ca(NO_3)_2 \cdot 0,17Ca(OH)_2 \cdot 9,5H_2O$  a  $Ca_2Al(OH)_6Cl(H_2O)_2$ . Anhydrit obsažený v samotném fluidním popílku byl detekován buď jako hydratovaný sádrovec nebo nezměněný anhydrit až do uplynutí 28 dní, následně dochází k jeho spotřebování hydratačními reakcemi. Dále byl detekován  $SiO_2$ , jehož množství se s časem nemění.

Produkty hydratace portlandit a ettringit byly objeveny již po uplynutí 24 hodin. Zatímco množství ettringitu mírně vzrostlo během prvního týdne a pak se již neměnilo, množství portlanditu zůstávalo beze změny po celou sledovanou dobu. I kalcit byl naměřen, vlivem karbonatace zkušebních těles, již po prvním dni. Jeho množství roste s časem pouze do 28 dní. S delší dobou zrání již nedochází k jeho růstu. Po 1 a 7 dnech byl detekován ve vzorcích sádrovec, který pravděpodobně pochází ze samotného cementu. S delší dobou zrání pak dochází k jeho spotřebě hydratačními reakcemi, tudíž nebyl detekován. Naměřené stabilní množství  $SiO_2$  může pocházet buď z cementu, nebo z fluidního popílku, kde je zastoupeno z 20 %.

**Tabulka 65:** Krystalické fáze v procentech.

Hydratace [den]	$C_2SiO_4$ Larnit (alit)	$C_3SiO_5$ Hatrurit (belit)	$Ca_2(Fe_2O_5)$ Brownillerit	$C_6\bar{A}_3H_{32}$ Ettringit	$Ca(OH)_2$ Portlandit	$CaCO_3$ Kalcit	$CaSO_4 \cdot 2 H_2O$	$SiO_2$
1	11	38	5	12	20	6	2	6
7	11	26	5	17	24	9	1	7
28	11	24	4	16	26	12	-	7
90	10	19	5	16	32	12	-	6

#### 4.4.1 CEM I + fluidní popílek + $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$

Ani u vzorků s fluidním popílkem nebyl detekován portlandit. S rostoucí dobou zrání se zvyšovalo množství vytvořeného ettringitu. Již po 7 dnech dosahuje vyšších hodnot než *Ref IV*. Jako u příslušného referenčního vzorku byl naměřen ihned po 24 hodinách kalcit, jehož kvantita je mírně nižší než u vzorku *Ref IV*. Krystalická sloučenina obsahující zinek  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$  byla objevena po 1 dni a její množství se s časem příliš nemění. Stejně jako u vzorků s jinými aditivy nebo bez nich byl detekován analog monosulfátu, kde jsou síranové ionty nahrazeny dusičnanovými a hydroxidem vápenatým, ale až po uplynutí 28 dní a ve velmi malém množství. Dále byl naměřen sádrovec, pocházející pravděpodobně z cementu, ale jen po 1 dni, pak dochází k jeho spotřebování. Množství volného  $SiO_2$  bylo konstantní po celou sledovanou dobu hydratace (kolem 4 %).

**Tabulka 66:** Krystalické fáze v procentech s fluidním popílkem a  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ .

Hydratace [den]	$C_2SiO_4$ Larnit (alit)	$C_3SiO_5$ Hatrurit (belit)	$Ca_2(Fe_2O_5)$ Brownillerit	$C_6\bar{A}_3H_{32}$ Ettringit	$Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$	$CaCO_3$ Kalcit	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0,83Ca(NO_3)_2 \cdot 0,17Ca(OH)_2 \cdot 9,5 H_2O$	$SiO_2$	$((Mg,Al)_2(OH)_{12}CO_3 (H_2O)_{3/0,5})$ Hydrokalcit	$CaSO_4 \cdot 2 H_2O$	$CaSO_4$
1	12	48	3	16	3	8	-	4	-	3	3
7	11	48	3	22	2	8	-	3	-	-	2
28	11	46	3	24	2	9	1	3	-	-	1
90	9	40	3	26	2	8	1	4	2	-	-

#### 4.4.2 CEM I + fluidní popílek + $ZnCl_2$

Přídavkem  $ZnCl_2$  dochází ke zvyšování obsahu ettringitu s rostoucím časem. Až po 28 dnech dochází k jeho vývoji ve vyšším množství než u *Ref IV*. Opět byl detekován kalcit již po 24 hodinách, jehož množství zůstává konstantní po celou sledovanou dobu. I zde byly ihned po 1 dni objeveny krystalické minerály zinku  $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$  a chloridů  $Ca_2Al(OH)_6Cl(H_2O)_2$ . Zatímco množství hydrokalumitu rostlo spolu s dobou zrání, obsah simonkolleitu se výrazně neměnil. Dále bylo objeveno malé množství anhydritu sádrovce, který se po 90 dnech spotřebuje hydratačními reakcemi. Opět je přítomen krystalický  $SiO_2$ ,



kteřý může pocházet jak ze samotného cementu, tak i z fluidního popílku anebo byl přimíchán ke vzorku během mletí (zirkonová miska byla čištěna právě křemičitým pískem).

**Tabulka 67:** Krystalické fáze v procentech s fluidním popílkem a  $ZnCl_2$ .

Hydratace [den]	$Ca_2SiO_4$ Larnit (alit)	$Ca_3SiO_5$ Hatruřit (belit)	$Ca_2(Fe_2O_5)$ Brownillerit	$C_6A\bar{S}_3H_3$ Ettringit	$CaCO_3$ Kalcit	$Ca_2Al(OH)_6Cl(H_2O)_2$ Hydrocalumit	$Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$ Simonkolleit	$Ca_3(Si(OH)_6)(CO_3)$ $(SO_4)(H_2O)_{12}$ Thaumasit	$SiO_2$	$CaSO_4$
1	11	58	4	9	8	2	1	-	6	3
7	12	52	3	16	7	2	2	-	5	1
28	11	47	3	20	8	4	2	-	4	1
90	11	47	3	20	8	6	2	3	4	-

U obou rozpustných solí zinku dochází ke zvyšování obsahu ettringitu. Vyšší množství bylo zaznamenáno u vzorků s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  již od 24 hodin, což pravděpodobně souvisí s výraznějším retardačním účinkem zinku ve formě  $ZnCl_2$ , což bylo prokázáno kalorimetrickými měřeními a stanovením mechanických vlastností. Množství vytvořeného kalcitu bylo shodné u obou sloučenin. I zde byly detekovány dvě krystalické sloučeniny zinku, v případě  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  byl naměřen  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$  a u vzorků s  $ZnCl_2$  se vytvářel  $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$ . Oba byly detekovány již po 24 hodinách a nabývaly podobných hodnot během sledované doby zrání. Na rozdíl od směsi s  $ZnCl_2$ , kde byla sloučenina s chloridovými ionty,  $Ca_2Al(OH)_6Cl(H_2O)_2$ , objevena již po 24 hodinách, byl zjištěn výskyt krystalické fáze s dusičnanovými ionty,  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0,83Ca(NO_3)_2 \cdot 0,17Ca(OH)_2 \cdot 9,5 H_2O$ , až po 28 dnech. U obou směsí byl zjištěn podobný obsah volného  $SiO_2$ .

#### 4.4.3 CEM I + fluidní popílek + ZnO

U směsí s  $ZnO$  byly detekovány oba hlavní produkty hydratačních reakcí, a to portlandit a ettringit. Stejně jako u předchozích směsí se obsah ettringitu zvyšoval s dobou zrání. Po uplynutí 1, 7 a 28 dní bylo jeho množství nižší než u *Ref IV*, což odpovídá výraznějšímu retardačnímu působení zinku právě ve formě  $ZnO$ . Po uplynutí 28 dní byl objeven portlandit v množství do 10 %. Precipitace portlanditu po 28 dnech by odpovídala změně prostředí, kde probíhá samotná hydratace. Pravděpodobně někdy mezi 7 a 28 dny dochází k vyššímu uvolnění vápenatých iontů, které nejsou spotřebovány retardačním působením zinku, a zvýšení pH, což vede k precipitaci portlanditu. Množství kalcitu bylo srovnatelné s obsahem ve vzorku příslušné reference. I zde byla detekována krystalická fáze obsahující zinek, a to  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$  již po 24 hodinách. Dále byly objeveny následující fáze: sádrovec, který se spotřebovává hydratačními reakcemi,  $SiO_2$  jehož množství se s časem příliš nemění a nezreagované částice  $ZnO$ , k jejichž reakci dochází postupem času – proto pravděpodobně dochází k nejvýraznějšímu retardačnímu působení zinku právě ve formě  $ZnO$ .

**Tabulka 68:** Krystalické fáze v procentech s fluidním popílkem a ZnO.

Hydratace [den]	$C_{25}SiO_4$ Larnit (alut)	$C_{25}SiO_5$ Hatrurit (belit)	$Ca_2(Fe_2O_5)$ Brownillerit	$C_6\bar{A}S_3H_{32}$ Ettringit	$Ca(OH)_2$ Portlandit	$Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$	$CaCO_3$ Kalcit	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ Sádrovec	$Ca_4Fe_2O_6CO_3 \cdot 12H_2O$	$CaSO_4$	ZnO	$SiO_2$
1	11	49	5	5	-	5	10	6	-	1	5	5
7	12	48	5	7	-	6	9	5	-	1	4	5
28	12	40	6	13	9	5	10	1	-	1	-	7
90	9	30	4	18	14	5	11	-	3	-	-	6

U směsi se zinkem ve formě ZnO bylo detekováno nejnížší množství ettringitu ze všech testovaných sloučenin, což je pravděpodobně způsobeno nejvýraznějším prodlužováním indukční periody. Stanovené množství kalcitu byla srovnatelné u všech sloučenin, a to kolem 8 %. Portlandit byl naměřen pouze u vzorku s ZnO po 28 dnech. Možným vysvětlením by byl jiný chemismus ovlivnění reakčního prostředí hydratace, kdy by docházelo k právě po 7 dnech ke spotřebování ZnO. Tím pádem by nedocházelo ke spotřebovávání vápníku membránou na povrchu hydratujících zrn. Proběhlo by zvýšení pH a precipitace portlanditu. U rozpustných solí zinku nebyl zaznamenán portlandit, což může souviset s přítomností příslušných aniontů, která tvoří další krystalické sloučeniny obsahující vápník. U všech směsí byl detekován po 24 hodinách zinek v krystalické sloučenině, stejné pro vzorky s ZnO a  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ . Obsah  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$  byl dvojnásobný u sady s ZnO. Ve všech vzorcích byl stanoven sádrovec nebo anhydrit, jehož množství se s časem snižuje, až mizí úplně. Tato látka pravděpodobně pochází z fluidního popílku, kdy je anhydrit obsažen až z 28 %. I určité množství, kolem 5 %,  $SiO_2$  bylo nalezeno ve všech směsích. Nejpravděpodobnější původ je ze samotného fluidního popílku, kde se vyskytuje v množství kolem 20 %.

#### 4.5 Srovnání analýz rentgenové difrakce

Bez ohledu na dopované aditivum v množství 15 % náhrady cementu bylo u všech vzorků zjištěno snižování obsahu slínekových minerálů –  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_4AF$  s rostoucí dobou zrání. Rozdíly mezi množstvími slínekových fází jsou způsobeny nedostatečnou homogenitou připravených směsí. U všech vzorků bez ohledu na příměs byla zaznamenána přítomnost ettringitu již po 24 hodinách, jehož koncentrace se s časem mírně zvyšovala. Stejně tak jako u portlanditu a kalcitu. Navíc u vzorků se struskou a vysokoteplotním popílek byl od 7. dne detekován hydrotalcit s obecným vzorcem  $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ . Pouze u směsi se struskou a až po 90 dnech byl objeven ve velmi malém množství (1 %) sjogrenit -  $Mg_6Fe^{3+}_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ . Obě tyto sloučeniny mohou vzniknout vlivem karbonatace sloučenin hořčíku. U obou popílkových vzorků byl detekován krystalický  $SiO_2$ , který může pocházet ze samotných popílků. Stejně tak u směsi s vysokoteplotním popílkem bylo nalezeno velmi malé množství hematitu –  $Fe_2O_3$ , který taktéž pochází z popílkového materiálu. Přídavkem fluidního popílku byl ještě po 7 dnech detekován sádrovec, který vzniká hydratací anhydritu přítomného ve fluidním popílkem v množství 28 %.

Stejně jako u vzorků bez zinku dochází i s přidavkem zinku ve všech sloučeninách k pozvolnému poklesu slínekových minerálů –  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_4AF$  s rostoucí dobou zrání. I zde jsou malé odchylky výsledků způsobeny nedostatečnou homogenitou materiálů. Dále dochází k mírnému zvyšování množství ettringitu a kalcitu s rostoucí dobou. Množství zinku dopovaného do směsi (5 hm. %) je u všech vzorků vyšší než koncentrace zinku v detekovaných sloučeninách, tudíž musí docházet k jeho navázání do amorfních struktur. Tato vazba je dosti pevná, jelikož nedochází vlivem vyluhování k jeho uvolnění již po uplynutí 7 dní.

Portlandit nebyl detekován ani u jednoho vzorku s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  bez ohledu na složení směsi. Nehledě na tento výsledek, portlandit může být přítomen, ale v množství nižším než je detekovatelné. U těchto vzorků byl nalezen pouze jeden krystalický minerál obsahující zinek –  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$ . Vzhledem k velmi nízkým detekovaným koncentracím u všech směsí (kolem 2 %) mohl být přítomný ihned po 24 hodinách u všech sad vzorků, i když nedošlo k jeho naměření. Také ale vlivem přidaných popílků se mohlo změnit prostředí hydratačních reakcí, a tím pádem mohla být jeho precipitace urychlena. Dalším nově objeveným minerálem je pravděpodobně analog monosulfátu, kde je  $SO_4^{2-}$  nahrazen  $NO_3^-$  a  $Ca(OH)_2 - 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0,83Ca(NO_3)_2 \cdot 0,17Ca(OH)_2 \cdot 9,5 H_2O$ . U vzorků bez aditiv a se struskou byl objeven po uplynutí 7 dní (u strusky dokonce po 24 hodinách) v množství kolem 5 %. Dle získaných výsledků u popílkových vzorků se vytváří až po delší době hydratace, ale opět se zde může vyskytovat v množství pod mezí detekce nebo nebyl naměřen z důvodu nízké homogenity směsi.

V důsledku inhibičního působení zinku, rozpouštěním  $ZnCl_2$  a vlastním složením fluidního popílku dochází k výraznému růstu množství ettringitu, ale až po 24 hodinách. U těchto směsí byly detekovány dva minerály obsahující zinek –  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$  a  $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$ . První z nich byl objeven pouze u směsi se struskou až po uplynutí 90 dní v poměrně vysokém množství 5 %. Zatímco krystalická sloučenina obsahující jak chlór, tak i zinek –  $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$  byla detekována u všech vzorků již po 24 hodinách. Tudíž zde dochází k přednostnímu vázání zinku právě do struktury s chlórem před  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$ . Stejně jako u vzorků s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ , ani zde nedochází k výraznému zvyšování množství zinečnaté sloučeniny s časem. Což vysvětluje precipitaci veškerého množství již do 24 hodin – resp. 7 dní – vzhledem k inhibičnímu efektu. Určité množství chlóru bylo nalezeno i v další sloučenině –  $Ca_2Al(OH)_6Cl(H_2O)_2$ , která se objevuje již po 24 hodinách, ale její koncentrace s časem roste. U všech vzorků bez ohledu na použitou příměs, bylo její množství kolem 6 % po 90 dnech.

Vlivem  $ZnO$  dochází k výraznějšímu zvýšení množství ettringitu mezi 24 hodinami až 28 dny v důsledku retardačního působení. Jako u jediné testované sloučeniny byl detekován portlandit, ale nejdříve po 28 dnech. Jeho množství se pohybovalo od 10 do 20 %. Doba precipitace portlanditu je pravděpodobně ovlivněna inhibičním působením zinku. Stejně jako u směsi s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  byl detekován minerál  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$  již po 24 hodinách. Jeho množství se pohybovalo kolem 4 – 5 % a s rostoucí dobou zrání se neměnilo. Dále bylo potvrzeno velmi pozvolné reagování  $ZnO$ , který byl detekován i po 7 dnech.

## 5. pH VODNÝCH VÝLUHŮ A PRVKOVÉ SLOŽENÍ ICP-OES

Při těchto měřeních bylo problematické jak měření pH, tak i stanovení koncentrace vápníku v raných fázích hydratace, kvůli tvorbě nasyceného roztoku právě ionty  $Ca^{2+}$ . Již při samotné filtraci a i během uchovávání vzorků docházelo k precipitaci sloučenin vápníku, tudíž se množství vápenatých iontů v roztoku snižovalo. Množství železa a hliníku se pohybovalo do koncentrace  $1 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  bez ohledu na koncentraci zinku nebo na dobu zrání. Proto jsou v následujících tabulkách uvedeny pouze množství vápníku, křemíku a zinku. Hodnoty RSD jsou odchylky měření stanovené softwarem přístrojem ICP-OES.

### 5.1 CEM I 42,5 R (*Ref I*)

V následujících měření pH a složení vodných výluhů cementových vzorků bylo nalezeno několik trendů. Vlivem retardačního působení zinku bylo naměřeno zvýšené pH během raných dob hydratace vzhledem k *Ref I*. S postupem doby se hodnoty pH snižovaly, až po 90 dnech jsou srovnatelné s referenčním vzorkem, což by odpovídalo vlivu zinku pouze během inhibičního působení. Množství  $Ca^{2+}$  závisí na fázi hydratace, ve které se vzorek během vyluhování nacházel. Kvůli prodloužení indukčních period (viz kapitola 2.1) se zkušební tělíska s vyšším obsahem zinku podrobovala vyluhovacímu testům až po uplynutí 48 resp. 72 hodin. Také ale vlivem tvorby roztoku velmi bohatého na  $Ca^{2+}$  ionty během hydratace dochází po filtraci k precipitaci sloučenin obsahující vápník na povrchu vzniklého roztoku. U všech vzorků dochází ke zvyšování vyluhovatelného křemíku s časem. Po 90 dnech se jeho množství pohybuje, u všech testovaných sloučenin, kolem  $25 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Mírné snížení vzhledem k *Ref I* je pravděpodobně způsobeno odlišnou fixací křemičitých iontů na povrchu zkušebních tělísek vlivem zinku, nebo mohlo během uložení vzorků dojít ke změně alkalického prostředí zracích van. Malé množství zinku bylo detekováno ve výluzech nejkoncentrovanějších vzorků během raných dob hydratace. To by mohlo souviset s tvorbou málo uspořádaných struktur v cementové pastě, ve kterých jsou atomy zinku slaběji poutány a dochází k jejich snadnějšímu uvolnění. Po delší době zrání – 7 dní je již množství vyluhovatelného zinku pod detekčním limitem metody. Tento fakt odpovídá transformaci sloučenin obsahující zinek do energeticky výhodnějších (stabilnějších) forem, ve kterých jsou již atomy silněji poutány a nedochází k jejich uvolnění.

pH vodných výluhů referenčního vzorku bez aditiv a zinku bylo naměřeno vyšší než 11 ve všech sledovaných dobách. Byl nalezen pouze malý rozdíl mezi hodnotami pH po 24 hodinách a po 7 dnech. Znatelnější rozdíl byl zjištěn až po delší době zrání. Dle získané kalorimetrické křivky (viz obrázek číslo 31), fáze zpomalení hydratace nastává kolem 24 hodiny, tudíž jsou získané hodnoty pH nižší než by byly během doby konce indukční periody a začátku počátku tuhnutí (před precipitací portlanditu).

Z výsledných koncentrací lze vidět snižování vyluhovatelného vápníku v průběhu stárnutí vzorku. Po uplynutí týdne nastává výraznější snížení, což je pravděpodobně způsobeno menší dodatečnou hydratací nezhydratovaných slínkových fází nebo je vápník pevněji vázán ve vznikajících hydrátech a portlanditu. Po uplynutí 28 dní se pravděpodobně zbylá hydratační voda dostává k dalším fázím vhodným pro hydrataci. Postupem času, jak ubývá nezhydratovaných fází, se množství vyluhovatelných iontů  $Ca^{2+}$  snižuje. Koncentrace vyluhovatelného křemíku roste společně se stářím vzorku. To může být způsobeno reakcemi

na povrchu vzorků v alkalickém prostředí zracích van, kde dochází ke vzniku sloučenin, které slaběji poutají křemík.

**Tabulka 69:** Výsledky vodných výluhů cementového vzorku bez aditiv a zinku.

doba hydratace [den]	pH	Ca [mg·dm <sup>-3</sup> ]	RSD [%]	Si [mg·dm <sup>-3</sup> ]	RSD [%]
1	11,9	100,1	4,6	1,7	2,9
7	11,8	45,1	6,8	10,1	0,8
28	11,6	24,2	9,3	24,5	2,6
90	11,4	19,9	2,3	29,6	2,2

### 5.1.1 CEM I +Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O

Vodné výluhy vzorků s 0,05 hm. % zinku dosahují velmi podobných hodnoty pH se vzorkem *Ref I*. S rostoucí koncentrací zinku dochází ke zvyšování pH po 24 hodinách, což souvisí s inhibicí hydratace – prodlužování indukční periody. U vzorku s 0,1 hm. % zinku se po 24 hodinách dostáváme na konec periody tvrdnutí, proto je pH mírně vyšší ve srovnání s *Ref I*. Dalším zvýšením koncentrace zinku (0,5 hm. %) se projevuje výraznější retardace hydratace a po 24 hodinách teprve přechází indukční perioda v počátek tuhnutí, což přirozeně vede ke zvýšení pH. Kvůli prodloužení indukční periody na více jak 30 hodin, byl vzorek s 1 hm. % vyluhován až po uplynutí 48 hodin, kdy byl ve fázi tvrdnutí. Rozdílné hodnoty pH v pozdějších časech hydratace jsou pravděpodobně způsobeny hydratací dosud nezreagovaných částic, která je pravděpodobně řízena difuzí molekul vody.

Přídavek zinku ve formě Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O nad koncentrací 0,1 hm. % (včetně) způsobuje vyšší vyluhovatelnost vápníku v raných stadiích hydratace. Postupem hydratace dále dochází ke snížení jeho množství ve výluzích kvůli precipitaci hydratačních produktů obsahujících právě vápník. Měření množství vápníku bylo velmi problematické kvůli jeho precipitaci z nasyceného roztoku, jak již bylo zmíněno v úvodu kapitoly. Stejně jako u vzorku *Ref I* se koncentrace uvolněného křemíku zvyšuje spolu se zráním vzorků. Obsah křemíku ve vodných výluzích je pravděpodobně ovlivněn skladováním vzorků během doby zrání. Dochází k reakcím právě atomů křemíku s alkalickým prostředím zracích van na povrchu zkušebních tělísek. Takto vytvořené sloučeniny pak poskytují vyluhovatelný křemík. U vzorku 1 hm. % zinku byly detekovány ionty Zn<sup>2+</sup> ve vodném výluhu, ale pouze ve velmi nízké koncentraci (0,01 mg·dm<sup>-3</sup>) a v rané době hydratace. To by odpovídalo zakomponování zinku do málo stabilních sloučenin, ze kterých by se zinek mohl částečně uvolňovat.

**Tabulka 70:** Výsledky vodných výluhů cementového vzorku s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ .

Zn [hm. %]	doba hydratace [den]	pH	Ca [mg·dm <sup>-3</sup> ]	RSD [%]	Si [mg·dm <sup>-3</sup> ]	RSD [%]	Zn [mg·dm <sup>-3</sup> ]	RSD [%]
0,05	1	11,9	119,7	8,8	3,8	1,6	-	0,4
	7	11,8	86,0	1,7	7,8	0,8	-	0,5
	28	11,7	64,7	2,1	17,1	3,3	-	0,3
	90	11,5	19,4	4,5	29,6	2,0	-	0,3
0,1	1	12,0	576,5	1,9	1,9	2,5	-	0,6
	7	11,8	157,0	9,6	5,6	1,0	-	0,4
	28	11,6	147,7	5,2	17,1	2,8	-	0,1
	90	11,4	14,7	9,0	22,0	1,6	-	0,1
0,5	1	12,4	808,0	3,9	1,6	0,7	-	3,9
	7	11,7	192,3	0,8	11,8	1,4	-	1,7
	28	11,5	92,1	0,4	12,7	2,4	-	1,7
	90	11,3	18,0	6,1	30,4	2,0	-	1,2
1	2	12,3	461,5	2,3	2,1	2,2	0,01	0,2
	7	11,8	148,2	6,0	7,5	5,2	-	0,5
	28	11,5	40,1	2,6	21,3	0,2	-	0,7
	90	11,3	13,8	4,7	22,9	0,3	-	0,5

### 5.1.3 CEM I + $ZnCl_2$

pH vodného výluhu vzorku s 0,05 hm. % zinku je velmi podobné *Ref I*, což lze vidět i na kalorimetrických měřeních (viz obrázek číslo 35), kde se po 24 hodinách hydratace dostáváme do fáze zpomalení hydratace. Směs s 0,1 hm. % zinku dosahovala vyšších hodnot pH po 24 hodinách v důsledku posunutí hydratace. Po 1. dni se teprve dostává vzorek do fáze tvrdnutí. Vzorky s 0,5 a 1 hm. % zinku byly vyluhovány až po uplynutí 48 hodin z důvodu prodloužení indukčních period o 40 – 44 hodin. pH naměřené v raných dobách hydratace je pro tyto vzorky vyšší ve srovnání s *Ref I*, z důvodu posunu silikátového píku mezi fáze tuhnutí a tvrdnutí.

Opět dochází k výraznému uvolňování vápníku, ale až od koncentrace 0,5 hm. % po uplynutí 48 hodin. Toto zvýšení souvisí s hydratační fází, ve které se vzorky v průběhu vyluhování nacházely. Po delší době hydratace dochází ke snížení množství vyluhovatelného vápníku, stejně jako u *Ref I*. Tendence křemíku k vyluhování z testovacího tělíska roste s jeho se zvyšující se dobou hydratace. U vzorku s 1 hm. % zinku bylo zaznamenáno malé množství uvolněných  $Zn^{2+}$  iontů po uplynutí 48 hodin.



**Tabulka 71:** Výsledky vodných výluhů cementového vzorku s  $ZnCl_2$ .

Zn [hm. %]	doba hydratace [den]	pH	Ca [mg·dm <sup>-3</sup> ]		Si [mg·dm <sup>-3</sup> ]		Zn [mg·dm <sup>-3</sup> ]	
				RSD [%]		RSD [%]		RSD [%]
0,05	1	11,8	120,3	1,8	4,0	2,3	-	0,2
	7	11,7	90,5	3,7	10,9	2,8	-	0,3
	28	11,6	41,7	0,4	21,8	1,1	-	0,6
	90	11,4	24,2	7,0	26,5	3,2	-	0,1
0,1	1	12,4	192,3	4,9	1,0	0,1	-	0,5
	7	11,7	84,0	0,8	18,9	0,6	-	1,2
	28	11,5	38,3	0,9	23,9	0,8	-	0,8
	90	11,3	28,3	0,5	24,2	0,1	-	1,5
0,5	2	12,2	590,3	2,5	1,8	0,1	-	2,1
	7	11,8	99,7	6,5	11,3	0,4	-	2,5
	28	11,5	62,0	4,8	21,9	0,5	-	1,4
	90	11,3	21,0	4,8	28,0	2,9	-	1,8
1	2	12,3	364,9	5,1	5,3	4,0	0,01	0,3
	7	11,9	72,9	6,2	7,1	4,9	-	2,8
	28	11,7	22,4	5,0	22,3	3,9	-	2,3
	90	11,5	22,9	2,8	28,4	3,1	-	2,4

U obou rozpustných solí –  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  a  $ZnCl_2$  byly zkušební tělíska s obsahem zinku 1 hm. % vyluhována až po uplynutí 48 hodin z důvodu prodloužení indukční periody a nezatuhnutí vzorků (viz kapitoly 2.1.1 a 2.1.2). Ani u jedné sloučeniny nebyl naměřen výrazný rozdíl pH, kromě raných dob, oproti referenčnímu vzorku bez zinku. Jak již bylo zmíněno, měření koncentrace vápníku bylo poměrně složité díky precipitaci vápenatých sloučenin na povrchu přefiltrovaných vodných výluhů. Vlivem retardačního působení zinku docházelo ke zvyšování koncentrace iontů  $Ca^{2+}$  ve vodných výluzích vzorků v raných fázích hydratace. Po uplynutí 90 dní jsou množství uvolnitelného vápníku vyšší u vzorků s  $ZnCl_2$ , pravděpodobně vlivem precipitace rozdílných sloučenin. Obsah křemíku se zvyšuje ve výluzích obou sloučenin. Po uplynutí 90 dní se jeho množství u všech vzorků pohybovalo kolem 25 mg·dm<sup>-3</sup>. Což je mírně nižší (o 5 mg·dm<sup>-3</sup>) než u *Ref I*, pravděpodobně díky silnějším reakcím na povrchu zkušebních tělísek v alkalickém prostředí. Zinek byl detekován ve velmi malém množství (0,01 mg·dm<sup>-3</sup>) ve výluzích obou solí s koncentrací zinku 1 hm. % po uplynutí 48 hodin. Tento nálezní potvrzuje předchozí teorii o výskytu volných  $Zn^{2+}$  iontů nebo formování málo stabilních struktur. S postupem času dochází ke tvorbě energeticky výhodnějších sloučenin (menší entropie), kde jsou již atomy zinku pevně vázány.

#### 5.1.4 CEM I + ZnO

U všech testovaných koncentrací zinku bylo naměřeno vyšší pH (vyšší jak 12) v raných dobách než u vzorku *Ref I*. Vyšší pH je způsobeno koncentrováním alkalických iontů v pórovém roztoku díky rozpouštění slínkových fází. Svou roli by zde mohla sehrát i modifikovaná membrána na povrchu zrn, která brání hydrataci. Vlivem postupujících hydratačních reakcí dochází ke spotřebování alkalických iontů a tudíž i ke snížení pH.

Hodnota pH po delší době zrání byla srovnatelná s *Ref I*, což by odpovídalo normálnímu průběhu hydratačních reakcí po odeznění inhibičního vlivu zinku.

Zvýšení koncentrace vápníku při vyšších koncentracích zinku (0,5 a 1 hm. %) bylo způsobeno zpožděnou hydratací pasty. Oba vzorky se nacházely ve fázi indukční periody, kdy se pórový roztok sytí ionty pocházejícími z rozpouštěných slínkových fází. Vzorek s obsahem zinku 0,5 % byl vyluhován až po 2 dnech hydratace a směs s 1 hm. % až po 72 hodinách z důvodu inhibičního působení (viz kapitola 2.1.3). I zde jsou výsledky  $Ca^{2+}$  postihnuty problematickým měřením právě vápenatých iontů – viz úvod kapitoly. U křemíku byla zaznamenána stoupající tendence k vyluhovatelnosti s postupující hydratací. U všech výluhů vzorků bylo naměřeno po 90 dnech velmi podobné množství křemičitých iontů vzhledem ke vzorku *Ref I*. Zinek v množství nad  $0,1 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  byl detekován u dvou směsí o obsahu zinku 0,5 a 1 hm. % po uplynutí 48, resp. 72 hodin. Oba tyto vzorky se během vyluhovacích testů nacházely na konci indukční periody, což značí opět velmi slabé počáteční vazby zinku v pastách.

**Tabulka 72:** Výsledky vodných výluhů cementového vzorku s *ZnO*.

Zn [hm. %]	doba hydratace [den]	pH			$Ca \text{ [mg}\cdot\text{dm}^{-3}]$		$RSD \text{ [%]}$		$Si \text{ [mg}\cdot\text{dm}^{-3}]$		$RSD \text{ [%]}$		$Zn \text{ [mg}\cdot\text{dm}^{-3}]$		$RSD \text{ [%]}$	
0,05	1	12,4	526,0	5,9	1,2	2,6	-	0,2								
	7	11,9	148,7	6,1	5,6	0,3	-	0,1								
	28	11,9	46,7	4,7	17,3	2,4	-	0,2								
	90	11,5	16,0	2,5	31,0	1,6	-	2,3								
0,1	1	12,6	135,3	3,7	0,3	4,7	-	0,4								
	7	11,8	131,7	1,7	16,6	3,6	-	0,1								
	28	11,5	34,2	7,3	23,8	3,4	-	0,3								
	90	11,3	30,9	2,9	26,0	1,1	-	2,8								
0,5	2	12,4	999,5	7,0	0,3	1,1	0,13	0,5								
	7	12,0	243,7	2,1	18,7	0,4	-	1,4								
	28	11,7	73,0	2,2	24,	0,2	0	2,1								
	90	11,3	25,3	2,2	27,8	0,8	-	2,1								
1	3	12,6	913,1	4,1	0,8	3,7	0,14	2,1								
	7	12,4	372,0	2,2	10,9	2,9	-	2,3								
	28	11,9	113,0	6,5	23,4	4,1	-	1,3								
	90	11,3	23,1	3,4	29,6	0,9	-	1,5								

Vlivem nejvýraznějšího inhibičního působení zinku ve formě *ZnO* (viz kapitola 2.1.3) lze vidět i nejvyšší hodnoty pH ze všech testovaných sloučenin. Stejně jako u kalorimetrických metod je tento efekt patrně způsoben pozvolným rozpouštěním *ZnO* v alkalické pórové vodě, což znamená delší ovlivnění počátečních hydratačních procesů. Množství stanoveného vápníku ve výlužích v raných dobách se lišilo právě podle délky indukčních period, a také podle fáze hydratace, ve které se vzorek nacházel. Množství uvolněného křemíku po 90 dnech se pohybovalo s odchylkou do  $8 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  u všech testovaných sloučenin nezávisle na koncentraci zinku. Možným vysvětlením mírně nižších koncentrací křemičitých iontů u

vzorků se zinkem (u *Ref I* naměřen po 90 dnech  $30 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) je silnější vazba  $\text{Si}^{4+}$  na povrchu zkušebních tělísek díky přítomnosti zinku. Také ale nelze zanedbat případné změny prostředí zracích van díky ukládání dalších vzorků s časem a nepřesnosti při přípravě a samotném měření vzorků.

## 5.2 CEM I + GBFS (*Ref II*)

I u vzorků se struskou byly detekovány určité trendy týkající se všech tří sledovaných sloučenin. Se vzrůstající dobou klesá pH vodných výluhů, což je dáno hydratačními reakcemi. Po 90 dnech byly hodnoty pH srovnatelné s *Ref II* u všech vzorků. Z tohoto výsledku plyne velmi malé nebo žádné ovlivnění hydratačních reakcí probíhajících po delší době. Také množství vápníku klesalo spolu se stárnutím vzorků. Jeho výsledné hodnoty jsou ale rozdílné od *Ref II* pro zkoumané sloučeniny –  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  a  $\text{ZnO}$ . Rozdíly jsou pouze kolem  $30 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  a mohou být dány ovlivněním pucočlánkové reakce, nebo též problémy při precipitaci vápenatých sloučenin během přípravy vodných výluhů. Množství uvolnitelného křemíku roste spolu s časem a je po 90 dnech srovnatelné s *Ref II*. Zinek byl detekován pouze ve výluzích raných vzorků, což odpovídá teorii zmíněné v předchozí kapitole. Pravděpodobně kvůli velmi výraznému prodloužení indukční periody a pomalému rozpouštění  $\text{ZnO}$  byl detekován i po 7 dnech hydratačních reakcí.

U vzorků se struskou bylo zaznamenáno vyšší pH po uplynutí 24 hodin, což může souviset s pomalejšími reakcemi samotné strusky, jelikož zrna strusky jsou méně reaktivní než částice cementu. Vlivem postupujícího času dochází k vyrovnání hodnot pH se vzorkem *Ref I* (s odchylkou do 0,1 jednotky pH).

Také obsah vápníku je vyšší u všech sledovaných dob zrání. Po uplynutí 24 hodin je odchylka dána pomalejší reakcí strusky a posunutím silikátového píku k delším časům (viz kapitola 2.2). U delších dob pak může být vyšší množství vápníku připsáno reakcím samotné strusky, která reaguje pomaleji a po delší době než cement, ale také může docházet ve větší míře k rozpouštění nezreagovaných cementových zrn. Také zde dochází ke snižování obsahu vápníku s časem díky hydratačním reakcím a jeho navázáním do stabilních sloučenin. Koncentrace křemíku rostla s časem, stejně jak bylo zaznamenáno u *Ref I*. Ve všech sledovaných dobách hydratace bylo detekováno podobné množství  $\text{Si}^{4+}$  iontů jako u vzorku *Ref I*.

**Tabulka 73:** Výsledky vodných výluhů CEM I + GBFS.

doba hydratace [den]	pH	Ca [ $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ]	RSD [%]	Si [ $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ]	RSD [%]
1	12,5	193,3	1,5	1,2	2,2
7	11,9	134,7	1,0	8,9	3,1
28	11,7	100,3	2,5	24,8	1,1
90	11,5	61,4	2,4	30,2	2,8

### 5.2.1 CEM I + GBFS + $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Vývin pH během raných dob hydratačních reakcí byl stejně jako u předchozích měření ovlivněn prodloužením indukční periody vlivem retardačního působení zinku. Vzorky s 0,5 a 1 hm. % zinku byly podrobeny vyluhovacím testům až po 48 hodinách z důvodu nedostatečného ztuhnutí vzorků. Indukční perioda u nich byla prodloužena na 28 resp. 40 hodin (viz isoperibolické měření kapitola 2.2.1.1). Mírně vyšších hodnot pH než *Ref II* bylo dosaženo u vzorků s koncentrací zinku 0,1 a 1 hm. % z důvodu průběhu fáze tuhnutí

během vyluhovacích testů. S rostoucím časem dochází ke snižování pH vlivem hydratačních reakcí. Opět pH po 90 dnech jsou srovnatelná jako s *Ref II* tak i s *Ref I*.

Přídavek  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  nejvýrazněji zvýšil množství vyluhovatelného vápníku během raných měření. Tento jev může být způsoben jak samotným inhibičním působením zinku, tak i vlivem dusičnanových iontů. Vysoké množství  $Ca^{2+}$  iontů u vzorků s 0,1 a 1 hm. % zinku je způsobeno hydratační fází, ve které se vzorky nachází po uplynutí 24 resp. 48 hodin, což je mezi fázemi tuhnutí a tvrdnutí (viz obrázek číslo 46). Po uplynutí 90 dní se koncentrace vápenatých iontů pohybují kolem  $95 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  bez ohledu na množství zinku. Množství  $Ca^{2+}$  je tedy vyšší než v případě vzorku se struskou ale bez zinku. Tato odchylka může být způsobena oddálením hydratace strusky díky přítomnosti  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ . Stejně jako u vzorků bez strusky byl zaznamenán nárůst koncentrace křemíku ve vodných výluzech s časem. Po uplynutí 90 dní se jeho množství pohybuje kolem  $24 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ , což je mírně nižší hodnota než u *Ref II*. Zinek zde byl detekován opět u nejvyššího množství zinku po uplynutí 48 hodin.

**Tabulka 74:** Výsledky vodných výluhů CEM I + GBFS s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ .

Zn [hm. %]	doba hydratace [den]	pH	Ca [ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]	RSD [%]	Si [ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]	RSD [%]	Zn [ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]	RSD [%]
0,05	1	12,4	387,8	2,3	1,7	1,3	-	5,4
	7	11,8	129,2	4,3	8,6	1,8	-	3,5
	28	11,6	117,1	2,5	22,8	1,0	-	3,1
	90	11,2	98,8	2,1	24,0	1,6	-	1,9
0,1	1	12,6	858,6	3,3	0,3	2,1	-	6,6
	7	11,9	155,2	3,1	5,7	1,1	-	2,6
	28	11,6	132,6	4,9	17,2	1,2	-	2,6
	90	11,2	91,0	2,5	21,5	0,3	-	3,7
0,5	2	12,3	294,9	2,7	4,3	1,9	-	1,9
	7	11,5	199,3	3,4	6,9	1,6	-	1,9
	28	11,6	102,9	1,2	12,4	1,7	-	2,8
	90	11,4	90,5	8,7	25,0	3,0	-	3,2
1	2	12,6	449,1	4,6	2,2	0,6	0,01	3,8
	7	12,0	223,8	4,9	16,1	0,8	-	1,9
	28	11,7	168,5	2,1	17,1	0,4	-	3,7
	90	11,4	101,4	5,3	21,8	1,3	-	1,2

### 5.2.2 CEM I + GBFS + $ZnCl_2$

Hodnoty pH vodných výluhů zkušebních těles jsou v raných dobách hydratačních reakcí srovnatelné s výsledky získanými pro *Ref II*. Pouze k mírnému zvýšení dochází u vzorku s 1 hm. % zinku po 48 hodinách pravděpodobně díky začínajícímu tuhnutí. Po 90 dnech byly naměřeny hodnoty pH srovnatelné opět s *Ref II*. Což značí ovlivnění hydratace zinkem pouze během indukčních period.

U vzorků s koncentrací zinku 0,1; 0,5 a 1 hm. % bylo detekováno vyšší množství vápníku kvůli průběhu fází indukční periody a tvrdnutí – což znamená další rozpouštění slinkových

fázi. Po 90 dnech hydratace byly koncentrace  $Ca^{2+}$  iontů kolem  $66 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ , což je hodnota srovnatelná s *Ref II*. Tudiž přidavek  $ZnCl_2$ , do koncentrace zinku 1 hm. % neovlivňuje hydratační reakce po delší době zrání vzorku. Obsah křemíku se zvyšoval spolu s dobou zrání stejně jako u předchozích vzorků. Po 90 dnech bylo detekováno mírně nižší množství křemičitých iontů než u vzorku *Ref II* (o  $5 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ). Tento velmi nízký rozdíl může být způsoben nehomogenním rozložením křemíku ve vzorku, nepřesnostmi při přípravě a měření vzorku. Zinek byl detekován ve všech vzorcích kromě přídatku 0,05 hm. %. To značí možnost jeho uvolnění během indukční periody, počátku tuhnutí a tvrdnutí.

**Tabulka 75:** Výsledky vodných výluhů CEM I + GBFS s  $ZnCl_2$ .

Zn [hm. %]	doba hydratace [den]	pH	Ca [ $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ]	RSD [%]	Si [ $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ]	RSD [%]	Zn [ $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ]	RSD [%]
0,05	1	12,4	163,3	1,9	0,7	0,7	-	2,5
	7	11,8	101,2	2,9	9,1	1,7	-	1,7
	28	11,6	73,7	3,3	20,7	4,6	-	4,1
	90	11,3	67,1	3,9	22,6	1,7	-	1,3
0,1	1	12,6	363,7	1,2	0,9	4,2	0,01	5,3
	7	11,8	115,1	1,4	6,8	2,9	-	1,9
	28	11,5	82,3	2,0	23,5	1,0	-	3,6
	90	11,4	67,9	1,5	25,8	7,0	-	2,9
0,5	2	12,6	322,1	7,6	0,4	2,2	0,01	0,3
	7	12,0	211,8	1,0	4,8	1,7	-	3,0
	28	11,6	100,8	3,5	12,1	3,1	-	1,4
	90	11,6	65,1	5,8	27,6	1,9	-	2,4
1	2	12,7	952,2	0,9	3,7	1,4	0,02	4,8
	7	11,9	238,6	,1	14,6	2,0	-	0,4
	28	11,8	108,3	4,0	15,3	0,4	-	2,1
	90	11,3	64,2	3,4	21,4	3,4	-	4,5

Vzorky s nejvyššími koncentracemi zinku (0,5 a 1 hm. %) u obou solí byly podrobeny vyluhovacím testům až po uplynutí 48 hodin z důvodu pomalejších hydratačních reakcí. U obou rozpustných sloučenin byly naměřeny hodnoty pH v raných dobách hydratace srovnatelné s *Ref II*. Menší rozdíly jsou způsobeny průběhem odlišných hydratačních fází během testů. Přidavky  $Zn(NO_3)_2\cdot 6 H_2O$  a  $ZnCl_2$  výrazně neovlivňují pH po 90 dnech hydratace. Množství vápníku bylo stejně jako u předchozích měření ovlivněno krystalizací vápenatých sloučenin ve výluzích. Po 90 dnech bylo větší množství detekováno u vzorků s  $Zn(NO_3)_2\cdot 6 H_2O$ . Toto zvýšení může pocházet jak z dodatečných reakcí samotné strusky, tak i z precipitace menšího množství krystalických sloučenin obsahujících vápník. Např. k precipitaci  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$  dochází až po 90 dnech. U obou rozpustných solí bylo zaznamenáno velmi podobné množství uvolněného křemíku po 90 dnech. Výraznější retardace u směsi s  $ZnCl_2$  způsobila uvolnění zinku již u vzorků s nižším obsahem.

### 5.2.3 CEM I + GBFS + ZnO

Hodnoty pH u této sady výsledků se liší zejména rozdílným časem stáří vzorků při vyluhovacích testech. Z důvodu velmi vysokého retardačního působení zinku (viz kapitola 2.2.3) byla zkušební tělíska vhodná k testům až po uplynutí od 24 do 96 hodin. Směs s množstvím zinku 0,05 hm. % byla testována po uplynutí 24 hodin a hodnota pH se příliš neliší od vzorku *Ref II*. Koncentrace zinku 0,1 hm. % již výrazně oddálila počátek tuhnutí (o skoro 11 hodin) a vzorek byl vyluhován až po 48 hodinách a jeho pH je mírně nižší než reference. Nejvyšší pH bylo naměřeno po uplynutí 72 hodin u vzorku s obsahem zinku 0,5 hm. % z důvodu přechodu indukční periody ve fázi tuhnutí. Nejvyšší koncentrace zinku (1 hm. %) byla podrobena analýze po 4 dnech a nacházela se v indukční periodě, proto výsledné pH nebylo příliš vysoké. I zde byly detekovány podobné hodnoty pH s *Ref II* po 90 dnech.

Také koncentrace vápníku se odvíjí od hydratační fáze. Nejvyšší množství bylo detekováno u vzorku s 0,5 hm. %, u kterého byl konec indukční periody vypočítán na 80 hodin, a právě v této době bylo zkušební tělísko testováno. I směs s 0,05 hm. % dosahovala vyšších množství  $Ca^{2+}$  iontů, což lze vysvětlit inhibičním působením zinku a oddálením hydratace. Po 90 dnech byla u všech vzorků naměřena mírně nižší koncentrace vápníku než u *Ref II*, což by se dalo vysvětlit ovlivněním dodatečných reakcí strusky a samozřejmě pucolánovou reakcí. Vlivem prodloužení indukční periody též dochází k nižšímu uvolňování křemíku, což by odpovídalo předchozí teorii reakcí povrchu zkušebního tělíska spolu s alkalickým prostředím zracích van, jelikož tyto vzorky jsou po delší dobu tuhnutí drženy ve formách. Zinek byl uvolňován ze všech vzorků testovaných koncentrací během prvních vyluhovacích měření. Jeho nejvyšší množství je uvolněno během indukčních period (vzorky s 0,5 a 1 hm. %). Dále byl detekován i ve fázích tvrdnutí, což může být způsobeno pozvolným rozpouštěním samotného ZnO.



**Tabulka 76:** Výsledky vodných výluhů CEM I + GBFS s ZnO.

Zn [hm. %]	doba hydratace [den]	pH	Ca [mg·dm <sup>-3</sup> ]	RSD [%]	Si [mg·dm <sup>-3</sup> ]	RSD [%]	Zn [mg·dm <sup>-3</sup> ]	RSD [%]
0,05	1	12,5	353,1	2,6	0,8	1,2	0,21	4,6
	7	11,9	147,7	3,1	12,2	2,3	-	5,9
	28	11,7	116,7	4,0	16,9	1,0	-	1,5
	90	11,6	58,4	5,8	38,4	1,2	-	3,7
0,1	2	12,4	454,5	6,2	2,5	1,0	0,22-	1,2
	7	11,9	199,7	0,9	12,1	1,6	-	0,2
	28	11,8	146,4	2,9	15,0	2,2	-	2,2
	90	11,4	60,5	2,4	33,3	1,7	-	2,8
0,5	3	12,7	1 761,3	3,4	0,1	4,5	0,33	3,5
	7	12,3	442,3	3,2	0,9	3,9	-	4,4
	28	11,8	181,7	1,9	18,6	2,9	-	3,2
	90	11,4	70,2	5,6	22,8	2,2	-	4,4
1	4	12,4	412,1	4,3	0,6	1,8	0,33	1,0
	7	12,5	367,2	0,5	1,3	1,0	0,25	1,1
	28	12,2	195,0	1,3	13,3	1,3	-	3,2
	90	11,4	58,1	3,6	21,9	1,8	-	3,4

U všech vzorků je hodnota pH ale i koncentrace vápenatých iontů závislá na stáří vzorku a délce indukční periody. Vzorek nacházející se na konci indukční periody bude uvolňovat vysoké množství vápníku, viz teoretická část zabývající se hydratačními reakcemi. Naměřené hodnoty pH po 90 dnech jsou u všech vzorků, nezávisle na sloučenině, srovnatelná s *Ref II*. Což značí ovlivnění zinku pouze během raných stádií hydratace. Bylo detekováno odlišné chování sloučenin vzhledem k množství uvolnitelného vápníku po 90 dnech. Přídavek  $ZnCl_2$  nezpůsobuje změnu pozdějších hydratačních reakcí. Zatímco u vzorků s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  a  $ZnO$  bylo detekováno odlišné množství  $Ca^{2+}$  iontů, což by mohlo souviset s ovlivněním pucolánové reakce. Koncentrace křemíku ve vodných výlužích se pohybovala kolem  $25 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ , což je srovnatelné s *Ref II*. Přídavkem  $ZnO$  se projevilo jeho pozvolné rozpouštění, jelikož byl na rozdíl od rozpustných solí detekován ve všech vzorcích. Samozřejmě na jeho výskyt má vliv i fáze hydratačních reakcí. Vlivem velkého inhibičního působení  $ZnO$  (140 hodin) s množstvím zinku 1 hm. % byly ionty  $Zn^{2+}$  detekovány i po 7 dnech v poměrně vysokém množství.

### 5.3 CEM I + vysokoteplotní popílek (*Ref III*)

I u vzorků s vysokoteplotním popílkem byly nalezeny společné trendy pro všechny tři testované sloučeniny. Vlivem retardačního působení zinku dochází ke zvyšování pH u raných výluhů a k posouvání doby měření. Nejkoncentrovanější vzorky mohly být podrobeny vyluhovacím testům až po 48 hodinách u rozpustných solí a směs s  $ZnO$  až dokonce po 96 hodinách. Všeobecně se dá říct, že vyluhovací testy jsou závislé počátku tuhnutí připravených materiálů (délce indukční periody) – viz kapitola věnovaná kalorimetrickým měřením. U všech vzorků byly po uplynutí 90 dní naměřené hodnoty pH srovnatelné s *Ref III*,

tudíž sloučeniny zinku neovlivňují pH cementových výluhů po delší době zrání materiálu. Taktéž koncentrace uvolnitelného vápníku je silně ovlivněna probíhajícími hydratačními reakcemi, i když po 90 dnech bylo naměřeno množství  $Ca^{2+}$  srovnatelné, nebo mírně vyšší než ve výluhu *Ref III*. I s přidavkem vysokoteplotního popílku dochází k postupnému zvyšování vyluhovatelných křemičitých iontů – z důvodu vysvětleného v předchozích kapitolách. Zinek byl opět detekován u raně provedených výluhů. Nejvyšší množství bylo detekováno ve výluhu 1 hm. % zinku ve formě  $ZnO$  po 72 hodinách, a to kolem  $1 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ .

Zvýšení pH po 24 hodinách na hodnotu získanou pro *Ref I* je dáno prodloužením indukční periody o 1 hodinu (viz kapitola 2.3), ale také pomalejšími reakcemi samotného vysokoteplotního popílku. Výsledky pH mezi 7 a 28 dny ukazují pravděpodobně na reagování zrn popílku nebo na dodatečnou reakci zrn cementu, jelikož nedochází ke změně pH. Po uplynutí 90 dní byla získána hodnota pH srovnatelná s *Ref I*.

Koncentrace vápníku byla detekována ve vyšším množství po 24 hodinách u vzorku s 15 % vysokoteplotního popílku. Což opět souvisí s reakcemi méně reaktivních popílkových zrn a prodloužením indukční periody. Po uplynutí 90 dní bylo uvolněno větší množství iontů  $Ca^{2+}$  než u *Ref I*, ale srovnatelné se vzorkem se struskou, což by mohlo odpovídat reakcím zrn popílků nebo pucolánové reakci. Stejně jako v předchozích případech dochází ke zvyšování množství vyluhovatelného křemíku spolu se stářím vzorku z důvodů vysvětlených výše. Ale po 90 dnech se jeho hodnota příliš neliší od *Ref I*.

**Tabulka 77:** Výsledky vodných výluhů CEM I + vysokoteplotní popílek.

doba hydratace [den]	pH	Ca [ $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ]	RSD [%]	Si [ $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ]	RSD [%]
1	12,1	157,9	2,9	2,1	2,8
7	11,8	92,7	1,4	13,6	0,9
28	11,8	73,2	2,3	19,2	1,2
90	11,5	52,2	2,3	22,9	1,1

### 5.3.1 CEM I + vysokoteplotní popílek + $Zn(NO_3)_2\cdot 6 H_2O$

Zvýšené pH u vzorků s  $Zn(NO_3)_2\cdot 6 H_2O$  mohou být připsány opět inhibičnímu působení zinku, kdy je prodlužována indukční perioda a hydratace se opoždí. U vzorků o koncentracích zinku 0,05, 0,1 a 0,5 hm. % zinku lze vidět rostoucí pH právě z tohoto důvodu. Směs s 1 hm. % zinku byla podrobena vyluhovacím testům až po uplynutí 48 hodin z důvodu velmi vysoké retardace. U vyšších koncentrací dochází k naměření totožných hodnot pH mezi 28 a 90 dny, což může odpovídat reakcím zrn popílků. Hodnoty pH po 90 dnech (kromě vzorku s 0,05 hm. % zinku) jsou mírně vyšší než *Ref III*, právě z výše popsaného důvodu.

Stejně jako hodnota pH i koncentrace  $Ca^{2+}$  iontů závisí na koncentraci zinku a oddálení počátku tuhnutí. Nejvyšší množství zinku bylo detekováno u směsi s 0,5 hm. % zinku. Tento vzorek se po 24 hodinách nacházel v indukční periodě. Dále byla zvýšená množství vápníku nalezena též u vzorků s 0,1 a 1 hm. % zinku. U těchto směsí začínala fáze tuhnutí. V této fázi dochází ke spotřebě vápníku a mělo by docházet k precipitaci portlanditu a dalšímu rozpouštění slínekových fází. Stejně jako v předchozích případech koncentrace  $Si^{4+}$  roste spolu se stářím vzorku. Uvolněné množství křemíku je po 90 dnech srovnatelné se vzorkem *Ref III*. Což značí, že přítomnost  $Zn(NO_3)_2\cdot 6 H_2O$  nemá vliv na množství uvolnitelného křemíku z povrchu zkušebních tělísek po 90 dnech. Malá množství zinku byla detekována pouze u prvních výluhů vzorků s množstvím zinku 0,1, 0,5 a 1 hm. %. Tento výsledek značí možnost uvolnění zinku do vyluhovacího média pouze v raných fázích hydratačních reakcí. Během stárnutí vzorku se již zinek silněji váže do stabilních sloučenin.

**Tabulka 78:** Výsledky vodných výluhů CEM I + vysokoteplotní popílek s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ .

Zn [hm. %]	doba hydratace [den]	pH	Ca [mg·dm <sup>-3</sup> ]	RSD [%]	Si [mg·dm <sup>-3</sup> ]	RSD [%]	Zn [mg·dm <sup>-3</sup> ]	RSD [%]
0,05	1	12,4	278,1	3,0	2,1	0,8	-	0,1
	7	11,8	162,3	0,76	18,3	2,6	-	0,1
	28	11,8	65,5	3,0	20,4	0,6	-	0,1
	90	11,5	52,5	2,2	25,2	2,3	-	0,2
0,1	1	12,7	897,8	2,4	0,3	3,0	0,02	5,0
	7	12,0	133,0	2,6	13,9	1,2	-	2,7
	28	11,7	73,3	3,2	20,8	0,6	-	2,3
	90	11,7	42,1	2,5	25,3	1,3	-	1,6
0,5	1	13,3	1250,5	3,8	0,3	1,7	0,13	0,12
	7	12,2	136,4	5,3	14,2	0,7	-	1,3
	28	11,6	55,0	3,2	16,1	0,6	-	0,8
	90	11,6	48,2	4,8	22,5	1,3	-	2,3
1	2	12,6	909,8	2,7	0,6	0,4	0,08	3,8
	7	11,9	131,1	3,6	9,3	0,6	-	0,5
	28	11,7	55,0	3,2	16,1	0,6	-	0,1
	90	11,7	52,1	2,5	25,6	1,0	-	0,8

### 5.3.2 CEM I + vysokoteplotní popílek + $ZnCl_2$

Vývoj hodnot pH pro vzorek s nejnižší koncentrací zinku (0,05 hm. %) byl srovnatelný s příslušným referenčním vzorkem. I pH naměřené během 7 a 28 dní bylo konstantní, což značí, že zinek v menším množství neovlivňuje vývoj pH ve sledovaných časech. U obou vzorů (*Ref III* a 0,05 hm. % zinku) byly výluhy provedeny po 24 hodinách, kdy byla hydratace na konci fáze tvrdnutí. U vyšších přídavek hraje významnou roli právě prodlužování indukční periody, tudíž růst pH vzhledem k inhibičním reakcím zinku. Směsi s 0,5 a 1 hm. % zinku byly podrobeny testům až po 48 hodinách. Zvýšené pH v raných dobách u obou vzorků je způsobeno začátkem fáze tuhnutí, ve které se vzorky nacházejí.

Zvýšené množství vyluhovatelného vápníku ve vzorcích s 0,1; 0,5 a 1 hm. % zinku v raných fázích je způsobeno samotnou fází hydratace, ve které se směsi díky inhibičnímu působení zinku nacházejí – indukční perioda a fáze tuhnutí. Během stárnutí zkušebních tělísek dochází k poklesu vyluhovatelného  $Ca^{2+}$  díky hydratačním reakcím a procesům, kde dochází ke vzniku silnějších vazeb vápníku. Po 90 dnech je koncentrace vápníku ve výluhách mírně vyšší než u *Ref III*. To by mohlo značit dozrívající pucolánovou reakci nebo dohydratování fázi. Stejně jako u předchozích měření bylo detekováno zvyšující se množství křemíku s rostoucím časem. Po 90 dnech je jeho koncentrace srovnatelná s *Ref III* – s odchylkou do 5 mg·dm<sup>-3</sup>. Zinek byl uvolňován ze všech testovaných vzorků ale pouze při prvních testech. Dle těchto výsledků zinek může být ze vzorku vyluhován během indukční periody, počátku tuhnutí a tvrdnutí.

**Tabulka 79:** Výsledky vodných výluhů CEM I + vysokoteplotní popílek s  $ZnCl_2$ .

Zn [hm. %]	doba hydratace [den]	pH	Ca [mg·dm <sup>-3</sup> ]	RSD [%]	Si [mg·dm <sup>-3</sup> ]	RSD [%]	Zn [mg·dm <sup>-3</sup> ]	RSD [%]
0,05	1	12,1	267,7	1,5	6,3	0,9	0,01	5,7
	7	11,9	146,7	3,4	11,3	0,6	-	1,8
	28	11,9	94,1	3,2	16,8	1,3	-	0,1
	90	11,5	55,7	0,8	27,3	2,5	-	1,5
0,1	1	12,8	856,3	0,6	0,9	0,5	0,06	2,6
	7	12,1	106,9	2,4	5,7	2,9	-	0,6
	28	11,9	69,2	1,0	23,8	0,6	-	3,2
	90	11,6	58,3	2,5	26,5	1,7	-	4,9
0,5	1	12,6	918,2	2,8	0,3	1,4	0,05	3,2
	7	12,0	184,5	3,6	13,9	1,1	-	0,1
	28	11,8	80,8	1,1	15,1	0,7	-	0,1
	90	11,4	63,6	2,3	27,5	0,8	-	1,3
1	1	12,7	917,1	1,5	0,3	2,1	0,06	5,6
	7	12,1	107,3	1,8	7,8	1,5	-	0,1
	28	11,6	75,1	0,7	15,6	0,7	-	0,8
	90	11,5	57,0	6,5	26,5	1,4	-	4,8

U vzorků s 0,05 hm. % zinku bez ohledu na použítou rozpustnou sůl byl sledován podobný vývoj pH jako u *Ref III* – malé množství zinku tedy neovlivňuje v měřených dobách vývoj pH. Navíc u obou sloučenin byly naměřeny totožné hodnoty pH mezi 7 a 28 dny, což by mohlo značit průběh pucolánové reakce. Další hodnoty pH v raných časech hydratace jsou již ovlivněny retardací reakcí zinkem. Po uplynutí 90 dní jsou výsledné pH srovnatelné s *Ref III* u obou sloučenin bez ohledu na množství zinku. Také na koncentraci vápníku má velký vliv oddálení počátku tuhnutí. Vyšší koncentrace  $Ca^{2+}$  iontů jsou způsobeny reakcemi v průběhu silikátového píku nebo během indukčních period. Množství vápenatých iontů klesá se stářím vzorků, až po uplynutí 90 dní je mírně vyšší u směsi s  $ZnCl_2$  a srovnatelné s *Ref III* pro přídavky  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ . Křemík měřený po uplynutí 90 dní se vyskytuje ve vodných výlužích v množství srovnatelném s *Ref III*. Zinek byl opět detekovaný v raných fázích hydratačních reakcí. Navíc u vzorku s 0,05 hm. % byl naměřen pouze ve výluhu s  $ZnCl_2$ , pravděpodobně kvůli výraznějšímu prodloužení indukční periody přidáním právě  $ZnCl_2$  (viz kalorimetrická měření v kapitole 2.3). Větší množství zinku bylo vyluhováno ze směsi s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  o koncentraci zinku 0,5 hm. % pravděpodobně kvůli probíhající indukční periodě.

### 5.3.3 CEM I + vysokoteplotní popílek + ZnO

Kvůli výraznému vlivu zinku na délku indukční periody byla zkušební tělíska podrobena vyluhovacím testům až po 24 – 96 hodinách. Pouze u směsi s 0,05 hm. % zinku bylo možno provést testy ihned po 24 hodinách. Pravděpodobně vlivem pozvolného rozpouštění  $ZnO$  nedochází k tak rychlému poklesu pH jako v případě *Ref III*. Výluhy směsi s 0,5 a 1 hm. % zinku nabývaly velmi vysokých hodnot pH, což odpovídá konci indukční periody a začátku

tuhnutí. I přes delší vliv  $ZnO$  na vývoj pH, byly po 90 dnech zrání zkušebních tělísek naměřeny hodnoty srovnatelné s *Ref III*.

U všech vodných výluhů byla naměřena při prvních studiích vyšší koncentrace vápenatých iontů, což je ovlivněno inhibičním působením zinku. Nejvyšší koncentrace  $Ca^{2+}$  iontů byla naměřena u vzorku s 0,5 hm. % zinku po uplynutí 72 hodin, jelikož dle získaných kalorimetrických dat indukční perioda trvala 74 hodin. U nejkonzentrovanejšího vzorku bylo vyluhování provedeno až po 96 hodinách zrání. U tohoto vzorku byl počátek tuhnutí oddálen o více jak 110 hodin (viz kapitola 2.3.3), což vysvětluje nižší obsah uvolněných vápenatých iontů – probíhá zde stále indukční perioda a pórová voda se sytí ionty z rozpouštění slínkových fází. Vysoká koncentrace vápníku po delší době zrání je pravděpodobně způsobena pozvolným rozpouštěním  $ZnO$ . U takto koncentrovaných vodných výluhů se projevil vliv krystalizace vápenatých sloučenin na povrchu kapaliny, tudíž vápenaté ionty mohly být přítomny ve větší koncentraci. Po 90 dnech, kdy zreagoval veškerý  $ZnO$ , byla výsledná množství  $Ca^{2+}$  srovnatelná s *Ref III*. I zde vlivem reakcí v alkalickém prostředí a vznikem sloučenin na povrchu zkušebních tělísek byl uvolněn křemík. Jeho množství po 90 dnech je srovnatelné s *Ref III*. Ionty  $Zn^{2+}$  byly detekovány ve výluzích vzorků s 0,5 a 1 hm. % zinku, nejen pouze po prvotních testech, ale i po uplynutí 7 dní. Opět tento trend odpovídá pomalejšímu spotřebování  $ZnO$  během hydratačních reakcí.

**Tabulka 80:** Výsledky vodných výluhů CEM I + vysokoteplotní popílek s  $ZnO$ .

Zn [hm. %]	doba hydratace [den]	pH	Ca [mg·dm <sup>-3</sup> ]	RSD [%]	Si [mg·dm <sup>-3</sup> ]	RSD [%]	Zn [mg·dm <sup>-3</sup> ]	RSD [%]
0,05	1	12,2	300,3	2,1	0,9	0,5	-	6,5
	7	12,0	111,0	2,3	12,8	0,1	-	1,7
	28	11,8	83,1	1,6	18,5	0,4	-	0,1
	90	11,6	46,3	4,2	22,2	1,2	-	1,9
0,1	2	12,3	214,0	2,2	4,6	0,5	-	0,1
	7	11,9	186,7	3,2	16,2	2,2	-	0,1
	28	11,7	91,5	1,6	18,5	2,1	-	0,1
	90	11,6	43,4	1,7	21,6	1,3	-	1,8
0,5	3	12,6	954,1	3,7	0,8	2,1	1,10	1,9
	7	12,7	119,4	0,3	4,8	1,8	0,20	3,6
	28	11,8	77,7	0,8	12,7	1,7	-	5,0
	90	11,5	61,7	4,7	26,7	3,5	-	0,1
1	4	12,5	602,2	2,8	0,7	2,7	0,74	4,4
	7	12,6	179,8	0,5	3,4	0,6	0,59	2,3
	28	12,0	177,9	0,8	9,6	0,7	-	0,1
	90	11,5	57,1	2,7	24,7	1,8	-	1,7

Jako u jediného vzorku s 0,05 % zinku ve formě  $ZnO$  nebyla nalezena shoda mezi hodnotami pH po 7 a 28 dnech, což může být způsobeno právě pomalejším rozpouštěním samotné sloučeniny. U rozpustných solí pravděpodobně dochází v této době k proběhnutí pucolánové reakce nebo dodatečné hydrataci dosud nehydratovaných fází. Tudíž  $ZnO$  i

v nízkých koncentracích ovlivňuje průběh hydratačních reakcí. Po 90 dnech jsou hodnoty pH u všech testovaných sloučenin srovnatelné s *Ref III*. Jak již bylo řečeno, koncentrace uvolněných vápenatých iontů závisí na prodloužení indukční periody. Pouze u vzorku s 1 hm. % ve sloučenině  $ZnO$  lze vidět výrazně vyšší množství uvolnitelného vápníku i po 28 dnech. Po 90 dnech dochází ke snížení vápníku ve výluzích vzorků na hodnoty srovnatelné s *Ref III* u sloučenin  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  a  $ZnO$ . Pro vzorky s  $ZnCl_2$  byla naměřena mírně vyšší koncentrace  $Ca^{2+}$  iontů, což může souviset s precipitací rozdílných sloučenin detekovaných pomocí rentgenové analýzy (viz kapitola 4.3.2). U všech sloučenin, nezávisle na množství dopovaného zinku, dochází ke zvyšování obsahu křemíku ve výluzích. Jeho koncentrace jsou však srovnatelné s množstvím ve vodném výluhu *Ref III*. Nejvyšší množství zinku ve výluzích bylo detekováno u koncentrovanějších vzorků s  $ZnO$  (více jak 10ti-násobně při srovnání s rozpustnými solemi). Tento jev lze vysvětlit jak výraznějším inhibičním působením zinku ve formě  $ZnO$ , ale i jeho pomalým rozpouštěním v alkalickém prostředí hydratačních reakcí.

#### 5.4 CEM I + fluidní filtrový popílek (*Ref IV*)

I u vzorků s fluidním popílkem bylo nalezeno několik opakujících se trendů. S postupující dobou zrání vzorků dochází k poklesu pH vodných výluhů díky probíhajícím hydratačním reakcím. Dle získaných výsledků má zinek nejvýraznější vliv na hodnoty pH v raných fázích hydratace. Po uplynutí 90 dní byly pH vodných výluhů srovnatelné s referenčním měřením. Kromě nejvyšších koncentrací zinku ve formě  $ZnO$  byl u všech směsí pozorován stejný trend jako u *Ref IV*, a to stabilní hodnota pH po uplynutí 7 dní. Tento jev je pravděpodobně způsoben pucolánovou reakcí nebo i reakcemi volného  $CaO$ , které tento popílek obsahuje. I koncentrace vápníku klesá spolu s rostoucím stářím vzorku. Velký vliv na množství uvolnitelných  $Ca^{2+}$  iontů má prodloužení indukční periody a také stáří vzorku během vyluhovacích testů. Po uplynutí 90 dní byly detekovány u všech vzorků podobné obsahy vápenatých iontů ve výluzích jako u *Ref IV*. Malé rozdíly mohou být způsobeny vázáním vápníku do vznikajících struktur spolu s anionty rozpustných solí a zinkem. I množství křemíku se zvyšovalo spolu s rostoucí dobou uložení zkušebních tělísek ve zracích vanách. Po 90 dnech byla jeho koncentrace srovnatelná s *Ref IV*. Zinek byl v malých množstvích detekován pouze v raných výluzích.

Vodný výluh vzorku s 15 % fluidního popílku vykazoval podobné pH po 24 hodinách jako *Ref I*, což je dáno velmi podobným průběhem hydratace. Indukční perioda nebyla přidavkem tohoto aditiva výrazně ovlivněna (viz tabulka číslo 31). S postupem času dochází k mírnému poklesu pH. Ještě po 7 dnech hydratačních reakcí jsou pH srovnatelná s referenčním vzorkem. S delším zráním směsí dochází ke zvyšování pH výluhů pravděpodobně díky pucolánové reakci a také vyššímu obsahu volného  $CaO$  ve fluidních popílcích. V podstatě zde nedochází k výraznějším změnám pH mezi výluhy provedenými od 24 hodin až do 90 dní – rozdíl je pouze 0,2 jednotky pH.

Stejně jako u ostatních příměsí dochází k postupnému snižování obsahu vyluhovatelného vápníku díky probíhajícím hydratačním reakcím. V raných fázích hydratace bylo detekováno větší množství  $Ca^{2+}$  iontů pravděpodobně díky složení samotného popílku, který obsahoval 10 % volného vápna. I koncentrace křemíku ve vodných výluzích rostla spolu se stářím vzorku. Stejně jako u předchozích sad vzorků jeho množství závisí na rozsahu reakcí iontů  $Si^{4+}$  na povrchu materiálu spolu s alkalickým prostředím zracích van.



**Tabulka 81:** Výsledky vodných výluhů CEM I + fluidní popílek.

doba hydratace [den]	pH	Ca [mg·dm <sup>-3</sup> ]	RSD [%]	Si [mg·dm <sup>-3</sup> ]	RSD [%]
1	12,0	171,4	0,8	3,2	0,7
7	11,8	127,2	1,6	10,4	0,8
28	11,9	93,3	1,7	16,9	0,4
90	11,8	40,3	1,5	24,3	0,6

#### 5.4.1 CEM I + fluidní popílek + $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$

Vývoj hodnot pH vodných výluhů vzorků s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  byl velmi podobný výluhům samotného referenčního materiálu. Nejvyšší hodnoty pH byly naměřeny v raných fázích hydratačních reakcí. Tato hodnota je velmi závislá na inhibičním efektu samotného zinku, kdy dochází k prodloužení indukční periody a tím pádem i k pomalejšímu průběhu hydratačních reakcí. Zatímco u vzorků s 0,05 a 0,1 hm. % zinku po 24 hodinách probíhá fáze tvrdnutí, u směsí s 0,5 a 1 hm. % probíhá stále indukční perioda. Proto nejvyšší hodnoty pH po 24 hodinách byly naměřeny u těchto vzorků. Po uplynutí 7 dní dochází ke snížení pH vodných výluhů. Pravděpodobně díky pucolánové reakci a složení popílku bohatých na volné  $CaO$  nedochází k jejímu poklesu ani po 90 dnech. Od uplynutí prvního týdne hydratačních reakcí jsou hodnoty pH vodných výluhů zkušebních tělísek srovnatelné s *Ref IV*. Tudíž vlivem přidávaného  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  nedochází k ovlivnění hodnot pH vodných výluhů již po uplynutí 7 dní.

Vyšší koncentrace vápenatých iontů ve výluzích po 24 hodinách je způsobena pomalejšími hydratačními reakcemi směsí se zinkem ale i vznikem jiných sloučenin, kde může být vápník slaběji poután a tím pádem může docházet k jeho vyluhování. Množství detekovaných iontů  $Ca^{2+}$  je i zde ovlivněno srážením vápenatých sloučenin na povrchu vodných výluhů bohatých právě na tento prvek. Nejvyšší koncentrace vápenatých iontů byla detekována u vzorku s 0,5 hm. % zinku, z důvodu probíhající indukční periody, kdy dochází k největšímu zakoncentrování iontů  $Ca^{2+}$  iontů v roztoku. Indukční perioda u tohoto vzorku končila až po uplynutí skoro 28 hodin. U nejkonzentrovanejšího vzorku bylo detekováno taktéž vysoké množství uvolnitelného vápníku, ale nižší než u směsi s 0,5 hm. % zinku. Rozdíl mezi nimi je právě způsoben delší indukční periodou u pasty s 1 hm. % zinku (32 hodin). Kdy dochází k pomalejším hydratačním reakcím a sycení pórového roztoku  $Ca^{2+}$  ionty. Po uplynutí 90 dní jsou množství detekovaného vápníku mírně nižší než u *Ref IV*, což může být způsobeno jeho navázáním do stabilních sloučenin spolu se zinkem. Koncentrace křemíku ve výluzích opět rostla spolu se stářím vzorku. Po 90 dnech je jeho uvolnitelné množství srovnatelné s *Ref IV*. Zinek byl detekován ve vodných výluzích pouze po uplynutí prvních 24 hodin. Tento výsledek opět svědčí o tvorbě stabilních sloučenin právě po odeznění inhibičního působení. Ve všech výluzích po 24 hodinách bylo naměřeno určité množství zinku. Jeho koncentrace závisí na probíhající hydratační fázi. Nejvyšší množství byla uvolněna během indukčních period.

**Tabulka 82:** Výsledky vodných výluhů CEM I + fluidní popílek s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ .

Zn [hm. %]	doba hydratace [den]	pH	Ca [mg·dm <sup>-3</sup> ]	RSD [%]	Si [mg·dm <sup>-3</sup> ]	RSD [%]	Zn [mg·dm <sup>-3</sup> ]	RSD [%]
0,05	1	12,3	306,4	1,7	2,6	0,8	0,01	0,8
	7	11,8	99,81	2,0	16,0	1,1	-	2,5
	28	11,9	65,3	2,5	18,5	2,5	-	1,3
	90	11,7	31,6	0,8	23,8	18	-	0,9
0,1	1	12,3	494,3	1,1	1,2	1,5	0,06	0,6
	7	11,9	98,3	3,9	10,8	0,8	-	6,8
	28	11,9	79,9	4,4	10,9	2,7	-	3,1
	90	11,7	32,3	4,4	26,9	3,9	-	5,1
0,5	1	12,6	1004,8	3,0	0,3	1,0	0,51	0,1
	7	11,9	96,4	3,5	9,1	0,7	-	6,5
	28	11,9	59,1	1,6	11,3	1,2	-	4,3
	90	11,7	32,0	7,4	26,9	1,5	-	0,5
1	1	12,5	699,7	4,7	0,7	2,1	0,50	1,6
	7	11,7	127,7	2,1	10,7	1,5	-	1,8
	28	11,7	44,3	3,1	21,4	1,2	-	1,3
	90	11,7	25,6	3,9	35,8	2,3	-	0,5

#### 5.4.2 CEM I + fluidní popílek + $ZnCl_2$

I u vzorků s  $ZnCl_2$  dochází k podobnému vývoji hodnot pH jako v případě *Ref IV*. Po uplynutí 7 dní nedochází k výraznějším změnám hodnot pH vodných výluhů stejně jako u *Ref IV*. Hodnoty pH po prvních 24 hodinách jsou velmi ovlivněny průběhem hydratačních reakcí. Jejich zvýšené hodnoty jsou dány prodloužením indukční periody. Nejvyšší hodnota pH byla naměřena u vzorku s 0,5 hm. % zinku, kdy se vzorek po 24 hodinách nacházel uvnitř indukční periody (viz kapitola 2.4.2). Pouze u směsi s 1 hm. % zinku byly vyluhovací testy provedeny až po uplynutí 48 hodin z důvodu oddálení počátku tuhnutí až na 40 hodin.

Stejně jako hodnoty pH i koncentrace vápenatých iontů klesá spolu s prodlužující se dobou uložení zkušebních tělísek ve zracích vanách. I u těchto vzorků lze vidět výrazný inhibiční vliv zinku. Vlivem prodlužování indukční periody dochází k pomalejší tvorbě vhodného prostředí hydratačních reakcí. Všechny vzorky, s výjimkou 0,5 hm. % zinku, se nacházely během prvních vyluhovacích testů za fázi tuhnutí. Pasta s 0,5 hm. % zinku po 24 hodinách byla v indukční periodě (počátek tuhnutí byl oddálen o skoro 33 hodin) – tudíž ve výluhu byla naměřena vysoká koncentrace  $Ca^{2+}$  iontů. Po 90 dnech byly naměřeny mírně nižší množství  $Ca^{2+}$  iontů než u *Ref IV*, pravděpodobně z důvodu vázání vápníku do stabilních sloučenin se zinkem. I zde se množství uvolnitelného křemíku zvyšovalo spolu rostoucím stářím vzorků. Po 90 dnech byly detekovány koncentrace podobné jako u referenčního materiálu (kolem 20 mg·dm<sup>-3</sup>). Odchytky mezi naměřenými hodnotami koncentrací křemíku mohou být způsobeny jak rozdílným prostředím zracích van s časem, tak nehomogenní distribucí křemíku ve zkušebních těliscích, kdy se na povrchu tělísek může vyskytovat menší množství reaktivních  $Si^{4+}$  iontů. V raných výluzech směsí se zinkem ve formě  $ZnCl_2$  byly ionty  $Zn^{2+}$

nalezeny u všech testovaných koncentrací. Nejvýraznější uvolňování bylo detekováno během indukční periody (vzorek s 0,5 hm. % zinku) a také u vzorku s 1 hm. % zinku kdy také mohlo docházet k dodatečnému rozpouštění samotné sloučeniny  $ZnCl_2$ .

**Tabulka 83:** Výsledky vodných výluhů CEM I + fluidní popílek s  $ZnCl_2$ .

Zn [hm. %]	doba hydratace [den]	pH	Ca [mg·dm <sup>-3</sup> ]	RSD [%]	Si [mg·dm <sup>-3</sup> ]	RSD [%]	Zn [mg·dm <sup>-3</sup> ]	RSD [%]
0,05	1	12,3	364,8	3,0	4,1	1,2	0,01	4,8
	7	11,9	157,5	1,3	12,9	0,8	-	3,8
	28	11,9	59,8	5,0	15,0	1,1	-	1,3
	90	11,8	42,3	3,6	18,6	2,3	-	2,1
0,1	1	12,4	890,5	3,4	0,7	1,8	0,06	1,9
	7	12,0	131,1	3,3	10,1	1,5	-	1,2
	28	11,8	70,5	1,9	13,7	1,6	-	1,0
	90	11,8	40,3	2,6	18,3	2,0	-	0,9
0,5	1	12,7	1331,7	5,0	0,2	0,6	0,21	1,8
	7	12,0	123,2	3,3	3,0	2,7	-	3,5
	28	11,9	69,1	7,9	16,3	0,2	-	1,8
	90	11,8	32,5	5,3	22,3	0,9	-	2,2
1	2	12,4	674,4	2,4	0,5	1,8	0,14	2,3
	7	11,9	177,6	3,0	6,1	2,5	-	2,8
	28	11,8	80,3	5,2	10,8	1,9	-	0,7
	90	11,8	35,6	3,6	19,3	2,9	-	2,1

U obou rozpustných solí dochází ke zvyšování počátečního pH vlivem inhibičního působení zinku. Po uplynutí 7 dní již nedochází k výraznějšímu ovlivnění pH vodných výluhů, které je srovnatelné s hodnotami získanými pro *Ref IV*. Tudíž ani jedna z rozpustných solí neovlivňuje již po uplynutí prvního týdne hydratačních reakcí pH vodného výluhu. Koncentrace vápníku je přímo závislá na prodloužení indukčních period u obou testovaných solí. Po uplynutí 90 dní dochází k mírnému poklesu vyluhovatelných  $Ca^{2+}$  iontů u obou sloučenin. Odchylka koncentrací vápenatých iontů se pohybuje do  $15 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ , což může být způsobeno jak přípravou vzorku, tak i chybou při měření, ale také část vápníku může být vázána do sloučenin spolu se zinkem. U obou sad vzorků se po 90 dnech uvolní podobné množství  $Si^{4+}$  iontů jako u *Ref IV* – s rozdílem pouze do  $6 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Možné odchylky od referenčních hodnot byly vysvětleny výše. Ve vodných výluzích směsí s 0,05 a 0,1 hm. % zinku bylo nalezeno srovnatelné množství vyluhovatelného zinku pro obě soli –  $Zn(NO_3)_2\cdot 6 H_2O$ ,  $ZnCl_2$ . Tento výsledek podporuje i fakt velmi malého rozdílu délek indukční period u těchto vzorků (viz kapitoly 2.4.1 a 2.4.2). Nižší detekované množství zinku ve výluzích vzorků s 0,5 a 1 hm. % zinku ve formě  $ZnCl_2$  je způsobeno jejich delší indukční periodou (rozdíl činil 5 a 8 hodin). Navíc kvůli silnější inhibici hydratačních reakcí byl vzorek s 1 hm. % zinku ve formě  $ZnCl_2$  podroben vyluhovacím testům až po 48 hodinách.

### 5.4.3 CEM I + fluidní popílek + ZnO

U výluhů vzorků s nejnižšími koncentracemi (0,05 a 0,1 hm. %) zinku byl pozorován podobný vývoj hodnot pH jako u *Ref IV*, kdy po 7 dnech již nedochází k výrazným změnám s postupujícím stářím vzorků. Pouze ve výluhu směsi s 0,1 hm. % zinku bylo detekováno zvýšené pH po 24 hodinách nad hodnotu danou *Ref IV* z důvodu delší indukční periody vzorku. Vzorky s vyšším obsahem ZnO vykazují snižování hodnot pH po celou sledovanou dobu. Tento efekt může být způsoben pozvolným rozpouštěním a reagováním samotné sloučeniny ZnO v cementové matici. Vzhledem k výsledkům získaným XRD analýzou, se volný ZnO vyskytuje ve vzorcích i po 7 dnech. Po 90 dnech zrání byly pH vodných výluhů srovnatelné s *Ref IV* bez ohledu na koncentraci zinku.

Vyšší koncentrace vápenatých iontů u prvních výluhů než u *Ref IV* byla detekována pro všechny vzorky. Jak již bylo řečeno je množství  $Ca^{2+}$  iontů ve výluzích ovlivněno inhibicí hydratačních reakcí. Kvůli výraznému oddálení indukčních period byly směsi s 0,5 a 1 m. % zinku podrobeny vyluhovacím testům až po 48 resp. 72 hodinách. Po 90 dnech zrání již množství uvolnitelných vápenatých iontů podstatně kleslo, nezávisle na obsahu zinku. Koncentrace  $Ca^{2+}$  iontů ve výluzích 90 dní starých tělísek se pohybuje kolem  $40 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ , což je hodnota srovnatelná s *Ref IV*. U výluhu vzorků s vyšším obsahem zinku lze vidět velmi pozvolný pokles koncentrace vápenatých iontů spolu se zvyšujícím se stářím vzorku. Tento efekt by mohl být způsoben postupným reagováním ZnO, jež na sebe váže vápník, který by mohl být snadněji vyluhovatelný nebo také precipitací portlanditu až po uplynutí 28 dní. U této sady vzorků taktéž dochází ke zvyšování obsahu  $Si^{4+}$  iontů ve výluzích s rostoucí dobou uložení tělísek ve zracích vanách. Ani zde nebyly nalezeny výrazné rozdíly v jeho koncentraci po uplynutí 90 dní od referenčního vzorku. Velmi malá množství zinku byla detekována ve vodných výluzích, a to pouze v raných hydratačních dobách. Naměřené velmi nízké koncentrace mohou opět souviset s pomalým rozpouštěním samotné sloučeniny ZnO, ale také s rychlejší tvorbou sloučenin zinku v prostředí fluidního popílku, který do směsi vnáší cca 10 % volného CaO.

**Tabulka 84:** Výsledky vodných výluhů CEM I + fluidní popílek s ZnO.

Zn [hm. %]	doba hydratace [den]	pH	Ca [mg·dm <sup>-3</sup> ]	RSD [%]	Si [mg·dm <sup>-3</sup> ]	RSD [%]	Zn [mg·dm <sup>-3</sup> ]	RSD [%]
0,05	1	12,0	189,6	4,1	6,1	0,5	-	4,5
	7	11,8	138,8	2,1	10,8	0,6	-	4,6
	28	11,8	92,4	1,1	15,9	0,6	-	1,8
	90	11,7	37,4	5,1	22,0	0,5	-	3,7
0,1	1	12,3	839,5	0,5	7,7	1,2	0,02	1,2
	7	11,9	196,7	2,1	10,2	0,8	-	3,9
	28	11,9	80,7	5,2	13,5	1,5	-	1,5
	90	11,8	33,9	3,8	24,9	1,8	-	3,7
0,5	2	12,6	1 165,9	4,9	0,4	1,2	0,04	4,2
	7	12,3	168,3	12,	3,1	1,4	-	2,6
	28	12,1	132,9	1,6	12,5	0,7	-	0,8
	90	11,9	43,9	7,0	19,2	0,8	-	4,5
1	3	12,5	407,1	1,9	0,7	1,1	0,03	1,2
	7	12,3	284,5	0,8	1,9	1,9	-	8,8
	28	12,3	150,1	1,9	12,4	0,7	-	4,4
	90	11,9	43,8	4,8	20,4	0,6	-	5,9

Na rozdíl od vodných výluhů směsí s rozpustnými solemi zinku –  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ ,  $ZnCl_2$  dochází vyšším přídatkem ZnO (od 0,5 hm. % zinku) k postupnému snižování pH. Tento pokles je pravděpodobně způsoben přítomností většího nezreagovaného množství ZnO, které jen velmi pozvolna reaguje a dle analýz rentgenové difrakce je spotřebován až po uplynutí 7 dní. Ani jedna z testovaných sloučenin neovlivňuje pH vodných výluhů po uplynutí 90 dní. I obsah vápníku ve výluzích vzorků s vyšším obsahem zinku ve formě ZnO po 28 dnech nabýval nejvyšších zaznamenaných hodnot, což opět svědčí o reakcích samotného zinku i v pozdějších dobách hydratace. Až po 90 dnech se koncentrace vápníku sníží na hodnotu porovnatelnou s *Ref IV* jako u ostatních testovaných sloučenin. Mírně nižší množství uvolnitelných  $Ca^{2+}$  iontů bylo po 90 dnech naměřeno ve výluzích rozpustných solí pravděpodobně díky tvorbě sloučenin s příslušnými anionty. Obsah křemíku ve vodných výluzích byl po uplynutí 90 dní srovnatelný s *Ref IV* u všech vzorků nezávisle na použité sloučenině obsahující zinek. U všech sloučenin hraje významnou roli inhibiční efekt samotného zinku. Nízké koncentrace zinku detekované ve výluzích s ZnO jsou způsobeny pravděpodobně jeho pozvolným reagováním.

## 5.5 Srovnání vlivu zinku na pH a složení vodných výluhů

### 5.5.1 Referenční vzorky

U všech vzorků bez zinku docházelo k pozvolnému poklesu hodnot pH spolu s rostoucí dobou hydratačních reakcí a procesů. Vyšší hodnota pH po 24 hodinách byla zaznamenána ve výluhu vzorku se struskou, což může způsobovat velmi pomalý průběh reakcí samotných struskových zrn. U popílkových vzorků byla naměřena stagnace ve vývoji pH. Výluhy

vysokoteplotních popílků dosahují hodnot pH totožných mezi 7 a 28 dny. U vzorků s fluidním popílkem se pH nesnižuje již po 7 dnech. Důvodem stagnace pH může být pucolánová reakce nebo u fluidního popílku vyšší obsah volného  $CaO$ . Hodnota pH po 90 dnech je srovnatelná u všech vzorků s výjimkou fluidního popílku.

Množství vyluhovatelného vápníku klesá spolu s rostoucí dobou zrání zkušebních tělísek. Koncentrace  $Ca^{2+}$  iontů závisí na samotných reakcích aditiv, jelikož jsou méně reaktivní než samotná zrna cementu. Koncentrace uvolnitelného křemíku u všech vzorků roste s dobou uložení díky reakcím na povrchu zkušebních tělísek v alkalickém prostředí zracích van. Odchylka v množství uvolněných  $Si^{4+}$  iontů mezi referenčními vzorky je do  $4 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Tento rozdíl může být způsoben jak nehomogenní distribucí křemíku ve směsích, tak i mírně odlišným prostředím zracích van s časem.

### 5.5.2 $Zn(NO_3)_2\cdot 6 H_2O$

U všech vzorků s  $Zn(NO_3)_2\cdot 6 H_2O$  dochází postupem času ke snižování pH vodných výluhů na hodnoty srovnatelné s příslušným referencemi. Velmi důležitou roli též hraje samotné inhibiční působení zinku, které prodlužuje indukční periodu. Prvotní vyluhovací testy byly provedeny po uplynutí 24 hodin, což u koncentrovanějších vzorků znamená měření v průběhu indukční periody. Směsi s 1 hm. % zinku bez aditiv, se struskou a s vysokoteplotním popílkem byly podrobeny vyluhování až po 48 hodinách. U všech výluhů raných vzorků byly detekovány vyšší nebo srovnatelné hodnoty pH vzhledem k referenčním měřením. Zvýšení pH lze připsat samotnému působení zinku, který oddaluje počátek tuhnutí svým navázáním na membrány hydratujících zrn a tím pádem dochází k delšímu zakoncentrování rozpouštěných iontů v pórovém roztoku, které jsou snadněji vyluhovatelné.

Stejně jako hodnota pH vodných výluhů i koncentrace  $Ca^{2+}$  iontů klesá s rostoucím stářím vzorků. Samozřejmě se zde opět projevila vliv prodloužení indukční periody. Kdy byla zkušební tělíska vyluhována během indukční periody, počátku tuhnutí nebo tvrdnutí, a tím pádem docházelo k výraznému zvýšení obsahu vyluhovatelného vápníku. Kromě vzorků se struskou dochází po 90 dnech k uvolnění srovnatelného množství vápníku ze všech vzorků vzhledem k příslušným referencím. Rozdíl mezi vzorky a referencemi byl do  $15 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Tato velmi malá odchylka může být způsobena nepřesnostmi při přípravě vzorků, během samotného měření, ale také spotřebou vápenatých iontů ke tvorbě sloučenin jak se zinkem, tak i s  $NO_3^-$  ionty. Zvýšené množství vápenatých iontů u vzorků se struskou může způsobovat precipitace  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$  po 90 dnech. Množství křemíku ve výluzích je velmi závislé na prostředí zracích van, které se mění s časem, ale také i s druhem vzorků v nich uložených a výměnou vody k dosažení vlhkého prostředí. Nicméně obsah  $Si^{4+}$  iontů po 90 dnech byl velmi podobný referenčním měřením u všech vzorků – s rozdílem do  $9 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Jak již bylo vysvětleno výše, množství uvolnitelného křemíku může být ovlivněno též homogenitou zkušebních tělísek a přítomností sloučenin obsahujících právě tento prvek na povrchu vzorků, které jsou vhodné k reakci v prostředí zracích van. Při vyluhovacích testech se nepředpokládá uvolňování  $Si^{4+}$  iontů z celého objemu tělesa. Ionty  $Zn^{2+}$  byly uvolnitelné do vodného výluhu pouze během indukční periody, počátku tuhnutí a tvrdnutí – tudíž v raných fázích hydratačních reakcí. Tento výsledek odpovídá domněnce tvorby málo uspořádaných struktur obsahujících zinek, ze kterých lze zinek vyluhovat. S rostoucí dobou dochází ke konverzi těchto sloučenin do energeticky výhodnějších struktur. Zde je již zinek pevně vázán a nedochází k jeho uvolnění. Po uplynutí prvního týdne nebyly zinečnaté ionty detekovány v žádném připraveném výluhu.



### 5.5.3 $ZnCl_2$

Vývoj pH u vodných výluhů vzorků s  $ZnCl_2$  byl velmi podobný u obou rozpustných solí. Během prvních měření bylo detekováno vyšší nebo srovnatelné pH vodných výluhů vzhledem k míře retardačního působení zinku. S postupem času docházelo ke snižování pH díky probíhajícím hydratačním reakcím až na hodnoty porovnatelné s referencemi. Ze získaných výsledků lze vidět výrazný vliv  $ZnCl_2$  na pH vodných výluhů pouze během inhibičního působení samotného zinku. I zde byly vzorky s 1 hm. % zinku podrobeny vyluhovacím testům až po uplynutí 48 hodin z důvodu velmi výrazného prodloužení indukční periody.

Množství detekovaného vápníku bylo ovlivněno celou řadou faktorů, které již byly popsány výše. Při prvotních vyluhovacích testech hrála velmi výraznou roli inhibice hydratace versus čas průběhu testu. Po uplynutí 90 dní dochází k uvolnění podobných množství  $Ca^{2+}$  iontů jako u referenčních vzorků. Rozdíl mezi vzorky se zinkem a referenčními měřeními činil do  $12 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Tudíž, ani u přídatku  $ZnCl_2$  nebyl zjištěn vliv na množství vyluhovatelného  $Ca^{2+}$  po odeznění inhibičního vlivu zinku. Ani množství vyluhovatelného křemíku se po 90 dnech výrazně neliší od referencí. Odchyłka byla vypočítána do  $9 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Důvody mírně odlišných množství tohoto prvku byly podrobněji popsány v předchozí kapitole. I zde bylo malé množství zinku detekováno ve výluzích v raných fázích hydratace. Jeho množství se lišilo díky jiné dopované koncentraci zinku a rozdílným právě probíhajícím hydratačním fázím během vyluhování. Největší množství  $Zn^{2+}$  bylo detekováno na přelomu indukční periody a počátku tuhnutí.

### 5.5.4 $ZnO$

Vlivem prodlužování indukční periody dochází ke zvyšování pH vodných výluhů u vzorků se zinkem na rozdíl od referencí. S rostoucím stářím směsí se vlivem hydratačních reakcí pH snižuje bez ohledu na koncentraci zinku. U past s vyšším obsahem zinku (0,5 a 1 hm. %) byly zaznamenány i po 7 dnech vysoké hodnoty pH díky postupnému rozpouštění  $ZnO$  v alkalickém prostředí. Po 90 dnech zrání se pH vodných výluhů sníží až na hodnoty srovnatelné s referencemi. Opět lze tvrdit, že zinek má vliv na pH vodných výluhů pouze během svého inhibičního působení. Díky nejvýraznějšímu retardačnímu vlivu  $Zn^{2+}$  ve formě  $ZnO$  byly testy vyluhovatelnosti s 1 hm. % zinku provedeny až po 72 nebo 96 hodinách.

Stejně jako u rozpustných solí, tak i zde koncentrace  $Ca^{2+}$  iontů závisí hlavně na oddálení počátku tuhnutí, tzn. koncentraci dopovaného zinku. Další efekty na množství vyluhovatelného vápníku byly již popsány v předchozích kapitolách. U vzorků starých 90 dní byly výsledné hodnoty uvolnitelných vápenatých iontů srovnatelné s příslušnými referencemi s rozdílem pouze do  $11 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Tento výsledek je shodný s pozorováním zinku ve formě rozpustných solí, tudíž zinek neovlivňuje, nebo jen velmi málo, množství vyluhovatelných vápenatých iontů v pozdějších dobách hydratace. Také zde vidět pozvolnější pokles množství  $Ca^{2+}$  ve výluzích na rozdíl od referenčních měření, což je opět způsobeno pozvolným reagováním  $ZnO$ . Množství uvolnitelného křemíku opět rostlo spolu s dobou zrání vzorků. Předpoklad uvolňování  $Si^{4+}$  je totožný jako u rozpustných solí, a to reakce křemičitých sloučenin na povrchu zkušebních tělísek v alkalickém prostředí zracích van za vzniku produktů, kde není křemík tak pevně vázán a dochází k jeho uvolnění. Dle získaných výsledků nebyl prokázán vliv zinku na množství uvolněných křemičitých iontů, jejichž množství je po 90 dnech srovnatelné s referencemi (rozdíl do  $9 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ). I zde byl zinek detekován ve vodných výluzích raných vzorků. U vzorku se struskou byl zinek naměřen ve výluhu u všech sledovaných množstvích. Tento fakt může souviset s tvorbou odlišného

prostředí hydratačních reakcí, kde dochází k pomalejším reakcím  $ZnO$ , nebo vyšší vyluhovatelnost způsobuje pozvolné hydratování samotných struskových zrn. Podobné chování bylo detekováno u vzorků se struskou a s vysokoteplotním popílkem, kdy byl zinek objeven i ve výluzích jeden týden starých tělísek. Tedy vyluhovatelnost zinku závisí jak na koncentraci dopovaných zinkových sloučenin, průběhu hydratace během vyluhování, tak i na přítomnosti cizích zrn, které reagují pomaleji než samotný cement. Přidání fluidního popílku způsobilo výrazné snížení množství uvolnitelného zinku pravděpodobně díky obsahu volného  $CaO$ , který do směsi přináší volné ionty  $Ca^{2+}$ . S těmito ionty pravděpodobně reaguje zinek za tvorby stabilních sloučenin již v raných fázích hydratace, tudíž nedochází k jeho vyluhování.

## 6. EKOTOXICITA

Dle zákona č. 61/2003 je maximální přípustná hodnota znečištění povrchových vod  $200 \mu\text{m}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Letální koncentrace se pohybují kolem  $0,1 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  u lososovitých a  $1 - 10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  u kaprovitých ryb. U některých vzorků byla koncentrace uvolněného zinku vyšší, než je přípustná legislativou pro povrchové vody. Zde je nutné poznamenat, že velmi závisí jednak na stavu dopovaného zinku, na jeho koncentraci v pastách – tudíž lze předem odhadnout jeho inhibiční působení, ale i na době probíhání vyluhovacích testů. Po delší době zrání již dochází k nižší vyluhovatelnosti iontů  $Zn^{2+}$  díky tvorbě stabilních sloučenin v cementových pastách.

Testy ekotoxicity byly provedeny na všech vodných výluzích všech připravených zkušebních tělísek. Všechny výluhy byly podrobeny úvodnímu testu, vždy ve dvou nezávislých měřeních. Pro všechny získané vodné výluhy připravených past byl již úvodní test ekotoxicity negativní. Odchylna mezi kontrolním měřením a testy s vodným výluhem odpadu byla menší než 30 %. Což značí zdravotní nezávadnost vodných výluhů připravených kompozitů.

## 7. INFRAČERVENÁ SPEKTROMETRIE

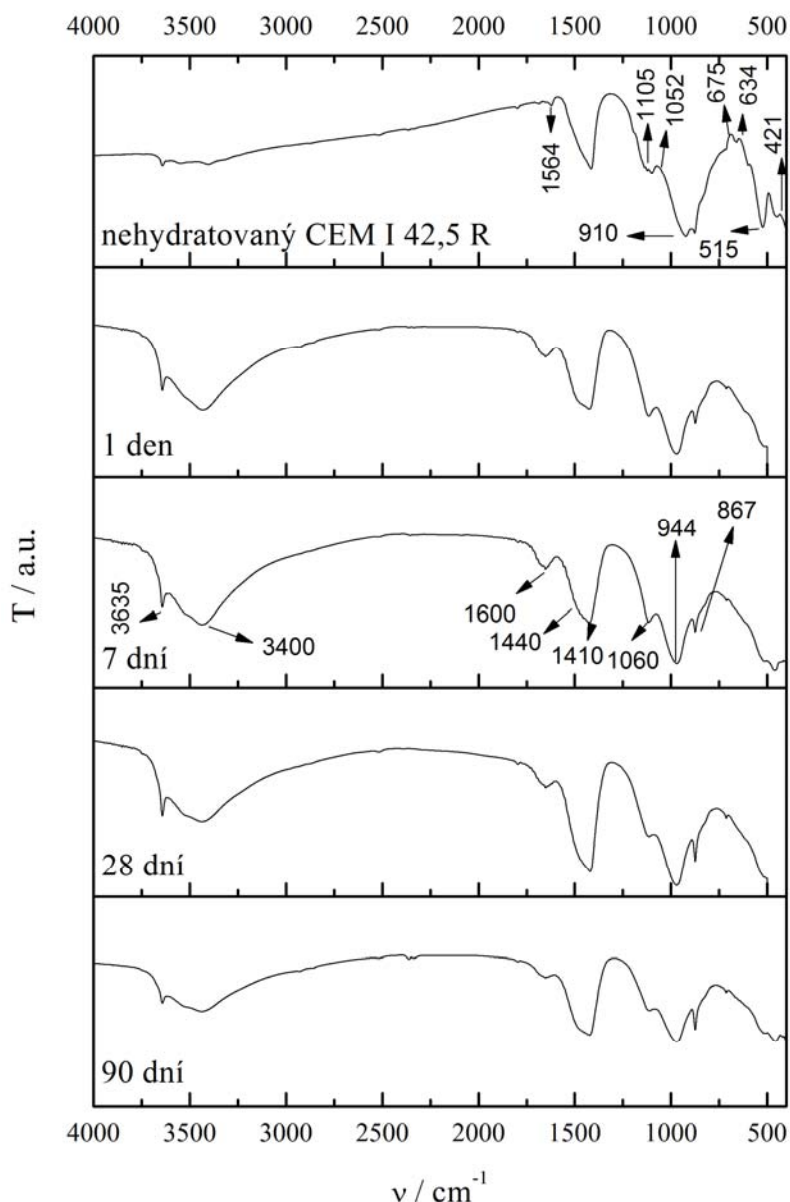
U vzorků s přídavkem zinku byly provedeny analýzy infračervené spektrometrie kvůli potvrzení domněnky navázání zinku do amorfni fáze cementové pasty. Jak již bylo vysvětleno u rentgenových analýz, pouze malé množství dopovaného zinku je vázáno do krystalických sloučenin –  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$  a  $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$ , jejichž množství se s rostoucím stářím vzorků příliš nemění. Díky vyluhovacím testům též bylo zjištěno, že dochází k uvolňování iontů  $Zn^{2+}$  během raných dob hydratace. Tím pádem vznikla teorie, že se zinek kromě krystalických sloučenin váže během raných dob hydratace i do amorfni struktur. Z těchto fází může být uvolněn (potvrzeno vyluhovacími testy) díky vzniku slabších vazeb. S postupujícím časem dochází k transformaci těchto sloučenin do energeticky výhodnějších (stabilních) uspořádání, kde jsou již atomy zinku pevněji vázány a nedochází k jejich vyluhování. Současně může být část zinečnatých iontů pevně uzavřena do prostor nově vznikajících hydratačních produktů (fyzikální enkapsulace).

Výsledky níže popisují pouze chování zinku po 7 dnech ve směsi bez aditiv, jelikož velmi podobné chování bylo detekováno i u směsí s příměsemi. Pro názornost jsou v této práci uvedeny pouze výsledky stanovení čistých cementových past s přídavkem zinku ve formě  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ ,  $ZnCl_2$  a  $ZnO$ .

## 7.1 CEM I 42,5 R

Spektra FTIR (v oblasti  $4\,000 - 400\text{ cm}^{-1}$ ) reprezentují molekulární absorpci a transmitanci tvorbou molekulárních otisků prstů viz obrázek číslo 88. Hlavní spektrální data pasty portlandského cementu bez zinku jsou zobrazeny v následující tabulce. Ve FTIR spektru nehydratovaného cementu byl nalezen široký pás mezi  $3\,800$  a  $3\,000\text{ cm}^{-1}$  a úzký pás v  $1\,600\text{ cm}^{-1}$ , které by měly pocházet z malého množství vody (*O-H* valenční vibrace). Avšak hlavní pásy nehydratovaného cementu byly naměřeny v  $910\text{ cm}^{-1}$ ,  $515\text{ cm}^{-1}$  a  $421\text{ cm}^{-1}$  reprezentující asymetrické *Si-O* valenční vibrace ( $\nu_3$ ), mimorovinné *Si-O* vazby ( $\nu_4$ ) a rovinné *Si-O* vazby ( $\nu_2$ ), respektive pocházející z  $C_3S$  a  $C_2S$  fází cementu. Tři pásy v oblasti mezi  $1\,052$  a  $1\,105\text{ cm}^{-1}$  lze připsat valenční vibraci ( $\nu_3$ ) iontu  $SO_4^{2-}$ , zatímco slabé vazebné vibrace  $SO_4^{2-}$ , ( $\nu_4$  a  $\nu_2$ ) jsou centralizovány v  $634$  a  $675\text{ cm}^{-1}$ , respektive pocházejí ze sádry přidávané k cementu při jeho výrobě [87].

Na spektrech hydratovaných cementových past v různých dobách stáří lze vidět pás odpovídající valenční vibraci *O-H* ( $\nu_3$ ) v  $3\,635\text{ cm}^{-1}$ . Mírné zvyšování tohoto pásu je způsobeno tvorbou portlanditu během hydratačních reakcí. Široké pásy transmitance se objevily kolem  $3\,400\text{ cm}^{-1}$  (obě valenční vibrace – symetrická ( $\nu_1$ ) a asymetrická ( $\nu_3$ ), zatímco vazebná vibrace ( $\nu_2$ ) se objevila v  $1\,590\text{ cm}^{-1}$ . Tyto pásy jsou připisovány vibraci *O-H* molekul vody. Širší pás mezi  $1\,410$  a  $1\,440\text{ cm}^{-1}$  byl přidělen vibraci  $\nu_3\text{ CO}_3^{2-}$  a slabý pás kolem  $867\text{ cm}^{-1}$  pak vibraci  $\nu_2$ . Uhličitanový aniont pochází z  $CaCO_3$  díky karbonataci vzorků. U skupiny silikátů byl zaznamenán mírný posun asymetrické valenční vibrace ( $\nu_3$ ) *Si-O* a široká a silná skupina se objevila na vysoké frekvenci vystředěné v  $944\text{ cm}^{-1}$  díky tvorbě  $xCaO \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$  (*CSH*) [88]. Relativní intenzity mimorovinných a rovinných vazebných vibrací *Si-O* se významně mění díky jejich polymerizaci do jednotek  $SiO_4^{4-}$  (orthosilikáty) v portlandském cementu. V síranové oblasti ( $1\,105 - 1\,152\text{ cm}^{-1}$ ) byl nalezen pohyb slabého pásu vzhledem ke zrání vzorků kolem  $1\,060\text{ cm}^{-1}$ . Navíc ostré pásy v  $633$  a  $675\text{ cm}^{-1}$  zmizely na rozdíl od spektra nehydratovaného cementu. Což může být vysvětleno reakcemi za vzniku ettringitu a monosulfátu díky hydratačním reakcím [89, 90].

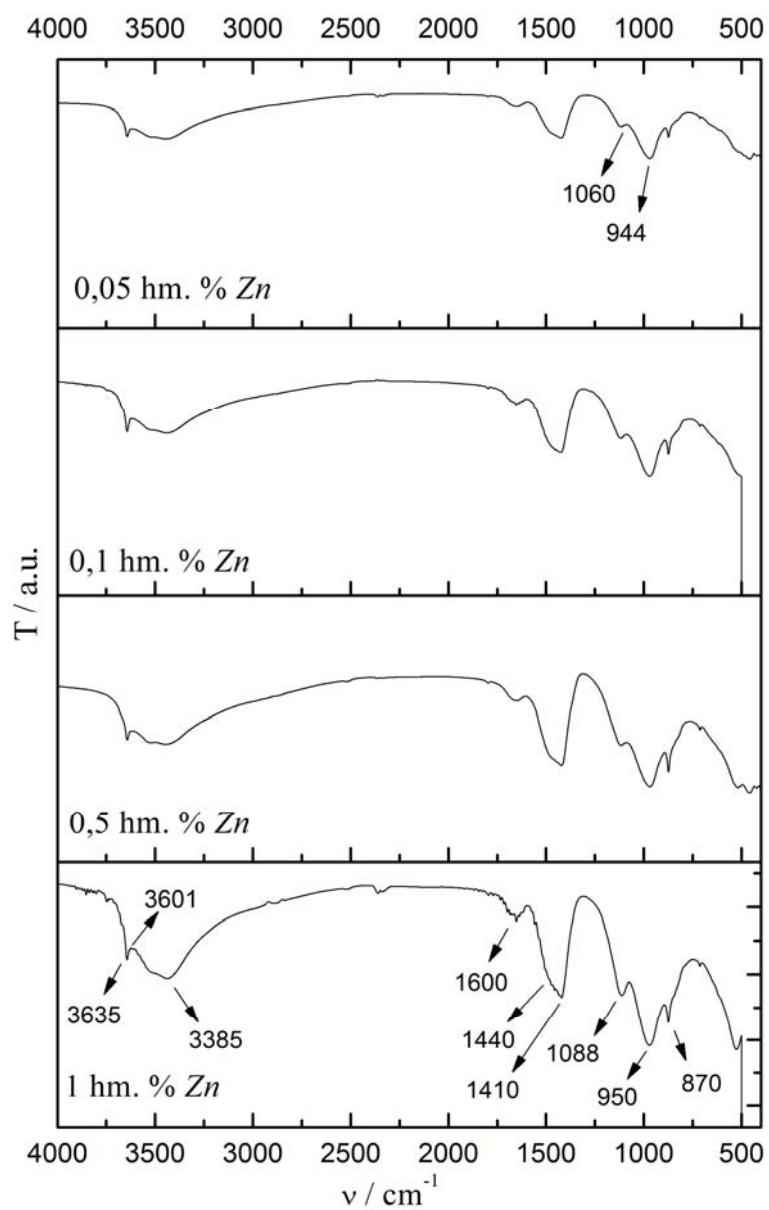


**Obrázek 88:** FTIR spektra cementových vzorků.

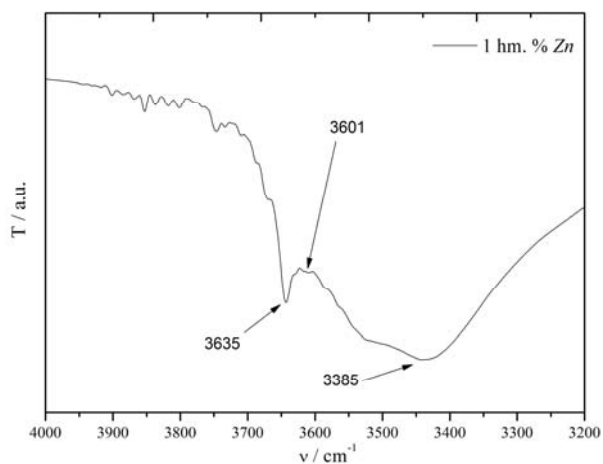
### 7.1.1 CEM I + ZnO

U všech vzorků po 7 dnech byl na spektrech kolem 3 635  $\text{cm}^{-1}$  objeven malý pás odpovídající valenční vibraci  $O-H$  ( $\nu_3$ ) portlanditu. Což by značilo přítomnost velmi malého množství  $Ca(OH)_2$ , které nebylo detekováno rentgenovou analýzou. U vzorku s 1 hm. % zinku lze tento pás rozdělit na dva. Nově objevený pás se nalézá kolem 3 601  $\text{cm}^{-1}$  a mohl by odpovídat přítomnosti hydroxidových sloučenin zinku. Přítomnost těchto sloučenin by se dala vysvětlit jednak pomalejšími reakcemi  $ZnO$  v alkalickém prostředí hydratačních reakcí, ale také velmi výrazným inhibičním působením zinku ve formě oxidu, kdy indukční perioda probíhala až skoro do 95 hodin.

U vzorků se zinkem je pozorován posun  $S-O$  valenční vibrace ( $\nu_3$ ) vzhledem ke koncentraci zinku od 1 060 – 1 088  $\text{cm}^{-1}$ . Dále hlavní křemičité pásy v 910  $\text{cm}^{-1}$ , 515  $\text{cm}^{-1}$  a 421  $\text{cm}^{-1}$  zmizely díky hydratačním reakcím silikátových fází. Následně by došlo k valenční vibraci  $Si-O$  ( $\nu_3$ ) v 950  $\text{cm}^{-1}$  a ztrátě vazebných pásů ( $\nu_4$  a  $\nu_2$ ). Tento posun je podporován samotnými částicemi  $ZnO$ , které retardují tvorbu  $CSH$  na povrchu  $C_3S$  zrn.

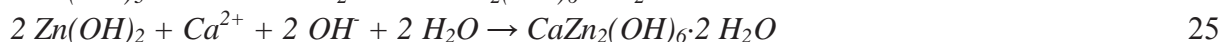


**Obrázek 89:** FTIR spektra cementových vzorků s  $ZnO$ .



**Obrázek 90:** Oblast skupinových vibrací FTIR spektra 1 hm. % zinku ve formě  $ZnO$ , pás ukazující přítomnost hydroxidových sloučenin zinku.

Několik ostrých pásů mezi 3 650 – 3 400 cm<sup>-1</sup> bylo dle literatury přiřčeno tvorbě specifické vazby kovu na vodík vázaný v hydroxidu. Tyto pásy pak odpovídají vzniku  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  dle následujících rovnic [91]:



Srovnáním naměřených dat pomocí infračerveného spektrometru vyplývá možnost vzniku hydroxidových sloučenin zinku pravděpodobně na povrchu hydratujících zrn, ale pouze v průběhu inhibičního působení zinku. Pás v 3601 cm<sup>-1</sup> byl zaznamenán pouze u směsi s 1 hm. % zinku. U ostatních vzorků pravděpodobně dochází k jejich dřívější přeměně a vzniku jiných sloučenin. Tedy i po 7 dnech hydratačních reakcí byla zaznamenána jejich přítomnost, což může souviset jednat s nejméně výrazným inhibičním působením zinku ve formě  $\text{ZnO}$ , ale také postupným reagováním této sloučeniny. Tedy byla potvrzena existence sloučenin jako  $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  a/nebo  $\text{Ca}(\text{Zn}(\text{OH})_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  [92, 93]. Díky malým posunům píků určující vibrace  $\nu_3 - \text{Si-O}$  a  $\nu_3 - \text{SO}_4^{2-}$  s rostoucí koncentrací zinku by mohly být ionty  $\text{Zn}^{2+}$  poutány jak ve vznikajícím CSH gelu a částečně též ettringitu nebo monosulfátu.

**Tabulka 85:** IR spektrální data portlandského cementu, hydratované 7 denní pasty a směsi s  $\text{ZnO}$  po 7 dnech zrání.

přiřazení pásů	vlnočty [cm <sup>-1</sup> ]					
	nehidratovaný portlandský cement	hydratovaný portlandský cement	0,05 hm. % Zn	0,1 hm. % Zn	0,5 hm. % Zn	1 hm. % Zn
$O-H$ z $\text{Ca}(\text{OH})_2$	-	3 635	3 635	3 635	3 635	3 635
$O-H$ z $\text{Zn}(\text{OH})_2$	-	-	-	-	-	3 601
$\nu_1$ a $\nu_3 - O-H$ z vody	3 800 – 3 000	3 400	3 385	3 385	3 385	3 385
$\nu_2 - O-H$ z vody	1 564	1 600	1 600	1 600	1 600	1 600
$\nu_3$	910	944	944	945	947	950
$\nu_4$ z $\text{Si-O}$	515	BP	BP	BP	BP	BP
$\nu_2$	421	BP	BP	BP	BP	BP
$\nu_3$	1 105 – 1 052	1 060	1 060	1 060	1 067	1 088
$\nu_4$ z $\text{SO}_4^{2-}$	675	-	-	-	-	-
$\nu_2$	634	-	-	-	-	-
$\nu_3$	-	1 440 a 1 420	1 440 – 1 410	1 440 – 1 410	1 440 – 1 410	1 440 – 1 410
$\nu_2 \text{CO}_3^{2-}$ z $\text{CaCO}_3$	-	867	867	867	870	870

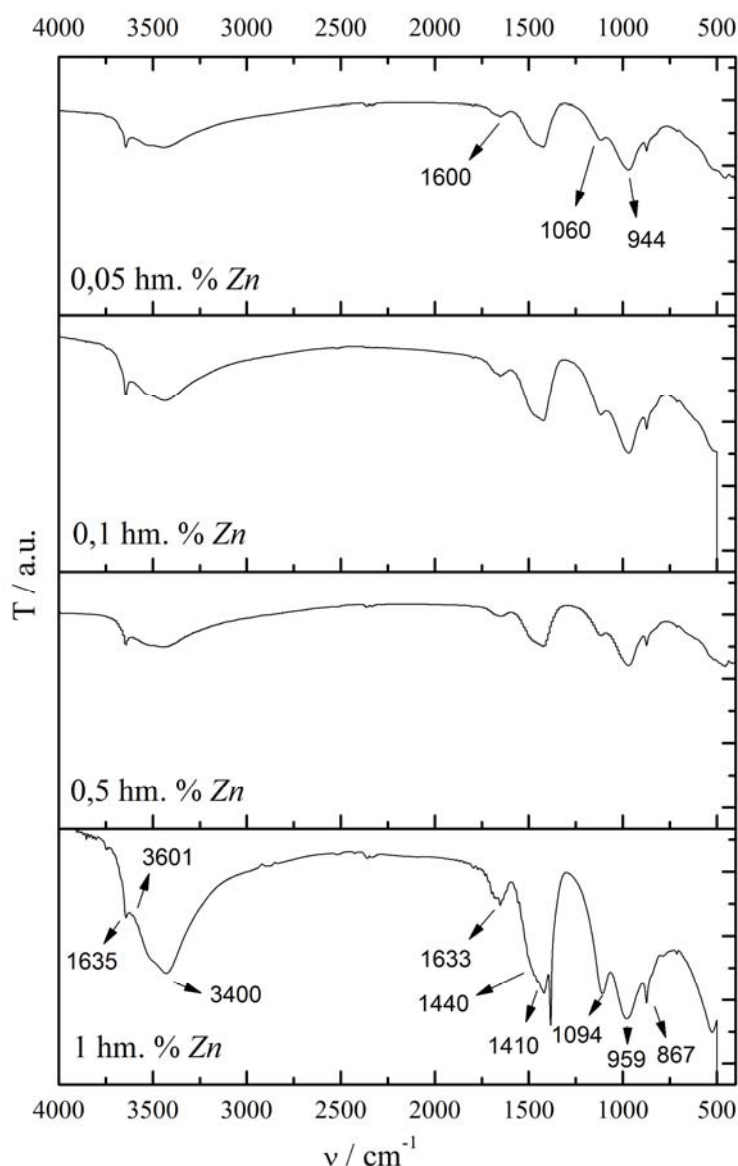
BP – široký pík

### 7.1.2 CEM I + $\text{Zn}(\text{NO})_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Stejně jako u modelových vzorků se zinkem ve formě  $\text{ZnO}$  byly i zde detekovány charakteristické píky odpovídající produktům vznikajícím během hydratačních reakcí. Opět byla sledována závislost vzniku píků na koncentraci zinku. Všechny vzorky byly po dobu 7 dní uchovávány ve zracích vanách při 100 % vlhkosti.



Na získaných spektrech níže lze vidět pás kolem  $3\,635\text{ cm}^{-1}$ , který odpovídá vibraci skupiny *O-H* v portlanditu. Portlandit sice nebyl detekován u vzorků měřených pomocí XRD analýzy, ale díky těmto výsledkům je přítomen pravděpodobně ve velmi malém množství ve vzorcích již po 7 dnech. Úplně stejný pás přiřazený portlanditu byl detekován u směsi s *ZnO*. Dále lze vidět pásy odpovídající vibraci *O-H* vody –  $\nu_1$  a  $\nu_3$  –  $3\,400$  a  $\nu_2$ . Na rozdíl od past s *ZnO* byl nalezen posun se zvyšujícím se množstvím zinku pouze u vibrace  $\nu_2$  – od  $1\,600$  do  $1\,633$ . Tento posun může být způsoben přítomností krystalicky vázané vody ve sloučenině  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Výraznější posun byl zaznamenán v oblasti otisků prstů, a to *S-O* valenční vibrace ( $\nu_3$ ) vzhledem ke koncentraci zinku od  $1\,060$  –  $1\,094\text{ cm}^{-1}$ , což může být způsobeno jednak inkorporací zinku, nebo také vznikem analogu monosulfátu dusičnanovými ionty –  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,83\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0,17\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 9,5\text{H}_2\text{O}$ , který byl detekován již po 7 dnech. Asymetrická valenční vibrace ( $\nu_3$ ) *Si-O* se posouvala k vyšším hodnotám recipročných centimetrů spolu s rostoucím množstvím přítomného zinku. Jelikož byl kalcit detekován již po 24 hodinách hydratačních reakcí, byly i zde nalezeny jeho charakteristické vlničky, stejné jako u směsi se *ZnO*. Charakteristický pás kolem  $1\,383\text{ cm}^{-1}$  je způsoben samotnými dusičnany.



**Obrázek 91:** FTIR spektra cementových vzorků s  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Jediný výrazný rozdíl mezi vzorky s  $ZnO$  a  $Zn(NO)_3 \cdot 6 H_2O$  je vznik nového pásu kolem  $1383 \text{ cm}^{-1}$  u směsi s  $Zn(NO)_3 \cdot 6 H_2O$ . Tento pás je viditelný pouze u nejkonzentrovějšího vzorku. Opět byl nalezen u vzorku s 1 hm. % zinku pás kolem  $3601 \text{ cm}^{-1}$  odpovídající vzniku hydroxidových sloučenin zinku. Tento objev by znamenal velmi podobný průběh inhibičního působení zinku vzhledem k jeho stavu. Nezáviselo by tedy na cizích iontech obsažených v dopovaných sloučeninách zinku. Posun píků byl zaznamenán jak u vibrací ( $\nu_3$ )  $Si-O$ , tak i u ( $\nu_3$ )  $SO_4^{2-}$ . Jak již bylo zmíněno výraznější posun ( $\nu_3$ )  $SO_4^{2-}$  je dán navázáním  $NO_3^-$  do struktur monosulfátu. Zinek by dle naměřených dat mohl být poután v  $CSH$  vzhledem k posunům vibrací ( $\nu_3$ )  $Si-O$ .

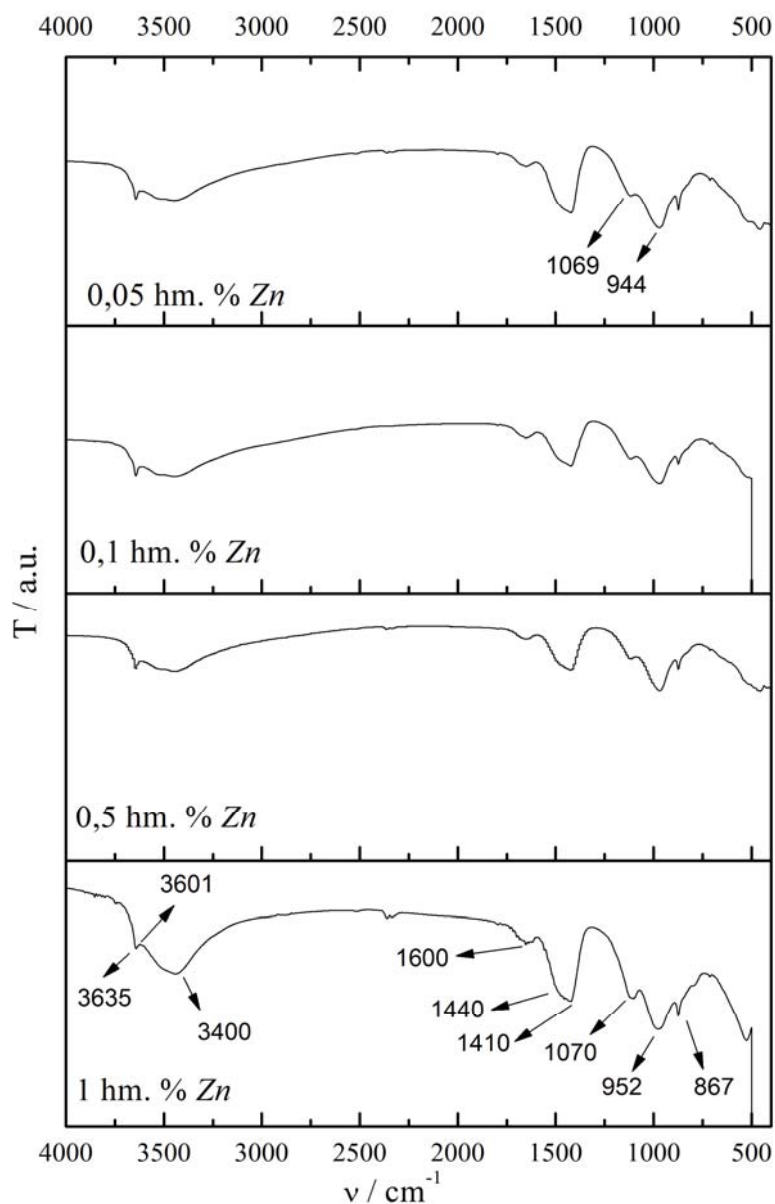
**Tabulka 86:** IR spektrální data hydratovaných směsí portlandského cementu s  $Zn(NO)_3 \cdot 6 H_2O$  po 7 dnech zrání.

přiřazení pásů	vlnočet [ $\text{cm}^{-1}$ ]				
	hydratovaný portlandský cement	0,05 hm. % Zn	0,1 hm. % Zn	0,5 hm. % Zn	1 hm. % Zn
$O-H$ z $Ca(OH)_2$	3 635	3 635	3 635	3 635	3 635
$O-H$ z $Zn(OH)_2$	-	-	-	-	3601
$\nu_1$ a $\nu_3 - O-H$ z vody	3 400	3 400	3 400	3 400	3 400
$\nu_2 - O-H$ z vody	1 600	1 600	1 610	1 620	1 633
$\nu_3$	944	944	947	952	959
$\nu_4$ z $Si-O$	BP	BP	BP	BP	BP
$\nu_2$	BP	BP	BP	BP	BP
$\nu_3$	1 060	1 060	1 060	1 080	1 094
$\nu_4$ z $SO_4^{2-}$	-	-	-	-	-
$\nu_2$	-	-	-	-	-
$\nu_3$	1 440 a 1 420	1 440 – 1 410	1 440 – 1 410	1 440 – 1 410	1 440 – 1 410
$\nu_2 CO_3^{2-}$ z $CaCO_3$	867	867	867	867	867

BP – široký pík

### 7.1.3 CEM I + $ZnCl_2$

I u vzorků s  $ZnCl_2$  byl detekován pás kolem  $3635 \text{ cm}^{-1}$  odpovídající vibraci skupiny  $O-H$  v portlanditu. Tento výsledek je totožný s předchozími měřeními vzorků se zinkem. Dle nových výsledků ze FTIR spekter tedy určité množství portlanditu ve vzorcích vzniká, ale v tak malé míře, že nebylo detekováno XRD analýzou. Další objevené pásy odpovídají vibracím  $\nu_1$ ,  $\nu_3$  a  $\nu_2$   $O-H$  z vody. Malý posun byl též zaznamenán u valenční vibrace ( $\nu_3$ )  $S-O$  od  $1060 - 1070 \text{ cm}^{-1}$ . Vibrace ( $\nu_3$ )  $Si-O$  odpovídající přítomnosti  $CSH$  se posunovala k vyšším vlnočetům s rostoucím množstvím dopovaného zinku od  $948$  do  $952 \text{ cm}^{-1}$ . Tudiž ionty  $Zn^{2+}$  mohou být začleněny jak do vznikajícího ettringitu, monosulfátu nebo i do  $CSH$ . Zároveň též nelze opomíjet přítomné ionty  $Cl^-$ . Stejně pásy odpovídající vibracím  $CO_3^{2-}$ , které byly nalezeny u vzorků bez zinku byly detekovány i zde.



**Obrázek 92:** FTIR spektra cementových vzorků s  $ZnCl_2$ .

Malý pás ( $3\ 601\ cm^{-1}$ ) označující přítomnost hydroxidových sloučenin zinku byl objeven i u nejkonzentrovějšího vzorku s přidavkem  $ZnCl_2$ . Což by podporovalo teorii o vzniku membrány obalující zrna cementu právě hydroxidy, které posléze konvertují do stabilních sloučenin. Jako i u jiných testovaných sloučenin by mohl být zinek začleněn do *CSH* vzhledem k posunům vibrací ( $\nu_3$ ) *Si-O*, ale také do jiných hydratačních produktů obsahujících  $SO_4^{2-}$  – posun vibrace  $\nu_3$ .

**Tabulka 87:** IR spektrální data hydratovaných směsí portlandského cementu s  $ZnCl_2$  po 7 dnech zrání.

přirazení pásů	vlnočet [ $cm^{-1}$ ]				
	hydratovaný portlandský cement	0,05 hm. % Zn	0,1 hm. % Zn	0,5 hm. % Zn	1 hm. % Zn
$O-H$ z $Ca(OH)_2$	3 635	3 635	3 635	3 635	3 635
$O-H$ z $Zn(OH)_2$	-	-	-	-	3 601
$\nu_1$ a $\nu_3 - O-H$ z vody	3 400	3 400	3 400	3 400	3 400
$\nu_2 - O-H$ z vody	1 600	1 600	1 600	1 600	1 600
$\nu_3$	944	944	948	950	952
$\nu_4$ z $Si-O$	BP	BP	BP	BP	BP
$\nu_2$	BP	BP	BP	BP	BP
$\nu_3$	1 060	1 069	1 069	1 070	1 070
$\nu_4$ z $SO_4^{2-}$	-	-	-	-	-
$\nu_2$	-	-	-	-	-
$\nu_3$	1 440 a 1 420	1 440 – 1 410	1 440 – 1 410	1 440 – 1 410	1 440 – 1 410
$\nu_2 CO_3^{2-}$ z $CaCO_3$	867	867	867	867	867

BP – široký pík

## 7.2 Shrnutí výsledků FTIR analýz

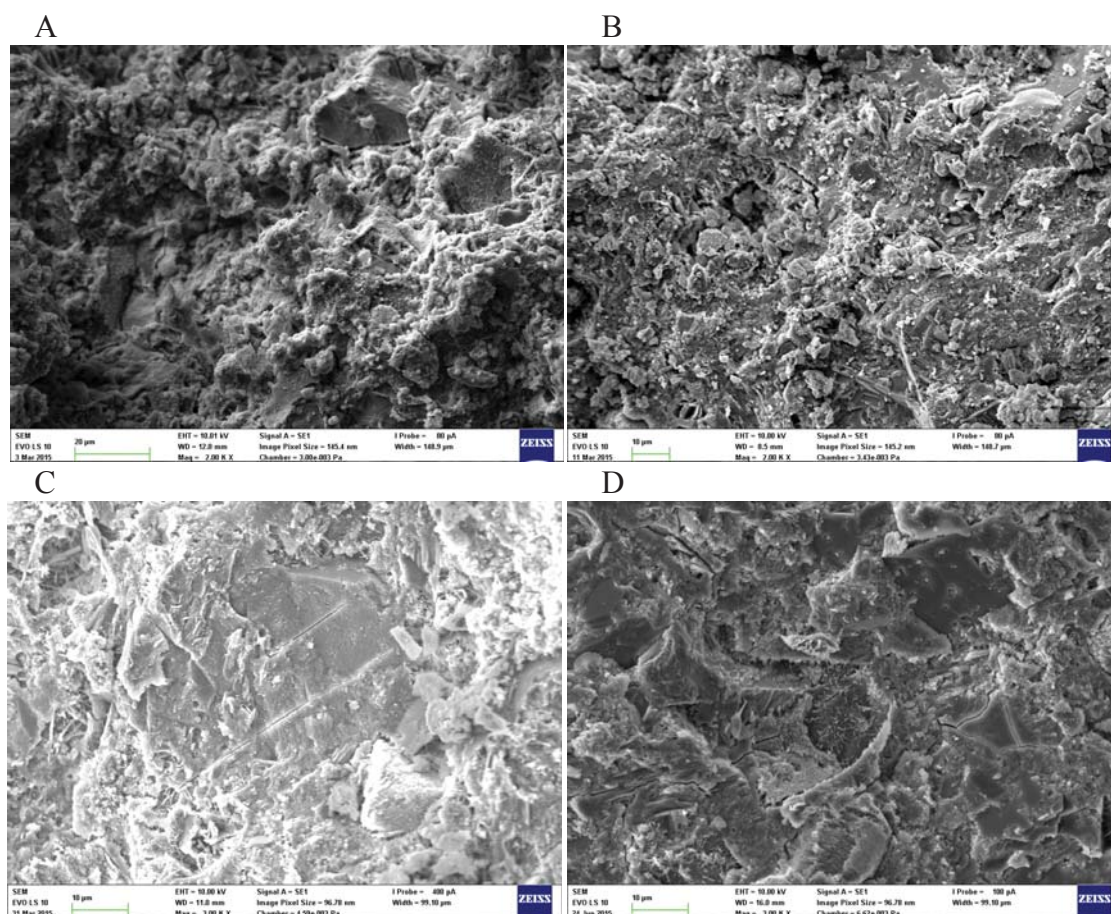
Vzhledem k rozdílnému prodlužování indukčních period v závislosti na dopované sloučenině obsahující zinek byly vzorky ponechány do analýzy 7 dní ve zracích vanách. Dále byly sledovány rozdíly v naměřených spektrech s ohledem na koncentraci zinku. U všech vzorků byly nalezeny pásy typické pro hydratovaný cementový vzorek. Již po 7 dnech byl detekován pás typický pro vibraci  $O-H$  z portlanditu. Což značí jeho přítomnost ve vzorcích, ale pouze ve velmi malém množství, jelikož nebyl detekován analýzou XRD. Dále byly objeveny pásy typické pro vodu:  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  a  $\nu_3 - O-H$ . U směsí s  $Zn(NO)_3 \cdot 6 H_2O$  byl nalezen posun vibrace ( $\nu_2$ ) –  $O-H$  pravděpodobně díky přítomnosti krystalické vody ve sloučenině. Kalcit naměřený u XRD spekter byl objeven i ve spektrech FTIR. S rostoucím koncentrací dopovaného zinku docházelo k posouvání píku odpovídajícího asymetrické valenční vibraci ( $\nu_3$ )  $Si-O$ . Tento posun by mohl znamenat inkorporaci iontů  $Zn^{2+}$  do  $CSH$  gelu. Další společnou změnou ve spektrech byl posun vibrace ( $\nu_3$ )  $SO_4^{2-}$ . Nejvýraznější posun byl zaznamenán u vzorků s  $Zn(NO)_3 \cdot 6 H_2O$  pravděpodobně díky začlenění aniontu  $NO_3^-$  do monosulfátu, jenž byl detekován v předchozích měřeních –  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0,83Ca(NO_3)_2 \cdot 0,17Ca(OH)_2 \cdot 9,5 H_2O$ . Nezávisle na testované sloučenině zinku byl objeven u směsí s koncentrací zinku 1 hm. % pás ve  $3 601 cm^{-1}$ , který by mohl odpovídat přítomným hydroxidovým sloučeninám zinku. Tento objev by odpovídal teoretickým předpokladům vzniku modifikované membrány kolem hydratujících zrn. Tato membrána se časem rozpadá (díky ní se zpomaluje hydratace) a zinek se začleňuje jako do krystalických fází (popsané v kapitole rentgenové difrakce), tak i do amorfních sloučenin (pravděpodobně  $CSH$ ).

## 8. SEM ANALÝZA

V této kapitole jsou shrnuty nejzajímavější výsledky ze sledování vlivu zinku na mikrostrukturu připravených kompozitů.

### 8.1 CEM I 42,5 R

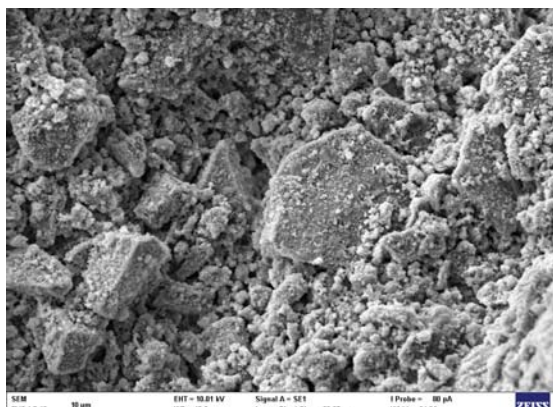
Na obrázcích níže lze vidět postupné rozvíjení struktury cementové pasty bez příměsí a dopovaného zinku. Vzorky byly měřeny po uplynutí 1, 7, 28 a 90 dní. Na obrázku po 24 hodinách byly objeveny velmi malé jehličky ettringitu, které s přibývajícím časem mizí. S rostoucí dobou stáří vzorků dochází též ke tvorbě kompaktnější a pevnější struktury, jak již bylo dokázáno pomocí stanovení mechanických vlastností (viz kapitola 3.1).



**Obrázek 93:** Vývoj mikrostruktury cementové pasty, kde A je vzorek po 1 dni hydratačních reakcí, B je po 7 dnech, C po 28 dnech a D po 90 dnech.

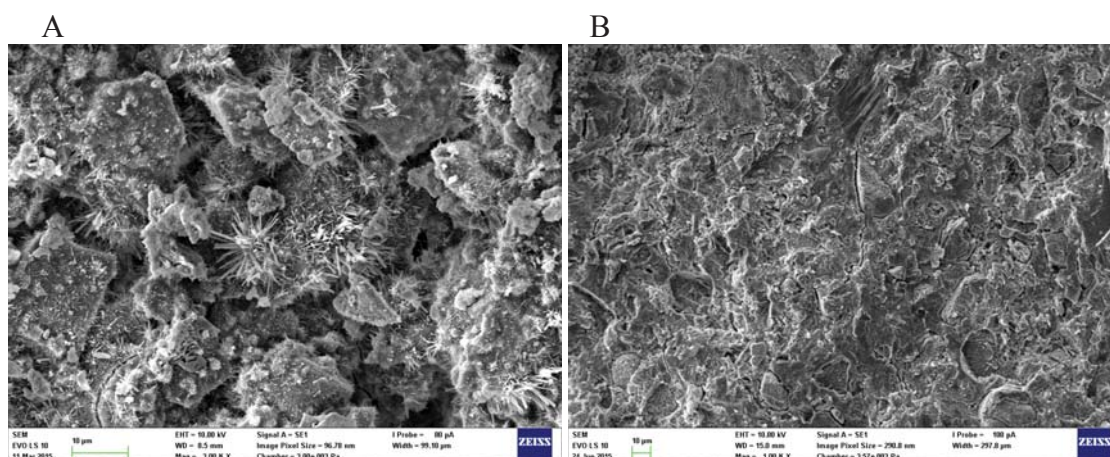
Po 24 hodinách bylo možné sledovat mikrostrukturu pouze pasty s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ . U dalších testovaných sloučenin ( $ZnCl_2$  a  $ZnO$ ) se projevil výraznější retardační efekt zinku, tudíž nedošlo k zatuhnutí past. Na obrázku níže lze vidět, že po uplynutí 1. dne nedochází ke tvorbě kompaktní struktury. Spíše se jedná o shluk částic obalených ranými hydratačními produkty díky inhibičnímu působení iontů  $Zn^{2+}$ .





**Obrázek 94:** CEM I +  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  po 24 hodinách.

Výrazné prodloužení indukční periody u vzorků s  $ZnO$  (až na 93,4 hodiny) vedlo ke tvorbě jehliček ettringitu i po 7 dnech zrání, což u ostatních sloučenin, ani u samotného cementového vzorku nebylo zaznamenáno. Navíc zde lze vidět, že  $ZnO$  pomáhá ke krystalizaci ettringitu za vzniku větších krystalů ve větším množství.  $ZnO$  slouží jako krystalizační zárodek, a tím snižuje aktivační energii potřebnou pro krystalizaci. Už po 28 dnech se u zinkem obohacených směsí vytváří kompaktní struktura podobná cementovému vzorku bez zinku.

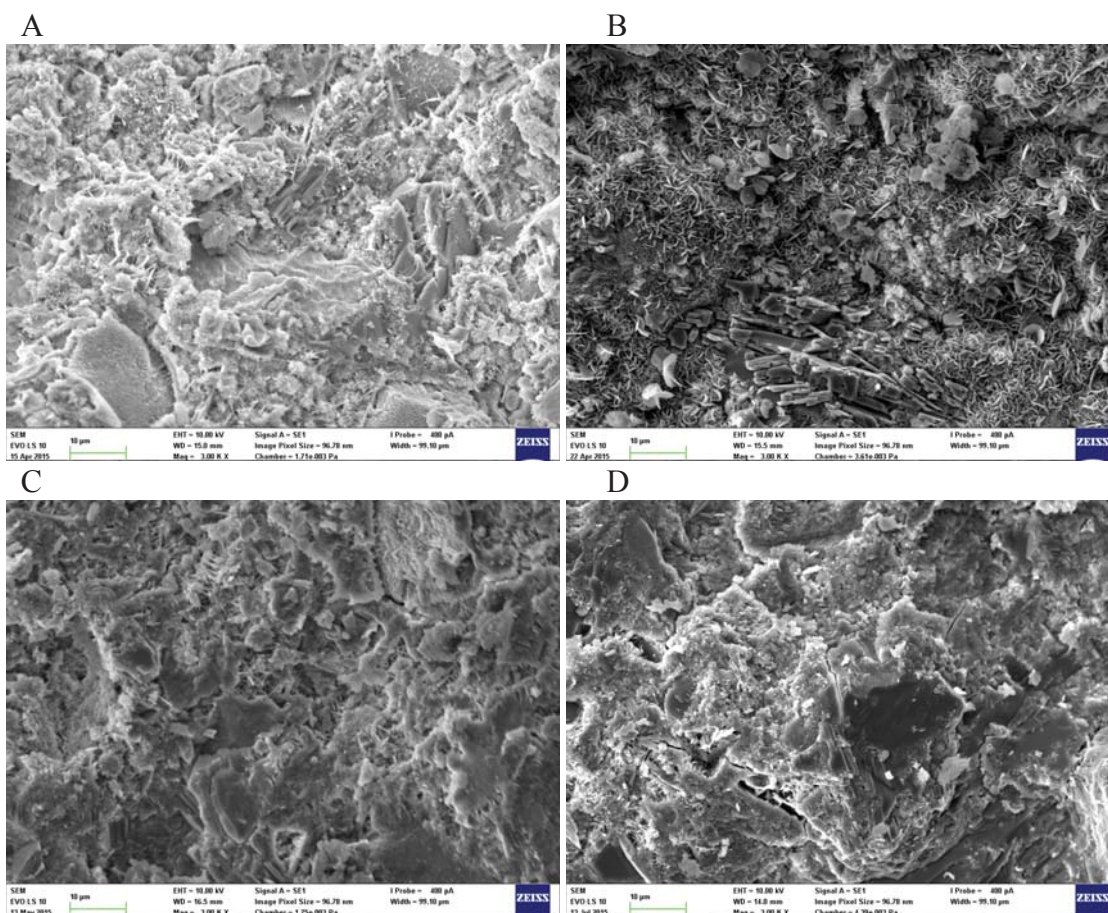


**Obrázek 95:** CEM I +  $ZnO$ , A po 24 hodinách a B po 90 dnech.

## 8.2 CEM I + GBFS

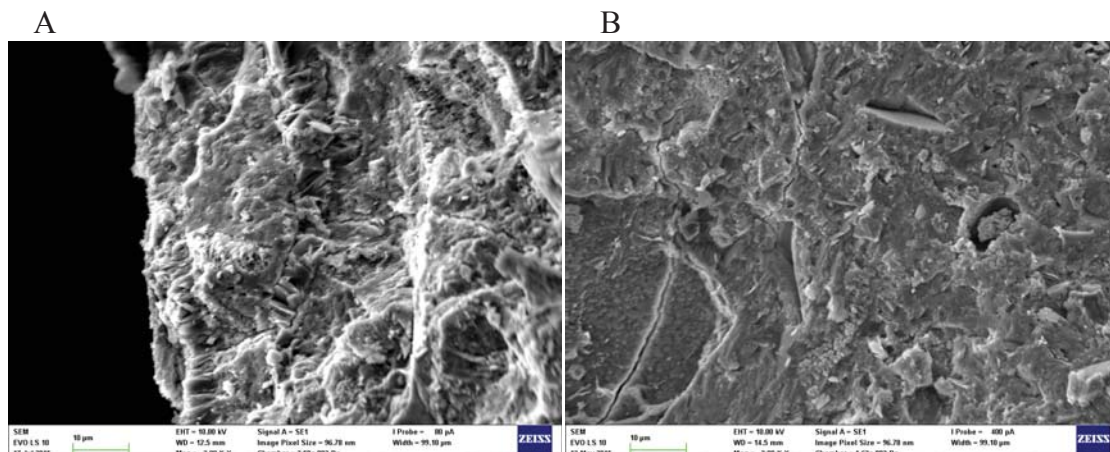
Po jednom dni vzniká podobně kompaktní struktura jako u čistě cementových vzorků (viz obrázek 93). Z obrázku je také patrný vznik  $CSH$  gelu a relativně velkého množství ettringitu. Ten vzniká díky chemickému složení strusky, která obsahuje vyšší množství oxidu hlinitého, než cement viz analýza XRF (tabulka číslo 6). Při přidavku strusky bylo zjištěno velké množství vzniklého portlanditu po 7 dnech (obrázek číslo 96), které bylo detekováno také pomocí XRD analýzy.





**Obrázek 96:** CEM I+ GBFS, A po 1 dni, B po 7 dnech, C po 28 dnech a D po 90 dnech.

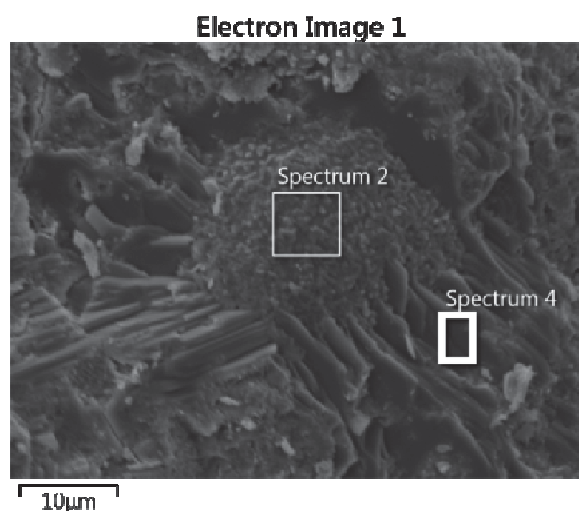
Na obrázku 97 je vidět vznik portlanditu v místě kde byl původně pór. V tomto póru následně vykrytalizoval portlandit. Jelikož tato struktura nebyla zaznamenána u žádného vzorku z čistého cementu, ale naopak byla zjištěna u všech vzorků s přidavkem pucolánů lze vznik velkého množství portlanditu přisoudit reakcím pucolánů s cementem. Pomocí SEM s EDS byl tedy portlandit detekován i u sloučenin se zinkem oproti XRD analýze. Důvodem může být např. přednostní orientace zrn portlanditu. Jinak orientovaná zrna způsobují difrakce při jiných úhlech, než se standardně používají pro vyhodnocení množství portlanditu. Krystalizace portlanditu pravděpodobně nastává vlivem snížení aktivační energie potřebné pro krystalizaci. K tomuto snížení může dojít následkem vzniku nového rozhraní, malého rozměru použitých pucolánů či samotným přidavkem další látky do systému, čímž dochází ke změně pH a ovlivnění rozpustnosti přítomných složek. Po 28 dnech byla objevena kompaktní struktura podobná cementové. Na žádných snímcích není vidět velké množství portlanditu po 28 dnech, nicméně, jak je vidět na obrázku níže, se portlandit ve vzorcích stále vyskytuje.



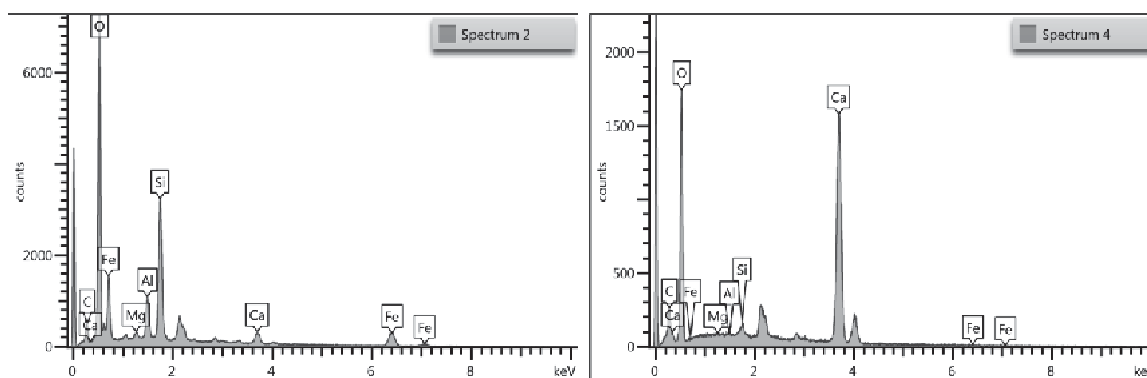
Obrázek 97: CEM I + GBFS: A s  $ZnO$  po 7 dnech, B s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  po 28 dnech.

### 8.3 CEM I + vysokoteplotní popílek

U vzorků s přidavkem vysokoteplotních popílků byla objevena stejná mikrostruktura jako v případě strusky, nicméně i po 28 dnech lze vidět zhuštěná portlanditová struktura. Na obrázku je zobrazeno zrno popílku, ze kterého vyrůstá portlandit. Díky lepší možnosti krystalizace portlanditu dochází k jeho další precipitaci z pórového roztoku mezi destičky již vzniklého  $CH$ . Tyto výsledky jsou doplněny analýzami EDS, jak samotného zrna, tak i portlanditu.



Obrázek 98: EDS analýza CEM I + vysokoteplotní popílek po 28 dnech.

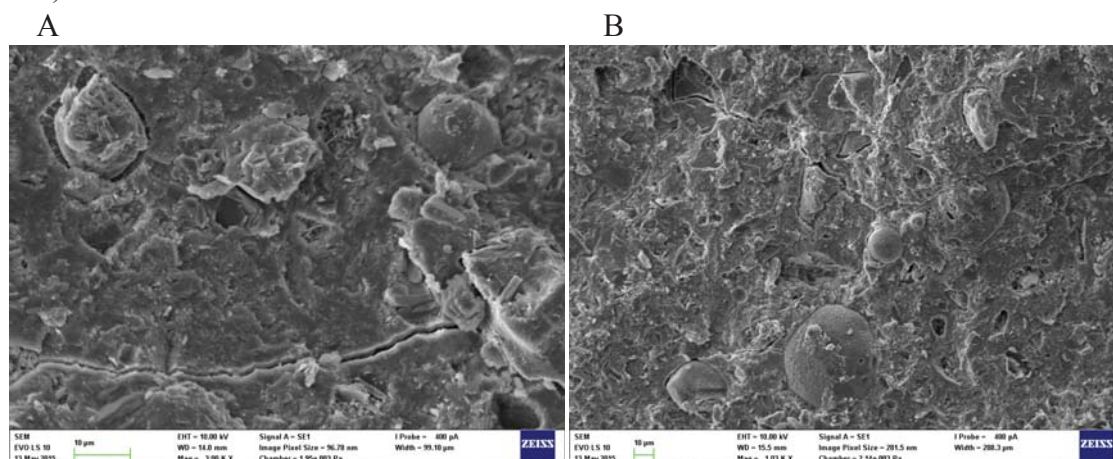


Obrázek 99: EDS spektra CEM I + vysokoteplotní popílek po 28 dnech.

**Tabulka 88:** Prvkové složení vybraných míst vzorku s CEM I a vysokoteplotním popílkem po 28 dnech.

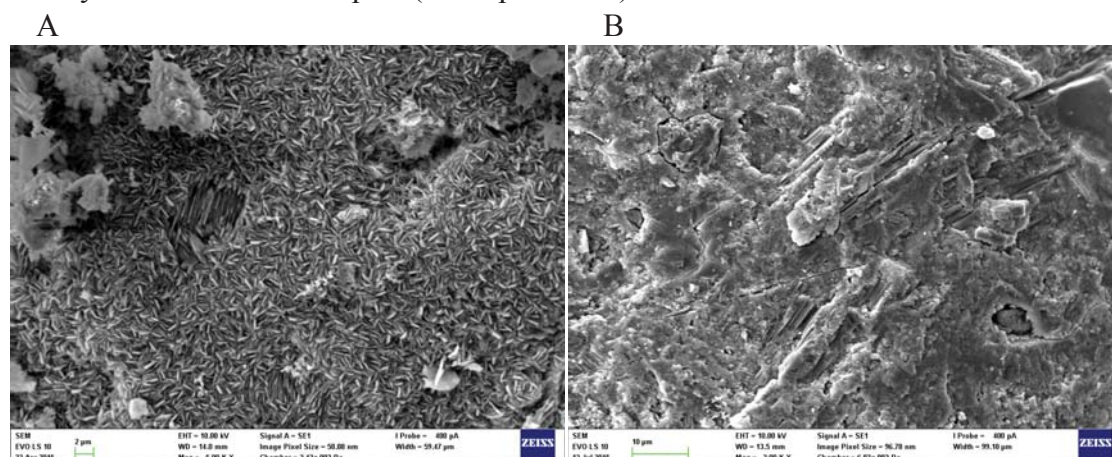
prvek	spektrum 2		spektrum 4	
	množství [hm. %]	množství [at. %]	množství [hm. %]	množství [at. %]
<i>C</i>	5,46	11,22	3,37	6,52
<i>O</i>	35,23	54,29	42,66	62,05
<i>Mg</i>	0,56	0,57	0,03	0,03
<i>Al</i>	3,64	3,33	0,08	0,07
<i>Si</i>	12,90	11,32	0,64	0,53
<i>Ca</i>	3,69	2,27	52,61	30,52
<i>Fe</i>	38,52	17,01	0,60	0,25

Díky pomalejším hydratačním reakcím vzorků se zinkem byl nalezen ettringit i po 28 dnech. Ve vyšším množství byl detekován v prostorech vzniklých po odtržení zrn popílků. Tento jev lze pravděpodobně vysvětlit, tím že u vzorů s pucolány se kolem nich vytváří nejdříve ettringit. Takto zachycené zrno poté zůstává na svém místě poměrně dlouhou dobu (28 dní).



**Obrázek 100:** CEM I + vysokoteplotní popílek: A s  $ZnO$  po 28 dnech a B s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ .

Díky retardaci hydratačních reakcí způsobené přítomností  $Zn^{2+}$  iontů lze najít větší množství portlanditu i po 7 dnech oproti XRD analýze z důvodů popsaných výše. Dále bylo zaznamenáno zarůstání portlanditových destiček do struktury cementové pasty po 90 dnech, což u vzorků se struskou nebylo zaznamenáno. Tento efekt by mohl přispívat ke zvyšování mechanických vlastností těchto past (viz kapitola 3.3).

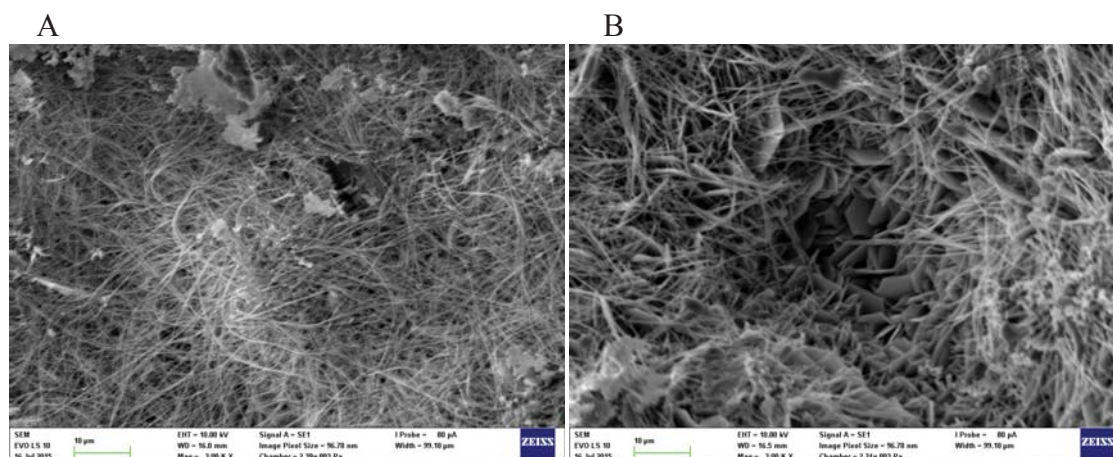


**Obrázek 101:** CEM I + vysokoteplotní popílek: A s  $ZnCl_2$  po 7 dnech a B s  $ZnO$  po 90 dnech.

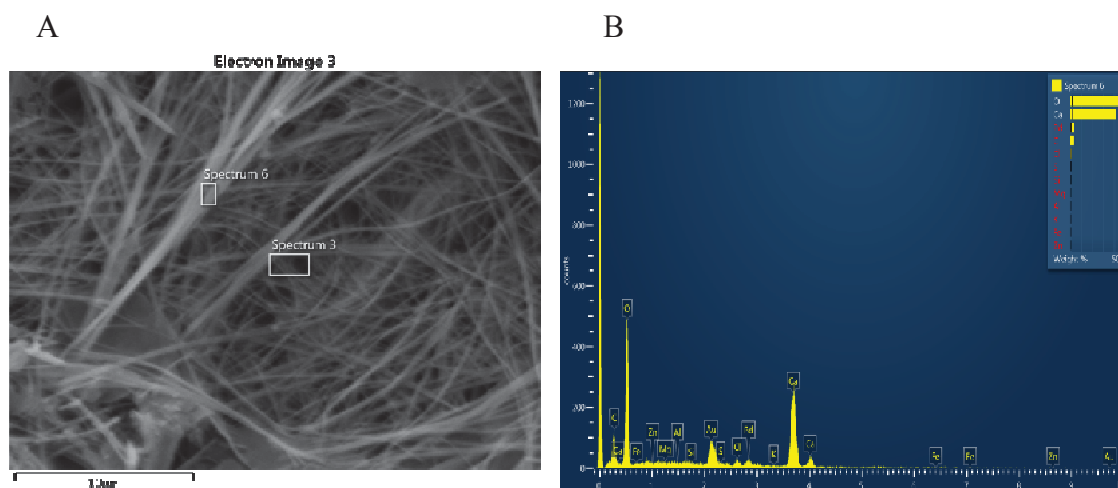


## 8.4 CEM I + fluidní filtrový popílek

U fluidního popílku dochází po 7 dnech ke tvorbě velkého množství vláken. Opět zde vzniká bohatá portlanditová struktura, ale zároveň i velké množství vláken. Špatná identifikace vláken byla způsobena jejich velmi malými velikostmi. Vlákná by mohla patřit ettringitu dle jejich tvaru, který vzniká při nižším pH, a nebo *CSH* gelu (pravděpodobně vnější produkt).



**Obrázek 102:** CEM I + fluidní popílek: A bez zinku po 7 dnech, B s *ZnO* po 7 dnech. Na spektru níže je zobrazena EDS analýza objevených vláken.



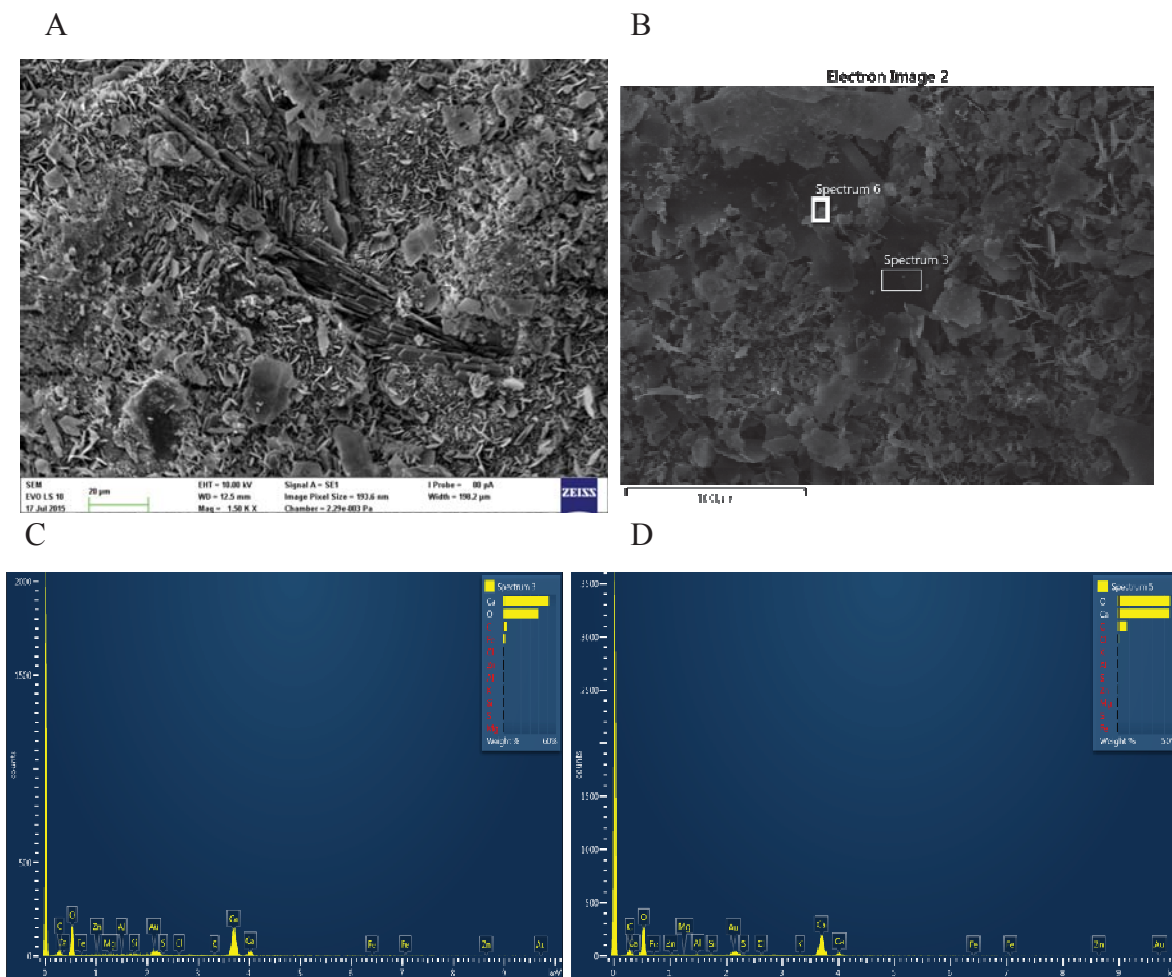
**Obrázek 103:** A: CEM I + fluidní popílek + *ZnO* po 7 dnech. B: EDS spektrum místa 6.

**Tabulka 89:** Prvková analýza vláken.

prvek	spektrum 6
	množství [hm. %]
<i>C</i>	3,31
<i>O</i>	49,23
<i>Mg</i>	-
<i>Al</i>	-
<i>Si</i>	0,23
<i>S</i>	0,56
<i>Ca</i>	43,10
<i>Cl</i>	1,57
<i>Fe</i>	-
<i>K</i>	-
<i>Zn</i>	-
<i>Pd</i>	3,80

Provedení této analýzy je velmi složité protože při energii optimální pro stanovení potřebných prvků je oblast měřená pomocí EDS mnohem větší než je rozměr vlákna. Dochází tak k měření z velké plochy na místo z bodu a výsledky jsou tudíž zkreslené. Nicméně na základě výsledků analýz spektra 6 bylo zjištěno, že vlákna obsahují menší než měřitelné množství hliníku. Objeven byl ale křemík, z toho lze usuzovat, že se jedná pravděpodobně o *CSH* gel.

Na jiném místě vzorku po 7 dnech zrání byla detekována opět uspořádaná struktura zarůstání portlanditu, jak bylo detekováno i u vzorků s vysokoteplotním popílkem. Navíc byly objeveny šupinky patřící portlanditu dle provedené EDS analýzy.

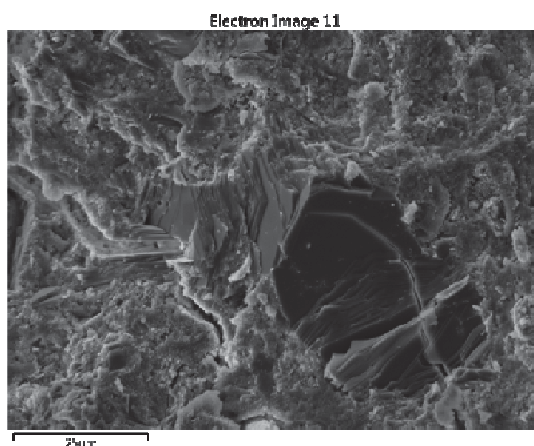


**Obrázek 104:** A:Obrázek SEM CEM I+ fluidní popílek po 7 dnech, B: EDS analýza, C: EDS spektrum místa 3, D: EDS spektrum místa 6.

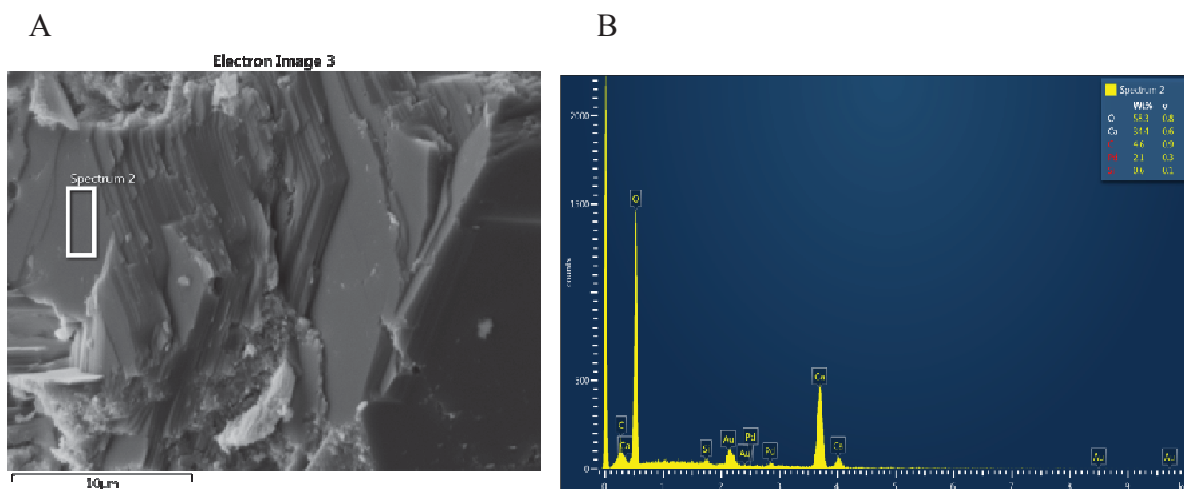
**Tabulka 90:** Prvkové složení vybraných míst vzorku s CEM I a fluidního popílku po 7 dnech.

	spektrum 3	spektrum 6
<b>prvek</b>	množství [hm. %]	množství [hm. %]
<i>C</i>	3,89	8,01
<i>O</i>	40,05	44,89
<i>Mg</i>	-	-
<i>Al</i>	0,27	0,38
<i>Si</i>	0,19	-
<i>S</i>	0,04	0,36
<i>Cl</i>	0,52	1,02
<i>K</i>	0,27	0,43
<i>Ca</i>	51,55	44,61
<i>Fe</i>	2,81	-
<i>Zn</i>	0,41	0,29

S rostoucím časem lze vidět zde postupné zarůstání struktury portlanditem. Jeho hexagonální destičky přerůstají v kompaktní strukturu. Stejně působení bylo zaznamenáno u všech vzorků s přidavkem popílku. Vytváření kompaktních struktur portlanditů by mohlo přispívat k rostoucím tlakovým pevnostem, ale díky křehkosti destiček by naopak snižovaly pevnost ohybovou, jak je pozorováno v kapitole 3.4.3.



**Obrázek 105:** CEM I + fluidní popílek + ZnO po 90 dnech.



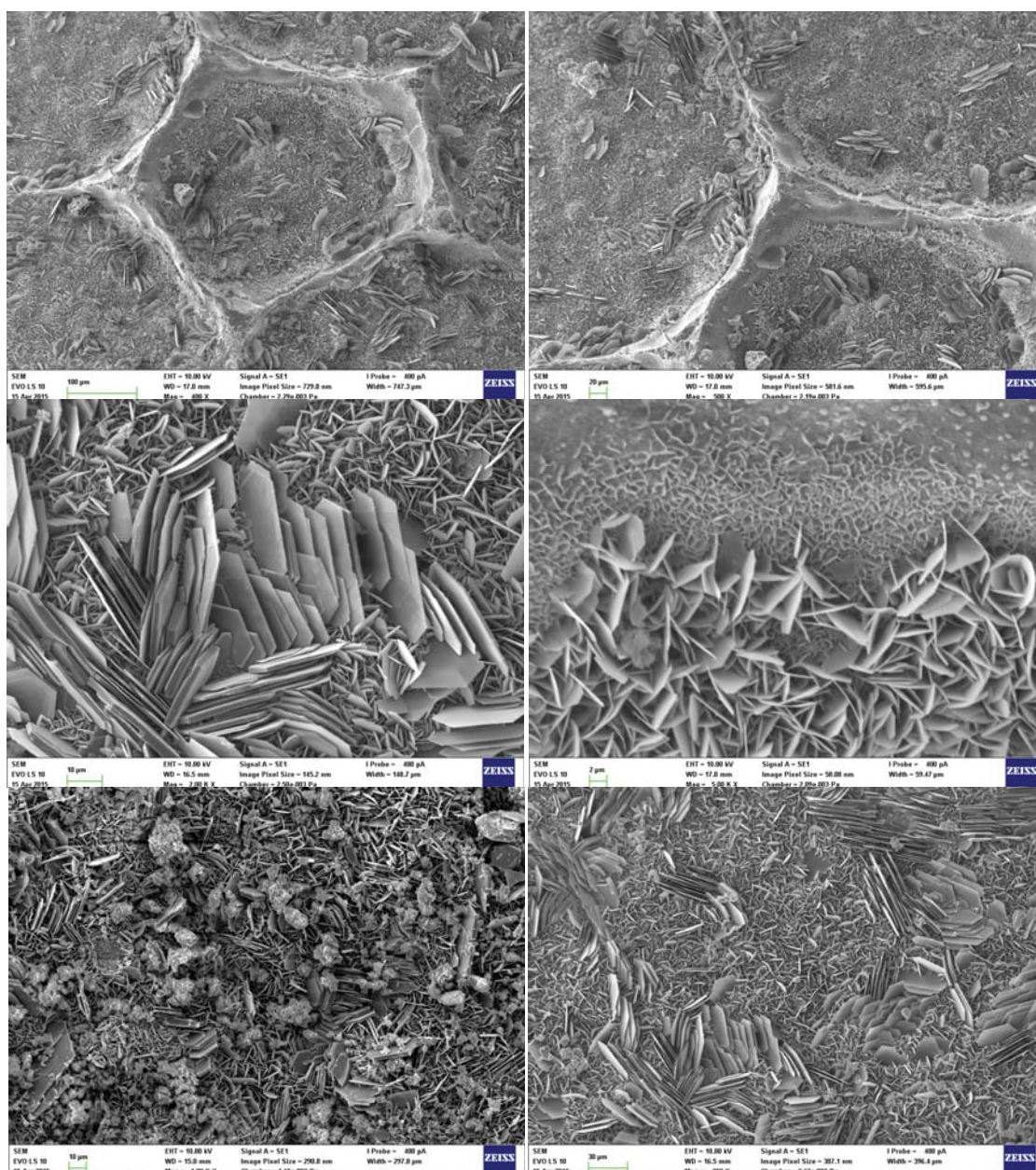
**Obrázek 106:** A:CEM I + fluidní popílek + ZnO po 90 dnech. B: EDS spektrum místa 2.



**Tabulka 91:** Prvková analýza místa 2.

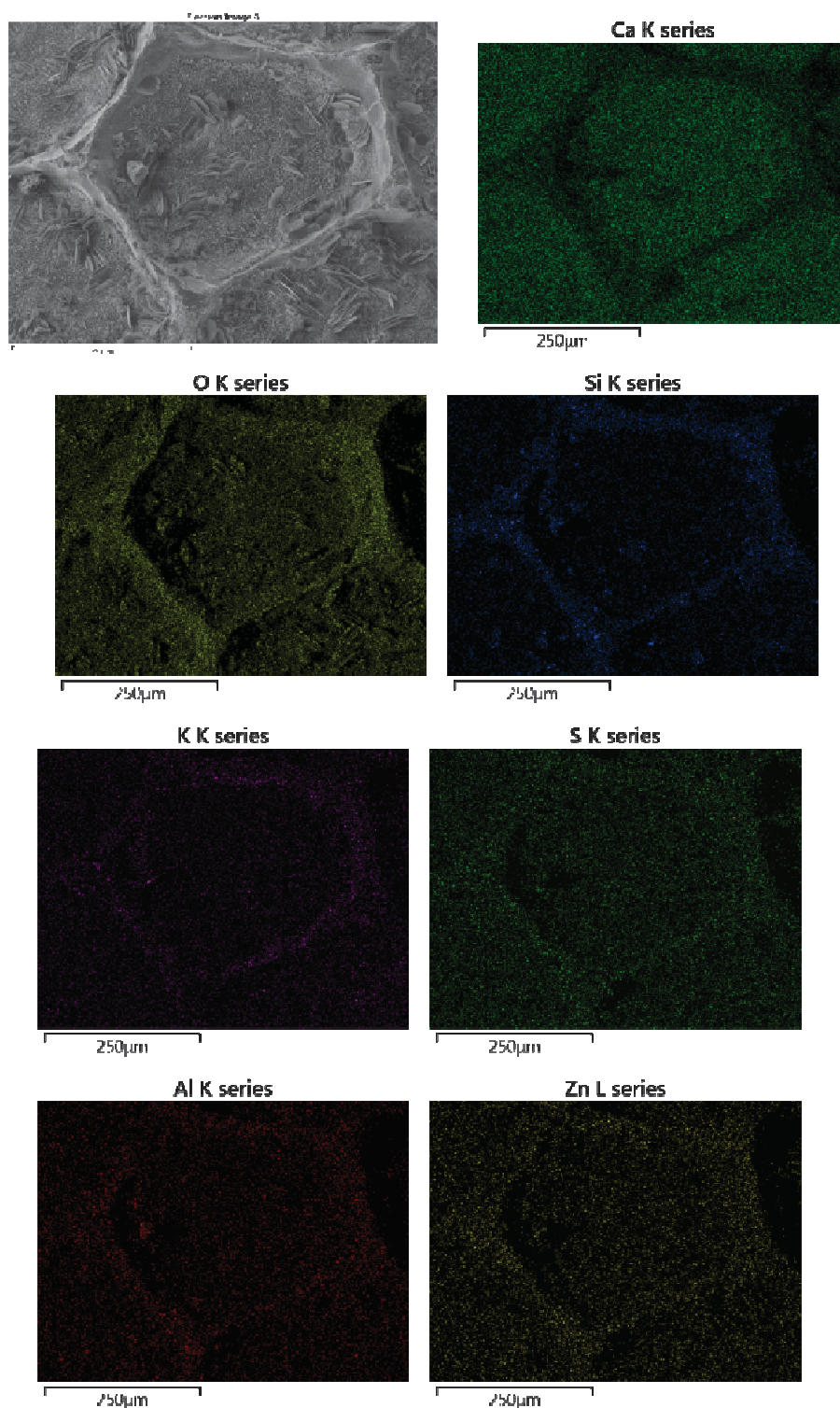
spektrum 2	
prvek	množství [hm. %]
<i>C</i>	4,50
<i>O</i>	58,32
<i>Si</i>	0,60
<i>Ca</i>	34,37
<i>Pd</i>	2,10

Zajímavé výsledky byly získány z okrajů vzorků. Na krajích mohlo docházet k vyššímu odmísení směsi a vyššímu odmísení vody díky krvácení cementu. Následující obrázky vznikly po odlomení krajní vrstvy – velmi tenkého kousku cementové pasty. Reliéf získaných obrázků je pravděpodobně způsoben díky uchování směsi v polystyrenových kelímcích, které mají velmi podobnou morfologii.



**Obrázek 107:** CEM I + fluidní popílek + ZnO po 28 dnech.

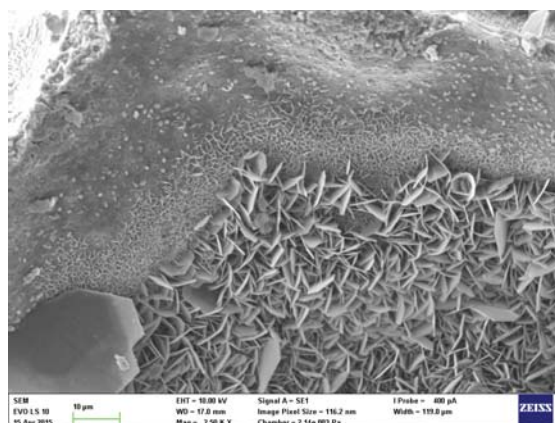
U tohoto vzorku byla měřena prvková mapa, která je zobrazena níže. Bylo zjištěno, že na vrcholech vzniklých pětiúhelníků ubyl vápník. Tyto snímky dokazují, že zinek podporuje rozpouštění vápníku, ale z kalorimetrických měření vyplývá výrazná retardace hydratačních reakcí.



**Obrázek 108:** Prvkové mapy vzorku s fluidním popílkem a  $ZnO$  po 28 dnech.

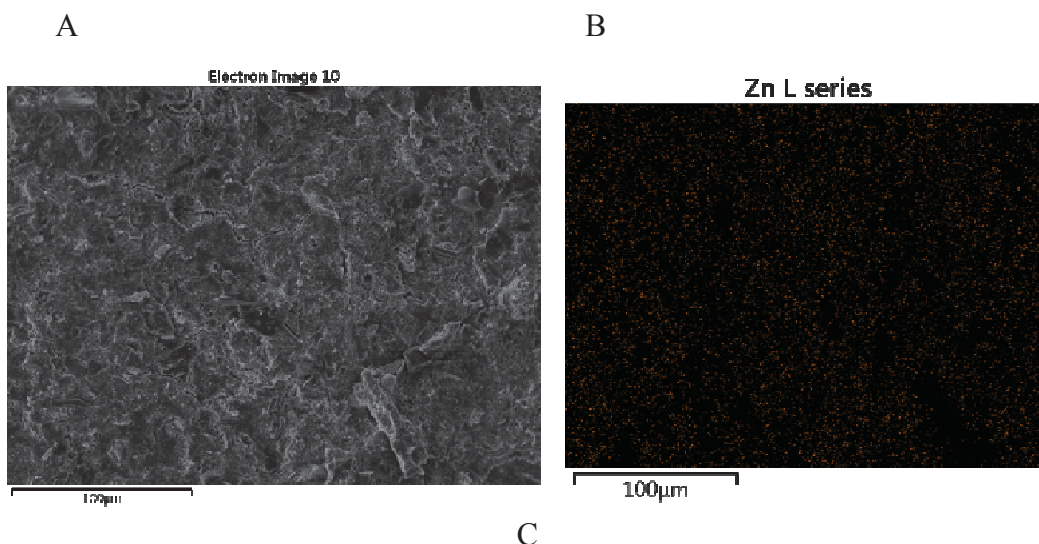


U stejného vzorku bylo na rozhraní vidět precipitace portlanditu, postupný růst od malých krystalů až k velkým.



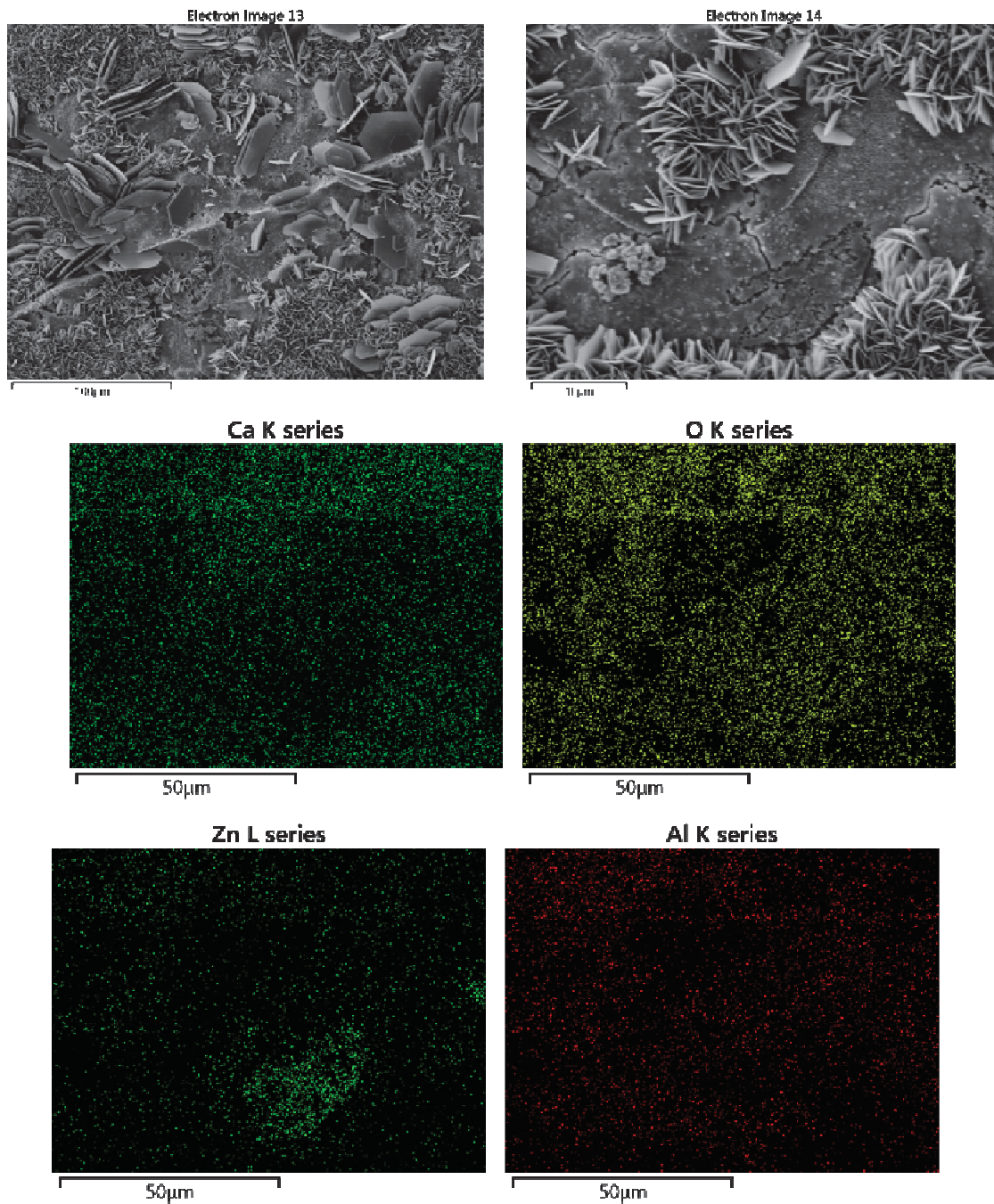
**Obrázek 109:** CEM I + fluidní popílek + ZnO po 28 dnech.

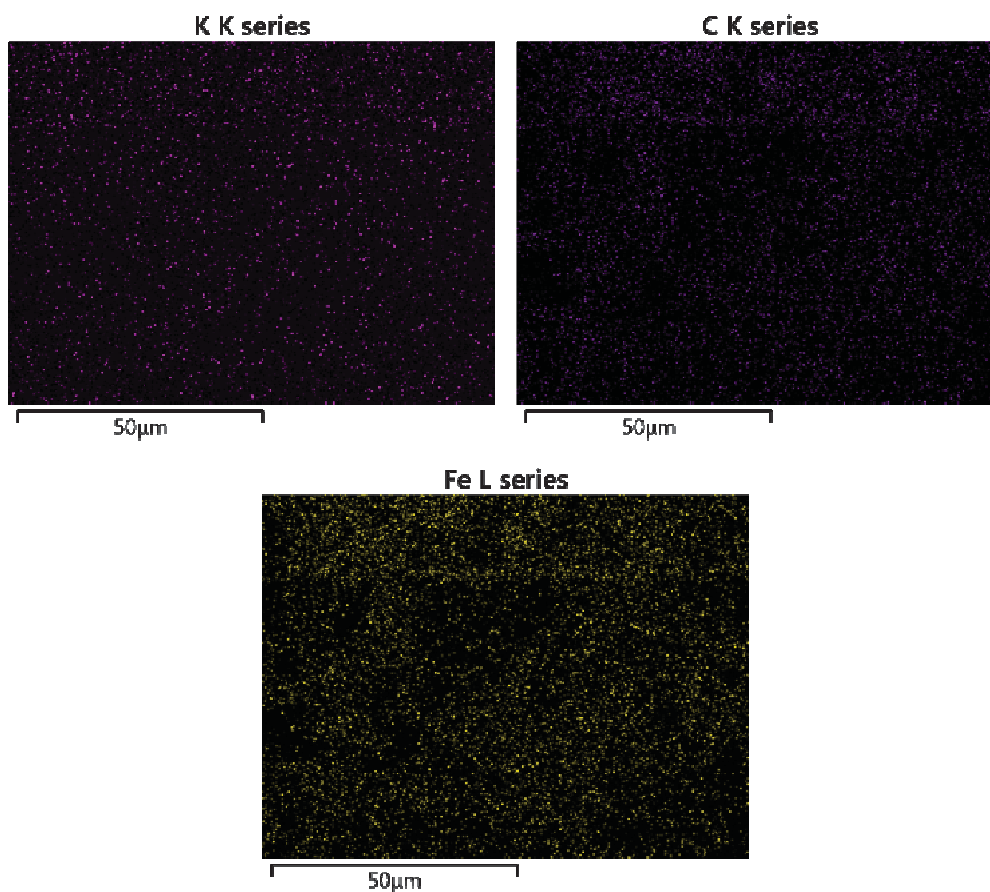
Dále byl pomocí elektronového mikroskopu sledován rozptyl samotných iontů  $Zn^{2+}$  v cementových pastách. Obrázek níže znázorňuje všeobecný trend rovnoměrného rozptýlení zinku ve vzorcích. Tudíž zinek netvoří žádné sloučeniny, které by se v pastě shlukovaly. Také byl  $Zn^{2+}$  detekován v množství jen mírně odlišném od dopovaného. Tyto výsledky potvrzují domněnku vázání zinku do amorfních struktur.



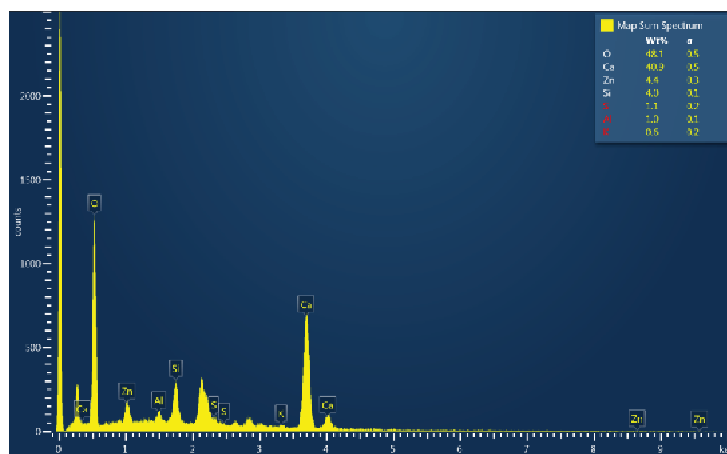
**Obrázek 110:** A: CEM I + fluidní popílek + ZnO po 90 dnech, B: prvková mapa Zn, C: EDS spektrum.

Pouze u směsí s fluidním popílkem a  $ZnO$  byla ve 14 dnech starých vzorcích nalezena oblast bohatá na zinek, která se s rostoucím časem ztrácí. Zinek je zde pravděpodobně v amorfních sloučeninách, které zatím nejsme schopni přesně detekovat a určit jejich složení. Složení je tak určeno pouze pomocí EDS viz níže.





**Obrázek 111:** Prvkové mapy vzorku s fluidním popílkem a ZnO po 14 dnech.



**Obrázek 112:** EDS analýza oblasti bohaté na zinek dle prvkové mapy. V této oblasti by zinek naměřen v množství větším jak 4 hm. %.



## 9. ZÁVĚR

V této kapitole jsou stručně shrnuty výsledky měření efektu zinku na cementové kompozity, kde směsné cementy byly tvořeny s 15 % náhradou cementu – vysokopecní struskou, vysokoteplotním popílkem a fluidním filtrovým popílkem. Vliv zinku byl zkoumán se třemi jeho sloučeninami:  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ ,  $ZnCl_2$  a  $ZnO$ .

První z testovaných vlastností cementových past byly tokové vlastnosti. U obou rozpustných sloučenin ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  a  $ZnCl_2$ ) nezávisle na přidaném aditivu bylo sledováno snižování tekutosti směsí spolu se zvyšováním obsahu solí vlivem tvorby sloučenin nových. K tomuto jevu dochází, jelikož saturační indexy sloučenin kovů jsou obvykle velmi vysoké a k homogenní nebo spontánní nukleaci dochází velmi rychle. Ve výsledku dochází k nukleaci a agregaci sloučenin kovů. Sloučeniny kovů velmi rychle inklinují ke tvorbě amorfni struktury nebo málo uspořádané struktury cementové pasty, čímž dochází ke snížení tekutosti pasty. Přídavkem  $ZnO$  byl pozorován nárůst tekutosti past bez aditiv, což by mohlo souviset s postupným rozpouštěním  $ZnO$  a značnou retardací hydratace pozorovanou při kalorimetrických měřeních. Vzorky se struskou a vysokoteplotním popílkem nebyly výrazně ovlivněny přítomností  $ZnO$ , v žádném z testovaných množství zinku. U vzorků s fluidním popílkem docházelo k pozvolnému snižování tekutosti cementových past. Snížení tekutosti může být způsobeno výskytem volného vápna v popílcích, které napomáhá ke tvorbě alkalického prostředí, tudíž i k rychlejší hydratačním reakcím a také vzniku  $Ca(OH)_2$ .

Testovaná aditiva, kromě vysokoteplotního popílku, v množství 15 % výrazně neovlivňují tokové vlastnosti připravených past. Odchylna byla stanovena do 0,2 cm, což může být způsobeno nepřesnostmi při měření. Pouze dávkování vysokoteplotního popílku zvýšilo tekutost pasty o 1,2 cm. Tento efekt je patrně způsoben většími částicemi samotného vysokoteplotního popílku oproti zrnům cementu, jeho nízkou reaktivitou a kulovým tvarem.

Inhibiční efekt  $Zn^{2+}$  a vliv aditiv na hydrataci byl zkoumán pomocí isothermální a isoperibolické kalorimetrie. Použití strusky k nahrazení 15 % cementu způsobuje částečné snížení uvolněného tepla a prodloužení indukční periody díky nižší reaktivitě dodávané příměsi ve srovnání s cementem, reakci strusky s  $CaO$ , při které dochází k fixaci vápenatých iontů, které se nevyskytují v tak hojně míře jako při reakci čistého cementu, a snížení hodnoty pH. Vyšší reaktivita strusky po delší době, než v případě cementu, je potvrzena vyšší hodnotou uvolněného tepla vypočítaného integrací. Opoždění hydratace bylo sledováno také u vysokoteplotních popílků. Zpomalení hydratace je zde způsobeno reakcemi částic popílku s  $Ca^{2+}$  ionty pocházejícími z cementu. Nižší vývoj tepla je způsoben nahrazením velmi reaktivních zrn cementu méně reaktivními částicemi popílku. Ani prostřednictvím pozdější pucolánové reakce nebylo vyvinuto tak vysoké množství tepla. Směsi s fluidním popílkem dosahují vyšších hodnot uvolněného tepla než směsi s vysokoteplotními popílkem, což souvisí s obsahem volného vápna. Na rozdíl od směsí s vysokoteplotním popílkem zde dochází k akceleraci raných fází hydratace, jako jsou počátek tuhnutí a tvrdnutí, což je způsobeno opět vyšším obsahem volného reaktivního vápna.

Se vzrůstajícím množstvím zinečnatých iontů v cementových pastách dochází ke snižování jak maximální teploty (měřené isoperibolickou kalorimetrií), tak i maximálního tepelného toku (měřeno isothermálním kalorimetrem) vlivem retardačního působení zinku. Zinečnaté ionty se inkorporují do membrán obalující zrna slínkových fází a postupně vytváří nepropustnou membránu pro produkty normální hydratace tvořenou hydroxidovými sloučeninami zinku. Tato membrána spotřebovává  $Ca^{2+}$  ionty z pórového roztoku a tím

pádem ovlivňuje pH. Po čase dochází k precipitaci krystalických sloučenin obsahujících zinek a hydratační reakce se opět rozběhnou, ale závisí na množství zinku, sloučenině, ve které se vyskytuje a také na teplotě okolí. Při srovnání obou kalorimetrických metod bylo dosaženo rozdílných výsledků právě z důvodu rozdílných teplot, kdy vlivem vyšší teploty dochází k rychlejšímu průběhu hydratačních reakcí. U isothermálních měření bylo celkové uvolněné teplo z cementových past jen velmi málo ovlivněno přidávanými zinečnatými sloučeninami –  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  a  $ZnO$ . Tudíž lze říct, že zinek do koncentrace 1 hm. % obsažený v těchto sloučeninách výrazně neovlivňuje celkové množství uvolněného tepla. Naopak výrazný vliv byl zaznamenán u směsí s  $ZnCl_2$ , kde docházelo ke snižování tepla spolu s rostoucím množstvím  $ZnCl_2$ . Na tento efekt může mít vliv jak nedostatečná homogenita směsí, díky výraznému snížení tekutosti past s  $ZnCl_2$ , tak i precipitace odlišných krystalických sloučenin. S rostoucí koncentrací  $Zn^{2+}$  dochází k výraznějšímu oddálení počátku tuhnutí na kalorimetrických křivkách u všech testovaných kompozitů. Odhadnuté doby konců indukčních period byly vyneseny do grafů oproti obsahu zinku a proloženy exponenciální závislostí ve tvaru:  $y = A_1 \cdot \exp \frac{-x}{t_1} + y_0$ . Pro všechna testovaná aditiva i pro všechny zkoumané sloučeniny byly nalezeny u obou kalorimetrických metod velmi dobré shody mezi experimentálními daty a proloženou exponenciální funkcí. U obou rozpustných solí bylo naměřeno velmi podobné retardační působení, pouze u vyšších koncentrací zinku dochází k výraznějšímu inhibičnímu působení  $ZnCl_2$ . To lze vysvětlit jak tvorbou hutnější pasty, tak i výraznějším rozpouštěním  $ZnCl_2$ . Největší prodloužení indukčních period bylo prokázáno u vzorků s  $ZnO$ , kde dochází vlivem jeho velmi pomalého rozpouštění k delšímu retardačnímu působení. Posledním získaným efektem bylo zvyšování tepla uvolněného během indukčních period spolu s rostoucím množstvím zinečnatých sloučenin, což může souviset s jejich rozpouštěním.

U připravených cementových kompozitů obohacených o aditiva a sloučeniny zinku byly též sledovány mechanické vlastnosti – měření pevností v tahu za ohybu a tlaku. Směs s 15 % strusky dosahovala v raném stadiu hydratace nižších pevností v ohybu než čistá cementová pasta vlivem pomalejších reakcí. V průběhu dalších stádií hydratace se pevnosti vyrovnaly hodnotám past z čistého PC. Naměřené pevnosti v tlaku u vzorků se struskou byly v raných stádiích hydratace také nižší, ale po uplynutí 28 a 90 dní došlo ke zvýšení o více jak 10 MPa vlivem pucolánové reakce. Vzorky s vysokoteplotním popílkem vykazovaly již po uplynutí 24 hodin srovnatelné pevnosti v tahu za ohybu s čistě cementovým vzorkem. Již po uplynutí prvního týdne hydratace dochází k jejich zvýšení nad referenční vzorek. Důvodem bude pravděpodobně výskyt tvrdých (převážně mullitových) fází přítomných ve vysokoteplotním popílkem. Pro pevnosti v tlaku byly zaznamenány podobné trendy jako v případě pevností v ohybu s tím rozdílem, že ke zvýšení pevností nad referenční vzorek dochází až po 28 dnech zrání. Výsledky zkoušek pevností v tahu za ohybu u vzorků s fluidním popílkem neprokázaly výraznější změny v závislosti na době zrání zkušebních těles. Pevnosti se pohybují od 4,5 do 4,8 MPa, což jsou hodnoty nižší než pro čistě cementové pasty. Pouze pevnosti dosažené po 24 hodinách hydratace dosahují srovnatelných hodnot s cementovým vzorkem. Pevnost v tlaku byla již po 28 dnech vyšší než reference, což znamená nejvyšší dosažené pevnosti ze všech vzorků.

Vlivem inhibice hydratačních reakcí dochází ke snižování mechanických vlastností zkušebních tělísek v raných dobách. Tento efekt je výraznější se zvyšujícím se množstvím  $Zn^{2+}$ . Všeobecně byl u pevností zaznamenán růst spolu se zvyšujícím se stářím vzorků díky

probíhajícími hydratačními reakcím a procesům. Případné snížení bylo způsobeno hlavně u pevností v tahu za ohybu delší retardací. U pucolánových příměsí mohlo měření probíhat ve fázi pucolánové reakce, kdy dochází k dodatečnému rozpouštění portlanditu a amorfních sloučenin křemíku, nebo také vlivem nedostatečné homogenity tělísek (přítomnost mikrotrhlin), což způsobuje snížení především pevností v tahu za ohybu. U pevností v tlaku bylo detekováno jejich postupné snižování s rostoucí koncentrací přítomného zinku.

Přítomnost krystalických sloučenin obsahující jak  $Zn^{2+}$ , tak i  $NO_3^-$  a  $Cl^-$  byla dokázána pomocí rentgenové difrakční analýzy připravených kompozitů. U směsi s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  byl objeven v literatuře velmi diskutovaný minerál:  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$  a dusičnanový aniont byl navázán do struktury monosulfátu, kde došlo k narazení  $SO_4^{2-}$  právě  $NO_3^-$  a  $Ca(OH)_2$ :  $3 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0,83 Ca(NO_3)_2 \cdot 0,17 Ca(OH)_2 \cdot 9,5 H_2O$ . Obě tyto sloučeniny byly detekovány u všech vzorků bez ohledu na přítomnou příměs. Jak již bylo zmíněno u vzorků s  $ZnCl_2$  byly nalezeny zcela odlišné krystalické minerály, a to  $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$  a  $Ca_2Al(OH)_6Cl(H_2O)_2$ . Obě se ve vzorcích vyskytují již po prvních 24 hodinách. Zatímco množství  $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$  se s rostoucí dobrou zrání příliš nemění, u  $Ca_2Al(OH)_6Cl(H_2O)_2$  dochází k pozvolnému nárůstu. Kompozity s  $ZnO$  obsahovaly stejný minerál zinku jako směsi s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  –  $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$ . Tato sloučenina byla detekována již po 24 hodinách a její množství se s prodlužujícím časem příliš neměnilo. Taktéž byl u těchto vzorků nalezen nezureagovaný  $ZnO$  i po 7 dnech, což podporuje teorii pomalejšího rozpouštění a tím pádem i delšího vlivu na hydratační reakce. Získané výsledky potvrzují vznik krystalické sloučeniny obsahující zinek již po 24 hodinách v množství, které se s časem nemění. Tudíž právě ionty  $Zn^{2+}$ , které zůstávají inkorporovány do membrány CSH gelu obalující zrna cementu způsobují retardaci hydratačních reakcí. Taktéž dochází ke tvorbě krystalických sloučenin zinku pouze ve velmi malých množstvích (do 6 hm. %). Tyto sloučeniny vznikají velmi rychle, což znamená jejich rychlou precipitaci a snižování  $Ca^{2+}$  iontů z pórového roztoku díky navazování do těchto struktur. Kvůli nezvyšujícímu se obsahu zinečnatých sloučenin se zráním vzorků, dochází ke vzniku pevnějších vazeb zinku spolu s amorfní fází.

Koncentrace dávkovaných  $Zn^{2+}$  iontů do směsi byla vyšší než obsah zinečnatých iontů v krystalických sloučeninách. Tudíž byly sledovány pH a prvkové složení vodných výluhů zkušebních tělísek. Hodnoty pH a koncentrace vápníku byly silně ovlivněny hydratační fází během průběhu testů. Všeobecně ale docházelo ke snižování obsahu vyluhovatelného vápníku s rostoucím stářím vzorků díky hydratačním reakcím, kde dochází k silnější vazbě iontů  $Ca^{2+}$ . Dále se uvolňuje větší množství  $Si^{4+}$  s rostoucím stářím směsí. Křemík je pravděpodobně uvolňován z povrchů zkušebních tělísek, díky uložení vzorků ve vlhkém alkalickém prostředí zracích van a karbonatů. K uvolňování  $Zn^{2+}$  dochází pouze v raných hydratačních fázích, kde je zinek velmi slabě poután nebo se nachází volný v pórovém roztoku. Tento výsledek by odpovídal vzniku amorfních nebo velmi málo uspořádané struktury cementové pasty. Struktura s vysokou entropií se tedy vyvíjí první a pak se transformuje do více stabilní fáze.

I když u některých výluhů byly koncentrace zinečnatých iontů vyšší, než jsou přípustné pro znečištění povrchových vod dle zákona číslo 61/2003, byly úvodní ekotoxikologické testy na Sinapis alba negativní. Tento výsledek značí zdravotní nezávadnost připravených cementových kompozitů.

Jelikož stále zůstala zodpovězena otázka vázání zinku v cementových kompozitech, tedy kromě krystalických sloučenin, byly vzorky podrobeny analýze infračerveným spektrometrem. Kromě klasických pásů patřící cementové pastě, byly detekovány u všech

sloučenin též pásy patřící vibraci *O-H* portlanditu, i když nebyl detekován XRD analýzou. Tudiž portlandit ve vzorcích figuruje ale ve velmi malých množstvích. Pro směsi s  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  byl objeven posun vibrace  $\nu_2$  patřící *O-H* díky přítomnosti krystalicky vázané vody. Dále byl detekován posun pásu  $\nu_3$  *Si-O* k vyšším vlnočtům. Tedy zbytek  $Zn^{2+}$  iontů může být inkorporován do struktur *CSH*, etringitu nebo monosulfátu. Detekovaný vlnočet  $3\ 601\ cm^{-1}$  lze přiřadit hydroxidovým sloučeninám zinku:  $Zn(OH)_3^-$ ,  $Zn(OH)_4^{2-}$  a  $Ca(Zn(OH)_3)_2 \cdot 2 H_2O$ , atd. Pomocí infračervené spektrometrie byl prokázán vznik hydroxidových sloučenin, které obsahují ionty  $Zn^{2+}$  a také jejich navázání do produktů hydratačních reakcí cementových past.

Mikrostruktura cementových kompozitů byla výrazně ovlivněna přítomností zinečnatých sloučenin pouze v raných dobách hydratace, díky inhibičnímu působení. S rostoucím časem dochází ke tvorbě kompaktní struktury, která je velmi podobná referenčním měřením. U vzorku s fluidním popínkem a *ZnO* se podařilo na vzorku starém 14 dní nalézt a detekovat strukturu, která obsahuje větší množství zinku. Měření této fáze bylo velmi problematické, jelikož se jedná o velmi tenký film, který pokrývá zrno cementové pasty. Tento obrázek dokazuje inkorporaci zinku do amorfních struktur cementové pasty. Na většině prvkových map bylo odhaleno rovnoměrné zastoupení zinku v celé cementové matici, což opět odpovídá vzniku pevných vazeb iontů  $Zn^{2+}$  s cementovou maticí (ať už vznik nových krystalických sloučenin, nebo jeho inkorporace do amorfních struktur). Dále byla nalezena mapa, která potvrzuje pozitivní vliv  $Zn^{2+}$  na rozpouštění vápníku z cementových fází, ale zároveň dochází k inhibici hydratace. U několika vzorků se zinkem byly nalezeny kompaktní portlanditové struktury, vzniklé především díky snížení aktivační energie potřebné pro jeho precipitaci na nových rozhraních, které mohou lokálně zpevňovat výsledný materiál.

## 10. LITERATURA

1. COLLEPARDI, M. *Moderní beton*. 1. vyd. Praha: Pro Českou komoru autorizovaných inženýrů a techniků činných ve výstavbě (ČKAIT) vydalo Informační centrum ČKAIT, 2009, 342 s. Betonové stavitelství. ISBN 978-80-87093-75-7.
2. GINEYS, N., G. AOUDAD 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*. 2010, **32**(8): 563-570. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2010.06.002. ISSN 09589465.
3. CHEN, Q. Y., M. TYRER, C. D. HILLS, X. M. YANG a P. CAREY. Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review. *Waste Management*. 2009, **29**(1): 390-403. DOI: 10.1016/j.wasman.2008.01.019. ISSN 0956053x.
4. ČSN EN 197-1. *Cement - Část 1: Složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné použití*. Vydání editované 2. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2012.
5. BÁRTA, R. *Chemie a technologie cementu*. 1. vyd. Praha: Nakladatelství československé akademie věd, 1961, 1107 s.
6. MINDESS, S. a J. F. YOUNG. *Concrete*. Prentice-Hall (Englewood Cliffs, N. J.), 1981. Civil engineering and engineering mechanics series. ISBN 01-316-7106-5.
7. AĪTCIN, P.-C. *Vysokohodnotný beton*. 1. české vyd. Praha: ČKAIT, 2005, 320 s. Betonové stavitelství. ISBN 80-867-6939-9.
8. HLAVÁČ, J. *Základy technologie silikátů*. 2. uprav. vyd. Praha: SNTL, 1981, 516 s.
9. TAYLOR, H. F. W. *Cement chemistry*. [2nd pr.]. London: Academic Press, 1990. ISBN 01-268-3900-X.
10. *Lea's chemistry of cement and concrete*. 4th ed. Editor Peter C Hewlett. Oxford: Elsevier, 2004, 1057 s. ISBN 07-506-6256-5.
11. RIGO DA SILVA, C. A., R. J. P. REIS, F. S. LAMEIRAS a W. L. VASCONCELOS. Carbonation-related microstructural changes in long-term durability concrete. *Material research*. 2002, roč. 5, č. 3, 287-293.
12. SCRIVENER, K. L., A. NONAT. Hydration of cementitious materials, present and future. *Cement and Concrete Research*. 2011, 41(7): 651-665. DOI: 10.1016/j.cemconres.2011.03.026. ISSN 00088846.
13. Chapter 14. Sample preparation for and examination with the scanning electron microscope. *United States department of transportation - Federal highway administration* [online]. 2006 [cit. 2013-11-22]. Dostupné z: <http://www.fhwa.dot.gov/publications/research/infrastructure/pavements/pccp/04150/chapter14.cfm>
14. ŠILER, P. *Studium vlivu přísad a příměsí na vlastnosti vysokohodnotných betonů*. Brno, 2009. Dizertační práce. VUT v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce Jaromír Havlica.
15. ALIZADEH, R. Cement and art. *Lab cement* [online]. 2007 - 2011 [cit. 2013-11-27]. Dostupné z: <http://cementlab.com/cement-art.htm>.



16. YOUSUF, M., A. MOLLAR, R. K. VEMPATI. The interfacial chemistry of solidification/stabilization of metals in cement and pozzolanic material system. *Waste management*. 1995, roč. 15, č. 2, 137 - 148. DOI: 0956-053X(95)00013-5.
17. MÜLLER, Ch. Vlastnosti portlandských cementů směsných: Performance of Portland - composite cements. In: *Svaz výrobců cementu ČR* [online]. Přepřacovaný text přednášky 37 z technické a vědecké cementářské konference 27. - 28. 10. 2005 v Norimb. Výzkumný ústav cementářského průmyslu Düsseldorf [cit. 2013-04-15]. Dostupné z: <http://www.svcement.cz/dokumenty/publikace>.
18. PYTLÍK, Petr. *Technologie betonu*. 2. vyd. Brno: VUTIUM, 390 s. ISBN 80-214-1647-5.
19. UCHIKAWA, H. Effect of blending components on hydration and structure formation. *8th international congress on the chemistry of cement, Rio de Janeiro, Brasil, Sept. 22 -27. 1986*, č. 1.
20. Popílek a jeho použití do betonu: Vyhovující nové betonářské normě ČSN EN 206-1. In: *Svaz výrobců cementu ČR* [online]. Praha: Výzkumný ústav maltovin [cit. 2013-04-16]. Dostupné z: <http://www.svcement.cz/dokumenty/publikace>.
21. Popílek. *Silo transport: Dodáváme produkty vzniklé spalováním uhlí* [online]. 2003 [cit. 2013-04-16]. Dostupné z: <http://www.silotransport.cz/popilek>.
22. LEDEREROVÁ, J. Využití průmyslových odpadních materiálů při výrobě stavebních hmot. *Časopis stavebnictví* [online]. © 2008, č. 4 [cit. 2012-04-17]. Dostupné z: [http://www.casopisstavebnictvi.cz/vyuziti-prumyslovych-odpadnich-materialu-privyrobe-stavebnich-hmot\\_N753](http://www.casopisstavebnictvi.cz/vyuziti-prumyslovych-odpadnich-materialu-privyrobe-stavebnich-hmot_N753)
23. BRANDŠTETR, J., J. HAVLICA. Phase composition of solid residues of fluidized bed coal combustion quality tests and application possibilities. *Chemical Papers*. 1996, vol. 50, issue 4, s. 188-194.
24. ROVNANÍKOVÁ, Pavla a Pavel ROVNANÍK. *Stavební chemie*. Vyd. 1. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2005, 48 s. ISBN 80-720-4409-5.
25. FEČKO, Peter. *Popílky*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2003, 187 s. ISBN 80-248-0327-5.
26. MIKULÍKOVÁ, R. *Možnosti chemické aktivace tuhých zbytků fluidního spalování*. Brno, 2002. Diplomová práce. VUT v Brně, Fakulta chemická, Vedoucí práce Jiří Brandštetr.
27. BAYER, P. *Vliv popílků na vlastnosti cementových malt*. Brno, 2012. Bakalářská práce. VUT v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce Pavel Šiler.
28. MALHOTRA, V. M., A. A. RAMEZANIANPOUR. *Fly ash in concrete*. Vydání druhé. Ottawa, Ontario, Canada: Canmet, 1994. ISBN 0-660-15764-0.
29. GHOSH, A. a P. L. PRATT. Studies of the hydration reaction and microstructure of cement - fly ash paste. *Annual meeting of the materials research society, Boston, MA, Nov. 1981*.
30. TAKEMOTO, K. a H. UCHIKAWA. Hydration of pozzolanic cement. *7th international congress on the chemistry of cement, Paris, France. 1980*, 1 - 28.

31. ZENG, Q., K. LI. Reaction and microstructure of cement–fly–ash system. *Materials and Structures*. 2015, 48(6): 1703-1716. DOI: 10.1617/s11527-014-0266-y. ISSN 1359-5997.
32. UCHIKAWA, H. a S. UCHIDA. Influence of pozzolana on the hydration of C<sub>3</sub>A. *7th international congress on the chemistry of cement, Paris, France*. 1980, s. 24-29.
33. SKALNÝ, J. a J. F. YOUNG. Mechanism of Portland cement hydration. *7th international congress on the chemistry of cement, Paris, France*. 1980, č. 1, 1 - 45.
34. PLOWMAN, C. a J. G. CABRERA. Mechanism and kinetics of hydration of C<sub>3</sub>A and C<sub>4</sub>AF extracted from cement. *Cement and concrete research*. 1984, č. 14, 238 - 248.
35. Evropská asociace výrobců a zpracovatelů strusky Euroslag se zasazuje o běžné využívání strusky ve stavebnictví. In: *Euroslag* [online]. 2000 [cit. 2013-04-17]. Dostupné z: [www.silmos.cz/file.php?id=1060](http://www.silmos.cz/file.php?id=1060).
36. Právní status strusek - zpráva Euroslag 2006. In: *Euroslag* [online]. 2006 [cit. 2013-04-17]. Dostupné z: [www.silmos.cz/file.php?id=1065](http://www.silmos.cz/file.php?id=1065).
37. KOLANI, B., L. BUFFO-LACARRIÈRE, A. SELIER, G. ESCADEILLAS, L. BOUTILLON a L. LINGER. Hydration of slag-blended cements. *Cement and Concrete Composites*. 2012, 34(9): 1009-1018. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2012.05.007. ISSN 09589465.
38. CHANDRA, S. *Waste materials used in concrete manufacturing*. Westwood, N.J., U.S.A.: Noyes Publications, c1997, 651 p. ISBN 08-155-1393-3.
39. YU, Q., S. NAGATAKI, J. LIN, T. SAEKI a M. HISADA. The leachability of heavy metals in hardened fly ash cement and cement-solidified fly ash. *Cement and Concrete Research*. 2005, vol. 35, issue 6, s. 1056-1063. DOI:10.1016/j.cemconres.2004.03.031.
40. RICHARDSON, I. G., J. G. CABRERA. The nature of C-S-H in model slag-cements. *Cement and concrete composites*. 2000, č. 22, 259 - 266. PII: S0958-9465(00)00022-6.
41. CHEN, W., H. J. H. BROUWERS. The hydration of slag, part 2: reaction models for blended cement. *Journal of materials science*. 2007, 42 (2), 444 - 464. ISSN 0022-2461. DOI: 10.1007/s10853-006-0874-1.
42. HILLS, C. D., C. J. SOLLARS a R. PERRY. A calorimetric and microstructural study of solidified toxic wastes — part 2: A model for poisoning of OPC hydration. *Waste management*. 1994, č. 14, 601 - 612.
43. OUKI, S. K., C. D. HILLS. Microstructure of Portland cement pastes containing metal nitrate salts. *Waste management*. 2002, č. 22, 147 - 151. PII: S0956-053X(01)00063-0.
44. TRUSSELL, S. a R. D. SPENCE. A review of solidification/stabilization interferences. *Waste management*. 1994, roč. 14, č. 6, 507 - 519. DOI: 0956-053X(94)00046-8.
45. TAMAS, F. D., L. CSETENYI a E. TRITTHART. Effect of adsorbents on the leachability of cement bonded electroplating wastes. *Cement and concrete research*. 1992, č. 22, 399 - 404.
46. CHENG, K. Y., P. L. BISHOP. Sorption, important in stabilized/solidified waste forms. *Hazardous waste and hazardous materials*. 1992, č. 9, 289 - 296. DOI:10.1089/hwm.1992.9.289.

47. KITAMURA, M., H. KONNO, A. YASUI a H. MASUOKA. Controlling factors and mechanism of reactive crystallization of calcium carbonate polymorphs from calcium hydroxide suspensions. *Journal of Crystal Growth*. 2002, 236(1-3): 323-332. PII: S0022-0248(01)02082-6.
48. CRANNELL, B. S., T.T. EIGHMY, J. E. KRZANOWSKI, J.D. EUSDEN, E. L. SHAW a C. A. FRANCIS. Heavy metal stabilization in municipal solid waste combustion bottom ash using soluble phosphate. *Waste Management*. 2000, **20**(2-3): 135-148. PII: S0956-053(99)00312-8.
49. HILLS, C. D., C. J. SOLLAR a R. PERRY. A calorimetric and microstructural study of solidified toxic wastes - part 1: A classification of OPC/waste interference effects. *Waste management*. 1994, roč. 14, č. 7, 589 - 599. DOI: 0956-053X(94)00055-7.
50. ASAVAPISIT, S., G. FOWLER a C. R. CHEESEMAN. Solution chemistry during cement hydration in the presence of metal hydroxide wastes. *Cement and concrete research*. 1997, č. 27, 1249 – 1260, PII: S0008-8846(97)00109-9.
51. LANGE, L. C., C. D. HILLS, A. B. POOLE. The effect of accelerated carbonation on the properties of cement-solidified waste forms. *Waste management*. 1997, č. 16, 757 –763, PII: S0956-053X(97)00022-6.
52. WEEKS, C., R. J. HAND a J. H. SHARP. Retardation of cement hydration caused by heavy metals present in ISF slag used as aggregate. *Cement and concrete composites*. 2008, č. 30, 970 - 978. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2008.07.005.
53. GOUGAR, M. L. D., B. E. SCHEETZ a D. M. ROY. Ettringite and C-S-H Portland cement phases for waste ion immobilization: A review. *Waste management*. 1996, roč.16, č. 4, 295 - 303. PII: S0956-053X(96)00072-4.
54. GINEYS, N., G. AOUAD a D. DAMIDOT. Incorporation of trace elements in Portland cement clinker: Thresholds limits for Cu, Ni, Sn or Zn. *Cement and concrete research*. 2011, č. 41, 1177 - 1184. DOI: 10.1016/j.cemconres.2011.07.006.
55. GINEYS, N., G. AOUAD a D. DAMIDOT. Managing trace elements in Portland cement - Part II: Comparison of two methods to incorporate Zn in cement. *Cement and concrete composites*. 2011, č. 33, 629 - 636. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2011.03.008.
56. MURAT, M. a F. SORRENTINO. Effect of large additions of Cd, Pb, Cr, Zn to cement raw metal on the composition and the properties of the clinker and cement. *Cement and concrete research*. 1996, 26(3): 377-385. PII S0008-8846(96)00010-5.
57. OLMO, I. F., E. CHACON, A. IRABIEN. Influence of lead, zinc, iron (III) and chromium (III) oxides the setting time and strength development of Portland cement. *Cement and concrete research*. 2001, č. 31, 1213 - 1219. PII: S0008-8846(01)00545-2.
58. ROSSETTI, V. A. a F. MEDICI. Inertization of toxic metals in cement matrices: Effects on hydration, setting and hardening. *Cement and concrete research*. 1995, roč. 25, č. 6, 1147 - 1152. PII: 0008-8846(95)00106-9.
59. 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*. 2015, 72: 128-136. DOI: 10.1016/j.cemconres.2015.02.023. ISSN 00088846.
60. MOULIN, I., W. E. E. STONE, J. SANZ, J.-Y. BOTTERO, F. MOSNIER a C. HAEHNEL. Lead and Zinc Retention during Hydration of Tri-Calcium Silicate: A Study by Sorption Isotherms and <sup>29</sup>Si Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *Langmuir*. 1999, **15**(8): 2829-2835. DOI: 10.1021/la981062u. ISSN 0743-7463.
  61. STEPHAN, D., H., D. KNÖFEL, E. EBER a R. RÄRDTL. Influence of Cr, Ni and Zn on the properties of pure clinker phases: Part I C3S. *Cement and concrete research*. 1999, (29): 545-552, PII: S0008-8846(99)00009-5.
  62. STEPHAN, D., H., D. KNÖFEL, E. EBER a R. RÄRDTL. Influence of Cr, Ni and Zn on the properties of pure clinker phases: Part II C3A and C4AF. *Cement and concrete research*. 1999, (29): 651-657, PII: S0008-8846(99)00008-3.
  63. HAMILTON, I. W., N. M. SAMMES. Encapsulation of steel foundry bag house dusts in cement mortar. *Cement and concrete research*. 1999, č. 29, 55 - 61. PII: S0008-8846(98)00169-0.
  64. QIAN, G. R., J. SHI, Y. L. CAO, Y. F. XU a P. C. CHUI. Properties of MSW fly ash-calcium sulfoaluminate cement matrix and stabilization/solidification on heavy metals. *Journal of Hazardous Materials*. 2008-03-21, vol. 152, issue 1, s. 196-203. DOI:10.1016/j.jhazmat.2007.06.118.
  65. ZIEGLER, F., A. M. SCHEIDEGGER, C. A. JOHNSON, R. DÄHN a E. WIELAND. Sorption Mechanisms of Zinc to Calcium Silicate Hydrate: X-ray absorption fine structure (XAFS) investigation. *Environmental Science*. 2001, **35**(7): 1550-1555.
  66. ROSE, J., I. MOULIN, A. MASON, P. M. BERTSCH, M. R. WIESNER, J.-Y. BOTTERO, F. MOSNIER a C. HAEHNEL. X-ray Absorption Spectroscopy Study of Immobilization Processes for Heavy Metals in Calcium Silicate Hydrates. 2. Zinc. *Langmuir*. 2001, **17**(12): 3658-3665. DOI: 10.1021/la001302h.
  67. ZIEGLER, F., R. GIERÉ a C. A. JOHNSON. Sorption Mechanisms of Zinc to Calcium Silicate Hydrate: Sorption and Microscopic Investigations. *Environmental Science*. 2001, **35**(22): 4556-4561. DOI: 10.1021/es001768m. ISSN 0013-936x.
  68. STUMM, A., K. GARBEV, G. BEUCHLE, L. BLACK, P. STEMMERMANN a R. NÜESCH. Incorporation of zinc into calcium silicate hydrates, Part I: formation of C-S-H(I) with C/S=2/3 and its isochemical counterpart gyrolite. *Cement and Concrete Research*. 2005, **35**(9): 1665-1675. DOI: 10.1016/j.cemconres.2004.11.007. ISSN 00088846.
  69. JOHNSON, C. A. a M. KERSTEN. Solubility of Zn(II) in Association with Calcium Silicate Hydrates in Alkaline Solutions. *Environmental Science*. 1999, **33**(13): 2296-2298. DOI: 10.1021/es9808651. ISSN 0013-936x.
  70. ZIEGLER, F., C. A. JOHNSON The solubility of calcium zincate (CaZn<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O). *Cement and concrete research*. 2001, (31): 1327-1332, PII: S0008-8846(01)00557-9.
  71. MCWHINNEY, H. G., D. L. COCKE. A surface study of the chemistry of zinc, cadmium and mercury in Portland cement. *Waste management*. 1993, č. 13, 117 - 123.

72. Česká republika. Vyhláška o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady. In: 294/2005 Sb. 2005.
73. VOGLAR, G. E., D. LEŠTAN. Solidification/stabilisation of metals contaminated industrial soil from former Zn smelter in Celje, Slovenia, using cement as a hydraulic binder. *Journal of hazardous materials*. 2010, č. 178, 926 - 933. DOI:10.1016/j.jhazmat.2010.02.026.
74. BERGER, S., C. CAU DIT COUMES, J.-B. CHAMPENOIS, T. DOUILLARD, P. LE BESCOP, G. AOUAD a D. DAMIDOT. Stabilization of ZnCl<sub>2</sub>-containing wastes using calcium sulfoaluminate cement: Leaching behavior of the solidified waste form, mechanisms of zinc retention. *Journal of Hazardous Materials*. 2011, 194: 268-276. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.07.102. ISSN 03043894.
75. LUDWIG, Ch., F. ZIEGLER, A. JOHNSON. Heavy metal binding mechanisms in cement-based waste materials. *Waste materials in construction: Putting theory into practice*. 1997, 459-468.
76. KRÁTKÝ, J. The use of multi-cell isoperibolic calorimeter for assessing of the properties of cementitious mixture. Brno, 2001. Diplomová práce. VUT v Brně, Chemická fakulta. Vedoucí práce J. Brandštetr.
77. POPPE, A.-M. a G. DE SCHUTTER. Cement hydration in the presence of high filler contents. *Cement and Concrete Research*. 2005, **35**(12): 2290-2299. DOI: 10.1016/j.cemconres.2005.03.008. ISSN 00088846.
78. ŠILER, P., J. KRÁTKÝ, I. KOLÁŘOVÁ, J. HAVLICA aj. BRANDŠTETR. Calorimetric determination of the effect of additives on cement hydration process. *Chemical Papers*. 2013-01-1, **67**(2): -. DOI: 10.2478/s11696-012-0256-x. ISSN 1336-9075.
79. SILER, P., J. KRATKY a N. DE BELIE. Isothermal and solution calorimetry to assess the effect of superplasticizers and mineral admixtures on cement hydration. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2012, **107**(1): 313-320. DOI: 10.1007/s10973-011-1479-8. ISSN 1388-6150.
80. PANE, I. a W. HANSEN. Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis. *Cement and Concrete Research*. 2005, **35**(6): 1155-1164. DOI: 10.1016/j.cemconres.2004.10.027. ISSN 00088846.
81. KOCAK, Y., S. NAS. The effect of using fly ash on the strength and hydration characteristics of blended cements. *Construction and Building Materials*. 2014, (vol. 73): 25-32. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.09.048. ISSN 09500618.
82. WANG, X.-Y. Effect of fly ash on properties evolution of cement based materials. *Construction and Building Materials*. 2014, (69): 32-40. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.07.029. ISSN 09500618.
83. RAHHAL, V. a R. TALERO. Influence of two different fly ash on the hydration of Portland cement. *Journal of thermal analysis and calorimetry*. 2004, (78): 191-205.



84. PACEWSKA, B., G. BLONKOWSKI a I. WILIŃSKA. Investigations of the influence of different fly ashes on cement hydration. *Journal of thermal analysis and calorimetry*. 2006, (86): 179-186.
85. ŠILER, P., P. BAYER, T. SEHNAL, I. KOLÁŘOVÁ, T. OPRAVIL a F. ŠOUKAL. Effects of high-temperature fly ash and fluidized bed combustion ash on the hydration of Portland cement. *Construction and Building Materials*. 2015, (78): 181-188. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2015.01.032. ISSN 09500618.
86. Toxikologie a toxicita. *VŠCHT* [online]. [cit. 2015-10-07]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/document.php?docId=8130>
87. NOCHAIYA, T., Y. SEKINE, S. CHOOPUN, A. CHAIPANICH. Microstructure, characterizations, functionality and compressive strength of cement-based materials using zinc oxide nanoparticles as an additive. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015, (630): 1-10. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.11.043. ISSN 09258388.
88. BHAT, P. A. a N.C. DEBNATH. Theoretical and experimental study of structures and properties of cement paste: The nanostructural aspects of C–S–H. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2011, **72**(8): 920-933. DOI: 10.1016/j.jpcs.2011.05.001. ISSN 00223697.
89. YLMÉN, R., L. WADSÖ a I. PANAS. Insights into early hydration of Portland limestone cement from infrared spectroscopy and isothermal calorimetry. *Cement and Concrete Research*. 2010, **40**(10): 1541-1546. DOI: 10.1016/j.cemconres.2010.06.008. ISSN 00088846.
90. HUGHES, T. L., T. G. J. JONES, S. E. PELHAM, P. FLETCHER a Ch. HALL. Determining cement composition by Fourier transform infrared spectroscopy. *Cement based materials*. 1995, (2): 91-104. ISSN 1065-7355/95.
91. YOUSUF, M., A. MOLLAH, R. HESS, Y. N. TSAI a D. L. COCKE. An FTIR and XPS investigation of the effects of carbonation on the solidification/stabilization of cement based systems-portland type V with zinc. *Cement and concrete research*. 1993, (23): 773-784.
92. BARBIR, D., P. DABIĆ, A. LISICA. Assessment of the leachability and mechanical stability of mud from a zinc-planting plant and waste zeolite binding with Portland cement. *NTCC2014*. 2014, ISBN: 978-80-214-4867-4.
93. TREZZA, M. A. Hydration study of Portland cement in the presence zinc ions. *Materials research*. 2007, 4(10): 331-334.
94. *CEM I 42,5 R Portlandský cement: EN 197-1* [online]. Českomoravský cement, a.s. [cit. 2015-10-09]. Dostupné z: <file:///C:/Users/Ivca/Downloads/tlportlandskycementcemi425rmokra.pdf>
95. Laser diffraction. *Malvern* [online]. [cit. 2014-10-08]. Available from: [www.malvern.com/en/products/technology/laser-diffraction/](http://www.malvern.com/en/products/technology/laser-diffraction/).
96. KOPLÍK, J. Rentgenová fluorescenční spektrometrie. *ChemPoint: Vědci pro průmysl a praxi* [online]. 2011 [cit. 2015-10-09]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/rentgenova-fluorescencni-spektrometrie>.

97. X-ray diffractometer - D8 advance. *The Harvey M. Krueger family center for nanoscience and nanotechnology* [online]. [cit. 2014-10-01]. Available from: [nanoscience.huji.ac.il/unc/xrd\\_basics.htm](http://nanoscience.huji.ac.il/unc/xrd_basics.htm)
98. BRANDŠTETR, J., J. POLCER, J. KRÁTKÝ, R. HOLEŠÍNSKÝ a J. HAVLICA. Possibilities of the use of isoperibolic calorimetry for assessing the hydration behavior of cementitious systems. *Cement and concrete research*. 2001, (31): 941-947, PII: S0008-8846(01)00495-1.
99. TEGEL, M. *Slévárenské formovací směsi s cementovými pojivy: zkrácená verze*. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta strojního inženýrství, 2001, 26 s. Vědecké spisy Vysokého učení technického v Brně. ISBN 80-214-2040-5.
100. Diffraction methods. *Department of Chemistry of Natural Compounds, FPBT - ICT Prague* [online]. [cit. 2014-10-14]. Available from: <http://old.vscht.cz/lam/new/SpAnalPL-12.pdf>.
101. Elektronová mikroskopie pro biology: Skenovací elektronový mikroskop (SEM). *Parazitologický ústav BC AV ČR* [online]. 2010-2012 [cit. 2012-04-16]. Dostupné z: <http://www.paru.cas.cz/lem/book/Podkap/7.0.html>
102. KLOUDA, P. *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003, 132 s. ISBN 80-863-6907-2.
103. DE SCHUTTER, G., L. TAERWE. General hydration model for Portland cement and blast furnace slag cement. *Cement and concrete research*. 1995, **25**(3): 593-604, PII: 0008-8846(95)00048-8.
104. DE SCHUTTER, G. Fundamental and practical study of thermal stresses in hardening massive concrete elements. Ghent, Belgium, 1996. PhD degree. Ghent University.
105. BENSTED, J.. Some applications of conduction calorimetry to cement hydration. *Advances in Cement Research*. 1987, **1**(1): 35-44. DOI: 10.1680/adcr.1987.1.1.35. ISSN 0951-7197.
106. 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*. 2003, (33): 63-71, PII: S0008-8846(02)00928-6.
107. ŠILER, P., I. KOLÁŘOVÁ a H. SZKLORZOVÁ. Instrumentation in material engineering: Učební text pro předmět Instrumentace v materiálovém inženýrství.
108. KŘENEK, L. 6. METODICKÝ POKYN: odboru odpadů ke stanovení ekotoxicity odpadu. *Chemický portál EuroChem* [online]. Praha, 2003 [cit. 2015-10-16]. Dostupné z: [http://www.eurochem.cz/files/texts/MP\\_ekotoxicita.pdf?PHPSESSID=fb8d5b03efa341b152e873911e4008e6](http://www.eurochem.cz/files/texts/MP_ekotoxicita.pdf?PHPSESSID=fb8d5b03efa341b152e873911e4008e6)

## 11. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

<i>AFm</i>	fáze se všeobecným vzorcem $[Ca_2(Al, Fe)(OH)_6]X \cdot xH_2O$
<i>AFt</i>	fáze se všeobecným vzorcem $[Ca_3(Al, Fe)(OH)_6]X_3 \cdot xH_2O$
ASTM	American Society for Testing and Materials; Americká společnost prozkoušení a materiály.
GBFS	vysokopeční struska ( <b>granulated blast furnace slag</b> )
<i>CA</i>	$CaO \cdot Al_2O_3$
<i>CAH</i>	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot H_2O$
CEM I 42,5 R	portlandský cement, kde normalizovaná pevnost po 28 dnech je v rozmezí od 42,5 do 62,5 MPa a počátek tuhnutí je minimálně 60 minut, R je označení nejnižší možné počáteční pevnosti po 2 dnech – 20,0 MPa
CEM II	portlandský cement směsný
CEM II/A-M	portlandský směsný cement, kde slínek je obsažen od 80 do 88 % a příměsi jsou požity mezi 12 a 20 %
CEM IV	pucolánový cement
CEM V	směsný cement
<i>CH</i>	portlandit, $Ca(OH)_2$
<i>CS</i>	$CaO \cdot SiO_2$
<i>CSAH</i>	$CaO \cdot SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot H_2O$
<i>CSH</i>	$CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$
$C_2(A, F)H_8$	$2 CaO \cdot (Al_2O_3, Fe_2O_3) \cdot 8 H_2O$
$C_2AH_8$	$2 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8 H_2O$
$C_2F$	$2 CaO \cdot Fe_2O_3$
$C_2S$	belit, $2 CaO \cdot SiO_2$
$C_3A$	celit, $3 CaO \cdot Al_2O_3$
$C_3(A, F)H_6$	$3 CaO \cdot (Al_2O_3, Fe_2O_3) \cdot 6 H_2O$
$C_3AH_6$	hydrogranát, $3 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6 H_2O$
$C_3S$	alit, $3 CaO \cdot SiO_2$
$C_3S_2$	$3 CaO \cdot 2SiO_2$
$C_4AF$	brownmillerit, $4 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$
$C_4(A, F)H_x$	$4 CaO \cdot (Al_2O_3, Fe_2O_3) \cdot x H_2O$
$C_4(A, F)\bar{S}H_{12}$	$4 CaO \cdot (Al_2O_3, Fe_2O_3) \cdot CaSO_4 \cdot 12 H_2O$
$C_4AH_{13}$	$4 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13 H_2O$
$C_4AH_{19}$	$4 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 19 H_2O$
$C_4A\bar{S}H_{12}$	monosulfát, $4 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12 H_2O$
$C_5A_3$	$5 CaO \cdot 3 Al_2O_3$
$C_6(A, F)\bar{S}_3H_{32}$	$3 CaO \cdot (Al_2O_3, Fe_2O_3) \cdot 3 CaSO_4 \cdot 32 H_2O$
$C_6A\bar{S}_3H_{32}$	ettringit, $C_3A \cdot 3 CaSO_4 \cdot 32 H_2O$
$C_6A_2F$	$6 CaO \cdot 2Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$
ČSN EN	česká technická norma, se základem v normě evropské
EDS	energo-disperzní spektrometr ( <b>energo-dispersive spectrometer</b> )

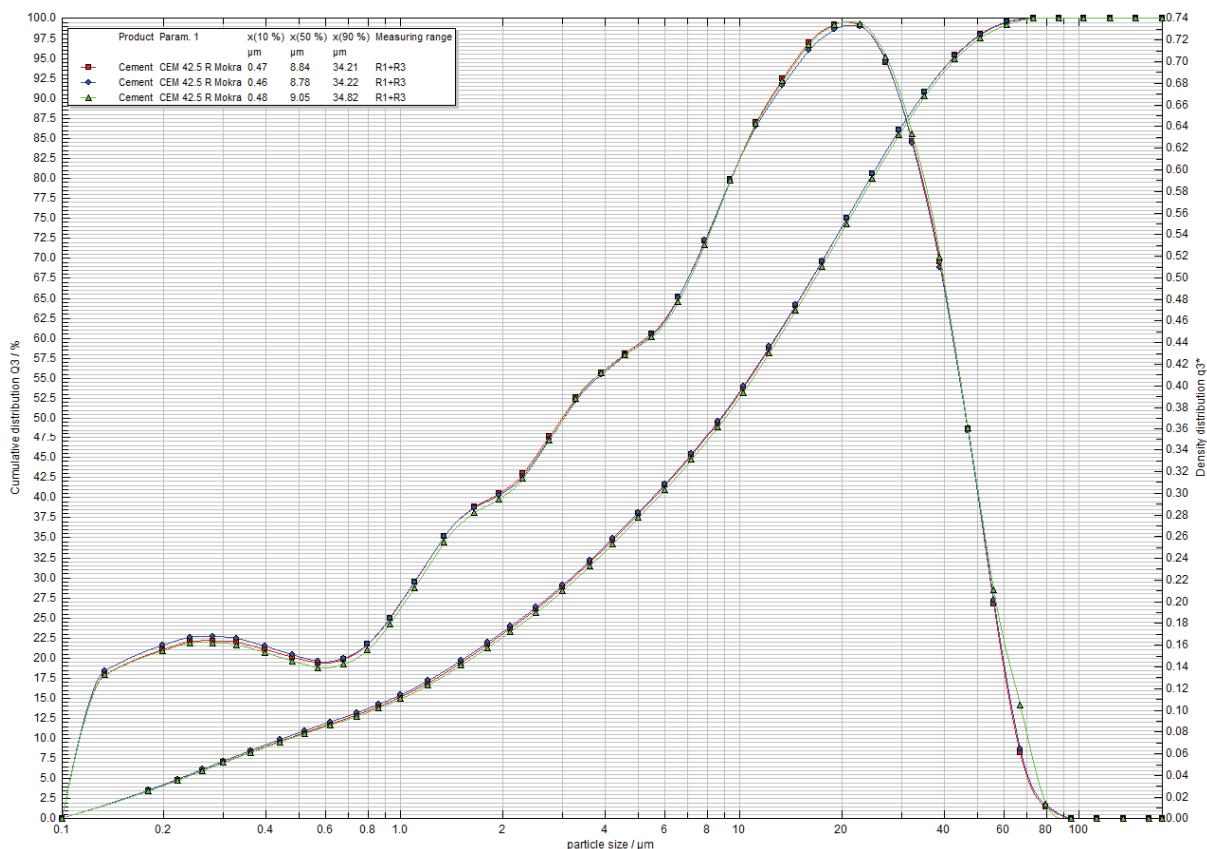
FTIR	infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací ( <b>infra-red spectroscopy with Fourier transformation</b> )
ICP-OES	indukčně vázané plazma s opticky emisním spektrometrem ( <b>inductively coupled plasma with optical emission spectrometer</b> )
IR	infračervená oblast elektromagnetického spektra ( <b>infra-red</b> )
M <sub>H</sub>	hydraulický modul
M <sub>S</sub>	silikátový modul
M <sub>A</sub>	hlinitanový modul
Pa	jednotka tlaku <b>Pascal</b> ( $Pa = \frac{F}{S} = \frac{N}{m^2} = \frac{kg}{m \cdot s^2}$ ), kde 1 PA odpovídá síle jednoho newtonu působící na plochu jednoho čtverečního milimetru
PC	portlandský cement
<i>Ref I</i>	kontrolní cementový vzorek bez příměsí a zinku
<i>Ref II</i>	kontrolní cementový vzorek se struskou, ale bez zinku
<i>Ref III</i>	kontrolní cementový vzorek s vysokoteplotním popílkem, ale bez zinku
<i>Ref IV</i>	kontrolní cementový vzorek s fluidním popílkem, ale bez zinku
SEM	skenovací elektronová mikroskopie ( <b>scanning electron microscopy</b> )
XAFS	metoda rentgenové spektroskopie ( <b>X-ray absorption fine structure spectroscopy</b> )
XRF	rentgenová fluorescence ( <b>X-ray fluorescence</b> )
XRD	rentgenová difrakce ( <b>X-ray diffraction</b> )

## 12. SEZNAM PŘÍLOH

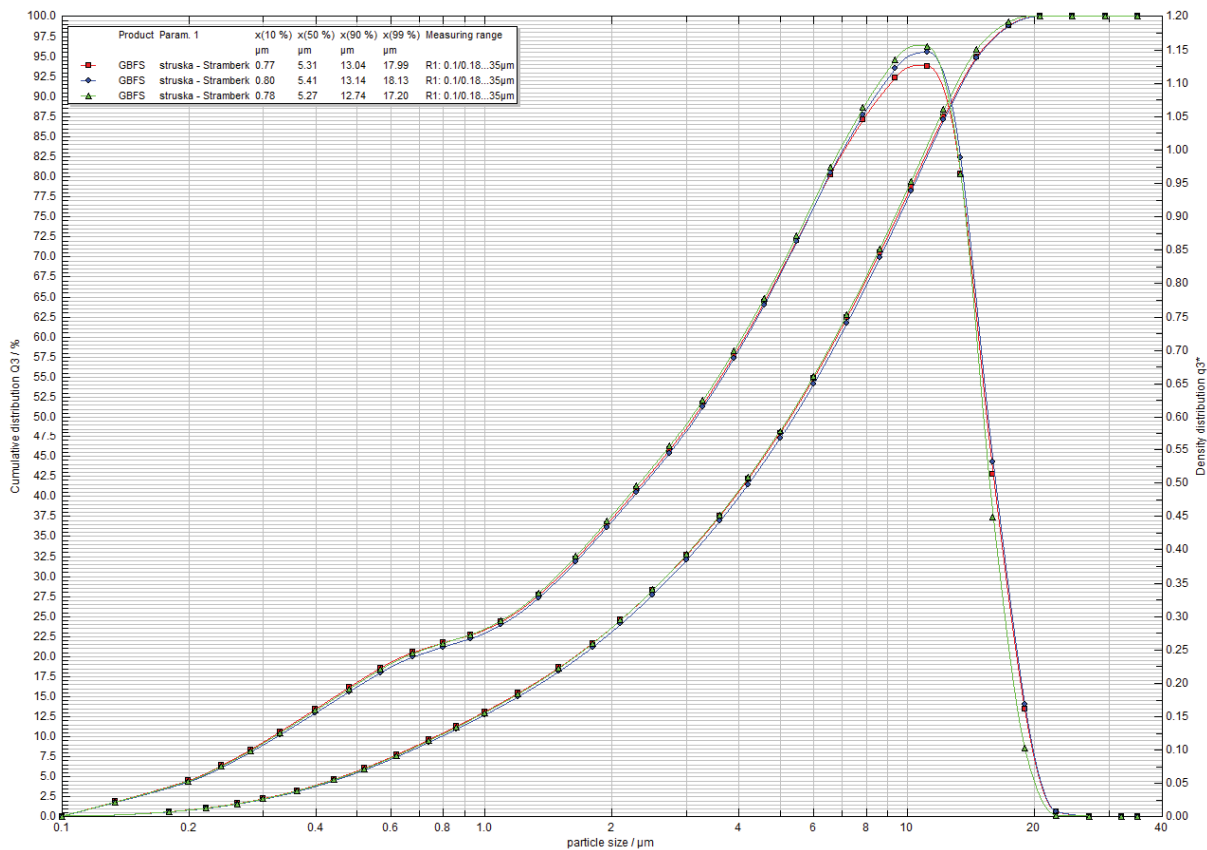
1. Obrázek 113: Distribuce velikosti částic CEM I 42,5 R Mokrá.
2. Obrázek 114: Distribuce velikosti částic GBFS.
3. Obrázek 115: Distribuce velikosti částic vysokoteplotního popílku Pruněřov I.
4. Obrázek 116: Distribuce velikosti částic fluidního popílku Poříčí K7 filtr.
5. Obrázek 117: Difraktogram nehydratované GBFS.
6. Obrázek 118: Difraktogram nehydratovaného vysokoteplotního popílku.
7. Obrázek 119: Difraktogram nehydratovaného fluidního filtrového popílku.



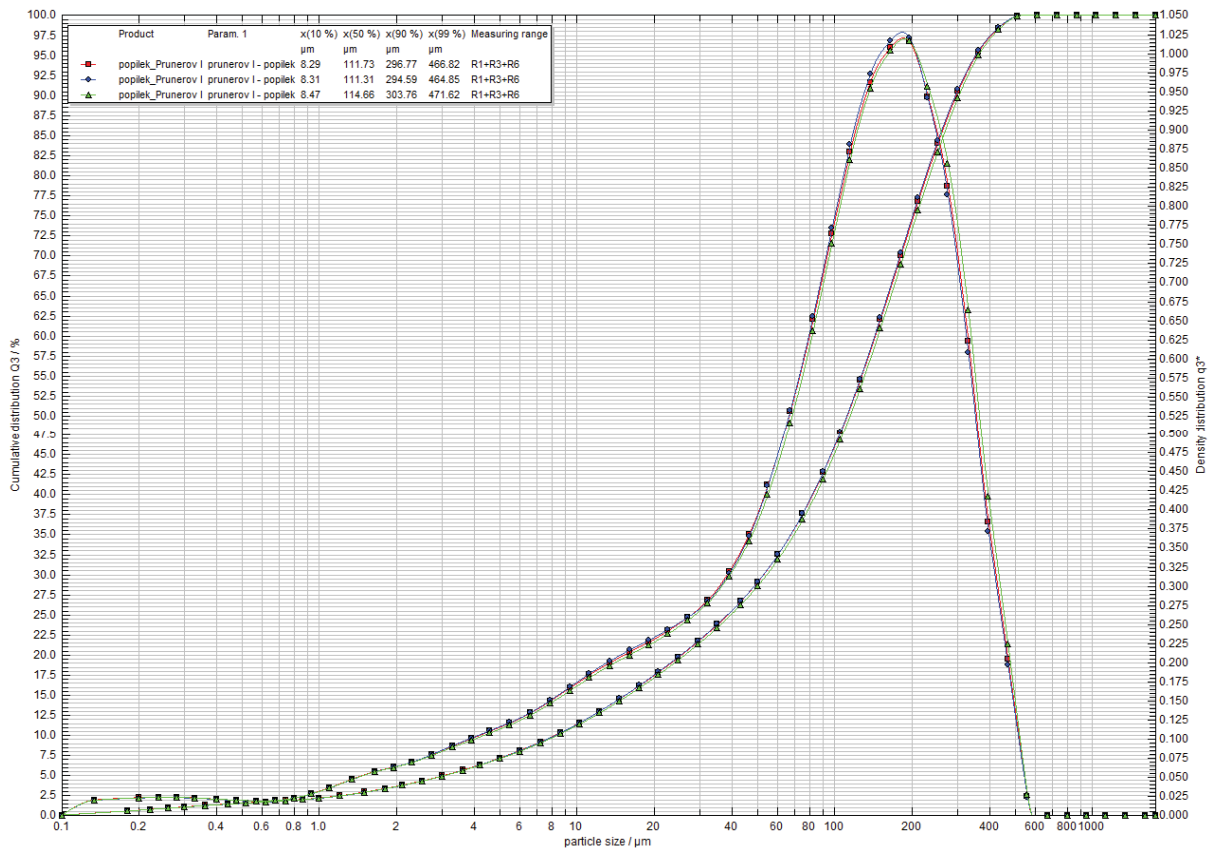
# 13. PŘÍLOHY



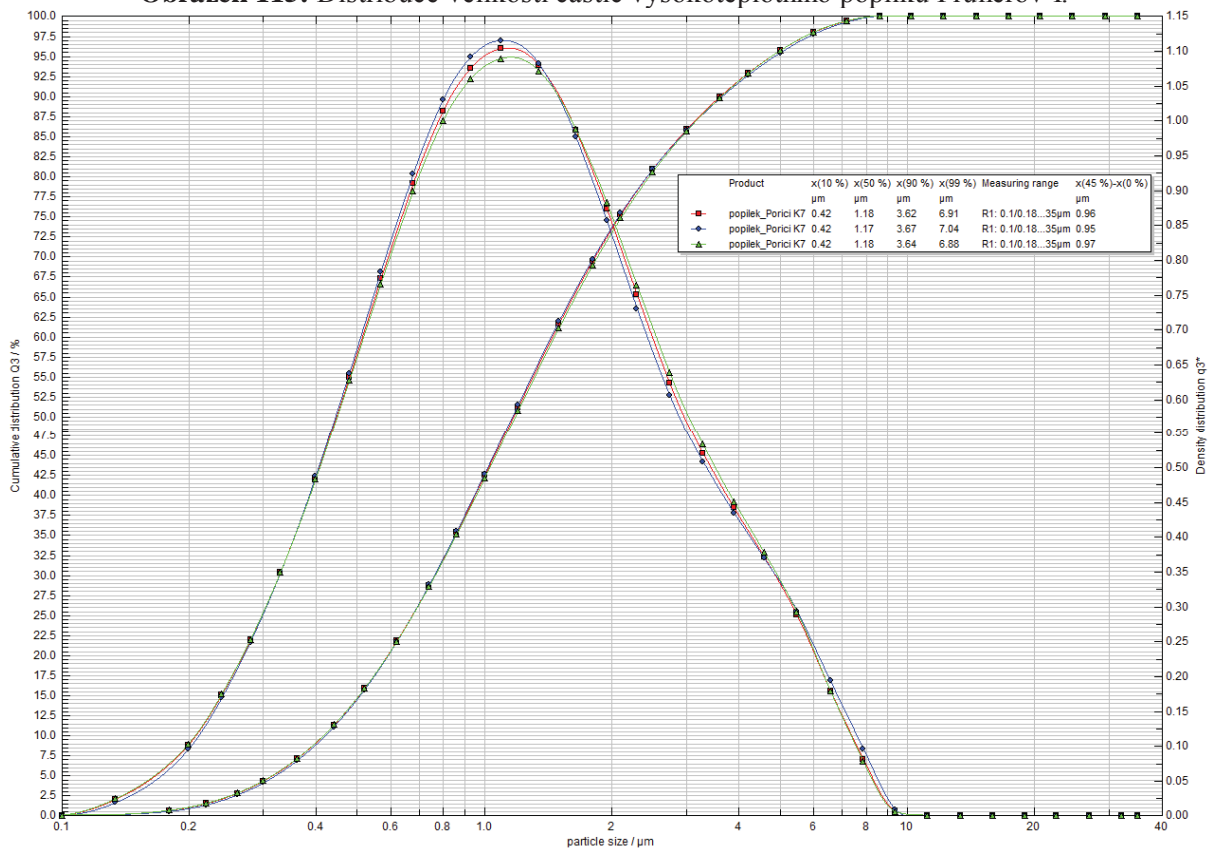
Obrázek 113: Distribuce velikosti částic CEM I 42,5 R Mokrá.



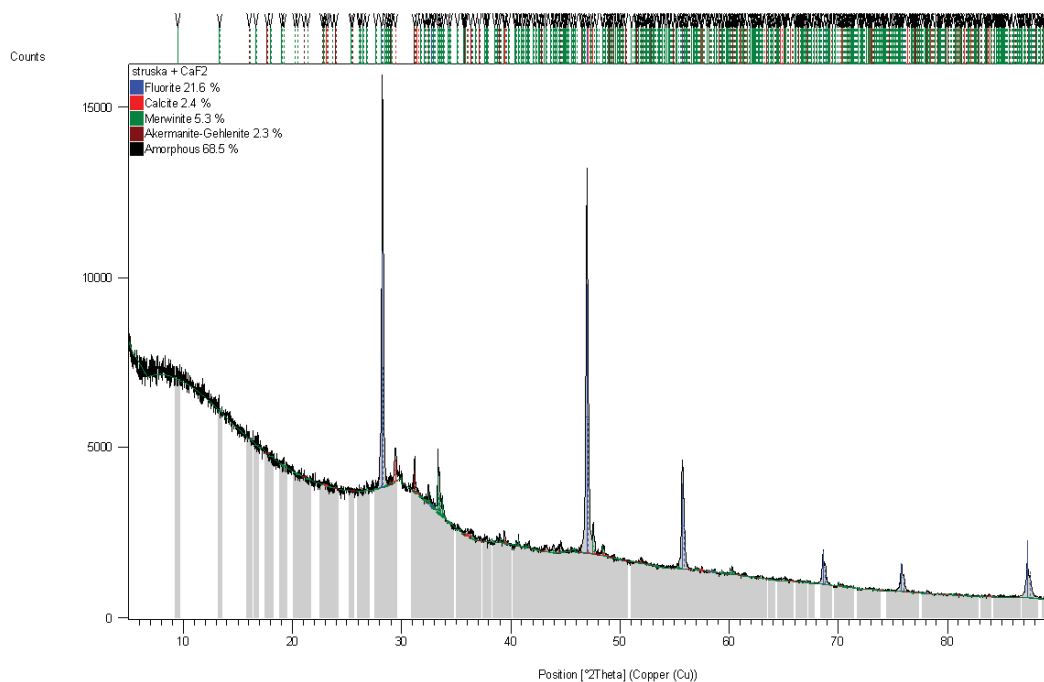
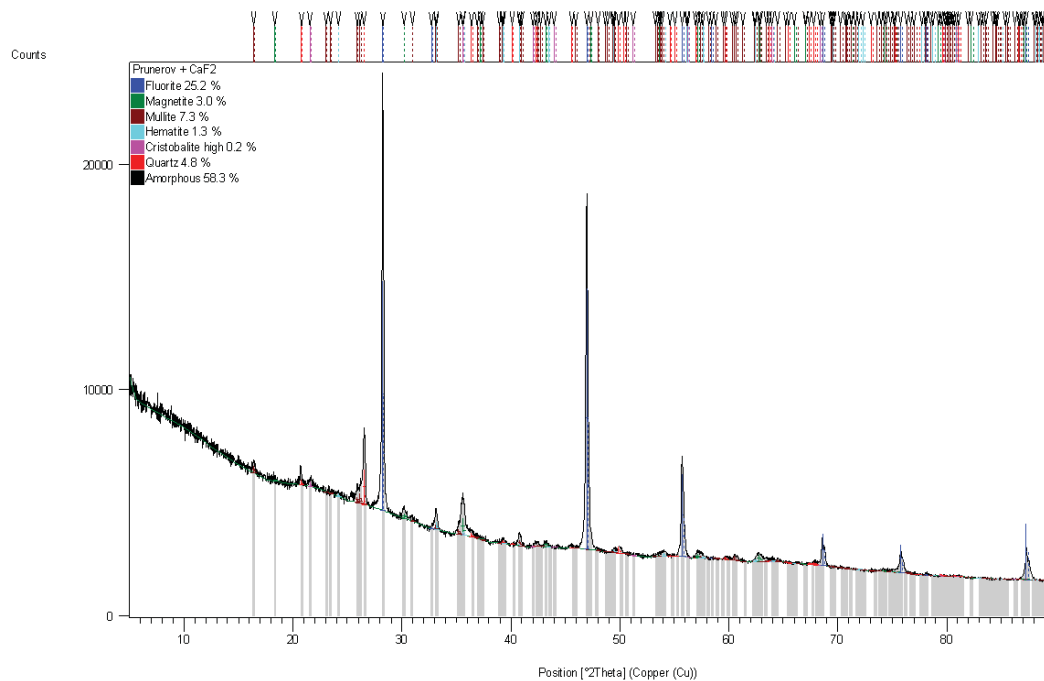
Obrázek 114: Distribuce velikosti částic GBFS.

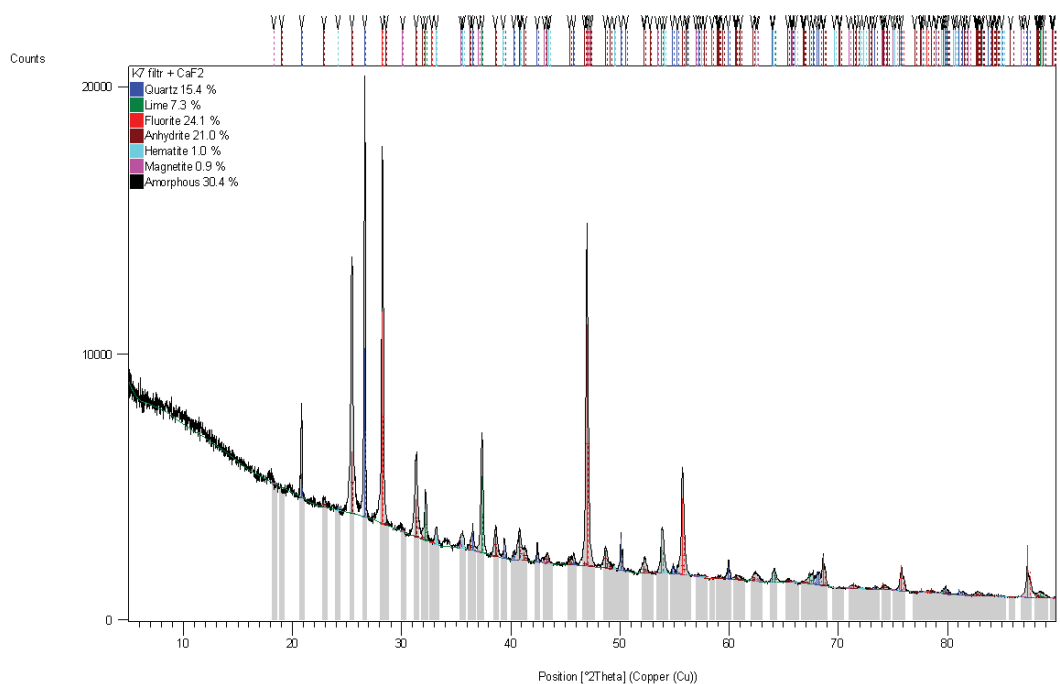


Obrázek 115: Distribuce velikosti částic vysokoteplotního popílku Pruněrov I.



Obrázek 116: Distribuce velikosti částic fluidního popílku Poříčí K7 filtr.

**Obrázek 117:** Difraktogram nehydratované GBFS.**Obrázek 118:** Difraktogram nehydratovaného vysokoteplotního popílku.



**Obrázek 119:** Difraktogram nehydratovaného fluidního filtrového popílku.