

Svojstva magnezij-fosfatnog cementa s dodatkom letećeg pepela i metakaolina

Šepuka, Marin

Master's thesis / Diplomski rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Civil Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Građevinski fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:237:574415>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-01**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Civil Engineering,
University of Zagreb](#)





SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GRAĐEVINSKI FAKULTET

Marin Šepuka

Svojstva magnezij-fosfatnog cementa s dodatkom letećeg pepela i metakaolina

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, 2023.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GRAĐEVINSKI FAKULTET

Marin Šepuka

Svojstva magnezij-fosfatnog cementa s dodatkom letećeg pepela i metakaolina

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Izv. prof. dr. sc. Ana Baričević

Student:

Marin Šepuka

Zagreb, 2023.

Svojstva magnezij-fosfatnog cementa s dodatkom letećeg pepela i metakaolina

Istraživanje prikazano u ovom radu provedeno je u sklopu projekta "Cementni kompoziti ojačani otpadnim vlaknima - ReWire" (UIP-2020-02-5242) i „Razvoj karijera mladih istraživača – izobrazba novih doktora znanosti (DOK-2021-02-4884) financiranim od strane Hrvatske zaklade za znanost te provedenim na Građevinskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu.

SAŽETAK

Magnezij fosfatni cementi (*eng. magnesium-phosphate cement, MPC*) nastaju pri sobnoj temperaturi reakcijom magnezijevog oksida (MgO) i izvora fosfata. Reakcija se odvija brzo, a za kontrolu vremena vezivanja koriste se usporivači poput borne kiseline. Uobičajeno, magnezijev oksid proizveden na visokim temperaturama kalciniranja (1500 – 2000 °C) koristi se za proizvodnju MPC-a. Međutim, ekološki prihvatljivije rješenje može se postići kalciniranjem magnezijevog oksida na nižim temperaturama. Ova vrsta MgO-a se kalcinira na temperaturama od 750 do 1000 °C, što rezultira dovoljnom reaktivnošću.

U radu je istražen utjecaj MgO-a kalciniranog na nižim temperaturama, metakaolina, letećeg pepela i sadržaja borne kiseline na obradivost, razvoj temperature i tlačnu čvrstoću MPC paste.

Ključne riječi: Slabo kalcinirani MgO (LBM), Metakaolin, Leteći pepeo, Borna kiselina

ABSTRACT

Magnesium phosphate cements (MPCs) are formed at room temperature by reaction between magnesium oxide (MgO) and an acidic phosphate source. The reaction proceeds rapidly, and retarders such as boric acid are used to control the setting time. Normally, dead-burned magnesium oxide, obtained by calcination at 1500 – 2000 °C, is used to produce MPCs. However, a more environmentally friendly solution can be achieved by using light-burned magnesium oxide. This type of MgO is calcined in a temperature range of 750 – 1000 °C, which results in sufficient reactivity.

In this study, the influence of light-burned MgO, metakaolin, fly ash, and boric acid content on the workability, temperature, and compressive strength of MPC paste is investigated.

Keywords: Light burned MgO (LBM), Metakaolin, Fly ash, Boric acid

SADRŽAJ

1	UVOD	1
1.1	Cilj rada.....	2
1.2	Sadržaj rada	2
2	MAGNEZIJ FOSFATNI CEMENT	4
2.1	Mehanizmi reakcije u MPC-u	4
2.1.1	Kalciniranje magnezijevog oksida.....	4
2.1.2	Otapanje MgO-a	6
2.1.3	Fosfati.....	7
2.1.4	Usporivači vezivanja	8
2.1.5	Produkti hidratacije.....	9
2.1.6	pH vrijednost	10
2.2	Utjecaj parametara na svojstva MPC-a	11
2.2.1	Utjecaj molarnog odnosa magnezija i fosfata	12
2.2.2	Utjecaj omjera vode i veziva	14
2.2.3	Utjecaj usporivača vezivanja	16
2.2.4	Utjecaj mineralnih dodataka.....	17
3	PRIMJENA MPC-A.....	22
3.1	Materijal za popravak	22
3.2	Zaštitni premaz	23
3.3	Gospodarenje opasnim otpadom	23
3.4	Vlaknima ojačan MPC.....	25
3.5	Lagani agregat (pjenasti beton)	25
4	EKSPERIMENTALNI RAD	27
4.1	Materijali	27
4.2	Sastav mješavina i priprema uzoraka	30
4.3	Postupak miješanja, ugradnje i njegovanja uzoraka	32
4.4	Metode ispitivanja.....	36
5	REZULTATI I DISKUSIJA	38
5.1	Prva faza ispitivanja.....	38
5.2	Druga faza ispitivanja	39

5.2.1	Utjecaj udjela borne kiseline.....	39
5.2.2	Utjecaj molarnog odnosa (M/P).....	40
5.2.3	Utjecaj vodovezivnog omjera (v/v).....	41
5.3	Treća faza ispitivanja	42
5.3.1	Vrijeme vezivanja MPC-a.....	42
5.3.2	Tlačna čvrstoća MPC-a.....	44
6	MULTIKRITERIJSKA ANALIZA	49
7	ZAKLJUČAK.....	52
8	LITERATURA	54
9	PRILOZI	58

POPIS SLIKA

Slika 1. XRD analiza MgO-a u dva stanja: nekalcinirani (označeno plavom bojom) i kalcinirani na temperaturama od 900 °C (označeno crveno bojom) i 1100 °C (označeno crnom bojom) [12].....	5
Slika 2. Morfologija dobivena SEM analizom MgO-a: (a) nekalciniranog, (b) kalciniranog na temperaturi od 900 °C i (c) 1100 °C nakon 2 sata [12].....	6
Slika 3. Kristal struvita [1].....	10
Slika 4. Kristal K-struvita [9].....	10
Slika 5. Utjecaj molarnog odnosa M/P na vrijednost tlačne čvrstoće MPC-a [2].....	13
Slika 6. Utjecaj molarnog omjera P/M na vrijeme vezivanja MPC-a [17].....	13
Slika 7. Utjecaj vodovezivnog omjera na vrijeme vezivanja MPC-a [18].....	14
Slika 8. Utjecaj vodovezivnog omjera na tlačnu čvrstoću MPC-a [18].....	15
Slika 9. Utjecaj količine usporivača na tlačnu čvrstoću MPC-a [4].....	16
Slika 10. Utjecaj usporivača vezivanja na vrijeme vezivanja MPC-a [4].....	16
Slika 11. Obradivost i vrijeme vezivanja MPC paste ovisno o varijaciji letećeg pepela [14].....	18
Slika 12. Utjecaj letećeg pepela na vrijeme vezivanja i obradivost mješavine [18].....	19
Slika 13. Utjecaj letećeg pepela na tlačnu čvrstoću MPC-a [18].....	19
Slika 14. Utjecaj metakaolina na vrijeme vezivanja i obradivost [14].....	21
Slika 15. Utjecaj metakaolina na tlačnu čvrstoću MPC-a [14].....	21
Slika 16. a) Light-burned MgO, b) Kalij dihidrogen fosfat.....	27
Slika 17. Borna kiselina.....	28
Slika 18. Leteći pepeo.....	29
Slika 19. Metakaolin.....	29
Slika 20. Postupak miješanja metalnom žličicom u keramičkoj posudi.....	33
Slika 21. Postupak miješanja pomoću automatske miješalice.....	33
Slika 22. Ugrađivanje MPC paste u kalup dimenzija 4 x 4 x 16 cm i postavljanje termočlanka.....	33
Slika 23. Piljenje uzoraka prizme 4x4x16 cm na uzorke kocke brida 4 cm.....	34
Slika 24. Uzorci EMix1 nakon raskalupljivanja.....	35
Slika 25. Uzorci Mix1 nakon raskalupljivanja.....	35
Slika 26. Uzorci Mix3 nakon raskalupljivanja.....	35
Slika 27. Prikaz ispitivanja vremena vezivanja pomoću Vicatovog aparata.....	37
Slika 28. Prikaz ispitivanja tlačne čvrstoće pomoću preše.....	37
Slika 29. Grafički prikaz promjene tlačne čvrstoće ovisno o količini borne kiseline, molarnom odnosu i vodovezivnom omjeru uzoraka faze 2.....	39
Slika 30. Prikaz početka i kraja vezivanja uzoraka treće faze.....	43

Svojstva magnezij-fosfatnog cementa s dodatkom letećeg pepela i metakaolina

- Slika 31. Grafički prikaz rezultata srednje tlačne čvrstoće i standardne devijacije nakon prvog i sedmog dana uzoraka faze 3.....45
- Slika 32. Grafički prikaz srednje tlačne čvrstoće i standardne devijacije ovisno o količini borne kiseline, uz konstantne vrijednosti $v/v = 0,50$ i $M/P = 2$. MP predstavlja MPC bez mineralnoga dodatka, MPFA označava MPC s dodatkom letećeg pepela, a MPMK oznaka je za MPC s dodatkom metakaolina.47

POPIS TABLICA

Tablica 1. Vrijeme vezivanja MPC-a ovisno o vrsti usporivača [1]	9
Tablica 2. Izluživanje teških metala stabiliziranih pomoću MPC-a.....	24
Tablica 3. Udio komponenti u magnezijevom oksid[23].....	27
Tablica 4. Udio komponenti u kalijevom dihidrogen fosfatu [24]	28
Tablica 5. Udio komponenti u bornoj kiselini [25]	29
Tablica 6. Udio komponenata u letećem pepelu i metakaolinu	29
Tablica 7. Sastav mješavina prve faze	30
Tablica 8. Sastav mješavina druge faze ispitivanja	31
Tablica 9. Sastav mješavina treće faze ispitivanja.....	31
Tablica 10. Metode ispitivanja svojstava MPC-a u drugoj fazi.....	36
Tablica 11. Srednja tlačna čvrstoća uzoraka prve faze ispitivanja	38
Tablica 12. Pad tlačne čvrstoće povećanjem vodovezivnog omjera	41
Tablica 13. Prikaz utjecaja na vrijeme vezivanja dodatkom letećeg pepela i metakaolina	44
Tablica 14. Porast tlačne čvrstoće MPC-a nakon prvog i sedmog dana njegovanja	45
Tablica 15. Pad tlačne čvrstoće s obzirom na mineralni dodatak i količinu borne kiseline.....	48
Tablica 16. Cijena komponenata mješavine MPC-a.....	50
Tablica 17. Cijena magnezij – fosfatnih pasti po dm ³ mješavine.....	50
Tablica 18. Individualne i ukupna funkcija poželjnosti korištene za proračun multikriterijske analize	51
Tablica 19. Proračun sastava mješavine EMix1	58
Tablica 20. Proračun sastava mješavine EMix2.....	58
Tablica 21. Proračun sastava mješavine EMix3.....	58
Tablica 22. Proračun sastava mješavine EMix4	59
Tablica 23. Proračun sastava mješavine EMix5.....	59
Tablica 24. Proračun sastava mješavine EMix6.....	59
Tablica 25. Proračun sastava mješavine PMix1	60
Tablica 26. Proračun sastava mješavine PMix2.....	60
Tablica 27. Proračun sastava mješavine PMix3.....	60
Tablica 28. Proračun sastava mješavine PMix4.....	61
Tablica 29. Proračun sastava mješavine PMix5.....	61
Tablica 30. Proračun sastava mješavine PMix6.....	61
Tablica 31. Proračun sastava mješavine PMix7.....	62
Tablica 32. Proračun sastava mješavine PMix8.....	62

Svojstva magnezij-fosfatnog cementa s dodatkom letećeg pepela i metakaolina

Tablica 33. Proračun sastava mješavine Mix1	62
Tablica 34. Proračun sastava mješavine Mix2	63
Tablica 35. Proračun sastava mješavine Mix3	63
Tablica 36. Proračun sastava mješavine Mix4	63
Tablica 37. Proračun sastava mješavine Mix5	64
Tablica 38. Proračun sastava mješavine Mix6	64
Tablica 39. Prikaz rezultata ispitivanja tlačne čvrstoće uzoraka faze 1	64
Tablica 40. Prikaz rezultata tlačnih čvrstoća faze 2 ispitivanja	65
Tablica 41. Dimenzije, masa i volumenska masa uzoraka faze 3 ispitivanja.....	65
Tablica 42. Prikaz rezultata tlačnih čvrstoća faze 3 ispitivanja	67
Tablica 43. Početak i kraj vezivanja uzoraka faze 3 ispitivanja.....	68

1 UVOD

Ekološki prihvatljivi materijali potrebni su kako bi se omogućila održivost, očuvao okoliš i zdravlje ljudi, zbog čega raste pritisak na građevinsku industriju da koristi nove, „zelene“ cementne materijale. Na primjer, najčešće upotrebljavani Portland cement drugi je najveći izvor emisija ugljikova dioksida (CO_2) u okoliš [1]. Proizvodnjom 1000 kg Portland cementa, emitira se 900 kg CO_2 i troši 5 milijardi džula električne energije i energije iz goriva [2]. Posljedično tome, postoji potreba za pronalaskom ekološki prihvatljivog cementa, a magnezij fosfatni cement (*eng. magnesium-phosphate cement, MPC*) pokazuje veliki potencijal jer apsorbira CO_2 iz atmosfere, što znači da je „ugljično-neutralan“ cement [1]. Osim toga, smanjenje emisija CO_2 moguće je postići zamjenom cementa s nusproizvodima, kao što su zgura, leteći pepeo, silicijska prašina, i drugi, koji mogu djelomično zamijeniti cement. Također, moguća je i zamjena udjela agregata recikliranim agregatom, odnosno agregatom dobivenim predrobljavanjem betona.

Magnezij fosfatni cement je prvi put upotrijebljen krajem 19. stoljeća u dentalnoj medicini [3]. Iako predstavlja zanimljivu alternativu u cilju smanjene potrošnje običnog portland cementa (OPC), uglavnom iz okolišnih razloga, ova vrsta cementa pogodna je za brze popravke koji su često nužni na avionskim stazama, mostovima ili cestama [4]. Očvršćuje temeljem kiselo-lužnate reakcije magnezijeva oksida (MgO) i fosfata (PO_4) [3]. Za pripremu se koristi kalcinirani magnezijev oksid koji se klasificira ovisno o temperaturi kalciniranja, dok je najčešći izvor fosfata kalij dihidrogen fosfat (KH_2PO_4) ili amonij dihidrogen fosfat ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$). Takav cement pripada materijalima koje nazivamo kemijski-vezana keramika, kod kojeg nakon reakcije između magnezija i fosfata nastaju produkti hidratacije koji se nazivaju struvit ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$) i K-struvit ($\text{MgKPO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$) [5]. Zbog svojih povoljnih

svojstava kao što su približno neutralna pH vrijednost, brzo stvrdnjavanje, niska potreba za vodom ili visoka čvrstoća u ranoj fazi, magnezij fosfatni cementi sve su češća tema istraživanja u području građevinarstva [6]. Međutim, nedostatak *MPC* je niska otpornost na vodu (u doticaju s vodom dolazi do gubitka mehaničkih svojstava) zbog otapanja produkta hidratacije *MPC*-a (struvita), brzo vezivanje i visoka cijena. Upravo zbog navedenih negativnih strana i neusklađenosti različitih izvještaja, potreba za ispitivanjem magnezij fosfatnih cementa iznimno je velika, kao i pronalazak alternativa za rješavanje negativnih strana *MPC* cementa.

1.1 Cilj rada

Osnovni cilj diplomskog rada bio je ispitati svojstva magnezij fosfatnih cementa i time pridonijeti trenutno malobrojnim istraživanjima navedenog materijala, koji bi se mogao koristiti kao zamjena za obični portland cement. U odnosu na prethodna istraživanja, ovaj rad ima za cilj istražiti doprinos magnezijevog oksida kalciniranog na nižim temperaturama (LBM) čime se dodatno doprinosi smanjenom ekološkom otisku.

Pojedinačni ciljevi bili su vezani za ostvarivanje zadovoljavajućih vrijednosti promatranih svojstva, odnosno postizanje zadovoljavajuće tlačne čvrstoće, pogodne obradivosti i dovoljno dugog vremena vezivanja te prihvatljive ugradnje kako bi se mješavine mogle primijeniti u praksi.

1.2 Sadržaj rada

Rad se sastoji od uvodnoga djela, pet poglavlja u kojima se razrađuje tema diplomskoga rada, te zaključka, literature, priloga i dodataka (popis tablica i slika). Razradba teme započinje poglavljem koji se naziva magnezij fosfatni cement (*MPC*) u kojem se opisuju

mehanizmi reakcije MPC-a, kao što su kalciniranje i otapanje MgO-a, produkti hidratacije, i drugi, te dijela koji se bavi utjecajem parametara, kao što su: vodovezivni omjer (v/v), molarni odnos (M/P), doprinos usporivača i mineralnih dodataka, na svojstva MPC-a. Nadalje promatra se primjena MPC-a u građevinske svrhe, gdje se proučavaju primjeri iz literature kao što su: popravci kolnika, zaštitni premazi, gospodarenje opasnim otpadom i vlaknima ojačani MPC (FRMPC). Nakon literarnog dijela dolazi poglavlje o eksperimentalnom radu, u kojem se prikazuju korišteni materijali, načini pripreme i čuvanja te korištene metode ispitivanja, a završava poglavljem s analizom rezultata ispitivanja i isplativosti korištenja MPC-ova, odnosno multikriterijskom analizom.

2 MAGNEZIJ FOSFATNI CEMENT

Magnezij fosfatni cement poznat je kao materijal gotovo neutralne pH vrijednosti i visoke čvrstoće dobiven kiselinsko-baznom reakcijom između magnezijevog oksida kalciniranog na visokim temperaturama i topljivog kiselog fosfata [6]. Naziva se kemijski-vezanom keramikom što nagoviješta da se kemijska reakcija odvija pri niskoj temperaturi, naspram fuzije ili sinteriranja [7]. Vezivo u magnezij fosfatnim cementima je magnezijev oksid (MgO), a ističu se svojstva brzog vezivanja, visoke rane čvrstoće i bolja stabilnost volumena [8].

Vrste MPC-a su: a) magnezij amonij fosfatni i b) magnezij kalij fosfatni [6]. Magnezij amonij fosfatni se dobiva miješanjem magnezijevog oksida sa amonij dihidrogen fosfatom ($NH_4H_2PO_4$), dok se magnezij kalij fosfatni cementi dobivaju dodatkom kalijevog dihidrogen fosfata (KH_2PO_4).

2.1 Mehanizmi reakcije u MPC-u

Proces hidratacije MPC-a je egzotermna reakcija koja započinje otapanjem kalciniranog MgO -a u vodi. Dodatkom fosfata dolazi do iznimno brze reakcije, zbog čega se u MPC dodaje usporivač vezivanja, najčešće borna kiselina ili boraks. Kao najznačajniji produkti hidratacije nastaju struvit i K-struvit.

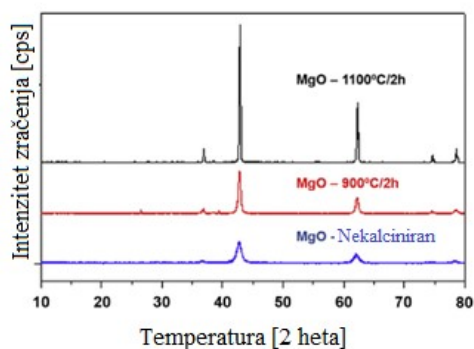
2.1.1 Kalciniranje magnezijevog oksida

Magnezijev oksid je produkt razgradnje magnezijeva karbonata ($MgCO_3$) na temperaturi iznad 500° [9], a sadrži od 88 % do 98 % magnezijeva oksida s različitim udjelima aluminijskog oksida, silicijevog oksida, željeznog oksida i kalcijevog oksida [7]. Postupak razgradnje magnezijeva karbonata naziva se kalciniranje, a ovisno o temperaturi kalciniranja stvara se klasifikacija magnezijeva oksida. Proizvođači magnezijeva oksida u tehničkoj literaturi navode na tri različite vrste MgO -a:

- 1) „*light-burned*“ (LB) čija se temperatura kalciniranja kreće od 700-1000 °C,
- 2) „*hard-burned*“ (HB), koji se dobiva na temperaturama od 1000-1500 °C i
- 3) „*dead-burned*“ (DB) za temperature kalciniranja iznad 1500 °C.

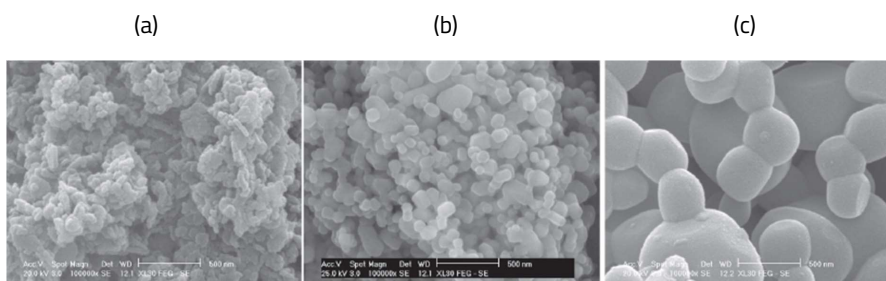
Upravo temperatura kalciniranja ima značajnu ulogu u reaktivnosti magnezijevoga oksida, općenito, porastom temperature kalciniranja smanjujemo reaktivnost magnezijeva oksida [7].

LBM ili magnezij dobiven kalciniranjem na niskim temperaturama je gustoće 3,58 g/cm³, a naspram mrtvo spaljenog magnezija (DBM) koji ima gustoću 3,48 g/cm³. LBM ima nižu kristalnost i veću specifičnu površinu, što uzrokuje veću reaktivnost prilikom hidratacije tj. očvršćivanja [10]. Niža kristalnost LBM-a vidljiva je na slici 1. Povećanjem temperature kalciniranja visina maksimuma difraktograma raste što ukazuje na porast kristalnosti magnezijeva oksida. LBM se u u cementnoj industriji također naziva „reaktivni“ magnezij [11].



Slika 1. XRD analiza MgO-a u dva stanja: nekalcinirani (označeno plavom bojom) i kalcinirani na temperaturama od 900 °C (označeno crveno bojom) i 1100 °C (označeno crnom bojom) [12]

Karakteristike koje se promatraju kod magnezijeva oksida su: specifična površina koja može imati utjecaj na vrijeme vezivanja [9], i čistoća, odnosno udio pojedine komponente u magnezijevom oksidu. Na slici 2 prikazana je morfologija dobivena SEM analizom za ispitane prahove MgO-a. Viša temperatura kalciniranja dovodi do povećanja prosječne veličine čestica. Također je vidljivo da nekalcinirani prahovi imaju nepravilne površine čestica, dok se kalciniranjem dobivaju pravilne kuglaste površine [12].



Slika 2. Morfologija dobivena SEM analizom MgO-a: (a) nekalciniranog, (b) kalciniranog na temperaturi od 900 °C i (c) 1100 °C nakon 2 sata [12]

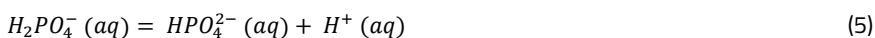
2.1.2 Otapanje MgO-a

Magnezijev oksid se također otapa u vodi, ali sporije od fosfata, a postupak je prikazan sljedećim jednadžbama [1]:



2.1.3 Fosfati

Kada MPC dođe u kontakt s vodom dolazi do brzog otapanja fosfata i zasićenja prema sljedećim jednadžbama [1]:



Prikazan je postupak otapanja kalijeva dihidrogen fosfata (KH_2PO_4), dok je postupak amonijeva dihidrogen fosfata identičan, odnosno u formuli 4 dolazi do otapanja NH_4 .

Fosfati koji se koriste u reakciji s MgO su: amonijev hidrogen fosfat ($NH_4H_2PO_4$ ili ADP), kalijev hidrogen fosfat (KH_2PO_4 ili KDP) ili natrijev dihidrogen fosfat (NaH_2PO_4). No prema literaturi najviše se koriste soli ADP-a i KDP-a [7].

Amonij dihidrogen fosfat prilikom reakcije s magnezijevim oksidom stvara magnezij amonijev fosfat heksahidrat, koji tijekom reakcije oslobađa određenu količinu amonijaka u plinovitom obliku i time dovodi do zagađenja okoliša [6], stvara neugodan miris te može dovesti do korozije armature [7]. Zbog toga se češće koristi kalij dihidrogen fosfat (KDP) koji naspram ADP-a ima manju topljivost u vodi što usporava reakciju i do određene mjere smanjuje toplinu hidratacije. Osim toga korištenjem KDP-a ne dolazi do oslobađanja plina amonijaka [13] te ne djeluje negativno na čeličnu armaturu koja se nalazi u betonu. Zbog ADP-ove veće topljivosti, odnosno KDP-ove niže disocijacije i manje molarne topljivosti, egzotermna reakcija ADP-a jača je od egzotermne reakcije KDP-a, što znači da će ADP stvarati bržu reakciju s MgO [7].

Magnezij fosfatni cementi koji sadrže ADP nazivaju se MAPC-ovima, a dodatkom KDP-a (kalij dihidrogen fosfata) koristi se naziv MKPC.

2.1.4 Usporivači vezivanja

Dodavanjem fosfata u magnezijev oksid povećava se temperatura koja uzajamno dovodi do ubrzanja vremena vezivanja, zbog čega se u mješavinu dodaje usporivač vezivanja ili retardant. Dodatkom usporivača vezivanja, smanjuje se vrijeme kiselinsko-bazne reakcije te se odgađa vrijeme vezivanja i time se omogućava obradivost cementne paste ili morta [7]. Smanjenje vremena kiselinsko-bazne reakcije ostvaruje se na način da usporivač stvara omotač na česticama MgO-a, čime usporava rano otapanje i time odgađa kiselinsko-baznu reakciju [1]. Najčešći usporivači vezivanja su borna kiselina (H_3BO_3) i boraks ($Na_2B_4O_7 \times 10 H_2O$), međutim, problem sa dodatkom usporivača može biti to što uzrokuju smanjenje mehaničkih svojstava [14]. Osim navedenih usporivača koriste se i natrijev trifosfat ($Na_5P_3O_{10}$) i ledena octena kiselina (CH_3COOH), a njihov utjecaj na povećanje vremena vezivanja prikazan je tablicom 1. Problem kod natrijeva trifosfata je što dovodi do malih kristalnih faza, dok boraks i borna kiselina stvaraju bolje kristalizirane strukture, s većim kristalima.

Dodatak borne kiseline i boraksa utječe na odgodu početka i kraja vezivanja najviše do 1 sat u slučaju HB magnezij oksida [7]. Zanimljivo je da frakcijska masa, odnosno masa promatranog dodatka u odnosu na ukupnu masu smjese, bora u bornoj kiselini iznosi približno 0,175, dok je u boraksu ta vrijednost približno 0,113. To znači da ako učinkovitost usporivača ovisi o količini bora, količina boraksa bi morala iznositi 1,55 mase borne kiseline kako bi imale ekvivalentnu količinu usporavanja [7].

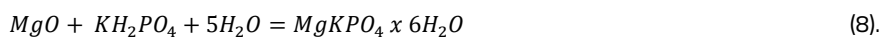
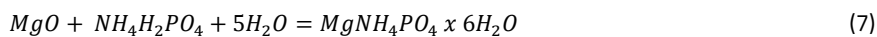
Tablica 1. Vrijeme vezivanja MPC-a ovisno o vrsti usporivača [1]

Usporivač	Vrijeme vezivanja
Boraks	12 – 57 min
Borna kiselina	10 – 48 min
Natrijev trifosfat	15 min
Ledena octena kiselina	~30 min

2.1.5 Produkti hidratacije

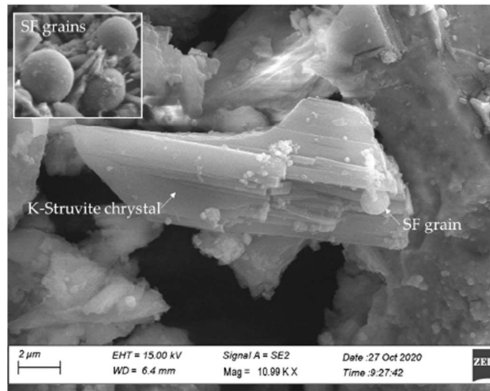
Produkti hidratacije koji nastaju radi reakcije između magnezijeva oksida i fosfata uključuju struvit ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) koji je glavna kristalna faza u MPC-u i ima tendenciju taloženja iz otpadnih voda te K-struvit ($MgKPO_4 \cdot 6H_2O$) koji je odgovoran za poboljšanje čvrstoće [9]. Ako je riječ o kalijevu dihidrogen fosfatu kao izvoru fosfata, koji se smatraju primarnim produktima hidratacije, javlja se još produkata, odnosno sekundarnih produkata hidratacije, a to su: šertelit (*eng. schertelite*) ($(NH_4)_2Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$), ditmarit ($[NH_4]Mg[PO_4][H_2O]$) i sterkorit ($NaNH_4HPO_4 \cdot 4H_2O$) [1].

Formulama 7 i 8 prikazano je dobivanje primarnih produkata hidratacije magnezij fosfatnih cemenata. Dobivanje struvita (slika 3) prikazano je formulom 7, dok formula 8 prikazuje dobivanje K-struvita (slika 4).





Slika 3. Kristal struvita [1]



Slika 4. Kristal K-struvita [9].

2.1.6 pH vrijednost

Formiranjem magnezij fosfatne paste dolazi do deionizacije KDP-a koji smanjuje pH, nakon čega slijedi otapanje MgO -a čime se pH vrijednost povećava na vrijednost blizu 7, pH vrijednost povećava se s vremenom, odnosno prosječna vrijednost nakon jednog dana kreće se od 7,3 do 8,5, nakon 7 dana ta vrijednost raste do prosjeka od 8,5 do 9,5, te nakon 28 dana na vrijednosti od 8,8 do 9,8 [6]. Gotovo neutralni pH omogućuje mu primjenu u svrhu vegetacijskih resursa, kao što su umjetna tla i čestice lakog agregata za zaštitu tla [6]. Također, gotovo neutralna pH vrijednost onemogućuje upotrebu tradicionalne čelične armature [15], koja se u betonu nalazi u izrazito lužnatoj okolini. Međutim ostvaruje se mogućnost primjene vlakana koji su osjetljivi na alkalno okruženje, npr. bazaltna vlakana, a alkalno okruženje se javlja u slučaju OPC-a.

Komentirano [AB1]: Može li se dopuniti s podatkom prosječne pH vrijednosti kompozita nakon 7 i 28 dana?

2.2 Utjecaj parametara na svojstva MPC-a

Istraživanjima se pokazalo da svojstva MPC-a uvelike ovise o parametrima kao što su: molarni odnos MgO-a i fosfata, reaktivnost magnezijeva oksida, količina usporivača vezivanja ili količina mineralnoga dodatka, te vodovezivni omjer.

Količinu veziva u vodovezivnom omjeru čine svi suhi sastojci, osim usporivača vezivanja. Označava se sa slovom *B* (*eng binder*), a predstavlja sumu magnezijeva oksida, fosfata i mineralnog dodatka (prikazano jednadžbom 9):

$$m_B = m_{MgO} + m_{KDP} + m_{FA} + m_{MK} \quad (9).$$

m_{MgO} – masa magnezijevog oksida (g)

m_{KDP} – masa fosfata (g)

m_{FA} – masa letećeg pepela (g)

m_{MK} – masa metakaolina (g)

Svaki od navedenih parametara uzajamno utječe na drugi. Na primjer, optimalni vodovezivni omjer se smanjuje povećanjem molarnog odnosa M/P [16].

U literaturi nailazimo na veliki broj proturječnih izvješća o tome kako parametri poput omjera magnezija i fosfata (M/P) i vodovezivni omjer (v/v), ili dodaci kao što su boraks, leteći pepeo, agregat, te temperatura kalciniranja MgO-a utječu na svojstva kao što su vrijeme vezivanja i čvrstoća [4]. Tlačna čvrstoća HBM-a u istraživanjima [2], [17] varira od 25 – 35 MPa za v/v omjere od 0,20 na više, dok je vrijednost tlačne čvrstoće za LBM iznimno manja, a maksimalne su joj vrijednosti 3,5 MPa prema [18], odnosno 7 MPa prema [9].

2.2.1 Utjecaj molarnog odnosa magnezija i fosfata

Molarni odnos magnezija i fosfata označava se omjerom M/P, a računa se prema formuli:

$$\frac{M}{P} = \left(\frac{m_{MgO}}{M_{MgO}} \right) : \left(\frac{m_{KDP}}{M_{KH_2PO_4}} \right) \quad (10).$$

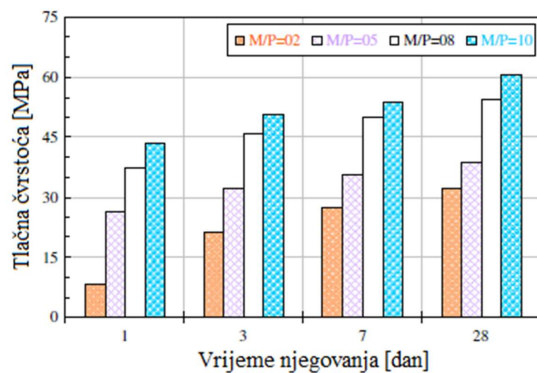
Gdje su:

M_{MgO} – Molarna masa MgO-a, koja iznosi 40,30 g/mol

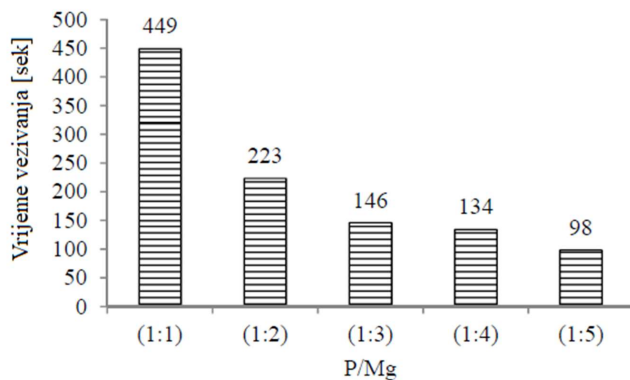
$M_{KH_2PO_4}$ – Molarna masa KH_2PO_4 , koja iznosi 136,09 g/mol.

Optimalni molarni odnos kreće se od 2 do 8 [13], a njegov porast utječe na parametre kao što su npr. tlačna čvrstoća, brzina hidratacije i brzina vezivanja [6]. Veći molarni omjer ima pozitivan utjecaj na tlačnu čvrstoću, što je vidljivo na slici 5 (u prikazanom istraživanju koristio se DBM), gdje su prikazani molarni odnosi 2, 5, 8 i 10 i ovisnost tlačne čvrstoće o njima. Kod molarnog odnosa, $M/P=2$, tlačna čvrstoća iznosi 8 MPa, dok je za $M/P=5$, tijekom jednakog vremena vezivanja, tlačna čvrstoća jednaka 25 MPa, što je povećanje za više od 200 %. Time se dolazi do zaključka da se povećanjem molarnog odnosa povećava i tlačna čvrstoća MPC-a.

S druge strane, povećanjem količine magnezijeva oksida skraćuje se vrijeme vezivanja (slika 6). Na slici 6 (u istraživanju korišten DBM) vidljivo je kako vrijeme vezivanja za molarni odnos $M/P=2$ iznosi 223 sekunde, odnosno 3 minute i 43 sekunde, dok za vrijednost $M/P=5$, vrijeme vezivanja iznosi 98 sekundi, tj. 1 minutu i 38 sekundi, što može igrati ključnu ulogu kod MPC-ova zbog iznimno malog vremena vezivanja.



Slika 5. Utjecaj molarnog odnosa M/P na vrijednost tlačne čvrstoće MPC-a [2]



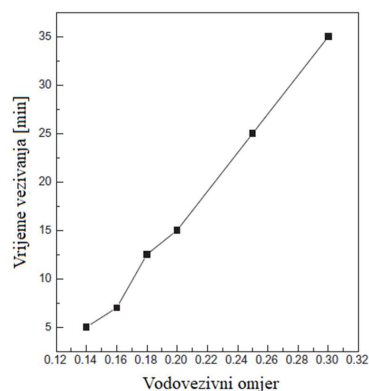
Slika 6. Utjecaj molarnog omjera P/M na vrijeme vezivanja MPC-a [19]

U primjerima je vidljivo da se prilikom povećanja molarnog odnosa M/P dobiva drugačiji utjecaj na svojstva, a ovisno o svojstvu kojega promatramo, povećanje može biti pozitivno ili negativno. Na primjer, povećanjem molarnog odnosa M/P, pozitivno utječemo na tlačnu čvrstoću, ali uzajamno dolazi do smanjenja vremena vezivanja, zbog čega se skraćuje vrijeme za ugradnju uzorka ili dolazi do značajnog smanjenja obradivosti mješavine. Zbog

različitih utjecaja molarnog odnosa na mehanička svojstva MPC-a potrebno je pronaći optimalni iznos M/P parametra te ga prilagoditi ovisno o području primjene.

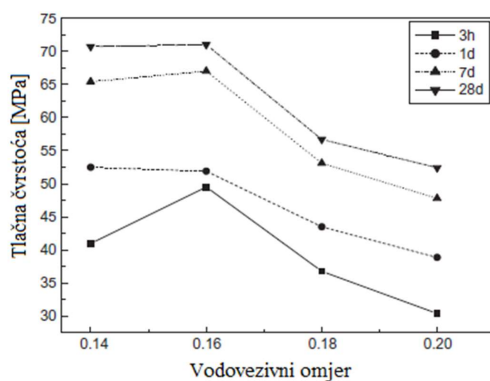
2.2.2 Utjecaj omjera vode i veziva

Omjer vode i veziva, odnosno vodovezivni omjer (v/v), uvelike ovisi o ponašanju MPC-a. Povećanjem vodovezivnog omjera produljujemo vrijeme vezivanja (slika 7), čime omogućavamo lakšu obradivost smjese. Kao što je prikazano slikom (u istraživanju korišten DBM), povećanjem vodovezivnog omjera dolazi do linearnog produljenja vremena vezivanja, odnosno, za $v/v = 0,20$ vrijeme vezivanja iznosi 15 minuta, dok za $v/v = 0,30$ ono odgovara vremenu od 35 minuta. To znači da se povećanjem vodovezivnog omjera za 0,1 vrijeme vezivanja povećalo za više od 130 %.



Slika 7. Utjecaj vodovezivnog omjera na vrijeme vezivanja MPC-a [17]

Istovremeno, velikim povećanjem vodovezivnog omjera značajno se utječe na smanjenje tlačne čvrstoće mješavine [17], što je vidljivo na slici 8 (u istraživanju korišten DBM), jer dovodi do smanjenja gustoće mješavine zbog stvaranja porozne strukture [9]. Za vodovezivni omjer koji iznosi $v/v = 0,14$, tlačna čvrstoća odgovara vrijednosti od 40 MPa, dok je vrijednost za $v/v = 0,20$ jednaka 30 MPa, što znači da povećanjem vodovezivnog omjera možemo značajno utjecati na smanjenje tlačne čvrstoće, u ovom slučaju povećanjem v/v omjera za 0,06, tlačna čvrstoća se smanjila za 25 %.

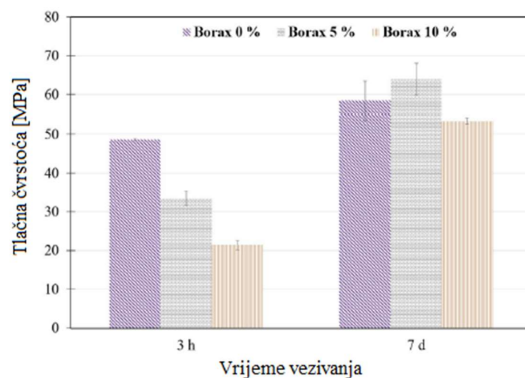


Slika 8. Utjecaj vodovezivnog omjera na tlačnu čvrstoću MPC-a [17]

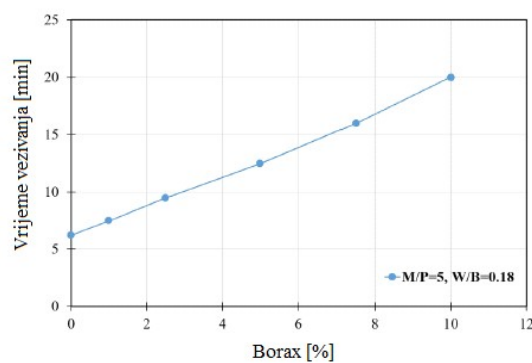
Zbog znatnog utjecaja vodovezivnog omjera na mehanička svojstva iznimno je bitan pravilan odabir v/v omjera jer niske vrijednosti mogu dovesti do niske obradivosti i prekratkog vremena vezivanja, a visoke vrijednosti do značajnih smanjenja tlačnih čvrstoća.

2.2.3 Utjecaj usporivača vezivanja

Usporivači vezivanja, boraks ili borna kiselina, mogu imati značajan utjecaj na tlačnu čvrstoću. Povećanje količine usporivača dovodi do smanjenja tlačne čvrstoće, što je vidljivo na slici 9 (u istraživanju korišten DBM) gdje je tlačna čvrstoća bez dodatka usporivača iznosila 48 MPa, a nakon njegovog dodavanja u iznosu od 10 % na masu veziva, tlačna čvrstoća vidljivo smanjenje za 140 % te iznosi 20 MPa.



Slika 9. Utjecaj količine usporivača na tlačnu čvrstoću MPC-a [4]



Slika 10. Utjecaj usporivača vezivanja na vrijeme vezivanja MPC-a [4]

Komentirano [BM2]: U ovom istraživanju nije korišten LBM, već dead burned, referenca br.4. Molim Vas promijenite u tekstu gdje se koristi referenca 4

Na slici 10 (korišten DBM) vidljivo je da se vrijeme vezivanja produžuje povećanjem količine usporivača. Za referentnu mješavinu bez usporivača, vrijeme vezivanja iznosi otprilike 6 minuta, dok se povećanjem količine usporivača, odnosno za udio od 10 %, vrijeme vezivanja produljuje se za više od 200 %, tj. na 20 min [4].

2.2.4 Utjecaj mineralnih dodataka

Radi poboljšanja svojstava i smanjenja troškova, u MPC paste dodaju se mineralni dodaci, od kojih su najznačajniji metakaolin, leteći pepeo i silicijska prašina. Spadaju u pucolane koji se karakteriziraju kao materijali koji pozitivno djeluju na visoku ranu čvrstoću, nisku poroznost, otpornost na visoke temperature i otpornost na kemijsku koroziju [1].

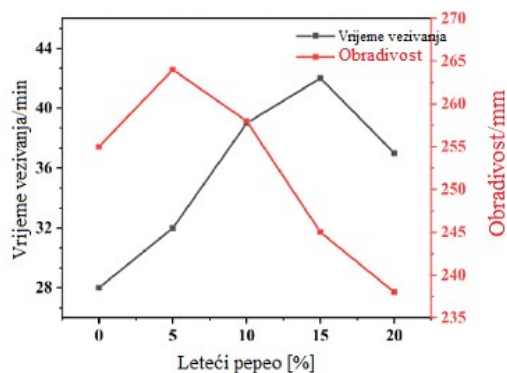
Zbog visoke cijene MPC-a, dio MgO-a zamjenjuje se određenom, optimalnom, količinom mineralnog dodatka, a ujedno kako bi poboljšali svojstva kao što su fluidnost, poroznost pa čak i tlačna čvrstoća.

SILICIJSKA PRAŠINA

Silicijska prašina nastala je kao nusproizvod pri proizvodnji silicijskih i ferosilicijskih legura [20], odgovarajućom količinom može poboljšati mehanička svojstva i otpornost na vodu, povećati granicu tečenja, ali također i smanjiti viskoznost [14]. U magnezij fosfatnim mortovima silicijska prašina djeluje na način da nadopunjuje strukturu pora MPC-a. Ispunjava pore i pukotine, čime stvara kompaktniju mješavinu te uzajamno povećava tlačnu čvrstoću i smanjuje mogućnost upijanja vode iz okoline koja ima negativan utjecaj na MPC [1]. Kao i kod ostalih mineralnih dodataka potrebno je paziti na količinu zamjene MgO-a sa mineralnim dodatkom kako se ne bi dogodio kontraefekt.

LETEĆI PEPEO

Leteći pepeo fini je prah dobiven izgaranjem ugljene prašine koji usporava oslobađanje topline hidratacije nastale tijekom rane hidratacije i poboljšava obradivost i propusnost, ali i povećava potrebu za vodom [20]. Kada se leteći pepeo dodaje u magnezij fosfatni mort djeluje na poboljšanje obradivosti, smanjenje topline hidratacije, i najbitnije smanjuje troškove proizvodnje [21]. Općenito se prema ASTM C618 razlikuju dvije vrste letećeg pepela koji se upotrebljavaju u cementima, a to su klasa F i klasa C [7]. Klasa F ima mali sadržaj CaO, odnosno manje od 18 % na masu letećeg pepela i dobiva se izgaranjem antracita ili bitumenskog ugljena, dok klasa C sadrži više od 18 % CaO, a dobiva se izgaranjem lignita [7].

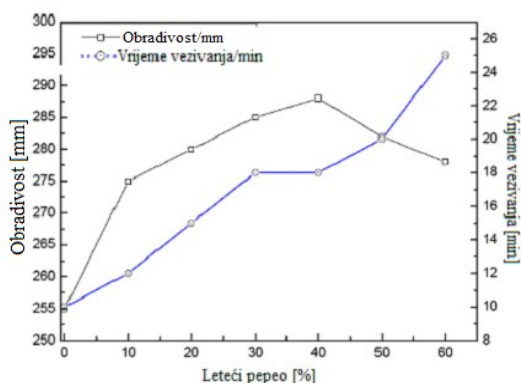


Slika 11. Obradivost i vrijeme vezivanja MPC paste ovisno o varijaciji letećeg pepela [14]

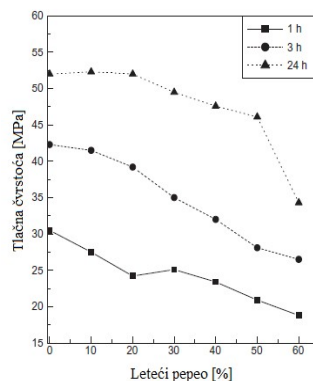
Leteći pepeo povećava obradivost zahvaljujući pravilnom obliku čestica (fine čestice), no povećanjem količine letećeg pepela, povećava se i potreba za vodom. Također, većom zamjenom MgO-a smanjuje se brzina reakcije i toplina hidratacije čime se produljuje vrijeme

vezivanja i smanjuje rana čvrstoća [14]. Optimalna količina zamjene magnezijeva oksida letećim pepelom je do 40 % na masu MgO-a.

Optimalnom količinom letećeg pepela moguće je produljenje vremena vezivanja i obradivosti, što je prikazano slikom 12, a takvo se ponašanje objašnjava efektom finih čestica. Zamjenom MgO-a s 40 % letećeg pepela, produljujemo vrijeme vezivanja za 80 % (s 10 minuta na 18 minuta), a obradivost paste povećavamo za više od 10 % (s 255 mm na 285 mm), što je vidljivo na slici 12. S druge strane, slika 13 pokazuje varijaciju tlačne čvrstoće ovisno o zamjeni magnezijeva oksida letećim pepelom, gdje se dodatkom 40 % letećeg pepela tlačna čvrstoća nakon jednog dana smanjila za oko 10 % (s 52,5 MPa na 47,5 MPa).



Slika 12. Utjecaj letećeg pepela na vrijeme vezivanja i obradivost mješavine [17]



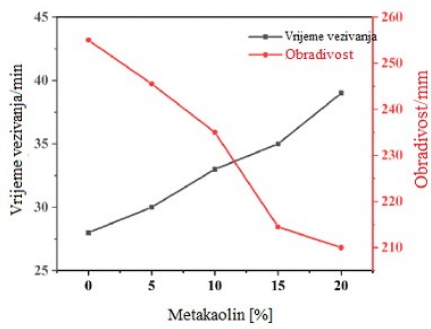
Slika 13. Utjecaj letećeg pepela na tlačnu čvrstoću MPC-a [17]

METAKAOLIN

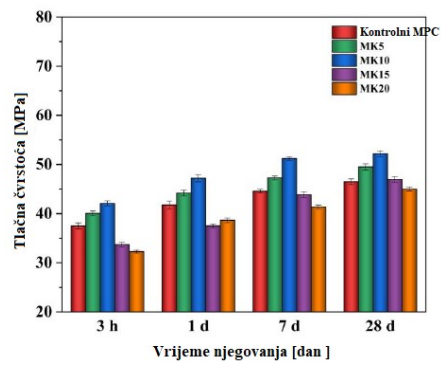
Metakaolin rafinirana je kaolinska glina koja služi kao dodatak u svrhu porasta tlačne čvrstoće, i povećanja vremena vezivanja, prikazano slikom 14 [20]. Zbog finoće čestica može imati štetan utjecaj na fluidnost MPC-a [14], ali djeluje na način da povećava čvrstoću uzorka u ranijoj fazi, čini materijal otpornijim na djelovanje vode te smanjuje intenzitet egzotermne reakcije [1].

S druge strane dodatkom 10 % metakaolina, kao zamjene za MgO, dolazi do povećanja mehaničkih svojstva, no prekomjernom zamjenom MgO-a (količina metakaolina 20 % ili više) dolazi do smanjenja mehaničkih svojstava. To znači da je optimalna zamjena MgO-a metakaolinom ~ 10 % [14].

Zamjenom određene količine magnezijeva oksida (MgO), metakaolinom, utječemo na svojstva kao što su: obradivost, vrijeme vezivanja i tlačna čvrstoća. Kod mješavina koje sadrže 20 % metakaolina (slika 14), vrijeme vezivanja iznosi 40 minuta, dok je ono kod mješavine bez metakaolina oko 27 minuta, što znači da se dodatkom metakaolina vrijeme vezivanja povećalo za oko 48 %. S druge strane, obradivost se smanjila s 255 mm na 210 mm za mješavinu koja sadrži 20 % metakaolina (slika 14), odnosno došlo je do smanjenja obradivosti za 15 %, što se objašnjava smanjenjem razmaka između čestica zbog velike specifične površine i manje veličine čestica [14]. Utjecaj metakaolina na tlačnu čvrstoću prikazan je slikom 15. Vidljivo je da prekomjerna zamjena magnezijeva oksida metakaolinom dovodi do smanjenja tlačne čvrstoće, npr. tlačna čvrstoća kontrolnog uzorka iznosi 48 MPa, a uzorka s dodatkom metakaolina od 20 % iznosi 44 MPa, što odgovaranja smanjenju od 8 %. U slučaju ovako malog smanjenja tlačne čvrstoće pogodno je koristiti metakaolin jer je znatno jeftiniji u usporedbi s magnezijevim oksidom.



Slika 14. Utjecaj metakaolina na vrijeme vezivanja i obradivost [14]



Slika 15. Utjecaj metakaolina na tlačnu čvrstoću MPC-a [14]

3 PRIMJENA MPC-A

Nažalost, zbog kratkog vremena vezivanja smanjuje se mogućnost primjene magnezij fosfatnih cementata u uvjetima povišene temperature zbog dodatnog ubrzanja vezivanja [15] ili kao suhe pripremljene smjese. Neutralna pH vrijednost, odnosno niska lužnatost, ne dopuštaju upotrebu tradicionalne armature te se zbog toga ne ostvaruje mogućnost primjene u slučajevima gdje je konstrukcija značajnije izložena vlačnim naprezanjima [15]. Zbog smanjenih mehaničkih karakteristika MPC-a u dodiru s vodom, koja se javljaju zbog otapanja struvita (produkt hidratacije MPC-a), dolazi do nemogućnosti primjene u podvodnom ili izrazito vlažnom, mokrom okolišu [5]. No osim toga postoje slučajevi u kojima je MPC pogodan za primjenu.

3.1 Materijal za popravak

Općenito se u literaturi ponavlja kako je jedna od bitnijih karakteristika kompatibilnost između materijala za popravak i podloge kako bi se formirao kompatibilni sustav [7].

Kratko vrijeme vezivanja, visoka rana čvrstoća, visoka sposobnost lijepljenja (čvrstoća prijanjanja), mali koeficijent toplinskog širenja i modul elastičnosti svojstva su koja su pogodna za materijale za popravak kolnika, zbog čega je pogodna primjena magnezij fosfatnih cementata pri popravku cesta, industrijskih postrojenja, starih betonskih konstrukcija, mostova ili aerodromskih pisti (uzletno – sletnih staza) [3]. Spori popravak betonskih kolnika često uzrokuje prometne gužve (gubitak vremena i novca) zbog čega MPC privlači intenzivnu pozornost radi iznimno kratkog vremena vezivanja [5]. U usporedbi s drugim cementnim materijalima, MPC također pokazuje najveći potencijal kao materijal za popravak pri niskim temperaturama zbog ranog razvoja čvrstoće te ne zahtjeva dodatne mjere održavanja (npr. prskanje vodom ili grijanje površine kod betona) [22].

Do problema dolazi u izrazito vlažnim uvjetima zbog MPC-ove loše otpornosti na vodu [5], odnosno nestabilnosti u podvodnom okruženju koje je povezano otapanjem struvita (odgovoran za razvoj čvrstoće). Istraživanje [22] pokazalo je da su uzorci MPC njegovani na zraku 28 dana, izgubili do 20 % čvrstoće nakon što su njegovani u vodi dodatnih 90 dana. Smanjenje mehaničkih svojstava u podvodnom okolišu moguće je poboljšati mineralnim dodacima, odnosno dodatkom letećeg pepela u MPC [5], [22]. S druge strane, uzorci koji su njegovani u morskoj vodi i otopini Na_2SO_4 , nisu izgubili svoju čvrstoću, čime se zaključuje da MPC ima visoku otpornost u navedenim okolišima, vjerojatno zbog jedinstvenog produkta hidratacije (struvit) [22].

3.2 Zaštitni premaz

MPC ne oslobađa hlapljive tvari, a uz to osigurava brzi popravak te je otporan na koroziju. Zbog toga je pogodan kao temeljni premaz za ugljični čelik, koji je u betonu izložen razvoju korozije. Nadalje, MPC premaz može značajno pojačati otpornost betona na sulfate, a naspram epoksi premaza ostvaruje bolje prianjanje s betonom [22]. Istraživanjima se pokazao pogodnim za poboljšanje otpornosti na eroziju, zahvaljujući poboljšanju mikrostrukture betona kojom se smanjuje prodor kloridnih iona u armiranobetonsku konstrukciju.

3.3 Gospodarenje opasnim otpadom

MPC-ovi mogu biti posebno korisni u području gospodarenja otpadom i kemijskom skrućivanju, odnosno stabilizaciji raznih miješanih toksičnih otpada [1] i radioaktivnih elemenata [22].

Zbog gotovo neutralne pH vrijednosti takvih cemenata, postoji mogućnost njihove primjene kao vegetacijskog resursa, odnosno u svrhu umjetnog tla ili kao čestice lakog agregata za zaštitu tla [6]. Također, može se koristiti za imobilizaciju i inkapsulaciju galvanskog i radioaktivnog otpad [15]. Glavni mehanizam kojim *MPC* veže kontaminirajuće tvari je njegova fosfatna reakcija koja je vrlo učinkovita u stabilizaciji teških metala koji reagiraju s kiselim otopinama i tvore izdržljivu fosfatnu matricu [1]. Toksičnost za okoliš iskazuje se vrijednošću koja se dobiva izluživanjem toksičnog materijala nakon inkapsulacije otpada (tablica 2). Ta je vrijednost u istraživanjima iznosila daleko manju vrijednost nego li su nacionalne standardne vrijednosti [22].

Tablica 2. Izluživanje teških metala stabiliziranih pomoću *MPC*-a.

Teški metali	Indeks izluživanja	Minimalne vrijednosti	Sigurnost upotrebe
Živa (Hg)	18,00	6 prema NRC-u (Nuclear Regulatory Commission) i 8 prema Kanadskom zakonu	Sigurno
Krom (Cr)	14,85		Sigurno
Olovo (Pb)	16,57		Sigurno
Barij (Ba)	14,90		Sigurno
Cerij (Ce)	19,70		Sigurno
Jod (I)	7,90		Sigurno prema NRC
Americij (Am)	14,60		Sigurno

Proučavanje primjene *MPC*-a u svrhu gospodarenja opasnim otpadom može pomoći u ublažavanju problema globalnog onečišćenja, te također u hitnim situacijama kao što su nuklearna onečišćenja ili curenja u kemijskim postrojenjima.

3.4 Vlanknima ojačan MPC

FRMPC ili vlanknima ojačani magnezij fosfatni mort je mort ojačani mikro čeličnim (MSF) ili bazaltnim vlanknima (BF). Mikro čelična vlakna u *MPC*-u pridonose većoj tlačnoj čvrstoći, čvrstoći na savijanje te poboljšanoj žilavosti [1]. S druge strane, bazaltna vlakna ekološki su prihvatljive prirode (anorganskog izvora), imaju dobru kemijsku otpornost i izrazito dobru vlačnu čvrstoću [23], te su pogodna na povišenim temperaturama i imaju dobar modul elastičnosti, ugodna su za obradu i cijena im je izrazito povoljna.

Optimalnom količinom vlakana povećava se poroznost, žilavost, otpornost na savijanje, svojstva upijanja vode, stupanj zasićenosti pora i povećava gustoća *MPC*-a te se smanjuje količina i širina pukotina. S druge strane, prekomjernom količinom vlakana stvara se spužvasta mikrostruktura i matrica visoke poroznosti [3]. Zbog toga su potrebna dodatna ispitivanja kako bi se odredila optimalna količina vlakana, koja su vlakna najpogodnija za magnezij fosfatne mortove i koja je mogućnost njihove primjene.

3.5 Lagani agregat (pjenasti beton)

MPC pjenasti beton porozni je materijal koji zbog svojstava kao što su: dobra otpornost na udarce, otpornost na visoke temperature i visoka zvučna izolacija [1], predstavlja potencijal u primjeni pri gradnji sendvič panela. *MPC* pjenasti beton, naspram OPC, ima višu tlačnu čvrstoću, brži rani razvoj čvrstoće i manje skupljanje te ima izrazito dobru konzistenciju [22], zbog čega je pogodan i za in-situ gradnju [1].

Do problema dolazi zbog sredstva za stvaranje pjene, a to su u slučaju *MPC*-a: metalni prah, natrijev karbonat ili protein [22]. Svaki od navedenih sredstva za pjenjenje ima svoje

Svojstva magnezij-fosfatnog cementa s dodatkom letećeg pepela i metakaolina

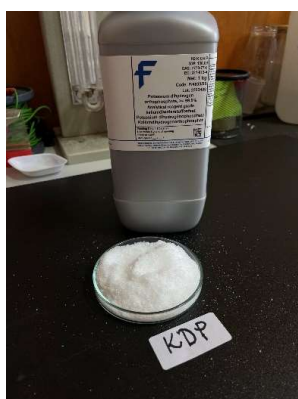
nedostatke, zbog čega bi se najveći korak ka usavršavanju *MPC* pjenastog betona napravio kada bi se pronašao odgovarajući dodatak za pjenjenje.

4 EKSPERIMENTALNI RAD

4.1 Materijali

Za pripremu uzoraka pripremljena je cementna pasta na bazi magnezijeva oksida (MgO) i kalijevog dihidrogen fosfata (KH₂PO₄), uz dodatak vodovodne vode, borne kiseline kao usporivača vezivanja te mineralnih dodataka (metakaolin i leteći pepeo).

Za pripremu se koristio magnezijev oksid proizvođača *CARLO ERBA reagents*, odnosno tzv. „light-burned“ magnezijev oksid kalciniran na temperaturi od 850°C, prikazan na slici 16. a). Molarna masa korištenog magnezijeva oksida iznosi 40,29, pH vrijednosti 10,3 i gustoća 3,58 g/cm³.



Slika 16. a) *Light-burned* MgO, b) Kalij dihidrogen fosfat

Udio komponenti u korištenom magnezijevom oksidu prikazane se u tablici 3.

Tablica 3. Udio komponenti u magnezijevom oksid[24]

Komponenta	MgO	SO ₄	Fe ₂ O ₃	CaO	PbO
Maseni udio [%]	98,00	≤ 1,0	≤ 0,05	≤ 1,50	≤ 0,3

U eksperimentalnom radu koristio se kalijev dihidrogen fosfat (KH_2PO_4) proizvođača *Fischer Scientific*, prikazan na slici 16 b). Čistoća korištenog fosfata veća je od 99,5 %, a udjeli ostalih komponenata prikazani su u tablici 4. Molarna masa korištenog fosfata iznosi 136,09, a gustoća 2,34 g/cm^3 . Njegova pH vrijednost kreće se od 4,4 do 4,7.

Tablica 4. Udio komponenti u kalijevom dihidrogen fosfatu [25]

Komponenta	KH_2PO_4	Sulfati	Netopive tvari	Kloridi
Maseni udio [%]	99,5	0,003	0,01	0,0005

Za potrebe ispitivanja koristila se borna kiselina proizvođača GRAM – MOL d.o.o., prikazana na slici 17. Čistoća borne kiseline (H_3BO_3) iznosi 99,5 %, dok su ostale komponente prikazane tablicom 5, dok je njena gustoća jednaka 1,44 g/cm^3 .



Slika 17. Borna kiselina.

Tablica 5. Udio komponenti u bornoj kiselini [26]

Komponenta	H ₃ BO ₃	Sulfati	Kloridi	Teški metali	Željezo
Maseni udio [%]	99,5	0,05	0,002	0,0005	0,0001

Kao mineralni dodatci koristili su se metakaolin proizvođača Newchem i gustoće 2,74 g/cm³ prikazan na slici 18. Leteći pepeo proizvođača Holcim i gustoće 2,46 g/cm³ prikazan na slici 19., koji prema američkom standardu, „ASTM C 618:2019”, spada u klasu F. Maseni udjeli komponenata letećeg pepela i metakaolina prikazani su tablicom 6.



Slika 18. Leteći pepeo



Slika 19. Metakaolin

Tablica 6. Udio komponenata u letećem pepelu i metakaolinu

Komponenta	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃
Leteći pepeo	57,2	25,1	5,8	0,9	4,8	1,7	1,5	1,1	0,8
Metakaolin	50-56	40-43	≤1,0	0,0	0,0	0,0	≤2,0	0,0	0,0

4.2 Sastav mješavina i priprema uzoraka

Projektiranje sastava kod magnezij fosfatnih cementa uvelike ovisi o parametrima kao što su: vodovezivni omjer (v/v), odnos magnezija i fosfata (M/P), odnos agregata i veziva (A/V) te udjeli usporivača vezivanja, letećeg pepela i metakaolina, gdje u vezivo spadaju: LBM MgO, KDP i mineralni dodaci (leteći pepeo i metakaolin). Zbog velikog broja parametara koji utječu na svojstva MPC-a, projektiranje optimalne mješavine podijelilo se u tri faze:

- U prvoj fazi (tablica 7) cilj je bio odrediti maksimalne i minimalne vrijednosti parametara koja zadovoljavaju svojstva u svježem stanju.
- U drugoj fazi (tablica 8) su pripremljene probne mješavine kojima je cilj bio odrediti optimalni sastav na osnovu tlačne čvrstoće.
- U trećoj fazi (tablica 9) pripremljeno je 6 mješavina za analizu svojstva MPC-a i doprinosa pojedinih parametara.

Tablica 7. Sastav mješavina prve faze

Mješavina:	LBM MgO [%]	Leteći pepeo (FA) [%]	Metakaolin (MK) [%]	M/P	v/v	Borna kiselina [%]
EMix1	100	0	0	4,22	0,58	5,00
EMix2	100	0	0	4,31	0,60	5,00
EMix3	100	0	0	4,31	0,65	10,00
EMix4	100	0	0	2,00	0,50	10,00
EMix5	80	0	20	4,00	0,58	5,00
EMix6	90	0	10	4,00	0,58	5,00

Tablica 8. Sastav mješavina druge faze ispitivanja

Mješavina:	LBM MgO [%]	Leteći pepeo (FA) [%]	Metakaolin (MK) [%]	M/P	v/v	Borna kiselina [%]
PMix1	100	0	0	2,00	0,50	5,00
PMix2	100	0	0	4,00	0,50	5,00
PMix3	100	0	0	2,00	0,50	10,00
PMix4	100	0	0	4,00	0,50	10,00
PMix5	100	0	0	2,00	0,60	5,00
PMix6	100	0	0	4,00	0,60	5,00
PMix7	100	0	0	2,00	0,60	10,00
PMix8	100	0	0	4,00	0,60	10,00

Tablica 9. Sastav mješavina treće faze ispitivanja

Mješavina:	LBM MgO [%]	Leteći pepeo (FA) [%]	Metakaolin (MK) [%]	M/P	v/v	Borna kiselina (%)
Mix1	100	0	0	2,00	0,50	10,00
Mix2	100	0	0	2,00	0,50	5,00
Mix3	60	40	0	2,00	0,50	10,00
Mix4	60	40	0	2,00	0,50	5,00
Mix5	60	0	40	2,00	0,50	10,00
Mix6	60	0	40	2,00	0,50	5,00

Kompletni sastavi s vodovezivnim omjerom i masom uzoraka koja se koristila za miješanje nalazi se u poglavlju 9 (prilozi) u tablicama 25 – 32.

Nakon završene druge faze ispitivanja, odredio se optimalni sastav *MPC*-a s čijim se parametrima ušlo u treću fazu.

U trećoj fazi varirani su udjeli usporivača vezivanja (borne kiseline) i mineralnih dodataka (leteći pepeo i metakaolin), kako bi se mogao odrediti njihov utjecaj na svojstva *MPC*-a, a kompletni sastavi nalaze se u poglavlju 9 (prilozi) u tablicama 33 - 38.

4.3 Postupak miješanja, ugradnje i njegovanja uzoraka

U prvoj fazi ispitivanja postupak miješanja vršio se metalnom žličicom u keramičkoj posudi (slika 20) zbog malih količina paste ($0,145 \text{ dm}^3$) koji su bili potrebni za provedbu ispitivanja.

Prilikom pripreme *MPC*-a, u keramičku posudu u kojoj se nalazi magnezijev oksid (MgO) dodana je voda, čime započinje postupak miješanja. Nakon ~ 60 sekundi u mješavinu vode i MgO -a dodan je kalijev dihidrogen fosfat (KDP). Miješanje je nastavljeno ~ 15 sekundi nakon čega je dodana borna kiselina. Sastojci su zamiješani dodatnih ~ 60 sekundi kako bi materijali međusobno sjedinili. Na kraju su ugrađeni u kalup dimenzija $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}$.

U drugoj fazi i trećoj fazi ispitivanja postupak miješanja vršio se pomoću automatske miješalice (slika 21) zbog potrebe za većom količinom paste ($2,70 \text{ dm}^3$).

Postupak miješanja započeo je dodavanjem magnezijeva oksida (MgO) u kalup za miješanje te ručnim miješanjem MgO -a s mineralnim dodatkom (metakaolin ili leteći pepeo), u slučajevima u kojima se dodavao mineralni dodatak. Dodatkom vode u kalup započinje postupak miješanja. Nakon 30 sekundi u mješavinu se dodaju KDP i borna kiselina, koji se dodatno miješaju još 45 sekundi kako bi se svi sastojci međusobno sjedinili. Pasta se nakon završetka miješanja ugrađuje u kalup dimenzija $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}$.



Slika 20. Postupak miješanja metalnom žličicom u keramičkoj posudi.



Slika 21. Postupak miješanja pomoću automatske miješalice.

Ugrađivanje uzoraka vršilo se izlivanjem paste u kalup dimenzija 4 x 4 x 16 cm, u prvom koraku do polovine visine, nakon čega su se uzorci vibrirali, dok se u drugom koraku kalup punio do maksimalne visine uz konstantno zbijanje metalnom žlicom.



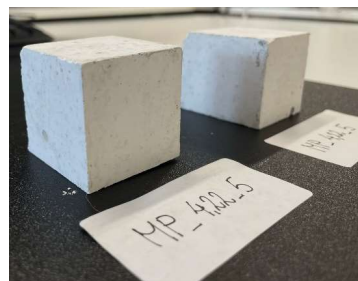
Slika 22. Ugrađivanje MPC paste u kalup dimenzija 4 x 4 x 16 cm i postavljanje termočlanka.

Uzorci mogu stvrdnjavati na zraku ili pod vodom, no utvrđeno je da se čvrstoće smanjuju kada se uzorci čuvaju u vodi [7], zbog čega je odabrano čuvanje uzoraka na zraku. Uzorci su čuvani u čeličnom kalupu u koji su ugrađeni nakon završetka miješanja, na relativnoj vlažnosti zraka 60 % i temperaturi zraka od $21 \pm 2^\circ \text{C}$.

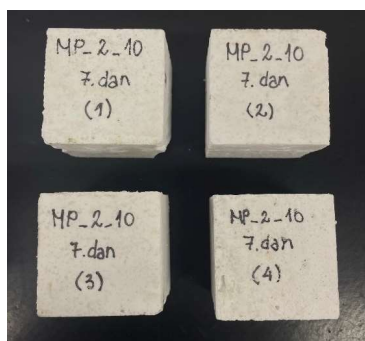
Raskalupljivanje se vršilo 24 sata nakon ugradnje te su njegovani do starosti od 1 ili 7 dana. Kako bi uzorke pripremili za ispitivanje tlačne čvrstoće, nakon raskalupljivanja slijedilo je njihovo rezanje na uzorke kocke brida 4 cm koje se vršilo pomoću pile (slika 23).



**Slika 23. Piljenje uzoraka prizme 4x4x16 cm na
uzorke kocke brida 4 cm**



Slika 24. Uzorci EMix1 nakon raskalupljivanja.



Slika 25. Uzorci Mix1 nakon raskalupljivanja.



Slika 26. Uzorci Mix3 nakon raskalupljivanja.

4.4 Metode ispitivanja

Pripremljeni uzroci korišteni su za ispitivanje svojstava MPC-a u svježem i očvrslulom stanju. Ispitivanja u očvrslulom stanju provedena su pri starosti od jedan i sedam dana.

U fazi 1 promatralo se svojstvo tlačne čvrstoće koje je bilo reprezentativno za određivanje optimalne mješavine kojom bi se krenulo u fazu 2.

Tlačna čvrstoća uzoraka u prvoj fazi i drugoj fazi ispitana je nakon 7 dana prema normi HRN EN 1015-11-2019, Metode ispitivanja mortova za ziđe – određivanje čvrstoće pri savijanju i tlačne čvrstoće. Ukupno je ispitano 28 uzoraka (2 uzorka od svake mješavine) dimenzija 4 x 4 x 4 cm.

U trećoj fazi osim tlačne čvrstoće nakon prvog i sedmog dana, promatrao se i početak i kraj vezivanja (tablica 10). Za određivanje vremena vezivanja uzimao se po jedan uzorak od svake mješavine. Ispitivanje tlačne čvrstoće nakon jednog i sedam dana provedeno je na 48 uzoraka (8 uzoraka po mješavini, 4 uzorka nakon jednog i 4 nakon sedam dana).

Tablica 10. Metode ispitivanja svojstava MPC-a u drugoj fazi

Faza 2 – Odabir optimalne mješavine			
Svojstvo	Norma	Broj uzoraka (po mješavini)	Dimenzije uzoraka
Vrijeme vezivanja	HRN EN 196-3:2016	1	0,40 dm ³
Tlačna čvrstoća (1 & 7 dan)	HRN EN 1015-11-2019	8	4 x 4 x 4 cm

Ispitivanje vremena vezivanja (slika 27) provedeno je prema normi HRN EN 196-3:2016, kao i ispitivanje tlačne čvrstoće (slika 28), na uzorcima kocke brida 4 cm, provedeno prema normi HRN EN 12390-3:2019, uz modifikaciju brzine opterećivanja koja je iznosila 250 N/s.



Slika 27. Prikaz ispitivanja vremena vezivanja pomoću Vicatovog aparata.



Slika 28. Prikaz ispitivanja tlačne čvrstoće pomoću preše.

5 REZULTATI I DISKUSIJA

5.1 Prva faza ispitivanja

Ponašanje LBM-a iznimno je malo istraženo naspram DBM-a, zbog čega je cilj prve faze ispitivanja bio upoznavanje sa svojstvima MPC-a dobivenog LBM-om, prvenstveno u pogledu postupka pripreme paste i ponašanja LBM-a. Usporedbom rezultata (tablica 11) utvrđene su određene zakonitosti, npr. mješavine EMix2 i EMix3 imaju jednak molarni odnos, ali EMix3 ima veći vodovezivni omjer i količinu borne kiseline zbog čega je tlačna čvrstoća EMix3 (2,89 MPa) značajno manja od tlačne čvrstoće mješavine EMix2 (8,65 MPa), što se slaže s rezultatima iz literature [4], [17]. Nadalje, sastav mješavina EMix5 i EMix6 razlikuje se u udjelu metakaolina, gdje je količina metakaolina u mješavini EMix5 jednaka 20 %, dok u EMix6 ona iznosi 10 %. Rezultati pokazuju da se povećanjem količine metakaolina, smanjuje tlačna čvrstoća MPC-a, što je potkrijepljeno rezultatima literature [14].

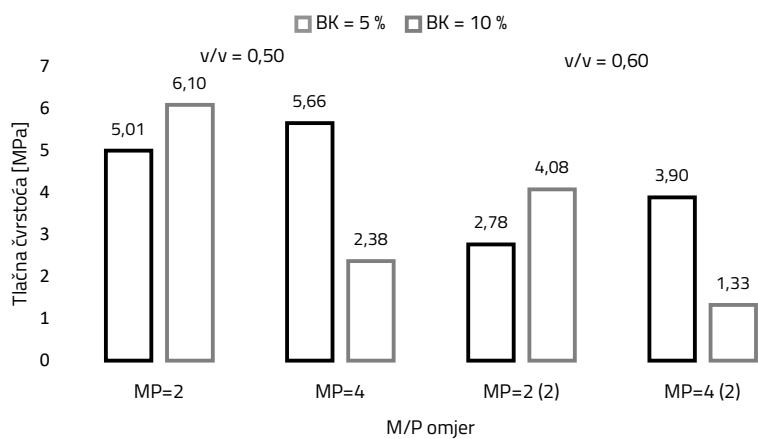
Tablica 11. Srednja tlačna čvrstoća uzoraka prve faze ispitivanja.

Svojstva	EMix1	EMix2	EMix3	EMix4	EMix5	EMix6
Tlačna čvrstoća [MPa]	11,98	8,65	2,89	15,34	4,10	5,43

Prva faza ispitivanja dala je osnovne smjernice za daljnji eksperimentalni rad i bila pogodna za stvaranje iskustva i promatranje ponašanja MPC-a kako u svježem stanju, kroz promjenu obradivosti, tako i u očvrslom stanju, odnosno vrijednosti tlačne čvrstoće. Iz ove faze moguće je kao optimalne vrijednosti parametara istaknuti vodovezivni omjer u iznosu 0,50, M/P u varijaciji od 2 do 4 te količina borne kiseline od 5 do 10 % na masu veziva.

5.2 Druga faza ispitivanja

Kao i u prvoj fazi koristio se LBM, zbog čega se rezultati ponekad odstupaju od rezultata iz literature (najčešće korišten DBM). Srednje tlačne čvrstoće uzoraka druge faze prikazane su slikom 29, a varijacije rezultata ovisno o količini borne kiseline, parametru M/P i vodovezivnom omjeru v/v biti će objašnjene u nastavku.



Slika 29. Grafički prikaz promjene tlačne čvrstoće ovisno o količini borne kiseline, molarnom odnosu i vodovezivnom omjeru uzoraka faze 2

5.2.1 Utjecaj udjela borne kiseline

Prvi slučaj, M/P = 2, prikazuje mješavine čiji su vodovezivni omjer ($v/v = 0,50$) i molarni odnos (M/P = 2) jednaki, dok im se količina borne kiseline razlikuje. U prvom slučaju tlačna čvrstoća iznosi 5,01 MPa za 5 % borne kiseline, dok u drugom slučaju, za 10 % borne kiseline, tlačna čvrstoća ima vrijednost od 6,10 MPa. Zbog čega dolazimo do zaključka da se povećanjem količine borne kiseline, u slučaju M/P = 2, tlačna čvrstoća mješavine MPC-a

povećava, što se ne slaže s rezultatima literature koji govore da se povećanjem količine borne kiseline tlačna čvrstoća mješavine smanjuje [4]. S druge strane, mogućnost neslaganja rezultata iz literature i rezultata dobivenih eksperimentalnim putem leži u činjenici da se u eksperimentalnom radu koristio LBM, dok se literatura većinski bavi proučavanjem ponašanja DBM-a.

Drugi slučaj, $M/P = 4$, prikazuje mješavine čiji su vodovezivni omjer ($v/v = 0,50$) i molarni odnos ($M/P = 4$) jednaki, dok im se količina borne kiseline razlikuje. U prvom slučaju tlačna čvrstoća iznosi 5,66 MPa za 5 % borne kiseline, dok u drugom slučaju, za 10 % borne kiseline, tlačna čvrstoća ima vrijednost od 2,38 MPa. Zbog čega dolazimo do zaključka da se povećanjem količine borne kiseline, u slučaju $M/P = 4$ ili više, tlačna čvrstoća mješavine MPC-a smanjuje, što odgovara rezultatima istraženima u literaturi [4].

5.2.2 Utjecaj molarnog odnosa (M/P)

Promjena tlačne čvrstoće s obzirom na različiti M/P također je vidljiv na slici 29. Kao i kod borne kiseline, razlikujemo dva slučaja. Prvi slučaj, prikazuje mješavinu čiji su vodovezivni omjer ($v/v = 0,50$) i količina borne kiseline ($BK = 5 \%$) jednaki. No razlikuju im se molarni odnosi, za prvu promatranu mješavinu, molarni odnos iznosi 2 ($M/P = 2$), a srednja tlačna čvrstoća ima iznos 5,01 MPa, dok je drugoj promatranoj mješavini molarni odnos 4 ($M/P = 4$), a srednja tlačna čvrstoća iznosi 5,66 MPa. Što znači da se povećanjem molarnog odnosa, za slučaj količine borne kiseline od 5 %, postižu veće vrijednosti tlačne čvrstoće, a to se objašnjava većom količinom MgO-a, što odgovara rezultatima dobivenim u literaturi [2].

U drugom slučaju, gdje su vodovezivni omjer ($v/v = 0,50$) i količina borne kiseline ($BK = 10 \%$) jednaki, vidljivo je suprotno ponašanje. Odnosno, u prvom slučaju za mješavinu molarnog

odnosa 2 ($M/P = 2$), srednja tlačna čvrstoća iznosi 6,10 MPa, dok za identičnu mješavinu, ali molarnog odnosa 4 ($M/P = 4$), čvrstoća je jednaka 2,38 MPa. Čime se dolazi do zaključka da se povećanjem molarnog odnosa, za slučaj količine borne kiseline 10 % ili više, postižu manje vrijednosti tlačne čvrstoće. Ovakav zaključak protivi se rezultatima dobivenim u literaturi koji govore da se povećanjem molarnog odnosa, povećava tlačna čvrstoća mješavine [2]. Ovakvo ponašanje uzoraka MPC-a moguće je objasniti kada bi se osim tlačne čvrstoće promatrala i gustoća uzoraka što je obrađeno literaturom [9].

5.2.3 Utjecaj vodovezivnog omjera (v/v)

Slika 29 omogućuje promatranje ponašanja tlačne čvrstoće ovisno o varijaciji vodovezivnog omjera, na način da promatramo slučaje za koje su iznosi borne kiseline i molarnog odnosa fiksni, a varira isključivo vodovezivni omjer, što je prikazano tablicom 12.

Tablica 12. Pad tlačne čvrstoće povećanjem vodovezivnog omjera

Vrsta MPC-a	Pad tlačne čvrstoće
MP_2_5	181 %
MP_2_10	150 %
MP_4_5	145 %
MP_4_10	179 %

Tablicom 12 vidljivo je da se povećanjem vodovezivnog omjera smanjuje vrijednost tlačne čvrstoće za otprilike 160 %, a ovakav zaključak odgovara istraživanjima literature [17].

Zaključak: Faza 2 služila je u svrhu određivanja optimalne mješavine s kojom se ulazi u fazu 3 ispitivanja, a kao najpogodniji parametri pokazali su se $M/P = 2$ i $v/v = 0,50$.

5.3 Treća faza ispitivanja

5.3.1 Vrijeme vezivanja MPC-a

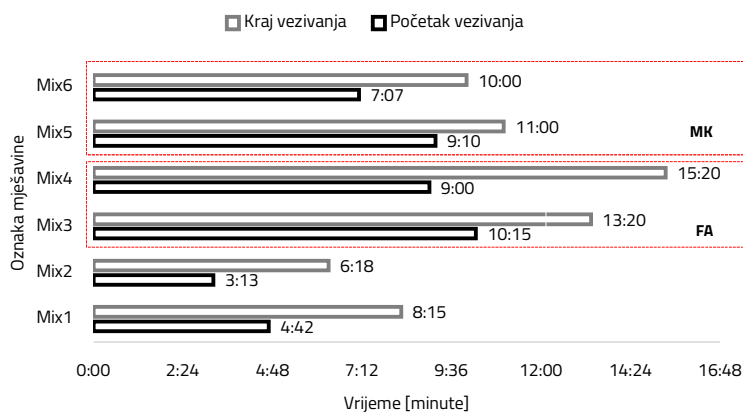
5.3.1.1 Utjecaj udjela borne kiseline

U ovom slučaju promatrati će se utjecaj borne kiseline na vrijeme vezivanja MPC-a bez mineralnih dodataka. Početak vremena vezivanja u slučaju 5 % borne kiseline iznosi 3:13 minuta, što je vidljivo na slici 32, dok se kod veće količine borne kiseline, 10 %, vrijeme povećalo na 4:42 minute, što znači da se dodatkom borne kiseline, vrijeme vezivanja povećalo za 32 %. S druge strane, kraj vezivanja se s 6:18 minuta za slučaj 5 % borne kiseline, povećao na 8:15 minuta, što odgovara povećanju od 24 %.

Rezultati vremena vezivanja prikazani na slici 30 manji su u odnosu na literaturu. Zbog korištenja LBM-a kao izvora magnezija, koji naspram HBM-a ima nižu temperaturu kalciniranja, čime se postiže veća kristalnost i veća specifična površina, koje rezultiraju većom reaktivnosti prilikom hidratacije, odnosno manjim vremenom vezivanja.

Zaključak: Dodatkom veće količine borne kiseline, dolazi do povećanja vrijednosti vremena vezivanja, što odgovara rezultatima iz literature [4], no također potrebno je dodavati bornu kiselinu u optimalnim razmjerima, do 10 %, kako ne bi smo značajni utjecali na pad tlačne čvrstoće.

Komentirano [AB3]: Možete li komentirati duljinu vremena vezivanja u odnosu na literaturu? Zašto je kraće vrijeme?



Slika 30. Prikaz početka i kraja vezivanja uzoraka treće faze

5.3.1.2 Utjecaj mineralnih dodataka

Početak i kraj vremena vezivanja prikazani su slikom 32 iz čega je moguće promatrati ponašanje mineralnih dodataka, ali i količine borne kiseline na ovo iznimno bitno svojstvo MPC-a.

Prvi promatrani slučaj je utjecaj mineralnih dodataka na početak vremena vezivanja. Kao što je vidljivo slikom 32, početak vremena vezivanja MPC-a bez mineralnih dodataka iznosi 4:42 minute, dok se dodatkom letećeg pepela vrijeme povećalo na 10:15 minuta, odnosno dodatkom metakaolina na 9:10 minuta. Što dovodi do zaključka da se početak vremena vezivanja, zamjenom MgO-a s letećim pepelom ili metakaolinom, iznimno povećao, što je potkrepljeno rezultatima iz literature [14], [17].

Drugi promatrani slučaj je utjecaj mineralnih dodataka na kraj vremena vezivanja. Kraj vremena vezivanja MPC-a bez mineralnih dodataka iznosi 8:15 minuta, dok se dodatkom

letećeg pepela vrijeme povećalo na 13:20 minuta, odnosno dodatkom metakaolina na 11:00 minuta. Što dovodi do zaključka da se kraj vremena vezivanja, zamjenom MgO-a s letećim pepelom ili metakaolinom, iznimno povećao, što je prikazano tablicom 15 i potkrepljeno rezultatima dobivenim u literaturi [14], [17].

Tablica 13. Prikaz utjecaja na vrijeme vezivanja dodatkom letećeg pepela i metakaolina

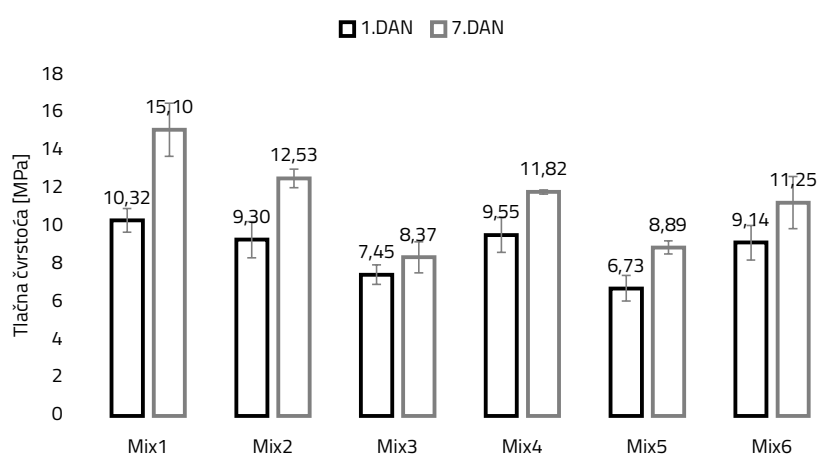
Vrsta MPC-a	Odgoda početka vremena	Odgoda kraja vremena
	vezivanja	vezivanja
Leteći pepeo	118 %	62 %
Metakaolin	95 %	33 %

Zaključak: Mineralni dodaci imaju značajan utjecaj na povećanje vremena vezivanja, što je kod MPC-a iznimno bitno. Kao što je prikazano tablicom 15, povećavaju početak vezivanja za oko 100 %, odnosno kraj vezivanja za oko 50 %, zbog čega se izrazito preporučuje korištenje mineralnih dodataka kao zamjene za MgO, ali u postotku do 40 % kako se ne bi utjecalo na obradivost MPC-a

5.3.2 Tlačna čvrstoća MPC-a

Kao i u prijašnjim fazama kao izvor magnezija koristio se LBM. Slikom 30 prikazani su rezultati srednje tlačne čvrstoće uzoraka nakon jednog i sedam dana njegovanja te standardna devijacija. Kao što je vidljivo usporedbom slike 29 i slike 30, rezultati za identične mješavine u fazi 2 (slika 29) i fazi 3 (slika 30) nisu jednaki, već mješavine faze 3 prikazuju veće rezultate. Razlog tome je različit način pripreme uzoraka, u fazi 2 uzorci su miješani u keramičkoj posudi pomoću metalne žličice, dok su uzorci faze 3 pripremljeni u miješalici.

Osim toga, s vremenom je stečeno iskustvo u pripremi mješavina MPC-a te se poboljšanje rezultata može pripisati i povećanom iskustvu. Također, rezultati tlačne čvrstoće iznimno su veći nego li oni dobiveni u literaturi [9], gdje je maksimalna dobivena vrijednost 3,5 MPa, dok u ispitanom slučaju ta vrijednost iznosi 15,10 MPa, što je 330 % više.



Slika 31. Grafički prikaz rezultata srednje tlačne čvrstoće i standardne devijacije nakon prvog i sedmog dana uzoraka faze 3

Tablica 14. Porast tlačne čvrstoće MPC-a nakon prvog i sedmog dana njegovanja

Vrsta MPC-a	Porast tlačne čvrstoće
Bez mineralnih dodataka	35 %
Leteći pepeo	24 %
Metakaolin	19 %

Zaključak: Porast tlačne čvrstoće u prvih 7 dana je manji za mješavine u kojima se količina MgO-a zamjenjuje s mineralnim dodacima u odnosu na mješavine bez dodataka, što je

vidljivo u tablici 13, a potkrijepljeno je i literaturom [14], [17]. Uzimajući u obzir smanjenje cijene koje se postiže navedenom zamjenom takav utjecaj je zanemariv, a korištenje mineralnih dodataka iznimno preporučljivo.

5.3.2.1 Utjecaj udjela borne kiseline

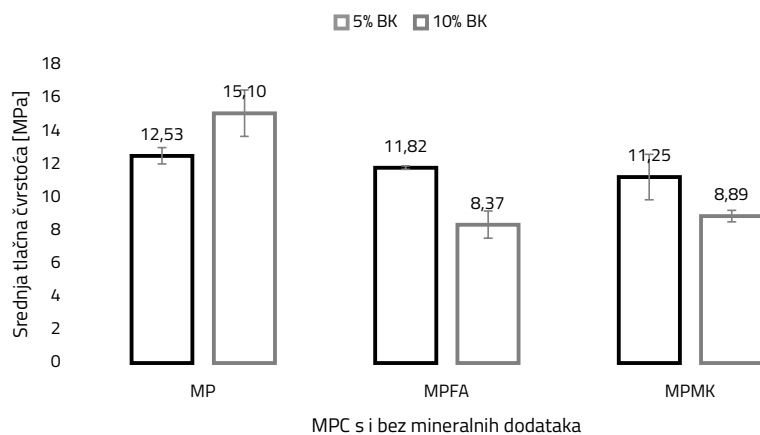
Slikom 31 prikazana je varijacija rezultata tlačne čvrstoće ovisno o varijaciji količine borne kiseline. Parametri molarnog odnosa i vodovezivnog omjera držali su se konstantnima kroz cijelu treću fazu ispitivanja, odnosno iznosili su $M/P = 2$, a $v/v = 0,50$.

Prvi promatrani slučaj, na slici 31, prikazuje *MPC* bez mineralnih dodataka gdje vrijednost srednje tlačne čvrstoće iznosi $12,53 \pm 0,99$ MPa za slučaj 5 % borne kiseline i $15,10 \pm 2,80$ MPa za slučaj 10 % borne kiseline. To znači da se dodatkom borne kiseline tlačna čvrstoća povećala za 21 %, uz pretpostavku da je do toga došlo zbog bolje obradivosti mješavine s većom količinom borne kiseline, što ne znači da bi se daljnjim povećanjem količine borne kiseline dobivali bolji rezultati tlačne čvrstoće. S druge strane, ovakvo ponašanje moguće je i zbog primjene LBM-a kao izvora magnezija, naspram DBM čija je primjena u literaturi puno učestalija. Ovakav zaključak opovrgava ispitivanja provedena u literaturi koja govori da se povećanjem količine borne postižu niži rezultati tlačne čvrstoće zbog odgode reakcije između magnezija i fosfata kojom se razvija čvrstoća MPC-a [4].

Drugi i treći slučaj prikazuju *MPC*-ove s mineralnim dodatcima u količini od 40 %. Za slučaj 5 % borne kiseline vrijednosti tlačne čvrstoće iznose $11,81 \pm 0,22$ MPa kod zamjene MgO-a s letećim pepelom, odnosno $11,24 \pm 0,70$ MPa u slučaju zamjene s metakaolinom. Dok se te vrijednosti smanjuju na $8,37 \pm 1,64$ MPa, odnosno $8,89 \pm 0,70$ MPa kada se u istu mješavinu

dodaje 10 % borne kiseline. Što znači da se u ovom slučaju, dodatkom borne kiseline vrijednost tlačne čvrstoće smanjuje za otprilike 20 %, što odgovara rezultatima literature [4].

Zaključak: u slučaju MPC-a s mineralnim dodacima, povećanjem količine borne kiseline smanjuje se vrijednost tlačne čvrstoće, dok se u slučaju MPC-a bez mineralnih dodataka, povećanjem količine borne kiseline povećala i tlačna čvrstoća.



Slika 32. Grafički prikaz srednje tlačne čvrstoće i standardne devijacije ovisno o količini borne kiseline, uz konstantne vrijednosti $v/v = 0,50$ i $M/P = 2$. MP predstavlja MPC bez mineralnoga dodatka, MPFA označava MPC s dodatkom letećeg pepela, a MPMK oznaka je za MPC s dodatkom metakaolina.

5.3.2.2 Utjecaj mineralnih dodataka

Na slici 31 vidljiv je utjecaj mineralnih dodataka na tlačnu čvrstoću, uz konstantne parametre kao što su $M/P = 2$ i $v/v = 0,50$.

Prvi promatrani slučaj prikazuje promjenu tlačne čvrstoće ovisno o mineralnom dodatku. U slučaju kada u MPC-u nema mineralnih dodataka, srednja tlačna čvrstoća iznosi $12,53 \pm 0,99$ MPa, dok se ona smanjuje ako se u mješavini količina MgO-a zamjeni sa 40 %

mineralnog dodatka. U slučaju zamjene MgO-a s letećim pepelom vrijednost tlačne čvrstoće iznosi $11,81 \pm 0,22$ MPa, te zamjene metakaolinom ta vrijednost iznosi $11,24 \pm 2,76$ MPa. Što znači da se vrijednost tlačne čvrstoće prilikom zamjene MgO-a s 40 % letećeg pepela smanjila za 6 %, a kod istog slučaja zamjene s metakaolinom dolazi smanjenja od 10 %.

U slučajevima kada se u MPC dodaje veća količina borne kiseline, a MgO zamjenjuje s mineralnim dodatkom dolazi do značajnijeg pada tlačne čvrstoće, prikazano tablicom 14.

Tablica 15. Pad tlačne čvrstoće s obzirom na mineralni dodatak i količinu borne kiseline

Vrsta MPC-a	Pad tlačne čvrstoće za	Pad tlačne čvrstoće za
	BK = 5 %	BK = 10 %
Leteći pepeo	6 %	44 %
Metakaolin	10 %	41 %

Zaključak: mineralni dodaci smanjuju tlačnu čvrstoću MPC-a, ali imaju iznimno dobar utjecaj na obradivost paste te značajno smanjuju cijenu, što je potkrepljeno rezultatima literature [14], [17].

6 MULTIKRITERIJSKA ANALIZA

Multikriterijska analiza obuhvaća veći broj parametara kako bi se pogodnost pojedine mješavine usporedila temeljem svojstava i time u potpunosti iskoristila dobra svojstva materijala [27].

U multikriterijskoj analizi potrebno je sagledati nekoliko aspekata: podrijetlo materijala, metodu obrade i cijena, pa sve do konačnih svojstava koja su ključna u njegovoj primjeni, u ovom slučaju to su tlačna čvrstoća i vrijeme vezivanja. Funkcija poželjnosti predstavlja svaki pojedini aspekt, a kreće se u terminima od minimalne (0) do maksimalne (1) poželjnosti [27], gdje je maksimalni pojedinačni odgovor definiran:

$$d_j = \frac{Y_j - \min f_j}{\max f_j - \min f_j} \quad (11),$$

ili minimalni pojedinačni odgovor definiran:

$$d_j = \frac{\max f_j - Y_j}{\max f_j - \min f_j} \quad (12).$$

gdje su d_j , Y_j , $\min f_j$ i $\max f_j$ funkcije poželjnosti.

Korištenjem ukupne poželjnosti (D) moguće je riješiti problem optimizacije s više ciljeva, čiji broj odgovara broju funkcija poželjnosti:

$$D = (d_1 + d_2 + \dots + d_m)^{\frac{1}{m}} \quad (13).$$

Za odabir optimalne mješavine uzeto je u obzir pet faktora: tlačna čvrstoća nakon 1. i 7. dana, početak i kraj vremena vezivanja i cijena mješavine po dm^3 , koji su korišteni za izračun pojedinačne funkcije poželjnosti, gdje su sve funkcije opisane maksimalnom funkcijom poželjnosti. Cijene pojedinačnih komponenata korištenih za proizvodnju MPC-a prikazane su u tablici 16, a ukupne cijene po dm^3 mješavine prikazane su tablicom 17. Cijene

komponentata: LBM, KDP i borna kiselina, korištene za mješavine Mix1 – Mix6 uzete su proračunom cijene plaćene pri narudžbi komponentata, dok je cijena HBM-a uzeta iz literature [28].

Tablica 16. Cijena komponentata MPC-a

Komponenta	MgO - LBM	MgO – HBM	KDP	Borna kiselina	FA	MK
Cijena (€)	34,13	35,79	28,50	15,20	0,12	0,65

Tablica 17. Cijena magnezij – fosfatnih pasti po dm³ mješavine

Vrsta MPC-a	Mix1	Mix2	Mix3	Mix4	Mix5	Mix6	HBM	HBM FA	HBM MK
Cijena (€)	7,12	7,29	4,36	4,57	4,43	4,65	7,57	4,66	4,87

Funkcije poželjnosti prikazane su tablicom 18, iz koje je vidljivo da na temelju provedenog procesa optimizacije LBM može postići jednaka ili bolja svojstva u odnosu na HBM. Najveća vrijednost ukupne funkcije poželjnosti postignuta je za mješavinu Mix4 (0,621), koja osigurava određenu tlačnu čvrstoću nakon 1. i 7. dana popraćenu s iznimno dobrom cijenom te adekvatnim vremenom početka i kraja vezivanja. Osim toga, ova je mješavina izvedena od prirodnih resursa, a njena trajnost osigurana je korištenjem ekološki prihvatljivih sirovina i sekundarnih materijala iz građevinskih radova. Ostale mješavine LBM-a, kao što su Mix3 i Mix5 postižu vrijednosti ukupne funkcije poželjnosti, $D = 0$, zbog niske vrijednosti tlačne čvrstoće, dok su vrijednosti Mix1 i Mix2 niže, zbog veće cijene za mješavine po dm³, što se objašnjava ne upotrebom mineralnih dodataka u sastavu MPC-a. Uz mješavinu Mix4 kao

iznimno pogodna mješavina ističe se i mješavina Mix6, čija je ukupna funkcija poželjnosti niža zbog malo lošijih svojstva u svježem stanju (početak i kraj vezivanja).

Na temelju dobivenih rezultata možemo zaključiti da je primjena LBM iznimno pogodna, postiže iznimno dobre rezultate tlačne čvrstoće, kao i vremena vezivanja te se ističe kao jeftiniji materijal naspram HBM-a. Uz primjenu LBM-a, kao izvora magnezija, u MPC-u ističu se i mineralni dodaci kao zamjena određenog djela MgO-a, posebice leteći pepeo koji osim što iznimno pojeftinjuje proizvod, ostvaruje bolja svojstva u svježem stanju (vrijeme vezivanja).

Tablica 18. Individualne i ukupna funkcija poželjnosti korištene za proračun multikriterijske analize

Vrsta MPC-a	Funkcije poželjnosti					Ukupna funkcija poželjnosti
	Tlačna čvrstoća – 1.dan	Tlačna čvrstoća – 7.dan	Početak vremena vezivanja	Kraj vremena vezivanja	Cijena	
Mix1	0,408	0,706	0,334	0,390	0,140	0,350
Mix2	0,292	0,437	0,156	0,222	0,087	0,208
Mix3	0,082	0,000	1,000	0,828	1,000	0,000
Mix4	0,322	0,362	0,850	1,000	0,935	0,621
Mix5	0,000	0,054	0,870	0,627	0,978	0,000
Mix6	0,275	0,302	0,624	0,541	0,910	0,480
HBM	1,000	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000
HBM FA	0,285	0,696	0,170	0,251	0,907	0,378
HBM MK	0,205	0,496	0,130	0,225	0,841	0,302

7 ZAKLJUČAK

Tema rada bazirala se na literaturnom istraživanju MPC-a, kojemu je izvor magnezija LBM, njegovih svojstava i primjene u građevinskome sektoru te na eksperimentalnom djelu, u kojem su se proučavala njegova najbitnija svojstva kao što su tlačna čvrstoća i vrijeme vezivanja.

Glavni cilj bio je pridonijeti trenutno malobrojnim istraživanjima u ovome području i time ukazati na potrebu za zamjenom OPC-a, barem u određenom postotku, te provedbom isplativosti pokazati pogodnosti LBM-a naspram HBM-a kao izvorom magnezija.

Rezultati eksperimentalnoga dijela uvelike se pokrepljuju s onima iz literature, odnosno pokazalo se da se: povećanjem vodovezivnog omjera (v/v) smanjuje tlačna čvrstoća, povećanjem količine borne kiseline odgađa vrijeme vezivanja te povećanjem količine mineralnih dodataka smanjuje tlačna čvrstoća, a povećava vrijeme vezivanja. Produljenje vremena vezivanja postiže se dodavanjem mineralnih dodataka (leteći pepeo i metakaolin), kojima se ujedno smanjuje cijena MPC-a, i usporivača vezivanja (borna kiselina). No prilikom njihova dodavanja potrebno je paziti na optimalnu količinu dodatka kako ne bi došlo do prevelikog utjecaja na tlačnu čvrstoću. Ispitivanjima je utvrđeno da su optimalne količine dodataka: letećeg pepela ~ 40 %, metakaolina ~ 40 % i borne kiseline do 10 %. Eksperimentalnim se dijelom mješavina MPC-a s parametrima: $M/P = 2$, $v/v = 0,50$, količinom borne kiseline 5 % i zamjenom od 40 % MgO-a s mineralnim dodacima, pokazala iznimno pogodno u pogledu tlačne čvrstoće, cijene i vremena vezivanja, što je potkrepljeno multikriterijskom analizom.

Zbog velikih prednosti, kao što su izrazito brzo vezivanje, MPC-ovi će se nastaviti koristiti kao materijali za popravak betonskih kolnika s velikim prometnim opterećenjem te popravke

oštećenja aerodromskih uzletno-sletnih staza, no cilj je takvu primjenu proširiti i po mogućnosti naći nova područja u kojima bi se ovaj iznimno zeleni materijal mogao primijeniti.

Također, kako bi se polje primjene MPC-a proširilo potrebno je nastaviti ispitivati magnezij fosfatne cemente i druge ugljično neutralne materijale, odnosno materijale niske emisije ugljičnog dioksida kojima bi se s vremenom zamijenio portland cement.

8 LITERATURA

- [1] M. A. Haque i B. Chen, „Research progresses on magnesium phosphate cement: A review“, *Construction and Building Materials*, sv. 211, Elsevier Ltd, str. 885–898, 30. lipanj 2019. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.03.304.
- [2] C. K. Chau, F. Qiao, i Z. Li, „Microstructure of magnesium potassium phosphate cement“, *Constr Build Mater*, sv. 25, izd. 6, str. 2911–2917, lip. 2011, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2010.12.035.
- [3] M. Aminul Haque, B. Chen, M. R. Ahmad, i S. F. A. Shah, „Evaluating the physical and strength properties of fibre reinforced magnesium phosphate cement mortar considering mass loss“, *Constr Build Mater*, sv. 217, str. 427–440, kol. 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.05.081.
- [4] B. Aykut Bilginer i S. T. Erdoğan, „Effect of mixture proportioning on the strength and mineralogy of magnesium phosphate cements“, *Constr Build Mater*, sv. 277, ožu. 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122264.
- [5] M. R. Ahmad i B. Chen, „Microstructural characterization of basalt fiber reinforced magnesium phosphate cement supplemented by silica fume“, *Constr Build Mater*, sv. 237, ožu. 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117795.
- [6] K. H. Lee, H. S. Yoon, i K. H. Yang, „Tests on magnesium potassium phosphate composite mortars with different water-to-binder ratios and molar ratios of magnesium-to-phosphate“, *Constr Build Mater*, sv. 146, str. 303–311, kol. 2017, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.04.123.

- [7] M. A. Ramsey, D. A. Scott, C. A. Weiss, i J. S. Tingle, „Development of Magnesium Phosphate Cement (MPC) Concrete Mixture Proportioning for Airfield Pavements Laboratory and Field Validation MPC Test Report Geotechnical and Structures Laboratory”, 2020. [Na internetu]. Dostupno na: www.erdc.usace.army.mil.
- [8] Y. Peng, S. Tang, J. Huang, C. Tang, L. Wang, i Y. Liu, „Fractal Analysis on Pore Structure and Modeling of Hydration of Magnesium Phosphate Cement Paste”, *Fractal and Fractional*, sv. 6, izd. 6, lip. 2022, doi: 10.3390/fractalfract6060337.
- [9] S. Volpe, A. Petrella, V. Sangiorgio, M. Notarnicola, i F. Fiorito, „Preparation and characterization of novel environmentally sustainable mortars based on magnesium potassium phosphate cement for additive manufacturing”, *AIMS Mater Sci*, sv. 8, izd. 4, str. 640–658, 2021, doi: 10.3934/mat.2021039.
- [10] L. Chen *i ostali*, „Effect of retarder on hydration properties of light-burned magnesia”, *Constr Build Mater*, sv. 263, pros. 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.119762.
- [11] S. A. Walling i J. L. Provis, „Magnesia-Based Cements: A Journey of 150 Years, and Cements for the Future?”, *Chemical Reviews*, sv. 116, izd. 7. American Chemical Society, str. 4170–4204, 27. travanj 2016. doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00463.
- [12] D. V. Ribeiro, G. R. Paula, i M. R. Morelli, „Effect of boric acid content on the properties of magnesium phosphate cement”, *Constr Build Mater*, sv. 214, str. 557–564, srp. 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.04.113.
- [13] B. Xu, F. Winnefeld, J. Kaufmann, i B. Lothenbach, „Influence of magnesium-to-phosphate ratio and water-to-cement ratio on hydration and properties of

- magnesium potassium phosphate cements", *Cem Concr Res*, sv. 123, ruj. 2019, doi: 10.1016/j.cemconres.2019.105781.
- [14] H. Liu, Q. Feng, Y. Yang, J. Zhang, J. Zhang, i G. Duan, „Experimental Research on Magnesium Phosphate Cements Modified by Fly Ash and Metakaolin“, *Coatings*, sv. 12, izd. 7, srp. 2022, doi: 10.3390/coatings12071030.
- [15] Š. Marušiak, A. Kapicová, A. Pivák, M. Pavlíková, i Z. Pavlík, „Magnesium Potassium Phosphate Cement-Based Derivatives for Construction Use: Experimental Assessment“, *Materials*, sv. 15, izd. 5, ožu. 2022, doi: 10.3390/ma15051896.
- [16] J. Qin i ostali, „Development and characterization of magnesium phosphate cement based ultra-high performance concrete“, *Compos B Eng*, sv. 234, tra. 2022, doi: 10.1016/j.compositesb.2022.109694.
- [17] Y. Li i B. Chen, „Factors that affect the properties of magnesium phosphate cement“, *Constr Build Mater*, sv. 47, str. 977–983, 2013, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.05.103.
- [18] Y. T. Lim, S. Y. So, i H. S. Jang, „Effect of calcination temperature on the light burned MgO matrix and its physical properties“, *Journal of Asian Architecture and Building Engineering*, 2021, doi: 10.1080/13467581.2020.1869021.
- [19] J. B. Wen, X. S. Tang, G. H. Huang, i Y. R. Zhu, „Influencing factors of setting time about magnesium phosphate cement“, u *Key Engineering Materials*, Trans Tech Publications Ltd, 2017, str. 1035–1040. doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.727.1035.
- [20] „Komponente za izradu betona - dodaci betonu [online], Dostupno: https://www.grad.unizg.hr/_download/repository/4._Predavanje_Dodaci.pdf“.

- [21] Y. Zhang *i ostali*, „A preliminary investigation of the properties of potassium magnesium phosphate cement-based grouts mixed with fly ash, water glass and bentonite“, *Constr Build Mater*, sv. 237, ožu. 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117501.
- [22] B. Fang *i ostali*, „Research progress on the properties and applications of magnesium phosphate cement“, *Ceramics International*, sv. 49, izd. 3. Elsevier Ltd, str. 4001–4016, 01. veljača 2023. doi: 10.1016/j.ceramint.2022.11.078.
- [23] M. R. Ahmad, B. Chen, i J. Yu, „A comprehensive study of basalt fiber reinforced magnesium phosphate cement incorporating ultrafine fly ash“, *Compos B Eng*, sv. 168, str. 204–217, srp. 2019, doi: 10.1016/j.compositesb.2018.12.065.
- [24] „Magnesium oxide Synonyms: Product Sheet Analytical Grade >“.
- [25] Fisher, „Specification Sheet“. [Na internetu]. Dostupno na: https://www.fishersci.co.uk/chemicalProductData_uk/specification?itemCode=P/4800
- [26] „Gram Mol, Boric Acid p.a. [online], Dostupno: <http://www.grammol.com/KISELINE-ANORGANSKE/Boric-Acid-p.a.-4>“.
- [27] A. Baričević, M. Jelčić Rukavina, M. Pezer, i N. Štirmer, „Influence of recycled tire polymer fibers on concrete properties“, *Cem Concr Compos*, sv. 91, str. 29–41, kol. 2018, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2018.04.009.
- [28] „Asian metal [online], Dostupno: <https://www.asianmetal.com/indexEn.shtml?s=1>“.

9 PRILOZI

Sastav mješavina

Eksperimentalne mješavine – faza 1

Tablica 19. Proračun sastava mješavine EMix1

Naziv: EMix1	
Materijal:	Masa za miješanje [g]
LB MgO	100,00
H ₂ O	105,00
KDP (KH ₂ PO ₄)	80,00
Borna kiselina (H ₃ BO ₃)	10,00

Tablica 20. Proračun sastava mješavine EMix2

Naziv: EMix2			
Materijal:	Masa [g]	Gustoća [g/dm ³]	Volumen [dm ³]
LB MgO	56,00	3580	0,016
H ₂ O	60,00	1000	0,060
KDP (KH ₂ PO ₄)	44,00	2340	0,019
Borna kiselina (H ₃ BO ₃)	5,00	1440	0,003
SUMA, Σ	165,00	1683,67	0,098

Tablica 21. Proračun sastava mješavine EMix3

Naziv: EMix3			
Materijal:	Masa [g]	Gustoća [g/dm ³]	Volumen [dm ³]
LB MgO	56,00	3580	0,016
H ₂ O	65,00	1000	0,065
KDP (KH ₂ PO ₄)	44,00	2340	0,019
Borna kiselina (H ₃ BO ₃)	10,00	1440	0,007
SUMA, Σ	175,00	1650,94	0,106

Tablica 22. Proračun sastava mješavine EMix4

Naziv: EMix4			
Materijal:	Masa [g]	Gustoća [g/dm ³]	Volumen [dm ³]
LB MgO	37,00	3580	0,010
H ₂ O	50,00	1000	0,050
KDP (KH ₂ PO ₄)	63,00	2340	0,027
Borna kiselina (H ₃ BO ₃)	10,00	1440	0,007
SUMA, Σ	160,00	1702,13	0,094

Tablica 23. Proračun sastava mješavine EMix5

Naziv: EMix5			
Materijal:	Masa [g]	Gustoća [g/dm ³]	Volumen [dm ³]
LB MgO	43,00	3580	0,012
H ₂ O	58,00	1000	0,058
KDP (KH ₂ PO ₄)	46,00	2340	0,020
Borna kiselina (H ₃ BO ₃)	5,00	1440	0,003
Metakaolin	11,00	2740	0,004
SUMA, Σ	163,00	1680,41	0,097

Tablica 24. Proračun sastava mješavine EMix6

Naziv: EMix6			
Materijal:	Masa [g]	Gustoća [g/dm ³]	Volumen [dm ³]
LB MgO	49,00	3580	0,014
H ₂ O	58,00	1000	0,058
KDP (KH ₂ PO ₄)	46,00	2340	0,020
Borna kiselina (H ₃ BO ₃)	5,00	1440	0,003
Metakaolin	5,00	2740	0,002
SUMA, Σ	163,00	1680,41	0,097

Probne mješavine – faza 2

Tablica 25. Proračun sastava mješavine PMix1

Naziv: PMix1			
Materijal:	Masa [g]	Gustoća [g/dm ³]	Volumen [dm ³]
LB MgO	37,00	3580	0,010
H ₂ O	50,00	1000	0,050
KDP (KH ₂ PO ₄)	63,00	2340	0,027
Borna kiselina (H ₃ BO ₃)	5,00	1440	0,003
SUMA, Σ	155,00	1703,30	0,091

Tablica 26. Proračun sastava mješavine PMix2

Naziv: PMix2			
Materijal:	Masa [g]	Gustoća [g/dm ³]	Volumen [dm ³]
LB MgO	54,00	3580	0,015
H ₂ O	50,00	1000	0,050
KDP (KH ₂ PO ₄)	46,00	2340	0,020
Borna kiselina (H ₃ BO ₃)	5,00	1440	0,003
SUMA, Σ	155,00	1761,36	0,088

Tablica 27. Proračun sastava mješavine PMix3

Naziv: PMix3			
Materijal:	Masa [g]	Gustoća [g/dm ³]	Volumen [dm ³]
LB MgO	37,00	3580	0,010
H ₂ O	50,00	1000	0,050
KDP (KH ₂ PO ₄)	63,00	2340	0,027
Borna kiselina (H ₃ BO ₃)	10,00	1440	0,007
SUMA, Σ	160,00	1702,18	0,094

Tablica 28. Proračun sastava mješavine PMix4

Naziv: PMix4			
Materijal:	Masa [g]	Gustoća [g/dm ³]	Volumen [dm ³]
LB MgO	54,00	3580	0,015
H ₂ O	50,00	1000	0,050
KDP (KH ₂ PO ₄)	46,00	2340	0,020
Borna kiselina (H ₃ BO ₃)	10,00	1440	0,007
SUMA, Σ	160,00	1739,13	0,092

Tablica 29. Proračun sastava mješavine PMix5

Naziv: PMix5			
Materijal:	Masa [g]	Gustoća [g/dm ³]	Volumen [dm ³]
LB MgO	37,00	3580	0,010
H ₂ O	60,00	1000	0,060
KDP (KH ₂ PO ₄)	63,00	2340	0,027
Borna kiselina (H ₃ BO ₃)	5,00	1440	0,003
SUMA, Σ	165,00	1633,66	0,101

Tablica 30. Proračun sastava mješavine PMix6

Naziv: PMix6			
Materijal:	Masa [g]	Gustoća [g/dm ³]	Volumen [dm ³]
LB MgO	54,00	3580	0,015
H ₂ O	60,00	1000	0,060
KDP (KH ₂ PO ₄)	46,00	2340	0,020
Borna kiselina (H ₃ BO ₃)	5,00	1440	0,003
SUMA, Σ	165,00	1683,67	0,098

Tablica 31. Proračun sastava mješavine PMix7

Naziv: PMix7			
Materijal:	Masa [g]	Gustoća [g/dm ³]	Volumen [dm ³]
LB MgO	37,00	3580	0,010
H ₂ O	60,00	1000	0,060
KDP (KH ₂ PO ₄)	63,00	2340	0,027
Borna kiselina (H ₃ BO ₃)	10,00	1440	0,007
SUMA, Σ	170,00	1634,62	0,104

Tablica 32. Proračun sastava mješavine PMix8

Naziv: PMix8			
Materijal:	Masa [g]	Gustoća [g/dm ³]	Volumen [dm ³]
LB MgO	54,00	3580	0,015
H ₂ O	60,00	1000	0,060
KDP (KH ₂ PO ₄)	46,00	2340	0,020
Borna kiselina (H ₃ BO ₃)	10,00	1440	0,007
SUMA, Σ	170,00	1666,67	0,102

Reprezentativne mješavine – faza 3

Tablica 33. Proračun sastava mješavine Mix1

Naziv: Mix1			
Materijal:	Masa [g]	Gustoća [g/dm ³]	Volumen [dm ³]
LB MgO	37,00	3580	0,010
H ₂ O	50,00	1000	0,050
KDP (KH ₂ PO ₄)	63,00	2340	0,027
Borna kiselina (H ₃ BO ₃)	10,00	1440	0,007
SUMA, Σ	160,00	1702,13	0,094

Tablica 34. Proračun sastava mješavine Mix2

Naziv: Mix2			
Materijal:	Masa [g]	Gustoća [g/dm ³]	Volumen [dm ³]
LB MgO	37,00	3580	0,010
H ₂ O	50,00	1000	0,050
KDP (KH ₂ PO ₄)	63,00	2340	0,027
Borna kiselina (H ₃ BO ₃)	5,00	1440	0,003
SUMA, Σ	155,00	1703,30	0,091

Tablica 35. Proračun sastava mješavine Mix3

Naziv: Mix3			
Materijal:	Masa [g]	Gustoća [g/dm ³]	Volumen [dm ³]
LB MgO	22,00	3580	0,006
H ₂ O	37,00	1000	0,037
KDP (KH ₂ PO ₄)	38,00	2340	0,016
Borna kiselina (H ₃ BO ₃)	10,00	1440	0,007
Leteći pepeo	15,00	2460	0,006
SUMA, Σ	122,00	1671,23	0,073

Tablica 36. Proračun sastava mješavine Mix4

Naziv: Mix4			
Materijal:	Masa [g]	Gustoća [g/dm ³]	Volumen [dm ³]
LB MgO	22,00	3580	0,006
H ₂ O	37,00	1000	0,037
KDP (KH ₂ PO ₄)	38,00	2340	0,016
Borna kiselina (H ₃ BO ₃)	5,00	1440	0,003
Leteći pepeo	15,00	2460	0,006
SUMA, Σ	117,00	1695,65	0,069

Tablica 37. Proračun sastava mješavine Mix5

Naziv: Mix5			
Materijal:	Masa [g]	Gustoća [g/dm ³]	Volumen [dm ³]
LB MgO	22,00	3580	0,006
H ₂ O	37,00	1000	0,037
KDP (KH ₂ PO ₄)	38,00	2340	0,016
Borna kiselina (H ₃ BO ₃)	10,00	1440	0,007
Metakaolin	15,00	2740	0,005
SUMA, Σ	122,00	1694,44	0,072

Tablica 38. Proračun sastava mješavine Mix6

Naziv: Mix6			
Materijal:	Masa [g]	Gustoća [g/dm ³]	Volumen [dm ³]
LB MgO	22,00	3580	0,006
H ₂ O	37,00	1000	0,037
KDP (KH ₂ PO ₄)	38,00	2340	0,016
Borna kiselina (H ₃ BO ₃)	5,00	1440	0,003
Metakaolin	15,00	2740	0,005
SUMA, Σ	117,00	1695,65	0,069

Rezultati ispitivanja tlačne čvrstoće

Tablica 39. Prikaz rezultata ispitivanja tlačne čvrstoće uzoraka faze 1

Uzorak	Tlačna čvrstoća [MPa]	Srednja vrijednost [MPa]
EMix1	12,25	11,98
	11,71	
EMix2	8,65	8,65
EMix3	3,24	2,89
	2,54	
EMix4	> 15,34	~ 15,34
EMix5	4,93	4,10
	3,27	
EMix6	6,62	5,43
	4,24	

Tablica 40. Prikaz rezultata tlačnih čvrstoća faze 2 ispitivanja

Uzorak	Tlačna čvrstoća [MPa]	Srednja vrijednost [MPa]
PMix1	3,96	5,01
	6,05	
PMix2	7,13	5,66
	4,19	
PMix3	5,03	6,10
	7,16	
PMix4	2,15	2,38
	2,60	
PMix5	2,47	2,77
	3,08	
PMix6	3,74	3,90
	4,05	
PMix7	3,70	4,08
	4,46	
PMix8	1,33	1,33
	1,33	

Tablica 41. Dimenzije, masa i volumenska masa uzoraka faze 3 ispitivanja

Uzorak	Dimenzije [mm]			Volumen [m ³]	Masa [g]	Volumenska masa [kg/m ³]
	a [mm]	b [mm]	h [mm]			
Mix1 1.dan	39,99	39,03	40,67	0,000063	103,14	1625,02
	40,68	39,85	38,89	0,000065	104,43	1615,12
	40,32	39,96	40,54	0,000065	105,92	1622,02
	40,68	40,24	39,88	0,000065	105,96	1623,31
Mix1 7.dan	40,71	40,42	39,91	0,000066	104,79	1596,26
	40,68	39,98	40,12	0,000065	106,69	1635,69
	40,41	40,22	40,00	0,000065	105,48	1622,88
	40,07	40,82	39,82	0,000065	106,82	1640,47

Mix2 1.dan	40,64	40,04	39,76	0,000065	107,65	1664,08
	40,75	40,29	39,81	0,000065	107,98	1652,47
	40,16	39,87	40,78	0,000065	107,34	1644,10
	39,87	40,09	40,78	0,000065	109,07	1673,51
Mix2 7.dan	40,27	39,81	40,67	0,000065	108,30	1661,45
	40,81	40,08	40,73	0,000066	108,04	1621,92
	40,52	40,19	39,93	0,000065	108,23	1664,62
	39,82	39,35	40,43	0,000063	106,88	1687,55

Svojstva magnezij-fosfatnog cementa s dodatkom letećeg pepela i metakaolina

Mix3 1.dan	39,98	40,67	39,94	0,000065	107,23	1651,38
	40,55	40,02	39,85	0,000065	104,82	1621,07
	40,24	40,49	39,79	0,000065	105,28	1624,13
	39,97	40,41	39,79	0,000064	103,16	1605,34
Mix3 7.dan	39,75	40,81	40,79	0,000066	105,96	1601,54
	40,49	39,98	39,78	0,000064	104,74	1626,72
	39,99	40,49	39,78	0,000064	104,99	1630,39
	40,37	40,64	39,80	0,000065	108,32	1659,08

Mix4 1.dan	40,66	39,80	40,05	0,000065	104,92	1619,25
	40,57	39,77	39,95	0,000064	105,07	1630,46
	39,93	39,96	40,74	0,000065	107,61	1655,62
	39,95	40,05	39,88	0,000064	103,71	1625,96
Mix4 7.dan	40,87	39,87	39,84	0,000065	105,21	1621,04
	40,60	39,92	39,88	0,000065	106,33	1645,48
	40,29	40,59	39,87	0,000065	108,33	1661,65
	40,77	39,85	39,92	0,000065	105,84	1631,89

Mix5 1.dan	40,70	40,39	39,95	0,000066	107,00	1629,29
	39,97	40,72	40,54	0,000066	103,57	1570,06
	40,79	39,85	40,58	0,000066	107,98	1637,20
	40,69	40,75	39,97	0,000066	108,78	1641,75
Mix5 7.dan	40,36	40,75	39,94	0,000066	106,81	1626,42
	41,02	40,40	39,93	0,000066	106,36	1607,52
	40,00	40,22	40,81	0,000066	106,33	1619,52
	40,45	40,57	39,91	0,000066	105,98	1618,55

Mix6 1.dan	41,00	40,71	40,22	0,000067	109,91	1637,23
	40,02	40,81	40,58	0,000066	105,46	1591,62
	41,23	40,77	39,96	0,000067	113,14	1684,37
	40,86	40,74	40,03	0,000067	108,23	1624,41
Mix6 7.dan	40,83	41,02	39,98	0,000067	111,68	1668,26
	40,62	41,35	39,94	0,000067	109,33	1630,33
	40,75	40,96	39,93	0,000067	109,96	1650,47
	41,25	40,66	39,95	0,000067	110,36	1647,45

Tablica 42. Prikaz rezultata tlačnih čvrstoća faze 3 ispitivanja

Uzorak	Sila loma [kN]	Tlačna čvrstoća [MPa]	Srednja vrijednost [MPa]	Standardna devijacija
Mix1 1.dan	16,934	10,85	10,31	1,251
	18,849	11,83		
	14,968	9,37		
	14,733	9,21		
Mix1 7.dan	27,268	17,04	15,10	2,804
	19,149	11,98		
	28,569	17,86		
	21,648	13,53		

Mix2 1.dan	13,331	8,33	9,29	1,920
	18,158	11,35		
	11,349	7,12		
	16,548	10,38		
Mix2 7.dan	17,724	11,13	12,53	0,988
	20,072	12,55		
	21,249	13,28		
	20,632	13,17		

Mix3 1.dan	11,830	7,40	7,45	1,023
	9,976	6,24		
	13,980	8,74		
	11,860	7,42		
Mix3 7.dan	13,782	8,67	8,37	1,644
	14,695	9,19		
	8,826	5,52*		
	11,598	7,25		

Mix4 1.dan	12,789	8,03	9,55	1,835
	17,152	10,78		
	18,273	11,45		
	12,652	7,92		
Mix4 7.dan	19,227	12,06	11,81	0,220
	18,682	11,70		
	19,087	11,93		
	18,443	11,57		

Svojstva magnezij-fosfatnog cementa s dodatkom letećeg pepela i metakaolina

Mix5 1.dan	13,165	8,23	6,73	1,351
	8,574	5,36		
	9,309	5,84		
	11,979	7,49		
Mix5 7.dan	13,106	8,19	8,89	0,702
	13,512	8,45		
	14,683	9,18		
	15,574	9,73		

Mix6 1.dan	15,674	9,80	9,14	1,820
	12,917	8,07		
	15,277	9,55		
	9,331	5,83*		
Mixž6 7.dan	17,831	11,15	11,24	2,758
	9,306	5,82*		
	19,044	11,90		
	17,070	10,70		

Rezultati ispitivanja vremena vezivanja

Tablica 43. Početak i kraj vezivanja uzoraka faze 3 ispitivanja

Uzorak	Početak vezivanja	Kraj vezivanja
Mix1	4:42	8:15
Mix2	3:13	6:18
Mix3	10:15	13:20
Mix4	9:00	15:20
Mix5	9:10	11:00
Mix6	7:07	10:00