



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**VLIV CHEMICKÝCH PŘÍRAD NA VLASTNOSTI CEMENTOVÝCH
KOMPOZITŮ NA BÁZI REAKTIVNÍCH PRÁŠKOVÝCH SLOŽEK**

THE INFLUENCE OF CHEMICAL ADDITIVES ON THE PROPERTIES OF REACTIVE POWDER CONCRETE

ZKRÁCENÁ VERZE DIZERTAČNÍ PRÁCE

SUMMARY OF DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Nikola Kratochvílová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.

BRNO 2025

ABSTRAKT

Předmětem této práce bylo studium vlivu solí jednoduchých karboxylových kyselin a alkalických kovů – samostatně a v kombinaci s mravenčanem vápenatým – na cementové kompozity na bázi reaktivních práškových složek (RPC). Studovanými aditivami byly zejména draselné, sodné a lithné soli kyseliny mravenčí a kyseliny propionové. Sledovanými parametry RPC byly zpracovatelnost, mechanické vlastnosti a objemová hmotnost. Pro studium hydratace a hydratačních produktů byly dále využity metody izotermické kalorimetrie, měření pH a simultánní termogravimetrické a diferenciální termické analýzy (TG-DTA). Výsledky práce ukazují, že sodné a draselné soli kyseliny mravenčí a kyseliny propionové umožňují zvýšit zpracovatelnost RPC nad hranici ztekucení poskytovanou superplastifikátorem, aniž by nastalo výrazné zhoršení mechanických vlastností RPC vedoucí ke ztrátě jeho užitečných vlastností.

Dále byly v práci provedeny experimenty sledující vliv draselných solí karboxylových kyselin a mravenčanu vápenatého na vznikající hydratační produkty trikalciem aluminátu. Pro analýzu byly využity metody rentgenové difrakční analýzy, TG-DTA s efluenční plynovou analýzou a rastrovací elektronové mikroskopie. Byl pozorován vznik fází $\text{Ca}_6 \cdot (\text{Al}(\text{OH})_6)_2 \cdot (\text{HCOO})_6$ a $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{HCOO})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, jež ukazují, že existuje silná interakce mezi C_3A a mravenčanovými anionty.

KLÍČOVÁ SLOVA

RPC, Mravenčany alkalických kovů, Propionáty alkalických kovů, Mravenčan vápenatý, Ztekucení, Mechanické vlastnosti, Hydratace

ABSTRACT

The subject of this work was the study of the influence of salts of simple carboxylic acids and alkali metals – alone and in combination with calcium formate – on reactive powder concrete (RPC). The studied additives were mainly potassium, sodium and lithium salts of formic acid and propionic acid. The monitored parameters of RPC were the workability, mechanical properties and specific weight. The methods of isothermal calorimetry, pH measurement and simultaneous thermogravimetric and differential thermal analysis (TG-DTA) were also used to study hydration and hydration products. The results of the work show that the sodium and potassium salts of formic acid and propionic acid make it possible to increase the workability of RPC above the limit of increase provided by the superplasticizer, without significant deterioration of the mechanical properties of RPC leading to the loss of its performance characteristics.

Furthermore, in the thesis, experiments were carried out monitoring the influence of potassium salts of carboxylic acids and calcium formate on the emerging hydration products of tricalcium aluminate. The methods of X-ray diffraction analysis, TG-DTA with evolved gas analysis and scanning electron microscopy were used for the analysis. The formation of $\text{Ca}_6 \cdot (\text{Al}(\text{OH})_6)_2 \cdot (\text{HCOO})_6$ and $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{HCOO})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ phases were observed, indicating that there exists a strong interaction between C_3A and formate anions.

KEYWORDS

RPC, Alkali metal formates, Alkali metal propionates, Calcium formate, Increased fluidity, Mechanical properties, Hydration

OBSAH

1	ÚVOD	5
2	CÍLE PRÁCE	6
3	SOUČASNÝ STAV POZNÁNÍ	7
3.1	RPC – Cementové kompozity na bázi reaktivních práškových složek.....	7
3.2	Vliv mravenčanu vápenatého.....	7
3.3	Vliv sloučenin jednoduchých karboxylových kyselin a alkalických kovů	8
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	11
4.1	Použité materiály a složení vzorků	11
4.2	Příprava vzorků	13
4.3	Podmínky měření	13
5	VÝSLEDKY A DISKUZE	15
5.1	Vliv mravenčanů alkalických kovů na RPC	15
5.1.1	Zpracovatelnost	15
5.1.2	Mechanické vlastnosti	17
5.1.3	Izotermická kalorimetrie	20
5.2	Vliv mravenčanů alkalických kovů na hydráty C ₃ A fáze.....	22
5.2.1	Vliv mravenčanu vápenatého samostatně a v kombinaci s mravenčanem draselným na hydráty C ₃ A fáze	22
5.2.2	Vliv studovaných aditiv na tvorbu hydratačních produktů C ₃ A ..	29
6	ZÁVĚR.....	32
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	34
8	ŽIVOTOPIS	39

1 ÚVOD

Cementové kompozity na bázi reaktivních práškových složek (RPC) jsou materiálem se snížením vodním součinitelem a optimalizovanou granulometrií s využitím jemných prášků a absencí hrubého kameniva (max. velikost částic 600 μm), což napomáhá vytvoření hustější mikrostruktury. RPC obsahují mikrosiliku, která pucolánovou reakcí poskytuje sekundární hydráty, jež mimo jiné vyplňují póry a tím snižují celkovou porozitu betonu. Další významnou složkou RPC jsou vlákna, která vylepšují houževnatost betonu. Výsledkem je materiál, který vykazuje nejenom vysokou pevnost v tlaku, ale také vysokou pevnost v tahu za ohybu.

Klíčovým faktorem pro přípravu cementového kompozitu s požadovanými mechanickými vlastnostmi je jeho zpracovatelnost. Ta totižto vede nejenom k lepší manipulaci se záměsí, ale zejména umožňuje lepší zhutnění kompozitu do maximální možné objemové hmotnosti. Vyšší zhutnění znamená nižší porozitu, což se pozitivně odráží na pevnostech a trvanlivosti kompozitu. Jednou z možností zvýšení zpracovatelnosti je zvýšení množství záměsové vody. To ale u vysokohodnotných cementových kompozitů není vhodné, jelikož vyšší množství vody vede k vyšší poréznosti hydratované cementové pasty, zhoršuje mechanické vlastnosti a snižuje trvanlivost kompozitu. Proto se u vysokohodnotných cementových kompozitů využívají superplastifikátory, které vedou k deflokulaci a dispergaci částic cementu a tím vylepšují zpracovatelnost. Tyto látky ale účinkují jenom do určitého optimálního přídatku – optimální koncentrace superplastifikátoru v záměsí – a po překročení této koncentrace opět dochází ke zhoršení zpracovatelnosti. Vhodným řešením by proto bylo nalezení aditiv, které by v kombinaci se superplastifikátorem umožnili další zvýšení zpracovatelnosti.

V rámci experimentů předcházejících této práci bylo pozorováno, že přidávkem hydroxidu draselného a mravenčanu vápenatého se zvýšila zpracovatelnost RPC. Vzájemná reakce těchto dvou látek vede ke vzniku mravenčanu draselného. Nicméně tyto látky nebyly přidány v ekvimolárním množství, takže připravená směs obsahovala také mravenčan vápenatý, jenž byl přidán v nadbytku. Proto se na základě těchto experimentů zrodila myšlenka, zda by kombinace solí jednoduchých karboxylových kyselin a alkalických kovů s mravenčanem vápenatým nemohla zvyšovat zpracovatelnost cementových kompozitů. Na základě literární rešerše bylo potvrzeno, že tato aditiva mohou mít pozitivní efekt na zpracovatelnost, ale nebyla nalezena práce, jež by se touto problematikou zabývala.

Zvýšení zpracovatelnosti způsobené přidávkem těchto aditiv by mohlo vést nejenom k vylepšení mechanických vlastností kompozitu, ale zejména umožnit další optimalizaci směsi (změnu složení, přidání dalších komponent) za účelem dalšího vylepšení vlastností při současném udržení vhodné zpracovatelnosti cementového kompozitu.

2 CÍLE PRÁCE

Výsledným cílem této dizertační práce je studium vlivu sloučenin jednoduchých karboxylových kyselin a alkalických kovů samostatně a v kombinaci s mravenčanem vápenatým na zpracovatelnost, průběh hydratace a výsledné vlastnosti cementových kompozitů na bázi reaktivních práškových složek (RPC). Ukazuje se, že tyto sloučeniny by mohly vést ke zvýšení zpracovatelnosti RPC, proto je cílem této práce ověřit, zda tento pozitivní efekt skutečně přinášejí a zda jejich použití není spojeno s negativním vlivem na ostatní vlastnosti RPC.

Na základě provedené literární rešerše budou vybrány vhodné suroviny a způsoby přípravy a ošetřování kompozitu, za účelem dosažení RPC s vhodnou zpracovatelností a zároveň dobrými mechanickými vlastnostmi. Po optimalizaci složení RPC bude sledován vliv vybraných sloučenin jednoduchých karboxylových kyselin a alkalických kovů (samostatně a v kombinaci s mravenčanem vápenatým) na vlastnosti RPC směsí, průběh jejich hydratace a také na vlastnosti výsledného kompozitu (mechanické vlastnosti, objemová hmotnost a jiné). Na základě získaných výsledků budou vybrána vhodná aditiva (tedy budou vybrány sloučeniny karboxylových kyselin a alkalických kovů, které vedly ke zvýšení zpracovatelnosti) a jejich ideální poměr s mravenčanem vápenatým umožňující získat vhodnou zpracovatelnost kompozitu. Pro analýzu budou využity metody měření zpracovatelnosti; měření pevnosti v tlaku a v tahu za ohybu; izotermická kalorimetrie, měření pH; simultánní termogravimetrická a diferenciální termická analýza a jiné.

Cíle práce vyjádřené v bodech:

1. Literární rešerše na téma cementových kompozitů na bázi reaktivních práškových složek (RPC) a na téma využití mravenčanu vápenatého a solí jednoduchých karboxylových kyselin a alkalických kovů v cementových systémech.
2. Optimalizace složení základní referenční receptury RPC ve vztahu ke zpracovatelnosti čerstvého kompozitu a mechanickým vlastnostem vytvrdlého kompozitu.
3. Studium vlivu solí jednoduchých karboxylových kyselin a alkalických kovů samostatně a v kombinaci s mravenčanem vápenatým na zpracovatelnost, průběh hydratace a výsledné vlastnosti RPC.

3 SOUČASNÝ STAV POZNÁNÍ

3.1 RPC – Cementové kompozity na bázi reaktivních práškových složek

V devadesátých letech minulého století prezentovali P. Richard a M. Cheyrezy [1] nový typ materiálu, který nazvali *reactive powder concrete* (RPC), jakožto cementové kompozity na bázi reaktivních práškových složek. [1] Tento materiál vyvinut v laboratořích Bouygues dosahuje vysokých pevností v tlaku (150–800 MPa), ale také vysokých pevností v tahu za ohybu (25–150 MPa). Jeho objemová hmotnost se pohybuje v rozmezí 2500–3000 kg.m⁻³ a lomová energie v rozsahu 1200–40 000 J.m⁻². Výhodou je taktéž jeho vysoká trvanlivost a nízká propustnost. [2],[3]

Příprava RPC probíhá následujícím způsobem:

- Eliminuje se přítomnost hrubého kameniva a využívají se pouze jemně mleté prášky (100–600 μm) – to vede ke zvýšené homogenitě velikosti částic a vyšší kompaktnosti, což napomáhá k vytvoření husté mikrostruktury.
- Optimalizuje se granulometrie směsi a je možné využívat lisování ve formách a podržení tlaku i během tuhnutí – pro vyšší zhutnění materiálu.
- Využívají se různé způsoby ošetřování kompozitu (autokláv, propařování, proteplování) – to vede ke zrychlené hydrataci cementu, což vylepšuje mikrostrukturu.
- Přidávají se ocelová vlákna, která se vhodným způsobem rozptýlí v cementové pastě – jejich přítomnost vylepšuje zejména houževnatost a pevnost v tahu za ohybu.
- Přidávají se superplastifikátory – ty umožňují snížit obsah záměsové vody (poměr voda/pojivo do 0,2) – to vede ke zvýšení pevností v tlaku a v tahu za ohybu.
- Přidávají se hydraulicky/pucolánově aktivní materiály (např. mikrosilika) s vysokým měrným povrchem – ty podporují reakci s Ca(OH)₂ a vedou k vytvoření sekundárních hydrátů (pucolánová reakce). Tyto dodatečné C-S-H řetězce snižují celkový objem pórů v cementové pastě a zvyšují reaktivitu. [2],[1]

Eliminace hrubého kameniva a optimalizace granulometrie jsou považovány za základní podmínky, bez kterých RPC nelze připravit. Využití lisování ve formách, podržení tlaku během procesu tuhnutí a proteplování není podmínkou, ale jedná se o volitelné vylepšení vlastností. První tři body vedou k produkci matrice s vysokou pevností, nicméně její houževnatost není o nic lepší než u konvenčních betonů. Proto se využívají vlákna, která umožňují dosáhnout materiál s vysokou houževnatostí. [1]

3.2 Vliv mravenčanu vápenatého

Mravenčan vápenatý (MV) patří k akcelerujícím přísadám, je tedy přidáván do betonu za účelem snížení doby tuhnutí a zvýšení počátečních pevností. MV zkracuje dobu počátku tuhnutí, akceleruje hydrataci C₃S a také C₂S. [4],[5] V článku od Singh

a spol. [6] byl sledován vliv přídavku MV o koncentracích 0,5–6 %. Zjistili, že akcelerační efekt MV na hydrataci C_3S se zvyšuje s jeho koncentrací až do určité optimální hodnoty. V tomto případě se jednalo o přídavek 2 % MV. Další zvyšování obsahu MV již nemělo prakticky žádný efekt. Roztok MV je mírně alkalický (pH=7,3). Při kontaktu C_3S s roztokem mravenčanu, přejdou některé Ca^{2+} ionty z C_3S do roztoku. Tím se roztok stává bohatým na vápenaté ionty a začne probíhat konkurenční boj iontů o adsorpci. Jelikož Ca^{2+} ionty jsou menší a ve vyšší koncentraci, adsorbují se na povrch C_3S . Tím vzniká na povrchu C_3S jakýsi typ ochranné bariéry. Tato bariéra vede k vytvoření indukční periody, kdy je reakce velmi pomalá a probíhá formou difuze skrze membránu. V přítomnosti MV vytlačují mravenčanové ionty Ca^{2+} ionty, takže se popsaná ochranná bariéra naruší, zkrátí se indukční perioda a urychlí se proces hydratace. Jak hydratace pokračuje, na povrchu C_3S se tvoří C-S-H a $Ca(OH)_2$ a nakonec se reakce stává řízená difuzí. [6] MV akceleruje hydrataci všech typů cementu [4], ale výsledná pevnost cementového kompozitu se mění v závislosti na složení cementu. [7] Gebler [8] zjistil, že pokud chceme zvýšit účinnost MV je vhodné volit cementy s poměrem C_3A/SO_3 vyšším než 4 a nízkým obsahem SO_3 . Proto by před využitím MV jako akcelerující přísady mělo být známo složení cementu, aby mohla být zajištěna jeho správná kompatibilita s cementem. V případě cementu, u kterého byl obsah C_3A/SO_3 menší než 4 došlo přídavkem mravenčanu vápenatého k poklesu pevnosti v tlaku po 1 dnu. [8]

V přítomnosti MV může být při hydrataci portlandského cementu vyvinuto zpočátku vyšší množství tepla. Později ale může být vyvinuté teplo o něco nižší nebo rovno vyvinutému teplu referenčního materiálu bez mravenčanu. [5] V přítomnosti MV se tvoří vyšší množství ettringitu než při použití $CaCl_2$ jakožto akceleratoru. [4] Dle článku od Kaladharan a spol. [1] se MV také jeví být vhodný pro inhibici ASR (*alkali-silika reaction* – alkalicko-křemičitá reakce). Jeho přídavek zvýšil tekutost cementové pasty a vedl k vyšším pevnostem v tlaku po 28 dnech. [9] MV ale zvyšuje smrštění betonu. [4]

3.3 Vliv sloučenin jednoduchých karboxylových kyselin a alkalických kovů

Z mravenčanů alkalických kovů se nejčastěji v procesu přípravy betonu využívají mravenčan sodný (MS) a mravenčan draselný (MD), které slouží jako akcelerátory tuhnutí [10], inhibitory koroze [11] a alternativy posypové soli. [12] Předšlé studie ukázaly, že vyšší alkalinita, kterou přináší sice napomáhá rozpouštění amorfních fází cementových materiálů, ale zároveň potlačuje pucolánovou reakci. Vysoké pH snižuje rozpustnost $Ca(OH)_2$, což snižuje tvorbu C-S-H. [13],[14] MS se používá jako přísada pro betonování za nízkých teplot a zvyšuje počáteční pevnosti betonu. [15] Jedná se tedy o dobrý akcelerator tuhnutí, který je 3x více rozpustný ve vodě v porovnání s MV. Jeho přídavek ale znamená přidání alkálií, což může být problém. [16]

Dle Gebler a spol. [8] jsou v případě přídavku MS (1–2 %) a MV (2–3 %) pevnosti v tlaku po 1 dnu sice nižší, poté jsou již ale vyšší než u kontrolního vzorku bez mravenčanů. U kalorimetrického měření (přídavek 4% MV a MS; v poměrech

Ca:Na 1:1 a Ca:Na 3:1) nebyl pozorován výrazný rozdíl mezi hydratací při použití současně MS i MV oproti použití samotného MV. Při přidavku MS byl rychleji dosažen bod, kdy došlo k nejintenzivnější produkci hydratačního tepla. Současně se u cementů, které měly optimální obsah $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, výrazně snížilo celkové hydratační teplo. Přídavek MV (4 %) vedl ke zhoršení zpracovatelnosti pasty. Pro snížení tohoto jevu, je možné část MV nahradit MS (2 % MS a 2 % MV). [8]

Ve studii od Semenov a spol. [17] se při přidavku 5 % MS lehce snížil vodní součinitel a lehce se zvýšila průměrná hustota malty. Při tuhnutí malty za kladných teplot vede MS ke zvýšení pevnosti v tlaku po 28 dnech o 23 % a pevnosti v tahu za ohybu o 35 %. Při tuhnutí při $-10\text{ }^\circ\text{C}$ MS zvýšil pevnost v tlaku o 52 %. MS ale také vede ke tvorbě výkvětů. Studie od Matveeva a spol. [18] doporučuje při teplotách $-0,1\text{ }^\circ\text{C}$ až $-1\text{ }^\circ\text{C}$ a $-4\text{ }^\circ\text{C}$ až $-5\text{ }^\circ\text{C}$ přídavek 3 % MS. [18]

Dle Matusinovic a spol. [19] vede mravenčan lithný (ML; 0,01 hm.%) u hlinitanového cementu k výrazně rychlejšímu počátku tuhnutí (370 s), než při využití MS (10680 s), MD (10950 s) a mravenčanu cesného (11520 s). Porovnání s ostatními soli lithia ukazuje, že v případě přídavku ML je počátek tuhnutí (370 s; pH 7,6) dosažen později než při využití LiOH (290 s; pH 12,4) a LiCl (340 s; pH 5,5), ale rychleji než při využití LiF (650 s; pH 7,3) a $\text{LiC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (925 s; pH 7,1). Doba tuhnutí hlinitanového cementu klesá v pořadí $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ \gg \text{Li}^+$. To je v souladu se změnami poloměrů krystalů, hydratačních čísel a entalpiemi hydratace. [19] Také článek od Novinson a spol. [20] potvrzuje, že kationty Li^+ mají vyšší akcelerační efekt než kationty Na^+ a K^+ kvůli jejich menší velikosti, vyšší hydratační energii a jednoduché elektronové struktuře. Kationty jsou dle akceleračních efektů seřazeny následujícím způsobem: $\text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Li}^+ > \text{K}^+ > \text{Na} \approx \text{Cs}^+ > \text{Rb}^+$ [21]

Soli kyseliny mravenčí mohou zvyšovat také pevnosti CaO aktivovaných popílkových systémů. V předešlých pracích, kdy byly MS a MV použity jako přísady k portlandskému cementu, došlo ke zkrácení doby tuhnutí a podpoře počátečních pevností akcelerací hydratace a jejich reakcí se složkami cementu. [6],[8] Nicméně aditiva s Na nebo s K často snižují pevnosti, pokud jsou použity současně s aktivátory CaO. [22] V článku od Suh a spol. [23] byl sledován vliv MS a MD na popílkové pojiva aktivované CaO. Při $23\text{ }^\circ\text{C}$ žádné vzorky nezatvrdly, proto musela být teplota zvýšená na $60\text{ }^\circ\text{C}$. MS a MD sice vedly ke zvýšení pevnosti v tlaku po 28 dnech, ale pevnost těchto vzorků byla o 50–68 % nižší než u vzorků s MV. Tento jev souvisí s tím, že MS a MD sice napomohly rozpouštění popílku, ale jejich reakce s CaO způsobila zvýšení pH což vedlo k dalšímu rozpouštění CaO a tohle rozpouštění hlavního aktivátoru vedlo k tomu, že jejich vliv na zvyšování pevností nebyl tak velký. Zvýšení množství mravenčanových solí nad 3 hm. % mělo pouze malý efekt, proto bylo jako optimální množství přídavku z hlediska ceny a výkonu zvoleno 3 hm.%. [23]

V patentu US4261755A [24] je prezentována možnost využití kyselých mravenčanů jako akceleračních činidel tuhnutí betonu. Jsou zde uvedeny příklady di, tri, tetra a penta mravenčanů Na, K a NH_4 kationtů, kde je molární poměr kationtu vůči aniontu

1:2; 1:3; 1:4 a 1:5. Akcelerující přísada obsahuje 1,5 až 5 mol iontů mravenčanu na 1 mol kationtu (Na, K nebo NH_4). Tyto mravenčany snižují viskozitu směsi, což umožňuje přidání menšího množství vody, a to napomáhá akceleraci. Množství přidaného mravenčanu k cementové směsi může být v rozmezí 0,2–5 % hmotnosti suché cementové směsi, ideálně mezi 0,2–3,5 %. Přidání větší množství, nemá výrazný vliv (ani negativní dopad) na akceleraci. Test pevnosti v tlaku ukazuje, že pevnost při použití 1 % $\text{C}_4\text{H}_7\text{NaO}_8$ odpovídá pevnosti při použití 1,5 % MV. Ani při použití 3 % $\text{C}_4\text{H}_7\text{NaO}_8$ není pozorován negativní efekt na pevnost v tlaku. Patent ukazuje, že $\text{C}_4\text{H}_7\text{NaO}_8$ může být přidán do betonu vyrobeného z portlandského cementu až v množství výrazně převyšujícím 1,5 % hmotnosti cementu, aniž by měl negativní vliv na výztuž. Není pozorována žádná akcelerace koroze. [24]

Studie od Vdovin a spol. [25] sledovala vliv MS na tuhnutí směsi drceného kameniva a cementu (7–10 %) při teplotách 0 až $-15\text{ }^\circ\text{C}$. Při teplotě do $-5\text{ }^\circ\text{C}$ byla pro obsah cementu 7 % při použití 2,5–3 % MS pozorována pevnost v tlaku po 28 dnech vyšší než 40 MPa. Pro obsah cementu 10 % stačilo pro dosažení stejné pevnosti použít 2–2,5 % MS. Zvýšení obsahu MS na 3,5–4 % vedlo k pevnosti nad 60 MPa. [25] V práci od Jia a spol. [26] byl sledován vliv MD u betonu připraveného z cementu na bázi fosforečnanu vápenatého při teplotách -10 až $-20\text{ }^\circ\text{C}$. Přídavek MD neměl velký vliv na zvýšení pevnosti v tlaku po 2 hod. [26]

Dostupná literatura o vlivu propionátů alkalických kovů nebo alespoň o vlivu kyseliny propionové na cementové pasty, betony nebo cementové kompozity je značně omezená a týká se zejména sledování degradace již zatuhlých vzorků. [27],[28] Tyto studie ukazují, že kyselina propionová je z tohoto hlediska méně agresivní než kyselina citrónová a mléčná. [27]

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použité materiály a složení vzorků

Studované mravenčany alkalických kovů byly připraveny reakcí kyseliny mravenčí s hydroxidem draselným/sodným/lithným. Pro tuto syntézu a také pro přípravu RPC a C₃A hydrátů byly použity následující materiály:

- jemný písek (Filtrační písky Chlum) dle ČSN EN 196-1;
- mikromleté písky – ST-2 (Sklopísek Střeleč) a Micro-dorsilite 110 (Dorfner);
- bílý cement – CEM I 52,5R-SR 5 White (Aalborg Portland);
- mikrosilika – RW Füller-Q1 (RW-Silicium GmbH, D);
- superplastifikátor - MasterGlenium ACE 446 (BASF);
- demineralizovaná voda;
- ocelová mikrovlákná – 12,5 x 0,2 mm (KrampeHarex);
- mravenčan vápenatý (98 %, CHEMlogistics);
- kubické C₃A (Výzkumný ústav stavebních hmot);
- intenzifikátor mletí OPTEVA XT 8988 (GCP Applied Technologies);
- hydroxid draselný, šupiny G.R. (89 %, Lach-ner);
- hydroxid sodný, šupiny G.R. (99,3 %, Lach-ner);
- hydroxid lithný monohdrát (99 %, Penta);
- kyselina mravenčí 98 % (Penta).

Složení RPC pro testování zpracovatelnosti a mechanických vlastností je uvedeno v tabulce (**Tabulka 1**). Složení RPC pro kalorimetrické měření bylo totožné s tím rozdílem, že směs neobsahovala vlákna a všechny přísady byly upraveny tak, aby výsledná směs vážila 50 g. Vývoj uvedeného složení je popsán v práci od Šoukal a spol. [29].

Tabulka 1: Složení připravovaného RPC.

Složka	Hmotnost (g)
Cement - CEM I 52,5R-SR 5 White	504
Mikrosilika - RW Füller-Q1	126
Jemný písek dle ČSN EN 196-1	990
Mikromletý písek - ST-2	45
Mikromletý písek - Micro-dorsilit 110	135
Superplastifikátor - MasterGlenium ACE 446	22,5
Demineralizovaná voda	149
Ocelová mikrovlákná - 12,5 × 0,2 mm	150

K popsanému složení RPC byly přidávány studované mravenčany alkalických kovů (mravenčan draselný – MD, mravenčan sodný – MS; mravenčan lithný – ML). Přísady těchto aditiv jsou uvedeny v tabulkách (**Tabulka 2**). Všechny procentuální obsahy v tabulkách jsou vztaženy k hmotnosti cementu. V tabulkách je také

vyznačeno, která měření byly u jednotlivých vzorků uskutečněny. Detailnější popis zvoleného složení je uveden v článku od Šuleková a spol. [30].

Tabulka 2 Přidávky mravenčanu draselného/sodného/lithného a mravenčanu vápenatého k RPC směrím.

Sada vzorků	Název vzorku	MD (hm.%)	MV (hm.%)	MS (hm.%)	ML (hm.%)	Měření
	Ref-MD/MV	-	-	-	-	
	100%MD	3,97	-	-	-	
Nahrazování MD s MV	90%MD-10%MV	3,57	0,40	-	-	Zpracovatelnost, Pevnost v tlaku/ v tahu za ohybu, Izotermická kalorimetrie
	80%MD-20%MV	3,18	0,79	-	-	
	70%MD-30%MV	2,78	1,19	-	-	
	60%MD-40%MV	2,38	1,59	-	-	
	50%MD-50%MV	1,98	1,98	-	-	
	100%MV	-	3,97	-	-	
	Ref-MS/MV	-	-	-	-	
	100%MS	-	-	3,21	-	
Nahrazování MS s MV	90%MS-10%MV	-	0,32	2,90	-	Zpracovatelnost, Pevnost v tlaku/v tahu za ohybu
	80%MS-10%MV	-	0,63	2,58	-	
	70%MS-30%MV	-	0,97	2,24	-	
	60%MS-40%MV	-	1,29	1,92	-	
	50%MS-50%MV	-	1,61	1,61	-	
	Ref-ML/MV	-	-	-	-	
	100%ML	-	-	-	2,46	
Nahrazování ML s MV	90%ML-10%MV	-	0,24	-	2,22	Zpracovatelnost, Pevnost v tlaku/v tahu za ohybu
	80%ML-20%MV	-	0,50	-	1,96	
	70%ML-30%MV	-	0,73	-	1,73	
	60%ML-40%MV	-	0,99	-	1,47	
	50%ML-50%MV	-	1,23	-	1,23	

Složení hydrátů C₃A je uvedeno v tabulce (**Tabulka 3**). K C₃A byly přidávány mravenčan draselný, mravenčan vápenatý a voda. Vzhledem k nižší rozpustnosti MV, byl připraven jeden vzorek, kde byl ponechán obsah vody stejný jako u vzorku C₃A-MD-MV a jeden vzorek kde byl obsah vody navýšen tak, aby mohlo dojít k úplnému rozpuštění MV (vzorek C₃A-MV-voda). Všechny vzorky byly proměřeny pomocí XRD, TG-DTA a rastrovací elektronové mikroskopie (SEM). U vzorku C₃A-MV byla změřena také TG-DTA-EGA (EGA - efluenční plynová analýza).

Tabulka 3: Složení připravovaných C₃A hydrátů.

Sada vzorků	Název vzorku	C ₃ A (g)	Voda (g)	MD (g)	MV (g)
Vliv mravenčanu vápenatého samostatně a v kombinaci s mravenčanem draselným	C ₃ A-MV-voda	3	26,5	-	4,33
	C ₃ A-MV	3	5,5	-	4,33
	C ₃ A-MD-MV	3	5,5	2,24	0,56

4.2 Příprava vzorků

K přípravě RPC pro měření zpracovatelnosti a mechanických vlastností byl použit planetární mixér. Nejprve byly suché materiály (cement; mikrosilika, jemný písek, mikromleté písky) míchány při pomalé rychlosti (70 ot/min) po dobu 30 sekund. Poté bylo přidáno 80 % vody, která již obsahovala mravenčany alkalických kovů; mravenčan vápenatý a superplastifikátor. Po 2 min (od přidání vody) byla rychlost míchání zvýšena na střední rychlost (140 ot/min). Zbývajících 20 % vody bylo přidáno po 5 min (od přidání vody). V čase 8 min byla rychlost opět snížena na 70 ot/min a byla přidána vlákna (vlákna byla postupně vsypávána po dobu 30 s). Po 10 min bylo míchání zastaveno. Připravená směs byla nalita do formy sloužící k přípravě 3 zkušebních těles o rozměrech $4 \times 4 \times 16$ cm. Dno formy bylo pokryto navlhčenou papírovou utěrkou. Po nalití byla forma se směsí umístěna na vibrační stůl, kde byla 1 min zhutňována. Připravené formy byly ponechány na vzduchu po dobu 1 hod a poté byly umístěny do vody. 24 hod od přípravy byly vzorky odformovány a opět umístěny do vody, kde byly ponechány až do jejich testování (tedy 7; 28 nebo 90 dní).

RPC pro kalorimetrické měření bylo připraveno pomocí ručního mixéru. Nejprve byly smíchány suché materiály (cement, mikrosilika a písky). Poté byla přidána voda se superplastifikátorem a mravenčany alkalických kovů a mravenčanem vápenatým. Míchání bylo ukončeno dvě minuty po plastifikaci. Měření bylo započato 5 min od přidání vody.

Pro přípravu hydrátů C_3A byl komerčně dostupný C_3A pomlet s použitím laboratorního vibračního mlýnu (Okresní podnik služeb Přerov). Do ocelové nádoby s mlecím tělesem bylo naváženo 50 g C_3A a byl přidán intenzifikátor mletí (OPTEVA XT 8988). Mletí bylo nastaveno na 2 min. U pomletého C_3A byla provedena granulometrická analýza – výsledný medián velikosti částic představoval 7,79 μm . Z pomletého C_3A byla naváženy 3 g do uzavíratelné plastové lahvičky. Studovaný mravenčan draselný a/nebo mravenčan vápenatý byly přidány do vody, tato směs byla 2 min míchána a poté nalita k C_3A . Výsledná směs byla míchána 1 min špachtlí. Vzorky byly v prvních minutách hydratace ochlazovány ve vodní lázni. Vzorky byly ponechány 3 dny v uzavřených lahvičkách při pokojové teplotě a poté byly vysušeny v sušárně při 40 °C. Nakonec byly pro měření XRD, TG-DTA a TG-DTA-EGA rozetřeny v třecí misce.

4.3 Podmínky měření

Zpracovatelnost RPC byla vyhodnocována pomocí měření průměru rozlité, kdy byla část směsi RPC odebrána ihned po ukončení míchání. Měření bylo proto provedeno 11 min od přidání vody k cementu. Pro test byl použit kužel (o výšce 6 cm, spodním průměru 10 cm a horním průměru 7 cm) a střešací stolek. Kužel byl umístěn na střešací stolek, naplněn připravenou RPC směsí a poté zvednut. Po 30 s byl změřen průměr směsi ve dvou vzájemně kolmých směrech. Výsledný průměr rozlité byl vypočten jako průměr těchto dvou naměřených hodnot. Měřený vzorek byl poté rozlíván volným pádem pohyblivé části střešacího stolku – tento úkon byl opakován

15× s periodou 1 s až 3 s. Nakonec byl opět změřen průměr směsi ve dvou vzájemně kolmých směrech a průměr těchto dvou naměřených hodnot představoval průměr rozlití po střešení. Popsané měření vychází z ASTM C1437, liší se ale použitím střešovacího stolku a stanovením průměru rozlití po střešení.

Měření mechanických vlastností bylo uskutečněno v souladu s normou ČSN-EN ISO 196-1. Měření proběhlo 7; 28 a 90 dnů od přípravy vzorků. Pro měření pevnosti v tahu za ohybu bylo použito zařízení Instron 5895 se siloměrem 250 kN. Rozpětí podpěr bylo 100 mm a rychlost zatížení představovala 0,08 kN.s⁻¹. K měření pevnosti v tlaku byl použit DESTTEST 3310 se siloměrem 3 MN (BetonSystem). Zatížená plocha byla 1600 mm² a rychlost zatěžování představovala 2,4 kNs⁻¹.

Pro kalorimetrická měření byl použit izotermický kalorimetr TAM AIR od TA Instruments. Referenčním materiálem byla demineralizovaná voda v množství odpovídajícím tepelné kapacitě RPC kompozitu – reference. Teplota byla nastavena na 25 ± 0,02 °C. Hmotnost RPC použitá pro analýzu byla 10 ± 0,01 g.

Pro měření s pomocí rentgenové difrakční analýzy (XRD) byl použit přístroj Empyrean od firmy Panalytical. Přístroj obsahuje CuK α anodu (K α_1 = 1,54060 Å; K α_2 = 1,54443 Å) a 3D detektor PIXcel 3D. Byl použit proud 30 mA a budící napětí 40 kV. Měření bylo uskutečněno v rozsahu 5–90 °2 θ s krokem 0,013 °2 θ . Pro měření byl použit přibližně 1 g práškového vzorku (vzorky byly pro měření rozetřeny v třecí misce). Pro vyhodnocení difraktogramů byl využit program HighScore Plus.

TG-DTA byla provedena s pomocí přístroje SDT 650 (TA Instruments) v proudě suchého vzduchu o průtoku 100 ml/min. Vzorky (31,5–35,1 mg) rozetřené v třecí misce byly proměřeny v korundových kelímcích do teploty 1000 °C s rychlostí ohřevu 10 °C/min. U vzorku C3A-MV byla provedena také simultánní termogravimetrická, diferenční termická a efluenční plynová analýza (TG-DTA-EGA) pomocí přístroje SDT Q650 (TA Instruments) spojeného přes vyhřívanou kapiláru s infračerveným spektrometrem (Nicollet iS10). U záznamů z TG-DTA-EGA je uvedena časová osa. Teplota měření jednotlivých vzorků začínala na hodnotě 22–24 °C, tyto teploty tedy představují nulový čas.

Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM) byla uskutečněna s použitím elektronového mikroskopu ZEISS EVO LS 10. Měření probíhalo v módu detekce sekundárních elektronů. Studované vzorky byly pro měření uchyceny na uhlíkovou pásku. Před měřením byly vzorky pozlaceny. Urychlovací napětí bylo nastaveno na 10–15 kV a proud elektronového svazku na 100–200 pA. Pracovní vzdálenost se pohybovala v rozmezí 11,99–14,37 mm a tlak v komoře byl v rozsahu 10⁻³–10⁻⁴ Pa.

Granulometrická analýza C₃A byla uskutečněna s použitím laserového analyzátoru velikosti částic HELOS/KR Multirange (Sympatec GmbH). Měření bylo provedeno za sucha s použitím dispergátoru RODOS.

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

V této části zkrácené verze dizertační práce budou diskutovány pouze vybrané výsledky dizertační práce.

5.1 Vliv mravenčanů alkalických kovů na RPC

5.1.1 Zpracovatelnost

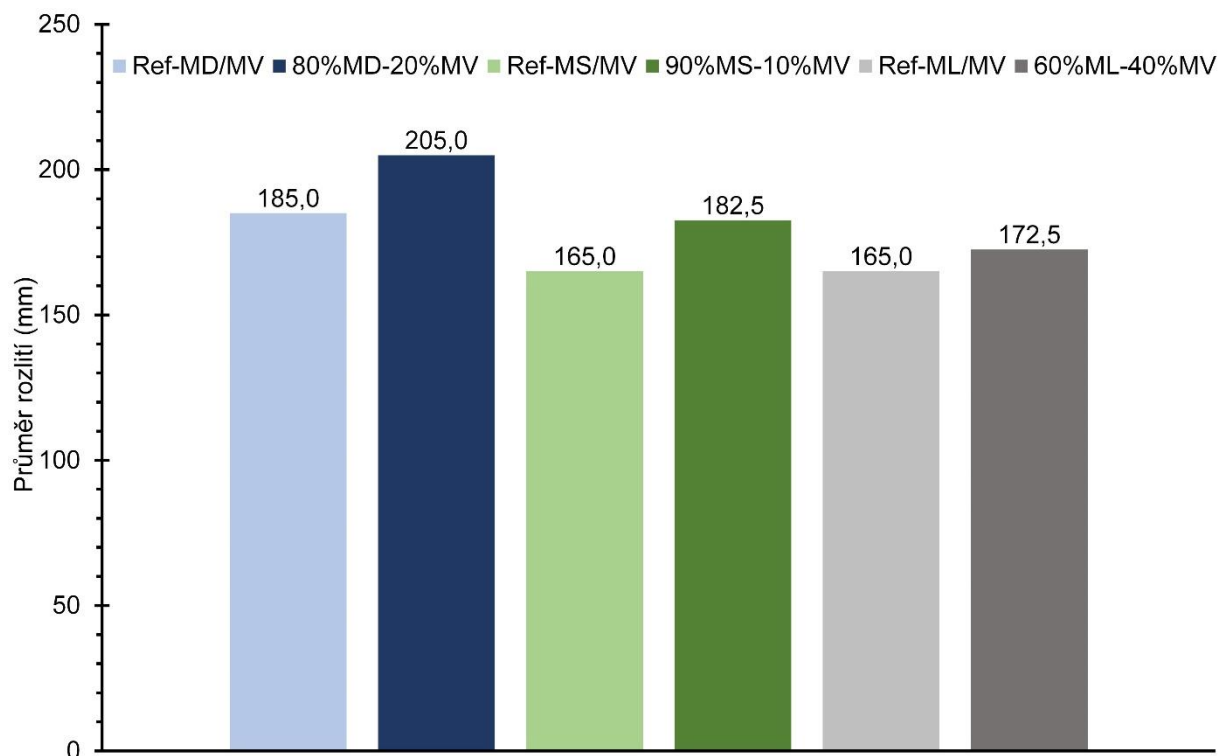
Zpracovatelnost RPC byla vyhodnocována s pomocí změřeného průměru rozlití. Výsledky z měření průměru rozlití před a po strásání vykazují téměř stejné trendy, proto bude dále pro zjednodušení (pokud nebude uvedeno jinak) komentován pouze průměr rozlití před strásáním. Postupné nahrazování MD a MS s MV způsobilo u RPC směsí postupné zvyšování jejich průměru rozlití (**Tabulka 4**), až do momentu, kdy byl dosažen optimální poměr těchto látek (poměr, při kterém byl naměřen nejvyšší průměr rozlití). Dalším zvyšováním obsahu MV již průměr rozlití klesal.

Tabulka 4: Průměr rozlití naměřen u RPC směsí s přísadkou mravenčanu draselného/sodného/lithného a mravenčanu vápenatého.

Sada vzorků	Název vzorku	Průměr rozlití (mm)	Průměr rozlití po strásání (mm)
Nahrazování	Ref-MD/MV	185,0	217,5
MD s MV	100%MD	182,5	215,0
	90%MD-10%MV	202,5	230,0
	80%MD-20%MV	205,0	235,0
	70%MD-30%MV	197,5	235,0
	60%MD-40%MV	192,5	230,0
	50%MD-50%MV	182,5	217,5
	100%MV	135,0	155,0
Nahrazování	Ref-MS/MV	165,0	187,5
MS s MV	100%MS	180,0	210,0
	90%MS-10%MV	182,5	207,5
	80%MS-20%MV	177,5	202,5
	70%MS-30%MV	172,5	197,5
	60%MS-40%MV	172,5	200,0
	50%MS-50%MV	165,0	187,5
Nahrazování	Ref-ML/MV	165,0	187,5
ML s MV	100%ML	147,5	175,0
	90%ML-10%MV	152,5	182,5
	80%ML-20%MV	162,5	192,5
	70%ML-30%MV	167,5	192,5
	60%ML-40%MV	172,5	197,5
	50%ML-50%MV	160,0	187,5

Jako optimální (z hlediska dosažení nejvyššího průměru rozlití) byly nalezeny poměry 80 % MD: 20 % MV a 90 % MS: 10 % MV (molárně se jedná o přísadky

0,19 mol MD : 0,03 mol MV a 0,21 mol MS : 0,01 mol MV; **Obrázek 1**). V případě RPC směsi s ML byl nejvyšší průměr rozlití naměřen u směsi s přídavkem 60 % ML a 40 % MV (molárně se jedná o přídavek 0,14 mol ML : 0,04 mol MV). Rozdíly u vzorků s ML však byly velmi malé a maximální nárůst průměru rozlití nebyl významný. Přídavek samotného MV výrazně snížil průměr rozlití. **Celkově je tedy možné říct, že přidání MD a MS spolu s MV umožňuje zvýšit zpracovatelnost RPC.** Je ale nutné přidávat tato aditiva v optimálním poměru mravenčan alkalického kovu : MV, protože vyšší obsah MV naopak zpracovatelnost zhoršuje. U sad vzorků *nahrazování MD/MS/ML s MV* bylo pozorováno zvýšení průměru rozlití po střešení průměrně o 16 % (rozsah 14–20%) oproti hodnotě před střešením.



Obrázek 1: Porovnání naměřeného průměru rozlití referenčního RPC a RPC směsí obsahujících studovaná aditiva v optimálních poměrech mravenčan draselný/sodný/lithný: mravenčan vápenatý.

Vyšší zpracovatelnost RPC pozorovaná v této práci by mohla souviset s několika efekty. Lota [31] vyslovil hypotézu, že karbonylová skupina mravenčanového aniontu může chemicky interagovat s hydroxylovými anionty a tento jev podporuje vzájemné propojování C-S-H gelu. Dle tohoto autora lze obdobné interakce očekávat také v případě aluminátových skupin. Popsaný mechanismus může vést k vyšší vaznosti C-S-H gelu, což zvyšuje pravděpodobnost zachycení vody v jeho struktuře. To by mohlo znamenat zhoršení reologických vlastností. Na druhé straně by ale navázání mravenčanových aniontů na vnější povrch cementových zrn (dle Lota [31] se mravenčanový aniont může chemicky vázat na atom křemíku nebo hliníku) mohlo způsobit jejich vzájemné odpuzování a tím snížit aglomeraci částic cementu. Související redukce množství vody zadržované v aglomerátech by mohla způsobit, že by se MV choval jako ztekucovadlo. [31] Je tedy otázkou, zda by k popsanému efektu nemohlo docházet i v případě mravenčanů alkalických kovů a zda by pozorované

rozdíly ve vlivu jednotlivých mravenčanů alkalických kovů na zpracovatelnost RPC nemohly být způsobeny pouze rozdílnou rozpustností jednotlivých mravenčanů (a s tím související rychlostí uvolňování mravenčanového aniontu do pórového roztoku).

Dalším možným mechanismem účinku by mohl být efekt těchto aditiv na tvorbu hydratačních produktů. Justness [32],[33] studoval vliv nahrazování sádrovce octanem/mravenčanem/dusičnanem vápenatým na cementové pasty a pozoroval, že nahrazení sádrovce jinými vápenatými solemi zlepšuje reologii cementové pasty. Předpokládá, že je to způsobeno tvorbou hydratačních produktů, které nemají jehličkovitou morfologii jako je tomu u ettringitu a které vedou k vázání menšího množství vody. Dle literatury způsobuje MV vznik analogů AFt a AFm. [34],[35]. Xu a spol. [36] pozorovali v přítomnosti MV tvorbu fáze $C_3A \cdot Ca(HCOO)_2 \cdot 11H_2O$, která má dle autorů v počátečních fázích hydratace prioritu před tvorbou AFt. Ve studii od Dalconi a spol. [37] byla detekována tvorba fáze $C_3A \cdot 3Ca(HCOO)_2 \cdot 6H_2O$. Dle Wang a spol. [38] způsobuje MV zvýšenou tvorbu AFt. Tyto zmiňované studie ukazují, že existuje určitá interakce mezi mravenčanovými anionty a C_3A . Je tedy otázkou, zda by zvýšení zpracovatelnosti způsobené přidáním mravenčanů alkalických kovů v kombinaci s mravenčanem vápenatým nemohlo souviset s vlivem těchto látek na tvorbu ettringitu a/nebo tvorbou mravenčanových analogů ettringitu nebo monosulfátu. Tento možný mechanismus by mohl vysvětlit, proč je pro zpracovatelnost RPC klíčová právě přítomnost mravenčanu alkalického kovu společně s mravenčanem vápenatým – nejenom mravenčanové anionty, ale také Ca^{2+} kationty by mohly sehrávat důležitou roli při tvorbě hydratačních produktů. Přítomnost mravenčanů alkalických kovů by pak mohla být klíčová z hlediska jejich vyšší rozpustnosti a s tím souvisejícího rychlejšího uvolňování mravenčanových aniontů do pórového roztoku.

Popsané možné mechanismy účinku těchto aditiv a jejich provázání s experimentálními výsledky této práce bude ještě dále rozebráno v kapitole 5.2 *Vliv mravenčanů alkalických kovů na hydráty C3A fáze*.

5.1.2 Mechanické vlastnosti

Za účelem ověření, zda studovaná aditiva výrazně nezhoršují mechanické vlastnosti RPC, byla měřena pevnost v tlaku a pevnost v tahu za ohybu po 7; 28 a 90 dnech. **Celkově lze říct, že přidavek mravenčanů alkalických kovů měl za následek snížení pevnosti v tlaku (Tabulka 5).** Z hlediska výsledných mechanických vlastností může být problémem fakt, že jejich přidání znamená přidání alkálie. Jak již bylo zmíněno v teoretické části práce, zvýšení pH má na jednu stranu pozitivní efekt, jelikož podporuje rozpouštění amorfních fází cementových materiálů. Na druhou stranu se ale při vysokém pH snižuje rozpustnost portlanditu, čímž klesá tvorba C-S-H. Tato aditiva tedy potlačují pucolánovou reakci. [50],[51],[53] Rozdíly mezi účinkem jednotlivých mravenčanů mohou být způsobeny rozdílným vlivem kationtů na hydrataci. Dle literatury je kationty možné dle jejich akceleračních účinků seřadit jako: $Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+} > Li^+ > K^+ > Na^+ \approx Cs^+ > Rb^+$. [58] Kationty Li^+ mají vyšší

akcelerační účinek v porovnání s kationty Na⁺ a K⁺ díky své menší velikosti, vyšší hydratační energii a jednoduché elektronové struktuře. [57] Ve studii od Matusinovic a spol. [56] bylo pozorováno, že ML způsobuje výrazně rychlejší počátek tuhnutí hlinitanového cementu než MS nebo MD.

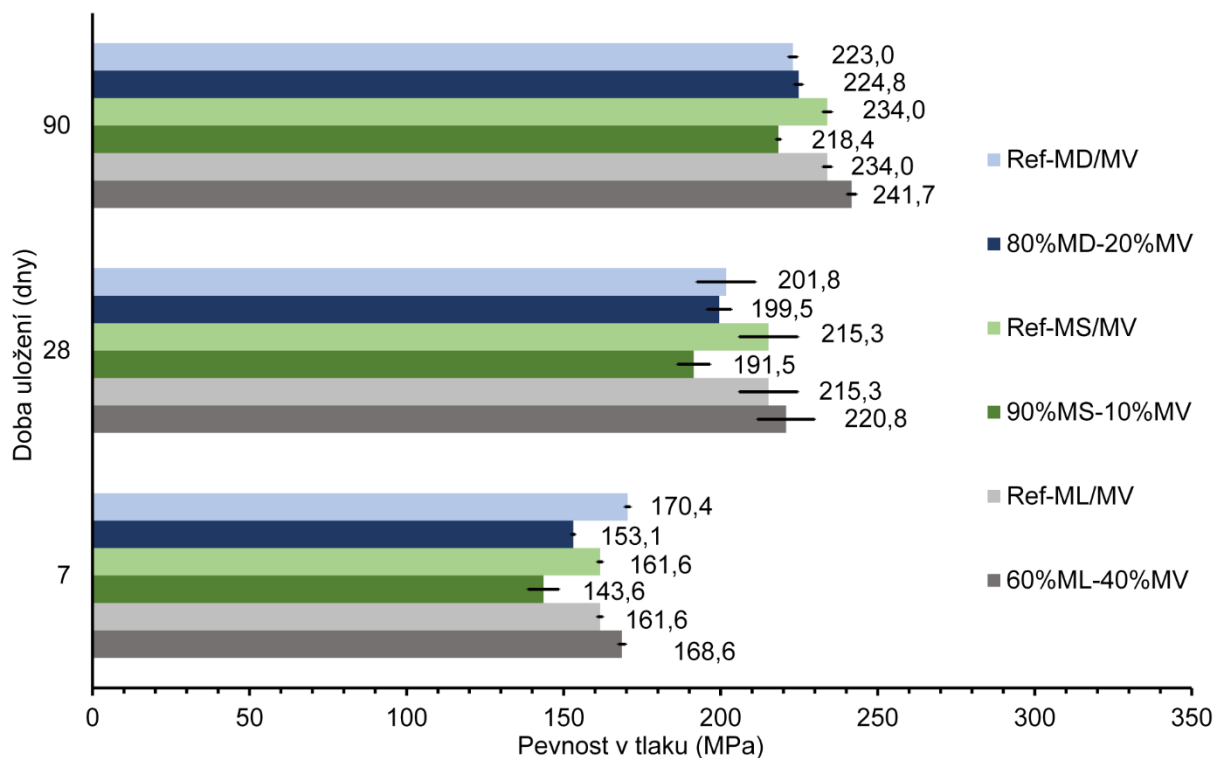
Tabulka 5: Pevnost v tlaku a pevnost v tahu za ohybu po 7; 28 a 90 dnech pro RPC s přísady mravenčanu draselného/sodného/lithného a mravenčanu vápenatého.

Sada vzorků	Název vzorku	Pevnost v tlaku (MPa)			Pevnost v tahu za ohybu (MPa)		
		7 dní	28 dní	90 dní	7 dní	28 dní	90 dní
Nahrazování MD s MV	Ref-MD/MV	170,4 ± 0,9	201,8 ± 9,3	223,0 ± 1,4	23,8	25,5	26,8
	100%MD	148,0 ± 2,9	195,3 ± 5,8	224,6 ± 1,7	17,1	19,9	24,9
	90%MD-10%MV	158,3 ± 1,6	194,6 ± 8,6	212,4 ± 0,9	17,3	19,5	19,6
	80%MD-20%MV	153,1 ± 0,6	199,5 ± 3,9	224,8 ± 1,3	16,9	22,5	23,5
	70%MD-30%MV	158,7 ± 0,1	198,6 ± 3,9	213,9 ± 6,8	19,5	21,2	21,8
	60%MD-40%MV	170,2 ± 0,3	204,9 ± 3,2	231,1 ± 5,5	20,2	21,2	21,5
	50%MD-50%MV	164,7 ± 6,7	199,3 ± 4,5	223,1 ± 12,0	17,1	19,4	19,8
	100%MV	171,4 ± 3,7	235,7 ± 1,5	235,8 ± 1,0	16,5	18,6	21,7
Nahrazování MS s MV	Ref-MS/MV	161,6 ± 1,3	215,3 ± 6,4	234,0 ± 6,7	21,2	22,8	20,1
	100%MS	139,2 ± 2,8	203,4 ± 4,2	219,1 ± 5,6	23,8	21,1	24,3
	90%MS-10%MV	143,6 ± 4,9	191,5 ± 5,2	218,4 ± 0,8	22,9	21,0	24,3
	80%MS-20%MV	149,7 ± 3,1	194,0 ± 2,1	222,1 ± 5,4	25,0	22,7	22,2
	70%MS-30%MV	156,2 ± 1,5	203,0 ± 4,0	215,9 ± 7,9	21,0	21,7	22,2
	60%MS-40%MV	163,6 ± 0,6	219,0 ± 3,9	233,9 ± 2,9	20,0	23,0	22,3
	50%MS-50%MV	168,1 ± 1,2	213,0 ± 5,6	230,4 ± 3,8	17,1	24,9	24,0
Nahrazování ML s MV	Ref-ML/MV	161,6 ± 1,3	215,3 ± 6,4	234,0 ± 6,7	21,2	22,8	20,1
	100%ML	167,3 ± 3,6	208,7 ± 2,5	220,3 ± 3,9	23,0	22,8	21,2
	90%ML-10%MV	166,6 ± 4,9	212,7	215,3 ± 1,3	21,2	19,2	23,0
	80%ML-20%MV	175,6 ± 0,1	213,8 ± 1,2	237,2 ± 1,4	21,2	25,0	25,4
	70%ML-30%MV	169,2 ± 1,8	215,7 ± 4,7	228,5 ± 5,5	22,1	21,3	26,4
	60%ML-40%MV	168,6 ± 1,1	220,8 ± 9,1	241,7 ± 1,5	19,7	22,9	24,0
	50%ML-50%MV	172,1 ± 4,7	239,1 ± 1,9	243,3 ± 10,7	20,0	24,0	25,7

Přidání MV má za následek celkové zvýšení pevnosti v tlaku. Tento nárůst je pravděpodobně způsoben akcelerací hydratace, jež bude dále popsána v kapitole 5.1.3 *Izotermická kalorimetrie*. Akcelerační efekt MV zvyšuje počáteční pevnosti. [41], [42], [43] Dle literatury [45] byly při přísadce MS a MV do cementové pasty pevnosti v tlaku po 1 dnu nižší, poté již ale předčily pevnosti reference.

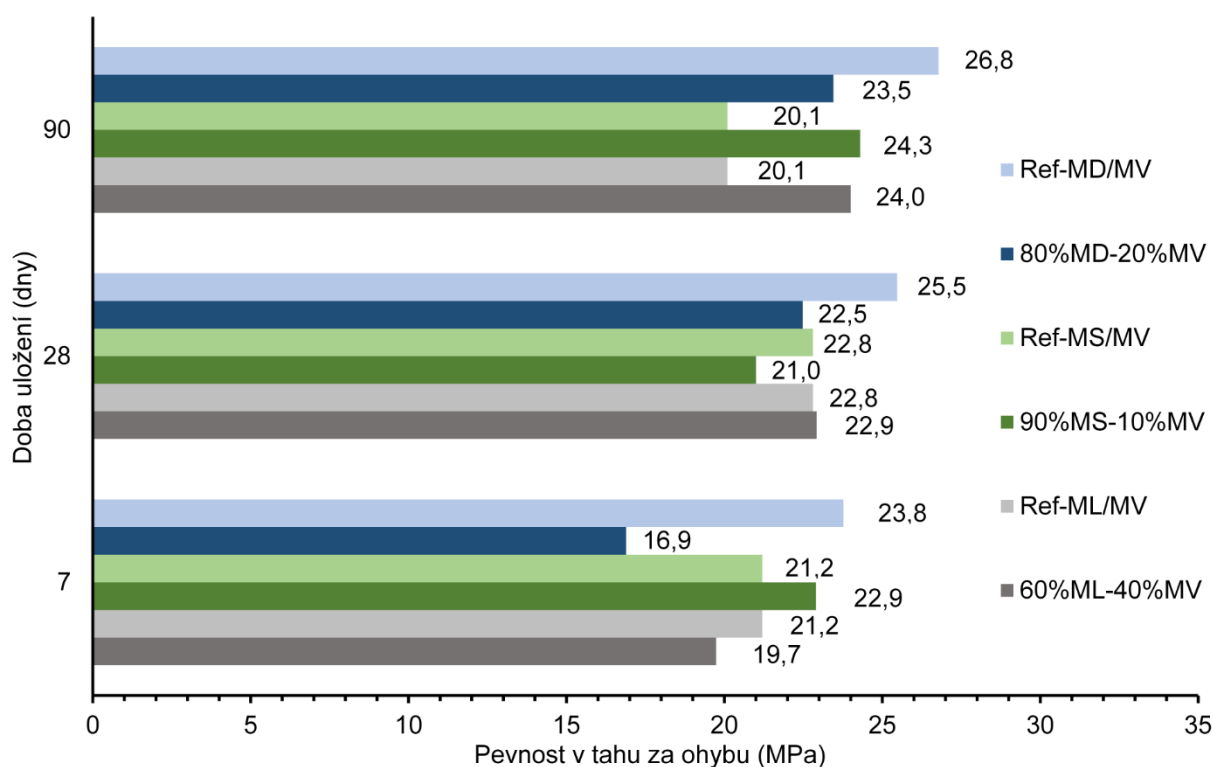
Pro ideální poměry mravenčan alkalického kovu: MV (poměry vedoucí k nejvyššímu průměru rozlité, **Obrázek 2**) je pevnost v tlaku po 90 dnech stále nad hodnotou 215 MPa. U vzorků s ideálními poměry byly nejnižší hodnoty pevnosti v tlaku (a zároveň nejvyšší pokles těchto hodnot oproti referenci) naměřeny u vzorku 90%MS-10%MV. U tohoto vzorku byla pevnost v tlaku po 7 dnech 143,6 MPa

(11,1 % pokles oproti referenci); po 28 dnech 191,5 MPa (11,1 % pokles oproti referenci) a po 90 dnech 218,4 MPa (6,7 % pokles oproti referenci). I navzdory poklesu se tedy pořád jedná o nadprůměrně vysoké hodnoty.



Obrázek 2: Pevnost v tlaku po 7; 28 a 90 dnech u reference a u RPC obsahujících studovaná aditiva v optimálních poměrech mravenčan draselný/sodný/lithný: mravenčan vápenatý.

Přidání aditiv obsahujících MD má za následek snížení pevnosti v tahu za ohybu vůči referenci (**Tabulka 5**). V případě MS a ML se tato pevnost ve srovnání s referencí naopak zvyšuje – a to zejména po 90 dnech. U ideálních poměrů (**Obrázek 3**) byla nejnižší pevnost v tahu za ohybu po 7 dnech naměřena u vzorku 80%MD-20%MV (16,9 MPa); po 28 dnech u vzorku 90%MS-10%MV (21,0 MPa) a po 90 dnech pro vzorek 80%MD-20%MV (23,5 MPa). I navzdory poklesu se stále jedná o vysoké hodnoty. Nejvyšší pokles pevnosti v tahu za ohybu ve srovnání s referencí byl naměřen u vzorku s 80 % MD a 20 % MV (29,0 % pokles po 7 dnech; 11,8 % pokles po 28 dnech a 12,3 % pokles po 90 dnech).



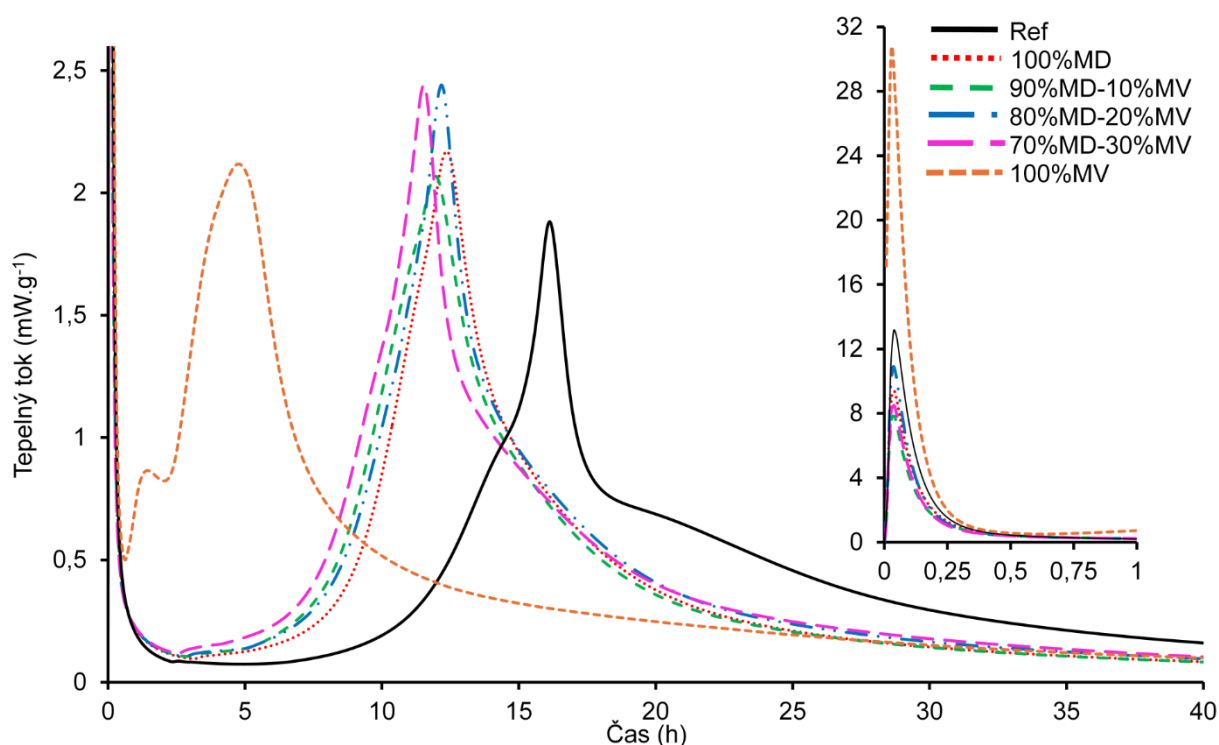
Obrázek 3: Pevnost v tahu za ohybu po 7; 28 a 90 dnech u reference a u RPC obsahujících studovaná aditiva v optimálních poměrech mravenčan draselný/sodný/lithný: mravenčan vápenatý.

5.1.3 Izotermická kalorimetrie

U kalorimetrických měření lze pozorovat, že referenční RPC má výrazně delší indukční periodu, než je indukční perioda běžného portlandského cementu. Tento jev je způsoben tím, že se v RPC používá vysoká dávka superplastifikátoru. Dle literatury se délka indukční periody prodlužuje se zvyšující se dávkou superplastifikátoru. [39] **MD působí jako akcelerátor tuhnutí.** [10] Jeho přidání do RPC směsi způsobilo posun hlavního hydratačního maxima k nižším časovým hodnotám (reference má maximum tepelného toku kolem 16 hod; vzorek 100%MD má maximum mezi 12–13 hod) a současně nastalo zvýšení maximálního tepelného toku během hydratace hlavních slínkových fází (reference má max. tepelný tok $1,9 \text{ mW}\cdot\text{g}^{-1}$; vzorek 100%MD má max. tepelný tok $2,2 \text{ mW}\cdot\text{g}^{-1}$; **Obrázek 4**).

V případě přidání pouze MV bylo maximum tepelného toku dosaženo ve výrazně kratším času (mezi 4–5 hod; **Obrázek 4**). Zároveň bylo pozorováno, že u vzorku obsahujícího pouze MV nastal pík související s vyčerpáním síranů (přibližně mezi 1–2 hod) pravděpodobně dřív než hlavní hydratační pík, což vedlo k následné retardaci hlavní hydratace a maximální tepelný tok byl nižší v porovnání s jinými vzorky ($2,1 \text{ mW}\cdot\text{g}^{-1}$). Jak již bylo zmíněno v teoretické části, MV urychluje hydrataci C_3S i C_2S , zkracuje dobu tuhnutí a urychluje počátek tuhnutí. [10],[40] Jeho přidavek může na počátku způsobit vyvinutí vyššího množství hydratačního tepla. Nicméně později může být toto teplo rovno vyvinutému teplu reference, nebo může být také nižší než vyvinuté teplo reference. [5] Nahrazení MD s MV v aditivu nezpůsobilo významné změny v kalorimetrické křivce (**Obrázek 4**). S obsahem MV stoupalo

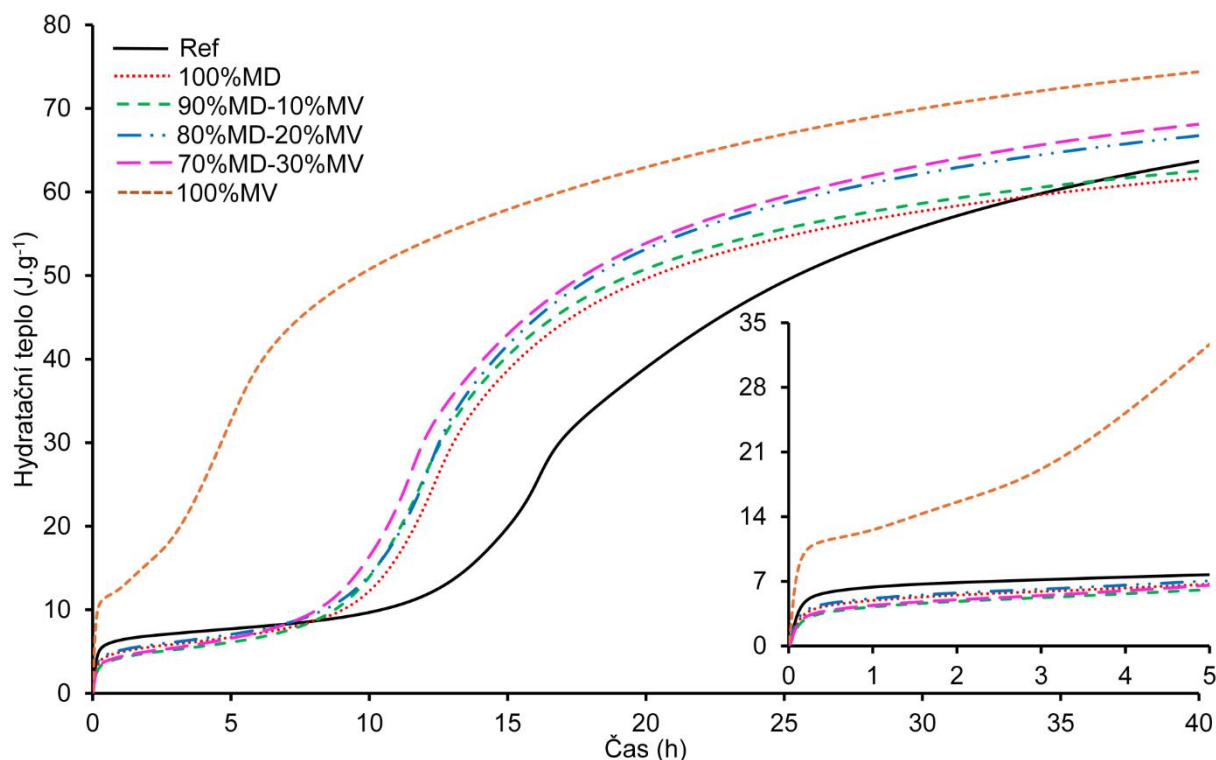
celkové vyvinuté hydratační teplo, kdy vzorek 100%MD nabýval po 40 hod hodnoty $61,7 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ a vzorek 100 %MV hodnoty $74,4 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$.



Obrázek 4: Vliv mravenčanu draselného a mravenčanu vápenatého v různých poměrech na kalorimetrické křivky RPC směsí

Přidání MD způsobilo pokles celkového vyvinutého tepla v indukční periodě ve srovnání s referencí. Substitute MD za MV v aditivu neměla významný vliv na indukční periodu (**Obrázek 5**).

Zvýšení zpracovatelnosti RPC vlivem MD a MV mohlo souviset s faktem, že při jejich přidavku bylo celkové vyvinuté teplo v indukční periodě nižší než u reference. Množství celkového vyvinutého tepla je přímo úměrné množství a typu vyvinutých hydratačních produktů. Naměřené nižší hodnoty tedy znamenají, že buď vzniklo menší množství hydratačních produktů, nebo vznikli odlišné hydratační produkty (které mají nižší hydratační teplo). Souvislost mezi naměřeným průměrem rozlití a průběhem indukční periody však nemusí být zcela přesná, jelikož v prvních minutách hydratace dochází k prudkému vývinu tepla, což znesnadňuje pozorování rozdílů mezi jednotlivými vzorky.



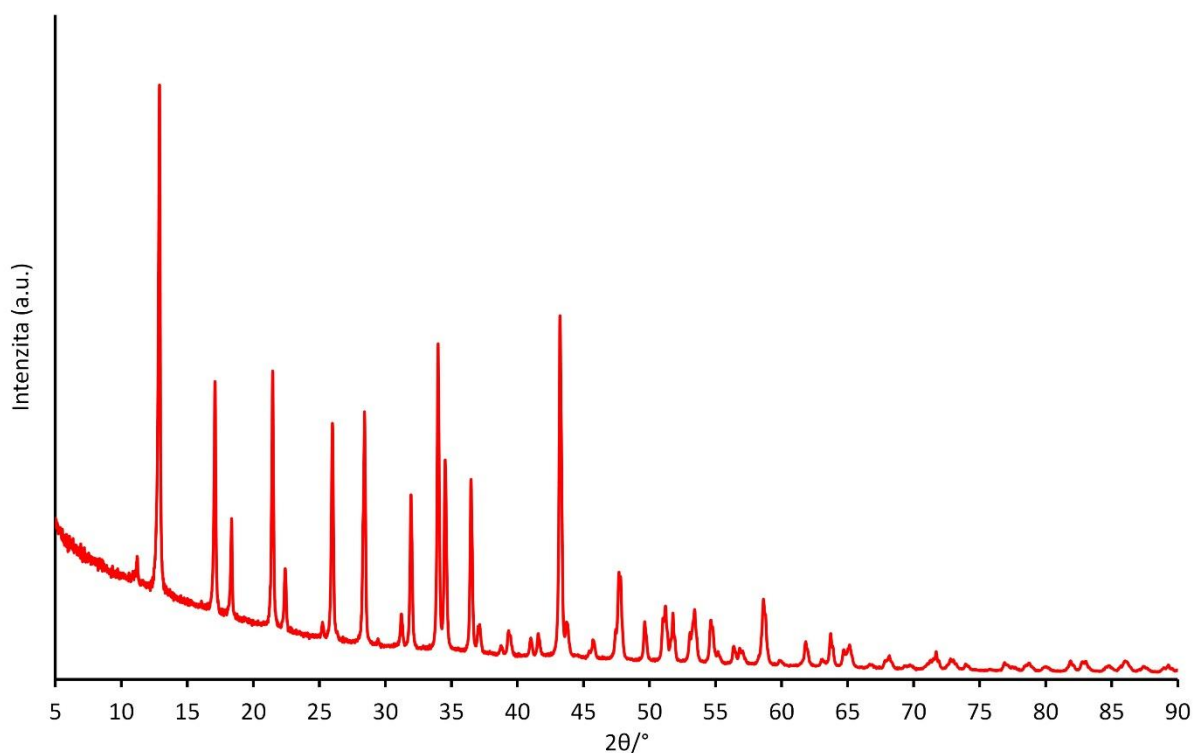
Obrázek 5: Vliv mravenčanu draselného a mravenčanu vápenatého v různých poměrech na celkové vyvinuté teplo RPC směsí.

5.2 Vliv mravenčanů alkalických kovů na hydráty C₃A fáze

5.2.1 Vliv mravenčanu vápenatého samostatně a v kombinaci s mravenčanem draselným na hydráty C₃A fáze

Ve vzorcích, kde C₃A hydratoval v přítomnosti MV – tedy vzorek C₃A-MV-voda (kde byl dostatek vody na kompletní rozpuštění MV) a vzorek C₃A-MV (kde byl obsah vody stejný jako u vzorku C₃A-MD-MV, tedy obsah vody nedostatečný pro kompletní rozpuštění MV) – se na difraktogramu nacházely difrakce, které neodpovídaly žádné fázi z databáze. **Tyto difrakce (Obrázek 6) se ale shodují s difraktogramem fáze Ca₆.(Al(OH)₆)₂.(HCOO)₆ (lze psát také jako C₃A.3Ca(HCOO)₂.6H₂O) ze studie od Dalconi a spol. [37], kteří jí pojmenovali jako „M-fáze“.**

Ve vzorku C₃A-MV se dle XRD jednalo o jedinou pozorovanou fázi, ve vzorku C₃A-MV-voda (**Tabulka 6**, difraktogram se nachází v dizertační práci) byly navíc pozorovány minoritní fáze: C₄AH₁₉; C₂AH₈; Ca₂Al(OH)₇.3H₂O a Ca(HCOO)₂. Dle intenzity difrakcí lze pozorovat, že ve větším množství byly přítomny C₄AH₁₉ a C₂AH₈, v porovnání s C₃A.3Ca(HCOO)₂.6H₂O se ale pořád jednalo o minoritní množství (jelikož vzorek obsahoval fázi, jež se nenacházela v databázi nebylo možné stanovit přesné složení jednotlivých fází). Jeví se tedy, že z hlediska čistoty Ca₆.(Al(OH)₆)₂.(HCOO)₆ hraje klíčovou roli obsah vody, kdy vyšší množství vody podporuje vznik vedlejších fází. Ani ve studii od Dalconi a spol. [37] nebyla připravena zcela čistá fáze Ca₆.(Al(OH)₆)₂.(HCOO)₆, jelikož vzorek obsahoval také menší množství monokarbonátu, kalcitu a aragonitu.



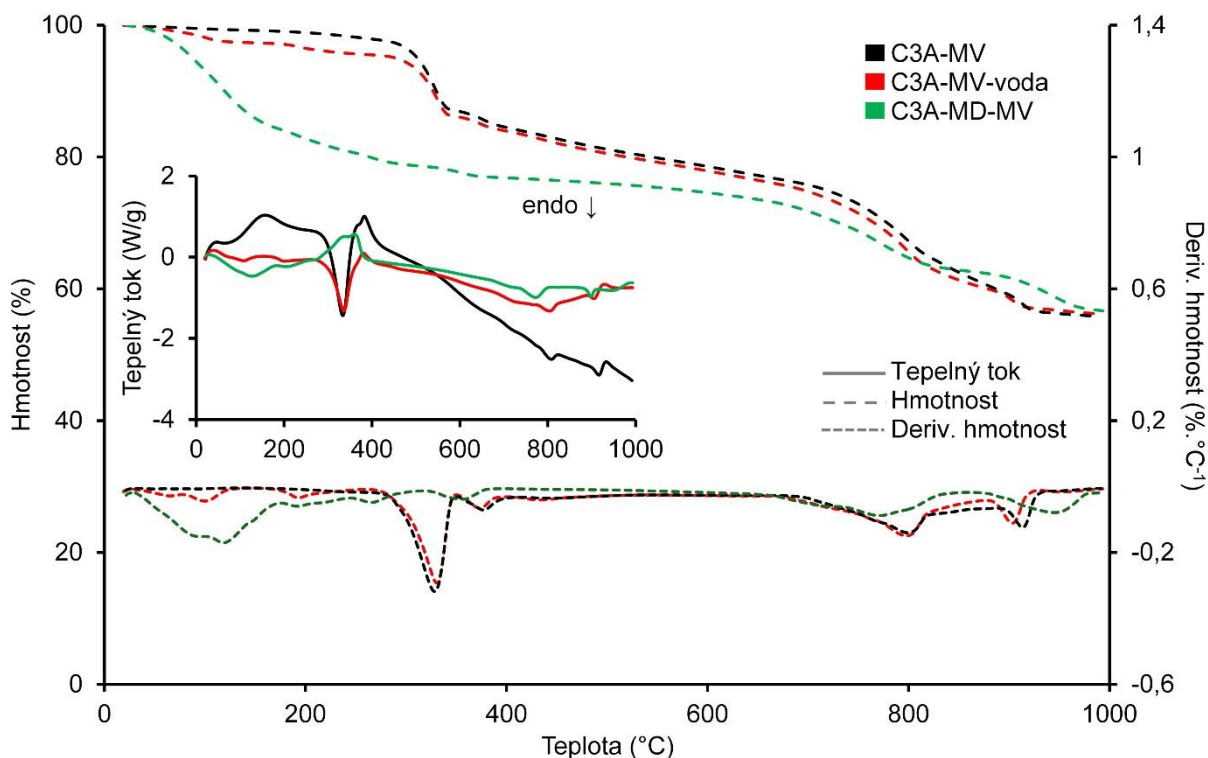
Obrazek 6: Difraktogram vzorku C3A-MV. Naměřený difraktogram se shoduje s difraktogramem M-fáze $\text{Ca}_6\cdot(\text{Al}(\text{OH})_6)_2\cdot(\text{HCOO})_6$ ze studie od Dalconi a spol. [37].

Tabulka 6: Fáze identifikovány s pomocí XRD.

Název vzorku	Fáze
C3A-MV-voda	C_4AH_{19}
	hexagonální C_2AH_8
	monoklinický hydrokalumit $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_7\cdot 3\text{H}_2\text{O}$
	ortorombický $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$
	$\text{Ca}_6\cdot(\text{Al}(\text{OH})_6)_2\cdot(\text{HCOO})_6$
C3A-MV	$\text{Ca}_6\cdot(\text{Al}(\text{OH})_6)_2\cdot(\text{HCOO})_6$
C3A-MD-MV	kubický katoit C_3AH_6
	hexagonální vaterit CaCO_3
	kubické C_3A ($\text{Ca}_9\text{Al}_6\text{O}_{18}$)
	hexagonální $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 18\text{H}_2\text{O}$
	monoklinický $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{HCOO})_2\cdot 11\text{H}_2\text{O}$
	monoklinický hydrokalumit $\text{Ca}_2\cdot\text{Al}(\text{OH})_7\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Autoři předpokládali, že tvorbu této fáze (místo tvorby mravenčanového analogu ettringitu $\text{C}_3\text{A}\cdot 3\text{Ca}(\text{HCOO})_2\cdot 32\text{H}_2\text{O}$) podporuje zvýšená teplota (v článku byla tato fáze připravena při teplotě 70 °C; v případě cementové pasty při teplotě 60 °C), vysoká koncentrace MV a případně také příprava na vzduchu. Vyšší koncentrace MV (molární poměr $\text{C}_3\text{A}/\text{MV}$ použitý v této disertační práci odpovídal poměru, jenž použili Dalconi a spol. [37]) a příprava na vzduchu je shodná s postupem přípravy provedeným v této disertační práci, nicméně tato fáze zde byla připravena při laboratorní teplotě.

Na TG-DTA záznamu (**Obrázek 7**) odpovídá rozkladu $\text{Ca}_6(\text{Al}(\text{OH})_6)_2(\text{HCOO})_6$ maximum při teplotách 329–331 °C (**Tabulka 7**). Jedná se o majoritní, intenzivní a úzký rozkladný pík odpovídající vysoce krystalické fázi. Změna teploty tohoto hlavního rozkladu mezi jednotlivými vzorky (331 °C pro vzorek C3A-MV-voda a 329 °C pro vzorek C3A-MV) by mohla souviset s faktem, že u vzorku s vyšším obsahem vody byly pozorovány větší krystaly (**Obrázek 8; Obrázek 9**). Dle literatury ovlivňuje velikost krystalů teplotu rozkladu [41].

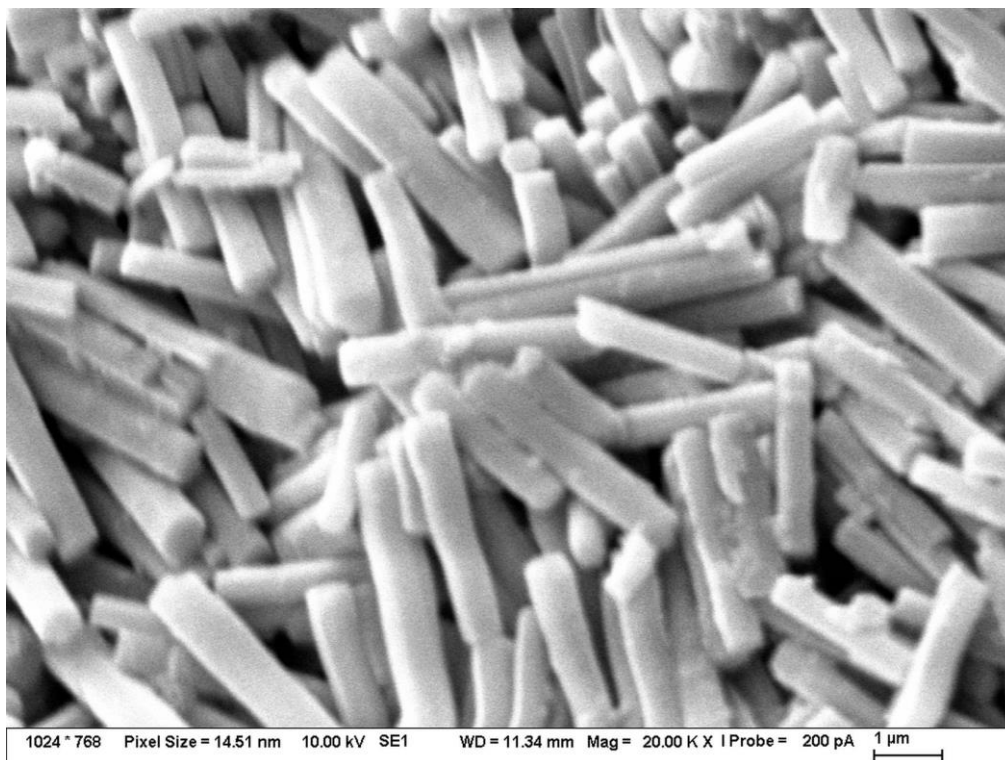


Obrázek 7: Výsledky z TG-DTA. Pozorované děje jsou popsány v tabulce pod obrázkem.

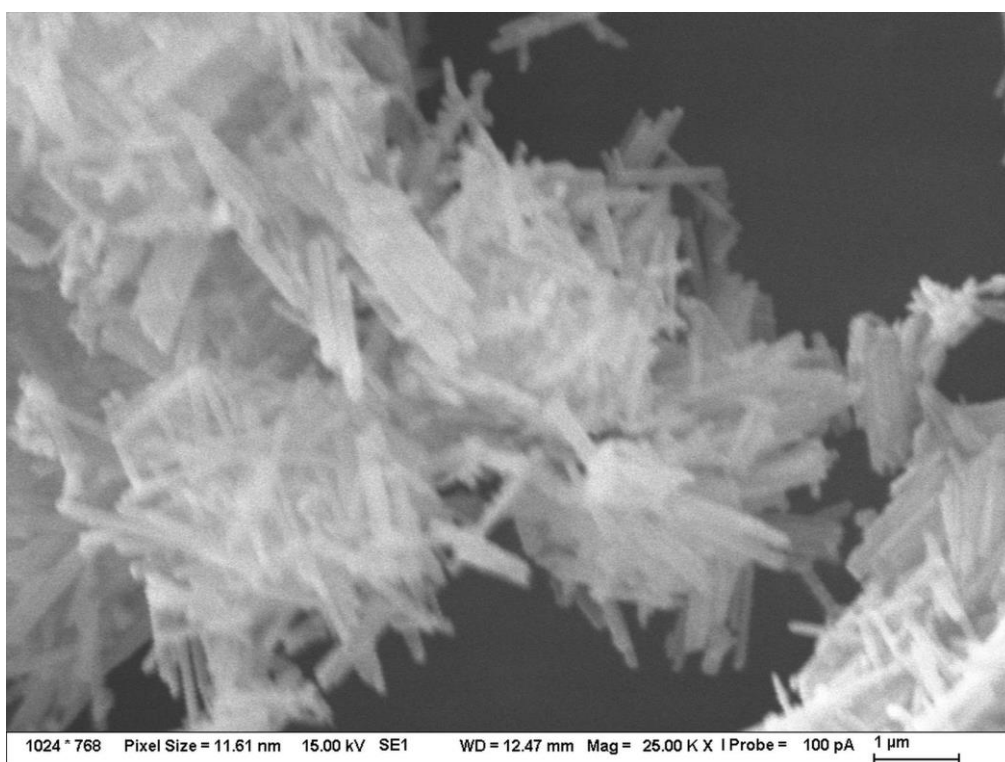
Tabulka 7: Děje pozorovány u TG-DTA. T_{Max} odpovídá maximu píku na DTG křivce. Ztráta hm. související s rozkladem hydrátů: teplotní rozsah 40–550 °C; ztráta hm. související s rozkladem uhličitánů: od teploty 550 °C; celková ztráty hm.: od teploty 40 °C. U některých dějů nebylo možné určit hm. změnu kvůli překryvu piků.

Název vzorku	T_{Max} (°C)	Děj	Hm. změna (%)	Ztráta hm. související s rozkladem hydrátů (%)	Ztráta hm. související s rozkladem uhličitánů (%)	Celková ztráta hm. (%)	
C3A-MV-voda	65	rozklad amorfních hydrátů,	2,4	20,5	23,0	43,6	
	100	odpaření volné vody					
	193	rozklad C_2AH_8 [42]	1,8				
	331	rozklad $Ca_6.(Al(OH)_6)_2.(HCOO)_6$	9,4				
	374	vyhoření organické složky	2,2				
	434	rozklad $Ca(HCOO)_2$ [43]					
	798	rozklad uhličitánů [42]					
	903						
952							
C3A-MV	329	rozklad $Ca_6.(Al(OH)_6)_2.(HCOO)_6$	11,1	20,0	24,0	44,0	
	377	vyhoření organické složky	2,8				
	444	rozklad $Ca(HCOO)_2$ [43]					
	799	rozklad uhličitánů [42]					
	914						
C3A-MD-MV	95	amorfni hydráty, stopové množství	21	24,2	18,7	42,9	
	119	volné a fyzikálně vázané vody					
	192	rozklad $3CaO.Al_2O_3.Ca(HCOO)_2.11H_2O$					
	265	C_3AH_6 [42], $3CaO.Al_2O_3.Ca(OH)_2.18H_2O$ [44]					
	360*	vyhoření org. složky					1,7
	771	rozklad uhličitánů [42]					
	946						

* T_{Max} pro vyhoření organické složky byly stanoveny z DTA křivky.



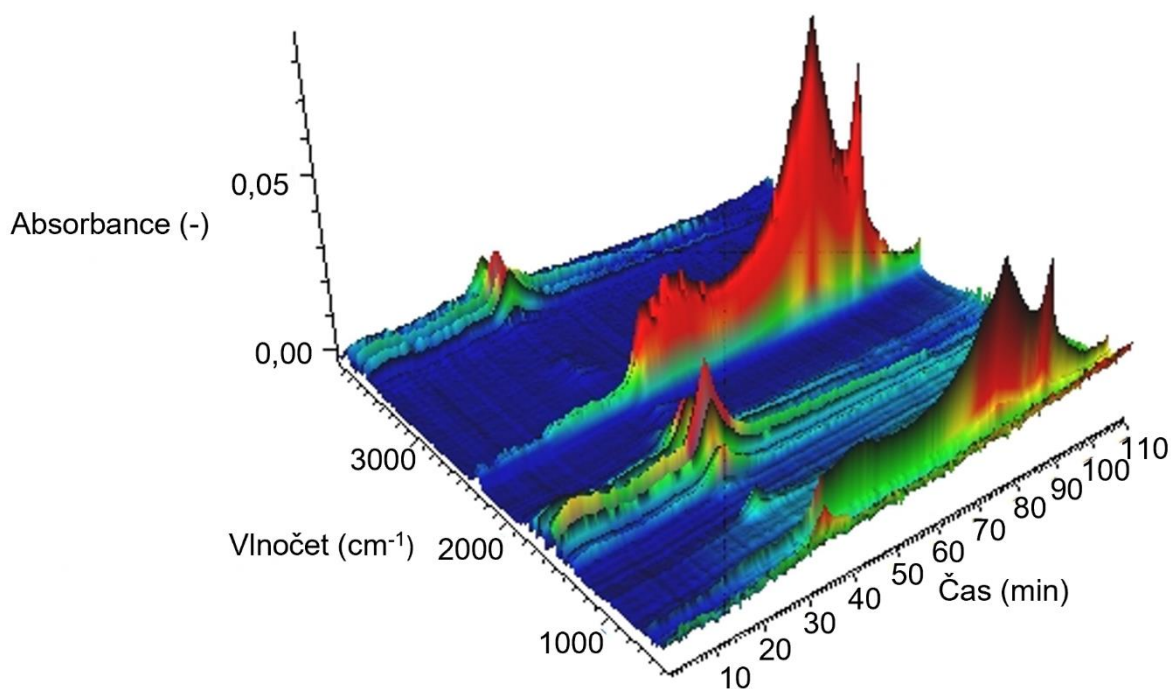
Obrázek 8: Vzorek C3A-MV-voda na SEM při zvětšení 20 000 ×.



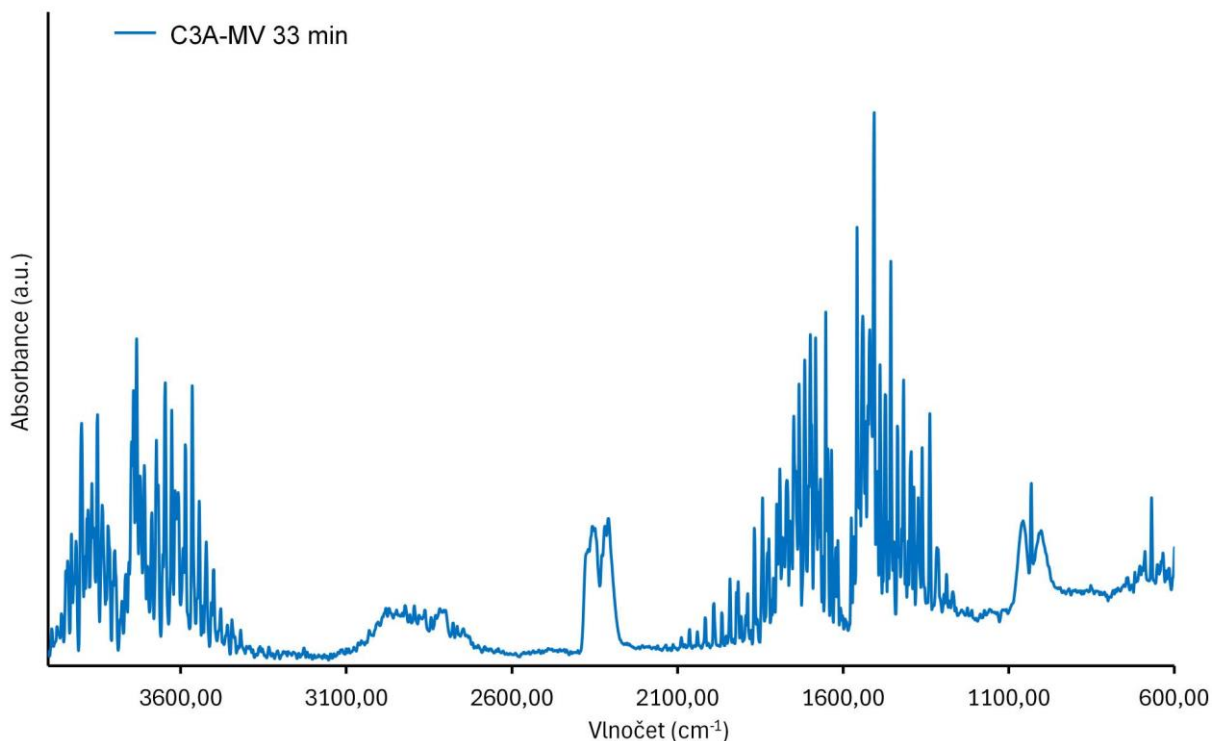
Obrázek 9: Mikrostruktura vzorku C3A-MV. Zvětšení obrázku: 25 000 ×.

To, že se jedná o rozklad $\text{Ca}_6 \cdot (\text{Al}(\text{OH})_6)_2 \cdot (\text{HCOO})_6$ potvrzují výsledky z TG-DTA-EGA vzorku C3A-MV (**Obrázek 10**; difraktogram se nachází v dizertační práci), u kterých je od 33 min (tedy po popsání majoritním rozkladu) pozorována na FT-IR spektru (**Obrázek 11**) zřetelná přítomnost vibrační vazby C-O (nejintenzivnější pík

přibližně kolem vlnočtu 1030 cm^{-1}) a vazby C-H₃ (přibližně v oblasti vlnočtů $3020\text{--}2760\text{ cm}^{-1}$) [45], přičemž detekovaná organická složka se nejvíce shoduje se spektrem plynného methanolu [46]. Současně zde byla detekována vodní pára [47] a oxid uhličitý [48].



Obrázek 10: TG-DTA-EGA vzorku C3A-MV - 3D zobrazení.



Obrázek 11: FT-IR spektrum z TG-DTA-EGA vzorku C3A-MV - 33 min.

I teplota rozkladu (která je pro C₃A hydrát značně vysoká) potvrzuje, že se jedná o sloučeninu typu $\text{Ca}_a(\text{Al}_b(\text{OH})_c)_d(\text{HCOO})_e$, neboť u sloučeniny typu

$\text{Ca}_a(\text{Al}_b(\text{OH})_c)_d(\text{HCOO})_e \cdot f\text{H}_2\text{O}$ (která by mohla odpovídat také mravenčanovému analogu ettringitu $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{Ca}(\text{HCOO})_2 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) by byl očekáván rozklad s uvolněním vody při nižších teplotách (rozklad ettringitu probíhá při teplotách 100 - 150 °C). Dále na TG-DTA záznamu (**Obrázek 7**) následuje u obou vzorků exotermický rozklad s maximem při teplotě 374–377 °C. Jedná se o vyhoření organické složky uvolněné při rozkladu $\text{Ca}_6 \cdot (\text{Al}(\text{OH})_6)_2 \cdot (\text{HCOO})_6$. To opět potvrzuje TG-DTA-EGA analýza, kde je pozorován intenzivní vývin oxidu uhličitého (**Obrázek 10**; příloha).

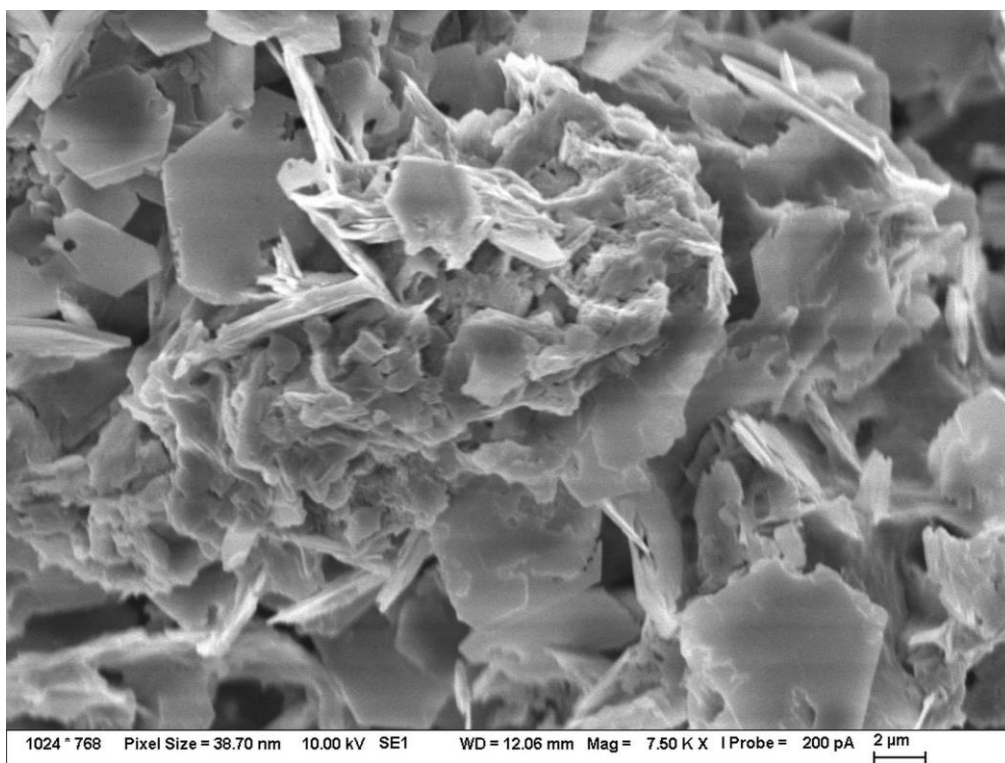
Na TG-DTA záznamu vzorku C3A-MV-voda (**Obrázek 7**) je také pozorován rozklad amorfních hydrátů (jež nemohly být detekovány na XRD) a odpaření volné vody a také rozklad C_2AH_8 (**Tabulka 7**) [42]. Naproti tomu u TG-DTA záznamu vzorku C3A-MV (**Obrázek 7**) se snížily píky na DTG křivce u nízkých teplot (přibližně do teploty 220 °C) – nižší obsah vody tedy pravděpodobně nebyl příznivý pro tvorbu C_4AH_{19} a C_2AH_8 , nebo již došlo k přeměně těchto fází. U obou vzorků byl dále pozorován rozklad $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ [43]. Oba vzorky vykazovaly dle TG-DTA vysoký obsah uhličitanů [42] (**Tabulka 7**), nicméně na XRD nebyla přítomnost uhličitanů detekovaná. Došlo tedy k ději dodatečné in-situ karbonatace vyvolané přítomností organické složky ve vzorku [49].

U SEM byly po celém povrchu vzorku C3A-MV-voda pozorovány útvary, které se jevily být čtverečné (tetragonální) nebo kosočtverečné (ortorombické) krystalografické soustavy (**Obrázek 8**). U vzorku C3A-MV měly tyto útvary menší rozměry (**Obrázek 9**). Jeví se tedy, že vyšší obsah vody byl příznivější pro růst větších a stejnoměrnějších krystalů. Jelikož jiné útvary, než popsané tyčinkovité hydratační produkty nebyly detekovány, je zřejmé, že se jedná o majoritní $\text{Ca}_6 \cdot (\text{Al}(\text{OH})_6)_2 \cdot (\text{HCOO})_6$. Vzhled těchto útvarů je v souladu se studií od Dalconi a spol. [37], kteří $\text{Ca}_6 \cdot (\text{Al}(\text{OH})_6)_2 \cdot (\text{HCOO})_6$ popsali jako „jehlicovitou strukturu tvořenou podlouhlými krystaly“.

Ve vzorku, kde C_3A hydratoval v přítomnosti MV i MD byly dle XRD (**Tabulka 6**; difraktogram se nachází v příloze) ve větším množství přítomny fáze: C_3AH_6 ; $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{C}_3\text{A} (\text{Ca}_9\text{Al}_6\text{O}_{18})$ a $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. **O něco méně se ve vzorku nacházelo CaCO_3 a $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{HCOO})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$.** Na TG-DTA záznamu tohoto vzorku (**Obrázek 7**; **Tabulka 7**) je pozorován rozklad amorfních hydrátů; uvolnění stopového množství volné a fyzikálně vázané vody; rozklad C_3AH_6 [42]; $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ [44] a rozklad uhličitanů [42]. Přítomnost CaCO_3 byla potvrzena na XRD, přítomnost jiných uhličitanů (**Tabulka 6**) ale na XRD nebyla pozorována, opět zde tedy pravděpodobně došlo k ději dodatečné karbonatace. Pík s maximem při teplotě 192 °C by mohl souviset s rozkladem fáze $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{HCOO})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (jelikož se jedná o analog monosulfátu a ten se dle literatury rozkládá při teplotách 150–200 °C [42]). Exotermický rozklad při teplotě 360 °C (stanoveno jako maximum na DTA křivce) by mohl souviset s vyhořením organické složky uvolněné při rozkladu $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{HCOO})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$.

Na snímku ze SEM (**Obrázek 12**) jsou pozorovatelné hexagonální útvary pravidelného tvaru – dle XRD byly hexagonálními fázemi $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ a vaterit CaCO_3 . Dále se zde nacházejí útvary v podobě

tenkých „lístků“ nepravidelného tvaru. Pomocí EDS analýzy nebylo možné stanovit přesné složení jednotlivých struktur, jelikož se jedná o různé vzájemně prorostlé fáze.



Obrázek 12: Snímek ze SEM vzorku C_3A s MD a MV při zvětšení 7 500 ×.

5.2.2 Vliv studovaných aditiv na tvorbu hydratačních produktů C_3A

V kapitole 5.1 *Vliv mravenčání alkalických kovů na RPC* již byl nastíněn možný mechanismus vlivu mravenčání alkalických kovů a mravenčanu vápenatého na zpracovatelnost – a to z hlediska jejich vlivu na potlačení aglomerace cementových částic a z hlediska jejich vlivu na tvorbu hydrátů. V kapitole 5.2.1 *Vliv mravenčanu vápenatého samostatně a v kombinaci s mravenčanem draselným* byl popsán výskyt dvou fází, které by mohly být klíčové z hlediska druhého popsaného mechanismu (tedy zlepšení zpracovatelnosti ovlivněním vzniku hydratačních produktů), a to fáze $Ca_6 \cdot (Al(OH)_6)_2 \cdot (HCOO)_6$ (lze psát také jako $C_3A \cdot 3Ca(HCOO)_2 \cdot 6H_2O$) a fáze $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca(HCOO)_2 \cdot 11H_2O$.

Fáze $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca(HCOO)_2 \cdot 11H_2O$ představuje analog monosulfátu $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca(SO_4) \cdot 12H_2O$, kdy jsou na místo síranových aniontů přítomny anionty mravenčanu. Vznik této fáze byl pozorován v práci od Xu a spol. [36], kde byl studován vliv MV na systém C_3A -sádrovec-akcelerátor (bez alkálií).

Xu a spol. předpokládají, že fáze $C_3A \cdot Ca(HCOO)_2 \cdot 11H_2O$ vzniká následujícím způsobem:

- C_3A se hydrolyzuje za vzniku $[Ca_2Al(OH)_6]^+$; $[CaAl(OH)_6]$; $[Al(OH)_6]^{3-}$; Ca^{2+} a OH^- .
- V případě, že je přidán MV, tak reaguje s těmito ionty dle reakcí:
- $2[Ca_2Al(OH)_6]^+ + 2(HCOO)^- + 5H_2O \rightarrow C_3A \cdot Ca(HCOO)_2 \cdot 11H_2O$ (6)

- $2[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-} + 2(\text{HCOO})^- + 5\text{H}_2\text{O} + 4\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{C}_3\text{A} \cdot \text{Ca}(\text{HCOO})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (7)
- $2[\text{CaAl}(\text{OH})_6]^- + 2(\text{HCOO})^- + 5\text{H}_2\text{O} + 4\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{C}_3\text{A} \cdot \text{Ca}(\text{HCOO})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (8)
- V tom čase se v systému nachází reakční produkt $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{Ca}(\text{HCOO})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ a nezreagované ionty $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$; $[\text{CaAl}(\text{OH})_6]^-$; $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$; Ca^{2+} , a OH^- .
- V případě přidavku sádrovce a akceleratoru reagují tyto látky s nezreagovaným C_3A za tvorby ettringitu. Systém je v tomto čase tvořen primárně ettringitem a fází $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{Ca}(\text{HCOO})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$.
- V počátečních fázích hydratace má tvorba $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{Ca}(\text{HCOO})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ fáze prioritu před tvorbou ettringitu.
- Tvorba této fáze není ovlivněná sádrovcem a akcelerátorem. [36]

„M-fáze“ $\text{Ca}_6 \cdot (\text{Al}(\text{OH})_6)_2 \cdot (\text{HCOO})_6$ byla popsána ve studii od Dalconi a spol. [37], kde byla nejprve pozorována při hydrataci cementu v přítomnosti MV a poté byla v dalším kroku připravena reakcí kubického C_3A a MV za zvýšené teploty (70°C). Tato fáze byla tvořena sloupci oktaedrů AlO_6 střídajících se se skupinami tří mnohostěňů CaO_7 sdílejících hrany. Mravenčanové anionty HCOO^- byly umístěny v prostoru mezi sloupci a sdílely dva kyslíky s Ca mnohostěňů. [37] Fázi $\text{Ca}_6 \cdot (\text{Al}(\text{OH})_6)_2 \cdot (\text{HCOO})_6$ (tedy $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{Ca}(\text{HCOO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) lze označit jako analog ettringitu $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$. Od „běžného“ mravenčanového analogu ettringitu $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{Ca}(\text{HCOO})_2 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ se ale liší obsahem vody.

Vznik analogů AFt (trikalciumaluminátové fáze)/AFm (monokalciumpulminátové fáze); pozorovaná interakce mezi C_3A a MV a také vliv MV na tvorbu AFt/AFm byly popsány v několika dalších člancích. V práci od Foreta [35][34] bylo prezentováno, že MV může vést ke vzniku analogů ettringitu a monosulfátu: $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{Ca}(\text{HCOO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ a $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{Ca}(\text{HCOO})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, kde se maximální obsah vody jeví být 10–12 pro n ; a 30–32 pro m . [35][34] Ve studii od Wang a spol. [38] bylo pozorováno, že přítomnost MV způsobuje u portlandského cementu zvýšenou tvorbu AFt. Dále byl pozorován vznik hydrátu gismondín $\text{CaAl}_2\text{SiO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. [38] Dle studie od Suh a spol. [50] podporují mravenčanové soli tvorbu $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ místo tvorby $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Ve studii nebylo pozorováno zabudovávání mravenčanových iontů do AFm. Po jednom dnu byly pozorovány slabé píky ettringitu u vzorku s mravenčanem vápenatým/sodným, po 3 dnech již pozorovány nebyly. [50] Dle studie od Neubauer a spol. [51] nastává v přítomnosti MV v počátcích hydratace rychlejší nárůst ve velikosti krystalů ettringitu. [51]

Zmiňované studie potvrzují, že existuje silná interakce mezi malými organickými molekulami mravenčanových aniontů a C_3A . Je tedy otázkou, zda by nemohlo zvýšení zpracovatelnosti vyvolané přidavkem mravenčanů alkalických kovů v kombinaci s mravenčanem vápenatým souviset právě s vlivem těchto látek na tvorbu ettringitu a/nebo se vznikem mravenčanových analogů ettringitu nebo monosulfátu. Dle prací od Justnese [32][33] se náhradou sádrovce mravenčanem nebo octanem vápenatým vylepšuje reologie cementových past. Justnes předpokládá, že je to způsobeno tím, že zatímco v případě sádrovce vzniká ettringit, v případě mravenčanu/octanu vápenatého dochází ke tvorbě komplexů typu AFm (s mravenčanovými/octanovými anionty), což

vede ke dvěma jevům ovlivňujícím reologii. Za první, tvorba ettringitu vyžaduje 32 mol vody na 1 mol zreagovaného C_3A ; zatímco tvorba AFm vyžaduje pouze 11–12 mol vody – ve výsledku je tedy vázáno menší množství vody. Za druhé, vznikající ettringit má jehličkovitou strukturu, zatímco v případě AFm komplexů se předpokládá destičkovitá struktura. U past se sádrovcem bylo pozorováno vyšší smykové napětí a výraznější *shear-thinning* efekt. To je pravděpodobně způsobeno tím, že jehličky ettringitu se při vysokých smykových rychlostech orientují ve směru toku. Výsledky naznačují, že pasty s mravenčanem vápenatým mohou retardovat hydrataci C_3A a současně akcelerovat hydrataci C_3S . [32][33] Tvorba komplexů s menším vázáním vody se týká i M-fáze pozorované v této studii, jelikož dle Dalconi a spol. [37], má fáze $C_3A \cdot 3Ca(HCOO)_2 \cdot 6H_2O$ kompaktnější strukturu, kdy žádné molekuly vody nemohou být lokalizovány v prostoru mezi sloupci oktaedrů AlO_6 . [37]

Je tedy otázkou, zda by tvorba kompaktnější struktury s menším množstvím vody nemohla mít pozitivní vliv na zpracovatelnost RPC – a to nejenom z hlediska dostupnosti většího množství vody pro ztekucení (tedy vody, který by jinak byla vázána ve struktuře vznikajících hydrátů), ale také z hlediska samotné kompaktnosti struktury, kdy se redukuje objem vznikající struktury a tím pádem tato struktura méně brání toku. Ovlivnění zpracovatelnosti vlivem na tvorbu hydratačních produktů by také mohlo vysvětlovat, proč je pro zpracovatelnost klíčová přítomnost mravenčanu vápenatého – z hlediska tvorby hydratačních produktů by mohla být důležitá také přítomnost Ca^{2+} iontů.

6 ZÁVĚR

Na základě experimentů uskutečněných v této práci je možné říct, že mravenčan draselný, propionát draselný, mravenčan sodný a propionát sodný v kombinaci s mravenčanem vápenatým umožňují zvýšit zpracovatelnost RPC nad hranici zpracovatelnosti poskytovanou superplastifikátorem. Je ale nutné tato aditiva přidat v optimálním poměru mravenčan nebo propionát alkalického kovu/mravenčan vápenatý, jelikož vyšší obsah mravenčanu vápenatého má naopak negativní efekt na zpracovatelnost RPC. Nejvyšší průměr rozlití RPC byl pozorován u poměrů:

- 80 % mravenčan nebo propionát draselný/20 % mravenčan vápenatý,
- 90 % mravenčan nebo propionát sodný/10 % mravenčan vápenatý,
- 60 % mravenčan nebo propionát lithný/40 % mravenčan vápenatý.

Pro mravenčan a propionát lithný se ale jednalo pouze o velmi malý nárůst průměru rozlití v porovnání s referencí. Před použitím těchto aditiv v budoucnu je dále vhodné prostudovat jejich kompatibilitu s konkrétním superplastifikátorem, jelikož u různých superplastifikátorů se mohou výsledky průměru rozlití lišit. Experimenty monitorující vliv mravenčanu draselného na průměr rozlití cementové pasty ukázaly, že tato látka zvyšuje zpracovatelnost nejenom u RPC (jakožto mnohosložkového systému s vysokým obsahem superplastifikátoru) ale také u neplastifikované cementové pasty. Na základě výsledků z měření objemové hmotnosti připravených RPC lze pozorovat, že popsané zvýšení zpracovatelnosti není způsobeno tím, že by studovaná aditiva vedla k většímu provzdušnění RPC směsi.

Celkově lze říct, že přídatek samotných mravenčanů nebo propionátů alkalických kovů měl za následek snížení pevnosti v tlaku i pevnosti v tahu za ohybu. Pokles pevnosti v tahu za ohybu byl výraznější u propionátů alkalických kovů. Nicméně i navzdory tomuto negativnímu efektu byla pro ideální poměry (poměry mravenčan nebo propionát alkalického kovu/mravenčan vápenatý vedoucí k nejvyššímu průměru rozlití) pevnost v tlaku po 90 dnech stále vyšší než 200 MPa (nejnižší hodnota 207,4 MPa) a pevnost v tahu za ohybu po 90 dnech stále vyšší než 17 MPa (nejnižší hodnota 17,9 MPa). I přes pozorovaný pokles se tedy pořád jedná o nadprůměrné hodnoty pevností.

Dle kalorimetrických měření mravenčan draselný urychluje hydrataci RPC, zatímco propionát draselný jí naopak zpomaluje. Jednotlivá hydratační maxima RPC s octanem draselným ležela vždy mezi odpovídajícími hydratačními maximy RPC s mravenčanem draselným a RPC s propionátem draselným, a to jak na časové ose, tak na ose tepelného toku. Na základě kalorimetrických měření se dále jeví, že zatímco přídatkem mravenčanu draselného dochází ke snížení celkového vyvinutého tepla v indukční periodě, v případě octanu a propionátu draselného je toto snížení možné pouze jejich kombinací s mravenčanem nebo oxidem vápenatým.

Experimenty, u kterých byl sledován vliv draselných solí karboxylových kyselin a mravenčanu vápenatého na vznik hydratačních produktů trikalciium aluminátu potvrdily, že existuje silná interakce mezi C_3A a mravenčanovými anionty. Byl

pozorován vznik fází $\text{Ca}_6 \cdot (\text{Al}(\text{OH})_6)_2 \cdot (\text{HCOO})_6$ a $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{HCOO})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, analogů AFt a AFm. I za běžných laboratorních podmínek tedy docházelo k zabudování mravenčanových aniontů do struktury vznikajících C_3A hydrátů.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] RICHARD, Pierre a CHEYREZY, Marcel. Composition of reactive powder concretes. *Cement and Concrete Research*. 1995, roč. 25, č. 7, s. 1501-1511.
- [2] MOSTOFINEJAD, Davood; NIKOO, Mojtaba Rostami a HOSSEINI, Seyed Arman. Determination of optimized mix design and curing conditions of reactive powder concrete (RPC). Online. *Construction and Building Materials*. 2016, roč. 123, s. 754-767. ISSN 09500618.
- [3] YAZICI, Halit; YARDIMCI, Mert Yücel; AYDIN, Serdar a KARABULUT, Anıl Ş. Mechanical properties of reactive powder concrete containing mineral admixtures under different curing regimes. Online. *Construction and Building Materials*. 2009, roč. 23, č. 3, s. 1223-1231. ISSN 09500618.
- [4] RAMACHANDRAN, V.S.; PAROLI, R. M.; BEAUDOIN, J. J. a DELGADO, A- H. *Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials*. William Andrew, 2002. ISBN 978-0-8155-1487-9.
- [5] VALENTI, G. L.; RINALDI, D. a SABATELLI, V. Effect of some accelerating admixtures on the hardening of β -dicalcium silicate. Online. *Journal of Materials Science Letters*. 1984, č. 3, s. 821-824.
- [6] SINGH, N.B. a ABHA, K. Effect of Calcium Formate on the Hydration of Tricalcium Silicate. *Cem. Concr. Res.*, 1983, č. 13, s. 619-625.
- [7] LEVITT, M. *Precast concrete: Materials, manufacture, properties, and usage*. Applied Science, 1982. ISBN 9780203798812.
- [8] GEBLER, S. Evaluation of Calcium Formate and Sodium Formate as Accelerating Admixtures for Portland Cement Concrete. *ACI Journal Proceedings*. 1983, roč. 80, č. 5. ISSN 0002-8061.
- [9] KALADHARAN, Gopakumar; SZELES, Tiffany; STOFFELS, Shelley M. a RAJABIPOUR, Farshad. Novel admixtures for mitigation of alkali-silica reaction in concrete. Online. *Cement and Concrete Composites*. 2021, roč. 120. ISSN 09589465.
- [10] RAMACHANDRAN, V.S. Elucidation of the role of chemical admixtures in hydrating cements by DTA technique. Online. *Thermochimica Acta*. 1972, roč. 4, č. 3-5, s. 343-366. ISSN 00406031.
- [11] SAGOE-CRENTSIL, K.K.; YILMAZ, V.T. a GLASSER, F.P. Corrosion inhibition of steel in concrete by carboxylic acids. Online. *Cement and Concrete Research*. 1993, roč. 23, č. 6, s. 1380-1388. ISSN 00088846.
- [12] GIEBSON, Colin; SEYFARTH, Katrin a STARK, Jochen. Influence of acetate and formate-based deicers on ASR in airfield concrete pavements. Online. *Cement and Concrete Research*. 2010, roč. 40, č. 4, s. 537-545. ISSN 00088846.

- [13] ALONSO, Santiago a PALOMO, Angel. Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide–metakaolin solid mixtures. Online. *Cement and Concrete Research*. 2001, roč. 31, č. 1, s. 25-30. ISSN 00088846.
- [14] YIP, C.K.; LUKEY, G.C. a VAN DEVENTER, J.S.J. The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation. Online. *Cement and Concrete Research*. 2005, roč. 35, č. 9, s. 1688-1697. ISSN 00088846.
- [15] ZHANG, Tong; TIAN, Shuai a CHEN, Hong Yan. Development of Concrete Construction Technology in Winter. *Applied Mechanics and Materials*. 2013, roč. 353-356, s. 2843-2846. ISSN 1662-7482.
- [16] DODSON, V.H. *Concrete Admixtures*. Boston, MA: Springer, 1990. ISBN 978-0-442-00149-0.
- [17] SEMENOV, Vyacheslav a ROZOVSKAYA, Tamara. Light-weight Dry Masonry Mixes with Hollow Ceramic Microspheres for Winter Conditions. *Procedia Engineering*. 2016, roč. 153, s. 623-629. ISSN 18777058.
- [18] MATVEEVA, O. I.; FEDOROVA, G. D.; PROKOPIEV, R. V.; VINOKUROV, A. T. a PAVLYUKOVA, I. R. Ensuring Hardening of Cement Injecting Mortar at the Installation of Grout-injected Micropiles in Permafrost Soils. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018, roč. 463. ISSN 1757-899X.
- [19] MATUSINOVIĆ, T. a ČURLIN, D. Lithium salts as set accelerators for high alumina cement. Online. *Cement and Concrete Research*. 1993, roč. 23, č. 4, s. 885-895. ISSN 00088846.
- [20] NOVINSON, T. a CRAHAN, J. Lithium Salts as Set Accelerators for Refractory Concretes: Correlation of Chemical Properties With Setting Times. Online. *Materials Journal*. 1988, č. 85(1), s. 12-16.
- [21] TAYLOR, Harry F. W. *Cement chemistry*. 2nd ed. London: Telford, 1997. ISBN 07-277-2592-0.
- [22] JEONG, Yeonung; OH, Jae Eun; JUN, Yubin; PARK, Jongnam; HA, Juhyung et al. Influence of four additional activators on hydrated-lime [Ca(OH)₂] activated ground granulated blast-furnace slag. *Cement and Concrete Composites*. 2016, roč. 65, s. 1-10. ISSN 09589465.
- [23] JUNG-IL, Suh; YUM, Woo Sung; SIM, Sungwon; PARK, Hong-Gun a OH, Jae Eun. Effect of magnesium formate as compared with magnesium oxide on the strength enhancement and microstructures of CaO-activated Class F fly ash system. *Construction and Building Materials*. 2020, roč. 253. ISSN 09500618.
- [24] *Acid formates for use as setting and early strength development accelerators in cementitious compositions* (England). Uděl.: 14.4.1981. Zapsáno 6.11.1979. US4261755A.

- [25] VDOVIN, E. A. a STROGANOV, V. F. Modification of cement-bound mixtures with sodium formate additives for the construction of pavement bases at low air temperatures. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2020, roč. 786, č. 1. ISSN 1757-8981.
- [26] JIA, Xingwen; LUO, Jiayin; ZHANG, Wenxin; QIAN, Jueshi; LI, Junmeng et al. Preparation and Application of Self-Curing Magnesium Phosphate Cement Concrete with High Early Strength in Severe Cold Environments. *Materials*. 2020, roč. 13, č. 23. ISSN 1996-1944.
- [27] NINAN, Chinnu Mariam; RADHAKRISHNAN, Ramu; RAMASWAMY, K. P. a SAJEEB, R. Investigation on Aggressiveness of Organic Acids on Degradation of Ordinary Portland Cement Mortar. In: SEEMA, K. Nayar; RAMASWAMY, K. P. a MUNAVAR, Fairouz C. (ed.). *Proceedings of the 6th International Conference on Modeling and Simulation in Civil Engineering*. AIJR Proceedings, 2023, s. 34-39. ISBN 978-81-961472-7-3.
- [28] NINAN, Chinnu Mariam; RADHAKRISHNAN, Ramu; RAMASWAMY, K.P.; SAJEEB, R. a THOMAS, Blessen Skariah. Performance evaluation of OPC mortar exposed to organic acid environments. Online. *Materials Today: Proceedings*. 2023. ISSN 22147853.
- [29] ŠOUKAL, František; BOCIAN, Luboš; NOVOTNÝ, Radoslav; DLABAJOVÁ, Lucie; ŠULEKOVÁ, Nikola et al. The Effects of Silica Fume and Superplasticizer Type on the Properties and Microstructure of Reactive Powder Concrete. Online. *Materials*. 2023, roč. 16, č. 20. ISSN 1996-1944.
- [30] ŠULEKOVÁ, Nikola; ŠOUKAL, František; NOVOTNÝ, Radoslav; SEDLAČÍK, Martin; ŠVEC, Jiří et al. Influence of alkali metal formates and calcium formate on workability, hydration and basic properties of reactive powder concrete. Online. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2024. ISSN 1388-6150.
- [31] SINGH LOTA, Jasbir. *The hydration of class G oilwell cement*. Dissertation thesis. London: Department of Material, 1993.
- [32] JUSTNES, Harald. Aspects of replacing gypsum with other calcium salts in Portland cement. Online. *Advances in Cement Research*. 2013, roč. 25, č. 1, s. 44-50. ISSN 0951-7197.
- [33] JUSTNES, H. Properties of gypsum-free Portland cement. Online. *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*. 2014, roč. 3, č. 2, s. 128-139. ISSN 2165-0373.
- [34] FORET, Jeanne. Compounds of calcium salts and calcium aluminates. *Compt. rend—13th Congress of Industrial Chemistry, 1933. — Chim. et Ind., 1934, April. Special number, . Paris, 1935, roč. 1930, 191, 52; 711, č. Hermann & Cie, pp. 68, s. 722—765.*
- [35] *Proceedings of the symposium on the chemistry of cements - Stockholm 1938, held under the auspices of The Royal Swedish Institute for Engineering*

- Research and The Swedish Cement Association*. Stockholm: The Royal Swedish institute for engineering research, 1939.
- [36] XU, Yongdong; HE, Tingshu; MA, Xiaodong a YANG, Renhe. New insights into the effect of calcium formate on hydration process of C3A-AF-Gp System: Formation $C_3A \cdot Ca(HCOO)_2 \cdot 11H_2O$ phase. Online. *Construction and Building Materials*. 2022, roč. 351. ISSN 09500618.
- [37] DALCONI, Maria Chiara; ARTIOLI, Gilberto; MASCIOCCHI, Norberto; GIACOBBE, Carlotta; CASTIGLIONI, Fabio et al. The crystal structure of a new calcium aluminate phase containing formate. Online. *Cement and Concrete Research*. 2021, roč. 146. ISSN 00088846.
- [38] WANG, Yimu; JIA, Jinqing; CAO, Qi a GAO, Xing. Effect of calcium formate on the compressive strength, and hydration process of cement composite containing fly ash and slag. Online. *Journal of Building Engineering*. 2022, roč. 50. ISSN 23527102.
- [39] ŠILER, Pavel; KOLÁŘOVÁ, Iva; KRÁTKÝ, Josef; HAVLICA, Jaromír a BRANDŠTETR, Jiří. Influence of superplasticizers on the course of Portland cement hydration. Online. *Chemical Papers*. 2014, roč. 68, č. 1. ISSN 1336-9075.
- [40] SINGH, N.B. a ABHA, K. Effect of calcium formate on the hydration of tricalcium silicate. *Cement and Concrete Research*. 1983, č. 13, s. 619-625.
- [41] RAY, Saibal; BHATTACHARYA, Tapas Kumar; SINGH, Vivek Kumar; DEB, Debabrata; GHOSH, Shounak et al. Non-isothermal decomposition kinetics of nano-scale $CaCO_3$ as a function of particle size variation. Online. *Ceramics International*. 2021, roč. 47, č. 1, s. 858-864. ISSN 02728842.
- [42] COLLIER, Nick C. Transition and decomposition temperatures of cement phases - a collection of thermal analysis data. Online. *Ceramics - Silikaty*. S. 338-343. ISSN 1804-5847.
- [43] CASE, Paige A.; VAN HEININGEN, Adriaan R. P. a WHEELER, M. Clayton. Liquid hydrocarbon fuels from cellulosic feedstocks via thermal deoxygenation of levulinic acid and formic acid salt mixtures. Online. *Green Chem*. 2012, roč. 14, č. 1, s. 85-89. ISSN 1463-9262.
- [44] MADEJ, Dominika; CHERKES, Palina a SILARSKI, Michał. Effect of temperature on gamma radiation shielding capabilities of bauxite-based refractory concrete. Online. *Cement and Concrete Composites*. 2024, roč. 152. ISSN 09589465.
- [45] SHIMANOUCI, Takehiko. *Tables of molecular frequencies, Consolidated Volume I*. National Standard Reference Data System, 1972. ISBN NSRDS-NBS 39.
- [46] COBLENTZ SOCIETY a DOW CHEMICAL COMPANY. *Methyl alcohol: Gas phase spectrum*. Online. In: NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY, U.S. DEPARTMENT OF

- COMMERCE. NIST. 2023. Dostupné z: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C67561&Type=IR-SPEC&Index=1>. [cit. 2024-10-19].
- [47] NIST STANDARD REFERENCE DATA PROGRAM a SADTLER RESEARCH LABS UNDER US-EPA CONTRACT. *Water: Gas phase spectrum*. Online. In: NIST National institute of standards and technology. 2023. Dostupné z: <https://webbook.nist.gov/cgi/inchi?ID=C7732185&Type=IR-SPEC&Index=0>. [cit. 2024-10-19].
- [48] COBLENTZ SOCIETY. *Carbon dioxide: Gas phase spectrum*. Online. In: NIST National institute of standards and technology. 2023. Dostupné z: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C124389&Type=IR-SPEC&Index=1>. [cit. 2024-10-19].
- [49] BÍLEK, Vlastimil; ŠVEC, Jiří; MÁSilKO, Jiří; SEDLAČÍK, Martin; MATERAK, Kalina et al. Comparison of thermogravimetry response of alkali-activated slag and Portland cement pastes after stopping their hydration using solvent exchange method. Online. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2024. ISSN 1388-6150.
- [50] SUH, Jung-II; YUM, Woo Sung; JEONG, Yeonung; PARK, Hong-Gun a EUN OH, Jae. The cation-dependent effects of formate salt additives on the strength and microstructure of CaO-activated fly ash binders. Online. *Construction and Building Materials*. 2019, roč. 194, s. 92-101. ISSN 09500618.
- [51] NEUBAUER, J.; GOETZ-NEUNHOEFFER, F.; HOLLAND, U.; SCHMITT, D.; GAEBERLEIN, P. et al. *Crystal Chemistry and Microstructure of Hydrated Phases Occurring During Early OPC Hydration*. Online. In: ICC: International Congress on the Chemistry of Cement.

8 ŽIVOTOPIS

Jméno a příjmení: Nikola Kratochvílová (roz. Šuleková)

Email: nikola.sulekova@vut.cz

Vzdělání:

- 2018 – dosud PhD studium (2019 – 2021 přerušeno z důvodu mateřství), VUT v Brně, Fakulta chemická, obor Chemie technologie a vlastnosti materiálů
- 2018 Ing.; VUT v Brně, Fakulta chemická, obor Chemie technologie a vlastnosti materiálů
- 2016 Bc.; VUT v Brně, Fakulta chemická, obor Spotřební chemie

Pracovní zkušenosti:

- 2025 – dosud jako odborný pracovník ve výzkumu – Ústav chemie materiálů, FCH VUT v Brně
- 2018 – 2019 a 2022 – 2024 jako technický a výzkumný pracovník – Centrum materiálového výzkumu, FCH VUT v Brně

Pedagogická činnost v rámci DS:

- Praktikum z anorganické chemie I a II.
- Konzultant bakalářské práce.

Publikační činnost:

- ŠULEKOVÁ, N.; ŠOUKAL, F.; NOVOTNÝ, R.; SEDLAČÍK, M.; ŠVEC, J.; MÁSILKO, J.; PTÁČEK, P.; BOCIAN, L.; HAJZLER, J.; MARKO, M. Influence of alkali metal formates and calcium formate on workability, hydration and basic properties of reactive powder concrete. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2024, č. říjen, ISSN: 1388-6150.
- BULEJKO, P.; ŠULEKOVÁ, N.; VLASÁK, J.; TUUNILA, R.; KINNARINEN, T.; SVĚRÁK, T.; HÄKKINEN, A. Ultrafine wet grinding of corundum in the presence of triethanolamine. *POWDER TECHNOLOGY*, 2022, roč. 395, č. 1, s. 556-561. ISSN: 0032-5910.
- ŠOUKAL, F.; BOCIAN, L.; NOVOTNÝ, R.; DLABAJOVÁ, L.; ŠULEKOVÁ, N.; HAJZLER, J.; KOUTNÝ, O.; DRDLOVÁ, M. The Effects of Silica Fume and Superplasticizer Type on the Properties and Microstructure of Reactive Powder Concrete. *Materials*, 2023, roč. 16, č. 20, ISSN: 1996-1944.
- DRDLOVÁ, M.; ŠPERL, M.; JANČAŘÍKOVÁ, D.; ŠULEKOVÁ, N.; BÖHM, P.; KREJZA, Z. Ballistic and Heat Resistance of Hybrid-Fiber Reinforced Reactive Powder Concrete. In *Transforming Construction: Advances in Fiber Reinforced Concrete. RILEM Bookseries*. Německo: Springer Science and Business Media B.V., 2024. s. 598-605. ISBN: 978-3-031-70147-4. ISSN: 2211-0844.

- ŠULEKOVÁ N.; NOVOTNÝ R.; ŠOUKAL F. *Influence of salts of simple carboxylic acids on hydration and basic properties of RPC*. CEEC-TAC7 BOOK OF ABSTRACTS. Central and Eastern European Committee for Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TAC), 2023. s. 279-279. ISBN: 978-606-11-8461-3.
- ŠULEKOVÁ N.; NOVOTNÝ R. *The possibility of using calcium formate and potassium formate or propionate to increase the workability of RPC*. *Chémia a technológie pre život*. Bratislava: Slovenská chemická knižnica, 2022. ISBN: 978-80-8208-083-7.
- ŠULEKOVÁ, N.; NOVOTNÝ, R.; ŠOUKAL, F. *Effect of organic additives on reactive powder concrete*. *Studentská odborná konference - Chemie je život 2024 - Sborník abstraktů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno, 2024. s. 66-66. ISBN: 978-80-214-6298-4.
- VLASÁK, J.; ŠULEKOVÁ, N.; TUUNILA, R.; KINNARINEN, T.; SVĚRÁK, T.; HÄKKINEN, A. *Milling batch parameters of corundum powder milled in a water medium*. ESCC2019-Book of extended abstracts. Leeds, UK: University of Leeds, 2019. s. 107-108.

Účast na projektech:

- FW01010021 „Prostředky pro zvýšení balistické ochrany vozidel a kritické infrastruktury“.
- NPO_VUT_MSMT-16609/2022 „Transformace formy a obsahu vzdělávání na Vysokém učení technickém v Brně“.
- TJ04000383 „Využití kalcinovaných přírodních jílových surovin v portlandských cementech směsných“.
- CZ.01.1.02/0.0/15_019/0004866 „Zvyšování bělosti kaolinu“.
- LO1211 „Centrum materiálového výzkumu na FCH VUT v Brně – udržitelnost a rozvoj“.
- FCH/FSI-J-19-5794 "Komplexní hodnocení zpracovatelského řetězce komunálního odpadu".