

# Ispitivanje ubrzivača za aluminatni cement

---

Grgić, Tamara

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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:149:420433>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-17**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Tamara Grgić

**ISPITIVANJE UBRZIVAČA ZA ALUMINATNI CEMENT**

**DIPLOMSKI RAD**

Voditelj rada: prof. dr. sc. Juraj Šipušić

Članovi ispitnog povjerenstva: prof. dr. sc. Juraj Šipušić

izv. prof. dr. sc. Nevenka Vrbos

izv. prof. dr. sc. Jelena Macan

**Zagreb, rujan, 2017.**

## ZAHVALA

*Zahvaljujem se mentoru prof. dr. sc. Juraju Šipušiću na iskazanom povjerenju, strpljenju i pomoći tijekom izrade ovog diplomskog rada.*

*Posebno bih se htjela zahvaliti izv. prof. dr. sc. Nevenki Vrbos na prenesenom znanju, pomoći i dobronamjernim savjetima tokom cijelog studiranja.*

*Veliko hvala svim mojim prijateljima, posebno dragim prijateljicama Sari Cvetković i Marini Ivanko bez kojih studentski dani ne bi bili ovako lijepi i zabavni.*

*Najveće hvala, cijeloj mojoj obitelji koja je tokom čitavog mog školovanja bila uz mene i podupirala me u ostvarivanju svih mojih ciljeva.*

## SAŽETAK

U ovom radu istražen je utjecaj litij nitrata na hidrataciju aluminatnog cementa. Pri određenim vremenima, hidratacija je prekinuta usitnjavanjem uzorka s acetonom. U tako pripremljenom uzorku određena je količina ukupne vode, vezane vode i gustoća, te je izračunata poroznost materijala. Izmjerena čvrstoća na tlak brzovezujućeg i brzootvrdnjavajućeg materijala i poroznost opisane su Ryshkewitchevim modelom, te je parametar  $a$  povezan s vodocementnim omjerom uporabljenim za pripravu pasti aluminatnog cementa.

**Ključne riječi:** *Aluminatni cement, litij nitrat, poroznost, čvrstoća*

## ABSTRACT

In this work, the influence of the accelerator lithium nitrate on the hydration process of calcium alumina cement was investigated. At various times the hydration was stopped by crushing of the sample and mixing it with the acetone. The amount of total water, chemically bound water and density of the prepared sample was determined and the porosity of the material was calculated. The measured compressive strength and the porosity of the fast-setting and fast-curing material were described using the Ryshkewitch model, and the parameter  $a$  was correlated with the water to cement ratio of the prepared calcium aluminate cement paste samples.

**Keywords:** *Calcium aluminate cement, lithium nitrate, porosity, strength*

## SADRŽAJ

<b>1.0. UVOD</b> .....	1
<b>2.0. OPĆI DIO</b> .....	2
2.1. UBRZIVAČI .....	2
2.2. KEMIJSKI TIPOVI UBRZIVAČA.....	2
2.2.1. Kloridni ubrzivači .....	2
2.2.2. Nekloridni ubrzivači .....	3
2.3. ALUMINATNI CEMENT .....	4
2.3.1. Hidratacija aluminatnog cementa.....	4
2.4. UBRZIVAČI ZA ALUMINATNI CEMENT .....	6
2.4.1. Utjecaj litijevih soli na hidrataciju aluminatnog cementa.....	6
2.5. VODA U CEMENTNOM MATERIJALU .....	8
2.6. POVEZANOST ČVRSTOĆE I POROZNOSTI.....	9
<b>3.0. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	11
3.1. MATERIJALI.....	11
3.2. MJERENJA .....	12
3.2.1. Priprema cementne paste u mješalici .....	12
3.2.2. Određivanje početka i završetka vezanja aluminatnog cementa (AC) .....	12
3.2.3. Mjerenje vremena vezanja AC uz dodatak soli .....	13
3.2.4. Priprema uzoraka za ispitivanje čvrstoće.....	13
3.2.5. Čvrstoća na tlak.....	14
3.2.6. Određivanje sadržaja vode u cementnoj pasti.....	14
3.2.7. Mjerenje gustoće cementne paste .....	15
3.3. IZRAČUNAVANJE UKUPNE POROZNOSTI CEMENTNE PASTE.....	16
<b>4.0. REZULTATI</b> .....	17
<b>5.0. RASPRAVA</b> .....	27
<b>6.0. ZAKLJUČAK</b> .....	42
<b>7.0. LITERATURA</b> .....	43

## 1.0. UVOD

Aluminatni cement, koji je prvotno razvijen kao rješenje problema agresivnog djelovanja sulfata na betonske konstrukcije izrađene od portland cementa, pronašao je vrlo značajnu praktičnu primjenu kao brzovezujući i brzootvrdnjavajući materijal. Takvi materijali moraju imati posebna svojstva poput kratkog vremena vezanja, visokih ranih i konačnih čvrstoća, otpornost pri različitim temperaturama, kemijsku otpornost, itd.

Iako je proces hidratacije aluminatnog cementa industrijski i komercijalno vrlo značajan, i dalje su kemijski procesi koji se odvijaju nedovoljno razjašnjeni. Hidratacija AC se odvija u tri stupnja: otapanje glavnih komponenti, kristalizacija iz prezasićene otopine i naposljetku transformacija metastabilnih produkata hidratacije u stabilne produkte. Na proces hidratacije značajno utječe dodatak već malih količina alkalijskih soli, posebice litijevih soli koje su najčešće korišteni i najučinkovitiji ubrzivači vezanja aluminatnog cementa. Dugoročna čvrstoća aluminatnog cementa posljedica je formiranja stabilnih produkata hidratacije, a prisutnost litijevih soli olakšava taj proces. U početnim razdobljima hidratacije, oko zrna reaktanata nastaje sloj produkata hidratacije koji otežava daljnju nukleaciju. Litijev ion uklanja nukleacijsku barijeru tako što se taloži litij-hidrometaaluminat koji djeluje kao heterogeni nukleacijski supstrat i posljedično tome skraćuje se razdoblje indukcije. Daljnji razvoj čvrstoće aluminatnog cementa je vrlo brz, te praktično nakon 10 h postižu se čvrstoće više od 40 MPa.

## **2.0. OPĆI DIO**

### **2.1. UBRZIVAČI**

Ubrzivači su dodaci za beton koji se odlikuju svojstvom da ubrzavaju formiranje hidratacijskih produkata te posljedično tome dolazi do glavne i željene promjene u vremenu vezanja, odnosno očvršćivanju cementnog kompozita. Procesi vezanja i očvršćivanja međusobno su povezani procesi obzirom da nema očvršćivanja bez prethodnog vezanja, iako između tih procesa ne postoji opća i konstantna međusobna ovisnost. Stoga, europska norma koja se odnosi na dodatke za beton (EN 934-2:2001), specificira dvije podvrste ubrzivača i definira ih slijedećim opisom:

- Ubrzivač vezanja jest dodatak koji određenoj mješavini skraćuje vrijeme prelaska iz plastičnog u očvršlo stanje.
- Ubrzivač očvršćivanja jest dodatak koji ubrzava (povećava) rane čvrstoće s ili bez utjecaja na vrijeme vezanja.

Važno je napomenuti da većina ubrzivača utječe na procese vezanja i očvršćivanja, što često ovisi o samoj količini dodanog ubrzivača.

### **2.2. KEMIJSKI TIPOVI UBRZIVAČA**

Brojne organske i anorganske tvari se koriste kao ubrzivači cementa. Osnovna podjela je u dvije glavne skupine : kloridni i nekloridni ubrzivači.

#### **2.2.1. Kloridni ubrzivači**

Glavni predstavnici ove skupine su kalcijev klorid ( $\text{CaCl}_2$ ), natrijev klorid ( $\text{NaCl}$ ) i aluminijev klorid ( $\text{AlCl}_3$ ), od kojih je kalcijev klorid glavna i najčešće upotrebljavana aktivna supstanca. Kao dodatak za beton se koristi više od 100 godina, te se upotrebljava samostalno ali i kao jedan od sastojaka u drugim dodacima za beton. Razlog tome su vrlo dobri učinci ubrzavanja te niska cijena obzirom da nastaje u velikim količinama kao nusproizvod prilikom proizvodnje kaustične sode ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) po Solvayevu postupku.

Glavni nedostatak kloridnih ubrzivača, pa tako i kalcijevog klorida, je korozivno djelovanje kloridnih iona na čeličnu armaturu u betonu te je iz tog razloga u nekim državama uporaba  $\text{CaCl}_2$  kod čelikom armiranog betona ograničena ili čak zabranjena. Većina kloridnih ubrzivača u optimalnoj koncentraciji u svježem betonu djelotvorni su kao dodatak-ubrzivač, a prekoračenjem te koncentracije postaju agresivni za cementni kompozit i njegovu armaturu. Agresivnost se može očitovati bilo zbog toga što su prevelike količine klorida uporabljene kao ubrzivač, bilo da su kloridi, koji su kasnije iz okoliša ušli u očvršli kompozit, povećali koncentraciju iznad granične vrijednosti.

### **2.2.2. Nekloridni ubrzivači**

Među nekloridnim aktivnim supstancama kojima je svojstveno da djeluju kao ubrzivači u cementnim kompozitima nalaze se brojni anorganski i organski spojevi, kao što je i litijev nitrat ( $\text{LiNO}_3$ ) čije je djelovanje ispitivano u ovom radu. U ovu grupu spadaju spojevi kao što su alkalni hidroksidi, karbonati, silikati, fluorosilikati, nitrati, nitriti, etanolamini, formiati i brojni drugi spojevi.

Zbog ograničavajućeg faktora za univerzalnu uporabu kloridnih ubrzivača u armiranom betonu nastoje se pronaći odgovarajuće zamjene koje bi dale ekvivalentne učinke pri djelovanju na reakcije hidratacije cementnih kompozita i sve više se koriste i istražuju aktivne supstance koje ne sadrže kloride.



## 2.3. ALUMINATNI CEMENT

Aluminatni cement (AC) naziva se još boksitni, taljeni, elektro cement ili La-Farge cement. Aluminatni cement (AC) hidratno je vezivo koje se dobiva mljevenjem aluminatnog cementnog klinkera. Aluminatni cementni klinker dobiva se taljenjem vapnenca (cca 40 %) i boksita (cca 60 %). Uz osnovne okside (C, A, F), koji su potrebni za dobivanje željenih minerala klinkera, u sirovinama (boksitu i vapnencu) sadržani su i prateći oksidi (S, T, M, alkalije). Reakcijama na 1500-1600°C nastaju minerali klinkera.

Materijali na osnovi aluminatnog cementa nakon 24 h postižu 80 % svoje konačne čvrstoće. Čvrstoća materijala ovisi o temperaturi i vodocementnom faktoru. U usporedbi s portland cementom, vrijeme početka vezanja AC je dulje, no brzina hidratacije i razvoj čvrstoće su znatno veći.

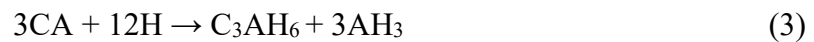
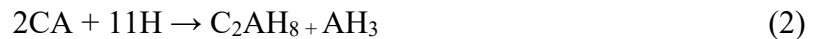
Prva faza proizvodnje je priprema sirovina. Boksit i vapnenac se drobe u komade veličine do 100 mm. Prašina i sitno smrvljeni komadići se briketiraju u komade iste veličine budući da boksitna prašina nije poželjna jer može zagušiti peć. Tako pripremljena sirovina ubacuje se u gornji dio peći koja predstavlja kombinaciju vertikalne i horizontalne peći. Za loženje se koristi ugljena prašina čiji je utrošak 22-25 % od mase proizvedenog cementa.

U peći se zagrijavanjem sirovina najprije uklanja vlaga, a zatim pri višim temperaturama dolazi do raspada boksita te kasnije i karbonata. Taljenje sirovina pri temperaturama 1500-1600°C se postiže vrućim plinovima, a odvija se u donjem dijelu peći. Rastaljeni materijal pada u čelične posude gdje se kontrolirano hladi. Blokovi cementnog klinkera su vrlo tvrdi te se za drobljenje i mljevenje u kugličnom mlinu (specifična površina 250-400 m<sup>2</sup>/kg) troši velika količina energije što utječe na visoku cijenu aluminatnog cementa. Na kraju se cement odlaže u silose odakle se pakira u vreće ili se otprema u rastresitom stanju.<sup>1</sup>

### 2.3.1. Hidratacija aluminatnog cementa

Proces hidratacije aluminatnog cementa je temperaturno zavisian proces. Stabilni produkti koji nastaju su C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> i γ-gibsit. Međutim, nukleaciji stabilnih hidrata uglavnom prethodi nastanak metastabilnih hidrata CAH<sub>10</sub> i C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> i amorfnih faza. Pri sobnoj temperaturi nastali metastabilni produkti mogu postojati dugi niz godina, ali u konačnici zbog neizbježne termodinamičke sile dolazi do konverzije metastabilnih u stabilne produkte. Slabo kristalinični i amorfni hidrati također se formiraju u pastama aluminatnog cementa, slabije su istraženi i najčešće se nazivaju aluminatnim gelom.

Glavne reakcije hidratacije aluminatnih cementnih pasta su slijedeće:



Navedene jednačbe prikazuju moguće reakcije tijekom hidratacije monokalcij aluminata (CA) te se analogne reakcije mogu navesti za  $C_{12}A_7$ . Za CA, pri temperaturama nižim od  $10^\circ\text{C}$  dominantan je nastanak  $CAH_{10}$  (jednačba 1) i faza se nastavlja formirati do  $27^\circ\text{C}$ . Pri temperaturi od  $10^\circ\text{C}$  započinje i istovremeno sa  $CAH_{10}$ , nastaje  $C_2AH_8$ . Pri višim temperaturama  $CAH_{10}$  istovremeno nastaje i nestaje te se pojavljuje, rano u procesu hidratacije, stabilna faza  $C_3AH_6$ . Smatralo se da nastanku stabilne faze  $C_3AH_6$  uvijek prethodi tranzicija iz  $C_2AH_8$ , sve do temperatura ispod  $90^\circ\text{C}$ , međutim direktan nastanak  $C_3AH_6$  iz CA je moguć nakon nukleacije određene količine  $C_3AH_6$ . Konačni produkti su  $C_3AH_6$  i gipsit.

Navedene reakcije (4,5) prikazuju konverziju metastabilnih produkata u stabilne. Brzina tih reakcija ovisi o temperaturi, vlažnosti te moguće i o drugim čimbenicima kao što je vodocementni faktor pripravljene cementne paste. Kristalizacija  $AH_3$  gela u gipsit također je u velikoj mjeri zavisna o temperaturi te je usporena pri sobnoj temperaturi.

Pri većim omjerima C/A kod hidratacije  $C_{12}A_7$  favorizirano je nastajanje faze  $C_2AH_8$ , dok su tek male količine  $CAH_{10}$  detektirane prilikom hidratacije te faze pri sobnim temperaturama. Kako je hidratacija  $C_{12}A_7$  izrazito egzotermna reakcija, nastanak stabilnih produkata se općenito odvija ranije.

Smatra se kako je u početku većina hidratacijskih produkata amorfne prirode (posebice pri nižim temperaturama) i zatim postepeno kristalizira.<sup>2</sup>

## 2.4. UBRZIVAČI ZA ALUMINATNI CEMENT

Mnoge anorganske soli utječu na vrijeme vezanja aluminatnog cementa, te su najefektnije u rasponu koncentracija od 0,1 do 0,5%. Vrijeme vezanja aluminatnog cementa uz utjecaj različitih iona raste u slijedećem poretku:

Kationi:  $\text{Li}^+ \ll \text{Na}^+ < \text{uzorak bez ubrzivača} < \text{K}^+ \leq \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{NH}_4^+$

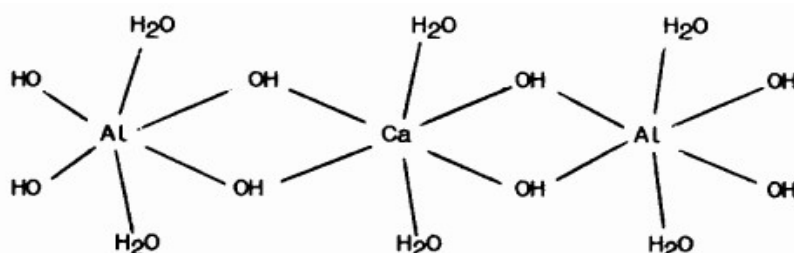
Anioni:  $\text{OH}^- \ll \text{uzorak bez ubrzivača} < \text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{Br}^- < \text{CH}_3\text{COO}^-$

Općenito, litijeve soli poput  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{LiCl}$  i  $\text{LiNO}_3$  su najučinkovitiji i najčešće korišteni ubrzivači za aluminatni cement.<sup>3</sup>

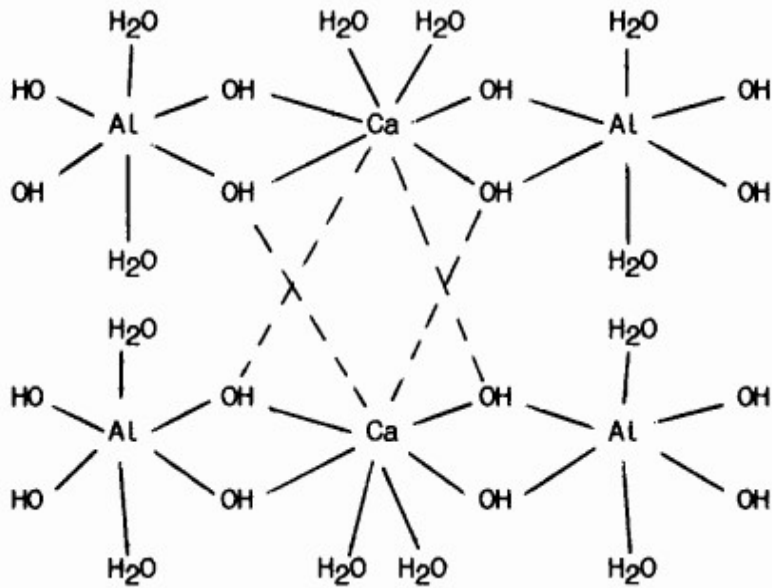
### 2.4.1. Utjecaj litijevih soli na hidrataciju aluminatnog cementa

Važno je utvrditi zašto prisutnost litijevih soli ubrzava reakcije hidratacije aluminatnog cementa i to objašnjenje je vezano uz početno razdoblje hidratacije. Hidratacija aluminatnog cementa odvija se otapanjem monokalcij aluminata i taloženjem produkata hidratacije te je razdoblje indukcije posljedica nukleacijske barijere. Nukleacija hidratacijskih produkata je otežana i to dovodi do vrlo visokih stupnjeva prezasićenosti otopine tijekom početnih „latentnih“ razdoblja hidratacije koja se iz tog razloga mogu produžiti i do nekoliko sati. Reakcija očvršćivanja slijedi tek nakon nukleacije i rasta hidratacijskih produkata. Miješanjem vode i cementa u zadanom omjeru dolazi do stvaranja sloja hidratacijskih produkata oko zrna CA. Slijedi period indukcije tijekom kojeg se slabo odvija reakcija. Duljina tog perioda ovisi o temperaturi na kojoj se odvija reakcija, općenito pri višim temperaturama duljina tog perioda se skraćuje. Litijeve soli djeluju tako da olakšavaju nukleaciju a ne utječu na brzinu hidratacije u kasnijem razdoblju. Akcelirajuće djelovanje litijevih soli objašnjeno uklanjanjem nukleacijske barijere nastankom litij aluminat hidrata koji potiče nukleaciju kalcij aluminat hidrata tj. djeluje kao heterogeni nukleacijski supstrat.<sup>4,5</sup>

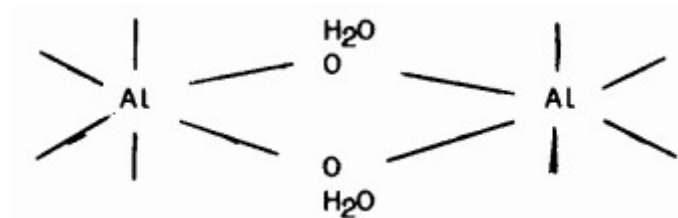
Nukleacija započinje nastajanjem kristala slijedećeg sastava:



i daje moguću strukturu metastabilnog gela u kojoj Ca ima koordinacijski broj 8, a Al koordinacijski broj 6:



Nastali gel nastoji osigurati stabilnost reakcijom kondenzacije između monokoordiniranih hidroksilnih grupa vezanih na atome aluminija čime se atomi Al povezuju preko kisikovih atoma:



Kako bi reakcija kondenzacije bila moguća, nužno je OH grupe postaviti u položaj pri kojem se slobodni elektronski par kisikova atoma preklapa s d-orbitalama aluminija što rezultira formiranjem kisikovih mostova i molekulama vode koje ostaju vezane vodikovom vezom za kisik. Prisutnost metalnih kationa utječe na reakciju kondenzacije stvarajući koordinacijske veze preko hidroksilnih grupa.

Litijev kation djeluje drugačije od ostalih alkalijskih metala zbog njegove sklonosti stvaranju tetraedarskih struktura, dok ostali kationi imaju sklonost stvaranju struktura oktaedarskog tipa. Posebnom djelovanju  $\text{Li}^+$  u odnosu na ostale kovinske katione doprinosi i manji ionski radijus, veća gustoća naboja, jednostavnija elektronska struktura, veća entalpija hidratacije i mogućnost koordiniranja više molekula vode po ionu.

Anioni usporavaju reakcije hidratacije (osim  $\text{OH}^-$ ) jer dolazi do zamjene hidroksilnih grupa vezanih na atom Al što onemogućava stvaranje mostova kisika. Kod  $\text{OH}^-$  aniona, hidroksilne

grupe zamjenjuju molekule vode vezane za Al atom i time povećavaju broj centara za stvaranje mostova kisika te posljedično tome djeluje kao ubrzivač.<sup>6</sup>

## **2.5. VODA U CEMENTNOM MATERIJALU**

Voda u produktima hidratacije javlja se u tri oblika : vezana, gelska i kapilarna voda. Vezana voda predstavlja vodu ugrađenu u kristalnu rešetku produkata hidratacije a naziva se još i neisparljiva voda (105 °C). U potpuno hidratiziranom cementu ona predstavlja oko 23% ukupne mase suhog cementa.

Gelska voda nalazi se u mikro porama između produkata hidratacije, fizički je adsorbirana na površinu produkata hidratacije zbog njihove koloidne prirode i specifične površine. Volumen gelske vode je oko 28% volumena cementnog gela.

Kapilarna voda nalazi se u kapilarnim porama, odnosno dijelu ukupnog volumena koji nije ispunjen produktima hidratacije. Ovisno o količini prisutne vode, kapilarne pore mogu biti ispunjene ili djelomično ispunjene vodom te zauzimaju oko 18.5 % volumena suhog cementa. Kapilarna voda još se naziva slobodno isparljiva voda.

Volumen kapilarnih pora predstavlja poroznost materijala i ona raste porastom vodocementnog faktora. Međusobna povezanost odnosno nepovezanost kapilarnih pora, ima za posljedicu propusnost odnosno vodonepropusnost materijala.<sup>7</sup>

## 2.6. POVEZANOST ČVRSTOĆE I POROZNOSTI

Predviđanje fizičkih svojstava materijala, odnosno postavljanje zavisnosti parametara kakvoće od velike je važnosti u samoj primjeni materijala. Čvrstoća i poroznost materijala usko su povezani parametri kakvoće, te je poznavanje njihove povezanosti značajno za praktičnu primjenu materijala. Makrodefekti u materijalu poput mjehurića zraka dovode do koncentriranja naprezanja u njihovoj neposrednoj brzini i posljedično do nastajanja i širenja pukotina koje u konačnici uzrokuju lom materijala. U svrhu istraživanja i razvoja cementnih materijala, sa stajališta kemijskog inženjerstva, vrlo je važno postaviti ovisnost čvrstoće i poroznosti, međutim zbog složenosti cementnog sustava teoretski pristup i postavljanje egzaktno zavisnosti je vrlo teško. Zbog tog problema pokušalo se primijeniti znanja o poroznosti drugih materijala na cementni sustav. Istraživanja su se kretala od jednostavnijih (linearnih) do složenijih (eksponencijalnih) odnosa među istraživanim veličinama. Tako je D.P.H. Hasselman<sup>8</sup> teorijski ustanovio linearnu ovisnost čvrstoće i poroznosti pri niskoj poroznosti da vrijedi:

$$\sigma = \sigma_{P_0} - kP \quad (6)$$

$\sigma$ - čvrstoća /MPa

$\sigma_{P_0}$ - čvrstoća ekstrapolirana na poroznost  $P=0$  /MPa

$P$ - poroznost

$k$ - konstanta

R.F. Feldman i J.J. Beaudoin<sup>9</sup> potvrdili su linearnu ovisnost na betonu kod relativno visokih čvrstoća.

M.Y. Balshin<sup>10</sup> je proučavajući porozne metalokeramičke materijale postavio ovisnost:

$$\sigma = \sigma_{P_0}(1-P)^n \quad (7)$$

$n$  - empirijska konstanta

G. Fagerlund<sup>11</sup> je testirao jednadžbe na betonu i dobio relativno dobro slaganje, a zaključio je da za čvrstoće iznad 28 dana postoji linearna ovisnost.

E. Ryshkewitch<sup>12</sup> i Duckwort preporučuju za sinteriranu glinicu jednadžbu:

$$\sigma = k \exp(-a*P) \quad (8)$$

$k$  - čvrstoća pri poroznosti  $P=0$

$a$  - empirijska konstanta.

E.S. Jonasand i B. Osbeak<sup>13</sup> su provjerili ovi jednadžbu na sustavu cementnih pasti.

K.K. Shiller<sup>14</sup> predlaže za sadrene paste jednadžbu:

$$\sigma = k \ln \left( \frac{P_{\sigma_0}}{P} \right) \quad (9)$$

$P_{\sigma_0}$ - poroznost kod čvrstoće  $\sigma = 0$ .

Niti jedna od predloženih ovisnosti čvrstoće o poroznosti ne može se s relativno malim odstupanjima primijeniti za više vrsta materijala te za cijelo područje čvrstoća.<sup>15</sup>

U ovom radu korišten je model razvijen u prethodnih ispitivanjima (Matusinović i Čurlin<sup>16</sup>) kojima je provedena detaljna analiza ovisnosti čvrstoće na tlak i poroznosti za uzorke aluminatnog cementa uz dodatak različitih masenih udjela soli  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  i pri različitim vodocementnim faktorima, s ciljem točnog definiranja konstanti  $k$  i  $a$ . Iz dobivenih rezultata bilo je vidljivo da konstanta  $k$  ne ovisi značajno o  $v/c$  faktoru dok konstanta  $a$  opada povećanjem istog. U konačnici dobivena je funkcijska zavisnost temeljena na Ryshkewitch jednadžbi koja je poprimila slijedeći oblik:

$$\sigma = k \exp \left( -\frac{b}{v/c} P \right) \quad (10)$$

jer vrijedi:

$$a = \frac{b}{v/c} \quad (11)$$

odnosno kad se uvrste dobivene brojčane vrijednosti<sup>16</sup>:

$$\sigma = 140 \exp \left( -\frac{0.03}{v/c} P \right) \quad (12)$$

### 3.0. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. MATERIJALI

##### Aluminatni cement

Korišten je aluminatni cement Istra 40, proizvođača „Istra Cement International“ iz Pule koji ima slijedeće fizikalno-kemijske i mehaničke značajke:

Kemijski sastav	w/%
CaO	40.21
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38.97
SiO <sub>2</sub>	1.89
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.72
netopljivi ostatak	0.30
vlaga (105°C)	0.04
SO <sub>3</sub> (vez.)	0.03
MgO	0.52
FeO	4.48
TiO <sub>2</sub>	1.43

Mineralni sastav: CA, C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>AF, β-C<sub>2</sub>S

Fizikalne karakteristike:

- specifična površina: 3845 cm<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>
- gustoća: 3.19 gcm<sup>-3</sup>
- volumna masa: u rastresitom stanju- 1068 gdm<sup>-3</sup>  
u nabijenom stanju- 1750 gdm<sup>-3</sup>

##### Soli litija

U istraživanju korištene su otopine soli LiNO<sub>3</sub>x2H<sub>2</sub>O proizvođača Kemika, Zagreb.



## **3.2. MJERENJA**

### **3.2.1. Priprema cementne paste u miješalici**

U laboratorijsku miješalicu stavi se AC kojemu se doda destilirana voda u količini određenoj vodocementnim faktorom. Miješalica se uključi i miješa se 60 s prvom brzinom (140 o/min), a zatim 120 s drugom brzinom (285 o/min). U prvih 15 sekundi miješanja drugom brzinom dodaje se ostatak vode. Ovako pripremljenom pastom napuni se konusni prsten koji se nalazi na staklenoj ploči, a zatim se gornja površina poravna. Staklena ploča je premazana tankim slojem ulja kako bi se spriječilo hvatanje cementne paste.

### **3.2.2. Određivanje početka i završetka vezanja aluminatnog cementa (AC)**

Vrijeme vezanja predstavlja vrijeme koje prođe od trenutka dodavanja vode cementu do trenutka kada cementna pasta postigne predviđeni stupanj otvrdnjavanja kod temperature okoliša  $20 \pm 2$  °C i relativne vlažnosti zraka najmanje 50%. Početak i završetak vezanja određuje se na cementnoj pasti kojoj je određena standardna konzistencija. Za određivanje služi Vicatov aparat u koji se umjesto valjka stavi igla sa utegom. Igla se uz pridržavanje rukom spusti do površine paste u prstenu i pusti da vlastitom masom proдре u cementnu pastu. Početak vezanja je vrijeme koje prođe od trenutka dodavanja vode cementu do trenutka kada se igla zaustavi na 3-5 mm iznad staklene ploče na tri različita mjesta u pasti, ali ne uz rub prstena. Nakon opisanog postupka prsten s pastom se pažljivo skine sa staklene ploče i preokrene. Vrijeme završetka vezanja se određuje na isti način kao i vrijeme početka vezanja i jednako je vremenu koje protekne od trenutka dodatka vode cementu do trenutka kada igla proдре u pastu najviše 1 mm. Za aluminatni cement vrijeme početka vezanja ne smije biti kraće od 30 min a vrijeme završetka vezanja ne smije biti dulje od 10 sati.

### **3.2.3. Mjerenje vremena vezanja AC uz dodatak soli**

Vrijeme vezanja određuje se za cemente paste standardne konzistencije pripravljene uz dodatak točno određene količine soli prethodno otopljene u destiliranoj vodi. Vrijeme vezanja određuje se na jednaki način kao i kod cementnih pasti bez dodatka soli, no u kraćim vremenskim razmacima da se precizno odredi vrijeme vezanja.

### **3.2.4. Priprema uzoraka za ispitivanje čvrstoće**

Uzorci za ispitivanje čvrstoće cementne paste pripremaju se u prostoriji u kojoj je relativna vlažnost najmanje 50%, dok je temperatura zraka, sastojaka za pripravu i ostale opreme  $20 \pm 2$  °C. Cementna pasta za devet uzoraka se priprema od 1600 g aluminatnog cementa i vode čija je masa određena vodocementnim faktorom. U laboratorijsku miješalicu stavi se AC, kojemu se zatim dodaje destilirana voda. Miješalica se uključi i miješa se 60 s prvom brzinom (140 o/min), a zatim 120 s drugom brzinom (285 o/min). U prvih 15 sekundi miješanja drugom brzinom dodaje se ostatak vode. Zatim se pripremljena pasta stavlja u trodjelni kalupu kojem se oblikuju standardni uzorci propisanih dimenzija 40x40x160 mm. Kalup je izrađen od čelika propisane minimalne čvrstoće sa stranicama debljine 10 mm i ukupne mase oko 10 kg. Najprije se kalup iznutra namaže tankim slojem ulja i zatim postavi na vibracijski stol koji se podesi na ukupno vrijeme vibriranja od 120 s. Punjenje kalupa se obavlja u dva koraka tijekom prvih 45 s. U prvih 15 s unosi se prvi sloj cementne paste u sva tri dijela kalupa, zatim se vibrira 15 sekundi te se u zadnjih 15 s kalup puni do vrha. Daljnje vibriranje traje još 75 s nakon čega se kalup skine sa stola, višak paste se odstrani i poravna se gornja površina. Ovako pripremljeni uzorci se zatim stavljaju u prostoriju sa već navedenim uvjetima vlažnosti i temperature gdje ostaju najmanje 1 h te se zatim odlažu u vodu. Kod uzoraka koji sadrže koji sadrže alkalijske soli način pripreme je isti osim što se u vodi nalaze otopljene alkalijske soli u ispitivanom masenom udjelu.

### 3.2.5. Čvrstoća na tlak

Čvrstoća na tlak mjeri se tako da se uzorak stavlja u hidrauličnu prešu između dvije ploče od visokokvalitetnog čelika visoke tvrdoće debljine 10 mm i kvadratnog presjeka sa stranicom duljine 40 mm tako da površina djelovanja sile iznosi 1600 mm<sup>2</sup>. Tlak se povećava brzinom od 1.5 MPa/s do loma uzorka i u tom trenutku se registrira sila  $F$ . Čvrstoća na tlak se izračuna prema slijedećem izrazu:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (13)$$

gdje je  $F$  - sila loma (N)

$A$  - površina presjeka (mm<sup>2</sup>)

### 3.2.6. Određivanje sadržaja vode u cementnoj pasti

Ukupni sadržaj vode u cementnoj pasti obuhvaća vezanu vodu i slobodnu vodu te vrijedi:

$$UV = VV + SV \quad (14)$$

Uzorak za određivanje ukupne i vezane vode uzima se iz kocke nakon ispitivanja čvrstoće cementne paste na tlak. Uzorkovanje se vrši iz sredine kocke radi eliminiranja netočnosti uvjetovane prodorom vode kroz površinu.

Ukupna voda određuje se žarenjem uzorka na 1000 °C. Određena količina uzorka se izvaže na analitičkoj vagi i odloži u eksikator do žarenja. Nakon žarenja uzorak se ponovo važe i ukupna voda u cementnom materijalu (baza je 100g cementa) se računa prema formuli:

$$UV = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \quad (15)$$

gdje je:  $m_1$ /g- masa uzorka prije žarenja

$m_2$ /g-masa uzorka nakon žarenja.

Razlika masa odgovara gubitku vode žarenjem, a na tako visokoj temperaturi uklanja se sva voda sadržana u uzorku.

Vezana voda je voda koja preostaje u cementnoj pasti nakon uklanjanja slobodne vode acetonom. Uzorak za određivanje vezane vode priprema se usitnjavanjem u tarioniku uz dodatak acetona čime se prekida hidratacija.

Nakon sušenja na zraku, uzorak se prosije preko sita, važe na analitičkoj vagi i sprema u eksikator do žarenja. Nakon žarenja, uzorak se ponovo važe. Vezana voda u cementnom materijalu se računa prema formuli:

$$VV = \frac{m_3 - m_4}{m_4} \quad (16)$$

gdje je:  $m_3/g$ - masa acetonom obrađenog uzorka prije žarenja  
 $m_4/g$ -masa uzorka nakon žarenja.

### 3.2.7. Mjerenje gustoće cementne paste

Za određivanje gustoće u cementnoj industriji koriste se tri metode:

- metoda po La Chatelieru
- metoda po Erdmeng-Mannu
- metoda piknometrom

U ovom istraživanju je primjenjena metoda s piknometrom, a kao tekućina korišten je toluen. Najprije se u piknometar određene mase i volumena stavi određena količina uzorka (oko ¼ volumena) te se odredi ukupna masa uzorka i piknometra. Zatim se u piknometar ulije proizvoljna količina toluena kako bi prekrpio uzorak i to sve zajedno izloži vakumiranju pomoću vodene sisaljke. Kada mjehurići zraka prestanu izlaziti, piknometar se napuni toluenom do oznake i izvaže. Gustoća uzorka se zatim određuje prema slijedećem izrazu:

$$\rho_P = \frac{m_{P+U} - m_P}{V - \frac{m_{P+U+T} - m_{P+U}}{\rho_T}} \quad (17)$$

gdje je:

$\rho_P / \text{gcm}^{-3}$  – gustoća uzorka

$\rho_T / \text{gcm}^{-3}$  – gustoća toluena

$V / \text{cm}^3$  – volumen piknometra

$m_P / \text{g}$  – masa piknometra

$m_{P+U} / \text{g}$  – masa piknometra s uzorkom

$m_{P+U+T} / \text{g}$  – masa piknometra s uzorkom i toluenom

### 3.3. IZRAČUNAVANJE UKUPNE POROZNOSTI CEMENTNE PASTE

Ukupna poroznost cementne paste predstavlja volumen kapilarnih pora koje su ispunjene slobodnom vodom i računa se prema izrazu:

$$P = \frac{(UV-VV)/\rho_V}{\frac{100+VV}{\rho_P} + \frac{UV-VV}{\rho_V}} * 100 \quad (18)$$

gdje je:

$P/\%$ - poroznost

$UV/ \text{gH}_2\text{O}/100\text{g}$  cementa – ukupna voda

$VV/ \text{gH}_2\text{O}/100\text{g}$  cementa – vezana voda

$\rho_P/ \text{gcm}^{-3}$  – gustoća paste

$\rho_V/ \text{gcm}^{-3}$  – gustoća vode

#### 4.0. REZULTATI

U pripremnim istraživanjima određivano je vrijeme vezanja AC uz dodatak različitih masenih udjela  $\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

**Tablica 1. Vremena vezanja AC paste pri različitim masenim udjelima  $\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**

$w(\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) / \%$	vrijeme vezanja / s
0	16500
0,0005	7330
0,001	1650
0,005	710
0,01	440
0,05	B
0,1	T

B-vrijeme vezanja AC uz dodatak litijevog nitrata je tijekom miješanja

T-vrijeme vezanja AC je trenutno prilikom dodavanja litijevog nitrata

Dalje je određena količina ukupne vode ( $UV$ ), vezane vode ( $VV$ ), mjerena je čvrstoća ( $\sigma$ ), gustoća ( $\rho$ ) te je izračunata poroznost ( $P$ ) pri različitim vodocementnim faktorima  $v/c = 0,20$ ,  $v/c = 0,25$ ,  $v/c = 0,30$  za različite masene udjele  $\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Naposljetku, čvrstoća ( $\sigma^*$ ) izračunata je pomoću modela zavisnosti čvrstoće o poroznosti materijala, prema formuli (12):

$$\sigma = 140 \exp\left(-\frac{0.03}{v/c} P\right)$$

Rezultati su prikazani u tablicama 2-19.

**Tablica 2. AC,  $w(\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0 \%$ ,  $v/c = 0,20$** 

vrijeme / h	$\sigma$ / MPa	UV / %	VV / %	$\rho$ / $\text{gcm}^{-3}$	UV	VV	P / %	$\sigma^*$
1	/	14,80	0,97	3,34	17,37	0,98	35,15	0,72
2	/	15,20	1,20	3,31	17,92	1,21	35,34	0,70
3	1,2	15,70	1,40	3,30	18,62	1,42	35,88	0,64
4	1,7	16,25	3,00	3,29	19,40	3,09	34,23	0,82
5	9,2	16,78	5,20	3,21	20,16	5,49	30,86	1,36
6	15,0	17,90	11,64	3,18	21,80	13,17	19,52	7,49
24	60,0	18,30	14,20	2,80	22,40	16,55	12,32	22,05
72	67,0	18,55	14,89	2,67	22,77	17,50	10,69	28,16
168	70,3	19,00	15,20	2,59	23,46	17,92	10,85	27,50

**Tablica 3. AC,  $w(\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,001 \%$ ,  $v/c = 0,20$** 

vrijeme / h	$\sigma$ / MPa	UV / %	VV / %	$\rho$ / $\text{gcm}^{-3}$	UV	VV	P / %	$\sigma^*$
1	/	14,90	1,34	3,33	17,51	1,36	34,67	0,77
2	1,3	15,70	1,76	3,32	18,62	1,79	35,44	0,69
3	4,8	16,20	1,79	3,31	19,33	1,82	36,27	0,61
4	6,9	17,00	3,40	3,29	20,48	3,52	35,02	0,73
5	13,0	17,34	6,03	3,28	20,98	6,42	30,98	1,34
6	19,4	18,20	13,22	3,10	22,25	15,23	15,89	12,91
24	62,5	19,00	14,74	2,99	23,46	17,29	13,59	18,23
72	68,0	19,20	14,90	2,76	23,76	17,51	12,80	20,52
168	72,0	19,30	15,76	2,69	23,92	18,71	10,56	28,72

**Tablica 4. AC,  $w(\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,003 \%$ ,  $v/c = 0,20$** 

vrijeme / h	$\sigma$ / MPa	UV / %	VV / %	$\rho$ / $\text{gcm}^{-3}$	UV	VV	P / %	$\sigma^*$
1	0,4	15,03	1,87	3,32	17,69	1,91	33,95	0,86
2	7,9	16,20	1,94	3,31	19,33	1,98	36,03	0,63
3	19,3	17,34	2,00	3,30	20,98	2,04	37,99	0,47
4	24,3	18,00	3,94	3,28	21,95	4,10	36,00	0,63
5	48,2	18,36	7,35	3,26	22,49	7,93	30,55	1,43
6	62,4	18,48	14,20	3,19	22,67	16,55	14,35	16,27
24	73,4	18,99	15,10	2,97	23,44	17,79	12,47	21,57
72	76,8	19,22	15,20	2,86	23,79	17,92	12,46	21,60
168	82,3	19,34	15,94	2,59	23,98	18,96	9,85	31,95

**Tablica 5. AC,  $w(\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,005 \%$ ,  $v/c = 0,20$** 

vrijeme / h	$\sigma$ / MPa	UV / %	VV / %	$\rho$ / $\text{gcm}^{-3}$	UV	VV	P / %	$\sigma^*$
1	0,8	15,99	2,53	3,31	19,03	2,60	34,64	0,77
2	9,2	17,25	6,25	2,98	20,85	6,67	28,37	1,99
3	29,8	18,10	10,70	2,85	22,10	11,98	20,48	6,49
4	39,4	18,20	12,94	2,81	22,25	14,86	15,31	14,09
5	54,3	18,43	13,80	2,77	22,59	16,01	13,58	18,26
6	72,2	18,56	14,94	2,65	22,79	17,56	10,55	28,76
24	73,0	18,63	15,76	2,61	22,90	18,71	8,44	39,47
72	76,5	18,72	16,42	2,50	23,03	19,65	6,60	52,02
168	89,2	19,00	17,30	2,50	23,46	20,92	4,99	66,23



**Tablica 6. AC,  $w(\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,007\%$ ,  $v/c = 0,20$**

vrijeme / h	$\sigma$ / MPa	UV / %	VV / %	$\rho$ / $\text{gcm}^{-3}$	UV	VV	P / %	$\sigma^*$
1	1,2	15,97	3,23	3,30	19,01	3,34	33,35	0,94
2	10,3	17,38	7,13	2,97	21,04	7,68	26,93	2,46
3	32,4	18,34	11,25	2,81	22,46	12,68	19,61	7,39
4	40,5	18,40	13,43	2,80	22,55	15,51	14,58	15,71
5	56,3	18,65	14,22	2,75	22,93	16,58	13,03	19,83
6	74,4	18,73	14,97	2,62	23,05	17,61	10,81	27,66
24	76,0	18,90	15,80	2,60	23,30	18,76	9,04	36,08
72	80,3	18,97	16,90	2,50	23,41	20,34	6,00	56,92
168	94,2	19,10	17,49	2,36	23,61	21,20	4,48	71,50

**Tablica 7. AC,  $w(\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,01\%$ ,  $v/c = 0,20$**

vrijeme / h	$\sigma$ / MPa	UV / %	VV / %	$\rho$ / $\text{gcm}^{-3}$	UV	VV	P / %	$\sigma^*$
1	2,2	16,02	2,51	3,21	19,08	2,57	34,07	0,85
2	8,1	17,78	8,90	2,94	21,62	9,77	24,09	3,77
3	26,3	18,45	13,10	2,76	22,62	15,07	15,33	14,04
4	32,0	18,67	13,94	2,70	22,96	16,20	13,58	18,26
5	35,0	18,78	14,17	2,65	23,12	16,51	13,07	19,71
6	43,5	18,90	15,00	2,60	23,30	17,65	11,10	26,49
24	55,4	19,78	16,63	2,58	24,66	19,95	9,20	35,22
72	69,2	19,90	17,50	2,51	24,84	21,21	6,99	49,06
168	80,3	20,01	18,03	2,50	25,02	22,00	5,83	58,39

**Tablica 8. AC,  $w(\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0\%$ ,  $v/c = 0,25$**

vrijeme / h	$\sigma$ / MPa	UV / %	VV / %	$\rho$ / $\text{gcm}^{-3}$	UV	VV	P / %	$\sigma^*$
1	/	18,30	1,40	3,19	22,40	1,42	39,76	1,19
2	/	18,45	1,70	3,17	22,62	1,73	39,43	1,23
3	/	18,62	2,40	3,15	22,88	2,46	38,57	1,37
4	0,8	19,40	3,66	3,00	24,07	3,80	36,94	1,66
5	1,4	19,90	7,99	2,99	24,84	8,68	30,78	3,48
6	8,6	20,10	11,03	2,96	25,16	12,40	25,15	6,85
24	49,3	21,20	18,20	2,58	26,90	22,25	8,94	47,89
72	51,0	21,90	18,80	2,56	28,04	23,15	9,23	46,25
168	55,0	22,20	19,90	2,54	28,53	24,84	6,98	60,58

**Tablica 9. AC,  $w(\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,001\%$ ,  $v/c = 0,25$**

vrijeme / h	$\sigma$ / MPa	UV / %	VV / %	$\rho$ / $\text{gcm}^{-3}$	UV	VV	P / %	$\sigma^*$
1	/	18,40	2,30	3,17	22,55	2,35	38,49	1,38
2	/	18,50	4,20	3,15	22,70	4,38	35,60	1,95
3	/	18,72	6,53	3,12	23,03	6,99	31,87	3,06
4	2,50	19,55	7,28	2,99	24,30	7,85	31,32	3,26
5	3,75	20,00	8,13	2,97	25,00	8,85	30,59	3,56
6	8,00	20,98	12,25	2,94	26,55	13,96	24,52	7,38
24	46,60	21,56	19,03	2,68	27,49	23,50	7,97	53,80
72	52,25	22,00	19,25	2,64	28,21	23,84	8,52	50,36
168	57,35	22,92	19,98	2,60	29,74	24,97	9,03	47,37

**Tablica 10. AC,  $w(\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,003 \%$ ,  $v/c = 0,25$**

vrijeme / h	$\sigma$ / MPa	UV / %	VV / %	$\rho$ / $\text{gcm}^{-3}$	UV	VV	P / %	$\sigma^*$
1	/	18,93	4,61	3,15	23,35	4,83	35,75	1,92
2	/	19,02	6,33	3,09	23,49	6,76	32,62	2,79
3	3,25	19,94	8,01	3,07	24,91	8,71	31,39	3,24
4	10,56	20,38	10,27	2,90	25,60	11,45	26,91	5,54
5	22,30	21,03	15,32	2,89	26,63	18,09	17,29	17,58
6	30,80	21,64	16,54	2,76	27,62	19,82	15,23	22,51
24	54,20	22,28	18,99	2,65	28,67	23,44	10,09	41,71
72	60,82	23,30	19,74	2,60	30,38	24,60	10,76	38,49
168	69,32	23,72	20,03	2,57	31,10	25,05	11,06	37,13

**Tablica 11. AC,  $w(\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,005 \%$ ,  $v/c = 0,25$**

vrijeme / h	$\sigma$ / MPa	UV / %	VV / %	$\rho$ / $\text{gcm}^{-3}$	UV	VV	P / %	$\sigma^*$
1	/	19,50	7,33	3,15	24,22	7,91	32,25	2,92
2	/	19,88	9,30	3,02	24,81	10,25	28,51	4,57
3	4,30	20,57	11,62	3,00	25,90	13,15	25,26	6,76
4	11,65	21,01	14,50	2,87	26,60	16,96	19,13	14,10
5	32,40	21,63	17,16	2,70	27,60	20,71	13,35	28,21
6	53,15	22,22	17,93	2,65	28,57	21,85	12,75	30,32
24	56,25	23,45	19,63	2,60	30,63	24,42	11,49	35,26
72	63,75	23,79	20,26	2,55	31,22	25,41	10,57	39,38
168	78,00	23,99	20,49	2,53	31,56	25,77	10,43	40,05

**Tablica 12. AC,  $w(\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,007\%$ ,  $v/c = 0,25$**

vrijeme / h	$\sigma$ / MPa	UV / %	VV / %	$\rho$ / $\text{gcm}^{-3}$	UV	VV	P / %	$\sigma^*$
1	/	18,78	7,65	3,03	23,12	8,28	29,34	4,14
2	1,8	19,00	9,45	3,00	23,46	10,44	26,13	6,09
3	9,6	19,83	11,68	2,89	24,73	13,22	22,71	9,17
4	24,2	20,32	14,65	2,84	25,50	17,16	16,82	18,60
5	42,3	20,50	17,20	2,67	25,79	20,77	9,99	42,22
6	55,0	21,34	17,98	2,60	27,13	21,92	10,00	42,17
24	60,0	22,45	19,65	2,57	28,95	24,46	8,48	50,60
72	64,2	22,80	20,98	2,53	29,53	26,55	5,62	71,32
168	80,4	23,00	21,20	2,45	29,87	26,90	5,42	73,06

**Tablica 13. AC,  $w(\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,01\%$ ,  $v/c = 0,25$**

vrijeme / h	$\sigma$ / MPa	UV / %	VV / %	$\rho$ / $\text{gcm}^{-3}$	UV	VV	P / %	$\sigma^*$
1	3,10	19,99	2,55	3,00	24,98	2,62	39,53	1,22
2	7,25	20,36	7,36	2,90	25,57	7,94	32,14	2,96
3	18,00	20,75	12,25	2,87	26,18	13,96	23,53	8,31
4	47,13	20,98	16,20	2,65	26,55	19,33	13,82	26,66
5	53,10	21,10	16,93	2,54	26,74	20,38	11,83	33,85
6	62,34	21,45	17,99	2,57	27,31	21,94	10,17	41,32
24	67,25	21,76	18,33	2,50	27,81	22,44	9,88	42,78
72	69,18	21,93	18,53	2,47	28,09	22,74	9,72	43,61
168	73,00	22,00	18,95	2,42	28,21	23,38	8,65	49,58

**Tablica 14. AC,  $w(\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0 \%$ ,  $v/c = 0,30$**

vrijeme / h	$\sigma$ / MPa	UV / %	VV / %	$\rho$ / $\text{gcm}^{-3}$	UV	VV	P / %	$\sigma^*$
1	2,0	23,28	2,26	3,19	30,34	2,31	46,64	1,32
2	4,2	23,50	2,74	2,87	30,72	2,82	43,78	1,76
3	4,4	23,67	3,01	2,86	31,01	3,10	43,64	1,78
4	4,9	24,02	3,48	2,82	31,61	3,61	43,25	1,85
5	6,3	24,51	5,21	2,61	32,47	5,50	40,02	2,56
6	15,0	25,28	11,34	2,60	33,83	12,79	32,66	5,34
24	70,3	27,54	24,25	2,53	38,01	32,01	10,31	49,93
72	89,0	27,73	25,10	2,53	38,37	33,51	8,43	60,26
168	95,0	27,94	25,36	2,50	38,77	33,98	8,20	61,66

**Tablica 15. AC,  $w(\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,001 \%$ ,  $v/c = 0,30$**

vrijeme / h	$\sigma$ / MPa	UV / %	VV / %	$\rho$ / $\text{gcm}^{-3}$	UV	VV	P / %	$\sigma^*$
1	5,0	23,45	5,21	3,23	30,63	5,50	43,48	1,81
2	6,0	23,88	6,31	3,11	31,37	6,73	41,79	2,14
3	8,0	24,21	8,25	2,93	31,94	8,99	38,16	3,08
4	27,3	24,48	15,22	2,62	32,42	17,95	24,32	12,30
5	29,1	25,90	16,48	2,57	34,95	19,73	24,62	11,94
6	49,0	26,23	19,36	2,42	35,56	24,01	18,39	22,26
24	62,0	26,84	21,60	2,38	36,69	27,55	14,57	32,61
72	75,4	27,25	23,20	2,27	37,46	30,21	11,22	45,59
168	94,3	27,58	24,98	2,14	38,08	33,30	7,13	68,62

**Tablica 16. AC,  $w(\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,003 \%$ ,  $v/c = 0,30$**

vrijeme / h	$\sigma$ / MPa	UV / %	VV / %	$\rho$ / $\text{gcm}^{-3}$	UV	VV	P / %	$\sigma^*$
1	3,2	23,10	3,01	3,00	30,04	3,10	43,94	1,73
2	6,1	23,25	6,25	2,94	30,29	6,67	39,43	2,71
3	9,0	25,67	9,43	2,70	34,54	10,41	37,11	3,42
4	12,0	26,03	11,03	2,53	35,19	12,40	33,91	4,71
5	17,3	26,48	13,26	2,48	36,02	15,29	30,84	6,41
6	24,6	27,25	15,30	2,40	37,46	18,06	28,28	8,28
24	44,5	27,32	18,84	2,38	37,59	23,21	21,74	15,92
72	52,6	27,92	21,36	2,29	38,73	27,16	17,24	24,97
168	70,3	28,01	23,25	2,26	38,91	30,29	13,01	38,12

**Tablica 17. AC,  $w(\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,005 \%$ ,  $v/c = 0,30$**

vrijeme / h	$\sigma$ / MPa	UV / %	VV / %	$\rho$ / $\text{gcm}^{-3}$	UV	VV	P / %	$\sigma^*$
1	5,2	23,10	5,01	3,15	30,04	5,27	42,57	1,98
2	8,3	23,96	8,27	3,00	31,51	9,02	38,23	3,06
3	19,0	24,73	10,94	2,97	32,86	12,28	35,25	4,12
4	29,1	24,86	17,22	2,89	33,08	20,80	22,71	14,45
5	33,5	25,00	17,64	2,74	33,33	21,42	21,18	16,84
6	44,1	25,10	19,00	2,65	33,51	23,46	17,74	23,75
24	47,0	25,28	19,44	2,54	33,83	24,13	16,56	26,73
72	55,2	26,03	20,82	2,49	35,19	26,29	14,93	31,46
168	97,3	26,14	24,00	2,23	35,39	31,58	6,07	76,30

**Tablica 18. AC,  $w(\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,007\%$ ,  $v/c = 0,30$**

vrijeme / h	$\sigma$ / MPa	UV / %	VV / %	$\rho$ / $\text{gcm}^{-3}$	UV	VV	P / %	$\sigma^*$
1	3,5	24,14	4,13	2,90	31,82	4,31	43,34	1,84
2	7,1	25,00	8,03	2,80	33,33	8,73	38,78	2,90
3	29,3	25,93	17,23	2,60	35,01	20,82	23,39	13,50
4	29,7	26,10	17,52	2,59	35,32	21,24	23,12	13,87
5	33,2	26,13	17,94	2,50	35,37	21,86	21,70	15,99
6	48,3	26,44	21,00	2,43	35,94	26,58	15,23	30,53
24	53,1	26,97	22,00	2,39	36,93	28,21	13,98	34,59
72	67,1	27,40	23,13	2,30	37,74	30,09	11,91	42,55
168	74,2	27,93	24,31	2,28	38,75	32,12	10,27	50,13

**Tablica 19. AC,  $w(\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,01\%$ ,  $v/c = 0,30$**

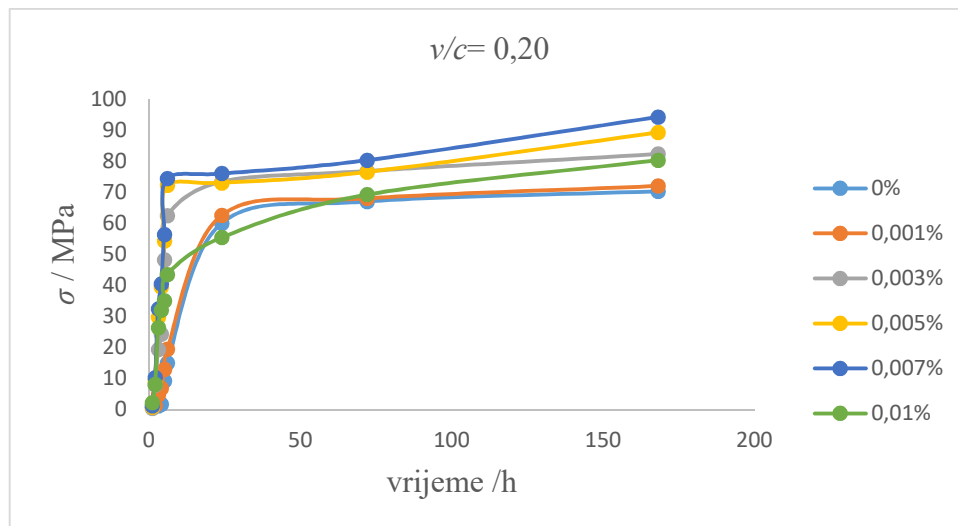
vrijeme / h	$\sigma$ / MPa	UV / %	VV / %	$\rho$ / $\text{gcm}^{-3}$	UV	VV	P / %	$\sigma^*$
1	5,1	22,93	4,27	3,11	29,75	4,46	42,95	1,91
2	14,2	23,13	11,03	2,97	30,09	12,40	31,85	5,79
3	29,5	23,47	15,70	2,83	30,67	18,62	22,33	15,01
4	44,0	24,33	18,25	2,70	32,15	22,32	17,83	23,54
5	52,1	24,72	19,34	2,64	32,84	23,98	15,87	28,64
6	54,2	25,30	19,72	2,57	33,87	24,56	16,11	27,96
24	57,2	25,78	20,31	2,53	34,73	25,49	15,70	29,13
72	78,1	26,03	22,73	2,47	35,19	29,42	9,92	51,92
168	80,2	26,21	23,00	2,40	35,52	29,87	9,45	54,42

## 5.0. RASPRAVA

U početnom istraživanju ispitan je utjecaj litijeva nitrata na vrijeme vezanja pasti aluminatnog cementa. Iz rezultata prikazanih u tablici 1 vidljivo je da AC s udjelom litij nitrata manjim od 0,001% nije dovoljno brzo vezao, dok je AC uz dodatak litijeva nitrata većim od 0,01% vezao već tijekom miješanja, odnosno trenutno. Na temelju tih podataka određen je optimalan dodatak litijeva nitrata, te su daljnja mjerenja provođena na uzorcima AC sa masenim udjelima 0%, 0,001%, 0,003%, 0,005%, 0,007% i 0,01% mas.  $\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

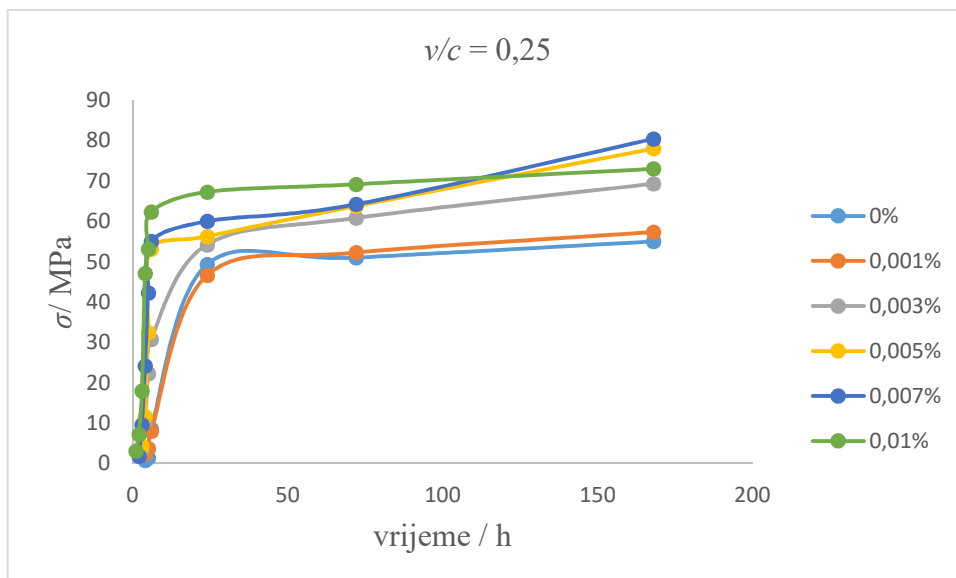
Iz vrijednosti prikazanih u tablicama 2-19 i na slikama grafova 1,2 i 3 vidljivo je da razvoj čvrstoće aluminatnog cementa bitno ovisi o vodocementnom faktoru i količini dodanog  $\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Razdoblje indukcije za pastu standardne konzistencije (razdoblje u kojem nije mjerljiva čvrstoća) je najveće za uzorke pripremljene sa  $v/c = 0,25$ , a veoma male količine dodanog ubrzivača ga skraćuju ili u potpunosti eliminiraju.

Tijekom hidratacije aluminatnog cementa smanjuje se količina glavne faze monokalcij aluminata koji reagira s vodom uz nastanak niza produkata hidratacije. Kao parametar koji ukazuje na napredovanje reakcije hidratacije može se pratiti promjena količine vezane vode (voda kemijski vezana u produktima hidratacije) koja je direktno vezana uz količinu produkata nastalih hidratacijom CA. Uočljiv je trend povećanja količine vezane vode, dodatkom  $\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  što potvrđuje njegovo djelovanje kao ubrzivača.

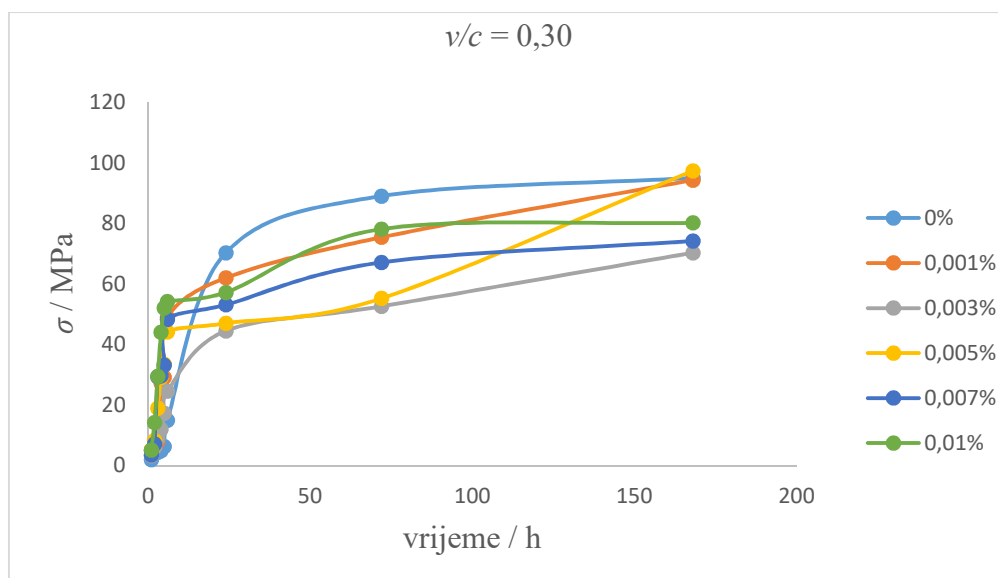


**Slika 1. Grafički prikaz ovisnosti čvrstoće na tlak o vremenu pri različitim masenim udjelima litij nitrata za  $v/c = 0,20$ .**





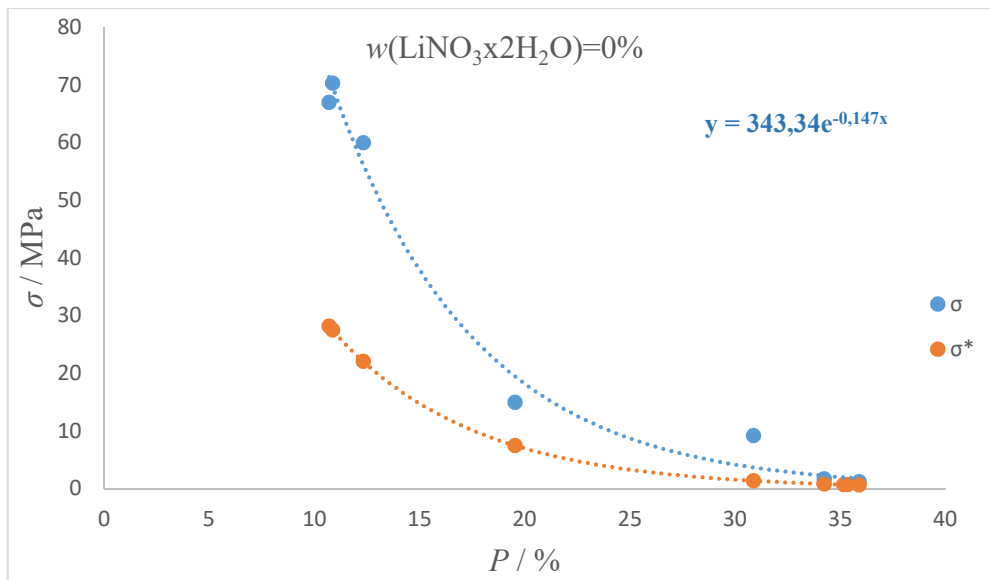
**Slika 2. Grafički prikaz ovisnosti čvrstoće na tlak o vremenu pri različitim masenim udjelima litij nitrata za  $v/c = 0,25$**



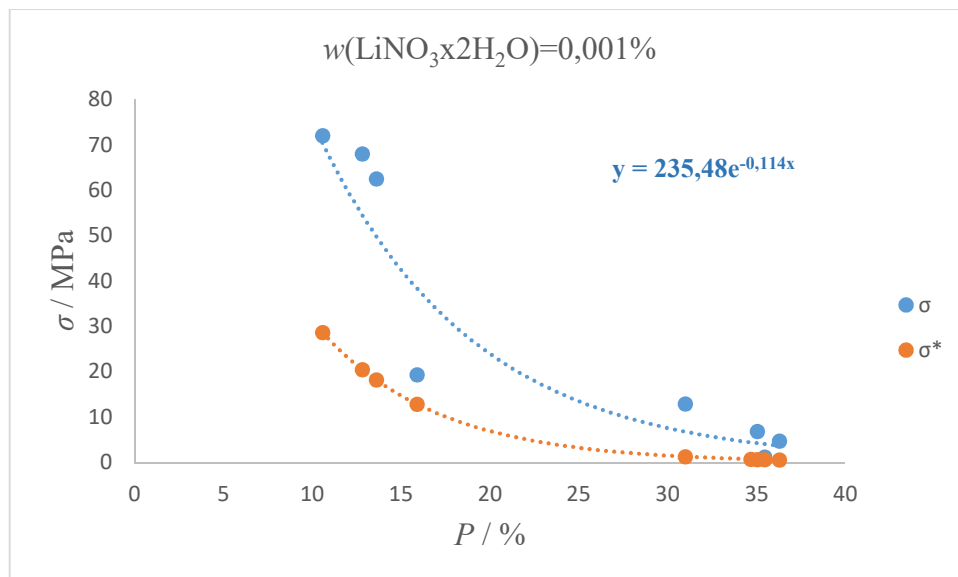
**Slika 3. Grafički prikaz ovisnosti čvrstoće na tlak o vremenu pri različitim masenim udjelima litij nitrata za  $v/c = 0,30$ .**

Na slikama 1-3 prikazan je razvoj tlačne čvrstoće kao posljedica hidratacije aluminatnog cementa, tijekom 168 h (7 dana). Vidljivo je da se nakon 24 h hidratacije postižu tlačne čvrstoće veće od 40 MPa, a dodatkom ubrzivača skraćuje se vrijeme vezanja aluminatnog cementa. Stoga je uporabom litijeva nitrata moguće pripremiti brzovezujuće i brzootvrdnjavajuće cementne materijale korisne za brze radove odnosno popravke.

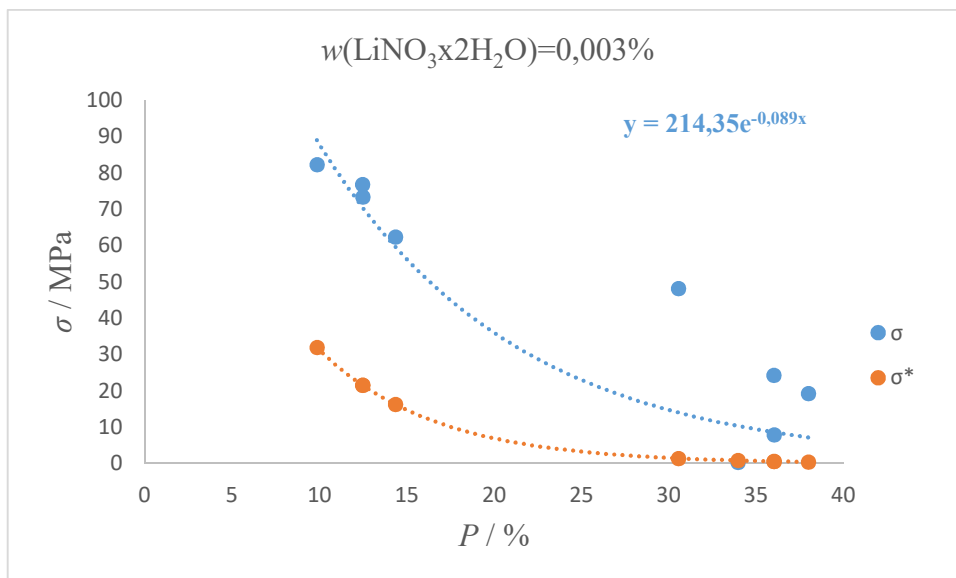
Daljnja ispitivanja bila su usmjerena na ispitivanje slaganja poznate funkcijske zavisnosti čvrstoće i poroznosti (Matusinović i Čurlin<sup>16</sup>, jednačba 12) i eksperimentalno izmjerene čvrstoće i poroznosti za pripravljene brzovezujuće i brzootvrdnjavajuće cementne materijale. Ovisnost izmjerene čvrstoće na tlak i čvrstoće izračunate prema jednačbi (12) o poroznosti materijala, za iste uzorke (prema podacima u tablicama 2-19) prikazane su na slikama 4-21.



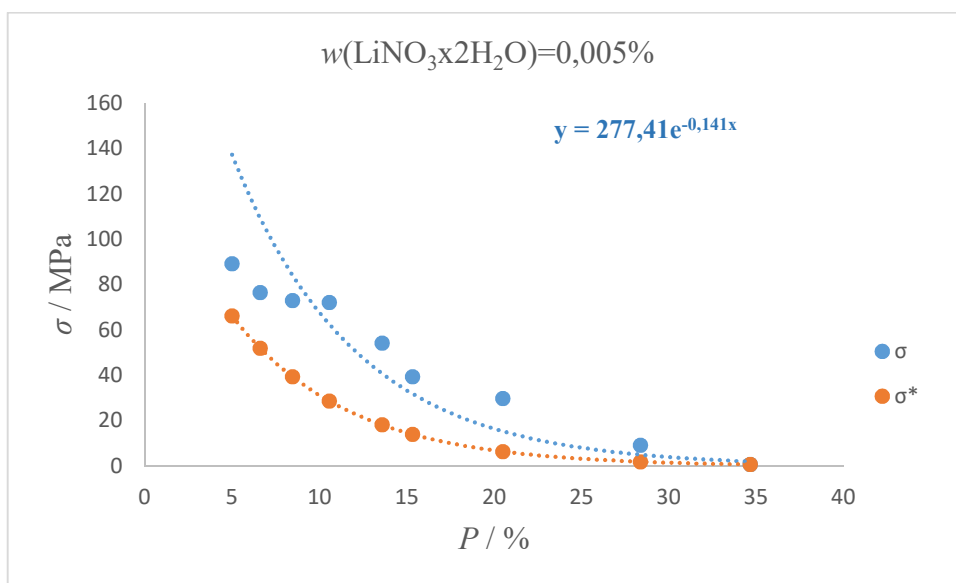
**Slika 4. Grafički prikaz ovisnosti izmjerene ( $\sigma$ ) i izračunate čvrstoće ( $\sigma^*$ ) o poroznosti za uzorak AC pri  $v/c = 0,20$**



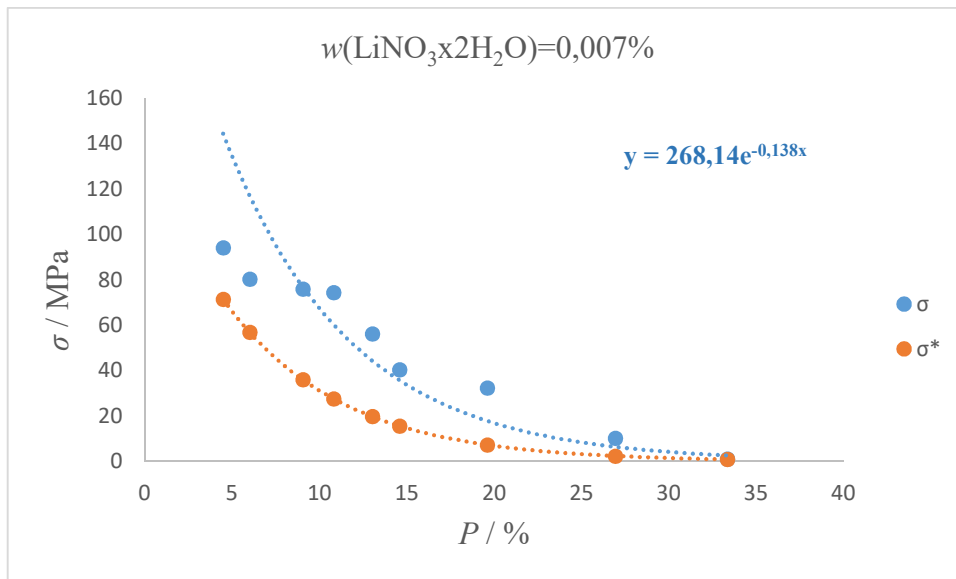
**Slika 5. Grafički prikaz ovisnosti izmjerene ( $\sigma$ ) i izračunate čvrstoće ( $\sigma^*$ ) o poroznosti za uzorak AC uz dodatak  $\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  masenog udjela 0,001% pri  $v/c = 0,20$**



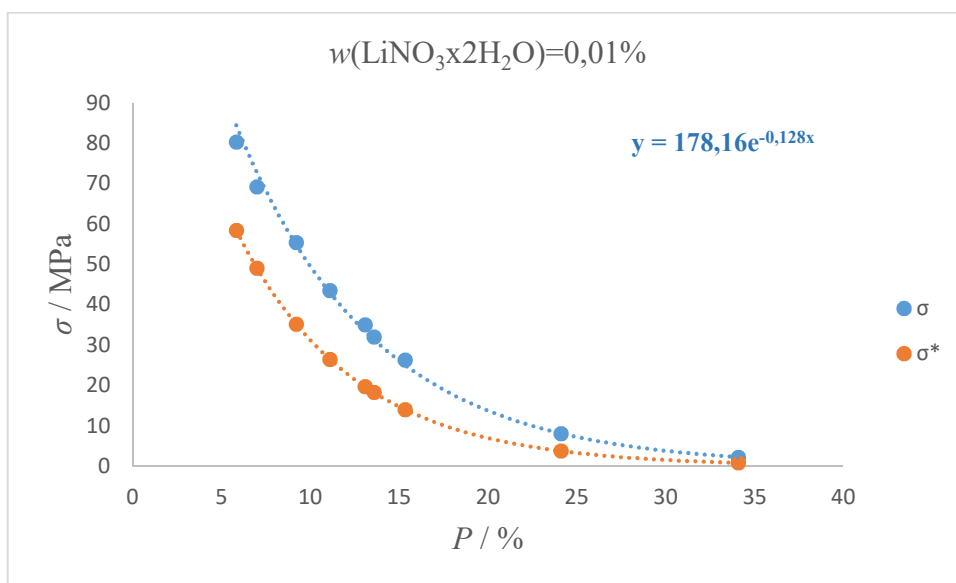
**Slika 6. Grafički prikaz ovisnosti izmjerene ( $\sigma$ ) i izračunate čvrstoće ( $\sigma^*$ ) o poroznosti za uzorak AC uz dodatak  $\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  masenog udjela 0,003% pri  $v/c = 0,20$**



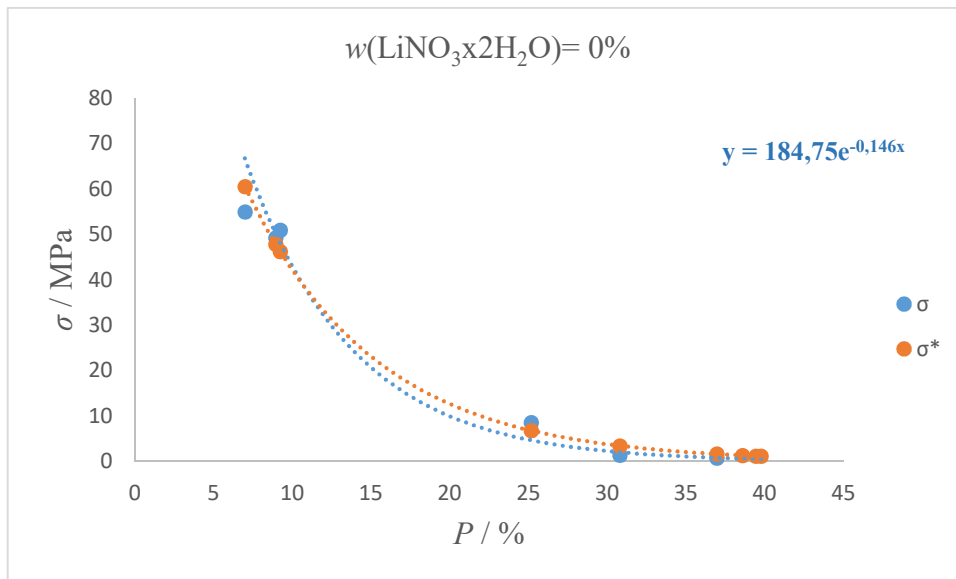
**Slika 7. Grafički prikaz ovisnosti izmjerene ( $\sigma$ ) i izračunate čvrstoće ( $\sigma^*$ ) o poroznosti za uzorak AC uz dodatak  $\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  masenog udjela 0,005% pri  $v/c = 0,20$**



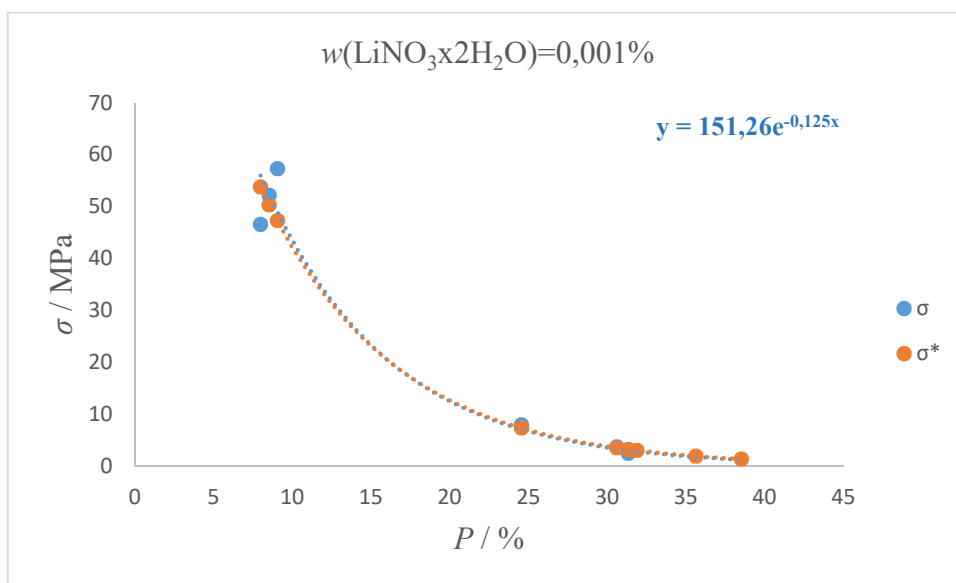
**Slika 8. Grafički prikaz ovisnosti izmjerene ( $\sigma$ ) i izračunate čvrstoće ( $\sigma^*$ ) o poroznosti za uzorak AC uz dodatak  $\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  masenog udjela 0,007% pri  $v/c = 0,20$**



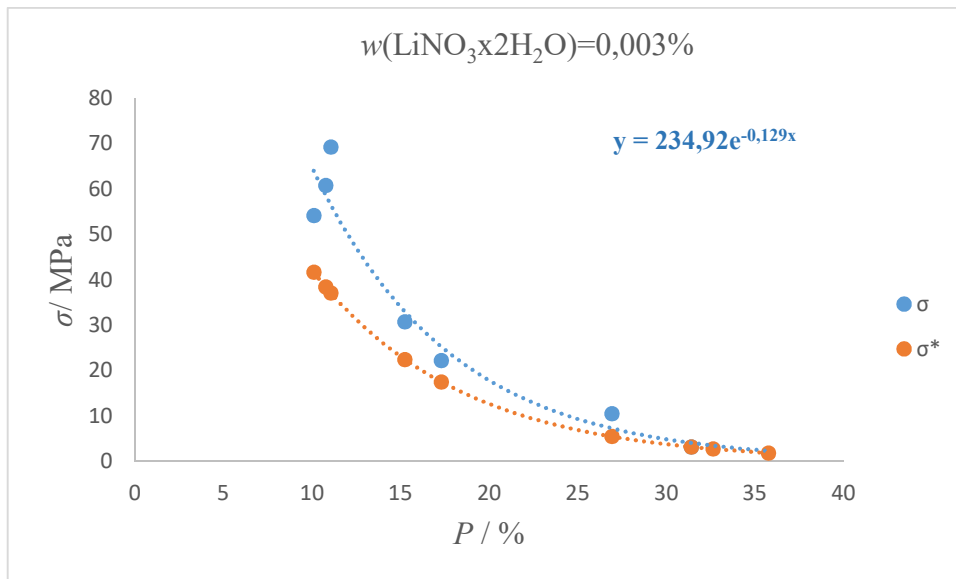
**Slika 9. Grafički prikaz ovisnosti izmjerene ( $\sigma$ ) i izračunate čvrstoće ( $\sigma^*$ ) o poroznosti za uzorak AC uz dodatak  $\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  masenog udjela 0,01% pri  $v/c = 0,20$**



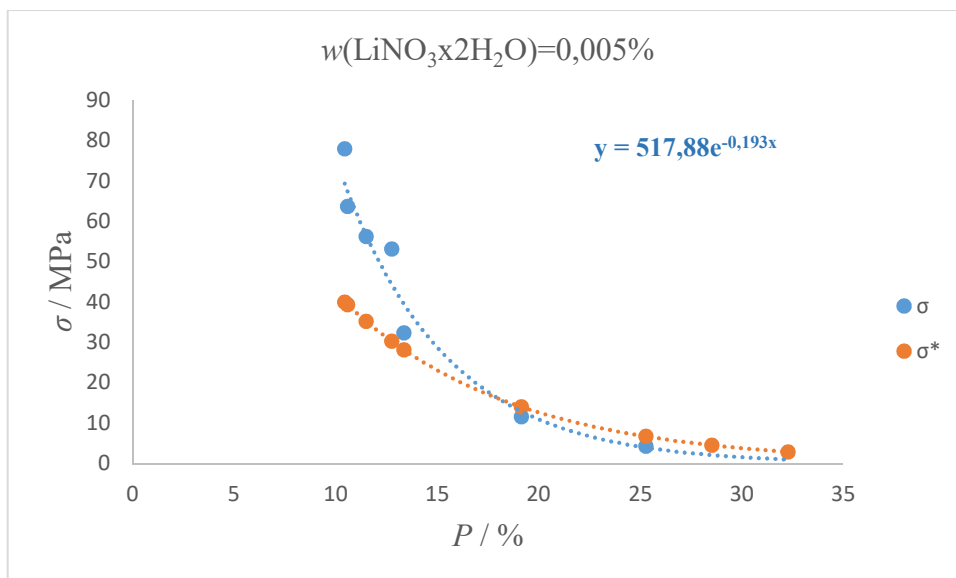
**Slika 10. Grafički prikaz ovisnosti izmjerene ( $\sigma$ ) i izračunate čvrstoće ( $\sigma^*$ ) o poroznosti za uzorak AC pri  $v/c = 0,25$**



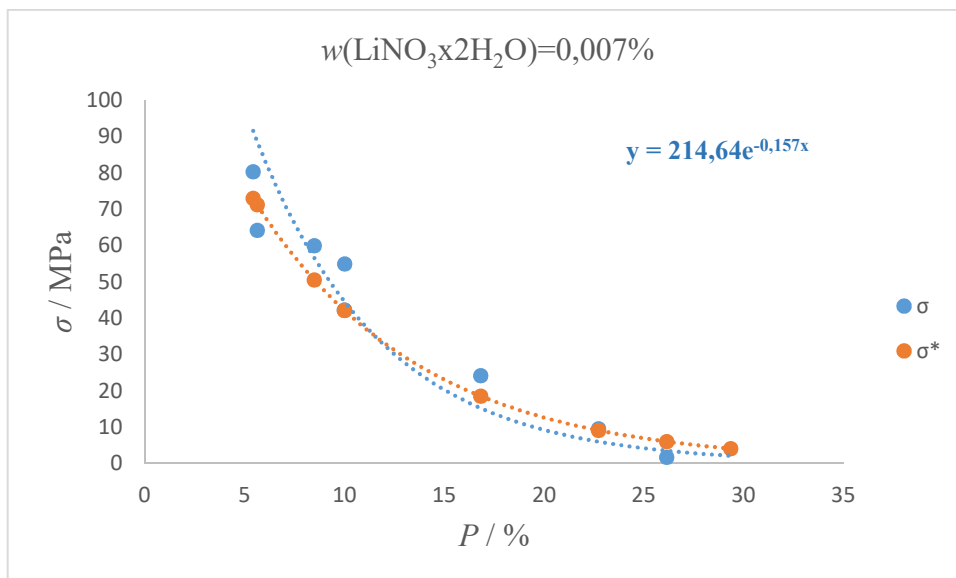
**Slika 11. Grafički prikaz ovisnosti izmjerene ( $\sigma$ ) i izračunate čvrstoće ( $\sigma^*$ ) o poroznosti za uzorak AC uz dodatak  $\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  masenog udjela 0,001% pri  $v/c = 0,25$**



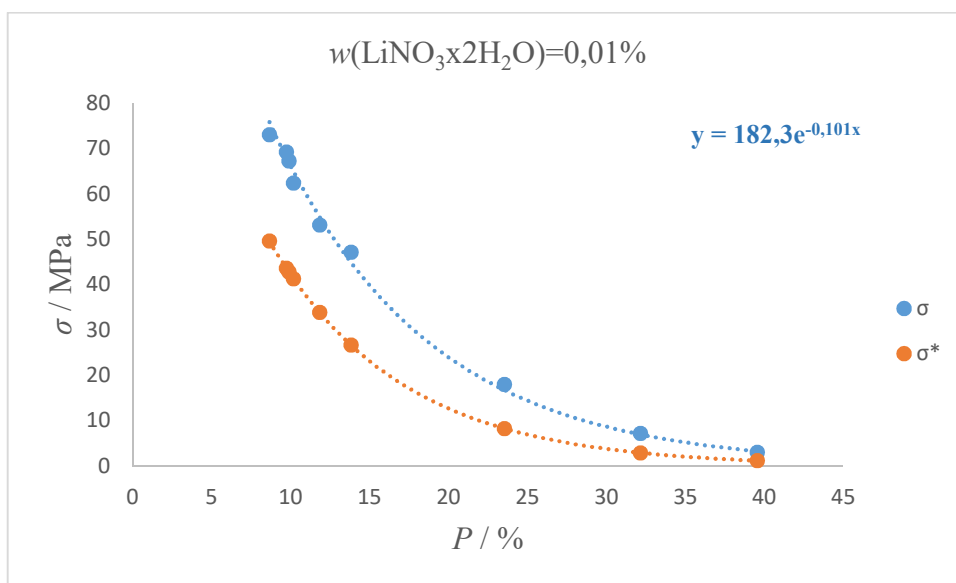
**Slika 12. Grafički prikaz ovisnosti izmjerene ( $\sigma$ ) i izračunate čvrstoće ( $\sigma^*$ ) o poroznosti za uzorak AC uz dodatak  $\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  masenog udjela 0,003% pri  $v/c = 0,25$**



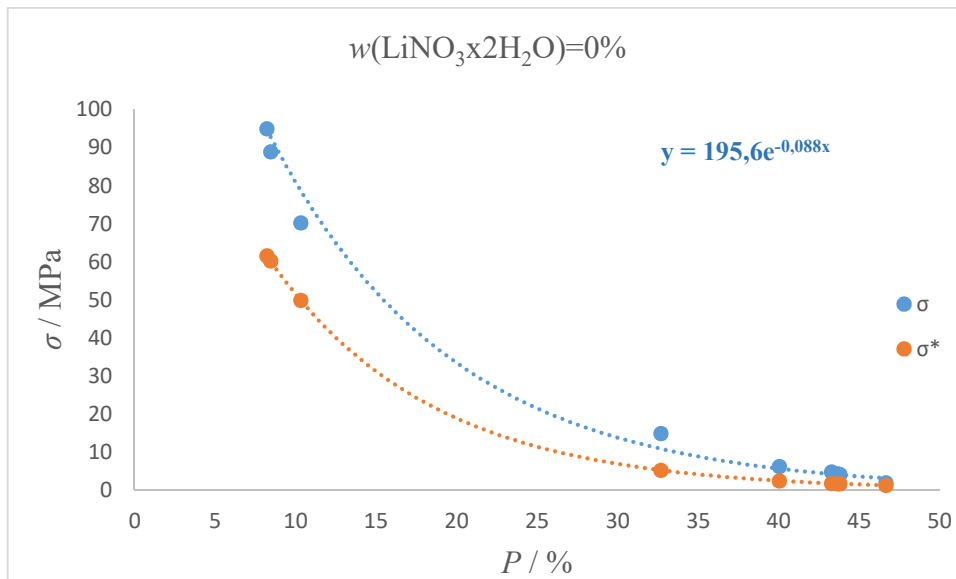
**Slika 13. Grafički prikaz ovisnosti izmjerene ( $\sigma$ ) i izračunate čvrstoće ( $\sigma^*$ ) o poroznosti za uzorak AC uz dodatak  $\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  masenog udjela 0,005% pri  $v/c = 0,25$**



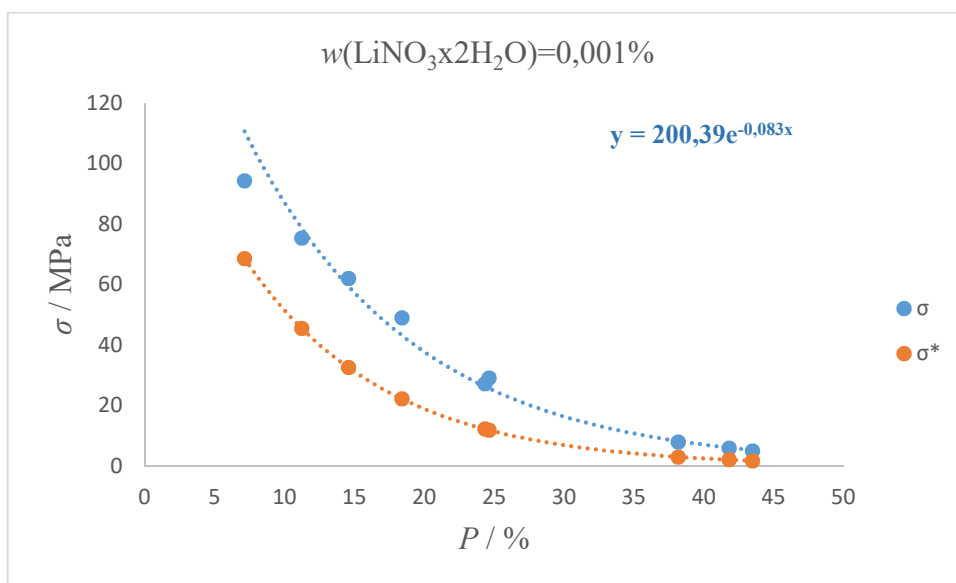
**Slika 14. Grafički prikaz ovisnosti izmjerene ( $\sigma$ ) i izračunate čvrstoće ( $\sigma^*$ ) o poroznosti za uzorak AC uz dodatak  $\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  masenog udjela 0,007% pri  $v/c = 0,25$**



**Slika 15. Grafički prikaz ovisnosti izmjerene ( $\sigma$ ) i izračunate čvrstoće ( $\sigma^*$ ) o poroznosti za uzorak AC uz dodatak  $\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  masenog udjela 0,01% pri  $v/c = 0,25$**

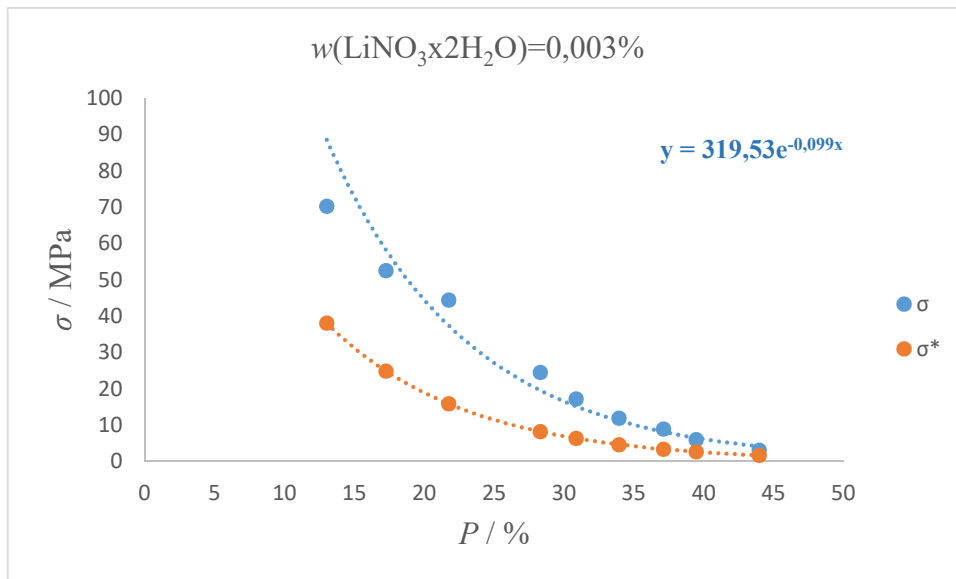


**Slika 16. Grafički prikaz ovisnosti izmjerene ( $\sigma$ ) i izračunate čvrstoće ( $\sigma^*$ ) o poroznosti za uzorak AC pri  $v/c = 0,30$**

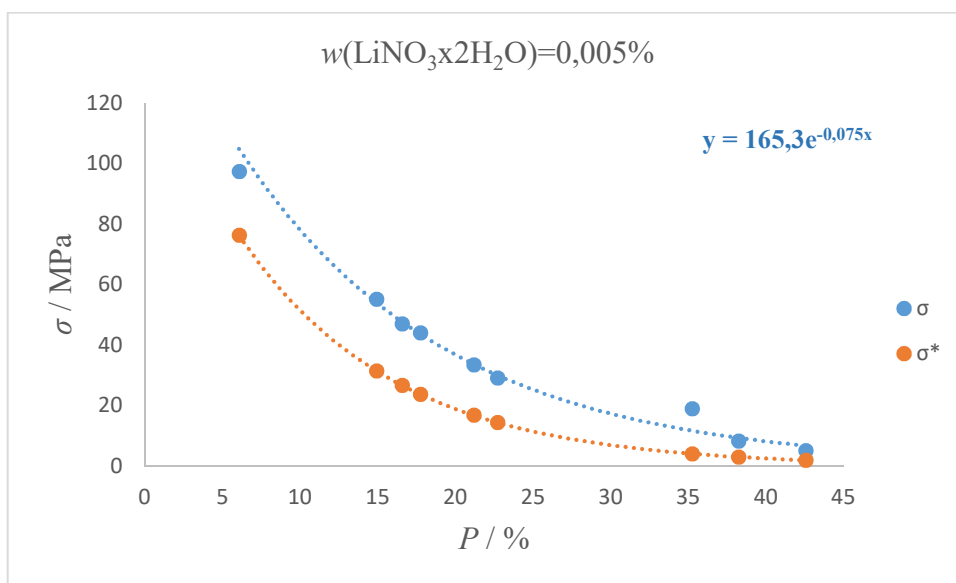


**Slika 17. Grafički prikaz ovisnosti izmjerene ( $\sigma$ ) i izračunate čvrstoće ( $\sigma^*$ ) o poroznosti za uzorak AC uz dodatak  $\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  masenog udjela 0,001% pri  $v/c = 0,30$**

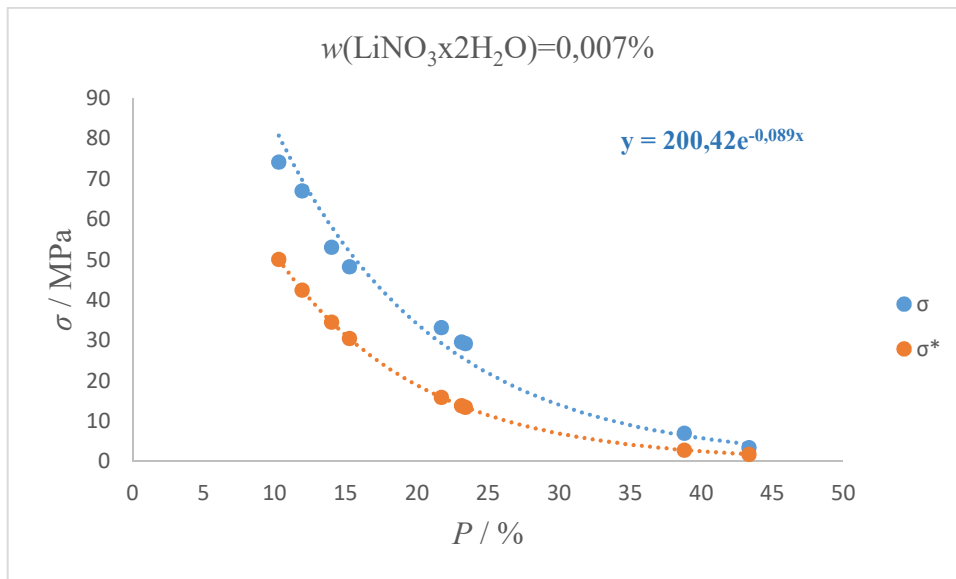




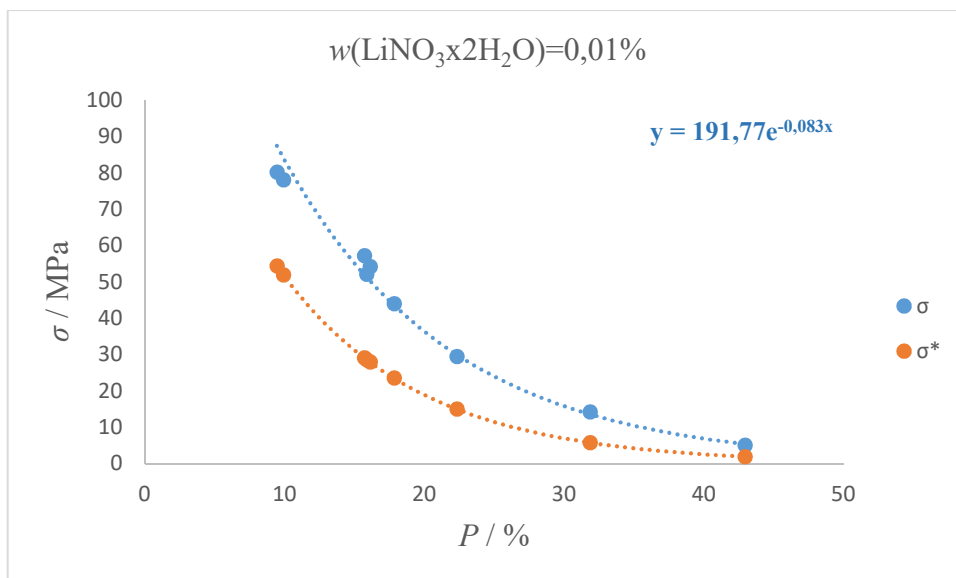
**Slika 18. Grafički prikaz ovisnosti izmjerene ( $\sigma$ ) i izračunate čvrstoće ( $\sigma^*$ ) o poroznosti za uzorak AC uz dodatak  $\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  masenog udjela 0,003% pri  $v/c = 0,30$**



**Slika 19. Grafički prikaz ovisnosti izmjerene ( $\sigma$ ) i izračunate čvrstoće ( $\sigma^*$ ) o poroznosti za uzorak AC uz dodatak  $\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  masenog udjela 0,005% pri  $v/c = 0,30$**



**Slika 20. Grafički prikaz ovisnosti izmjerene ( $\sigma$ ) i izračunate čvrstoće ( $\sigma^*$ ) o poroznosti za uzorak AC uz dodatak  $\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  masenog udjela 0,007% pri  $v/c = 0,30$**



**Slika 21. Grafički prikaz ovisnosti izmjerene ( $\sigma$ ) i izračunate čvrstoće ( $\sigma^*$ ) o poroznosti za uzorak AC uz dodatak  $\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  masenog udjela 0,01% pri  $v/c = 0,30$**

**Tablica 20. Vrijednosti parametara  $k$ ,  $a$ , i  $b$  (jednadžbe 10 i 11) za uzorke AC ( $v/c=0,20$ ) pri različitim udjelima  $\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**

$w(\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O})/\%$	0	0,001	0,003	0,005	0,007	0,010	srednja vrijednost
$k$	343,34	235,48	214,35	277,41	268,14	178,16	252,83
$a$	-0,147	-0,114	-0,089	-0,141	-0,138	-0,128	-0,126
$b$	-0,029	-0,023	-0,018	-0,028	-0,028	-0,026	-0,025

**Tablica 21. Vrijednosti parametara  $k$ ,  $a$ , i  $b$  (jednadžba 12) za uzorke AC ( $v/c=0,25$ ) pri različitim udjelima  $\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**

$w(\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O})/\%$	0	0,001	0,003	0,005	0,007	0,010	srednja vrijednost
$k$	184,75	151,26	234,92	517,88	214,64	182,30	247,63
$a$	-0,146	-0,125	-0,129	-0,193	-0,157	-0,101	-0,142
$b$	-0,037	-0,031	-0,032	-0,048	-0,039	-0,025	-0,035

**Tablica 22. Vrijednosti parametara  $k$ ,  $a$ , i  $b$  (jednadžba 12) za uzorke AC ( $v/c=0,30$ ) pri različitim udjelima  $\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**

$w(\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O})/\%$	0	0,001	0,003	0,005	0,007	0,010	srednja vrijednost
$k$	195,60	200,35	319,53	165,3	200,42	191,77	212,161
$a$	-0,088	-0,083	-0,099	-0,075	-0,089	-0,083	-0,086
$b$	-0,026	-0,025	-0,030	-0,022	-0,027	-0,025	-0,026

U ovom radu korišten je model koji povezuje ovisnost čvrstoće na tlak i poroznosti materijala, a temelji se na Ryshkewitch jednadžbi (poglavlje 2.6) koja je u prethodnim istraživanjima pokazala najbolje podudaranje sa eksperimentalnim podacima.

Funkcijska zavisnost (jednadžba 12) primijenjena je za računanje čvrstoće na tlak za uzorke čistog aluminatnog cementa i uz dodatak različitih masenih udjela ubrzivača  $\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  pri različitim vodocementnim faktorima ( $v/c=0,2$ ; 0,25; 0,30) te je zatim uspoređena sa rezultatima čvrstoće izmjerenim na istim uzorcima prikazanim u tablicama 2-19 i na grafovima 4-21. Za eksperimentalno izmjerene čvrstoće i poroznosti pasti aluminatnog cementa određeni su parametri  $k$ ,  $a$  i  $b$  te su prikazani u tablicama 20, 21, i 22. Iz njihovih

vrijednosti vidljiv je značajniji utjecaj masenog udjela dodanog ubrzivača na vrijednosti konstante  $k$  (čvrstoća pri  $P=0$ ), ali se ne može govoriti o trendu povećanja ili smanjenja vrijednosti u zavisnosti o dodanoj količini  $\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Srednje vrijednosti konstante  $k$  za sva mjerenja pri istom vodocementnom faktoru opadaju sa povećanjem vodocementnog faktora. Vrijednosti parametra  $k$ , tj. tlačne čvrstoće ekstrapolirane na  $P=0$ , prilično su veće u odnosu na vrijednost tlačne čvrstoće ekstrapolirane na  $P=0$  prema modelu<sup>16</sup> (jednadžba 12), a što je vidljivo i na slikama 4-21, gdje su tlačne čvrstoće predviđene prema jednadžbi (12) u velikom broju slučajeva manje od eksperimentalno izmjerenih vrijednosti čvrstoće. Vrijednost parametra  $a$  ne pokazuje pravilnost sa promjenom vodocementnog faktora, te se stoga niti vrijednosti parametra  $b$  ne mijenjaju pravilno sa promjenom vodocementnog faktora. Zbog složenosti procesa hidratacije aluminatnog cementa i brojnih čimbenika koji na njega utječu (primjerice promjenjiv maseni udio kalcij-aluminata u aluminatnom cementu, promjenjiva raspodjela veličina čestica itd.), teško je očekivati potpuno slaganje modela<sup>16</sup> (jednadžba 12) i eksperimentalnih podataka za sve sustave.

Ovisnost čvrstoće i poroznosti aluminatnog cementa uz litijev karbonat kao ubrzivač vezanja istražen je u radu Matusinović i sur.<sup>17</sup>, gdje je predložena sljedeća ovisnost:

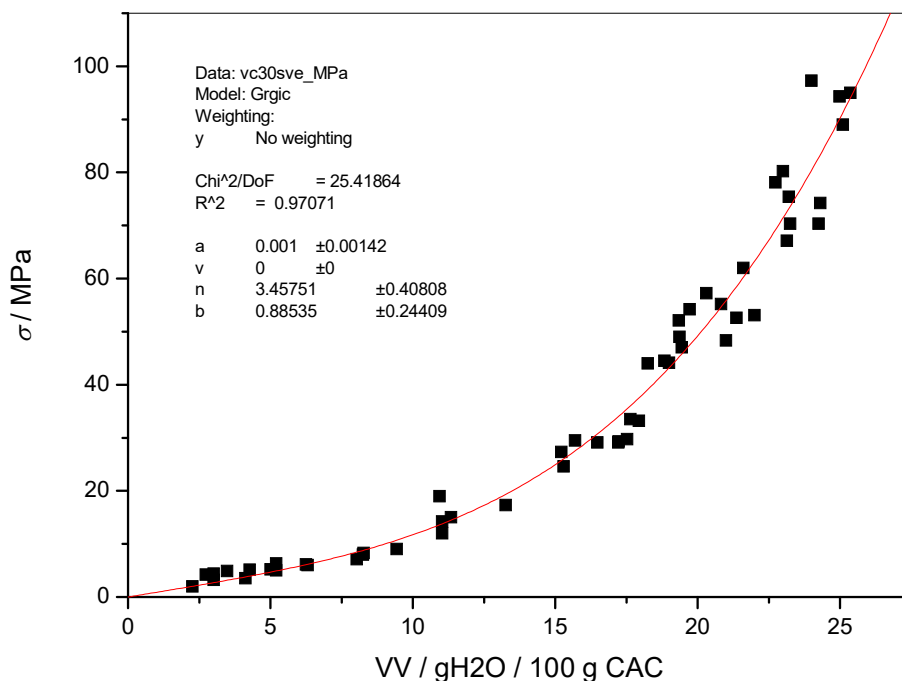
$$\sigma = k \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)^2 \quad (19)$$

Jednadžba (19) temelji se na kvadratnoj ovisnosti tlačne čvrstoće o količini kemijski vezane vode u određenom volumenu cementne paste (moguće je izraziti i na određenu masu aluminatnog cementa, prema poznatom vodocementnom faktoru). Istraženo je slaganje modela (19) sa eksperimentalnim podacima (tablice 2-19), koje se ukratko može opisati kao zadovoljavajuće. Prednost je modela (19) činjenica da je zapravo samo jedan parametar,  $k$  (tlačna čvrstoća ekstrapolirana na  $P=0$ ) promjenjiv, dok se vrijednost parametra  $P_0$  izračunava u ovisnosti o vodocementnom faktoru i gustoći aluminatnog cementa.

Ovisnost čvrstoće o količini vezane vode temelj je za ispitivanje proširenog (općenitijeg) empirijskog modela:

$$\sigma = a(VV - v)^n + b(VV - v) \quad (20)$$

U slučaju da je vrijednost parametra  $n$  u jednadžbi (20) jednaka 2, a vrijednosti parametara  $b$  i  $v$  su nula, tada je model (20) moguće svesti na model (19). Na sljedećim slikama prikazana je primjena općenitog modela (20) na eksperimentalne rezultate (tablice 2-19).

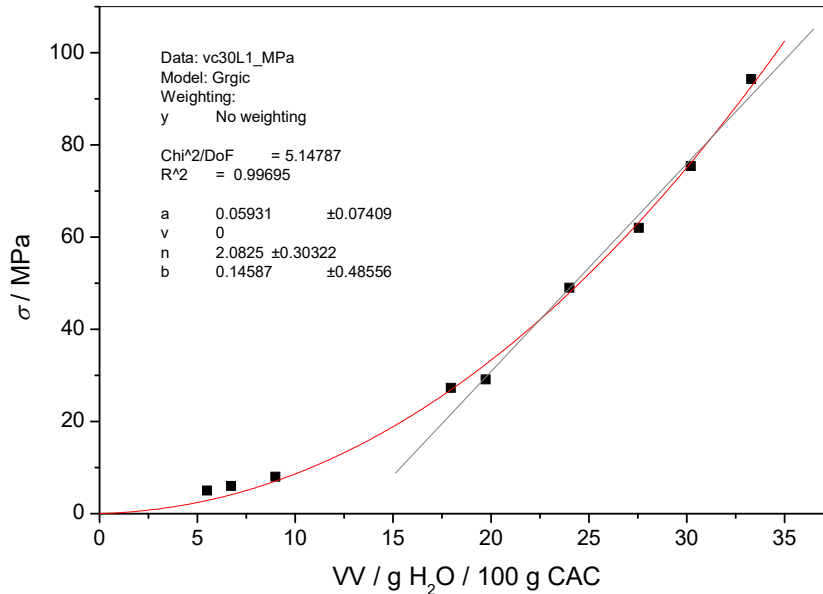


**Slika 22. Grafički prikaz ovisnosti izmjerene čvrstoće o količini vezane vode (izražene na 100 g aluminatnog cementa) za sve eksperimentalne podatke pri  $v/c=0,30$**

Ustanovljeno je da vrijednost parametra  $v$  teži prema nula, te je u daljnjem radu (prilagodbe modela eksperimentalnim vrijednostima) zadržana vrijednost parametra  $v=0$ . Fizički smisao parametra  $v$  je činjenica da aluminatni cement tijekom miješanja i pripreve uzorka u standardnim kalupima ipak veže određenu količinu vode, a uslijed mehaničkog miješanja razbijaju se povezane nakupine čestica. Općenitim modelom (20) to se pokušalo uzeti u obzir, no pokazalo se suvišnim, te je broj parametara modela sa četiri smanjen na tri.

Vrijednost parametra  $b$  je veća od nule i taj linearni član dominira pri čvrstoćama manjim od 10 MPa (slika 22). Bez parametra  $b$ , (praktično model (19)), predviđanje modela u području malih čvrstoća (velike poroznosti) je premalo, te je dodatak linearnog člana u općenitijem modelu (20) opravdan.

Na slici 23, prikazano je vrlo dobro slaganje eksperimentalnih podataka prema modelu (20), uz vrijednost parametra  $n = 2,08 \pm 0,30$ . Na istoj je slici naznačena gotovo linearna ovisnost čvrstoće o količini vezane vode što objašnjava primjerice Hasselmanov model (jednadžba 6), koji vrijedi u području male poroznosti (velika količina vezane vode) i visokih čvrstoća.



**Slika 23. Grafički prikaz ovisnosti izmjerene čvrstoće o količini vezane vode (izražene na 100 g aluminatnog cementa) pri  $v/c=0,30$  i  $0.001\% \text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .**

Budući da skup eksperimentalnih podataka sadrži 9 točaka (1, 2, 3, 4, 5, 6, 24, 72 i 168 h), pri prilagodbi modela eksperimentalnim podacima potreban je oprez, da ne dođe po „pretjerane prilagodbe“ modela, kada se primjerice vrijednost parametra  $a$  jako smanjuje, a vrijednost parametra  $n$  raste. Slaganje eksperimentalnih podataka i modela (20) je dobro, no uz vrijednost parametra  $b > 0$  i vrijednost parametra  $n$  se povećava  $n > 2$  (uz manju srednju kvadratnu devijaciju). Uzevši u obzir linearnu promjenu volumena čvrstog materijala s količinom kemijski vezane vode, model (20) moguće je napisati na sljedeći način:

$$\sigma = \delta \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)^n + \beta \left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \quad (21)$$

Vrijednost parametra  $\beta > 0$  doprinosi dobrom predviđanju ranih čvrstoća materijala, dok je vrijednost parametra  $n > 2$  (približno 3) i ovaj potencijalski član doprinosi dobrom predviđanju kasnijih čvrstoća materijala. U određenom smislu, ovakav član odgovara Powersovom modelu<sup>18</sup>:  $\sigma = \sigma_0(1-P)^3$ , predloženom za materijale na osnovi portland cementa. Suma parametara  $\delta$  i  $\beta$  odgovara čvrstoći materijala ekstrapoliranoj na  $P = 0$ .

Brojna istraživanja ovisnosti čvrstoće i poroznosti, osim ukupne poroznosti ističu i važnost raspodjele veličina pora i oblika pora, te je daljnjim istraživanjima potrebno potvrditi primjenjivost predloženog modela (21) na cementne kompozite i predložiti racionalan način procjene vrijednosti parametara modela iz temeljnih svojstava uporabljenih materijala.

## 6.0. ZAKLJUČAK

Dodatak soli litij nitrata aluminatnom cementu znatno ubrzava njegovo vezanje, dok je kasniji prirast čvrstoća brz (karakterističan i za aluminatni cement bez dodatka ubrzivača).

Djelovanje litij nitrata tumači se skraćanjem razdoblja indukcije zato jer je omogućena brza nukleacija hidratnih faza.

Predložen je model ovisnosti čvrstoće i poroznosti pasti aluminatnog cementa:

$$\sigma = \delta \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)^n + \beta \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)$$

Vrijednost parametra  $\beta > 0$  doprinosi dobrom predviđanju ranih čvrstoća materijala.

Vrijednost parametra  $n > 2$  (približno 3), a ovaj potencijski član doprinosi dobrom predviđanju kasnijih čvrstoća materijala. U određenom smislu, ovakav član odgovara Powersovom modelu<sup>18</sup>:  $\sigma = \sigma_0(1-P)^3$ , predloženom za materijale na osnovi portland cementa.

Suma parametara  $\delta$  i  $\beta$  odgovara čvrstoći materijala ekstrapoliranoj na  $P = 0$ .

Daljnjim istraživanjima potrebno potvrditi primjenjivost predloženog modela na cementne kompozite i predložiti racionalan način procjene vrijednosti parametara modela iz temeljnih svojstava uporabljenih materijala.

## 7.0. LITERATURA

1. Đureković, A, *Cement i cementni kompoziti*, Školska knjiga, Zagreb, 1997.
2. Hewlett, P.C. Ed., *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Arnold, London, 1998.
3. Myrdal, R., Accelerating admixtures for concrete, Sintef report, 2007.
4. Cong, X., Kirckpatrick, R.J., Hydration of Calcium Aluminate Cements: A Solid-State  $^{27}\text{Al}$  NMR Study, *Journal of the American Ceramic Society*, 76 (1993) 409-416.
5. Rodger, S.A., Double, D.D., The Chemistry of Hydration of High Alumina Cement in the presence of Accelerating and Retarding Admixtures, *Cement and Concrete Research*, 14 (1984) 73-82.
6. Curell, B.R. Grzeskowiak, R., Midgley, H.G., Parsonage, J.R., The Acceleration and Retardation of Set High Alumina Cement by Additives, *Cement and Concrete Research*, 17 (1987) 420-432.
7. Vrbos, N., Alkalijske soli u brzovezujućem i brzotvrdnjavajućem cementnom materijalu, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 1998.
8. Hasselman, D.P., *Journal of the American Ceramic Society*, 46 (1963) 564-565.
9. Feldman, R.F., Beaudoin, J.J., *Cement and Concrete Research*, 6 (1976) 389-394.
10. Balshin, M.Y., Dokl. Akad. Nauk., 67 (1949) 831-834.
11. Fagerlund, G., Proc. RILEM/IUPAC Symposium, Academia, Prague, 1974.
12. Ryshkewitch, *Journal of the American Ceramic Society*, 36 (1953), 65-68.
13. Jons, E.S., Osbaeck, B., *Cement and Concrete Research*, 12 (1982), 167-188.
14. Schiller, K.K, Skeleton Strength and Crystal Porosity in Set Gypsum Plasters, *Brit. J. Appl. Physic*, 11 (1960), 338-342.
15. Šipušić, J., Litijeve soli u brzovezujućem i brzotvrdnjavajućem cementnom materijalu, Magistarski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2001.



16. Matusinović, T., Čurlin, D., Čvrstoća i poroznost cementnog materijala, XVI. Savjetovanje o tehnološkim dostignućima i ekološkim rješenjima u proizvodnji cementa i vlakno-cementnih proizvoda, Split, Hrvatska, 1995.
17. T. Matusinović, J. Šipušić and N. Vrbos, Porosity-Strength Relation in Calcium Aluminate Cement Pastes, *Cem. Concr. Res.* **33** (2003) (11) 1801-1806.
18. Kumar P. Mehta, Chapter 3: Strength, in: *Concrete: Structure, Properties and Materials*, Prentice Hall inc., Englewood Cliffs, New Jersey, (1986), pp.42-75.

## ŽIVOTOPIS

████████████████████ Pohađala sam osnovnu školu Zaprude u Zagrebu, potom upisujem XIII. gimnaziju. Poslije srednjoškolskog obrazovanja 2011.g upisujem Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, preddiplomski studij Kemija i inženjerstvo materijala koji sam završila 2015 g. Stručnu praksu odradila sam u veljači 2015 g. u Plivi. 2015 g. upisujem diplomski studij Kemija i inženjerstvo materijala na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije.