

Utjecaj litijeveg karbonata na Portland cement

Vučko, Viktorija

Master's thesis / Diplomski rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:738803>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-29**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Viktorija Vučko

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Viktorija Vučko

**UTJECAJ LITIJEVOG KARBONATA NA
PORTLAND CEMENT**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Nevenka Vrbos

Članovi ispitivanog povjerenstva:

izv. prof. dr. sc. Nevenka Vrbos

prof. dr. sc. Emi Govorčin-Bajsić

prof. dr. sc. Juraj Šipušić

Zagreb, srpanj 2019.

Diplomski rad je izrađen u Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Nevenke Vrbos.

Najveću zahvalnost upućujem svojoj mentorici, izv. prof. dr. sc. Nevenki Vrbos, na odabranoj temi, pomoći i stručnim savjetima pri izradi ovog rada.

Također, zahvaljujem asistentu, mag. ing. cheming. Filipu Brlekoviću, na savjetima i stručnoj pomoći tijekom provođenja eksperimentalnog dijela i obrade podataka.

Puno hvala i svima ostalima sa Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale na veseloj i ugodnoj radnoj atmosferi.

Također puno hvala mojoj obitelji, dečku i prijateljima na moralnoj podršci te povjerenju koje su mi ukazali tijekom studiranja.

SAŽETAK

Brzi razvoj graditeljstva i građevnih materijala zbog ubrzanog suvremenog načina života iziskuje razvoj novih tehnologija i spoznaja te potražnju novih materijala. Zbog sve većih zahtjeva i potražnje o ciljanoj namjeni cementa koriste se različiti aditivi koji modificiraju različita svojstva svježeg i očvrnutog betona.

U ovom radu istraživana je utjecaj litijeva karbonata, Li_2CO_3 , na hidrataciju Portland cementa (PC) određivanjem čvrstoće na tlak i topline hidratacije. Ustanovljeno je da litijev karbonat ubrzava hidrataciju alita, a daljnjim je istraživanjima potrebno ustanoviti točan mehanizam djelovanja litijevih soli.

Ključne riječi: Portland cement, litijev karbonat

SUMMARY

The rapid development of construction and building materials due to accelerated modern lifestyle requires the development of new technologies and knowledge that demand new materials. Due to the increasing demands on the specified use of cement, various additives are used which modify various properties of concrete.

In this work the effect of lithium carbonate, Li_2CO_3 , on the hydration of Portland cement (PC) had been studied by determining the compressive strength and heat of hydration. It has been found that lithium carbonate accelerates alite hydration, and further research needs to establish the exact mechanism of action of lithium salts.

Key words: Portland cement, lithium carbonate

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. GRAĐEVINSKI MATERIJALI	2
2.2. CEMENT	3
2.2.1. OZNAKE SPOJEVA U KEMIJI CEMENTA	5
2.2.2. POVIJEST CEMENTA.....	5
2.2.3. CEMENTNA INDUSTRIJA U REPUBLICI HRVATSKOJ	7
2.2.4. PROIZVODNJA CEMENTA	10
2.3. PORTLAND CEMENT	12
2.3.1. KONSTITUENTI PORTLAND CEMENTNOG KLINKERA.....	12
2.3.2. HIDRATACIJA PORTLAND CEMENTA.....	14
2.3.2.1. HIDRATACIJA ALITA I BELITA	15
2.3.2.2. HIDRATACIJA ALUMINATA I FERITA	15
2.4. ALUMINATNI CEMENT	18
2.4.1. KONSTITUENTI ALUMINATNOG CEMENTNOG KLINKERA	18
2.4.2. HIDRATACIJA ALUMINATNOG CEMENTA	19
2.5. UBRZIVAČI VEZANJA	20
2.5.1. KLORIDNI UBRZIVAČI.....	20
2.5.2. NEKLORIDNI UBRZIVAČI	21
2.5.3. ALKALIJSKI KARBONATI	22
2.5.4. LITIJ I LITIJEV KARBONAT.....	23
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	24
3.1. SIROVINE.....	24
3.2. PRIPREMA CEMENTNE PASTE	24
3.3. ODREĐIVANJE STANDARDNE KONZISTENCIJE	25

3.4.	ODREĐIVANJE VREMENA VEZANJA.....	25
3.5.	ODREĐIVANJE ČVRSTOĆE NA TLAK.....	26
3.6.	KALORIMETRIJA	29
4.	REZULTATI I RASPRAVA	30
4.1.	STANDARDNA KONZISTENCIJA	30
4.2.	VRIJEME VEZANJA	30
4.3.	ČVRSTOĆA NA TLAK	31
4.4.	KALORIMETRIJA	37
5.	ZAKLJUČAK	42
6.	LITERATURA.....	43
7.	TABLICA SLIKA.....	45
8.	ŽIVOTOPIS	46

1. UVOD

Razvoj graditeljstva i građevnih materijala uvelike doprinosi podizanju kvalitete suvremenog života. Proizvodnja građevnih materijala rezultira pozitivnim ekonomskim i socijalnim učincima tako što zapošljava velik broj ljudi te stvara odnose s nizom drugih povezanih industrija. Jedan od najznačajnijih industrijskih proizvoda u industriji nemetala je cement koji kao osnovni i nezamjenjivi građevni materijal ima masovnu upotrebu.

Razvoj novih tehnologija i novih znanstvenih spoznaja omogućilo je proizvodnju i upotrebu novih materijala koji se upotrebljavaju u građevinarstvu. Prošlo stoljeće bilo je obilježeno velikom ekspanzijom sintetskih materijala. Međutim, problemi koji su se pojavili, vezani uz gomilanje otpada i nemogućnost recikliranja, kao i zagađenje okoliša, u današnje vrijeme u prvi plan stavljaju upotrebu prirodnih resursa.

Zbog sve većih zahtjeva i potražnje o ciljanoj namjeni cementa koriste se različiti aditivi koji modificiraju različita svojstva svježeg i čvrstog betona. Dodatak aditiva također omogućuje uštedu skupljih konstituenata betona ili uštedu energije pri ugradnji. Dodatak aditiva smanjuje i iscrpljivanje prirodnih resursa te emisiju NO_x plinova koji su nusprodukt u proizvodnji cementa i betona i na taj način pridonose zaštiti okoliša.

Danas je vrlo važno poznavanje građevnih materijala, njihovog kemijskog sastava, svojstva te samog načina dobivanja i prerade. Upravo ta znanja, postupci i spoznaje omogućuju dodavanje različitih aditiva s ciljem poboljšanja specifičnih svojstva. Upotreba aditiva mora biti gospodarski opravdana.

U ovom radu je istraživana utjecaj kemijski aktivne supstancije na brzinu hidratacije. Poznato je da litijeve soli uzrokuju vrlo brzo vezanje Aluminatnog cementa (AC) i u vrlo kratkom vremenu postižu dobre čvrstoće na tlak. Ispitivanjem će se usporediti utjecaj litijevog karbonata Li₂CO₃ na proces hidratacije i svojstva Portland cementa (PC).

2. TEORIJSKI DIO

2.1. GRAĐEVINSKI MATERIJALI

Građevinskim materijalima zovemo sve one materijale koje koristimo za izgradnju građevinskih objekata niskogradnje i visokogradnje. U građevinske materijale također ubrajamo i materijale koje koristimo za održavanje, adaptaciju i rekonstrukciju već izgrađenih objekata. Građevinske materijale koristimo u raznim stupnjevima dovršenosti, kao sirovine, poluproizvode i gotove proizvode. ^[1]

Građevinski materijali mogu se razvrstati prema različitim kriterijima:

- a) prema porijeklu
 - prirodni (opeka, kamen, drvo)
 - umjetni (staklo, čelik, plastika, beton)
- b) prema složenosti
 - jednostavni (kamen, pijesak, drvo)
 - složeni (beton, mort)
- c) prema upotrebi u povijesti
 - tradicionalni (drvo, glina, kamen)
 - suvremeni (staklo, plastika, beton, čelik)
- d) prema stupnju obrađenosti
 - sirovine
 - poluproizvodi (željezo, svježi beton)
 - gotovi proizvodi (crijep, keramičke pločice, cigla)
- e) prema obliku
 - kuglasti (šljunak, klinker)
 - oblik kocke (keramičke pločice, kamene ploče)
 - oblik prizme (cigla, daska, greda)
 - oblik valjka (cijevi, armaturna šipka)
 - valoviti (aluminijski lim)
- f) prema konstruktivnim materijalima objekta
 - za temelje (kamen, opeka, beton)
 - za zidove (kamen, opeka, beton)
 - za stropove (stropne grede, ulošci i armirani beton)

- za krovove (crijep, PVC folija, trapezni lim)
- g) prema trajnosti
- dugotrajni (kamen, beton)
 - kratkotrajni (drvo)
- h) prema ulozi u građevinarstvu
- konstruktivni
 - izolacijski
 - za bojanje (lakovi boje, premazi)
 - za zaštitu od korozije, truljenja i smrzavanja
 - za učvršćivanje (vijci, čavli, spone, ljepila)
 - za instalacije
- i) prema važnosti
- osnovni (šljunak, cement)
 - dopunski (dodaci za beton, razrjeđivači)^[1]
- j) prema njihovoj namjeni:
- veziva
 - konstrukcijski materijali
 - izolacijski materijali
 - materijale za oblaganje ^[2]

Poznavanje građevinskih materijala znači poznavanje tehnoloških postupaka za njihovo dobivanje i preradu. Poznavanje kemijskog sastava je od velike važnosti prije upotrebe, za vrijeme ugradnje kao i poznavanje svih bitnih promjena koje se nastavljaju na ugrađenom građevinskom materijalu. ^[2]

Glavna svojstva građevinskih materijala su fizičko-mehaničke karakteristike, obradivost, trajnost, termička i akustička svojstva, otpornost na habanje, vatru, mraz, koroziju, truljenje, ekološka i estetska svojstva. ^[3]

2.2. CEMENT

Cement je fino mljeveni anorganski materijal sa izrazitim hidrauličkim svojstvima. Cement veže i stvrdnjava u dodiru s vodom, svedno da li se nalaze na zraku ili pod vodom, jer

reakcijom s vodom daju stabilne ili netopljive produkte. Riječ cement dolazi od latinskih riječi „caedere“ = lomiti i „lapidem“ = kamen. ^[4]

Cement je najvažnije mineralno vezivo, koje pomiješano s vodom i agregatom daje beton.

Cementi se prema svojem mineralnom sastavu dijele u dvije skupine: silikatni i aluminatni cement. Silikatni su oni cementi kod kojih su glavni minerali klinkera silikati, a prema sastavu se mogu podijeliti na:

- Čisti Portland cement
- Portland cement s dodacima
- Pucolonski cement
- Metalurški cement
- Miješani cementi
- Bijeli cement

Aluminatni cementi kao glavne minerale klinkera sadrže kalcijeve aluminatne.

Prema namjeni cementi se dijele na cimente opće namjene među koje spada većina silikatnih cementa i na cimente posebne namjene ili specijalne cimente gdje spadaju:

- Cementi niske topline hidratacije
- Sulfatno otporni cementi
- Bijeli cementi
- Aluminatni cementi ^[4]

Upotreba cementa ima mnoge prednosti i nedostatke:

- Prednosti su:
 - Koristi se kao vezni materijal
 - Jednostavan je za rukovanje i nanošenje
 - Pogodan za kontakt s pitkom vodom
- Nedostaci su:
 - Podvrgnut je pucanju
 - Vrlo je teško osigurati prave uvjete stvrdnjavanja
 - Nije idealan za situacije kad se očekuje veliko naseljavanje ^[5]

2.2.1. OZNAKE SPOJEVA U KEMIJI CEMENTA

U kemiji cementa spojevi se označavaju pomoću kratica za okside koji tvore te spojeve. U tablici 1. navedeni su oksidi i minerali te njihove skraćenice.

Tablica 1: Skraćeno označavanje oksida i osnovnih minerala Portland cementa [6]

Oksidi	Oznaka	Minerali	Oznaka
CaO	C	$3\text{CaO}_x\text{SiO}_2$	C_3S
SiO ₂	S	$2\text{CaO}_x\text{SiO}_2$	C_2S
Al ₂ O ₃	A	$3\text{CaO}_x\text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A
Fe ₂ O ₃	F	$4\text{CaO}_x\text{Al}_2\text{O}_3x\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF
MgO	M	$4\text{CaO}_x3\text{Al}_2\text{O}_3x\text{SO}_3$	$\text{C}_4\text{A}_3\hat{\text{S}}$
SO ₃	$\hat{\text{S}}$	$3\text{CaO}_x2\text{SiO}_2x3\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$
H ₂ O	H	$\text{CaSO}_4x2\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}\hat{\text{S}}\text{H}_2$
C – S – H	složeni kalcijev silikat hidrat promjenjiva sastava		

2.2.2. POVIJEST CEMENTA

Cement je nastao prije najmanje 12 milijuna godina. Prirodni se cement stvarao dok je zemlja prolazila kroz razdoblje intenzivnih geoloških promjena. Ljudi su na početku koristili upravo taj prirodni cement, a s vremenom su otkrili i kako napraviti cement iz drugih materijala. [7]

Najranije sredstvo za vezanje u masovnim konstrukcijama bilo je blato koje se koristi još i danas. U nekim dijelovima Mezopotamije kao sredstvo za vezanje osušene cigle koristi se bitumen.

U Grčkoj, Kreti i Cipru 800 godina prije nove ere koristili su žbuku od vapna, a Egipćani su koristili žbuku na bazi sirovog gipsa. [8]

Stari Rimljani su razvili posebni beton koji se mogao stavljati ispod vode, tzv. hidraulični cement. Njihova posebna mješavina sadržavala je vapno i vulkanski pepeo. Taj je beton bio tako čvrst da mnoge njihove građevine, mostovi i ceste postoje još i danas. Taj cement je nazvan pucolanskim cementom jer su koristili pozzolonski cement iz Pozzuolija pokraj Vezuva. U srednjem vijeku (1200-1500.g) pala je kvaliteta cementnih materijala i upotreba živog vapna i pucolona je izgubljena. [7]

Veliko otkriće vezano za hidraulički cement dogodio se 1790. g. kada je John Smeaton dobio projekt obnove svjetionika Eddystone u Cornwallu u Engleskoj. Smeaton je tražio novi materijal koji može izdržati jak vjetar i morske uvjete, tj. da je otporan na vodu. Otkrio je novi jak hidraulički cement koji je napravljen od kalciniranog vapnenca i gline.

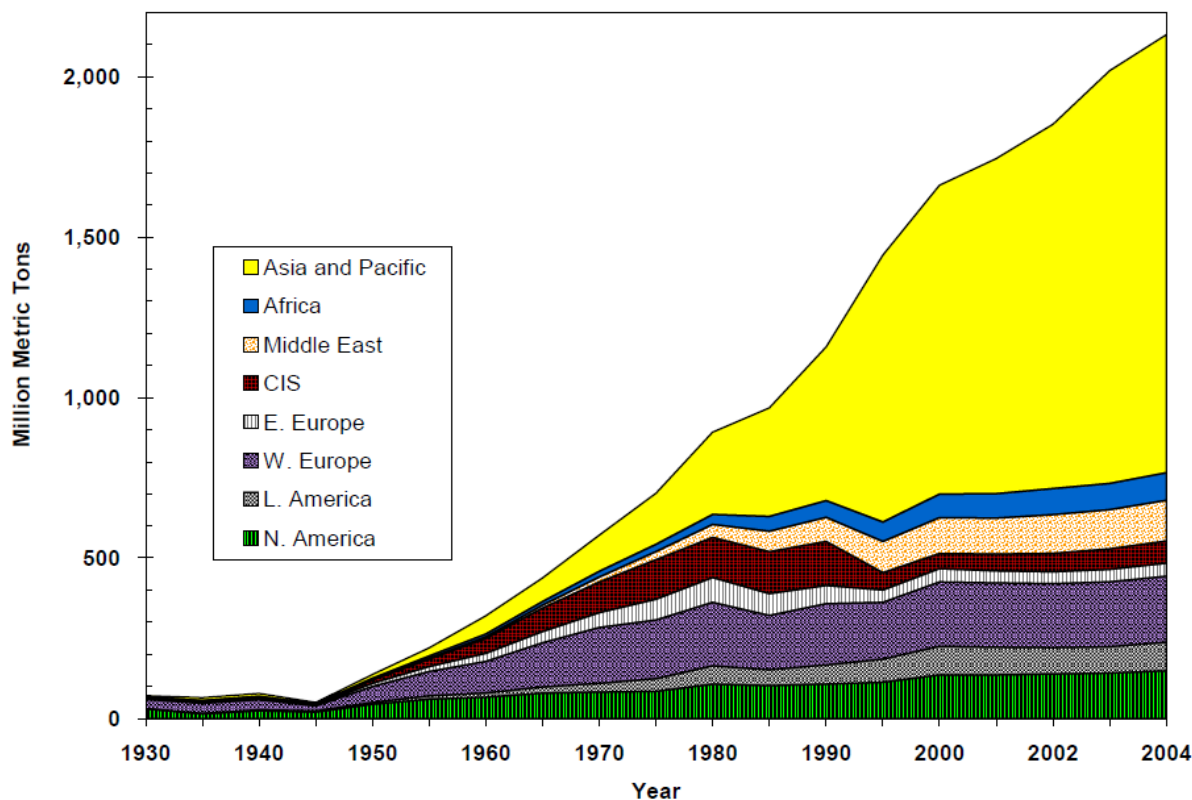
1796. godine James Parker patentirao je prirodni hidraulički cement dobiven pečenjem grumenja vapnenca koji sadrže dio gline. Taj cement je dobio ime rimski cement po tome što se smatralo da je cement dobar i sličan starom rimskom cementu.

Najvažniji znanstvenik u ovom području je bio Louis J. Vicat koji je 1818. g. pokazao kako se hidrauličko vapno može dobiti s običnim vapnencem i dodatkom gline. ^[8]

1824. godine Joseph Aspdin iz Engleske izumio je Portland cement pečenjem fino mljevene krede s glinom u prahu u peći za vapno, sve do odstranjivanja ugljikova dioksida. Nakon toga je samljeo sinterirani proizvod i nazvao ga Portland cement prema visokokvalitetnom kamenu iz Portlanda u Engleskoj. 1828. godine je I. K. Brunel prvi primijenio Portland cement u građevini za popunjavanje pukotina u tunelu ispod Tuzle.

1887. godine francuz Henri LeChatelier odredio je omjer oksida radi pripreme pravilne količine vapna za proizvodnju cementa. Komponente je nazvao alit, belit i celit. Time je započela suvremena proizvodnja cementa i betona koja se razvija još i danas. ^[8]

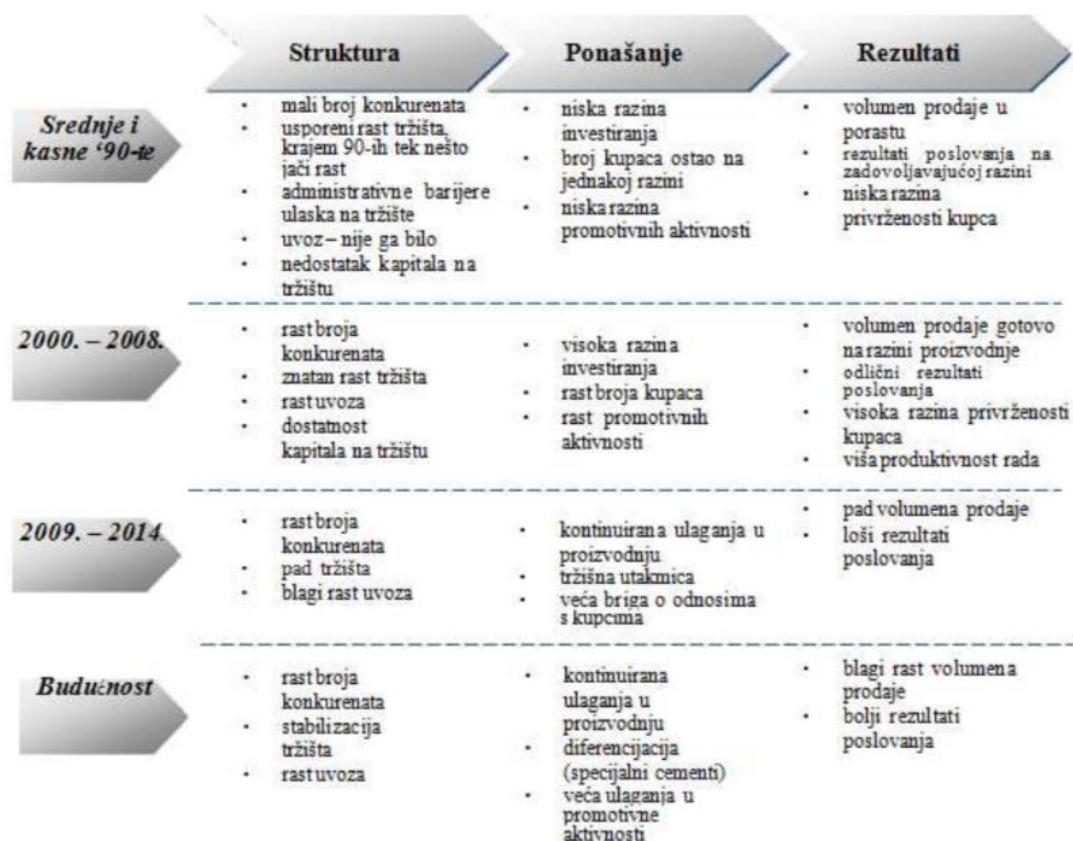
U prvoj polovici 20. stoljeća svjetska potrošnja cementa i betona naglo je porasla kao što je vidljivo na slici 1. Danas je vrlo malo zemalja koje nemaju barem jednu zgradu od cementa.



Slika 1: Potrošnja cementa kroz godine

2.2.3. CEMENTNA INDUSTRIJA U REPUBLICI HRVATSKOJ

Hrvatska industrija cementa ima stogodišnju tradiciju proizvodnje. Do dvadesetih godina prošlog stoljeća poslovanje cementne industrije odvijalo se u okviru bivše Jugoslavije u kojoj je cement bio zaštićen kontingentom i visokim carinskim stopama, a cijene su bile formirane na državnoj razini. Od tada do danas na tržištu cementa dogodile su se brojne promjene. Na slici 2 je prikazan obrazac cementne industrije za Republiku Hrvatsku. ^[9]



Slika 2: Prikaz obrasca cementa industrije u RH ^[9]

U Hrvatskoj cementnoj industriji postoje tri proizvođača Portland cementa: Cemex Hrvatska d.d., Našicecement d.d., i Holcim (Hrvatska) d.o.o. Od triju spomenutih dva su u vlasništvu multinacionalnih kompanija: Holcim (Hrvatska) d.o.o. i Cemex Hrvatska d.d., dok Našicecement d.d., predstavlja jedino poduzeće u vlasništvu hrvatskih građana. ^[10]

Proizvodnja u Hrvatskoj odvija se u pet tvornica čiji ukupni kapacitet iznosi 4,4 milijuna tona na godinu kako je prikazano u tablici 2.

Tablica 2: Prikaz resursa cementne industrije u RH

Vlasništvo	Kapacitet	Broj tvornica
Cemex Hrvatska d.d.	2,40	3
Našicecement d.d.	1,10	1
Holcim (Hrvatska) d.o.o.	0,90	1
Ukupno	4,40	5

Tablica 3: Proizvodnja cementa u RH

	2009.	2010.	2011.	2012.	2013.
Proizvodnja cementa (u milijunima tona)	2,82	2,66	2,58	2,16	2,33

Iz tablice 3 i 4 se uočava da proizvodnja cementa u razdoblju od 2009. do 2013. godine bilježi kontinuiran pad, što je odgovor na smanjenu potrošnju cementa. ^[10]

Tablica 4: Potrošnja cementa u RH

	2009.	2010.	2011.	2012.	2013.
Potrošnja cementa (u milijunima tona)	2,40	1,88	1,80	1,55	1,33

Temeljno načelo poslovanja cementne industrije u Hrvatskoj je odgovorno upravljanje zaštitom okoliša, zdravljem i sigurnošću zaposlenika te odgovoran odnos prema društvenoj zajednici, radi postizanja dugoročnog poslovnog uspjeha u razvoju proizvodnje cementa.

Politika predstavlja okvir djelovanja koja se u prvom redu odnosi na:

- Zaštitu okoliša kroz:
 - Upotrebu suvremenih organizacijskih, tehničkih i tehnoloških rješenja radi sprječavanja zagađivanja, smanjenja emisije onečišćujućih tvari i proizvodnje otpada
 - Racionalnu upotrebu neobnovljivih prirodnih resursa
 - Sanaciju polja eksploatacije
- Usklađenost sa svim zakonskim i drugim preuzetim obavezama u vezi okoliša, uključujući zahtjeve poslovnih partnera i ostalih zainteresiranih strana, kao i interna pravila i propise
- Osiguranje zdravstvene zaštite drugih i sigurnih radnih mjesta za zaposlenike, kao i sigurnost za podugovaratelje i posjetitelje

- Stalnu komunikaciju sa svim zainteresiranim stranama kroz dijaloge i razmjenu informacija

Sve tvornice rade prema nizu međunarodnih normi te su u svoje poslovanje uvele sustav za kontrolu kvalitete (norma ISO 9001:2000) i sustav upravljanja okolišem (norma ISO 14001).^[9]

2.2.4. PROIZVODNJA CEMENTA

Cement je proizvod zrele tehnologije koja se neprekidno razvijala. Sam početak proizvodnje cementa obilježen je šahtnim pećima i kasnijim mokrim postupkom, koji je bio napredak u pogledu dobivanja željenog sastava i kvalitete cementa, ali i visokim troškovima za toplinsku energiju. Daljnji napredak procesne tehnike i potrebe za cementom poboljšavaju proces pečenja u rotacijskim pećima s ciklonskim predgrijačem za proizvodnju cementnog klinkera, čime se znatno smanjuje potreba za toplinskom energijom. ^[11]

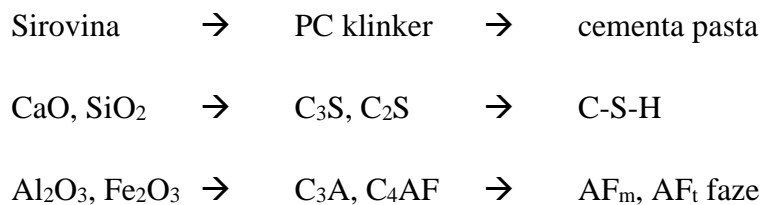
Tipični proces proizvodnje cementa uključuje sljedeće faze i može se prikazati slikom 3:

- Eksploatacija mineralnih sirovina
- Priprema (oplemenjivanje i homogenizacija) mineralnih sirovina za proizvodnju klinkera
- Miješanje mineralnih sirovina i proizvodnja klinkera
- Mljevenje klinkera i dodavanje aditiva, te pakiranje cementa



Slika 3: Proces proizvodnje cementa ^[12]

Taj niz promjena može se prikazati ovom shemom:



Shema ujedno upućuje i na osnovni oksidni sastav sirovinke smjese za proizvodnju Portland cementnog klinekra. ^[6]

Eksploatacijom mineralne sirovine (najčešće vapnenac i lapor), bušenjem i miniranjem ili strojnim iskopom, dobiva se materijal širokog granulometrijskog sastava i nejednolikog kemijskog sastava. Veličina zrna može se kretati od nekoliko milimetara pa do 1,5 ili više metara, a kemijski sastav varira kako se prostorno mijenja sastav ležišta. Ujednačeni kemijski sastav mineralne sirovine vrlo je važan za kvalitetu i svojstva cementa, stoga se mineralna sirovina predhomogenizira. Ovo se postiže uzimanjem uzorka iz minskih bušotina radi kemijske analize i tako se dobivaju podaci o raspodjeli kemijskog sastava stijenske mase. Ovako homogenizirani i granulometrijski obrađen materijal čini ulazni materijal postrojenja u proizvodnji cementa.

Daljnji proces se sastoji od mljevenja potrebnih sirovina na veličinu zrna tipično ispod 90 μm , te doziranja i miješanja istih sirovina, čiji omjeri ovise o sastavu pojedine sirovine te vrsti cementa koji se proizvodi. Iz ovako pripremljene mješavine, na visokoj temperaturi (1400-1500 $^{\circ}\text{C}$) u rotacionoj peći nastaje klinker. ^[4]

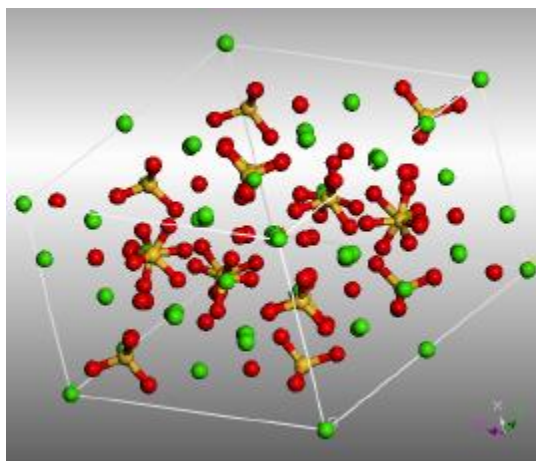
2.3. PORTLAND CEMENT

2.3.1. KONSTITUENTI PORTLAND CEMENTNOG KLINKERA

Portland cementni klinker sastoji se od 4 glavne mineralne faze:

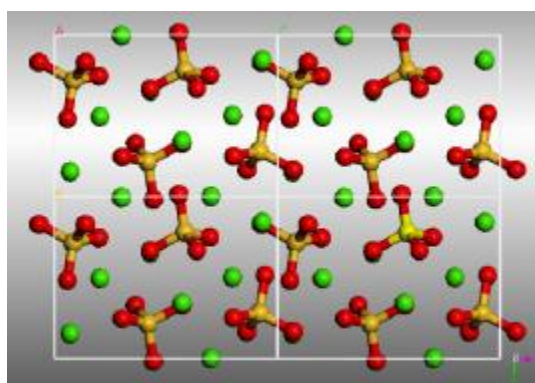
1. Trikalcij- silikat, C_3S ($3 \text{ CaO} \times \text{SiO}_2$)
2. Dikalcij- silikat, C_2S ($2 \text{ CaO} \times \text{SiO}_2$)
3. Trikalcij- aluminat, C_3A ($3 \text{ CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3$)
4. Tetra-kalcij- alumoforit, C_4AF ($3 \text{ CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{Fe}_2\text{O}_3$)

Alit, C_3S , je glavni mineral Portland cementnog klinkera. Nastaje reakcijom belita, C_2S , i CaO pri temperaturi od 1400-1500 $^{\circ}\text{C}$. Alit je glavni mineral klinkera i o njemu ovisi čvrstoća cementa. Struktura alita je prikazana na slici 4. ^[14]



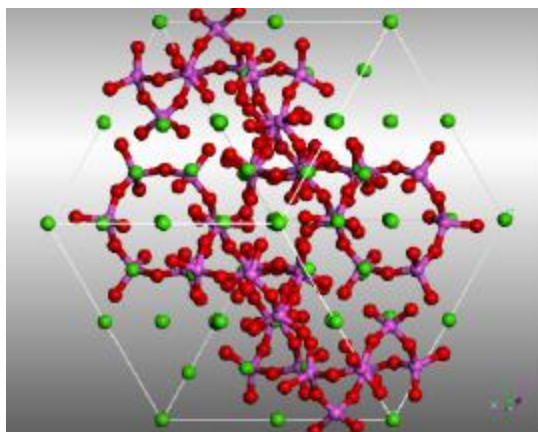
Slika 4: Struktura alita ^[14]

Belit, C_2S , je prisutan uglavnom kao β -modifikacija iako postoji pet oblika belita. Beta modifikacija stabilna je samo do oko $500\text{ }^\circ\text{C}$, kada dolazi do nepovratne transformacije u γ -modifikaciju, kao jedinu stabilnu na sobnoj temperaturi. Koji će oblik nastati ovisi o temperaturi sinteriranja i promjenama zagrijavanja i hlađenja. Prilikom transformacije dolazi do promjene volumena, što izaziva nastanak pukotina na klinkeru.^[6] Struktura belita je prikazana na slici 5.^[14]



Slika 5: Struktura belita ^[14]

Aluminat, C_3A , nema polimorfnih modifikacija. U širokom temperaturnom području stabilna je samo kubična forma. Trikalcij-aluminat ima hidraulička svojstva, brzo reagira s vodom i važan je za postizanje ranih čvrstoća cementa. Struktura aluminata je prikazana na slici 6. ^[14]



Slika 6: Struktura aluminata^[14]

Ferit, C_4AF ($4CaO \cdot x Al_2O_3 \cdot x Fe_2O_3$)

Pod alumo-feritnom fazom podrazumijeva se čvrsta ili kruta otopina sastava $C_2A_xF_{1-x}$ u kojoj x može varirati od 0 do 0,7, odnosno to je čvrsta otopina $C_2F - C_2A$ sustava. Iako neovisna o sastavu, alumo-feritna faza uvijek kristalizira rompski, kod nekih određenih x -vrijednosti nastaju znatnije strukturne promjene, što upućuje na činjenicu da se može očekivati da su neki sastavi stabilniji i da se kod određenih stehiometrijskih odnosa Al_2O_3 / Fe_2O_3 stvaraju definirane strukture, a ne čvrste otopine. Takva se promjena događa kod $x=0,33$, što odgovara alumo-feritnoj fazi C_6A_2F . Stabilne se strukture mogu očekivati i za sastave C_4AF ($x=0,5$) i C_6AF_2 ($x=0,66$). Alumo-feritna faza u klinkeru nakon ugradnje "minor" elemenata najčešće ima sastav između C_4AF i C_6A_2F , ali sastav može biti i bitno drukčiji, što ovisi o kemijskom sastavu sirovine i o vođenju tehnološkog procesa proizvodnje Portland- cementnog klinkera

C_4AF ima ulogu topitelja, tali se pri temperaturi od $1410\text{ }^\circ\text{C}$. Tijekom hidratacije razvija toplinu, reagira brzo, ali sporije u odnosu na C_3A te korigira loša svojstva alita. Tetrakalcij-alumoferit (C_4AF) neznatno utječe na porast čvrstoće cementa

2.3.2. HIDRATACIJA PORTLAND CEMENTA

Hidratacija Portland cementa slijed je kemijskih reakcija koje se odvijaju između konstituenata PC klinkera, kalcijeva sulfata i vode. Na početku procesa hidratacije mješavina Portland cementa i vode počinje se ugušćavati do konačnog skrućivanja. Ugušćavanje je praćeno smanjenjem poroznosti, dok očvršćivanje vodi razvoju konačnih mehaničkih svojstava. Reakcije hidratacije

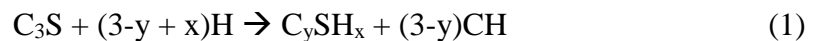
se odvijaju dok ne ponestane ili reaktanata ili slobodnoga prostora za formiranje hidratacijskih produkata.

Procesom hidratacije molekule vode obavijaju ione čvrstih čestica cementa i omogućavaju njihovo bolje sređivanje u novonastale gel i kristalne strukture.

Djelomična hidratacija cementa se može odvijati u vlažnom zraku, dok za potpunu hidrataciju cement mora biti pomiješan s dovoljnom količinom vode. Međusobni omjer vode i cementa u smjesi, odnosno vodocementni faktor (v/c) utječe na reologiju proizvodne smjese, napredak hidratacije i svojstva hidratiziranog materijala. Kako je Portland cement višekomponentni sustav, hidratacija je složen proces koji se sastoji od niza kemijskih reakcija koje se odvijaju paralelno. Proces se odvija spontano nakon kontakta veziva i vode čija je posljedica oslobađanje topline. ^[15]

2.3.2.1. HIDRATACIJA ALITA I BELITA

Hidratacijom alita stvara se kalcij hidroksid i čvrsti kalcij silikat hidrat koji se sastoji od varirajućih C, S i H, često označenih kao C-S-H gel, koji je skoro amorfan. Hidratacija se može opisati reakcijom u kojoj x označava količinu vode.



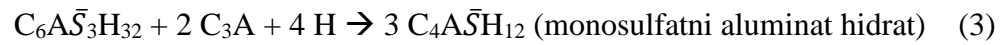
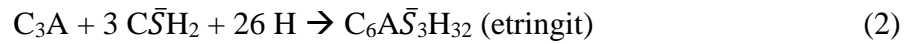
Ca/Si omjer C-S-H gela varira, ali je uglavnom između 1,5 i 2,2. Belit reagira relativno sporo s vodom, što u manjoj mjeri doprinosi smanjenoj čvrstoći prvih 28 dana. Međutim to značajno doprinosi daljnjem povećanju čvrstoće.

Hidratacijski produkti belita su vrlo slični onima od alita, ali puno sporije reagiraju i nastaje manje CH iona. ^[14]

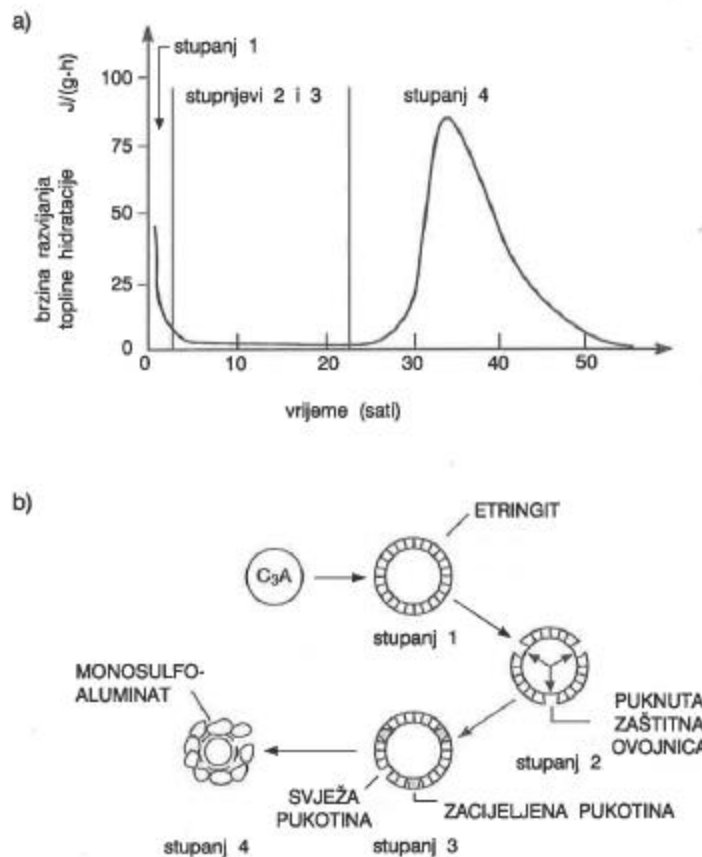
2.3.2.2. HIDRATACIJA ALUMINATA I FERITA

Nagla reakcija aluminata, C₃A, i vode bila bi nepovoljna za većinu namjena cementa. Zato se brzina te reakcije usporava. Usporavanje se uobičajeno osigurava dodatkom gipsa tijekom meljave klinkera. Stoga je za praksu vrlo bitna hidratacija C₃A uz prisutnost gipsa.

Reakcije hidratacije C_3A uz prisutnost gipsa mogu se opisati jednačbama:

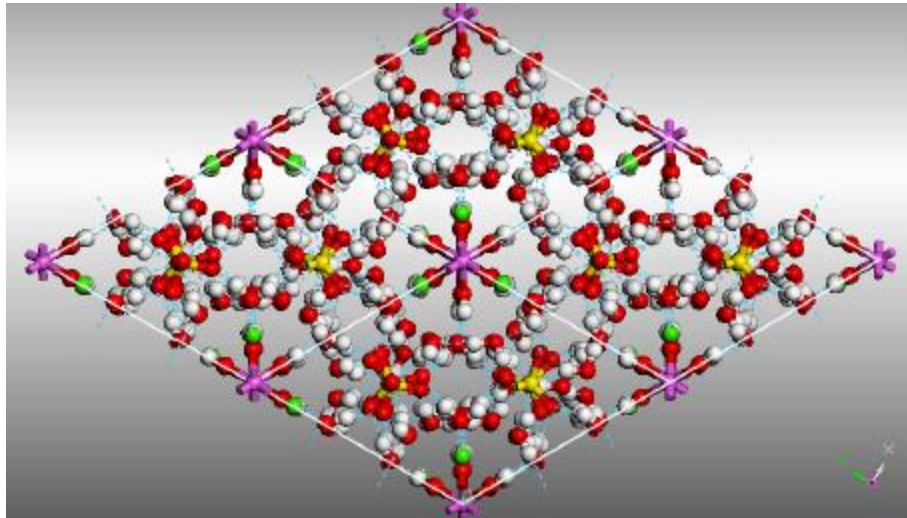


Razvoj topline hidratacijom C_3A uz prisutnost gipsa i shematski slijed sekvencija hidratacije prikazan je na slici 7.



Slika 7: Hidratacija C_3A uz prisutnost gipsa; a) kalorimetrijska krivulja, b) shematski prikaz sekvencija hidratacije

Prvi maksimum razvijene topline hidratacije C_3A završen je nakon 10-15 minuta i potječe od formiranja etringita čija je struktura prikazana na slici 8. ^[6]



Slika 8: Struktura etringita ^[14]

Odgađanje početka drugog maksimuma uvjetovano je konverzijom etringita u monosulfat-aluminat hidrat i ovisi o količini raspoloživog Ca- sulfata. U mehanizam hidratacije C_3A su uključena najmanje tri odvojena usporavajuća koraka, a relativna važnost svakog pojedinog koraka ovisila bi prije svega o posebnostima sustava koji se istražuje i reakcijskim uvjetima koji u njemu vladaju. Ta tri koraka bila bi:

- Formiranje dvostrukog sloja koji je bitan u razrijeđenim suspenzijama
- Formiranje amornog hidratacijskog produkta (gel) koji može biti važan kada se radi o cementnim pastama
- Formiranje kristaličnih produkata

Neke minor-komponente sadrže takve supstance koje reagiraju s C_3A i vodom, pa nastaju produkti čija je struktura analogna strukturi etringita, odnosno kalcij monosulfo-aluminat hidrata. Svi supstituirani produkti etringitne strukture nazivaju se i AFt fazama, odnosno produktima, a svi supstituirani produkti strukture slične monosulfatu nazivaju se i AFm fazama.^[6]

C_4AF se u hidrataciji ponaša analogno trikalcij-aluminatu, s tom razlikom što je reaktivnost C_4AF znatno manja. Hidratacijom feritne faze najprije se formira etringitna faza koja se, nakon potrošnje svih slobodnih sulfatnih iona, transformira u monosulfatni hidrat.

U prisutnosti C_3A i C_4AF postoji suparništvo u potrošnji gipsa, što može biti razlogom za usporenje konverzije etringita u monosulfat. Hidratacijom feritne faze dio željeza može ostati vezan u hidratima, a dio se može izlučiti u obliku $Fe(OH)_3$.^[6]

2.4. ALUMINATNI CEMENT

Aluminatni cement sadrži puno veći udio aluminata i puno manje silikata u svom sastavu nego Portland cement kao što je prikazano u tablici 6.^[16]

Tablica 6: Vrijednosti faza u Portland i Aluminatnom cementu

Faza	Portland cement, %	Aluminatni cement, %
C_3S	50-70	0
C_2S	15-30	<10
C_3A	5-10	0
C_4AF	5-15	10-40
CA	0	40-50

Aluminatni cement se dobiva lijevanjem aluminatnog cementnog klinkera, dok se klinker dobiva pečenjem boksita i vapnenca u omjeru 2:3. Njegova osnovna osobina je da je brzootvrdnjavajući pa već nakon 24 h postiže čvrstoće koje Portland cement postiže nakon 28 dana. Prilikom hidratacije razvija vrlo velike količine topline u kratkom vremenu, pa mu je za odvijanje hidratacije potrebno znatno više vode nego Portland cementu.^[17]

2.4.1. KONSTITUENTI ALUMINATNOG CEMENTNOG KLINKERA

Glavne komponente Aluminatnog cementnog klinkera su:

- CA, monokalcij- aluminat
- C_3A , trikalcij- aluminat
- CA_2 , monokalcij- dialuminat
- β - C_2S , dikalcij- silikat
- C_2AS , dikalcij- alumosilikat^[17]

Monokalcij-aluminat CA, je glavni mineral Aluminatnog cementa. Zaslužen je za brzo otvrdnjavanje Aluminatnog cementa.

Monokalcij-dialuminat CA₂, na sobnoj temperaturi vrlo polagano reagira s vodom, ali s otopinom viših pH vrijednosti pospješuje mu se hidratacija i raste razvoj čvrstoća.

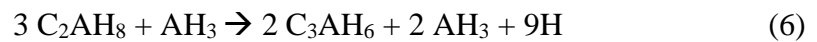
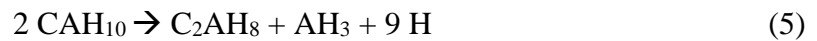
Dikalcij-silikat, β -C₂S u Aluminatnom cementu je prisutan samo u β-modifikaciji kao belit. Sporo otvrdnjava, pa hidratna svojstva cementu daje tek u kasnijem periodu očvršćivanja.

Dikalcij-alumosilikat C₂AS s vodom reagira sporo, a pri višim pH vrijednostima pospješuje mu se hidratacija. Osim sporog vezanja za C₂AS značajno je i sporo otvrdnjavanje. ^[17]

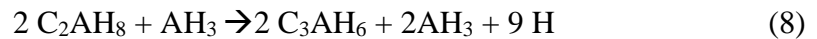
2.4.2. HIDRATACIJA ALUMINATNOG CEMENTA

Aluminatni cement je hidraulično vezivo. Kemijskom reakcijom s vodom veže i očvršćuje i ostaje stabilan u prisutnosti iste. ^[18]

Hidratacija Aluminatnog cementa može se opisati sljedećim jednadžbama:



Ili



U prvih nekoliko sati stvara se Aluminatni gel. Taj gel starenjem kristalizira kao gipsit, Al₂O₃·3H₂O. Mikroskopska snimka pokazuje da se oko cementnih zrna nakon jednog ili dva sata počinje stvarati želatinozni proizvod i daje mu izgled nakupine. Količina gela se povećava i počinju se stvarati kristali. Nakon jednog dana početna anizotropna zrna cementa u znatnoj su mjeri nestala i zamijenjena su gelom, zajedno s tipičnim sferulitskim izrastima heksagonskih skupina pločica i igala. ^[18]

2.5. UBRZIVAČI VEZANJA

Ubrzivači vezanja su aditivi koji mijenjaju karakteristike betona tijekom očvršćivanja. ^[19]

Ubrzivači vezanja su dodaci koji kemijskim putem utječu na vezanje i očvršćivanje betona te svojim svojstvima ubrzavaju nastanak hidratacijskih produkata. ^[20]

Mnoge su prednosti korištenja ubrzivača:

- Prednost bržeg vezanja uključuje:
 - Raniju obradu površine
 - Smanjenje hidrauličkog tlaka
- Prednost povećanja rane čvrstoće uključuje:
 - Ranije uklanjanje iz kalupa
 - Smanjenje potrebnog razdoblja sušenja i zaštite
 - Ranije stavljanje proizvoda u rad ^[21]

Aktivne tvari koje se rabe u ubrzivačima dijele se na dvije skupine: kloridne i nekloridne aktivne supstancije. ^[20]

2.5.1. KLORIDNI UBRZIVAČI

Glavni predstavnici su kalcijev klorid, natrijev klorid, aluminijev klorid, od kojih je CaCl_2 kao ubrzivač najviše u uporabi. CaCl_2 se najčešće koristi zbog vrlo dobrih učinaka ubrzavanja u Portland cementnim kompozitima i jer je jeftina supstancija.

Pri djelovanju na cement, CaCl_2 ima glavni učinak u reakcijama alita. Dokazano je da kalcijev klorid u pasti C_3S -a, čak do doziranja od 20%, ubrzava i oslobađanje topline hidratacije. Utječe i na sastav C-S-H produkta, tj. na omjer C/S C-S-H produkta. CaCl_2 povećava nestabilnost hidrosilikata, zbog čega se pospješuje formiranje nukleacijskih jezgara s nižim sadržajem CaO, kao i hidrosilikata koji su porozniji.

Budući da se dodatkom CaCl_2 snižava alkalnost vodene faze u hidratizirajućoj pasti C_3S , moguće je i da je sniženje pH vrijednosti vodene otopine razlogom ubrzavanja hidratacije C_3S .

Na osnovi većine istovjetnih zaključaka istraživača može se reći da je morfologija Ca-silikat-hidrata nastalih hidratacijom C_3S uz CaCl_2 različita od silikatnih hidrata formiranih u pasti

C₃S bez kalcijeva klorida. Prisutnost CaCl₂ u C₃S pasti doprinosi sniženju njezine poroznosti. Veličina pora također je pomaknuta na stranu manjih pornih radijusa. Specifična površina u hidratiziranim C₃S i C₂S pastama raste uz prisustvo CaCl₂.

Osim ubrzavanja hidratacije C₃S uz dodatak CaCl₂ ubrzava se i hidratacija C₃A. Konverzija etringita u monosulfat (AFm) događa se tek nakon što je izreagirao sav CaCl₂. Kubične forme aluminat hidrata (C₃AH₆) također reagiraju s CaCl₂ formirajući monoklor-aluminat hidrate, ali je reakcija sporija od one u kojoj je C₃A kao polazni materijal.

Ubrzavanjem reakcija pojedinih konstituenata cementa ubrzava se i ukupna hidratacija Portland cementa djelovanjem CaCl₂.

Ograničavajući faktor za univerzalniju uporabu CaCl₂ u armiranom betonu jest opasnost da, uz prevelike količine CaCl₂ i u određenim uvjetima, može biti induciran proces korozije čelične armature. [6]

2.5.2. NEKLORIDNI UBRZIVAČI

Među nekloridnim aktivnim supstancijama kojima je svojstveno da djeluju kao ubrzivači u cementnim kompozitima nalaze se organski i anorganski spojevi, kao što su alkalni hidroksidi, karbonati, silikati, fluorosilikati, nitrati, nitriti, Ca-tiosulfat, Ca-tiocijanati, formijati...

Trietanolamin (TEA) je organska supstancija koja se sintetizira iz etilen-oksida i amonijaka, a daje učinke ubrzavanja u hidratizirajućem cementnom kompozitu. Indukcijski je period uz TEA produžen. TEA pospešuje formiranje C-S-H s višim omjerom C/S, pojačava formiranje nekristaličnog Ca(OH)₂ i utječe na povećanje specifične površine silikatnih hidratacijskih produkata.

Formijati su soli mravlje kiseline i često su jedan od sastojaka nekloridnih ubrzivača. Ubrzavaju hidrataciju C₃S, ali uz iste koncentracije, manje su djelotvorni od kalcijeva klorida. U periodu rane hidratacije nađeno je da se u cementnoj pasti uz Ca-formijat stvara više etringita negoli uz kalcijev klorid. I vezanje Portland- cementnog kompozita ubrzava se u prisutnosti Ca-formijata.

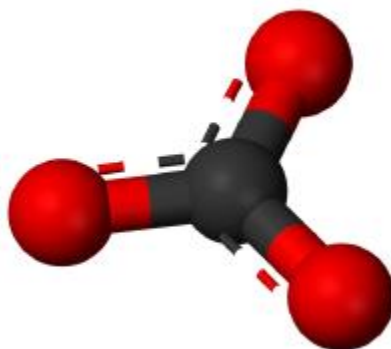
Kao nekloridni ubrzivači rabljeni su i drugi spojevi kao što su alkalni karbonati. Kod nižih doziranja natrijev i kalijev karbonat djelovali su kao usporivači vezanja, a kod viših doziranja djeluju kao ubrzivači.

Velike količine karbonata uvjetuju da se inicijalna hidratacijska kora dezintegrira, povećavajući time ionsku propusnost i uvjetujući veću brzinu reakcije. ^[6]

2.5.3. ALKALIJSKI KARBONATI

Karbonati tj. soli ugljične kiseline zauzimaju važno mjesto u kemiji anorganskih spojeva. Tvore mnoštvo spojeva koji pronalaze svoju primjenu u najrazličitijim granama industrije. U prirodi nastaju taloženjem iz toplih ili hladnih voda te ionskom izmjenom u mineralima nastalih iz magme. Karbonati izgrađuju veći dio sedimentnih stijena, od kojih su najvažniji kalcit i dolomit.

Karbonatni ion, CO_3^- , planarne je trigonske geometrije, a sastoji se od centralnog ugljikovoga atoma povezanog s tri atoma kisika. Duljina veze ugljik-kisik karbonatnom ionu iznosi 129 pm. Ugljikov atom je u karbonatnom ionu sp^2 hibridiziran. Elektronski par koji se nalazi u nehibridnoj p-orbitali ugljikova atoma stvara π -vezu koja je delokalizirana preko cijelog karbonatnog iona. Struktura karbonatnog iona je prikazana na slici 9.



Slika 9: Struktura karbonatnog iona

Karbonati nastaju u reakcijama s metalnim kationima. Najvažniji karbonati nastaju s metalima s-bloka periodnog sustava elemenata odnosno s alkalijskim i zemnoalkalijskim metalima. ^[22]

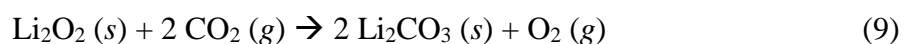
Najpoznatiji i najviše korišteni karbonati su karbonati prve skupine periodnog sustava elemenata odnosno karbonati alkalijskih metala. Svi su dobro topljivi osim litijeva karbonata. Termički su stabilni te se tek pri visokim temperaturama raspadaju na odgovarajući metalni oksid i ugljikov (IV) oksid. ^[21] Koriste se u određenoj mjeri kao dodaci protiv smrzavanja te kao ubrzivači za beton i mort. ^[20]

2.5.4. LITIJ I LITIJEV KARBONAT

Litij je relativno rijedak element. Maseni udio litija u Zemljinoj kori je 0,0065%. Najčešće se javljaju u nekim silikatima i fosfatima. Litij kao metal ima malu komercijalnu upotrebu (litijeve baterije), ali se zato mnoge njegove legure veoma primjenjuju. ^[23]

Li⁺ ima veliki radijus, jak polarizacijski učinak i veći hidratacijski radijus što osigurava veću kemijsku aktivnost litijevih soli u usporedbi s drugim solima koje se obično koriste u cementnim pastama. Kada se litijeve soli dodaju cementnoj pasti ili betonu značajno utječu na svojstva, posebice na vrijeme vezanja, dugoročnu čvrstoću i količinu produkta hidratacije. ^[24]

Litijev karbonat, Li₂CO₃, prvi je predstavnik alkalijskih metala. To je jedini karbonat metala prve skupine za koji je karakteristična slaba topljivost u vodi te smanjena termička stabilnost. Litijev karbonat se dobiva reakcijom litijevog peroksida s ugljikovim (IV) oksidom: ^[25]



S točke ASR (reakcija alkalnog silicijevog oksida) istraživanja reakcija Li₂CO₃ i kalcijeva iona može omesti stvaranje C-S-H koji je glavni produkt hidratacije cementa i igra ključnu ulogu u razvoju čvrstoće. S druge strane korištenje Li₂CO₃ u cementu i betonu ima značajan ubrzavajući učinak. Usporedbom različitih udjela litijeva karbonata u cementnim pastama utvrđeno je da udio od 0,5% i 1% Li₂CO₃ usporavaju vrijeme vezanja, dok udio od 1,5% i 2% ubrzavaju. Početno i završno vrijeme vezanja se smanjuje povećanjem udjela Li₂CO₃. Li₂CO₃ također ima i negativan utjecaj na tlačnu čvrstoću cementne paste. Uzorak s 1% ima najveću vrijednost tlačne čvrstoće u ranim stadijima. ^[26]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. SIROVINE

Portland cement (PC)

- Miješani PC/ Portland – kompozitni cement/ Kompozit – PC/miješani PC
CEM II/A-M (S-V) 42,5N EN 197-1
NAŠICE CEMENT d.d.

Ubrzivač:

- Litijev karbonat, Li_2CO_3

3.2. PRIPREMA CEMENTNE PASTE

Za sva eksperimentalna ispitivanja koristi se miješalica za cement (slika 10). U posudu za miješanje stavi se određena količina Portland cementa, vode i eksperimentom predviđenih dodataka. Miješalica odgovara ASTM standardu C 804-75.



Slika 10: Miješalica za cement

3.3. ODREĐIVANJE STANDARDNE KONZISTENCIJE

Standardna konzistencija podrazumijeva količinu vode koja je potrebna za hidrataciju cementa. Za određivanje standardne konzistencije koriste se svi dijelovi Vicat aparata prikazanog na slici 11. Na podlogu aparata stavi se staklena ploča na koju se postavi konični prsten. Prsten se napuni cementnom pastom. Sonda s valjkom se spušta uz pridržavanje do gornje površine cementne paste nakon čega se pušta da pada vlastitom masom. Ako se valjak zaustavi na 5-7 mm iznad ploče, smatra se da je postignuta standardna konzistencija.



Slika 11: Aparat po Vicat-u za određivanje standardne konzistencije

3.4. ODREĐIVANJE VREMENA VEZANJA

Kod ispitivanja vremena vezanja, nakon određene standardne konzistencije valjak se zamjenjuje iglom i dodatnim utegom. Ispitivanje počinje određivanjem početka vezanja cementa. Uz pridržavanje spušta se pokretni dio aparata, tako da igla bez pritiska dodirne

gornju površinu cementne paste, a onda se pusti da uslijed vlastite težine slobodno pada. Početak vezanja cementne paste je onaj trenutak kada se igla zaustavi na 3-5 mm iznad staklene ploče. Mjerenje se ponavlja tri puta na proizvoljno odabranim mjestima. Potrebno je zapisati vrijeme početka vezanja, pa se vremenom početka vezanja smatra vrijeme proteklo od trenutka dodavanja vode cementu do trenutka početka vezanja. (Slika 12)



Slika 12: Vicat aparat za određivanje vremena vezanja

3.5. ODREĐIVANJE ČVRSTOĆE NA TLAK

Uzorci za ispitivanje čvrstoće pripremaju se u miješalici. U miješalicu se dodaje cement, voda i zadani aditiv. Miješalica koja odgovara ASTM standardu C 804-75 se uključi i miješa 60 sekundi prvom brzinom. Tijekom daljnjih 30 sekundi miješa se drugom brzinom i u prvih 15 sekundi doda se određena količina vode i aditiva. Zatim se nastavi miješanje drugom brzinom tijekom 90 sekundi. Po završetku miješanja, pripremljeni se uzorak stavlja u trodijelni kalup. Kalup vibrira na vibracijskom stolu kako bi se cementna pasta podjednako raspodijelila u tri

dijela kalupa. Nakon prestanka vibriranja kalup se stavlja na ravnu podlogu kako bi se uklonio višak cementne paste kako je prikazano na slici 13.



Slika 13: Trodiyelni kalup ispunjen cementnom pastom

Tako pripremljeni kalupi ostavljaju se u vlažnoj komori temperature $20 \pm 2^\circ\text{C}$ i relativne vlažnosti od najmanje 90%. Nakon 24 sata prizme se vade iz kalupa. Čvrstoća se određuje nakon 3, 7 i 28 dana hidratacije.

Čvrstoća na tlak određuje se na hidrauličnoj preši prikazanoj na slici 14. Čvrstoća na tlak određuje se na 6 polovina prizmi. Svaka polovina stavlja se između dvije ploče od visokokvalitetnog čelika visoke tvrdoće debljine najmanje 10 mm, duljine i širine $40 \pm 0,1$ mm, čime tlačna površina (A), s jedne strane polovine iznosi 1600 mm^2 . Tlak raste brzinom od 1,5 MPa do loma kada se registrira maksimalna sila (F) pri kojoj je došlo do pucanja uzorka.

Čvrstoća na tlak može se izračunati prema izrazu:

$$\sigma = F / A \quad (10)$$

σ / MPa – čvrstoća na tlak

F / N – sila loma

A / mm² – površina djelovanja sile



Slika 14: Hidraulična preša za određivanje čvrstoće na tlak

3.6. KALORIMetriJA

Gotovo sve kemijske reakcije i fizikalni procesi popraćeni su toplinskim efektima koje je moguće eksperimentalno odrediti metodom kalorimetrije. ^[20]

Uzorci su ispitivani u kalorimetru koji se sastoji od termostatisane zračne kupelji unutar koje je smještena staklena konstrukcija zajedno sa stiroporom kako bi se osigurala dobra toplinska izolacija mjernog sustava. Unutar metalnog cilindra su tri metalne cijevi (tri mjerna mjesta) u kojima su već postavljene kivete koje su činile postolje kivetama s ispitivanim uzorkom. Prije početka mjerenja potrebno je u radnu kivetu volumena 50 cm³ odvagati potrebnu masu uzorka i staviti metalnu cijev za miješanje. Voda za hidrataciju se također pripremi i zajedno termostatira više sati. Mjerenje započinje dodatkom vode i intenzivnim mehaničkim miješanjem (ručno, tijekom 30 s). U radnoj kiveti metalna cijev služi za mehaničko miješanje uzorka nakon dodatka vode te osigurava položaj termopara u središtu uzorka, a zbog dobre toplinske vodljivosti uzorak je po svojem presjeku izoterman te je mjerenje vrlo ponovljivo.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. STANDARDNA KONZISTENCIJA

Određena je standardna konzistencija čistog Portland cementa (PC). Rezultati su prikazani u tablici 7.

Tablica 7: Određivanje standardne konzistencije cementa

Masa vode/ g	Masa cementa/ g	Oznaka na skali Vicatovog aparata/ mm
115,00	400	10
116,00	400	10
117,00	400	9
118,00	400	9
119,00	400	8
119,50	400	6
120,00	400	5
120,50	400	4

Za cementnu pastu se smatra da ima dobru standardnu konzistenciju ukoliko se valjak zaustavi na 5-7 mm iznad staklene ploče. Smjesa od 400 g cementa i 120,00 g vode ima vodocementni faktor $v/c = 0,3$. Ovako određen vodocementni faktor pokazuje količinu vode koja je potrebna za postizanje standardne konzistencije.

$$\frac{v}{c} = \frac{120,00 \text{ g}}{400,00 \text{ g}} = 0,3 \quad (11)$$

4.2. VRIJEME VEZANJA

Određeno je vrijeme vezanja za čisti Portland cement, te Portland cement s dodatkom aditiva čije su vrijednosti prikazane u tablici 8.

Tablica 8: Vrijeme vezanja Portland cementa pri različitim masenim udjelima Li_2CO_3

w (Li_2CO_3)/ %	Vrijeme vezanja / h
0,00	2:45
0,01	2:49
1,00	1:55

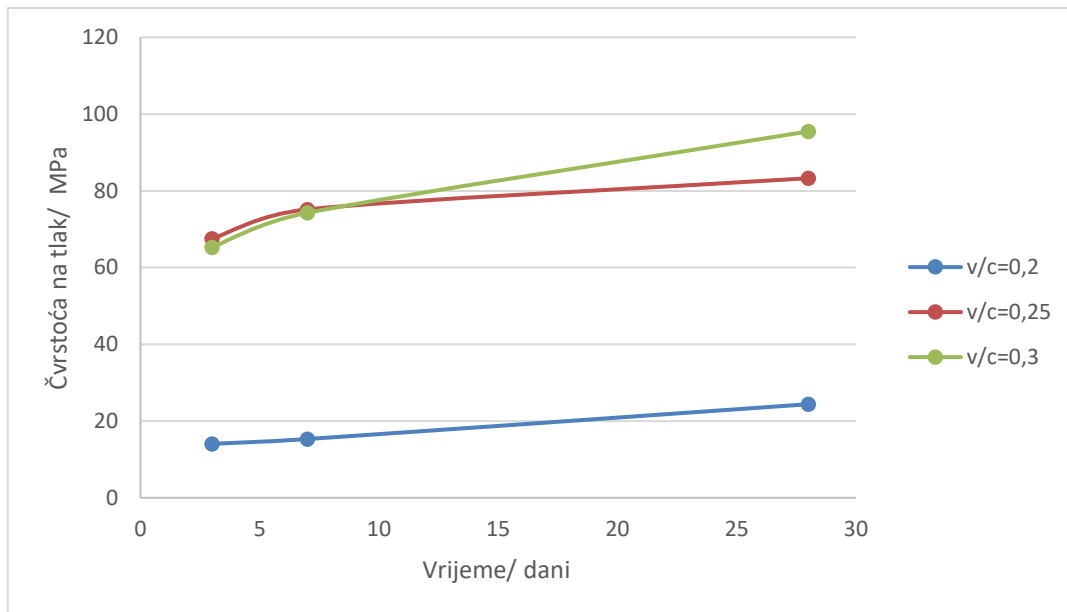
U tablici 8 prikazane su vrijednosti vremena vezanja. Određen je početak vezanja za čisti Portland cement i Portland cement s 0,01% i 1% Li_2CO_3 . Iz dobivenih rezultata je vidljivo da dodatak od 0,01% Li_2CO_3 ne djeluje kao ubrzivač vezanja, nego djeluje kao lagani usporivač hidratacije cementa. Dodatak od 1% Li_2CO_3 ubrzava vrijeme vezanja tj. skraćuje početak vezanja. To nam ukazuje da dodatkom 1% Li_2CO_3 Portland cementu dobivamo novi kompozit željene standardne konzistencije koji brže veže i otvrdnjava. Takvi kompoziti mogu imati dobru primjenu i udovoljiti ciljanim zahtjevima potrošača.

4.3. ČVRSTOĆA NA TLAK

Rezultati dobiveni mjerenjem čvrstoće na tlak nakon 3, 7 i 28 dana su prikazani u tablici 9 i 10, te na slikama 15, 16 i 17.

Tablica 9: Čvrstoća na tlak PC pri različitim v/c faktorima

Čvrstoća na tlak/ MPa			
t / dani	v/c=0,2	v/c=0,25	v/c=0,3
3	14,06	67,5	65,31
7	15,31	75,16	74,27
28	24,38	83,28	95,47

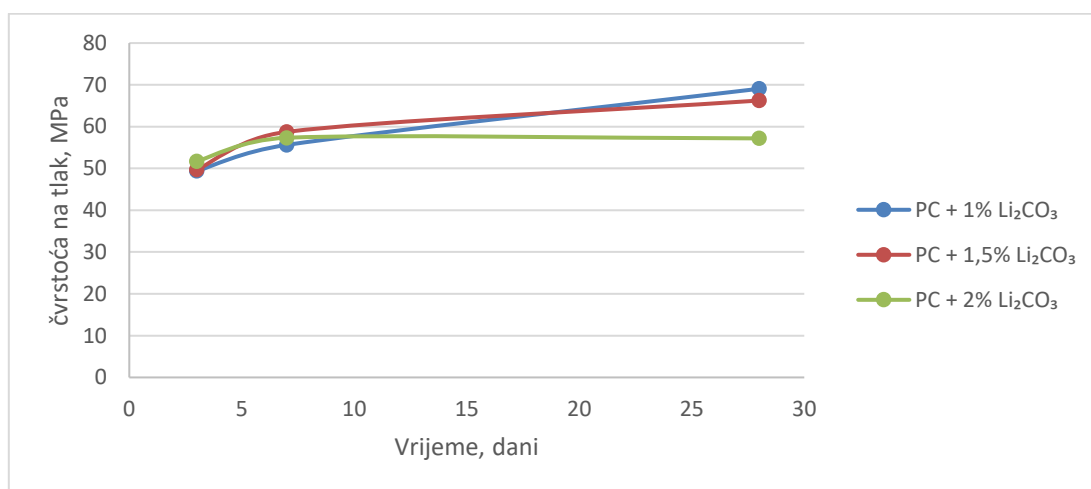


Slika 15: Ovisnost čvrstoće na tlak o vremenu za čisti Portland cement pri različitim v/c faktorima

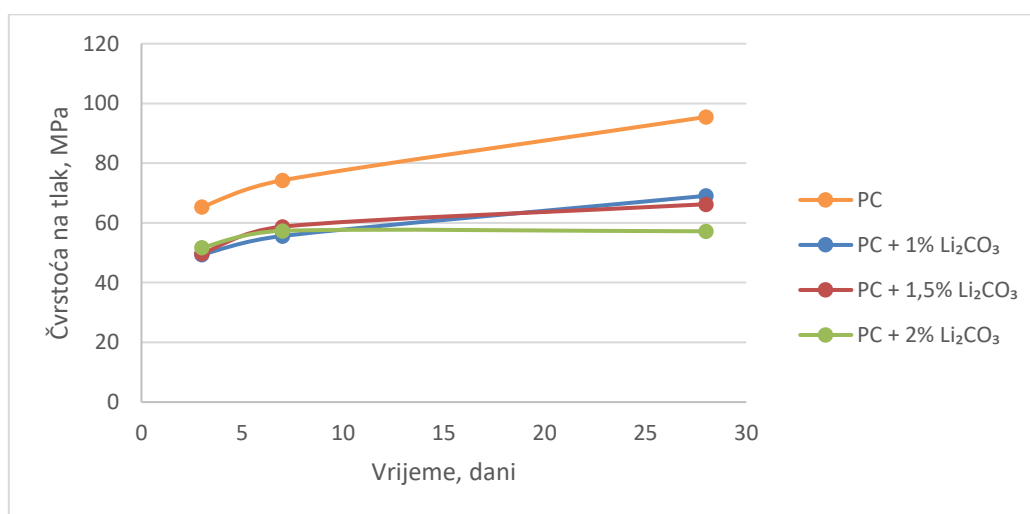
Na slici 15 prikazana je ovisnost čvrstoće na tlak za čisti Portland cement pri tri različita vodocementna faktora. Pri vodocementnom faktoru $v/c = 0,20$ čvrstoća na tlak je vrlo niska u svim periodima hidratacije (3, 7, 28 dana). Pri vodocementnim faktorima $v/c=0,25$ i $v/c= 0,30$ čvrstoća na tlak raste sa tijekom hidratacije i nakon 28 dana postiže dobru čvrstoću. Čvrstoća Portland cementne paste pripremljene sa $v/c= 0,30$ iznosi 95,47 MPa. U tablici 10 i na slici 16 prikazane su vrijednosti čvrstoće na tlak Portland cementa sa dodatkom različitih udjela ubrzivača. Dodatkom 1, 1,5 i 2% Li_2CO_3 čvrstoća na tlak nakon 3 dana približno je jednaka i iznosi oko 50 MPa. Taj podatak nam ukazuje da u ranim danima hidratacije maseni udio aditiva nema bitan utjecaj na hidrataciju cementa. Nakon 7 dana čvrstoća na tlak raste za sva tri udjela litijeva karbonata. Nakon 28 dana hidratacije čvrstoća na tlak sa 1% Li_2CO_3 postiže vrijednost od 69,06 MPa. Povećanjem masenih udjela Li_2CO_3 dolazi do smanjenja čvrstoće pripremljenih cementnih kompozita.

Tablica 10: Vrijednosti čvrstoće na tlak za Portland cement s dodatkom Li_2CO_3

Čvrstoća na tlak/ MPa			
t /dani	PC + w(Li_2CO_3)		
	1%	1,5%	2%
3	49,38	49,69	51,72
7	55,63	58,75	57,34
28	69,06	66,25	57,19



Slika 16: Čvrstoće na tlak (maseni udjeli Li_2CO_3 1, 1,5 i 2 %)



Slika 17: Usporedba čvrstoće na tlak PC i PC sa masenim udjelima Li_2CO_3 1, 1,5 i 2%

Uspoređujući rezultate prikazane na slici 17 vidimo da litijev karbonat u svim masenim udjelima daje kompozite manje čvrstoće u odnosu na čvrstoće uzoraka čistog Portland cementa. Manja čvrstoća na tlak uzoraka Portland cementa pripremljenih sa dodatkom litijeva karbonata od uzoraka Portland cementa vjerojatno je posljedica toga što neotopljeni litijev karbonat (čak i nakon 28 dana hidratacije) djeluje kao defekt/greška strukture cementne paste, što je vidljivo na sljedećoj slici.

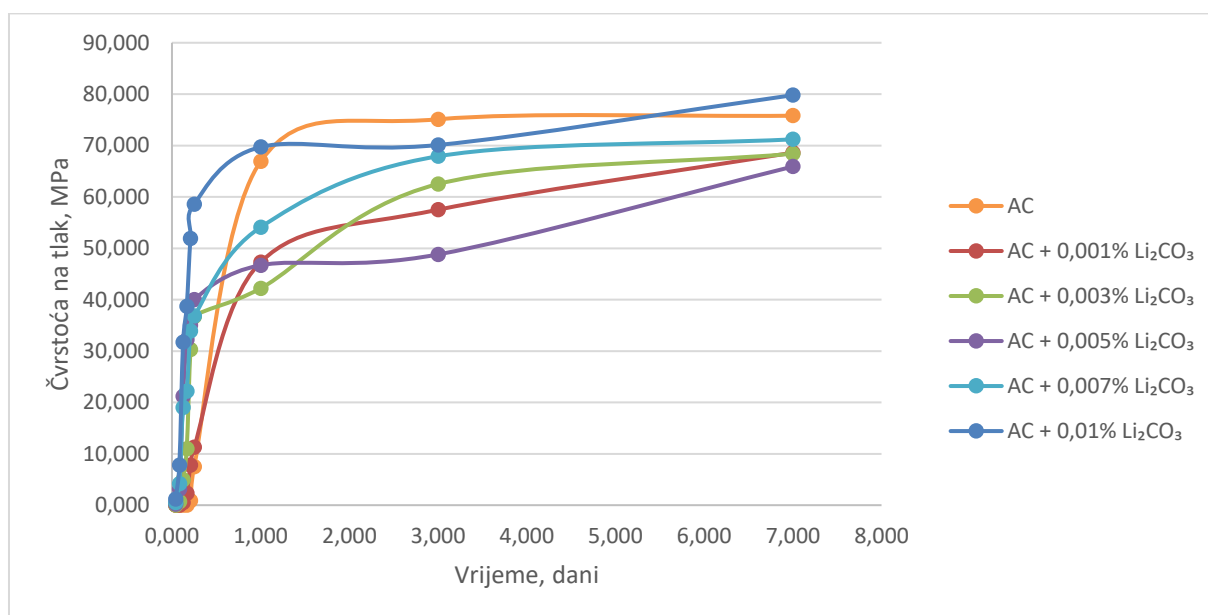


Slika 18: Bijela zrnca neotopljenog litijeva karbonata vidljiva u slomljenim prizmama pri određivanju čvrstoće na tlak

Rezultati čvrstoće na tlak za Portland cement s dodatkom litijeva karbonata su uspoređeni s vrijednostima čvrstoća na tlak Aluminatnog cementa sa puno manjim udjelima litijevog karbonata. ^[18]

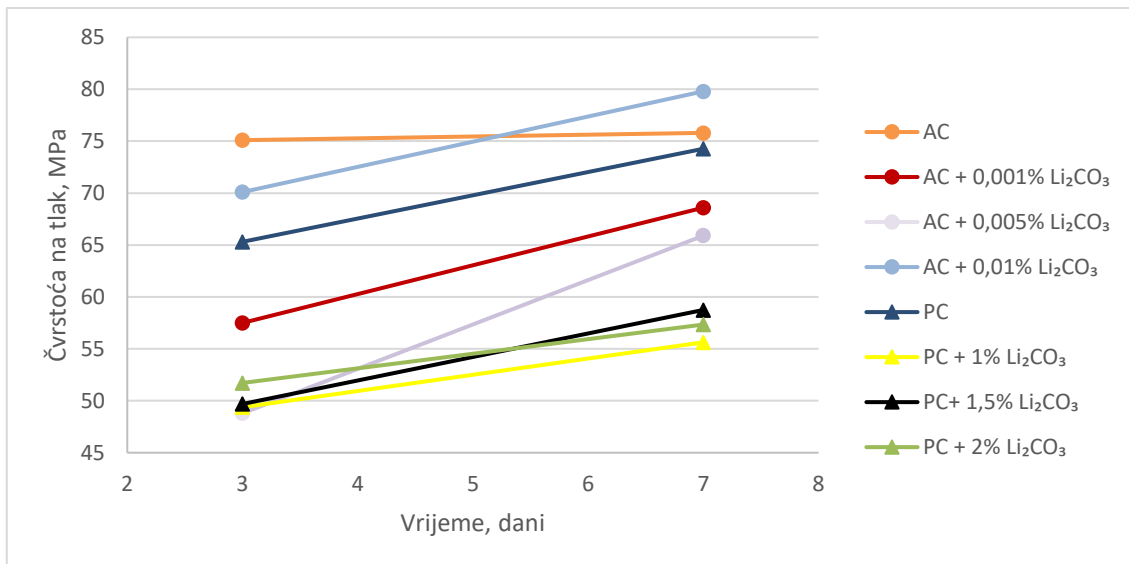
Tablica 11: Vrijednosti čvrstoće na tlak za Aluminatni cement s dodatkom Li_2CO_3

Vrijeme/ dani	Čvrstoća na tlak, MPa					
	AC + w(Li_2CO_3)					
	0%	0,001%	0,003%	0,005%	0,007%	0,01%
0,042	0,000	0,000	0,000	0,200	0,500	1,200
0,083	0,000	0,000	0,700	3,100	4,200	7,800
0,125	0,000	0,500	4,900	21,200	19,000	31,700
0,167	0,000	2,300	11,000	32,200	22,200	38,700
0,208	0,900	7,800	30,300	35,000	33,900	51,900
0,250	7,500	11,300	36,700	40,000	36,800	58,600
1,000	66,900	47,300	42,200	46,700	54,100	69,700
3,000	75,100	57,500	62,500	48,800	67,900	70,100
7,000	75,800	68,600	68,400	65,900	71,200	79,800



Slika 19: Ovisnost čvrstoće na tlak o vremenu za čisti Aluminatni cement i Aluminatni cement s dodatkom Li_2CO_3 ^[18]

Usporedbe vrijednosti čvrstoća kompozita pripremljenih sa Portland cementom i literaturno proučenih rezultata ^[18] mjerenih sa Aluminatnim cementom prikazane su na slici 20.



Slika 20: Usporedba čvrstoća na tlak čistog Aluminatnog i Portland cementa, te Aluminatnog i Portland cementa s dodatkom različitih masenih udjela Li₂CO₃

Iz slike 20 vidljivo je da Aluminatni cement, AC, ima veću čvrstoću u ranim danima hidratacije od Portland cementa. Podjednake vrijednosti čvrstoća PC postiže tek nakon 7 dana hidratacije. Dodatkom aditiva čvrstoća na tlak se mijenja. Dodatak od 0,001% i 0,005% litijevog karbonata Aluminatnom cementu smanjuje rane čvrstoće. Dodatak od 0,01% Li₂CO₃ znatno povećava čvrstoću i ona već nakon 7 dana hidratacije iznosi 80 MPa.

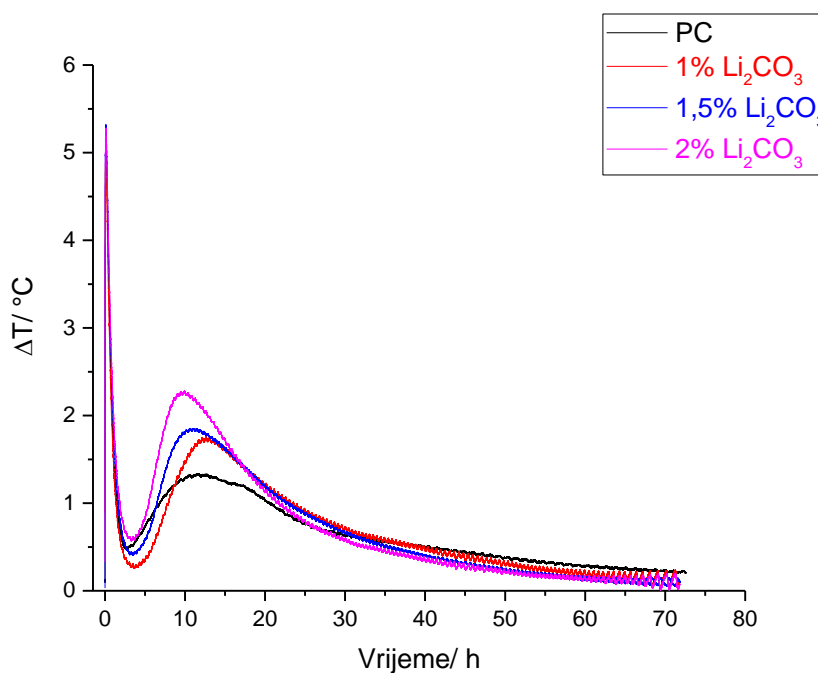
Za razliku od Portland cementa dodatak alkalijske soli (Li₂CO₃) uzrokuje brzo vezanje Aluminatnog cementa. Takvi brzootvrdnjavajući materijali postižu visoke rane i konačne čvrstoće na tlak. Mala količina litijeva karbonata je potpuno otopljen u vodi koja se dodaje za pripremu uzoraka, te izostaje smanjenje čvrstoće zbog pojave defekata u strukturi (slaba mjesta koja koncentriraju mehanička naprezanja zbog čega ranije dolazi do loma materijala). Djelovanje različitih masenih udjela litijeva karbonata na tijek razvoja čvrstoće na tlak je teško protumačiti jer zahtijeva dodatna ispitivanja, primjerice metodama rendgenske difrakcije i termogravimetrijske analize.

4.4. KALORIMETRIJA

U svrhu praćenja promjene topline hidratacije pripremljeni su uzorci čistog Portland cementa te Portland cementa s dodatkom 1, 1,5 i 2% Li_2CO_3 . Uzorci su pripremljeni sa vodocementnim faktorom, $v/c=0,40$, kao što je prikazano u tablici 12, a rezultati mjerenja su prikazani na slikama 21, 22 i 23.

Tablica 12: Pripreme uzoraka za praćenje promjene topline hidratacije

Li_2CO_3 / %	m (Li_2CO_3)/ g	m (H_2O)/ g	m (PC)/ g
0	0	16,00	40,00
1	0,40	16,16	40,00
1,5	0,60	16,24	40,00
2	0,80	16,32	40,00



Slika 21: Promjena temperature uzoraka u ovisnosti o vremenu hidratacije (72 h)

Slika 21 nam prikazuje krivulju brzine razvoja topline hidratacije čistog Portland cementa i Portland cementa sa dodatkom 1, 1,5 i 2% Li_2CO_3 tijekom 72 sata. Krivulju možemo

podijeliti na 5 razdoblja kroz koja pratimo proces hidratacije i reakcije koje se pri tom odvijaju, a to su:

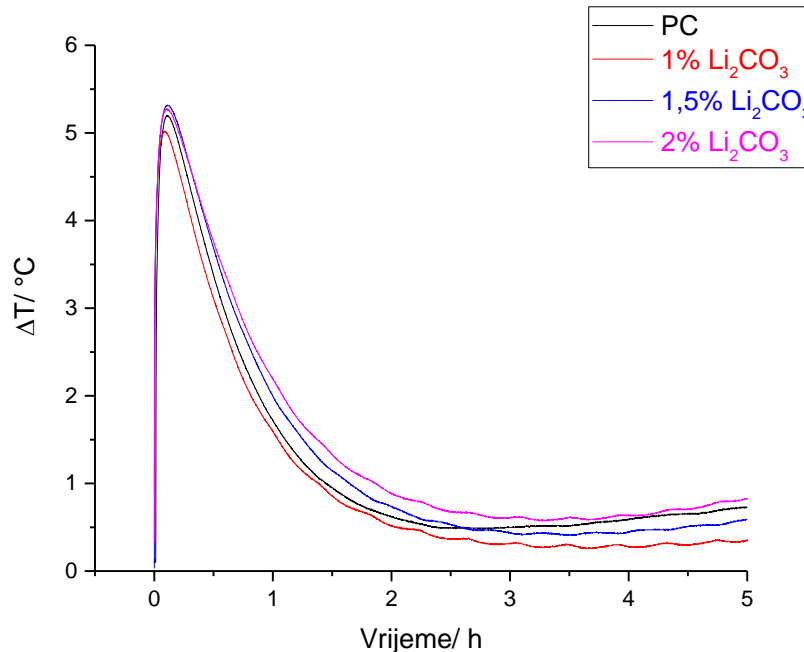
- I. predindukcijski period (0-2 sata)
- II. indukcijski period (2-6 sati)
- III. period ubrzavanja (6-12 sati)
- IV. period usporavanja (12-55 sati)
- V. period monotone hidratacije (55-72 sati)

Kvalitativno, krivulje razvoja topline imaju isti tijek (pet razdoblja hidratacije), ali dodatkom litijeva karbonata mijenja se brzina hidratacije, te *izostaje karakteristični maksimum nastanka monosulfata* kako je opisao A. Đureković ^[6]. Tijekom hidratacije Portland cementa u ranom razdoblju hidratacije dolazi do reakcije aluminat aniona i sulfat aniona sa kationima kalcija pri čemu nastaje AFt faza (etringit). Daljnjim napredovanjem hidratacije, nakon glavnog reakcijskog maksimuma između 10-15 h (reakcija alita), dolazi do reakcije primarno nastalog etringita sa kationima kalcija i aluminat anionima. Pri tome nastaje AFm faza (monosulfat), što se očituje kao maksimum pri 15-20 h hidratacije (slika 21). Do ove reakcije dolazi zato jer je daljnjom hidratacijom čestica cementa (polimineralna zrna – sastoje se od više mineralnih faza) oslobođena dodatna količina aluminat aniona koji sa prisutnim kationima kalcija (iz portlandita, $\text{Ca}(\text{OH})_2$) transformiraju AFt u AFm fazu. U slučaju dodatka litijeva karbonata, mijenja se kemijski sastav primarno nastale AFt faze (što traži potvrdu metodama rendgenske difrakcije praha), koja u svoj sastav vjerojatno uključuje i karbonat anione, te se u kasnijem razdoblju hidratacije u istraživanom sustavu *nalazi dovoljno karbonat aniona* (iz dodanog litijeva karbonata) da ne dolazi do transformacije AFt u AFm fazu.

Početne egzotermne reakcije po dodatku vode (predindukcijski period) vrlo su slične, s najvećim porastom temperature od oko 5- 5,3°C. Ipak, uočljivo je da dodatak 1% Li_2CO_3 pokazuje određenu inhibiciju, dok dodatak 1,5 i 2% Li_2CO_3 pokazuje malo povećanje oslobođene topline tijekom prva 2 h hidratacije (slika 22).

Minimum brzine hidratacije postiže se za Portland cement nakon 2:45 h, dok dodatkom litijeva karbonata od 1, 1,5 i 2% mas. minimum brzine hidratacije postiže se nakon 3:40 h, 3:30 h odnosno 3:20 h (slika 22). Potrebno je naglasiti da je brzina oslobađanja topline u minimumu to veća što je veća količina dodanog litijevog karbonata, te je u slučaju dodatka 2% mas. litijeva karbonata brzina oslobađanja topline u minimumu veća nego za Portland cement bez dodatka litijeva karbonata. Moguće je da opaženo ponašanje nastaje kao posljedica djelomičnog taloženja AFt faze i kalcijeva karbonata na površini čestica cementa.

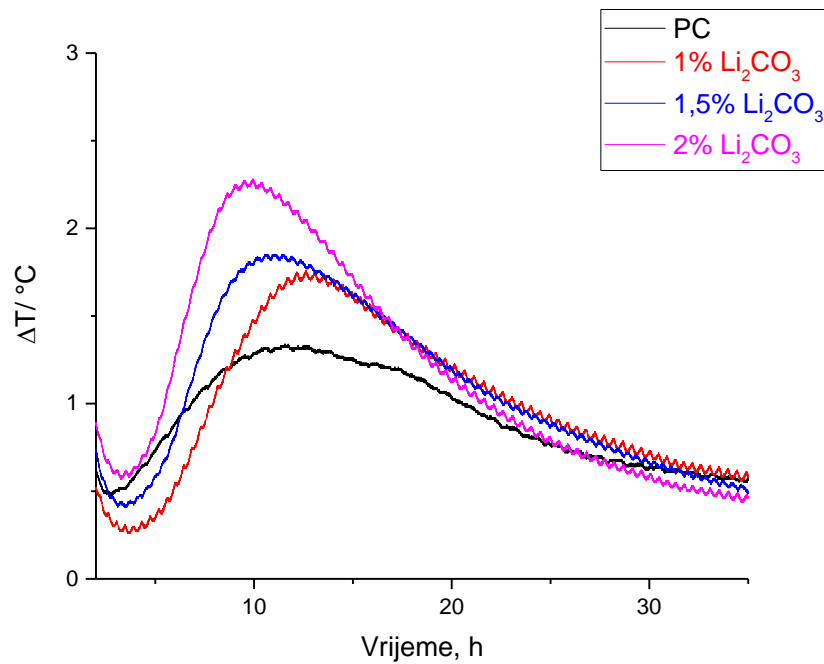
Nastanak AFm faze prethodno je opisan, a kalcijev karbonat nastaje reakcijom kationa kalcija i dostupnog karbonat aniona iz litijeva karbonata.



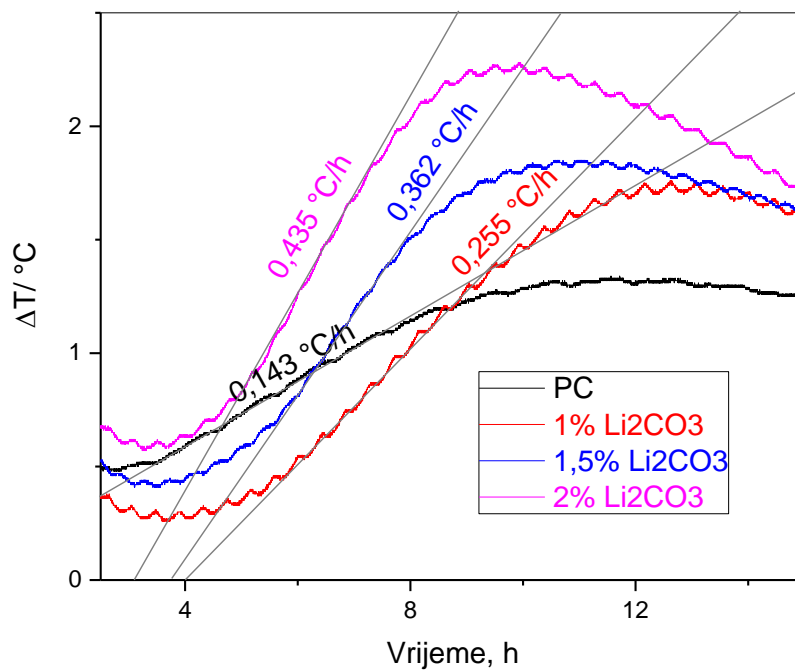
Slika 22: Promjena temperature uzoraka u ovisnosti o vremenu hidratacije prvih 5 sati

Nakon završetka razdoblja indukcije započinje brza hidratacija silikatnih faza, (alita i belita), te do brzog porasta temperature ispitivanog uzorka (slika 22). Uzorci sa dodatkom litijeva karbonata pokazuju veću brzinu porasta temperature od uzorka Portland cementa (slika 23), što znači da je *reakcija alita ubrzana*. Porast temperature iznosi: 0,255, 0,362 i 0,435°C/h za 1, 1,5 i 2% mas. dodatka litijeva karbonata, te je veći od brzine porasta temperature Portland cementa koji iznosi 0,143°C/h (tablica 13). Maksimum brzine hidratacije postiže se nakon 12:40, 11:00 i 9:40 h za uzorke uz dodatak 1, 1,5 i 2% mas. litijeva karbonata, a maksimalna postignuta temperatura je 30- 70% veća, kao *posljedica veće brzine hidratacije alita* (tablica 13). Nakon postignutog maksimuma temperature, brzina reakcije hidratacije se monotono smanjuje, te nakon 25- 35 h postaje manja nego brzina hidratacije Portland cementa. Do ovoga dolazi jer je preostalo manje nehidratiziranog cementa, budući da su prethodne reakcije (alita) bile znatno brže, te je preostalo manje reaktanta. Interesantno je primijetiti da je ovisnost maksimuma brzine porasta temperature linearno ovisna o dodatku litijeva karbonata

(slika 25). Daljnjim istraživanjima potrebno je ustanoviti točan mehanizam djelovanja litijevih soli uporabom drugih instrumentalnih metoda.



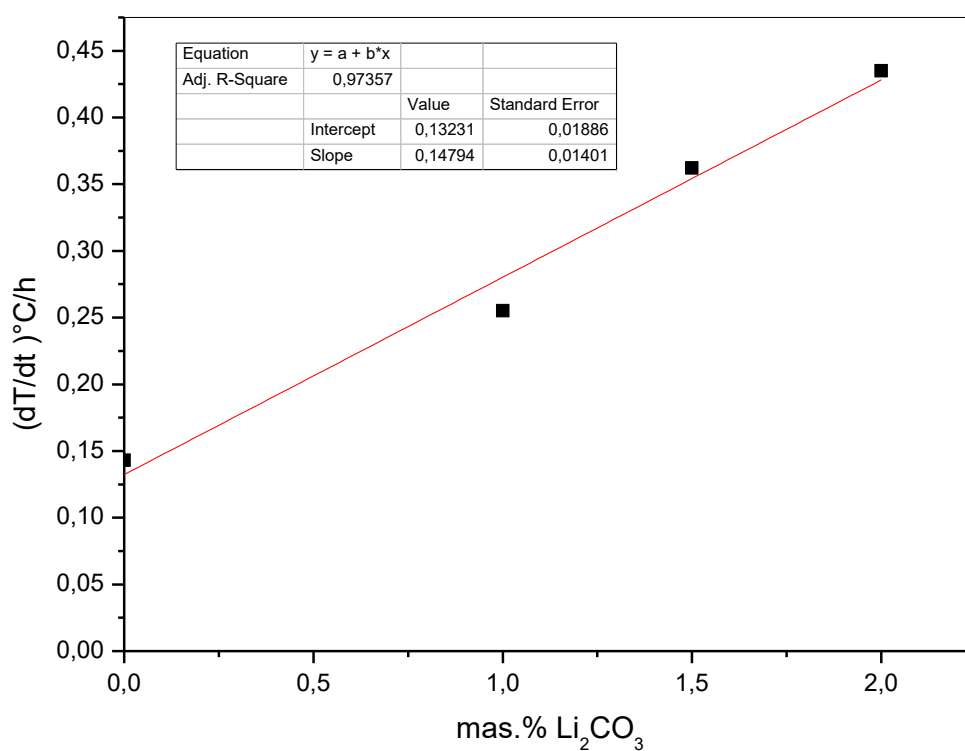
Slika 23: Promjena temperature uzorka u ovisnosti u vremenu hidratacije (3-35 sati)



Slika 24: Detalj određivanja najveće brzine porasta temperature ispitivanih uzoraka

Tablica 13: Karakteristični parametri kalorimetrijskih krivulja

Dodatak Li ₂ CO ₃ , mas. %	t _{min} / h	T(t _{min}) / °C	t _{max} / h	T(t _{max}) / °C	(dT/dt) _{max} / °Ch ⁻¹
0	2:45	0,485	11:30	1,33	0,143
1	3:40	0,255	12:40	1,75	0,255
1.5	3:30	0,410	11:00	1,85	0,362
2	3:20	0,575	09:40	2,27	0,435



Slika 25: Promjena najveće brzine porasta temperature uzorka u ovisnosti o dodatku litijeva karbonata

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu je istraživana utjecaj kemijski aktivne supstancije, Li_2CO_3 , na brzinu hidratacije Portland cementa. Rezultati su uspoređeni s utjecajem Li_2CO_3 na Aluminatni cement.

Na osnovi dobivenih rezultata i provedene rasprave moguće je zaključiti sljedeće:

- Li_2CO_3 djeluje na hidrataciju Portland cementa na vrlo složen način, što ovisi o količini dodane soli
- Razdoblje indukcije je dodatkom litijeva karbonata produljeno, ali brzina razvoja topline je uz 2% mas. dodatka litijeva karbonata *veća* nego za Portland cement
- Li_2CO_3 ubrzava reakciju hidratacije alita što ima za posljedicu 30- 70% veću maksimalnu postignutu temperaturu
- Dodatkom Li_2CO_3 izostaje karakterističan maksimum nastanka monosulfata
- Kao posljedica slabe topljivosti Li_2CO_3 , neotopljene čestice djeluju kao defekti strukture cementne paste, te su izmjerene čvrstoće na tlak Portland cementa s dodatkom Li_2CO_3 manje nego čvrstoće čistog Portland cementa.

Usporedbom utjecaja Li_2CO_3 na Portland cement s utjecajem na Aluminatni cement možemo zaključiti da Li_2CO_3 ima puno veći učinak kod Aluminatnog cementa.

Daljnjim istraživanjima potrebno je ustanoviti točan mehanizam djelovanja litijevih soli uporabom drugih instrumentalnih metoda.

6. LITERATURA

1. Markušić, J., Građevinski materijali, priručnik za stručno osposobljavanje i usavršavanje, Zagrebačko učilište, Zagreb, 2008., str 4.
2. Matusinović, T., Inženjerstvo mineralnih veziva, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2001., 8-160
3. Oruč, M., Sunulahpašić, R., Materijali u građevinarstvu I, Politehnički fakultet, Zenica, 2014.
4. Vrkljan, D., Klafnar, M., Cement, Rudarsko geološki fakultet, Zagreb, 2010.
5. <http://www.basiccivilengineering.com/2016/05/basic-things-know-cemet.html> (pristupila 29.4.2019)
6. Đureković, A., Cement, cementni kompozit i dodaci za beton, IGH i Školska knjiga, Zagreb, 1996, 1-192.
7. <https://www.cemex.hr/povijest-cementa-i-betona-cement#> (pristupila 29.4.2019)
8. Hendirk G. von Oss, Background facts and issues concernig cement and cement data, U.S. Geological Survey, 2005
9. Šolić, A., Cementna industrija u Republici Hrvatskoj, završni rad, Ekonomski fakultet Split, 2016
10. Rašić Jelavić, S, Brkić, I., Kožul, A., Financijski pokazatelji cementne industrije u Hrvatskoj, Ekon. Misao i praksa, **2** (2016) 565-586
11. Popović, K., Rosković, R., Bjegović, D., Proizvodnja cementa i održivi razvoj, Građevinar 55, Zagreb, 2003, 4, str 201-206
12. <http://www.planete-tp.com/en/general-facts-about-cement-a204.html> (pristupila 2.5.2019)
13. Domone, P., Illstone, J., Construction materials, their nature and behaviour, Spon Press, 2010, 83-205
14. Ylmen, E. R., Early hydration of protland cement, Chalmers univesrity of technology, Sweden, 2013
15. Hewlett, P. C., Lea's chemistry of cement and concrete, fourth edition, Elsevier, UK, 2004, str. 241.
16. https://ftp.dot.state.tx.us/pub/txdot-info/cst/tips/calcium_concrete.pdf (pristupila 4.5.2019)
17. Kuntarić, N., Utjecaj klorida zemnoalkalijskih kovina na aluminatni cement, diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2005

18. Vrbos, N., Alkalijske soli u brzovezujućem i brzootvrdnjavajućem cementnom materijalu, doktorska disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 1998.
19. Kuzina, A., Shokodko, E., Pusovgar, A., Adamtsevich A., The influence of lithium carbonate on the heat release during the hydration of portland cement at the temperature 40 °C, EDP Sciences, **265** (2019) 2-6.
20. N. Vrbos, Dodaci za cementne kompozite (nastavni materijal), Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2017.
21. Myrdal, R., Accelerating admixtures for concrete, SINTEF, Norveška, 2007
22. Posavec, L., Kemija karbonata, završni rad, Prirodoslovni matematički fakultet, Zagreb, 2017.
23. Filipović, I., Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1995., str. 912.
24. Weiwel, H., Tao, S., Xinping, L., Zhonghe, S., Youzhi, C., Mian, S., Influence of lithium carbonate on C₃A hydration, Hindawi, Wuhan, 2018
25. Housecroft, C. E., Sharpe, A. G., Inorganic chemistry, second edition, Pearson education limited, Harlow, 2005
26. Yuhai, D., Changqing, Z., Haiqiang, S., Han, W., Nieqiang, X., Effects of different lithium admixtures on ordinary portland cement paste properties, Trans tech publications, Švicarska, **919-921** (2014) 1780-1789

7. TABLICA SLIKA

Slika 1: Potrošnja cementa kroz godine	7
Slika 2: Prikaz obrasca cementa industrije u RH ^[9]	8
Slika 3: Proces proizvodnje cementa ^[12]	11
Slika 4: Struktura alita ^[14]	13
Slika 5: Struktura belita ^[14]	13
Slika 6: Struktura aluminata ^[14]	14
Slika 7: Hidratacija C3A uz prisutnost gipsa; a) kalorimetrijska krivulja, b)shematski prikaz sekvencija hidratacije	16
Slika 8: Struktura etringita ^[14]	17
Slika 9: Struktura karbonatnog iona.....	22
Slika 10: Miješalica za cement.....	24
Slika 11: Aparat po Vicat-u za određivanje standardne konzistencije.....	25
Slika 12: Vicat aparat za određivanje vremena vezanja.....	26
Slika 13: Trodijelni kalup ispunjen cementnom pastom.....	27
Slika 14: Hidraulična preša za određivanje čvrstoće na tlak.....	28
Slika 15: Ovisnost čvrstoće na tlak o vremenu za čisti Portland cement pri različitim v/c faktorima	32
Slika 16: Čvrstoće na tlak (maseni udjeli Li_2CO_3 1, 1,5 i 2 %)	33
Slika 17: Usporedba čvrstoće na tlak PC i PC sa masenim udjelima Li_2CO_3 1, 1,5 i 2%	33
Slika 18: Bijela zrnca neotopljenog litijeva karbonata vidljiva u slomljenim prizmama pri određivanju čvrstoće na tlak.....	34
Slika 19: Ovisnost čvrstoće na tlak o vremenu za čisti Aluminatni cement i Aluminatni cement s dodatkom Li_2CO_3 ^[18]	35
Slika 20: Usporedba čvrstoća na tlak čistog Aluminatnog i Portland cementa, te Aluminatnog i Portland cementa s dodatkom različitih masenih udjela Li_2CO_3	36
Slika 21: Promjena temperature uzoraka u ovisnosti o vremenu hidratacije (72 h)	37
Slika 22: Promjena temperature uzoraka u ovisnosti o vremenu hidratacije prvih 5 sati	39
Slika 23: Promjena temperature uzorka u ovisnosti u vremenu hidratacije (3-35 sati)	40
Slika 24: Detalj određivanja najveće brzine porasta temperature ispitivanih uzoraka.....	40
Slika 25: Promjena najveće brzine porasta temperature uzorka u ovisnosti o dodatku litijeva karbonata	41

