

*Канд. техн. наук. В. В. Пісчанська, І. А. Алексеєнко
(Національна металургійна академія України,
м. Дніпропетровськ, Україна)*

Вплив тривалості механічної обробки на кінетику тужавлення композиційного в'язучого – суміші периклазового та кальцій-алюмінатного цементу

Вступ

Висока вогнетривкість та хімічна стійкість, адаптаційна здатність магнезійних бетонів до умов експлуатації забезпечили їх використання для виготовлення виробів складної конфігурації і монолітних футеровок елементів високотемпературних теплових агрегатів чорної та кольорової металургії, промисловості з виробництва цементу [1; 2]. Розширенню асортименту магнезійних бетонів та галузей їх застосування сприяє розвиток способів отримання нових видів в'язучих матеріалів, використання в'язучих у вигляді сумішей різних цементів і зв'язок, способів регулювання гідравлічної активності периклазового цементу, що є необхідною умовою протікання процесів фазо-і структуроутворення у в'язучій системі та запобігання тріщинотворення в умовах твердіння та термічного нагрівання бетону [2; 3].

Відомим способом запобігання утворенню бруситу $Mg(OH)_2$ в корундових шпінелеутворюючих бетонах та бетонів на основі периклазу є введення до складу тонкодисперсної складової алюмінатів кальцію, гідроксиду алюмінію, реактивного та кальцинованого глиноземів, продукти гідратації яких обволікають поверхню часток периклазу та уповільнюють або повністю блокують дифузію води до часток периклазу [4; 5]. Для магнезійних бетонів на гідравлічних в'язучих проблематика використання периклазового цементу пов'язана з вирішенням компромісної задачі: досягнення необхідного рівня співвідношення між дисперсністю периклазового цементу, яка забезпечується певною тривалістю помелу та рівнем дефектності кристалічної структури зерен [1; 6], і гідравлічною активністю в'язучого. Зважаючи на те, що тиксотропні властивості бетонів та фізико-хімічні процеси їх твердіння певною мірою визначаються швидкістю

тужавлення в'язучого, представлена робота ставила за мету визначення впливу тривалості механічної обробки і способу приготування композиційного в'язучого, що складається з периклазового і кальцій-алюмінатного цементу, на кінетику тужавлення цементного тіста.

Експериментальна частина

Для проведення досліджень використовували спечений периклазовий порошок (Китай) з вихідним розміром зерен менше 0,5 мм наступного хімічного складу: MgO — 96,7 %, CaO — 1,4 %, SiO₂ — 0,9 %, Al₂O₃ — 0,4 %, Fe₂O₃ — 0,6 %; кальцій-алюмінатний цемент «Gorkal-70» (Польща) з питомою поверхнею 4204 см²/г, водоцементним співвідношенням 0,31 і термінами тужавлення: початок — 2 год 21 хв, кінець — 4 год 19 хв. Периклазовий цемент отримували шляхом помелу периклазового порошку у вібраційному млині при тривалості (τ) 5, 10, 15 і 20 хв. Питома площа поверхні периклазового цементу складала 1833, 2356, 2790 і 3680 см²/г відповідно до тривалості механічної обробки. Приготування композиційного в'язучого, що містить 16,3 % цементу «Gorkal-70» і 83,7 % периклазового цементу, здійснювали за двома способами: перший спосіб — просте механічне перемішування периклазового цементу і кальцій-алюмінатного цементу (КВ-1); другий спосіб — механічна обробка суміші периклазу і кальцій-алюмінатного цементу у вібраційному млині при тривалості 5, 10, 15 і 20 хв (КВ-2). Питому площу поверхні композиційних в'язучих (S_t) визначали за методом повітропроникності на приладі Т-3. Опосередковану оцінку впливу способу приготування в'язучих на терміни тужавлення та кінетику твердіння цементного тіста (водотверде співвідношення 0,25) здійснювали на приладі Віка, фіксуючи у часі показання за шкалою, яке відповідає відстані між голкою та пластиною-основою приладу. З використанням потенціометричного методу — рН-метрії оцінювали активність в'язучих до гідролізу та гідратації шляхом визначення на іонометрії «І-130» рН над осадом мінеральних часток суспензій в'язучих (водотверде співвідношення 2) [7; 8].

Результати та їх обговорення

Результати визначення питомої площі поверхні та тривалості періоду структуроутворення композиційних в'язучих

(таблиця) вказують на неоднозначність впливу часу механічної обробки та способу підготовки в'язучого на терміни тужавлення цементного тіста.

Таблиця

Питома площа поверхні та терміни тужавлення тіста композиційних в'язучих

№ з/п	τ , хв	Питома площа поверхні, S_t , см ² /г		Терміни тужавлення, год-хв			
				початок		кінець	
		КВ № 1	КВ № 2	КВ № 1	КВ № 2	КВ № 1	КВ № 2
1	5	2124	2299	0-25	1-05	6-12	5-40
2	10	2901	3421	0-18	0-55	2-51	4-45
3	15	3405	4074	0-12	0-52	2-10	5-25
4	20	4116	5488	0-09	0-45	0-42	5-05

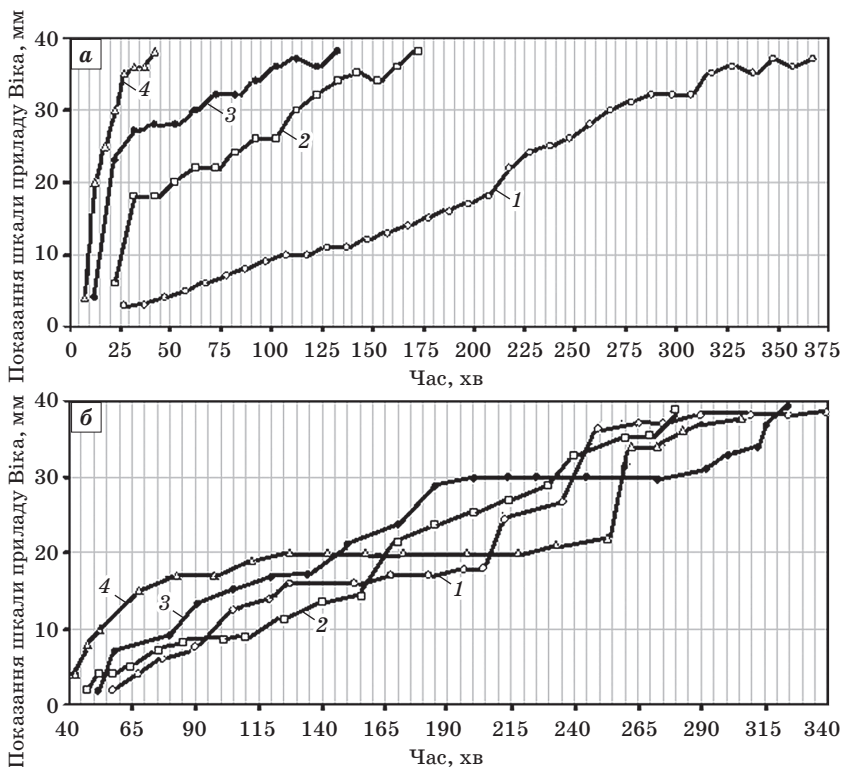


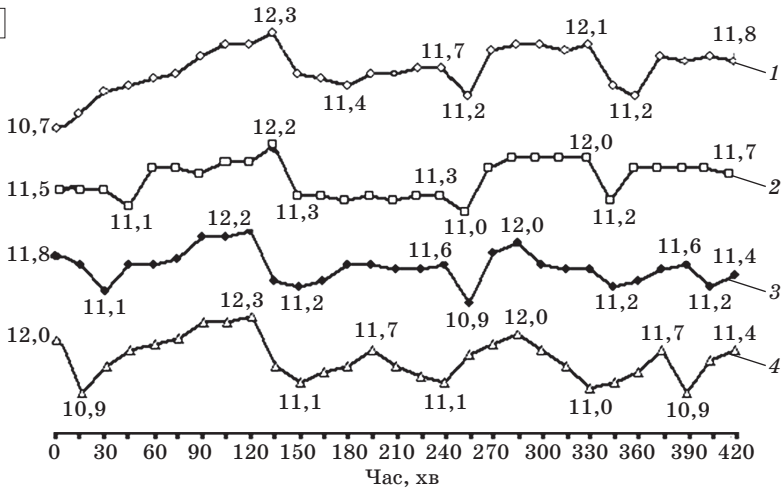
Рис. 1. Кінетика тужавлення композиційних в'язучих КВ-1 (а) і КВ-2 (б) при тривалості механічної обробки (τ) 5 хв (1), 10 хв (2), 15 хв (3), 20 хв (4)

Прискорення часу початку та кінця тужавлення тіста КВ-2 порівняно з КВ-1 на 36—40 хв і на 35—263 хв відповідно та тенденція змінення швидкості тужавлення тіста КВ-1 і КВ-2 (рис. 1) вказують на більш уповільнений характер тужавлення цементного тіста КВ-2. При незначній тривалості вібропомелу периклазу (5 хв) тангенс кута нахилу ділянок, які відповідають глибині проникнення голки за шкалою приладу у цементне тісто в'язучого КВ-1 до 10 мм, 20 мм і понад 30 мм (рис. 1, *a*, крива 1), коливається в межах 0,42—0,47, що характеризує повільну швидкість гідратації. Різна швидкість тужавлення тіста КВ-1, що містить периклазовий цемент з тривалістю помелу 10—20 хв, підтверджується неоднозначним змінням тангенсу кута нахилу лінійних ділянок кривих. Так, зростання тангенсу кута нахилу в діапазоні глибини проникнення голки за шкалою приладу до 18 мм, 23 мм і 35 мм при підвищенні тривалості помелу периклазу з 10 до 20 хв (рис. 1, *a*, криві 2, 3, 4) вказує на значне прискорення гідролізу та колоїдизації цементного тіста КВ-1. Причому уповільнення швидкості тужавлення характерно для тіста з вібромеленим периклазом 10 хв і 15 хв в діапазоні показань шкали в межах 18—30 мм і 30—40 мм (тангенс кута нахилу 0,58 і 1,43).

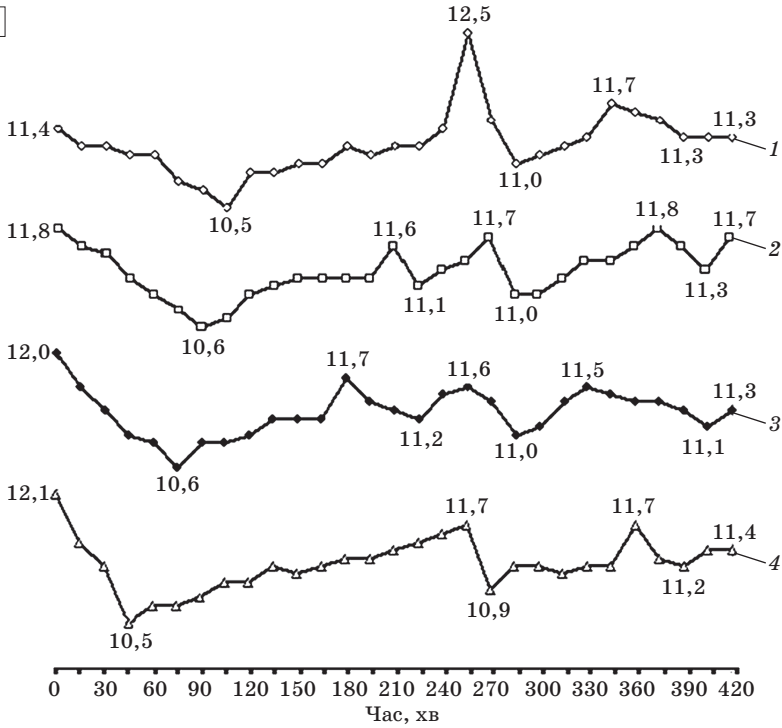
Значно змінюється кінетика тужавлення тіста КВ-2 (рис. 1, *б*), особливістю якої є наявність періодів зі 127 хв до 205 хв, 200 хв до 272 хв, 125 хв — до 218 хв, що відповідають незмінній глибині проникнення голки у цементне тісто: 15—18 мм, 30 мм і 20 мм відповідно до шкали приладу при тривалості вібропомелу суміші периклазу і кальцій-алюмінатного цементу 5 хв, 15 хв і 20 хв відповідно (рис. 1, *б*, криві 1, 3, 4). Для тіста композиційної суміші, механічно обробленої протягом 10 хв, характерним є різке змінення періодів зменшення і підвищення тангенсу кута нахилу в ряду $0,84 \rightarrow 0,7 \rightarrow 3,73 \rightarrow 0,47 \rightarrow 0,7$ (рис. 1, *б*, крива 2).

Аналіз кривих графічних залежностей змінення рН суспензій КВ-1 і КВ-2 (рис. 2) вказує на наявність декількох екстремумів (спадів), перший з яких відповідає моменту пересичення рідинної фази гідроксидами, підвищенню в'язкості гелю та утворенню колоїдних часток — субмікрочисталів гідратів алюмінію і магнію, що умовно визначає час початку тужавлення тіста. Для суспензії КВ-1 при помелі периклазу 5 хв (рис. 2, *a*, крива 1) перший екстремум спостерігається через 180 хв і при зростанні часу механічної обробки до 10 хв, 15 і 20 хв відповідає 45 хв, 30 і 15 хв (рис. 2, *a*, криві 2, 3, 4), а величина зниження рН складає 0,4, 0,7 і 1,1 відповідно. Механічна обробка суміші периклазу

а



б



Цифри на кривих — значення рН

Рис. 2. Змінення рН суспензій композиційних в'язучих КВ-1 (а) і КВ-2 (б) при тривалості механічної обробки (τ) 5 хв (1), 10 хв (2), 15 хв (3), 20 хв (4)

і кальцій-алюмінатного цементу — композиція КВ-2 у порівнянні з КВ-1 значно подовжує момент досягнення першого екстремуму до 105 хв, 90 хв, 75 і 45 хв (рис. 2, б).

Інші екстремуми характеризують окремі стадії формування мікроструктури цементного гелю під час індукційного періоду, що пояснюється перервним характером гідролізу мінералів цементу та пересиченням рідинної фази з наступним осадженням кристалогідратів.

При механічній обробці периклазу понад 5 хв підвищення реакційної здатності часток периклазу та зростання питомої площі поверхні композиції КВ-1 (таблиця) супроводжується більш суттєвим зниженням величини рН екстремумів (спадів) суспензії — у межах 0,3—1,2 (рис. 2, а, криві 1—3) або скороченням часу досягнення екстремуму (рис. 2, б, крива 4). Порівняльний аналіз кривих рН суспензій КВ-2 з тривалістю механічної обробки 10 і 15 хв (рис. 2, б, крива 2 і 3) показав, що досягнення екстремумів (спадів) відповідає 225 хв, 285 і 405 хв, але екстремуми максимумів (підйомів) суспензії з обробкою 15 хв спостерігаються на 15 хв, 60 і 15 хв раніше, що пояснює уповільнення швидкості тужавлення тіста перед завершенням індукційного періоду (рис. 1, б) і зростання часу кінця тужавлення (таблиця). Значні зміни рН у часі досягнення екстремумів відмічаються для суспензії композиційної суміші КВ-2 з тривалістю помелу 20 хв: максимуми відповідають 255 і 360 хв, мінімуми — 270 і 390 хв (рис. 2, б, крива 4). Відмічено, що в інтервалі тривалості механічної обробки периклазу та суміші периклазу і кальцій-алюмінатного цементу 10—20 хв початкове значення рН суспензій тіста КВ-1 і КВ-2 (рис. 2) складає 11,5—12 і 11,8—12,1, а рівень значень рН екстремумів (максимумів) коливається в межах 12,3—11,6 і 11,8—11,5 відповідно, що обумовлено більш високою гідравлічною активністю складових в'язучого, отриманого простим змішуванням цементів різної природи.

На підставі порівняльного аналізу змінення рН суспензій КВ-1 і КВ-2 можливо припустити наступне. При гідратації периклазового цементу одночасно протікають два конкуруючих процеси, один з яких супроводжується підвищенням рН суспензій за рахунок адсорбції гідроксильних іонів на поверхні частинок та зв'язування гідроксилів катіонами магнію, а другий — пов'язаний з утворенням при помелі на зколах кристалів периклазу аніонних (кисневих) вакансій, які обумовлюють адсорбцію H^+ і підвищення концентрації аніонів OH^- та зниження рН суспензії. При простому механічному перемішуванні

складових композиційної суміші КВ-1 прискорення процесів тужавлення тіста та більш високі значення екстремумів рН обумовлені утворенням кристалогідратів клінкерних мінералів кальцій-алюмінатного цементу, гібситу та гелевої фази [9]. Змінення способу підготовки композиційної суміші гідравлічних в'язучих — шляхом сумісної механічної обробки (КВ-2) за рахунок блокування активних центрів часток периклазу уповільнює процеси гідратації.

Зіставлення кінетики тужавлення цементного тіста композиційних в'язучих, що відрізняються способами приготування та тривалістю вібропомелу, зі зміненням рН, які вимірялися над осадом мінеральних часток суспензій, свідчить про певну інформативність потенціометричного методу щодо рівня рН і може бути застосовано при виборі дефлокулюючих добавок і регуляторів реологічних властивостей бетонних мас.

Висновки

У результаті проведених порівняльних досліджень кінетики тужавлення цементного тіста і змінення рН суспензій композиційних в'язучих, які складаються з суміші периклазового і кальцій-алюмінатного цементів, в залежності від тривалості механічної обробки спеченого периклазу та суміші «периклаз — кальцій-алюмінатний цемент» встановлено, що збільшення тривалості вібропомелу від 5 до 20 хв спеченого периклазу призводить до підвищення гідравлічної активності зерен периклазового цементу і супроводжується значним прискоренням тужавлення цементного тіста та підвищеним рівнем значень рН екстремумів (максимумів) внаслідок високої гідравлічної активності цементів різної природи. Встановлено, що механічна обробка суміші периклазу і кальцій-алюмінатного цементу підвищує ефективність подрібнення периклазу, сприяє зниженню швидкості тужавлення цементного тіста в результаті пасивації активних центрів часток периклазу клінкерними мінералами кальцій-алюмінатного цементу.

Бібліографічний список

1. *Хорошавин Л. Б.* Магнезиальные огнеупоры: справ. изд. / Л. Б. Хорошавин, В. А. Перепелицын, В. А. Кононов. — М. : Интермет Инжиниринг, 2001. — 576 с.

2. *Хорошавин Л. Б.* Магнезиальные бетоны / Л. Б. Хорошавин. — М. : Металлургия, 1990. — 168 с.

3. *Salomao R.* A novel approach for magnesia hydration asseement in refractori castable / R. Salomao, L. R. M. Bittencourt, V. C. Pandolfelli // *Ceramics International*. — 2007. — № 33. — P. 803—810.

4. *Алтун А.* Термомеханические свойства саморастекающихся огнеупорных бетонов на основе MgO / А. Алтун // *Новые огнеупоры*. — 2006. — № 8. — С. 67—71.

5. *Саломео Р.* Влияние гидравлических вяжущих на гидратацию спеченного магнезита в огнеупорных бетонах / Р. Саломео, В. К. Пандолфелли, Л. Р. Биттенкурт // *Огнеупоры и техн. керамика*. — 2011. — № 4—5. — С. 59—63.

6. *Болдырев В. В.* Механохимия и механическая активация твердых веществ / В. В. Болдырев // *Успехи химии*. — 2006. — № 75. — С. 203—216.

7. Влияние механической обработки оксида магния на скорость его растворения / [Косенко Н. Ф., Смиронова М. А., Бурзов О. А., Виноградова Л. А.] // *Ползуновский альманах*. — 2007. — № 1—2. — С. 94—96.

8. О механизме влияния карбонатных добавок на сроки схватывания цементного теста / [Козлов В. К., Вольф А. В., Лихошерстов А. А., Чепурнова Е. В.] // *Ползуновский вестник*. — 2010. — № 3. — С. 112—115.

9. *Пісчанська В. В.* Роль модифікатору на твердіння цементного каменю і властивості вогнетривкого бетону / В. В. Пісчанська, Г. С. Войтюк, Я. М. Пітак // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. — 2014 — № 3/6 (69). — С. 51—57.

Рецензент канд. техн. наук Хончик І. В.