

Wpływ węglanu litu na właściwości fizyczne cementu glinowego

The influence of lithium carbonate on the properties of calcium aluminate cement

1. Wstęp

Szybki rozwój technologii produkcji i wzrost wymagań w stosunku do zapraw specjalnych powoduje ciągłe poszukiwanie możliwości modyfikacji tradycyjnie stosowanych do tego celu spoiw oraz czynników wpływających na właściwości tych zapraw. Stosowanie cementu glinowego do produkcji zapraw budowlanych wynika przede wszystkim z dużej szybkości przyrostu wytrzymałości. Szybki przyrost wytrzymałości zaprawy wymagany jest na przykład w celu uzyskania dużej przyczepności do płytek, po krótkim okresie twardnienia zapraw klejowych typu F, zgodnych z normą PN-EN 12004. Odpowiada ona wytrzymałości na rozciąganie wynoszącej co najmniej 0,5 MPa po 6h po zmieszaniu zaprawy z wodą.

W praktyce jako spoiwo w zaprawach klejowych typu F najczęściej stosuje się mieszaniny cementu glinowego z portlandzkim. Prace dotyczące mieszania cementu portlandzkiego z cementem glinowym podają, że możliwe jest to tylko w określonych proporcjach (1-5). Przy zawartości jednego z cementów w mieszaninie od 20 do 80 % występuje bardzo szybkie wiązanie. Czas wiązania mieszaniny cementu portlandzkiego i glinowego uzyskany przez Robsona (4) przedstawiono na rysunku 1. Jak wynika z tych badań czas wiązania zaczynów z cementu glinowego i portlandzkiego jest tym krótszy im większy jest udział obu cementów w tej mieszaninie.

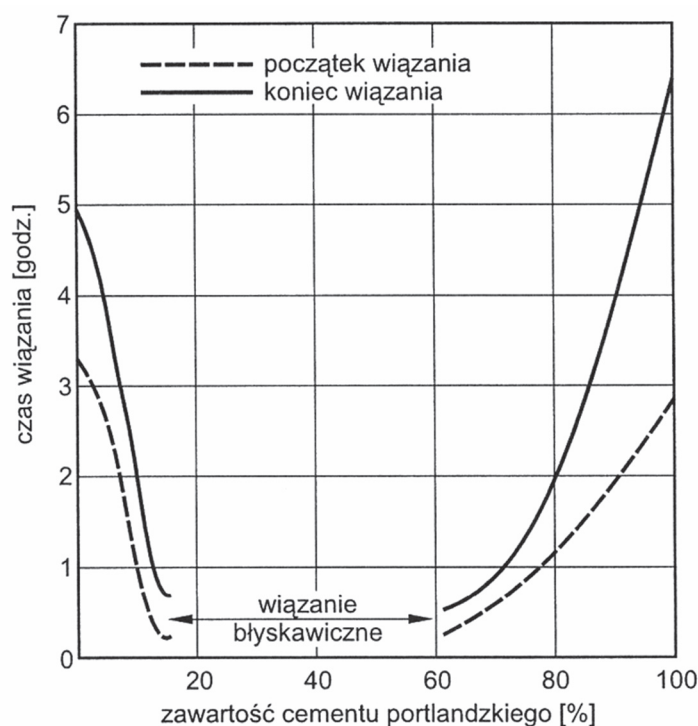
Stosowanie do produkcji cementowych zapraw klejowych domieszek, najczęściej metylocelulozy i proszków ulegających powtórnej dyspersji, powoduje znaczne wydłużenie czasu wiązania. Czas wiązania i szybkość narastania wytrzymałości zaprawy, nawet w przypadku mieszaniny cementu glinowego i portlandzkiego w stosunku 1:1, jest zbyt mała. W celu uzyskania wymaganej przyczepności wczesnej zaprawy do płytek konieczne jest stosowanie dodatkowo domieszek, przyspieszających wiązanie spoiwa.

Dane literaturowe dotyczące możliwości przyspieszania wiązania i twardnienia cementu portlandzkiego są bardzo liczne (1,3,6-8). Inaczej jest w przypadku cementu glinowego. Według dostępnych danych silny wpływ na hydratację cementu glinowego wykazują sole litu, wodorotlenki sodu i potasu, cement portlandzki, tlenek

1. Introduction

Quick development of the special mortars technology and increase of the demand to the special mortars, are causing the constant searching of the possibility of traditional binders modification, used for their production. The main goal is to assure the better properties of these mortars.

The usage of calcium aluminate cement for production of the special mortars is caused principally by quick strength development of these mortars, assured by this binder. The quick strength development is necessary principally to assure the high adhesion after a short hardening period of these tile adhesives of type F,



Rys. 1. Czas wiązania mieszaniny cementu portlandzkiego z glinowym (4)

Fig. 1. Setting time of the mixture of Portland and calcium aluminate cements (4)

wapnia i półwodny siarczan wapnia (2, 9, 10). Wpływ niewielkiego dodatku soli litowców na właściwości zaczynów i zapraw z cementu glinowego był także przedmiotem nielicznych badań (9,10). Badania te dotyczyły czasu wiązania i wytrzymałości zapraw z cementu glinowego w okresie 20h, po zmieszaniu z wodą (9,10). Wykazują one, że najkrótszy czas wiązania i największe przyspieszenie twardnienia cementu glinowego powoduje dodatek soli litu.

Biorąc pod uwagę opublikowane wyniki badań oraz łatwość uzyskania związków chemicznych, które mogą być zastosowane w zaprawach klejowych, podjęto badania mające na celu ocenę wpływu węglanu litu na właściwości zaczynów i zapraw z cementu glinowego.

2. Opis doświadczeń

2.1. Zakres badań, stosowane materiały i metody

W celu ustalenia korzystnej zawartości węglanu litu wykonano badania czasu wiązania i wytrzymałości zaczynów i zapraw z cementu glinowego. W badaniach zastosowano następujące ilości Li_2CO_3 : 0,015, 0,03%, 0,05%, 0,08%, 0,1 % w stosunku do masy cementu. Dla celów porównawczych przeprowadzono także badania cementu bez dodatku tego węglanu.

Badano próbki o wymiarach 4x4x16 cm z zapraw zawierających 1350 g piasku normowego oraz 500 g cementu glinowego, zgodnie z wytycznymi normy PN-EN 14647:2007, oznaczając wytrzymałość na ściskanie po 6 h i 24 h hydratacji. Z uwagi na znaczne skrócenie czasu wiązania zapraw przy normowym stosunku $w/c=0,4$, co uniemożliwiało poprawne zaformowanie beleczek, a w niektórych wypadkach nawet wymieszanie zaprawy, badania wykonano utrzymując stosunek $w/c = 0,45$, dobrany dla zaprawy o największej zawartości węglanu litu.

Wszystkie próbki rozformowywano po 6 h \pm 15 min przechowywania w komorze klimatycznej ($t=20\pm 1^\circ\text{C}$, $\text{RH}<90\%$). Wytrzymałość po 6 h badano bezpośrednio po rozformowaniu próbek, natomiast przed pomiarem wytrzymałości po 24 h, próbki przechowywano w wodzie, w temperaturze $20\pm 1^\circ\text{C}$. Czas wiązania zaczynów oznaczono przy stałym $w/c = 0,45$, a próbki przechowywano w wodzie, zgodnie z normą PN-EN 14647:2007.

Na podstawie wstępnych badań wytrzymałości po 6 i 24 h twardnienia wytypowano korzystny dodatek węglanu litu wynoszący 0,03 % w stosunku do masy cementu. Wytrzymałość na ściskanie zapraw z tym dodatkiem węglanu litu badano po 1h, 2h, 4h, 6h, 24 h oraz po 7 i 28 dniach twardnienia, a także, dla porównania, bez dodatku tej domieszki..

Pomiar wytrzymałości po czasie krótszym niż 6 h wykonywano na próbkach przechowywanych w szczelnym pojemniku, w wilgotności większej od 95% WW, natomiast próbki do badań po 24 h i dłuższym twardnieniu przechowywano w wodzie.

Badania porowatości zaczynów wykonał dr Pędzich [Raport z badań nr. 111/14 Akademii Górniczo-Hutniczej], stosując porozymetr

conforming to the PN-EN 12004 standard. This adhesion strength should be at list 0.5 MPa after 6 h of mortar hardening.

In practice, as a binder in the tiles adhesives of type F the most frequently the mixture of calcium aluminate with Portland cement is used. As it can be found in the technical literature (1-4) the mixture of calcium aluminate cement with Portland cement should has only limited proportion, of both binders. The content of one cement in the mixture in the range from 20 to 80% a very quick set is causing (1-5). The Robson's (4) setting time test of the mixture of these two cements is shown on Fig. 1. The setting time of this mixture is the shorter the highest is the ratio of the individual cements.

However, the application of admixture to the produced adhesives for tiles, chiefly the methylcellulose and redispersive powders, causes significant increase of the setting time. The setting time and the rate of mortar strength development, even in the case of the mixture of calcium aluminate and Portland cements in the ratio 1:1, is too low. In order to assure the demanded adhesion after a short time it is necessary to apply additionally the admixture, accelerating the set of mortars.

In technical literature the numerous papers can be find dealing with the acceleration of setting and hardening of Portland cement (1,3,6-8). It is not the case of calcium aluminate cement. The authors found only some information that strong effect on calcium aluminate cement hydration have the compounds of lithium, sodium and potassium, calcium hydroxide and gypsum semihydrate (2,9,10,11). However, the influence of the low alkali metals addition on the paste and mortar from calcium aluminate cement was seldom studied (9,10). These works were embracing the measurements of setting time and strength of calcium aluminate cement in the period of 20 h (9,10). The obtained results show that the shortest setting time and the highest rate of hardening can be obtained in the case of lithium salts addition (9,10).

Taking into account the results of published works, the influence of lithium carbonate was studied experimentally, and the results are presented in this paper.

2. Experiments

2.1. Methods and materials

In order to establish the favourable content of lithium carbonate in adhesives the setting time and compressive strength of calcium aluminate paste and mortar were tested. The following Li_2CO_3 addition was used: 0.015%, 0.03%, 0.05%, 0.08% and 0.1% by mass of cement. For comparison calcium aluminate cement without addition was also tested.

For tests the mortar samples were produced which contained 1350 g of standard sand and 500 g of calcium aluminate cement, according to the standard PN-EN 14647:2007, after 6 h and 24 h of curing. The setting time was very short for the standard ratio of w/c equal 0.4, which make impossible to samples demoulding and even in some cases proper casting of the mortar in the moulds,

rtęciowy PoreMaster 60 firmy Quantachrome. Badane były próbki zaczynów z cementu glinowego bez i z dodatkiem Li_2CO_3 wynoszącym 0,03% i 0,10 % w stosunku do masy cementu, po 6 i 24 godzinach hydratacji.

Do badań zastosowano:

- cement glinowy Górkal 40, zgodny z PN-EN 14647:2007.
- piasek normowy CEN, zgodny z PN-EN 196-1.
- węglan litu cz.d.a.

2.2. Wyniki badań

2.2.1. Badanie czasu wiązania i wytrzymałości zapraw z różną ilością domieszki

Wyniki badań czasu wiązania zaczynów z cementu glinowego z różnym dodatkiem węglanu litu przedstawiono w tablicy 1.

Tablica 1 / Table 1

CZAS WIĄZANIA CEMENTU GLINOWEGO Z RÓŻNYM DODATKIEM WĘGLANU LITU.

SETTING TIME OF CALCIUM ALUMINATE CEMENT WITH DIFFERENT ADDITION OF LITHIUM CARBONATE

Dodatek węglanu litu Lithium carbonate, %	Czas wiązania/setting time, min	
	Początek/initial	Koniec/final
0,000	465	500
0,015	23	40
0,030	18	33
0,050	9	10,5
0,080	5,75	6,5
0,100	4,5	5

Dodatek węglanu litu powoduje znaczne skrócenie czasu wiązania, co przy dodatku 0,08% w stosunku do masy cementu uniemożliwia poprawne zaformowanie próbek z normowym stosunkiem $w/c = 0,4$. Z tego względu konieczne było zwiększenie dodatku wody w zaprawie i wykonywanie pomiarów przy $w/c = 0,45$. Przy tak dobranej ilości wody początek wiązania cementu glinowego bez dodatku Li_2CO_3 wynosił 7,75 h. Dodatek węglanu litu wynoszący 0,015 % w stosunku do masy cementu powoduje prawie dwudziestokrotne skrócenie początku wiązania, natomiast przy dodatku 0,10% węglanu litu, początek wiązania następuje niezwykle szybko, już po 5 minutach (tablica 1).

Przy zwiększaniu dodatku Li_2CO_3 skróceniu ulega również interwał pomiędzy początkiem i końcem wiązania, który w przypadku zawartości tej domieszki równej 0,01 % wynosi około 30 sekund. Z uwagi na czas wykonania obróbki technologicznej zapraw stosowanie większego dodatku Li_2CO_3 niż 0,03% jest niemożliwe.

Wyniki badań wytrzymałości zapraw z cementu glinowego z różnym dodatkiem węglanu litu przedstawiono w tablicy 2 oraz na rysunkach 2 i 3.

then the for the tests the ratio was increased to $w/c = 0.45$, chosen for the mortar with the highest lithium carbonate addition.

All samples were demoulded after 6 h +/-15 min curing in the chamber at 20°C and RH of about 90%. The compressive strength was measured after 6 h, directly after demoulding of the bars, however, before the test after 24 h, the specimens were cured in water at 20°C.

The setting time was tested at $w/c = 0.45$ and the samples were stored in water, according to PN-EN 14647:2007.

On the basis of the preliminary compressive strength measurements after 6 and 24 h of hardening, the favourable addition of lithium carbonate was chosen, at the level of 0.03% by mass of cement. The compressive strength of the mortars were tested after 1 h, 2 h, 4 h, 6 h, 24 h as well as after 7 days and 28 days. For comparison the mortars of calcium aluminate cement without lithium addition were also tested. The samples for strength measurements were stored till 6 h in climatic chamber at 20°C and RH over 95%, and after 24 h as well as for longer period, in water.

The porosity determination was executed by Dr Z Pędzich [Report nr III/14 Academy of Mining and Metallurgy] and the apparatus PoreMaster 60 of Quantachrome was used. The samples of calcium aluminate cement paste after 6 and 24 h were tested.

For the tests the following materials were used:

- calcium aluminate cement Górkal 40, according to PN-EN 14647:2007,
- standard sand, according to PN-EN 196-1,
- lithium carbonate, analytically pure.

2.2. Results of experiments

2.2.1. Setting time and compressive strength of the calcium aluminate cement samples, with different lithium carbonate addition

The setting time of calcium aluminate paste with different Li_2CO_3 addition is depicted in table 1.

The lithium carbonate addition is causing significant shortening of setting time, which already with the addition of 0.08% by mass of cement make impossible the correct casting of the mortars in the moulds, with normal $w/c = 0.4$. It was the reason for increase of this ratio in the mortars to 0.45.

At this water content the initial setting time of calcium aluminate cement, without Li_2CO_3 addition, is about 7.5 h, however, the addition of lithium equal to 0.015% by mass of cement causes the drastic shortening of the initial setting time to 23 min. The increasing lithium carbonate addition is causing further setting acceleration and with 0,1% it is lower than 5 min [Table 1].

The results of the mortars strength of calcium aluminate cement with different additions of lithium carbonate are shown in Table 2 and Figs. 2 and 3.

Dodatek Li_2CO_3 powoduje wzrost wytrzymałości zaprawy na ściskanie po 6 h, niezależnie od zawartości tej domieszki. Największy przyrost wytrzymałości na ściskanie po 6 h twardnienia uzyskano przy dodatku węglanu litu wynoszącym 0,03%, natomiast większy dodatek powoduje stopniowe zmniejszenie wytrzymałości.

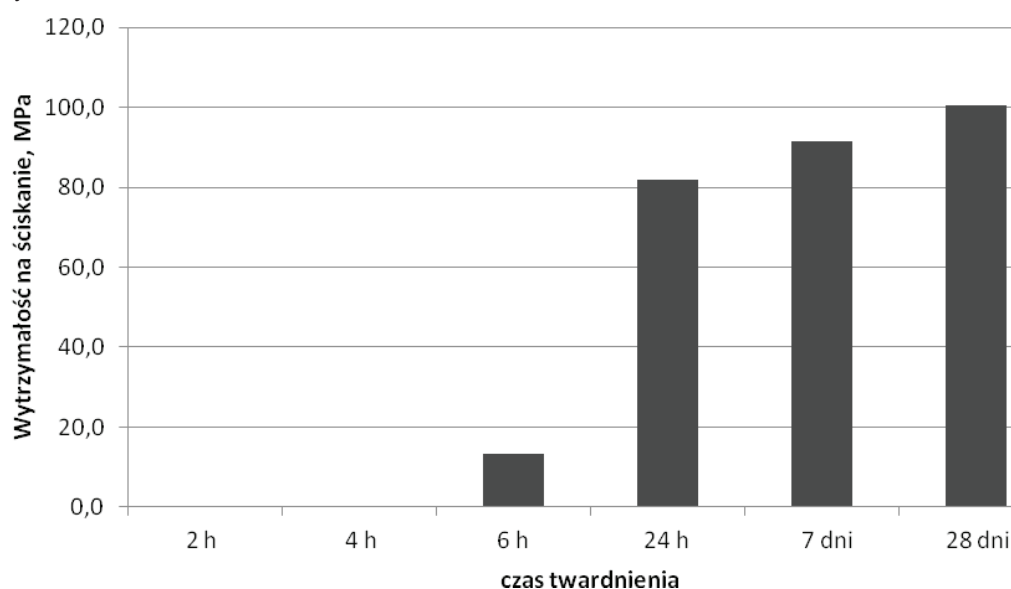
Pomiar wytrzymałości na ściskanie po 24 h twardnienia zaprawy z dodatkiem 0,03% Li_2CO_3 wykazał, że jest ona dwukrotnie mniejsza, a w przypadku zaprawy z dodatkiem 0,10% Li_2CO_3 czterokrotnie mniejsza niż wytrzymałość zaprawy bez dodatku węglanu litu [tablica 2]. Dodatek węglanu litu, niezależnie od jego zawartości, powoduje zmniejszenie przyrostu wytrzymałości pomiędzy 6 a 24 godzinami twardnienia. Z tego względu konieczne było sprawdzenie wpływu dodatku węglanu litu na właściwości zaprawy po dłuższym czasie.

Tablica 2 / Table 2

WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE CEMENTU GLINOWEGO W Z RÓŻNYM DODATKIEM Li_2CO_3

COMPRESSIVE STRENGTH OF CALCIUM ALUMINATE CEMENT WITH DIFFERENT ADDITION OF Li_2CO_3

Dodatek węglanu litu/ Li_2CO_3 , %	Wytrzymałość/strength, MPa	
	po 6 h	po 24 h
0,000	14,2	79,1
0,015	32,1	38,0
0,030	34,3	36,0
0,050	30,8	34,8
0,080	20,0	20,7
0,100	18,2	19,1



Rys. 2. Wytrzymałość na ściskanie zapraw z cementu glinowego bez dodatku węglanu litu

Fig. 2. Compressive strength of the calcium aluminate mortars, without lithium carbonate

2.2.2. Badania wytrzymałości zaprawy z dodatkiem 0,03% Li_2CO_3

Biorąc pod uwagę wyniki badań przedstawione w poprzednim punkcie zbadano wpływ dodatku 0,03% Li_2CO_3 na wytrzymałość zaprawy po dłuższym czasie twardnienia. Dodatkowo zbadano także wytrzymałość tej zaprawy po 2 i 4 godzinach twardnienia [tablica 3, rysunek 4]. Zbadano także wytrzymałość zaprawy bez dodatku węglanu litu. Wyniki badań podano w tablicy 3 oraz na rysunku 4.

W przypadku zapraw z cementu glinowego bez dodatku węglanu litu nie ma możliwości rozformowania próbek w czasie krótszym od 5 h, po zmieszaniu zaprawy z wodą. Natomiast po 6 h twardnienia zaprawa ta ma wytrzymałość na ściskanie około 15 MPa, a duży przyrost wytrzymałości, do około 80 MPa, następuje po 24 h twardnienia. W późniejszym okresie przyrost wytrzymałości jest już bardzo powolny i po 28 dniach twardnienia osiąga ona około 100 MPa.

The lithium carbonate addition caused the significant increase of compressive strength, even at very low content of this carbonate, equal to 0,03% [Fig. 3]. The compressive strength after 6 h is the highest at this Li_2CO_3 content, but is decreasing gradually for higher additions [Table 2].

However, the compressive strength of the mortar from calcium aluminate cement with 0.03% of Li_2CO_3 addition after 24 h is two-fold lower and with 0.10% addition four-fold lower than the strength of mortar from cement without this admixture [Table 3]. Lithium carbonate addition, independently of its content, is causing the decrease of strength development between 6 and 24 hours of hardening. For this reason it was necessary to check the effect of lithium carbonate on strength of mortars after longer curing time. The result of this test is presented in the next point.

2.2.2. Compressive strength of the mortar from cement with 0.03% of Li_2CO_3

Taking into account the results of tests presented in the previous point the effect of the 0.03% of lithium carbonate addition on com-

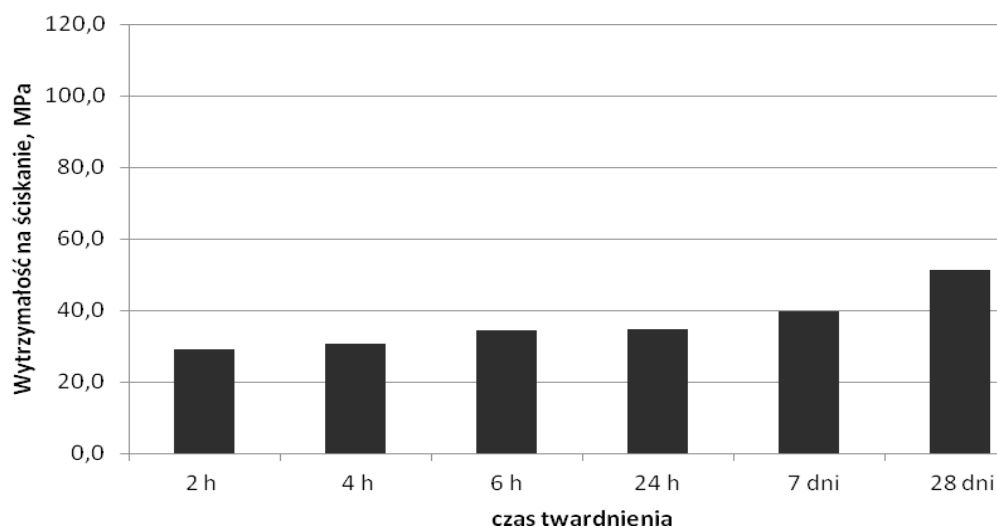
Zaprawa z cementu glinowego z dodatkiem 0,03 % węglanu litu już po 2 h twardnienia ma wytrzymałości na ściskanie wynoszącą prawie 30 MPa, a po 6 godzinach twardnienia przekracza 34 MPa [tablica 3, rysunek 4].

Wytrzymałość zaprawy z dodatkiem 0,03% węglanu litu po 6 godzinach twardnienia jest około pięciokrotnie większa niż cementu bez dodatku węglanu litu (tablica 3, rysunek 4). Jest więc około pięciokrotnie większa od cementu bez domieszki. Zgodnie z prawidłowością występującą w przypadku przyspieszaczy wiązania, także w przypadku dodatku węglanu litu, występuje znaczny wzrost wytrzymałości w stosunku do wzorca po krótkim czasie twardnienia, a znacznie wolniejszy po dłuższym (11). W przypadku cementu glinowego z dodatkiem Li_2CO_3 zmiany te zachodzą jednak po bardzo krótkim czasie, wynoszącym 24 godziny. Wytrzymałość na ściskanie cementu glinowego z dodatkiem węglanu litu po 28 dniach twardnienia osiąga tylko około 50 % wytrzymałości cementu bez dodatku.

2.2.3. Badania porowatości zaczynów

Zmiana szybkości twardnienia, a więc przebiegu hydratacji cementu, będzie miała duży wpływ na mikrostrukturę zaczynu, przede wszystkim na porowatość i strukturę porów. W celu potwierdzenia tych przypuszczeń przeprowadzono badania gęstości i porowatości zaczynów (dr Pędzich) z cementu glinowego bez oraz z dodatkiem Li_2CO_3 wynoszącym 0,03% i 0,10% po 6 i 24 h twardnienia, przy $w/c=0,40$. Wyniki tych wybranych właściwości zaczynów [gęstość pozorna i rzeczywista, objętość i zawartość porów oraz medianę promieni porów] przedstawiono w tablicy 4.

Jak można było oczekiwać największą porowatość po 6 h twardnienia miał zaczyn z cementu glinowego bez domieszki. Jednocześnie wykazał on największy spadek porowatości po 24 godzinach i była ona najmniejsza ze wszystkich próbek. Zaczyn z cementu z 0,1% Li_2CO_3 ma najmniejszą porowatość po 6 h, jednak porowatość obu zaczynów z cementu z domieszkami zmniejsza się bardzo powoli i po 24 h jest w obu tych próbkach znacznie większa niż w zaczynie bez domieszki. Występuje więc bardzo dobra korelacja porowatości i wytrzymałości zaczynów w całym badanym okresie. Zaznacza się także znaczna różnica w strukturze porów przypadku zaczynu bez i z dodatkiem 0,03% węglanu litu po 6 h twardnienia [rysunek 5]. Rozkład porów w zaczynie bez domieszki wykazuje dwa maksima: przy 10 nm i 1000 nm, szczególnie ten ostatni ma znaczny udział w całkowitej porowatości.



Rys. 3. Wytrzymałość na ściskanie zapraw z cementu glinowego z dodatkiem 0,03% węglanu litu

Fig. 3. Compressive strength of the calcium aluminate mortar with the addition of 0.03% Li_2CO_3

Tablica 3 / Table 3

WYNIKI BADAŃ WYTRZYMAŁOŚCI NA ŚCISKANIE CEMENTU GLINOWEGO BEZ DODATKU Z DODATKIEM WĘGLANU LITU W ILOŚCI 0,03 %

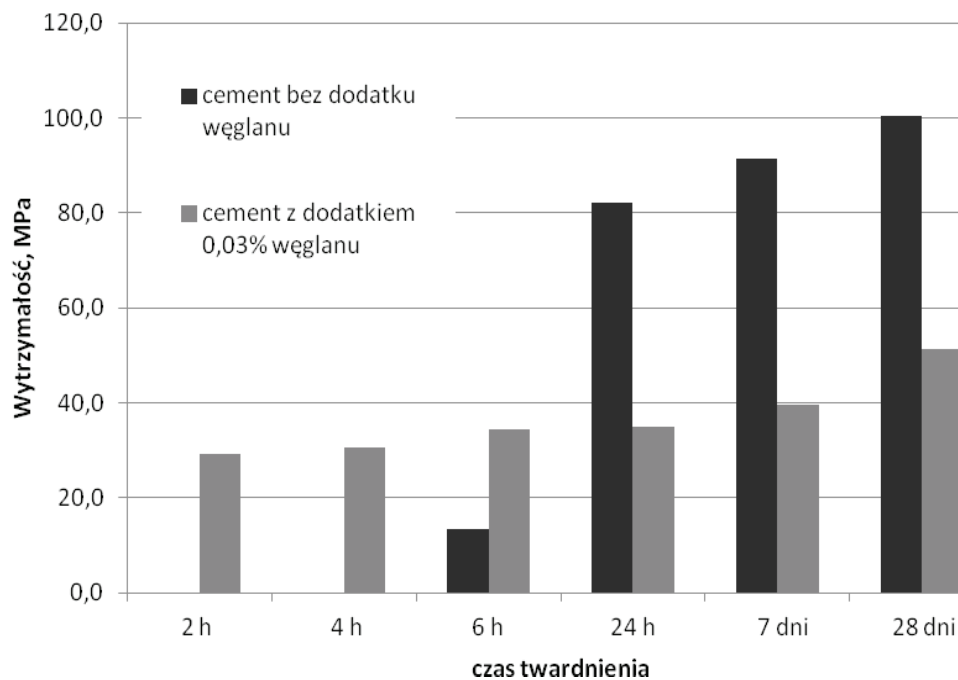
COMPRESSIVE STRENGTH OF CALCIUM ALUMINATE CEMENT WITHOUT AND WITH THE ADDITION OF 0.03% OF LITHIUM CARBONATE

Dodatek węglanu litu Li_2CO_3 , %	Wytrzymałość/Strength, MPa					
	2 h	4 h	6 h	24 h	7 dni/days	28 dni/days
0,00	0,0	0,0	13,4	82,0	91,4	100,4
0,03	29,2	30,5	34,3	34,8	39,6	51,4

pressive strength of mortars after longer curing time was tested [Table 3, Fig. 4]. The strength of the mortars from calcium aluminate cement without admixture was also shown in Table 3 and Fig. 4.

In the case of the mortars from calcium aluminate cement without admixture it was not possible to demould the samples after shorter time of hardening than 5 h. However, after 6 h the mortar strength was over 13 MPa and further hardening to 24 hours, caused significant strength increase to 80 MPa [Table 3].

The mortar of cement with 0.03% of lithium carbonate has the compressive strength after 2 h equal to almost 30 MPa and after 6 h its strength was higher than 34 MPa. However, further increase of strength was very limited and after 24 hours the strength achieved 34,8 MPa, only. This strength was significantly lower than the strength of mortar from cement without admixture, which exceeded 80 MPa [Table 3, Fig. 4]. It is according to the well known phenomenon that the setting accelerators (11) increase the strength of mortars after short period of hardening, but decrease it after longer time. In the case of calcium aluminate cement and lithium carbonate this longer time is, however, very short. The strength of mortar from cement with 0.03% addition of Li_2CO_3 is equal to 50% of strength without admixture, after 28 days of hardening.



Rys. 4. Wytrzymałość na ściskanie cementu glinowego bez i z dodatkiem 0,03% Li₂CO₃

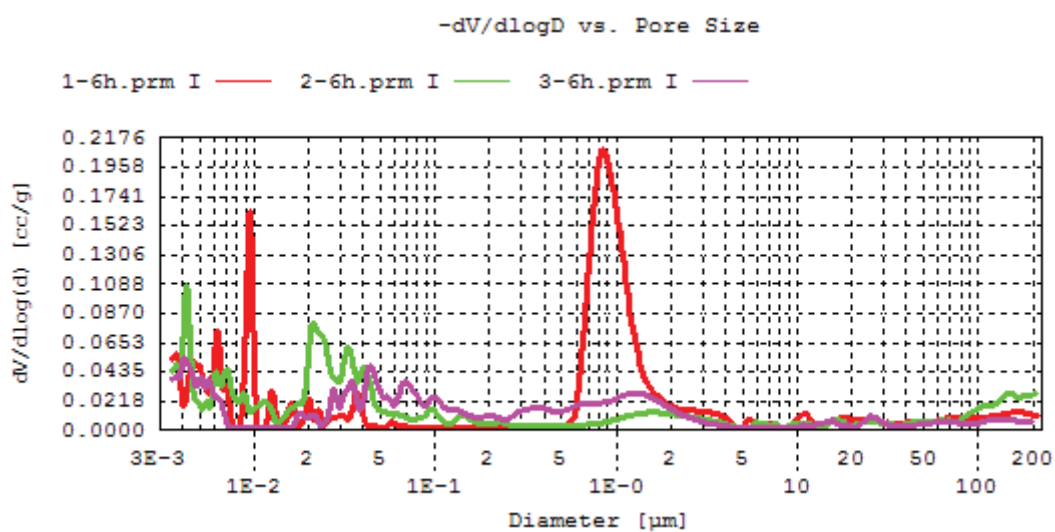
Fig.4. Compressive strength of calcium aluminate without and with 0.03% of Li₂CO₃

Tablica 4 / Table 4

WŁAŚCIWOŚCI ZACZYNU Z CEMENTU GLINOWEGO BEZ I Z DWOMA DODATKAMI WĘGLANU LITU

PROPERTIES OF CALCIUM ALUMINATE CEMENT PASTE WITHOUT AND WITH TWO ADDITION OF LITHIUM CARBONATE

Próbka/ Sample	Objętość porów Pores volume mm ³ /g	Gęstość pozorna Apparent density g/cm ³	Gęstość rzeczywista Specific gravity g/cm ³	Porowatość, Porosity %	Mediana Median nm
G 40_6h	91,8	2,02	2,48	18,5	862
G 40_24h	23,9	2,15	2,26	5,1	13
G40 +0,03% Li ₂ CO ₃ _6h	64,3	2,00	2,30	12,9	33
G40 +0,03% Li ₂ CO ₃ _24h	47,0	2,08	2,30	9,7	42
G40 +0,10% Li ₂ CO ₃ _6h	56,2	2,00	2,26	11,2	12
G40 +0,10% Li ₂ CO ₃ _24h	44,7	2,04	2,25	9,1	40



Rys. 5. Różniczkowy rozkład porów w zaczynach po 6 godzinach hydratacji; czerwone krzywe bez domieszki, zielone z dodatkiem 0,03% Li₂CO₃, różowe 0,1% Li₂CO₃

Fig. 5. The pores distribution in the paste after 6 h hydration; red curve without admixture, green curve with 0.03% Li₂CO₃, pink with 0.1% Li₂CO₃

3. Wnioski

Przeprowadzone badania wykazały, że węglan litu jest skutecznym przyspieszaczem wiązania i twardnienia cementu glinowego. Ta sól może stanowić dobrą domieszkę do produkcji zapraw klejowych do płytek, zapewniając nie tylko jej bardzo szybkie wiązanie, lecz także dużą wytrzymałość po dwóch godzinach twardnienia. Na podstawie przeprowadzonych badań wyznaczono także korzystny dodatek węglanu litu, który powinien być niewielki, tak aby jego zawartość w cemencie glinowym była bliska 0,03%.

Literatura / References

1. Kurdowski W. Chemia cementu i betonu, Wydawnictwa Polski Cement i PWN, Kraków, Warszawa 2010.
2. Bensted J.: Scientific aspects of high alumina cement. Cement Wapno Beton, 2004, **73**, 109-133, (2004).
3. A.M.Neville, Właściwości betonu, Wydawnictwo Polski Cement, Kraków 2000.
4. T.D. Robson The characteristics and applications of mixtures of Portland and high-alumina cements, 5th ICCB Tokyo t. I, s. 349, Tokyo 1968.
5. Gu P., Fu Y., Xie P., Beaudoin J.J.: A study of the hydration and setting behaviour of OPC-HAC pastes, Cem.Concr.Res, **24**, 682-694, (1994).
6. Massazza F., w "Advances in Cement Technology", [red. S.N.Gosh], s.569, Pergamon Press, Oxford 1963.
7. Jawed I, Skalny J., Young J. F., w „Structure and Performance of Cements”,[red. P. Barnes], s. 250, Appl. Science Publ., London 1963.
8. Tenoutasse N., Zement-Kalk-Gips, **20**, 459, (1967).
9. Matusinović T., Ćurlin: Lithium salts as set accelerators for high alumina cement, Cem.Concr.Res., **23**, 885-895, (1993).
10. Matusinović T., Vrbos N.: Alkali metal salt as set accelerators for high alumina cement, Cem.Concr.Res., **23**, 177-186, (1993).
11. Venuat M., „Adjuvants et traitements des mortiers et bétons”, M. Venuat, Paris 1971.

Normy:

PN-EN 12004+A1:2012 Kleje do płytek. Definicje i wymagania.

PN-EN 14647:2007 Cement glinowo-wapniowy. Skład, wymagania i kryteria zgodności.

PN-EN 196-1:2006 Metody badania cementu -- Część 1: Oznaczanie wytrzymałości.

2.2.3. Calcium aluminate pastes porosity

The dramatic change of setting and hardening rate, thus the cement hydration process, will have the high influence on the microstructure of the paste, chiefly on its porosity. In the aim to verify this presumption the research of the properties of the cement pastes after 6 and 24 hours hardening with 0.03% addition of lithium carbonate and without this admixture was conducted. The results of examined paste properties i.e. apparent and specific densities, pores volume, total porosity and median of pores are depicted in Table 4. The paste from cement without admixture has the highest porosity after 6 h, but the lowest after 24 hours. The paste with 0.1% of Li_2CO_3 has the lowest porosity, but the porosity of both pastes with admixture is decreasing with the very low rate, and they are much higher than of the paste without admixture, after 24 h. The good correlation with compressive strength after this hardening period, but also after 6 h, is thus found.

There are also significant differences in the pore structure of the cement paste without and with lithium carbonate addition of 0.03%, after 6 h of hydration [Fig. 5]. On the pore radius distribution in the paste without admixture there are two maximum: at 10 nm and at 1000 nm, particularly the last one embraces very large share of pores.

3. Conclusions

The study had shown that the lithium carbonate is an effective accelerator of setting and hardening of calcium aluminate cement. This admixture can be effectively used in production of adhesives for tiles, assuring not only a very short set, but also high compressive strength, after 2 hours. The experimental results give also the probably level of Li_2CO_3 addition, which should be low, about 0.03% by mass of calcium aluminate cement.