

SPREMLJANJE STRJEVANJA KERAMIČNIH IN CEMENTNIH SUSPENZIJ Z IMPEDANČNO SPEKTROSKOPIJO

USE OF IMPEDANCE SPECTROSCOPY FOR A STUDY OF THE SOLIDIFICATION OF CERAMIC AND CONCRETE SUSPENSIONS

Saša Novak, Srečko Maček, Goran Dražič

Institut Jožef Stefan, Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenija
sasa.novak@ijs.si

Prejem rokopisa - received: 2002-05-15; sprejem za objavo - accepted for publication: 2002-08-12

V delu poročamo o metodi spremljanja strjevanja vodnih suspenzij v odprtih ali zaprtih modelih z impedančno spektroskopijo. Analizirali smo časovno odvisnost visokofrekvenčne upornosti R_{vf} za vodne suspenzije keramičnega prahu in cementne mešanice z različno sestavo in pri različnih pogojih. V začetni fazi strjevanja je upornost za keramične suspenzije z dodatkom aluminijevega nitrida padala, za suspenzije portland cementa pa je bila konstantna, po določenem času pa je upornost v obeh primerih strmo narasla in v strjenem vzorcu dosegla najmanj red velikosti višjo vrednost. Kot merilo za strjenost smo postavili vrednost $R_{vf} > 1 \text{ k}\Omega$. Merjenje upornosti je relativno enostavno, vendar natančna metoda kvantitativnega spremljanja strjevanja vodnih suspenzij.

Ključne besede: vodne suspenzije, strjevanje, keramika, cement, impedančna spektroskopija, upornost

The degree of setting of aqueous ceramic and portland cement suspensions was followed with complex impedance spectroscopy. During setting, the time-dependency of high-frequency resistance, R_{vf} , was measured for suspensions of different compositions at different temperatures. For the ceramic suspensions with an AlN addition the R_{vf} decreases in the first stage, while for the suspensions of the cement it is nearly constant. After a definite time the R_{vf} increases rapidly for both materials and reaches more than a magnitude higher values within a rather short period. As a criterion for the solidification we defined $R_{vf} > 1 \text{ k}\Omega$. The results have confirmed that the method is a simple and accurate tool for the study of the solidification of ceramics and cement aqueous suspensions.

Key-words: aqueous suspensions, solidification, ceramics, cement, impedance spectroscopy, resistance

1 UVOD

Postopki oblikovanja izdelkov z vlivanjem vodnih suspenzij v porozne ali neporozne modele se uporabljajo na različnih področjih tehnike. Najpogosteje jih srečamo pri oblikovanju keramičnih surovcev, v gradbeništvu pa pri oblikovanju cementnih izdelkov. Strjevanje temelji na zmanjšanju vsebnosti proste vode po fizikalnih ali kemijskih principih, tj. filtriranju, hidrataciji ipd. Odvzem vode in kemijska reakcija reaktantov z vodo povzročita naraščanje viskoznosti suspenzije v modelu in končno tvorbo trdnega surovega izdelka.

Pri sodobnih metodah oblikovanja keramičnih izdelkov iz vodne suspenzije gre pogosto za termično vzpodbujene reakcije (polimerizacijo, hidrolizo, hidratacijo itd.) v ta namen dodanih snovi, ki povzročijo bodisi destabiliziranje (flokuliranje) suspenzije oz. tvorbo trdnega skeleta med matičnimi delci, pri čemer se bistveno zmanjša njihova mobilnost itd. Nasprotno od klasičnega vlivanja v porozen model (npr. mavec), ki absorbira vodo iz suspenzije in tako povzroči njeno strjevanje, uporabljamo pri teh postopkih zaprte, neporozne modele. Vsa voda v suspenziji ostane v sistemu do konca strjevanja. Tako dosežemo bistveno boljše homogenost izdelka kot pri oblikovanju v poroznem modelu, kjer migracija vode proti modelu in

posledično migracija majhnih delcev povzroča gradient gostote in sestave izdelka ter nastanek t. i. "lunkerja". Pri oblikovanju v zaprtih modelih sprožimo reakcijo aditiva in s tem strjevanje suspenzije s segrevanjem ali pa z dodatkom snovi za strjevanje tik pred začetkom oblikovanja.

Znani so postopki strjevanje vodnih suspenzij keramičnega prahu z dodatkom monomera, ki pri segrevanju polimerizira¹⁻³, uree, ki z ureazo med segrevanjem hidrolizira in povzroči destabilizacijo suspenzije⁴, aluminijevega nitrida, ki hidrolizira⁵ in s tem povzroči destabilizacijo in tvorbo želatinastega aluminijevega hidroksida med matičnimi delci v vodni suspenziji^{6,7} itd. V zadnjih letih se pojavlja vrsta novih sorodnih postopkov, kar kaže na vedno večje zanimanje za oblikovanje zahtevnih keramičnih izdelkov iz vodne suspenzije.

V vseh omenjenih in podobnih postopkih je hitrost strjevanja odvisna od temperature, vsebnosti vode v suspenziji, količine in reaktivnosti reaktanta ter velikosti strjevanega izdelka. Pri postopku oblikovanja keramike s hidrolizo aluminijevega nitrida je vsebnost vode v suspenziji 35 do 80 vol. %, količina dodanega prahu AlN 0,5 do 10 % m/m in temperatura strjevanja od 25 do 80 °C. Čas strjevanja je zato od nekaj minut do nekaj dni

- odvisno od navedenih parametrov⁸. Pri uporabi površinsko zaščitene prahu AlN⁹ je čas strjevanja lahko še znatno daljši. Zaradi širokega časovnega razpona glede na sestavo in pogoje strjevanja je torej spremljanje strjevanja izdelkov zelo pomembno, ker lahko znatno prispeva k obvladovanju procesa in njegove učinkovitosti.

Podobno je tudi pri suspenzijah (pastah) portlandcementsa potek strjevanja (hidracije) močno odvisen od različnih parametrov, kot so dodatki zaviralcev in superplastifikatorjev, t. j. površinsko aktivnih snovi, ki izboljšujejo dispergiranje in homogenost cementnih in betonskih suspenzij, znižujejo viskoznost in porabo vode za pripravo suspenzij ter izboljšujejo končne lastnosti betonov, in od razmerja med vodo in cementom (v/c), od temperature itd.

Za spremljanje strjevanja cementnih suspenzij se uporabljajo različne metode, in sicer od preprostih, kot je ocenjevanje trdote izdelka s prebadanjem, do zahtevnejših, kot so merjenje odboja ultrazvočnih valov (USWR)¹⁰, NMR-spektroskopija¹¹, merjenje električne prevodnosti¹² itd. Za opazovanje začetne faze strjevanja keramičnih vodnih suspenzij pri raziskovalnem delu pogosto uporabljamo merjenje viskoznosti v ogrevani cilindrični posodi. Tako lahko relativno dobro ocenimo čas do začetka naraščanja viskoznosti, medtem ko nadaljnjega strjevanja ne moremo opazovati. Slabost metode je tudi, da se med strjevanjem navadno tvori struktura, ki jo z meritvijo rušimo in tako direktno vplivamo na potek procesa. Ker med meritvijo posoda z vzorcem ne more biti tesno zaprta, se lahko sestava med meritvijo spreminja (npr. izhajanje plinastih produktov, izhlapevanje vode itd). Pogoji za napredovanje reakcije so torej drugačni od tistih v zaprtem modelu.

Namen raziskave je bil preveriti možnost spremljanja strjevanja vodnih suspenzij na osnovi spremembe njihovih električnih lastnosti. V prispevku poročamo o rezultatih študija impedančne spektroskopije kot orodja za spremljanje strjevanja keramičnih in cementnih suspenzij.

2 PRAKTIČNO DELO

Analizirali smo potek strjevanja vodnih suspenzij prahu aluminijevega oksida, silicijevega karbida in cementa. Suspenzije aluminijevega oksida smo pripravili s homogeniziranjem prahu Alcoa A16SG v vodi z dodatkom komercialnega polielektrolita (Dolapix CE64, Zschimmer & Schwarz, Nemčija), vsebnost suhe snovi v suspenziji je bila od 37 do 50 vol. % (t. j. 70 do 80 % m/m). Po končanem homogeniziranju smo suspenzijam dodali od 1 do 5 % m/m prahu AlN (H. Starck, Nemčija) in homogenizirali še 10 min. Suspenzijo prahu silicijevega oksida smo pripravili po podobnem postopku, le da smo povišali pH suspenzije na 11, vsebnost suhe snovi pa je bila 23 vol. % (50 % m/m).

Cementne suspenzije s 30 % m/m suhe snovi (v/c = 0,43) smo pripravili s pet minutnim homogeniziranjem treh vrst cementnega prahu Salonita, Anhovo, v destilirani vodi:

Vzorec 1: CEM I 52,5 R

Vzorec 2: CEM I 42,5 NSR

Vzorec 3: CEM I 1/B-M(L-S) 42,5

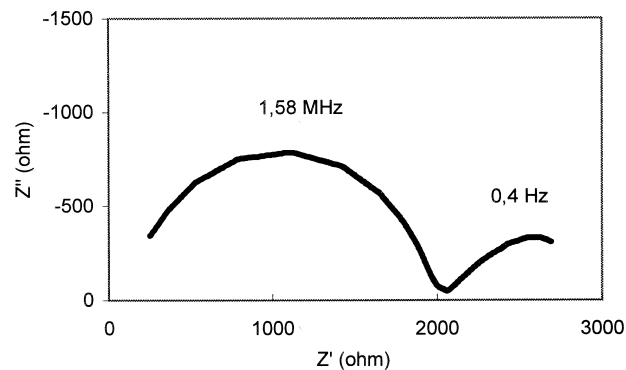
Za merjenje kompleksne impedance smo uporabili merilnik Solartron 1260 z vgrajenim generatorjem in merilnim delom. Merilna celica je bila sestavljena iz dveh ploščatih elektrod iz paladija velikosti 10 mm x 13 mm. Elektrodi sta bili postavljeni druga proti drugi z razmikom 20 mm. S poskusi smo optimizirali nivo vzbujevalne napetosti na 3 V_{pp} in vhodne parametre toka in napetosti za določitev impedance elektrod v suspenziji na več merilnih načinov.

Posamezno suspenzijo smo takoj po pripravi prelili v merilno celico, jo tesno zaprli in jo postavili v komoro s temperaturo 20 do 75 °C. V izbranih časovnih intervalih smo v frekvenčnem območju 0,1 Hz do 10 MHz merili odvisnost negativnega imaginarnega dela kompleksne impedance Z'' od realnega dela Z'. Na osnovi dobljenih diagramov Cole-Cole smo določili ekvivalentne vrednosti kapacitivnosti in upornosti pri nizkih frekvencah (R_{nf}/C_{nf}) in visokih frekvencah (R_{vf}/C_{vf}) ter določili upornost elektrolita (R_e). Na osnovi visokofrekvenčnega kroga smo po enačbi $\omega RC = 1$ izračunali upornost (R_{vf}) in jo nanašali kot funkcijo časa.

Strjevanje suspenzij smo poleg meritve kompleksne impedance spremljali z opazovanjem trdote surovcev s prebadanjem vzporednih vzorcev.

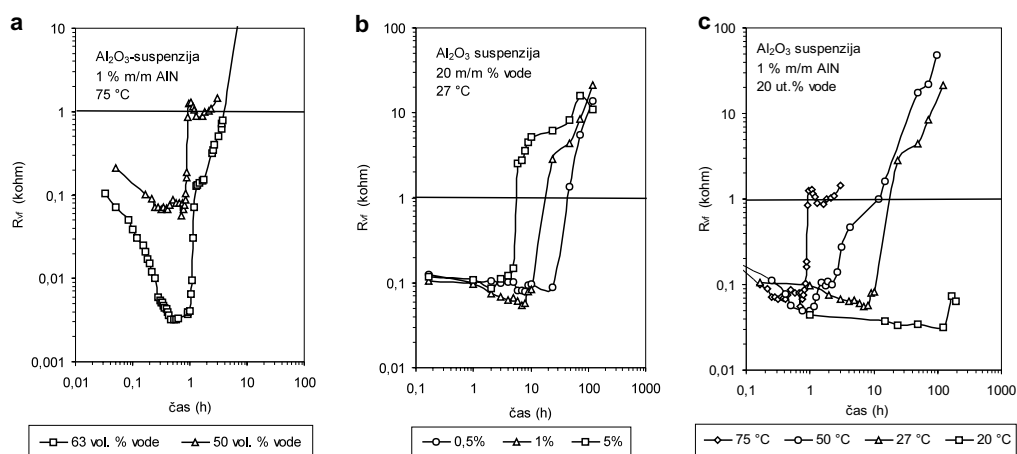
3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Slika 1 prikazuje primer diagrama Cole-Cole za vodno suspenzijo aluminijevega oksida. Na X-osi nanašamo realni del Z', na Y-osi pa negativni, imaginarni del kompleksne impedance Z''. Pri visokih frekvencah dobimo polkrog, pri nizkih pa je prevajanje bolj proporcionalno. Na osnovi poskusov smo ugotovili, da



Slika 1: Diagram Cole-cole za vodni suspenzijo Al₂O₃ s 50 vol. % prahu Al₂O₃ in 50 vol. % vode ter dodatkom 1 % m/m AlN

Figure 1: Cole-Cole diagram for Al₂O₃ aqueous suspension with 50 vol. % of water and an addition of 1 % m/m AlN



Slika 2: Časovna odvisnost visokofrekvenčne upornosti R_{vf} za suspenzije aluminijevega oksida (a) z različno vsebnostjo vode, (b) z različnim dodatkom sredstva za strjevanje in (c) pri različnih temperaturah

Figure 2: Time dependency of high-frequency resistance, R_{vf} , for a suspension of aluminum oxide with (a) different water content, (b) different addition of the setting agent and (c) at different temperatures

Tabela 1: Čas strjevanja keramičnih vodnih suspenzij v zaprtem modelu

Table 1: Solidification time for aqueous ceramic suspensions in closed molds

Prah	Vsebnost vode Water Content vol. %	AlN % m/m	Temperature strjevanja Solidification temperature °C	t_0 , h (R_{vf}^0)	t_s , h ($R_{vf} = 1 \text{ k}\Omega$)
Al_2O_3	50	1	75	0,6	3,8
Al_2O_3	63	1	75	0,7	0,9
Al_2O_3	50	0,5	27	24	40
Al_2O_3	50	1,0	27	8	15
Al_2O_3	50	5,0	27	2	5
Al_2O_3	50	1	20	120	-
Al_2O_3	50	1	27	8	18
Al_2O_3	50	1	50	1	
Al_2O_3	50	1	75	0,7	0,9
SiC	50	10	70	0,9	1,1

dobimo največ informacij s spremljanjem upornosti v visokofrekvenčnem področju R_{vf} , zato smo kinetiko strjevanja opazovali kot časovno odvisnost R_{vf} pri danih pogojih.

3.1 Strjevanje keramičnih suspenzij v zaprtem modelu

Časovno odvisnost upornosti R_{vf} med strjevanjem suspenzij aluminijevega oksida pri različnih temperaturah prikazujejo diagrami na slikah 2a, b in c. Upornost je v vseh suspenzijah sprva padala, po nekem času pa je začela strmo naraščati in v nekaj minutah dosegla za 1 do 3 rede velikosti višje vrednosti. Na podlagi ocenjevanja strjenosti vzporednega vzorca pri enakih pogojih smo ugotovili, da je suspenzija v času padanja upornosti tekoča, med naraščanjem se začne strjevati in je strjena po končanem intenzivnem naraščanju upornosti. Čas do začetka naraščanja upornosti smo

definirali kot t_0 (čas do začetka strjevanja), pri katerem je za tovrstne keramične suspenzije vrednost R_{vf} najnižja (R_{vf}^0), kot merilo za strjenost suspenzije pa smo vzeli čas t_s (čas strjevanja), po katerem visokofrekvenčna upornost R_{vf} naraste na 1 k Ω . Izmerjene vrednosti t_0 in t_s za analizirane keramične suspenzije so zbrane v tabeli 1.

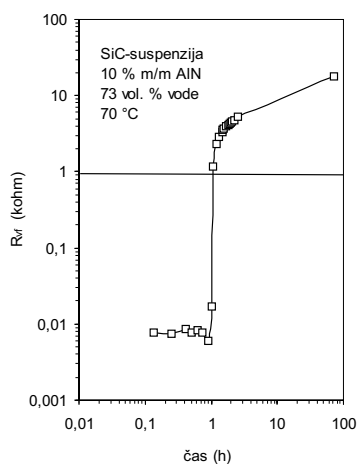
Zaradi dodatka polielektrolita je bila začetna upornost suspenzije R_{vf} relativno nizka, t. j. približno 0,1 k Ω . Padanje R_{vf} v začetni fazi strjevanja pripisujemo zlasti povišanju koncentracije ionov NH_3^+ v raztopini zaradi hidrolize suspenziji dodanega prahu aluminijevega nitrida. Kot je razvidno s slike 2a, je zmanjšanje upornosti hitrejše pri suspenziji z večjo vsebnostjo vode. Absolutna vrednost upornosti je torej v analiziranem območju (50 do 63 vol. % vode) močno odvisna od deleža vode. Po nekem času, ki je v analiziranem področju praktično neodvisen od količine vode v

suspenziji, začne upornost R_{vf} strmo naraščati, kar pripisujemo postopnemu zmanjševanju mobilnosti ionov v raztopini med keramičnimi delci. Pri hidrolizi aluminijevega nitrida nastaja amorfni hidrogel aluminijevega hidroksida, v katerem je mobilnost vodnih molekul in ionov bistveno zmanjšana.

Na **sliki 2b** je prikazana časovna odvisnost R_{vf} za suspenzije z različnim dodatkom aluminijevega nitrida. Povečan dodatek AlN pospešuje strjevanje (t_0 in t_s sta krajša pri večjih dodatkih), kar pripisujemo povečanju koncentracije nastalih ionov z omejeno mobilnostjo oz. povečanju količine v hidrogel vezane vode. Na skrajšanje časa t_0 in t_s prav tako močno vpliva temperatura strjevanja (**slika 3**). Čas do začetka strmega naraščanja upornosti t_0 in čas strjevanja t_s z naraščanjem temperature padata: pri 20 °C je torej za strjevanje analizirane suspenzije potrebno več kot 8 dni, medtem ko imamo pri 75 °C strjen izdelek že v 1 uri. Taka odvisnost upornosti od temperature je bila seveda pričakovana, saj je reaktivnost aluminijevega nitrida močno odvisna od temperature.

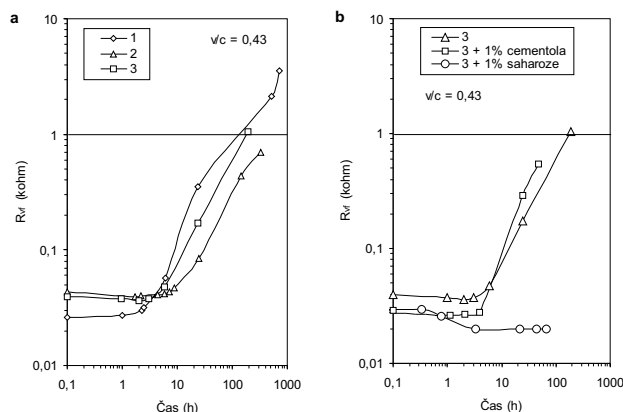
Podoben rezultat smo dobili tudi z analizo časovne odvisnosti visokofrekvenčne upornosti med strjevanjem vodne suspenzije silicijevega karbida. Na **sliki 3** je prikazana odvisnost za suspenzijo, ki je vsebovala 77 vol. % vode, strjevanje pa smo povzročili z dodatkom aluminijevega nitrida. Impedanca je med strjevanjem pri 75 °C v nekaj minutah narasla za tri rede velikosti, v tem času se je suspenzija v zaprtem modelu spremenila v trden (z vodo nasičen) izdelek, ki je imel po sušenju pri sobni temperaturi za nadaljnje delo primerno trdnost.

Po reakciji je preostala voda, ki je med strjevanjem in merjenjem v suspenziji oz. strjenem izdelku, večinoma šibko vezana v hidrogel. Po odprtju modela jo enostavno odstranimo s sušenjem pri sobni temperaturi. Na osnovi merjenja spremembe mase pri sušenju ugotavljamo, da je v opazovanih surovcih po končanem strjevanju še do 78 % m/m vse vode (za vzorec s 5 % m/m AlN). K znatne-



Slika 3: Časovna odvisnost R_{vf} za vodno suspenzijo SiC s 77 vol. % vode

Figure 3: Time dependency of R_{vf} for SiC aqueous suspensions containing 77 vol.% of water



Slika 4: (a) Časovna odvisnost R_{vf} za vodne suspenzije vzorcev cementa 1, 2 in 3; (b) vpliv dodatkov na časovno odvisnost R_{vf} za suspenzije vzorca cementa 3

Figure 4: (a) Time dependency of R_{vf} for aqueous suspensions of concrete samples 1,2 and 3; (b) effect of additives on time-related R_{vf} for the suspension of concrete 3

mu povečanju impedance v suspenziji med strjevanjem torej deloma prispeva poraba proste vode za reakcijo, v večji meri pa vezava preostale vode v hidrogel.

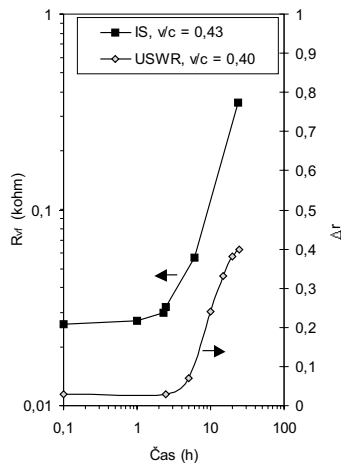
3.2 Strjevanje cementnih suspenzij

Časovna odvisnost visokofrekvenčne upornosti med strjevanjem cementnih suspenzij je prikazana na **slikah 4a in 4b**. Nasprotno od keramičnih suspenzij z dodatkom aluminijevega nitrida, za katere je bila značilna začetna faza padanja upornosti zaradi tvorbe amoniaka, je v cementnih mešanicah upornost nekaj časa praktično konstantna (opazamo majhno upadanje R_{vf} reda velikosti nekaj Ω), nato pa začne rasti. Podobno kot v prejšnjih primerih se strjenost cementne mešanice ujema s povečanjem upornosti za vsaj red velikosti. Na osnovi prikazanega diagrama na **sliki 4a** ugotavljamo, da se vzorec cementa 1 začne strjevati po 2,5 urah, merilo strjenosti ($R_{vf} = 1 \text{ k}\Omega$) pa doseže po 11 urah. Drugi dve vrsti cementa se strujeta znatno počasneje (vrednosti t_0 in t_s , določene na osnovi merjenja R_{vf} v cementnih mešanicah, so podane v **tabeli 2**). Diagram na **sliki 4b** prikazuje, da je dodatek 1 % m/m cementola Zeta (TKK, Srpenica ob Soči) nekoliko pospešil strjevanje vzorca

Tabela 2: Čas strjevanja cementnih suspenzij pri sobni temperaturi

Table 2: Setting time for portland cement suspensions at room temperature

Cement	Vsebnost vode Water Content wt. %	t_0 , h (R_{vf}^0)	t_s , h ($R_{vf} = 1 \text{ k}\Omega$)
1	30	2,5	11
2	30	8	>800
3	30	5	200
3+cementol	30	4	100
3+saharoz	30	>100	-



Slika 5: Primerjava rezultatov merjenja strjevanja cementa 1 z impedančno spektroskopijo (IS) in merjenja odboja ultrazvočnih valov (USWR) ¹⁰

Figure 5: The correlation between results of the measurements using impedance spectroscopy (IS) and USWR ¹⁰

cementa 3, dodatek enake količine saharoze pa je strjevanje znatno upočasnilo.

Dobljene rezultate spremljanja strjevanja cementa z metodo impedančne spektroskopije smo primerjali z rezultati merjenja odboja ultrazvočnih valov (USWR) ¹⁰. S slike 5 je razvidno, da sta si krivulji za cement CEM I 52,5 R podobni - začetek strjevanja zaznamo pri obeh metodah po enakem času.

4 SKLEP

V delu je opisana metoda spremljanja strjevanja vodnih suspenzij, v katerih je strjevanje posledica vezave proste vode. Metodo smo preizkusili pri strjevanju keramičnih suspenzij z različno vsebnostjo suhe snovi in različnim dodatkom aluminijevega nitrida pri različnih temperaturah ter pri strjevanju cementnih mešanic.

Metoda spremljanja strjevanja z impedančno spektroskopijo omogoča zvezno, nedestruktivno spremljanje kinetike strjevanja vodnih suspenzij. V začetni fazi je visokofrekvenčna upornost R_{vf} približno konstantna (cement) ali celo pada, če v sistemu zaradi kemijske reakcije nastajajo hitro gibljivi ioni (nastanek amoniaka

pri hidrolizi AlN v keramični suspenziji). V fazi strjevanja ima krivulja, ki prikazuje časovno odvisnost R_{vf} , zelo visok naklon, ko pa je suspenzija strjena, doseže R_{vf} vsaj red velikosti višje vrednosti.

Zahvala

Delo je finančno podprlo Ministrstvo za šolstvo, znanost in šport. Avtorji se zahvaljujejo Mojci Vrčon in Nataliji Petkovič za pomoč pri izvajanju raziskave.

5 LITERATURA

- ¹ Z. S. Rak, Advanced shaping techniques in advanced ceramics, Ber. DKG, 77 (2000) 6, 6
- ² O. Omatete, M. A. Janey, R. A. Strehlow, Gelcasting - A new ceramic forming process, Am. Ceram. Soc. Bull., 70 (1991) 10, 1641
- ³ N. S. Bell, L. Wang, W. M. Sigmund, F. Aldinger, Temperature induced forming: Application of bridging flocculation to near-net shape production of ceramic parts, Z. Metallkd., 90 (1999) 6, 388
- ⁴ L. J. Gauckler, Th. Graule, F. Baader, Ceramic forming using enzyme catalysed reactions, Mat. Chem. Phys., 61 (1999) 78
- ⁵ P. Bowen, J. Highfield, A. Mocellin, T. A. Ring, Degradation of aluminum nitride powder in an aqueous environment, J. Am. Ceram. Soc., 73 (1990) 3, 724
- ⁶ T. Kosmač, S. Novak, M. Sajko, D. Eterovič, Postopek oblikovanja keramičnih izdelkov iz vodne suspenzije z visokim deležem suhe snovi: patent SI 9500073, 1996, Ljubljana: Republika Slovenija, Urad RS za intelektualno lastnino
- ⁷ S. Novak, T. Kosmač, K. Krnel, Principles of the hydrolysis-assisted solidification (HAS) process in slurry forming ceramic body, J. Eur. Cer. Soc., 22 (2002), 289
- ⁸ S. Novak, T. Kosmač, Preparation of alumina ceramics from aqueous suspensions employing the hydrolysis of aluminum nitride, JMR, 17(2002) 2
- ⁹ T. Kosmač, K. Krnel, K. Kos, Postopek zaščite prahu AlN pred hidrolizo: patent SI 9700229 A. 1999; Ljubljana: Republika Slovenija, Urad RS za intelektualno lastnino
- ¹⁰ J. Stepišnik, M. Lukač, I. Kocuvan, Measurement of cement hydration by ultrasonics, Ceramic Bulletin, 60 (1981), 481
- ¹¹ G. Lahajnar, R. Blinc, V. Rutar, V. Smolej, I. Zupančič, I. Kocuvan, J. Uršič, On the use of pulse NMR techniques for the cement hydration, Cement and concrete research, 7 (1977), 385
- ¹² G. Levita, A. Marchetti, G. Gallone, A. Princigallo, G. L. Guerrini, Electrical properties of fluidified Portland cement mixes in the early stage of hydration, Cement and concrete research, 30 (2000) 6, 923