

# Utjecaj vodocementnog faktora na cementne kompozite

---

Tomurad, Irena

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:332082>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-28**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Irena Tomurad

**DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, srpanj 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Irena Tomurad

**UTJECAJ VODOCEMENTNOG FAKTORA NA  
CEMENTNE KOMPOZITE**

DIPLOMSKI RAD

Mentor: izv.prof.dr.sc. Nevenka Vrbos

Članovi ispitnog povjerenstva:

izv.prof.dr.sc. Nevenka Vrbos

prof.dr.sc. Juraj Šipušić

prof.dr.sc. Mirela Leskovic

Zagreb, srpanj 2019.

# Sažetak

U ovom radu ispitan je utjecaj litijevih soli na brzinu vezanja aluminatnog cementa (AC). Praćen je utjecaj različitih vodocementnih faktora na čvrstoće cementnih kompozita. U pripremljenim cementnim kompozitima određeno je vrijeme vezanja i izmjerene su čvrstoće na tlak. Litijev karbonat,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  i litijev nitrat,  $\text{LiNO}_3$  djeluju kao ubrzivači vezanja aluminatnog cementa. Dodatkom litijevih soli moguće je pripremiti brzovezujući i brzootvrdnjavajući cementni materijal dobrih mehaničkih svojstava.

**Ključne riječi:** Aluminatni cement, vezanje, litijeve soli, čvrstoća, vodocementni faktor.

# Summary

This paper examines the influence of lithium salts on the rate of aluminous cement binding (AC). The influence of various water-to-cement ratios on the strength of cement composites was observed. In the prepared cement composites, the binding time was determined and compressive strength was measured. Lithium carbonate,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  and lithium nitrate,  $\text{LiNO}_3$  act as alumina cement binding accelerators. By adding lithium salts, it is possible to make fast-curing and fast-fixing cementitious materials of good mechanical properties.

**Keywords:** Calcium aluminate cement, setting, lithium salts, strength, water-to-cement ratio.

*Zahvaljujem svojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Nevenki Vrbos na strpljenju i pomoći pri izradi ovog diplomskog rada te Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale na stručnoj pomoći, materijalima i savjetima.*

*Hvala kolegama i kolegicama s fakulteta bez kojih sve ove godine studiranja ne bi bile iste.*

*Hvala roditeljima i obitelji na podršci tijekom cijelog školovanja i hvala Zvonimiru bez kojeg nikada ne bih ni došla ovako daleko.*

# Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. OPĆI DIO .....	2
2.1. CEMENT .....	2
2.1.1. Simboli u kemiji cementa .....	3
2.2. ALUMINATNI CEMENT .....	4
2.2.1. Sastav aluminatnog cementa .....	4
2.2.2. Hidratacija aluminatnog cementa.....	6
2.2.3. Svojstva aluminatnog cementa .....	8
2.2.3.1. Visoka rana čvrstoća .....	8
2.2.3.2. Vatrostalna svojstva.....	9
2.2.3.3. Otpornost prema kemikalijama .....	9
2.3. PORTLAND CEMENT.....	10
2.3.1. Mineralni sastav portland cementa .....	10
2.3.2. Hidratacija portland cementa .....	11
2.4. VODA U CEMENTNOM MATERIJALU.....	12
2.4.1. Kvaliteta vode .....	14
2.4.2. Onečišćenja u vodi.....	14

2.4.3.	Voda koja se može koristiti u proizvodnji betona .....	15
2.4.4.	Utjecaj vodocementnog faktora na obradivost .....	15
2.4.5.	Utjecaj vodocementnog faktora na čvrstoću betona .....	16
2.4.6.	Određivanje vodocementnog faktora u svježem betonu .....	17
2.4.6.1.	Mikrovalna metoda .....	18
2.4.6.2.	Metoda uzgona .....	18
2.4.7.	Određivanje vodocementnog faktora u očvrslom betonu .....	19
2.5.	ADITIVI.....	20
2.5.1.	Podjela ubrzivača vezanja .....	20
2.5.2.	Utjecaj litijevih soli na hidrataciju aluminatnog cementa .....	21
3.	EKSPERIMENTALNI DIO .....	23
3.1.	MATERIJALI .....	23
3.2.	MJERENJA .....	24
3.2.1.	Priprema cementne paste .....	24
3.2.2.	Određivanje standardne konzistencije .....	25
3.2.3.	Određivanje vremena vezanja .....	26
3.2.4.	Priprema uzorka za ispitivanje čvrstoće .....	26
3.2.5.	Ispitivanje čvrstoće na tlak .....	26



4. REZULTATI I RASPRAVA .....	28
5. ZAKLJUČAK .....	39
Literatura .....	40
Životopis .....	43

# 1. UVOD

Kompozitni materijali ili kompoziti su materijali koji se dobivaju spajanjem dvaju ili više materijala takvih svojstava kakva ne posjeduje niti jedna komponenta sama za sebe. Pod pojmom „cementni kompoziti“ definiraju se materijali za čiju je pripremu osim cementa upotrijebljena još jedna ili više drugih komponenata. Cementna pasta koja je mješavina cementa i vode bila bi najjednostavniji cementni kompozit. Taj kompozit postaje sve složeniji uvođenjem drugih sastojaka (pijeska, agregata i raznih dodataka).

Vodocementni faktor  $v/c$  je odnos količine vode i cementa. Vodocementni faktor jedan je od najvažnijih čimbenika koji utječe na obradivost cementne paste, proces hidratacije te na količinu i veličinu pora u očvrstoj cementnoj pasti. Za hidrataciju prosječnog cementa potreban je vodocementni faktor od 0.33 iako se u praksi većina betona radi s vodocementnim faktorom 0.4. [1] Ta vrijednost vodocementnog faktora uvelike ovisi o tome gdje će se on upotrebljavati i na koji način će se koristiti.

U ovom radu ispitivat će se utjecaj litijevih soli na hidrataciju aluminatnog cementa (AC). Cementni kompoziti pripremat će se sa različitim udjelima litijevih soli i različitim vodocementnim faktorima.

## **2. OPĆI DIO**

### **2.1. CEMENT**

Naziv cement uobičajeno je ime za sva veziva koja imaju hidraulička svojstva.

Cementi se mogu podijeliti u dvije velike skupine:

- a) silikatne cemente**
- b) aluminatne cemente**

Silikatni cementi su oni cementi kod kojih su glavni klinkerski minerali silikati. U ovu skupinu ubraja se čisti portland cement i portland cement sa dodacima, pucolanski cement, metalurški cement, miješani cement i bijeli cement.

Aluminatni cementi su oni cementi čiji su glavni klinkerski minerali kalcij aluminati. Aluminatni cement poznat je i pod nazivima visokoaluminatni cement, kalcij-aluminatni cement i boksitni cement.

## 2.1.1. Simboli u kemiji cementa

U kemiji cementa uobičajeno označavanje spojeva izvodi se s pomoću kratica za pojedine okside koji tvore te spojeve.

**Tablica 1.** Kratice za označavanje oksida u kemiji cementa

Kratice	Oksid	Kratice	Oksid
C	CaO	M	MgO
S	SiO <sub>2</sub>	S*	SO <sub>3</sub>
A	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	f	FeO
F	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	T	TiO <sub>2</sub>
K	K <sub>2</sub> O	N	Na <sub>2</sub> O
P	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H	H <sub>2</sub> O
C*	CO <sub>2</sub>		

Korištenjem kratica za označavanje oksida, kemijski sastav pojedinih osnovnih sastojaka i hidrata može se pisati kako je prikazano u Tablici 2.

**Tablica 2.** Kratice za označavanje sastava cementnih materijala

Kratice	Kemijski spoj	Kratice	Kemijski spoj
C <sub>3</sub> A	3CaO x Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> AF	4CaO x Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> x Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
C <sub>3</sub> S	3CaO x SiO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> F	2CaO x Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
C <sub>2</sub> S	2CaO x 2SiO <sub>2</sub>	CSH <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub> x 2H <sub>2</sub> O
CA	CaO x Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		

## 2.2. ALUMINATNI CEMENT

Aluminatni cement (AC) je najvažniji tip specijalnog cementa. No unatoč tome volumen godišnje potrošnje aluminatnog cementa je tisuću puta manji od potrošnje portland cementa. Razlog tome je značajno veća cijena zbog koje se ne može ekonomski opravdati njegova upotreba kao zamjena za portland cement. Opravdano se koristi u slučajevima kada su potrebna specifična svojstva betona i morta, pri čemu se onda aluminatni cement koristi kao glavna vezivna komponenta ili jedna od glavnih vezivnih komponentata. [2]

Aluminatni cement ima mnoge prednosti nad portland cementom, brza moć očvršćivanja, visoka otpornost na abraziju, visoka otpornost na kemikalije i temperaturna otpornost. Zbog takvih dobrih karakteristika aluminatni cement uspješno se koristi već preko 100 godina za hitne popravke, hidrauličke brane, kanalizacijske mreže, industrijske podove, lijevanje konstrukcija u hladnim područjima i slično. [3]

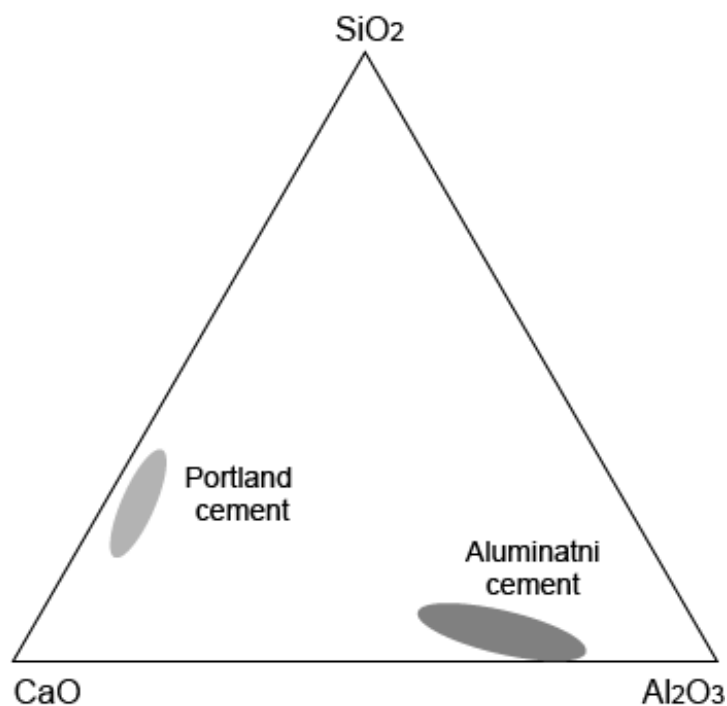
### 2.2.1. Sastav aluminatnog cementa

Aluminatni cement, isto kao i portland cement, sadrži okside kalcija, silicija, aluminija i željeza. Približni kemijski sastav aluminatnog cementa prikazan je u tablici 3.

**Tablica 3.** Sastav aluminatnog cementa [4]

Komponenta	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	FeO	MgO	TiO <sub>2</sub>
Udio/%	36-40	37-41	9-10	3-8	5-6	1	1.5-2

Iako aluminatni cement i portland cement sadrže iste okside, oni se uvelike razlikuju po svom sastavu što je prikazano na slici 1. Prikazan je sastav aluminatnog cementa u sustavu CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u usporedbi sa portland cementom. [2]



**Slika 1.** Sastav aluminatnog cementa u sustavu  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Pri proizvodnji aluminatnog cementa reakcijama između  $\text{CaO}$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mogu nastati minerali kao što su trikalcija aluminat ( $\text{C}_3\text{A}$ ), monokalcij aluminat ( $\text{CA}$ ),  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ,  $\text{CA}_2$ ,  $\text{CA}_6$ . Ako su prisutni silikati može doći do stvaranja dikalcij silikata ( $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ) i dikalcij alumosilikata ( $\text{C}_2\text{AS}$ ). U komercijalnom aluminatnom cementu nalaze se samo neki od aluminata kao  $\text{CA}$ ,  $\text{CA}_2$ ,  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ . Spojevi silicija i željeza mogu biti prisutni u manjim količinama. [4]

**Monokalcij aluminat (CA)** je najvažniji mineral u aluminatnom cementu. Njegova prisutnost dovodi do brzog očvršćivanja betona i daje mu jaku hidrauličnu aktivnost.

**Monokalcij dialuminat ( $\text{CA}_2$ )** uglavnom se javlja zbog nehomogenosti taline. Sporo reagira sa vodom, a hidratacija i čvrstoća se pospješuju pri višim vrijednostima pH.

**Dikalcij silikat ( $\beta\text{-C}_2\text{S}$ )** javlja se u više polimorfni modifikacija ( $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$ ), a u aluminatnom cementu javlja se samo u beta modifikaciji koja se još naziva i belit. Značajan je u cementu u kasnijim fazama hidratacije gdje pridonosi očvršćivanju jer relativno sporo hidratizira.

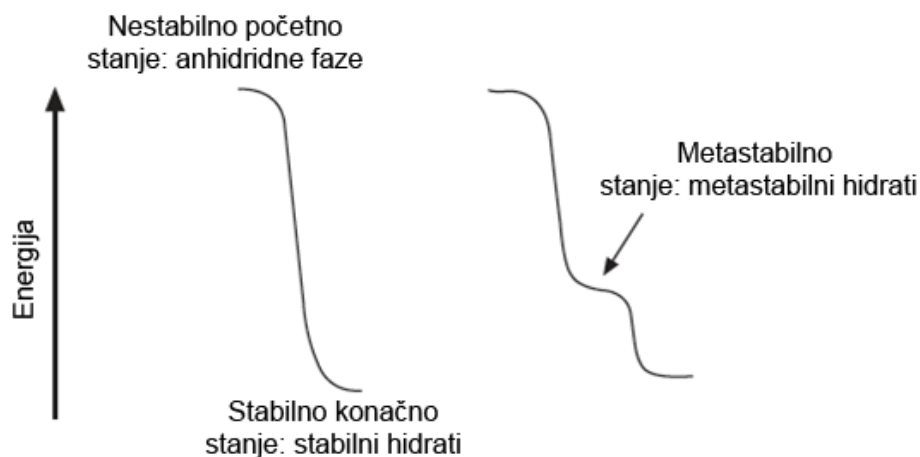
**Dikalcij alumosilikat ( $C_2AS$ )** poznat i kao galenit. Jako sporo reagira sa vodom, hidratacija se može pospješiti pri višim vrijednostima pH. U aluminatnom cementu se nikada ne nalazi čist, već sa primjesama magnezijevih i željeznih oksida.

**Trikalcij aluminat ( $C_3A$ )** važan je u procesu hidratacije i ranog očvršćivanja cementa jer vrlo brzo reagira sa vodom.

## 2.2.2. Hidratacija aluminatnog cementa

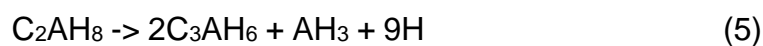
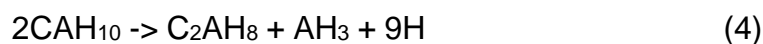
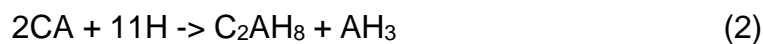
Nakon što se cement izmješa sa vodom počinje proces hidratacije. Ako se govori o fizikalnom procesu hidratacije može se reći da je on isti za aluminatni cement kao i za portland cement. Anhidridni cement i voda prelaze u hidratizirane faze, koje imaju veći volumen i na taj način zatvaraju prostore između čestica cementa. Naime produkti aluminatnog cementa u procesu hidratacije se kemijski dosta razlikuju od produkata hidratacije portland cementa. [2] Kod portland cementa glavni hidratacijski produkti su C-S-H (kalcij silikatni hidrat) gel i kalcijev hidroksid (CH).

Kada se radi o aluminatnom cementu dolazi do stvaranja različitih produkata hidratacije pri različitim temperaturama. Na nižim temperaturama (ispod  $15^{\circ}C$ ) glavni produkt hidratacije je  $CAH_{10}$ . Kada temperatura poraste iznad  $30^{\circ}C$ ,  $C_2AH_8$  postaje glavni produkt hidratacije. Oba navedena produkta su metastabilni produkti hidratacije koji postepeno prelaze u stabilne faze,  $C_3AH_6$  i  $AH_3$ . Prijelaz u stabilne faze je neizbježan termodinamički proces koji nam govori da će sve metastabilne faze eventualno prijeći u stabilne oblike, neovisno o temperaturi. To je proces konverzije. Brzina transformacije ovisi o temperaturi. [3] Na slici 2 shematski je prikazan termodinamički prijelaz i pojava metastabilne faze.



**Slika 2.** Shematski prikaz pojave metastabilne faze i termodinamičke transformacije tijekom hidratacije [2]

Reakcije hidratacije najbolje je opisati preko hidratacije monokalcij aluminata s obzirom da je on najvažniji hidratni spoj aluminatnog cementa. Glavne reakcije hidratacije aluminatnog cementa su [5]:



Na početku hidratacije nastaje aluminatni gel koji starenjem kristalizira kao gipsit ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) i on doprinosi stvaranju mikrostrukture.  $\text{CAH}_{10}$  i  $\text{C}_2\text{AH}_8$  imaju heksagonalnu kristalnu strukturu, a konverzijom u stabilne faze,  $\text{C}_3\text{AH}_6$  i  $\text{AH}_3$ , kristalna struktura mijenja se u kubičnu. Tako procesom konverzije dolazi do redukcije volumena i povećanja poroznosti. Proces konverzije se može povećanjem temperature ubrzati, ali time može doći do smanjenja čvrstoće i postojanosti betona.

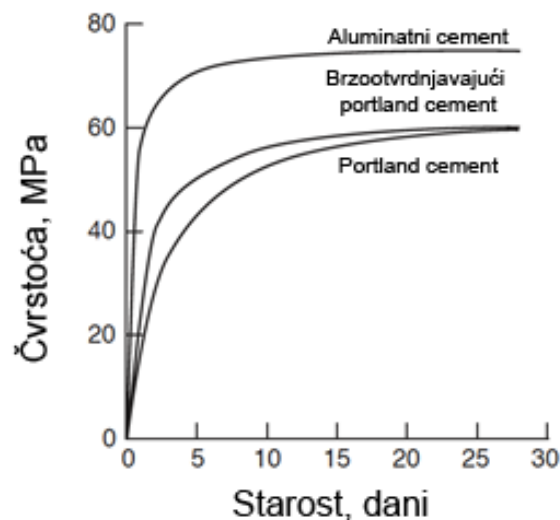


## 2.2.3. Svojstva aluminatnog cementa

Aluminatni cement u usporedbi sa portland cementom posjeduje jedinstvena svojstva koja su vrlo bitna za njegovu upotrebu. Najvažnija svojstva aluminatnog cementa su visoka rana čvrstoća, otpornost na visoke temperature ili vatrostalna svojstva i vrlo visoka otpornost prema kemikalijama.

### 2.2.3.1. Visoka rana čvrstoća

Iako je vrijeme vezanja aluminatnog cementa usporedivo sa portland cementom, razvoj čvrstoće u ranom stadiju je kod aluminatnog cementa puno značajniji. To se može pripisati velikoj reaktivnosti CA. Samo unutar 24h hidratacije, čvrstoća aluminatnog cementa jednaka je ili veća od čvrstoće koju portland cement postiže nakon 7 dana. Pri vrlo niskim temperaturama aluminatni cement također postiže puno veće rane čvrstoće od portland cementa. Na slici 3 prikazane su postignute rane čvrstoće portland i aluminatnog cementa pri istim uvjetima. [6]



**Slika 3.** Usporedba postignutih ranih čvrstoća kod aluminatnog i portland cementa [6]

### **2.2.3.2. Vatrostalna svojstva**

Aluminatni cement nalazi veliku primjenu u izradi vatrostalnih cemenata. Aluminatni cement pomiješan sa odgovarajućim agregatima otpornim na visoke temperature može podnijeti temperature i do 1800°C. Umješavanjem vode u cement dolazi do očvršćivanja odnosno reakcije hidratacije pri čemu dolazi do nastajanja hidraulične veze. Kada je cement izložen visokim temperaturama (700°C i više) dolazi do stvaranja keramičke veze što aluminatnom cementu daje toliko dobra vatrostalna svojstva. Visoka temperatura može utjecati na čvrstoću aluminatnog cementa ako je on istovremeno izložen i visokoj vlazi. U slučaju dehidracije cementa dolazi do djelomične konverzije, a cement zadržava zadovoljavajuću čvrstoću. Kada je cement u potpunosti dehidriran i izložen visokoj temperaturi njegova otpornost spada u jedne od najboljih vatrostalnih materijala. [4,7]

### **2.2.3.3. Otpornost prema kemikalijama**

Razvoj aluminatnog cementa krenuo je sa idejom da se proizvede cement koji će biti upotrebljiv u uvjetima gdje je izložen sulfatnim površinskim vodama i morskoj vodi. Površinska voda sadrži soli koje su uglavnom kalcijev sulfat, magnezijev sulfat i natrijev sulfat, dok je u morskoj vodi uglavnom magnezijev sulfat koji su stvarali probleme za druge cemente. [8] Sulfatni ioni mogu penetrirati kroz cementni matriks što dovodi do oštećenja. Kod konstrukcija koje su potpuno ukopane sulfati koji ulaze reagiraju sa aluminatnim hidratima pri čemu dolazi do stvaranja entringita i gipsa. To dovodi do ekspanzije, pucanja i ljuštenja betonske konstrukcije. Osim toga može doći i do omekšavanja i gubitka čvrstoće pod utjecajem sulfatnog napada. [9] Aluminatni cement ima vrlo dobru otpornost prema sulfatima upravo zbog odsutnosti kalcijevog hidrata u hidratiziranom aluminatnom cementu i zaštitnog djelovanja inertnog aluminatnog gela koji nastaje tijekom hidratacije. [4] Aluminatni cement nema tako dobru otpornost prema jakim kiselinama i lužinama, no dobro podnosi slabe otopine kiselina, čiji je pH veći od 3.5, kakve se nalaze u otpadnim vodama.

## 2.3. PORTLAND CEMENT

Prema normnoj specifikaciji ASTM C 150-94 /1/, obični portland cement definiran je sljedećim opisom: „Portland cement je hidraulički cement proizveden mljevenjem praha klinkera koji se sastoji uglavnom od hidrauličkih kalcijevih silikata, a obično sadrži jedan ili više oblika kalcijeva sulfata koji je dodan u tijeku mljevenja.” [10]

Portland cementni klinker dobiva se pečenjem homogeniziranih sirovina koje uglavnom sadrže CaO, SiO<sub>2</sub> te u manjoj količini Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Kao prateći sastojci javljaju se i MgO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, FeO i SO<sub>3</sub>. [4]

### 2.3.1. Mineralni sastav portland cementa

**Trikalcij silikat (C<sub>3</sub>S)** naziva se još i alit, nastaje na visokim temperaturama, iznad 1250°C reakcijom C<sub>2</sub>S i CaO uz male količine primjesa. Alit je glavni mineral klinkera i on uvelike utječe na čvrstoću cementa. Stabilan je na temperaturama do 1900°C, a na temperaturama ispod 1250°C raspada se na C<sub>2</sub>S i CaO.

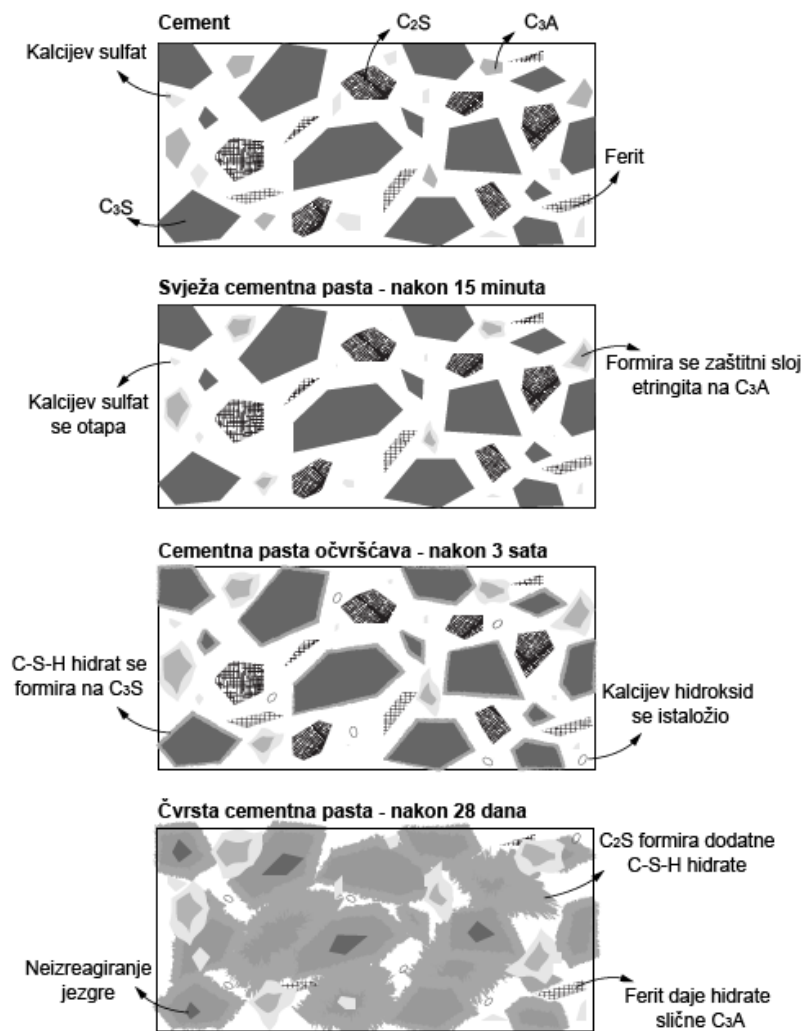
**Dikalcij silikat (C<sub>2</sub>S)** poznat kao belit je manje značajan od alita. Sporo otvrdnjava i veže, te hidratacijom razvija malo topline.

**Tetrakalcij aluminat ferit (C<sub>4</sub>AF)** kristalizira u rompskom sastavu. Tijekom hidratacije razvija toplinu i reagira brzo. Ima ulogu topitelja i regulatora loših svojstava.

**Trikalcij aluminat (C<sub>3</sub>A)** prilikom hidratacije razvija puno topline. Brzo veže i postiže rane čvrstoće cementa.

## 2.3.2. Hidratacija portland cementa

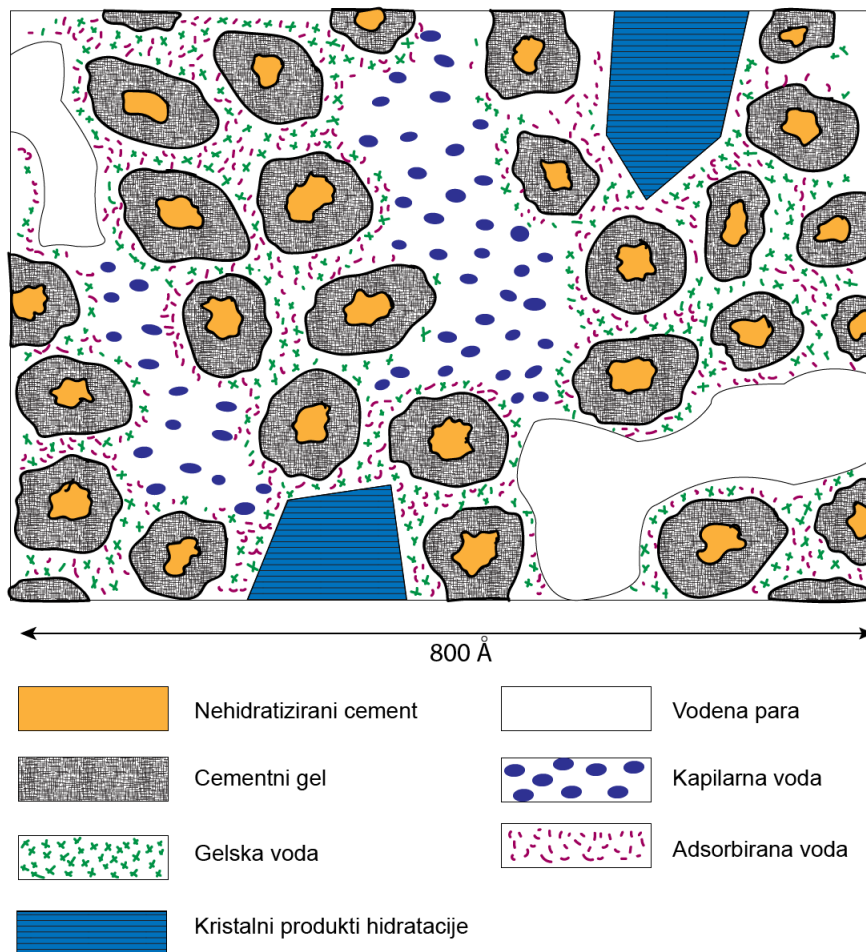
Miješanjem cementa i vode započinje proces hidratacije tj. molekule vode obavijaju ione čvrstih čestica cementa. Tim procesom silikati i aluminati formiraju produkte hidratacije ili hidrate, a zamješana plastična cementna pasta prelazi postepeno u očvrslu, hidratiziranu cementnu pastu odnosno cementni kamen. U kemijskom smislu hidratacija portland cementa kompleksan je proces otapanja i taloženja u kojem se različite hidratacijske reakcije odvijaju simultano, pri tome utječući jedna na drugu. [11]



**Slika 4.** Hidratacija portland cementa

## 2.4. VODA U CEMENTNOM MATERIJALU

Voda predstavlja jedan od važnijih sastojaka u betonu upravo zbog toga što reakcijom vode i cementa dolazi do hidratacije i nastanka cementne paste. Osim hidratacije, voda je bitan faktor u obradivosti cementne paste. Voda koju umješavamo u cement ima tri glavne funkcije, reagira sa cementom stvarajući produkte hidratacije, ponaša se kao mazivo čime poboljšava obradivost i osigurava prostor u pasti za nastajanje produkata hidratacije. [12] Na sljedećoj slici prikazana je struktura očvrsele cementne paste sa pojedinim tipovima vode u strukturi cementnog materijala.



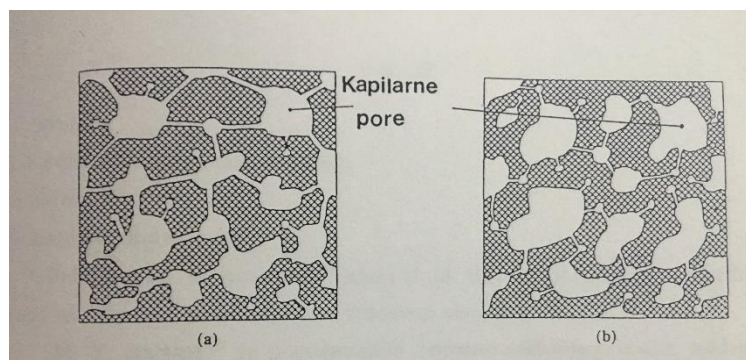
**Slika 5.** Struktura očvrsele cementne paste

Voda potrebna za hidrataciju javlja se u produktima hidratacije u tri oblika [4]:

**Vezana voda** je voda vezana jakim kemijskim vezama tijekom hidratacije i to je voda koja je ugrađena u kristalnu rešetku produkata hidratacije. Naziva se još i neisparljiva voda ili voda za hidrataciju. Po završetku hidratacije ova voda čini oko 23% sveukupne mase suhog cementa.

**Gelska voda** nalazi se u mikroporama između produkata hidratacije. Cementni gel sadrži čvrste produkte hidratacije i vodu koja je fizički vezana na površinu produkata hidratacije. Volumen gelske vode predstavlja oko 28% volumena cementnog gela. Tijekom procesa hidratacije nastaje gel iste površine, odnosno čestice gela su istih veličina što govori da se čestice gela tijekom vremena ne povećavaju. Ukupni volumen gela raste usporedno s hidratacijom pa tako raste i volumen gelskih pora. Taj porast nema utjecaj na poroznost materijala, ali volumen kapilarnih pora opada s napredovanjem reakcije hidratacije.

**Kapilarna voda** predstavlja vodu koja se nalazi u kapilarnim porama. Kapilarne pore su onaj dio volumena koji nije ispunjen produktima hidratacije. Ovisno o količini vode u cementnom materijalu kapilarne pore mogu biti ispunjene ili prazne, a predstavljaju oko 18.5% volumena suhog cementa. Volumen kapilarnih pora direktno je povezan sa poroznošću materijala. Međusobna povezanost pora ima za posljedicu visoku propusnost, dok nepovezanost pora ima za posljedicu nisku propusnost cementnog materijala. Razlika u materijalu velike i male poroznosti prikazana je na slici 6.



**Slika 6.** Shematski prikaz materijala sa velikim i malim porama

### 2.4.1. Kvaliteta vode

Kvaliteta vode koja se dodaje u cement ugrubo je definirana pravilom koje kaže da ako je voda pogodna za piće, pogodna je i za umješavanje u cement. Iako je to u većini slučajeva primjenjivo, mnogi izvori vode koji su pogodni za piće mogu sadržavati male količine šećera ili drugih primjesa koje ne štete u vodi za piće, no za umješavanje u cement smatraju se onečišćenjima. Druga metoda određivanja pogodnosti vode je da pH vode leži između 6 i 8 te da ta voda ne sadrži organsku materiju. Najsigurnija metoda je usporediti prizme izrađene sa vodom koju želimo testirati i usporediti ih nakon 7 i 28 dana sa prizmama izrađenim sa destiliranom vodom. Ako prizme imaju čvrstoću na pritisak 90% približnu referentnim prizmama voda se smatra pogodnom za umješavanje u cement. [8]

### 2.4.2. Onečišćenja u vodi

Voda je jedinstvena po tome što otapa gotovo sve kemijske komponente te je glavni izvor života za sve žive organizme. Upravo zbog toga prirodni izvori vode uglavnom sadrže veliku količinu onečišćenja koja su otopljena u vodi ili su suspendirana u njoj. Tri glavne kategorije onečišćenja u prirodnoj vodi su suspendirane krutine, otopljene krutine i otopljena organska tvar. [12]

**Suspendirane krutine** su uglavnom mulj, glina, onečišćenja iz cjevovoda, organske tvari i razni koloidi. Količina mulja i gline koja se tolerira je oko 200 ppm.

**Otopljene krutine** se sastoje od koloida, nehlapljivih organskih spojeva i soli. Uglavnom se tolerira oko 200 ppm otopljenih krutina u vodi, no to uvelike ovisi o vrsti otopljene tvari u vodi.

**Otopljene organske tvari** potječu od raspadnutog biljnog materijala, huminske i fulvinske kiseline, otpadci sa farmi i industrija. Kako se većina otpadnih voda pročišćava u procesima odvodnje uglavnom je količina organskih onečišćenja u prihvatljivim mjerama.

### 2.4.3. Voda koja se može koristiti u proizvodnji betona

Zahtjevi koje voda mora zadovoljiti kako bi se koristila za proizvodnju betona dani su europskom normom EN 1008:2002, a kategorije voda i mogućnost njihove upotrebe su sljedeće: [13]

**Voda za piće** - pogodna za beton bez daljnjeg testiranja.

**Voda iz industrije betona** - uglavnom je pogodna za proizvodnju betona, ali mora zadovoljiti uvijete navedene u aneksu A istog dokumenta.

**Voda iz podzemnih izvora** - voda je uglavnom pogodna za upotrebu, ali ju treba prethodno testirati.

**Prirodna površinska voda i otpadna voda iz industrije** - uglavnom pogodna za upotrebu, ali ju treba prethodno testirati.

**Morska voda i slana voda** - može se koristiti u betonima koji ne sadrže pojačanja niti bilo kakve druge ugrađene metale. Za betone sa željeznim pojačanjima, dozvoljena ukupna količina klorida je odlučujući faktor.

**Kanalizacijska voda** - nije upotrebljiva za betone.

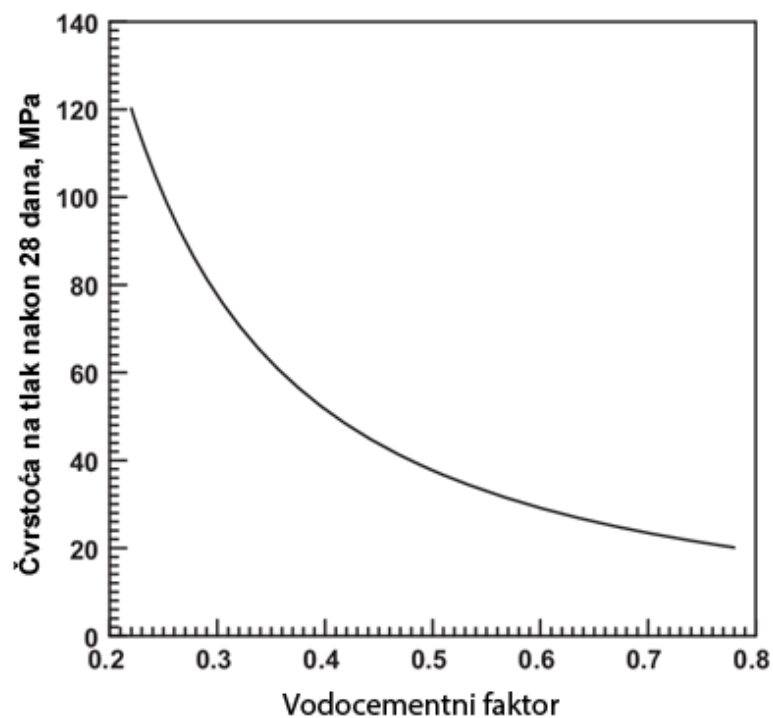
### 2.4.4. Utjecaj vodocementnog faktora na obradivost

Pod obradivosti betona ili cementne paste smatra se lakoća kojom se cementna pasta ili beton može izliti i upotrijebiti, a da ne dođe do curenja, segregacije i gubitka čvrstoće. [14] U praksi uglavnom se koristi vodocementni faktor 0.45 do 0.60 što je više od 0.33 koji je dovoljan za hidrataciju cementa. Dodatkom viška vode postiže se bolja obradivost cementne paste, dok smanjenje vode rezultira gušćom pastom. Gušća pasta otežava obradivost i povećava probleme sa polaganjem betona. [15]



## 2.4.5. Utjecaj vodocementnog faktora na čvrstoću betona

Vodocementni faktor ima veliki utjecaj na čvrstoću betona jer o količini vode u cementnom materijalu ovisi i stupanj hidratacije cementa i količina pora u očvrstloj cementnoj pasti. Povećanjem vodocementnog faktora dolazi do povećanja poroznosti, a pore ispunjene zrakom ne mogu podnijeti veliki pritisak što dovodi do smanjenja čvrstoće materijala. [14] Standardna krivulja ovisnosti čvrstoće betona na tlak nakon 28 dana o vodocementnom faktoru prikazana je na slici 7.



**Slika 7.** Odnos čvrstoće na tlak i vodocementnog faktora [16]

## **2.4.6. Određivanje vodocementnog faktora u svježem betonu**

Vodocementni faktor je jedan od najvažnijih faktora koji utječu na svojstva betona, a pogotovo kada se radi o čvrstoći i dugotrajnosti. Bez obzira na optimalan vodocementni faktor kao što je već spomenuto, u praksi se namjerno dodaje veća količina vode odnosno povećava se vodocementni faktor kako bi se poboljšala obradivost cementne paste pri uporabi. Problem pri tome je preveliki dodatak vode i pad čvrstoće te trajnosti konačne konstrukcije. Upravo zbog toga je određivanje vodocementnog faktora u svježoj cementnoj pasti vrlo bitno u dugoročnom smislu.

Metode određivanja vodocementnog faktora u svježem betonu mogu se svrstati u dvije kategorije. Jedna kategorija obuhvaća metode koje se temelje na mjerenju količine vode i cementa, dok se druga odnosi na mjerenje određene fizikalne vrijednosti koja se onda povezuje sa vodocementnim faktorom. U prvu kategoriju spadaju metode kao što je mjerenje mikrovalnom pećnicom, nuklearnim mjeračem, kemijskom titracijom i flotacijom. U drugu kategoriju spada metoda električne otpornosti, korištenje mjerača vodocementnog faktora, reflektometra, ultrazvuka i metode uzgona. [17] Ni jedna od navedenih metoda nije standardizirana i nije do danas u potpunosti pouzdana. Neke od češće korištenih metoda su opisane u nastavku.

### **2.4.6.1. Mikrovalna metoda**

Beton se zamješa tako da se izvažu određene količine cementa, agregata i vode prema uputama proizvođača. Pri tome se vlaga agregata također mora uzeti u obzir pri mješanju cementne paste. Zbog lakšeg rukovanja vlažnijom pastom radnici često dodaju prevelike količine vode čime narušavaju dugotrajnost konstrukcije. Mikrovalna metoda određivanja vodocementnog faktora sastoji se u tome da se određena masa svježe cementne paste zagrijava u mikrovalnoj pećnici u vremenu od 15-20 minuta i nakon toga se opet važe. Razlika u masi prije i nakon zagrijavanja je sadržaj vode u uzorku. Iz dobivenog sadržaja vode i poznate količine cementa može se izračunati vodocementni faktor. [18] Iako ova metoda daje relativno zadovoljavajuće rezultate problemi koji prate određivanja su poteškoće kod uzimanja reprezentativnog uzorka, absorbirana voda od strane agregata, raspadanje čestica agregata tokom zagrijavanja i pucanje čestica agregata što uzrokuje gubitak dijela uzorka. [17]

### **2.4.6.2. Metoda uzgona**

Metoda uzgona temelji se na Arhimedovom principu uzgona koji glasi: „Ako je tijelo djelomično ili potpuno uronjeno u fluid, na njega će u fluidu djelovati sila uzgona koja je po iznosu jednaka težini tekućine istisnute zbog uranjanja tijela.“ Za ovu metodu potrebno je znati specifičnu težinu cementa i agregata te omjer agregata i cementa. Težina uronjenog uzorka svježe cementne paste mora biti jednaka sumi težina uronjenih individualnih komponenti tog uzorka. S obzirom da je težina uronjene vode jednaka nuli, težina uronjenog uzorka jednaka je sumi uronjenog agregata i cementa. Vodocementni faktor se zatim može izračunati iz dobivenih poataka o podvodnim težinama, poznatim težinama na zraku i specifičnih težina. [19]

## **2.4.7. Određivanje vodocementnog faktora u očvrsлом betonu**

Kada cementna pasta u potpunosti očvrsne vrlo je teško odrediti količine cementa i vode koje su se dodale u izradi cementne paste. Postoje dvije glavne metode koje su predložene za procjenu vodocementnog faktora, fizikalno kemijska metoda i metoda fluorescentnog mikroskopa. Problem tih metoda je što je fizikalno kemijska metoda dosta neprecizna dok je kod fluorescentnog mikroskopa potreban uvijek referentni standard koji mora biti pripremljen sa istim komponentama i u istim uvjetima. [20]

## 2.5. ADITIVI

Aditivi su dodaci koji služe za postizanje određenih promjena u tijeku plastičnog ili očvrstlog cementnog kompozita.

Prema sastavu i načinu djelovanja na svojstva betona postoje tri glavne grupe tvari za aditive: površinski aktivne tvari, topljive kemikalije i praktično netopljivi minerali. Prema namjeni aditivi se dijele na **aerante, plastifikatore i superplastifikatore, ubrzivače vezanja, usporivače vezanja, aditive za kontrolu skupljanja, inhibitore korozije i razne druge aditive** [21].

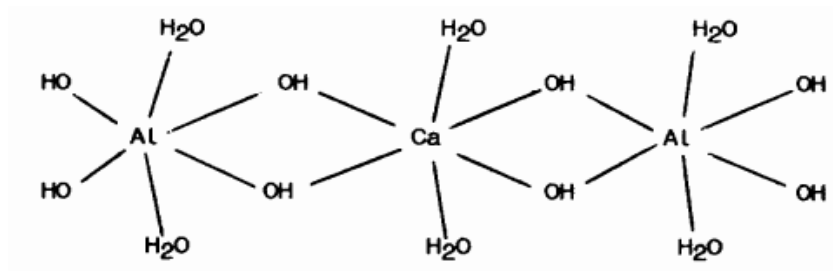
### 2.5.1. Podjela ubrzivača vezanja

S obzirom na aktivne tvari koje se koriste u ubrzivačima razlikujemo kloridne i nekloridne ubrzivače. U kloridne ubrzivače spadaju kalcijev klorid ( $\text{CaCl}_2$ ), natrijev klorid ( $\text{NaCl}$ ) i aluminijev klorid ( $\text{AlCl}_3$ ). U nekloridne spadaju razni anorganski i organski spojevi kao što su alkalni hidroksidi, karbonati, silikati, nitrati, formijati i drugi spojevi.

Prema literaturnim podacima [22,23] litijeve soli djeluju na ubrzanje vezanja aluminatnog cementa.

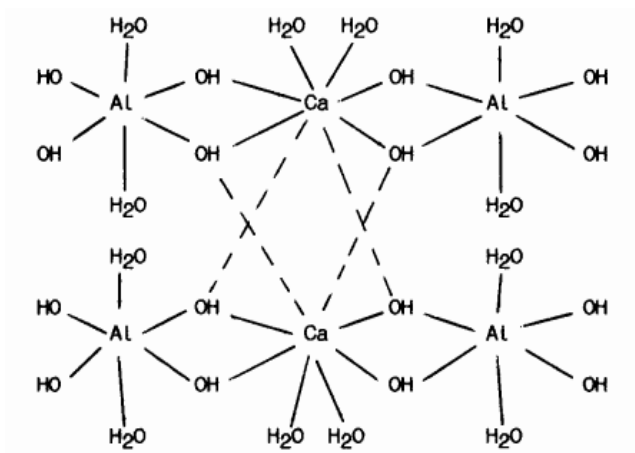
## 2.5.2. Utjecaj litijevih soli na hidrataciju aluminatnog cementa

Mješanjem vode i cementa dolazi do procesa hidratacije i stvaranja hidratacijskih produkata oko čestica monokalcij aluminata (CA). Dolazi do perioda indukcije tijekom kojeg se reakcija slabije razvija. Reakcija se može ubrzati povišenjem temperature no već ranije je objašnjeno da bi to moglo dovesti do smanjenja čvrstoće i postojanosti betona. Litijeve soli ubrzavaju vezanje aluminatnog cementa. Prilikom procesa hidratacije dolazi do otapanja i disocijacije kalcijevog aluminata, a proces kristalizacije počinje stvaranjem središta kristalizacije prikazane na slici 8. [22,23]



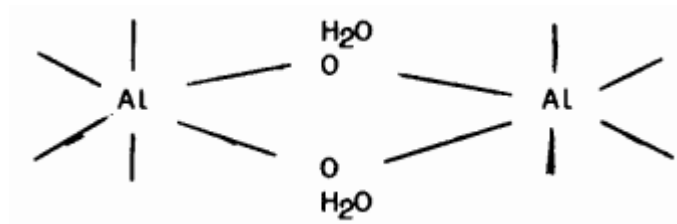
**Slika 8.** Središte kristalizacije

uz nastanak metastabilnog gela u kojem kalcij ima koordinacijski broj 8, a aluminij 6 (slika 9).



**Slika 9.** Struktura metastabilnog gela

Metastabilni gel teži stabilizaciji dehidratacijom, uz povezivanje dvaju atoma aluminija preko kisikovih mostova (Slika 10)



**Slika 10.** Povezivanje aluminijevih atoma preko kisikovih atoma

Pri nastajanju takvog produkta hidroksilnu skupinu treba dovesti u položaj da se slobodni elektronski par kisikova atoma preklopi s d-orbitalama aluminija uz stvaranje kisikovih mostova. Litijev kation djeluje drugačije od ostalih alkalijskih kovina zbog njegove mogućnosti stvaranja tetraedarske strukture dok ostali kationi stvaraju oktaedarske strukture. Litijev kation ima i manji ionski radijus , veću gustoću naboja, jednostavniju elektronsku strukturu i mogućnost koordiniranja više molekula vode po ionu.

## 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. MATERIJALI

#### Aluminatni cement

Korišten je aluminatni cement (AC) Istra 40, proizveden u „Istra Cement International“ u Puli. Aluminatni cement ima sljedeće značajke:

**Tablica 4.** *Kemijski sastav korištenog aluminatnog cementa Istra 40*

Kemijski sastav	Udio/%
CaO	40.12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39.53
SiO <sub>2</sub>	1.90
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.70
Netopljivi ostatak	0.25
Vlaga (105°C)	0.05
SO <sub>3</sub> (vezani)	0.03
MgO	0.49
FeO	4.43
TiO <sub>2</sub>	1.56

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: 3840 cm<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>
- gustoća: 3.19 gcm<sup>-3</sup>
- volumna masa: 1065 gdm<sup>-3</sup> u rastresitom stanju i 1755 gdm<sup>-3</sup> u nabijenom stanju

#### Soli litija

Korištene su soli Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i LiNO<sub>3</sub> proizvođača Kemika, Zagreb.



## 3.2. MJERENJA

### 3.2.1. Priprema cementne paste

Cementna pasta priprema se u laboratorijskoj miješalici (slika 11) mješanjem aluminatnog cementa i vode u količinama koje su određene vodocementnim faktorom. Miješalica se uključuje i miješa cement sa dijelom vode prvom brzinom ( $150 \pm 5$  okretaja u minuti) 60 sekundi, zatim se 30 sekundi miješa drugom brzinom ( $285 \pm 10$  okretaja u minuti). Nakon 15 sekundi miješanja dodaje se ostatak vode i nastavi se miješanje drugom brzinom 90 sekundi. Tako pripremljena pasta koristi se u daljnja mjerenja.



*Slika 11. Laboratorijska miješalica*

### 3.2.2. Određivanje standardne konzistencije

Standardna konzistencija određuje se pomoću Vicatovog aparata (slika 12) sa standardnim valjkom. Pripremljena cementna pasta stavlja se u konusni prsten. Sonda s valjkom postavi se u centar prstena na površinu paste. Valjak se pusti tako da slobodno, vlastitom težinom prodre u pastu. Ako se valjak nakon 30 sekundi zaustavi na 5-7 mm iznad staklene površine smatra se da cementna pasta ima traženu standardnu konzistencije.



*Slika 12. Vicatova aparatura*

### 3.2.3. Određivanje vremena vezanja

Početak vezanja smatra se trenutak kada se igla, prolazeći kroz cementnu pastu zaustavi na visini 3-5 mm iznad staklene podloge. Vrijeme vezanja određuje se također Vicatovim aparatom ali se pri tome ne koristi standardni valjak već standardna igla i uteg.

### 3.2.4. Priprema uzorka za ispitivanje čvrstoće

Prostorija u kojoj se pripremaju uzorci za ispitivanje čvrstoće mora imati relativnu vlažnost najmanje 50% dok bi temperatura zraka, sastojaka za pripremu i opreme trebala biti  $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ . Pripremljena pasta stavlja se u trodijelni kalup u kojem se oblikuju standardni uzorci dimenzija 40x40x160 mm. Kalup se prije ugradnje cementne paste premaže slojem ulja i postavi se na vibracijski stol. Vibriranjem se cementna pasta ravnomjerno rasporedi u kalupima. Uzorci u kalupima se stavljaju u vlažnu prostoriju i tako pripremljeni služe za daljnja istraživanja.

### 3.2.5. Ispitivanje čvrstoće na tlak

Čvrstoća na tlak ispituje se hidrauličnom prešom (slika 13) na polovicama prizmi kojima je prethodno određena savojna čvrstoća. Uzorci se stavljaju između dvije ploče na hidrauličnoj preši koje su napravljene od visokokvalitetnog čelika. Ploče su minimalne debljine 10 mm i kvadratnog presjeka sa stranicom duljine 40 mm kako bi površina djelovanja sile bila  $1600\text{ mm}^2$ . Tlak kojim preša djeluje na uzorak se povećava brzinom od  $1.5\text{ MPa/s}$  dok ne dođe do loma uzorka pri čemu se registrira sila  $F$ . Čvrstoća na tlak se zatim izračuna se po sljedećem izrazu:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (6)$$

gdje je  $F$  sila loma (N),  $A$  površina presjeka ( $\text{mm}^2$ ).



**Slika 13.** Hidraulična preša

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

Ispitan je utjecaj raznih masenih udjela litijevog karbonata i litijevog nitrata na brzinu vezanja AC kako bi izabrali maseni udio soli koji cementnoj pasti daje vrijeme vezanja najpogodnije za daljnja ispitivanja (tablica 5).

**Tablica 5.** Vrijeme vezanja aluminatnog cementa sa različitim masenim udjelima litijevog karbonata i litijevog nitrata

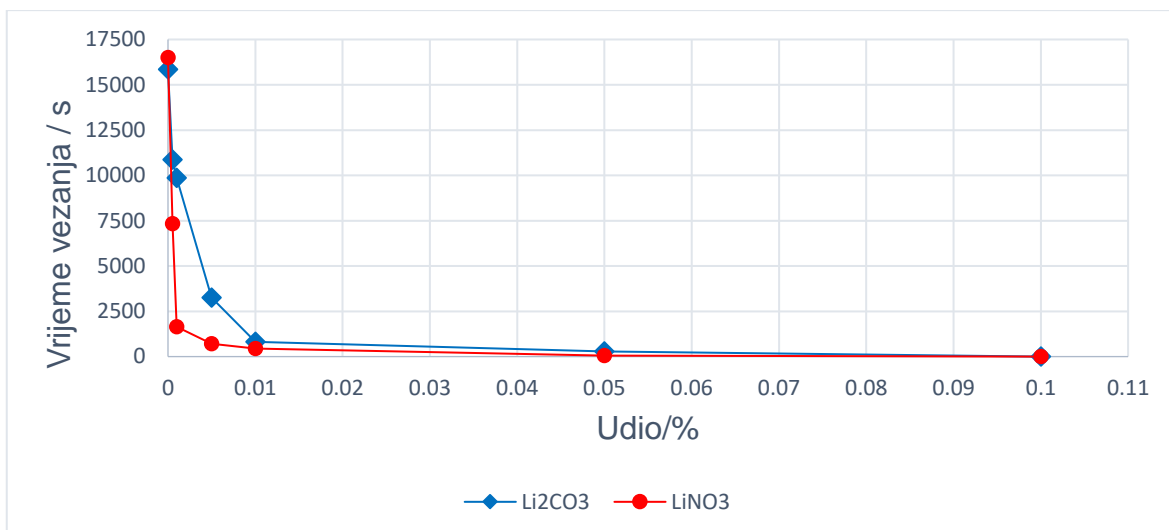
w / %	Vrijeme vezanja / s	
	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	LiNO <sub>3</sub>
0	15830*	16500*
0.0005	10860	7330
0.001	9900	1650
0.005	3225	710
0.01	810	440
0.05	270	B
0.1	T	T

\* – ispitivanje na aluminatnom cementu različitih datuma proizvodnje

B – brzo vezanje do kojeg je došlo tijekom miješanja

T – vezanje do kojeg je došlo trenutno pri kontaktu cementa sa otopinom soli

Rezultati ispitivanja predočeni u tablici 5 i na slici 14 ukazuju da litijeve soli ubrzavaju vrijeme vezanja aluminatnog cementa pri svim ispitivanim masenim udjelima. Vrijeme vezanja se ubrzava kako raste maseni udio soli. Čak i uz maseni udio soli od 0.0005% vrijeme vezanja smanjuje se sa ~4.5 sati na ~2.5 sata. Maseni udjeli 0.1% i 0.05% litijevog karbonata i litijevog nitrata vežu za vrijeme miješanja ili pri samom kontaktu otopine soli i cementa. Za daljnja istraživanja brzine vezanja cementne paste izabran je maseni udio 0.005% i 0.01% alkalijskih soli (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i LiNO<sub>3</sub>).



**Slika 14.** Vremena vezanja aluminatnog cementa pri različitim udjelima litijevih soli

U daljnjem radu ispitana je čvrstoća na tlak čiste cementne paste aluminatnog cementa sa različitim v/c faktorima (0.20, 0.25 i 0.30). Rezultati mjerenja prikazani su u tablici 6. Utjecaj litijevih soli na čvrstoću na tlak aluminatnog cementa prikazan je u tablicama 7 i 8.

**Tablica 6.** Čvrstoće čistog aluminatnog cementa pri različitim vodocementnim faktorima

	v/c=0.20	v/c=0.25	v/c=0.30
Vrijeme/h	σ/MPa		
1	0.0	0.0	0.0
2	0.0	0.0	0.0
3	1.0	0.0	0.0
4	1.5	0.8	0.0
5	8.2	4.9	0.9
6	13.8	17.5	7.4
24	56.9	59.3	67.7
72	62.3	65.2	75.8
168	65.2	69.0	76.4

**Tablica 7.** Čvrstoće aluminatnog cementa sa 0.005%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  i 0.005%  $\text{LiNO}_3$  pri različitim vodocementnim faktorima

Vrijeme/h	v/c=0.20		v/c=0.25		v/c=0.30	
	$\sigma/\text{MPa}$					
	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	$\text{LiNO}_3$	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	$\text{LiNO}_3$	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	$\text{LiNO}_3$
1	1.3	1.0	0.4	0.0	0.7	5.1
2	2.4	9.5	2.2	0.0	3.5	7.9
3	12.5	30.1	28.1	3.9	20.8	19.3
4	23.1	39.6	32.7	11.8	32.6	30.2
5	49.7	55.2	39.5	32.7	35.4	33.6
6	68.8	72.8	41.1	53.4	40.9	43.7
24	73.6	73.5	44.6	55.8	46.3	47.2
72	74.3	76.7	46.9	64.2	49.5	55.4
168	77.1	89.3	48.5	78.1	65.2	97.1

**Tablica 8.** Čvrstoće aluminatnog cementa sa 0.01%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  i 0.01%  $\text{LiNO}_3$  pri različitim vodocementnim faktorima

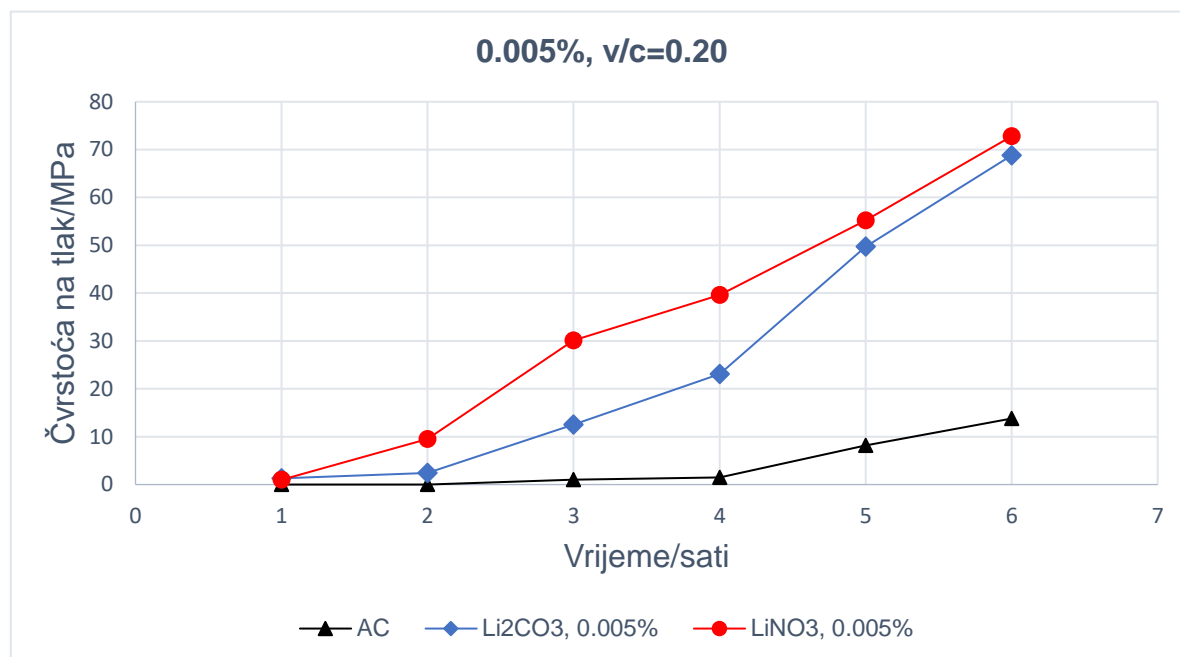
Vrijeme/h	$\sigma/\text{MPa}$					
	v/c=0.20		v/c=0.25		v/c=0.30	
	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	$\text{LiNO}_3$	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	$\text{LiNO}_3$	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	$\text{LiNO}_3$
1	1.3	2.4	4.2	3.2	1.5	5.0
2	12.5	7.9	9.0	7.1	7.4	13.9
3	25.8	26.4	31.8	17.6	31.6	30.1
4	34.2	32.5	39.4	47.4	39.2	44.3
5	42.7	35.9	46.3	53.2	51.3	52.6
6	46.4	43.2	50.5	62.8	59.1	54.7
24	65.1	56.4	58.2	67.5	68.3	57.1
72	72.9	70.1	71.9	70.1	70.9	78.6
168	74.3	80.6	77.4	73.2	80.2	80.4

Izmjerene čvrstoće na tlak pripremljenih pasti aluminatnog cementa (tablica 6) pokazuju da do početnog razvoja čvrstoće dolazi nakon 3-6 h, te uz veći vodocementni faktor razvoj čvrstoće nastupa kasnije nego za paste pripravljene uz manji vodocementni faktor. Do toga dolazi zato jer je uz veći vodocementni faktor prosječna udaljenost između čestica aluminatnog cementa veća nego u pastama pripremljenim uz manji vodocementni faktor. Stoga je potrebno više produkata hidratacije odnosno veća količina izreagirano cementa (tj. veće napredovanje reakcije hidratacije) kako bi došlo do povezivanja čestica i prijelaza iz paste u čvrstu cementnu masu. Daljnji je razvoj čvrstoće aluminatnog cementa vrlo brz, te nakon 24 h izmjerene čvrstoće na tlak veće su od 55 MPa. Iako se očekuje da cementni materijali pripravljene uz manji vodocementni faktor pokazuju manju poroznost i *veću čvrstoću* od istog materijala pripravljeno uz veći vodocementni faktor, ovdje to nije slučaj. Ove je rezultate moguće objasniti kao posljedicu slabije obradljivosti pasti aluminatnog cementa, tj. prilikom pripreme standardnih prizmi za određivanje čvrstoće na tlak, ugrađeni materijal ima više uvučeno zraka i makrodefekata te zbog toga i slabija mehanička svojstva.

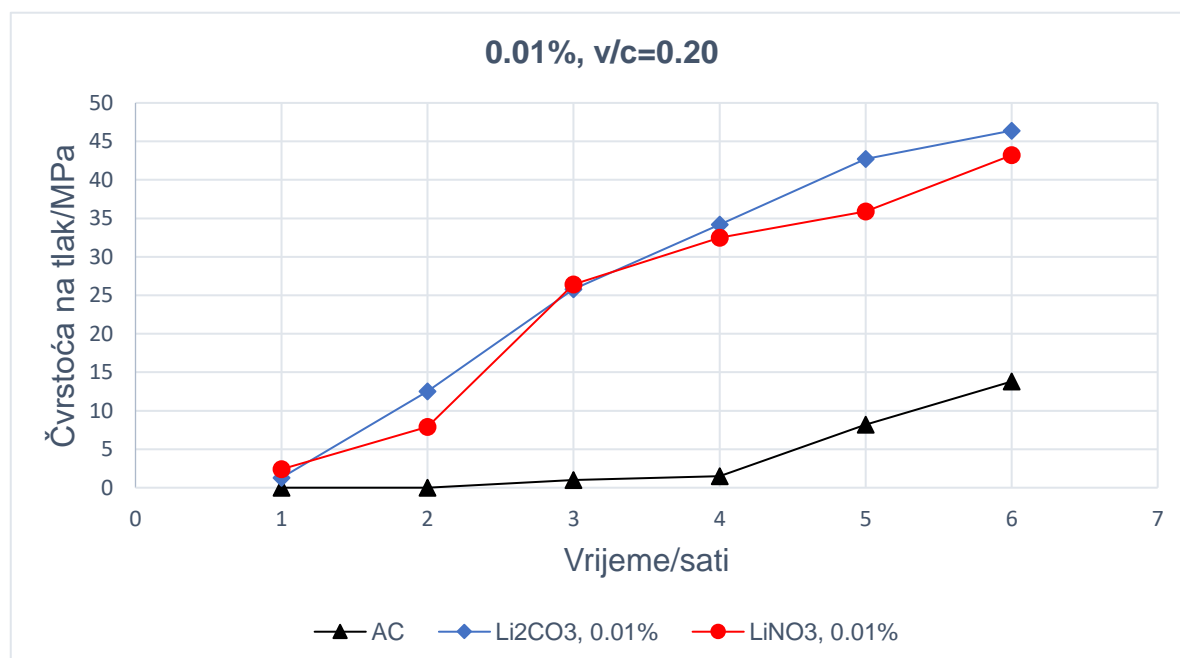
Litijeve soli čak i u vrlo maloj količini značajno skraćuju vrijeme vezanja (tablica 5), te do razvoja mehaničkih svojstava dolazi već nakon jednog sata (tablice 7 i 8). Daljnji razvoj mehaničkih svojstava je vrlo brz (svojstven za aluminatni cement), što je zorno prikazano za obje litijeve soli na slikama 15 i 16 ( $v/c=0.20$ ), 17 i 18 ( $v/c=0.25$ ), te 19 i 20 za vodocementni faktor 0.30. Na slikama 15-20 vidljivo je da dodatkom litijevih soli paste aluminatnog cementa postižu čvrstoće i do 30 MPa u trenutku dok pasta aluminatnog cementa bez dodatka litijevih soli tek prelazi iz paste u čvrsto stanje. Ovo je nadalje pokazano na slici 21, gdje je vidljivo da nakon 6 h hidratacije (od trenutka pripreme paste), aluminatni cement bez dodatka litijevih soli ne dostiže tlačnu čvrstoću od 20 MPa, dok paste pripravljene uz dodatak ubrzivača postižu čvrstoće veće od 40 MPa. Dodatak litijevih soli u masenom udjelu od 0.01% rezultira čvrstoćama na tlak (slika 23) jednakim ili većim od čvrstoće paste aluminatnog cementa tijekom cijelog vremena ispitivanja (168 h). Pri dodatku od 0.005% litijevih soli, postignute čvrstoće na tlak pripremljenih uzoraka su nakon 24 h i 72 h hidratacije za dio uzoraka manje od tlačne čvrstoće paste aluminatnog cementa. Nakon 168 h



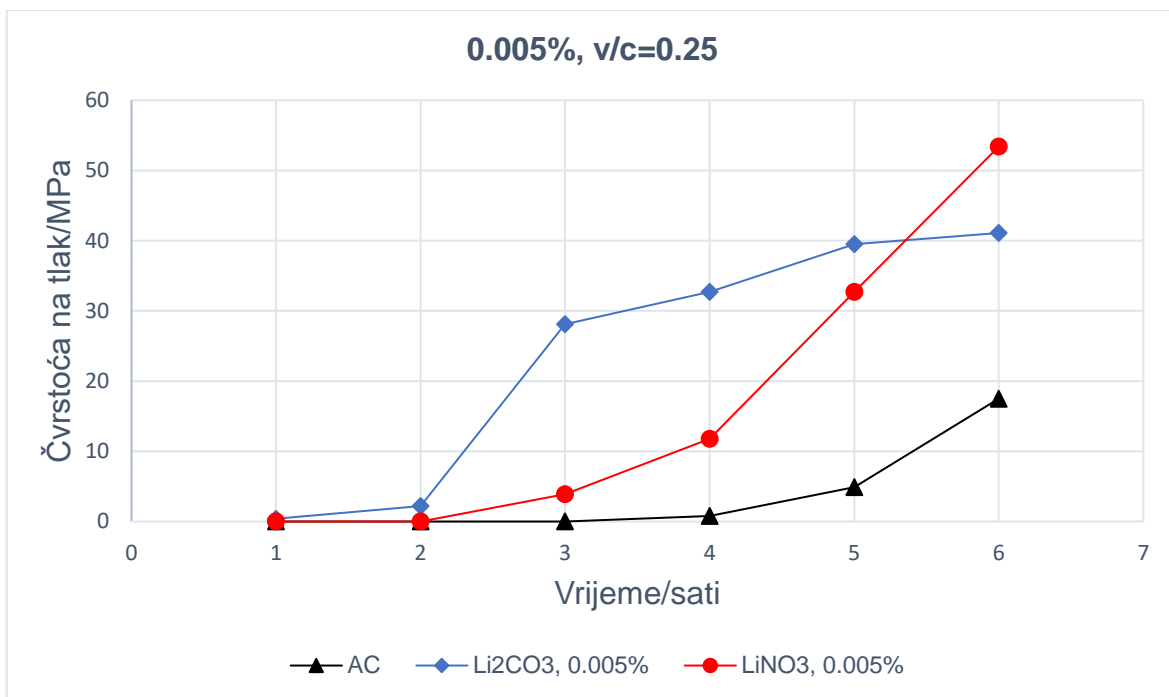
hidratacije tlačne čvrstoće su (s izuzetkom  $v/c=0.25$  uz dodatak litijeva karbonata) također jednake ili veće od tlačne čvrstoće paste aluminatnog cementa.



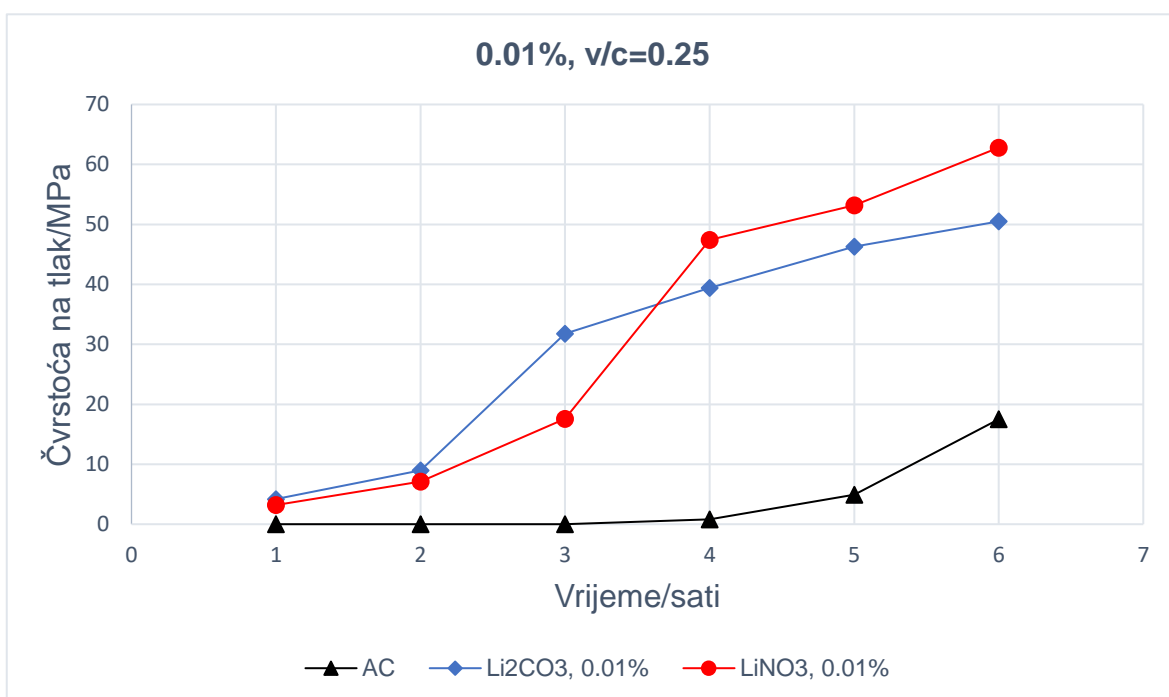
**Slika 15.** Čvrstoća na tlak aluminatnog cementa i AC sa 0.005% litijevih soli pri  $v/c=0.20$



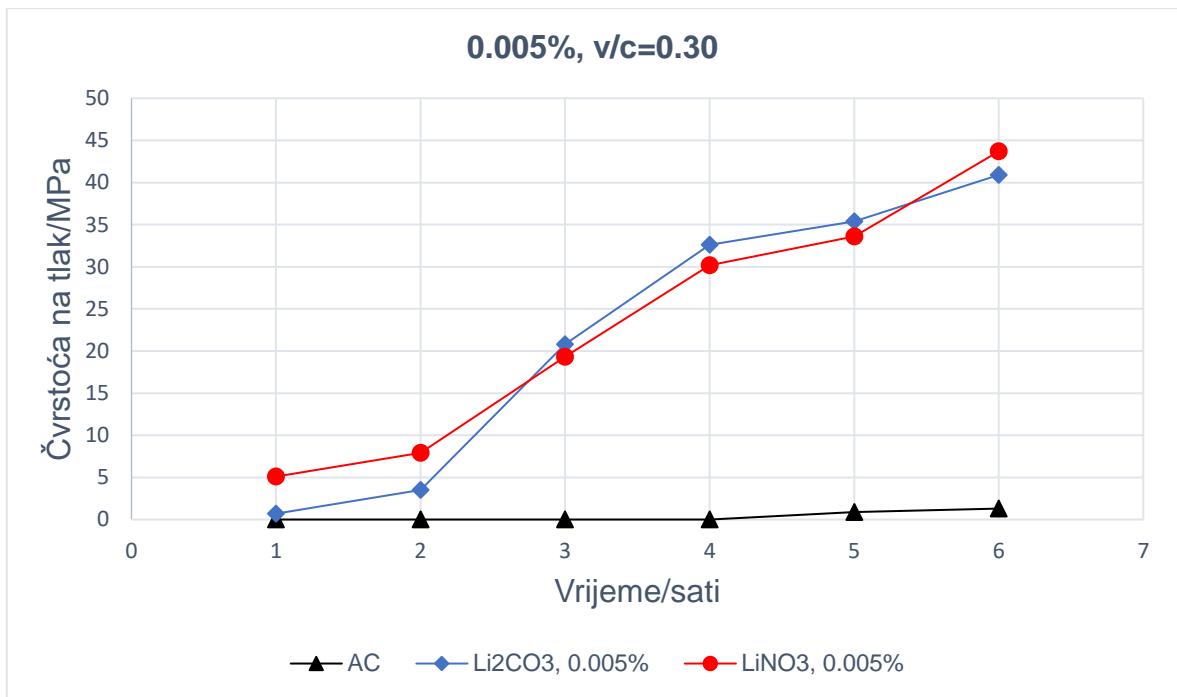
**Slika 16.** Čvrstoća na tlak aluminatnog cementa i AC sa 0.01% litijevih soli pri  $v/c=0.20$



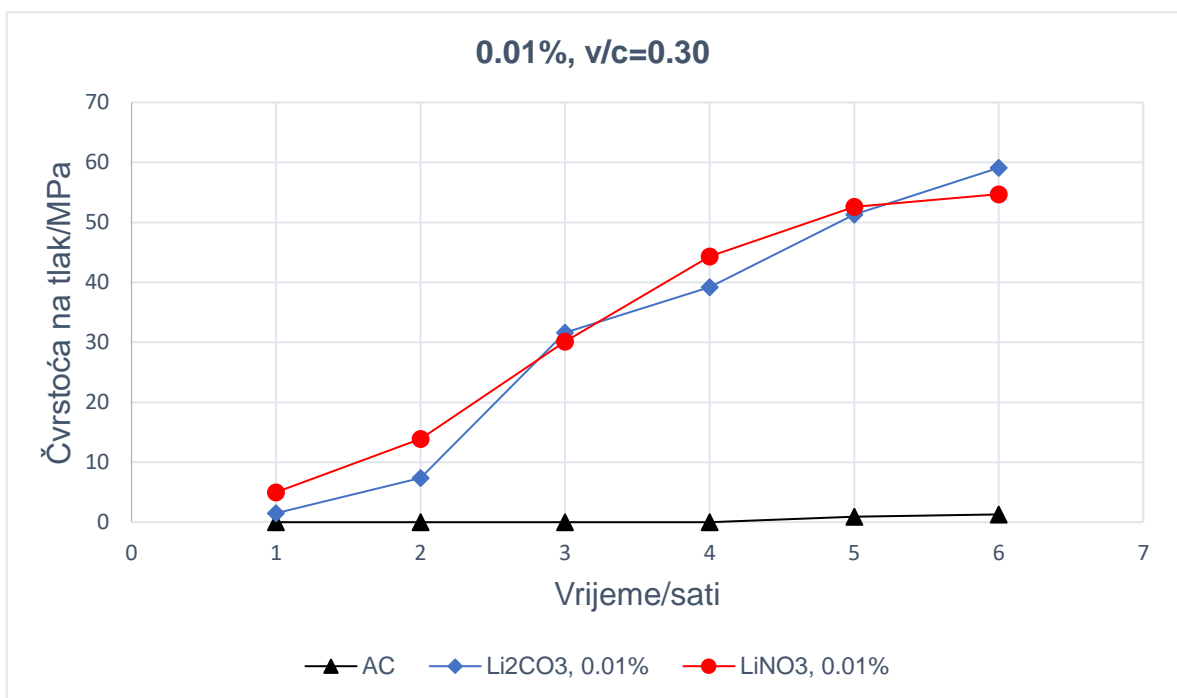
**Slika 17.** Čvrstoća na tlak aluminatnog cementa i AC sa 0.005% litijevih soli pri  $v/c=0.25$



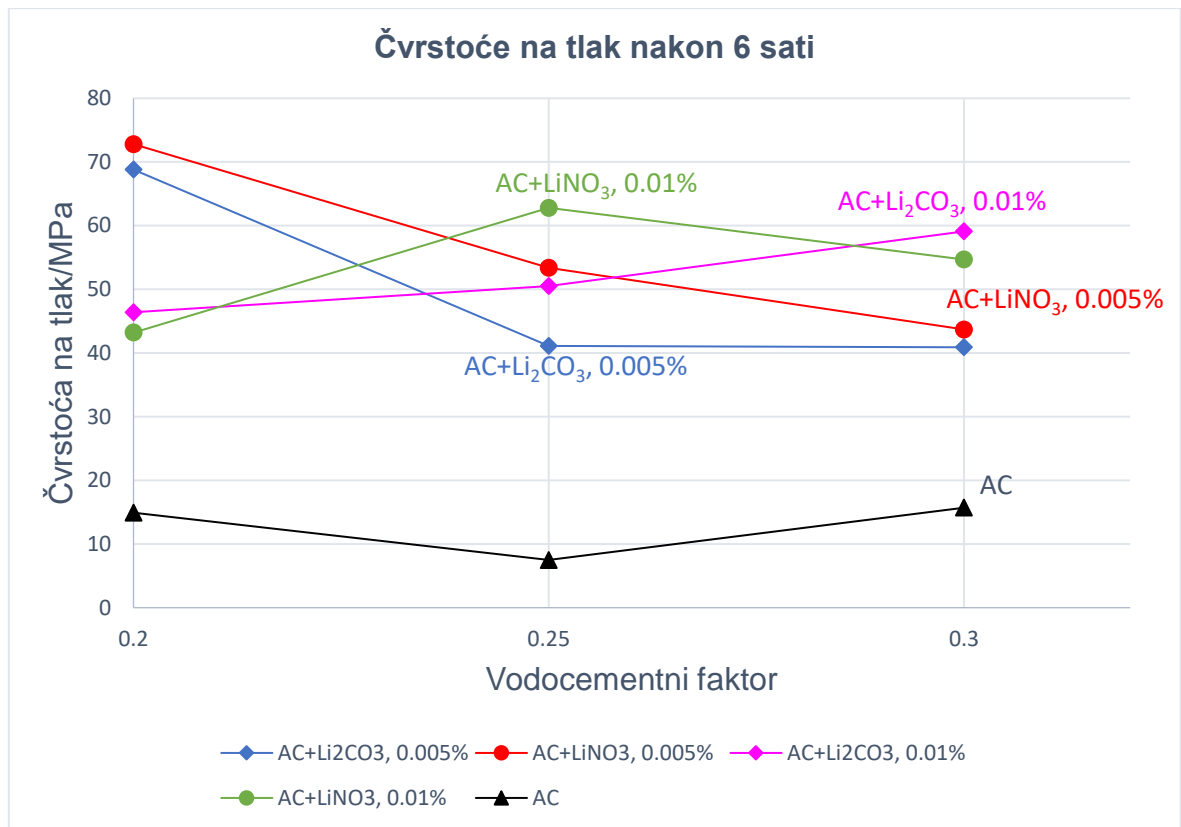
**Slika 18** Čvrstoća na tlak aluminatnog cementa i AC sa 0.01% litijevih soli pri  $v/c=0.25$



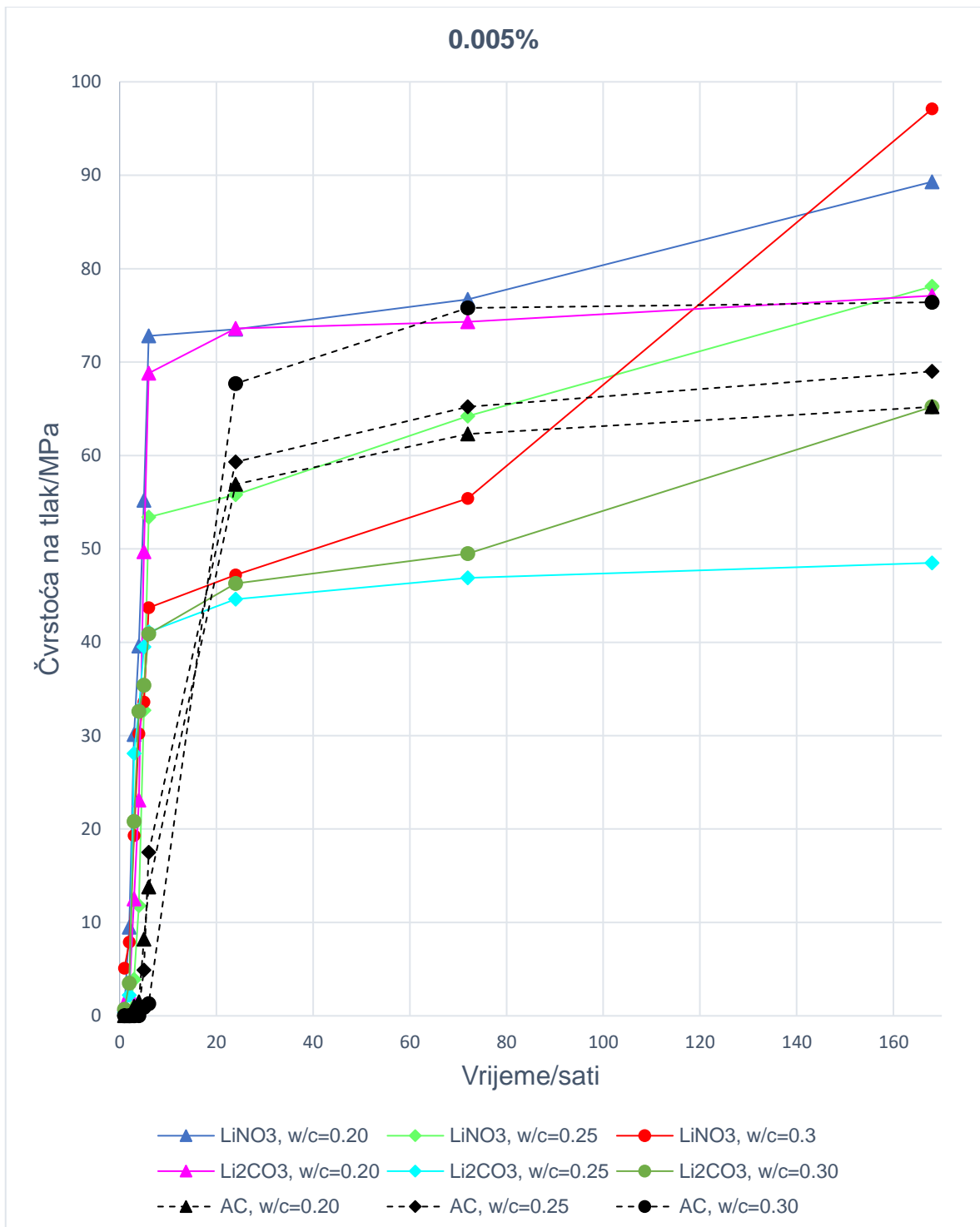
**Slika 19.** Čvrstoća na tlak aluminatnog cementa i AC sa 0.005% litijevih soli pri  $v/c=0.30$



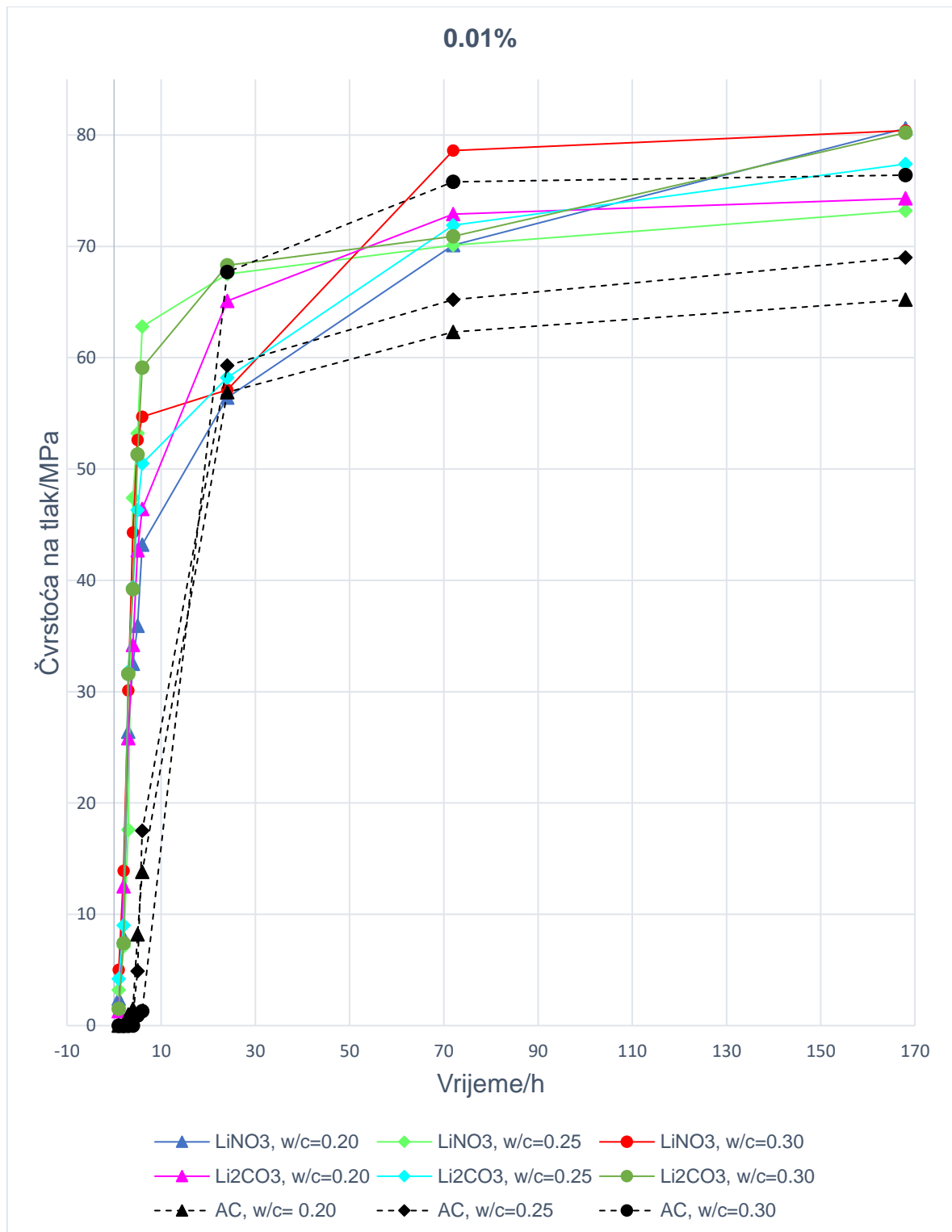
**Slika 20.** Čvrstoća na tlak aluminatnog cementa i AC sa 0.01% litijevih soli pri  $v/c=0.30$



**Slika 21.** Ovisnost čvrstoće na tlak aluminatnog cementa i AC sa 0.005% i 0.01%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  i  $\text{LiNO}_3$  o vodocementnom faktoru nakon 6h vezanja



**Slika 22.** Zajednički prikaz čvrstoće na tlak aluminatnog cementa i novih kompozita sa 0.005% dodanih soli pri različitim vodocementnim faktorima



**Slika 23.** Zajednički prikaz čvrstoće na tlak aluminatnog cementa i novih kompozita sa 0.01% dodanih soli pri različitim vodocementim faktorima

Provedenim ispitivanjima slijedi da je litijev karbonat i litijev nitrat moguće uporabiti kao ubrzivač vezanja aluminatnog cementa, te je stoga moguće pripremiti brzovezujući i brzootvrdnjavajući cementni materijal dobrih mehaničkih svojstava. Potrebno je napomenuti da je tek duljim ispitivanjem pripremljenog materijala (posebice u uvjetima visoke vlažnosti i temperature) potrebno ustanoviti da li dolazi do tzv. konverzije aluminatnog cementa. Konverzija do koje dođe u uzorcima vodocementnog faktora manjeg od 0.40 dovodi do pada tlačne čvrstoće od 20-30%, što je potrebno unaprijed uzeti u obzir pri dimenzioniranju konstrukcijskih elemenata od aluminatnog cementa.

## 5.ZAKLJUČAK

Dodatkom litijevih soli ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$  i  $\text{LiNO}_3$ ) ubrzava se vrijeme vezanja aluminatnog cementa (AC) pri svim ispitivanim masenim udjelima. Vrijeme vezanja se povećava sukladno porastu masenog udjela litijeve soli. Prevelika količina ( $\geq 0.05\%$ ) uzrokuje trenutno vezanje. Zaključuje se da se litijev nitrat i litijev karbonat mogu upotrijebiti kao ubrzivači vezanja aluminatnog cementa (AC).

Uz veći vodocementni faktor razvoj čvrstoće nastupa kasnije nego za paste pripravljene uz manji vodocementni faktor. Do toga dolazi zato jer je uz veći vodocementni faktor prosječna udaljenost između čestica aluminatnog cementa veća nego u pastama pripremljenim uz manji vodocementni faktor. Vodocementni faktor  $v/c=0.3$  optimalan je za izradu cementnih kompozita aluminatnog cementa.

Litijeve soli uz znatno ubrzanje vremena vezanja omogućuju razvoj ranih čvrstoća. Takav razvoj ranih čvrstoća omogućuje pripremu brzovezujućih i brzootvrdnjavajućih cementnih kompozita dobrih mehaničkih svojstava.



# Literatura

- [1] Bajramović, E., Uticaj vodocementnog faktora na čvrstoću betona na pritisak, Sveučilište u Bihaću, Tehnički fakultet Bihać, 2017.
- [2] Choo, B.S., Advanced Concrete Technology, Elsevier Ltd., 2003.
- [3] Fu, T., Adams, M.P., Ideker, J.H., A Preliminary Study on A Calcium Aluminate Cement Concrete Maturity Theory in Predicting Conversion, Oregon State University, School of Civil and Construction Engineering Department, 2015.
- [4] Vrbos, N. Alkalijske soli u brzovezujućem i brzootvrdnjavajućem cementnom materijalu, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 1998.
- [5] Hewlett, P.C., Lea's Chemistry of Cement and Concrete, Elsevier Ltd., 1998.
- [6] Mehta, P.K., Monteiro, P.J., Concrete, Microstructure, properties and Materials, The McGraw-Hill Companies, Inc., 2006.
- [7] Shetty, M.S., Concrete Technology, Theory and Practice, S. Chand & Company Ltd. 2008.
- [8] Fishwick, J.H., Calcium aluminate cement concrete, The Aberdeen Group, 1982.
- [9] Whittaker, M., Black, L., Current knowledge of external sulfate attack, ICE Publishing, 2014.
- [10] Đureković, A., Cement, cementni kompoziti i dodaci za beton, Školska knjiga, Zagreb, 1996.

- [11] Bijelić, N. Praćenje transformacije cementnih kompozita iz pseudo-viskoznog u kruto stanje elastičnim valovima, Sveučilište u Zagrebu, Građevinski fakultet, Zagreb, 2009.
- [12] Li, Z., *Advanced Concrete Technology*, John Wiley & Sons, Inc., 2011.
- [13] HRN EN 1008:2002 *Voda za pripremu betona – Specifikacije za uzorkovanje, ispitivanje i potvrđivanje prikladnosti vode, uključujući vodu za pranje iz instalacija za otpadnu vodu u industriji betona, kao vode za pripremu betona.*
- [14] Tauqir A., Determination of water/cement-ratio of concrete, Diplomski rad, Alto University, School of Engineering, 2018.
- [15] Mansor, A.M., Borg, R.P., Hamed, A.M.M., Gadeem, M.M., Saeed, M.M., The effect of water-cement ratio and chemical admixtures on the workability od concrete, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* **442** (2018).
- [16] Dinakar, P., Manu, S.N., Concrete mix design for high strength self-compacting concrete using metakaolin, *Materials and Design*, **60** (2014) 661-668.
- [17] Jiangfan, X., Caijun, S., Dehui, W., Lufeng, J., Zong, H., Testing Methods for Determination of Water-to-Cement ratio of Fresh Concrete – A Short Review, *Journal of Chinese Ceramic Society*, **40** (2012) 1576-1585.
- [18] Naik, T.R., Determination of the water content of concrete by the microwave method, *Pargamon Journals, Ltd.*, **17** (1987) 927-938.
- [19] Naik, T.R., Eamme, B.W., Determination of the water-cement ratio of concrete by the buoyancy principle, University of Wisconsin, College of Engineering and Applied Science, Department of Civil Engineering and Mechanics, Milwaukee, 1989.

[20] Wong, H.S., Matter, K.R., Buenfeld, N.R., Estimating the water/cement (W/C) ratio of hardened mortar and concrete using backscattered electron microscopy, 12<sup>th</sup> Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials, Dortmund, Germany, 2009.

[21] Kosmatka, S.H., Kerkhoff, B., Panarese, W.C., Design and Control of Concrete Mixtures, Portland Cement Association, 2002.

[22] Cong, X., Kirckpatrick, R.J., Hydration of Calcium Aluminate Cements: A Solid-State <sup>27</sup>Al NMR Study, *Journal of the American Ceramic Society*, **76** (1993) 409-416.

[23] 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.

# Životopis

Irena Tomurad [REDACTED] Završava Osnovnu školu Vugrovec-Kašina 2008. godine. Upisuje srednju Veterinarsku školu u Zagrebu i završava 2012. godine sa zvanjem Veterinarskog tehničara. Upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva, smjer Kemija i inženjerstvo materijala 2013. godine. U sklopu preddiplomskog studija odrađuje stručnu praksu na Institutu Ruđer Bošković na odjelu za materijale. Završava preddiplomski studij 2017. godine obranom završnog rada pod nazivom „Napredni separacijski procesi pročišćavanja biodizela“ te stiče akademsko zvanje Sveučilišnog prvostupnika kemijskog inženjerstva. Iste godine zatim upisuje diplomski studij istog smjera.