



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

STUDIUM OVLIVNĚNÍ HYDRATACE PORTLANDSKÉHO CEMENTU PŮSOBENÍM ZINKU

THE STUDY OF ZINC INFLUENCE ON PORTLAND CEMENT HYDRATION.

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Martin Ptáček

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Pavel Šiler, Ph.D.

BRNO 2019

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1349/2018 Akademický rok: 2018/19
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Bc. Martin Ptáček**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Pavel Šiler, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Studium ovlivnění hydratace portlandského cementu působením zinku

Zadání diplomové práce:

- 1) Zjistit vliv zinku na tvorbu portlanditu
- 2) Zjistit množství zinku, které se do stává do porového roztoku během hydratace
- 3) Stanovit změnu aktivační energie působením zinku

Termín odevzdání diplomové práce: 17.5.2019:

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

Bc. Martin Ptáček
student(ka)

Ing. Pavel Šiler, Ph.D.
vedoucí práce

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

V Brně dne 31.1.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Téma této práce je sledování vlivu zinku na hydratační proces v portlandském směsném cementu (konkrétně s příměsí jemně mleté granulované vysokopeční strusky, vysokoteplotního a fluidního popílku). Jak velké množství zinku a v jakém čase zůstává v pórovém roztoku během hydratace. Také byla zjišťována aktivační energie směsi cementu se zinkem ve formě rozpustných solí ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a ZnCl_2) a nerozpustného oxidu (ZnO) pomocí izotermální kalorimetrie. Pomocí metody XRF bylo zjištěno složení v průběhu hydratace. Izotermickou kalorimetrií byl zkoumán retardační efekt zinkua a také za pomoci této metody byla vypočítána aktivační energie. Metody XRF a ICP-OES byly použity pro měření obsahu zinku v pórovém roztoku. A množství portlanditu bylo sledováno metodou DTA a XRF.

ABSTRACT

The topic of this work is the monitoring of the effect of zinc on the hydration process in Portland mixed cement (specifically with the addition of finely ground granulated blast-furnace slag, high temperature fly ash and fluidized bed combustion filter ash). How much zinc and at what time it remains in the pore solution during hydration. Activation energy of a mixture of cement with zinc in the form of soluble salts ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and ZnCl_2) and insoluble oxide (ZnO) by isothermal calorimetry was also investigated. The XRF method has shown composition during hydration. The zinc retardation effect was investigated by isothermal calorimetry and activation energy was calculated using this method. The XRF and ICP-OES methods were used to measure the zinc content of the pore solution. And the amount of portlandite was monitored by the DTA and XRF method.

KLÍČOVÁ SLOVA

Zinek, portlandský cement, jemně mletá granulovaná vysokopeční struska, vysokoteplotní popílek, fluidní filtrový popílek, XRD, XRF, DTA, ICP-OES, pórový roztok

KEY WORDS

Zinc, Portland cement, finely ground granulated blast-furnace slag, high temperature fly ash, fluidized bed combustion filter ash, XRD, XRF, DTA, ICP-OES, pore solution, isothermal calorimetry

PTÁČEK, Martin. *Studium ovlivnění hydratace portlandského cementu působením zinku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2019. 50 s. Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Ing. Pavel Šiler, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

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

Podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych tímto poděkoval vedoucímu mé diplomové práce Ing. Pavlu Šilerovi, Ph.D. za pomoc, cenné rady, ochotu, věnovaný čas a trpělivost.

Obsah

1	Úvod.....	8
2	Teoretická část.....	9
2.1	Portlandit	9
2.2	Hydratace cementu	9
2.3	Počáteční reakce	11
2.4	Popílký	11
2.4.1	Vysokoteplotní popílký.....	12
2.4.2	Fluidní popílký	12
2.4.3	Hydratační reakce popílký	13
2.5	Struska.....	13
2.5.1	Hydratační reakce strusky.....	13
2.6	Zinek	14
2.6.1	Vliv zinku na hydrataci cementu.....	14
2.6.2	Vliv zinku na mechanické vlastnosti a jeho uvolňování.....	14
2.7	DTA Diferenční termická analýza	16
2.7.1	Úvod.....	16
2.7.2	Zařízení	16
2.8	XRD Rentgenová difrakční analýza	17
2.8.1	úvod	17
2.8.2	Princip fungování	18
2.8.3	Vzorky.....	18
2.9	Indukčně vázané plazma	19
2.9.1	Vznik indukčně vázaného plazmatu	20
2.9.2	Zdroje plazmatu.....	20
2.10	XRF rentgenová fluorescence.....	21
3	Experimentální část.....	22
3.1	Použité přístroje	22
3.2	Použité látky	22
3.3	Příprava pórového roztoku	22
3.4	TGA	23

3.5	XRD	23
3.6	XRF a ICP-OES.....	23
3.7	Izotermická kalorimetrie	24
4	Výsledky a diskze	26
4.1	Rentgenová difrakce	26
4.1.1	Cement bez příměsí	26
4.1.1.1	Referenční vzorek 1.....	26
4.1.1.2	Cem + Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O.....	27
4.1.1.3	Cem + ZnCl ₂	27
4.1.1.4	Cem + ZnO	28
4.1.2	Cem + struska.....	28
4.1.2.1	Referenční vzorek 2.....	28
4.1.2.2	Cem + struska + Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O.....	29
4.1.2.3	Cem + struska + ZnCl ₂	29
4.1.2.4	Cem + struska + ZnO	30
4.1.3	Cem + vysokoteplotní popílek	30
4.1.3.1	Referenční vzorek 3.....	30
4.1.3.2	Cem + vysokoteplotní popílek + Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	31
4.1.3.3	Cem + vysokoteplotní popílek + ZnCl ₂	31
4.1.3.4	Cem + vysokoteplotní popílek + ZnO	32
4.1.4	Cem + fluidní popílek	32
4.1.4.1	Referenční vzorek 4.....	32
4.1.4.2	Cem + fluidní popílek + Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O.....	33
4.1.4.3	Cem + fluidní popílek + ZnCl ₂	33
4.1.4.4	Cem + fluidní popílek + ZnO	34
4.2	Kalorimetrie.....	34
4.2.1	Aktivační energie.....	34
4.2.2	Cem + zinek	35
4.2.3	Cem + struska + zinek	37
4.2.4	TGA	39
4.3	ICP + XRF.....	42
5	Závěr	44
6	Literatura	46

7	Seznam použitých zkratek a symbolů.....	50
---	---	----

1 ÚVOD

Ve stavebním průmyslu patří mezi nejdůležitější materiály portlandský cement a betony na jeho bázi. Ten může být použit jako stavební materiál díky tomu že hydratací cementu ztratí tvárnost a získá pevnost. Při hydrataci dochází k chemickým reakcím mezi minerály slinku, vodou a síranem vápenatým, čímž dochází ke vzniku hydratačních produktů a změně mikrostrukturních vlastností. Vzniklé cementové fáze jsou díky menším rozměrům, deformacím v krystalové mřížce a přítomnosti iontů nečistot reaktivnější než původní směs. [1, 2]

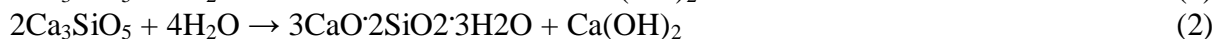
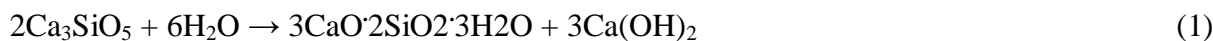
K portlandskému cementu, kterého musí být alespoň 65 %, jsou také přidávány příměsi jako popílky, vysokopecní struska, křemičitý úlet. Tyto směsi jsou nadále používány jako cementy pro různé použití. V těchto směsích roste obsah stopových prvků, které jsou přidávány ve formě příměsí nebo znečištěných materiálech. Zinek ovlivňuje hydrataci cementu, kdy dochází ke vzniku retardačních produktu. [3, 4, 5]

Tato práce je zaměřená na to jak zinek ovlivňuje hydrataci cementu, aktivační energii tohoto procesu, a zda a jak dlouho je zinek obsažen v pórovém roztoku.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 PORTLANDIT

Portlandit je minerální název krystalického hydroxidu vápenatého, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, a je vápenatým analogem brucitu ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). V cementových materiálech portlandit vzniká hydratací trikalciumpilikátu (Ca_3SiO_5) (alitu), který je také zapisován jako C_3S a dikalciumsilikátu (Ca_2SiO_4) (belit) který je zapisován jako C_2S , jak je uvedeno v následujících rovnicích (1) a (2):



kde první produkt v obou reakcích ($3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) je hydratovaný kalciumsilikát v gelové fázi (C-S-H gel), který je další důležitou složkou hydratované cementové pasty. Zatímco tyto dvě chemické reakce jsou podobné z hlediska vzniklých sloučenin (tj. C-S-H gel a portlandit), vykazují různé reakční rychlosti. První reakce je zodpovědná za počáteční pevnost, zatímco druhá, která má nižší reaktivitu, přispívá k pevnosti hydratované cementové pasty v pozdějších fázích. Při zahřátí na 500°C se očekává, že se portlandit rozloží na oxid vápenatý a vodu [6]:



2.2 HYDRATAČE CEMENTU

Porozumění kinetických mechanismů hydratace cementu protíná jak akademické tak praktické zájmy. Z akademického hlediska jsou chemické a mikrostrukturní jevy, které charakterizují hydrataci cementu, poměrně složité a vzájemně závislé, takže je obtížné vyřešit jednotlivé mechanismy nebo parametry, které určují jejich rychlost. Fundamentální studium hydratace je proto významné z hlediska experimentálních technik a metod vícenásobného teoretického modelování. Z praktičtějšího hlediska vede cesta k výrobě udržitelnějších betonových materiálů ke komplexnějším návrhům směsí, které zahrnují zvýšená množství sekundárních minerálních přísad, často vznikajících jako vedlejší produkty jiných průmyslových procesů, a širokou škálu chemických přísad, které mohou zlepšit parametry betonu. Pro zlepšení složení, jakož i návrh a výběr chemických příměsí je zapotřebí dokonalejší znalost základních kinetických mechanismů hydratace. [7]

Modely chemické kinetiky, které jsou založeny na základní chemii a fyzice molekulárního měřítko, byly proveditelné pro systémy plynné fáze, pro nukleace krystalů z taveniny nebo vodného roztoku a dokonce i pro rozpouštění a růst na krystalu, podrobným analyzováním a modelováním jednotlivých kinetických kroků. Stejně tak základní přístup k pochopení hydratace cementu by znamenal rozdělení kinetiky jednotlivých mechanických kroků procesu. Tento přístup je žádoucí, protože by poskytl základ pro pochopení interakcí mezi spřaženými procesy a pro stanovení toho, jak mikroskopická kinetika vede k vývoji mikrostruktury ve větším měřítku a v delších časových úsecích. Kromě toho by porozumění mechanismu na molekulárním měřítku poskytlo znalosti o závislosti rychlosti reakce a difúze na teplotě a stavu nasycení, tj. vlivu podmínek vytvrzování. [8,9]

Cementová hydratace je řadou spojených chemických procesů, z nichž každý probíhá rychlostí, která je určena jak povahou procesu, tak stavem systému v daném okamžiku. Tyto procesy spadají do jedné z následujících kategorií [10, 11, 12]:

- Rozpustnost / disociace zahrnuje oddělení molekulárních jednotek od povrchu pevné látky v kontaktu s vodou.
- Difúze popisuje transport složek roztoku přes objem pórů cementové pasty, nebo podél povrchů pevných látek v adsorpční vrstvě.
- Růst zahrnuje povrchové připojení, začlenění molekulárních jednotek do struktury krystalické nebo amorfni pevné látky v rámci své samo-adsorpční vrstvy.
- Nukleace iniciuje srážení pevných látek heterogenně na pevných površích nebo homogenně v roztoku, když objemová volná energie pro vytvoření pevné látky převažuje nad energií potřebnou na vytvoření nového rozhraní pevné látky a kapaliny.
- Komplexace, reakce mezi jednoduchými ionty za vzniku iontových komplexů nebo adsorbovaných molekulárních komplexů na pevných površích.
- Adsorpce, akumulace iontů nebo jiných molekulárních jednotek na rozhraní, jako je povrch pevné částice v kapalině.

Tyto procesy mohou probíhat v sériích, paralelně nebo v některých složitějších kombinacích. Například i jednoduchý růst krystalů z roztoku zahrnuje difúzi rozpuštěné látky do blízkosti existujícího pevného povrchu, adsorpce rozpuštěné látky na povrch, komplexaci několika různých rozpuštěných látek do molekulární struktury, která může být začleněna do krystalové struktury a nakonec, připojení a vyrovnání molekulárních jednotek do struktury. Když tyto kroky probíhají v sérii, jsou propojeny tak že produkty jednoho kroku jsou reaktanty dalšího kroku, a tak dále. Často, ale ne vždy, jeden krok má výrazně nižší rychlost než kterýkoliv jiný krok sekvence. V tomto jednoduchém případě mohou všechny kroky kromě nejpomalejšího dosáhnout rovnováhy a nejpomalejší krok bude určovat rychlost reakce. V takovémto případě kdy jeden krok určuje rychlost reakce, je tento krok sám odpovědný za pozorovanou kinetiku, rychlostní konstantu a jejich teplotní závislosti. Pokud jsou míry dvou nebo více základních kroků srovnatelné, pak mohou být rychlostní rovnice a jejich závislost na systémových proměnných podstatně komplikovanější a obtížně experimentálně určitelné. [10, 11, 12]

Bohužel, důsledné uplatňování těchto pojmů na hydrataci cementu je i nadále problematické, protože je obtížné izolovat jednotlivé chemické procesy pro detailní studii. Problém se stává exponenciálně obtížnější analyzovat, když jsou uvažovány složitější systémy, jako je portlandský cement. [7]

Klíčem k dalšímu budování mechanističtějších, méně empirických modelů hydratace, schopných obsáhnout celý rozsah chemické a strukturní složitosti, je vyvinout strategie pro izolaci a studium jednotlivých rychlostních procesů, kterými se řídí hydratace cementu. Tyto strategie nevyhnutelně zahrnují úzkou spolupráci mezi širokou škálou experimentálních technik, spolu s matematickými modely a metodami numerické simulace, které mohou poskytnout intelektuální rámec pro interpretaci dat. [7]

2.3 POČÁTEČNÍ REAKCE

Počáteční období je charakterizováno rychlými reakcemi mezi C_3S (trikalciumpilát) a vodou, které začínají bezprostředně po smočení, charakterizované velkým exotermickým signálem v izotermických kalorimetrických experimentech. V počátečním období také reaguje trikalciumpilát s vodou a sádrovcem za vzniku ettringitu. Teplo uvolněné smáčením cementového prášku se podílí na tomto časném exotermickým signálu, ale významné teplo se také uvolní rozpuštěním C_3S . Entalpie rozpuštění C_3S je -138 kJ / mol , vztaženo na reakci [13]:

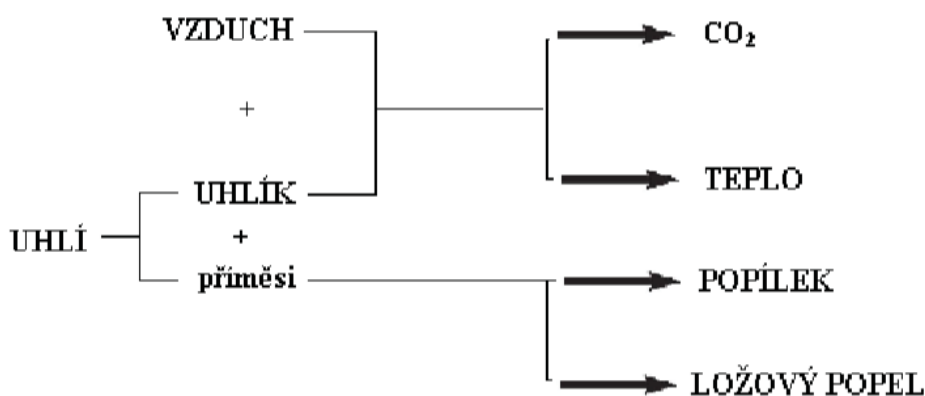


Chemické analýzy fází roztoků, poskytly přesvědčivé důkazy o tom, že C_3S se v prvních sekundách po smočení rozpouští kongruentně a poměrně rychle. Ve zředěných suspenzích C_3S například zvýšení koncentrace křemičitanů během prvních 30 s naznačuje, že rychlost rozpouštění může být $10 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ [14].

Teoretický produkt rozpustnosti pro C_3S podle rovnice (4) je přibližně 3 Ksp, což by znamenalo, že C_3S by měl pokračovat v rozpouštění, dokud nedosáhne rovnovážné koncentrace vápníku a křemičitanů v roztoku několik set mmol / l. Ve skutečnosti je známo, že rychlost rozpouštění C_3S se velmi rychle zpomaluje, zatímco roztok je stále ještě nenasycený, přibližně o 17 řádů vzhledem k produktu iontové aktivity reakce (4) ve srovnání s rovnovážným výpočtem, na konci tohoto období. Mechanismus tohoto brzkého zpomalení C_3S byl v průběhu let předmětem rozsáhlé debaty a bylo navrženo mnoho hypotéz. [14]

2.4 POPÍLKY

Popílký jsou produktem topenišť s práškovým topením, jako jsou parní kotle tepelných elektráren a jiné průmyslové topeniště. K jejich zachytu dochází na elektrostatických nebo mechanických odlučovačích z plynu, jsou odchyceny ve formě zrnitého prášku. Využití těchto popílků závisí na jejich jemnosti a chemickém a nerostném složení. Vzhledem k tomu že se jedná o odpad z produkce je jeho složení proměnlivé v závislosti na použitém palivu [15, 16].



Obrázek 1 Schéma spalování uhlí za vzniku popílku[16].

Popílký lze dělit podle pálené suroviny na popílký ze spalování uhlí, tuhého komunálního odpadu, rýžových slupek nebo pšeničné slámy nebo podle chemického složení:

- Pucolánové
- Vápenaté
- Hydraulicky probuditelné (obsahují tolik vápenaté a hlinité složky že působením vhodného budiče získají hydraulické vlastnosti)
- Hydraulické (obsahují slinkové nerosty)

2.4.1 Vysokoteplotní popílký

Vysokoteplotní popílký vznikají spalováním uhlí v teplotním rozmezí 1 200 až 1 700 °C v práškovém ohništi. Spaliny vzniklé tímto spalováním je potřeba odsířit, což se provádí vápnem nebo vápencem za vzniku sádrovce[17].

Pokud jsou v uhlí obsaženy karbonáty, dochází při spalování ke vzniku CaO, který reaguje s SO₂ čímž dochází ke vzniku CaSO₄, který se nad teplotu 1 100 °C zpětně rozkládá. Z důvodů vysoké teploty spalování je zde CaO málo reaktivní. Dochází tedy ke vzniku mrtvě páleného vápna, které je ve stavebnictví nežádoucí z důvodu opožděné hydratace, která může způsobovat objemovou nestabilitu.[18].

Popílek vzniká tuhnutím taveniny, která obsahuje amorfni SiO₂ a krystalickou fázi mulitu (3Al₂O₃·2 SiO₂), SiO₂, minerálů železa a zbytků nespáleného uhlí. Takto vzniklý popílek je tvořen převážně kulovitými zrny o velikosti 0,001 až 0,1 mm a měrném povrchu přibližně 300 m²/kg. Takto vzniklá zrna mohou být vyplněny nebo mohou být duté (cenosféry) či duté ve kterých jsou menší duté zrna (plerosféry)[19].

2.4.2 Fluidní popílký

Fluidní spalování je technologie, při níž dochází ke spalování ve vznosu paliva spolu se sorbentem, který je přidáván v závislosti na obsahu síry v uhlí. Jako sorbent je používán mletý vápenec, který způsobuje vyšší obsah CaO v takto vzniklém popílký. Ke spalování dochází za teploty přibližně 850 °C [17].

Tyto popílký lze dále dělit ložový a úletový. Ložový popílek je složen z větších a těžších částic které zůstanou pod fluidním prstencem. Tyto částice mají velmi dobré hydraulické vlastnosti, protože obsahují velké množství měkce páleného vápna a anhydritu. Proto tento materiál tuhne a tvrdne již při smíchání pouze se samotnou vodou. Naopak částice, které jsou při spalování unášeny, tedy malé a lehké částice jsou unášeny do komína, kde dochází na odlučovačích k jejich oddělení od plynných spalin [20,21].

Vzhledem k přidávku Ca při spalování mají fluidní popílký vyšší obsah tohoto prvku a jsou složeny z minerálů anhydrit (CaSO₄), portlandit (Ca(OH)₂), sádrovec (CaSO₄·2 H₂O), kalcit (CaCO₃), křemen (SiO₂) a další [20]

2.4.3 Hydratační reakce popílku

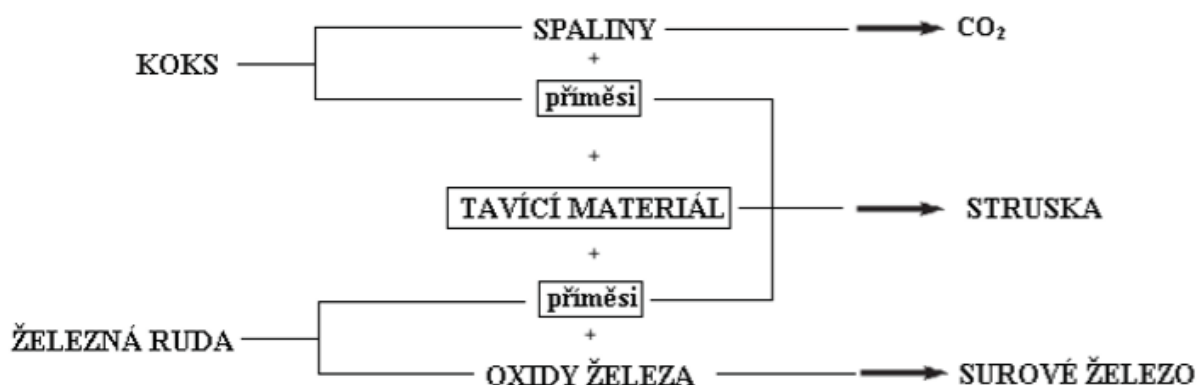
Popílky obsahující velké množství vápníku ve skelné fázi a částečně v krystalické (včetně C_2S , C_3A , $CaSO_4$, volný CaO), mají hydraulické vlastnosti. Ettringit, monosulfát a CSH způsobují tuhnutí popílku při reakci s vodou. Hydratační chování C_3A a C_2S je v popílcích stejné jako v cementu, ale vzniká menší množství CSH ze skelné fáze.

Latentně hydraulické popílky s nízkým obsahem vápníku hydratují s přidavkem alkálií a $Ca(OH)_2$. Čím více $Ca(OH)_2$ tím více je fixováno hlinitany a křemičitany v popílcích. Sádrovec zvyšuje stupeň hydratace popílků destrukcí krystalické a skelné fáze disociací Al_2O_3 reakcí s SO_4^{2-} [22,23].

2.5 STRUSKA

Struska je tavenina vznikající při tavení železné rudy ve vysoké peci. Struska se skládá ze všech nečistot obsažených v železné rudě a koksu. Struska se chladí dvěma způsoby:

- Krystalizuje pomalým chlazením – takto vzniklá struska se využívá jako kamenivo do betonu, nemá totiž hydraulické vlastnosti.
- Při vypouštění z vysoké pece je skrápěna vodou – je chlazená dostatečně rychle, aby zůstala ve skelném stavu, díky čemu se mohou vyvinout hydraulické vlastnosti. Toto takzvané hašení může být provedeno několika způsoby:
 - Vypuštění do vodního bazénu kde je dezintegrována na drobné částice velikosti hrubého písku (granulovaná struska)
 - Pomocí tekoucí vody při vypouštění z vysoké pece. V tomto případě vzniká opět granulovaná struska
 - Speciálním kotoučem je rozprášena do vzduchu, k hašení tedy dochází kombinací vzduchu a vody. Takto vznikají sférické sbalky (pelety) a je tedy označována jako peletizovaná struska. Tyto pelety mohou být použity jako lehké kamenivo nebo rozemlety za vzniku hydraulického prášku [24,25,26].



Obrázek 2 Schéma vzniku strusky ve vysoké peci [16]

2.5.1 Hydratační reakce strusky

Při alkalickém buzení strusky pomocí $Ca(OH)_2$ dochází k hydraulickému tuhnutí, za přítomnosti hlinitanové složky dochází ke zpevňování vývinem C_4AH_{13} . C_4AH_{13} také souvisí

s počáteční pevností při tuhnutí cementu. Hlinitany tvoří především krystalický hydrát, z C_2S vznikají částečně krystaly přes tekutou fázi, částečně topochemicky na zrně jako gelový obal, ale později i krystalizují jako jehličky kolem zrn. Obecně platí, že vysokopecní strusce stačí při zásaditém buzení jakékoli zásady, které s vodou dodají dostatečné množství OH^- iontů, jejichž množství je nepřímo úměrné hydraulicitě [22,27].

2.6 ZINEK

2.6.1 Vliv zinku na hydrataci cementu

Obecně se předpokládá, že přídavek ZnO zlepšuje spalování surové směsi a urychluje tvorbu slínku, ZnO působí jako mineralizátor, a také zvyšuje tokové vlastnosti, což vede k vyšší aktivitě a podpoře pevných reakcí, stejně jako vzniku alitu zvýšením množství kapalné fáze [5].

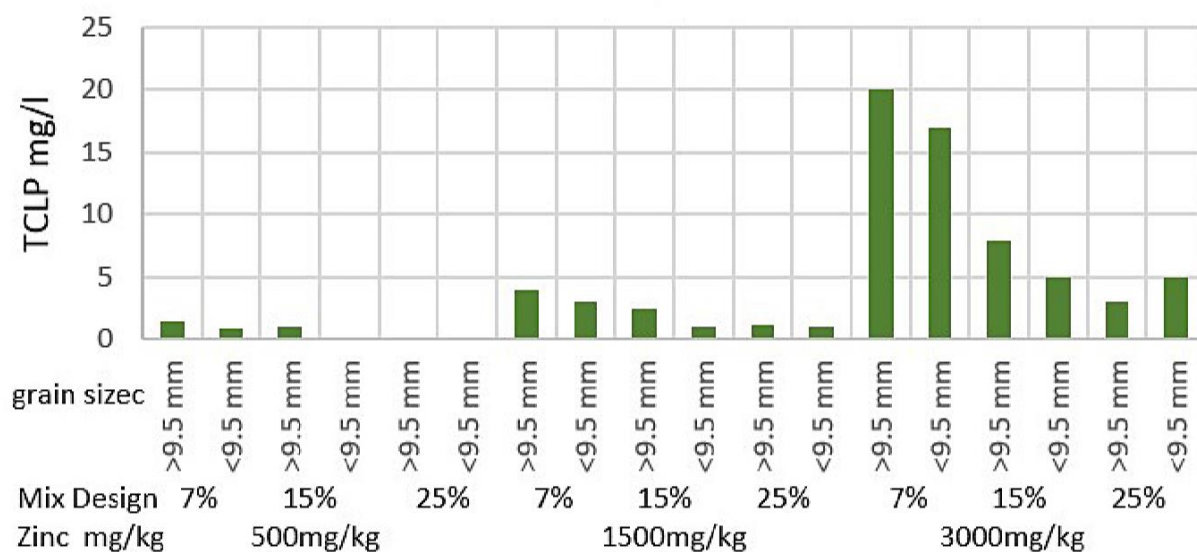
Pokud je v cementu obsažen ZnO , během hydratace fáze C_3S v přítomnosti Zn vzniká amorfni $Zn(OH)_2$ vrstva, což zpomaluje hydrataci. Může také vznikat povrchová vrstva $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$, která inhibuje transport vody do fáze C_3S . Přidané rozpustné soli zinku do vody tedy způsobuje retardaci. Zatímco se rozsah retardace a jejího mechanismu poněkud liší, obecný princip, že k retardaci dochází, není pochyb. Oxid zinečnatý a hydroxidy zinku také způsobují retardaci cementové hydratace, obzvláště pokud je jejich koncentrace vyšší než 0,3 hmotnostních %, bylo zjištěno, že i přesto, že dochází k retardaci, výsledná pevnost zůstává neovlivněna. Studie týkající se hydratace C_3A v přítomnosti zinku poukazují na to, že hydratace je ovlivněna množstvím síranů v cementu. Je-li koncentrace síranu vyšší než 2,5 hmotnostních %, hydratace C_3A je retardována. Hydratace fáze C_3A je částečně bráněna v přítomnosti ZnO , když je substituováno 20 molárními % ZnO , tvoří se velmi malé množství hydrátu, dokonce i po 28 dnech vytvrzování. Retardace časné hydratace C_3A je také potvrzena diferenciální kalorimetrií. Pevnost v tlaku vytvrzeného C_3A není ovlivněna v přítomnosti 20 molárními % ZnO do 28 dní. Zinek inkorporovaný do slínku sleduje jinou reakční cestu než zinek z jiných zdrojů. Časy tuhnutí a pevnosti v tlaku se vztahují k množství přítomného zinku a obecné chemii slínku. Obecně platí, že malá množství oxidu zinečnatého neovlivňují doby tuhnutí nebo pevnosti v tlaku, ale když se obsah ZnO zvyšuje, doba tuhnutí se zvyšuje a pevnost v tlaku klesá [5].

2.6.2 Vliv zinku na mechanické vlastnosti a jeho uvolňování

Zinek zvyšuje pevnost v tlaku ve srovnání se vzorkem bez kovů v důsledku funkce kovových iontů, koncentraci iontů a portlandskému cementu využitým po tuhnutí / stabilizaci. Ionty těžkých kovů zpomalují homogenní i heterogenní nukleaci a růst hydratačních produktů a v některých případech zvyšují polymerizaci silikátu [3, 28].

Navíc koncentrace iontů zinku v 500 mg / kg, 1500 mg / kg a 3000 mg / kg prostřednictvím zpevněného / stabilizovaného matricového procesu způsobila zvýšení pevnosti v tlaku zejména v počátku tuhnutí. [3, 28]

Na následujícím grafu je znázorněna závislost koncentrace zinku ve výluhu v závislosti na koncentraci ZnO, velikost jeho zrn a procentuální obsahu portlandského cement / písku [3, 28].



Obrázek 3 Graf uvolňování zinku do výluhu [3]

Zinek ve formě $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ a $ZnCl_2$ snižují tekutost cementové směsi v závislosti na jeho koncentraci (se zvyšujícím se obsahem se snižuje tekutost). K tomu dochází, protože saturační indexy jsou vysoké a k homogenní nebo spontánní reakci dochází rychle. Sloučeniny kovu tvoří amorfni nebo málo uspořádanou strukturu cementové pasty, což snižuje její tekutost. [29]

ZnO naopak zvyšuje tekutost pasty bez aditiv postupným rozpouštěním a retardací hydratace. Pokud však cement obsahuje strusku nebo vysokoteplotní popílek není výrazně ovlivněn obsahem ZnO. U směsi cementu s popílkem a ZnO dochází také ke snížení tekutosti ale pouze pozvolně. [29]

Inhibiční efekt iontů Zn^{2+} pro směs cement s 15 % rozemleté vysokopecní strusky byl potvrzen kalorimetrickým měřením. Bylo naměřeno nižší uvolněné teplo a prodloužena indukční perioda. Směs, která obsahovala místo vysokopecní strusky popílek, uvolňovala vyšší teplo kvůli obsahu volného vápna v popílku. Se vzrůstajícím obsahem Zn^{2+} iontů se snižuje maximální teplota i maximální tepelný tok se zvyšují inhibiční účinky. [29]

Zinečnaté ionty se inkorporují do membrán obalující zrna slínekových 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 a sloučenině, ve které se vyskytuje a také na teplotě okolí. [29]

2.7 DTA DIFERENČNÍ TERMICKÁ ANALÝZA

2.7.1 Úvod

DTA je metoda, ve které dochází k ohřevu nebo ochlazení zkoušeného tělesa a inertního referenčního tělesa za stejných podmínek a dochází k záznamu veškerých teplotních rozdílů mezi tělesy. [30]

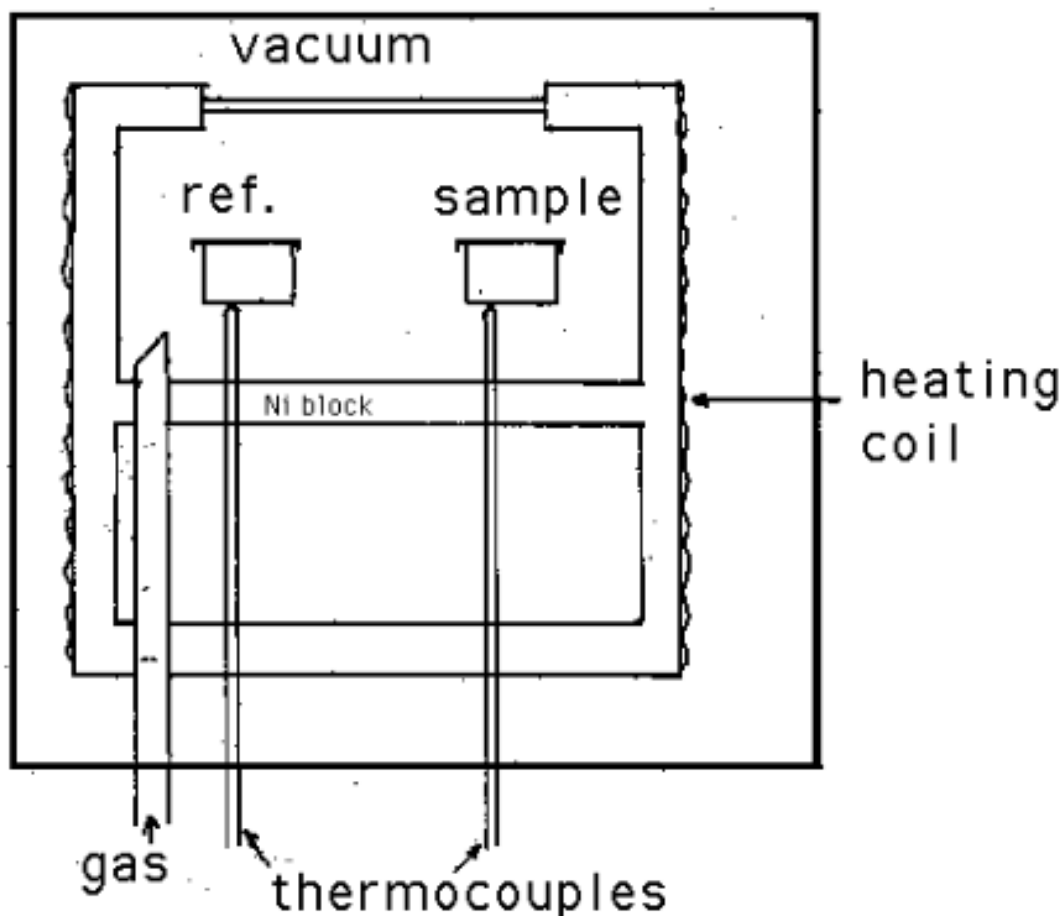
Diferenční teplota je vynesena proti času nebo teplotě. Změny ve vzorku, které vedou k absorpci nebo vývoji tepla, mohou být detekovány porovnáním s inertním referenčním tělesem. U inertních referenčních těles naměříme rozdílné teploty i v případě, že na ně budeme aplikovat rozdílné teplotní podmínky. Díky tomu může být DTA využito ke studiu termálních vlastností a změn fází, při kterých nedochází ke změně entalpie. Výchozí hodnota křivky DTA by pak měla vykazovat nesrovnalosti při přechodových teplotách a sklon křivky v jakémkoliv bodě bude záviset na mikrostruktuře při dané teplotě. [30]

Křivka DTA může být použita jako otisk prstů pro identifikační účely, například při studiu jílu, kde strukturní podobnost různých forem činí výsledky difrakčních experimentů obtížně interpretovatelné. Oblast pod vrcholem píku může být změnou entalpie a není ovlivněna tepelnou kapacitou vzorku. [30]

DTA může být definována formálně jako technika pro zaznamenávání teplotního rozdílu mezi zkoušeným tělesem a inertním referenčním tělesem v závislosti na čase nebo teplotě, jelikož jsou oba vzorky vystaveny stejným teplotním režimům (ohřev nebo chlazení) s regulovanou rychlostí. [30]

2.7.2 Zařízení

Podstatné požadavky pece jsou, aby poskytovala stabilní a dostatečně velkou tepelnou zónu a musí být schopna rychle reagovat na změny v teplotním programu. Pro dosažení trvalých rychlostí topení je zásadní teplotní program. Záznamový systém musí mít nízkou setrvačnost, aby věrně reprodukoval variace v expoziční konfiguraci. [30]



Obrázek 4 Schéma DTA [30]

Držák vzorku se skládá z termočláňku pro zkoušené těleso a inertní referenční těleso, obklopený blokem pro zajištění rovnoměrného rozložení tepla. Vzorek je obsažen v malém kelímku navrženém tak, aby se zajistil kontakt s termočláňkem. Kelímek může být vyroben z materiálů, jako je Pyrex, oxid křemičitý, nikl nebo platina, v závislosti na teplotě a povaze zkoušek. Termočláňky by neměly být v přímém styku se vzorkem, aby se zabránilo kontaminaci a degradaci, i přes to že by mohlo dojít ke zhoršení citlivosti. [30]

Kovové bloky jsou méně náchylné na posun základny v porovnání s keramikou, která obsahuje póry. Na druhou stranu, jejich vysoká tepelná vodivost vede k nižším DTA píkům. [30]

2.8 XRD RENTGENOVÁ DIFRAKČNÍ ANALÝZA

2.8.1 úvod

Rentgenová difrakce na práškových vzorcích se využívá v celé řadě analytických metod, jako například pro fázovou analýzu, strukturní analýzu, studium tenkých vrstev, analýzu textur a výzkum nanomateriálů. [31]

Asi 95 % všech pevných materiálů může být popsáno jako krystalické. Když rentgen interaguje s krystalickou látkou (fáze), získá se difrakční vzor. [32]

Každá krystalická látka dává určitý difraktogram, který je vždy stejný. V čisté látce i v směsi (nezávisí tedy na ostatních). Difraktogram čisté látky je tedy jako otisk prstu jedinečný pro danou látku. Prášková difrakční metoda je tedy ideálně vhodná pro charakterizaci a identifikaci polykrystalických fází. [32]

Rentgenová difrakční analýza je základní metodou k určování struktury pevných látek. Tato metoda je založená na interakci rentgenového záření s elektrony atomů spočívající v pružném (bezfotonovém) rozptylu. Díky pravidelnému periodickému uspořádání atomů v krystalické fázi dochází po rozptylu a následné interferenci rentgenového záření ke vzniku difrakčních maxim, jejichž poloha, intenzita a tvar závisí na druhu atomů a dokonalosti jejich uspořádání v 3D prostoru. Studium tohoto difrakčního obrazce pak umožňuje zpětně studovat krystalické složení vzorku a jeho mikrostrukturu. [32]

Důvodů pro neochabující zájem o práškovou difrakci, i v době objevů a rozvoje dalších metod pro charakterizaci materiálů, je hned několik. Tato metoda je experimentálně poměrně jednoduchá, a především informačně bohatá. Na rozdíl od elektronové mikroskopie poskytuje parametry globální, tj. z poměrně velkého objemu zkoumaného materiálu. Hodí se tedy lépe ke kvantitativním charakteristikám. Příprava vzorku většinou nečiní problémy, a především nezanáší do vzorku mikrostrukturní změny. [32]

V současnosti se pod pojmem prášková difrakce rozumí také difrakce na kompaktních polykrystalických materiálech. Zvláštní skupinu tvoří tenké polykrystalické vrstvy. Souvisí to samozřejmě s bouřlivým rozvojem nových technologií i aplikací v této oblasti, ale také s tím, že rentgenová difrakce je díky hloubce průniku právě vhodná ke studiu tenkých vrstev. U tenkých vrstev je hlavním rozdílem oproti klasické práškové difrakci specifická jednodušnost směru ve vzorku, tj. směru růstu vrstvy, což se může projevit v mikrostrukturní nehomogenitě a vyžaduje tudíž i poněkud odlišné metodické postupy. [32]

2.8.2 Princip fungování

Elektrony ve střídavém elektromagnetickém poli budou oscilovat o stejné frekvenci jaké je pole. Když rentgenový paprsek zasáhne atom, elektrony kolem atomu začnou kmitat se stejnou frekvencí jako přichodí paprsek. Takřka ve všech směrech získáme destruktivní rušení, to znamená, že kombinující se vlny jsou mimo fáze a že ze vzorku nedochází k vyzáření žádné výsledné energie. Avšak atomy v krystalu jsou uspořádány v pravidelném vzoru a v několika málo směrech získáme konstruktivní záření. Vlny budou ve fázi a budou mít dobře definované rentgenové záření, které opustí vzorek v různých směrech. Proto difrakční paprsek může být popsán jako paprsek složený z velkého počtu rozptýlených paprsků, které se navzájem zesilují. [32]

2.8.3 Vzorky

V rentgenové difrakční analýze obvykle rozlišujeme mezi monokrystalickými a polykrystalickými nebo práškovými aplikacemi. Jedno krystalický vzorek je dokonalý (všechny jednotkové buňky uspořádané v dokonale rozšířeném vzoru) s průřezem asi 0,3 mm. Jedno krystalový difraktometr a související výpočetní technika se používají hlavně k

objasnění molekulární struktury nových sloučenin, ať už přírodních látek nebo člověkem vyrobených. Prášková difrakce se používá hlavně pro "identifikaci otisků prstů" různých pevných materiálů, např. azbest, křemen. [32]

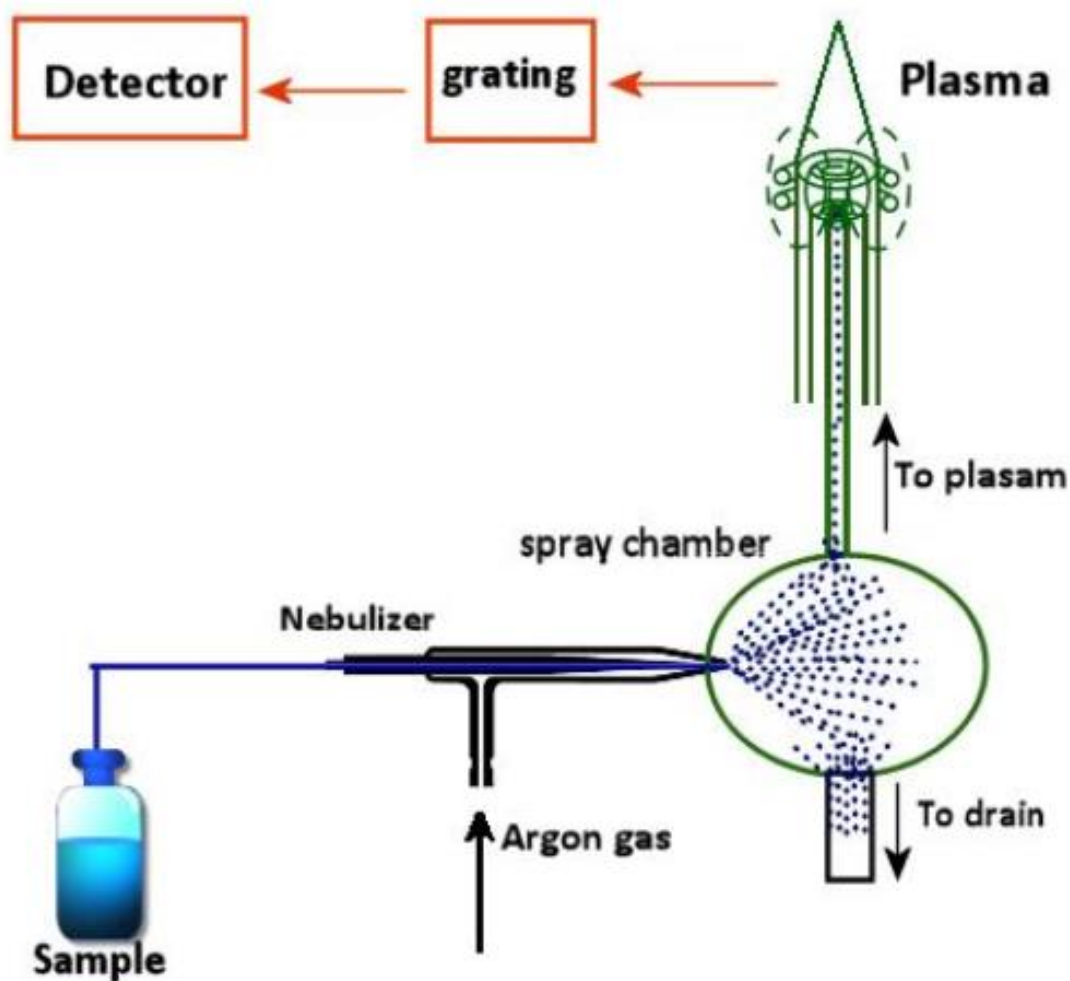
2.9 INDUKČNĚ VÁZANÉ PLAZMA

Indukčně vázané plasma (Inductively coupled plasma ICP) je argonové plasma udržované pomocí interakce radio frekvenčního pole a ionizovaného plynu argonu. Plazmat může dosáhnout teploty až 10000 K, díky čemuž dojde ke kompletní atomizaci prvků ve vzorku, a minimalizuje potencionální chemické reakce. ICP-OES je měření světla vyzářeného prvky ve vzorku, který je vložen do zdroje ICP. Naměřená emisní intenzita se poté porovná s intenzitou záření standardu o známé koncentraci, čímž se získá koncentrace neznámého vzorku. [33]

Jsou dva způsoby pro zobrazování světla emitovaného pomocí ICP. V klasickém ICP-OES konfiguraci je světlo vyzářené z plazmatu zobrazeno radiálně díky čemuž dosahuje nejvyššího horního lineárního rozsahu. Nahlížením na světlo vyzářené vzorkem pohledem z vrchu do centra plamene (zobrazení axiálně). Axiální pohled nabízí lepší detekční limity než radiální. Nejeftektivnější systémy jsou ty, které mají možnost nahlížet na plazmat radiálně i axiálně, čímž získáme nejlepší detekční vlastnosti a nejširší pracovní rozsah. [33]

Optický systém využívaný pro ICP-OES se skládá ze spektrometru, který se využívá pro rozdělení jednotlivých vlnových délek světla a odráží světlo o požadované vlnové délce do detektoru. [33]

První proces je rozprašování kde se přiváděný kapalný vzorek rozpráší za vzniku mlhy, která je tvořena oddělenými kapičkami vzorku (aerosolem). Používají se různé typy rozprašovačů, nejčastěji se však používá zúžená trubice. Do trubice je přiváděn kapalný vzorek a dále je strháván přiváděným plynem argonu. Tlakem se vzorek rozpráší na kapičky různé velikosti. [33]



Obrázek 5 Diagram průchodu vzorku [34]

V rozstřikovací komoře dochází k separaci aerosol. Větší kapky padají do odpadu, zatím co menší kapičky jsou unášeny do plazmatu. Více než 99 % je tvořeno kapkami nevhodné velikosti, které odpadají do odpadu. Necelé 1 % je unášeno do plazmatu. [34]

2.9.1 Vznik indukčně vázaného plazmatu

Indukčně vázaný plazmat může být generován pomocí radiofrekvenční energie přiváděné do vhodného plynu (obvykle ICP argonu). Ostatní plyny, které se využívají, jsou helium a dusík. Čistota plynu použitého pro plazmat je velice důležitá, protože nečistoty by mohly uhasit plamen. [35]

2.9.2 Zdroje plazmatu

Plazmat je žhavý, částečně ionizovaný plyn, který obsahuje vysokou koncentraci kationů a elektronů. Plazmat používaný v atomové emisní analýze vzniká ionizací proudícího plynu argonu, čímž vznikají argonové ionty a elektrony. Plazmat má vysokou teplotu, která vzniká odporem při průchodu elektronů a argonových iontů plynem. Protože plazmat má mnohem vyšší teplotu, než plamen poskytuje mnohem lepší atomizaci a excituje více částic. [36]

Schéma: ICP hořák se skládá ze tří koncentrických křemenných trubic, které jsou obklopeny na vrchu radiofrekvenčně indukční cívkou. Vzorek je namíchán s plynným

argonem v rozstřikovači. Vznik plazmatu je iniciován jiskrou z Tesla cívky. Střídavý radiofrekvenční proud v indukční cívce vytváří kolísavé magnetické pole, které způsobuje, že se argonové ionty a elektrony pohybují v kruhovém směru. V důsledku tohoto pohybu dochází ke kolizím s neionizovaným plynem argonu, čímž dochází ke vzniku odporového tepla. Takto vzniklý plazmat může mít teplotu až 10000 K, obvyklá teplota plazmatu je mezi 6000 a 8000 K ve vzdálenosti 15–20 mm nad cívkou, což je v oblasti kde se obvykle měří emise. Při takto vysokých teplotách musí být vnější část křemenných trubic termálně izolované od plazmatu. Toho se dosáhne tangenciálním prouděním argonu. [36]

2.10 XRF RENTGENOVÁ FLUORESCENCE

X-ray fluorescence (XRF) analýza je nedestruktivní technika. Může detekovat prvky s atomovým číslem > 15 (fosfor) a dodává pouze semikvativní výsledky, přesto může být užitečný ve velmi širokém spektru aplikací. Tato technika analýza také umožňuje zkoumání nečistot prvků se středním nebo vysokým atomovým číslem. [37]

Když jsou ozářeny atomy jakéhokoliv chemického prvku krátkovlnným rentgenovým zářením nebo gama zářením emituje se energie ve formě fluorescenčních rentgenových paprsků, tato energie je charakteristická pro každý prvek. [37]

Tedy rentgenové paprsky způsobí přesun elektronů do vnější části obalu a následovný rychlý návrat zpět do vnější vrstvy. K interakci rentgenových paprsků s hmotou dochází fotoelektrickým a Comptonovým jevem nebo vznikem elektron. Tento rychlý proces vyžaduje určité procento energie, která je rovna diferencii energie mezi vnitřními elektronovými vrstvami atomu z každého prvku zkoumané části předmětu. Tato fluorescenční energie rentgenových paprsků je měřena a její hodnota je posléze porovnávána s hodnotami charakteristickými pro jednotlivé prvky, které se mohou nalézat ve vzorku. Elektrony mohou deexcitovat kaskádovitě, takže se může objevit spektrum různých fotonů (absorpční hrany) a právě toto fluorescenční spektrum se používá k identifikaci atomu. Velikost těchto tzv. charakteristických rentgenových paprsků může být měřena dvěma způsoby závislými na vlnovém rozpětí. Jedná se o metodu disperzní vlnové délky XRF a metodu disperzní energie XRF [38,39].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 POUŽITÉ PŘÍSTROJE

- Izotermální kalorimetr: TA Instruments - TAM AIR
- Hydraulický lis pro mechanické testování: BETONSYSTEM DESTTEST 3310
- Rentgenový difraktometr: EMPYREAN PANanalytical s 3D detektorem PIXcel3D
- ICP-OES spektrometr: HORIBA JOBIN YVONE ULTIMA 2
- Rentgenová fluorescence: Spektrometr VANTA VCR

3.2 POUŽITÉ LÁTKY

- Cement I 42,5 R Mokrý
- Vysokopeční struska (mletá)
- Vysokoteplotní popílek Pruněrov 1
- Fluidní filtrovaný popílek Poříčí K7
- ZnCl_2 v čistotě p.a.
- $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ v čistotě p.a.
- ZnO v čistotě p.a.

Vzorky byly připraveny z cementu, 15 % příměsí (struska, fluidní popílek nebo vysokoteplotní popílek), vody a zinku, (ZnCl_2 a $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ byl rozpuštěn ve vodě zatím co ZnO byl přidán do cementu).

3.3 PŘÍPRAVA PÓROVÉHO ROZTOKU

Byla připravena cementová pasta, která obsahovala cement, zinkovou složku, jejíž množství bylo takové, aby hmotnost čistého zinku odpovídala jednomu hm.%. Některé směsi také obsahovaly 15 hm.% příměsí (struska, vysokoteplotní popílek nebo fluidní popílek). Takto připravené směsi byly míchány 30 s za mírných otáček, 30 s intenzivně, minutu se nechaly odstát a následně byly dvě minuty míchány opět intenzivně. Takto připravené pasty byla umístěna do forem. Ve formách byly vzorky ponechány po dobu 1, 2, 3, 4 a 5 dnů. Po uplynutí této doby byly vzorky lisovány. Vylisovaný pórový roztok byl odsát stříkačkou přes filtr. Takto získaný roztok byl dále naředěn 29:1 vodou. Pro porovnání byl také odebrán roztok okamžitě po přípravě.

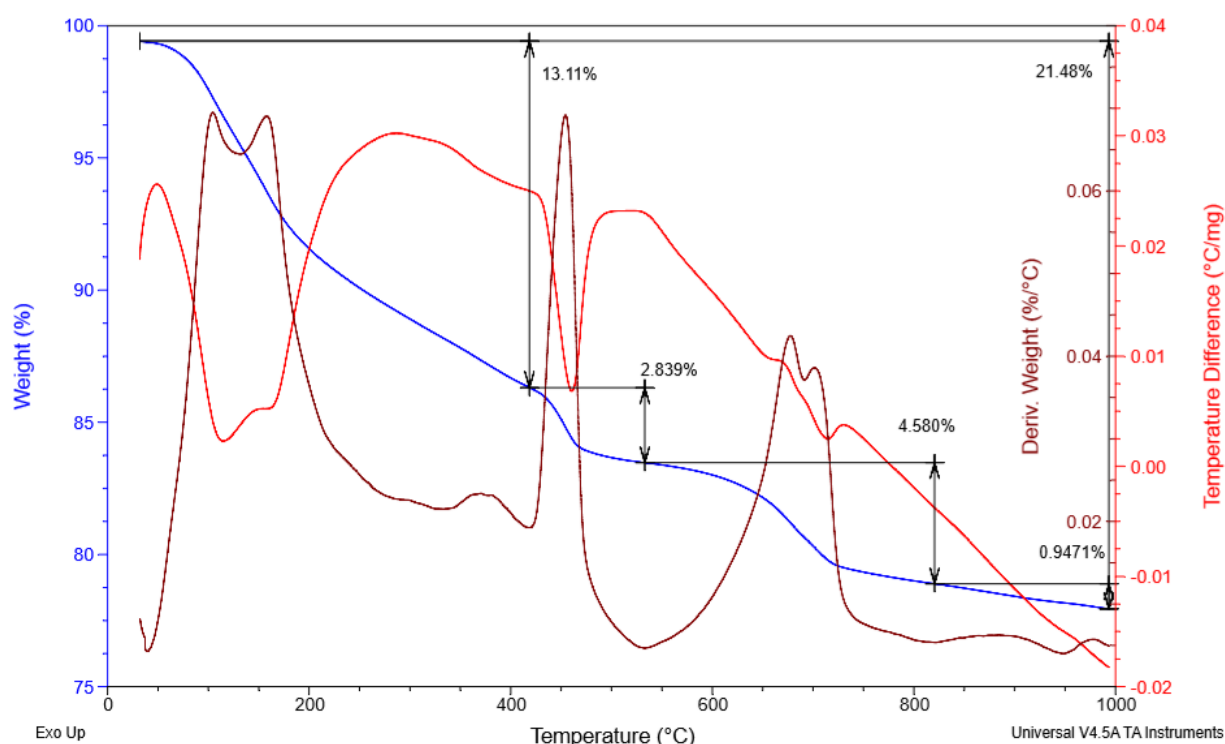
3.4 TGA

Sample: CS 1 CL 4T
Size: 65.6030 mg
Method: Stmpwise isothermal

DSC-TGA

File: D:\škola\DTA šilicem +SLAG CI 1 4T.001

Run Date: 29-Mar-2019 13:02
Instrument: SDT Q600 V20.9 Build 20



Křivky TGA ukazují tři kroky ztráty hmotnosti. První při asi 100 °C se týká sušení, které probíhá přibližně do teploty 200 °C, kdy dochází k desorpci vody, uvolňování vody z C-S-H gelu a dehydrataci ettringitu. Druhý krok přibližně 450 °C je způsoben dehydratací Ca(OH)₂ (portlandit) na oxid vápenatý. Třetí krok ztráty hmotnosti nastává při přibližně 700 °C lze přičíst dekarbonaci CaCO₃. [37, 40]

3.5 XRD

Vzorky připravené pro rentgenovou difrakci obsahovali vyšší množství (5 hmotnostních %) z důvodu rozlišovacích schopností přístroje pro rentgenovou difrakci. Vzorky zrály ve vlhkém prostředí v polystyrenových nádobách uchovaných ve zracích vanách po dobu 1, 7, 28 a 90 dní. Poté byly rozemlety ve vibračním mlýnu a promyty v acetonu aby byla zastavena hydratace.

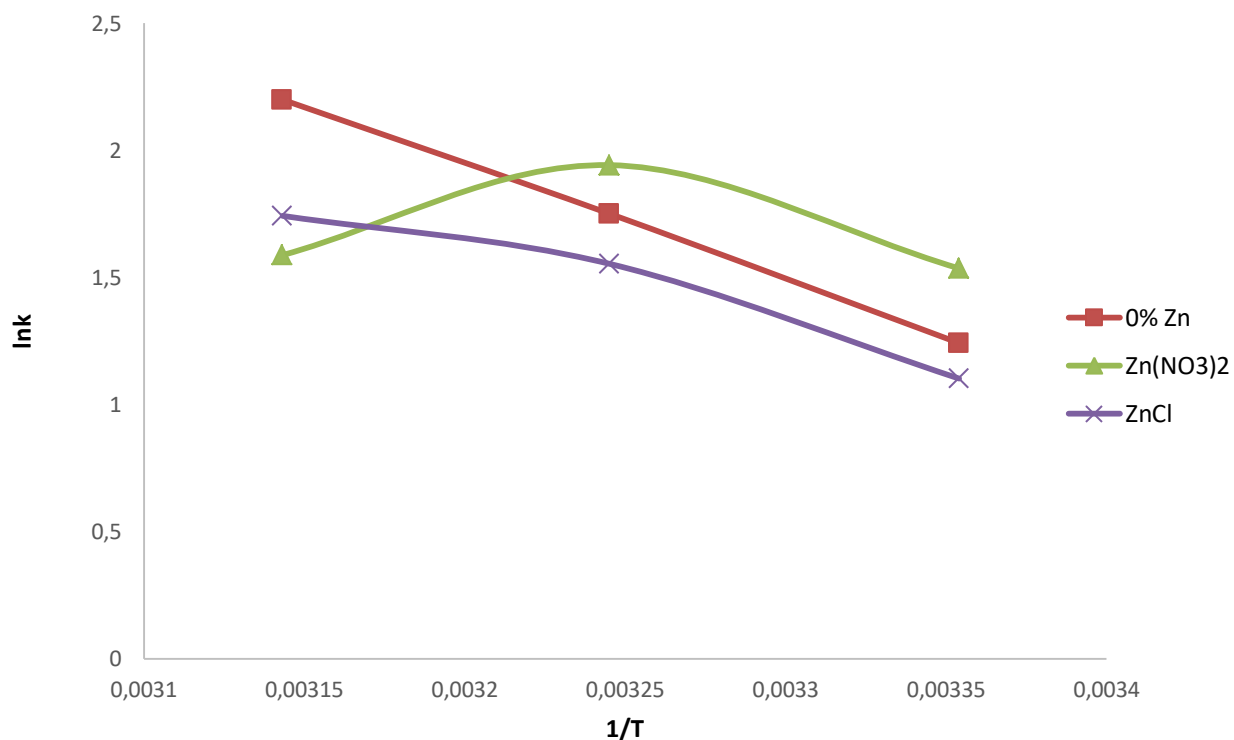
3.6 XRF A ICP-OES

Vzorky pro měření těmito metodami byly připraveny způsobem popsáním v části příprava pórového roztoku. Jejich měření bylo provedeno pomocí přístroje ICP-OES spektrometru HORIBA JOBIN YVONE ULTIMA 2 a ručního XRF spektrometru VANTA VCR.

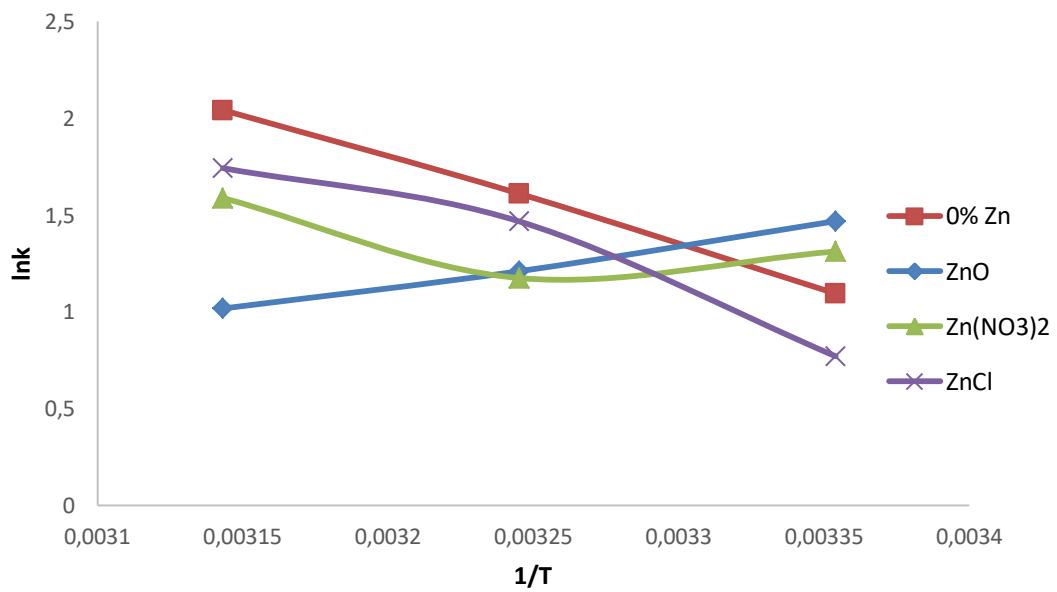
3.7 IZOTERMICKÁ KALORIMETRIE

Vzorky připravené pro izotermickou kalorimetrii byly připraveny z cementu, 15 hmotnostních % příměsi a půl hmotnostního % zinku (rozpuštěné soli $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 a nerozpustný oxid ZnO) a vodním součinitelem 0,4. Sedm g takto připravené směsi bylo vloženo do skleněné ampule pro měření.

Ze získaných hodnot tepelného toku a teploty měření byly získány hodnoty, ze kterých byly sestrojeny grafy (obrázek 6 a 7) s jejichž pomocí byla vypočtena aktivační energie



Obrázek 6 Graf hodnot pro výpočet aktivační energie pro Cem se zinkem



Obrázek 7 Graf hodnot pro výpočet aktivační energie pro Cem se struskou a zinkem

4 VÝSLEDKY A DISKZE

4.1 RENTGENOVÁ DIFRAKCE

Tabulka 1 Složení vzorků měřených metodou XRD

Vzorek	Cement (%)	Struska (%)	Popílek Poříčí (%)	Popílek Pruněšov (%)	Zn ve formě ZnO (%)	Zn ve formě ZnCl ₂ (%)	Zn ve formě Zn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O (%)	Vodní součinitel
1	100	0	0	0	0	0	0	0,4
2	95	0	0	0	0	0	5	0,4
3	95	0	0	0	0	5	0	0,4
4	95	0	0	0	5	0	0	0,4
5	85	15	0	0	0	0	0	0,4
6	80,75	14,25	0	0	0	0	5	0,4
7	80,75	14,25	0	0	0	5	0	0,4
8	80,75	14,25	0	0	5	0	0	0,4
9	85	0	0	15	0	0	0	0,4
10	80,75	0	0	14,25	0	0	5	0,4
11	80,75	0	0	14,25	0	5	0	0,4
12	80,75	0	0	14,25	5	0	0	0,4
13	85	0	15	0	0	0	0	0,4
14	80,75	0	14,25	0	0	0	5	0,4
15	80,75	0	14,25	0	0	5	0	0,4
16	80,75	0	14,25	0	5	0	0	0,4

4.1.1 Cement bez příměsí

Vzorky, které obsahovaly pouze sloučeniny zinku bez příměsí, vykazovaly shodné trendy. Tedy alit, belit a brownmillerit, který byl nalezen ve všech vzorcích, ubýval s časem vlivem hydratačních reakcí. U vzorů které také obsahovali zinek, docházelo k pomalejší hydrataci slinkových fází vlivem membrány tvořené sloučeninami zinku, které vznikaly na povrchu hydratujících zrn, čímž hydratační reakce blokují. Z důvodu karbonatace vzorků bylo zjištěno malé množství kalcitů ve všech sledovaných vzorcích ve všech časech. Ettringit byl také obsažen ve všech vzorcích a jeho množství se po 24 hodinách příliš neměnilo. Zinek byl naměřen ve formě $\text{Ca}[\text{Zn}_2(\text{OH})_6](\text{H}_2\text{O})_2$ a $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$.

4.1.1.1 Referenční vzorek 1

U cementu bez zinku nedocházelo ke zpomalení hydratace, a proto narůstá množství portlanditu již od 24 hodin od počátku reakce.

Tabulka 2 Krystalické fáze v procentech ve vzorku 1

Hydratace den	1	7	28	90
Ca ₃ SiO ₅ (alit)	12,7	13,8	12,8	11,3
Ca ₂ (SiO ₄) (belit)	40,6	35,9	30,8	31,9
Ca ₂ (Fe ₂ O ₅) (Brownmillerit)	7	7,9	6,1	6
Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ ·26H ₂ O (Ettringit)	4	5	4	5,9
Ca(OH) ₂ Portlandit	27,7	30,5	34,1	38,1
Ca(CO ₃) Kalcit	8	9,7	12,9	12,8

4.1.1.2 Cem + Zn(NO₃)₂·6H₂O

V tomto vzorku nebyl naměřen protlandit, který je charakteristickým meziproduktem hydratačního procesu, k čemuž docházelo pravděpodobně spotřebou vápníku reakcí se zinkem, čímž vznikaly retardační produkty. Kolem zrn vznikaly dvojité membrány, které byly tvořeny pravděpodobně hydroxidy kovů, které spotřebovávaly vápník, čímž docházelo ke snížení pH v roztoku a tím k zabránění vzniku portlanditu. Vzniklé množství ettringitu bylo dvojnásobné oproti vzorku čistého cementu. Po 7 dnech byla objevena nová fáze 3CaO·Al₂O₃·0,83Ca(NO₃)₂·0,17Ca(OH)₂·9,5H₂O jejíž množství se s časem příliš neměnilo. Po 28 dnech byla objevena krystalická fáze obsahující zinek ve formě Ca[Zn₂(OH)₆](H₂O)₂. A po 90 dnech vznikla také fáze Ca₈Al₂Fe₂O₁₂CO₃(OH)₂·22H₂O.

Tabulka 3 Krystalické fáze v procentech ve vzorku 2

Hydratace den	1	7	28	90
Ca ₃ SiO ₅ (alit)	14,8	14,9	15,7	12
Ca ₂ (SiO ₄) (belit)	67,6	56,2	56,3	56
Ca ₂ (Fe ₂ O ₅) (Brownmillerit)	3	2,9	2,1	2
Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ ·26H ₂ O (Ettringit)	6,9	10,3	10,8	9,9
Ca(CO ₃) Kalcit	7	10,9	11	10,2
3CaO·Al ₂ O ₃ ·0,83Ca(NO ₃) ₂ ·0,17Ca(OH) ₂ ·9,5H ₂ O	0	5,3	5,6	5,4
Ca[Zn ₂ (OH) ₆](H ₂ O) ₂	0	0	2	2
Ca ₈ Al ₂ Fe ₂ O ₁₂ CO ₃ (OH) ₂ ·22H ₂ O	0	0	0	2

4.1.1.3 Cem + ZnCl₂

V tomto vzorku byl naměřen vyšší obsah ettringitu, který dosahoval vyšších hodnot již od začátku měření. Na konci měření však jeho hodnota dosahovala stejných hodnot jako v referenčním vzorku 1. Již od prvního dne byl také naměřen obsah krystalických sloučenin zinku a chlóru ve formě siminkolleitu.

Tabulka 4 Krystalické fáze v procentech ve vzorku 3

Hydratace den	1	7	28	90
Ca ₃ SiO ₅ (alit)	13,9	16,1	15,3	13,5
Ca ₂ (SiO ₄) (belit)	69,2	60,3	62	61,6
Ca ₂ (Fe ₂ O ₅) (Brownmillerit)	3,1	3	2	2
Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ ·26H ₂ O (Ettringit)	6,2	6,9	7	6
Ca(CO ₃) Kalcit	5,1	5,9	7	7,7
Ca ₂ Al(OH) ₆ Cl(H ₂ O) ₂ (Hydrocalumit)	2	5,1	5,3	6
Zn ₅ (OH) ₈ Cl ₂ H ₂ O (Siminkolleit)	1	2,8	2,7	2

4.1.1.4 Cem + ZnO

Po 28 dnech v tomto vzorku vzniklo malé množství zhydratovaného kalcitu pravděpodobně z důvodu uložení vzorku ve vlhkém prostředí. Opět vznikaly krystaly obsahující zinek, a množství zinku ve formě ZnO se postupně snižovalo. K výraznému poklesu došlo při měření 28 den, kdy také došlo ke vzniku portlanditu. Což bylo způsobeno tím, že ZnO, který tvořil membránu, která zachytávala vápenaté ionty, zreagoval a přestal bránit vzniku portlanditu.

Tabulka 5 Krystalické fáze v procentech ve vzorku 4

Hydratace den	1	7	28	90
Ca ₃ SiO ₅ (alit)	15,7	16,3	9,8	6,3
Ca ₂ (SiO ₄) (belit)	54,6	57,1	50,8	37,4
Ca ₂ (Fe ₂ O ₅) (Brownmillerit)	6,2	5	5	5,2
Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ ·26H ₂ O (Ettringit)	5,9	7	9	8,4
Ca(OH) ₂ Portlandit	0	0	7	17,8
Ca(CO ₃) Kalcit	8,2	8	7,9	9,8
Ca[Zn ₂ (OH) ₆](H ₂ O) ₂	3	3	3	2
Ca ₈ Al ₂ Fe ₂ O ₁₂ CO ₃ (OH) ₂ ·22H ₂ O	0	0	0	9
Ca(CO ₃)·H ₂ O (Monohydrokalcit)	0	0	9	0
CaSO ₄ ·2H ₂ O (Sádrovec)	2	1	0,5	1
ZnO	5,1	5	2	1
SiO ₂	0	0	1	0
3CaO·Al ₂ O ₃ ·0,17CaSO ₄ ·0,17Ca(OH) ₂ ·0,66CaCO ₃ ·x H ₂ O	0	0	0,5	0

4.1.2 Cem + struska

4.1.2.1 Referenční vzorek 2

U cementu se struskou nedocházelo k tak výrazným změnám v množství slinkových minerál. Směsi se zinkem obsahovali také více alitu a belitu pravděpodobně z důvodu pomalejší reakce způsobené struskou která reaguje pomaleji a má nižší obsah vápníku.

Ettringit a portlandit vznikaly již po 24 hodinách. Množství ettringitu narůstalo mírně zatím co množství portlanditu se přibližně zdvojnásobilo. Velký nárůst portlanditu byl pravděpodobně způsobeno podporou krystalizačních zárodků vznikem reaktivních míst nebo

složením strusky. Struska obvykle obsahuje vyšší množství Al_2O_3 než cement čímž napomáhá tvorbě ettringitu. V tomto vzorku také vznikaly minerál hořčíku (hydrotalcit a siogenit) které nebyly nalezeny v jiných vzorcích, protože zinek měnil reakční mechanismus.

Tabulka 6 Krystalické fáze v procentech ve vzorku 5

Hydratace den	1	7	28	90
Ca_3SiO_5 (alit)	10,8	9	8	9
$\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$ (belit)	42,3	27,8	28	17,9
$\text{Ca}_2(\text{Fe}_2\text{O}_5)$ (Brownmillerit)	8,1	5	5	5
$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (Ettringit)	5	4	5,7	7
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ Portlandit	24,3	38,4	39,6	42
$\text{Ca}(\text{CO}_3)$ Kalcit	9,4	14	12	13
$(\text{Mg}_{0,67}\text{Al}_{0,33}(\text{OH})_2)(\text{CO}_3)_{0,165}(\text{H}_2\text{O})_{0,48}$ (Hydrotalcit)	0	2	3	5
$(\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_4)_{0,25}$ (Siogrenit)	0	0	0	1

4.1.2.2 Cem + struska + $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

V tomto vzorku nevznikal portlandit ale stejně jako u předchozího vzorku obsahujícího dusičnan zinečnatý zde po uplynutí 90 dní vznikal $\text{Ca}[\text{Zn}_2(\text{OH})_6](\text{H}_2\text{O})_2$. Fáze obsahující dusičnan vznikala již po jednom dni hydratace.

Tabulka 7 Krystalické fáze v procentech ve vzorku 6

Hydratace den	1	7	28	90
Ca_3SiO_5 (alit)	12,3	12,4	13	13,9
$\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$ (belit)	53,2	54,7	52	50
$\text{Ca}_2(\text{Fe}_2\text{O}_5)$ (Brownmillerit)	4	4	4	3
$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (Ettringit)	11	10	11	16,8
$\text{Ca}(\text{CO}_3)$ Kalcit	13	14,7	13	13
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,83\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0,17\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 9,5\text{H}_2\text{O}$ O	4	6	7	5
$\text{Ca}[\text{Zn}_2(\text{OH})_6](\text{H}_2\text{O})_2$	0	0	0	2
SiO_2	1	0	0	0
$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0,67}(\text{SO}_4)_{0,33} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	0	0	0	2

4.1.2.3 Cem + struska + ZnCl_2

V tomto vzorku nebyl naměřen portlandit pravděpodobně z důvodu velmi nízkého obsahu pod úrovní mezí detekce přístroje. Vznikali zde chloridy (siminikolleit) a po uplynutí 90 dní opět $\text{Ca}[\text{Zn}_2(\text{OH})_6](\text{H}_2\text{O})_2$.

Tabulka 8 Krystalické fáze v procentech ve vzorku 7

Hydratace den	1	7	28	90
Ca_3SiO_5 (alit)	13,9	12	12	13
$\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$ (belit)	59,3	61,3	59,7	55,6
$\text{Ca}_2(\text{Fe}_2\text{O}_5)$ (Brownmillerit)	4	4	3	2
$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (Ettringit)	8	8	7	10,1
$\text{Ca}(\text{CO}_3)$ Kalcit	9,8	8	9	9
$\text{Ca}[\text{Zn}_2(\text{OH})_6](\text{H}_2\text{O})_2$	0	0	0	5
$\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2$ (Hydrocalumit)	3	5,9	6	6,8
$\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$ (Siminkolleit)	1	2	2	1

4.1.2.4 Cem + struska + ZnO

Zde dochází ke vzniku portlanditu který však byl naměřen až po 90 dnech. Bylo také naměřené velmi malé množství sádrovce který byl pravděpodobně obsažen v cementu. Zinek byl naměřen ve formě ZnO jehož množství s časem výrazně klesalo a ve formě $\text{Ca}[\text{Zn}_2(\text{OH})_6](\text{H}_2\text{O})_2$. Dále byly naměřeny hydratované látky vzniklé pravděpodobně karbonatací ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.67}(\text{SO}_4)_{0.33}\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Ca}_8\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{12}\text{CO}_3(\text{OH})_2\cdot 22\text{H}_2\text{O}$)

Tabulka 9 Krystalické fáze v procentech ve vzorku 8

Hydratace den	1	7	28	90
Ca_3SiO_5 (alit)	13,7	13,8	12	14,9
$\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$ (belit)	55,3	56,3	43,6	36
$\text{Ca}_2(\text{Fe}_2\text{O}_5)$ (Brownmillerit)	5	4	4	6
$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (Ettringit)	4	4	6	8,7
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ Portlandit	0	0	0	16
$\text{Ca}(\text{CO}_3)$ Kalcit	8,7	8,2	8	11,7
$\text{Ca}[\text{Zn}_2(\text{OH})_6](\text{H}_2\text{O})_2$	5	4	4	3
$\text{Ca}_8\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{12}\text{CO}_3(\text{OH})_2\cdot 22\text{H}_2\text{O}$	1	0	7	0
$\text{Ca}(\text{CO}_3)\cdot \text{H}_2\text{O}$ (Monohydrokalcit)	0	0	7	0
$\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sádrovec)	1	1	0	0
ZnO	5,8	4,9	2	0
$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.67}(\text{SO}_4)_{0.33}\cdot 11\text{H}_2\text{O}$	0	0	0	3

4.1.3 Cem + vysokoteplotní popílek

4.1.3.1 Referenční vzorek 3

Množství ettringitu narůstá postupně s dobou zrání zatím co množství portlanditu narostlo výrazně během sedmi dní a poté se již neměnilo. Vzorek také obsahoval zpočátku velmi malé množství Fe_2O_3 , který byl pravděpodobně obsažen v použitých materiálech.

Tabulka 10 Krystalické fáze v procentech ve vzorku 9

Hydratace den	1	7	28	90
Ca ₃ SiO ₅ (alit)	9,1	9	9,2	8,9
Ca ₂ (SiO ₄) (belit)	46,6	24,3	24,1	20
Ca ₂ (Fe ₂ O ₅) (Brownmillerit)	5,9	4,8	5	2,9
Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ ·26H ₂ O (Ettringit)	7,3	7,8	8,9	9,1
Ca(OH) ₂ Portlandit	23,6	39,1	39,3	38,4
Ca(CO ₃) Kalcit	7,2	13	18,1	18
SiO ₂	0	2	2,1	2,9
Fe ₂ O ₃	1	0	0	0
(Mg _{0,67} Al _{0,33} (OH) ₂)(CO ₃) _{0,165} (H ₂ O) _{0,48} (Hydrotalcit)	0	1,9	2	3,8

4.1.3.2 Cem + vysokoteplotní popílek + Zn(NO₃)₂·6H₂O

V této směsi došlo ke vzniku přibližně dvojnásobného množství ettringitu než v referenčním vzorku 3 a jeho množství se s časem neměnilo. Opět vznikala složka obsahující zinek ve formě Ca[Zn₂(OH)₆](H₂O)₂ už od prvního dne. A vznikala také dusičnan ve formě 3CaO·Al₂O₃·0,83Ca(NO₃)₂·0,17Ca(OH)₂·9,5H₂O po 90 dnech.

Tabulka 11 Krystalické fáze v procentech ve vzorku 10

Hydratace den	1	7	28	90
Ca ₃ SiO ₅ (alit)	11,9	12	11,4	11,7
Ca ₂ (SiO ₄) (belit)	52,8	52,3	52,1	47
Ca ₂ (Fe ₂ O ₅) (Brownmillerit)	2,8	2,4	2,5	2,4
Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ ·26H ₂ O (Ettringit)	18,4	18,3	18,8	18,3
Ca(CO ₃) Kalcit	9,4	9,9	9,7	10
3CaO·Al ₂ O ₃ ·0,83Ca(NO ₃) ₂ ·0,17Ca(OH) ₂ ·9,5H ₂ O	0	0	0	9
Ca[Zn ₂ (OH) ₆](H ₂ O) ₂	1,4	1,8	1,9	2
SiO ₂	1,7	1,4	1,4	1,3
(Mg _{0,67} Al _{0,33} (OH) ₂)(CO ₃) _{0,165} (H ₂ O) _{0,48} (Hydrotalcit)	2,3	3,6	2,4	0

4.1.3.3 Cem + vysokoteplotní popílek + ZnCl₂

I u této směsi vzniká vyšší množství ettringitu než u referenčního vzorku 3 ale přibližně jen o polovinu větší. Dále vznikala sloučenina zinku - siminkolleit od prvního dne hydratace. A sloučenina obsahující chlorid – hydrocalumit.

Tabulka 12 Krystalické fáze v procentech ve vzorku 11

Hydratace den	1	7	28	90
Ca ₃ SiO ₅ (alit)	11,3	11,5	11,9	11,6
Ca ₂ (SiO ₄) (belit)	58,4	54,3	54	53,1
Ca ₂ (Fe ₂ O ₅) (Brownmillerit)	3	3	3	3
Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ ·26H ₂ O (Ettringit)	13,4	13,8	14	13,3
Ca ₂ Al(OH) ₆ Cl(H ₂ O) ₂ (Hydrocalumit)	4	4	4,9	7

Hydratace den	1	7	28	90
Zn ₅ (OH) ₈ Cl ₂ H ₂ O (Siminkolleit)	2	3	2	2
SiO ₂	1	1	1	2,1

4.1.3.4 Cem + vysokoteplotní popílek + ZnO

V měření po 90 dnech byl naměřen protlandit (9 %) a hydrotalcit (4 % - podobné množství jako referenční vzorek 3). Od prvního dne byly naměřeny hodnoty ZnO, který však mezi 7. a 28. dnem zreagoval, zinek byl dále naměřen v průběhu celé hydratace ve formě Ca[Zn₂(OH)₆](H₂O)₂ jehož množství se od sedmy dní zdvojnásobilo. Dále byl ve 28 dní naměřen obsah hydratovaného minerálu železa ve formě Ca₄Fe₂O₆CO₃.12 H₂O.

Tabulka 13 Krystalické fáze v procentech ve vzorku 12

Hydratace den	1	7	28	90
Ca ₃ SiO ₅ (alit)	15	16,3	13	13
Ca ₂ (SiO ₄) (belit)	58,8	54	47,3	47
Ca ₂ (Fe ₂ O ₅) (Brownmillerit)	4	5	3	3
Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ ·26H ₂ O (Ettringit)	6	9	9,7	9
Ca(OH) ₂ Portlandit	0	0	0	9
Ca(CO ₃) Kalcit	9	8,6	8,8	9
Ca[Zn ₂ (OH) ₆](H ₂ O) ₂	2	4	5	4
CaSO ₄ ·2H ₂ O (Sádrovec)	3	0	0	0
ZnO	6,3	6	0	0
SiO ₂	1	1	3	2
(Mg _{0,67} Al _{0,33} (OH) ₂)(CO ₃) _{0,165} (H ₂ O) _{0,48} (Hydrotalcit)	0	0	0	4,1
Ca(SO ₄)(H ₂ O) _{0,5} (Bassanit)	0	2	0	0
Ca ₄ Fe ₂ O ₆ CO ₃ .12 H ₂ O	0	0	3	0

4.1.4 Cem + fluidní popílek

4.1.4.1 Referenční vzorek 4

Nárůst ettringitu se zastavil po sedmi dnech. Portlandit byl naměřen již od prvního dne a jeho obsah narůstal až do 90 dní hydratace. Do sedmi dní byl také naměřen sádrovec, který byl pravděpodobně obsažen v původním cementu. Dále byl naměřen obsah SiO₂ který byl obsažen ve fluidním popílkem, v jehož složení je ho přibližně 20 %, ale část ho mohla také pocházet z cementu.

Tabulka 14 Krystalické fáze v procentech ve vzorku 13

Hydratace den	1	7	28	90
Ca ₃ SiO ₅ (alit)	11,2	11,3	11,1	10,5
Ca ₂ (SiO ₄) (belit)	38	26,3	24	19,1
Ca ₂ (Fe ₂ O ₅) (Brownmillerit)	5	5	4	5
Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ ·26H ₂ O (Ettringit)	12	16,7	16	16
Ca(OH) ₂ Portlandit	20	24	26,3	32

Hydratace den	1	7	28	90
Ca(CO ₃) Kalcit	6	9,2	12	12
CaSO ₄ ·2H ₂ O (Sádrovec)	2	1	0	0
SiO ₂	6	7	6,9	6

4.1.4.2 Cem + fluidní popílek + Zn(NO₃)₂·6H₂O

Opět nebyl detekován žádný obsah portlanditu a vyšší obsah ettringitu než v referenčním vzorku 4. Již od prvního dne měření byl zjištěn obsah zinku ve formě Ca[Zn₂(OH)₆](H₂O)₂ jehož množství se neměnilo. Obsah SiO₂ byl také konstantní po celou dobu měření.

Tabulka 15 Krystalické fáze v procentech ve vzorku 14

Hydratace den	1	7	28	90
Ca ₃ SiO ₅ (alit)	11,7	11	11	9,4
Ca ₂ (SiO ₄) (belit)	48,2	48	46	40,3
Ca ₂ (Fe ₂ O ₅) (Brownmillerit)	3	3	3	3
Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ ·26H ₂ O (Ettringit)	16	22,1	24,3	26
Ca(CO ₃) Kalcit	8,1	8	8,7	8
3CaO·Al ₂ O ₃ ·0,83Ca(NO ₃) ₂ ·0,17Ca(OH) ₂ ·9,5H ₂ O	0	0	1	1
Ca[Zn ₂ (OH) ₆](H ₂ O) ₂	2,6	2,1	2,3	2
CaSO ₄ ·2H ₂ O (Sádrovec)	3	0	0	0
SiO ₂	3,9	3	3	4
(Mg _{0,67} Al _{0,33} (OH) ₂)(CO ₃) _{0,165} (H ₂ O) _{0,48} (Hydrotalcit)	0	0	0	2
CaSO ₄	3	2	1	0

4.1.4.3 Cem + fluidní popílek + ZnCl₂

U tohoto vzorku docházelo k nárůstu množství ettringitu až do 28 dní hydratace. Jako u předchozích vzorku obsahujících ZnCl₂ byl i zde již od prvního dne naměřen obsah siminkolleitu a hydrocalumit. I zde byl obsažen SiO₂ jehož obsah se příliš neměnil.

Tabulka 16 Krystalické fáze v procentech ve vzorku 15

Hydratace den	1	7	28	90
Ca ₃ SiO ₅ (alit)	11,3	11,8	11,4	11,2
Ca ₂ (SiO ₄) (belit)	58	52,4	47,1	46,9
Ca ₂ (Fe ₂ O ₅) (Brownmillerit)	3,8	3,4	3,3	3,4
Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ ·26H ₂ O (Ettringit)	9	16,2	20,1	20
Ca(CO ₃) Kalcit	7,9	7,4	7,8	8
Ca ₂ Al(OH) ₆ Cl(H ₂ O) ₂ (Hydrocalumit)	2	2,1	4,1	5,9
Zn ₅ (OH) ₈ Cl ₂ H ₂ O (Siminkolleit)	1,4	1,8	1,7	1,9
SiO ₂	6	5,2	4	4,1
CaSO ₄	2,8	1,1	1	0
Ca ₃ (Si(OH) ₆)(CO ₃)(SO ₄)(H ₂ O) ₁₂ Thaumasit	0	0	0	3

4.1.4.4 Cem + fluidní popílek + ZnO

Ve vzorku byl naměřen obsah portlanditu od 28. dne a jeho množství narůstalo. Zinek ve formě ZnO byl naměřen opět pouze po jednom a sedmi dnech měření zatím co obsah $\text{Ca}[\text{Zn}_2(\text{OH})_6](\text{H}_2\text{O})_2$ zůstal konstantní v průběhu celého měření.

Tabulka 17 Krystalické fáze v procentech ve vzorku 16

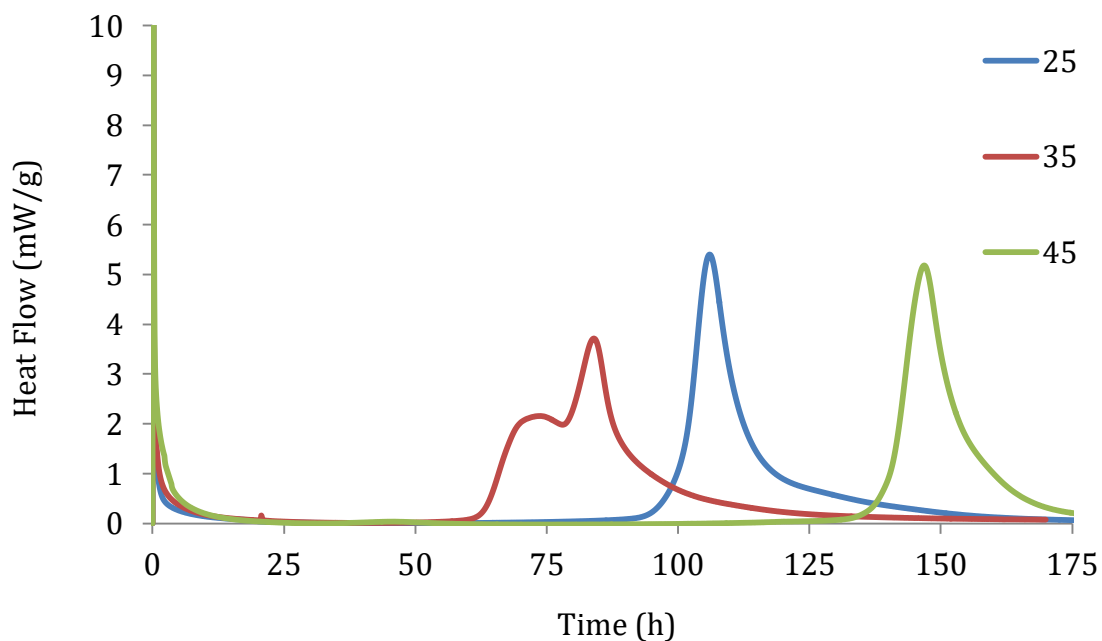
Hydratace den	1	7	28	90
Ca_3SiO_5 (alít)	11,4	12,1	12,2	9,4
$\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$ (belít)	49	48,3	40	30,2
$\text{Ca}_2(\text{Fe}_2\text{O}_5)$ (Brownmillerit)	5	5	6	4
$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (Ettringit)	5	7	13,2	18
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ Portlandit	0	0	9	14
$\text{Ca}(\text{CO}_3)$ Kalcit	10	9	10,1	10,8
$\text{Ca}[\text{Zn}_2(\text{OH})_6](\text{H}_2\text{O})_2$	5	5,8	5	5,2
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sádrovec)	6,1	5	1	0
ZnO	5	3,9	0	0
SiO_2	5	5	6,8	6
$\text{Ca}_4\text{Fe}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	0	0	0	3
CaSO_4	1	1	1	0

4.2 KALORIMETRIE

4.2.1 Aktivační energie

Ea (KJ/mol)	Cement bez příměsí			
	3,777	2,393		25,352
Forma a množství zinku (%)	0	0,5 ZnO	0,5 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,5 ZnCl_2
Ea (KJ/mol)	Cement se struskou			
	37,417	-17,837	10,655	38,524
Forma a množství zinku (%)	0	0,5 ZnO	0,5 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,5 ZnCl_2

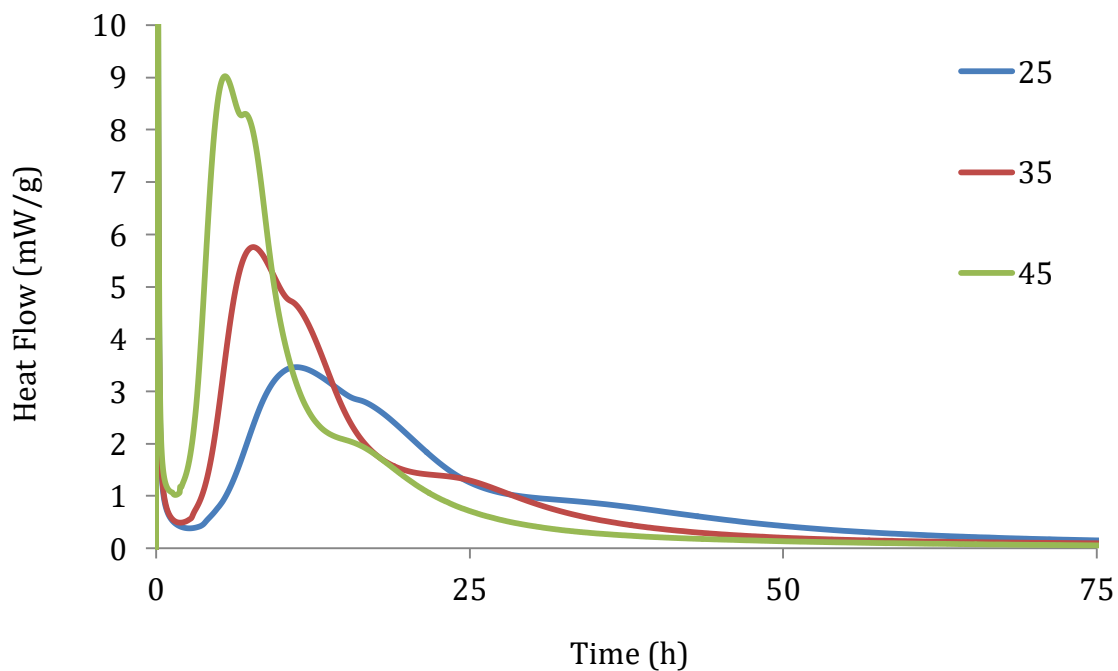
Aktivační energie hydratace cementu s ZnO nebyla stanovena, protože jak vyplývá z grafu obr. 9, dochází zde k rozdílným reakcím (reakce probíhají ve výrazně odlišném časovém intervalu). V cementu obsahujícím ZnO dochází ke vzniku membrán kolem hydratujících zrn, čímž dochází k tomu, že se nezvyšuje pH a nemůže vznikat portlandit.



Obrázek 8 Graf hydratace cementu s oxidem zinečnatým při teplotách 25, 35 a 45 °C

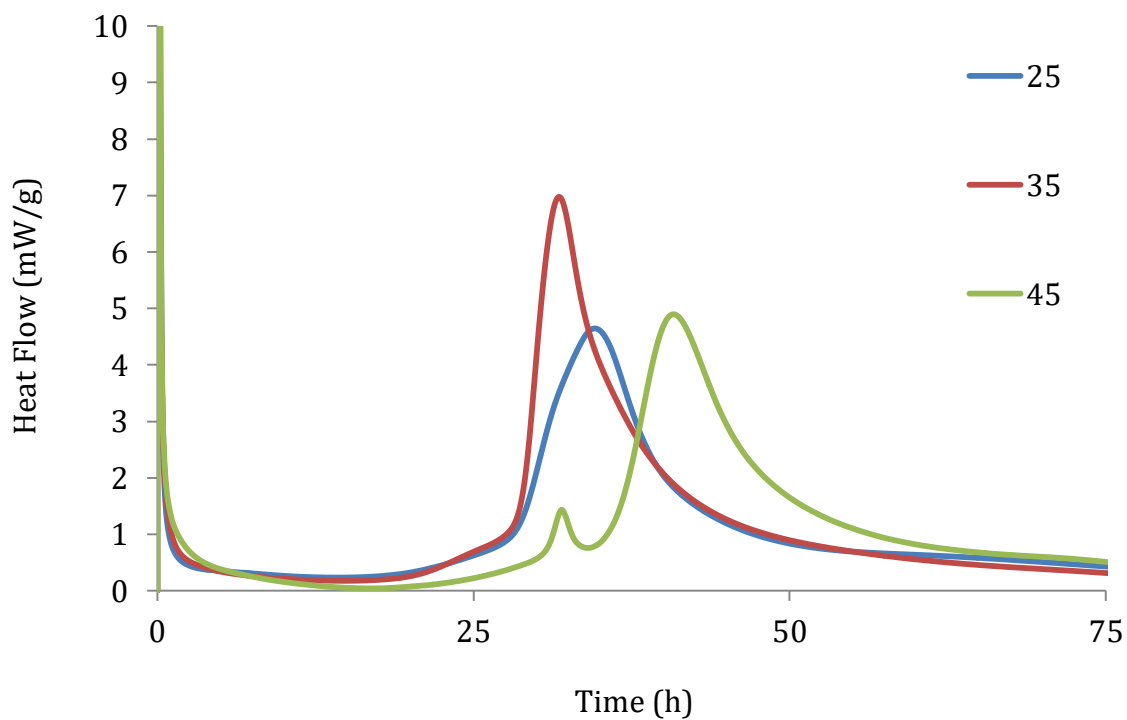
4.2.2 Cem + zinek

Cement bez příměsí reaguje nejrychleji a nejbouřlivěji (nejvyšší tepelný tok) za nejvyšší teploty tedy 45 °C a nejpomaleji za nejnižší teploty tedy 25 °C.



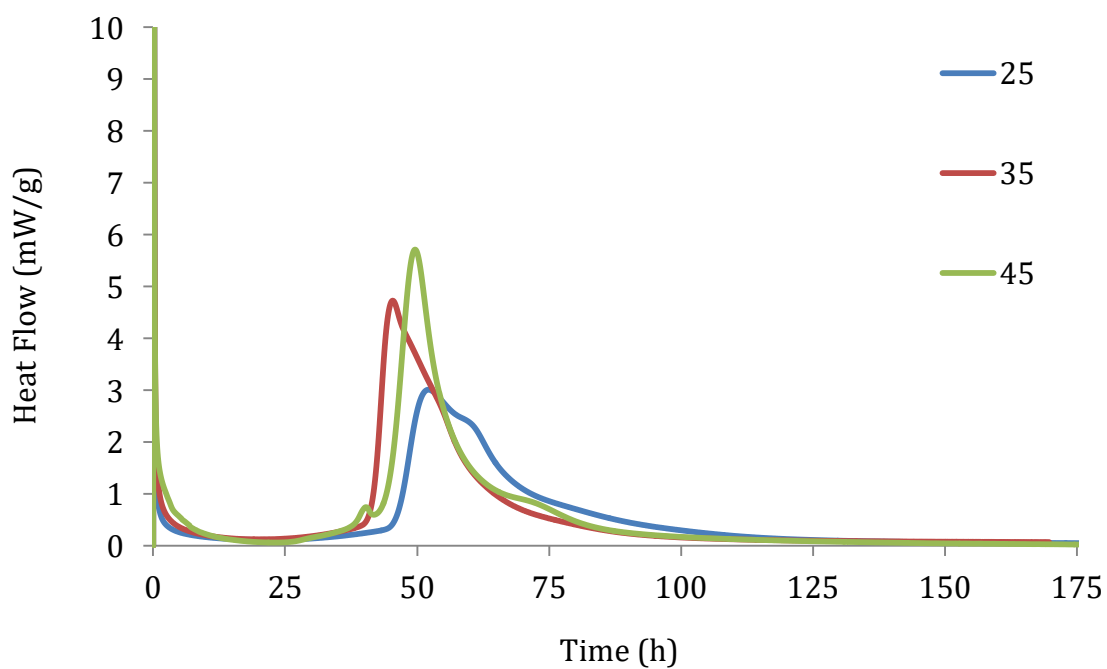
Obrázek 9 Graf hydratace cementu bez příměsí

Cement se zinkem ve formě $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ reaguje pomaleji než vzorek bez zinku, dochází tedy k retardaci proces.



Obrázek 10 Graf hydratace Cem + $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

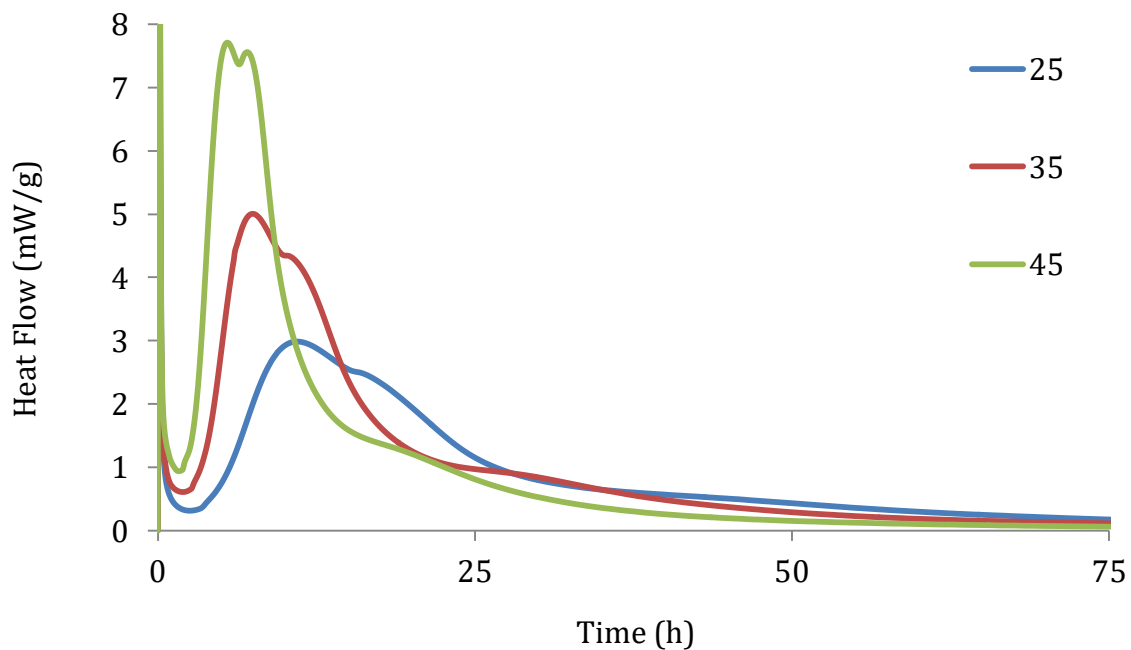
U vzorku obsahujícího $ZnCl_2$ dochází k vyššímu stupni retardace než u předchozího vzorku a hydratace probíhá až po dvojnásobné době než ve vzorku obsahujícím $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.



Obrázek 11 Graf hydratace Cem + $ZnCl_2$

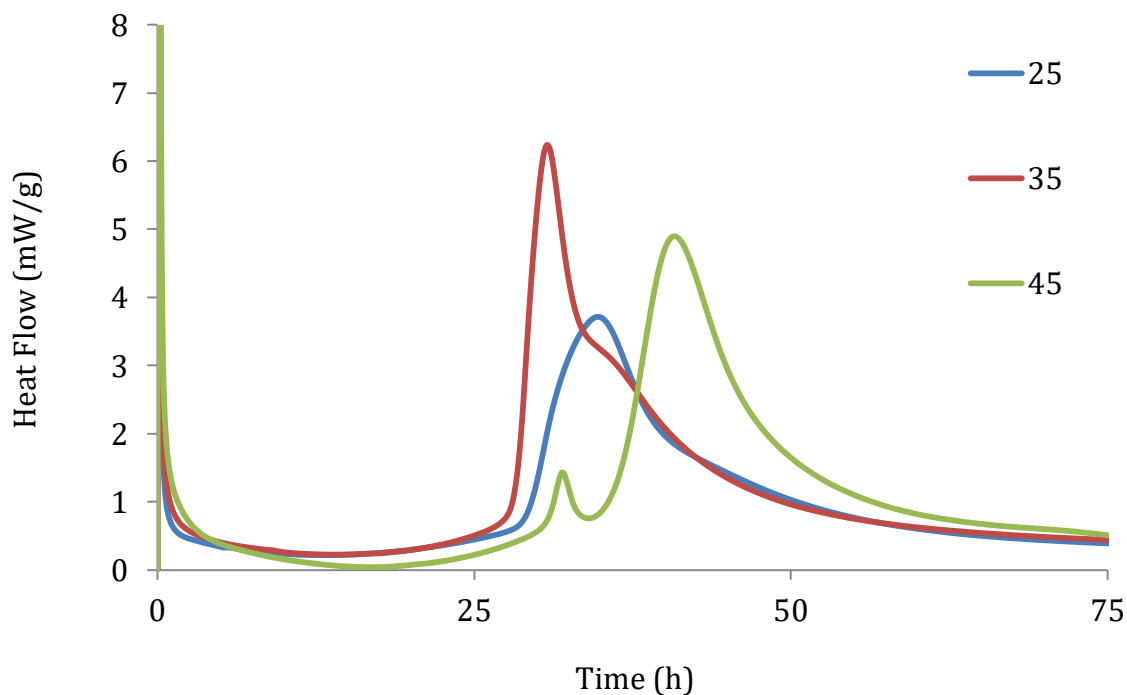
4.2.3 Cem + struska + zinek

Cement se struskou reaguje podobným způsobem jako cement bez příměsí tedy nejrychleji a nejbouřlivěji (nejvyšší tepelný tok) za nejvyšší teploty tedy 45 °C a nejpomaleji za nejnižší teploty tedy 25 °C. Reakce probíhá stejně rychle ale s nižším tepelným tokem než v cementu bez strusky.



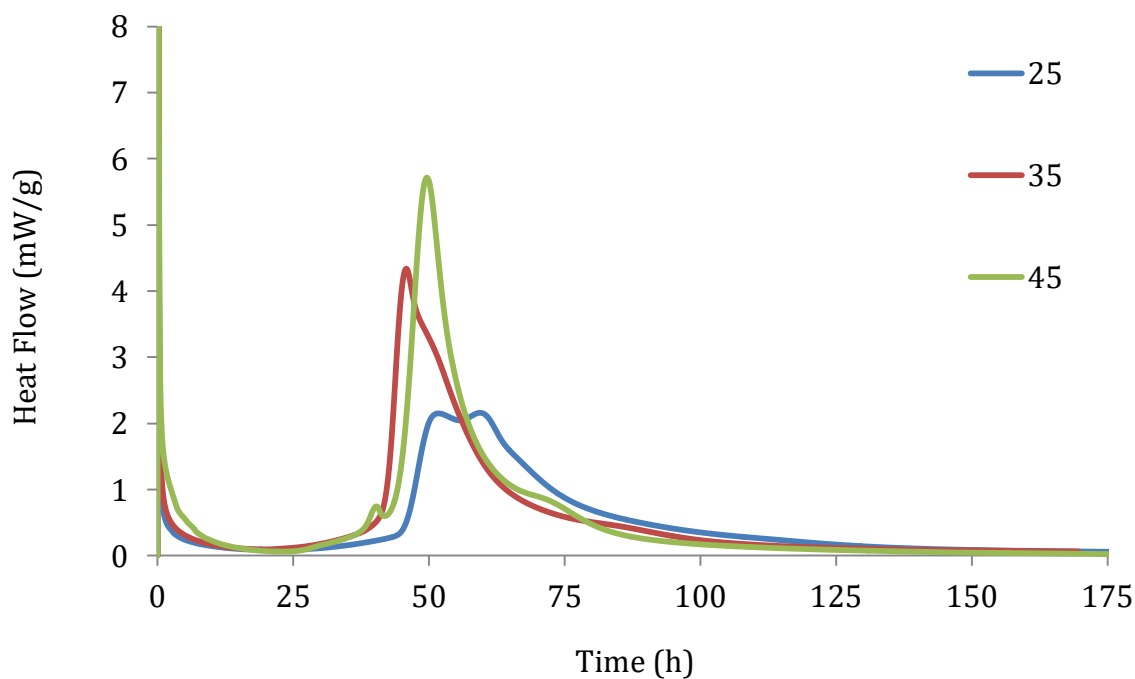
Obrázek 12 Graf hydratace Cem + struska

Cement se struskou a zinkem ve formě $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ reaguje pomaleji než vzorek bez zinku, dochází tedy k retardaci proces stejně jako u vzorku bez strusky.



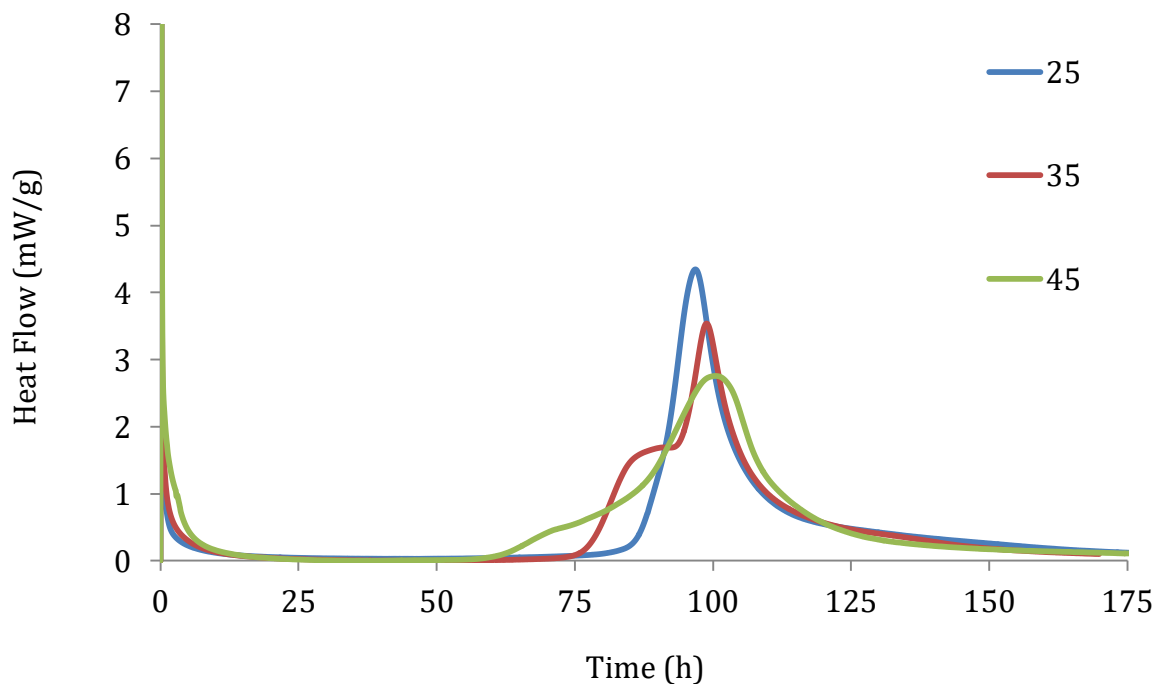
Obrázek 13 Graf hydratace Cem + struska + $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Výsledky téměř identické



Obrázek 14 Graf hydratace Cem + struska + ZnCl_2

Na rozdíl od ostatních vzorků u směsi obsahující ZnO byla aktivační energie záporná, tedy reakce probíhá pomaleji se zvyšující se teplotou. U reakce dochází k nejvyššímu stupni retardace a to zhruba dvojnásobnému než u ZnCl_2 a přibližně trojnásobnému při porovnání se vzorkem obsahujícím $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.



Obrázek 15 Graf hydratace Cem + struska + ZnO

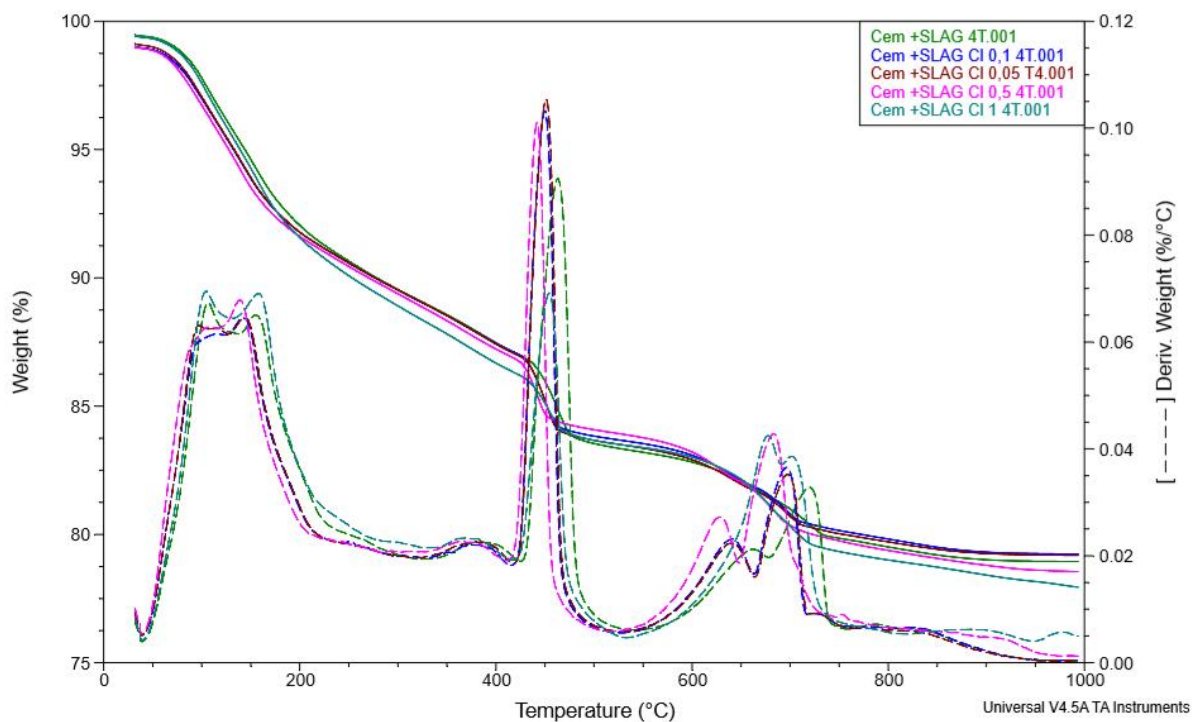
4.2.4 TGA

Tabulka 18 Množství portlanditu naměřené ve směsi cementu strusky a Zn v různých formách po 14 a 28 dnech

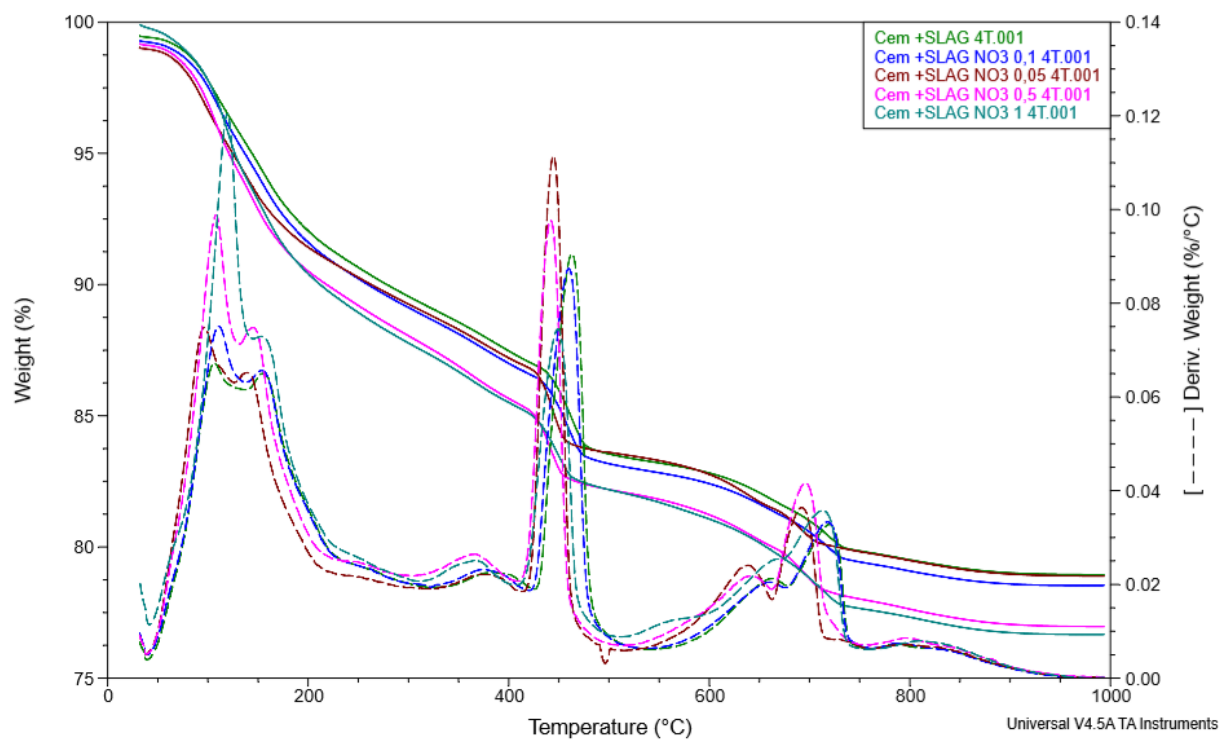
Zn (%)	28 dní			14 dní
	ZnCl ₂	Portlandit (Hm. %)		portlandit (Hm. %)
		ZnO	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O
0,05	3,570	3,624	3,41	3,468
0,1	3,457	3,807	3,671	3,425
0,5	3,029	3,813	3,377	3,329
1	2,839	3,457	3,272	3,152

Porovnáním tabulky 18 s tabulkami 7, 8 a 9 (výsledky z XRD) pro stejné časové úseky bylo zjištěno, že pomocí XRD nebyl nalezen žádný portlandit zatím co podle TGA vzorky obsahovaly přibližně 3,5 % portlanditu.

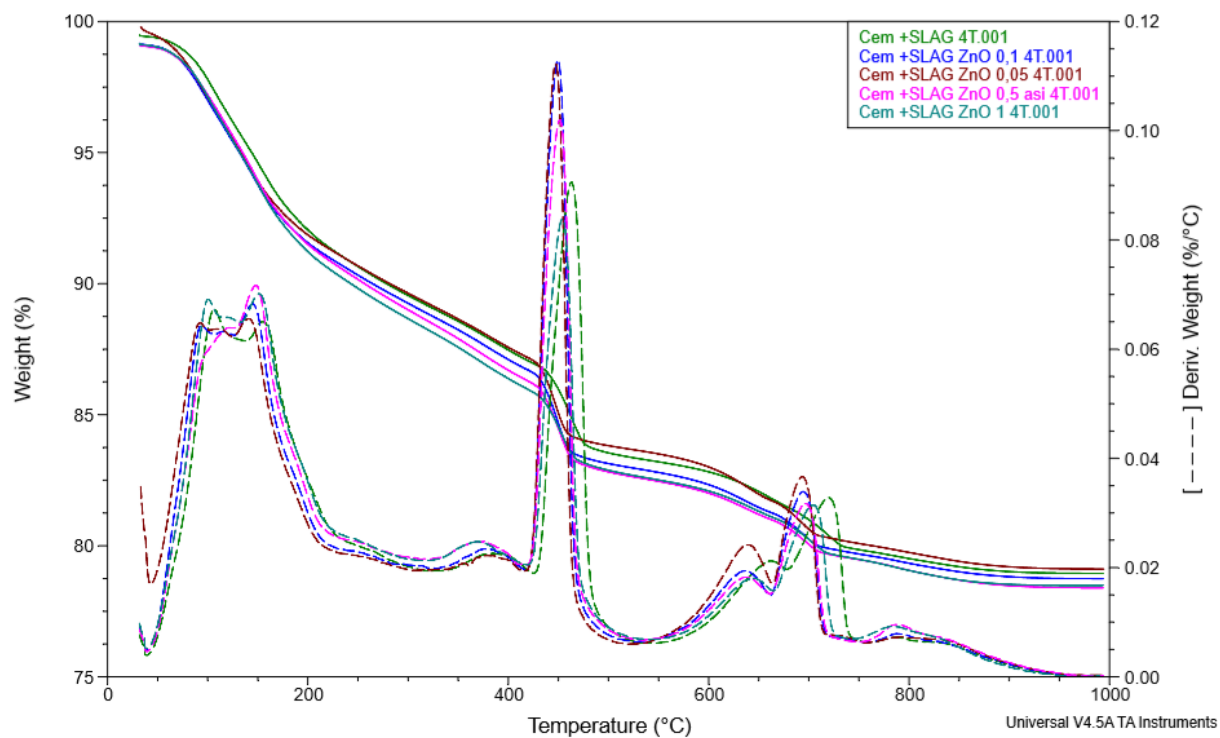
Grafy (obrázek 16 – 19) ukazují porovnání vzorků jednotlivých sloučenin zinku v období 28 a 14 dní. Z těchto grafů vyplývá, že vznik portlanditu je potlačován se zvyšujícím se obsahem zinku. Ve většině případů je rozdíl minimální kromě vzorků obsahujících ZnCl₂ kde dochází k velmi výraznému poklesu.



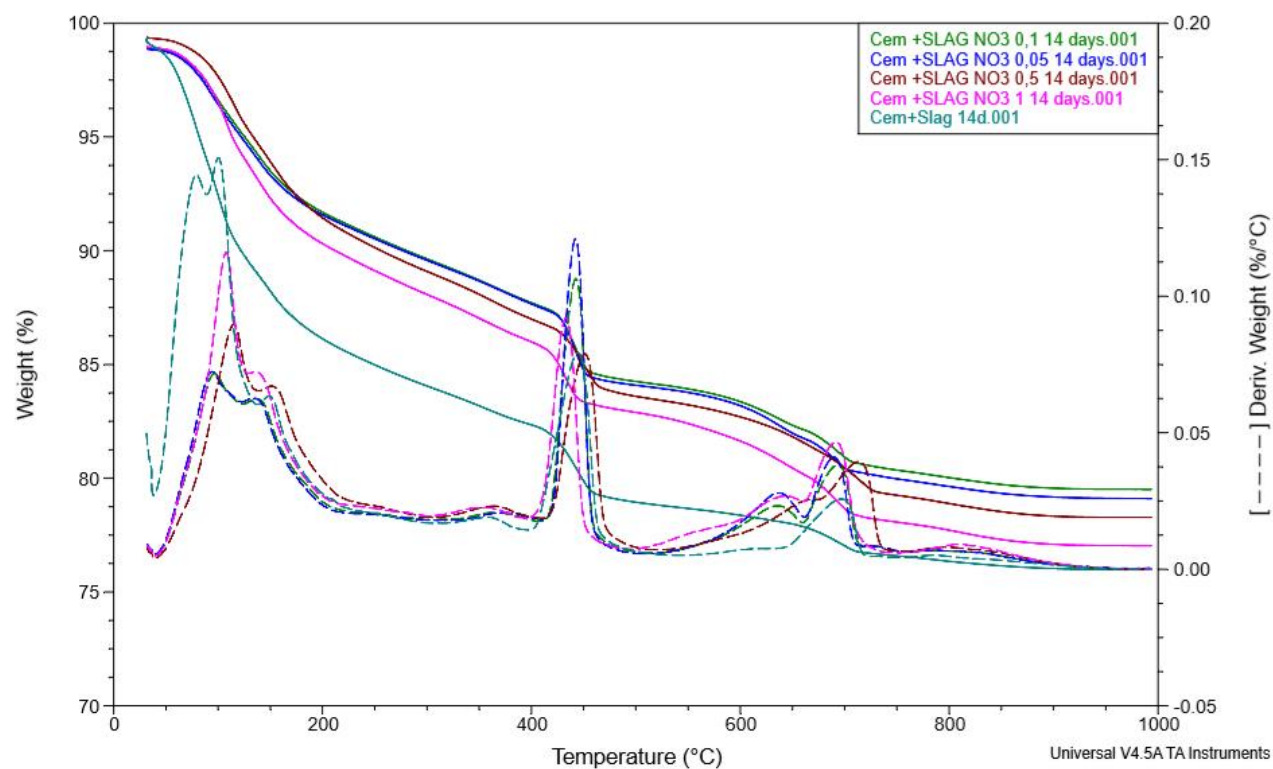
Obrázek 16 Graf porovnání vzorků Cem se struskou s různým obsahem ZnCl₂ po 28 dnech hydratace



Obrázek 17 Graf porovnání vzorků Cem se struskou s různým obsahem Zn(NO₃)₂·6H₂O po 28 dnech hydratace



Obrázek 18 Graf porovnání vzorků Cem se struskou s různým obsahem ZnO po 28 dnech hydratace



Obrázek 19 Graf porovnání vzorků Cem se struskou s různým obsahem $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ po 14 dnech hydratace

4.3 ICP + XRF

Pomocí metod ICP a XRF byly měřeny pórové roztoky za účelem zjištění jak velké množství zinku nezreagovalo s cementovou směsí, ale zůstalo rozpuštěno v pórovém roztoku v daném časovém úseku.

Pomocí metody ICP-OES byly měřeny také další vzorky pro různé koncentrace (stejně jako pro metodu TGA). Tyto směsi byly měřeny až po jednom dnu. Tabulky pro tyto hodnoty nejsou uvedeny protože, všechny výsledky byly nižší než odchylka a lze tedy všechny výsledky považovat za nulové.

Směs	Cement (g)	Struska (g)	Popílek Pořící (g)	Popílek Pruněrov (g)	ZnCl (g)	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (g)	Vodní součinitel
1	728,5	0	128,5	0	0	65,38	0,4
2	728,5	0	128,5	0	8,8	0	0,4
3	728,5	128,5	0	0	8,8	0	0,4
4	728,5	0	0	128,5	8,8	0	0,4
5	857	0	0	0	8,8	0	0,4

Tabulka 19 Porovnání a odchylka výsledků měření množství zinku metodami ICP a XRF směsi 1

Čas (dny)	Směs 1					
	0	1	2	3	4	5
Zn (ICP) (ppm)	488,297	1,368	0,11	0,275	0,063	0,054
Odchylka (ppm)	0,98	14,25	6,54	1,81	2,45	0,61
Zn (XRF) (ppm)	670	0	0	0	0	0
Odchylka (ppm)	0,001	-	-	-	-	-

Tabulka 20 Porovnání a odchylka výsledků měření množství zinku metodami ICP a XRF směsi 2

Čas (dny)	Směs 2					
	0	1	2	3	4	5
Zn (ICP) (ppm)	225,821	0,572	0,45	0,099	0,085	0,096
Odchylka (ppm)	1,72	16,42	1,53	0,46	2,09	3,65
Zn (XRF) (ppm)	330	-	-	-	-	-
Odchylka (ppm)	0	-	-	-	-	-

Tabulka 21 Porovnání a odchylka výsledků měření množství zinku metodami ICP a XRF směsi 3

Čas (dny)	Směs 3					
	0	1	2	3	4	5

Zn (ICP) (ppm)	248,75	0,722	0,142	0,121	0,295	0,515
Odchylka (ppm)	4,83	17,11	2,95	1,58	2,43	6,55
Zn (XRF) (ppm)	350	-	-	-	-	-
Odchylka (ppm)	0	-	-	-	-	-

Tabulka 22 Porovnání a odchylka výsledků měření množství zinku metodami ICP a XRF směsi 4

Čas (dny)	Směs 4					
	0	1	2	3	4	5
Zn (ICP) (ppm)	260,301	0,824	0,141	0,13	0,165	0,546
Odchylka (ppm)	1,66	11,92	3,09	1,32	2,38	1,89
Zn (XRF) (ppm)	330	-	-	-	-	-
Odchylka (ppm)	0	-	-	-	-	-

Tabulka 23 Porovnání a odchylka výsledků měření množství zinku metodami ICP a XRF směsi 5

Čas (dny)	Směs 5					
	0	1	2	3	4	5
Zn (ICP) (ppm)	271,127	0,498	0,256	0,23	0,601	0,879
Odchylka (ppm)	2,38	13,78	1,47	0,74	3	3,1
Zn (XRF) (ppm)	330	-	-	-	-	-
Odchylka (ppm)	0	-	-	-	-	-

Z výsledků vyplívá, že zinek reagoval již během prvního dne, tedy byl naměřen pouze v nulovém čase. Tento vzorek byl získán pro referenci ještě před smícháním s cementovou směsí.

5 ZÁVĚR

Vzorky byly připraveny z portlandského cementu, mleté vysokopeční strusky, fluidního a vysokoteplotního popílku. Ke kterým byl přidán zinek analytické kvality ve formách rozpustných solí (ZnCl_2 a $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a málo rozpustného oxidu ZnO . Byl zkoumán vliv zinku v různých formách na tvorbu portlanditu, aktivační energii a jaké množství se za jaký čas dostane do pórového roztoku.

Metodou XRD bylo zjištěno, že ve všech vzorcích ve všech časech byl obsažen alit, belit, brownmillerit kde obsah alitu a brownmilleritu zůstával konstantní zatím co belit se spotřebovával. Obsah kalcitu byl ve většině vzorků stejný, pouze u směsi cementu s vysokoteplotním popílkem byl jeho obsah vyšší (zpočátku stejný, po 28 dnech však výrazně vzrostl) a u vzorků obsahujících ZnCl_2 kde byl obsah kalcitu nižší a u směsi s vysokoteplotním popílkem nebyl naměřen vůbec. Množství ettringitu bylo ve většině vzorků konstantní a vzorky obsahující $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ měli obsah ettringitu vyšší. Zinek ve vzorcích reagoval za vzniku $\text{Ca}[\text{Zn}_2(\text{OH})_6](\text{H}_2\text{O})_2$ a $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$. Ve vzorcích obsahujících ZnO a $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ byl naměřen $\text{Ca}[\text{Zn}_2(\text{OH})_6](\text{H}_2\text{O})_2$. Zinek v této formě byl obsažen ve vzorku ve většině vzorků od prvního dne, v některých vzorcích, které obsahovaly $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vznikal až později. Ve vzorcích obsahujících ZnCl_2 , byl v průběhu celé hydratace naměřen obsah $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$ (siminkolleit). Ve směsi se struskou a ZnCl_2 vznikaly obě tyto sloučeniny. Portlandit byl nalezen ze směsi obsahujících zinek pouze u směsi se ZnO . A to u vzorku bez příměsí a vzorku s fluidním popílkem od 28 dne hydratace a u vzorků se struskou a s vysokoteplotním popílkem až od 90 dne hydratace. Některé vzorky také obsahovaly SiO_2 . Ve vzorcích obsahujících fluidní popílek bylo SiO_2 obsaženo ve vyšším množství protože je obsaženo právě ve fluidním popílkem. Do ostatních vzorků se mohl dostat, protože miska použitá na mletí byla čištěna křemičitým pískem.

Z grafů izotermické kalorimetrie vyplývá, že působením zinku dochází k retardačnímu efektu a to v pořadí od nejslabšího působení $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ poté ZnCl_2 a nejsilnější efekt měl zinek ve formě ZnO . K růstu portlanditu u směsi bez příměsí docházelo po přibližně 3 – 5 hodinách, zatím co působením $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ po 30 – 40 hodinách, ZnCl_2 po 40 – 55 hodinách a k největšímu zpoždění došlo tedy působením ZnO , kdy k danému procesu došlo až po přibližně 75 – 100 hodinách. Vyšší retardační efekt ZnO je způsoben jeho pomalým rozpouštěním, z výsledků XRD je patrné, že ZnO je ve směsi obsažen ještě alespoň sedm dní. Se zvyšujícím se stupněm retardace byl také naměřen nižší tepelný tok.

Pomocí TGA byly naměřeny hodnoty portlanditu ve všech vzorcích o různých koncentracích zinku v rozmezí 0,05 – 1 %. Pro ZnO a $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ po 28 dnech konstantní hodnota a to 3,7 % respektive 3,4 % a pro $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ po 14 dnech konstantních 3,3 %. Jediný vzorek s výrazným rozdílem v množství portlanditu v závislosti na koncentraci zinku byl vzorek obsahující ZnCl_2 , kde s rostoucí koncentrací zinku klesalo množství portlanditu z 3,7 % na 2,7 %.

Výsledky měření pomocí ICP-OES a XRF pórového roztoku ukázaly, že zinek je obsažen v pórovém roztoku pouze velmi krátce. Obsah zinku byl totiž naměřen jen ve vzorcích připravených pro smíchání s cementem, tedy před začátkem reakce. Zinek ve vzorcích

získané jeden a více dní již nebyl detekován metodou XRF vůbec a metoda ICP-OES ukazovala tak nízké hodnoty že výsledek byl nižší než odchylka.

6 LITERATURA

1. GINEYS, N., G. AOUDAD a D. DAMIDOT. Managing trace elements in Portland cement – Part I: Interactions between cement paste and heavy metals added during mixing as soluble salts. *Cement and Concrete Composites*. 2010,32(8): 563-570. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2010.06.002. ISSN 09589465.
2. 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.
3. AL-KINDI, Ghayda. Evaluation the Solidification/Stabilization of Heavy Metals by Portland Cement. *Journal of Ecological Engineering*. 2019, 20(3), 91-100. DOI: 10.12911/22998993/99739. ISSN 2299-8993. Dostupné také z: <http://www.journalssystem.com/jeeng/Evaluation-the-Solidification-Stabilization-of-heavy-metals-by-Portland-cement,99739,0,2.html>
4. SVOBODA, Luboš a kolektiv. *Stavební hmoty*. 3. vydání. Praha: JAGA, 2013. ISBN 978-80-260-4972-2.
5. Kolovos, K.G., Barafaka, S.T.A.V.R.O.U.L.A., Kakali, G.L.Y.K.E.R.I.A. and Tsvivilis, S.O.T.I.R.I.S., 2005. CuO and ZnO addition in the cement raw mix: Effect on clinkering process and cement hydration and properties. *Ceramics- Silikaty*, 49(3), pp.205-212.
6. HAJILAR, Shahin a Behrouz SHAFEI. Assessment of structural, thermal, and mechanical properties of portlandite through molecular dynamics simulations. *Journal of Solid State Chemistry*. 2016, (244), 164-174. ISSN 0022-4596.
7. BULLARD, Jeffrey W., Hamlin M. JENNINGS, Richard A. LIVINGSTON, Andre NONAT, George W. SCHERER, Jeffrey S. SCHWEITZER, Karen L. SCRIVENER a Jeffrey J. THOMAS. Mechanisms of cement hydration. *Cement and Concrete Research*. 2011, 41(12), 1208-1223. DOI: 10.1016/j.cemconres.2010.09.011. ISSN 00088846. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884610002152>
8. KASHCHIEV, D. a G. M. VAN ROSMALEN. Review: Nucleation in solutions revisited. *Crystal Research and Technology*. 38(78), 555-574. DOI: 10.1002/crat.200310070. ISSN 02321300. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/crat.200310070>
9. LASAGA, Antonio C., Anthonio C. LASAGA a James KIRKPATRICK. CHAPTER 1. RATE LAWS OF CHEMICAL REACTIONS: Nucleation in solutions revisited. *Kinetics of Geochemical Processes*. Berlin, Boston: De Gruyter, 1981, 1981-12-31, 38(78), 1-68. DOI: 10.1515/9781501508233-005. ISBN 9781501508233. ISSN 02321300. Dostupné také z: <http://www.degruyter.com/view/books/9781501508233/9781501508233-005/9781501508233-005.xml>
10. DOVE, P. M., N. HAN a J. J. KIRKPATRICK. Mechanisms of classical crystal growth theory explain quartz and silicate dissolution behavior: Nucleation in solutions revisited. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. Berlin, Boston: De Gruyter, 2005, 1981-12-31, 102(43), 1-68.

- DOI: 10.1073/pnas.0507777102. ISBN 9781501508233. ISSN 0027-8424. Dostupné také z: <http://www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.0507777102>
11. DOVE, Patricia M., Nizhou HAN a J. J. DE YOREO. Kinetics of Mineral Dissolution and Growth as Reciprocal Microscopic Surface Processes Across Chemical Driving Force: Nucleation in solutions revisited. *AIP Conference Proceedings*. Berlin, Boston: AIP, 2007, 2007, 102(43), 215-234. DOI: 10.1063/1.2751917. ISBN 9781501508233. ISSN 0094243X. Dostupné také z: <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.2751917>
 12. BURTON, W. K., N. CABRERA a F. C. FRANK. The Growth of Crystals and the Equilibrium Structure of their Surfaces: Nucleation in solutions revisited. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. Berlin, Boston: AIP, 1951, 2007, 243(866), 299-358. DOI: 10.1098/rsta.1951.0006. ISBN 9781501508233. ISSN 1364-503X. Dostupné také z: <http://rsta.royalsocietypublishing.org/cgi/doi/10.1098/rsta.1951.0006>
 13. HUMMEL, W., U. BERNER, E. CURTI, F. J. PEARSON a T. THOENEN. Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01: Nucleation in solutions revisited. *Radiochimica Acta*. Berlin, Boston: AIP, 2002, 2007, 90(9-11), 299-358. DOI: 10.1524/ract.2002.90.9-11_2002.805. ISBN 9781501508233. ISSN 2193-3405. Dostupné také z: http://www.degruyter.com/view/j/ract.2002.90.issue-9-11/ract.2002.90.9-11_2002.805/ract.2002.90.9-11_2002.805/ract.2002.90.9-11_2002.805.xml
 14. GARRAULT, Sandrine, André NONAT, E. CURTI, F. J. PEARSON a T. THOENEN. Hydrated Layer Formation on Tricalcium and Dicalcium Silicate Surfaces: Experimental Study and Numerical Simulations. *Langmuir*. Berlin, Boston: AIP, 2001, 2007, 17(26), 8131-8138. DOI: 10.1021/la011201z. ISBN 9781501508233. ISSN 0743-7463. Dostupné také z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/la011201z>
 15. Popílek a jeho použití do betonu: Vyhovující nové betonářské normě ČSN EN 206-1. In: *Svaz výrobců cementu ČR* [online]. Praha: Výzkumný ústav maltovin [cit. 2019-04-06]. Dostupné z: <http://www.svcement.cz/dokumenty/publikace>.
 16. Popílek. *Silo transport: Dodáváme produkty vzniklé spalováním uhlí* [online]. 2003 [cit. 2019-04-07]. Dostupné z: <http://www.silotransport.cz/popilek>.
 17. LEDEREROVÁ, J. Využití průmyslových odpadních materiálů při výrobě stavebních hmot. *Časopis stavebnictví* [online]. © 2008 č. 4 [cit. 2019-04-30]. Dostupné z: https://www.casopisstavebnictvi.cz/vyuziti-prumyslovych-odpadnich-materialu-privyrobe-stavebnich-hmot_N753
 18. BRANDŠTETR, J., J. HAVLICA. Phase composition of solid residues of fluidized bed coal combustion quality tests and application possibilities. *Chemical Papers*. 1996, vol. 50, issue 4, s. 188-194.
 19. ROVNANÍKOVÁ, Pavla a Pavel ROVNANÍK. *Stavební chemie*. Vyd. 1. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2005, 48 s. ISBN 80-720-4409-5.
 20. FEČKO, Peter. *Popílky*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2003, 187 s. ISBN 80-248-0327-5.

21. MIKULÍKOVÁ, R. Možnosti chemické aktivace tuhých zbytků fluidního spalování. Brno, 2002. Diplomová práce. VUT v Brně, Fakulta chemická, Vedoucí práce Jiří Brandštr.
22. MALHOTRA, V. M., A. A. RAMEZANIANPOUR. *Fly ash in concrete*. Vydání druhé. Ottawa, Ontario, Canada: Canmet, 1994. ISBN 0-660-15764-0.
23. GHOSH, A. a P. L. PRATT. Studies of the hydration reaction and microstructure of cement - fly ash paste. Annual meeting of the materials research society, Boston, MA, Nov. 1981.
24. AÏTCIN, Pierre-Claude. Pro Českou komoru autorizovaných inženýrů a techniků činných ve výstavbě (ČKAIT) a Českou betonářskou společnost vydalo Informační centrum ČKAIT, 2005. Betonové stavitelství. ISBN 80-867-6939-9.
25. Evropská asociace výrobců a zpracovatelů strusky Euroslag se zasazuje o běžné využívání strusky ve stavebnictví. In: Euroslag [online]. 2000 [cit. 2019-04-07]. Dostupné z: www.silmos.cz/file.php?id=1060.
26. Právní status strusek - zpráva Euroslag 2006. In: Euroslag [online]. 2006 [cit. 2019-04-07]. Dostupné z: www.silmos.cz/file.php?id=1065.
27. TAYLOR, H. F. W. Cement chemistry. [2nd pr.]. London: Academic Press, 1990. ISBN 01-268-3900-X.
28. LIANG, Shihua, Jun DAI, Jiuge NIU, Meng WANG, Liping WANG a Jianghui DONG. Solidification of additives for zinc-contaminated silt. *Advances in Mechanical Engineering*. 2018, 10(7). DOI: 10.1177/1687814018789238. ISSN 1687-8140. Dostupné také z: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/1687814018789238>
29. KOLÁŘOVÁ, I. *Vliv zinku přítomného ve vedlejších surovinách na hydrataci a vlastnosti portlandských směsných cementů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 221 s. Vedoucí dizertační práce prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
30. Bhadeshia H.K.D.H. "Thermal analyses techniques. Differential thermal analysis". University of Cambridge, Material Science and Metallurgy. www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2002/Thermal1.pdf.
31. X-ray diffraction analysis of the powder samples. *ChemPoint* [online]. [cit. 2019-04-07]. Available from: www.chempoint.cz/rentgenova-difrakcni-analyza-na-praskovych-vzorcich.
32. Basics of X-ray diffraction. *Institute of Chemical technology in Prague* [online]. 1999 [cit. 2019-04-07]. Available from: www.vscht.cz/clab/RTG/dokumenty/thermo/xrd/Introduction%20to%20powder%20diffraction.pdf.
33. What is atomic spectroscopy?PerkinElmer[online]. [cit. 2019-04-06]. Dostupné z: http://www.perkinelmer.com/pdfs/downloads/bro_worldleaderaaicpmsicpms.pdf
34. Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES).Chemias FT[online]. [cit. 14.2019-04-07]. Dostupné z: www.chemiasoft.com/chemd/node/52.
35. Inductively coupled plasma.Linde[online]. [cit. 2019-04-06]. Dostupné z: hiq.linde-15.gas.com/en/analytical_methods/inductively_coupled_plasma.html.

36. Atomic emission spectroscopy.ChemWiki[online]. [cit. 2019-04-06]. Dostupné z: 16.chemwiki.ucdavis.edu/Analytical_Chemistry/Analytical_Chemistry_2.0/10_Spectroscopic_Methods/10G_Atomic_Emission_Spectroscopy.
37. Moioli, P. and Seccaroni, C. (2000), Analysis of art objects using a portable x-ray fluorescence spectrometer. *X-Ray Spectrom.*, 29: 48-52. doi:[10.1002/\(SICI\)1097-4539\(200001/02\)29:1<48::AID-XRS404>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4539(200001/02)29:1<48::AID-XRS404>3.0.CO;2-H)
38. RENFREW, Colin; BAHN, Paul. *Archeology: Theories, Methods and Practice*. London: [s.n.], 1996. S. 344-345.
39. BAHN, Paul; RENFREW, Collin. *Archeology: Theories, Methods and Practice*. London: [s.n.], 1996. S. 344 - 345.
40. *Cement and Concrete Research: An International Journal*. Hong Kong: Elsevier. ISSN issn0008-8846.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

XRD	Rentgenová difrakce
XRF	Rentgenová fluorescence
ICP	Indukčně vázaný plazmat
ICP-OES	Emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
DTA	Diferenciální skenovací analýza
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	CEM I 42,5 R Mokrý
C ₃ S	alit, 3CaO·SiO ₂
C ₂ S	belit, 2CaO·SiO ₂