Čvrstoće brzovezujućih cementnih materijala

Cvetković, Sara

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

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:149:135042

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**



Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Sara Cvetković

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Sara Cvetković

ČVRSTOĆE BRZOVEZUJUĆIH CEMENTNIH MATERIJALA

ZAVRŠNI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva: izv. prof. dr. sc. Nevenka Vrbos
dr. sc. Dajana Milovac
prof. dr. sc. Sanja Lučić-Blagojević

Zagreb, rujan 2015.

Zahvaljujem svojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Nevenki Vrbos na strpljenju, stručnoj pomoći i korisnim savjetima prilikom izrade ovog završnog rada. Također zahvaljujem svim ostalim profesorima i profesoricama Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije na prenesenom znanju. Najveća hvala mojim dragim prijateljima, kolegama i kolegicama, te posebno obitelji na razumijevanju, moralnoj podršci te povjerenju koje su mi ukazali tijekom studiranja.

SAŽETAK

Istraživanja su obavljena sa svrhom doprinosa poznavanju mehanizma brzog vezanja aluminatnog cementa (AC) i razvoja brzovezujućih i brzootvrdnjavajućih cementnih materijala. Studiran je utjecaj litij karbonata (Li_2CO_3) na brzinu vezanja. Istražene su rane početne i visoke konačne čvrstoće pripravljenog materijala i dat je znanstveni doprinos boljem razumijevanju brzog vezanja AC u nazočnosti litijeve soli.

Ključne riječi: aluminatni cement, vezanje, čvrstoća, litij karbonat

ABSTRACT

Research was carried out in order to contribute to the understanding of mechanism of high-speed bonding of calcium aluminate cement (CAC) and development of fast setting and fast curing cement materials. Also, the influence of lithium carbonate on the speed of bonding has been studied. Early initial and high final solidity of made material has been studied and a scientific contribution has been made in order to understand better the high-speed bonding of CAC in presence of lithium salt.

Keywords: calcium aluminate cement, setting time, solidity, lithium carbonate

SADRŽAJ

1. UVOD 1

2. OPĆI DIO 2

2.1. Cement 2

2.2. Podjela cementa 2

2.3. Aluminatni cement 3

2.3.1. Proizvodnja aluminatnog cementa 4

2.3.2. Kemijski sastav aluminatnog cementa 5

2.3.3. Mineraloški sastav aluminatnog cementa 5

2.3.4. Hidratacija aluminatnog cementa 8

2.3.5. Svojstva aluminatnog cementa 9

2.4 PARAMETRI KAKVOĆE CEMENTNIH MATERIJALA 10

2.4.1. Čvrstoća cementnih materijala 10

3.EKSPERIMENTALNI DIO 11

3.1. Upotrebljeni materijali 11

3.2. Priprema cementne paste u miješalici 11

3.3. Određivanje standardne konzistencije paste aluminatnog cementa 11

3.4. Ispitivanje vremena vezanja 13

3. 5. Mjerenje čvrstoće 14

4. REZULTATI 16

5. RASPRAVA 20

6. ZAKLJUČAK 22

7. LITERATURA 23

8. ŽIVOTOPIS 24

1. UVOD

Dodatak alkalijskih soli uzrokuje brzo vezanje aluminatnog cementa. Cilj istraživanja je razvoj brzovezujućih i brzootvrdnjavajućih cementnih materijala za brzi popravak betonskih konstrukcija. Brzootvrdnjavajući cementni materijali su materijali koji u vrlo kratkom vremenu, od nekoliko sati, postižu čvrstoću na tlak od nekoliko desetaka MPa. Upotrebljavaju se za brzi popravak oštećenja voznih traka auto putova i mostova, sletnih i uzletnih zrakoplovnih staza, pristaništa u lukama i marinama, te brojnih drugih betonskih konstrukcija. Oštećenja takvih konstrukcija stvaraju ozbiljne probleme, a njihov popravak zahtijeva velika materijalna sredstva. Veći dio problema proizlazi iz činjenice da popravak tih objekata traje dulje vrijeme ako se oštećenja saniraju klasičnim cementnim materijalom. Uporabom brzovezujućih i brzootvrdnjavajućih materijala vrijeme popravka se skraćuje. Takvi materijali moraju imati posebna svojstva, primjerice, kratko vrijeme vezanja, visoku ranu i konačnu čvrstoću, dobru prionjivost na betonsku podlogu, ali i otpornost pri eksploataciji na različitim temperaturama i kod različitih vlažnosti okoliša, stabilnost volumena, otpornost na mraz, vodonepropusnost, kemijsku otpornost na atmosferilije i otpadne vode[1].

2. OPĆI DIO

2.1. Cement

Naziv cement označuje vezivnu komponentu u nekom kompozitnom materijalu pri čemu se najčešće misli na beton ili mort. Cement je materijal s adhezijskim i kohezijskim svojstvima koja mu omogućuju povezivanje mineralnih dijelova u zajedničku cjelinu. U današnje vrijeme poznato je i koristi se više vrsta cementa.

2.2. Podjela cementa

Cementi se dijele na dvije velike skupine:

- silikatni
- aluminatni

Silikatnim cementima nazivaju se oni cementi kojima su glavni klinkerski minerali silikati. U skupinu silikatnih cemenata ubrajaju se portland cement, Ferrari cement, supersulfatni cement itd.

Aluminatni cement (taljeni, boksitni) je fini proizvod dobiven mljevenjem aluminatnog cementnog klinkera. Osnovni oksidi aluminatnog cementa su CaO i Al_2O_3.

U kemiji cementa uobičajeno je da se oksidi koji tvore spojeve cementa označavaju sljedećim oznakama:

Tablica 1. Oznake spojeva cementa

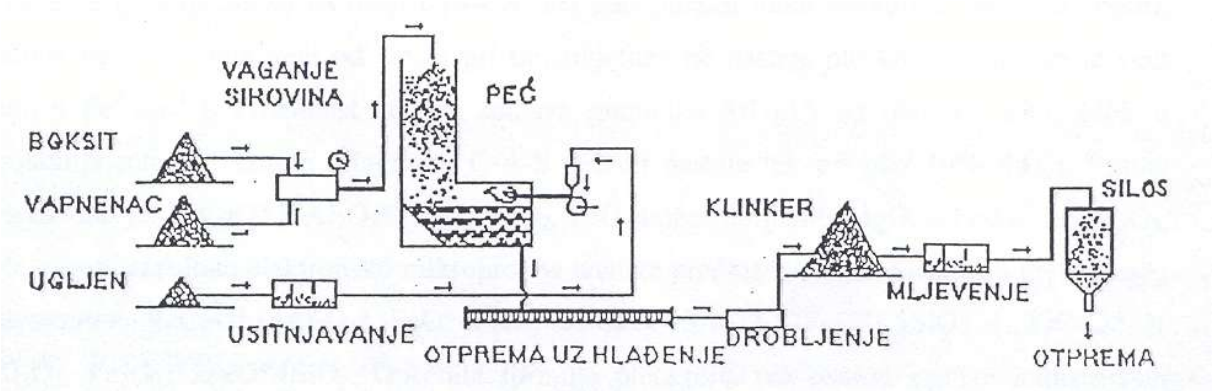
Oksid	CaO	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	H_2O	SO_3	CO_2
Simbol	C	A	S	F	H	$\bar{S}$	$\bar{C}$

2.3. Aluminatni cement

Aluminatni cement dobiva se finim mljevenjem aluminatnog cementnog klinkera. Aluminatni cementni kliner dobiva se zagrijavanjem smjese vapnenca i boksita na 1500-1600ºC (do taljenja), a glavne komponente aluminatnog cementa su $CaO*Al_2O_3$ (CA) i $12CaO*7Al_2O_3$ ($Ca_{12}A_7$). Primjeri posebice uspješne primjene aluminatnog cementa (AC) su situacije i mjesta gdje se traži otpornost na kiseline, otpornost na abraziju i temperaturne šokove (tvornice aluminija, postrojenja za tekući zrak). Aluminatni cement (AC) može se upotrijebiti i za strukturne, nosive dijelove, a i u zemljama sa tropskom klimom ako je za pripravu betona uporabljen vodocementni faktor ne veći od 0,40. Njegova osnovna osobina je da je brzootvrdnjavajući, pa već nakon 24 h postiže čvrstoće koje portland cement postiže tek nakon 28 dana. Vrlo je važna i njegova otpornost na alkalijske i sulfatne otopine. Prilikom hidratacije aluminatni cement razvija vrlo velike količine topline u kratkom vremenu. Zbog toga, aluminatni cement idealan je za betoniranje na mrazu i niskim temperaturama.

2.3.1. Proizvodnja aluminatnog cementa

Sirovine za proizvodnju aluminatnog cementa su boksit (cca. 60%) i vapnenac (cca. 40%). Kemijski sastav boksita čine oksidi aluminija, željeza i titana uz niski sadržaj silikata i drugih spojeva. Vapnenac mora biti visoke čistoće, sa što manjim udjelom silikata. Udio SiO_2 u sirovinama iznosi maksimalno 5-6% jer veće količine uzrokuju stvaranje minerala gelenita, C_2AS koji ne hidratizira pri običnim temperaturama, a smanjuje količinu kalcij aluminata. Proizvodnja se odvija u nekoliko faza, a u prvoj od njih boksit i vapnenac se drobe na komade veličine od oko 10 cm. U peći, koja predstavlja kombinaciju vertikalne i horizontalne peći, odvija se taljenje sirovina (slika 1). Kao gorivo koristi se ugljena prašina. Zagrijavanjem se prvo uklanja vlaga, a na višim temperaturama dolazi do dehidratacije boksita i raspada karbonata. Potpuno taljenje sirovina odvija se u donjem dijelu peći na temperaturi od 1500-1600ºC. Rastaljeni materijal izlijeva se u čelične posude gdje se hladi, a skrućena talina se drobi i melje u fini prah. Boja cementnog praha je određena količinom i stupnjem oksidacije spojeva željeza. Cementi koji sadrže mali udio željeza su svijetli i slični portland cementu, a oni koji sadrže veći udio željeza u fero formi su tamniji. Cement koji sadrži željezo u feri spoju ima smeđu boju ili je cementni prah boje hrđe. Specifična površina gotovog cementa ovisi o finoći mljevenja. Završna faza proizvodnje je odlaganje gotovog proizvoda u silose gdje se pakira u vreće ili odvozi u rasutom obliku. Aluminatni cement se proizvodi u Francuskoj, Engleskoj, SAD-u, Hrvatskoj, Španjolskoj, a u malim količinama i u zemljama bivšeg SSSR-a.



Slika 1. Shematski prikaz proizvodnje aluminatnog cementa.

2.3.2. Kemijski sastav aluminatnog cementa

Sastav aluminatnog cementa ovisi o vrsti cementa te o zemlji u kojoj je proizveden, a približni kemijski sastav je: CaO (35-39%), Al_2O_3 (37-41%), Fe_2O_3 (9-12%), FeO (4-6%), SiO_2 (3,5-5,5%), TiO_2 (1,5-2,5%), MgO (0,5-2%). Sulfata ili sulfida sadrži manje od 0,5%, a udio alkalija je manji od 0,5% ukupne mase.

2.3.3. Mineraloški sastav aluminatnog cementa

Pečenjem vapnenca i boksita mogu nastati različiti minerali kao što su: CA (monokalcij-aluminat), C_3A (trikalcij-aluminat), CA_2 (monokalcij-dialuminat), CA_6 (monokalcij-heksaaluminat), $C_{12}A_7$ (dodekakalcij-heptaaluminat), β-C_2S (dikalcij-silikat) i C_2AS (dikalcij-alumosilikat) te određena količina feritne faze. Komercijalni aluminatni cementi ne sadrže sve minerale nego samo neke: CA, CA_2, $C_{12}A_7$, β-C_2S i C_2AS.

Monokalcij-aluminat (CA) je najvažniji mineral aluminatnog cementa. Polagano hlađenje taline omogućava brzi rast kristala i maksimalnu separaciju monokalcij-aluminata, koji prvi kristalizira iz rastaljenog materijala što aluminatnom cementu daje jaku hidratnu aktivnost. Proces hidratacije monokalcij-aluminata odvija se veoma brzo, što dovodi do brzog očvršćivanja betona. Hidratacijom nastaje CAH_{10}, te manja količina C_2AH_8 i aluminatnog gela. Pri hidrataciji ne nastaje $Ca(OH)_2$ što povećava kemijsku otpornost betona. CAH_{10} i C_2AH_8 su termodinamički nestabilni hidrati heksagonske strukture, te prelaze u termodinamički stabilan hidrat kubične strukture C_3AH_6, pri čemu nastaje i AH_3. Taj prijelaz je ubrzan pri višim temperaturama i vlažnostima. U sastav CA ulazi do 12,5% Fe_2O_3 (pri 1250°C), a u taljenom aluminatnom cementu približnog je sastava $CA_{0.95}F_{0.05}$.

Trikalcij-aluminat (C_3A) također ima veliku ulogu u vezanju i ranom očvršćivanju aluminatnog cementa. S vodom reagira vrlo brzo prema reakcijama:

$$2C_3A + 27H \rightarrow C_4AH_{19} + C_2AH_8 \quad (1)$$

$$C_4AH_{19} + C_2AH_8 \rightarrow 2C_3AH_6 + 15H \quad (2)$$

Monokalcij-dialuminat (CA_2) se obično javlja zbog nehomogenosti taline. Na sobnoj temperaturi vrlo polagano reagira s vodom, ali kod viših pH vrijednosti mu se pospješuje hidratacija te raste razvoj čvrstoća.

Dikalcij-silikat (β-C_2S) se javlja u više polimorfnih modifikacija, a u aluminatnom cementu prisutan je samo u β-modifikaciji (belit). Sporo veže i otvrdnjava, pa hidratna svojstva cementu daje tek u kasnijem periodu očvršćivanja.

Dikalcij-alumosilikat (C_2AS) kao i monokalcij-dialuminat s vodom reagira sporo, a pri višim pH vrijednostima pospješuje mu se hidratacija. Osim sporog vezanja za C_2AS je značajno i sporo otvrdnjavanje. C_2AS uvijek u aluminatnom cementu sadrži primjese magnezijevih i željeznih oksida.

Dodekakalcijheptaaluminat-majenit ($C_{12}A_7$) je prisutan u manjim količinama što ovisi o omjeru CaO i Al_2O_3 (porastom omjera raste udio $C_{12}A_7$). Postoje istraživanja koja pokazuju da se $C_{12}A_7$ javlja u dva polimorfna oblika. Ovaj mineral daje cementu brzovezujuća svojstva, a prevelika količina rezultira vrlo kratkim vremenom vezanja i manjim čvrstoćama.

Feritnu fazu u aluminatnom cementu prvi je identificirao Tavasci. Većina aluminatnih cemenata sadrži veliki postotak željeznih oksida (do 20%) i ta činjenica spojeve željeza čini važnim dijelom sastava ovih cemenata. Željezo je prisutno u fero i feri obliku, čiji odnos ovisi o redukcijskoj atmosferi u peći. U većini aluminatnih cemenata utvrđena je feritna faza, ali željezo se može nalaziti u čvrstoj otopini promjenjiva sastava koja odgovara kemijskoj formuli od C_2F do C_6A_2F. Promjena sastava čvrste otopine ovisi o odnosu Al_2O_3 i CaO u smjesi sirovina, kao i o količini SiO_2, TiO_2, MgO i drugim elementima prisutnim u čvrstoj otopini. Mikroanaliza feritne faze je otežana jer u cementu nastaju vrlo mali kristali veličine manje od 1 μm. Hidratacija feritne faze u aluminatnom cementu ne odvija se u prva dva tjedna. Stupanj hidratacije ovisi o temperaturi i s porastom temperature hidratacija se znatno ubrzava.

2.3.4. Hidratacija aluminatnog cementa

Aluminatni cement je hidratno vezivo koje očvršćava u reakciji s vodom i ostaje stabilano pod njenim djelovanjem. Djelovanjem vode na aluminatni cement pri sobnoj temperaturi vrlo brzo nastupa hidratacija monokalcij-aluminata, CA, glavnog sastojka klinkera što je i razlog brzog očvršćivanja cementne mase.

Monokalcij-aluminat najvažniji je hidratni spoj aluminatnog cementa pa se hidratacija aluminatnog cementa može opisati preko hidratacije monokalcij-aluminata. Hidratacija AC odvija se kroz početno otapanje CA i taloženje CAH_{10} i C_2AH_8 iz prezasićene otopine, a dolazi i do stvaranja aluminatnog gela. Nastali aluminatni gel doprinosi stvaranju mikrostrukture jer starenjem prelazi u kristaliničnu formu AH_3, gibsit. Primarno nastali heksagonski hidrati CAH_{10} i C_2AH_8 transformiraju se u kubične kristale C_3AH_6 i AH_3 uz oslobađanje vode. Hidratacija se opisuje sljedećim jednadžbama (3 – 6):

hidratacija :

$$CA + 10\ H \rightarrow CAH_{10} \qquad (3)$$

$$2\ CA + 11\ H \rightarrow C_2AH_8 + AH_3 \qquad (4)$$

transformacija:

$$2\ CAH_{10} \rightarrow C_2AH_8 + AH_3 + 9\ H \qquad (5)$$

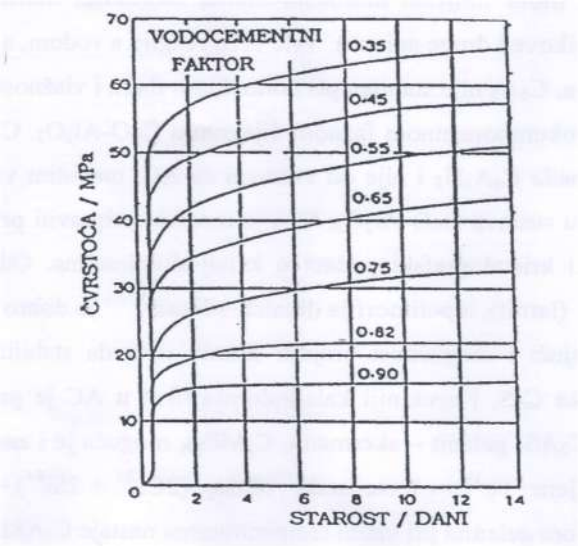
$$3\ C_2AH_8 \rightarrow 2\ C_3AH_6 + AH_3 + 9\ H \qquad (6)$$

Ove reakcije odvijaju se istodobno, a količina nastalih produkata bitno ovisi o temperaturi i bazičnosti okoline. CAH_{10} nastaje u intervalu temperatura 0 - 50°C, a najveća količina pri 15 - 20°C. C_2AH_8 pogoduje temperatura od 20 - 35°C, a najviše ga je pri 25 - 30°C. C_3AH_6 se javlja samo iznad 25 °C, a najviše pri 45 - 60 °C.

2.3.5. Svojstva aluminatnog cementa

2. 3. 5. 1. Visoka rana čvrstoća

Aluminatni cement odlikuje se osobinom da vrlo brzo postiže visoke čvrstoće. On nakon 24 h postiže čvrstoće koje portland cement postigne tek nakon 28 dana. Konačna čvrstoća materijala ovisi i o vodocementnom faktoru i o temperaturi okoline.



Slika 4. Tijek očvršćavanja AC uz različite vodocementne faktore

2. 3. 5. 2. Otpornost na kemijsku agresiju

Hidratizirani aluminatni cement ne sadrži $Ca(OH)_2$. Zbog toga, kao i zbog prisutnosti inertnog aluminatnog gela, aluminatni cement je otporan prema sulfatima. Također je otporan na slabije otopine kiselina (pH>3, 5) koje se mogu naći u otpadnim vodama. Jače kiseline kao što su HCl, HF, HNO_3 ipak razaraju aluminatni cement. Grube i Rechenberg[2] ukazuju da je osim koncentracije korozivne tvari za trajnost betona odlučujući utjecaj načina transporta korozivne tvari i korozijskih produkata, a s time u vezi i stanje zaštitnog sloja silika-gela nastalog na površini[3].

2.4 PARAMETRI KAKVOĆE CEMENTNIH MATERIJALA

2.4.1. Čvrstoća cementnih materijala

Čvrstoća materijala je napon koji odgovara najvećoj sili potrebnoj da se tijelo razori. Različiti niz čimbenika djeluje na čvrstoću materijala te se mogu podijeliti u tri skupine:

- udjeli i značajke
- uvjeti rada
- parametri provjere

Udjeli i značajke materijala su skupina čimbenika čvrstoće materijala u koju spadaju vodocementni faktor, vrsta cementa i agregata, aeriranje i kakvoća vode potrebne za hidrataciju.

Uvjeti rada su definirani vlažnošću, temperaturom i vremenom hidratacije. Važan su parametar razvoja čvrstoće materijala.

Parametri provjere su propisani standardom te imaju važan iznos na brojčani iznos čvrstoće[4].

3.EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Upotrebljeni materijali

Materijali koji su upotrebljeni:

-aluminatni cement AC-75, proizvođača „Istra cement international“ iz Pule

-litij karbonat Li_2CO_3 „pro analysi“

3.2. Priprema cementne paste u mješalici

U laboratorijsku mješalicu se stavi aluminatni cement kojem se doda destilirana voda u količini određenoj vodocementnim faktorom. Mješalica se uključi i miješa 60 s prvom brzinom (140 okr/min), a zatim 120 s drugom brzinom (285 okr/min). U prvih 15 s miješanja drugom brzinom doda se ostatak vode. Ovako pripremljenom cementnom pastom napuni se konusni prsten Vicat-ovog aparata (slika 2.) i mjeri se standardna konzistencija i vrijeme vezanja.

3.3. Određivanje standardne konzistencije paste aluminatnog cementa

Standardna konzistencija i vrijeme početka vezanja određuju se aparatom po Vicatu. Za određivanje standardne konzistencije upotrebljavaju se svi dijelovi Vicat-aparata osim igle i utega, koji se upotrebljavaju za određivanje vremena vezanja. Aparat je pripremljen za ispitivanje standardne konzistencije kad se na pokretnu sondu pričvrsti kovinski valjak promjera 10 mm. Na podlogu aparata postavi se staklena ploča premazana tankim slojem ulja na koju se postavi konusni prsten. Valjak se podesi tako da se u trenutku kada nalegne na staklenu ploču, kazaljka (pričvršćena na pokretnu sondu) zaustavi na posljednjoj oznaci skale. Skala ima milimetarsku podjelu 0 – 10 mm, što odgovara ukupnoj visini konusnog prstena. Nakon toga pokretna se sonda s

valjkom podigne u krajnji gornji položaj gdje se učvrsti. Sonda s valjkom se spusti uz pridržavanje, da bez pritiska nalegne na gornju površinu ispitivane paste i pusti se da vlastitom masom od 300 ± 2 g prodire kroz cementnu pastu. Poslije 30 sekundi očita se položaj oznake na skali. Smatra se da cementna pasta ima standardnu konzistenciju ako se valjak zaustavi na 5 do 7 mm iznad ploče.

Ako se gornji valjak kod ispitivanja zadrži iznad 7 mm ili prijeđe 5 mm mora se napraviti nova cementna pasta s povećanom ili smanjenom količinom vode i ponoviti ispitivanje.



Slika 2. Vicat-ov aparat

3.4. Ispitivanje vremena vezanja

Vrijeme vezanja predstavlja vrijeme koje prođe od trenutka dodavanja vode cementu do trenutka kada cementna pasta postigne predviđeni stupanj otvrdnjavanja kod temperature okoliša 20 ± 2 ºC i relativne vlažnosti zraka najmanje 50%. Vrijeme vezanja se određuje aparatom po Vicat-u (Slika 2.), a za određivanje vremena vezanja upotrebljavaju se paste standardne ili normalne konzistencije. Početak i kraj vezanja određuju se s cementnom pastom kojom je određena i standardna konzistencija. Na Vicat-aparatu se valjak zamijeni iglom i dodatnim utegom tako da igla i sonda imaju masu 300 g. Igla se uz pridržavanje spušta do gornje površine paste u prstenu, a zatim se pusti slobodno padati. Početak vezanja smatra se trenutak kad se igla, prolazeći kroz pastu, zaustavi 3 do 5 mm iznad staklene podloge. Ako se igla prolazeći kroz pastu ne zaustavi na visini 3 do 5 mm iznad staklene podloge, znači da još nije nastupio početak vezanja. U tom slučaju se igla izvuče, očisti i poslije nekoliko minuta ponovo pusti kroz pastu. To se ponavlja sve dok se igla ne zaustavi 3 do 5 mm iznad staklene podloge, što se mora ustanoviti na 3 proizvoljno odabrana mjesta, ali ne na krajevima ispitivane paste u prstenu. Taj trenutak se smatra kao početak vezanja, a vrijeme proteklo od dodavanja vode cementu do početka vezanja je vrijeme početka vezanja.

3. 5. Mjerenje čvrstoće

Čvrstoće na savijanje i pritisak za bilo koju vrstu cementa predstavljaju jedan od najznačajnijih podataka jer se prema tim vrijednostima cementi razvrstavaju u klase. Čvrstoća na savijanje cementa predstavlja naprezanje pri lomu, utvrđen standardnim ispitivanjem na savijanje standardnih uzoraka, izrađenih od standardnog morta pri određenoj starosti i tretiranih na standardni način do dana ispitivanja. Čvrstoća na pritisak cementa, pri određenoj starosti standardnog morta, predstavlja naprezanje pri lomu, utvrđen standardnim ispitivanjem na pritisak polovina standardnih uzoraka, koji preostaju poslije ispitivanja čvrstoće na savijanje.

Uzorci za ispitivanje čvrstoće cementa rade se od standardnog morta. Prostorija u kojoj se priprema mort mora imati relativnu vlažnost od najmanje 50%, dok temperatura zraka, sastojaka za pripremu morta i ostale opreme iznosi 20 $\pm$ 2°C. Standardni mort se priprema i stavlja u trodjelni kalup u kojem se oblikuju standardni uzorci (prizme). Trodjelni kalup se pričvrsti za vibracijski stol i podesi na ukupno vrijeme vibriranja od 120 sekundi. U toku prvih 45 sekundi punimo kalup pripremljenim standardnim mortom tako da se u prvih 15 sekundi puni polovica kalupa, zatim se 15 sekundi vrši vibriranja, te na kraju druga polovica kalupa u zadnjih 15 sekundi. Dalje se vrši vibriranje u toku 75 sekundi, te se vibrator isključi. Ovako pripremljeni uzorci zajedno s kalupom stavljaju se u prostor temperature 20 $\pm$ 2°C i relativne vlažnosti najmanje 90%, gdje ostaju najmanje 20 sati.

Čvrstoća na savijanje određuje se na tri pripremljene prizme dužine 160 mm, širine i visine po 40 mm pomoću aparata s odgovarajućim uređajem (Mihaelisovom vagom). Prizma se postavlja centrično na dva valjkasta oslonca koji su pokretni oko svojih osi, s rasponom 106,7 mm. Savija se do loma silom koja preko prenosnog valjka postavljenog na sredini djeluje na prizmu upravo na pravac nabijanja. Promjeri oslonca i prenosnog valjka mase su po 1 cm. Silu treba postupno povećavati brzinom od 50 N/sek.

Čvrstoća na savijanje se izračunava po izrazu: $Q_s = \frac{F}{A}$

gdje je: F - sila loma u N

A - površina presjeka prizme u mm^2

Prilikom ispitivanja čvrstoće na savijanje, standardni uzorak se lomi po nepravilnoj površini koja se nalazi približno u sredini raspona, pri čemu se dobiju dvije približno polovične prizme u odnosu na polazni standardni uzorak.

Čvrstoća na pritisak određuje se na 6 polovina prizmi dobivenih nakon određivanja čvrstoće na savijanje. Svaka polovina stavlja se između dvije ploče od volfram-karbida i čelika određene tvrdoće, debljine najmanje 10 mm, a dužine i širine 40 $\pm$ 0,1 mm tako da pritisna površina s jedne strane polovine iznosi 1600 mm^2. Ove ploče se postavljaju centrično tako da imaju istu horizontalnu projekciju. Ploče se zajedno s prizmom postavljaju u prešu, te se pritisak povečava brzinom od 1,5 N/mm^2 u sekundi sve do loma[4].

Čvrstoća na pritisak se izračunava prema sljedećem izrazu: : $Q_p = \frac{F}{A}$

gdje je: F - sila loma u N

A - površina presjeka prizme u mm^2

4. REZULTATI

U pripremnim ispitivanjima određena je standardna konzistencija cementne paste, a rezultati su predočeni u tablici 2.

Tablica 2. AC : Određivanje standardne konzistencije cementne paste

m(cementa) / g	V(H_2O) /cm^3	visina igle / mm	početak vezanja / s	kraj vezanja / s
400	85	30	-	-
400	100	0	-	-
400	89	1	-	-
400	90	3	-	-
400	91	4	-	-
400	92	5	15840	16620

Na 400 g aluminatnog cementa potrebno je dodati 92 cm^3 vode za dobivanje paste standardne konzistencije. Odnos količine vode i cementa iskazuje se vodocementnim faktorom (v / c) koji za ovu vrstu cementa iznosi 23%.

Ispitivanje utjecaja raznih masenih udjela litij karbonata na brzinu vezanja AC obavljeno je sa svrhom odabira masenog udjela soli koji cementnoj pasti daje vrijeme vezanja pogodno za daljnja istraživanja. Rezultati ispitivanja predočeni su u tablici 3.

Tablica 3. Litij karbonat: Vremena vezanja AC pri različitim masenim udjelima Li_2CO_3

$w(Li_2CO_3)$ / %	vrijeme vezanja / s
0	15840
0,0005	10870
0,001	9855
0,005	3250
0,01	820
0,05	290
0,1	B
0,5	T

B - brzo vezanje do kojeg je došlo tijekom miješanja AC s otopinom soli

T - trenutno vezanje do kojeg je došlo odmah po dodatku otopine soli AC

Obavljena su istraživanja čvrstoće na savijanje i čvrstoće na tlak AC uz dodatak 0,05% litij karbonata. Rezultati istraživanja predočeni su u tablicama 4 i 5.

Tablica 4. Litij karbonat: Čvrstoća na savijanje (maseni udio soli 0,05%)

Vrijeme / dani	Čvrstoća na savijanje / MPa	
	AC + Li_2CO_3	AC
1	7,2	8,4
3	7,5	8,9
7	8,3	9,9
28	9,2	10,7

Tablica 5. Litij karbonat: Čvrstoća na tlak (maseni udio soli 0,05%)

Vrijeme / dani	Čvrstoća na tlak / MPa	
	AC + Li_2CO_3	AC
1	48.0	52.0
3	53.7	58.9
7	60.5	63.0
28	69.3	71.2

Obavljena su istraživanja ranih čvrstoća morta AC uz dodatak litij karbonata različitih masenih udjela. Rezultati istraživanja predočeni su u tablici 6.

Tablica 6. Litij karbonat: Čvrstoća na tlak AC (maseni udio soli 0,05; 0,03; 0,01, V/C 0,44)

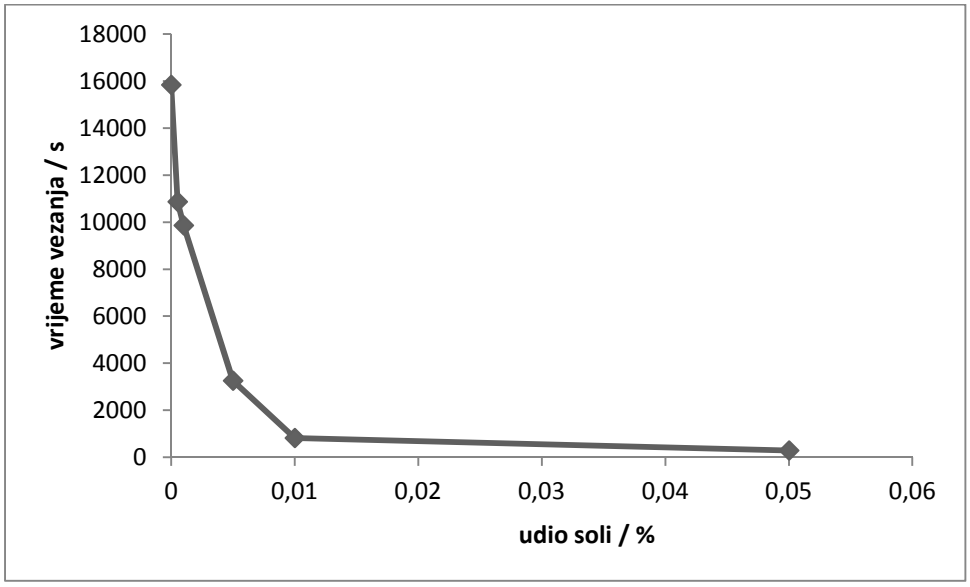
t / h	Čvrstoća na tlak / MPa			
	AC	AC + w(Li_2CO_3)		
		0,05 %	0,03 %	0,01 %
0,5	x	0,69	x	x
1,0	x	3,37	x	x
1,5	x	4,96	n	n
2,0	x	10,31	8,14	4,25
2,5	x	14,84	n	n
3,0	x	16,12	16,12	11,77
3,5	0,91	18,25	n	n
4,0	3,70	27,15	27,75	28,33
4,5	12,95	28,17	n	n
5,0	18,59	31,60	33,95	37,25
5,5	30,06	34,21	n	n
6,0	33,20	36,89	n	n
6,5	36,08	37,17	n	n
7,0	40,52	38,33	45,00	48,50
8,0	44,52	38,47	n	n
9,0	48,19	39,89	n	n
10,0	50,97	41,08	46,21	54,69
15,0	58,14	42,46	48,44	57,71
20,0	58,46	43,07	53,75	60,00
2160	92,50	68,70	85,00	91,00

x – mjerenje se nije moglo provesti jer je uzorak bio premekan i nije ga bilo moguće izvaditi iz kalupa

n – mjerenje nije provedeno

5. RASPRAVA

Ispitivanje utjecaja raznih masenih udjela litij karbonata na brzinu vezanja aluminatnog cementa obavljena su sa svrhom odabiranja masenog udjela alkalijskih soli koji pasti AC daju vrijeme vezanja pogodno za daljnja istraživanja. Rezultati istraživanja predočeni u tablici 3 i na slici 2 ukazuju da litij karbonat ubrzava vezanje AC pri svim ispitivanim masenim udjelima.



Slika 3. Litij karbonat: vremena vezanja AC pri različitim masenim udjelima

S povećanjem masenog udjela soli ubrzava se reakcija vezanja. Čak i uz maseni udio soli 0,0005% vezanje AC ubrzano je za više od 30% u odnosu na aluminatni cement bez dodatka soli. Pri većim masenim udjelima Li_2CO_3, primjerice 0,1%, do vezanja je došlo tijekom miješanja AC u mješalici, a pri udjelu od 0,5% soli, AC je vezao trenutno po dodatku otopine litij karbonata.

Obavljena su i istraživanja čvrstoće na tlak i čvrstoće na savijanje AC kao i AC uz dodatak litij karbonata. Rezultati ispitivanja predočeni su u tablici 4 i 5.
Iz rezultata ispitivanja vidljivo je da tijekom vremena dolazi do povećanja čvrstoće na tlak i savijanja, kako na ispitivani AC tako i na AC uz litij karbonat. Dodatak litij karbonata smanjuje čvrstoću na tlak u usporedbi s AC nakon 28 dana. Kako je razvoj čvrstoća u

direktnoj vezi s napredovanjem reakcije hidratacije, obavljena su mjerenja ranih čvrstoća AC i AC uz dodatak litij karbonata, a rezultati su prikazani u tablici 6.

U ispitivanjima čvrstoće na tlak AC bez dodatka litij karbonata u razdoblju indukcije od 3 sata, čvrstoće se nisu mogle odrediti. Tek nakon tri i pol sata ispitivani uzorci AC pokazali su mjerljivu čvrstoću od 0,91 MPa. Nakon 6 sati čvrstoća na tlak iznosila je 33,20 MPa, da bi nakon 20 sati ispitivani uzorci AC dosegli čvrstoću od 58,46 MPa. AC uz dodatak 0,05% litij karbonata pokazuje već nakon pola sata čvrstoću na tlak od 0,69 MPa, nakon 1 sat čvrstoću na tlak 3,37 MPa, a nakon 6 sati čak 36,89 MPa. Očito je da litij karbonat uz znatno ubrzavanje vezanja AC, uzrokuje i vrlo rane početne čvrstoće u usporedbi s izvornim AC[5].

6. ZAKLJUČAK

Litijeva sol (Li_2CO_3) znatno ubrzava vezanje aluminatnog cementa te se može primijeniti za pripremu brzovezujućeg i brzootvrdnjavajućeg cementnog materijala.

Litijeve soli skraćuju razdoblje indukcije nastajanja kalcij-aluminathidrata zbog uklanjanja nukleacijske barijere tih hidrata.

Povećanjem masenog udjela litijevih soli skraćuje se vrijeme vezanja, a pravilnim izborom masenog udjela može se pripraviti brzovezujući i brzootvrdnjavajući materijal točno određenog vremena vezanja.

Litij karbonat kao ubrzivač vezanja dovodi do vrlo ranih čvrstoća što je posebice važno za praktičnu primjenu brzovezujućih i brzootvrdnjavajućih cementnih materijala.

7. LITERATURA

1. Matusinović, T., Vrbos, N., Alkali Metal Salts as Set Accelerators for High Alumina Cement, Cem Concr Res 23 (1993) 177-186

2. Grube, H., Rechenberg W., Durability of concrete structures in acidic water, Cem Concr Res 19 (1989) 783-792

3. Đureković, A., Cement, cementni kompoziti i dodaci za beton, Školska knjiga, Zagreb, 1996.

4. Mangabhai, R. J., Calcium Aluminate Cements, E. & F. N. Spoon, London, 1990.

5. Matusinović, T., Inženjerstvo mineralnih veziva, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2001.

6. Matusinović, T., Vrbos, N., Čurlin, D., Lithium Salts in Rapid Setting High Alumina Cement Materials, Ind Eng Chem Res 33 (1994) 2795

8. ŽIVOTOPIS

Rođena sam 02.09.1992. u Zagrebu. Završila sam Osnovnu školu Velika Mlaka, a 2007. godine upisala XIII. gimnaziju u Zagrebu. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, studij Kemija i inženjerstvo materijala, upisala sam 2011. godine. U veljači 2015. godine u sklopu fakulteta odradila sam stručnu praksu u Plivi.