



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

## ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

# VLIV AKCELERÁTORŮ HYDRATACE NA CEMENTOVÉ MALTY DOPOVANÉ ZINKEM

INFLUENCE OF HYDRATION ACCELERATORS ON ZINC - DOPED CEMENT MORTARS

## DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

## AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Pavel Beneš

## VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Pavel Šiler, Ph.D.

BRNO 2023

## Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1805/2022 Akademický rok: 2022/23  
Ústav: Ústav chemie materiálů  
Student: **Bc. Pavel Beneš**  
Studijní program: Chemie a technologie materiálů  
Studijní obor: bez specializace  
Vedoucí práce: **Ing. Pavel Šiler, Ph.D.**

### Název diplomové práce:

Vliv akceleračních hydratačních na cementové malty dopované zinkem

### Zadání diplomové práce:

Literární rešerše na téma vlivu zinku na cementové pasty a malty a možnosti použití akceleračních hydratačních pro eliminaci negativního působení zinku.

Příprava testovacích těles pro stanovení mechanických vlastností a příprava vzorků pro kalorimetrická měření.

Stanovení času dosažení hlavního píku na kalorimetrické křivce.

Stanovení pevnosti v tlaku testovacích těles.

Vyhodnocení míry zpoždění hydratace u cementových malt dopovaných zinkem.

Zjistit možnosti ovlivnění vlastností výsledných malt působením akceleračních hydratačních.

### Termín odevzdání diplomové práce: 8.5.2023:

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

-----  
Bc. Pavel Beneš  
student

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

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

V Brně dne 1.2.2023

-----  
prof. Ing. Michal Veselý, CSc.  
děkan

## **Abstrakt**

Tato práce se zabývá sledováním hydratace cementových malt a cementových past tvořených z cementu CEM I 42,5 R dopovaných oxidem zinku v množství 1 hm. %. Pro eliminaci zpoždění nástupu hydratace v přítomnosti oxidu zinečnatého byly do cementových směsí přidány následující akcelerační přísady v různých poměrech: oxid vápenatý, kyseliny mravenčí a mravenčan vápenatý. Hydratace byla sledována pomocí isoperibolické kalorimetrie. Dále byly zkoumány mechanické vlastnosti zkoumaných směsí, a to především pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku po 7 dnech a po 28 dnech. Cementové malty byly dále podrobeny doplňkovým analýzám, jakými byly porozimetrie, DTA/TG a SEM.

## **Abstract**

This work deals with monitoring the hydration of cement mortars and cement pastes made from CEM I 42.5 R cement doped with zinc oxide in an amount of 1 % wt. To eliminate the delay in the onset of hydration due to the presence of zinc oxide, the following accelerators were added to the cement mixtures in different proportions: calcium oxide, formic acids and calcium formate. Hydration was monitored using isoperibolic calorimetry. Furthermore, the mechanical properties of mixtures were investigated, namely the tensile strength after bending and the compressive strength after 7 days and after 28 days. The cement mortars were further subjected to additional analyses, such as porosimetry, DTA/TG and SEM.

## **Klíčová slova**

Portlandský cement, cementová pasta, cementová malta, oxid zinečnatý, oxid vápenatý, kyseliny mravenčí, mravenčna vápenatý, hydratace, isoperibolická kalorimetrie, pevnost v tahu za ohybu, pevnost v tlaku

## **Keywords**

Portland cement, cement paste, cement mortar, zinc oxide, calcium oxide, formic acid, calcium formate, hydratation, isoperibolic calorimetry, tensile strength, flexural strength

BENEŠ, Pavel. *Vliv akceleratorů hydratace na cementové malty dopované zinkem*. Brno, 2023. Dostupné také z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/148630>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Pavel Šiler.

### **Prohlášení**

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

.....  
Pavel Beneš

## **Poděkování**

Chtěl bych poděkovat svému vedoucímu, Ing. Pavlu Šilerovi, Ph.D., za vedení této práce. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Jiřímu Švecovi, Ph.D., Ing. Janu Koplíkovi, Ph.D., Ing. Janu Hajzlerovi a Ing. Lukáši Matějkovi za poskytnutí pomoci při měření této práce. Nakonec bych chtěl poděkovat Bc. Patriku Sokolovi a Bc. Pavlu Hoffinanovi za neocenitelné rady při vytváření této práce.

## Obsah

<b>1 ÚVOD .....</b>	<b>8</b>
<b>2 CÍLE PRÁCE .....</b>	<b>9</b>
<b>3 TEORETICKÁ ČÁST.....</b>	<b>10</b>
3.1 CEMENTOVÁ MALTA.....	10
3.1.1 Portlandský cement.....	10
3.1.2 Normový písek.....	11
3.1.3 Hydratace portlandského cementu.....	11
3.1.3.1 Hydratace alitu.....	11
3.1.3.2 Hydratace celitu.....	13
3.2 AKCELERÁTORY HYDRATACE CEMENTOVÝCH SMĚSÍ .....	14
3.2.1 Oxid vápenatý jako akcelerátor hydratace.....	14
3.2.2 Mravenčan vápenatý jako akcelerátor hydratace .....	15
3.2.3 Kyselina mravenčí jako akcelerátor hydratace.....	16
3.3 VLIV ZINKU NA CEMENTOVÉ SMĚSI.....	17
3.3.1 Vliv oxidu zinečnatého na hydrataci $C_3S$ .....	18
3.3.2 Vliv oxidu zinečnatého na hydrataci $C_3A$ .....	19
3.3.3 Vliv oxidu zinečnatého na mechanické vlastnosti cementových směsí.....	19
3.4 METODY PRO SLEDOVÁNÍ CEMENTOVÝCH SMĚSÍ.....	20
3.4.1 Sledování hydratace .....	20
3.4.1.1 Isoperibolická kalorimetrie .....	20
3.4.2 Mechanické vlastnosti.....	21
3.4.2.1 Pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku .....	21
3.4.2.2 Zkouška rozlivem .....	21
3.4.2.3 Poroziometrie .....	22
3.4.3 Metody pro studium dalších vlastností .....	22
3.4.3.1 Elektronová rastrovací mikroskopie.....	22
3.4.3.2 Termická analýza cementových směsí .....	22
<b>4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>	<b>23</b>
4.1 POUŽITÉ MATERIÁLY .....	23
4.2 POUŽITÉ PŘÍSTROJE.....	23
4.3 MÍCHÁNÍ CEMENTOVÝCH PAST A MALT .....	23
4.4 ISOPERIBOLICKÁ KALORIMETRIE .....	25
4.5 ZKOUŠKA ROZLIVEM .....	26
4.6 PEVNOST V TAHU ZA OHYBU A PEVNOST V TLAKU.....	26
4.7 PŘÍPRAVA VZORKŮ NA DALŠÍ ANALÝZY .....	27
4.8 POROZIMETRIE.....	27
4.9 SEM.....	27
4.10 DTA/TG.....	28
<b>5 VÝSLEDKY A DISKUSE.....</b>	<b>29</b>

5.1 ISOPERIBOLICKÁ KALORIMETRIE .....	29
5.1.1 Cementové směsi s oxidem vápenatým .....	29
5.1.2 Cementové směsi s obsahem kyseliny mravenčí .....	31
5.1.3 Cementové směsi s obsahem mravenčanu vápenatého .....	35
5.2 MECHANICKÉ VLASTNOSTI .....	39
5.2.1 Pevnost v tahu za ohybu .....	39
5.2.2 Pevnost v tlaku .....	41
5.2.3 Zkouška rozlivem .....	44
5.2.3 Porozita .....	46
5.3 DALŠÍ ANALÝZY .....	48
5.3.1 DTA/TG .....	48
5.3.2 SEM .....	50
<b>6 ZÁVĚR.....</b>	<b>59</b>
<b>7 ZDROJE .....</b>	<b>61</b>
<b>8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....</b>	<b>66</b>
<b>9 SEZNAM PŘÍLOH .....</b>	<b>67</b>

## 1 ÚVOD

Anorganická pojiva na bázi portlandského cementu jsou nejrozšířenějším stavebním materiálem. Produkce portlandského cementu se ročně navyšuje, což má za následek produkci většího množství odpadních látek. Pro ekologickou a finanční udržitelnost (s rostoucí cenou vstupních materiálů) se hledají alternativní, levnější varianty vstupních surovin. Typickým příkladem jsou alternativní paliva, jakými mohou být například staré pneumatiky či hořlavé odpadní produkty. Tyto alternativní suroviny mohou obsahovat nežádoucí látky, jako třeba těžké kovy, které významně ovlivňují vyráběný portlandský cement a následně cementová pojiva z něj vytvářená.

Právě porozumění vlivu těžkých kovů, v tomto případě zinku, na cementová pojiva z pohledu hydratace může posunout výrobu cementu a cementových pojiv na novou úroveň. Důležité je brát v potaz i vliv těchto těžkých kovů (zinku) na mechanické vlastnosti finálního produktu, kdy ovlivnění pevnosti až o 10 % může hrát výraznou roli na životnost budovy nebo konstrukce.

V první, teoretické, části této práce je popsána malta a její hydratace. Dále jsou popsány vlivy jednotlivých akceleratorů hydratačních reakcí. Posléze je v této části popsán vliv zinku, především pak ve formě oxidu, na hydratační reakce a procesy a také na mechanické vlastnosti cementových pojiv. Na konci první části jsou popsány možnosti měření hydratačních reakcí a možnosti doplňkových analýz cementových pojiv.

V druhé části jsou popsány použité chemické látky, použité přístroje a pracovní postup samotného měření. Ve třetí části jsou prezentovány výsledky získané z měření formou porovnávání cementových past a cementových malt se stejným množstvím přísad a příměsí.



## **2 CÍLE PRÁCE**

Cíly této práce je literární rešerše na téma vlivu zinku na cementové pasty a malty a použití látek akcelerujících hydrataci pro eliminaci negativního působení tohoto zinku. Dále pak příprava testovaných směsí a výroba testovacích těles pro další analýzy jakými jsou kalorimetrické měření, testování pevností a další doplňkové měření. Cílem kalorimetrického měření je stanovit dobu dosažení hlavního hydratačního peaku. Na testovacích tělesech je cílem stanovit pevnosti v tahu za ohybu a pevnosti v tlaku. Ze získaných dob hydratací je cílem vyhodnotit míru zpoždění hydratace u cementových malt dopovaných zinkem vůči cementovým pastým stejného charakteru. Ze zjištěných pevností je cílem zjistit možnosti ovlivnění vlastností cementových malt dopovaných zinkem působením akceleratorů hydratace.

## 3 TEORETICKÁ ČÁST

### 3.1 Cementová malta

Malta, nebo také cementová malta, je hydraulické anorganické pojivo založené na cementu, nejčastěji pak portlandském cementu. Přesné složení a také testování cementové malty je přesně zadané českou normou. Složení malty pro praktické využití se může mírně lišit vůči normou ČSN EN 196-1 stanovenému složení podle požadavků na použití výsledné malty. Základní tři složky cementové malty jsou portlandský cement, kamenivo a voda, dále se mohou přidávat různé přísady a příměsi. Na rozdíl od betonů, malty obsahují jen jemné kamenivo, přesněji řečeno písek. [1,2]

Dle normy ČSN EN 196-1 je malta připravována ze třech dílů písku, jednoho dílu cementu a půl dílu vody, jednotlivé díly jsou odměřovány hmotnostně. Vodní součinitel 0,5 může být nahrazen nižším vodním součinitelem v závislosti na použitých příměsích a přísadách, například různých superplastifikátorech. [1]

#### 3.1.1 Portlandský cement

Portlandský cement je hydraulické pojivo složené z portlandského slínku a síranu vápenatého. Portlandský slínek obsahuje čtyři hlavní oxidy ( $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , kdy je jednotlivé oxidy možné označit jako C, S, A a F), jejichž zastoupení činí až 97 % portlandského slínku. Tyto čtyři oxidy poté tvoří slínkové minerály. Nejdůležitějším a také nejzastoupenějším slínkovým minerálem je alit (trikalciumsilikát,  $\text{C}_3\text{S}$ ) jehož zastoupení ve slínku může dosahovat až k 80 % hm., přičemž běžně je jeho zastoupení větší než 60 % hm. Ve struktuře alitu jsou ještě další složky ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ve formě pevných roztoků, přičemž jejich množství nepřevyšuje 5 % hm. Alit se může vyskytovat v několika krystalografických modifikacích, přičemž nejčastěji se ve slínku vyskytuje v monoklinické formě. Jedná se o metastabilní složku, která je stabilní jen do 1250 °C, při prudkém podchlazení nestihnou vzniknout stabilní produkty rozkladné reakce alitu. Belit (dikalciumsilikát,  $\text{C}_2\text{S}$ ) je druhým nejzastoupenějším minerálem v portlandském slínku (obsah belitu se pohybuje okolo 20 % hm.). Podobně jako v alitu i v belitu jsou ve struktuře minerálu rozpuštěny další oxidy. Tyto oxidy pomáhají stabilizovat polymorfni modifikaci, ve které se belit může nacházet. Celit (trikalciualuminát,  $\text{C}_3\text{A}$ ) je často označován jako tmavá mezerní hmota, jelikož oproti alitu a belitu jsou krystaly celitu velmi malé. Brownmillerit (tetrakalciumaluminoforit,  $\text{C}_4\text{AF}$ ) není minerál v pravém slova smyslu, ale jedná se o tuhý roztok dikalciumaluminátu ( $\text{C}_2\text{A}$ ) a dikalciumferitu ( $\text{C}_2\text{F}$ ) v různých poměrech. Brownmillerit je často také nazýván světlá mezerní hmota, jelikož podobně jako celit se vyskytuje mezi zrny alitu a belitu. Dále se v portlandském slínku může vyskytovat volné vápno ( $\text{CaO}$ ), kdy obsah volného vápna zpravidla nepřesahuje 1 %. Volné vápno je ve vyšších množstvích nežádoucí, jelikož může způsobovat objemové změny při hydrataci. Podobně tak i volný periklas (volné  $\text{MgO}$ ) je nežádoucí, jelikož také způsobuje objemové změny, které se ovšem projeví až po zatuhnutí cementové směsi a může tak docházet k praskání cementového výrobku. [3, 5]

Druhou složkou portlandského cementu je síran vápenatý nejčastěji ve formě sádrovce (dihydrát síranu vápenatého,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}\hat{\text{S}}\text{H}_2$ ), hemihydrátu ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}\hat{\text{S}}\text{H}_{0,5}$ ) nebo anhydritu ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{C}\hat{\text{S}}$ ), případně jejich směsi. Koncentrace síranových iontů ovlivňuje

kinetiku reakce s trikalciualuminátem a portlanditem (hydroxid vápenatý,  $\text{Ca(OH)}_2$ ) za vzniku ettringitu ( $\text{C}_6\text{A}\hat{\text{S}}_3\text{H}_3$ ), který má význam při hydrataci cementu a cementových směsí. [4]

### 3.1.2 Normový písek

Písek používaný pro maltu by měl být normovaný dle normy ČSN EN 196-1. Tato norma popisuje požadovanou čistotu a zrnitost normovaného písku, která by měla být stejná jako u písku referenčního. Referenční písek je touto normou definován jako přírodní křemičitý písek sestávající ze zaoblených částic, přičemž obsah oxidu křemičitého je nejméně 98 %. Zrnitost referenčního písku je normou ČSN EN 196-1 stanovena dle tabulky 1:

**Tabulka 1:** Požadovaná zrnitost referenčního písku pro přípravu malty

Síto se čtvercovým okem (mm)	2,00	1,60	1,00	0,50	0,16	0,08
Celkový zbytek na síte (%)	0	$7 \pm 5$	$33 \pm 5$	$67 \pm 5$	$87 \pm 5$	$99 \pm 1$

Dále je v normě ČSN EN 196-1 stanoven maximální obsah vlhkosti normovaného písku, která nesmí překročit 0,2 %. [1]

Písek na rozdíl například od křemičitého úletu, není v podstatě hydraulicky aktivní. Což je způsobeno jak velikostí částic, kdy křemičitý úlet je podstatně jemnější, a také krystalickou strukturou obou látek, kdy křemičitý úlet je amorfni, kdežto křemičitý písek je krystalický. [4]

### 3.1.3 Hydratace portlandského cementu

Při smísení Portlandského cementu s vodou dochází k chemickým (reakce slinčových minerálů s vodou, za vzniku různých hydrosilikátů a hydroaluminátů) i fyzikálním reakcím (změna struktury, která vede k vytvoření pevných spojů mezi vznikajícími látkami). Průběh hydratačních reakcí popisuje několik teorií, mezi první (a částečně stále platné) patří Le Chatelierova a Michaelisova. Bylo prokázáno, že hydratace cementových směsí probíhá na pomezí těchto dvou teorií, v závislosti na podmínkách hydratace (množství záměsové vody či při působení tepla). [5]

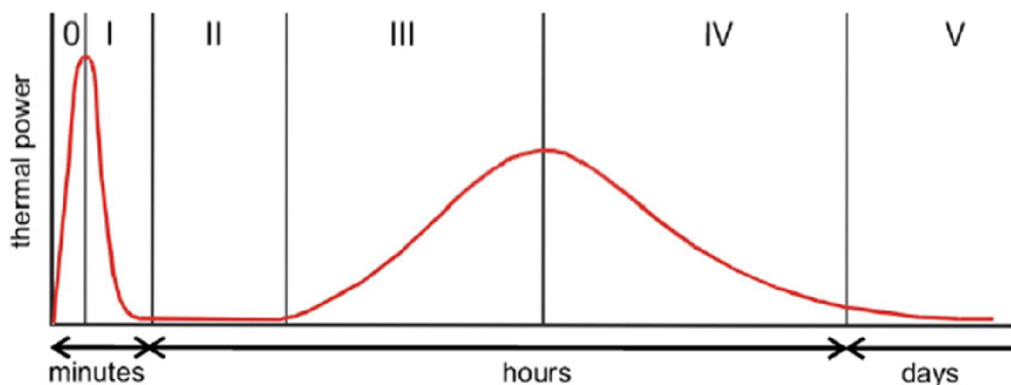
Le Chatelierova teorie předpokládá rozpouštění výchozí cementové směsi do vodného roztoku, v němž nastanou hydratační procesy. Vzniklé produkty jsou poté méně rozpustné než výchozí látky a dochází tak k vylučování těchto produktů v krystalické formě. Je zde dále předpoklad, že vylučované krystaly mají tabulkový či jehlicovitý tvar a vytvářejí síť, která je pospojována adhezními silami či srůstem krystalů. Tato teorie právě vznikem takovéto sítě popisuje postupné zpevňování cementové směsi. [5]

Michaelisova teorie naproti tomu předpokládá vznik koloidní, gelové hmoty. Tento koloidní hydrogel nejprve vzniká na povrchu zrn cementového pojiva a má velmi vysoký obsah vody. S postupem času voda z této vrstvy hydrogelu difunduje do zrna cementového pojiva, gel se tak postupně zhušťuje a zpevňuje. Dle této teorie pak hydratovaný cement obsahuje gelovou vodu, která je důvodem smršťování cementové směsi při hydrataci. [5]

#### 3.1.3.1 Hydratace alitu

Hydratace alitu je nejdůležitějším, ne však nejrychlejším, hydratačním procesem hydratace cementu, malty či betonu, a to především z důvodu jeho obsahu v Portlandském cementu. Jak

uvádí profesor Šauman [3] hydrataci alitu lze rozdělit do 5 period. Jednotlivé periody hydratace jsou znázorněny na obrázku 1, závislosti uvolňovaného tepla při hydratačních procesech na době hydratace. [3]



**Obrázek 1:** Grafická závislost uvolněného tepla při hydrataci cementu na čase se znázorněním jednotlivých hydratačních period [43]

První periodou je předindukční perioda. V této časové periodě dochází k uvolňování vápenatých a hydroxylových iontů z povrchu částic trikalciumpilíkatu do vody. Jak je patrné na obrázku 1 (úseky označené jako 0 a I), první peak uvolněného tepla při hydrataci cementové směsi náleží právě tomuto rozpouštění. Tím, že se z povrchu částic trikalciumpilíkatu uvolňují nabitě ionty, tak dochází k tvorbě elektrické dvojvrstvy. Tato elektrická dvojvrstva má význam v dalším kroku hydratace. Předindukční perioda trvá jen několik málo minut a vzápětí je vystřídána indukční periodou. [3, 5, 6, 13]

V indukční periodě hydratace alitu přítomná elektrická dvojvrstva brání pronikání iontů k povrchu alitického zrna, ale i naopak, kdy se vápenaté ionty nemohou účinně rozpouštět do vody v okolí. Na povrchu alitického zrna začíná pomalu docházet k tvorbě prvního C-S-H gelu (koloidní částice hydrosilikátového gelu  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ , vzniklého hydratací trikalciumpilíkatu). Vznikající C-S-H gel dále zpomaluje další hydrataci zrna alitu svoji zvětšující se velikostí vrstvy. Tato perioda se vyznačuje nízkou chemickou aktivitou. Indukční perioda končí při vzniku nuklea C-S-H gelu o kritické velikosti. Zároveň s postupnou tvorbou C-S-H gelu se také začínají objevovat první krystaly portlanditu (krystaly hydroxidu vápenatého  $\text{Ca(OH)}_2$ ) mezi zrny alitu. Stupeň hydratace alitu v prvních dvou periodách je velmi nízký. [3,5,6]

Zrychlená poindukční perioda se vyznačuje prudkým zrychlením hydratačních procesů, jak možné vidět na obrázku 1 (sekce označená jako III), kdy prudký nárůst uvolňovaného tepla přísluší právě podstatně zrychlené hydrataci alitu (vůči prvním dvou periodám). Tento prudký nárůst rychlosti hydratace je způsoben porušením vrstvy okolo alitického zrna díky rostoucímu osmotickému tlaku vody, pronikající k povrchu zrna alitu. V místech porušení povrchové vrstvy alitu má za následek precipitaci C-S-H gelu a portlanditu. Prudká precipitace C-S-H gelu a portlanditu by nebyla možná bez přesycení roztoku vápenatými ionty, které se postupně uvolňovaly v prvních dvou periodách hydratace a přesycení dosáhly právě na počátku akcelerující periody. [3, 5, 6]

Zrychlená poindukční perioda pozvolna přechází do zpomalené periody, kdy se hydratace trikalciumpsilikátu postupně zpomaluje nižším obsahem přítomné vody schopné hydratovat, která musí pronikat vznikající vrstvou C-S-H gelu. Během této periody hydratační produkty (jako C-S-H gel a portlandit) stále postupně rostou a v materiálu se začíná formovat mikrostruktura. C-S-H gel se uspořádává do jehlicovitého tvaru směřujícího ven ze středu původního zrna alitu. Portlandit roste ve svém destičkovitém uspořádání. Druhý peak patrný na obrázku 1 (tedy tzv. hlavní hydratační peak) je způsoben především prudkým rozpouštěním alitu, ale také růstem krystalů portlanditu. [3, 5, 6]

Poslední periodou je difusní perioda, kdy dochází k zhuštění částic C-S-H gelu, které ovšem nejsou doprovázeny výraznými strukturními změnami. Tato perioda je velmi pomalá, jelikož jak už název napovídá, jakékoliv hydratační reakce mohou proběhnou až po difuzi vody k nezhydratované částici. [3, 5, 6]

Belit sice hydratuje poněkud rozdílným mechanismem, ale dosahuje stejného hydratačního produktu jako alit, tedy C-S-H gel a portlandit. Produkty hydratace belitu se začínají objevovat ve významnější míře až po 30 dnech. Plně hydratovaný cement obsahuje až 70 % C-S-H gelu a až 20 % portlanditu ve formě dobře vyvinutých krystalů. [3, 5]

### 3.1.3.2 Hydratace celitu

Celit hydratuje ze všech přítomných mineralogických fází nejrychleji ovšem nejedná se o nejdůležitější produkty z pohledu vlastností. Úplná hydratace čistého trikalciualuminátu proběhne během pár hodin od smísení s vodou, přičemž nejprve vznikají hexagonální hydráty (o složení  $C_4AH_{13}$  a  $C_2AH_8$ ), které postupně přechází na kubický hydrát, hydrogranát, o složení  $C_3AH_6$ . Pro zamezení této rychlé hydratace a tím tak prodloužení zpracovatelnosti cementového pojiva se přidává sádrovec. V případě použití sádrovce, nejprve dojde k rozpuštění tohoto sádrovce v přítomné vodě. Takto rozpuštěný sádrovec velmi snadno reaguje s trikalciualuminátem za vzniku ettringitu ( $C_6A\hat{S}_3H_{32}$ , AFt) na povrchu zrn celitu. Ettringit na povrchu zrn celitu vzniká do vyčerpání přítomného sádrovce z roztoku. Poté začne ettringit přecházet na monosulfát ( $C_4A\hat{S}H_{12}$ , AFm). Toto vyčerpání sádrovce zpravidla nastává až ve čtvrté časové periodě hydratace alitu, tedy ve zpomalující periodě a může se projevit na kalorimetrické křivce hydratace jako malý peak, případně jako „ramínko“ hlavního hydratačního peaku. [3, 5, 15]

V případě, že v portlandském cementu není dostatek sádrovce pro zamezení rychlé hydratace  $C_3A$ , může dojít k tzv. bleskovému tuhnutí, kdy cementová směs tuhne. Toto brzké tuhnutí není způsobeno požadovanými procesy hydratace alitu, ale právě hydratací celitu. Při smísení portlandského cementu s vodou může také dojít k falešnému tuhnutí, kdy při výrobě portlandského cementu byl přidán anhydrit či hemihydrát síranu vápenatého, nebo došlo k prudkému zahřátí a anhydrit či hemihydrát vznikl z dihydrátu. Při smísení s vodou tento anhydrit či hemihydrát přechází na sádro a směs začne tuhnout. Nicméně dalším mícháním je možné opětovně získat počáteční reologické vlastnosti cementové směsi před projevem falešného tuhnutí. [3, 5, 14, 15]

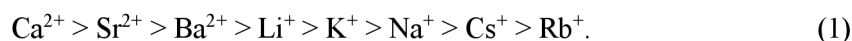
V maltě či betonu budou probíhat zcela totožné procesy hydratace jako je tomu u cementové pasty. Je to způsobeno tím, že použité plnivo (tedy pisek nebo další kamenivo) nemá charakter hydraulicky aktivního materiálu, a nebude tedy ovlivňovat hydratační proces z pohledu chemických a fyzikálních pochodů. [4]

### 3.2 Akcelerátory hydratace cementových směsí

Akcelerátory pro betony, stříkané betony a další pojiva na bázi cementu, jsou v moderní době velmi rozšířeny. Používají se především pro jejich vlastnost urychlit hydrataci cementového pojiva případně také zlepšení počátečních pevností cementové směsi. [8]

Pro akceleraci cementů a cementových směsí lze použít různé látky. Ferenc D. Tamas [7] dokázal, že velmi účinným akcelerátorem hydratace betonu je chlorid vápenatý. Značnou nevýhodou akceleratorů na bázi chloridů je jejich agresivita, vůči ocelovým výztužím, kdy zkorodovaná část ocelové výztuže zvětšuje svůj objem, dochází k vnitřnímu pnutí v materiálu a může tak velmi snadno docházet k praskání betonu či malty v okolí ocelové výztuže. Pro tuto velmi negativní vlastnost se postupně začali hledat další látky s podobnými účinky na hydrataci cementové směsi, ale bez těchto negativ, které brání použití u běžných staveb. [7, 8, 9, 10]

Snaha dnešních dnů je nalézt a stanovit vhodné akcelerátory bez obsahu chloridových aniontů. Jako vhodná alternativa chloridových aniontů mohou být použity dusitaný, dusičnaný či uhličitany. Účinnost bezchloridových akceleratorů je velmi závislá na použitém kationtu dané sloučeniny. Kationty ze skupiny kovů alkalických zemin jsou obecně účinnější než kationty alkalických kovů. Klesající účinnost kationtů používaných pro akceleraci je následující [8]



Například výzkumný tým Thomase Meaghera [10] zjistil, že akcelerátory na bázi dusičnanu vápenatého mohou vcelku úspěšně nahradit chlorid vápenatý jako akcelerator s velmi podobnou účinností akcelerace tuhnutí cementové malty. [8,10]

Jako velmi účinné akcelerátory hydratace cementových pojiv se ukázaly také organické sloučeniny. Typicky se jedná o karboxylové kyseliny a jejich soli (s jedním až čtyřmi uhlíky v hlavním řetězci) nebo alkalické aminy. Popovics [12] ve své knize předkládá myšlenku, že karboxylové kyseliny s krátkým uhlíkovým řetězcem jsou účinné především proto, že podporují rozpouštění vápenatých iontů z cementového pojiva do vody. [8, 11, 12]

#### 3.2.1 Oxid vápenatý jako akcelerator hydratace

Oxid vápenatý není typickým akceleračním činidlem, jelikož nemění chemickou či fyzikální podstatu hydratačního děje (jako tomu je například u chloridu vápenatého). Jeho hlavním účinkem pro urychlení hydratačního procesu je urychlení nasycení a následné přesycení vody vápenatými ionty a s tím spjaté dosažení zásadité hodnoty pH na hodnotu 12,5. Nicméně i tato vlastnost je poněkud omezená, a to především velmi nízkou rozpustností oxidu vápenatého ve vodě, která se pohybuje okolo 0,13 g CaO na 100 g vody při 0 °C. Volný oxid vápenatý přidaný do cementové směsi bude také podporovat vznik a růst portlanditu (tím jak bude postupně hydratovat na  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Lze tedy očekávat větší množství vzniklého portlanditu a to bude ovlivňovat výsledné vlastnosti cementové směsi. Vyšší množství portlanditu může mít za následek snížení finálních pevností, jelikož bude omezen vývin C-S-H gelu do konečných uspořádání. [3, 5, 16]

### 3.2.2 Mravenčan vápenatý jako akcelerátor hydratace

Mravenčan vápenatý se řadí mezi nealkalické a bezchloridové akcelerátory hydratace cementových směsí. Použití mravenčanu vápenatého jako akcelerátoru hydratace cementových směsí je v dnešní době předmětem usilovného výzkumu. Mnoho výzkumných týmů po celém světě se použitím mravenčanu vápenatého jako akcelerátoru hydratace zabývá především proto, že jeho vlastnosti na urychlení hydratace cementu jsou velmi podobné jako chloridu vápenatého, přičemž značnou výhodou je, že mravenčan vůči chloridu nezpůsobuje korozi ocelových výztuží. Na druhou stranu, ale přítomný mravenčan v cementové směsi usnadňuje difuzi látek (jako jsou například chloridové ionty) do materiálu, a tím může docházet ke korozi výztuže. Tomuto lze předejít povrchovými úpravami jako jsou různé nátěry. [18, 19, 20, 22, 25]

Mravenčan vápenatý může reagovat s trikalciualuminátem za vzniku fází podobných jako je ettringit a monosulfát (kdy síranové ionty jsou nahrazeny mravenčanovými ionty) a může také podporovat tvorbu minerálu gismodinu ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ), který podporuje počáteční pevnosti cementové směsi. Mravenčan vápenatý také podporuje formování ettringitu. [18, 24, 25]

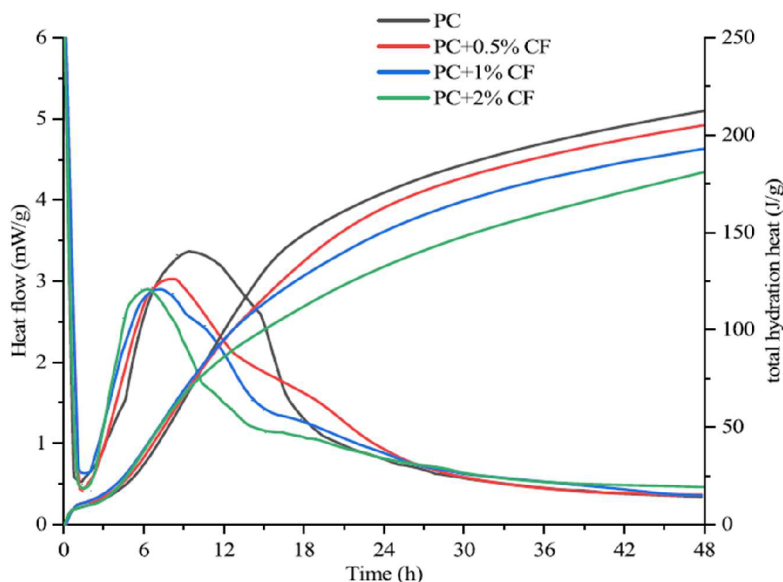
Reakce mravenčanu s celitem není jedinou reakcí, které se mravenčan účastní. Velmi důležité jsou i interakce mravenčanu vápenatého s alitem a belitem při hydrataci. Kalciumsilikátové fáze jsou ovlivněny především anionty mravenčanu vápenatého, díky jejich lepší difuzi do hydrátových vrstev na povrchu alitu či belitu. Mravenčanový aniont se chemicky naváže na přítomný atom křemíku (případně hliníku nebo železa) a vytvoří sloučeninu, která dále reaguje s přítomnými hydroxylovými anionty (jejichž rozpustnost v přítomnosti mravenčanu vápenatého je zvýšena) za tvorby sítě se sousedními silikátovými skupinami. Odběr hydroxylových iontů z roztoku na tvorbu sítě má za následek podporu rozpouštění jednotlivých zrn a tím podpoření vzniku C-S-H gelu což vede ke zlepšení konečných mechanických vlastností. [18, 19, 20, 22, 24]

Jak bylo dokázáno týmem Yimu Wang [19], mravenčan vápenatý v počáteční fázi zpomaluje hydrataci cementové pasty, což bylo prokázáno nižším množstvím portlanditu pomocí XRD, z čehož lze vyvodit, že reakce s  $\text{C}_3\text{S}$  je pomalejší. Ovšem po 28 dnech, kdy běžná cementová pasta neobsahuje už žádný ettringit tak cementová pasta s obsahem mravenčanu vápenatého o obsahu 1 % obsahovala značné množství ettringitu, což má za následek také lepší vývoj pevností pasty. [19]

Mravenčan vápenatý ovlivňuje rychlost jednotlivých period hydratace, ale také uvolněné teplo při těchto periodách. S rostoucím množstvím mravenčanu vápenatého se uvolní nižší celkové teplo hydratace, jak je patrné na obrázku 2. První peak hydratační křivky (peak který se nachází v první, předindukční periodě patrný na obrázku 1 i obrázku 2) se se zvyšujícím se obsahem mravenčanu vápenatého zvyšuje. Tento nárůst uvolňovaného tepla odpovídá reakci mravenčanu s fází  $\text{C}_3\text{A}$ . Hlavní hydratační peak pak bývá nižší, viz obrázek 2. Případný peak, respektive ramínko na hlavním hydratačním peaku, vyčerpání síranů se u vzorků s obsahem mravenčanu vápenatého nedetekuje, jelikož se pohybuje na hranici šumu měřících přístrojů. [19, 23]

Mravenčan vápenatý má také vliv na mechanické vlastnosti cementových směsí. Bylo dokázáno, že přidávkem mravenčanu vápenatého lze snížit porozitu cementové pasty až o 2 %.

Velký vliv má i na pevnosti cementových malt, kdy pevnost v talku může být vhodným množstvím mravenčanu vápenatého zvýšena o více než 10 % a počáteční pevnosti dokonce až o 36 % vůči referenčním vzorkům bez obsahu tohoto akceleratoru. [18, 19, 20, 22, 23, 25]



**Obrázek 2:** Grafická závislost tepelného toku a na době hydratace v integrálním a v diferenciálním znázornění [19]

Výzkumný tým Zhiyuana Zhoua [23] zjistil, že neoptimálnější množství mravenčanu vápenatého pro podporu hydratace a zlepšení mechanických vlastností jsou 2 % hm. Při vyšších koncentracích nedošlo k výraznému zlepšení žádné sledované vlastnosti. Stejněho závěru bylo dosaženo i výzkumným týmem Qingnan Songa [22] a to že 2 % hm. mravenčanu vápenatého jsou neoptimálnější. [22, 23]

Mravenčan vápenatý může v cementových maltách také snižovat tekutost, a to až v řádu několika jednotek až několika desítek procent. Tento efekt snížení tekutosti může být umocněn dalšími látkami jako je například metakrylová kyselina či síran železitý. [26]

### 3.2.3 Kyselina mravenčí jako akcelerator hydratace

Všechny karboxylové kyseliny s jednou funkční skupinou a s počtem uhlíků v hlavním řetězci do 4, fungují jako akcelerator hydratace cementových směsí. Vliv na hydrataci u všech těchto kyselin je velmi podobný a to ten, že významně podporují rozpouštění vápenatých iontů do vody. U karboxylových kyselin s vyšším počtem uhlíků v hlavním řetězci než 4 byly prokázány retardační vlastnosti hydratačních procesů. Praktické použití karboxylových kyselin pro akceleraci hydratačních procesů je velmi omezené především kvůli jejich kapalnému charakteru a bezpečnostním rizikům, proto se používají především jejich soli, nejčastěji vápenaté.[11]

Mravenčanové ionty z kyseliny mravenčí, podobně jako tomu je u mravenčanu vápenatého, tvoří fáze podobné ettringitu a posléze i monosulfátu při reakci s  $C_3A$ . Kyselina mravenčí a fáze podobné ettringitu, právě vzniklé z kyseliny mravenčí a  $C_3A$ , podstatně zvyšují vznik nového ettringitu. Volné anionty z kyseliny mravenčí podstatně podporují přeměnu ettringitu na



monosulfát, respektive jeho odvozené fáze, díky zaměnitelnosti síranových, a právě mravenčanových iontů. [18,27]

Vliv všech nízkých karboxylových kyselin na hydrataci kalciumsilikátových fází je prakticky totožný. Vliv na předindukční periodu není jasně stanovený, a to především jak je uvedeno ve studii [27], díky nepřesnostem měření v prvních minutách po vložení vzorku do kalorimetru, způsobených vyrovnáním teplot měřicí cely a vzorku. Dále bylo kolektivem autorů [27] objeveno, že při nízkých koncentracích karboxylové kyseliny dochází ke zpomalování hydratačních reakcí, nikoliv akceleraci, jak by se dalo předpokládat. Tato retardace je způsobena kombinací několika efektů. Nejprve dochází k adsorpci kyseliny na povrch zrn cementu a snižují tak rozpustnost. Kyselina může dále proniknout do hydratační vrstvy okolo zrn cementu a bránit, respektive zpomalovat další difuzi vody k zrnům a tím brání rozpouštění a hydrataci. A v neposlední řadě může docházet k adsorpci kyseliny na povrch čerstvě vzniklých hydratačních produktů, jakými jsou C-S-H gel či portlandit, a ovlivňovat tak jejich další růst. [27]

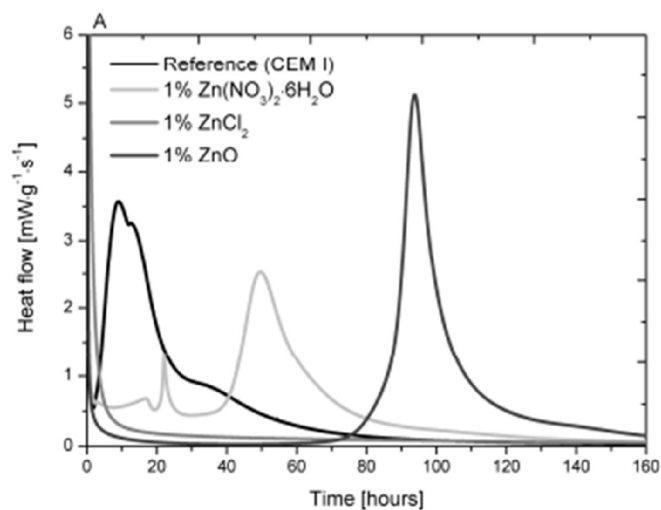
Anionty karboxylových kyselin mohou snadno reagovat s přítomnými kationty kovů, jako jsou vápenaté kationty, což může mít za následek zvýšení hranice nasycení pórového roztoku potřebné pro precipitaci hydratačních produktů. Snížení pH přítomnou kyselinou může mít za následek delší čas dosažení nasycení vápenatými ionty, pocházejícími z hydroxidu vápenatého, vznikajícího hydratačními pochody, posunem pH záměsové vody z neutrální do mírně kyselé. [27,28]

### 3.3 Vliv zinku na cementové směsi

Zinek se do cementu může dostat několika způsoby. Nejběžněji se do cementu dostává v průběhu výpalu, kdy je jeho koncentrace přísně hlídána. Tento zinek většinou pochází z alternativních paliv. Zinek může být dále dávkován do cementu před, případně v průběhu, hydratace. Způsob inkorporace zinku má vliv na sílu účinku zinku nejen na hydratační reakci. Zinek, který se do cementu dostal při výpalu přechází do derivátů trikalciualuminátové fáze a jeho vliv na hydrataci kalciumsilikátových fází není tak významný. Mnohem více je ovlivňována hydratace pomocí zinku dávkovaného do cementu těsně před hydratací. [29,30, 31, 33]

Na průběh hydratačních procesů má významný vliv i rozpustnost sloučeniny, ve které se zinek, respektive zinečnatý iont, nachází. Rozpustné sloučeniny, jako například chlorid zinečnatý ( $ZnCl_2$ ), nezpomalují hydratační reakce kalciumsilikátů a kalciualuminátu tak významně, jako prakticky nerozpustná sloučenina oxidu zinečnatého ( $ZnO$ ). To je patrné na obrázku 3, kde jsou srovnány sloučeniny zinku, přesněji řečeno oxid zinečnatý, chlorid zinečnatý a dusičnan zinečnatý hexahydrát, o stejném obsahu. Je patrné, že v závislosti na rozpustnosti a přítomném aniontu může zinečnatý iont posouvat hlavní hydratační peak o desítky hodin. [16, 29, 30, 31, 33, 34, 42]

Jak je například uvedeno ve studii [33],  $ZnO$  dávkovaný o obsahu jednoho hmotnostního procenta, bylo ve vzorku i po týdnu hydratačních reakcí detekovatelné množství oxidu zinečnatého, které stále ještě nezhydratovalo, či nezreagovalo. Podobně tomu bylo i pro přítomnost sádrovce, který je běžně po týdnu hydratačních pochodů přeměněn na ettringit nebo monosulfát, ale v přítomnosti 1 % hm. oxidu zinečnatého v cementové pastě byl sádrovec detekován. [33]

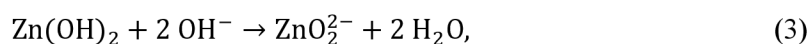


**Obrázek 3:** Grafická závislost tepelného toku na době hydratace cementových past s příměsí 1 % zinku ve formě oxidu zinečnatého, chloridu zinečnatého a dusičnanu zinečnatého hexahydrátu [42]

### 3.3.1 Vliv oxidu zinečnatého na hydrataci C<sub>3</sub>S

Vliv ZnO na hydratační reakce alitu a belitu není zcela pochopen. Existují dvě hlavní teorie, jak oxid zinečnatý retarduje hydrataci cementu a cementových směsí. První teorie předpokládá vznik nerozpustné vrstvy na povrchu cementového zrna. Druhá teorie předpokládá inhibici nukleačních procesů a zvýšení rozpustnosti hydroxidu vápenatého. V přítomnosti zinku se uplatňují oba efekty, kdy závisí čistě na podmínkách, který efekt bude převládat. [29, 30, 31, 34]

První teorie, předpokládá, že zinečnatá sloučenina se rozpustí v pórovém roztoku za zvýšeného pH na hydroxid zinečnatý, který krystalizuje na povrchu zrna cementu. Tato vrstva je poté významnou překážkou pro další transport vody k jednotlivým fázím uvnitř zrna. Tento hydroxid zinečnatý se postupně přeměňuje na zinečtan, což je doprovázeno odčerpáváním hydroxylových a vápenatých iontů z pórového roztoku a tím je zpomalován vznik hydratačních produktů. Průběh této reakce je naznačen v následujících rovnicích (2), (3) a (4) [29, 30, 31, 33, 34, 42]

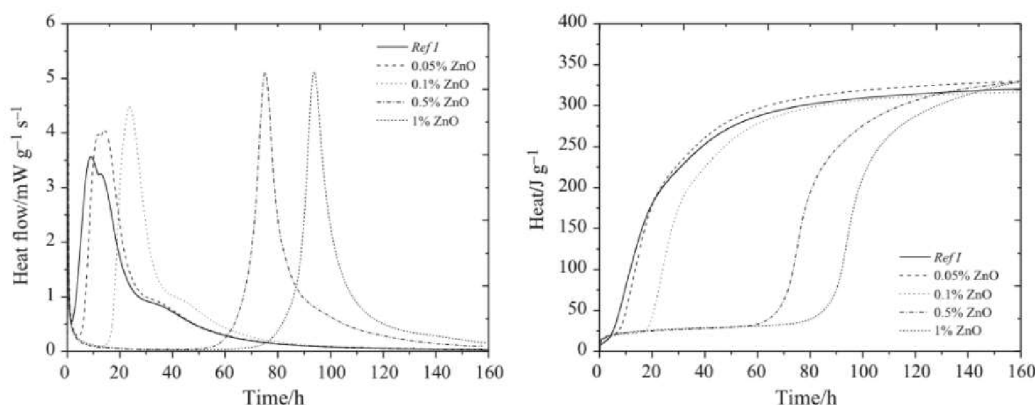


Při hydrataci kalciumsilikátových fází v přítomnosti zinku může také docházet k precipitaci i jiných sloučenin, než jsou jen ty výše zmíněné, jedním z příkladů může být sloučenina  $\text{Zn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Tato sloučenina postupně také reaguje s přítomnými vápenatými ionty a dochází ke vzniku produktů z rovnice (4). [31]

Produkt z reakce (4), tedy  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , je nerozpustný a vzniká podstatně rychleji než portlandit. Proto dokud nezreaguje poslední přítomný zinek na tento produkt, nemůže dojít

k nasycení a přesycení pórového roztoku vápenatými a hydroxylovými ionty, jelikož jsou spotřebovány na vznik produktu z rovnice (4). [31, 33, 34]

Druhým způsobem, kterým může zinek působit na hydrataci cementů, je funkce katalytického jedu nukleace hydratačních procesů cementu. Zinek je schopný nukleaci zpomalit na určitou dobu tak významně, že lze mluvit o inhibici. Pro překonání efektu katalytického jedu zinku se musí pórový roztok nasýtit větším množstvím vápenatých kationtů a hydroxylových aniontů, než by bylo potřeba pro běžnou nukleaci hydratačních produktů. V momentě, kdy dojde k dosažení potřebného množství vápenatých a hydroxylových iontů, tak nastane velmi prudká nukleace hydratačních produktů. [29, 30, 34]



**Obrázek 4:** Graf závislosti tepelného toku na době hydratace získaný isotermálním kalorimetrickým měřením, A – (vlevo) diferenciální grafické znázornění, B – (vpravo) integrální grafické znázornění [31]

Z obrázku 4 je patrné, že se zvyšujícím se obsahem oxidu zinečnatého se hydratace kalciumsilikátových fází prodlužuje. Důležité je si povšimnout, že se nejedná o závislost lineární, kdy další zvyšování obsahu oxidu zinečnatého v cementové pastě nezvýší dobu hydratace tak významně. [29]

### 3.3.2 Vliv oxidu zinečnatého na hydrataci C<sub>3</sub>A

Oxid zinečnatý reaguje velmi snadno s přítomnou fází C<sub>3</sub>A za vzniku tzv. C-Z-A fáze, jejíž složení, podobně jako třeba u C-S-H gelu, není jednoznačné, ale předpokládá se, že tato fáze má přibližné složení Ca<sub>6</sub>Zn<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>12</sub>. Tato C-Z-A fáze je nerozpustná a zinek, který je v této fázi vázán již dále neretarduje hydrataci kalciumsilikátových fází. [29, 30]

Vlastnosti oxidu zinečnatého na hydrataci trikalcialuminátu jsou velmi závislé na koncentraci síranů (tedy množství sádrovce přidaného k portlandskému slínku), kdy při koncentraci síranů vyšší než 2,5 %, má oxid zinečnatý silně retardující účinky na hydrataci. [31, 34, 42]

### 3.3.3 Vliv oxidu zinečnatého na mechanické vlastnosti cementových směsí

Zinek, podobně jako další těžké kovy, ovlivňuje mechanické vlastnosti výsledné cementové směsi, jako je například pevnost v tlaku či pevnost v tahu za ohybu. Tyto sledované pevnosti jsou v přítomnosti zinečnatých iontů nižší, což přesně odpovídá zpomalené hydrataci cementové směsi. Cementové směsi s obsahem zinku 1 % hm., dosahují během prvních tří dnů

pevnosti na hraně detekovatelnosti měřících přístrojů, především z důvodu zpomalené hydratace. Až týdenní pevnosti dosahují měřitelné a validní hodnoty cementové směsi. Pro dorovnání pevností cementových směsí s příměsí oxidu zinečnatého o obsahu 1 % hm vůči referenčním směšem dochází po více jak 28 dnech. Po 90 dnech dochází u směsí s obsahem 1 % hm. zinku ke zlepšení mechanických vlastností vůči referenční směsi. [29, 30, 31, 32, 42]

Oxid zinečnatý vykazuje trend snižování porozity cementových směsí s rostoucím obsahem oxidu zinečnatého a rostoucím časem tuhnutí. Tato nižší porozita je způsobena inkorporací nanočástic oxidu zinečnatého do pórů, kde dochází k jejich hydrataci na hydroxidy a C-Z-A fázi, kdy tyto produkty mají větší objem a póry jsou tak zaplněny. [32, 34]

### 3.4 Metody pro sledování cementových směsí

#### 3.4.1 Sledování hydratace

Hydrataci lze sledovat několika způsoby. Nejstarším a nejjednodušším způsobem je Vicatův přístroj založený na vnikání jehly do materiálu a sledování hloubky vniku. Nevýhodou tohoto přístroje použitelnost jen na cementové kaše, kdy kamenivo z malt a betonů ovlivňuje výsledky. Mnohem přesnější a všestrannější popis hydratace poskytuje kalorimetrické měření. [35, 36]

Kalorimetrie je experimentální obor zabývající se studiem (měřením a sledováním) tepla ( $Q$ ) a tepelných dějů. Teplo nelze měřit, jelikož se jedná o čistou energii, a proto se zpravidla měří jiná fyzikální veličina, většinou teplota, ze které se následně teplo vypočítá. Mezi teplem a teplotou platí následující vztah (5):

$$\Delta Q = C\Delta T_c + \int_0^t A(T_c - T_0)dt, \quad (5)$$

kde  $C$  je celková tepelná kapacita kalorimetru, pro každý kalorimetr vlastní [ $J \cdot K^{-1}$ ],  $T_c$  je naměřená teplota v kalorimetru [ $K$ ],  $T_0$  je teplota okolí [ $K$ ] a  $A$  je celková tepelná vodivost okolí kalorimetru [ $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ ]. Integrovaným členem je do rovnice (5) přidán z důvodu netěsnosti měřicí kalorimetrické komory, v případě, že by bylo dosaženo ideálně uzavřeného systému, lze tento člen zanedbat. [36]

Jednotlivé kalorimetrické metody se mohou dělit podle mnoha hledisek, kterými mohou být účel použití, způsob temperace, konstrukční řešení či podmínky měření. Dle podmínek měření existují dvě okrajové uspořádání, mezi kterými se pohybuje zbytek kalorimetrických metod. Těmito krajními variantami jsou izotermní kalorimetrie a adiabatická kalorimetrie. Jak už název jednotlivých metod napovídá, izotermní kalorimetrie pracuje při konstantní teplotě díky zahřívání či chlazení měřeného vzorku. Naopak v adiabatické kalorimetrii se veškeré uvolněné případně přijaté teplo spotřebuje k ochlazení či ohřátí kalorimetru a měří se tedy změna jeho teploty. [36]

##### 3.4.1.1 Isoperibolická kalorimetrie

Izoperibolická kalorimetrie je z principu velmi blízká kalorimetrii adiabatické, jen s tím rozdílem že probíhá určitá výměna tepla mezi kalorimetrickou nádobou a isotermním pláštěm (což se u adiabatické kalorimetrie neděje). A na rozdíl od izotermní kalorimetrie se mění teplota kalorimetrické nádoby v průběhu měření. [36]

Principem isoperibolické kalorimetrie je udržování okolní teploty konstantní ale blízké teplotě kalorimetru, která se v průběhu měření mění. Pro isoperibolické kalorimetrické měření je nutné provést kalibraci přístroje (díky které zjistíme tepelnou kapacitu přístroje) a následně měření provést za stejných podmínek jako byla prováděna kalibrace. Pro udržení konstantní teploty okolí je možné použít vnějších topných případně chladicích zařízení jako je například termostat. [36]

### 3.4.2 Mechanické vlastnosti

Mechanické vlastnosti jsou jednou z nejzákladnějších sledovaných vlastností cementových past, malt a betonů. Mezi nejzákladnější sledované vlastnosti z oboru mechanických vlastností jsou zkouška pevnosti v tahu za ohybu a zkouška pevnosti v tlaku, dále se běžně sleduje porozita či reologické vlastnosti pomocí zkoušky rozlivem. [1, 40, 41]

#### 3.4.2.1 Pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku

Normou ČSN EN 196-1 je přesně popsáno, jak se mají stanovovat pevnosti v tahu za ohybu a pevnosti v tlaku zkušebních těles připravených ze zkoumané cementové směsi. Dle normy se jako testovací tělesa používají hranoly o rozměru 40×40×160 mm. Tyto hranoly poté podstupují právě testy na pevnosti v určených časových intervalech. Běžně se pevnosti na zkušebních hranolech testují po 24 hodinách od namíchání cementové směsi, po 48 hodinách, po 72 hodinách po sedmi dnech a nakonec po 28 dnech. Není výjimkou, že se sledují i pevnosti po 90 dnech či po 180 dnech. [1]

Pevnost v tahu za ohybu se testuje na zkušebním stroji, který má tři válcové podpěry, dvě, na kterých leží vzorek kolmo na jejich osu a poslední podpěra je nad vzorkem přesně ve středu. Přístroj poté podpěry přibližuje s definovaným nárůstem síly 50 N/s. Vzorek je zlomen a přístroj vyhodnotí maximální sílu nutnou k porušení vzorku. Při měření pevnosti v tahu za ohybu hrají velkou roli i případné nedokonalosti testovacích těles, jakými mohou být nedokonale zahlazené přetoky či nerovnosti. [1]

Zkouška pevnosti v tlaku se typicky provádí na zlomených vzorcích ze zkoušky v tahu za ohybu. Polovina testovacího hranolu se vloží na testovací plochu zkušebního přístroje. Na hranol je působeno jednosměrným namáháním v tlaku do porušení testovacího tělesa, kdy přístroj vyhodnotí maximální tlak, který těleso vydrželo a nedošlo k porušení. Nárůst síly pro testování pevnosti v tlaku je normativně stanoven na 2400 N/s. [1]

#### 3.4.2.2 Zkouška rozlivem

Rozliv, nebo také zkouška rozlitím je normovaná metoda (dle normy ČSN EN 12350-5) pro stanovení základních reologických vlastností čerstvě namíchaných cementových past, malt a betonů. Zkouška je založena na tom, že do středu střešacího stolku je položen dutý kužel, který je naplněn čerstvě umíchanou cementovou směsí. Poté je dutý kužel odebrán plynulým pohybem vzhůru, tak aby nedošlo k narušení tvaru kužele z cementové směsi. Poté je stolkem provedeno celkem patnáct setřesů a jsou změřeny rozměry cementové směsi rozlité na stolku s přesností na desítky milimetrů. [40]

Na samotný rozliv mají vliv různé látky jako jsou plastifikátory či superplastifikátory. Velkou roli hraje i použitý vodní součinitel použitý pro danou cementovou směs. [27, 40]

Hodnota rozlité ( $f$ ) je vypočítána dle vzorce 6, kdy je stanoven průměr ze změřených hodnot [40]

$$f = \frac{d_1 + d_2}{2}, \quad (6)$$

kde  $d_1$  a  $d_2$  jsou změřené průměry rozlitého materiálu.

### 3.4.2.3 Porozimetrie

Porozitu těles z cementových past, malt či betonů lze zjistit několika způsoby. Například, jak uvádí výzkumný tým Xudong Chena [41], lze tělesa z cementové malty zvážit pod vodou a poté vysušit bez přístupu oxidu uhličitého tak, aby nedocházelo ke karbonataci. Poté lze z rozdílů hmotností stanovit porozitu. Pro stanovení porozity lze také použít rtuťovou porozimetrii. Její významnou nevýhodou je používání toxické rtuti. Metoda je založená na vnoření studovaného tělesa do rtuti, kde pomocí zvýšeného tlaku je měřen úbytek rtuti, která je vtlačena do pórů, a tím je zjištěn objem pórů. [41, 45, 46]

## 3.4.3 Metody pro studium dalších vlastností

### 3.4.3.1 Elektronová rastrovací mikroskopie

Elektronová rastrovací mikroskopie (SEM, Scanning Electronic Microcopy) používá proud elektronů proudících ve vakuu, který je zaměřován na jedno místo vzorku. Tyto elektrony interagují s materiálem a může docházet k emisi sekundárních elektronů, odražení původních elektronů, vyzáření Augerových elektronů nebo vyzáření rentgenového záření. Různými detektory lze sledovat jednotlivé typy elektronů, případně záření. Nejběžněji se sledují sekundární elektrony, které poskytují základní informace o topografii, a zpětně odražené elektrony, které poskytují informaci jak topografickou, tak i o základním složení materiálu. Zaznamenávané elektrony jsou převáděny na vizuální výstup v reálném čase. Jak již název napovídá, po zaznamenání elektronů ze studovaného místa je elektronový proud přesunut na další místo, tak že tímto způsobem rastruje celý povrch sledovaného vzorku. [47, 48, 49]

Elektronová rastrovací mikroskopie je velmi účinným nástrojem pro studium cementových směsí. Právě pomocí elektronové mikroskopie je možné sledovat hydrataci slínkových fází z pohledu změny struktury sledovaného vzorku. Dále je možné sledovat inkorporaci stopových prvků, jako je například právě zinek, do jednotlivých fází. [19, 26, 50]

### 3.4.3.2 Termická analýza cementových směsí

Mezi velmi využívané termické analýzy pro studium cementových směsí patří diferenční termická analýza spojená s termogravimetrickým měřením (DTA/TG). Při této analýze se sledují teplotní změny vzorku, které odpovídají fyzikálním či chemickým dějům, při změně teploty. DTA/TG je dynamická komparativní metoda, tedy pro analýzu je nutné měření provádět za přítomnosti referenčního vzorku, typicky oxid hlinitý, který je v rozsahu měřených teplot stálý. Naměřený rozdíl teplot vzorku a reference při konkrétní teplotě je poté porovnán s knihovou jednotlivých látek, kdy je určena reagující fáze či látka. [51, 52]

Pomocí DTA lze stanovit přítomnost jednotlivých fází a minerálů, jako například portlandit, ve studovaném vzorku. Pomocí DTA/TG lze stanovit i množství zjištěných fází či minerálů integrací naměřených peaků. [33]

## 4 Experimentální část

### 4.1 Použité materiály

Pro přípravu vzorků cementových past a cementových malt byl použit cement CEM I 42,5 R Mokrý, u něž nepřesahuje obsah doplňujících složek 5 %. Pro přípravu past a malt byla použita destilovaná voda, přičemž vodní součinitel dosahoval hodnoty 0,4. Do cementových malt byl dávkován křemičitý písek, se zmitostí dle normy ČSN EN 196-1. [1, 53]

Do poloviny vzorků byl dávkován oxid zinečnatý (Penta, Česká republika) ve formě prášku. Obsah zinku, právě ve formě oxidu zinečnatého, činil 1 hm. %. Byly použity i látky pro akceleraci hydratace. Byl použit oxid vápenatý p. a. (Penta, Česká republika) ve formě prášku. Dále byla použita 98% kyselina mravenčí (Penta, Česká republika), dávkována do destilované vody, před smísením s cementem. Dále byl použit mravenčan vápenatý, připravený reakcí hydroxidu vápenatého p. a. (Penta, Česká republika) s 98% kyselinou mravenčí. Vzniklý mravenčan vápenatý byl zfiltrován za sníženého tlaku, promyt isopropanolem, pro odstranění nezreagované kyseliny mravenčí a vysušen při 100 °C.

### 4.2 Použité přístroje

Pro přípravu vzorků a jejich následné testování a analýzu byly použity tyto přístroje:

- Míchačka pro cementová pojiva
- Vibrační deska
- 16kanálový isoperibolický kalorimetr
- Hydraulický lis pro normové testování pevností BETONSYSTEM DESTTEST 3310
- ZEISS EVO LS 10
- TRIOS SDT 650
- Rtuťový porozimetr
- Vibrační mlýn

### 4.3 Míchání cementových past a malt

Pro míchání cementových past bylo naváženo 700 g cementu CEM I 42,5 R Mokrý, 280 ml destilované vody, 1 hm % zinku vůči portlandskému cementu ve formě oxidu zinečnatého s přesností na čtyři desetinná místa. Dále byly do cementových past dávkovány akcelerátory hydratačních pochodů (oxid vápenatý, kyselina mravenčí a mravenčan vápenatý) v molárních poměrech vůči oxidu zinečnatému dle tabulky 2.

Pro přípravu cementových malt bylo navažováno 240 g portlandského cementu CEM I 42,5 R Mokrý, 96 ml destilované vody, 720 g křemičitého písku, 1 hm. % zinku vůči portlandskému cementu ve formě oxidu zinečnatého s přesností na čtyři desetinná místa a akcelerátory hydratace (oxid vápenatý, kyselina mravenčí a mravenčan vápenatý) v molárním poměru vůči oxidu zinečnatému dle tabulky 2.

Jednotlivé vzorky v tabulce 2 jsou značeny, dle toho, zda se jedná o cementovou pastu (cem) nebo cementovou maltu (mal). Jednotlivým akcelerátorům hydratace byly přiřazeny písmenné označení, kdy C značí oxid vápenatý, H značí kyselinu mravenčí a M značí mravenčan vápenatý. Číslo u jednotlivých akcelerátorů značí molární poměr dané látky vůči oxidu zinečnatému, kdy například 5 značí poměr 5:1 přítomné látky k oxidu zinečnatému.

**Tabulka 2:** Poměry jednotlivých přísad ve zkoumaných vzorcích

Označení vzorku	$c_{Zn}$ ve formě ZnO (% hm)	$n_{ZnO} : n_{CaO}$ (mol:mol)	$n_{ZnO} : n_{HCOOH}$ (mol:mol)	$n_{ZnO} : n_{(HCOO)_2Ca}$ (mol:mol)
cem ref	—	—	—	—
cem ref Zn	1 %	—	—	—
cem C1	—	1:1	—	—
cem C1 Zn	1 %	1:1	—	—
cem C5	—	1:5	—	—
cem C5 Zn	1 %	1:5	—	—
cem H1	—	—	1:1	—
cem H1 Zn	1 %	—	1:1	—
cem H2	—	—	1:2	—
cem H2 Zn	1 %	—	1:2	—
cem H3	—	—	1:3	—
cem H3 Zn	1 %	—	1:3	—
cem H4	—	—	1:4	—
cem H4 Zn	1 %	—	1:4	—
cem H5	—	—	1:5	—
cem H5 Zn	1 %	—	1:5	—
cem M1	—	—	—	1:1
cem M1 Zn	1 %	—	—	1:1
cem M2	—	—	—	1:2
cem M2 Zn	1 %	—	—	1:2
cem M3	—	—	—	1:3
cem M3 Zn	1 %	—	—	1:3
cem M4	—	—	—	1:4
cem M4 Zn	1 %	—	—	1:4
cem M5	—	—	—	1:5
cem M5 Zn	1 %	—	—	1:5
mal ref	—	—	—	—
mal ref Zn	1 %	—	—	—
mal C1	—	1:1	—	—
mal C1 Zn	1 %	1:1	—	—
mal C5	—	1:5	—	—
mal C5 Zn	1 %	1:5	—	—
mal H1	—	—	1:1	—
mal H1 Zn	1 %	—	1:1	—
mal H2	—	—	1:2	—
mal H2 Zn	1 %	—	1:2	—
mal H3	—	—	1:3	—
mal H3 Zn	1 %	—	1:3	—



Označení vzorku	$c_{\text{Zn}}$ ve formě ZnO (% hm)	$n_{\text{ZnO}}: n_{\text{CaO}}$ (mol:mol)	$n_{\text{ZnO}}: n_{\text{HCOOH}}$ (mol:mol)	$n_{\text{ZnO}}: n_{(\text{HCOO})_2\text{Ca}}$ (mol:mol)
mal H4	—	—	1:4	—
mal H4 Zn	1 %	—	1:4	—
mal H5	—	—	1:5	—
mal H5 Zn	1 %	—	1:5	—
mal M1	—	—	—	1:1
mal M1 Zn	1 %	—	—	1:1
mal M2	—	—	—	1:2
mal M2 Zn	1 %	—	—	1:2
mal M3	—	—	—	1:3
mal M3 Zn	1 %	—	—	1:3
mal M4	—	—	—	1:4
mal M4 Zn	1 %	—	—	1:4
mal M5	—	—	—	1:5
mal M5 Zn	1 %	—	—	1:5

Míchání cementových past probíhalo na robotickém míchači, kdy do míchací nádoby byl nadávkován portlandský cement a případně sypké příměsi jako například oxid zinečnatý či oxid vápenatý. Poté byla přidáno odměřené množství destilované vody, do které byla dávkována případná kyselina mravenčí. Po přidání destilované vody byla směs míchána 30 sekund na nižší rychlost otáček robotické míchačky. Poté byla rychlost otáček zvýšena na vyšší stupeň na dobu 30 sekund. Následně bylo míchání na dobu jedné minuty pozastaveno a pomocí stěrky byla cementová pasta a nesmočený portlandský cement setřen ze stěn míchací nádoby do středu. Míchání bylo zakončeno dvouminutovou periodou míchání na vyšší otáčky přístroje.

Míchání cementové malty probíhalo podobným způsobem, kdy po dobu půl minuty byl míchaná portlandský cement (s případnými příměsemi) s destilovanou vodou (s případnou kyselinou mravenčí) na nižší otáčky robotického míhadla. Poté byl přidán křemenný písek, který byl do směsi vmícháván po dobu 30 vteřin do cementové pasty při nižších otáčkách a poté 30 sekund při vyšších otáčkách. Během 90 sekund, kdy bylo míchání pozastaveno byl pomocí stěrky setřen ulpělý materiál ze stěn míchací nádoby do jejího středu. Míchání bylo zakončeno minutovým intervalem míchání při vyšších otáčkách robotické míchačky.

#### 4.4 Isoperibolická kalorimetrie

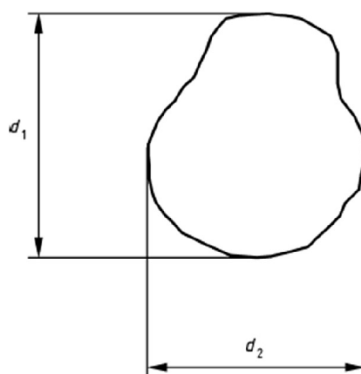
Pro kalorimetrické měření bylo do polystyrenového kelímku naváženo 300 g cementové směsi. Tento kelímeček se vzorkem byl umístěn do tepelně-izolační komory šestnácti kanálového isoperibolického kalorimetru, která je znázorněna na obrázku 5. Pro vyloučení vlivů okolní teploty, zároveň se vzorky byl měřen i referenční vzorek složený z 250 g jemného křemičitého písku a 50 ml vody. Teplota vzorků byla měřena teplotními sondami, které předávaly naměřenou teplotu počítači, který zaznamenával naměřené údaje.



*Obrázek 5: Tepelně-izolační komora 16 kanálového isoperibolického kalorimetru*

#### 4.5 Zkouška rozlivem

Zkoumaná cementová směs byla postupně nadávkována do kovového dutého válce kónického tvaru umístěného ve středu měřicího stolku. Pomocí nože byl odstraněn přebytečný materiál. Kovový dutý válec byl plynulým pohybem vzhůru odstraněn. Poté bylo se stolkem patnáctkrát setřeseno. Pomocí metru byl změřen průměr rozlitého materiálu ve dvou na sebe kolmých úhlopříčkách, jak je znázorněno na obrázku 6. Ze získaných hodnot byl spočítán koeficient rozlivu  $f$ .



*Obrázek 6: Měřené úhlopříčky rozlité cementové směsi značené jako  $d_1$  a  $d_2$  [40]*

#### 4.6 Pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku

Cementovou pastou nebo cementovou maltou byly naplněny formy na testovací tělesa pro zkoušku pevností o rozměrech 20×20×100 mm. Pomocí vibrační desky byla cementová směs ztuhněna a zbavena vzduchových bublin. Forma s cementovou směsí byla překryta folií, tak aby nedocházelo k nežádoucímu vysychání povrchu vzorku. Po zatuhnutí byly zkušební tělesa z formy vyjmuty a příslušně označeny.

Pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku byla testována po jednom týdnu a po 28 dnech od namíchání cementové směsi. Testování pevností bylo provedeno na přístroji BETONSYSTEM DESTTEST 3310, který je vyfocen na obrázku 7. Nejprve byly vzorky podrobeny testu na

trojbodý ohyb, poté byly tyto zlomené vzorky vloženy do části přístroje pro měření pevnosti v tlaku.



**Obrázek 7:** Přístroj BETONSYSTÉM DESTTEST 3310

#### **4.7 Příprava vzorků na další analýzy**

Ze vzorků, na kterých byl proveden test pevnosti v tahu za ohybu a pevnosti v tlaku po 28 dnech, bylo odebráno několik úlomků o rozměrech od několika desetin milimetru až po několik milimetrů. U těchto získaných úlomků byla zastavena hydratace pomocí isopropanolu a acetonu, kdy vzorky byly dvakrát ponořeny na 10 minut do isopropanolu a poté dvakrát na 10 minut do acetonu pro odstranění veškeré vody a vlhkosti, díky které by mohla hydratace pokračovat. Tyto vzorky byly poté vysušeny v sušárně při 100 °C pro odstranění veškerého rozpouštědla, které by mohlo zůstat v pórech vzorků.

#### **4.8 Porozimetrie**

Pro rtuťovou porozimetrii byly vybrány vzorky se zastavenou hydratací o velikosti jednotek milimetrů v průměru. Tyto vzorky byly vloženy do měřicí cely, kde byly pomocí tekutého dusíku schlazeny a následně pomocí vakua byl ze všech přítomných pórů odstraněn vzduch, případně jiné látky, jakými mohli být zbytky těkavých rozpouštědel použitých při zastavování hydratace. Poté byla do měřicí cely načerpána rtuť, která se pomocí kontrolovaně zvyšovaného tlaku postupně dostávala do pórů. Průběžně byl měřen úbytek rtuti, který odpovídal objemu pórů vzorku.

#### **4.9 SEM**

Pro analýzu na rastrovacím elektronovém mikroskopu byly vybrány vzorky o rozměrech 2 až 3 mm, u kterých byly zastavena hydratace. Vzorky byly pomocí uhlíkové pásky přichyceny na držáky a poté byly pozlaceny. Takto připravené vzorky byly vloženy do elektronového mikroskopu ZEISS EVO LS 10, kdy na obrázku 8 je zachycena měřicí komora s detektory. Pomocí vakuové pumpy bylo v měřicí komoře se vzorky dosaženo tlaku 400 Pa. Měření probíhalo v režimu sekundárních elektronů (SE).



**Obrázek 8:** Měřicí komora s detektory rastrovacího elektronového mikroskopu ZEISS EVO LS 10

#### **4.10 DTA/TG**

Pro DTA/TG analýzu byly vzorky, u kterých byla zastavena hydratace, pomocí vibračního mlýnu namlety na velmi jemný prášek. Poté bylo několik desítek miligramů namletého vzorku nadávkováno na měřicí hliníkovou pánvičku. Jako reference byl použit oxid hlinitý na titanové pánvičce. Rychlost nárůstu teploty v měřicí části přístroje byla nastavena na 20 °C/min do maximální teploty 1000 °C. Takto vysoký nárůst teploty byl zvolen pro jasné odlišení jednotlivých hmotnostních změn, kdy při pomalém nárůstu teploty by byly jednotlivé děje navzájem maskovány.

## 5 VÝSLEDKY A DISKUSE

V následujících kapitolách jsou shrnuty získané výsledky. Nejprve bude shrnuta hydratace zkoumaných směsí, poté mechanické vlastnosti (pevnost v tahu za ohybu, pevnost v tlaku, zkouška rozlivem a porozita) a na konec doplňkové analýzy jako DTA/TG a SEM.

### 5.1 Isoperibolická kalorimetrie

Všechny vzorky byly měřeny pomocí isoperibolické kalorimetrie po dobu jednoho týdne (168 hodin). Jako hlavní ukazatel doby hydratace bylo zvoleno maximum hlavního hydratačního peaku diferenciální kalorimetrické křivky, kdy došlo k zhydratování hlavních složek zkoumané cementové směsi a další hydratace je velmi pomalá a pro přístroj nezaznamatelná. Dosažením maxima hlavního hydratačního peaku byla také ukončena rychlá fáze tuhnutí cementové směsi a začínalo se postupně projevovat pomalá fáze tvrdnutí.

První zaznamenaný peak na diferenciálních kalorimetrických křivkách přísluší především reakci trikalciumaluminátu, dále pak smáčecímu teplu, rozpouštěcímu teplu, případně dalším teplům. Tento peak na diferenciálních kalorimetrických křivkách není zpravidla zaznamenán celý (zpravidla chybí jeho počátek), kvůli míchání cementových směsí mimo kalorimetrickou komoru, do které byl vzorek vložen až posléze. Tento první peak není pro vyhodnocení hydratačních reakcí významný, jelikož cementová směs dosahuje většiny požadovaných vlastností a hydratačních produktů až s příchodem druhého hydratačního peaku, který náleží hydrataci kalciumsilikátových složek. Uvolněné teplo prvního peaku bývá zpravidla nízké vůči hlavnímu hydratačnímu peaku.

Čas dosažení maxima hlavního hydratačního peaku referenčního vzorku cementové pasty (cem ref) byl 12,2 hodiny s celkově uvolněným teplem po 1 týdnu hydratace  $305,95 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ , které bylo stanoveno pomocí numerické integrace diferenciální kalorimetrické křivky. U zcela stejné cementové pasty jen s obsahem oxidu zinečnatého v množství 1 % hm. vůči portlandskému cementu byla doba hydratace posunuta na 164,8 hodiny s celkovým uvolněným teplem  $122,30 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ , kdy toto zjištěné teplo je podstatně nižší vůči cem ref především kvůli nedosažení paty hlavního hydratačního peaku, které bylo dosaženo až po 190 hodinách hydratace.

Naproti tomu referenční vzorek malty (mal ref) dosáhl maxima hlavního hydratačního peaku již po 10,9 hodinách s celkovým uvolněným teplem  $107,08 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ . Referenční malta s obsahem 1 % hm. oxidu zinečnatého (mal ref Zn) dosáhla maxima hlavního hydratačního peaku po 142,2 hodinách s celkově uvolněným teplem po týdnu hydratace  $62,96 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ . Celkově uvolněné teplo po týdnu hydratace u malt je nižší vůči cementovým pastám především z důvodu nižší hmotnosti portlandského cementu, který podléhá hydrataci.

#### 5.1.1 Cementové směsi s oxidem vápenatým

Na obrázcích 9A a 9B jsou znázorněny diferenciální kalorimetrické křivky, respektive integrální křivky cementových past do kterých byl nadávkován oxid vápenatý jako akcelerator hydratace a to v molárních poměrech 1:1a 1:5 vůči oxidu zinečnatému.

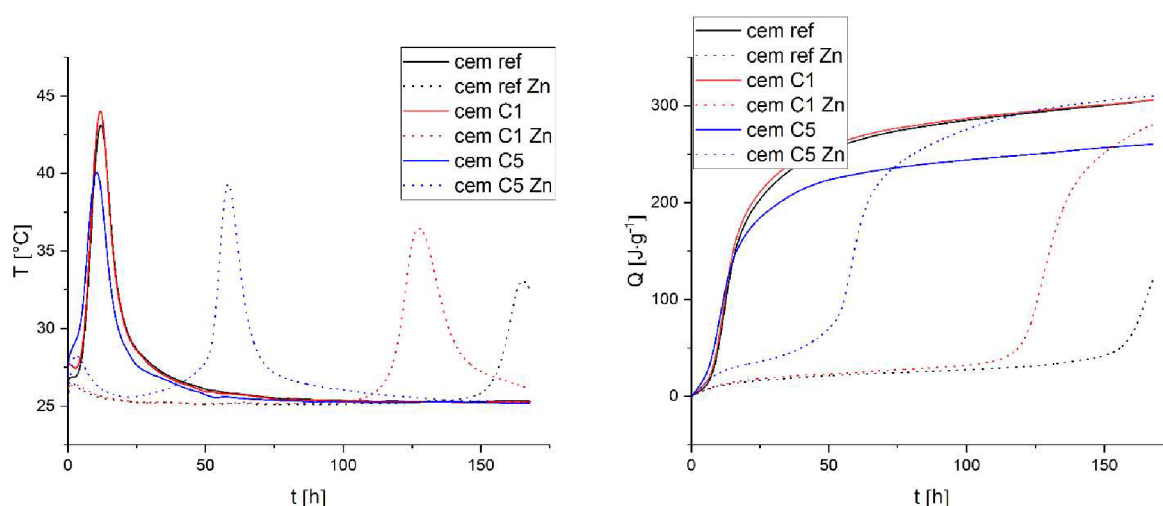
Jak je patrné z obrázku 9A, se zvyšujícím se obsahem oxidu vápenatého se zkracuje doba hydratace sledovaných cementových past. U past bez obsahu zinku je toto zkrácení nevýrazné (zrychlení až o 1,7 hodiny vůči referenční pastě zhydratované po 12,2 hodině). Naopak u past obsahujících oxid zinečnatý je toto zkrácení hydratace významné, kdy došlo k posunu hlavního

hydratačního peaku směsi s nejvyšším obsahem oxidu vápenatého (cem C5 Zn) na 58,1 hodiny vůči referenční hodnotě (cem ref Zn) 164,8 hodiny. Takto silný účinek urychlení hydratačního procesu je způsoben větším množstvím vápenatých iontů (uvolněných z oxidu vápenatého), kterých je u referenční směsi (cem ref Zn) v systému nedostatek, jelikož jsou spotřebovávány při hydrataci oxidu zinečnatého. Tímto vyšším množstvím vápenatých iontů se do systému dostává i vyšší množství hydroxylových iontů, díky kterým se zvyšuje pH směsi a jsou tak podporovány další hydratační procesy [3, 5].

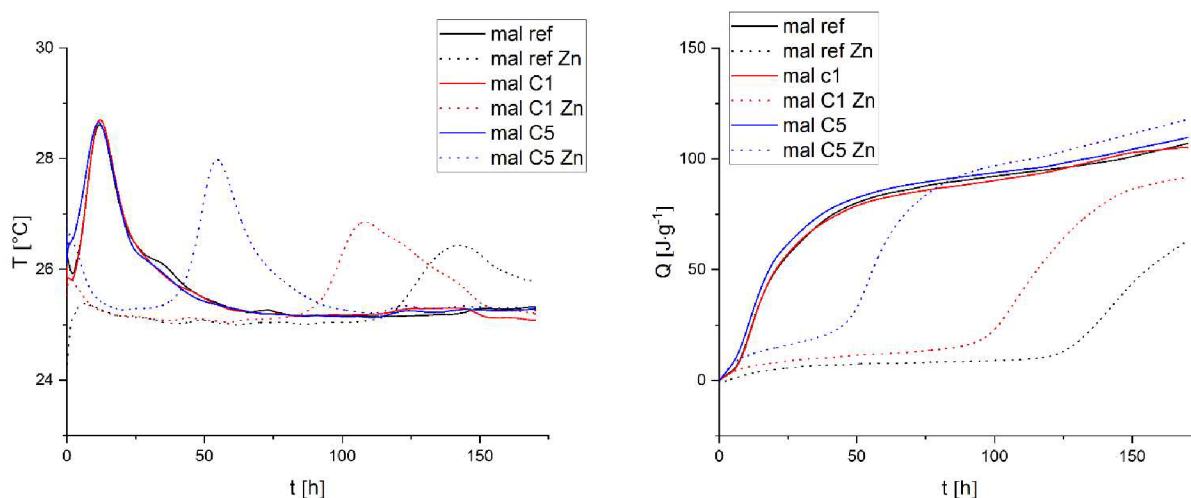
Rozdílné doby hydratace u směsi cem C5, a především cem C5 Zn vůči práci [54], ve které cem C5 dosáhl doby hydratace 8,0 hodin a cem C5 Zn 113,5 hodiny, mohli být způsobeny několikaletým charakterem experimentu, kdy bylo použito více šarží portlandského cementu CEM I 42,5 R a u jednotlivých šarží mohlo být složení rozdílné (v rámci normy ČSN EN 197) [53].

Z obrázku 9B je patrné, použitím oxidu vápenatého v malém množství (vzorek cem C1) nedochází ke změnám celkově uvolněného tepla vůči referenci. S vyšším obsahem oxidu vápenatého (vzorek cem C5) je celkově uvolněné teplo po týdnu nižší vůči referenčnímu vzorku. Toto nižší celkově uvolněné teplo má základ v nižší dosažené teplotě hlavního hydratačního peaku sledované směsi vůči referenci. Nižší teplota tohoto peaku mohla být způsobena přítomností vyššího množství vápenatých iontů, pocházejících z oxidu vápenatého, které reagovali s kalciumsilikátovými složkami, při mírnější reakci než u referenčního vzorku [3, 5, 6].

Dle trendu integrálních kalorimetrických křivek cementových past s oxidem zinečnatým z obrázku 9B lze předpokládat, že při měření trvajícím 250 hodin by celkově uvolněné teplo sledovaných vzorků bylo srovnatelné s referenčním vzorkem. Po této době by směs cem ref Zn, podobně jako cem C1 Zn plně zhydratovala. Pozvolnější reakce směsi cem C5 Zn se neobjevila tak jako u směsi cem C5, jelikož přebytečné vápenaté ionty okamžitě reagovali s přítomným zinkem [31].



**Obrázek 9:** A – (vlevo) diferenciální kalorimetrické křivky, B – (vpravo) integrální kalorimetrické křivky cementových past s obsahem oxidu vápenatého



**Obrázek 10:** A – (vlevo) diferenciální kalorimetrické křivky, B – (vpravo) integrální kalorimetrické křivky cementových malt s obsahem oxidu vápenatého

Na obrázcích 10A a 10B jsou znázorněny diferenciální, respektive integrální, kalorimetrické křivky cementových malt do kterých byl dávkován oxid vápenatý v molárních poměrech 1:1 a 5:1 vůči případnému oxidu zinečnatému.

Z diferenciálních kalorimetrických křivek na obrázku 10A je patrné, že u cementových malt bez přídavku oxidu zinečnatého neměl oxid vápenatý na doby hydratace prakticky žádný vliv. Na druhou stranu, v přítomnosti oxidu zinečnatého je patrný výrazný vliv na dobu hydratace se zvyšujícím se obsahem oxidu vápenatého. Použití nejvyššího obsahu oxidu vápenatého v maltách urychlilo dobu hydratace z 142,2 hodiny (pro referenční vzorek) na 53,9 hodiny (pro mal C5 Zn). Což poměrově odpovídá urychlení hydratace při použití oxidu vápenatého jako v případě cementových past.

Z obrázku 10B je patrné, že cementové malty bez zinku, do kterých byl dávkován oxid vápenatý, nevykazovali rozdílné hodnoty uvolněného tepla. Toto celkově uvolněné teplo je nižší vůči cementovým pastám, především z důvodu nižšího množství portlandského cementu. U vzorků s obsahem oxidu zinečnatého (tedy cem C1 Zn a cem C5 Zn) je patrné, že se zvyšujícím se obsahem oxidu vápenatého se zvyšuje celkově uvolněné teplo. To je způsobeno jednak uvolněním vyššího tepla při namíchání směsi (tedy teplo odpovídajícímu hydrataci trikalciumaluminátu, smáčecí teplo a rozpouštěcí teplo, kdy právě největší význam bude mít rozpouštění oxidu vápenatého) a také uvolněním většího tepla hlavního hydratačního procesu. Vyšší teplo tohoto procesu bude způsobeno přítomností většího množství vápenatých iontů, vůči referenčnímu vzorku, ve kterém je podstatná část těchto iontů spotřebována na reakce s oxidem zinečnatým. Díky tomuto většímu množství vápenatých iontů je produkováno větší množství hydratačních produktů, při jejichž tvorbě se uvolňuje více tepla [31].

### 5.1.2 Cementové směsi s obsahem kyseliny mravenčí

Na obrázcích 11A, 11B, 12A a 12B jsou znázorněny diferenciální, respektive integrální, kalorimetrické křivky cementových past, do kterých byla dávkována kyselina mravenčí v molárních poměrech 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 a 5:1 vůči případnému oxidu zinečnatému. Pro lepší

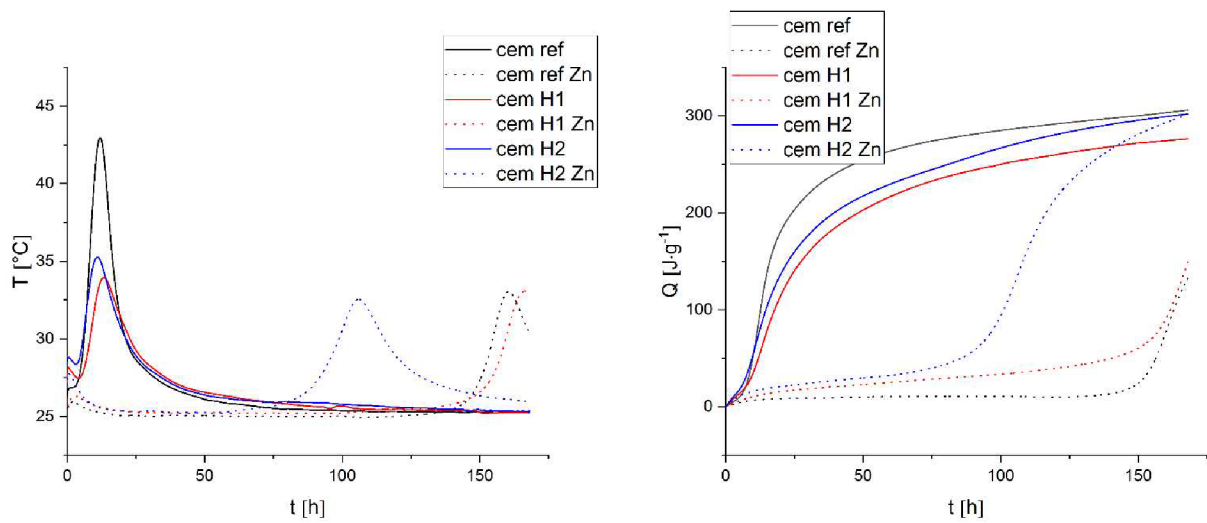
přehlednost byly křivky rozděleny do dvou samostatných grafů, jelikož mnoho hydratačních peaků se navzájem překrývalo.

Přítomná kyselina mravenčí ve směsi v určité míře reaguje s přítomnými vápenatými ionty za vzniku mravenčanu vápenatého. Dále mravenčanové ionty velmi snadno reagují s trikalciualuminátem za vzniku produktu podobného ettringitu jen s mravenčanovými ionty. Kyselina mravenčí také ovlivňuje rozpustnost cementových fází a zvyšuje rozpustnost zinkanátů (v případě vzorků s obsahem oxidu zinečnatého). Kyselé pH může podporovat uvolňování vápenatých iontů, kterými je hydratace posléze urychlena [11, 18, 27, 28].

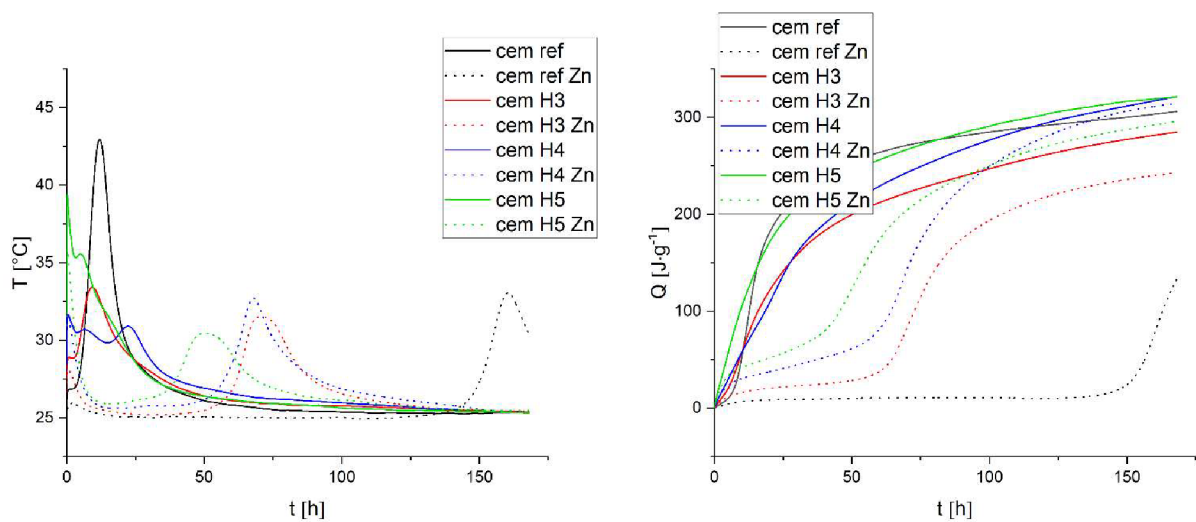
Z obrázků 11A a 12A, tedy z diferenciálních křivek cementových past s přidavkem kyseliny mravenčí, je patrné, že se zvyšujícím se obsahem této kyseliny se zkracuje doba hydratace jak pro směsi bez oxidu zinečnatého, tak i s tímto retardujícím oxidem. U vzorků s nejnižším obsahem kyseliny mravenčí, ať už v přítomnosti oxidu zinečnatého či nikoliv (vzorky cem H1a cem H1 Zn zpomalili hydrataci na 13,3 hodiny a 166,9 hodiny, tedy posun o 1,1 hodiny, respektive o 2,1 hodiny vůči referenčním vzorkům), je patrné zpomalení doby hydratace vůči referencím. Je to způsobeno nízkým obsahem kyseliny, kdy se projeví především negativní jevy spojené s hydratací v přítomnosti kyseliny mravenčí. U vyšších dávek kyseliny již byla patrná jen akcelerace hydratačního procesu. Toto zjištění, tedy že kyselina mravenčí v nízkém množství hydrataci zpomaluje a ve vyšším pak již zrychluje je dokázáno ve studii [27]. U směsi cem H4 a cem H5 je patrná tvorba dvojitého peaku, respektive ramínka na peaku. Tvorba těchto dvou peaků může odpovídat vyčerpání síranů a jejich ekvivalentu (fáze ekvivalentní k ettringitu jen místo síranových iontů jsou zde mravenčanové ionty, jak je uvedeno v [27]). Tyto dvojité peaky mohou také odpovídat složitým hydratačním pochodům v přítomnosti velkého množství kyseliny mravenčí. V případě směsi cem H3 Zn, cem H4 Zn a cem H5 Zn je na diferenciálních křivkách patrný nárůst teploty u prvního peaku (tedy peaku odpovídajícímu převážně hydrataci trikalciualuminátu) vůči referenčnímu vzorku nebo vzorkům s nižším obsahem kyseliny mravenčí. Tento nárůst mohl být způsoben tvorbou většího množství fází podobných ettringitu jen s mravenčanovými ionty. Tedy i v přítomnosti oxidu zinečnatého probíhala hydratace v přítomnosti vyššího množství kyseliny složitě. Právě u vzorků s vysokým obsahem kyseliny mravenčí (cem H4 a cem H5) není zcela jasné, jak moc je hydratace urychlena vůči referenčnímu vzorku, především z důvodu nepřehlednosti hydratačních peaků. [27]

Na obrázcích 11B a 12B jsou poté znázorněny integrální křivky cementových past s obsahem kyseliny mravenčí. Celkově uvolněné teplo směsi s obsahem oxidu zinečnatého dosahovalo nižších hodnot, než tomu bylo u korespondujících směsí bez tohoto oxidu. V případě, že by měření hydratačních procesů probíhalo déle než týden, směs cem H1 Zn by pravděpodobně dosáhla podobné hodnoty celkově uvolněného tepla jako ostatní směsi s obsahem oxidu zinečnatého. Je patrné, že navzdory složitým hydratačním procesům v nadbytku kyseliny mravenčí u směsi cem H4 a cem H5, bylo celkově uvolněné teplo srovnatelné s ostatními vzorky cementových past bez obsahu zinku. Nižší stanovená hodnota celkově uvolněného tepla směsi cem H3 Zn, mohla být způsobena právě složitými hydratačními pochody v přítomnosti vyššího obsahu kyseliny mravenčí, kdy rozdíl v celkově uvolněném teple je způsoben uvolněním nižšího tepla v hlavním hydratačním peaku.

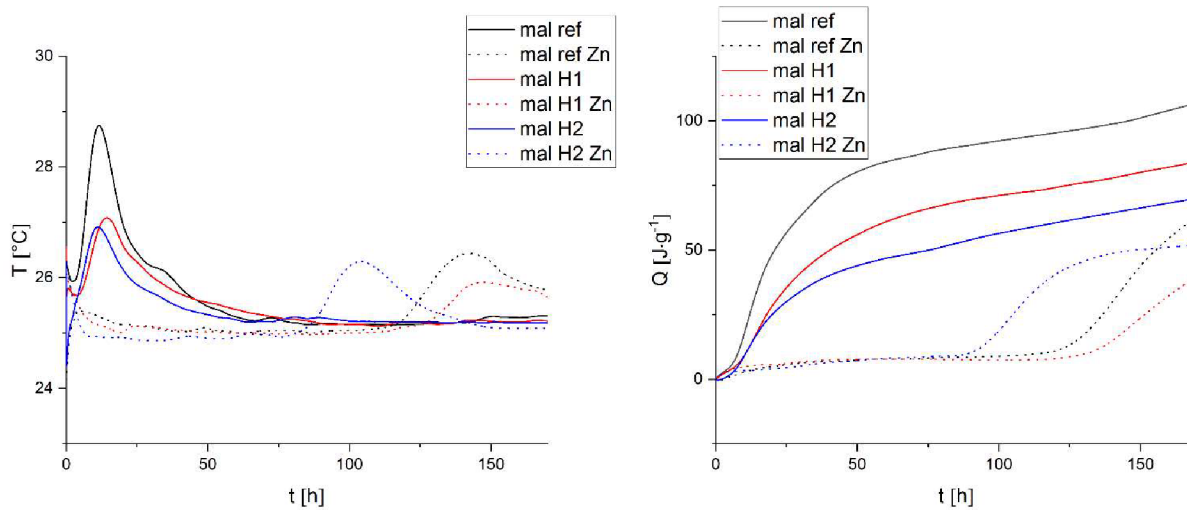




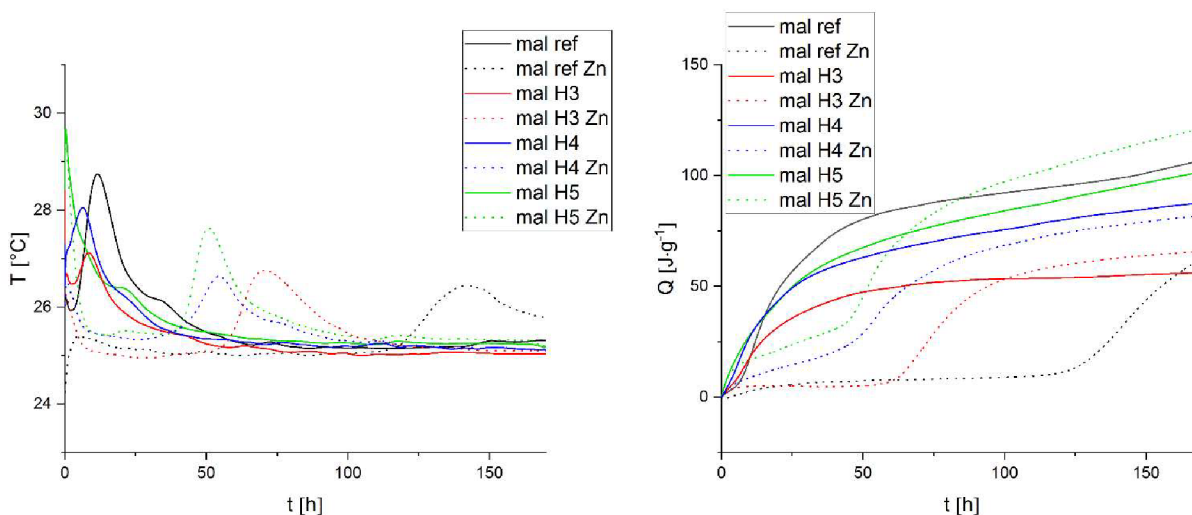
**Obrázek 11:** A – (vlevo) diferenciální kalorimetrické křivky, B – (vpravo) integrální kalorimetrické křivky cementových past s přidavkem kyseliny mravenčí



**Obrázek 12:** A – (vlevo) diferenciální kalorimetrické křivky, B – (vpravo) integrální kalorimetrické křivky cementových past s obsahem kyseliny mravenčí



**Obrázek 13:** A – (vlevo) diferenciální kalorimetrické křivky, B – (vpravo) integrální kalorimetrické křivky cementových malt s obsahem kyseliny mravenčí



**Obrázek 14:** A – (vlevo) diferenciální kalorimetrické křivky, B – (vpravo) integrální kalorimetrické křivky cementových malt s obsahem kyseliny mravenčí

Na obrázcích 13A, 13B, 14A a 14B jsou vyobrazeny diferenciální, respektive integrální, kalorimetrické křivky cementových malt, do kterých byla přidána kyselina mravenčí v molárních poměrech 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 a 5:1 vůči případnému oxidu zinečnatému. Jednotlivé kalorimetrické křivky byly opět pro lepší přehlednost rozděleny do dvou grafů.

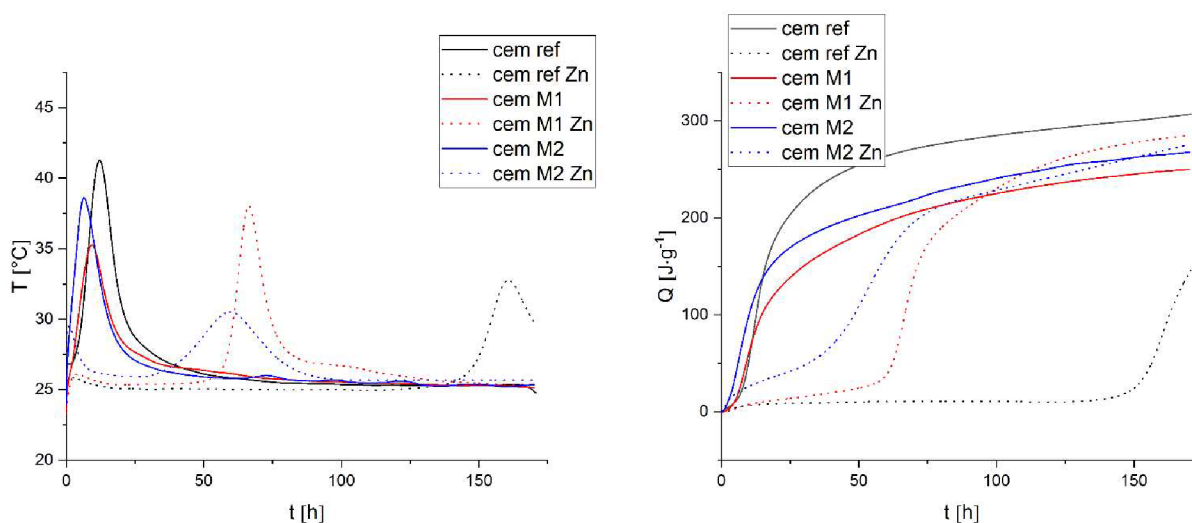
Na obrázcích 13A a 14A je zcela patrný trend zkracujících se časů maximálních hydratačních peaků s rostoucím obsahem kyseliny mravenčí ve vzorku. Tento trend je platný jak pro vzorky s obsahem oxidu zinečnatého, tak i bez obsahu tohoto oxidu. Podobně jako v případě cementových past, i zde u malt, se projevil negativní jev zpomalení doby hydratace u směsí s nejnižším obsahem kyseliny mravenčí (směs mal H1 prodloužila dobu hydratace o 3,4 hodiny a mal H1 Zn o 4,8 hodiny vůči referenčním vzorkům). Tento jev zpomalení hydratace je u cementových malt podobně významný jako u cementových past. Ramínko patrně

na hlavním hydratačním peaku vzorků malt bez obsahu oxidu zinečnatého bude náležet procesu přeměny ettringitu, respektive ekvivalentní látky s mravenčanovými ionty, na monosulfát, respektive na ekvivalentní látky s mravenčanovými anionty [18, 27]. U vzorku mal H5 je patrný jen jeden peak, kdy použitím vysokého množství kyseliny mravenčí došlo k posunu hlavního hydratačního peaku do oblasti peaku příslušícímu reakci trikalciomaluminátu. Se zvyšujícím se obsahem kyseliny mravenčí ve vzorcích obsahujících oxid zinečnatý docházelo k postupnému zkracování hydratační doby, kdy rozdíl mezi vzorkem s nejvyšším obsahem kyseliny (mal H5 Zn s dobou hydratace 50,3 hodiny) a druhým nejvyšším obsahem kyseliny (mal H4 Zn s dobou hydratace 54,0 hodiny) je jen 3,7 hodiny [18, 27]

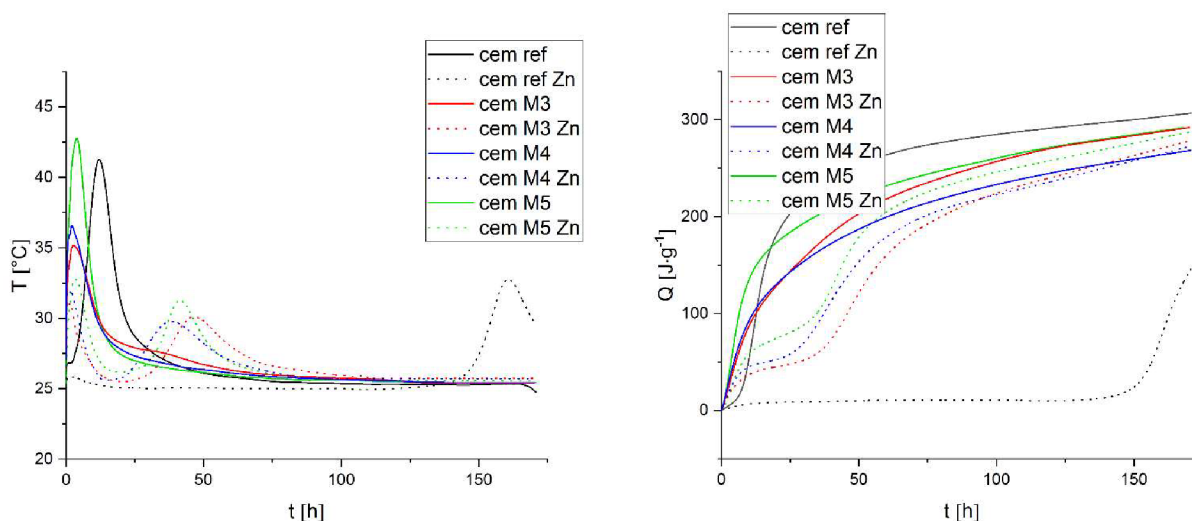
Z obrázků 13B a 14B je patrné, že vzorky cementových malt bez obsahu oxidu zinečnatého dosáhly po týdnu hydratačních procesů nižšího celkově uvolněného tepla vůči referenčnímu vzorku. Z obrázků je patrné, že uvolněné teplo s rostoucím obsahem kyseliny mravenčí postupně klesá do minima u vzorku mal H3. U vzorků mal H4 a mal H5 je patrný nárůst celkově uvolněného tepla. Tento nárůst mohl být způsoben vysokým obsahem kyseliny mravenčí, která ovlivnila průběh hydratace, kdy se do procesu začali zapojovat další reakce kyseliny mravenčí s přítomnými látkami. Pro přesnější popis vlivu vysokého obsahu kyseliny mravenčí by bylo potřeba provést další měření. U vzorků s obsahem oxidu zinečnatého je patrný odlišný trend, kdy se zvyšujícím se obsahem kyseliny mravenčí celkově uvolněné teplo postupně roste. Je patrné, že u vzorků mal H4 Zn a mal H5 Zn je zvýšení celkově uvolněného tepla způsobeno nárůstem uvolněného tepla při reakci trikalciomaluminátu, který pravděpodobně reagoval s nadbytkem kyseliny mravenčí za vzniku fáze podobné ettringitu [18, 27].

### **5.1.3 Cementové směsi s obsahem mravenčanu vápenatého**

Na obrázcích 15A, 15B, 16A a 16B jsou zaznamenány diferenciální, respektive integrální kalorimetrické křivky cementových past do kterých byl přidán mravenčan vápenatý jako akcelerátor hydratačních procesů v molárních poměrech 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 a 5:1 vůči případnému 1% hm. oxidu zinečnatého. Opět byly jednotlivé kalorimetrické křivky rozděleny do dvou separátních grafů pro co největší přehlednost.



**Obrázek 15:** A – (vlevo) diferenciální kalorimetrické křivky, B – (vpravo) integrální kalorimetrické křivky cementových past s obsahem mravenčanu vápenatého



**Obrázek 16:** A – (vlevo) diferenciální kalorimetrické křivky, B – (vpravo) integrální kalorimetrické křivky cementových past s obsahem mravenčanu vápenatého

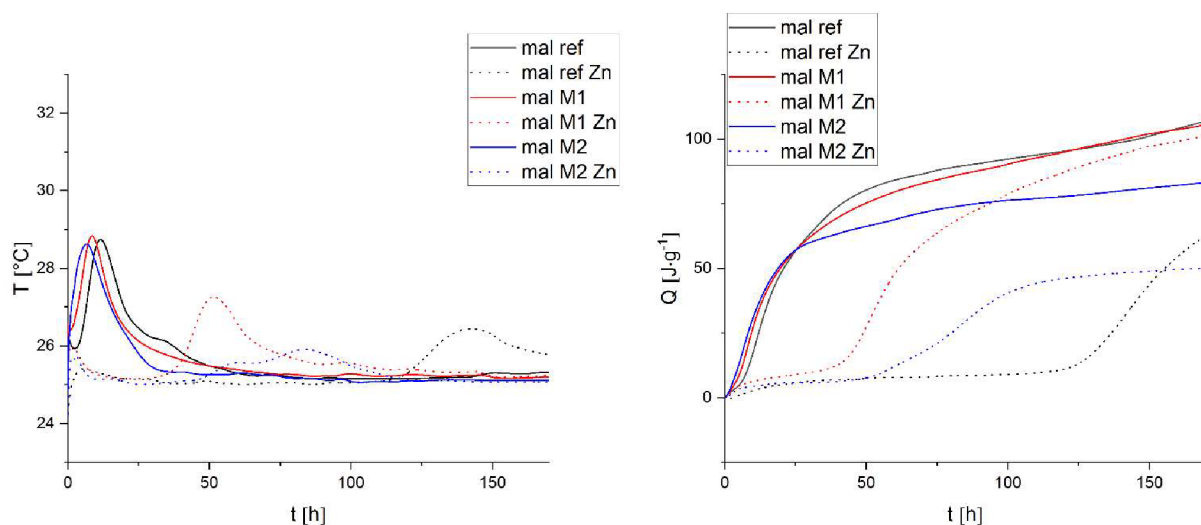
Z diferenciálních kalorimetrických křivek, znázorněných na obrázcích 15A a 16A je patrné, že mravenčan vápenatý účinně zkracuje dobu potřebnou pro dosažení maxima hlavního hydratačního peaku. Jak je patrné, tak při použití mravenčanu vápenatého nedochází u vzorků s nejnižším obsahem této látky (cem M1 a cem M1 Zn) k negativnímu jevu prodloužení hydratační doby, jak je tomu u směsí obsahujících kyselinu mravenčí. Je to způsobené mimo jiné i charakterem samotné látky, kdy rozpustnost mravenčanu vápenatého ve vodě není vysoká, a proto se mravenčanové ionty do roztoku dostávají postupně, a ne naráz jako v případě použití kyseliny. Právě postupné rozpouštění mravenčanu může hrát roli v procesu hydratace. Naopak při použití mravenčanu vápenatého je třeba dávat si pozor na dávkování, kdy, jak je patrné, vzorky s nejvyšším obsahem této soli (cem M5 a cem M5 Zn) nezkrátily dobu hydratace, jak by se dalo předpokládat, ale opět ji trochu prodloužili. Toto zpomalení bylo způsobeno

předávkováním směsí mravenčanovými ionty, kdy díky přebytku mravenčanových iontů došlo k složitějším reakcím při hydrataci. Nejrychleji tedy zhydratovali vzorky cem M4 a cem M4 Zn s časy hydratace 1,1 hodiny a 37,7 hodiny, tedy výrazně lepšími časy vůči referencím (cem ref 12,2 hodiny a cem ref Zn 164,8 hodiny). Tato velmi krátká doba dosažení maxima hlavního hydratačního vrcholu u vzorku cem M4 (ale podobných časů dosáhly i vzorky cem M3, s dobou hydratace 2,0 hodiny, a cem M5, s dobou hydratace 3,9 hodiny) je již pro běžné použití nežádoucí, jelikož neposkytuje mnoho času pro zpracování cementové pasty. U vzorků s obsahem oxidu zinečnatého je patrný postupný nárůst prvního peaku, kdy docházelo k reakci mezi trikalciualuminátem, přítomnými mravenčanovými ionty, za vzniku fáze podobné ettringitu. Nárůst tohoto peaku mohl být dále způsoben uvolněním většího tepla při samotném rozpouštění mravenčanu vápenatého, nebo reakcemi  $C_3A$  a mravenčanem vápenatým s oxidem zinečnatým, jak je naznačeno ve studiích [29] a [30]. [16, 18, 24, 25, 29, 30].

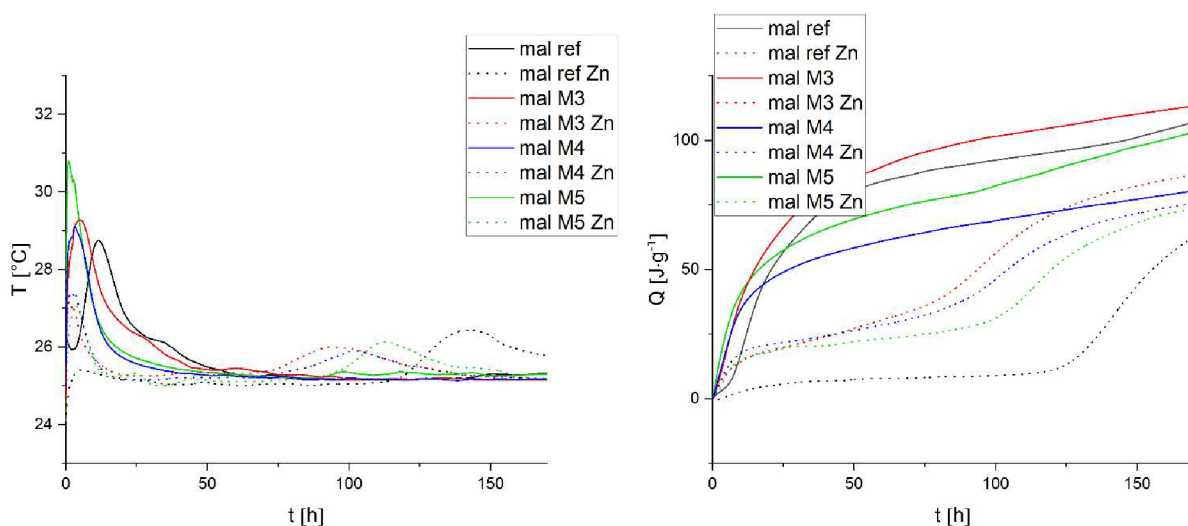
Z obrázků 15B a 16B je patrné, že celkově uvolněné teplo všech sledovaných cementových past s obsahem jen mravenčanu vápenatého je velmi podobné, přičemž je nižší vůči referenčnímu vzorku. Se zvyšujícím se obsahem mravenčanu se celkově uvolněné teplo těchto vzorků postupně zvyšuje, především protože se uvolňuje více tepla při rozpouštění mravenčanu vápenatého a také vzniká více ettringitu podobné fáze s mravenčanovými anionty. V případě vzorků s obsahem oxidu zinečnatého se celkově uvolněné teplo po týdnu hydratace výrazně nemění. Je patrný trend zvyšujícího se množství tepla uvolněného v oblasti prvního peaku a s tím spojeného snižujícího se tepla uvolněného při hlavním hydratačním pochodu. [16, 24].

Na obrázcích 17A, 17B, 18A a 18B jsou zaznamenány diferenciální, respektive integrální kalorimetrické křivky cementových malt, do kterých byla jako akcelerační přísada dávkována vápenatá sůl kyseliny mravenčí v molárních poměrech vůči případnému oxidu zinečnatému 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 a 5:1. Opět pro lepší přehlednost byly jednotlivé kalorimetrické křivky rozděleny do dvou separátních grafů.

Jak je patrné na obrázku 17A a především pak na obrázku 18A u směsí s obsahem oxidu zinečnatého, od 50 hodiny do 100 hodiny, v závislosti na zvyšující se koncentraci mravenčanu vápenatého, se objevuje peak. Lze předpokládat, že především u směsí mal M3 Zn, mal M4 Zn a mal M5 Zn, tyto peaky neodpovídají hlavnímu hydratačnímu peaku, jelikož se zvyšující se koncentrací mravenčanu vápenatého v těchto vzorcích se tento peak objevuje v čím dál pozdějších časech. U směsi mal M2 Zn je patrné, že mezi diskutovanou 50 až 100 hodinou se objevuje dvojpeak, kdy pravděpodobně první peak náleží hydrataci a druhý peak jinému procesu. Tento peak, objevující se mezi 50 a 100 hodinou, bude nejpravděpodobněji náležet teplu uvolněnému při složité přeměně fáze podobné ettringitu na fázi podobnou monosulfátu s mravenčanovými anionty. Tyto ekvivalentní minerály vznikaly přednostně vůči samotnému ettringitu. Samotný ettringit začal vznikat později a u těchto sledovaných peaků také mohl hrát svoji roli. Vznik ekvivalentních minerálů k ettringitu jen s mravenčanovými ionty popisují i studie [19] a [23]. Tyto peaky mohou být také způsobeny předávkováním vzorku mravenčanem vápenatým, kdy se projeví složité reakce mravenčanových iontů s přítomnými látkami.



**Obrázek 17:** A – (vlevo) diferenciální kalorimetrické křivky, B – (vpravo) integrální kalorimetrické křivky cementových malt s obsahem mravenčanu vápenatého



**Obrázek 18:** A – (vlevo) diferenciální kalorimetrické křivky, B – (vpravo) integrální kalorimetrické křivky cementových malt s obsahem mravenčanu vápenatého

Z obrázků 17A a 18A je patrné, že směsi se zvyšujícím se obsahem mravenčanu vápenatého dosahují maxima hlavního hydratačního peaku v kratších časech. Je patrné, že u cementových malt se neprojevil efekt předávkování směsi vápenatou solí kyseliny mravenčí jako u cementových past, kdy směs s nejvyšším obsahem mravenčanu vápenatého hlavní hydratační proces mírně zpomalila. U cementové malty mal M5 je patrný jen jeden peak s ramínkem, kdy není zcela možné určit čas dosažení hlavního hydratačního peaku, jelikož ani vrchol peaku ani ramínko na tomto peaku nemusí odpovídat době hydratace. V případě, že by ramínko sledovaného peaku odpovídalo době hydratace (čas dosažení 3,1 hodiny), pak by směs mal M5 byla pro běžné použití naprosto nevhodná s takto extrémně krátkým časem hydratace.

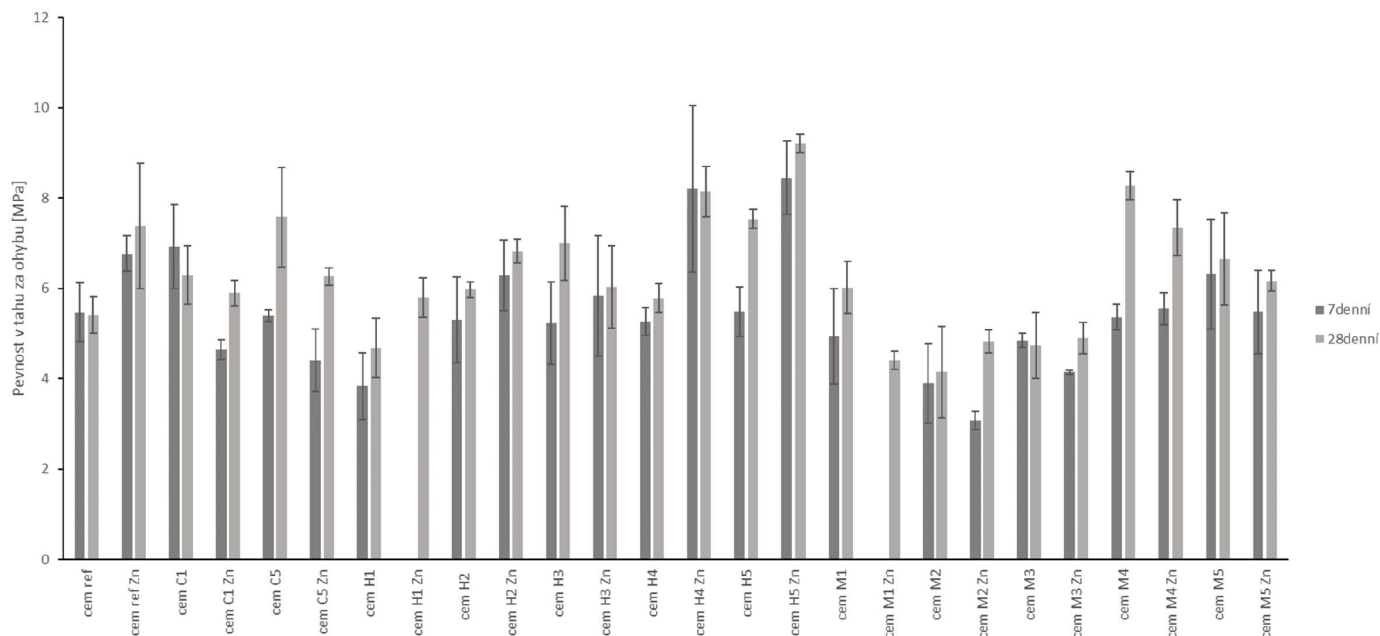
Jak je patrné na obrázcích 17B a 18B, v přítomnosti oxidu zinečnatého se zvyšujícím se obsahem mravenčanu vápenatého se celkově uvolněné teplo po týdně hydratačních reakcí postupně snižuje. U směsí bez obsahu zinku je patrný pokles celkově uvolněného tepla jen u směsí s nízkým obsahem mravenčanu vápenatého, přesněji řečeno tedy u směsí mal M1 a mal M2, což potvrzují studie [19] a [23]. U směsí s vyšším obsahem mravenčanu vápenatého je již celkově uvolněné teplo různé, což je způsobeno předávkováním vzorků mravenčanem vápenatým, kdy tato sůl reaguje složitými mechanismy a začínají se projevovat nežádoucí reakce, jak bylo naznačeno ve studii [23]. V přítomnosti oxidu zinečnatého nedochází k tak zřejmým odchylkám celkově uvolněných tepel po týdně hydratačních procesů především z důvodu reakce oxidu zinečnatého s mravenčanovými ionty, kdy právě touto reakcí dochází ke spotřebě přebytečných mravenčanových iontů a nedochází tak k významným přebytkům těchto iontů. [18, 23, 31]

## 5.2 Mechanické vlastnosti

V následujících kapitolách jsou prezentovány výsledky jednotlivých mechanických vlastností, jako je pevnost v tahu za ohybu, pevnost v tlaku, zkouška rozlivem a porozita zkoumaných cementových směsí.

### 5.2.1 Pevnost v tahu za ohybu

Na obrázku 19 je záznam 7denních a 28denních pevností v tahu za ohybu cementových past. U vzorků cem H1 Zn a cem M1 Zn nemohla být pevnost v tahu za ohybu po týdně zaznamenána, jelikož se pohybovala pod hranici detekce měřicího přístroje. Jinými slovy tyto dvě směsi po týdně nedosáhly potřebné minimální pevnosti.



Obrázek 19: Záznam pevností v tahu za ohybu cementových past po 7 a po 28 dnech

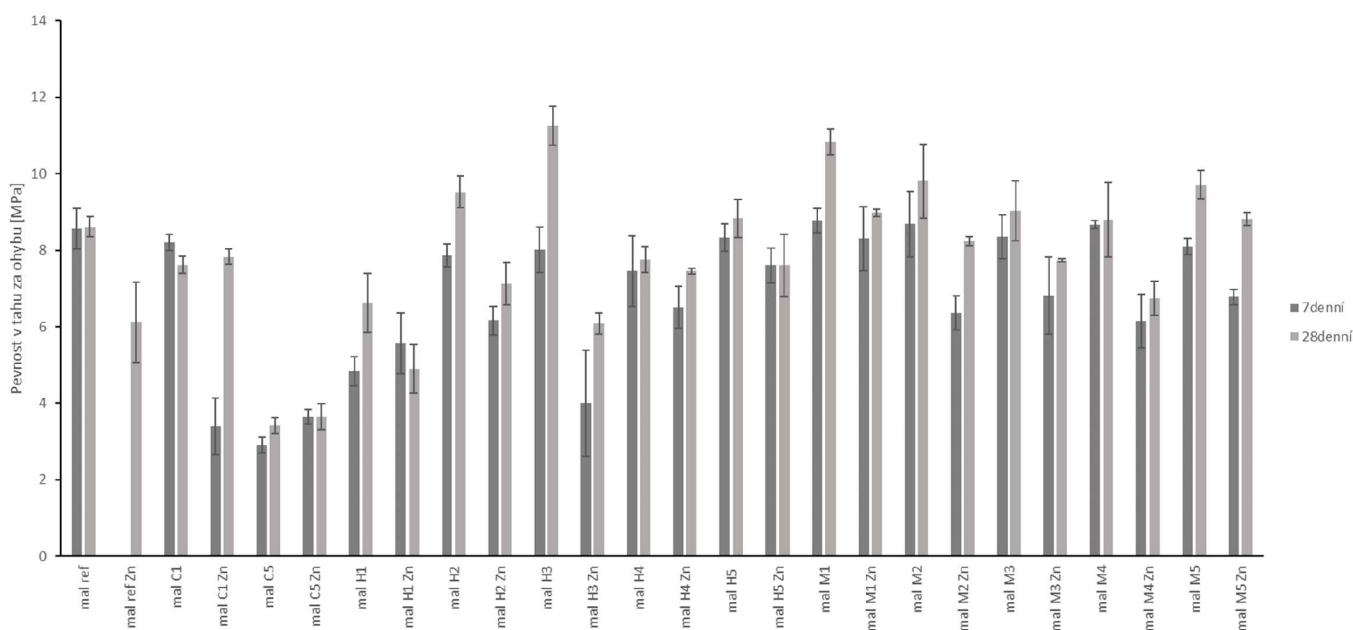
Z obrázku 19 je patrné, že u všech zkoumaných směsí došlo mezi 7denním a 28denním měřením k nárůstu pevností v tahu za ohybu. U referenčních vzorků cem ref a cem ref Zn je patrné, že oxid zinečnatý podporuje měřené pevnosti.

U směsí cementových past, do kterých byl jako akcelerátor přidán oxid vápenatý, je patrný opačný trend, kdy vzorky s obsahem oxidu zinečnatého dosáhly nižších pevností než příslušné vzorky bez obsahu tohoto oxidu. Což může být způsobeno především spotřebou přítomných vápenatých iontů, získaných z oxidu vápenatého, v reakcích s oxidem zinečnatým, za vzniku fázi, které nepřispívají k zlepšení mechanických vlastností. Dále mohou být tyto nižší pevnosti způsobeny vznikem vyššího množství portlanditu. [5, 32, 34]

U vzorků cementových past, do kterých byla jako akcelerátor hydratace dávkována kyselina mravenčí, je patrné, že zde zinek opět fungoval jako látka zlepšující vlastnosti. Jedinou výjimkou je vzorek cem H1 Zn, který nedosáhl po 7 dnech minimálních pevností, z důvodu neúplného zhydratování. U cementových past s kyselinou mravenčí, je také patrné, že zvyšující se obsah této kyseliny nijak významně nepodporoval vyšší hodnoty pevností v tahu za ohybu. Výjimkou jsou směsi cem H4 Zn a cem H5 Zn, které dosáhly signifikantně vyšších hodnot pevností v tahu za ohybu vůči zbytku příslušných vzorků, díky vzniku velkého množství fáze podobné ettringitu s mravenčanovými anionty, které přispěli k mechanickým vlastnostem. Přítomný oxid zinečnatý mohl pro tyto nově vznikající fáze působit jako nukleační centrum, a tyto fáze měli vhodné podmínky pro krystalizaci [27, 29, 32, 34]

Pro vzorky cementových past, do kterých byl dávkován mravenčan vápenatý, je patrný trend nižších pevností v tahu za ohybu u vzorků s obsahem oxidu zinečnatého vůči korespondujícím vzorkům bez tohoto oxidu. Pevnosti v tahu za ohybu se postupně s rostoucím obsahem mravenčanu vápenatého zvyšují až do maxima a poté poklesnou. Toto zhoršení pevností má na svědomí především předávkování směsi mravenčanem vápenatým, kdy mohlo dojít ke krystalizaci většího množství látek obsahujících právě tyto mravenčanové ionty, které nepodporovali měřené pevnosti. [18, 19, 23]

N obrázku 20 jsou zaznamenány 7denní a 28denní pevnosti v tahu za ohybu cementových malt. U vzorku mal ref Zn nebylo možné zaznamenat relevantní hodnotu pevností po 7 dnech, jelikož hlavní hydratační pochody nebyly zcela dokončeny.



**Obrázek 20:** Záznam pevností v tahu za ohybu pro vzorky cementových malt



Z obrázku 20 je patrné, že pevnosti v tahu za ohybu cementových malt s obsahem oxidu vápenatého jako akcelerační přísadou, nejsou touto složkou pozitivně ovlivněny. U vzorku s nízkým obsahem oxidu vápenatého (mal C1 a mal C1 Zn) jsou patrné srovnatelné pevnosti po 28 dnech. Nízká 7denní pevnost v tahu za ohybu u vzorku cem C1 Zn bude způsobena především pomalou hydratací tohoto vzorku. Vzorky s vysokým obsahem oxidu vápenatého (mal C5 a mal C5 Zn) na druhou stranu dosáhli velmi nízkých pevností v tahu za ohybu. Tyto nízké hodnoty pevností mohly být způsobeny tvorbou většího množství portlanditu na úkor C-S-H gelu, kdy právě vznikající portlandit nepřináší do materiálu zlepšení mechanických vlastností. [5]

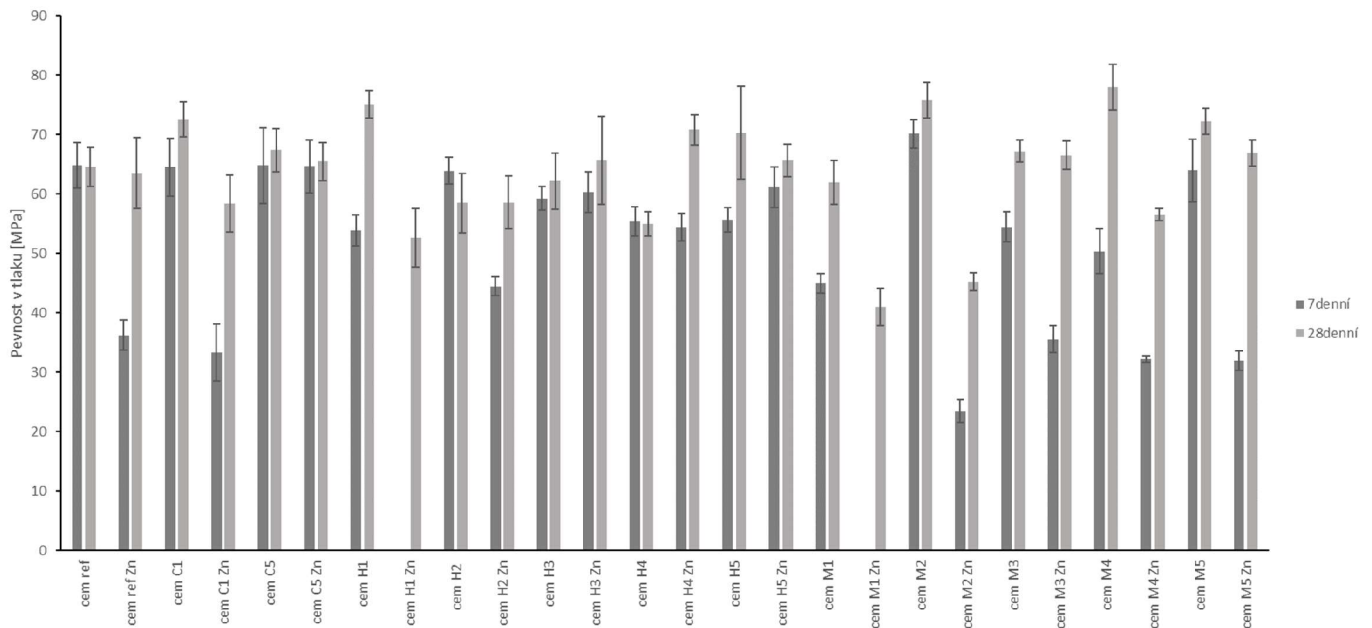
U cementových malt, do kterých byla dávkována kyselina mravenčí jako akcelerační přísada, je patrný trend nižších pevností vzorků s oxidem zinečnatým než u vzorků bez tohoto oxidu. U cementových malt bez obsahu zinku je patrné, že do molárního poměru vůči případnému oxidu zinečnatému 3:1, pevnosti v tahu za ohybu stoupají. U vzorků mal H4 a mal H5 došlo k poklesu sledované pevnosti, pravděpodobně z důvodu předávkování cementové směsi akcelerační přísadou a krystalizací fází nepodporujících mechanické vlastnosti. U vzorků, do kterých byl přidán oxid zinečnatý není patrné výrazný růst pevností s růstem obsahu kyseliny mravenčí, všechny tyto vzorky dosahují velmi podobných hodnot pevností v tahu za ohybu. [27]

U cementových malt s obsahem mravenčanu vápenatého je patrné, že vzorky, do kterých byl dávkován oxid zinečnatý dosahují nižších pevností vůči srovnatelným vzorkům bez zinku. S rostoucím množstvím mravenčanu vápenatého nedochází k znatelné změně pevností v tahu za ohybu. V případě nejvyššího dávkování mravenčanu vápenatého tedy pravděpodobně nedocházelo k tvorbě ne zcela žádoucích krystalů, jako v případě použití kyseliny mravenčí v nejvyšších koncentracích.

Pevnost v tahu za ohybu všech měřených vzorků mohla být ovlivněna nedokonalostmi testovaných těles, jakými mohli být vzduchové bubliny či nedokonalosti v použitém kamenivu. Pro přesnější výsledky pevnosti v tahu za ohybu by bylo potřeba otestovat podstatně větší množství testovacích těles pro získání statisticky přesných výsledků.

### **5.2.2 Pevnost v tlaku**

Na obrázku 21 jsou zaznamenány pevnosti v tlaku cementových past po 7 dnech a po 28 dnech od namíchání. U vzorků cem H1 Zn a cem M1 Zn nebyly pevnosti v tlaku změřeny z důvodu nízkých hodnot, které se pohybovaly na a především pod hranicí detekovatelnosti měřicího přístroje.



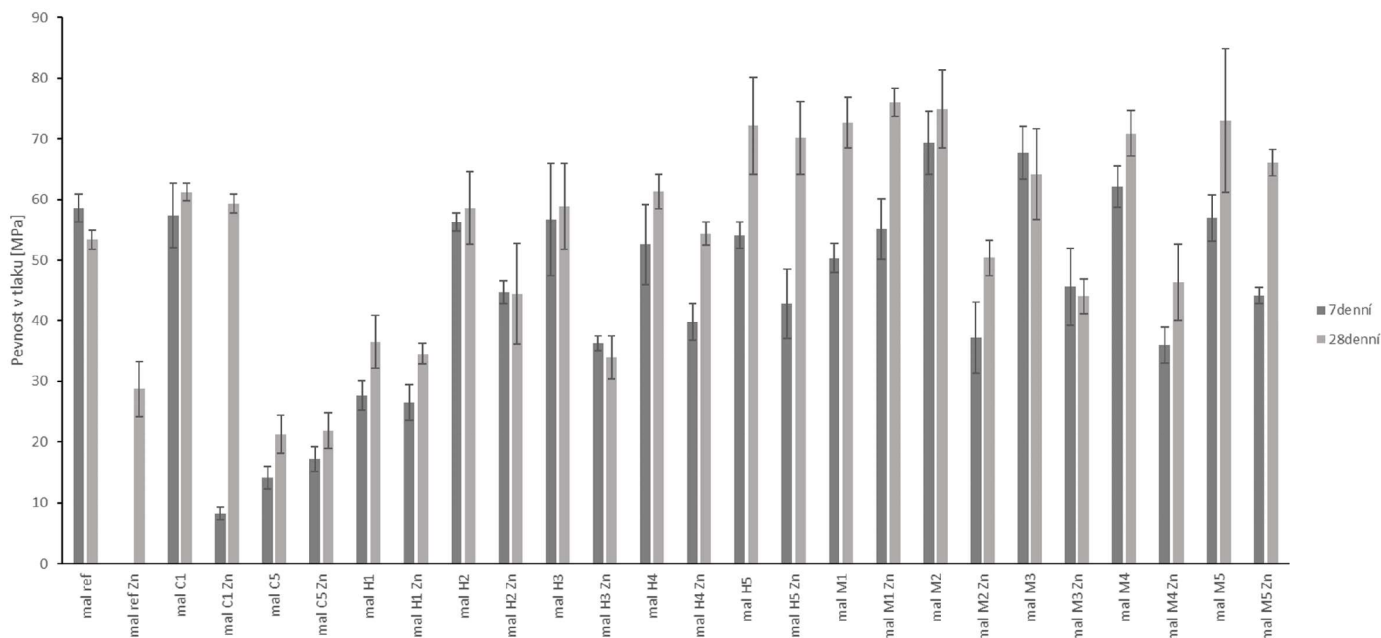
**Obrázek 21:** Grafické znázornění pevností v tlaku po 7 dnech a po 28 dnech cementových past

Z obrázku 21 je patrné, že vzorek cem C1 Zn dosáhl nižších pevností než cem C1. Tento jev nižších pevností v tlaku u vzorku cem C5 Zn, než u vzorku cem C5 patrný není. U těchto dvou vzorků vyšla pevnost srovnatelná. Nižší 7denní pevnost v tlaku u vzorku cem C1 Zn je způsobena pomalejším nástupem hlavních hydratačních procesů.

U vzorků cementových past s obsahem kyseliny mravenčí není patrný žádný jednoznačný trend. Pevnosti v tlaku cementových past s obsahem oxidu zinečnatého jsou s rostoucím množstvím akcelerující látky velmi konstantní (vyjma 7denních pevností vzorku cem H1 Zn, který nedosáhl zaznamenaných hodnot). Shodných hodnot pevností v tlaku dosáhly i vzorky bez obsahu zinku, kdy rozdíly v pevnostech těchto vzorků byly způsobeny především odchylkami a defekty v jednotlivých vzorcích.

U vzorků cementových past, do kterých byl dávkován mravenčan vápenatý, je patrný trend nižších pevností směsí s obsahem oxidu zinečnatého než u vzorků bez tohoto oxidu. U vzorků cem M3, cem M4 a cem M5 jsou patrné nižší pevnosti v tlaku po 7 dnech vůči vzorku cem M2. Tento jev mohl být způsoben předávkováním vzorků vápenatou solí. U 28denních pevností tento jev není patrný, lze tedy předpokládat, že tato vápenatá sůl doreagovala na konečné produkty. [27]

Na obrázku 22 jsou zaznamenány pevnosti v tlaku po 7 dnech a po 28 dnech cementových malt. U vzorku mal ref Zn nebyly po týdnu naměřeny relevantní hodnoty pevností v tlaku, jelikož hodnoty byly na hranici šumu měřícího přístroje.



**Obrázek 22:** Grafické znázornění pevností v tlaku cementových malt

Z obrázku 22 je patrné, že cementové malty s obsahem oxidu vápenatého v molárním poměru 5:1 vůči případnému oxidu zinečnatému dosáhly extrémně nízkých pevností v tlaku jak po 7 dnech tak po 28 dnech. Tyto nízké pevnosti v tlaku mohli být zapříčiněny vznikem velkého množství portlanditu na úkor C-S-H gelu. Nízká 7denní pevnost v tlaku u vzorku mal C1 Zn byla způsobena pozdním nástupem hlavních hydratačních reakcí. Po 28 dnech hydratace již došlo k signifikantnímu nárůstu pevností v tlaku. [3, 5]

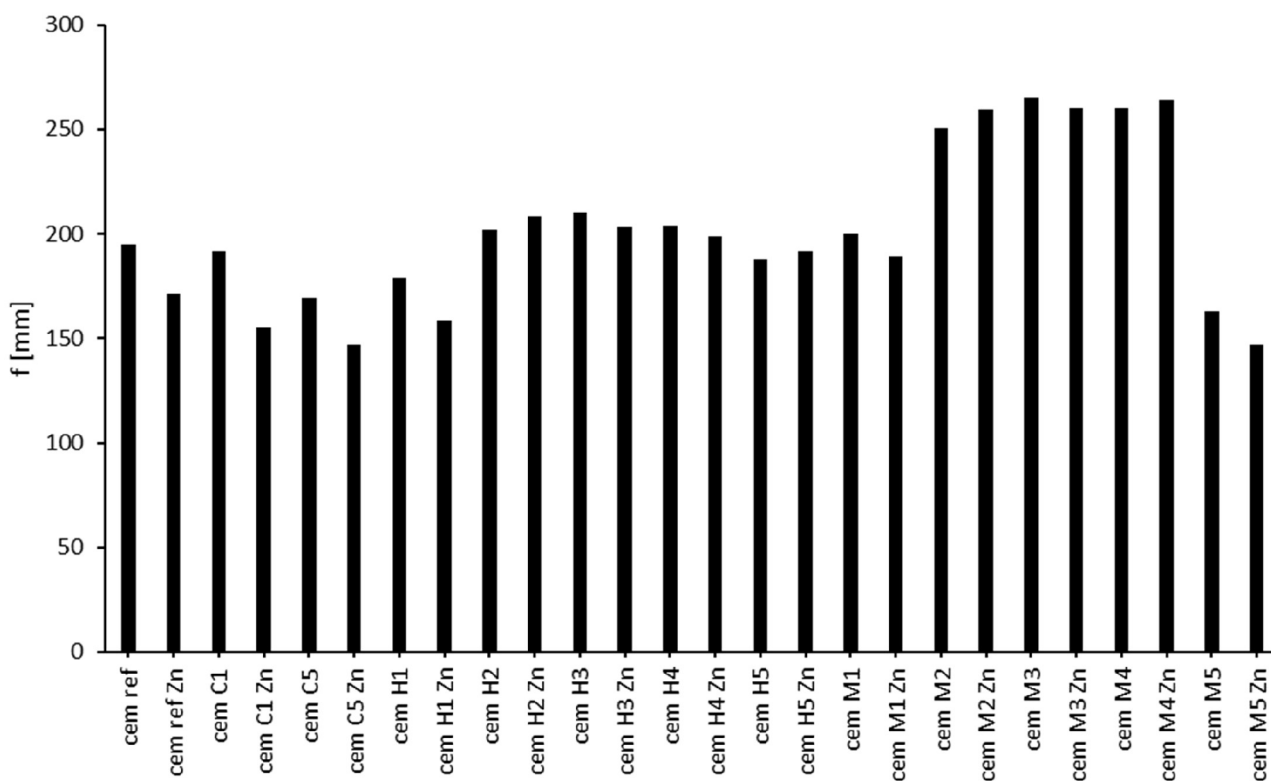
Vzorky cementových malt, do kterých byla dávkována kyselina mravenčí v nejnižší koncentraci (mal H1 a mal H1 Zn) dosáhly velmi podobných hodnot pevností v tlaku po 7 dnech i po 28 dnech. U vzorků, které obsahovali jen kyselinu mravenčí je patrný trend postupně se zvyšujících pevností s rostoucí koncentrací kyseliny. Vzorky, do kterých kromě kyseliny mravenčí byl dávkován i oxid zinečnatý, dosahovali nižších pevností v tlaku vůči příslušným vzorkům bez zinku. U těchto vzorků, které obsahovali zinek ve formě oxidu, je také patrný trend postupně se zvyšujících pevností, především pak 28denních. Výjimkou tvoří vzorek mal H3 Zn, který dosáhl nižších hodnot pevností v tlaku. Tato odchylka mohla být způsobena defekty v měřených tělesech. Zvyšování pevností s rostoucím množstvím mravenčanových iontů popisují například studie [18, 23, 25].

Pro vzorky, obsahující jen mravenčan vápenatý jako akcelerační přísadu, platí, že 28denní pevnosti v tlaku jsou velmi podobné. U 7denních pevností je patrný trend zvyšujících se pevností v tlaku do vzorku mal M2, od kterého týdenní pevnosti v tlaku postupně klesají. U vzorků, do kterých byl přidán oxid zinečnatý, je pevnost v tlaku nižší, než byla stanovena pro vzorky bez zinku. Výjimkou je vzorek mal M1 Zn, který dosáhl vyšších 7denních i 28denních pevností v tlaku než mal M1. Mezi vzorky obsahujícími oxid zinečnatý i mravenčan vápenatý

je patrné postupné snižování pevností v tlaku do minima a poté opět nárůst těchto pevností. Toto postupné snižování může být způsobeno reakcemi mravenčanu vápenatého s přítomným oxidem zinečnatým, za vzniku minerálů se špatnými mechanickými vlastnostmi. Při předávkování směsi mravenčanem vápenatým, bylo ve směsi přítomno dostatečné množství mravenčanových iontů pro reakce s trikalciumsilikátem za vzniku minerálů podporujících mechanické vlastnosti. [18, 19]

### 5.2.3 Zkouška rozlivem

Na následujících obrázcích (obrázky 23 a 24) jsou zaznamenány hodnoty zjištěného rozlití ( $f$ ) pro cementové pasty, respektive pro cementové malty.



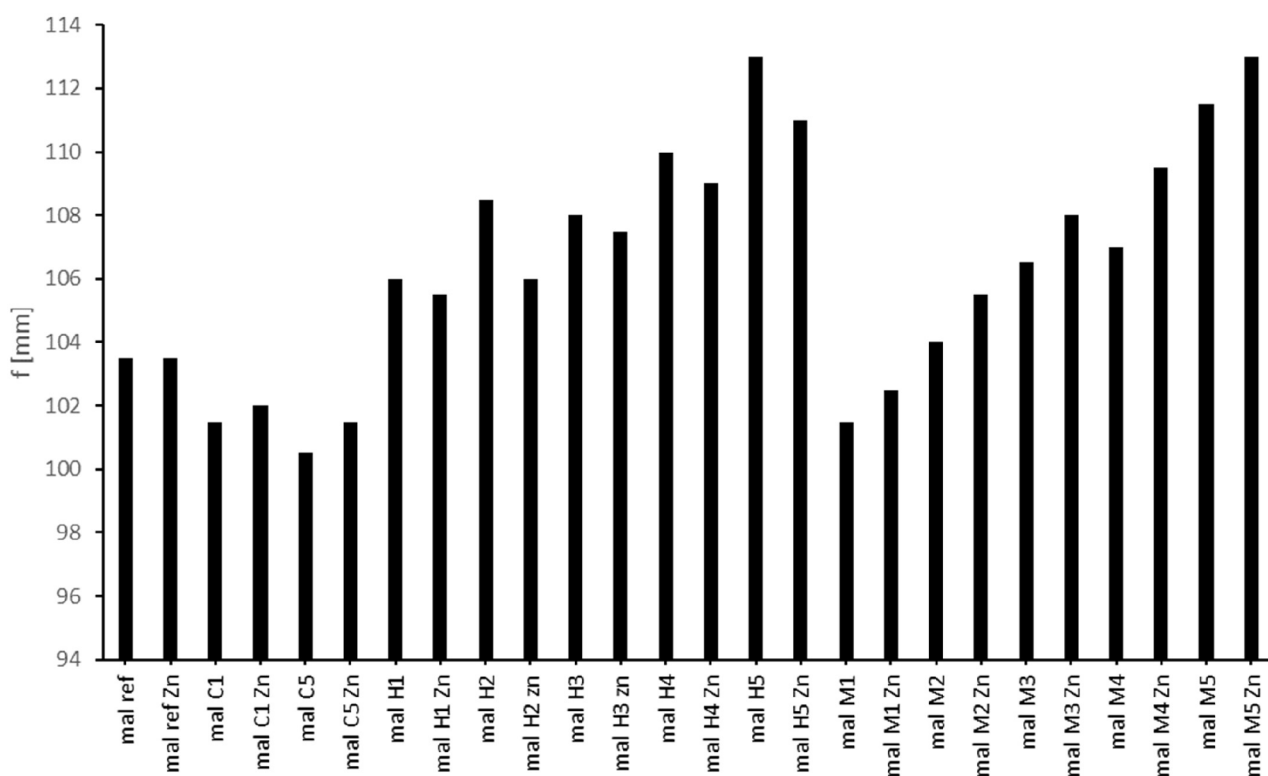
**Obrázek 23:** Grafický záznam zjištěných hodnot rozlití cementových past

Z obrázku 23 je patrné, že u referenčních vzorků a u vzorků, do kterých byl dávkován oxid vápenatý působí oxid zinečnatý negativně na počáteční reologické vlastnosti, kdy byla hodnota rozlití v přítomnosti zinku nižší. Vzorky cem C1 a cem C1 Zn dosáhly stejných hodnot rozlití jako příslušné referenční vzorky. Naproti nim vzorky cem C5 a cem C5 Zn dosáhly nižších hodnot.

Vzorky cem H1 a cem H1 Zn dosáhly srovnatelné hodnoty rozlití jako příslušné referenční vzorky. U těchto dvou vzorků je také patrný vliv oxidu zinečnatého na hodnoty rozlití. Vzorky s vyšším obsahem kyseliny dosáhly vyšších hodnot rozlití než vzorky cem H1 a cem H1 Zn. Se zvyšujícím se obsahem kyseliny ovšem hodnota rozlití neroste, ale zůstává více méně konstantní, a to i mezi vzorky obsahující zinek a příslušnými vzorky bez zinku. U směsi cem H5

a cem H5 Zn jsou patrné nižší hodnoty rozlití způsobené extrémně rychlým ztuhnutím směsi, ne nepodobnému falešnému tuhnutí, jelikož směs bylo možné opětovně rozmíchat. Samotná podstata tohoto rychlého ztuhnutí, bude mít jiné příčiny, než jsou příčiny běžného falešného tuhnutí. [14]

U všech vzorků obsahujících mravenčan vápenatý jsou na obrázku 23 patrné vyšší hodnoty rozlití vůči referenčním vzorkům. Výjimkou jsou opět směsi cem M5 a cem M5 Zn, u kterých se podobně jako u směsi s kyselinou mravenčí, objevilo extrémně rychlé ztuhnutí, které bylo možné opětovně rozmíchat. Toto ztuhnutí bylo podobné falešnému tuhnutí, ovšem s odlišnou příčinou běžného falešného tuhnutí [14]. U směsi cem M1 a cem M1 Zn je nárůst hodnoty rozlití malý, se zvýšením koncentrace vápenaté soli kyseliny mravenčí hodnota rozlití vzrostla a udržela si hodnotu pro všechny zbývající směsi, bez ohledu na obsah zinku (tedy cem M2, cem M2 Zn, cem M3, cem M3 Zn, cem M4 a cem M4 Zn).



**Obrázek 24:** Grafický záznam zjištěných hodnot rozlití cementových malt

Z obrázku 24 je patrné, že cementové malty, do kterých byl přidán oxid vápenatý dosahují se zvyšujícím se obsahem tohoto oxidu nižších hodnot rozlití. Zinek u těchto vzorků hodnotu rozlití zvyšoval.

U malt s obsahem kyseliny mravenčí je patrný trend postupného zvyšování hodnoty rozlití se zvyšujícím se obsahem kyseliny. Obsah oxidu zinku v těchto vzorcích hodnotu rozlití mírně snižoval. Jak je patrné v případě cementových malt vysoký obsah kyseliny mravenčí nezpůsobil prudké ztuhnutí zkoumaných směsí, jak tomu bylo u cementových past.

Jasná trend zvyšování hodnoty rozlití se zvyšujícím se obsahem akcelérátoru hydratace je patrný u cementových malt obsahujících mravenčan vápenatý. Oxid zinečnatý u těchto vzorků působil pozitivně na sledované reologické vlastnosti. Ani u těchto vzorků cementových malt se neprojevovalo rapidní tuhnutí, které bylo sledováno u cementových past s mravenčanem vápenatým.

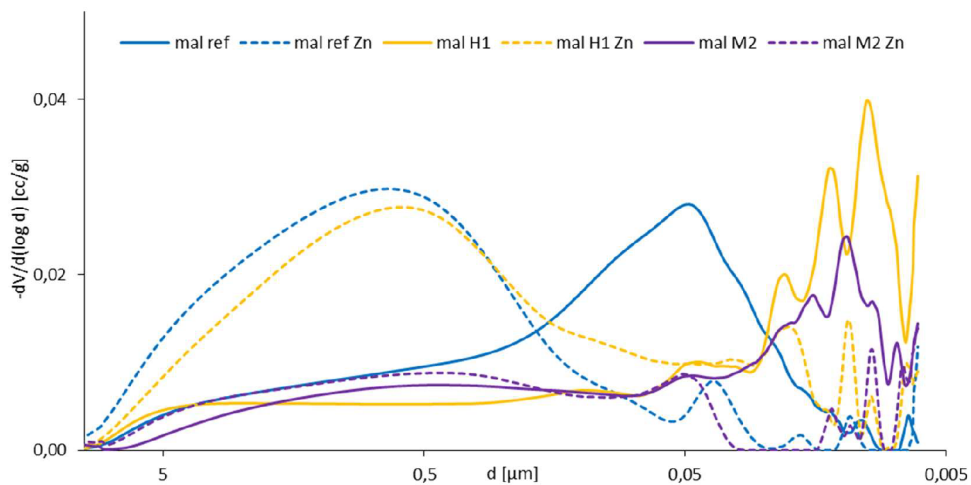
Je vhodné si povšimnout, že hodnoty rozlití cementových past vůči cementovým maltám jsou téměř dvojnásobné. Tento rozdíl je způsoben především použitým vodním součinitelem a také množstvím použitého kameniva a jeho zrnitosti. U cementových malt s obsahem mravenčanu vápenatého je vhodné si povšimnout, že s rostoucím obsahem mravenčanu jsou hodnoty rozlití rostou, což je přesný opak zjištění ze studie [26], ve které bylo stanoveno, že mravenčan vápenatý zhoršuje počáteční reologické vlastnosti cementové malty.

### 5.2.3 Porozita

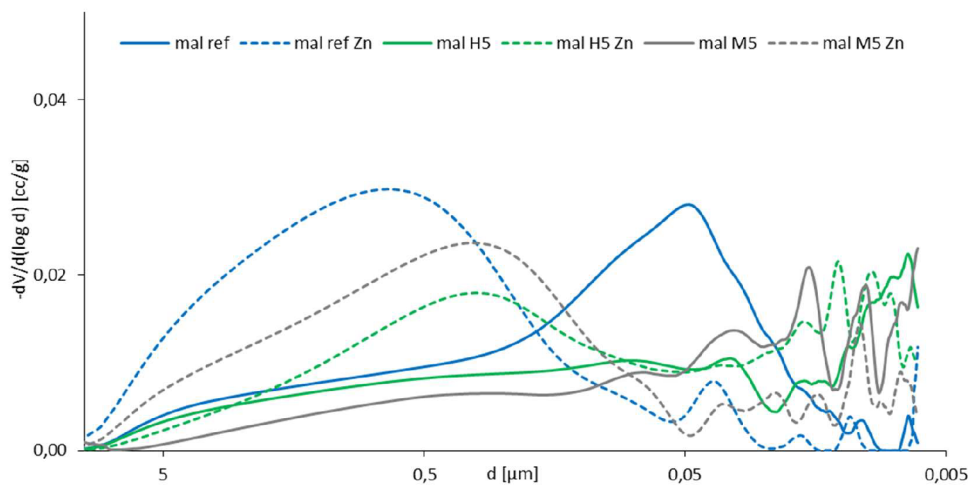
Z důvodu dlouhého měření jednotlivých vzorků bylo na porozimetrii vybráno jen několik vzorků cementových malt, dle zjištěných dob hydratací. Pro porozimetrické měření bylo vybráno celkem 10 vzorků cementových malt, 5 vzorků bez obsahu oxidu zinečnatého a 5 příslušných vzorků s obsahem oxidu zinečnatého. Vybrány byly tyto vzorky: mal ref, mal ref Zn, mal H1, mal H1 zn, mal M2, mal M2 Zn, mal M5, mal M5 Zn, mal H5 a mal H5 Zn. U všech těchto vzorků byla porozita měřena po 28 dnech hydratačních pochodů.

Na obrázcích 25 a 26 jsou diferenciální grafické záznamy z měření porozity. Pro lepší přehlednost byly jednotlivé křivky rozděleny do dvou grafů. Z obou obrázků lze potvrdit, že oxid zinečnatý se dostává do nejmenších pórů ve vzorku a tyto póry v průběhu hydratace zaplňuje příslušnými hydratačními produkty, jak bylo naznačeno ve studii [32], která se zabývá cementovými pastami nikoliv cementovými maltami, které mohou dosahovat jiné porozity. Částečnou výjimkou je vzorek mal M2 Zn, u kterého je patrný nízký obsah pórů všech velikostí, což bylo způsobeno především nereprezentativním vzorkem této směsi a také pouze jediným měřením. Vzorky s obsahem oxidu zinečnatého tedy mají největší podíl pórů o velikosti 0,05  $\mu\text{m}$  a větších. Vzorky bez obsahu oxidu zinečnatého měli nejvíce pórů v oblasti nejmenších pórů. Výjimkou je vzorek mal ref, který dosahoval nejvíce pórů v oblasti okolo 0,05  $\mu\text{m}$ . I u tohoto vzorku se pravděpodobně nejednalo o reprezentativní vzorek a samotné měření proběhlo pouze jednou, bez kontrolního měření. [32]

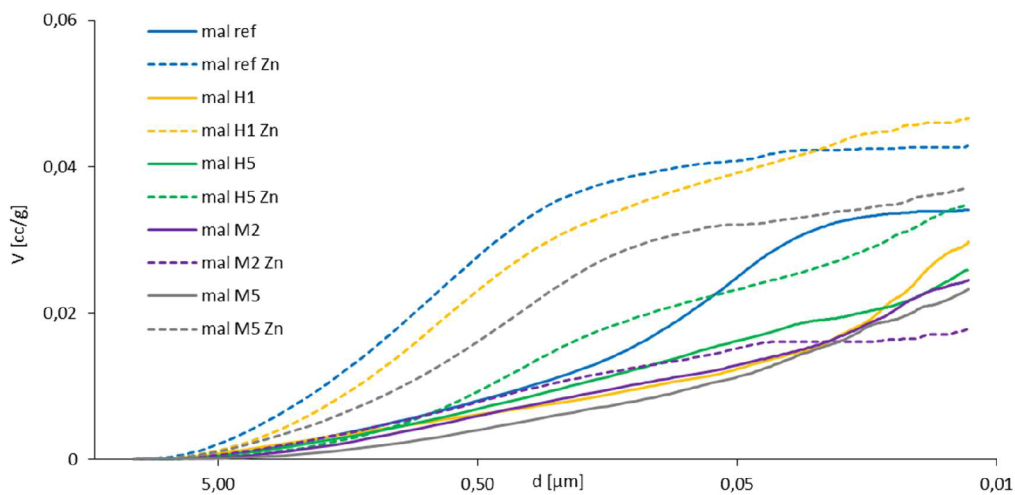
Z obrázku 27, na kterém jsou zobrazeny kumulativní křivky rozdělení porozity sledovaných vzorků, lze vyčíst, že vzorky obsahující oxid zinečnatý dosáhly vyššího objemu otevřených a průchozích pórů než vzorky bez obsahu tohoto oxidu. Z obrázku 27 je také patrné, že zvyšující se obsah látky akcelerující hydrataci se množství pórů snižuje, a to jak u vzorků obsahující oxid zinečnatý, tak i u vzorků bez obsahu zinku.



**Obrázek 25:** Diferenciální grafické znázornění rozdělení porozity vzorků



**Obrázek 26:** Diferenciální grafické znázornění rozdělení porozity vzorků



**Obrázek 27:** Kumulativní grafické znázornění rozdělení porozity vzorků

### 5.3 Další analýzy

Pro následující analýzy (DTA/TG a SEM) bylo vybráno celkem 6 vzorků cementových malt dle jejich dob hydrataci (nejrychlejší, středně rychlý, nejpomalejší). Byly vybrány 3 vzorky bez obsahu oxidu zinečnatého a 3 příslušné vzorky se zinkem. Byly vybrány následující směsi: mal H1, mal H1 Zn, mal M2, mal M2 Zn, mal M5 a mal M5 Zn.

#### 5.3.1 DTA/TG

Na následujících obrázcích 28, 29 a 30 jsou záznamy z DTA/TG měření jednotlivých vzorků. Byla zaznamenávána hodnota heat flow (modrá) a úbytek hmotnosti s rostoucí teplotou (zelená). Tato křivka změny hmotnosti byla následně derivována dle teploty (červená).

Na křivce derivace změny hmotnosti podle teploty jsou u všech vzorků patrné následující peaky. Peaky na počátku křivky jsou způsobeny především neustálenými podmínkami při měření, kdy se nejedná o žádný děj ale jen o šum přístroje, kdy při integraci vznikají tyto peaky. Okolo 100 °C dosahuje maxima peak dehydratace C-S-H gelu a ettringitu. V tomto peaku (u příslušných vzorků obsahujících zinek) jsou také zamaskovány dehydratační procesy zinkanátu ( $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , jehož teplota dehydratace se pohybuje okolo 115 °C [55]), ale jelikož množství této látky nebylo výrazné, nejsou na peaku tyto pochody zcela patrné. Peak jehož vrchol se pohybuje okolo teploty 450 °C náleží rozkladu portlanditu. Poslední dvojpeak jehož vrcholy se pohybují okolo teplot 670 °C a 700 °C náleží rozpadu C-S-H gelu na jednotlivé fáze  $\text{C}_3\text{S}$  a  $\text{C}_2\text{S}$  [55]. Všem těmto zmíněným peakům odpovídá hmotnostní úbytek na křivce změny hmotnosti v příslušných teplotách. Na křivce heat flow je především u vzorků mal M5 a mal M5 Zn patrný exotermní děj okolo teploty 350 °C. Tento děj odpovídá rozkladu/spalování přítomných organických složek, tedy mravenčanových aniontů. [55]

V tabulce 3 jsou zaznamenány hmotnostní úbytky při dehydrataci C-S-H gelu, ettringitu a případně zinkanátu a hmotnostní úbytek při rozpadu portlanditu.

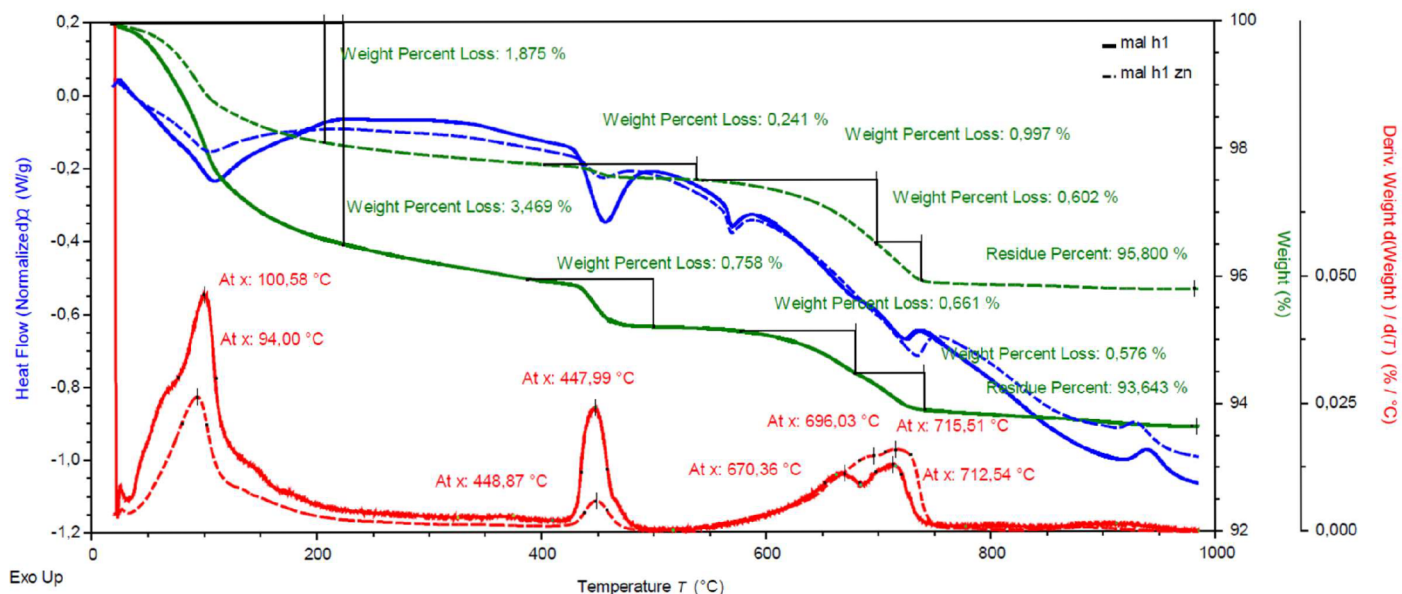
**Tabulka 3:** Tabulka hmotnostních úbytků dehydratace C-S-H gelu, ettringitu a zinkanátu a rozpadu portlanditu

Vzorek	$\Delta m_{\text{C-S-H gel, ettringit, zinkanát}} [\%]$	$\Delta m_{\text{portlandit}} [\%]$	$\Delta m_{\text{3. a 4. peak}} [\%]$
mal H1	3,401	0,758	1,237
mal H1 Zn	2,003	0,241	1,599
mal M2	4,237	0,777	1,231
mal M2 Zn	3,327	0,471	1,431
mal M5	4,519	0,554	1,857
mal M5 Zn	2,862	0,152	1,767

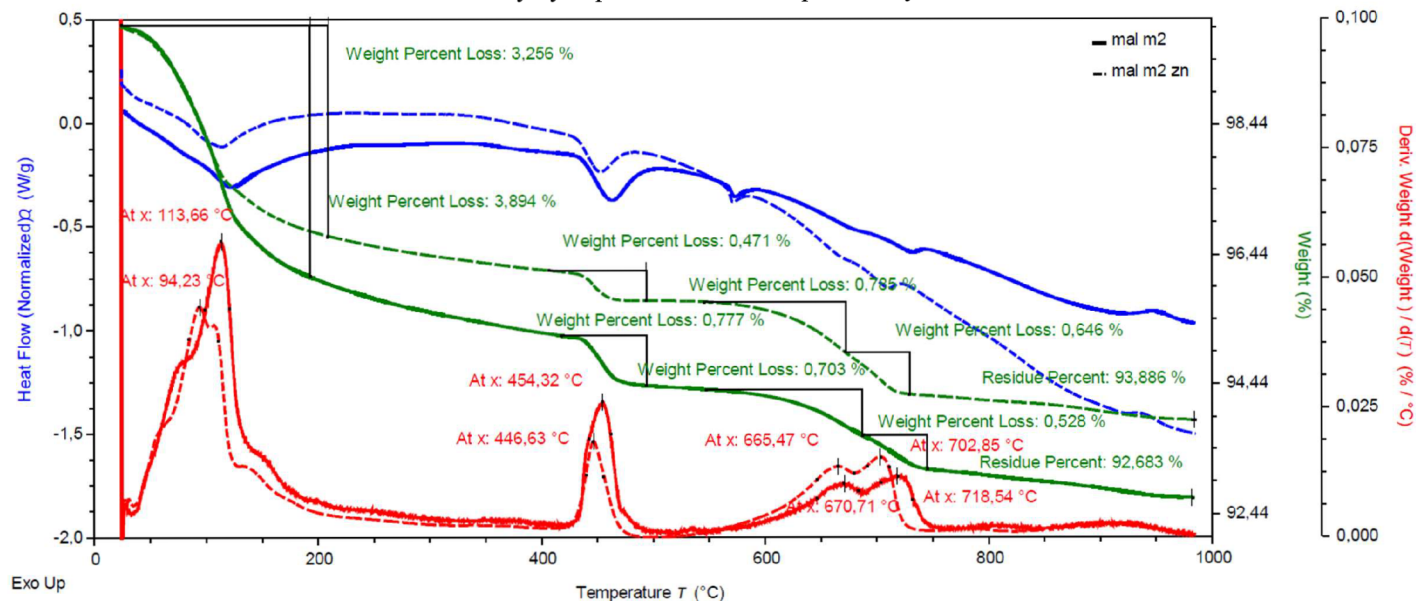
Z tabulka 3 a z obrázků 28, 29, 30 je patrné, že v přítomnosti oxidu zinečnatého vzniklo menší množství portlanditu, vůči stejným vzorkům bez tohoto oxidu. Je vhodné si také povšimnout, že u peaku náležícímu dehydrataci C-S-H gelu, ettringitu a případně zinkanátu došlo také k menšímu úbytku hmotnosti v přítomnosti oxidu zinečnatého. Z peaků odpovídajícím rozkladu C-S-H gelu, tedy peaky ležící mezi teplotami 600 °C až 800 °C, je patrné, že v přítomnosti oxidu zinečnatého je změna hmotnosti vyšší vůči vzorkům bez tohoto oxidu (výjimku tvoří vzorky mal M5 a mal M5 Zn). Je tedy patrné, že přítomný oxid zinečnatý



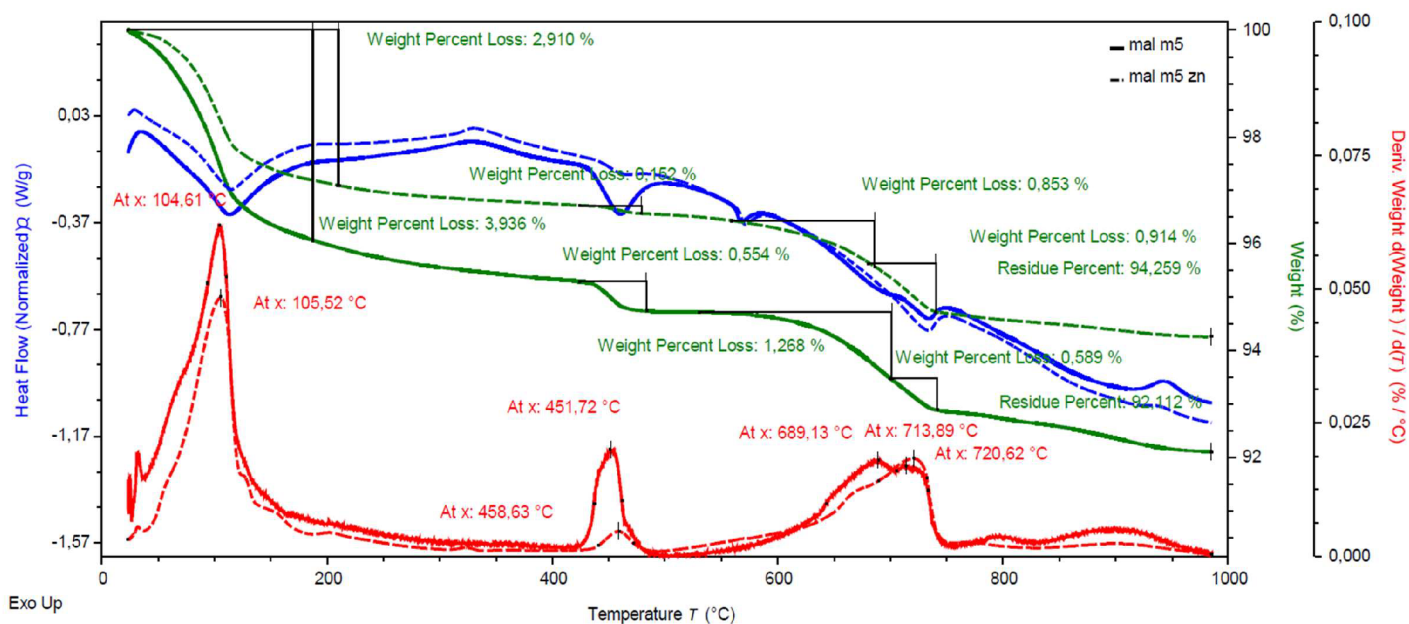
zpravidla podporuje vznik C-S-H gelu na úkor portlanditu. U vzorků s nejvyšším obsahem mravenčanu vápenatého tento předpoklad neplatí, především z důvodu složitých, a ne zcela jasných reakcí mravenčanových iontů s přítomnými látkami, kdy právě předávkování mravenčanem vápenatým již dále nepřispívá k vzniku hlavních hydratačních produktů. [55]



**Obrázek 28:** Grafický výstup měření DTA/TG pro vzorky mal H1 a mal H1 Zn



**Obrázek 29:** Grafický výstup měření DTA/TG pro vzorek mal M2 a mal M2 Zn

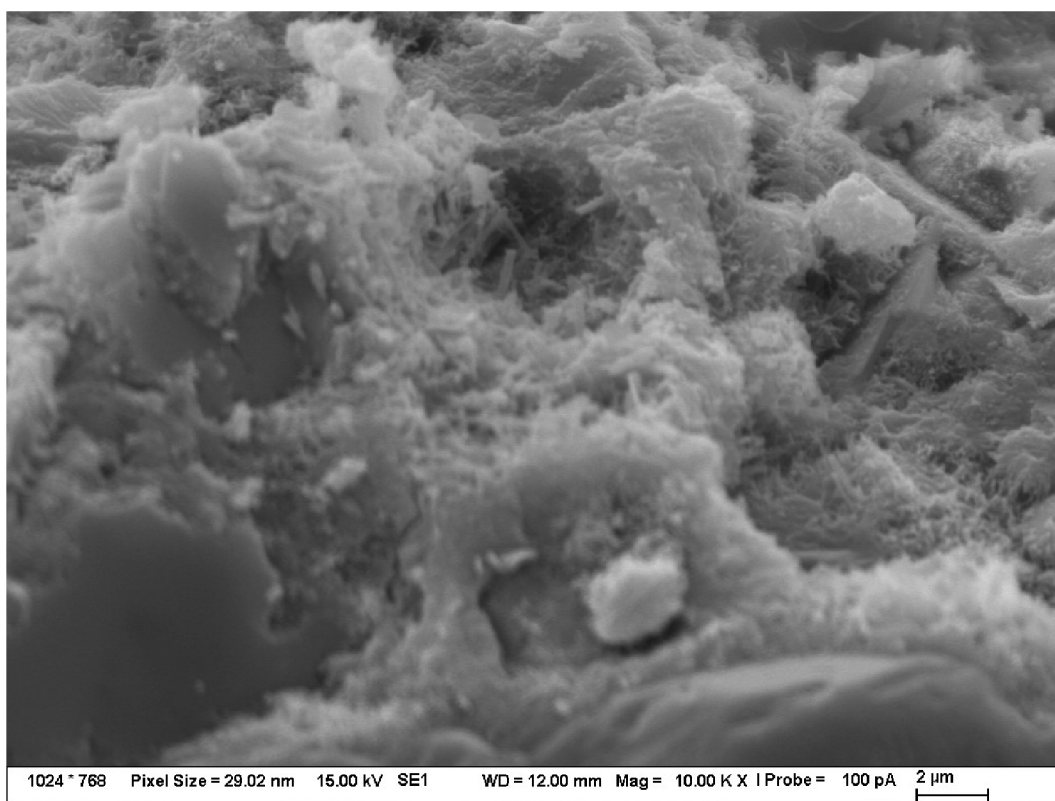


**Obrázek 30:** Grafický výstup z měření DTA/TG pro vzrtek mal M5 a mal M5 Zn

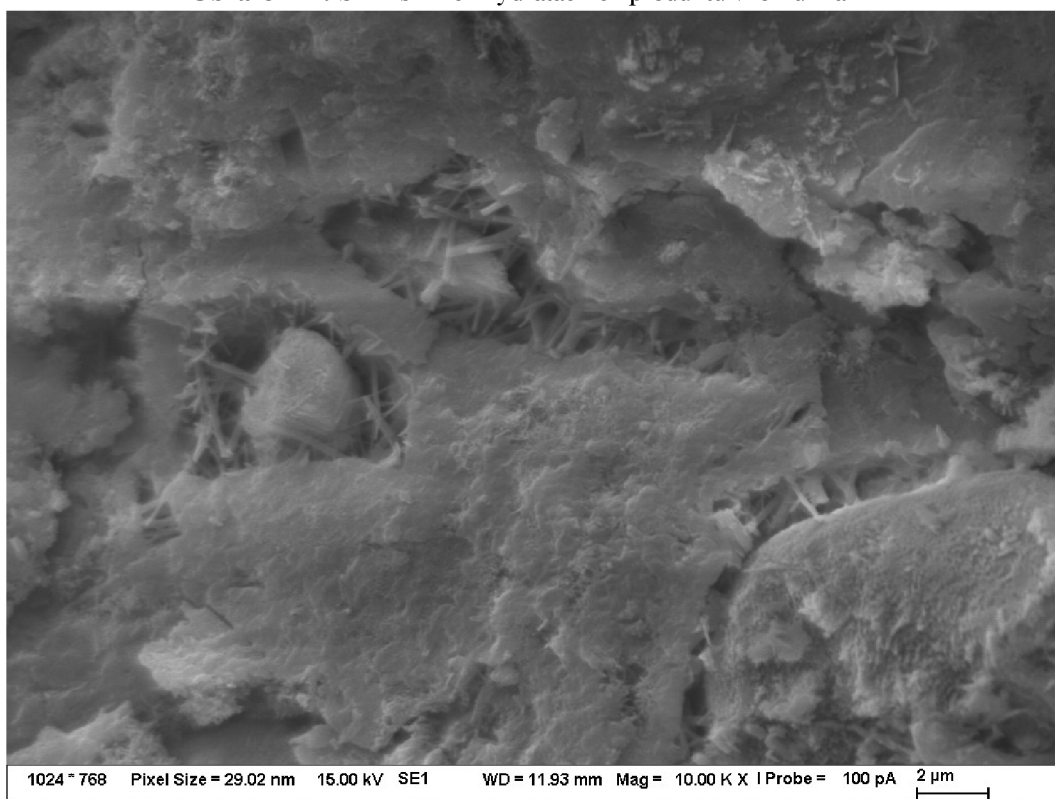
### 5.3.2 SEM

Pomocí rastrovací elektronové mikroskopie byl u šesti studovaných vzorků sledován vývin hydratačních produktů, tranzitní zóna a přechod mezi kamenivem a cementovou směsí, a nakonec distribuce zinku pomocí mapingu sledovaného povrchu.

Na obrázku 31, jsou patrné hydratační produkty (jemné krystaly na povrchu větších částic) vzorku mal H1. Pomocí SEM nelze stanovit konkrétní složení těchto produktů. Hydratační produkty směsi mal H1 Zn (na obrázku 32) jsou vyvinuty velmi podobným způsobem jako u vzorku mal H1.

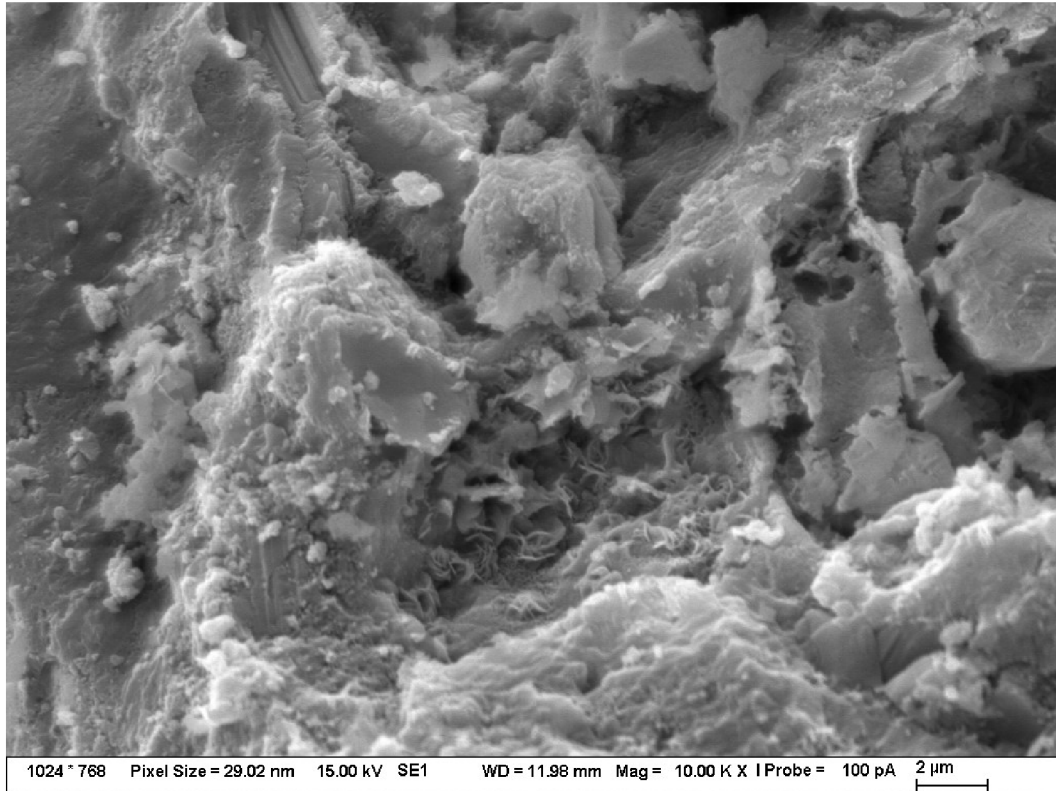


**Obrázek 31:** SEM snímek hydratačních produktů vzorku mal H1

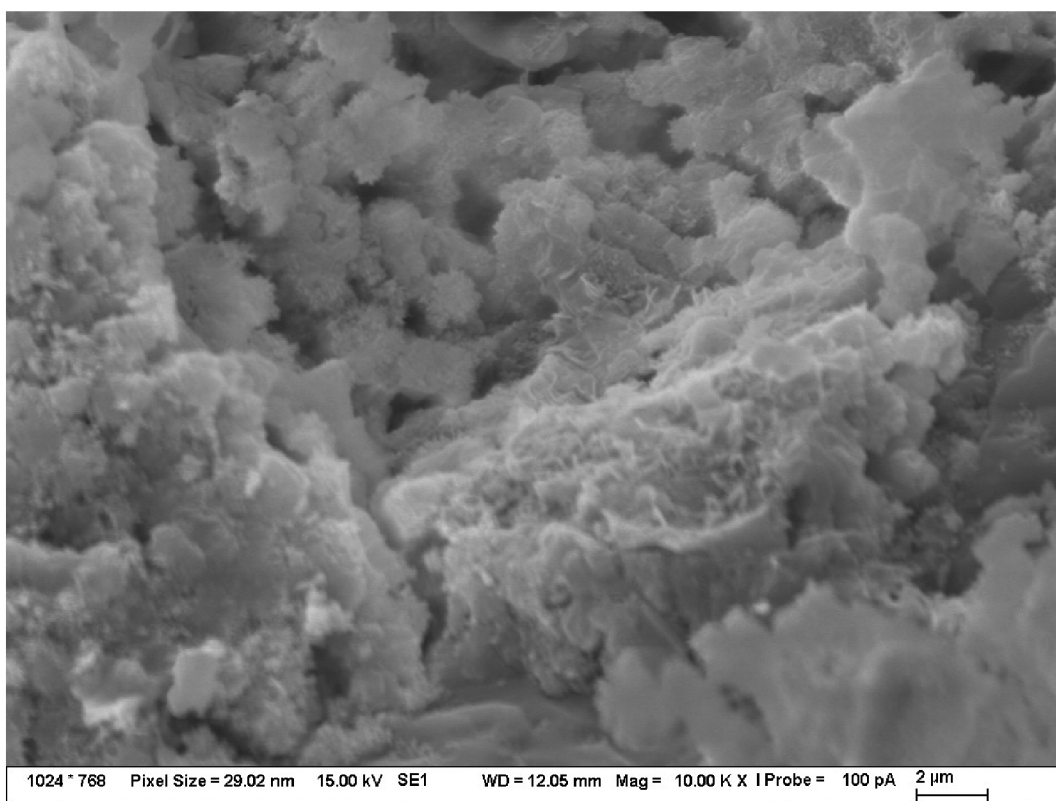


**Obrázek 32:** SEM snímek hydratačních produktů vzorku mal H1 Zn

Na obrázku 33 a na obrázku 34 jsou snímky hydratačních produktů vzorku mal M2, respektive mal M2 Zn. Je patrné, že u vzorků mal H1 a mal H1 Zn došlo k tvorbě produktů spíše jehlicovitého tvaru, kdežto u vzorků mal M2 a mal M2 Zn došlo k tvorbě tvarově nespecifických částic.

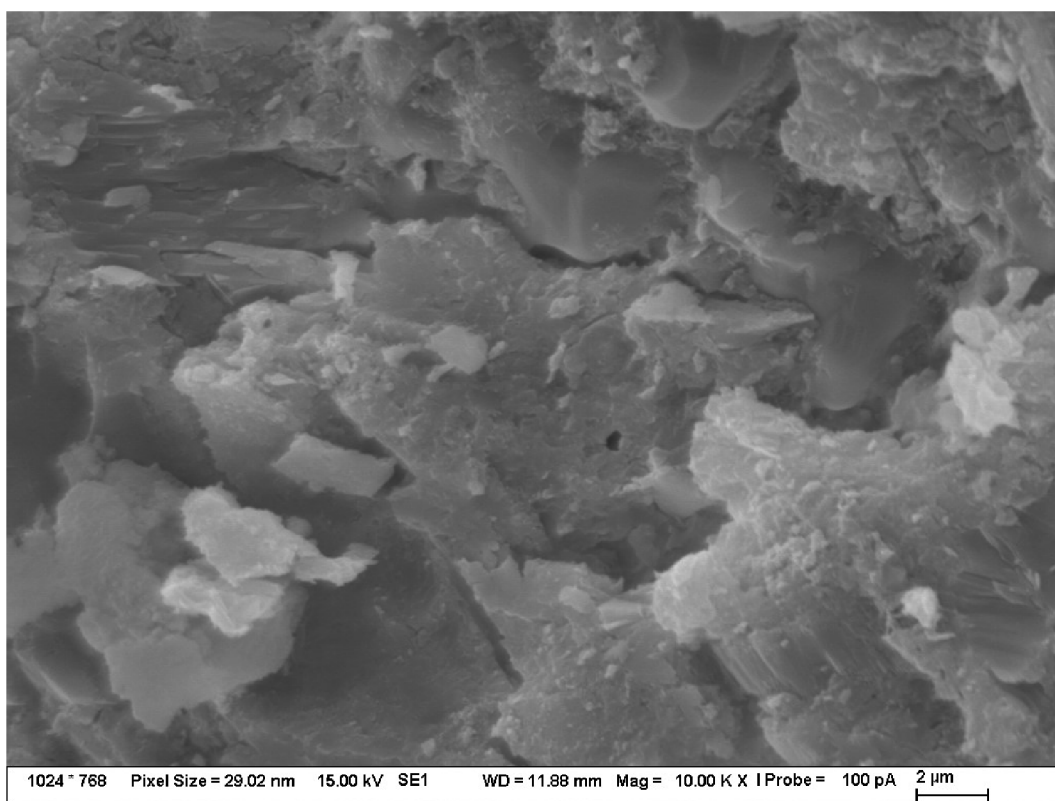


**Obrázek 33:** SEM snímek hydratačních produktů vzorku mal M2

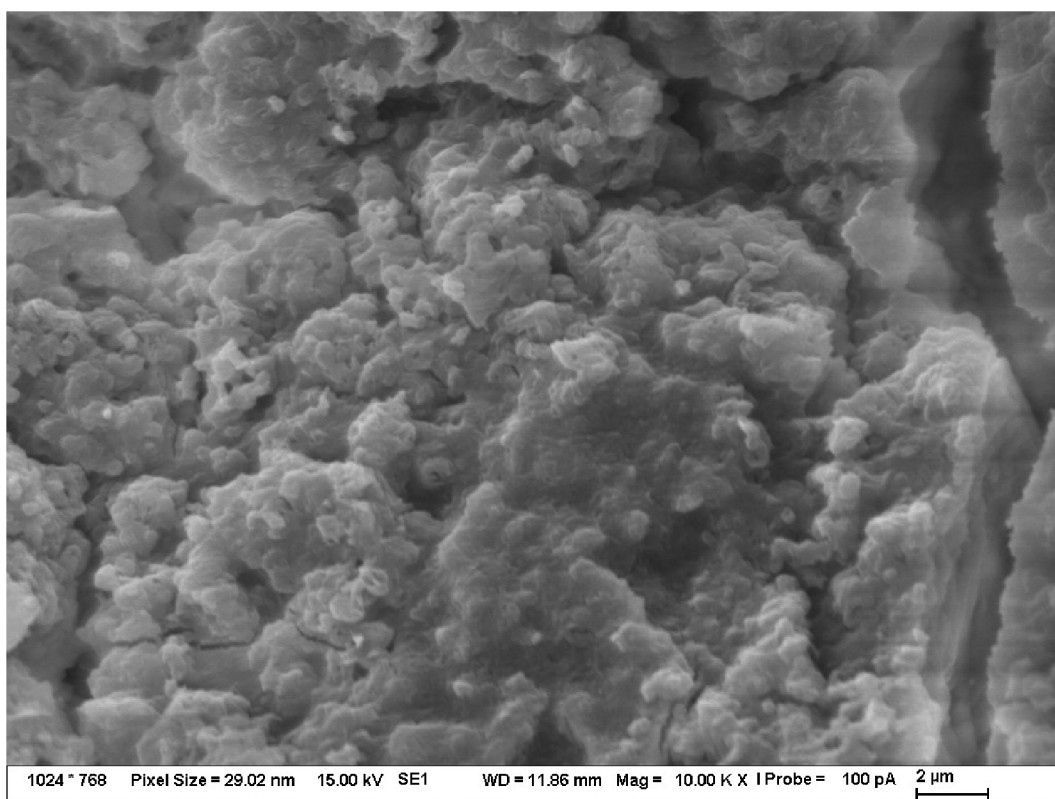


**Obrázek 34:** SEM snímek hydratačních produktů vzorku mal M2 Zn

Na obrázku 35 a obrázku 36, na kterých jsou snímky povrchu vzorků mal M5 a mal M5 Zn, nejsou žádné patrné hydratační produkty. Při daném přiblížení nebyly patrné žádné hydratační produkty ani na jiných místech zkoumaných vzorků. Lze se tedy domnívat, že hydratační produkty, které vykazují svoji přítomnost na DTA/TG analýze, mají podstatně menší charakter a pro jejich zachycení by bylo potřeba většího přiblížení, nebo hydratační produkty vytvořili na povrchu zkoumaného vzorku souvislou fází.



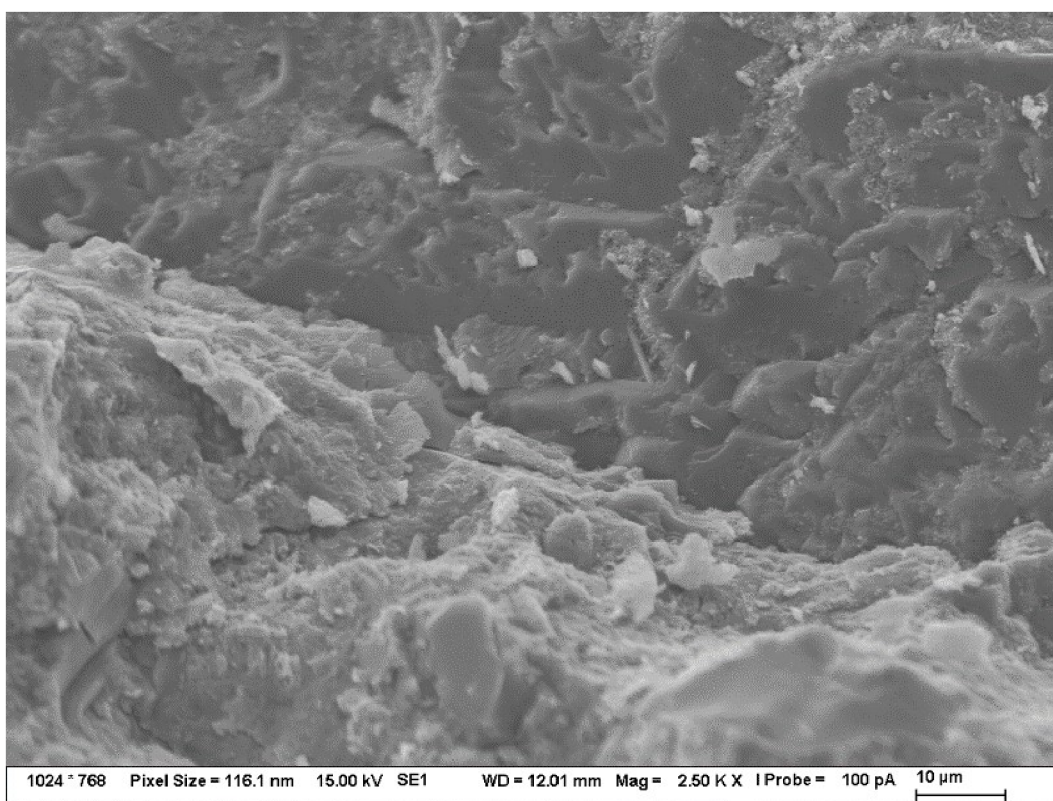
**Obrázek 35:** SEM snímek povrchu vzorku mal M5



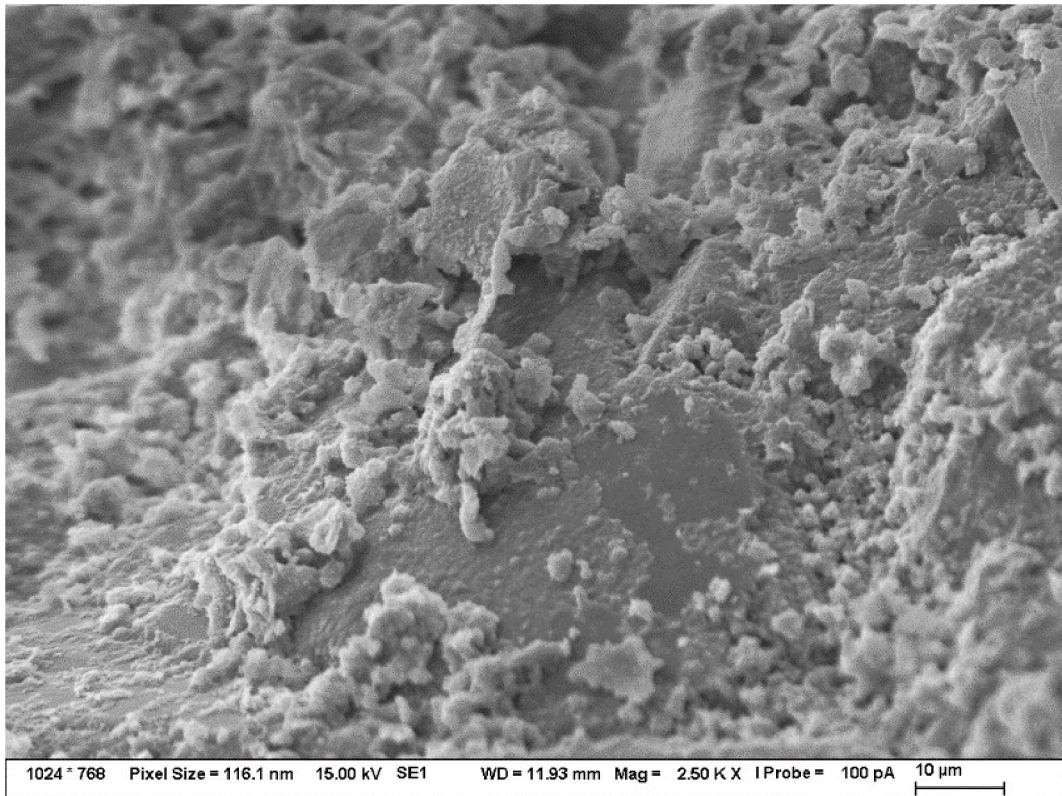
**Obrázek 36:** SEM snímek povrchu vzorku mal M5 Zn

Jak je patrné z obrázků 31 až 36, vývin hydratačních produktů není vyloženě závislý na rychlosti hydratace cementových malt. Dále na vývin hydratačních produktů mohou mít vliv koncentrace použitých látek urychlujících hydratační procesy. Jak se ukázalo, zinek ve vzorcích nemá výrazný vliv na vývin hydratačních produktů po 28 dnech hydratace, navzdory tomu, že částice oxidu zinečnatého mohou fungovat jako krystalizační zárodky jednotlivých produktů.

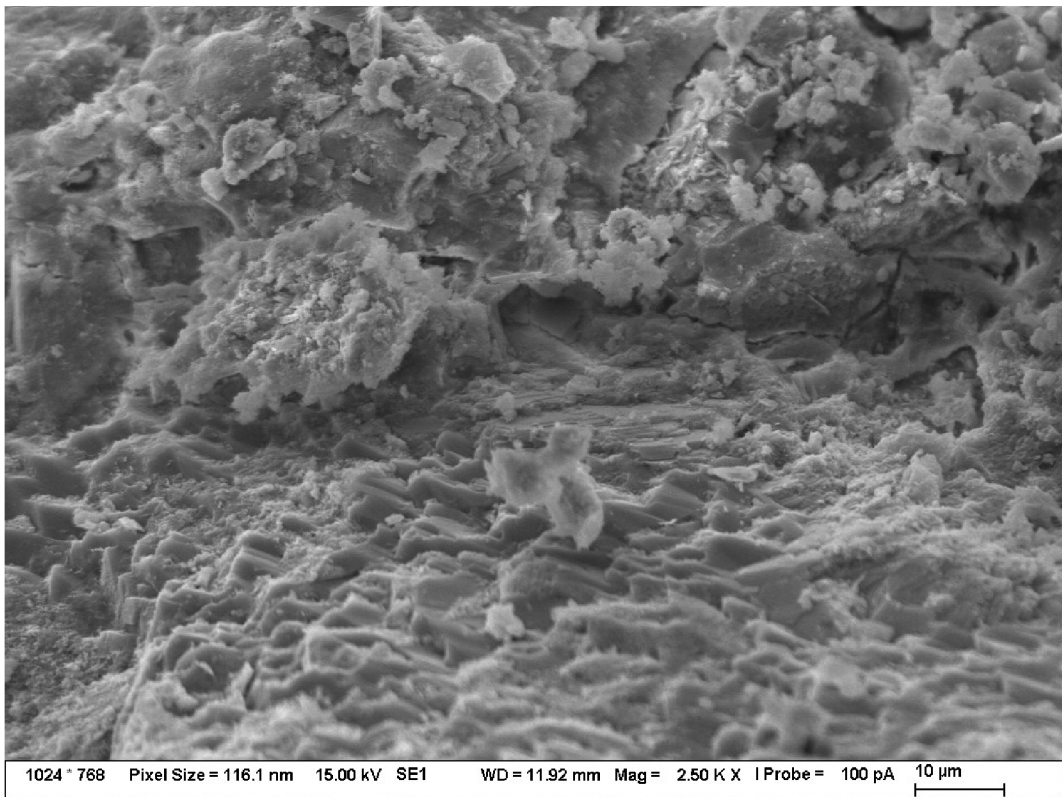
Na obrázcích 37 až 42 jsou zobrazeny snímky rozhraní kameniva (zpravidla tmavší a nečlenité) a cementového pojiva (světlejší a často členité) zkoumaných směsí. Na obrázcích nejsou patrné žádné transitní zóny mezi pojivem a kamenivem, které by naznačovaly hydraulickou aktivitu použitého kameniva. Ze snímků je patrná velmi srovnatelná adheze cementového pojiva k použitému plnivu, písku. Viditelné praskliny (jako například na obrázku 39) byly způsobeny při přípravě a při manipulaci se vzorky před měřením.



**Obrázek 37:** SEM snímek rozhraní kameniva a cementového pojiva u vzorku mal H1

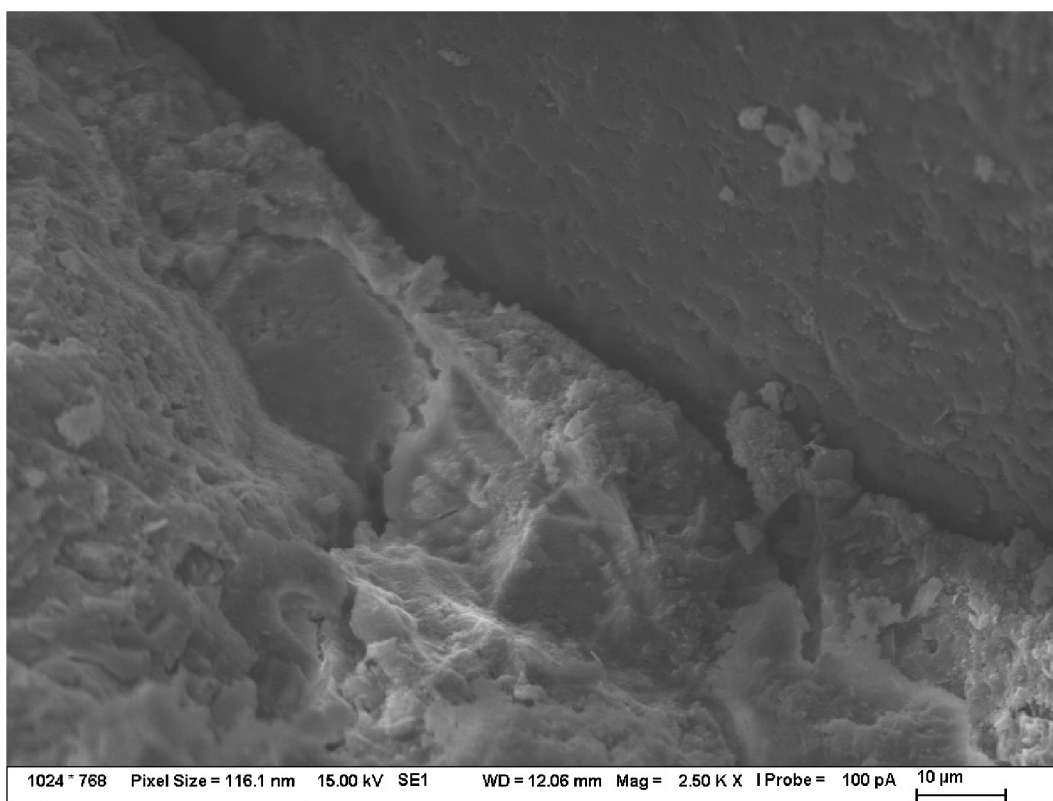


**Obrázek 38:** SEM snímek rozhraní kameniva a cementového pojiva vzorku mal H1 Zn

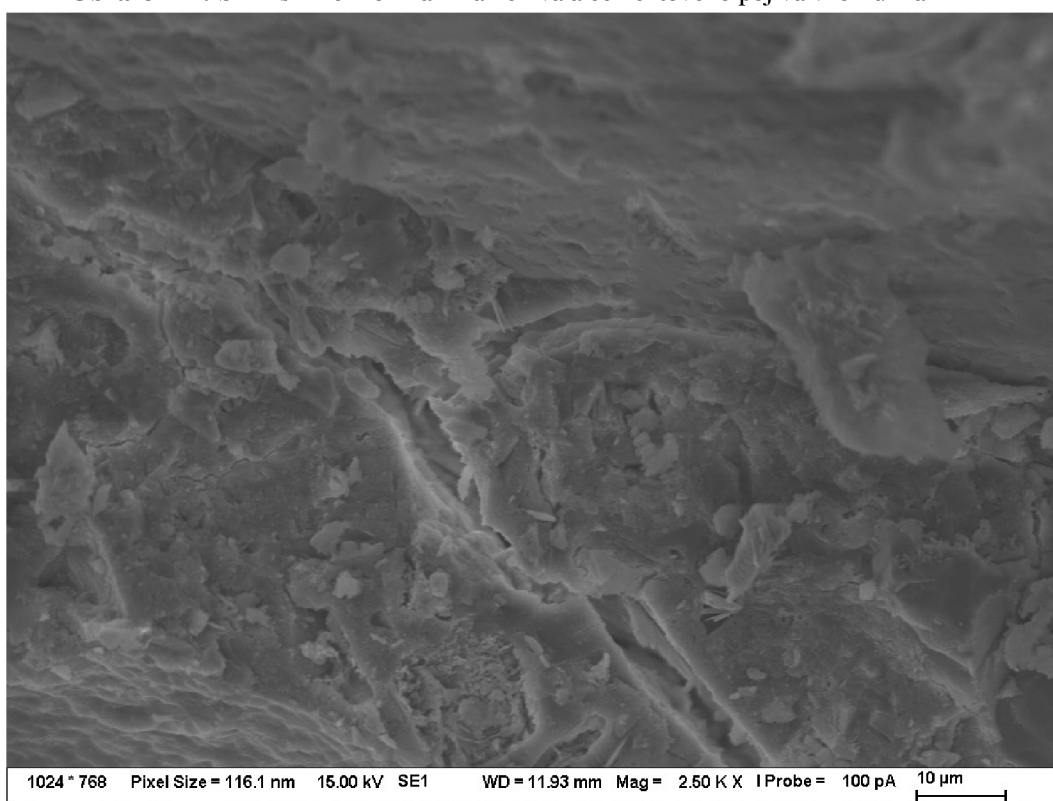


**Obrázek 39:** SEM snímek rozhraní kameniva a cementového pojiva vzorku mal M2

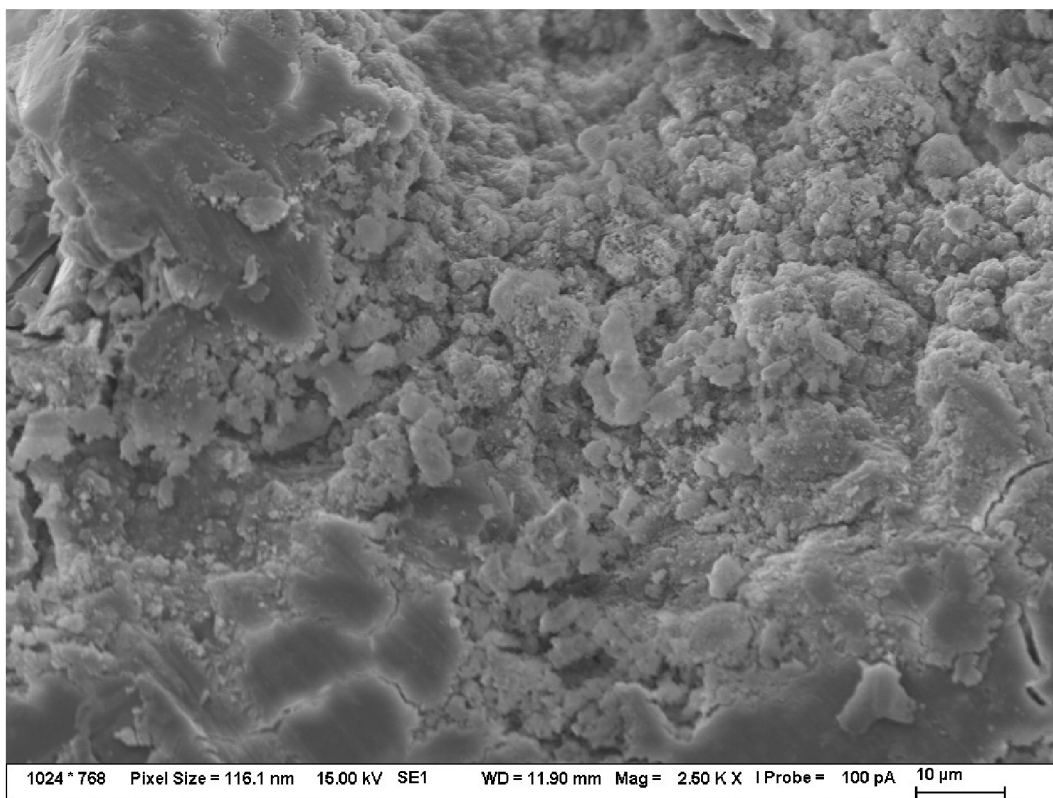




**Obrázek 40:** SEM snímek rozhraní kameniva a cementového pojiva vzorku mal M2 Zn

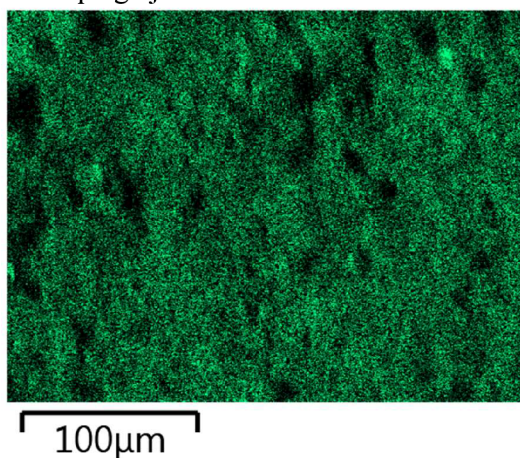


**Obrázek 41:** SEM snímek rozhraní kameniva a cementového pojiva vzorku mal M5



**Obrázek 42:** SEM snímek rozhraní kameniva a cementového pojiva vzorku mal M Zn

Na obrázku 43 je znázorněna distribuce zinku ve vzorku mal H1 Zn, zjištěná pomocí mapingu na elektronovém mikroskopu. Zinek (zelenou barvou) je ve vzorku rovnoměrně rozděluován a nedošlo tedy k jeho shlukování, či ke špatnému rozmíchání ve směsi. Mapping byl proveden jen u tohoto jednoho vzorku, jelikož lze předpokládat, že při použití stejného postupu míchání cementových malt bude dispergace zinku ve vzorku u všech vzorků srovnatelná. Celý záznam mapingu je zaznamenán v Příloze 1.



**Obrázek 43:** Distribuce zinku ve vzorku mal H1 Zn

## 6 ZÁVĚR

Tato práce se zabývala hydratací a následnými mechanickými vlastnostmi cementových past a cementových malt, které byly postupně dopovány oxidem zinečnatým v množství 1 hm. %. Hydratace a následné vlastnosti byly sledovány v přítomnosti akceleratorů hydratace, oxidu vápenatého, kyseliny mravenčí a mravenčanu vápenatého v různých poměrech.

Při použití stejného poměru oxidu vápenatého a oxidu zinečnatého v cementových pastách a cementových maltách vůči použitému portlandskému cementu, byly mezi pastami a maltami patrné minimální rozdíly v dobách hydratace sledovaných směsí. Oxid vápenatý ve vyšších dávkách eliminoval negativní vliv oxidu zinečnatého na hydrataci, ale ne tak účinně jako kyselina mravenčí či mravenčan vápenatý. Právě v případě kyseliny mravenčí a mravenčanu vápenatého již rozdíly v hydrataci patrné jsou. Při použití mravenčanu vápenatého v přítomnosti oxidu zinečnatého došlo u cementových past k postupnému zkracování hydratačních dob z původních 164,8 hodin (u referenčního vzorku) až na 37,7 hodiny u směsi cem M4 Zn, při vyšších koncentracích mravenčanu došlo k předávkování směsi a zpomalení doby hydratace. U cementových malt se se zvyšujícím obsahem se obsahem mravenčanových iontů objevuje výrazný peak čím dal později, při nejvyšším dávkování mravenčanu vápenatého až po 113,9 hodinách. Tento peak nenáleží hlavní hydrataci směsi, ale pravděpodobně náleží přeměně ettringitu a fáze podobné ettringitu jen s mravenčanovými anionty na monosulfát a fáze k němu ekvivalentní s mravenčanovými ionty. Kyselina mravenčí se ukázala jako účinná při eliminaci zpomalení hydratace v přítomnosti oxidu zinečnatého, kdy u cementových past bylo dosaženo nejkratší doby hydratace u směsi cem H5 Zn po 50,4 hodině (vůči referenci 164,8 hodiny) a u cementových malt po 50,3 hodině (vůči referenčnímu vzorku 142,2 hodiny). U cementových past s obsahem kyseliny mravenčí se při dávkování vysokého množství této látky projeví složitá reakce s přítomnými látkami, kdy došlo k překryvu prvního a druhého hydratačního peaku.

Jak se ukázalo, kyselina mravenčí, ať už v přítomnosti oxidu zinečnatého či nikoliv, prakticky neovlivňuje počáteční reologické vlastnosti cementových past. Naopak mravenčan vápenatý ve vyšších dávkách již cementové pasty z reologického pohledu ovlivňuje, kdy hodnotu rozlivu zvyšuje. U dávkování v molárním poměru 5:1 vůči případnému oxidu zinečnatému dochází k prudkému zatuhnutí směsi v krátkém čase. Vzorky cementových past s obsahem oxidu vápenatého dosahovali podobných reologických vlastností jako referenční vzorky.

U cementových malt s obsahem mravenčanových iontů v jakémkoliv stavu zinek mírně ovlivňoval počáteční reologické vlastnosti, ale u malt se neprojevil negativní dopad předávkování mravenčanem vápenatým a tím zhoršení reologických vlastností. S rostoucím obsahem mravenčanových iontů ve směsi docházelo k dosažení lepších reologických vlastností. Oxid vápenatý v cementových maltách dosahoval horších reologických než referenční vzorek, především kvůli vzniku vyššího podílu portlanditu.

Oxid zinečnatý v pastách i v maltách jak pevnosti v tahu za ohybu, tak pevnosti v tlaku v přítomnosti kyseliny mravenčí nebo její vápenaté soli, snižuje, vůči stejným směsím bez zinku. Kyselina mravenčí a mravenčan vápenatý působí na pevnosti past a malt zpravidla pozitivně a tyto pevnosti vylepšují. Naopak oxid vápenatý sledované pevnosti u vzorků

cementových malt snižuje. U cementových past byly měřené pevnosti vzorků s obsahem oxidu vápenatého srovnatelné s referenčními vzorky.

Oxid zinečnatý v cementových maltách zaplňuje malé póry a ve vzorcích jsou zastoupeny především póry větší o průměru okolo 0,5  $\mu\text{m}$ . Celkový objem pórů ve vzorcích obsahující zinek je větší než u vzorků tento zinek neobsahující, které měly velký podíl pórů menších než 0,05  $\mu\text{m}$ .

Pomocí DTA/TG analýzy bylo prokázáno, že přítomnost oxidu zinečnatého v cementových maltách způsobuje vznik menšího množství portlanditu na úkor většího množství C-S-H gelu vůči stejným vzorkům bez obsahu oxidu zinečnatého.

Pomocí SEM analýzy bylo zjištěno, že oxid zinečnatý nemá patrný vliv na vývin hydratačních produktů. Na tento vývin má větší podíl koncentrace přítomných akceleratorů.

## 7 ZDROJE

- [1] ČSN EN 196-1: Metody zkoušení cementu. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2016.
- [2] SVOBODA, Luboš. Stavební hmoty. Bratislava: Jaga, 2004. ISBN 80-807-6007-1.
- [3] ŠAUMAN, Zdeněk. Maltoviny I. Brno: PC-DIR, 1993. ISBN 80-214-0509-0.
- [4] AÏTCIN, Pierre-Claude. Vysokohodnotný beton. Praha: Pro Českou komoru autorizovaných inženýrů a techniků činných ve výstavbě (ČKAIT) a Českou betonářskou společnost vydalo Informační centrum ČKAIT, 2005. Betonové stavitelství. ISBN 80-867-6939-9.
- [5] HLAVÁČ, Jan. Základy technologie silikátů. 2. uprav.vyd. Praha: SNTL, 1988, 516 s.
- [6] BULLARD, Jeffrey W., Hamlin M. JENNINGS, Richard A. LIVINGSTON, Andre NONAT, George W. SCHERER, Jeffrey S. SCHWEITZER, Karen L. SCRIVENER a Jeffrey J. THOMAS. Mechanisms of cement hydration. Cement and Concrete Research [online]. 2011, **41**(12), 1208-1223 [cit. 2023-02-09]. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2010.09.011
- [7] FERENC D., TAMA. Acceleration and Retardation of Portland Cement Hydration by Additives [online]. 2011 [cit. 2023-02-09]. Dostupné z: <https://onlinepubs.trb.org/Onlinepubs/sr/sr90/90-032.pdf>
- [8] WANG, Yifei, Lei LEI, Jianhui LIU, Yihan MA, Yi LIU, Zhiqiang XIAO a Caijun SHI. Accelerators for normal concrete: A critical review on hydration, microstructure and properties of cement-based materials. Cement and Concrete Composites [online]. 2022, **134** [cit. 2023-02-9]. ISSN 09589465. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconcomp.2022.104762
- [9] WOODSON, R. Dodge. Concrete Structures: Protection, Repair and Rehabilitation. Butterworth-Heinemann, 2009. ISBN 978-1856175494.
- [10] MEAGHER, Thomas, Natallia SHANAHAN, Daniel BUIDENS, Kyle A. RIDING a A. ZAYED. Effects of chloride and chloride-free accelerators combined with typical admixtures on the early-age cracking risk of concrete repair slabs. Construction and Building Materials [online]. 2015, **94**, 270-279 [cit. 2023-03-21]. ISSN 09500618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.07.003
- [11] MYRDAL, Roar. Accelerating admixtures for concrete. Norway, 12. 5. 2007 ISBN 978-82-536-0989-8.
- [12] POPOVICS, Sandor. Concrete Materials: Properties, Specifications, and Testing [online]. 2. USA, 1992 [cit. 2023-02-09]. ISBN 9780815516552. Dostupné z: <https://www.elsevier.com/books/concrete-materials/popovics/978-0-8155-1308-7>
- [13] SCRIVENER, Karen L., Patrick JUILLAND a Paulo J.M. MONTEIRO. Advances in understanding hydration of Portland cement. Cement and Concrete Research [online]. 2015, **78**, 38-56 [cit. 2023-02-9]. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2015.05.025
- [14] American Concrete Institute: False and flash set [online]. [cit. 2023-03-21]. Dostupné z: <https://www.concrete.org/tools/frequentlyaskedquestions.aspx?faqid=653>

- [15] POMMERSHEIM, James. Kinetics of hydration of tricalcium aluminate. *Cement and Concrete Research* [online]. 1986, **16**(3), 440-450 [cit. 2023-03-21]. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/0008-8846(86)90120-1
- [16] DAUČÍK, Karol. *Chemické laboratorné tabuľky*. Bratislava: Alfa, 1984, 323 s
- [17] HEIKAL, Mohamed a Mohamed. Effect of calcium formate as an accelerator on the physicochemical and mechanical properties of pozzolanic cement pastes. *Cement and Concrete Research* [online]. 2004, **34**(6), 1051-1056 [cit. 2023-02-09]. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2003.11.015
- [18] WANG, Yimu, Jinqing JIA, Qi CAO a Xing GAO. Effect of calcium formate on the compressive strength, and hydration process of cement composite containing fly ash and slag. *Journal of Building Engineering* [online]. 2022, **50**(6), 1051-1056 [cit. 2023-02-09]. ISSN 23527102. Dostupné z: doi:10.1016/j.job.2022.104133
- [19] HEMALATHA, T., Karunanithi ARTHI, Maitri MAPA a Xing GAO. Pozzolans Special Edition-Effect of Calcium Formate on Hydration Mechanism of Cement Fly Ash Blends. *ACI Materials Journal* [online]. 2019, **116**(4), 1051-1056 [cit. 2023-02-09]. ISSN 0889-325X. Dostupné z: doi:10.14359/51716680
- [20] PAVLÍK, V., Karunanithi ARTHI, Maitri MAPA a Xing GAO. Corrosion of hardened cement paste by acetic and nitric acids part I: Calculation of corrosion depth. *Cement and Concrete Research* [online]. 1994, **24**(3), 551-562 [cit. 2023-02-09]. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/0008-8846(94)90144-9
- [21] SONG, Qingnan, Qing WANG, Zhe LI, Shuangshuang XU, Yayun ZHAO a Rui ZHANG. Study on corrosion resistance of hydrophobic early strength mortar containing calcium formate: Calculation of corrosion depth. *Construction and Building Materials* [online]. 2022, **358**(3), 551-562 [cit. 2023-02-09]. ISSN 09500618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2022.129367
- [22] ZHOU, Zhiyuan, Massoud SOFI, Aocheng ZHONG, Amin SHAHPASANDI, Marvel Cham SARABIA a Priyan MENDIS. Effects of calcium formate on early-age strength and microstructure of high-volume fly ash cement systems: Calculation of corrosion depth. *Magazine of Concrete Research* [online]. 2021, **73**(24), 1283-1295 [cit. 2023-02-09]. ISSN 0024-9831. Dostupné z: doi:10.1680/jmacr.20.00118
- [23] XU, Yongdong, Tingshu HE, Xiaodong MA, Renhe YANG, Marvel Cham SARABIA a Priyan MENDIS. New insights into the effect of calcium formate on hydration process of C3A-AF-Gp System: Formation C3A·Ca(HCOO)2·11H2O phase. *Construction and Building Materials* [online]. 2022, **351**(24), 1283-1295 [cit. 2023-02-09]. ISSN 09500618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2022.128941
- [24] JIA, Jinqing, Yimu WANG, Xiaodong MA, Renhe YANG, Marvel Cham SARABIA a Priyan MENDIS. Interactive Effects of Admixtures on the Compressive Strength Development of Portland Cement Mortars: Formation C3A·Ca(HCOO)2·11H2O phase. *Buildings* [online]. 2022, **12**(4), 1283-1295 [cit. 2023-02-09]. ISSN 2075-5309. Dostupné z: doi:10.3390/buildings12040422
- [25] REN, Guosheng, Zhijie TIAN, Jingjiang WU, Xiaojian GAO, Marvel Cham SARABIA a Priyan MENDIS. Effects of combined accelerating admixtures on mechanical strength and microstructure of cement mortar: Formation

- C3A·Ca(HCOO)2·11H2O phase. *Construction and Building Materials* [online]. 2021, **304**(4), 1283-1295 [cit. 2023-02-09]. ISSN 09500618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2021.124642
- [26] NGUYEN, Duong Dinh, Liam Peter DEVLIN, Pramod KOSHY, Charles Christopher SORRELL, Marvel Cham SARABIA a Priyan MENDIS. Effects of acetic acid on early hydration of Portland cement: Formation C3A·Ca(HCOO)2·11H2O phase. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2016, **123**(1), 489-499 [cit. 2023-02-09]. ISSN 1388-6150. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-015-4942-0
- [27] ŠILER, Pavel, Iva KOLÁŘOVÁ, Tomáš SEHNAL, Jiří MÁŠILKO a Tomáš OPRAVIL. The Determination of the Influence of pH Value of Curing Conditions on Portland Cement Hydration: Formation C3A·Ca(HCOO)2·11H2O phase. *Procedia Engineering* [online]. 2016, **151**(1), 10-17 [cit. 2023-02-07]. ISSN 18777058. Dostupné z: doi:10.1016/j.proeng.2016.07.393
- [28] ŠILER, Pavel, Iva KOLÁŘOVÁ, Radoslav NOVOTNÝ, et al. Use of Isothermal and Isoperibolic Calorimetry to Study the Effect of Zinc on Hydration of Cement Blended with Fly Ash: Formation C3A·Ca(HCOO)2·11H2O phase. *Materials* [online]. 2020, **13**(22), 10-17 [cit. 2023-02-07]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma13225215
- [29] MATEJKA, Lukas, Pavel ŠILER, Radoslav NOVOTNÝ, et al. The thermal analysis of zinc oxide-contaminated Portland cement blended with thiocyanates and determination of their effect on hydration and properties: Formation C3A·Ca(HCOO)2·11H2O phase. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2023, **148**(4), 1321-1349 [cit. 2023-02-07]. ISSN 1388-6150. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-022-11666-0
- [30] ŠILER, Pavel, Iva KOLÁŘOVÁ, Radoslav NOVOTNÝ, et al. The thermal analysis of zinc oxide-contaminated Portland cement blended with thiocyanates and determination of their effect on hydration and properties: Formation C3A·Ca(HCOO)2·11H2O phase. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2018, **133**(1), 1321-1349 [cit. 2023-02-07]. ISSN 1388-6150. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-017-6815-1
- [31] NOCHAIYA, Thanongsak, Yoshika SEKINE, Supab CHOOPUN, et al. Microstructure, characterizations, functionality and compressive strength of cement-based materials using zinc oxide nanoparticles as an additive: Formation C3A·Ca(HCOO)2·11H2O phase. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2015, **630**(1), 1-10 [cit. 2023-02-07]. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2014.11.043
- [32] ŠVEC, Jiří, Pavel ŠILER, Jiří MÁŠILKO, et al. Simultaneous thermogravimetric and differential thermal analysis determination of products formed during hydration of blended Portland cement doped with zinc: Formation C3A·Ca(HCOO)2·11H2O phase. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2020, **142**(5), 1749-1758 [cit. 2023-02-27]. ISSN 1388-6150. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-020-10253-5

- [33] ŠILER, Jiří, Pavel KOLÁŘOVÁ, Jiří NOVOTNÝ, et al. Application of Isothermal and Isoperibolic Calorimetry to Assess the Effect of Zinc on Hydration of Cement Blended with Slag: Formation  $C_3A \cdot Ca(HCOO)_2 \cdot 11H_2O$  phase. *Materials* [online]. 2019, **12**(18), 1749-1758 [cit. 2023-02-07]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma12182930
- [34] ČSN EN 196-3: Metody zkoušení cementu. Část 3: Stanovení dob tuhnutí a objemové stálosti. Praha, 2017.
- [35] CIBULKA, Ivan, Lubomír HNĚDKOVSKÝ a Vladimír HYNEK. Základní fyzikálně-chemické veličiny a jejich měření. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2006.
- [36] ČSN EN 196-8: Metody zkoušení cementu - Část 8: Stanovení hydratačního tepla - Rozpouštěcí metoda. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví.
- [37] ČSN EN 196-9: Metody zkoušení cementu - Část 9: Stanovení hydratačního tepla - Semiadiabatická metoda. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2010.
- [38] ČSN EN 196-11: Metody zkoušení cementu - Část 9: Stanovení hydratačního tepla - Semiadiabatická metoda. 2. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2019.
- [39] ČSN EN 12350-5: Zkoušení čerstvého betonu - Část 5: Zkouška rozlitím. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2019.
- [40] CHEN, Xudong, Shengxing WU a Jikai ZHOU. Influence of porosity on compressive and tensile strength of cement mortar. *Construction and Building Materials* [online]. 2013, **40**, 869-874 [cit. 2023-03-21]. ISSN 09500618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.11.072
- [41] KOLÁŘOVÁ, Iva, Pavel ŠILER a František ŠOUKAL. The Influence of Zinc on the Hydration and Compressive Strength of Portland Cement. *Advanced Materials Research* [online]. 2014, **1000**, 43-46 [cit. 2023-03-06]. ISSN 1662-8985. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.1000.43
- [42] STEPHAN, Dietmar, Sophie Njooch DIKOUNDOU a Gabriele RAUDASCHL-SIEBER. Hydration characteristics and hydration products of tricalcium silicate doped with a combination of MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Thermochimica Acta* [online]. 2008, **472**(1-2), 64-73 [cit. 2023-03-06]. ISSN 00406031. Dostupné z: doi:10.1016/j.tca.2008.03.013
- [43] MARCHON, D., R.J. FLATT a Gabriele RAUDASCHL-SIEBER. Mechanisms of cement hydration. *Science and Technology of Concrete Admixtures* [online]. Elsevier, 2016, 2016, **472**(1-2), 129-145 [cit. 2023-02-09]. ISBN 9780081006931. ISSN 00406031. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-100693-1.00008-4
- [44] STARK, Jochen, R.J. FLATT a Gabriele RAUDASCHL-SIEBER. Recent advances in the field of cement hydration and microstructure analysis. *Cement and Concrete Research* [online]. Elsevier, 2011, 2016, **41**(7), 666-678 [cit. 2023-02-09]. ISBN 9780081006931. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2011.03.028



- [45] KEPPERT, Martin. Distribuce velikosti pórů ve stavebních materiálech – charakterizace a význam. České vysoké učení technické v Praze Fakulta stavební.
- [46] Elektronová mikroskopie transmisní a rastrovací. Univerzita Palackého v Olomouci [online]. [cit. 2023-03-21]. Dostupné z: [http://jointlab.upol.cz/soubusta/OSYS/El\\_mikr/El\\_mikr.html](http://jointlab.upol.cz/soubusta/OSYS/El_mikr/El_mikr.html)
- [47] NĚMEČEK, Jiří. Metody skenovací elektronové mikroskopie SEM a analytické techniky. České [online]. [cit. 2023-03-01]. Dostupné z: [http://mech.fsv.cvut.cz/~nemecek/teaching/dmpo/lectures/D32MPO\\_02.pdf](http://mech.fsv.cvut.cz/~nemecek/teaching/dmpo/lectures/D32MPO_02.pdf)
- [48] KRZYŽÁNEK, Vladislav. Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM) a její aplikace v biologii. Akademie Věd [online]. [cit. 2023-03-07].
- [49] MAKAR, J. M. High resolution cold field emission scanning electron microscopy of cements. International Cement Microscopy Association Conference [online]. 2007, **29th** [cit. 2023-02-14].
- [50] MAKAR, J. M. High resolution cold field emission scanning electron microscopy of cements. International Cement Microscopy Association Conference [online]. 2007, **29th**, 472-489 [cit. 2023-02-14]. Dostupné z: <https://nrc-publications.canada.ca/eng/view/accepted/?id=b6432284-03d9-4295-b191-1616e72e1361>
- [51] 6. KAPITOLA TERMICKÉ ANALÝZY. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně: Ústav fyziky a materiálového inženýrství [online]. Zlín [cit. 2023-03-21]. Dostupné z: [https://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM\\_06.pdf](https://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_06.pdf)
- [52] Termická analýza - teorie. České Vysoké Učení Technické v Praze [online]. Praha [cit. 2023-03-07]. Dostupné z: <http://ukmki.vscht.cz/files/uzel/0016736/Termick%C3%A1%20anal%C3%BDza.pdf?redirected>
- [53] ČSN EN 197-1: Cement - Část 1: Složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné použití. 2. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2012.
- [54] BENEŠ, Pavel. *Vliv akceleratorů hydratace na cement dopovaný zinkem* [online]. Brno, 2021 [cit. 2023-04-25]. Dostupné z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/130543>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Pavel Šiler.
- [55] STEPKOWSKA, E. T., J. M. BLANES, F. FRANCO, C. REAL a J. L. PÉREZ-RODRÍGUEZ. Phase transformation on heating of an aged cement paste. *Thermochimikal Acta* [online]. 2004, 2004(2), 79-87 [cit. 2023-05-04]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2003.11.057>

## 8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

C	oxid vápenatý, CaO
S	oxid křemičitý, SiO <sub>2</sub>
A	oxid hlinitý, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
F	oxid železitý, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
H	voda, H <sub>2</sub> O
C <sub>2</sub> A	dikalciumsilikát, 2CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
C <sub>3</sub> A	celit, trikalciumaluminát, 3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
C <sub>4</sub> AF	brownmillerit, tetrakalciumaluminoforit, 4CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
C <sub>2</sub> F	dikalciumberit, 2CaO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
C <sub>2</sub> S	belit, dikalciumsilikát, 2CaO·SiO <sub>2</sub>
C <sub>3</sub> S	alit, trikalciumsilikát, 3CaO·SiO <sub>2</sub>
ΔQ	změna tepla, [J]
C	celková tepelná kapacita kalorimetru, [J·K <sup>-1</sup> ]
T <sub>c</sub>	teplota v kalorimetru, [K]
T <sub>0</sub>	teplota okolí, [K]
A	celková tepelná vodivost okolí kalorimetru, [W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]
f	hodnota rozlitého materiálu, [mm]
d <sub>1</sub> a d <sub>2</sub>	průměr rozlitého materiálu, [mm]
DTA/TG	diferenční termická analýza spojená s termogravimetrickým měřením
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie
H	kyselina mravenčí, HCOOH
M	mravenčan vápenatý, (HCOO) <sub>2</sub> Ca
Zn	oxid zinečnatý, ZnO
n	látkové množství, [mol]

## **9 SEZNAM PŘÍLOH**

- 1 Příloha: záznam z provedeného mapingu povrchu vzorku mal H1 Zn

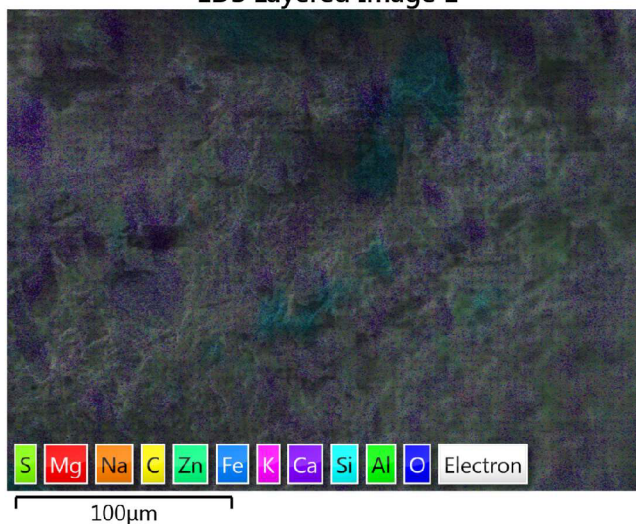
# PŘÍLOHA 1

Project 1

Site 1

4/19/2023 2:27:02 PM

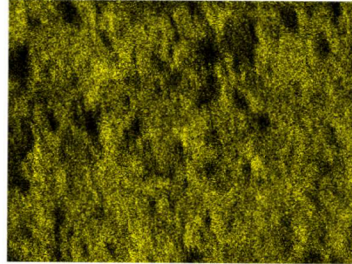
EDS Layered Image 1



Element	Line Type	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
C	K series	9.41	0.06	15.73
O	K series	48.93	0.05	61.40
Na	K series	0.23	0.01	0.20
Mg	K series	0.41	0.01	0.34
Al	K series	1.12	0.01	0.83
Si	K series	7.68	0.01	5.49
S	K series	1.79	0.01	1.12
K	K series	0.80	0.01	0.41
Ca	K series	27.38	0.03	13.72
Mn	K series	0.12	0.01	0.04
Fe	K series	1.10	0.02	0.39
Zn	L series	1.03	0.02	0.31
Total:		100.00		100.00

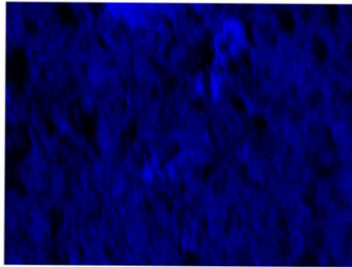
Project 1  
Site 1

C K $\alpha$ 1\_2



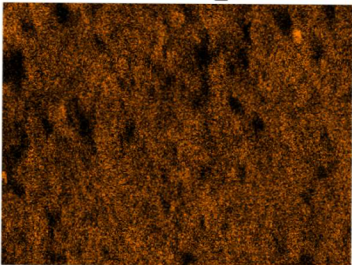
100 $\mu$ m

O K $\alpha$ 1



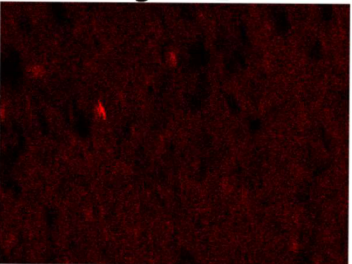
100 $\mu$ m

Na K $\alpha$ 1\_2



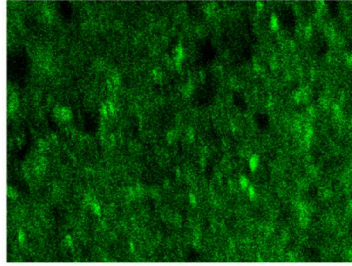
100 $\mu$ m

Mg K $\alpha$ 1\_2



100 $\mu$ m

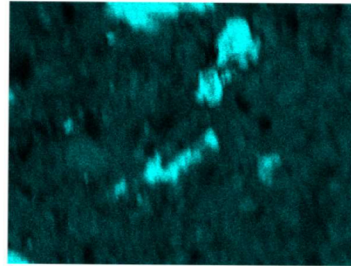
Al K $\alpha$ 1



100 $\mu$ m

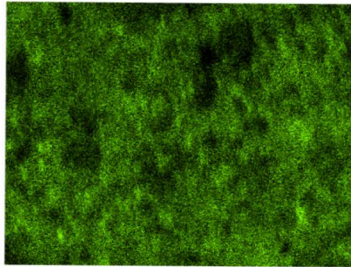
Project 1  
Site 1

Si K $\alpha$ 1



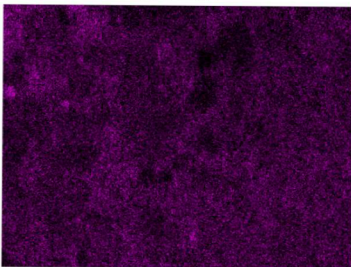
100 $\mu$ m

S K $\alpha$ 1



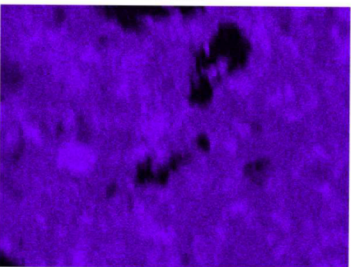
100 $\mu$ m

K K $\alpha$ 1



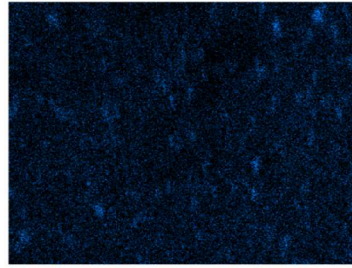
100 $\mu$ m

Ca K $\alpha$ 1



100 $\mu$ m

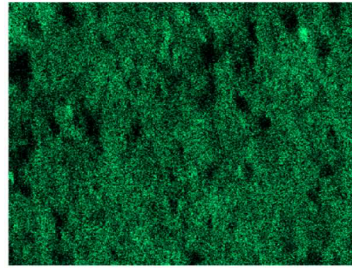
Fe K $\alpha$ 1



100 $\mu$ m

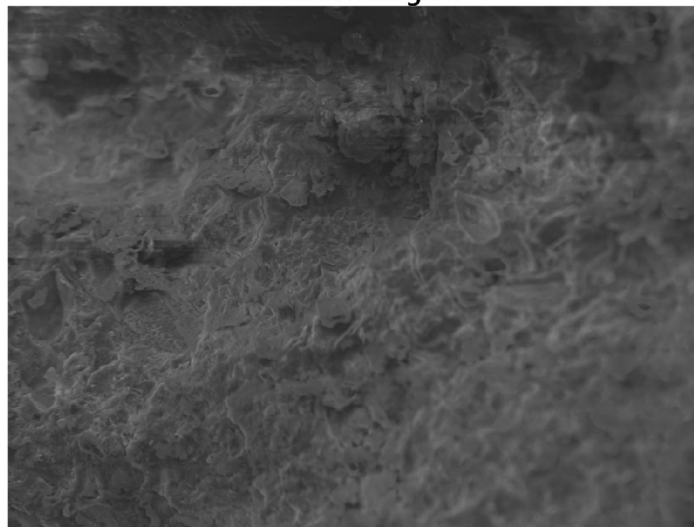
Project 1  
Site 1

Zn L $\alpha$ 1\_2



100 $\mu$ m

Electron Image 1



100 $\mu$ m