



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**VLIV ZINKU NA MECHANICKÉ VLASTNOSTI
CEMENTOVÝCH KOMPOZITŮ**

INFLUENCE OF ZINC ON MECHANICAL PROPERTIES OF CEMENT COMPOSITES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Tomáš Štarha

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Pavel Šiler, Ph.D.

BRNO 2021

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1616/2020 Akademický rok: 2020/21
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Tomáš Štarha**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Pavel Šiler, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Vliv zinku na mechanické vlastnosti cementových kompozitů

Zadání bakalářské práce:

Cílem je především studovat vliv zinku na pevnost v tlaku a za ohybu cementových kompozitů. Studovány budou směsi obsahující malé množství zinku a různé akcelerátory hydratace. V rámci této práce bude sledována také struktura vzorků pomocí Rentgenové difrakce (XRD) a Rastrovacího elektronového mikroskopu s mikrosondou (SEM–EDS).

Termín odevzdání bakalářské práce: 10.8.2021:

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

Tomáš Štarha

student(ka)

Ing. Pavel Šiler, Ph.D.

vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.

vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2021

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.

děkan

ABSTRAKT

Tématem této bakalářské práce je sledování vlivu zinku na mechanické vlastnosti portlandského cementu. Zinek byl testován ve formě oxidu zinečnatého. Do cementu byly přidávány tři urychlovací přísady, kterými byly oxid vápenatý, kyselina mravenčí a mravenčan vápenatý v různých poměrech. Následně byly sledovány mechanické vlastnosti všech těchto směsí pomocí měření pevností v ohybu a pevností v tlaku po 7 a po 28 dnech a směsi byly analyzovány pomocí XRD a DTA metody. Pomocí isoperibolické kalorimetrie byla také sledována hydratace cementu CEM 42,5 R s obsahem oxidu zinečnatého.

ABSTRACT

The theme of this bachelor thesis is to monitor the effect of zinc on mechanical properties of portland cement. Zinc was tested in the form of zinc oxide. Three acceleration additives were added, calcium oxide, formic acid and calcium formate in various proportions. Furthermore, the mechanical properties of all these mixtures were monitored by measuring flexural strength and compressive strength at 7 and 28 days after mixing and mixtures were analyzed by XRD and DTA. Also using isoperibolic calorimetry, the hydration of CEM 42.5 R cement zinc oxide was monitored.

KLÍČOVÁ SLOVA

Portlandský cement, oxid zinečnatý, mechanické vlastnosti, oxid vápenatý, kyselina mravenčí, mravenčan vápenatý, isoperibolická kalorimetrie, hydratace, pevnost v tlaku, pevnost v ohybu

KEYWORDS

Portland cement, zinc oxide, mechanical properties, calcium oxide, formic acid, calcium formate, isoperibolic calorimetry, hydratation, compressive strenght, flexural strenght

ŠTARHA, Tomáš. *Vliv zinku na mechanické vlastnosti cementových kompozitů*. Brno, 2021. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/131757>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Pavel Šiler.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
Tomáš Štarha

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych chtěl poděkovat svému vedoucímu práce Ing. Pavlu Šilerovi, Ph.D. a odbornému konzultantovi Ing. Lukáši Matějkovi za jejich rady, čas, ochotu a trpělivost při měření i psaní této bakalářské práce. Mé díky patří také Ing. Jiřímu Másílkovi, Ph.D. za odbornou pomoc při měření mechanických vlastností. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat své rodině a přátelům za podporu a poskytnuté rady.

OBSAH

1	Úvod.....	7
2	Cíle práce.....	8
3	Teoretická část.....	9
3.1	Cement.....	9
3.1.1	Portlandský cement	9
3.1.2	Výroba portlandského slínku	9
3.1.3	Hlavní slinkové minerály	11
3.2	Hydratace portlandského cementu.....	11
3.2.1	Isoperbolická kalorimetrie.....	11
3.2.2	Stádia hydratace	12
3.2.3	Krystalizační teorie	13
3.2.4	Gelová teorie	14
3.2.5	Současná teorie.....	14
3.3	Aditiva	14
3.3.1	Plastifikátory a superplastifikátory.....	14
3.3.2	Akcelerátory	14
3.3.3	Retardéry	17
3.3.4	Provzdušňovací přísady.....	17
3.4	Vliv prvků na hydrataci cementu.....	17
3.4.1	Vliv oxidu zinečnatého na hydrataci	18
3.4.2	Vliv zinku na mechanické vlastnosti cementových směsí	18
3.5	Stanovení fázového složení metodou XRD.....	19
3.6	Stanovení složení pomocí DTA.....	19
4	Experimentální část	20
4.1	Použité materiály	20
4.2	Použité přístroje	20
4.3	Příprava a měření cementových směsí	20
4.3.1	Příprava směsí	20
4.3.2	Měření pevností v tlaku a ohybu	22
4.3.3	Isoperbolická kalorimetrie.....	23
5	Výsledky a diskuze.....	24
5.1	Pevnosti v tlaku a ohybu.....	24
5.1.1	CEM + CaO.....	25
5.1.2	CEM + (HCOO) ₂ Ca	25
5.1.3	CEM + HCOOH.....	26

5.1.4	CEM + HCOOH + (HCOO) ₂ Ca.....	27
5.1.5	CEM + CaO + HCOOH	27
5.1.6	CEM + CaO + HCOOH + (HCOO) ₂ Ca	28
5.2	Kalorimetrické měření	30
5.2.1	Směsi obsahující HCOOH	31
5.2.2	Směsi obsahující HCOOH + CaO	31
5.2.3	Směsi obsahující HCOOH + CaO + (HCOO) ₂ Ca.....	32
5.3	Měření na XRD	33
5.4	Měření na DTA.....	34
5.4.1	Směsi obsahující HCOOH	34
5.4.2	Směsi obsahující HCOOH + CaO	35
5.4.3	Směsi obsahující HCOOH + CaO + (HCOO) ₂ Ca.....	37
5.4.4	Srovnání podle DTA	39
5.5	Srovnání vlivu akceleratorů a oxidu zinečnatého na vlastnosti směsí.....	39
5.6	Diskuse	41
6	Závěr.....	43
7	Seznam literatury.....	44

1 ÚVOD

Portlandský cement a betony na jeho bázi jsou, a ještě určitě několik desetiletí budou, nejdůležitějšími stavebními materiály na světě. Protože je ale výroba cementu velmi ekologicky i ekonomicky náročný proces, tak jsou stále tendence hledat nové a lepší postupy pro jeho výrobu. Z tohoto důvodu je velmi častým jevem využití druhotných či odpadních surovin při jeho výrobě. A to jako palivo, nebo jako součást cementu. Z tohoto důvodu je již téměř všechen z dnes používaných cementů vyroben jako směsný cement, ne čistý portlandský cement.

Z důvodu využití těchto druhotných surovin v posledních letech se ukazuje, že se zvýšil podíl stopových látek v cementu. Tyto stopové prvky následně mohou výrazně ovlivňovat vlastnosti cementů. Především vliv těžkých kovů může výrazně prodloužit dobu tuhnutí a tvrdnutí. Můžou mít také vliv na výsledné mechanické vlastnosti cementových směsí.

V této práci je sledován především vliv zinku na vlastnosti cementových směsí. Zinek byl přidáván ve formě jeho oxidu. Zinek se do cementu nejčastěji může dostávat především z využívání odpadních produktů, které mohly být pozinkované. Velmi častým zdrojem je také používání tuhých alternativních paliv, jako jsou pneumatiky. Oxid zinečnatý je těžko rozpustný oxid, takže jeho vliv by měl být výraznější než u jiných sloučenin zinku.

Následně bude tato práce zkoumat vhodný akcelerátor hydratace cementových směsí. Tento akcelerátor by měl, jak urychlit tuhnutí směsí, ale také by neměl zhoršovat výsledné mechanické vlastnosti směsí. Zároveň by bylo vhodné, aby akcelerátor nebyl příliš ekonomicky nákladný, jinak by se jeho využití nevyplatilo. Zkoušenými akcelerátory budou oxid vápenatý, kyselina mravenčí a mravenčan vápenatý. Budou přidávány v různých poměrech, aby bylo zjištěno, v jakém množství jsou nejvhodnější.

2 CÍLE PRÁCE

Cílem této bakalářské práce je zjistit vliv akceleratorů v různých poměrech na mechanické vlastnosti cementových směsí. Bude dále zjišťováno, jaký vliv mají tyto akcelerátory na směsi, které obsahují oxid zinečnatý a směsi budou zkoumány pomocí měření XRD a DTA. Také bude zkoumán jejich vliv na hydrataci cementu.

3 TEORETICKÁ ČÁST

3.1 Cement

Cement je hydraulické práškové pojivo, tedy jemně mletá anorganická látka, která po smíchání s vodou začne vytvářet kaši a postupně tuhne a tvrdne. Tuhnutí a tvrdnutí probíhá v důsledku hydratačních reakcí a procesů. Hydraulické pojivo si ponechává svoji pevnost a stálost i ve vodě. Účinné složky cementu jsou především sloučeniny CaO , SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 [1].

Poměr těchto hlavních oxidů ve slínku i v cementu se vyjadřuje pomocí modulů, pomocí kterých lze charakterizovat cement. Oxidy se označují pomocí symbolů ($C = CaO$, $S = SiO_2$, $A = Al_2O_3$, $F = Fe_2O_3$):

- Hydraulický modul: $M_H = \frac{C}{S+A+F}$

Jeho hodnota se pohybuje obvykle mezi 1,7-2,4.

- Silikátový modul: $M_S = \frac{S}{A+F}$

Obvykle kolísá v mezích 2,4-2,7.

- Aluminátový modul: $M_A = \frac{A}{F}$

Leží obvykle v rozmezí 1,5-2,5, u bílých cementů dosahuje i výrazně vyšších hodnot [2] [3].

3.1.1 Portlandský cement

Portlandský cement je obvykle šedivý prášek. Vyrábí se slinováním přírodních surovin v pecích (vznik slínku) a následným pomletím v mlýnu s optimálním množstvím síranu vápenatého. Síran vápenatý je přidáván především jako energosádrovec a je využíván jako velmi důležitý regulátor tuhnutí [1].

3.1.2 Výroba portlandského slínku

Výroba portlandského slínku je velmi komplexní technologie, která převádí výpalem směs surovin na kalcium-silikátové a kalcium-aluminátové/ferritové fáze. Z hlediska složení je výsledný portlandský slínek, vycházející z rotační pece, směsí dvou krystalických silikátových fází, C_3S a C_2S , intersticiální, do jisté míry rovněž krystalické fáze, obsahující především C_3A a C_4AF a nečistot jako periklas (MgO), mrtvě vypálené vápno (CaO) a sírany alkalických kovů [4].

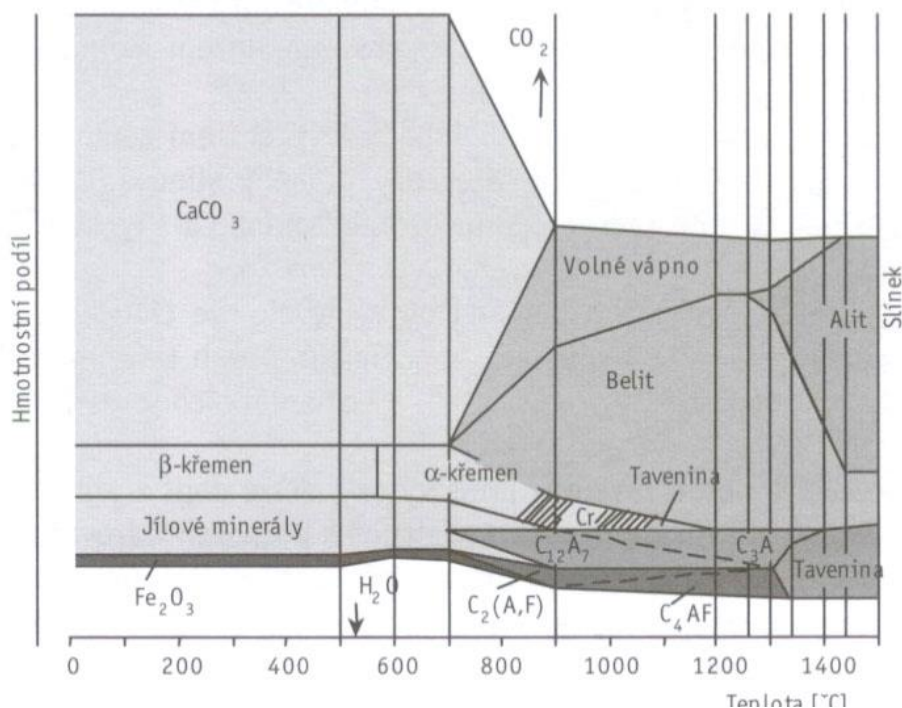
Základem výroby portlandského slínku je pálení směsi přírodních nebo průmyslových surovin (vápenec, jíl, pyritové výpražky atd.), které se pomocí mletí homogenizují a také zvyšují svůj povrch. Začátkem výpalu je postupné zvyšování teploty, kdy dochází především k odstranění vody. Sušení je ukončeno kolem 200 °C. Procesy, jež jsou významné pro tvorbu slínku, začínají při teplotách podstatně vyšších. Jsou to:

- Rozklady pevných látek (dehydratace jílových minerálů, rozklad $CaCO_3$)
- Vzájemné reakce složek v pevném stavu, později za účasti taveniny
- Tání eutektik, rozpouštění pevných látek v tavenině

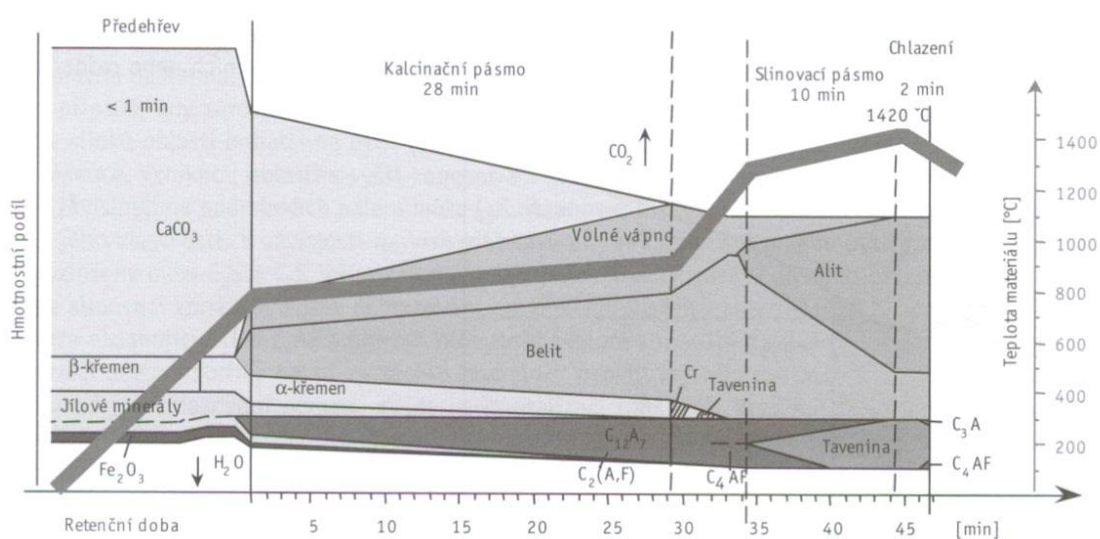
Reakce, jimiž vznikají slínkové minerály, nabývají dostatečné rychlosti až v rozmezí teplot 1 350 - 1 450 °C. Tato oblast teplot je pro tvorbu slínku nejdůležitější zejména proto, že teprve zde vzniká nejžádanější slínkový minerál C_3S , který je nositelem typických vlastností portlandského cementu. Aby došlo ke stabilizaci silikátových fází v jejich reaktivních formách,

je třeba slínek po vypálení ve slinovací zóně rotační pece velmi rychle ochladit, a tak „zmrazit“ fáze v jejich vysokoteplotní formě [3].

Role přídavku Al_2O_3 a Fe_2O_3 spočívá ve snížení teplot, nutných pro výpal portlandského slínku. Aluminátové a ferritové fáze se v průběhu slinování taví a přítomnost této tekuté fáze značně snižuje teplotu tvorby C_3S ; umožňuje iontům Ca^{2+} rychleji difundovat do rychleji vznikající fáze C_2S [4].



Obrázek 1: Vznik hlavních složek slínku v závislosti na teplotě výpalu [4]



Obrázek 2: Vznik hlavních složek slínku v závislosti na době výpalu [4]

3.1.3 Hlavní slínkové minerály

Tvorba slínkových minerálů je velmi komplexní, v samotném slínku bylo nalezeno více než dvě desítky různých minerálů. Většinou se udávají čtyři hlavní, které mají rozhodující význam na výsledné vlastnosti cementu, jsou to:

- Alit (C_3S) – trikalciumpilikát, obsah kolem 50-70 %
- Belit (C_2S) – dikalciumsilikát, obsah 15-30 %
- Celit (C_3A) – trikalciumaluminát, obsah 5-10 %
- Brownmillerit (C_4AF) – kalciumaluminátferit, obsah 5-15 %

Další fáze ve slínku mohou být např. periklas (MgO) nebo volné vápno (CaO). Směsné cementy často obsahují ještě další minerály v závislosti na použité sekundární surovině [2].

3.2 Hydratace portlandského cementu

Při smísení cementu s vodou dochází k rychlým reakcím, kdy cement postupně tuhne a nabývá pevnosti. Při těchto reakcích bezvodé minerály obsažené v cementu reagují s vodou na příslušné hydratační produkty. Vzniká především velké množství hydrosilikátů a hydroaluminátů. To, že voda se účastní samotné reakce je znakem hydraulického tuhnutí a vzniklé produkty jsou ve vodě dále nerozpustné a stálé. Po fyzikální stránce také dochází ke vzniku spojů mezi částicemi nově utvořených látek a tím ke tvrdnutí cementu [3] [5].

Nejrychleji s vodou reaguje C_3A a C_4AF , poté následuje reakce C_3S a C_2S . Při hydratačních reakcích dochází k uvolňování hydratačního tepla. Množství hydratačního tepla je závislá na mineralogickém složení a jemnosti cementu. Tepelné efekty vznikající při hydrataci jsou zkoumány kalorimetrií, která následně poskytuje podklady pro termodynamické úvahy a kinetiku [3] [6].

3.2.1 Isoperbolická kalorimetrie

U této kalorimetrické metody, je teplota okolí kalorimetrické komory udržována na konstantní teplotě, aby nedocházelo k teplotní výměně mezi vzorkem a okolím, která je nežádoucí. Na počátku měření je určena tepelná kapacita daného kalorimetru, samotné měření se provádí za stejných podmínek jako kalibrace. Grafickým výstupem je křivka závislosti teploty vzorku v průběhu času hydratace. Tato křivka má často dva vrcholy, kdy první vrchol není vždy ukázán z toho důvodu, že se jedná o rychlou reakci a cementová směs se často míchá mimo kalorimetr.

Tato metoda je využívána pro měření právě reaktivity cementových směsí, také pro studium rychlosti těchto reakcí nebo vlivu přísad v cementu. Dále je možné stanovit počátek tuhnutí cementové směsi. Pokud je využita numerická integrace tak je možné zjistit i hydratační teplo směsi.

Tabulka 1: Vlastnosti hydratovaných slinkových minerálů [2]

Slínkový minerál		C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
Počátek reakce s vodou		2–4 hodin	14–16 dnů	ihned	5–10 minut
Objemová stálost		stálá	stálá	nestálá	stálá
Smrštění		střední	malé	výrazné	malé
Chemická odolnost		úměrná	úměrná	malá	dobrá
Hydratační teplo [$\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$]		500	250	1350	420
Pevnost v tlaku v MPa	za 28 dní	50	10	5	3
	za 180 dní	65	50	8	5
Stupeň hydratace v %	za 3 dny	61	18	56	31
	za 7 dní	69	30	62	44
	za 28 dní	73	48	82	66
	za 180dní	74	66	96	91

3.2.2 Stádia hydratace

Samotnou hydrataci cementu lze rozdělit do několika period, často je využíváno rozdělení do pěti hlavních.

I. Smíchání s vodou

Tato perioda je velice rychlá a představuje smáčení zrn cementu. Vyznačuje se velkou rychlostí uvolňování hydratačního tepla a uvolňováním iontů do roztoku. Dochází zde ke smáčení zrn cementu a prvními reakcemi. Tato fáze je nazývaná také jako předindukční perioda a trvá asi 10-15 minut [4] [5].

II. Indukční perioda

Během této periody dochází k rychlému vzrůstu pH. To spolu se zvyšující koncentrací iontů Ca^{2+} a hydráty vytvořenými na povrchu částic snižuje rozpustnost fází portlandského slínku. Vývoj tepla je výrazně zpomalen, vzrůstá viskozita suspenze a tvoří se malé množství C-S-H gelu. Pokud je v portlandském cementu správný poměr aluminátových fází a SO_4^{2-} iontů tak dojde ke vzniku malého množství ettringitu. V průběhu se záměsová voda stane nasyceným roztokem iontů Ca^{2+} , nedochází ale k precipitaci portlanditu $\text{Ca}(\text{OH})_2$, pravděpodobně z důvodu malé rychlosti tvorby krystalizačních zárodků v porovnání s konkurenční tvorbou C-S-H gelu. Tato perioda je ukončena asi 1-2 hodiny po smíchání s vodou [4] [5].

III. Počátek tuhnutí

V této fázi dochází k urychlení hydratace, protože je aktivována snížením koncentrace Ca^{2+} iontů v roztoku precipitací portlanditu. V této chvíli totiž v záměsové vodě nejsou prakticky žádné anionty $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$. Snížení koncentrace iontů Ca^{2+} a OH^- opět nastartuje rozpouštění všech fází portlandského cementu. Protože je precipitace portlanditu endotermická reakce, tak se vývoj tepla zpočátku zvýší jen mírně a později se zvýší. C_3S fáze reaguje za vzniku dlouhovláknitého C-S-H gelu. Hydratované silikátové a aluminátové fáze začínají vytvářet

vazby mezi částicemi, tím dochází k tuhnutí cementové pasty a zrna cementu se k sobě přibližují [4].

IV. Tvrdnutí

Většina portlandských cementů neobsahuje takové množství síranu vápenatého, které by bylo dostačující na reakci s veškerými aluminátovými fázemi portlandského slínku. Dojde tedy tvorbou ettringitu k vyčerpání SO_4^{2-} iontů. Poté se ettringit stává nestabilní složkou a dojde k jeho rekrystalizaci za vzniku monosulfátu. Díky reakci se generuje další teplo v systému a dochází k urychlení hydratace silikátových fází.

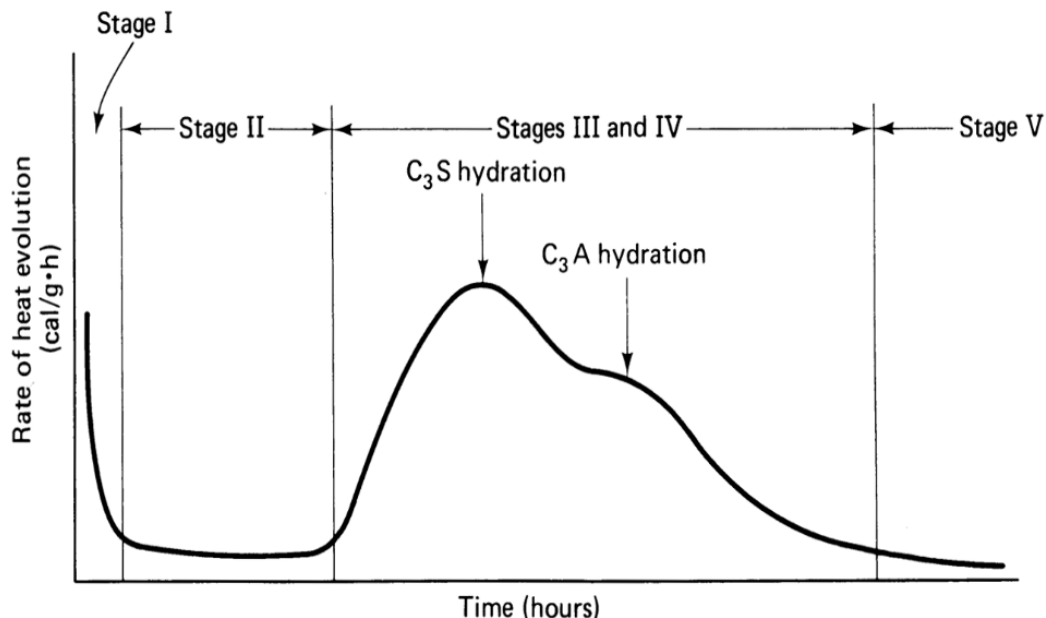
Hydratační produkty vytvořené v průběhu prvních stádií jsou označovány jako „vnější produkt“, protože rostou ze zrn cementu směrem ven, do mezer mezi nimi. Jedná se o porézní a volnou síť vláknitého C-S-H gelu, jehliček ettringitu, destiček monosulfátu a hexagonálních krystalků portlanditu [4].

V. Zpomalení hydratace

V této periodě jsou zrna jednotlivých fází slínku pokryta vrstvou hydrátů, která je stále silnější. Molekuly vody obtížněji pronikají touto vrstvou k nezhydratovaným částicím slínku.

Hydratace se zpomaluje, protože je z větší části kontrolována rychlostí difuze molekul vody vrstvou nově zformovaných hydrátů. Hydratovaná cementová pasta má vzhled kompaktní amorfni hmoty, která se označuje jako „vnitřní produkt“.

Hydratace portlandského cementu je ukončena ve chvíli, kdy již není v systému přítomna další nezhydratovaná fáze, nebo když voda již nemůže proniknout k nezhydratovaným částicím, případně když již není v systému k dispozici volná voda [4].



Obrázek 3: Křivka zobrazující průběh vývoje tepla při hydrataci cementu [8]

3.2.3 Krystalizační teorie

Nazývá se také Le Chatelierová teorie. Podle této teorie jsou výchozí zrna cementu, převedena do vodného roztoku, ve kterém nastane hydratace. Vzniklý produkt je ve vodě méně rozpustný než výchozí látka, takže vzniká nasycený roztok a dochází k vylučování produktů hydratace v krystalické formě. To umožní, aby se rozpouštěly další výchozí látky a vstupovaly

do reakce. Souběžně probíhá zpevňování, které je umožněno tím, že vylučované krystaly mají jehličkovitý nebo tabulkovitý charakter a vytvářejí plstnatou síť, která je spojena srůsty a nebo adhezními silami [9].

3.2.4 Gelová teorie

Nazývána Michaelisová nebo také koloidní. Tato teorie pokládá za základní znak tuhnutí a tvrdnutí cementu tvorbu koloidní hmoty, skládající se z hydrosilikátů, hydroaluminátů a hydroferitů. Hydrogel se tvoří hydratací povrchu částic cementu a má počáteční velký obsah vody, která ale je z něho odsávána dovnitř zrn cementu k další hydrataci. Tím se původní tekutý gel zahušťuje a zpevňuje. Na obalech částic vznikají jehličky, které prorůstají systémem do sebe z vedlejších částic a tím se dále zpevňuje [9] [10].

3.2.5 Současná teorie

V současnosti se předpokládá, že na hydrataci cementu se podílí obě zmíněné teorie. Proces tuhnutí a tvrdnutí je nutné rozdělit do několika stadií, kdy nejprve vzniká vodní disperze. Dále se na povrchu každého zrna tvoří vrstva hydratačních produktů. Postupnou hydratací dochází k dalšímu pokrývání zrn hydratačními produkty, které se začínají stýkat a vzniklý gel vyplňuje prostor mezi zrny. Tím ztrácí hydratovaný systém plasticitu a nastává první zpevnění hmoty. Další hydrataci se částice hydratačních produktů hutněji uspořádávají, až se vytvoří souvislá hmota částic, které jsou vzájemně pospojované [9] [10].

3.3 Aditiva

Chemická aditiva jsou látky využívané pro úpravu vlastností čerstvého nebo tvrdnoucího cementu. Tyto chemické látky mohou být jak anorganického, tak organického charakteru a již při malém obsahu ovlivňují hydratační procesy. Do cementu jsou přimíchávány v množství do 5,0 %. Aditiva lze obecně rozdělovat na [2] [10]:

- Plastifikátory
- Superplastifikátory
- Stabilizační přísady – zadržující vodu
- Urychlovače tuhnutí a tvrdnutí (akcelerátory)
- Zpomalovače tuhnutí (retardéry)
- Provzdušňovací přísady – vytváří uzavřené vzduchové póry, často působí plastifikačně
- Další přísady, např. inhibitory koroze, přísady snižující smrštění, biocidní přísady.

3.3.1 Plastifikátory a superplastifikátory

Plastifikátory a superplastifikátory jsou velmi používané v moderních technologiích. Používají se především pro snížení obsahu vody a zlepšení zpracovatelnosti cementu. Plastifikační přísady jsou schopné snížit množství vody o více než 5 % při stejné konzistenci. Superplastifikátory jsou schopné toto množství vody snížit o více jak 12 %. Z chemického hlediska se často používají organické sloučeniny jako estery karboxylových kyselin, deriváty ligninsulfonanů nebo sulfonované naftalenformaldehydové kondenzáty [2] [12].

3.3.2 Akcelerátory

Tyto aditiva mohou být rozdělena do dvou skupin, na urychlovače tuhnutí a urychlovače tvrdnutí. Urychlovač tuhnutí zkracuje dobu přechodu čerstvého cementu z plastického do

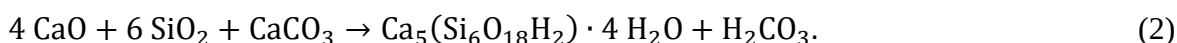
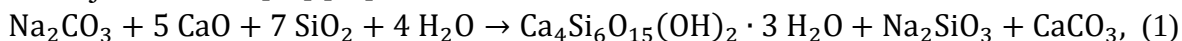
tuhého stavu. Urychlovače tvrdnutí urychlují vývoj počátečních pevností a mohou, ale nemusí, urychlovat i tuhnutí [2].

U těchto aditiv je velice žádoucí, aby nezpůsobovaly poklesy v pevnosti tlaku oproti cementu, kde nebyly použity. Dále je nutné zajistit, aby nezpůsobovaly zrychlenou korozi cementu nebo plniva přidávaná do cementu. Například dříve byl jako urychlovač často využíván chlorid vápenatý, který velmi ohrožoval korozi ocelové konstrukce v železobetonu. Z tohoto důvodu jsou v současné době nastaveny limity na obsah chloridových iontů na hmotnost cementu [2].

Dále je hydratace cementu urychlena použitím alkalických urychlovačů, především vodní sklo, uhličitán draselný nebo sodný. Tyto urychlovače působí jako budiče latentní hydraulicity, proto jsou vhodné pro urychlování tvrdnutí směsných cementů, jsou ale vyžadovány ve větších dávkách. Oproti alkalickým akceleratorům a alkalicky chudým akceleratorům je velmi časté použití tzv. alkali-free akceleratorů. Tyto urychlovače jsou dle normy EN 934-5 [13] takové akceleratory, kde není koncentrace sodných a draselných iontů vyšší než jedno hmotnostní procento. Běžně používanými jsou různé sírany, chloridy, dusitany, dusičnany a uhličitany. Z organických látek lze použít například trietanolamin, močovinu (při použití ale uvolňuje amoniak) nebo mravenčan vápenatý. Velmi důležité je brát zřetel na množství přísady, protože při nižších dávkách může působit jako akcelerator, ale při vyšších naopak začne působit jako retardátor. Nevýhodou jsou doprovodné nežádoucí efekty urychlovačů. Sodné soli mohou tvořit výkvěty, uhličitany snižují výslednou pevnost a vodní sklo snižuje objemovou stálost cementu [2].

3.3.2.1 Alkalické uhličitany

Ve vyšších koncentracích působí alkalické uhličitany jako akceleratory, v nižších koncentracích značně inhibují hydrataci slínekových minerálů. Při hydrataci probíhají reakce dle následujících rovnic [14] [15].



V případě použití uhličitanu draselného probíhají reakce podobným způsobem.

Tyto reakce probíhají velice rychle a nekontrolovatelně, s tímto se pojí uvolnění velkého množství tepla. Z tohoto důvodu je velmi časté použití i inhibitorů hydratace, které tyto reakce usměrňují. Časté je použití směsi uhličitanu draselného a citrátu draselného. Akceleračním účinkem alkalických uhličitánů je zmenšení objemu kapilárních pórů, ve kterých probíhá samotná hydratační reakce, ve stejnou chvíli se zvyšuje počet těchto pórů. Také vzniká hydroxid příslušného alkalického kovu, který zvyšuje hodnotu pH a podporuje tak hydratační reakci [14] [15] [16].

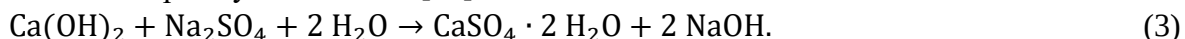
3.3.2.2 Alkalické chloridy

Dříve velice používaný chlorid sodný byl již nahrazen chloridem vápenatý, který je účinnějším akceleratorem. Nevýhodou chloridu sodného jako akceleratoru je, že je použitelný pouze v nízkých koncentracích, při vyšších koncentracích působí jako inhibitor a prodlužuje dobu tuhnutí cementu. Jako chlorid také přispívá ke korozi ocelových výztuží v betonových konstrukcích. Alkalické chloridy také mohou způsobovat bleskové tuhnutí, které má za následek různé praskliny a defekty [17] [18].

Výhodou alkalických chloridů je, že cementy obsahující chloridy dosahují vyšších konečných pevností a jsou často odolnější proti působení vody [18].

3.3.2.3 *Alkalické sírany*

Časté je použití síranu sodného nebo draselného. Tyto látky reagují se vznikajícím hydroxidem vápenatým dle reakce [16]



Z rovnice je vidět, že při použití síranu sodného vzniká hydratovaný sádrovec a hydroxid sodný, který zvyšuje pH směsi, tím dochází ke zvýšení rozpustnosti silikátových slínekových minerálů a urychluje tak tvrdnutí. Často jsou využívány v přítomnosti alkalických dusičnanů nebo dusitanů [16].

Jejich nevýhodou je nižší konečná pevnost cementových směsí [16].

3.3.2.4 *Alkali-free oxidy*

Jediným prakticky používaným oxidem pro urychlení hydratace cementových směsí je oxid vápenatý. Pomocí tohoto oxidu, dochází ke zvýšení koncentrace vápenatých iontů a hydroxidových aniontů v roztoku. Tyto ionty jsou v cementových směsích naprosto běžné, pokud ale dojde k navýšení jejich koncentrací, tak dochází ke zrychlení hydratačních reakcí díky tomu, že dochází ke zvýšení pH. Díky zvýšení koncentrace vápenatých iontů také dojde ke zrychlení, protože z hydroxidu vápenatého vzniká v pozdějších fázích portlandit. Přídavek oxidu vápenatého značně zvyšuje počáteční pevnost jak v tahu, tak v tlaku, ale v průběhu tuhnutí a tvrdnutí se tento rozdíl pomalu snižuje, kdy po 28 dnech tuhnutí je rozdíl v pevnostech minimální. Tento akcelerator je použitelný i při nízkých teplotách, kdy rozpuštěním oxidu vápenatého ve vodě se uvolňuje značné množství tepla, které podporuje hydratační reakci. V jistých směsích může také snižovat porozitu cementové směsi [19] [20].

3.3.2.5 *Alkali-free chloridy*

Chlorid vápenatý byl v minulosti jedním z nejpoužívanějších akceleratorů tuhnutí a tvrdnutí. Jeho hlavními výhodami byla nízká cena a velice dobré akcelerační účinky. Umožňuje hydrataci cementových směsí i při velmi nízkých teplotách. Hlavním důvodem pro to, aby již nebyl používán je jeho souvislost s korozí ocelových výztužích [17].

3.3.2.6 *Alkali-free sírany*

Nejčastěji používaným alkali-free síranem je síran hlinitý. K síranu hlinitému se přidávají stabilizátory, kterými jsou různé organické či anorganické kyseliny. Pro dosažení nejlepších akceleračních účinků hydratace cementu a zároveň pro dosažení vysokých konečných pevností se doporučuje poměr oxidu hlinitého vůči síranovým iontům v rozmezí 0,38 až 0,60. Velké množství síranu hlinitého může mít za následek bleskové tuhnutí cementu, které je nežádoucí [21] [22].

3.3.2.7 *Alkali-free dusitany*

Kvůli korozivním vlastnostem chloridu vápenatého se pro speciální cementy začal používat dusitan vápenatý, u kterého byly prokázány protikorozní vlastnosti. Běžně je používána koncentrace dusitanu vápenatého do 4 %, při koncentracích nad 10 % již dochází k nežádoucím dějům. Dusitan sodný má dobré nemrznoucí vlastnosti, a proto bývá často součástí různých komerčních akceleratorů hydratace cementu. Hlavním problémem dusitanu je jeho toxicita, právě proto se nahrazuje dusičnanem vápenatým. Dusitany podporují hydrataci trikalciualuminátu a tím zvyšují rozpustnost alitu a belitu [23].

3.3.2.8 *Alkali-free dusičnany*

Díky velmi podobným vlastnostem lze toxické dusitany nahradit netoxickými dusičnany, například dusičnanem vápenatým. Ale i dusičnan vápenatý bývá často kombinován s jinými akceleratorů pro dosažení optimálních akceleračních vlastností. Podobně jako u dusitanů i

dusičnany podporují hydrataci trikalciumaluminátu a tím zvyšují rozpustnost alitu a belitu [17] [23].

3.3.2.9 Kyselina mravenčí a mravenčany

Akcelerační účinky vykazují především karboxylové kyseliny s kratšími řetězci. Nejčastěji používanou karboxylovou kyselinou pro akceleraci tuhnutí a tvrdnutí cementu je kyselina mravenčí. Velmi časté je použití i jejích solí, především mravenčanu vápenatého. Způsob akcelerace hydratace je stejný u kyseliny i její soli. Akceleračního efektu je dosaženo díky interakci mravenčanového iontu s málo reaktivním povrchem zrn C_3S a C_3A . Tento aniont následně podporuje difuzi OH^- iontů skrz povrch zrna. Tyto akcelerátory také dobře působí při nižších teplotách, zvyšují počáteční i konečné pevnosti cementových směsí a mají dobré korozi inhibující vlastnosti. V přítomnosti i stopových množství síranových iontů, ale dochází ke snížení akceleračních účinků. Jejich nevýhodou je také nízká rozpustnost ve vodě [17,24,25].

3.3.3 Retardéry

Retardéry jsou přísady, které prodlužují dobu přechodu čerstvého cementu z plastického stavu do stavu tuhé látky. Jsou využívány pro prodloužení doby, kdy je možné manipulovat s čerstvým cementem. Pomalé tuhnutí také omezuje vznik trhlin a obvykle je výsledná pevnost v tlaku vyšší než při použití cementu bez přísady, za podmínky, že není překročena kritická koncentrace přísady. Jejich působení je vysvětleno vznikem sloučenin na povrchu hydratujících zrn cementu a zpomalením difúze molekul vody, tedy i zpomalením kinetiky hydratace. Retardační přísady často tvoří monomolekulární vrstvu na povrchu zrn cementu, proto stačí velmi malé množství dávkování přísady, přibližně do 0,5 % hmotnosti cementu. Pokud je překročena kritická dávka některých retardérů, může dojít i k úplnému zastavení hydratace. Velmi účinný retardér je například cukr, který spolu s ionty Ca^{2+} tvoří sachárat vápenatý. Tím na sebe váže uvolňované ionty Ca^{2+} a znemožňuje vytvoření přesyceného roztoku $Ca(OH)_2$ [2] [10] [26].

3.3.4 Provzdušňovací přísady

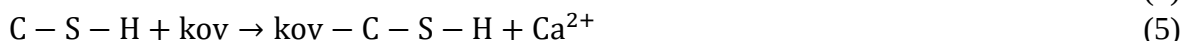
Tyto látky vytváří během míšení cementu uzavřené vzduchové póry ve velkém počtu. Tyto jemně rozptýlené vzduchové póry výrazně zlepšují odolnost cementu proti mrazu a agresivní mořské vodě. Tyto látky často působí i plastifikačně a chemicky se velmi často jedná o tenzidy. Nevýhodou je, že při použití většího množství provzdušňovacích přísad začíná klesat pevnost cementu v tlaku [2] [27].

3.4 Vliv prvků na hydrataci cementu

Jedna z dostupných metod, jak upravovat toxické a nebezpečné odpady je solidifikační technologie. Solidifikace na cementové matici je velmi využívána, protože hodnota pH cementového prostředí je poměrně vysoká, proto kovy tvoří sloučeniny, jež jsou nerozpustné a dále se neuvolňují. Během tohoto zpracování, ale může docházet k ovlivnění hydratační reakce odpovědné za tuhnutí a může být zpomalena [28].

Fixace prvků do cementové matrice je ovlivněna nízkou rozpustností a precipitací, iontovou rozpustností a inkorporací do cementových hydrátů a sorpcí na povrch cementových hydratačních produktů. Ve složení portlandského cementu dominují bezvodé kalcium-silikátové fáze, které zahrnují 70–80 % hmotnosti. Proto stačí předpokládat, že hydratační produkty z těchto fází, dominující C-S-H gelu, hrají důležitou roli v udržení kovů.

Interakce solí kovů s *C-S-H* byly studovány Bhattym, který došel k závěru, že na tyto mechanismy, kterými se řídí přidávání a substituce lze aplikovat tyto reakce [29]:



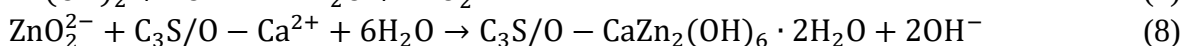
3.4.1 Vliv oxidu zinečnatého na hydrataci

V současné době se již více studií zabývalo působením zinku na hydratační reakce. Zinek se do cementu dostává již při výrobě slínku, z důvodu čím dál častějšího používání sekundárních surovin jako paliva pro pece, například pneumatik. Pokud se zinek dostává do slínku při výpalu a kontaminace je kontrolovaná, tak by mělo docházet k začlenění zinku do kalcium-aluminátových fází. Uvolnění iontu Zn^{2+} tedy závisí na rychlosti rozpouštění fází bohatých na zinek a nemělo by docházet k výraznému ovlivnění kvality cementu. Pokud je ale zinek přidán do cementu před nebo při hydrataci, dochází k odlišné situaci a je okamžitě dostupný pro reakci [28-34].

Nyní jsou stanoveny dvě hlavní teorie, které popisují, jaký vliv má oxid zinečnatý na zpomalení hydratace cementových směsí, ani jedna z těchto teorií zatím nebyla potvrzena. Jedna teorie popisuje vznik sloučenin zinku na povrchu hydratujících zrn a tím znemožnění další hydratace. Druhá teorie uvažuje o zpomalení vzniku hydroxidu vápenatého a tím zpomalení hydratace [33].

3.4.1.1 Teorie vzniku nerozpustných sloučenin na povrchu zrn

Zinek je ve vodě při teplotě okolí rychle hydrolyzován a je absorbován na povrchu cementových zrn. Hydroxidové anionty zinku $\text{Zn}(\text{OH})_3^{3-}$ a $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ jsou zaznamenány v systému mezi hodnotami pH 12–13. Ty jsou následně transformovány na nerozpustnou sloučeninu kalcium-hydroxy-zinečnatanu $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ před samotným portlanditem. Hydratace je tedy inhibována až do skončení těchto reakcí, protože ionty OH^- i Ca^{2+} jsou přítomny ve velmi nízké koncentraci. Tvorba portlanditu pak závisí na Ca^{2+} a OH^- iontech v okolním roztoku. Pokud jsou tyto ionty použity na tvorbu nerozpustných sloučenin zinku, mohou způsobit zpoždění nasycení okolního roztoku, a tím i zpoždění precipitace portlanditu a *C-S-H* gelu do doby, než je všechen zinek konvertován do nerozpustné sloučeniny hydroxidu. V průběhu indukční periody může docházet k tvorbě $\text{Ca}(\text{Zn}(\text{OH})_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a to vede k oddálení supersaturace pórového roztoku a tedy i k retardaci hydratačních reakcí. Chování dvojité membrány tvořené vápníkem a kovovým hydroxidem na povrchu C_3S není v současné době dostatečně vysvětleno [28] [33].



3.4.1.2 Teorie o zpomalení vzniku hydroxidu vápenatého

V této teorii oxid zinečnatý vystupuje jako inhibitor nukleačních reakcí slínkových minerálů. V této teorii zinkové sloučeniny zvyšují rozpustnost hydroxidu vápenatého a *C-S-H* gelu, a tím prodlužují dobu hydratačních procesů. Ovšem jakmile je dosaženo přesycené roztoku, dojde k prudkému nárůstu rychlosti hydratačních reakcí [34].

3.4.2 Vliv zinku na mechanické vlastnosti cementových směsí

V roce 2015 skupina vědců vedená Nochaiyem publikovala studii týkající se vlivu ZnO na vlastnosti portlandského cementu. Bylo zjištěno, že díky retardačnímu působení zinku jsou

mechanické vlastnosti cementu, obsahujícího 1-2 hm. % ZnO , po 3 dnech nižší než u cementového vzorku bez zinku. Po jednom týdnu, ale docházelo ke zvyšování pevností a po 28 dnech dokonce bylo dosaženo vyšších pevností, než jaké měl kontrolní vzorek. Navíc docházelo ke snížení pórovitosti se zvyšujícím se obsahem ZnO . Pomocí FTIR analýzy byla potvrzena přítomnost hydroxidů zinku a $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$ jako inhibitorů hydratačních reakcí. Z těchto výsledků bylo zjištěno, že ZnO ovlivnil hydratační reakce cementu převážně v počátečních reakcích a později docházelo dokonce ke zvýšení pevností cementů. Toto zvýšení pevností může být vysvětleno především snížením pórovitosti cementových směsí díky zinku, kdy nanočástice oxidu zinečnatého vyplňují póry [34] [35] [36].

3.5 Stanovení fázového složení metodou XRD

Metoda stanovení fázového složení rentgenovou difrakcí (XRD) je založena na interferenci vznikající při interakci záření s pevnou krystalickou látkou. Při dopadu monochromatického rentgenového záření na krystal dochází k difrakci, pokud je splněna Braggova rovnice. Směr a intenzita difraktujících paprsků závisí na struktuře vzorku. Umožňuje určit absolutní strukturu molekul a pomáhá vysvětlovat vlastnosti materiálů. Pokud vzorek není k dispozici ve formě monokrystalu, tak se analýza provádí ve formě jemného prášku umístěného v kapiláře. Ve velkém množství menších krystalků se vyskytují všechny směry natočení rovin vzhledem k dopadajícímu záření, ve směrech, kde je splněna Braggova rovnice dochází k difrakci záření $n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta$

Kde λ označuje vlnovou délku rentgenového záření, n je celé číslo vyjadřující o kolik násobků vlnové délky je jeden paprsek zpožděn vůči druhému, d je vzdálenost dvou sousedních rovin v krystalu a θ je difrakční úhel rentgenového záření [37] [38].

3.6 Stanovení složení pomocí DTA

Diferenční termická analýza (DTA) je jednou ze základních metod termické analýzy. Patří mezi dynamické metody, tedy sleduje pochody, při kterých dochází ke změnám fyzikálních a někdy i chemických vlastností zkoumaného vzorku. Tyto změny se projevují uvolněním nebo spotřebováním tepelné energie. Porovnávají se rozdíly teplot mezi studovaným vzorkem a inertním materiálem, který změnám nepodléhá, například oxid hlinitý. Teplotní rozdíl se zaznamenává graficky a křivka poté vykazuje maxima a minima podle toho, zda docházelo k endotermní nebo exotermní reakci. Z křivky DTA lze vyčíst přítomnost a charakter děje, tím lze určit minerály a horniny a také rozpoznat nečistoty. Na základě porovnání zjištěných křivek a křivek známých látek, lze z teplot, které odpovídají vrcholům píků určit přítomnosti dané látky. Podle velikosti ploch píků na křivce lze také zjistit obsah jednotlivých složek ve vzorku. Časté je využití derivační diferenční termické analýzy, kdy je shodný princip, ale registruje se časová derivace křivky DTA. Tato metoda pomáhá přesněji určovat překrývající se děje [39] [40].

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použité materiály

Měřené cementové směsi v této práci byly připraveny z CEM I 42,5 R Mokrý, kde obsah doplňujících látek nepřesahuje 5 %. Dále byla použita destilovaná voda, vodní součinitel byl určen na 0,4. Oxid zinečnatý byl přidán ve formě prášku a cementové směsi obsahovali 1 hmotnostní procento oxidu zinečnatého.

K urychlení hydratace byly vybrány tři látky ve formě prášku, oxid vápenatý, kyselina mravenčí a mravenčan vápenatý. Tyto látky byly použity v různých poměrech. Oxid vápenatý o čistotě p. a. byl dodán firmou Penta a byl přidáván přímo do cementu z důvodu jeho nízké rozpustnosti ve vodě. Kyselina mravenčí byla o koncentraci 98 % od firmy Penta smíchána s destilovanou vodou. Mravenčan vápenatý byl připravován reakcí kyseliny mravenčí s hydroxidem vápenatým p. a., následnou filtrací a vysušením.

4.2 Použité přístroje

Pro měření byly použity tyto přístroje:

- Isoperbolický kalorimetr
- Vibrační deska
- Magnetická míchačka
- Univerzální testovací přístroj pro měření mechanických vlastností Instron typ XYZ
- Míchačka silikátových pojiv

4.3 Příprava a měření cementových směsí

4.3.1 Příprava směsí

Cementové směsi byly připraveny použitím 700,0 g cementu CEM I 42,5 R, 280,0 g destilované vody, přidáním oxidu zinečnatého a akceleratorů v různém množství podle tabulky 2.

Tabulka 2: Kódy připravených směsí a použité množství ZnO a hydratačních akceleratorů, kde Ca značí oxid vápenatý, K kyselinu mravenčí a Mr značí mravenčan vápenatý

Vzorek	c_{ZnO} (hm. %)	$n_{\text{ZnO}} : n_{\text{CaO}}$ (mol:mol)	$n_{\text{ZnO}} : n_{\text{HCOOH}}$ (mol:mol)	$n_{\text{ZnO}} : n_{(\text{HCOO})_2\text{Ca}}$ (mol:mol)
CEM REF	—	—	—	—
CEM+ZnO	1 %	—	—	—
Ca5	—	1:5	—	—
Ca5/Zn	1 %	1:5	—	—
Mr1	—	—	—	1:1
Mr1/Zn	1 %	—	—	1:1
Mr5	—	—	—	1:5
Mr5/Zn	1 %	—	—	1:5
K0,5	—	—	1:0,5	—

Vzorek	c _{ZnO} (hm. %)	n _{ZnO} : n _{CaO} (mol:mol)	n _{ZnO} : n _{HCOOH} (mol:mol)	n _{ZnO} : n _{(HCOO)2Ca} (mol:mol)
K0,5/Zn	1 %	—	1:0,5	—
K1	—	—	1:1	—
K1/Zn	1 %	—	1:1	—
K2	—	—	1:2	—
K2/Zn	1 %	—	1:2	—
K5	—	—	1:5	—
K5/Zn	1 %	—	1:5	—
K5+Mr0,5	—	—	1:5	1:0,5
K5+Mr0,5/Zn	1 %	—	1:5	1:0,5
K5+Mr1	—	—	1:5	1:1
K5+Mr1/Zn	1 %	—	1:5	1:1
K5+Mr2	—	—	1:5	1:2
K5+Mr2/Zn	1 %	—	1:5	1:2
K5+Ca0,5	—	1:0,5	1:5	—
K5+Ca0,5/Zn	1 %	1:0,5	1:5	—
K5+Ca1	—	1:1	1:5	—
K5+Ca1/Zn	1 %	1:1	1:5	—
K5+Ca2	—	1:2	1:5	—
K5+Ca2/Zn	1 %	1:2	1:5	—
K5+Ca5	—	1:5	1:5	—
K5+Ca5/Zn	1 %	1:5	1:5	—
K1+Ca1+Mr0,5	—	1:1	1:1	1:0,5
K1+Ca1+Mr0,5/Zn	1 %	1:1	1:1	1:0,5
K1+Ca1+Mr1	—	1:1	1:1	1:1
K1+Ca1+Mr1/Zn	1 %	1:1	1:1	1:1
K1+Ca1+Mr2	—	1:1	1:1	1:2
K1+Ca1+Mr2/Zn	1 %	1:1	1:1	1:2
K0,5+Ca1+Mr1	—	1:1	1:0,5	1:1
K0,5+Ca1+Mr1/Zn	1 %	1:1	1:0,5	1:1
K2+Ca1+Mr1	—	1:1	1:2	1:1
K2+Ca1+Mr1/Zn	1 %	1:1	1:2	1:1
K1+Ca0,5+Mr1	—	1:0,5	1:1	1:1
K1+Ca0,5+Mr1/Zn	1 %	1:0,5	1:1	1:1
K1+Ca2+Mr1	—	1:2	1:1	1:1
K1+Ca2+Mr1/Zn	1 %	1:2	1:1	1:1
K1+Ca5+Mr1	—	1:5	1:1	1:1
K1+Ca5+Mr1/Zn	1 %	1:5	1:1	1:1

Míchání probíhalo na míchačce silikátových pojiv, kdy se do nádoby navážilo určené množství cementu, k němu bylo přidáno určené množství oxidu zinečnatého a akceleratorů a směs byla promíchána. Následně byla nastavena nízká rychlost míchání, byla přidána voda a začal se měřit čas. Směs byla takto míchána 30 sekund, poté byla rychlost míchání zvýšena a takto byla míchána dalších 30 sekund. Poté bylo míchání přerušeno na jednu minutu a stěrkou byly setřeny části směsi, které se přilepily na stěny nádoby. Posledním krokem bylo promíchání směsi po dobu dvou minut na vyšší rychlost.

4.3.2 Měření pevností v tlaku a ohybu

Připravená cementová směs byla nadávkována do dvou forem. V každé formě byly odděleny na tři trámečky o rozměrech 20×20×100 mm. Formy se směsí byly po nadávkování zhutňovány na vibrační desce po dobu jedné minuty. Následně byly formy přikryty fólií, aby nedocházelo k odpařování vlhkosti a byly ponechány k zatuhnutí. Trámečky byly po zatuhnutí opatrně vyjmuty z forem.

Měření pevností v tlaku i ohybu probíhalo vždy po 7 a 28 dnech od namíchání cementové směsi. Pevnosti byly měřeny na univerzálním měřícím přístroji. Trámečky byly zlomeny pomocí trojbodého ohybu a následně byla na každé půlce trámečku změřena pevnost tlaku. Byly použity vždy 3 trámečky pro změření pevnosti směsi po 7 dnech a zbylé 3 trámečky pro pevnosti po 28 dnech. U trámečků, kde byla změřena pevnost po 28 dnech byl následně odebrán vzorek pro další zkoumání pomocí XRD a DTA. U těchto vzorků byla zastavena hydratace pomocí promytí v acetonu, kde byly nechány po dobu pěti minut a následovalo ještě jedno promytí v acetonu. Následně byl vzorek dvakrát promyt isopropanolem, ve kterém byl vždy ponechán pět minut. Takto připravené vzorky byly umístěny do exsikátoru.



Obrázek 4: Přístroj pro měření mechanických vlastností

4.3.3 Isoperbolická kalorimetrie

Aby bylo možné sledovat průběh hydratačních procesů v cementových směsích, tak bylo využito isoperbolické kalorimetrie. Z každé směsi bylo naváženo 300 g do polystyrenového kelímku. Tento kelímek i se směsí byl umístěn do izolační vrstvy, aby se co nejvíce zabránilo ztrátám tepla do okolí. Do směsi byl zaveden termočlánek skrz otvor v horní části izolační vrstvy. Termočlánek byl napojen na počítač, který zaznamenával údaje.

Na kalorimetru bylo 16 termočlánků. Na jednom z nich vždy byla nachystána kalibrační směs, proto se cementové směsi mohlo měřit na zbylých 15. Kalibrační směs byla složena z 250 g jemného písku a 50 g destilované vody.

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Pevnosti v tlaku a ohybu

V následujících kapitolách jsou zobrazeny průměrné hodnoty mechanických vlastností a jejich směrodatné odchylky. V tabulce 3 jsou vypsány všechny vzorky spolu s jejich naměřenými vlastnostmi. Namíchané směsi budou porovnávány s referenčními směsi, a to jsou CEM REF a CEM+ZnO.

Tabulka 3: Naměřené hodnoty pevností v ohybu a tlaku po 7 a 28 dnech pro všechny směsi, kde Ca značí oxid vápenatý, K kyselinu mravenčí a Mr značí mravenčan vápenatý

Kód směsi	Pevnost v ohybu [Mpa]		Pevnost v tlaku [Mpa]	
	Po 7 dnech	Po 28 dnech	Po 7 dnech	Po 28 dnech
CEM REF	5,0 ± 0,5	6,3 ± 0,9	53,7 ± 4,2	50,6 ± 10,5
CEM+ZnO	7,8 ± 0,1	5,5 ± 0,5	46,4 ± 3,7	50,7 ± 3,2
K0,5	5,0 ± 0,8	7,4 ± 1,8	60,8 ± 3,1	54,9 ± 5,2
K1	7,0 ± 0,7	5,4 ± 0,8	58,6 ± 7,0	63,2 ± 13,6
K2	5,2 ± 0,5	5,0 ± 0,6	59,0 ± 3,7	74,8 ± 8,1
K5	5,1 ± 0,7	5,1 ± 0,8	67,5 ± 1,7	76,9 ± 8,3
Ca5	4,9 ± 0,8	8,4 ± 1,2	53,9 ± 3,1	57,4 ± 12,3
Ca5/Zn	4,7 ± 1,6	6,4 ± 1,9	59,7 ± 7,9	54,3 ± 11,0
Mr1	4,2 ± 1,2	3,8 ± 0,6	67,3 ± 8,8	85,3 ± 11,3
Mr1/Zn	3,9 ± 1,7	3,8 ± 0,5	86,9 ± 6,5	76,4 ± 15,2
Mr5	7,4 ± 0,9	5,4 ± 1,4	57,1 ± 9,3	74,8 ± 12,0
Mr5/Zn	4,9 ± 0,5	6,7 ± 1,8	36,9 ± 2,9	69,2 ± 9,3
K0,5/Zn	0,9 ± 0,1	5,1 ± 0,6	22,1 ± 2,9	28,2 ± 3,1
K1/Zn	2,7 ± 0,3	5,7 ± 1,2	10,6 ± 1,1	35,5 ± 6,0
K2/Zn	6,0 ± 1,2	4,6 ± 1,0	76,6 ± 4,8	50,4 ± 10,2
K5/Zn	7,4 ± 1,8	7,9 ± 0,4	84,5 ± 3,5	58,6 ± 16,2
K5+Ca0,5	5,5 ± 0,8	7,2 ± 0,8	49,3 ± 13,8	63,6 ± 6,0
K5+Ca1	6,0 ± 1,9	8,6 ± 1,5	61,2 ± 8,7	67,5 ± 4,6
K5+Ca2	7,4 ± 0,1	8,7 ± 0,6	62,8 ± 10,6	53,1 ± 10,9
K5+Ca0,5/Zn	7,5 ± 0,5	9,0 ± 0,9	64,8 ± 3,2	61,5 ± 9,6
K5+Ca1/Zn	6,5 ± 0,9	10,4 ± 1,4	68,1 ± 6,4	64,0 ± 12,5
K5+Ca2/Zn	6,6 ± 1,2	7,6 ± 1,5	67,3 ± 9,1	67,8 ± 11,6
K5+Mr0,5	5,9 ± 0,4	7,6 ± 0,4	61,9 ± 8,8	60,4 ± 10,6
K5+Mr1	5,9 ± 0,9	8,0 ± 2,4	53,8 ± 8,7	66,0 ± 9,3
K5+Mr2	5,9 ± 1,6	5,8 ± 0,7	56,0 ± 9,0	66,7 ± 7,7
K5+Mr0,5/Zn	5,6 ± 0,4	6,0 ± 0,8	63,3 ± 1,6	47,6 ± 12,4
K5+Mr1/Zn	9,2 ± 0,8	8,1 ± 1,4	42,0 ± 7,2	53,9 ± 9,0
K5+Mr2/Zn	7,0 ± 1,7	10,4 ± 1,8	54,9 ± 6,0	64,5 ± 4,8
K1+Ca1+Mr0,5/Zn	5,5 ± 0,4	6,6 ± 0,6	49,1 ± 5,0	59,4 ± 10,9
K1+Ca1+Mr1/Zn	7,0 ± 2,4	8,1 ± 1,8	77,9 ± 2,8	70,2 ± 11,5
K1+Ca1+Mr2/Zn	4,1 ± 0,3	7,2 ± 0,5	30,6 ± 2,4	33,5 ± 8,3
K1+Ca1+Mr0,5	4,0 ± 1,2	11,6 ± 1,4	75,7 ± 2,4	108,4 ± 14,7
K1+Ca1+Mr1	3,0 ± 0,3	13,1 ± 2,5	79,4 ± 5,4	90,6 ± 5,4

Kód směsi	Pevnost v ohybu [MPa]		Pevnost v tlaku [MPa]	
	Po 7 dnech	Po 28 dnech	Po 7 dnech	Po 28 dnech
K1+Ca1+Mr2	2,3 ± 0,3	11,6 ± 3,7	84,9 ± 10,1	102,5 ± 17,7
K0,5+Ca1+Mr1	4,0 ± 1,4	11,7 ± 1,9	68,6 ± 5,9	99,6 ± 14,3
K0,5+Ca1+Mr1/Zn	4,5 ± 1,1	12,6 ± 4,0	76,4 ± 12,5	111,4 ± 13,5
K5+Ca5	3,1 ± 0,7	15,8 ± 2,7	73,3 ± 11,0	121,8 ± 9,8
K5+Ca5/Zn	2,6 ± 0,8	10,9 ± 2,2	71,9 ± 15,9	96,3 ± 4,6
K2+Ca1+Mr1	3,1 ± 0,2	10,7 ± 2,5	68,4 ± 8,1	110,3 ± 13,5
K2+Ca1+Mr1/Zn	4,5 ± 1,3	18,2 ± 1,1	61,8 ± 14,1	115,8 ± 13,0
K1+Ca0,5+Mr1	5,9 ± 1,1	15,6 ± 3,2	67,0 ± 13,6	95,5 ± 9,2
K1+Ca2+Mr1	4,7 ± 0,8	14,3 ± 2,2	70,7 ± 5,5	103,4 ± 14,0
K1+Ca5+Mr1	4,3 ± 0,4	9,8 ± 1,6	71,1 ± 12,6	119,9 ± 13,7
K1+Ca0,5+Mr1/Zn	4,0 ± 0,4	12,5 ± 2,5	76,2 ± 16,1	103,8 ± 16,0
K1+Ca2+Mr1/Zn	5,0 ± 1,8	13,8 ± 1,0	73,5 ± 13,6	107,4 ± 14,3
K1+Ca5+Mr1/Zn	2,7 ± 0,3	10,5 ± 1,0	79,4 ± 15,1	95,1 ± 14,2

Pevnosti v tahu ohybu jsou u většiny směsí velice podobné, to je pravděpodobně způsobeno různými nepřesnostmi v měření, protože jakýkoliv defekt nebo vzduchové bubliny mají veliký vliv na pevnosti v ohybu.

Pro mechanické vlastnosti cementových směsí je mnohem důležitější pevnost v tlaku. U některých směsí jsou velké směrodatné odchylky. Tyto odchylky by mohli být pravděpodobně zmenšeny použitím větších trámečků. Dalším problémem mohlo být, že při lámání v ohybu se trámeček ne vždy zlomil v polovině, proto při měření pevnosti v tlaku mohl být některý trámeček o něco menší než další.

5.1.1 CEM + CaO

Při použití samotného oxidu vápenatého jako akceleratoru došlo k lehkému zvýšení pevností oproti referenčním směsím, a to i s přidavkem zinku. Největší rozdíl je pozorován u směsi Ca5/Zn, kde je pevnost v tlaku vyšší o 13 MPa oproti referenční směsi CEM+ZnO. Porovnání směsí je vidět v tabulce 4.

Tabulka 4: Referenční směsi a směsi s obsahem oxidu vápenatého

Kód směsi	Pevnost v ohybu [Mpa]		Pevnost v tlaku [Mpa]	
	Po 7 dnech	Po 28 dnech	Po 7 dnech	Po 28 dnech
CEM REF	5,0 ± 0,5	6,3 ± 0,9	53,7 ± 4,2	50,6 ± 10,5
CEM+ZnO	7,8 ± 0,1	5,5 ± 0,5	46,4 ± 3,7	50,7 ± 3,2
Ca5	4,9 ± 0,8	8,4 ± 1,2	53,9 ± 3,1	57,4 ± 12,3
Ca5/Zn	4,7 ± 1,6	6,4 ± 1,9	59,7 ± 7,9	54,3 ± 11,0

5.1.2 CEM + (HCOO)₂Ca

V tabulce 5 jsou ukázány hodnoty pevností pro směsi s obsahem mravenčanu vápenatého. U směsí Mr1 a Mr1/Zn došlo k menšímu snížení pevnosti v ohybu. U směsi Mr1 došlo ale k navýšení pevnosti v tlaku již po 7 dnech a po 28 dnech došlo ještě k dalšímu navýšení. Směs

Mr1/Zn měla také lepší pevnost v tlaku než CEM+ZnO, ale nebyl již rozdíl mezi pevnostmi po 7 a 28 dnech.

Směs Mr5 i Mr5/Zn mají pevnosti v ohybu srovnatelné s referenčními směsí, došlo jen k menšímu navýšení u směsi Mr5 po 7 dnech. U pevnosti v ohybu má směs Mr5 po 7 dnech lehce vyšší pevnosti, ale po 28 dnech dochází k dalšímu navýšení pevnosti. Směs Mr5/Zn má po 7 dnech pevnost výrazně nižší než referenční cement, ale po 28 dnech dosahuje již vyšších pevností.

Tabulka 5: Referenční směsi a směsi s obsahem mravenčanu vápenatého

Kód směsi	Pevnost v ohybu [Mpa]		Pevnost v tlaku [Mpa]	
	Po 7 dnech	Po 28 dnech	Po 7 dnech	Po 28 dnech
CEM REF	5,0 ± 0,5	6,3 ± 0,9	53,7 ± 4,2	50,6 ± 10,5
CEM+ZnO	7,8 ± 0,1	5,5 ± 0,5	46,4 ± 3,7	50,7 ± 3,2
Mr1	4,2 ± 1,2	3,8 ± 0,6	67,3 ± 8,8	85,3 ± 11,3
Mr1/Zn	3,9 ± 1,7	3,8 ± 0,5	86,9 ± 6,5	76,4 ± 15,2
Mr5	7,4 ± 0,9	5,4 ± 1,4	57,1 ± 9,3	74,8 ± 12,0
Mr5/Zn	4,9 ± 0,5	6,7 ± 1,8	36,9 ± 2,9	69,2 ± 9,3

5.1.3 CEM + HCOOH

Při použití kyseliny mravenčí můžeme v tabulce okamžitě pozorovat, že je pevnost závislá na tom, jestli se do směsi přidává oxid zinečnatý. U směsi bez oxidu zinečnatého můžeme sledovat pevnosti podobné těm, které jsou u referenční směsi, a to jak v tlaku, tak i v ohybu. Pouze u směsi K2 a K5 dochází po 28 dnech k výraznějšímu navýšení pevnosti v tlaku.

Pokud je ale do směsi přidán zinek a je nižší obsah kyseliny mravenčí, tak dochází k výraznému snížení pevnosti. U směsi K0,5/Zn a K1/Zn je po 7 dnech výrazně nižší pevnost v tlaku i ohybu. Po 28 dnech se pevnost v ohybu vyrovná s referenční směsí, ale pevnost v tlaku stále zůstává poměrně nízká. Směsi K2/Zn a K5/Zn již mají lepší pevnosti, v ohybu jsou srovnatelné po 7 i 28 dnech. Pevnost v tlaku je po 7 dnech vyšší než pevnost referenční směsi, ale po 28 dochází překvapivě ke snížení pevnosti přibližně na hodnoty referenční směsi.

Tabulka 6: Referenční směsi a směsi s obsahem kyseliny mravenčí

Kód směsi	Pevnost v ohybu [Mpa]		Pevnost v tlaku [Mpa]	
	Po 7 dnech	Po 28 dnech	Po 7 dnech	Po 28 dnech
CEM REF	5,0 ± 0,5	6,3 ± 0,9	53,7 ± 4,2	50,6 ± 10,5
CEM+ZnO	7,8 ± 0,1	5,5 ± 0,5	46,4 ± 3,7	50,7 ± 3,2
K0,5	5,0 ± 0,8	7,4 ± 1,8	60,8 ± 3,1	54,9 ± 5,2
K1	7,0 ± 0,7	5,4 ± 0,8	58,6 ± 7,0	63,2 ± 13,6
K2	5,2 ± 0,5	5,0 ± 0,6	59,0 ± 3,7	74,8 ± 8,1
K5	5,1 ± 0,7	5,1 ± 0,8	67,5 ± 1,7	76,9 ± 8,3
K0,5/Zn	0,9 ± 0,1	5,1 ± 0,6	22,1 ± 2,9	28,2 ± 3,1
K1/Zn	2,7 ± 0,3	5,7 ± 1,2	10,6 ± 1,1	35,5 ± 6,0
K2/Zn	6,0 ± 1,2	4,6 ± 1,0	76,6 ± 4,8	50,4 ± 10,2
K5/Zn	7,4 ± 1,8	7,9 ± 0,4	84,5 ± 3,5	58,6 ± 16,2

5.1.4 CEM + HCOOH + (HCOO)₂Ca

V těchto směsích je stále stejné množství kyseliny mravenčí, ale mění se množství mravenčanu vápenatého. U směsí neobsahující oxid zinečnatý lze pozorovat menší navýšení pevností v tlaku i ohybu, rozdíl je po 28 dnech vyšší než po 7 dnech. Pokud se do směsi přidá zinek tak již po 7 dnech lze sledovat menší navýšení pevnosti v ohybu, ale po 28 dnech je toto navýšení již výrazné. V tlaku má po 7 dnech směs K5+Mr0,5/Zn vyšší pevnost než referenční směs, ale po 28 dnech dochází ke snížení. Směs K5+Mr5/Zn má po 7 dnech srovnatelnou pevnost s referenční směsí, ale po 28 dnech dojde k jejímu navýšení nad referenci.

Tabulka 7: Referenční směsi a směsi s obsahem mravenčanu vápenatého a kyseliny mravenčí, kde K značí kyselinu mravenčí a Mr značí mravenčan vápenatý

Kód směsi	Pevnost v ohybu [Mpa]		Pevnost v tlaku [Mpa]	
	Po 7 dnech	Po 28 dnech	Po 7 dnech	Po 28 dnech
CEM REF	5,0 ± 0,5	6,3 ± 0,9	53,7 ± 4,2	50,6 ± 10,5
CEM+ZnO	7,8 ± 0,1	5,5 ± 0,5	46,4 ± 3,7	50,7 ± 3,2
K5+Mr0,5	5,9 ± 0,4	7,6 ± 0,4	61,9 ± 8,8	60,4 ± 10,6
K5+Mr1	5,9 ± 0,9	8,0 ± 2,4	53,8 ± 8,7	66,0 ± 9,3
K5+Mr2	5,9 ± 1,6	5,8 ± 0,7	56,0 ± 9,0	66,7 ± 7,7
K5+Mr0,5/Zn	5,6 ± 0,4	6,0 ± 0,8	63,3 ± 1,6	47,6 ± 12,4
K5+Mr1/Zn	9,2 ± 0,8	8,1 ± 1,4	42,0 ± 7,2	53,9 ± 9,0
K5+Mr2/Zn	7,0 ± 1,7	10,4 ± 1,8	54,9 ± 6,0	64,5 ± 4,8

5.1.5 CEM + CaO + HCOOH

V tabulce 8 vidíme pevnosti směsí s obsahem oxidu vápenatého a kyseliny mravenčí, kdy kyseliny je stále stejné množství. U směsí bez zinku můžeme sledovat lehké navýšení pevnosti v ohybu po 7 dnech, kromě směsi K5+Ca5, kde dochází ke snížení pevnosti. Tato směs, ale po 28 dnech dosahuje nejvyšší pevnosti v ohybu z těchto směsí, ostatní směsi mají jen menší navýšení oproti referenci. U pevnosti v tlaku vidíme po sedmi dnech navýšení pevnosti, kdy nejvyšší navýšení pozorujeme u směsi K5+Ca5. Tato směs následně má po 28 dnech nejvyšší naměřené pevnosti, pevnost v tlaku je více než dvakrát vyšší než u referenčního cementu. I u ostatních směsí dochází k navýšení pevnosti v tlaku po 28 dnech, kromě směsi K5+Ca2, která má podobnou pevnost jako CEM REF.

Po přidání zinku můžeme sledovat podobné chování jako bez zinku. Směs K5+Ca5/Zn má také po sedmi dnech nižší pevnost v ohybu, ale po 28 dnech je pevnost výrazně vyšší než u CEM+ZnO. Ostatní směsi také dosahují vyšších pevností v ohybu než CEM+ZnO. U pevností v tlaku sledujeme navýšení u všech směsí již po 7 dnech. Po 28 dnech již nedochází k velkému zvýšení pevností, kromě směsi K5+Ca5/Zn, která opět dosahuje nejvyšších pevností z těchto směsí.

Tabulka 8: Referenční směsi a směsi s obsahem oxidu vápenatého a kyseliny mravenčí, kde Ca značí oxid vápenatý a K kyselinu mravenčí

Kód směsi	Pevnost v ohybu [Mpa]		Pevnost v tlaku [Mpa]	
	Po 7 dnech	Po 28 dnech	Po 7 dnech	Po 28 dnech
CEM REF	5,0 ± 0,5	6,3 ± 0,9	53,7 ± 4,2	50,6 ± 10,5
CEM+ZnO	7,8 ± 0,1	5,5 ± 0,5	46,4 ± 3,7	50,7 ± 3,2
K5+Ca0,5	5,5 ± 0,8	7,2 ± 0,8	49,3 ± 13,8	63,6 ± 6,0
K5+Ca1	6,0 ± 1,9	8,6 ± 1,5	61,2 ± 8,7	67,5 ± 4,6
K5+Ca2	7,4 ± 0,1	8,7 ± 0,6	62,8 ± 10,6	53,1 ± 10,9
K5+Ca5	3,1 ± 0,7	15,8 ± 2,7	73,3 ± 11,0	121,8 ± 9,8
K5+Ca0,5/Zn	7,5 ± 0,5	9,0 ± 0,9	64,8 ± 3,2	61,5 ± 9,6
K5+Ca1/Zn	6,5 ± 0,9	10,4 ± 1,4	68,1 ± 6,4	64,0 ± 12,5
K5+Ca2/Zn	6,6 ± 1,2	7,6 ± 1,5	67,3 ± 9,1	67,8 ± 11,6
K5+Ca5/Zn	2,6 ± 0,8	10,9 ± 2,2	71,9 ± 15,9	96,3 ± 4,6

5.1.6 CEM + CaO + HCOOH + (HCOO)₂Ca

V této části jsou obsaženy výsledky směsí, které obsahovaly všechny tři akcelerátory v různých poměrech. Pro každé měření byly dvě látky, u kterých se poměr koncentrací neměnil, a u třetí látky byla zkoušena řada různých koncentrací, podle toho je tato kapitola rozdělena.

5.1.6.1 Řada kyseliny mravenčí

U této řady je daný obsah mravenčanu vápenatého a oxidu vápenatého a mění se obsah kyseliny mravenčí.

U směsí bez příměsí oxidu zinečnatého můžeme po 7 dnech sledovat snížení pevnosti v ohybu. Po 28 dnech již ale pozorujeme navýšení pevnosti oproti referenci. Pevnost v tlaku je po 7 dnech už vyšší než pevnost CEM REF a po 28 dnech dochází ještě k dalšímu navýšení pevnosti, nejvyšší pevnost je u směsí K2+Ca1+Mr1.

Pokud směs obsahuje zinek tak po 7 dnech nedochází k takovému snížení pevnosti v ohybu jako u směsí bez zinku. Po 28 dnech jsou tyto pevnosti dokonce ještě vyšší. V tlaku také pozorujeme ještě vyšší pevnosti než u směsí bez obsahu zinku, kromě směsí K1+Ca1+Mr1/Zn, kde dochází ke snížení pevnosti, ale stále je tato pevnost vyšší než u CEM+ZnO.

Tabulka 9: Referenční směsi a směsi s obsahem oxidu vápenatého, mravenčanu vápenatého a různými obsahy kyseliny mravenčí, kde Ca značí oxid vápenatý, K kyselinu mravenčí a Mr značí mravenčan vápenatý

Kód směsi	Pevnost v ohybu [Mpa]		Pevnost v tlaku [Mpa]	
	Po 7 dnech	Po 28 dnech	Po 7 dnech	Po 28 dnech
CEM REF	5,0 ± 0,5	6,3 ± 0,9	53,7 ± 4,2	50,6 ± 10,5
CEM+ZnO	7,8 ± 0,1	5,5 ± 0,5	46,4 ± 3,7	50,7 ± 3,2
K0,5+Ca1+Mr1	4,0 ± 1,4	11,7 ± 1,9	68,6 ± 5,9	99,6 ± 14,3
K1+Ca1+Mr1	3,0 ± 0,3	13,1 ± 2,5	79,4 ± 5,4	90,6 ± 5,4
K2+Ca1+Mr1	3,1 ± 0,2	10,7 ± 2,5	68,4 ± 8,1	110,3 ± 13,5
K0,5+Ca1+Mr1/Zn	4,5 ± 1,1	12,6 ± 4,0	76,4 ± 12,5	111,4 ± 13,5
K1+Ca1+Mr1/Zn	7,0 ± 2,4	8,1 ± 1,8	77,9 ± 2,8	70,2 ± 11,5
K2+Ca1+Mr1/Zn	4,5 ± 1,3	18,2 ± 1,1	61,8 ± 14,1	115,8 ± 13,0

5.1.6.2 Řada oxidu vápenatého

Tato řada má stály obsah mravenčanu vápenatého a kyseliny mravenčí a mění se obsah oxidu vápenatého.

U těchto směsí lze pozorovat snižování pevnosti v ohybu po 7 dnech s narůstajícím množstvím oxidu vápenatého. Tento trend pokračuje u pevností v ohybu i po 28 dnech, kromě směsi K1+Ca1+Mr1. Tyto pevnosti jsou ale vyšší než pevnosti v ohybu u CEM REF. U pevnosti v tlaku naopak sledujeme navyšování pevností v závislosti na množství oxidu vápenatého, a to i po 7, tak i po 28 dnech. Opět tento trend neplatí pro směs K1+Ca1+Mr1. Pevnosti v tlaku jsem ale po 28 dnech výrazně vyšší než CEM REF.

Po přidání zinku můžeme nejvyšší pevnosti v ohybu sledovat u směsí K1+Ca1+Mr1/Zn po 7 dnech a u směsi K1+Ca2+Mr1/Zn po 28 dnech. Po 28 dnech jsou všechny pevnosti v ohybu vyšší než u CEM+ZnO. V tlaku mají již po 7 dnech všechny směsi vyšší pevnost než referenční směs. Po 28 dnech se tato pevnost ještě navyšuje, kromě směsi K1+Ca1+Mr1/Zn.

Tabulka 10: Referenční směsi a směsi s obsahem kyseliny mravenčí, mravenčanu vápenatého a různými obsahy oxidu vápenatého, kde Ca značí oxid vápenatý, K kyselinu mravenčí a Mr značí mravenčan vápenatý

Kód směsi	Pevnost v ohybu [Mpa]		Pevnost v tlaku [Mpa]	
	Po 7 dnech	Po 28 dnech	Po 7 dnech	Po 28 dnech
CEM REF	5,0 ± 0,5	6,3 ± 0,9	53,7 ± 4,2	50,6 ± 10,5
CEM+ZnO	7,8 ± 0,1	5,5 ± 0,5	46,4 ± 3,7	50,7 ± 3,2
K1+Ca0,5+Mr1	5,9 ± 1,1	15,6 ± 3,2	67,0 ± 13,6	95,5 ± 9,2
K1+Ca1+Mr1	3,0 ± 0,3	13,1 ± 2,5	79,4 ± 5,4	90,6 ± 5,4
K1+Ca2+Mr1	4,7 ± 0,8	14,3 ± 2,2	70,7 ± 5,5	103,4 ± 14,0
K1+Ca5+Mr1	4,3 ± 0,4	9,8 ± 1,6	71,1 ± 12,6	119,9 ± 13,7
K1+Ca0,5+Mr1/Zn	4,0 ± 0,4	12,5 ± 2,5	76,2 ± 16,1	103,8 ± 16,0
K1+Ca1+Mr1/Zn	7,0 ± 2,4	8,1 ± 1,8	77,9 ± 2,8	70,2 ± 11,5
K1+Ca2+Mr1/Zn	5,0 ± 1,8	13,8 ± 1,0	73,5 ± 13,6	107,4 ± 14,3
K1+Ca5+Mr1/Zn	2,7 ± 0,3	10,5 ± 1,0	79,4 ± 15,1	95,1 ± 14,2

5.1.6.3 Řada mravenčanu vápenatého

U této řady je daný obsah kyseliny mravenčí a oxidu vápenatého a mění se obsah mravenčanu vápenatého. U těchto směsí byly naměřeny jedny z nejvyšších pevností u připravených směsí.

V tabulce 11 můžeme sledovat nízké pevnosti v ohybu po 7 dnech u směsí, které neobsahují zinek. Tyto směsi ale po 28 dnech dosahují vyšších pevností v ohybu než CEM REF. Pevnost v tlaku je vyšší oproti referenci již po 7 dnech a po 28 dnech je dále navyšována, nejvyšší pevnosti dosahuje směs K1+Ca1+Mr0,5.

S přidáním zinku můžeme sledovat pevnosti v ohybu již po 7 dnech podobné pevnosti CEM+ZnO. Po 28 dnech mají sice vyšší pevnost v ohybu než reference, ale není to takový rozdíl jako u směsí bez oxidu zinečnatého. Směs K1+Ca1+Mr1/Zn má v tlaku nejlepší pevnosti po 7 i po 28 dnech. Naopak směs K1+Ca1+Mr2/Zn dosahuje výrazně nižších pevností než referenční směs. Směs K1+Ca1+Mr0,5/Zn má přibližně stejné pevnosti jako reference.

Tabulka 11: Referenční směsi a směsi s obsahem kyseliny mravenčí, oxidu vápenatého a různými obsahy mravenčanu vápenatého, kde Ca značí oxid vápenatý, K kyselinu mravenčí a Mr značí mravenčan vápenatý

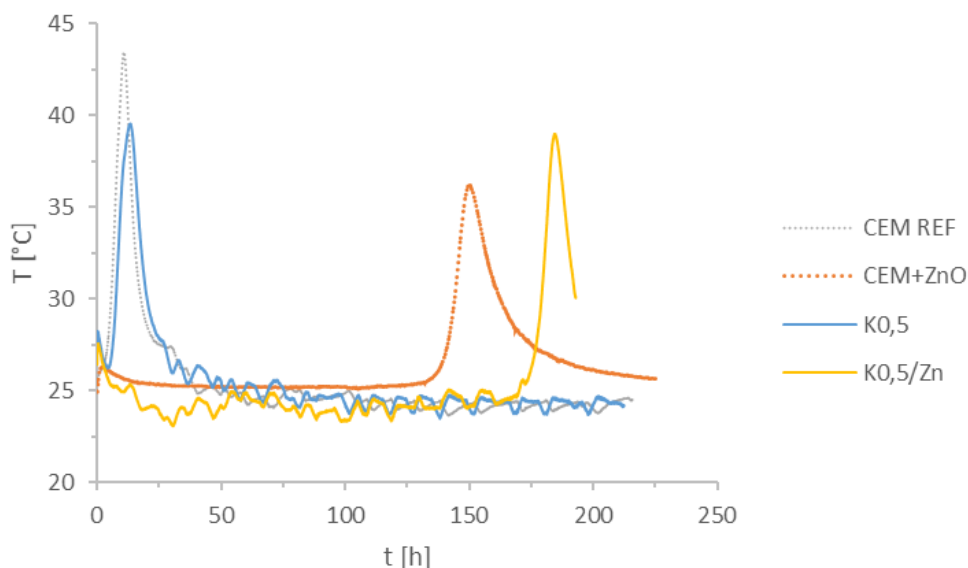
Kód směsi	Pevnost v ohybu [Mpa]		Pevnost v tlaku [Mpa]	
	Po 7 dnech	Po 28 dnech	Po 7 dnech	Po 28 dnech
CEM REF	5,0 ± 0,5	6,3 ± 0,9	53,7 ± 4,2	50,6 ± 10,5
CEM+ZnO	7,8 ± 0,1	5,5 ± 0,5	46,4 ± 3,7	50,7 ± 3,2
K1+Ca1+Mr0,5	4,0 ± 1,2	11,6 ± 1,4	75,7 ± 2,4	108,4 ± 14,7
K1+Ca1+Mr1	3,0 ± 0,3	13,1 ± 2,5	79,4 ± 5,4	90,6 ± 5,4
K1+Ca1+Mr2	2,3 ± 0,3	11,6 ± 3,7	84,9 ± 10,1	102,5 ± 17,7
K1+Ca1+Mr0,5/Zn	5,5 ± 0,4	6,6 ± 0,6	49,1 ± 5,0	59,4 ± 10,9
K1+Ca1+Mr1/Zn	7,0 ± 2,4	8,1 ± 1,8	77,9 ± 2,8	70,2 ± 11,5
K1+Ca1+Mr2/Zn	4,1 ± 0,3	7,2 ± 0,5	30,6 ± 2,4	33,5 ± 8,3

5.2 Kalorimetrické měření

V této kapitole jsou ukázány výsledky z kalorimetrického měření vybraných cementových směsí, pro lepší zjištění, jak akcelerační ovlivňuje rychlost hydratace cementové směsi. Směsi byly vybrány na základě naměřených pevností. Měřené směsi byly srovnávány s referenčním portlandským cementem a s referenční směsí portlandského cementu s obsahem 1 hmotnostního % oxidu zinečnatého.

5.2.1 Směsi obsahující HCOOH

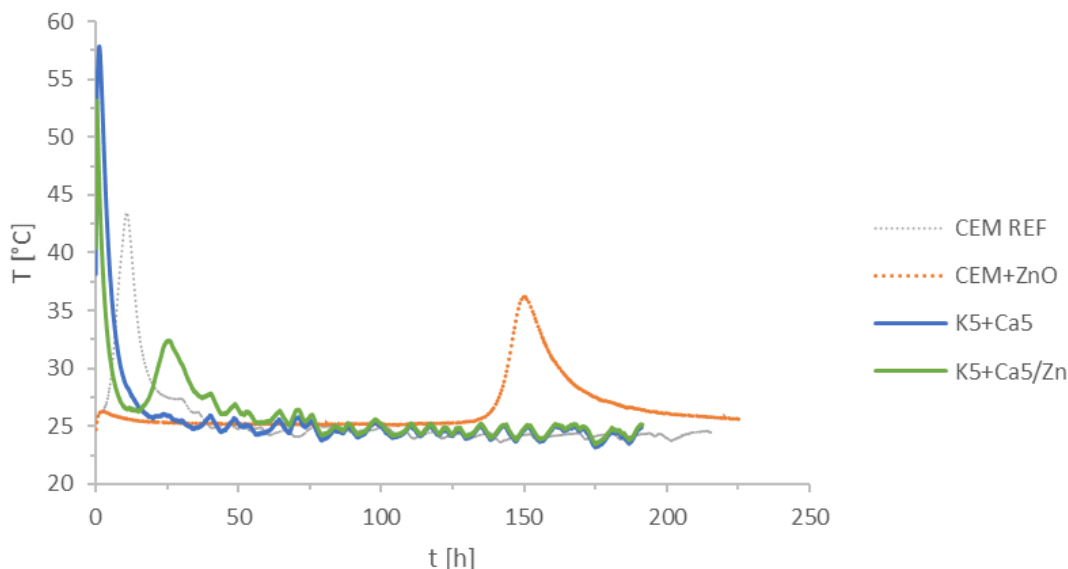
Směs obsahující kyselinu mravenčí v poměru 0,5:1 vůči oxidu zinečnatému (K0,5) dosahovala po 28 dnech srovnatelné pevnosti s referenční směsí okolo 50 MPa. Dle kalorimetrického měření vidíme, že tato směs dosáhla i maxima hydratačního vrcholu ve velmi podobný čas jako referenční směs, takže akcelerační účinek není rozpoznatelný. Po přidání zinku do této směsi, ale došlo k výraznému snížení pevnosti na 28,2 MPa, téměř na pouhou polovinu oproti referenční směsi se zinkem. Dokonce ani nedošlo k urychlení hydratace, kdy tato směs měla hydratační vrchol ještě později než referenční směs se zinkem, proto v tomto poměru a s přídatkem zinku není obsah kyseliny žádoucí.



Obrázek 5: Isoperibolické kalorimetrické křivky referenčních směsí a směsí s obsahem kyseliny mravenčí v poměru 0,5:1 vůči zinku

5.2.2 Směsi obsahující HCOOH + CaO

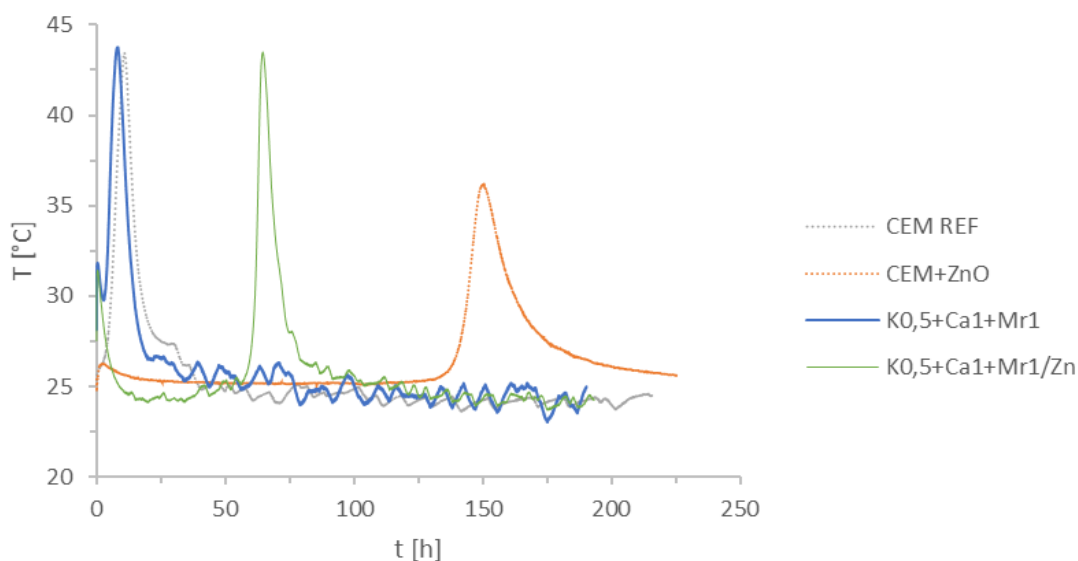
Směsi s obsahem oxidu vápenatého a kyseliny mravenčí, kdy oba akcelerátory byly v poměru 5:1 vůči oxidu zinečnatému (směs K5+Ca5) bylo dosaženo nejvyšších pevností s měřených směsí, 121,8 MPa oproti 50,6 MPa referenční směsi. Na obrázku vidíme, že došlo ke splynutí rozpouštěcího a hlavního vrcholu, již přibližně hodinu po namíchání směsi. Po přidání zinku (směs K5+Ca5/Zn) směs stále dosahovala velmi vysokých pevností (96,3 MPa a referenční směs se zinkem dosahovala 50,7 MPa). V porovnání s referenční směsí se zinkem bylo dosaženo hlavního hydratačního vrcholu mnohem dříve.



Obrázek 6: Isoperibolické kalorimetrické křivky referenčních směsí a směsí s obsahem kyseliny mravenčí a oxidu vápenatého v poměru 5:1 vůči zinku

5.2.3 Směsi obsahující $\text{HCOOH} + \text{CaO} + (\text{HCOO})_2\text{Ca}$

Směs obsahující všechny tři akcelerátory, kdy oxid vápenatý a mravenčan vápenatý byly v poměru 1:1 vůči zinku a kyselina mravenčí v poměru 0,5:1 (směs $\text{K}_{0,5}\text{Ca}_1\text{Mr}_1$), dosahovala pevnosti 99,6 MPa, což je téměř dvakrát vyšší, než byla pevnost referenční směsi, která měla 50,6 MPa. Tato směs dosahovala hydratačního maxima ve velmi podobnou dobu jako referenční směs. Po přidavku zinku je ale patrný rozdíl u směsi (směs $\text{K}_{0,5}\text{Ca}_1\text{Mr}_1/\text{Zn}$), která dosáhla hydratačního maxima výrazně dříve než referenční směs obsahující zinek. Rozdíl je i v pevnostech, kdy tato směs dosáhla ještě vyšší pevnosti v tlaku po 28 dnech než bez přidavku zinku a to 111,4 MPa.



Obrázek 7: Isoperibolické kalorimetrické křivky referenčních směsí a směsí s obsahem mravenčanu vápenatého a oxidu vápenatého v poměru 1:1 vůči zinku a kyseliny mravenčí v poměru 0,5:1 vůči zinku

5.3 Měření na XRD

V následující tabulce je rozepsáno množství krystalických fází v procentech u vybraných cementových směsí. Byly vybrány ty směsi, které se nejvíce lišily pevnostmi od referenční směsi.

Tabulka 12: Krystalické fáze v procentech v různých vzorcích, kde Ca značí oxid vápenatý, K kyselinu mravenčí a Mr značí mravenčan vápenatý

Směs	Ca_3SiO_5 (alit)	$\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$ (belit)	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (portlandit)	$\text{Ca}(\text{CO}_3)$ (kalcit)	C_4AF (brownmillerit)	$\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32}$ (ettringit)	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_5$
CEM REF	38	17	28	8	4	3	0
K0,5	32	17	31	9	5	4	1
K0,5/Zn	53	17	13	7	6	2	2
K5+Ca5	27	18	28	3	5	15	3
K5+Ca5/Zn	27	19	25	6	5	14	3
K0,5+Ca1+Mr1	24	19	31	6	4	13	2
K0,5+Ca1+Mr1/Zn	28	17	29	5	5	12	4

Z tabulky lze pozorovat, že všechny směsi obsahují podobné množství belitu, s malými odchylkami, které je možné vysvětlit nedostatečnou homogenitou směsi směsi či nižší citlivostí přístroje způsobenou například přednostní orientací krystalů [37]. Dále u referenčního cementu se jako u jediné směsi nevyskytuje fáze $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_5$, nebo alespoň ne v detekovatelném množství. U této fáze, ale není patrný žádný určitý trend, jak ovlivňuje pevnost směsi.

Směs s obsahem kyseliny mravenčí v poměru 0,5:1 vůči zinku a s přidavkem oxidu zinečnatého (směs K0,5/Zn), která měla naměřenu nejnižší pevnost (po 28 dnech pouze 28,2 MPa), obsahuje nejnižší obsah ettringitu a portlanditu ze všech směsí a nejvyšší obsah alitu. Portlandit i ettringit jsou důležité produkty hydratačních reakcí, to také odpovídá na retardační účinek malého množství kyseliny mravenčí.

Naopak ostatní směsi, u kterých byly naměřeny výrazně vyšší pevnosti mají mnohem vyšší obsah ettringitu i portlanditu, například směs s molárním poměrem kyseliny mravenčí a oxidu vápenatého 5:1 vůči zinku (směs K5+Ca5) má nejvyšší obsah ettringitu a také nejvyšší pevnosti (po 28 dnech dokonce 121,8 MPa). Z toho lze usuzovat, že podíl ettringitu má výrazný vliv na pevnost cementu. Podobně u směsí s nižším obsahem alitu můžeme sledovat vyšší pevnosti.

U směsí bez zinku lze pozorovat lehce zvýšený obsah portlanditu oproti příslušným směsím se zinkem, to odpovídá retardačnímu účinku z literatury, kdy působením zinku dochází ke spotřebě vápníku a tím i ke snížení pH a zpomalení precipitace portlanditu. Přesto nebyly

naměřeny žádné fáze obsahující zinek, což pravděpodobně značí, že většina zinku byla začleněna do amorfni struktury nebo množství fází se zinkem nebylo dostatečné pro detekci.

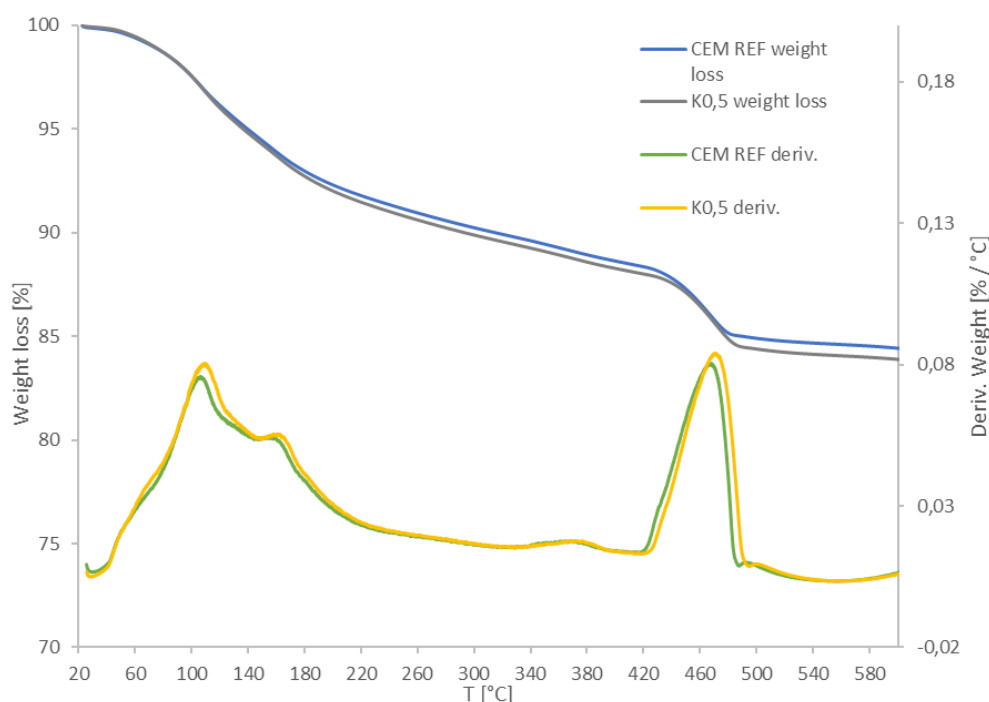
5.4 Měření na DTA

V této kapitole jsou rozebrány výsledky z měření na DTA, podobně jako u XRD byly vybrány pouze některé vzorky. Prvním píkem, který se vyskytuje kolem 100 °C, je především odpaření vody obsažené nejčastěji v *C-S-H* gelu. Hned vedle tohoto píku lze pozorovat pík ettringitu při teplotě asi 160 °C. Posledním důležitým píkem je při teplotě kolem 460 °C pík portlanditu [40].

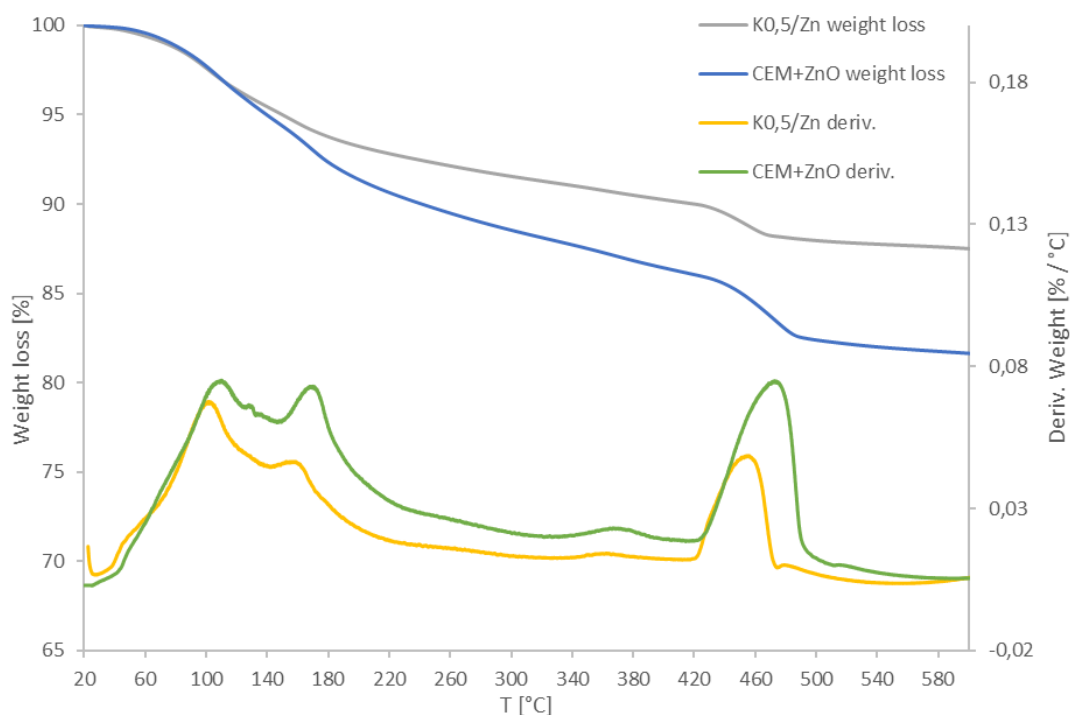
5.4.1 Směsi obsahující HCOOH

Na obrázku 8 vidíme graf směsi s obsahem kyseliny mravenčí v poměru 0,5:1 vůči oxidu zinečnatému (směs K0,5) spolu s referenční směsí (směs CEM REF). Tyto směsi dosahovaly podobných pevností a také jejich křivky derivace úbytku hmotnost se téměř neliší.

Naopak na obrázku 9 vidíme stejnou směs ale s obsahem zinku (směs K0,5/Zn) a referenční směs s obsahem zinku (směs CEM+ZnO). Směs K0,5/Zn měla naměřenou nejnížší pevnost ze všech směsí a to 28,2 MPa (referenční směs se zinkem dosáhla pevnosti 50,7 MPa). U této směsi má sice křivka intervaly píků v podobných teplotách, především se ale liší jejich velikost. Proto lze pozorovat především nižší množství ettringitu a portlanditu oproti referenční směsi. Toto měření je tedy podobné jako zjištění z XRD.



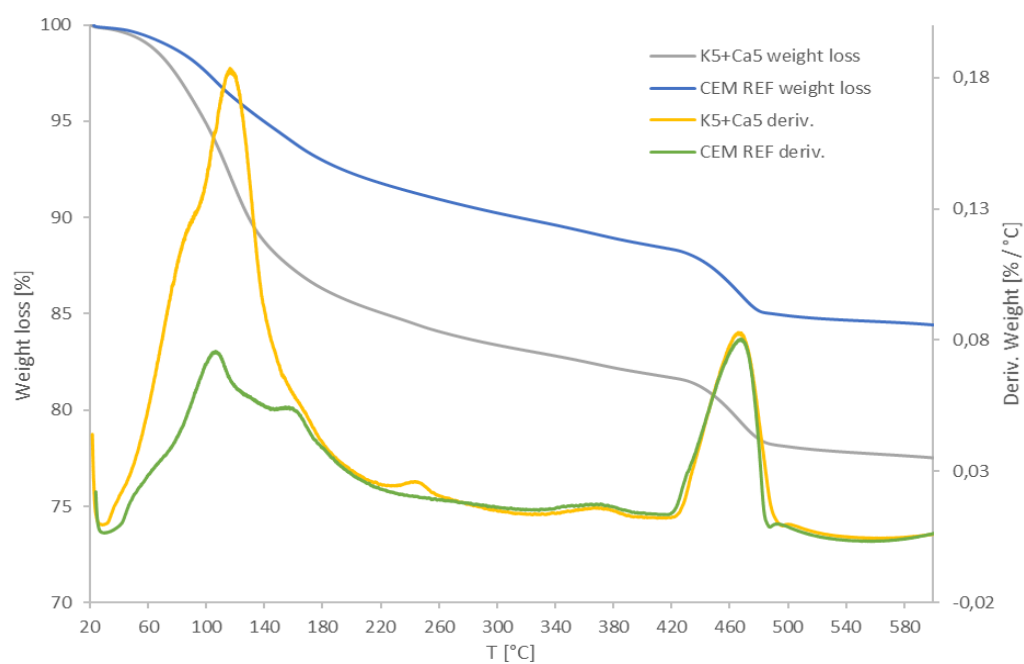
Obrázek 8: DTA graf pro CEM REF a směs K0,5



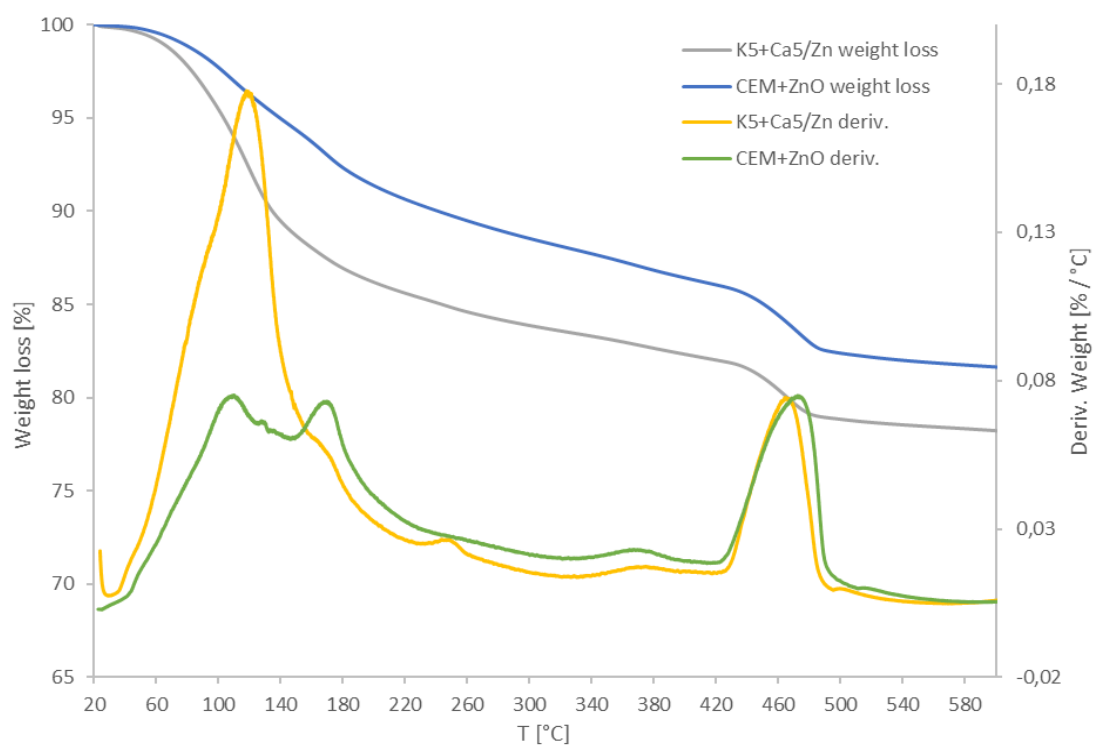
Obrázek 9: DTA graf pro CEM+ZnO a směs K0,5/Zn

5.4.2 Směsi obsahující HCOOH + CaO

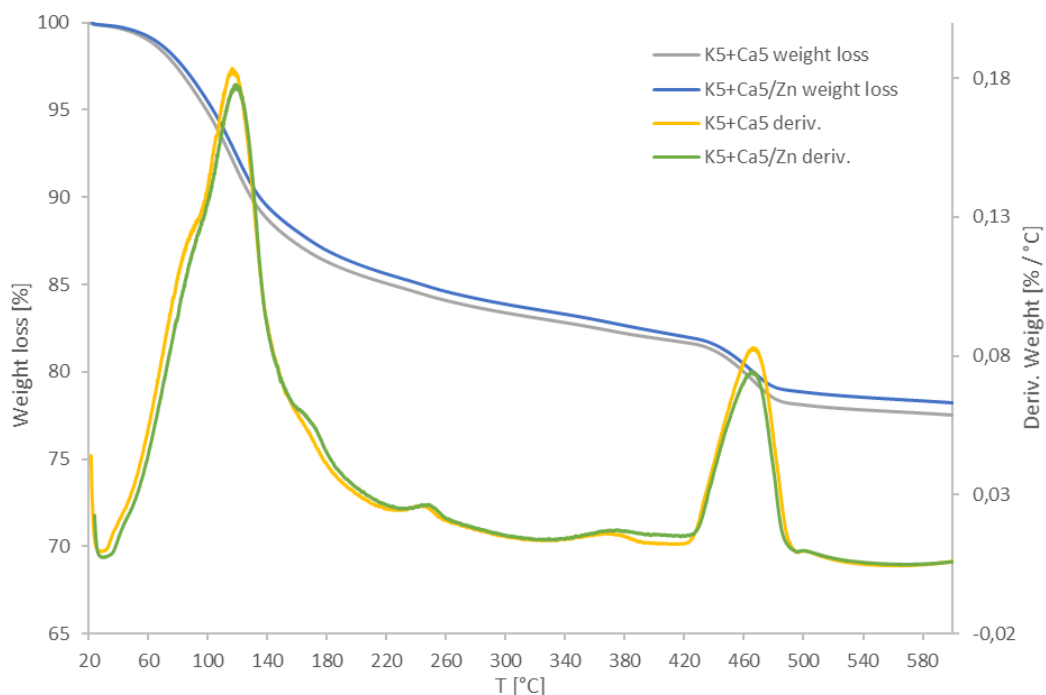
U směsi s obsahem kyseliny mravenčí a oxidu vápenatého v poměru 5:1 vůči oxidu zinečnatému (směsi K5+Ca5 bez obsahu zinku a K5+Ca5/Zn s přidavkem zinku) byly pozorovány velmi vysoké pevnosti. Směs bez zinku dosahovala pevnosti 121,8 MPa (referenční směs pouze 50,6 MPa) a směs se zinkem 96,3 MPa (referenční směs se zinkem 50,7 MPa). U obou směsí lze na obrázcích 10 a 11 pozorovat podobné píky portlanditu k jejich referenčním směsím, ale velký rozdíl u velikosti plochy prvního píku. To naznačuje velký podíl C-S-H gelu a ettringitu ve směsích. Na obrázku 12 vidíme srovnání směsi se zinkem i bez zinku a můžeme sledovat, že nejsou téměř žádné rozdíly v jejich křivkách. Jejich složení se i s přidavkem zinku tedy téměř nemění a rozdíly v pevnostech budou způsobeny jinými vlivy, pravděpodobně změnou v pórovitosti cementu.



Obrázek 10: DTA graf pro CEM REF a směs K5+Ca5



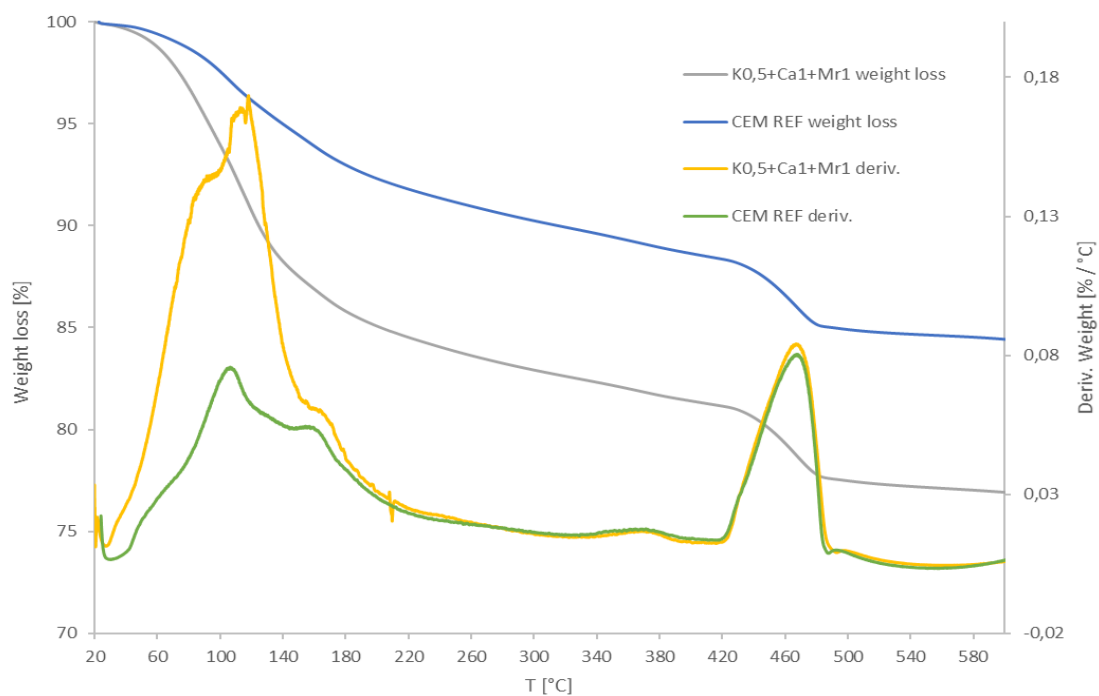
Obrázek 11: DTA graf pro CEM+ZnO a směs K5+Ca5/Zn



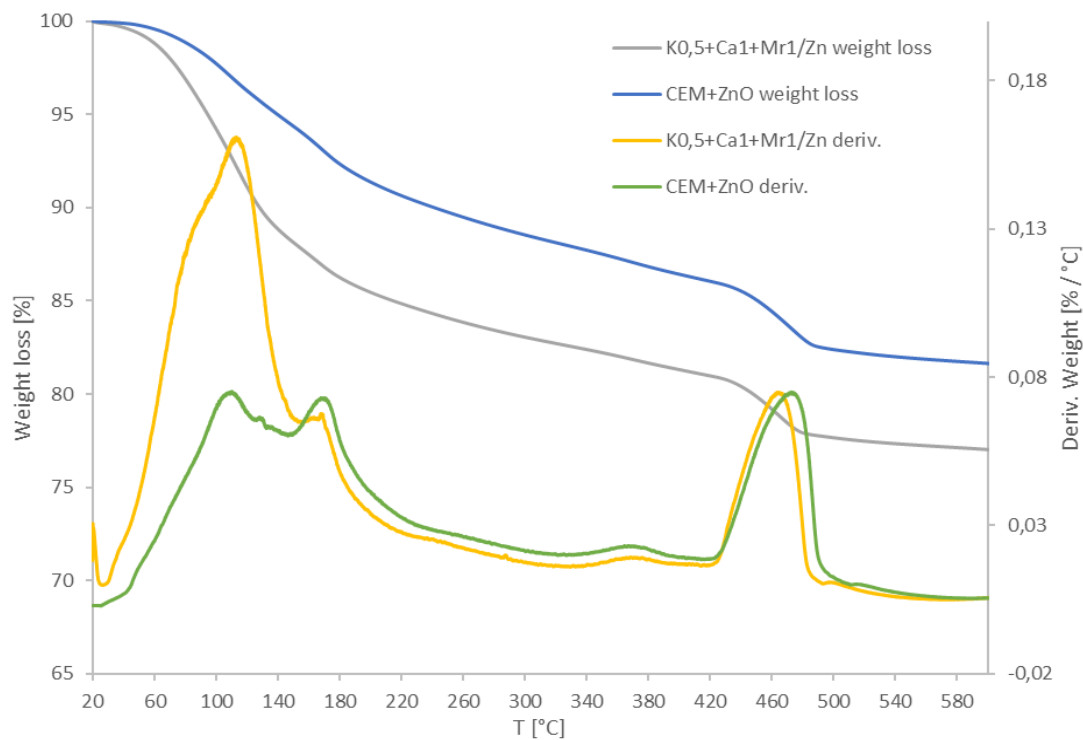
Obrázek 12: DTA graf pro směs K5+Ca5 a K5+Ca5/Zn

5.4.3 Směsi obsahující $\text{HCOOH} + \text{CaO} + (\text{HCOO})_2\text{Ca}$

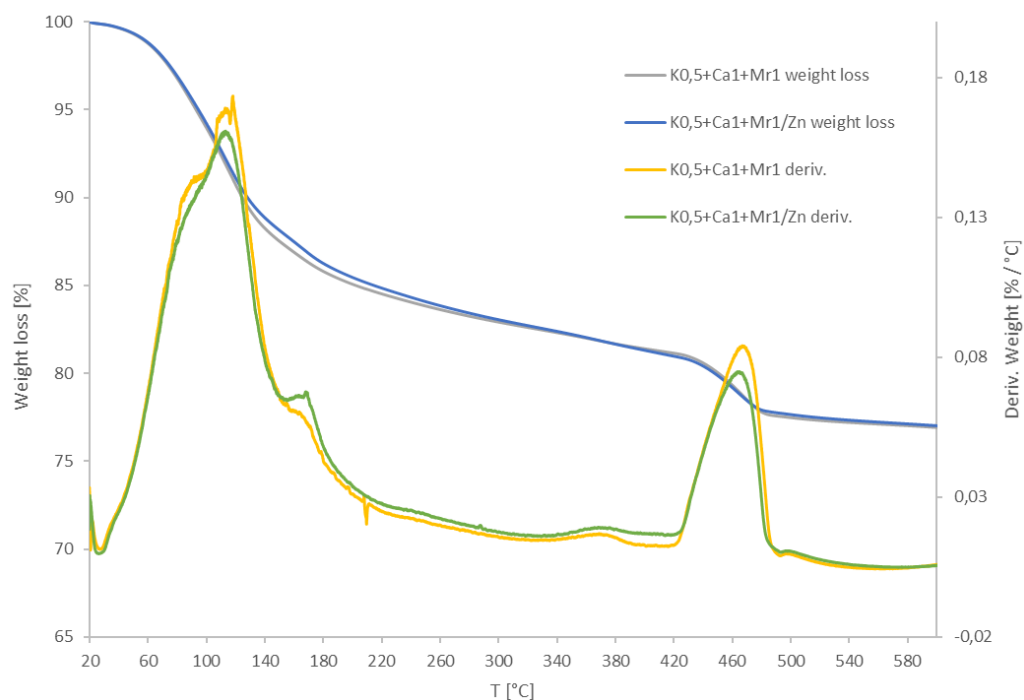
Směs s obsahem 0,5:1 kyseliny mravenčí a 1:1 oxidu vápenatého (směs K0,5+Ca1+Mr1) má DTA graf vyjádřen na obrázku 12. Tato směs dosáhla po 28 dnech pevnosti v tlaku 99,6 MPa, tedy téměř dvojnásobek oproti 50,6 MPa u referenční směsi. Stejná směs s obsahem zinku (směs K0,5+Ca1+Mr1/Zn) dosáhla pevnosti 111,4 MPa a DTA graf má na obrázku 13. Podobně jako u předchozích směsí nejsou výrazné rozdíly u píku portlanditu, ale velmi výrazný rozdíl je u velikosti prvního píku. Opět se zde vyskytuje velké množství *C-S-H* gelu a větší množství ettringitu oproti referenčním směsím, a to jak u směsi bez zinku, tak i u směsi se zinkem. Na obrázku 15 je srovnání těchto směsí bez zinku a s přídavkem zinku. Opět zde vidíme, že křivky těchto směsí jsou téměř totožné, proto vliv na pevnosti má opět i různá pórovitost cementových směsí.



Obrázek 13: DTA graf pro CEM REF a směs K0,5+Ca1+Mr1



Obrázek 14: DTA graf pro CEM+ZnO a směs K0,5+Ca1+Mr1/Zn



Obrázek 15: DTA graf pro směs K0,5+Ca1+Mr1 a K0,5+Ca1+Mr1/Zn

5.4.4 Srovnání podle DTA

Z měření pomocí DTA vyplynulo, že na pevnost má výrazný vliv množství C-S-H gelu v cementových směsích. U směsi s obsahem kyseliny mravenčí v poměru 0,5:1 vůči oxidu zinečnatému a s přidavkem zinku (směs K0,5/Zn) je poznat, že má nejnižší obsah této fáze a také má ze všech směsí nejnižší naměřenou pevnost. U této směsi bez přidavku zinku (směs K0,5) je obsah C-S-H gelu podobný jako u CEM REF a také dosahuje srovnatelných pevností. Ostatní měřené směsi mají výrazně vyšší obsah C-S-H gelu a také dosahují vyšších pevností. Vyšší obsahy C-S-H gelu ukazují i na vyšší míru hydratace. Naopak obsah portlanditu nemá na výsledné pevnosti takový vliv a u všech měřených směsí je téměř stejný.

Tyto výsledky se v podstatě shodují s výsledky zjištěnými pomocí XRD analýzy.

5.5 Srovnání vlivu akceleratorů a oxidu zinečnatého na vlastnosti směsí

Při použití samotného oxidu vápenatého jako akceleratoru, bylo pozorováno pouze menší zvýšení pevností oproti referenci. Pevnost směsi bez obsahu zinku byla po 28 dnech vyšší o 7 MPa oproti referenci, která dosahovala 50,6 MPa. S obsahem zinku byla pevnost vyšší o 4 MPa oproti referenci s obsahem zinku, která dosahovala 50,7 MPa. Takové zvýšení je ale v rámci směrodatné odchylky. Z kalorimetrického měření také nebylo pozorováno příliš velké zrychlení hydratace směsi.

Pokud byla směs akceleroována použitím kyseliny mravenčí, tak bez obsahu zinku docházelo ke zvyšování pevností směsí přímo úměrně s obsahem kyseliny. Směs s obsahem kyseliny mravenčí v poměru 0,5:1 vůči oxidu zinečnatému (směs K0,5) měla po 28 dnech pevnost v tlaku 54,9 MPa a směs s obsahem kyseliny mravenčí v poměru 5:1 vůči oxidu zinečnatému (směs K5) měla 76,9 MPa, zatímco reference dosahovala 50,6 MPa. Pokud ale směs obsahovala oxid zinečnatý, tak v malém množství měla kyselina mravenčí (v molárních poměrech 0,5:1 a

1:1 vůči zinku) nežádoucí efekt, kdy dokonce docházelo ke snížení pevností. Směs s obsahem kyseliny mravenčí v poměru 0,5:1 vůči oxidu zinečnatému a se zinkem (směs K0,5/Zn) měla po 28 dnech pevnost pouze 28,2 MPa, což je přibližně polovina pevnosti referenční směsi se zinkem, která měla pevnost 50,7 MPa. Pokud směs obsahovala kyseliny mravenčí v poměru 1:1 (směs K1/Zn) tak sice dosahovala pevnosti 35,5 MPa, ale i tato pevnost je výrazně nižší než reference. Podle kalorimetru kyselina mravenčí v malém množství nepomáhá ani urychlovat hydrataci, to je pravděpodobně způsobeno okyselením cementové směsi, která má obvykle zásaditý charakter. Proto by při použití kyseliny mravenčí jako akceleratoru bylo potřeba přidávat vyšší obsahy, kdy směs s kyselinou mravenčí v poměru 2:1 (směs K2/Zn) dosahuje stejných pevností jako reference a směs s poměrem kyseliny mravenčí 5:1 (směs K5/Zn) již dosahuje pevností 58,6 MPa.

Směsi s obsahem mravenčanu vápenatého měli lepší vlastnosti především pokud byl mravenčan vápenatý použit v molárním poměru 1:1 vůči zinku (směs Mr1). Směs Mr1 dosahovala po 28 dnech pevnosti 85,3 MPa, což je navýšení o 35 MPa oproti referenci, která dosáhla pevnosti 50,6 MPa. Při přidavku oxidu zinečnatého sice pevnost klesla na 76,4 MPa, ale i tato pevnost je asi o 50 % vyšší než pevnost reference, která s obsahem zinku dosahovala pevnosti 50,7 MPa. Pokud byl použit vyšší obsah mravenčanu vápenatého (molárním poměr 5:1) tak již nebylo dosaženo takových pevností. U směsi bez zinku to bylo 74,8 MPa a se zinkem 69,2 MPa. Proto je nutné hlídat optimální množství mravenčanu. Přesto má ale mravenčan vápenatý nejvyšší dosažené pevnosti, pokud byl použit pouze jeden akcelerator.

Pokud byly jako akcelerátory použity kyselina mravenčí a mravenčan vápenatý, tak došlo ke zvyšování pevností nebo alespoň k dorovnání pevnosti s referenční směsí. Lze opět pozorovat trend zvyšování pevností v tlaku po 28 dnech spolu se zvyšováním množství akceleratoru. Nejnižší pevnosti dosáhla směs s poměrem kyseliny mravenčí 5:1 a s poměrem mravenčanu vápenatého 0,5:1 vůči zinku a s přidavkem zinku (směs K5+Mr0,5/Zn) a to 47,6 MPa, naopak směs se stejným obsahem kyseliny a obsahem mravenčanu 2:1 (směs K5+Mr2/Zn) dosáhla pevnosti 64,5 MPa, která už je o poznání vyšší než pevnost referenční směsi CEM+ZnO, která dosáhla pevnosti 50,7 MPa.

Při použití oxidu vápenatého a kyseliny mravenčí byla připravena směs o nejvyšší pevnosti ze zkoušených směsí, a to směs s poměrem kyseliny mravenčí a oxidu vápenatého 5:1 vůči zinku (směs K5+Ca5), která měla po 28 dnech pevnost v tlaku 121,8 MPa. To je navýšení téměř o 150 % oproti referenční směsi, která měla pevnost 50,6 MPa. U ostatních směsí také lze pozorovat navýšení pevností, i když ne o takový rozdíl. Pokud do směsi byl přidán oxid zinečnatý, tak opět nejvyšších pevností dosahuje směs s nejvyšším obsahem oxidu vápenatého, a to směs K5+Ca5/Zn, která dosáhla pevnosti 96,3 MPa, téměř dvakrát více než reference CEM+ZnO, která dosáhla 50,7 MPa.

Za použití všech tří akceleratorů, kdy se měnil obsah kyseliny mravenčí docházelo také k velmi výraznému zvýšení pevností. Kromě směsi, která obsahovala zinek a poměr kyseliny mravenčí, oxidu vápenatého i mravenčanu vápenatého 1:1 vůči zinku (směs K1+Ca1+Mr1/Zn), všechny směsi dosáhly pevností nad 90 MPa v tlaku po 28 dnech tuhnutí. Směs K2+Ca1+Mr1/Zn dosáhla dokonce pevnosti 115,8 MPa, kdy referenční směs se zinkem dosáhla 50,7 MPa. Tato směs i směs K0,5+Ca1+Mr1/Zn (která dosáhla pevnosti 111,4 MPa) dosáhly dokonce vyšších pevností než příslušné směsi bez obsahu oxidu zinečnatého.

Pokud se ve směsi měnil obsah oxidu vápenatého a ostatní akcelerátory byly stále ve stejném množství, tak lze sledovat také výrazné navýšení pevnosti, po 7 i 28 dnech. Nejvyšší pevnosti dosáhla směs, která obsahovala poměr kyseliny mravenčí i mravenčanu vápenatého 1:1 a oxidu

vápenatého 5:1 (směs K1+Ca5+Mr1) a to 119,9 MPa, kdy referenční směs dosáhla 50,6 MPa. Tato směs i s přidavkem zinku dosáhla velmi vysoké pevnosti 95,1 MPa oproti pevnosti referenční směsi se zinkem 50,7 MPa. Ale směs s nejvyšší pevností a obsahem zinku byla směs, která obsahovala poměr kyseliny mravenčí i mravenčanu vápenatého 1:1 a oxidu vápenatého 2:1 (směs K1+Ca2+Mk1/Zn), která dosáhla pevnosti 107,4 MPa.

Situace se ale mění, pokud byly použity všechny tři akcelerátory s měnícím se množstvím mravenčanu vápenatého. Bez obsahu zinku dosahují všechny směsi velmi dobrých pevností, především směs, která obsahovala poměr kyseliny mravenčí i oxidu vápenatého 1:1 a mravenčanu vápenatého 0,5:1 (směs K1+Ca1+Mr0,5) dosahuje pevnosti 108,4 MPa, to je více než dvojnásobné navýšení oproti referenční směsi, která dosáhla 50,6 MPa. Po přidání zinku ale dochází k výraznému snížení pevností, kdy u této směsi dojde ke snížení na 59,4 MPa. Tato pevnost stále je o něco vyšší než pevnost referenční směsi CEM+ZnO, která dosahuje 50,7 MPa. Při zvýšení obsahu mravenčanu vápenatého na molární poměr 1:1 ještě dojde ke zvýšení pevnosti na 70,2 MPa. Ale při dalším zvyšování obsahu mravenčanu vápenatého dochází ke snížení pevností, kdy směs s obsahem kyseliny mravenčí a oxidu vápenatého v poměru 1:1 a mravenčanu vápenatého v poměru 2:1 (směs K1+Ca1+Mr2/Zn) má pevnost pouhých 33,5 MPa.

5.6 Diskuse

Z literatury lze vyčíst, že při použití oxidu vápenatého pro akceleraci zinku dochází ke zvýšení především počátečních pevností cementových směsí, ale po delší době tvrdnutí se tento rozdíl postupně snižuje. Tento akcelerátor by měl mít vliv na zvýšení pH směsi a zvýšení množství Ca^{2+} iontů ze kterých v pozdější fázi hydratace vzniká portlandit. Oxid vápenatý také může mít vliv na pórovitost směsi. Při použití kyseliny mravenčí a mravenčanu vápenatého byly očekávány podobné výsledky, protože je způsob akcelerace založen na velmi podobném principu. Tyto akcelerátory by měli mít vliv na zvyšování počátečních i konečných pevností cementových směsí a také by měli podporovat hydratační reakce v cementu. Mravenčan vápenatý oproti samotné kyselině také zvyšuje množství Ca^{2+} iontů ve směsi [19] [20] [24] [25].

Podle literatury by také vlivem ZnO by mělo být pozorováno navýšení pevností po 28 dnech, především z důvodu působení oxidu zinečnatého jako tzv. nanofilleru. Malé částice oxidu zinečnatého totiž vyplňují póry a mezery v cementových směsí a díky tomu je možné dosáhnout vyšších pevností [34] [36].

Z naměřených výsledků lze sledovat, že při použití oxidu vápenatého se potvrdili předpoklady z literatury, kdy dochází ke zvýšení počátečních pevností, ale dlouhodobě tento rozdíl není tak výrazný. Toto zjištění lze sledovat u směsi se zinkem i bez zinku. Po 28 dnech má směs s přidavkem oxidu vápenatého a bez oxidu zinečnatého pevnost 57,4 MPa, přičemž referenční směs má 50,6 MPa. Po přidání zinku dosahuje směs pevnosti 54,3 MPa oproti referenční směsi se zinkem, která dosáhla 50,7 MPa. Přesto protože je oxid vápenatý poměrně levný tak by mohl být prakticky využíván, protože nedochází ke zhoršení vlastností i pokud směs obsahuje oxid zinečnatý.

Při použití kyseliny mravenčí bez obsahu zinku lze také pozorovat podobné výsledky jako v literatuře, kdy se se zvyšujícím obsahem kyseliny mravenčí zvyšuje i pevnost směsí. Problém nastává při přidání zinku, kdy malé obsahy kyseliny mravenčí snižují pevnosti naměřené po 7 i po 28 dnech. Směs s obsahem kyseliny mravenčí v poměru 0,5:1 vůči oxidu zinečnatému a s obsahem zinku dosáhla po 28 dnech pevnosti pouze 28,2 MPa, zatímco referenční směs

dosahovala 50,7 MPa. Toto snížení může být pravděpodobně způsobeno okyselením cementové směsi, kdy dochází ke zpomalení hydratace. Také bylo pomocí XRD zjištěno menší množství ettringitu a pomocí DTA měření bylo zjištěno menší množství *C-S-H* gelu oproti referenční směsi. Při použití většího množství kyseliny mravenčí již dochází k urychlení hydratace, a i pevnosti dosahují pevností referenčních směsí. Směs s obsahem kyseliny mravenčí v poměru 5:1 a bez přídavku zinku dosáhla pevnosti 76,9 MPa. Po přídavku zinku tato směs dosáhla pevnosti 58,6 MPa, takže je pozorováno spíše snižování pevnosti s přidáním oxidu zinečnatého.

U mravenčanu vápenatého bylo pozorováno k ještě výraznějšímu navýšení pevností oproti referenčním směsím. Směs s obsahem mravenčanu v poměru 1:1 vůči zinku dosáhla pevnosti 85,3 MPa (referenční směs dosáhla pevnosti 50,6 MPa). Po přidání zinku byla naměřena pevnost 76,4 MPa (referenční směs se zinkem dosáhla 50,7 MPa). Mravenčan vápenatý také měl dobrý vliv na urychlení hydratace směsi. Můžeme, ale sledovat snížení účinnosti, pokud je množství mravenčanu výrazně zvýšeno oproti množství zinku, kdy směs s obsahem mravenčanu v poměru 5:1 dosáhla pevnosti 74,8 MPa a přidání zinku dosahuje pevnosti 69,2 MPa. I tak lze sledovat, že při použití pouze jednoho akceleratoru má na pevnosti nejlepší vliv právě mravenčan vápenatý a při přidání zinku dochází ke snížení pevnosti. Nevýhodou mravenčanu může být nízká rozpustnost ve vodě a také jeho cena, která je vyšší než například cena oxidu vápenatého.

Při kombinaci dvou akceleratorů se velmi dobře projevila kombinace kyseliny mravenčí a oxidu vápenatého. Především při použití velkého množství kyseliny i oxidu byla namíchána směs s nejvyšší pevností, pevnost 121,8 MPa což je přibližně 250 % oproti referenční směsi, která dosáhla pouze 50,6 MPa. Na DTA bylo zjištěno, že tato směs obsahovala velmi velké množství *C-S-H* gelu. Jistý vliv zde také mohlo mít snížení pórovitosti díky oxidu vápenatému. Velmi dobré výsledky lze sledovat i u směsí, kde byl přidán zinek, kdy směs s obsahem kyseliny mravenčí a oxidu vápenatého v poměru 5:1 dosáhla pevnosti 96,3 MPa, což je také téměř dvojnásobek oproti referenční směsi s pevností 50,7 MPa. Pravděpodobně z důvodu přidání kyseliny mravenčí lze u těchto směsí sledovat i velmi dobré urychlení hydratace.

Pokud byly použity všechny tři akceleratorů tak bylo dosaženo téměř vždy velmi vysokých pevností. Jen u směsi se zinkem a s poměrem oxidu vápenatého a kyseliny mravenčí 1:1 a mravenčanu 2:1 vůči zinku došlo ke snížení pevností na 33,5 MPa oproti referenční směsi s obsahem zinku, která dosáhla pevnosti 50,7 MPa. Ostatní směsi překonaly minimálně pevnost referenční směsi, některé ji překonaly i více než dvakrát. U těchto směsí lze také sledovat zvýšené množství *C-S-H* gelu. Především u směsi s obsahem mravenčanu vápenatého a kyseliny mravenčí 1:1 a oxidu vápenatého 0,5:1 vůči zinku lze sledovat vyšší pevnost u směsi, kde byl přidán oxid zinečnatý a to pevnost 103,8 MPa. Stejná směs bez obsahu zinku dosáhla pevnosti 95,5 MPa. To může být vysvětleno například snížením pórovitosti vlivem oxidu zinečnatého, který působil jako nanofiller. Zinek sice snižoval počáteční pevnosti, ale výsledné pevnosti byli vyšší.

6 ZÁVĚR

Cílem práce bylo sledování mechanických vlastností cementových směsí s přídavkem různého množství tří akceleratorů, kterými byly oxid vápenatý, kyselina mravenčí a mravenčan vápenatý. Dále byl sledován vliv 1 hmotnostního % oxidu zinečnatého na tyto směsi. Referenční směs bez přídavku zinku dosáhla pevnosti v tlaku po 28 dnech 50,6 MPa a s přídavkem zinku 50,7 MPa, tedy v podstatě totožných pevností. Při použití jedné složky jako akceleratoru byly sledovány výsledky předpokládané z literatury. Oxid vápenatý tedy výrazně neovlivňuje výsledné mechanické vlastnosti, došlo k navýšení pouze na 57,4 MPa oproti 50,6 MPa u referenční směsi. U mravenčanu vápenatého bylo sledováno výraznější navýšení pevností až na 85,3 MPa. Pouze u kyseliny mravenčí bylo sledováno, že je potřeba použití většího množství, aby došlo k navýšení pevností. To byl problém především u směsí s obsahem zinku, kdy docházelo ke snižování pevností cementových směsí i oproti referenci a směs s obsahem kyseliny mravenčí v poměru 0,5:1 vůči zinku dosahovala pevnosti pouze 28,2 MPa. Při použití více akceleratorů najednou lze téměř vždy sledovat navýšení pevností cementových směsí, především u směsí, kde nebyl přidán zinek. Směs s přídavkem kyseliny mravenčí a oxidu vápenatého v poměru 5:1 vůči zinku dosáhla nejvyšší pevnosti 121,8 MPa a pokud byl do této směsi přidán i zinek tak bylo dosaženo 96,3 MPa. Přestože z literatury bylo zjištěno, že by zinek mohl přispívat k pevnostem cementu, tak ve většině případů bylo pozorováno snížení pevností ve směších s obsahem zinku oproti příslušným směším bez zinku. Pouze u některých směších bylo pozorováno navýšení pevností s obsahem zinku, například u směsi s obsahem kyseliny mravenčí v poměru 0,5:1 a oxidu vápenatého a mravenčanu vápenatého v poměru 1:1 byla naměřena pevnost 99,6 MPa ale po přidání zinku došlo k navýšení pevnosti na 111,4 MPa.

Vybrané směsi byly dále sledovány s využitím isoperibolické kalorimetrie, rentgenové difrakční analýzy (XRD) a diferenční termické analýzy (DTA). Pomocí isoperibolické kalorimetrie bylo potvrzeno, že zinek působí jako výrazný retardátor hydratace, bez akceleratorů prodloužil čas hlavního hydratačního vrcholu na 150 hodin, kdy referenční směs bez zinku dosáhla hlavního hydratačního vrcholu po 10 hodinách. Bylo ale zjištěno, že pokud je do směsi přidáno i malé množství kyseliny mravenčí, tak i ta působí jako retardátor hydratace a dále prodlužuje dobu hlavního hydratačního vrcholu až na 184 hodin. Při použití ostatních akceleratorů vždy docházelo k urychlení doby hlavního hydratačního vrcholu. U směsi s obsahem kyseliny mravenčí a oxidu vápenatého v poměru 5:1 došlo k urychlení až na 2 hodiny bez přídavku zinku nebo 25 hodin se zinkem. Na XRD byly sledovány krystalické fáze namíchaných směsí. Největší rozdíl oproti referenční směsi byl sledován opět u směsi s obsahem zinku a malým obsahem kyseliny mravenčí, kde byla sledována i pomalejší hydratace. Dále u všech směsí s vyššími pevnostmi byly sledovány vyšší obsahy ettringitu. U směsi nebyla pozorována tvorba krystalických fází obsahující zinek, to bylo způsobeno pravděpodobně tím, že obsah zinku ve směších nebyl dostatečný pro detekci. Diferenční termická analýza následně ukázala, že velký vliv na pevnosti cementu má podíl C-S-H gelu ve směsi, kdy směsi s vyššími obsahy vykazovaly vyšší pevnosti.

Lze tedy konstatovat, že využití těchto akceleratorů je výhodné, protože až na výjimky vždy zlepšují mechanické vlastnosti cementových, některé směsi dosáhly i více než dvojnásobných pevností oproti referenčním směším. Problémem by ale mohla být ekonomická stránka, kdy nejlepších pevností bylo často dosaženo s velkým přídavkem akceleratoru nebo s přídavkem směsi všech tří akceleratorů. S přídavkem zinku naopak většinou nebylo dosaženo takových pevností jako bez zinku, což bylo v rozporu s literaturou. Proto by bylo potřeba dalších studií pro potvrzení jeho vlivu na mechanické vlastnosti.

7 SEZNAM LITERATURY

- [1] COLLEPARDI, Mario. *Moderní beton*. Praha: Pro Českou komoru autorizovaných inženýrů a techniků činných ve výstavbě (ČKAIT) vydalo Informační centrum ČKAIT, 2009. Betonové stavitelství. ISBN 978-80-87093-75-7.
- [2] PYTLÍK, Petr. *Technologie betonu*. 2. vyd. Brno: VUTIUM, 2000. Učebnice (VUTIUM). ISBN 80-214-1647-5.
- [3] HLAVÁČ, J. *Základy technologie silikátů*. 2. uprav. vyd. Praha: SNTL, 1981
- [4] AÏTCIN, Pierre-Claude. *Vysokohodnotný beton*. 2. vyd. 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] KUBÍK, Martin. DIPLOMOVÁ PRÁCE: Modelování vývinu hydratačního tepla na betonových konstrukcích. Praha, Česká republika, 2007, Dostupné také z: https://mech.fsv.cvut.cz/~smilauer/pdf/diplom_final_Kubik.pdf
- [6] ŠAUMAN, Zdeněk. *Maltoviny I*. Brno: PC-DIR, 1993. ISBN 80-214-0509-0.
- [7] *Anorganická pojiva* [online]. In: . [cit. 2021-01-29]. Dostupné z: http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/anorganicka_pojiva.html#cementy
- [8] *Heat evolution as a function of time for cement paste* [online]. In: . [cit. 2021-02-13]. Dostupné z: https://www.cementequipment.org/wp-content/uploads/2017/08/2017-08-30_130910.jpg
- [9] KOTLÍK, Petr. *Stavební materiály historických objektů: materiály, koroze, sanace*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1999. Betonové stavitelství. ISBN 80-708-0347-9.
- [10] TOPINKOVÁ, Michaela. ANORGANICKÁ POJIVA [online]. Ostrava: Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, 2013 [cit. 2021-02-14]. ISBN 978-80-248-3366-8. Dostupné z: http://katedry.fmmi.vsb.cz/Modin_Animace/Opory/02_Metalurgicke_inzenyrstvi/18_Anorganicka_pojiva/Topinkova_Anorganicka_pojiva.pdf
- [11] ŠILER, Pavel. Studium vlivu přísad a příměsí na vlastnosti vysokohodnotných betonů. Brno, 2009. Disertační práce. VUT v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
- [12] AÏTCIN, P.-C., S.L. SARKAR, M. REGOURD, D. VOLANT. Retardation effect of superplasticizer on different cement fractions. *Cement and Concrete Research* 17(6);1987: 995-999. DOI: 10.1016/0008-8846(87)90087-1
- [13] ČSN EN 934-5. *Přísady do betonu, malty a injektážní malty - Část 5: Přísady do stříkaného betonu - Definice, požadavky, shoda, označování a značení štítkem*. 1. Praha, 2007
- [14] KRISMAHARIYANTO, M., B. SAING a H. WIDODO. Concentration Effect of Sodium Carbonate and Sodium Aluminate as Accelerator and H2O Mixing against Physical Properties: Flow ability, Setting Time, and Strength in Low Cement Castable Refractory Product. *AIP Conference Proceeding* [online]. 11. 9. 2017, 2017(1877), 1-14 [cit. 2021-06-30]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/319648339_Concentration_effect_of_sodium_carbonate_and_sodium_aluminate_as_accelerator_and_H2O_mixing_against_physical_properties_Flow_ability_setting_time_and_strength_in_low_cement_castable_refractory_product

- [15] MYRDAL, Roar. *Accelerating admixtures for concrete*. Norway, 12. 5. 2007 ISBN 978-82-536-0989-8.
- [16] SOPOV, V., L. PERSHINA, L. BUTSKAYA, E. LATORETS a O. MAKARENKO. The role of chemical admixtures in the formation of the structure of cement stone. *MATEC Web of Conferences* [online]. 1. 1. 2017, 2017(116), 1-10 [cit. 2021-06-30]. Dostupné z: <https://www.researchgate.net/publication/318320331> The role of chemical admixtures in the formation of the structure of cement stone
- [17] ResearchGate. *ResearchGate* [online]. 2018 [cit. 2021-06-30]. Dostupné z: <https://www.researchgate.net/post/What-is-the-effect-of-sodium-chloride-solution-when-added-to-concrete-mixture-used-in-a-reinforced-concrete-structure>
- [18] WANG, Ch., X. CHEN a R. WANG. Do chlorides qualify as accelerators for the cement of deepwater oil wells at low temperature? *Construction and Building Materials* [online]. 28. 12. 2016, 2017(133), 482-494 [cit. 2021-06-30]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0950061816319948>
- [19] LI, H., J. LIU, Y. WANG a Q. TIAN. Simplified chemo-mechanical model of hydration/expansion of calcium-oxide-type expansive agent in cement-based materials. *Magazine of Concrete Research* [online]. 19. 10. 2020, 2020(72), 1006-1015 [cit. 2021-06-30]. Dostupné z: <https://www.icevirtuallibrary.com/doi/full/10.1680/jmacr.18.00450>
- [20] SUH, J., W. S. YUM, Y. JEONG, H. PARK a J. E. OH. The cation-dependent effects of formate salt additives on the strength and microstructure of CaO-activated fly ash binders. *Construction and Building Materials* [online]. 8. 11. 2018, 2019(194), 92-101 [cit. 2021-06-30]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061818326734>
- [21] NIU, M., G. LI, J. ZHANG a L. CAO. Preparation of alkali-free liquid accelerator based on aluminum sulfate and its accelerating mechanism on the hydration of cement pastes. *Construction and Building Materials* [online]. 24. 4. 2020, 2020(253), 1-10 [cit. 2021-06-30]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0950061820312514>
- [22] SALVADOR, R. P., S. H. P. CAVALARO, M. A. CINCOTTO a A. D. DE FIGUEIREDO. Parameters controlling early age hydration of cement pastes containing accelerators for sprayed concrete. *Cement and Concrete Research* [online]. 9. 9. 2016, 2016(89), 230-248 [cit. 2021-06-30]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008884616305026>
- [23] TOMITA, Y., A. YONEYAMA, H. CHOI, M. INOUE, J. KIM, H. CHOI a Y. SUDOH. Evaluation of Mechanical and Shrinkage Behavior of Lowered Temperatures Cementitious Mortars Mixed with Nitrite–Nitrate Based Accelerator. *Materials* [online]. 20. 8. 2020, 2020(13), 1-13 [cit. 2021-06-30]. Dostupné z: <https://www.mdpi.com/1996-1944/13/17/3686>
- [24] FARES, G., A. I. AL-NEGHEIMISH, F. M. AL-MUTLAQ, A. M. ALHOZAIMY a M. I. KHAN. Effect of freshly produced electric arc-furnace dust and chloride-free chemical accelerators on concrete performance. *Construction and Building Materials* [online]. 26. 12. 2020, 2021(274), 1-14 [cit. 2021-06-30]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061820338368>

- [25] SUH, J., W. S. YUM, Y. JEONG, H. PARK a J. E. OH. The cation-dependent effects of formate salt additives on the strength and microstructure of CaO-activated fly ash binders. *Construction and Building Materials* [online]. 8. 11. 2018, 2019(194), 92-101 [cit. 2021-06-30]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061818326734>
- [26] E-beton, slovník pojmů. <http://www.ebeton.cz/pojmy/plastifikacni-prisady>
- [27] OPRAVIL, Tomáš. *Hydratační procesy portlandského, hlinitanového a strontnatého cementu a cementy s průmyslovými pucolány*. Brno, 2018. Habilitační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická.
- [28] KOLÁŘOVÁ, I. Vliv zinku přítomného ve vedlejších surovinách na hydrataci a vlastnosti portlandských směsných cementů. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 221 s. Vedoucí dizertační práce prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc
- [29] HILLS, C. D., C. J. SOLLARS a R. PERRY. A calorimetric and microstructural study of solidified toxic wastes — part 2: A model for poisoning of OPC hydration. *Waste management*. 1994, č. 14
- [30] ŠVEC, Jiří, Pavel ŠILER, Jiří MÁSILKO, et al. Simultaneous thermogravimetric and differential thermal analysis determination of products formed during hydration of blended Portland cement doped with zinc. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2020, **142**(5), 1749-1758 [cit. 2021-02-16]. ISSN 1388-6150. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-020-10253-5
- [31] ŠILER, Pavel, Iva KOLÁŘOVÁ, Radoslav NOVOTNÝ, et al. Application of isothermal and isoperibolic calorimetry to assess the effect of zinc on cement hydration. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2018, **133**(1), 27-40 [cit. 2021-02-16]. ISSN 1388-6150. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-017-6815-1
- [32] ŠILER, Pavel, Iva KOLÁŘOVÁ, Radoslav NOVOTNÝ, et al. Application of isothermal and isoperibolic calorimetry to assess the effect of zinc on cement hydration. *Materials* [online]. 2020, **13**(22), 27-40 [cit. 2021-02-16]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma13225215
- [33] ŠILER, Pavel, Iva KOLÁŘOVÁ, Radoslav NOVOTNÝ, et al. Application of Isothermal and Isoperibolic Calorimetry to Assess the Effect of Zinc on Hydration of Cement Blended with Slag. *Materials* [online]. 2019, **12**(18), 27-40 [cit. 2021-02-16]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma12182930
- [34] ATAIE, F. F., M. C. G. JUENGER, S. C. TAYLOR-LANGE a K. A. RIDING. Comparison of the retarding mechanisms of zinc oxide and sucrose on cement hydration and interactions with supplementary cementitious materials. *Cement and Concrete Research* [online]. 10. 5. 2015, 2015(72), 128-136 [cit. 2021-6-30]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008884615000654>
- [35] NOCHAIYA, Thanongsak, Yoshika SEKINE, Supab CHOOPUN a Arnon CHAIPANICH. Microstructure, characterizations, functionality and compressive strength of cement-based materials using zinc oxide nanoparticles as an additive. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2015, **630**, 1-10 [cit. 2021-02-16]. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2014.11.043
- [36] ŠILER, P, I KOLÁŘOVÁ, J BEDNÁREK, M JANCA, J MASILKO, R NOVOTNÝ a T OPRAVIL. The effect of zinc, water to binder ratio and silica fume on the hydration and mechanical properties of Portland cement mixtures. *IOP Conference Series*:

- Materials Science and Engineering* [online]. 2019, **583** [cit. 2021-06-30]. ISSN 1757-899X. Dostupné z: doi:10.1088/1757-899X/583/1/012008
- [37] Diffraction methods. Department of Chemistry of Natural Compounds, FPBT - ICT Prague [online]. [cit. 2021-07-23]. Available from: <http://old.vscht.cz/lam/new/SpAnalPL-12.pdf>.
- [38] X-ray diffractometer - D8 advance. The Harvey M. Krueger family center for nanoscience and nanotechnology [online]. [cit. 2021-07-23]. Available from: nanoscience.huji.ac.il/unc/xrd_basics.htm
- [39] P. Gabbott: *Principles and Applications of Thermal Analysis*. Blackwell, 2008
- [40] RAMACHANDRAN, V.S. *Application of differential thermal analysis in cement research* [online]. [cit. 2021-7-23]. Dostupné z: <http://onlinepubs.trb.org/Onlinepubs/hrr/1964/62/62-005.pdf>
- [41] COLLIER, Nick C. TRANSITION AND DECOMPOSITION TEMPERATURES OF CEMENT PHASES - A COLLECTION OF THERMAL ANALYSIS DATA. *Ceramics - Silikaty.* , 338-343. ISSN 1804-5847. Dostupné z: doi:10.13168/cs.2016.0050