

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE, TECHNOLOGIE A
VLASTNOSTI MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF CHEMISTRY, TECHNOLOGY AND PROPERTIES OF
MATERIALS

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

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

ZKRÁCENÁ VERZE DOKTORSKÉ PRÁCE
SUMMARY OF DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Ing. IVA KOLÁŘOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Prof. Ing. JAROMÍR HAVLICA, DrSc.

BRNO 2015

ABSTRAKT

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

ABSTRACT

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

KLÍČOVÁ SLOVA

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

KEYWORDS

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

OBSAH

1	ÚVOD.....	5
2	CÍLE PRÁCE.....	6
3	SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY.....	7
3.1	Portlandský cement.....	7
3.1.1	<i>Hydratace portlandského cementu</i>	7
3.2	Směsné cementy	8
3.3	Vliv prvků v cementové matrici.....	9
3.3.1	<i>Model retardace hydratace</i>	9
3.3.2	<i>Vliv kovů na hydrataci</i>	10
3.3.3	<i>Zinek přítomný v cementové matrici</i>	10
3.4	Vyluhovatelnost.....	11
4	VÝSLEDKY A DISKUSE	12
4.1	Tokové vlastnosti.....	12
4.2	Kalorimetrie	13
4.3	Mechanické vlastnosti.....	17
4.3.1	<i>Referenční vzorky</i>	18
4.3.2	<i>Zn(NO₃)₂·6 H₂O</i>	18
4.3.3	<i>ZnCl₂</i>	19
4.3.4	<i>ZnO</i>	19
4.4	Rentgenová analýza	20
4.5	pH vodných výluhů a prvkové složení ICP-OES.....	22
4.5.1	<i>Referenční materiály</i>	23
4.5.2	<i>Zn(NO₃)₂·6 H₂O</i>	23
4.5.3	<i>ZnCl₂</i>	24
4.5.4	<i>ZnO</i>	24
4.6	Ekotoxicita	25
4.7	Infračervená spektrometrie	25
4.8	SEM analýza	26
5	ZÁVĚR	33
6	LITERATURA.....	37
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	41
	CURRICULUM VITAE	42

1 ÚVOD

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

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

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

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

2 CÍLE PRÁCE

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

3 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

3.1 PORTLANDSKÝ CEMENT

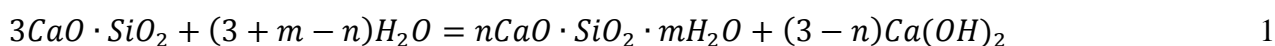
Portlandský slínek je výsledným produktem velmi komplexní technologie, která převádí výpalem směs surovin na kalcium-silikátové a kalcium-aluminátové/ferritové fáze. Z hlediska složení je výsledný portlandský slínek, vycházející z rotační pece, směsí dvou krystalických silikátových fází, C_3S (alit, $3 CaO \cdot SiO_2$) a C_2S (belit, $2 CaO \cdot SiO_2$), intersticiální, do jisté míry rovněž krystalické fáze, obsahující především C_3A (celit, $3 CaO \cdot Al_2O_3$) a C_4AF (brownmillerit, $4 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$) a nečistot jako periklas (MgO), mrtvě vypálené vápno (CaO) a sírany alkalických kovů. Další krok ve výrobě portlandského cementu spočívá v přimílání optimálního množství síranu vápenatého. Ten je ke slínku přidáván kvůli regulaci tuhnutí [4].

3.1.1 Hydratace portlandského cementu

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

1. chemickou: tj. reakce slínkových minerálů s vodou za vzniku CSH a CAH ;
2. fyzikální: tj. změna struktury, která vede k vytvoření pevných spojů mezi částicemi nově vytvořených látek [5].

Hydratačními produkty C_3S a C_2S při teplotě okolí jsou amorfní CSH fáze a CH (portlandit, $Ca(OH)_2$) [7].



Prvním hydratačním produktem C_3A bez přítomnosti $Ca(OH)_2$ a při pokojové teplotě je gelový C_3A na povrchu svých zrn. Později se tento materiál transformuje do hexagonálních krystalů odpovídajících fázím C_2AH_8 a C_4AH_{19} . Další vývoj těchto fází umožní jejich precipitaci z roztoku. Nakonec tyto fáze konvertují do kubické C_3AH_6 . V přítomnosti $Ca(OH)_2$ se rychlost reakcí sníží a primárním produktem je C_4AH_{19} . Po smíchání s vodou rychlost reakcí pomalu klesá, kvůli tvorbě vrstvy hexagonálních hydrátů na povrchu C_3A . Při konverzi primárních hydrátů do kubického C_3AH_6 je tato bariéra roztržena a hydratace opět probíhá rychlejším tempem [7].

C_2AH_8 a C_4AH_{19} patří do skupiny AFm fází, jejich všeobecný vzorec je $[Ca_2(Al,Fe)(OH)_6]X \cdot x H_2O$, kde X označuje jeden jednomocný aniont nebo polovinu dvojmocného. C_2AH_8 a C_4AH_{19} se skládají z lístků $[Ca_2Al(OH)_6]$ s OH nebo $[Al(OH)_4]^-$ a molekul vody v oblasti mezi vrstvami [7].

Etringit je hlavním produktem hydratace C_3A v přítomnosti $CaSO_4$ dle následující rovnice:



Při tomto procesu dochází k výraznému uvolnění tepla. Po velmi rychlé počáteční reakci se hydratace zřetelně zpomaluje. Druhé výrazné uvolnění tepla, kdy je spotřebován všechen $CaSO_4$, přispívá k rychlejší hydrataci. Prvně vytvořený etringit reaguje s dalším C_3A dle rovnice:



Hexagonální C_4AH_{19} se začíná vytvářet postupným spotřebováváním etringitu. Může být ve formě tuhého roztoku s $C_4A\bar{S}H_{12}$ (monosulfát, $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12 H_2O$) nebo jako separované krystaly.

Následné snížení rychlosti reakcí není dostatečně vysvětleno, ale existuje několik teorií. Nejrozšířenější z nich předpokládá vytvoření vrstvy ettringitu na povrchu C_3A , která slouží jako bariéra odpovědná za zpomalení reakcí. Etringit je vytvářen reakcí přes roztok a precipituje na povrch C_3A díky limitované rozpustnosti C_3A v přítomnosti síranů. Dle další teorie je vytvořena nepropustná vrstva složená z vody s nedostatkem hexagonálních hydrátů stabilizovaná inkorporací SO_4^{2-} na povrchu C_3A a pokrývá se etringitem. Ukončení této periody nastává protržením ochranné membrány. Přidaný $CaSO_4$ se spotřebovává a etringit je konvertován na monosulfát. V těchto reakcích „přes roztok“ C_3A i etringit jsou rozpouštěny a monosulfát precipituje z kapalně fáze [7].

Etringit patří mezi širokou skupinu *Aft* fází, jejichž všeobecný vzorec je $[Ca_3(Al,Fe)(OH)_6]X_3 \cdot x H_2O$, kde X reprezentuje dvojmocný aniont. Trigonální struktura etringitu je založena na sloupcové kompozici $[Ca_3Al(OH)_6 \cdot 12 H_2O]_2^{6-}$ paralelního s ionty $3 SO_4^{2-}$ a molekulami vody. Bez volného $Ca(OH)_2$ krystalizuje do prismatických nebo jehlicovitých krystalů, zatímco při přítomnosti hydroxidu je koloidní. Morfologie etringitu závisí na dostupnosti volných míst pro krystalový růst. Monosulfát (*AFm* fáze) se skládá z vrstev $[Ca_2Al(OH)_6]_2^{6-}$ s jedním SO_4^{2-} a $6 H_2O$ v mezivrstvě. Pak krystalizuje do tenkých hexagonálních destiček [7].

3.2 SMĚSNÉ CEMENTY

Příměsi jsou většinou práškovité látky přidávané do čerstvého betonu za účelem zlepšení některých vlastností nebo k docílení zvláštních vlastností. Dělí se na dva typy: inertní příměsi (typ I) a pucolány nebo latentně hydraulické látky (typ II). Příměsi se přidávají v takovém množství, které nepříznivě neovlivní vlastnosti betonu, zejména jeho trvanlivost nebo nezpůsobí korozi ocele. Do typu I se řadí mleté horniny, moučky a pigmenty. Do typu II se zařazují úletový popílek a silika – křemičité úlety [9].

Příměsi mohou působit buď fyzikálně, nebo chemicky. Inertní aditiva (jemný křemen, vápenec, dolomit atd.) přispívají k pevnostem především prostřednictvím vyplňovacího (fyzikálního) efektu. Částice vyplňují prázdný prostor mezi hrubšími zrny, který by jinak byl zaplněn vodou. Naproti tomu reaktivní aditiva účinkují nejenom prostřednictvím vyplňovacího efektu, ale také chemicky reagují za tvorby dalšího materiálu, a tak snižují porozitu matrice [8, 10].

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



kde látky s vysokým obsahem amorfního SiO_2 reagují během hydratace se vzniklým $Ca(OH)_2$ za vzniku *CSH* fáze, která je v cementech hlavní pojivovou složkou. Za pokojové teploty může být tato reakce velmi pomalá a může probíhat několik měsíců. Avšak čím je pucolán jemnější a čím více skelné fáze obsahuje, tím rychleji s vápnem reaguje [4].

Bylo prokázáno, že během hydratace PC se uvolňuje velké množství $Ca(OH)_2$ jako výsledek hydratace C_3S a C_2S (30 % hmotnosti cementu). Vznikající *CH* přispívá velmi málo k pevnosti zatvrdlé cementové pasty a může způsobovat problémy s trvanlivostí betonu, poněvadž může být velmi snadno vyluhován. Toto vyluhování má za následek růst pórovitosti cementové pasty. Jediným pozitivním rysem $Ca(OH)_2$ a portlanditu je, že udržují vysoké pH, zvyšující stabilitu zoxidované vrstvy, která chrání a pasivuje výztuž [4, 9].

3.3 VLIV PRVKŮ V CEMENTOVÉ MATRICI

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

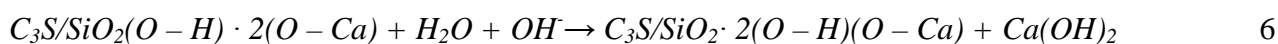
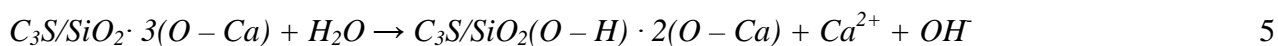
Dominantním fixačním mechanismem pro kovy je chemická precipitace málo rozpustných sloučenin. Saturační indexy sloučenin kovů jsou obvykle velmi vysoké a k homogenní nebo spontánní nukleaci těchto sloučenin dochází velmi rychle. Když jsou brány v úvahu heterogenní a sekundární nukleace, čas potřebný k nukleaci je dokonce ještě kratší. Ve výsledku dochází k nukleaci a agregaci sloučenin kovů velmi rychle. Sloučeniny nemusí mít dostatečnou mobilitu nebo dostatečný čas pro pohyb do adekvátní orientace a uspořádání, sloučeniny kovů inklinují ke tvorbě amorfní struktury nebo málo uspořádané struktury cementové pasty [3, 14]. Dle Ostwaldova pravidla, struktura s vysokou entropií se vyvíjí první a pak se transformuje do více stabilní krystalické fáze. To je důvod, proč jsou sloučeniny těžkých kovů v solidifikovaných odpadech málo stabilní [3].

Kovy ve vysoce alkalickém prostředí mohou být precipitovány jako hydroxidy, uhličitany, sírany, křemičitany, nebo fosforečnany [3, 13, 15]. Precipitace hydroxidu nastane, když pH roztoku disociovaného kovového iontu je zvýšené na optimální úroveň pro specifický kov. Optimální pH je jiné pro každý kov a každý valenční stav iontu. Precipitace uhličitánů má výhodu oproti precipitaci hydroxidů, jelikož kovové uhličitany jsou méně rozpustné než korespondující hydroxidy [3, 16, 17]. Sloučeniny kovů precipitují na pevný povrch snadněji než z roztoku [3]. Hodně solí precipituje při přidání C_3S nebo cementu. Když je přidán kationt, který tvoří méně rozpustný hydroxid než CH , tak se vysráží jednoduchá, nebo komplexní sůl. Příkladem takové srážení jsou $Mg(OH)_2$ nebo Afm fáze, $Zn(OH)_2$ nebo $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2 H_2O$ a základní dusičnany nebo sírany olova. Sraženina zůstane buď v roztoku celá, nebo zůstane část přidaného aniontu a ekvivalentní množství Ca^{2+} . Vápenaté soli přidaného aniontu mající dostatečně malou rozpustnost a jsou taktéž sráženy; příklady přidaných aniontů: SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , F^- , křemičitany, hlinitany a boritany. V tomto případě zůstává přidaný kationt v roztoku spolu s ekvivalentním množstvím OH^- [6].

3.3.1 Model retardace hydratace

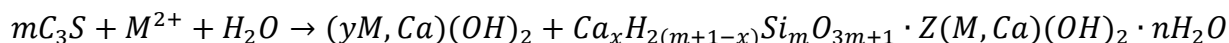
Primárním výsledkem hydratace je tvorba Aft fáze okolo cementového zrna, která vytváří osamocené tyčinky situované na povrchu gelové vrstvy. Vytvořená vrstva je hlavním kontrolním faktorem v počátečních fázích hydratace. Gelová vrstva může reprezentovat membránu, která na konci indukční periody praskne a umožní rychlejší reakci hydratačních produktů. Cizí látky mohou modifikovat gelovou membránu okolo cementových zrn, ta je potom nepropustná pro produkty normální hydratace, ale při určitých podmínkách mohou aluminátové a feritové fáze nahrazovat látky vázané na membráně [12, 15].

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



3.3.2 Vliv kovů na hydrataci

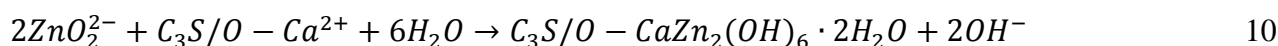
Boden publikoval, že etringitová fáze je ochotná přijmout ionty Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} a Zn^{2+} v místech M^{2+} krystalové struktury [19]. Kovové hydroxidy mohou taktéž substituovat $Ca(OH)_2$ v CSH . Byl navržen model pro inkorporaci do CSH (Chen, 2004), ale kovy mohou utvářet různé modifikace nebo meziprodukty [3, 13, 20].



7

3.3.3 Zinek přítomný v cementové matrici

Mnoho dalších studií se zabývalo působením zinku během hydratačních reakcí, kde je zinek ve vodě při teplotě okolí rychle hydrolyzován a absorbován na povrchu cementových zrn. Zinkové hydroxidové anionty $Zn(OH)_3^-$ a $Zn(OH)_4^{2-}$ jsou zaznamenány v systému mezi hodnotami pH 12 – 13. Následně jsou transformovány do nerozpustné sloučeniny kalcium hydroxy-zinečnanu – $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$ před samotným portlanditem. Hydratace tedy může být inhibována až do zkompletování těchto reakcí, protože jak OH^- , tak i Ca^{2+} jsou přítomny v nízké koncentraci. Tvorba portlanditu pak závisí na Ca^{2+} a OH^- iontech v okolním roztoku. Když jsou tyto ionty použity na tvorbu nerozpustné sloučeniny zinku, mohou způsobit zpoždění nasycení okolního roztoku, a tím zpozdí precipitaci portlanditu a CSH gelu, do doby než je všechen zinek konvertován do nerozpustné sloučeniny. Během indukční periody může docházet ke tvorbě $Ca(Zn(OH)_3)_2 \cdot 2H_2O$, což vede k oddalování supersaturace pórového roztoku a tudíž i k retardaci hydratačních reakcí. Chování dvojité membrány tvořené vápníkem a kovovým hydroxidem na povrchu C_3S není dostatečně vysvětleno [3, 21, 22, 23, 24, 25, 26]:



Lieber taktéž zjistil existenci $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$, ale nespojoval si ho s nutností vyčerpání iontů Ca^{2+} a OH^- z roztoku při jeho tvorbě a pravděpodobným bráněním nasycení roztoku těmito ionty. Taplin prezentoval, že retardace nemusí být způsobena vazbou sloučeniny na zrna cementu, ale pouhá jejich přítomnost může způsobit retardační efekt. Lieber dále publikoval rozdíl mezi retardačním působením sloučenin zinku. Dle jeho vysvětlení je rozdíl způsoben procesem konverze všech forem zinku na zinečnatany, použitím dostupných iontů z roztoku, což způsobuje retardaci spíše než samotné zinečnatany [18]. K poklesu pevnosti cementových past dochází při přídatku 5 hm. % zinku, ale při obsahu popílků již u 2 hm. %. Zinek zvyšuje propustnost cementu, pravděpodobně podporou tvorby etringitu, ale sám se neuvolňuje z matrice [13, 16, 27, 30].

Další vědci publikovali nejpravděpodobnější myšlenku navázání zinku do struktur $CSH(I)$ díky inkorporaci iontů Zn^{2+} do mezivrstvy $CSH(I)$ nebo sorpci na vnitřní krystalické povrchy $CSH(I)$. Ale zinek se může sorbovat do mezivrstev $CSH(I)$ jako ZnO_4 na místa $Si-O$ z řetězců SiO_4 orientovaných k mezivrstvě. Dále je možnost vazby $Si-O-Zn$ podle XAFS měření [28, 29]. Třetí možností je navázání do vnitřních povrchů mezi spořádané domény v $CSH(I)$ gelu. Struktura $CSH(I)$ gelu má méně nebo ne více než 2 dimenze uspořádání, tudíž existence vnitřních povrchů a mikropórů nemůže být vyloučena. Zde může být také zinek sorbován na místa $Si-O$. Čtvrtou možností je precipitace silikátů obsahující zinek [31, 32, 33, 34].

Gineys a spol. sledovali vliv přísady dusičnanových solí *Cu*, *Cd*, *Ni*, *Pb* a *Zn* na vlastnosti PC. Dle výsledků analýz SEM a XRD jsou měď a olovo přednostně absorbovány do *CSH* gelu, zatímco kadmium, nikl a zinek precipitují jako hydroxidy do prostoru mezi krystaly. Tudiž prvky, které precipitují, mají jen nepatrný efekt na konečné pevnosti vytvořeného materiálu [35].

Skupina vědců v čele s Nochaiem publikovali v roce 2015 studii týkající se vlivu *ZnO* na vlastnosti portlandského cementu. Zjistili, že díky retardačnímu působení zinku jsou mechanické pevnosti po 3 dnech nižší než u cementového vzorku bez zinku. Ale po uplynutí jednoho týdne (směs s 1 – 2 hm. % *ZnO*) se pevnosti tělísek zvyšují a po 28 dnech jsou dokonce vyšší než u kontrolního vzorku. Tento efekt byl připisán filerovému působení nanočástic *ZnO*. Dále byla zaznamenána snižující se porozita se zvyšujícím se množstvím *ZnO*. FTIR analýzou byla potvrzena přítomnost hydroxidových sloučenin zinku a $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2 H_2O$ jako inhibitorů hydratačních reakcí. Ve výsledku zjistily, že *ZnO* ovlivňuje hydratační reakce převážně v počátečních reakcích [39].

3.4 VYLUHOVATELNOST

Samotný PC nebo aditiva, jako jsou popílky, obsahují určité množství kovů a jejich vyluhovatelnost závisí na jejich množství a poměru *w/c*. Vyluhovatelnost jednotlivých látek je závislá na hodnotě pH prostředí. V cementovém materiálu je pH pórové vody kontrolováno alkalickými reakcemi a pufrovou kapacitou rozpouštění portlanditu. U směsných cementů záleží i na druhu přidávaného aditiva a jeho složení, např. při přísadce vysokopecní strusky dochází k poklesu vyluhovatelnosti Cr^{VI} [11].

V práci Bergera a spol. byla sledována stabilita materiálů obsahujících $ZnCl_2$ vyluhovatelností zinku. Dle získaných výsledků je vyluhovatelnost řízena difuzí. U všech testovaných vzorků byla koncentrace zinku pod detekčním limitem ($2 \mu mol \cdot dm^{-3}$), tudíž dochází k velmi dobrému fixování iontů Zn^{2+} sulfoaluminátovým cementem. Dobrá retence zinku v cementové matici je připisována precipitaci hydratované a krystalické fáze v počátečních stádiích a chemisorpci po delší době [36]. Další studie sledovala taktéž vaznost těžkých kovů v cementových maticích. Zde byl zinek objeven inkorporovaný do kostry *CSH* vytvářející tuhý roztok, který má rozdílnou rozpustnost v závislosti na poměru *Ca/Zn* v $Ca_{1-x}Zn_x-CSH$ [37].

4 VÝSLEDKY A DISKUSE

V následujících kapitolách jsou shrnuty výsledky měření:

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

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

4.1 TOKOVÉ VLASTNOSTI

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

Přítomnost zinku ve formě $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ měla výrazný vliv na tokové vlastnosti past až od koncentrace zinku 0,5 hm. %. Kromě vzorku se struskou, kde docházelo ke snížení tekutosti již od koncentrace 0,1 hm. %. Nižší koncentrace zinku tokové vlastnosti past nezměnily. Zhutnění materiálu je pravděpodobně způsobeno exotermickým rozpouštěním větších množství $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$, kde se větší množství vody spotřebuje právě k této reakci.

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

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

Tabulka 1: Tokové vlastnosti připravených past.

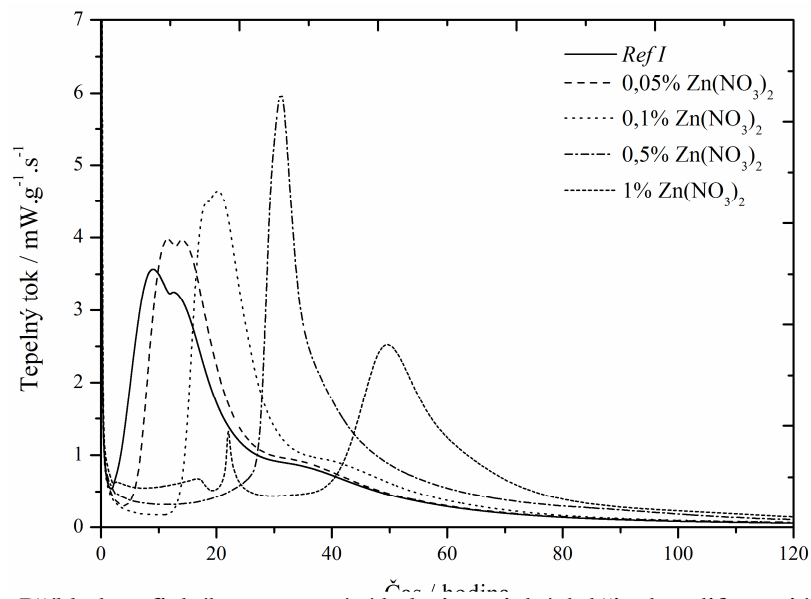
	Zn [hm. %]	CEM I (Ref I)	GBFS (Ref II)	vysokoteplotní popílek (Ref III)	fluidní filtrový popílek (Ref IV)
		r [cm]	r [cm]	r [cm]	r [cm]
	0	5,6	5,8	6,8	5,6
<i>Zn(NO₃)₂·6 H₂O</i>	0,05	5,7	5,6	6,8	5,8
	0,1	5,5	4,3	6,6	5,5
	0,5	5,2	4,6	5,6	4,9
	1	4,3	3,8	4,3	4,4
<i>ZnCl₂</i>	0,05	5,9	5,2	6,9	5,4
	0,1	5,7	5,0	6,6	4,9
	0,5	5,0	4,4	6,0	4,5
	1	4,4	3,4	4,1	3,1
<i>ZnO</i>	0,05	4,9	5,3	6,9	5,4
	0,1	5,2	5,3	6,9	5,4
	0,5	7,0	5,4	6,7	5,0
	1	-	5,5	6,6	4,9

4.2 KALORIMETRIE

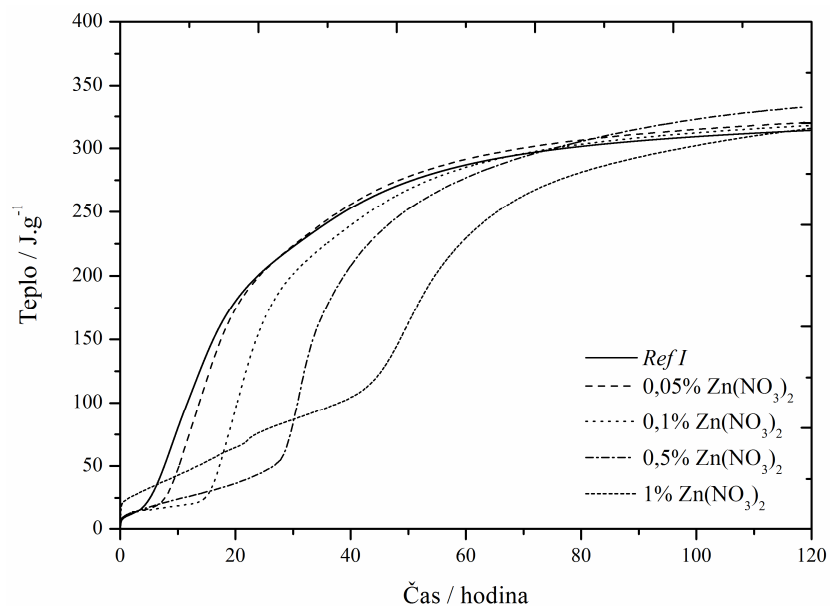
Kalorimetrie je vhodná metoda pro sledování reakcí během hydratace. V této práci byly používány isoperibolická a isothermální kalorimetrie. Kalorimetrická data z isothermálního kalorimetru detailněji popisují průběh hydratace, než tomu je v případě isoperibolické kalorimetrie. Zároveň ale nemohou být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

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

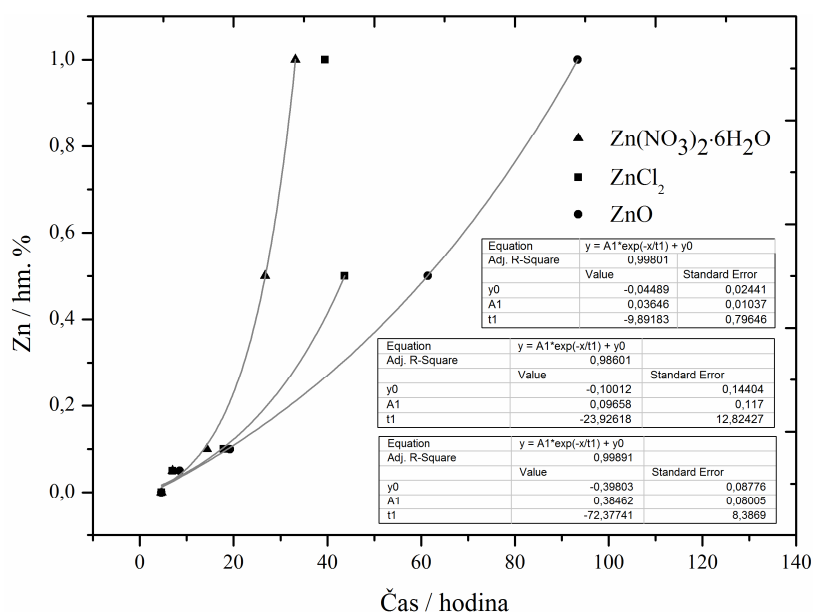
Při měření isothermálním kalorimetrem byl objeven další pík ve spektru. Jeho vznik se objasňuje pomocí několika hypotéz. První z nich se zabývá hydratací C_3A v cementu. Bensted [42] ve své publikaci naznačuje, že větší obsah C_3A ($\geq 12\%$) může způsobit vznik dalšího viditelného píku při měření kolem $20\text{ }^\circ\text{C}$. Ve starších studiích byl tento pík považován za hydratační pík transformace etringitu za vzniku monosulfátu [40, 41]. Tento pík byl detekován u portlandského cementu obsahujícího menší množství C_3A ($\leq 7,5\%$) [38].



Obrázek 1: Příklad grafického zpracování kalorimetrických křivek – diferenciální isotermické kalorimetrické křivky CEM I s přidavkem $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$.



Obrázek 2: Příklad grafického zpracování integrálních kalorimetrických křivek – diferenciální isotermické kalorimetrické křivky CEM I s přidavkem $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$.



Obrázek 3: Příklad grafického zpracování proložení kalorimetrických křivek exponenciální funkcí – diferenciální isothermické kalorimetrické křivky CEM I s přidavkem $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$.

U všech používaných příměsí byly detekovány nižší hodnoty maxim teplot a tepelných toků než v případě čistého cementového vzorku, což je dáno pomalejšími reakcemi částic aditiv. Maximální teploty vzorků s příměsemi se pohybují kolem 42 °C s odchylkou 2 °C, což znamená snížení o 16 °C při srovnání s cementovým vzorkem bez aditiv a zinku. U obou použitých popílků byla detekována maxima teplot velmi podobná s rozdílem pouhých 0,2 °C. Maxima tepelných toků pro vzorky s příměsemi se pohybují v rozmezí $3 \pm 0,2 \text{ mW} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Teplo uvolněné u isoperibolického měření po uplynutí 100 hodin bylo u všech aditiv vyšší než u cementového vzorku bez aditiv a zinku, což může být způsobeno právě dalšími reakcemi v systémech s příměsemi, např. pucolánovou reakcí. Naproti tomu isothermická měření ukázala snížení teplot po uplynutí 140 hodin u vzorků s příměsemi (pouze kolem $20 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$). Isoperibolické měření prokázalo delší indukční periody vzorků s GBFS a vysokoteplotním popílkem než u cementového vzorku bez aditiv a zinku z důvodu pomalejších reakcí částic aditiv. Indukční periody získané isothermickým měřením ukázaly podobné časy u vzorků *Ref I*, *Ref II* a *Ref III* s odchylkou do 12 minut. Naproti tomu přidavek fluidního popílku indukční periodu urychlil u obou kalorimetrických metod právě díky vysokému množství reaktivního *CaO*. Použití všech příměsí zapříčinilo zvýšení tepla uvolněného během indukčních period o $13 \pm 3 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ isoperibolickým kalorimetrem. Rozdíl teplot mezi samotnými vzorky s aditivou tedy byl $3 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$. Výsledky z isothermického kalorimetru ukazují na snížení tohoto tepla u vzorků *Ref II* a *Ref III* pod hodnotu získanou pro *Ref I*, ale pouze s rozdílem do $6 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$. Přidavek fluidního popílku zde způsobil zvýšení o více jak $10 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$.

Zinek ve formě $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ v koncentracích 0,05 a 0,1 hm. % výrazně neovlivnil maxima teplot (s odchylkou do 2 °C) vzhledem k teplotám dosaženým u vzorků pouze s příměsemi. V přítomnosti fluidního popílku k tomuto efektu dochází i u množství zinku 0,5 hm. %. S vyššími přidavky zinku již dochází k poklesu maxim teplot pod hodnoty příslušných referencí. I maxima tepelných toků se pohybují ve vyšších nebo srovnatelných hodnotách, než byla zaznamenána pro reference u vzorků se zinkem v množství 0,05; 0,1 a 0,5 hm. %. U koncentrace zinku 1 hm. % dochází k poklesu tepelných toků pod hodnotu danou referenčními měřeními. Kromě vzorku s 1 hm. % zinku a s 15 % GBFS dochází k vývoji buď podobných nebo nižších celkově uvolněných teplot s referencemi u isoperibolických dat. Naproti tomu výsledky z isothermických měření ukazují na vývoj vyšších nebo srovnatelných teplot (odchylka do $5 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$). Vlivem

zvyšujícího se množství zinku dochází k prodlužování indukčních period. U obou kalorimetrií byl sledán nejvýraznější vliv zinku na hydrataci pro směsi s vysokoteplotním popílkem. Rozdíl délek indukčních period u vzorků s 1 hm. % zinku v rámci různých směsí byl pro isoperibolickou kalorimetrii 16,6 hodin a u isothermické 8,8 hodin. Vlivem zvyšujících se množství zinku dochází též k růstu tepla uvolněného během indukčních period.

Vlivem zinku dopovaného pomocí sloučeniny $ZnCl_2$ dochází k vývoji buď srovnatelných (s odchylkou do 2 °C) nebo vyšších (pro vzorky bez příměsí) maxim teplot vzhledem s příslušným referencím u koncentrací zinku 0,05 a 0,1 hm. %. S vyššími množstvími zinku již dochází ke snížení tepla pod referenční. Zinek v malých koncentracích zvyšuje tepelný tok. Pouze u vzorků s fluidním popílkem (od koncentrace 0,1 hm. %) a u vzorku bez příměsí (koncentrace zinku 1 hm. %) byl zaznamenán výraznější pokles tepelných toků pod hodnotu danou referencemi. Všeobecně dochází k poklesu celkového uvolněného tepla spolu s rostoucí koncentrací zinku, kromě isoperibolického měření vzorku s 1 hm. % zinku. Indukční periody vzorku s 1 hm. % zinku, vzhledem k různému složení směsí, se lišily o 7,1 hodin u isoperibolického měření a o 11,1 hodin v případě dat z isothermické kalorimetrie (s absencí výsledků pro směs bez příměsí). Se zvýšením koncentrace zinku (do 0,5 hm. %) roste i teplo uvolněné během indukčních period. Přídavkem 1 hm. % zinku dochází ke snížení tohoto tepla vzhledem k vzorkům o nižší koncentraci, kromě vzorků bez příměsí. Tento efekt může být způsoben nedostatečnou homogenizací vzorků, kdy dochází již při přípravě ke spotřebě záměsové vody (vodní součinitel byl u všech vzorků 0,4) na rozpouštění právě $ZnCl_2$ a uvolnění většího množství tepla, jelikož tato reakce je exotermická.

U směsí s ZnO byl pozorován vývoj maxim teplot podobných s referencemi (s odchylkou do 2 °C) do koncentrace zinku 0,5 hm. %, s výjimkou vzorků bez příměsí, kde byly naměřeny teploty výrazně nižší než reference (pokles kolem 12 °C). S koncentrací zinku 1 hm. % je již viditelný pokles maxim pod hodnoty referencí u všech směsí. Vývoj tepelného toku v závislosti na zvolené příměsí je odlišný opět u série vzorků bez příměsí, kdy byl zaznamenán jeho nárůst se zvyšujícím se množstvím zinku. U všech použitých aditiv vidíme buď srovnatelné, nebo vyšší hodnoty pro směsi s nižšími množstvími zinku. Pouze u série vzorků s fluidním popílkem vlivem vyšších množství zinku dochází ke snížení tepelných toků pod hodnotu reference. Celková uvolněná tepla u isoperibolických měření nabývala hodnot nižších než reference kromě sady vzorků s fluidním popílkem, kde docházelo u všech koncentrací zinku k uvolnění vyššího množství tepla. Nejnižší retardace hydratačních reakcí byla u obou kalorimetrických metod zaznamenána přidáním fluidního popílku. Rozdíl délek indukčních period u směsi s 1 hm. % v rámci vzorků bez a s příměsemi je podobný u obou kalorimetrických metod. Pro isoperibolická měření byl stanoven na 75,1 hodin a u isothermických na 77,3 hodin. Tyto rozdíly jsou nejvyšší v rámci všech studovaných směsí sloučenin zinku, což může být způsobeno odlišnými vlastnostmi ZnO (např. jeho malou rozpustností, nebo pomalejšími reakcemi v průběhu hydratace, kdy i po uplynutí několika dní zůstává stále část nezreagovaného ZnO ve směsi. Stejně jako u jiných sloučenin dochází i zde ke zvyšování tepla uvolněného během indukčních period s rostoucím množstvím dopovaného zinku, kromě isothermického měření vzorku s 1 hm. % zinku s GBFS.

Tabulka 2: Stanovené doby indukční periody (IP) připravených past isoperibolickým kalorimetrem.

		IP [hod]	IP [hod]	IP [hod]	IP [hod]			
	<i>Ref I</i>	4,6	<i>Ref II</i>	5,3	<i>Ref III</i>	5,6	<i>Ref IV</i>	4,4
<i>Zn(NO₃)₂·6 H₂O</i>	Zn [hm. %]		Zn [hm. %]		Zn [hm. %]		Zn [hm. %]	
	0,05	7,0	0,05	8,9	0,05	8,1	0,05	6,4
	0,1	14,3	0,1	18,4	0,1	20,4	0,1	11,7
	0,5	26,7	0,5	28,1	0,5	32,7	0,5	27,6
	1	30,4	1	40,2	1	47,0	1	32,0
<i>ZnCl₂</i>	0,05	7,0	0,05	8,1	0,05	11,3	0,05	7,0
	0,1	17,9	0,1	19,2	0,1	18,3	0,1	12,9
	0,5	43,7	0,5	40,4	0,5	42,2	0,5	32,5
	1	39,5	1	50,6	1	47,8	1	40,0
<i>ZnO</i>	0,05	8,5	0,05	9,1	0,05	10,1	0,05	5,7
	0,1	19,2	0,1	25,2	0,1	33,6	0,1	17,1
	0,5	61,4	0,5	80,3	0,5	74,1	0,5	45,9
	1	93,4	1	140,1	1	111,4	1	65,0

Tabulka 3: Stanovené indukční periody (IP) připravených past isotermálním kalorimetrem.

		IP [hod]	IP [hod]	IP [hod]	IP [hod]			
	<i>Ref I</i>	2,6	<i>Ref II</i>	2,5	<i>Ref III</i>	2,8	<i>Ref IV</i>	2,1
<i>Zn(NO₃)₂·6 H₂O</i>	Zn [hm. %]		Zn [hm. %]		Zn [hm. %]		Zn [hm. %]	
	0,05	6,0	0,05	6,9	0,05	7,7	0,05	4,8
	0,1	14,0	0,1	10,1	0,1	16,2	0,1	10,3
	0,5	27,1	0,5	25,7	0,5	30,4	0,5	26,3
	1	40,8	1	37,2	1	44,1	1	35,3
<i>ZnCl₂</i>	0,05	5,0	0,05	5,7	0,05	8,8	0,05	5,1
	0,1	16,9	0,1	16,2	0,1	15,6	0,1	11,0
	0,5	45,0	0,5	37,5	0,5	40,2	0,5	30,4
	1	-	1	46,8	1	44,7	1	37,6
<i>ZnO</i>	0,05	6,2	0,05	6,9	0,05	8,3	0,05	4,3
	0,1	17,0	0,1	20,6	0,1	30,4	0,1	15,2
	0,5	68,5	0,5	38,8	0,5	75,5	0,5	41,9
	1	87,1	1	105,2	1	119,5	1	59,8

4.3 MECHANICKÉ VLASTNOSTI

Pro stanovení mechanických vlastností byly vytvořeny zkušební tělíska o velikosti 20x20x100 mm, které byly připravovány plněním do forem. Při míchání byly sypké materiály mixovány s vodou (u rozpustných solí byl dávkován roztok obsahující předem určené množství zinečnatých sloučenin). Po ztuhnutí past byla zkušební tělíska odformována a uložena do vlhkostní komory, kde byla ponechána až do stanovení mechanických testů – tedy 7, 28 a 90 dní. Mechanické vlastnosti byly též stanoveny ihned po odformování vzorků.

4.3.1 Referenční vzorky

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

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

4.3.2 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$

Přídavek $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ snížil pevnosti v tahu za ohybu po 24 hodinách u 0,05 hm. % zinku u všech příměsí, kromě fluidního popílku, kde byly srovnatelné s příslušnou referencí. To může být způsobeno vyšší reaktivitou samotného popílku při srovnání s ostatními aditivy. Od koncentrace 0,5 hm. % již nebyly měřeny mechanické vlastnosti u všech testovaných příměsí z důvodu vysokého retardačního efektu zinku a nezatuhnutí past. U vzorků bez aditiv docházelo ke snížení pevností po 90 dnech zrání z důvodu přítomnosti zinku v amorfní fázi. Pro vzorky se struskou byly naměřeny dokonce vyšší hodnoty již po 7 dnech pro 0,05% přídavek a po 90 dnech pro 0,1 a 0,5% přídavek. Tyto vyšší hodnoty pevností jsou pravděpodobně způsobeny pucolánou reakcí. Kromě nižších počátečních pevností nebyl u strusky zaznamenán další negativní efekt působení zinku s časem. Vzorky s popílkem vykazovaly podobné chování u koncentrací 0,05 a 0,1 hm. % zinku. Kromě vyšších počátečních pevností u směsí s fluidními popílkem, které byly způsobeny rychlejšími reakcemi samotných fluidních popílků. Sada vzorků s vysokoteplotním popílkem nabývala nižších počátečních pevností než příslušný referenční vzorek díky retardačnímu působení zinku, ale časem byly pevnosti srovnatelné. Naproti tomu vzorky s fluidním popílkem od koncentrace 0,5 hm. % zinku převyšovaly pevnosti pro referenční vzorek s fluidním popílkem, ale nedosahovaly hodnot referenčního vzorku vysokoteplotního popílku. Pouze vzorek s 1 hm. % zinku po 28 dnech nabýval pevností srovnatelných.

U pevností v tlaku docházelo ke zvýšení hodnot nad referenční měření pouze u strusky po 90 dnech s 0,05 a 0,1 hm. % zinku. Možným vysvětlením je tvorba $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$ právě po 90 dnech. U všech příměsí platilo, že se vzrůstajícím množstvím zinku klesala i dosažená pevnost, což je dáno zvyšujícím se výskytem zinku v amorfní formě (vzhledem ke stabilní koncentraci zinku a krystalické fázi – $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$). Pro cementové vzorky byl prokázán pokles pevností již od koncentrace 0,5 hm. % zinku, u vysokoteplotních popílků pak od koncentrace 0,1 hm. % až po 28 dnech a u fluidních popílků byl zaznamenán pokles pro všechny koncentrace zinku po 90 dnech zrání. Struska pravděpodobně díky vysokému obsahu amorfní fáze (87 %) a

pucolánové reakci může dosahovat srovnatelných pevností s příslušnou referencí i u koncentrace zinku 1 hm. %. U ostatních sad vzorků byl výrazně znát vliv zinku snížením dosažených pevností. U směsí s fluidním popílkem se tento efekt projevil až u nejvyššího množství zinku a pak vždy u doby zrání 90 dní. Což je způsobeno vyšším množstvím volného vápna (10 %), které napomáhá vytvoření alkalického prostředí a tudíž i nižšímu vlivu zinku, který spotřebovává vápník vytvořenou membránou kolem hydratujících zrn. Při srovnání pevností fluidních popílků s referenční hodnotou pro vysokoteplotní popílků vyplývá negativní efekt zinku až od nejvyššího množství, což souvisí s jiným chemickým složením popílků.

4.3.3 $ZnCl_2$

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

Sady vzorků bez aditiv a s přidavkem strusky vykazují podobný vývoj pevností v tlaku. Pouze u vzorků bez příměsí dochází k výraznějšímu retardačnímu efektu zinku v počátcích hydratace. Tento efekt může být způsoben reakcemi strusky (spotřeba vápníku) a tvorbě odlišného chemického prostředí retardace. Oba popílků vykazují opět jiné chování. U vysokoteplotního dochází po 90 dnech u nejnižší koncentrace zinku dokonce k mírnému zvýšení pevností. Vzorky s fluidním popílkem sice vykazovaly nižší retardační efekt zinku (u vzorků s vysokoteplotním popílkem o koncentraci zinku 0,1 hm. % nebyly měřeny 1 denní pevnosti), ale nabývaly pouze nižších pevností než *Ref IV*. Nižší pevnosti u směsí vysokoteplotním popílkem lze vysvětlit nedostatkem vápenatých iontů, která spotřebovává retardační membrána tvořená sloučeninami zinku a tím pádem k pomalejší tvorbě zásaditého pH hydratačních reakcí. Vyšší pevnosti po delší době hydratace u vzorků s vysokoteplotním popílkem opět souvisí s jeho chemickým složením a vyšším obsahem amorfni fáze. Navíc u vzorků s fluidními popílků byl nalezen vyšší obsah SiO_2 a anhydritu.

4.3.4 ZnO

U všech sad vzorků o koncentracích zinku 0,05 a 0,1 hm. % ve formě ZnO nedochází ke snížení pevností v tahu za ohybu (kromě samotného retardačního efektu) pravděpodobně díky nereagovanému ZnO a přítomnosti $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$. Přídavek strusky i fluidního popílků způsobuje pro koncentrace 0,5 a 1 hm. % po 90 dnech snížení pevností. Tento pokles může být způsoben rozpouštěním vápenatých iontů a křemíku v amorfni fázi během pucolánové reakce. U vzorků s fluidním popílkem tento jev pravděpodobně neprobíhá tak výrazně z důvodu nižšího obsahu amorfni fáze. U nejnižšího množství zinku ve vzorku s fluidním popílkem není jako u jediného vzorku zřetelný retardační efekt po 24 hodinách z důvodu většího množství volného

vápna (10 %) v samotném fluidním popílku. Zde není tak výrazně ovlivněn vývoj pH reakčního prostředí hydratace právě působením zinku. Zinek ve formě ZnO dosahoval nejvýraznějšího retardačního efektu ve vzorcích se struskou a vysokoteplotním popílkem, což značí systémy s nižším množstvím volného CaO .

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

4.4 RENTGENOVÁ ANALÝZA

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

Bez ohledu na dopované aditivum v množství 15 % náhrady cementu bylo u všech vzorků zjištěno snižování obsahu slínekových minerálů – C_3S , C_2S , C_4AF s rostoucí dobou zrání. Rozdíly mezi množstvím slínekových fází jsou způsobeny nedostatečnou homogenitou připravených směsí. U všech vzorků bez ohledu na příměs byla zaznamenána přítomnost etringitu již po 24 hodinách, jehož koncentrace se s časem mírně zvyšovala. Stejně tak jako u portlanditu a kalcitu. Navíc u vzorků se struskou a vysokoteplotním popílkem byl od 7. dne detekován hydrotalcit s obecným vzorcem $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4 H_2O$. Pouze v směsi se struskou a až po 90 dnech byl objeven ve velmi malém množství (1 %) sjogrenit – $Mg_6Fe^{3+}_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4 H_2O$. Obě tyto sloučeniny mohou vzniknout vlivem karbonatace sloučenin hořčíku. U obou popílkových vzorků byl detekován krystalický SiO_2 , který pochází ze samotných popílků. Stejně tak u směsí s vysokoteplotním popílkem bylo nalezeno velmi malé množství hematitu – Fe_2O_3 , který taktéž pochází z popílkového materiálu. Přídavkem fluidního popílku byl ještě po 7 dnech detekován sádrovec, který vzniká hydratací anhydritu přítomného ve fluidním popílkem v množství 28 %.

Stejně jako u vzorků bez zinku dochází i s přídavkem zinku ve všech sloučeninách k pozvolnému poklesu slínekových minerálů – C_3S , C_2S , C_4AF s rostoucí dobou zrání. I zde jsou malé odchylky výsledků způsobeny nedostatečnou homogenitou materiálů. Dále dochází k mírnému zvyšování množství etringitu a kalcitu s rostoucí dobou. Množství zinku dopovaného do směsí (5 hm. %) je u všech vzorků vyšší než koncentrace zinku v detekovaných sloučeninách, tudíž musí docházet k jeho navázání do amorfních struktur. Tato vazba je dosti pevná, jelikož nedochází vlivem vyluhování k jeho uvolnění již po uplynutí 7 dní.

Portlandit nebyl detekován ani u jednoho vzorku s $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ bez ohledu na složení směsi. Nehledě na tento výsledek, portlandit může být přítomen, ale v množství nižším než je detekovatelné. U těchto vzorků byl nalezen pouze jeden krystalický minerál obsahující zinek – $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$. Vzhledem k velmi nízkým detekovaným koncentracím u všech směsí (kolem 2 %) mohl být přítomný ihned po 24 hodinách u všech sad vzorků, i když nedošlo k jeho naměření. Také ale vlivem přidaných popílků se mohlo změnit prostředí hydratačních reakcí, a tím pádem mohla být jeho precipitace urychlena. Dalším nově objeveným minerálem je pravděpodobně analog monosulfátu, kde je SO_4^{2-} nahrazeno NO_3^- a $Ca(OH)_2 - 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0,83Ca(NO_3)_2 \cdot 0,17Ca(OH)_2 \cdot 9,5 H_2O$. U vzorků bez aditiv a se struskou byl objeven po uplynutí 7 dní (u strusky dokonce po 24 hodinách) v množství kolem 5 %. Dle získaných výsledků u popílkových vzorků se vytváří až po delší době hydratace, ale opět se zde může vyskytovat v množství pod mezí detekce nebo nebyl naměřen z důvodu nízké homogenity směsi.

V důsledku inhibičního působení zinku, rozpouštěním $ZnCl_2$ a vlastního složení fluidního popílku dochází k výraznému růstu množství etringitu, ale až po 24 hodinách. U těchto směsí byly detekovány dva minerály obsahující zinek – $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$ a $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$. První z nich byl objeven pouze u směsi se struskou až po uplynutí 90 dní v poměrně vysokém množství 5 %. Zatímco krystalická sloučenina obsahující jak chlór, tak i zinek – $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$ byla detekována u všech vzorků již po 24 hodinách. Tudíž zde dochází k přednostnímu vázání zinku právě do struktury s chlórem před $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$. Stejně jako u vzorků s $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$, ani zde nedochází k výraznému zvyšování množství zinečnaté sloučeniny s časem. To vysvětluje precipitaci veškerého množství již do 24 hodin – resp. 7 dní – vzhledem k inhibičnímu efektu. Určité množství chlóru bylo nalezeno i v další sloučenině – $Ca_2Al(OH)_6Cl(H_2O)_2$, která se objevuje již po 24 hodinách, ale její koncentrace s časem roste. U všech vzorků bez ohledu na použitou příměs, bylo její množství kolem 6 % po 90 dnech.

Vlivem ZnO dochází k výraznějšímu zvýšení množství etringitu mezi 24 hodinami až 28 dny v důsledku retardačního působení. Jako u jediné testované sloučeniny byl detekován portlandit, ale nejdříve po 28 dnech. Jeho množství se pohybovalo od 10 do 20 %. Doba precipitace portlanditu je pravděpodobně ovlivněna inhibičním působením zinku. Stejně jako u směsí s $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ byl detekován minerál $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$ již po 24 hodinách. Jeho množství se pohybovalo kolem 4 – 5 % a s rostoucí dobou zrání se neměnilo. Dále bylo potvrzeno velmi pozvolné reagování ZnO , které bylo detekováno i po 7 dnech.

Tabulka 4: Nové krystalická fáze ve vzorcích se zinkem.

		$Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$	$ZnCl_2$	ZnO	
	Hydratace [den]	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0,83Ca(NO_3)_2 \cdot 0,17Ca(OH)_2 \cdot 9,5H_2O$	$Ca[Zn_2(OH)_6Cl](H_2O)_2$	$Ca_2Al(OH)_6Cl(H_2O)_2$ Hydrocalumit $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$ Šiminkolleit	ZnO $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$
<i>Ref I</i>	1	-	-	2 1	5 3
	7	5	-	5 3	5 3
	28	6	2	5 3	2 3
	90	5	2	6 2	1 2
<i>Ref II</i>	1	4	-	3 1	6 5
	7	6	-	6 2	5 4
	28	7	-	6 2	2 4
	90	5	2	7 1	- 5
<i>Ref III</i>	1	-	1	4 2	6 2
	7	-	2	4 3	6 4
	28	-	2	5 2	- 5
	90	9	2	7 2	- 4
<i>Ref IV</i>	1	-	3	2 1	5 5
	7	-	2	2 2	4 6
	28	1	2	4 2	- 5
	90	1	2	6 2	- 5

4.5 pH VODNÝCH VÝLUHŮ A PRVKOVÉ SLOŽENÍ ICP-OES

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

Vzhledem ke stanovení koncentrací vybraných prvků metodou ICP-OES byly všechny vodné výluhy vzorků přefiltrovány přes membránový filtr o velikosti pórů 0,45 μm vakuovou filtrací. Od

přípravy vodných výluhů do samotné analýzy byly vzorky uchovávány v chladu a temnu. Prvkovou analýzou byly stanoveny koncentrace vápníku, křemíku, zinku, železa a hliníku.

4.5.1 Referenční materiály

U všech vzorků bez zinku docházelo k pozvolnému poklesu hodnot pH spolu s rostoucí dobou hydratačních reakcí a procesů. Vyšší hodnota pH po 24 hodinách byla zaznamenána ve výluhu vzorku se struskou, což může způsobovat velmi pomalý průběh reakcí samotných struskových zrn. U popílkových vzorků byla naměřena stagnace ve vývoji pH. Výluhy vysokoteplotních popílků dosahují hodnot pH totožných mezi 7 a 28 dny. U vzorků s fluidním popílkem se pH nesnižuje již po 7 dnech. Důvodem stagnace pH může být pucolánová reakce nebo u fluidního popílku vyšší obsah volného CaO . Hodnota pH po 90 dnech je srovnatelná u všech vzorků s výjimkou fluidního popílku.

Množství vyluhovatelného vápníku klesá spolu s rostoucí dobou zrání zkušebních tělísek. Koncentrace Ca^{2+} iontů závisí na samotných reakcích aditiv, jelikož jsou méně reaktivní než samotná zrna cementu. Koncentrace uvolnitelného křemíku u všech vzorků roste s dobou uložení díky reakcím na povrchu zkušebních tělísek v alkalickém prostředí zracích van. Odchylna v množství uvolněných Si^{4+} iontů mezi referenčními vzorky je do $4 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Tento rozdíl může být způsoben jako nehomogenní distribucí křemíku ve směsích, tak i mírně odlišným prostředím zracích van s časem.

4.5.2 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$

U všech vzorků s $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ dochází postupem času ke snižování pH vodných výluhů na hodnoty srovnatelné s příslušným referencemi. Velmi důležitou roli též hraje samotné inhibiční působení zinku, které prodlužuje indukční periodu. Prvotní vyluhovací testy byly provedeny po uplynutí 24 hodin, což u koncentrovanějších vzorků znamená měření v průběhu indukční periody. Směsi s 1 hm. % zinku bez aditiv, se struskou a s vysokoteplotním popílkem byly podrobeny vyluhování až po 48 hodinách. U všech výluhů raných vzorků byly detekovány vyšší nebo srovnatelné hodnoty pH vzhledem k referenčním měřením. Zvýšení pH lze připsat samotnému působení zinku, který oddaluje počátek tuhnutí svým navázáním na membrány hydratujících zrn a tím pádem dochází k delšímu zakoncentrování rozpouštěných iontů v pórovém roztoku, které jsou snadněji vyluhovatelné.

Stejně jako hodnota pH vodných výluhů i koncentrace Ca^{2+} iontů klesá s rostoucím stářím vzorků. Samozřejmě se zde opět projevil vliv prodloužení indukční periody. Kdy byla zkušební tělíška vyluhována během indukční periody, počátku tuhnutí nebo tvrdnutí, a tím pádem docházelo k výraznému zvýšení obsahu vyluhovatelného vápníku. Kromě vzorků se struskou dochází po 90 dnech k uvolnění srovnatelného množství vápníku ze všech vzorků vzhledem k příslušným referencím. Rozdíl mezi vzorky a referencemi byl do $15 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Tato velmi malá odchylna může být způsobena nepřesnostmi při přípravě vzorků, během samotného měření, ale také spotřebou vápenatých iontů ke tvorbě sloučenin jak se zinkem, tak i s NO_3^- ionty. Zvýšené množství vápenatých iontů u vzorků se struskou může způsobovat precipitace $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$ po 90 dnech. Množství křemíku ve výluzích je velmi závislé na prostředí zracích van, které se mění s časem, ale také i s druhem vzorků v nich uložených a výměnou vody k dosažení vlhkého prostředí. Nicméně obsah Si^{4+} iontů po 90 dnech byl velmi podobný referenčním měřením u všech vzorků – s rozdílem do $9 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Jak již bylo vysvětleno, výše množství uvolnitelného křemíku může být ovlivněno též homogenitou zkušebních tělísek a přítomností sloučenin obsahujících právě tento prvek na povrchu vzorků, které jsou vhodné k reakci v prostředí zracích van. Při

vyluhovacích testech se nepředpokládá uvolňování Si^{4+} iontů z celého objemu tělesa. Ionty Zn^{2+} byly uvolnitelné do vodného výluhu pouze během indukční periody, počátku tuhnutí a tvrdnutí – tudíž v raných fázích hydratačních reakcí. Tento výsledek odpovídá domněnce tvorby málo uspořádaných struktur obsahujících zinek, ze kterých lze zinek vyluhovat. S rostoucí dobou dochází ke konverzi těchto sloučenin do energeticky výhodnějších struktur. Zde je již zinek pevně vázán a nedochází k jeho uvolnění. Po uplynutí prvního týdne nebyly zinečnaté ionty detekovány v žádném připraveném výluhu.

4.5.3 $ZnCl_2$

Vývoj pH u vodných výluhů vzorků s $ZnCl_2$ byl velmi podobný u obou rozpustných solí. Během prvních měření bylo detekováno vyšší nebo srovnatelné pH vodných výluhů vzhledem k míře retardačního působení zinku. S postupem času docházelo ke snižování pH díky probíhajícím hydratačním reakcím až na hodnoty porovnatelné s referencemi. Ze získaných výsledků lze vidět výrazný vliv $ZnCl_2$ na pH vodných výluhů pouze během inhibičního působení samotného zinku. I zde byly vzorky s 1 hm. % zinku podrobeny vyluhovacím testům až po uplynutí 48 hodin z důvodu velmi výrazného prodloužení indukční periody.

Množství detekovaného vápníku bylo ovlivněno celou řadou faktorů, které již byly popsány výše. Při prvotních vyluhovacích testech hrála velmi výraznou roli inhibice hydratace versus čas průběhu testu. Po uplynutí 90 dní dochází k uvolnění podobných množství Ca^{2+} iontů jako u referenčních vzorků. Rozdíl mezi vzorky se zinkem a referenčními měřeními činil do $12 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Tudíž ani u přídavku $ZnCl_2$ nebyl zjištěn vliv na množství vyluhovatelného Ca^{2+} po odeznění inhibičního vlivu zinku. Ani množství vyluhovatelného křemíku se po 90 dnech výrazně neliší od referencí. Odchylka byla vypočítána do $9 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Důvody mírně odlišných množství tohoto prvku byly podrobněji popsány v předchozí kapitole. I zde bylo malé množství zinku detekováno ve výluzích v raných fázích hydratace. Jeho množství se lišilo díky jiné dopované koncentraci zinku a rozdílným právě probíhajícím hydratačním fázím během vyluhování. Největší množství Zn^{2+} bylo detekováno na přelomu indukční periody a počátku tuhnutí.

4.5.4 ZnO

Vlivem prodlužování indukční periody dochází ke zvyšování pH vodných výluhů u vzorků se zinkem na rozdíl od referencí. S rostoucím stářím směsí se vlivem hydratačních reakcí pH snižuje bez ohledu na koncentraci zinku. U malt s vyšším obsahem zinku (0,5 a 1 hm. %) byly zaznamenány i po 7 dnech vysoké hodnoty pH díky postupnému rozpouštění ZnO v alkalickém prostředí. Po 90 dnech zraje se pH vodných výluhů snižuje až na hodnoty srovnatelné s referencemi. Opět lze tvrdit, že zinek má vliv na pH vodných výluhů pouze během svého inhibičního působení. Díky nejvýraznějšímu retardačnímu vlivu Zn^{2+} ve formě ZnO byly testy vyluhovatelnosti s 1 hm. % zinku provedeny až po 72 nebo 96 hodinách.

Stejně jako u rozpustných solí, tak i zde koncentrace Ca^{2+} iontů závisí hlavně na oddálení počátku tuhnutí, tzn. koncentraci dopovaného zinku. Další efekty na množství vyluhovatelného vápníku byly již popsány v předchozích kapitolách. U vzorků starých 90 dní byly výsledné hodnoty uvolnitelných vápenatých iontů srovnatelné s příslušnými referencemi s rozdílem pouze do $11 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Tento výsledek je shodný s pozorováním zinku ve formě rozpustných solí, tudíž zinek neovlivňuje, nebo jen velmi málo, množství vyluhovatelných vápenatých iontů v pozdějších dobách hydratace. Také zde vidět pozvolnější pokles množství Ca^{2+} ve výluzích na rozdíl od referenčních měření, což je opět způsobeno pozvolným reagováním ZnO . Množství uvolnitelného křemíku opět rostlo spolu s dobou zrání vzorků. Předpoklad uvolňování Si^{4+} je totožný jako u

rozpuštěných solí, a to reakce křemičitých sloučenin na povrchu zkušebních tělísek v alkalickém prostředí zracích van za vzniku produktů, kde není křemík tak pevně vázán a dochází k jeho uvolnění. Dle získaných výsledků nebyl prokázán vliv zinku na množství uvolněných křemičitých iontů, jejichž množství je po 90 dnech srovnatelné s referencemi (rozdíl do $9 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$). I zde byl zinek detekován ve vodných výluzích raných vzorků. U vzorku se struskou byl zinek naměřen ve výluhu u všech sledovaných množstvích. Tento fakt může souviset s tvorbou odlišného prostředí hydratačních reakcí, kde dochází k pomalejším reakcím ZnO , nebo vyšší vyluhovatelnost způsobuje pozvolné hydratování samotných struskových zrn. Podobné chování bylo detekováno u vzorků se struskou a s vysokoteplotním popílčkem, kdy byl zinek objeven i ve výluzích jeden týden starých tělísek. Tedy vyluhovatelnost zinku závisí jak na koncentraci dopovaných zinkových sloučenin, průběhu hydratace během vyluhování, tak i na přítomnosti cizích zrn, které reagují pomaleji než samotný cement. Přidání fluidního popílčku způsobilo výrazné snížení množství uvolnitelného zinku pravděpodobně díky obsahu volného CaO , který de směsi přináší volné ionty Ca^{2+} . S těmito ionty pravděpodobně reaguje zinek za tvorby stabilních sloučenin již v raných fázích hydratace, tudíž nedochází k jeho vyluhování.

4.6 EKOTOXICITA

Ekotoxicita byla stanovena pomocí testů akutní toxicity, kterým je podroben výluh (testovaný roztok). Tento vodný výluh je následně obohacen o roztoky $\text{CaCl}_2\cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; $\text{MgSO}_4\cdot 7 \text{H}_2\text{O}$; NaHCO_3 a KCl . Testovacím organismem byla okrově žlutá semena hořčice bílé (*Sinapis alba*) s klíčivostí minimálně 90 % a střední velikostí 1,5 – 2,5 mm. Teplota byla udržována během testu na $20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Délka expozice semen s vodným výluhem zkušebních tělísek byla 72 hodin. Testy byly prováděny bez osvětlení. Základním sledovaným parametrem pro hodnocení testu je průměrná délka kořínku.

Dle zákona č. 61/2003 je maximální přípustná hodnota znečištění povrchových vod $200 \text{ }\mu\text{m}\cdot\text{dm}^{-3}$. Letální koncentrace se pohybují kolem $0,1 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ u lososovitých a $1 - 10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ u kaprovitých ryb. U některých vzorků byla koncentrace uvolněného zinku vyšší, než je přípustná legislativou pro povrchové vody. Zde je nutné poznamenat, že velmi závisí jednak na stavu dopovaného zinku, na jeho koncentraci v pastách – tudíž lze předem odhadnout jeho inhibiční působení, ale i na době probíhání vyluhovacích testů. Po delší době zrání již dochází k nižší vyluhovatelnosti iontů Zn^{2+} díky tvorbě stabilních sloučenin v cementových pastách.

Testy ekotoxicity byly provedeny na všech vodných výluzích všech připravených zkušebních tělísek. Všechny výluhy byly podrobeny úvodnímu testu, vždy ve dvou nezávislých měřeních. Pro všechny získané vodné výluhy připravených malt byl již úvodní test ekotoxicity negativní. Odchylka mezi kontrolním měřením a testy s vodným výluhem odpadu byla menší než 30 %. Což značí zdravotní nezávadnost vodných výluhů připravených směsí.

4.7 INFRAČERVENÁ SPEKTROMETRIE

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

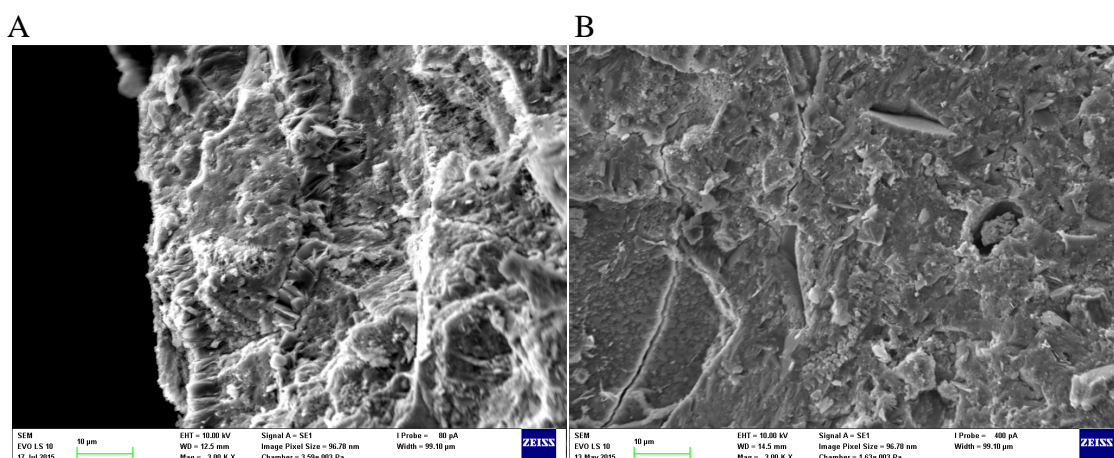
Vzhledem k rozdílnému prodlužování indukčních period v závislosti na dopované sloučenině obsahující zinek byly vzorky ponechány do analýzy 7 dní ve zracích vanách. Dále byly sledovány rozdíly v naměřených spektrech s ohledem na koncentraci zinku. U všech vzorků byly nalezeny

pásky typické pro hydratovaný cementový vzorek. Již po 7 dnech byl detekován pás typický pro vibraci *O-H* z portlanditu. Což značí jeho přítomnost ve vzorcích, ale pouze ve velmi malém množství, jelikož nebyl detekován analýzou XRD. Dále byly objeveny pásky typické pro vodu: ν_1 , ν_2 a ν_3 – *O-H*. U směsí s $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ byl nalezen posun vibrace (ν_2) – *O-H* pravděpodobně díky přítomnosti krystalické vody ve sloučenině. Kalcit naměřený u XRD spekter byl objeven i ve spektrech FTIR. S rostoucí koncentrací dopovaného zinku docházelo k posunování píku odpovídajícího asymetrické valenční vibraci (ν_3) *Si-O*. Tento posun by mohl znamenat inkorporaci iontů Zn^{2+} do *CSH* gelu. Další společnou změnou ve spektrech byl posun vibrace (ν_3) SO_4^{2-} . Nejvýraznější posun byl zaznamenán u vzorků s $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ pravděpodobně díky začlenění aniontu NO_3^- do monosulfátu, jenž byl detekován v předchozích měřeních – $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0,83Ca(NO_3)_2 \cdot 0,17Ca(OH)_2 \cdot 9,5 H_2O$. Nezávisle na testované sloučenině zinku byl objeven u směsí s koncentrací zinku 1 hm. % pík ve 3601 cm^{-1} , který by mohl odpovídat přítomným sloučeninám zinku s *OH*. Tento objev by odpovídal teoretickým předpokladům vzniku modifikované membrány kolem hydratujících zrn. Tato membrána se časem rozpadá (díky ní se zpomaluje hydratace) a zinek se začleňuje jako do krystalických fází (popsané v kapitole rentgenové difrakce), tak i do amorfních sloučenin (pravděpodobně *CSH*).

4.8 SEM ANALÝZA

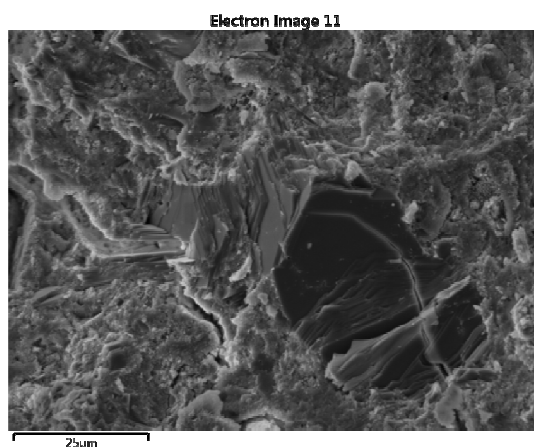
Vzorky pro mikroskopická měření byly získány ze směsí vždy s 1 hm. % zinku. Pasty připravené způsobem popsaným výše byly dávkovány do polystyrenových nádobek a uloženy do zracích van. Po uplynutí určité doby (1, 7, 28 a 90 dní) byly vzorky mechanicky nalámány a úlomky vnitřních struktur poté pozlaceny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

Na obrázku níže lze vidět vznik portlanditu v místě kde byl původně pór. V tomto póru následně vykrytalizoval portlandit. Jelikož tato struktura nebyla zaznamenána u žádného vzorku z čistého cementu, ale naopak byla zjištěna u všech vzorků s přidávkem pucolánů lze vznik velkého množství portlanditu přisoudit reakcím pucolánů s cementem. Krystalizace portlanditu pravděpodobně nastává vlivem snížení aktivační energie potřebné pro krystalizaci. K tomuto snížení může dojít následkem vzniku nového rozhraní, malého rozměru použitých pucolánů či samotným přidávkem další látky do systému, čímž dochází ke změně pH a ovlivnění rozpustnosti přítomných složek. Po 28 dnech byla objevena kompaktní struktura podobná cementové. Na žádných snímcích není vidět velké množství portlanditu po 28 dnech, nicméně jak je vidět na obrázku níže se portlandit ve vzorcích stále vyskytuje.



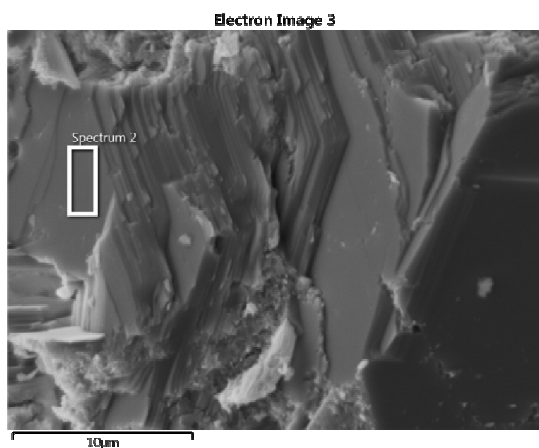
Obrázek 4: CEM I + GBFS: A s ZnO po 7 dnech, B s $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ po 28 dnech.

S rostoucím časem lze vidět zde postupné zarůstání struktury portlanditem. Jeho hexagonální destičky přerůstají v kompaktní strukturu. Stejné působení bylo zaznamenáno u všech vzorků s přidavkem popílků. Vytváření kompaktních struktur portlanditů by mohlo přispívat s rostoucím tlakovým pevnostem, ale díky křehkosti destiček by naopak snižovaly pevnost ohybovou.

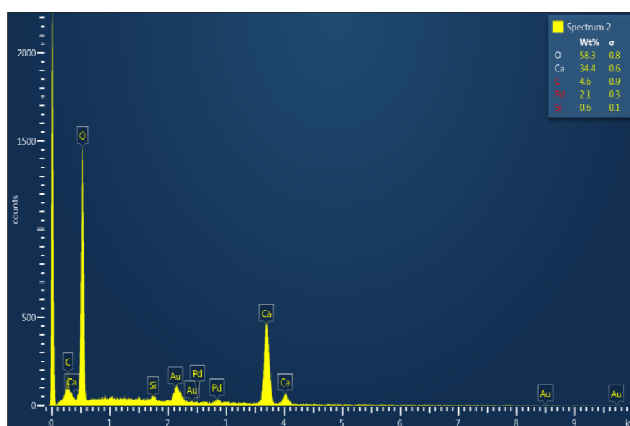


Obrázek 5: CEM I + fluidní popílek + ZnO po 90 dnech.

A



B

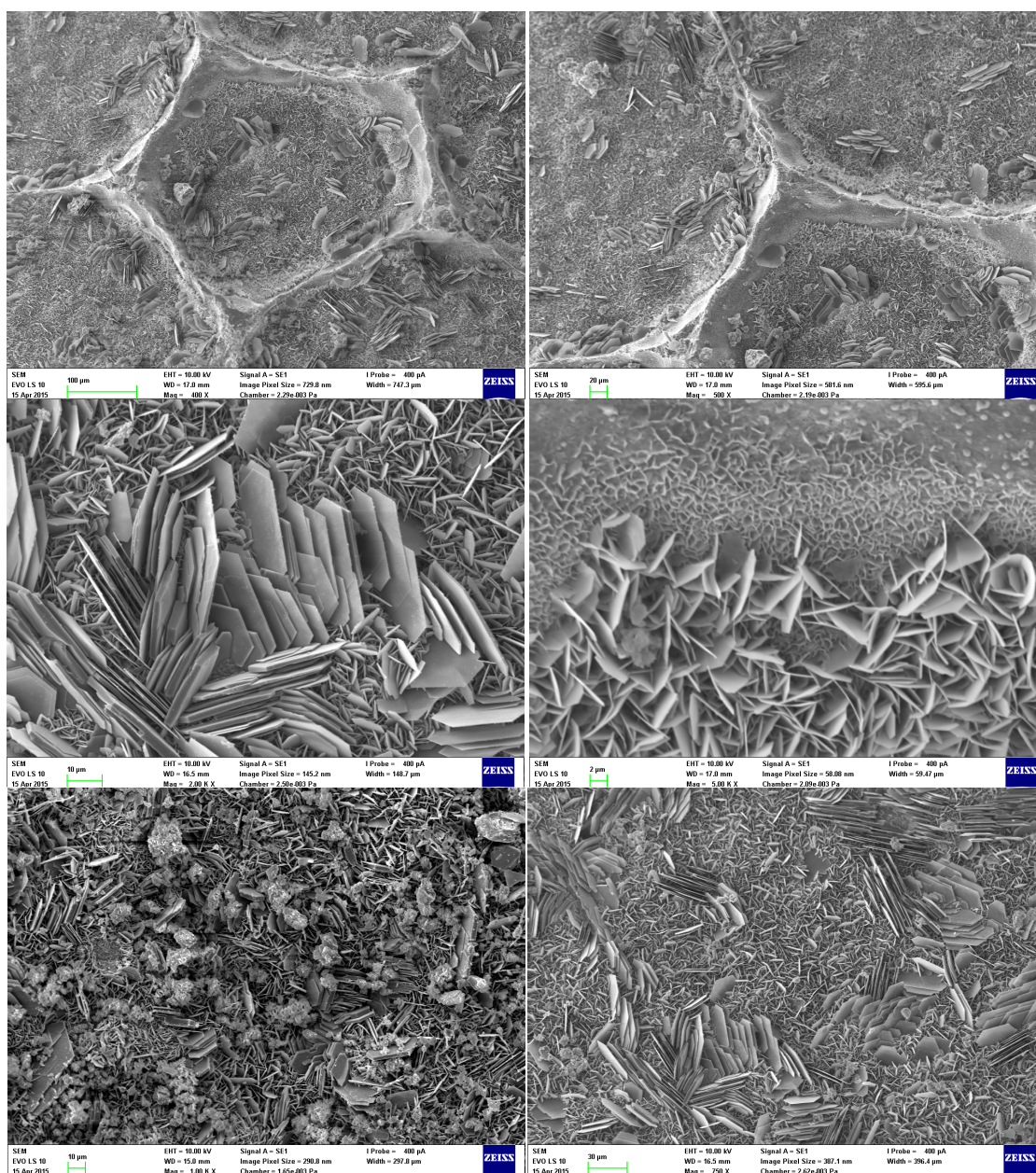


Obrázek 6: A:CEM I + fluidní popílek + ZnO po 90 dnech. B: EDS spektrum místa 2.

Tabulka 5: Prvková analýza místa 2.

prvek	spektrum 2
	množství [hm. %]
<i>C</i>	4,50
<i>O</i>	58,32
<i>Si</i>	0,60
<i>Ca</i>	34,37
<i>Pd</i>	2,10

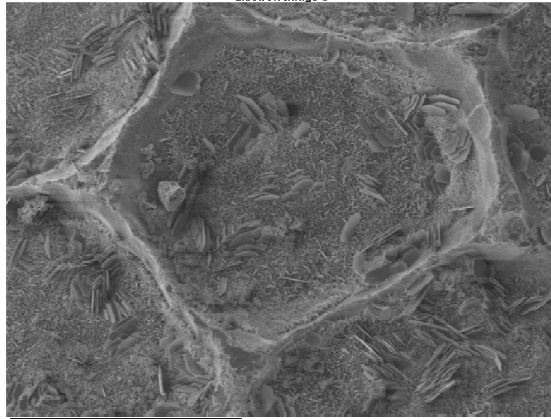
Zajímavé výsledky byly získány z okrajů vzorků. Na krajích mohlo docházet k vyššímu odmísení směsi a vyššímu odmísení vody díky krvácení cementu. Následující obrázky vznikly po odlomení krajní vrstvy – velmi tenkého kousku cementové pasty. Reliéf získaných obrázku je pravděpodobně způsoben díky uchování směsi v polystyrenových kelímcích, které mají velmi podobnou morfologii.



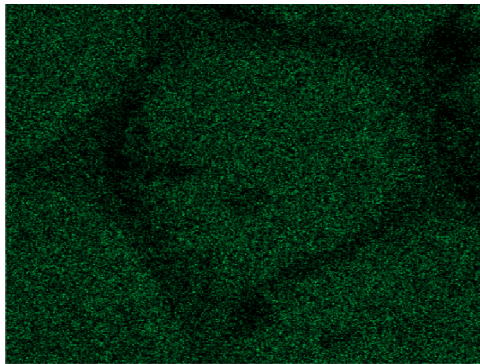
Obrázek 7: CEM I + fluidní popílek + ZnO po 28 dnech.

U tohoto vzorku byla měřena prvková mapa, která je zobrazena níže. Bylo zjištěno, že na vrcholech vzniklých pětiúhelníků ubyl vápník. Tyto snímky dokazují, že zinek podporuje rozpouštění vápníku, ale z kalorimetrických měření vyplývá výrazná retardace hydratačních reakcí.

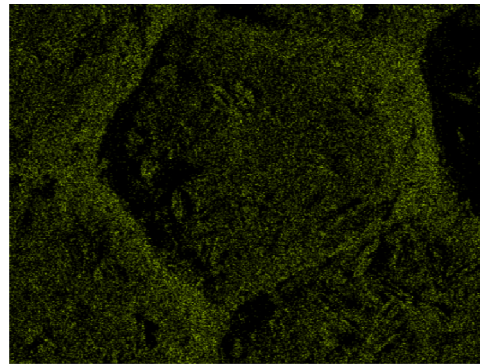
Electron Image 6



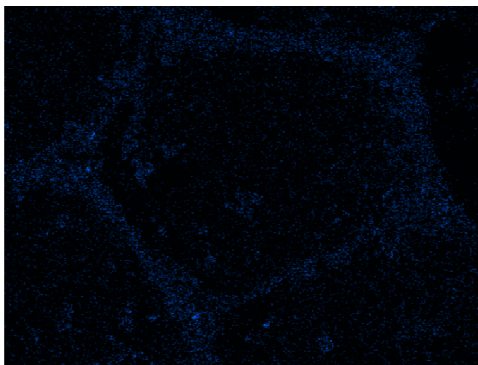
Ca K series



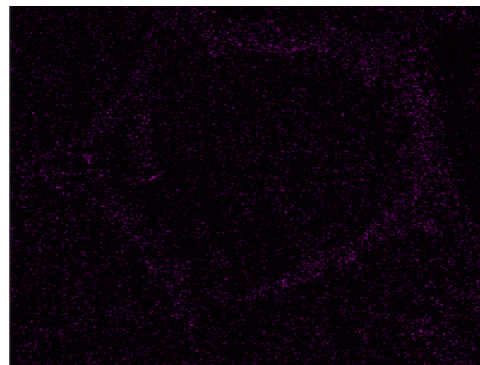
O K series

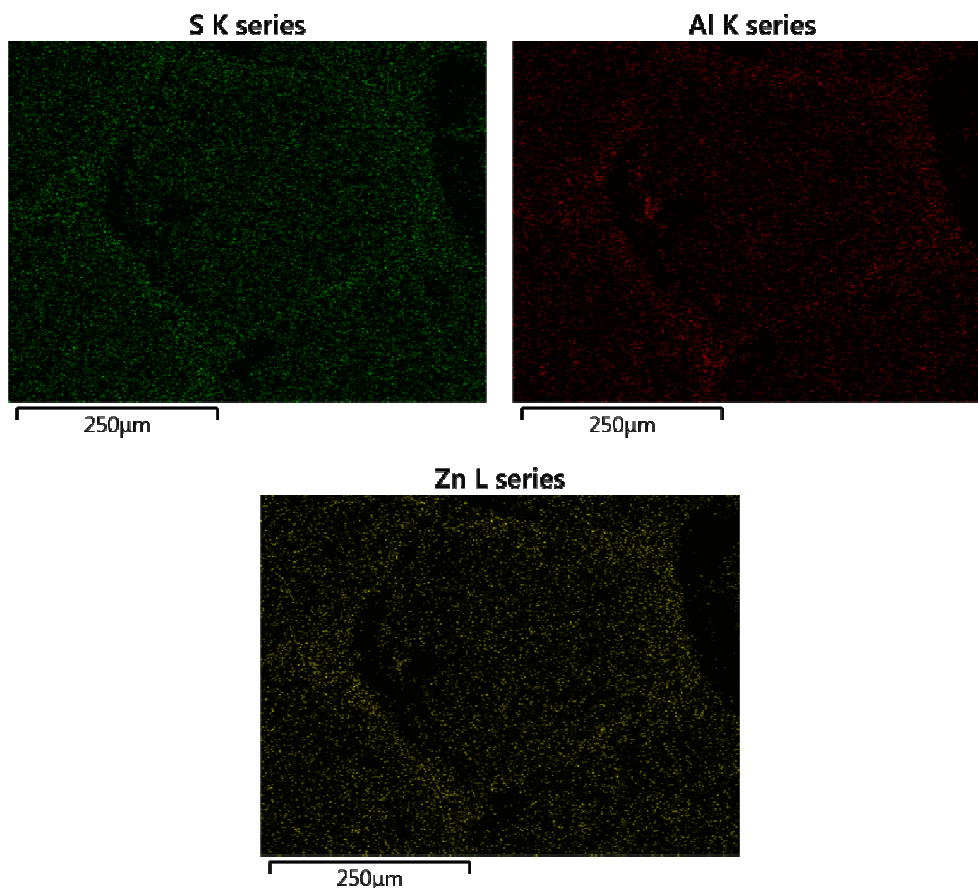


Si K series



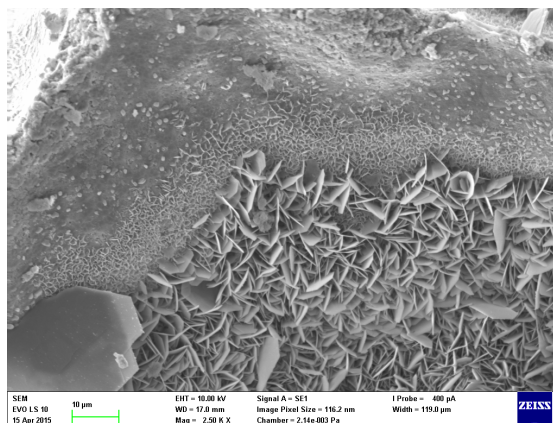
K K series





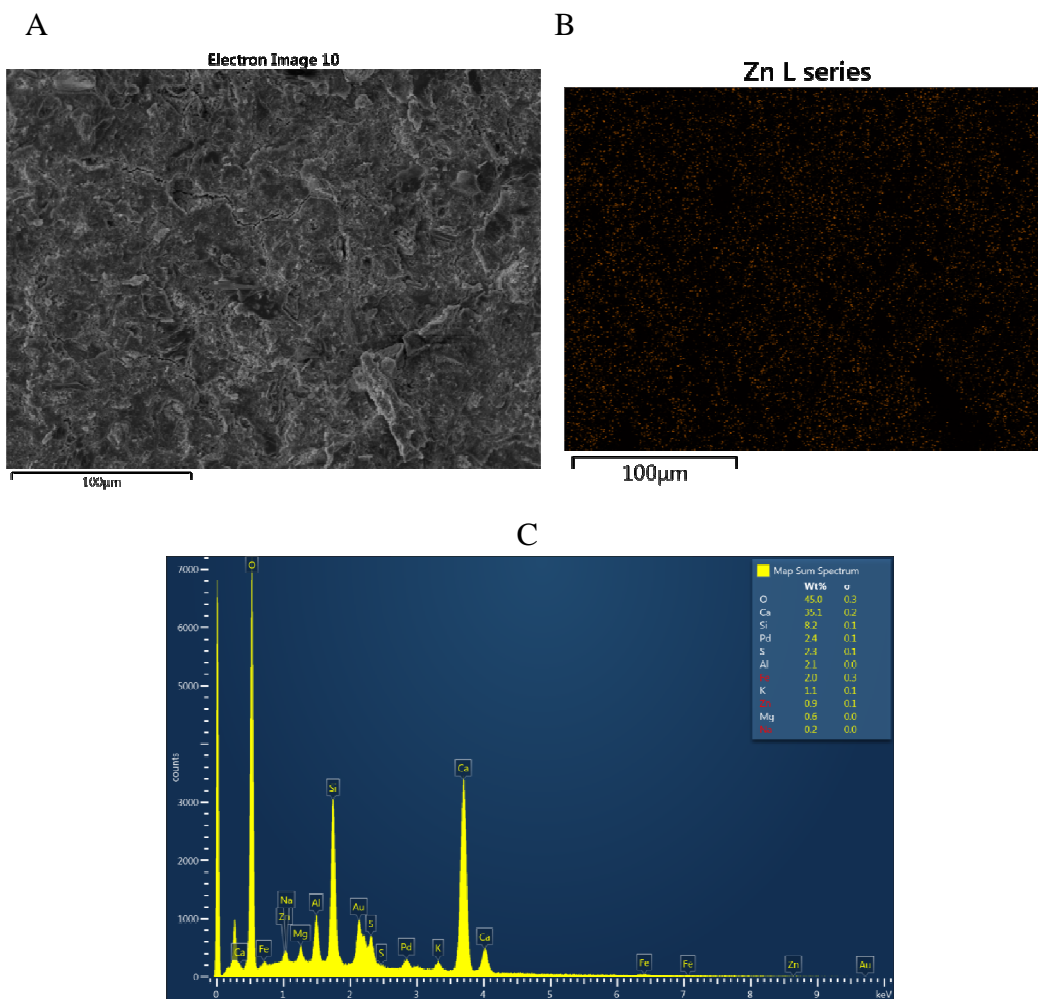
Obrázek 8: Prvkové mapy vzorku s fluidním popílkem a ZnO po 28 dnech.

U stejného vzorku bylo na rozhraní vidět precipitace portlanditu, postupný růst od malých krystalů až k velkým.



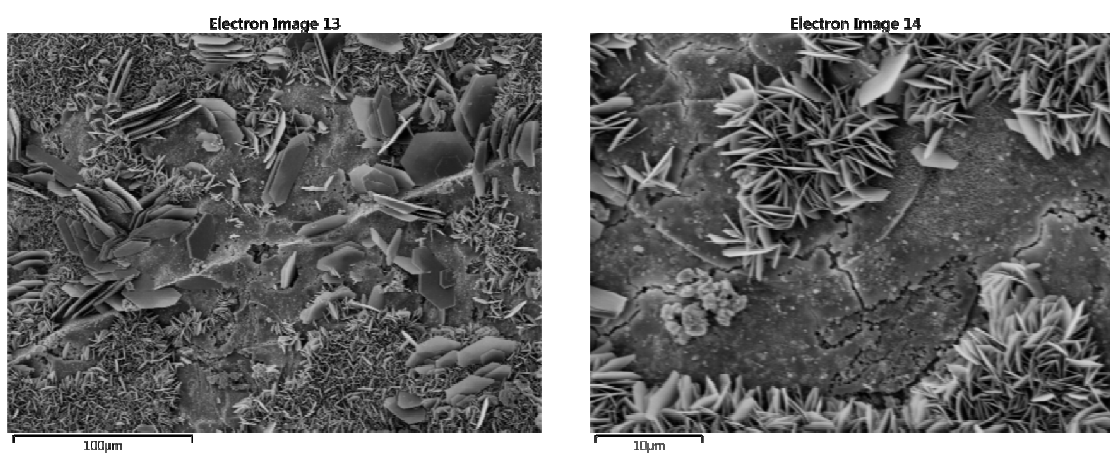
Obrázek 9: CEM I + fluidní popílek + ZnO po 28 dnech.

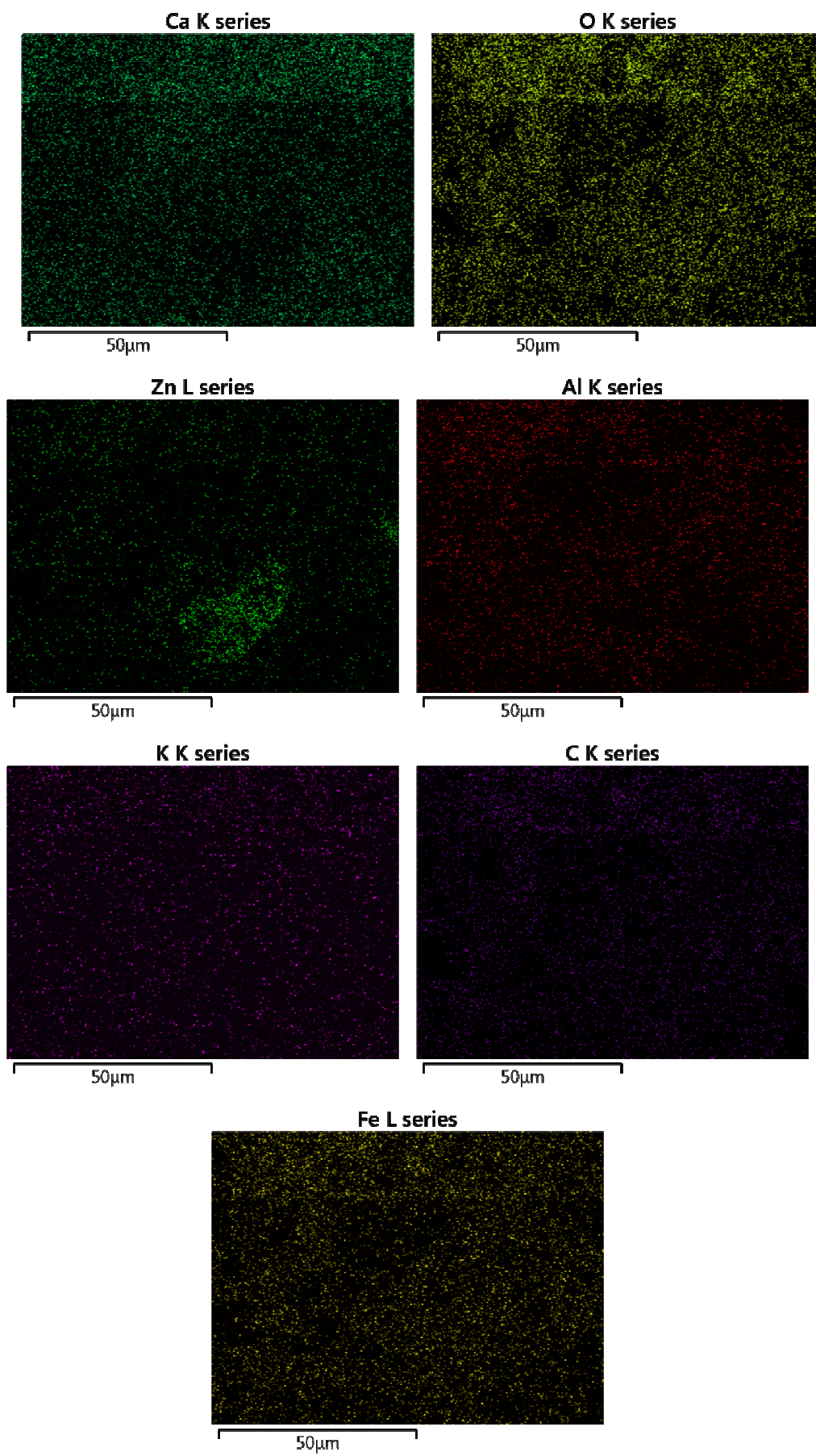
Dále byl pomocí elektronového mikroskopu sledován rozptyl samotných iontů Zn^{2+} v cementových pastách. Obrázek níže znázorňuje všeobecný trend rovnoměrného rozptýlení zinku ve vzorcích. Tudíž zinek netvoří žádné sloučeniny, které by se v pastě shlukovaly. Také byl Zn^{2+} detekován v množství jen mírně odlišném od dopovaného.



Obrázek 10: A: CEM I + fluidní popílek + ZnO po 90 dnech, B: prvková mapa Zn, C: EDS spektrum.

Pouze u směsi s fluidním popínkem a ZnO byla ve 14 dnech starých vzorcích nalezena oblast bohatá na zinek, která se s rostoucím časem ztrácí. Zinek je zde pravděpodobně v amorfních sloučeninách, které zatím nejsme schopni detekovat a určit jejich složení.





Obrázek 11: Prvkové mapy vzorku s fluidním popílkem a ZnO po 14 dnech.

5 ZÁVĚR

V této kapitole jsou stručně shrnuty výsledky měření efektu zinku na cementové kompozity, kde směsné cementy byly tvořeny s 15 % náhradou cementu – vysokopecní struskou, vysokoteplotním popílkem a fluidním filtrovým popílkem. Vliv zinku byl zkoumán se třemi jeho sloučeninami: $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$, $ZnCl_2$ a ZnO .

První z testovaných vlastností cementových past byly tokové vlastnosti. U obou rozpustných sloučenin ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ a $ZnCl_2$) nezávisle na přidaném aditivu bylo sledováno snižování tekutosti směsi spolu se zvyšováním obsahu solí vlivem tvorby sloučenin nových. K tomuto jevu dochází, jelikož saturační indexy sloučenin kovů jsou obvykle velmi vysoké a k homogenní nebo spontánní nukleaci dochází velmi rychle. Ve výsledku dochází k nukleaci a agregaci sloučenin kovů. Sloučeniny kovů velmi rychle inklinují ke tvorbě amorfní struktury nebo málo uspořádané struktury cementové pasty, čímž dochází ke snížení tekutosti pasty. Přídavkem ZnO byl pozorován nárůst tekutosti past bez aditiv, což by mohlo souviset s postupným rozpouštěním ZnO a značnou retardací hydratace pozorovanou při kalorimetrických měřeních. Vzorky se struskou a vysokoteplotním popílkem nebyly výrazně ovlivněny přítomností ZnO , v žádném z testovaných množství zinku. U vzorků s fluidním popílkem docházelo k pozvolnému snižování tekutosti cementových past. Snížení tekutosti může být způsobeno výskytem volného vápna v popílcích, které napomáhá ke tvorbě alkalického prostředí, tudíž i k rychlejším hydratačním reakcím a také vzniku $Ca(OH)_2$.

Testovaná aditiva, kromě vysokoteplotního popílku, v množství 15 % výrazně neovlivňují tokové vlastnosti připravených past. Odchylka byla stanovena do 0,2 cm, což může být způsobeno nepřesnostmi při měření. Pouze dávkování vysokoteplotního popílku zvýšilo tekutost pasty o 1,2 cm. Tento efekt je patrně způsoben většími částicemi samotného vysokoteplotního popílku oproti zrnům cementu, jeho nízkou reaktivitou a kulovým tvarem.

Inhibiční efekt Zn^{2+} a vliv aditiv na hydrataci byl zkoumán pomocí isothermální a isoperibolické kalorimetrie. Použití strusky k nahrazení 15 % cementu způsobuje částečné snížení uvolněného tepla a prodloužení indukční periody díky nižší reaktivitě dodávané příměsi ve srovnání s cementem, reakci strusky s CaO , při které dochází k fixaci vápenatých iontů, které se nevyskytují v tak hojné míře jako při reakci čistého cementu, a snížení hodnoty pH. Vyšší reaktivita strusky po delší době, než v případě cementu, je potvrzena vyšší hodnotou uvolněného tepla vypočítaného integrací. Opoždění hydratace bylo sledováno také u vysokoteplotních popílků. Zpomalení hydratace je zde způsobeno reakcemi částic popílku s Ca^{2+} ionty pocházejícími z cementu. Nižší vývoj tepla je způsoben nahrazením velmi reaktivních zrn cementu méně reaktivními částicemi popílku. Ani prostřednictvím pozdější pucolánové reakce nebylo vyvinuto tak vysoké množství tepla. Směsi s fluidním popílkem dosahují vyšších hodnot uvolněného tepla než směsi s vysokoteplotními popílkem, což souvisí s obsahem volného vápna. Na rozdíl od směsi s vysokoteplotním popílkem zde dochází k akceleraci raných fází hydratace, jako jsou počátek tuhnutí a tvrdnutí, což je způsobeno opět vyšším obsahem volného reaktivního vápna.

Se vzrůstajícím množstvím zinečnatých iontů v cementových pastách dochází ke snižování jak maximální teploty (měřené isoperibolickou kalorimetrií), tak i maximálního tepelného toku (měřeno isothermálním kalorimetrem) vlivem retardačního působení zinku. Zinečnaté ionty se inkorporují do membrán obalujících zrna slínkových fází a postupně vytváří nepropustnou membránu pro produkty normální hydratace tvořenou hydroxidovými sloučeninami zinku. Tato membrána spotřebovává Ca^{2+} ionty z pórového roztoku a tím pádem ovlivňuje pH. Po čase

dochází k precipitaci krystalických sloučenin obsahujících zinek a hydratační reakce se opět rozběhnou, ale závisí na množství zinku, sloučenině, ve které se vyskytuje a také na teplotě okolí. Při srovnání obou kalorimetrických metod bylo dosaženo rozdílných výsledků právě z důvodu rozdílných teplot, kdy vlivem vyšší teploty dochází k rychlejšímu průběhu hydratačních reakcí. U isothermálních měření bylo celkové uvolněné teplo z cementových past jen velmi málo ovlivněno přidávanými zinečnatými sloučeninami – $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ a ZnO . Tudíž lze říct, že zinek do koncentrace 1 hm. % obsažený v těchto sloučeninách výrazně neovlivňuje celkové množství uvolněného tepla. Naopak výrazný vliv byl zaznamenán u směsí s $ZnCl_2$, kde docházelo ke snižování tepla spolu s rostoucím množstvím $ZnCl_2$. Na tento efekt může mít vliv jak nedostatečná homogenita směsí, díky výraznému snížení tekutosti past s $ZnCl_2$, tak i precipitace odlišných krystalických sloučenin. S rostoucí koncentrací Zn^{2+} dochází k výraznějšímu oddálení počátku tuhnutí na kalorimetrických křivkách u všech testovaných kompozitů. Odhadnuté doby konců indukčních period byly vyneseny do grafů oproti obsahu zinku a proloženy exponenciální závislostí ve tvaru: $y = A_1 \cdot \exp \frac{-x}{t_1} + y_0$. Pro všechna testovaná aditiva i pro všechny zkoumané sloučeniny byly nalezeny u obou kalorimetrických metod velmi dobré shody mezi experimentálními daty a proloženou exponenciální funkcí. U obou rozpustných solí bylo naměřeno velmi podobné retardační působení, pouze u vyšších koncentrací zinku dochází k výraznějšímu inhibičnímu působení $ZnCl_2$. To lze vysvětlit jak tvorbou hutnější pasty, tak i výraznějším rozpouštěním $ZnCl_2$. Největší prodloužení indukčních period bylo prokázáno u vzorků s ZnO , kde dochází vlivem jeho velmi pomalého rozpouštění k delšímu retardačnímu působení. Posledním získaným efektem bylo zvyšování tepla uvolněného během indukčních period spolu s rostoucím množstvím zinečnatých sloučenin, což může souviset s jejich rozpouštěním.

U připravených cementových kompozitů obohacených o aditiva a sloučeniny zinku byly též sledovány mechanické vlastnosti – měření pevností v tahu za ohybu a tlaku. Směs s 15 % strusky dosahovala v raném stadiu hydratace nižších pevností v ohybu než čistá cementová pasta vlivem pomalejších reakcí. V průběhu dalších stádií hydratace se pevnosti vyrovnaly hodnotám past z čistého PC. Naměřené pevnosti v tlaku u vzorků se struskou byly v raných stádiích hydratace také nižší, ale po uplynutí 28 a 90 dní došlo ke zvýšení o více jak 10 MPa vlivem pucolánové reakce. Vzorky s vysokoteplotním popílkem vykazovaly již po uplynutí 24 hodin srovnatelné pevnosti v tahu za ohybu s čistě cementovým vzorkem. Již po uplynutí prvního týdne hydratace dochází k jejich zvýšení nad referenční vzorek. Důvodem bude pravděpodobně výskyt tvrdých (převážně mullitových) fází přítomných ve vysokoteplotním popílkem. Pro pevnosti v tlaku byly zaznamenány podobné trendy jako v případě pevností v ohybu s tím rozdílem, že ke zvýšení pevností nad referenční vzorek dochází až po 28 dnech zrání. Výsledky zkoušek pevností v tahu za ohybu u vzorků s fluidním popílkem neprokázaly výraznější změny v závislosti na době zrání zkušebních těles. Pevnosti se pohybují od 4,5 do 4,8 MPa, což jsou hodnoty nižší než pro čistě cementové pasty. Pouze pevnosti dosažené po 24 hodinách hydratace dosahují srovnatelných hodnot s cementovým vzorkem. Pevnost v tlaku byla již po 28 dnech vyšší než reference, což znamená nejvyšší dosažené pevnosti ze všech vzorků.

Vlivem inhibice hydratačních reakcí dochází ke snižování mechanických vlastností zkušebních tělísek v raných dobách. Tento efekt je výraznější se zvyšujícím se množstvím Zn^{2+} . Všeobecně byl u pevností zaznamenán růst spolu se zvyšujícím se stářím vzorků díky probíhajícím hydratačním reakcím a procesům. Případné snížení bylo způsobeno hlavně u pevností v tahu za ohybu delší retardací. U pucolánových příměsí mohlo měření probíhat ve fázi pucolánové reakce, kdy dochází k dodatečnému rozpouštění portlanditu a amorfních sloučenin křemíku, nebo také

vlivem nedostatečné homogenity tělísek (přítomnost mikrotrhlin), což způsobuje snížení především pevností v tahu za ohybu. U pevností v tlaku bylo detekováno jejich postupné snižování s rostoucí koncentrací přítomného zinku.

Přítomnost krystalických sloučenin obsahující jak Zn^{2+} , tak i NO_3^- a Cl^- byla dokázána pomocí rentgenové difrakční analýzy připravených kompozitů. U směsi s $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ byl objeven v literatuře velmi diskutovaný minerál: $Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$ a dusičnanový aniont byl navázán do struktury monosulfátu, kde došlo k narazení SO_4^{2-} právě NO_3^- a $Ca(OH)_2$: $3 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0,83 Ca(NO_3)_2 \cdot 0,17 Ca(OH)_2 \cdot 9,5 H_2O$. Obě tyto sloučeniny byly detekovány u všech vzorků bez ohledu na přítomnou příměs. Jak již bylo zmíněno u vzorků s $ZnCl_2$ byly nalezeny zcela odlišné krystalické minerály, a to $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$ a $Ca_2Al(OH)_6Cl(H_2O)_2$. Obě se ve vzorcích vyskytují již po prvních 24 hodinách. Zatímco množství $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$ se s rostoucí dobrou zráním příliš nemění, u $Ca_2Al(OH)_6Cl(H_2O)_2$ dochází k pozvolnému nárůstu. Kompozity s ZnO obsahovaly stejný minerál zinku jako směsi s $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O - Ca[Zn_2(OH)_6](H_2O)_2$. Tato sloučenina byla detekována již po 24 hodinách a její množství se s prodlužujícím časem příliš neměnilo. Taktéž byl u těchto vzorků nalezen nezreagovaný ZnO i po 7 dnech, což podporuje teorii pomalejšího rozpouštění a tím pádem i delšího vlivu na hydratační reakce. Získané výsledky potvrzují vznik krystalické sloučeniny obsahující zinek již po 24 hodinách v množství, které se s časem nemění. Tudíž právě ionty Zn^{2+} , které zůstávají inkorporovány do membrány CSH gelu obalující zrna cementu způsobují retardaci hydratačních reakcí. Taktéž dochází ke tvorbě krystalických sloučenin zinku pouze ve velmi malých množstvích (do 6 hm. %). Tyto sloučeniny vznikají velmi rychle, což znamená jejich rychlou precipitaci a snižování Ca^{2+} iontů z pórového roztoku díky navazování do těchto struktur. Kvůli nezvyšujícímu se obsahu zinečnatých sloučenin se zráním vzorků, dochází ke vzniku pevnějších vazeb zinku spolu s amorfni fází.

Koncentrace dávkovaných Zn^{2+} iontů do směsí byla vyšší než obsah zinečnatých iontů v krystalických sloučeninách. Tudíž byly sledovány pH a prvkové složení vodných výluhů zkušebních tělísek. Hodnoty pH a koncentrace vápníku byly silně ovlivněny hydratační fází během průběhu testů. Všeobecně ale docházelo ke snižování obsahu vyluhovatelného vápníku s rostoucím stářím vzorků díky hydratačním reakcím, kde dochází k silnější vazbě iontů Ca^{2+} . Dále se uvolňuje větší množství Si^{4+} s rostoucím stářím směsí. Křemík je pravděpodobně uvolňován z povrchů zkušebních tělísek, díky uložení vzorků ve vlhkém alkalickém prostředí zracích van a karbonatů. K uvolňování Zn^{2+} dochází pouze v raných hydratačních fázích, kde je zinek velmi slabě poután nebo se nachází volný v pórovém roztoku. Tento výsledek by odpovídal vzniku amorfních nebo velmi málo uspořádané struktury cementové pasty. Struktura s vysokou entropií se tedy vyvíjí první a pak se transformuje do více stabilní fáze.

I když u některých výluhů byly koncentrace zinečnatých iontů vyšší, než jsou přípustné pro znečištění povrchových vod dle zákona číslo 61/2003, byly úvodní ekotoxikologické testy na *Sinapis alba* negativní. Tento výsledek značí zdravotní nezávadnost připravených cementových kompozitů.

Jelikož stále zůstala zodpovězena otázka vázání zinku v cementových kompozitech, tedy kromě krystalických sloučenin, byly vzorky podrobeny analýze infračerveným spektrometrem. Kromě klasických pásů patřící cementové pastě, byly detekovány u všech sloučenin též pásy patřící vibraci $O-H$ portlanditu, i když nebyl detekován XRD analýzou. Tudíž portlandit ve vzorcích figuruje ale ve velmi malých množstvích. Pro směsi s $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ byl objeven posun vibrace ν_2 patřící $O-H$ díky přítomnosti krystalicky vázané vody. Dále byl detekován posun pásu ν_3 $Si-O$ k vyšším vlnovým číslům. Tedy zbytek Zn^{2+} iontů může být inkorporován do struktur CSH , etringitu

nebo monosulfátu. Detekovaný vlnčet $3\ 601\ \text{cm}^{-1}$ lze přiřadit hydroxidovým sloučeninám zinku: $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$, $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ a $\text{Ca}(\text{Zn}(\text{OH})_3)_2 \cdot 2\ \text{H}_2\text{O}$, atd. Pomocí infračervené spektrometrie byl prokázán vznik hydroxidových sloučenin, které obsahují ionty Zn^{2+} a také jejich navázání do produktů hydratačních reakcí cementových past.

Mikrostruktura cementových kompozitů byla výrazně ovlivněna přítomností zinečnatých sloučenin pouze v raných dobách hydratace, díky inhibičnímu působení. S rostoucím časem dochází ke tvorbě kompaktní struktury, která je velmi podobná referenčním měřením. U vzorku s fluidním popílkem a ZnO se podařilo na vzorku starém 14 dní nalézt a detekovat strukturu, která obsahuje větší množství zinku. Měření této fáze bylo velmi problematické, jelikož se jedná o velmi tenký film, který pokrývá zrno cementové pasty. Tento obrázek dokazuje inkorporaci zinku do amorfních struktur cementové pasty. Na většině prvkových map bylo odhaleno rovnoměrné zastoupení zinku v celé cementové matrici, což opět odpovídá vzniku pevných vazeb iontů Zn^{2+} s cementovou matricí (ať už vznik nových krystalických sloučenin, nebo jeho inkorporace do amorfních struktur). Dále byla nalezena mapa, která potvrzuje pozitivní vliv Zn^{2+} na rozpouštění vápníku z cementových fází, ale zároveň dochází k inhibici hydratace. U několika vzorků se zinkem byly nalezeny kompaktní portlanditové struktury, vzniklé především díky snížení aktivační energie potřebné pro jeho precipitaci na nových rozhraních, které mohou lokálně zpevňovat výsledný materiál.

6 LITERATURA

1. COLLEPARDI, M. *Moderní beton*. 1. vyd. Praha: Pro Českou komoru autorizovaných inženýrů a techniků činných ve výstavbě(ČKAIT) vydalo Informační centrum ČKAIT, 2009, 342 s. Betonové stavitelství. ISBN 978-80-87093-75-7.
2. GINEYS, N., G. AOUAD a D. DAMIDOT. Managing trace elements in Portland cement – Part I: Interactions between cement paste and heavy metals added during mixing as soluble salts. *Cement and Concrete Composites*. 2010, **32**(8): 563-570. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2010.06.002. ISSN 09589465.
3. CHEN, Q.Y., M. TYRER, C.D. HILLS, X.M. YANG a P. CAREY. Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review. *Waste Management*. 2009, **29**(1): 390-403. DOI: 10.1016/j.wasman.2008.01.019. ISSN 0956053x.
4. AĪTCIN, P.-C. *Vysokohodnotný beton*. 1. české vyd. Praha: ČKAIT, 2005, 320 s. Betonové stavitelství. ISBN 80-867-6939-9.
5. HLAVÁČ, J. *Základy technologie silikátů*. 2. uprav. vyd. Praha: SNTL, 1981, 516 s.
6. TAYLOR, H. F. W. *Cement chemistry*. [2nd pr.]. London: Academic Press, 1990. ISBN 01-268-3900-X.
7. *Lea's chemistry of cement and concrete*. 4th ed. Editor Peter C Hewlett. Oxford: Elsevier, 2004, 1057 s. ISBN 07-506-6256-5.
8. ŠILER, P. *Studium vlivu přísad a příměsí na vlastnosti vysokohodnotných betonů*. Brno, 2009. Dizertační práce. VUT v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce Jaromír Havlica.
9. PYTLÍK, Petr. *Technologie betonu*. 2. vyd. Brno: VUTIUM, 390 s. ISBN 80-214-1647-5.
10. UCHIKAWA, H. Effect of blending components on hydration and structure formation. *8th international congress on the chemistry of cement, Rio de Janeiro, Brasil, Sept. 22 -27. 1986*, č. 1.
11. YU, Q., S. NAGATAKI, J. LIN, T. SAEKI a M. HISADA. The leachability of heavy metals in hardened fly ash cement and cement-solidified fly ash. *Cement and Concrete Research*. 2005, vol. 35, issue 6, s. 1056-1063. DOI:10.1016/j.cemconres.2004.03.031.
12. HILLS, C. D., C. J. SOLLARS a R. PERRY. A calorimetric and microstructural study of solidified toxic wastes — part 2: A model for poisoning of OPC hydration. *Waste management*. 1994, č. 14, 601 - 612.
13. TRUSSELL, S. a R. D. SPENCE. A review of solidification/stabilization interferences. *Waste management*. 1994, roč. 14, č. 6, 507 - 519. DOI: 0956-053X(94)00046-8.
14. CRANNELL, B. S., T.T. EIGHMY, J. E. KRZANOWSKI, J.D. EUSDEN, E. L. SHAW a C. A. FRANCIS. Heavy metal stabilization in municipal solid waste combustion bottom ash using soluble phosphate. *Waste Management*. 2000, **20**(2-3): 135-148. PII: S0956-053(99)00312-8.
15. HILLS, C. D., C. J. SOLLAR a R. PERRY. A calorimetric and microstructural study of solidified toxic wastes - part 1: A classification of OPC/waste interference effects. *Waste management*. 1994, roč. 14, č. 7, 589 - 599. DOI: 0956-053X(94)00055-7.

16. ASAVAPISIT, S., G. FOWLER a C. R. CHEESEMAN. Solution chemistry during cement hydration in the presence of metal hydroxide wastes. *Cement and concrete research*. 1997, č. 27, 1249 – 1260, PII: S0008-8846(97)00109-9.
17. LANGE, L. C., C. D. HILLS, A. B. POOLE. The effect of accelerated carbonation on the properties of cement-solidified waste forms. *Waste management*. 1997, č. 16, 757 –763, PII: S0956-053X(97)00022-6.
18. WEEKS, C., R. J. HAND a J. H. SHARP. Retardation of cement hydration caused by heavy metals present in ISF slag used as aggregate. *Cement and concrete composites*. 2008, č. 30, 970 - 978. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2008.07.005.
19. GOUGAR, M. L. D., B. E. SCHEETZ a D. M. ROY. Ettringite and C-S-H Portland cement phases for waste ion immobilization: A review. *Waste management*. 1996, roč. 16, č. 4, 295 - 303. PII: S0956-053X(96)00072-4.
20. GINEYS, N., G. AOUAD a D. DAMIDOT. Incorporation of trace elements in Portland cement clinker: Thresholds limits for Cu, Ni, Sn or Zn. *Cement and concrete research*. 2011, č. 41, 1177 - 1184. DOI: 10.1016/j.cemconres.2011.07.006.
21. GINEYS, N., G. AOUAD a D. DAMIDOT. Managing trace elements in Portland cement - Part II: Comparison of two methods to incorporate Zn in cement. *Cement and concrete composites*. 2011, č. 33, 629 - 636. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2011.03.008.
22. ROSSETTI, V. A. a F. MEDICI. Inertization of toxic metals in cement matrices: Effects on hydration, setting and hardening. *Cement and concrete research*. 1995, roč. 25, č. 6, 1147 - 1152. PII: 0008-8846(95)00106-9.
23. ATAIE, F. F., M. C. G. JUENGER, S. C. TAYLOR-LANGE a K. A. RIDING. Comparison of the retarding mechanisms of zinc oxide and sucrose on cement hydration and interactions with supplementary cementitious materials. *Cement and Concrete Research*. 2015, 72: 128-136. DOI: 10.1016/j.cemconres.2015.02.023. ISSN 00088846.
24. MOULIN, I., W. E. E. STONE, J. SANZ, J.-Y. BOTTERO, F. MOSNIER a C. HAEHNEL. Lead and Zinc Retention during Hydration of Tri-Calcium Silicate: A Study by Sorption Isotherms and ²⁹Si Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *Langmuir*. 1999, **15**(8): 2829-2835. DOI: 10.1021/la981062u. ISSN 0743-7463.
25. STEPHAN, D., H., D. KNÖFEL, E. EBER a R. RÄRDTL. Influence of Cr, Ni and Zn on the properties of pure clinker phases: Part I C3S. *Cement and concrete research*. 1999, (29): 545-552, PII: S0008-8846(99)00009-5.
26. STEPHAN, D., H., D. KNÖFEL, E. EBER a R. RÄRDTL. Influence of Cr, Ni and Zn on the properties of pure clinker phases: Part II C3A and C4AF. *Cement and concrete research*. 1999, (29): 651-657, PII: S0008-8846(99)00008-3.
27. HAMILTON, I. W., N. M. SAMMES. Encapsulation of steel foundry bag house dusts in cement mortar. *Cement and concrete research*. 1999, č. 29, 55 - 61. PII: S0008-8846(98)00169-0.
28. ZIEGLER, F., A. M. SCHEIDEGGER, C. A. JOHNSON, R. DÄHN a E. WIELAND. Sorption Mechanisms of Zinc to Calcium Silicate Hydrate: X-ray absorption fine structure (XAFS) investigation. *Environmental Science*. 2001, **35**(7): 1550-1555.

29. ROSE, J., I. MOULIN, A. MASION, P. M. BERTSCH, M. R. WIESNER, J.-Y. BOTTERO, F. MOSNIER a C. HAEHNEL. X-ray Absorption Spectroscopy Study of Immobilization Processes for Heavy Metals in Calcium Silicate Hydrates. 2. Zinc. *Langmuir*. 2001, **17**(12): 3658-3665. DOI: 10.1021/la001302h.
30. QIAN, G. R., J. SHI, Y. L. CAO, Y. F. XU a P. C. CHUI. Properties of MSW fly ash–calcium sulfoaluminate cement matrix and stabilization/solidification on heavy metals. *Journal of Hazardous Materials*. 2008-03-21, vol. 152, issue 1, s. 196-203. DOI:10.1016/j.jhazmat.2007.06.118.
31. ZIEGLER, F., R. GIERÉ a C. A. JOHNSON. Sorption Mechanisms of Zinc to Calcium Silicate Hydrate: Sorption and Microscopic Investigations. *Environmental Science*. 2001, **35**(22): 4556-4561. DOI: 10.1021/es001768m. ISSN 0013-936x.
32. STUMM, A., K. GARBEV, G. BEUCHLE, L. BLACK, P. STEMMERMANN a R. NÜESCH. Incorporation of zinc into calcium silicate hydrates, Part I: formation of C-S-H(I) with C/S=2/3 and its isochemical counterpart gyrolite. *Cement and Concrete Research*. 2005, **35**(9): 1665-1675. DOI: 10.1016/j.cemconres.2004.11.007. ISSN 00088846.
33. JOHNSON, C. A. a M. KERSTEN. Solubility of Zn(II) in Association with Calcium Silicate Hydrates in Alkaline Solutions. *Environmental Science*. 1999, **33**(13): 2296-2298. DOI: 10.1021/es9808651. ISSN 0013-936x.
34. ZIEGLER, F., C. A. JOHNSON The solubility of calcium zincate (CaZn₂(OH)₆.2H₂O). *Cement and concrete research*. 2001, (31): 1327-1332, PII: S0008-8846(01)00557-9.
35. MCWHINNEY, H. G., D. L. COCKE. A surface study of the chemistry of zinc, cadmium and mercury in Portland cement. *Waste management*. 1993, č. 13, 117 - 123.
36. BERGER, S., C. CAU DIT COUMES, J.-B. CHAMPENOIS, T. DOUILLARD, P. LE BESCOP, G. AOUAD a D. DAMIDOT. Stabilization of ZnCl₂-containing wastes using calcium sulfoaluminate cement: Leaching behavior of the solidified waste form, mechanisms of zinc retention. *Journal of Hazardous Materials*. 2011, 194: 268-276. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.07.102. ISSN 03043894.
37. LUDWIG, Ch., F. ZIEGLER, A. JOHNSON. Heavy metal binding mechanisms in cement-based waste materials. *Waste materials in construction: Putting theory into practice*. 1997, 459-468.
38. POPPE, A.-M. a G. DE SCHUTTER. Cement hydration in the presence of high filler contents. *Cement and Concrete Research*. 2005, **35**(12): 2290-2299. DOI: 10.1016/j.cemconres.2005.03.008. ISSN 00088846.
39. NOCHAIYA, T., Y. SEKINE, S. CHOOPUN a A. CHAIPANICH. Microstructure, characterizations, functionality and compressive strength of cement-based materials using zinc oxide nanoparticles as an additive. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015, (630): 1-10. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.11.043. ISSN 09258388.
40. DE SCHUTTER, G., L. TAERWE. General hydration model for Portland cement and blast furnace slag cement. *Cement and concrete research*. 1995, **25**(3): 593-604, PII: 0008-8846(95)00048-8.
41. DE SCHUTTER, G. Fundamental and practical study of thermal stresses in hardening massive concrete elements. Ghent, Belgium, 1996. PhD degree. Ghent University.

42. BENSTED, J.. Some applications of conduction calorimetry to cement hydration. *Advances in Cement Research*. 1987,**1**(1): 35-44. DOI: 10.1680/adcr.1987.1.1.35. ISSN 0951-7197.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

<i>AFm</i>	fáze se všeobecným vzorcem $[Ca_2(Al, Fe)(OH)_6]X \cdot xH_2O$
<i>AFt</i>	fáze se všeobecným vzorcem $[Ca_3(Al, Fe)(OH)_6]X_3 \cdot xH_2O$
GBFS	vysokopecní struska (granulated blast furnace slag)
<i>CAH</i>	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot H_2O$
CEM I 42,5 R	portlandský cement, kde normalizovaná pevnost po 28 dnech je v rozmezí od 42,5 do 62,5 MPa a počátek tuhnutí je minimálně 60 minut, R je označení nejnižší možné počáteční pevnosti po 2 dnech – 20,0 MPa
CEM II/A-M	portlandský směsný cement, kde slínek je obsažen od 80 do 88 % a příměsi jsou požitý mezi 12 a 20 %
<i>CH</i>	portlandit, $Ca(OH)_2$
CSH	$CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$
C_2AH_8	$2 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8 H_2O$
C_2S	belit, $2 CaO \cdot SiO_2$
C_3A	celit, $3 CaO \cdot Al_2O_3$
C_3AH_6	hydrogranát, $3 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6 H_2O$
C_3S	alit, $3 CaO \cdot SiO_2$
C_4AF	brownmillerit, $4 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$
C_4AH_{19}	$4 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 19 H_2O$
$C_4\bar{A}\bar{S}H_{12}$	monosulfát, $4 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12 H_2O$
$C_6\bar{A}\bar{S}_3H_{32}$	etringit, $C_3A \cdot 3 CaSO_4 \cdot 32 H_2O$
ČSN EN	česká technická norma, se základem v normě evropské
EDS	energo-disperzní spektrometr (energo-dispersive spectrometer)
FTIR	infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (infra-red spectroscopy with Fourier transformation)
ICP-OES	indukčně vázané plazma s opticky emisním spektrometrem (inductively coupled plasma with optical emission spectrometer)
IR	infračervená oblast elektromagnetického spektra (infra-red)
PC	portlandský cement
<i>Ref I</i>	kontrolní cementový vzorek bez příměsí a zinku
<i>Ref II</i>	kontrolní cementový vzorek se struskou, ale bez zinku
<i>Ref III</i>	kontrolní cementový vzorek s vysokoteplotním popílkem, ale bez zinku
<i>Ref IV</i>	kontrolní cementový vzorek s fluidním popílkem, ale bez zinku
SEM	skenovací elektronová mikroskopie (scanning electron microscopy)
XAFS	metoda rentgenové spektroskopie (X-ray absorption fine structure spectroscopy)
XRD	rentgenová difrakce (X-ray diffraction)

CURRICULUM VITAE

Jméno a příjmení: Ing. Iva Kolářová

Adresa:

Odbojářů3111
767 01 Kroměříž

Kontakty:

e-mail: xckolarovai@fch.vutbr.cz

Datum narození: 23.01.1987

Státní příslušnost: česká

Rodinný stav: svobodná

Dosažené vzdělání:

Středoškolské: Gymnázium Ladislava Jaroše Holešov, 2002 – 2006, všeobecné vzdělání

Vysokoškolské: Vysoké učení technické v Brně, 2006 – 20011, Chemická fakulta, obor Chemie a technologie ochrany životního prostředí

Pracovní zkušenosti:

01.01.2012 – 31.12.2015 Technický pracovník pro anorganické materiály, Centrum materiálového výzkumu na FCH VUT v Brně.

Jazykové znalosti:

český jazyk – rodilý mluvčí

anglický jazyk – pokročilý, aktivně

německý jazyk – pasivně

Konference a semináře:

25. 5. – 29. 5. 2015 37. Mezinárodní český a slovenský kalorimetrický seminář v Třešti, příspěvek s názvem Vliv dusičnanu zinečnatého na vlastnosti portlandského cementu a portlandského cementu s popílkem. s. 69-72, sborník s ISBN: 978-80-7395-899-2.

3. 6. - 5.6.2014 ICEBMP 2014: Ekologie a nové stavební hmoty a výrobky, Černá hora, příspěvek s názvem Vliv zinečnatých sloučenin na hydrataci a mechanické vlastnosti portlandského cementu, článek v anglickém jazyce s DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1000.43. ISSN 1662-8985.

6. 12 2013 Studentská konference Chemie je život v Brně na FCH VUT, příspěvek s názvem The influence of zinc on the hydration and compressive strength of Portland cement., abstrakt na straně 87, sborník s ISBN:978-80-214-4823- 0.

27. 5. – 31. 5. 2013 35. Mezinárodní český a slovenský kalorimetrický seminář v Třeboni, příspěvek s názvem Využití izotermální, izoperibolické a roztokové kalorimetrie pro studiu hydratace portlandského cementu, sborník s ISBN, abstrahováno v Chemical abstracts, dohledatelné přes SciFinder

23. – 27. 8. 2012 Junior Euromat The federation of European Materials Societies, příspěvek s názvem Application of a multicell isoperibolic – semiadiabatic calorimeter for the measurement of the effect of different additives on the hydration process of ordinary Portland cement

Publikační činnost:

2014 – 2015 Spolupráce na tvorbě studijních materiálů (skript) s názvem Instrumentation in materials engineering.

Impaktované články:

ŠILER, P., P. BAYER, T. SEHNAL, I. KOLÁŘOVÁ, T. OPRAVIL, F. ŠOUKAL, Effects of high-temperature fly ash and fluidized bed combustion ash on the hydration of Portland cement, *Construction and Building Materials*, 2015, **78**, 181-188, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2015.01.032. ISSN 0950-0618

ŠILER, P.; KOLÁŘOVÁ, I.; KRÁTKÝ, J.; HAVLICA, J.; BRANDŠTETR, J. Influence of superplasticizers on the course of Portland cement hydration. *Chemical Papers*, 2014, roč. 68,č. 1, s. 90 – 97. DOI: 10.2478/s11696-013-0413-x, ISSN: 0366-6352

ŠILER, P.; KRÁTKÝ, J.; KOLÁŘOVÁ, I.; HAVLICA, J.; BRANDŠTETR, J. Calorimetric determination of the effect of additives on cement hydration process. *Chemical Papers*, 2013, roč. 67, č. 2, s. 213-220. ISSN: 0366- 6352.

Články v databázi Scopus:

KOLÁŘOVÁ, I., P. ŠILER, F. ŠOUKAL, The Influence of Zinc on the Hydration and Compressive Strength of Portland Cement, *Advanced Materials Research*. 2014, **1000**, p. 43-46, DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1000.43. ISSN 1662-8985.

ŠILER, P., O. BEZDĚK, I. KOLÁŘOVÁ, E. BARTONÍČKOVÁ, T. OPRAVIL a F. ŠOUKAL. The Influence of Aggregates on the Properties of Concrete. *Advanced Materials Research*. 2014, **1000**: 277-280. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1000.277. ISSN 1662-8985.

Články v databázi SciFinder

ŠILER, P., KOLÁŘOVÁ, I. Use of isothermal, isoperibolic, and solution calorimetry to study hydration of Portland cement. *Mezinárodní Český a Slovenský Kalorimetrický Seminář, 35th, Třeboň, Czech Republic*. 2013, 81-84. ISBN: 978-80-7395-611-0.

Stáž:

září – prosinec 2012 – studijní pobyt na National Cheng Kung University, Taiwan

červen 2015 – studijní pobyt na belgické univerzitě v Ghentu, Magnel Laboratory for Concrete Research, Department of Structural Engineering