

Е.А. ХАРЧЕНКО, И.В. ГЛУХОВСКИЙ, к.т.н., доцент,
В.В. ГЛУХОВСКИЙ, к.т.н., доцент, Т.С. ДАШКОВА, А.В. ЖУКОВИНА

Национальный технический университет Украины «КПИ», г. Киев

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ВЯЖУЩИХ КОНТАКТНО-КОНДЕНСАЦИОННОГО ТВЕРДЕНИЯ

Изучено влияние влажности и гидрофобно-пластифицирующих добавок на формирование упруго-пластичных и физико-механических свойств вяжущих контактно-конденсационного твердения.

Вивчено вплив вологості і гідрофобно-пластифікуючих добавок на формування пружно-пластичних та фізико-механічних властивостей в'язучих контактно-конденсаційного твердіння.

The effect of humidity and hydrophobic plasticizing additives on the formation of elastoplastic and physico-mechanical properties of contact- condensation hardening binders was studied.

Ключевые слова: вяжущие контактно-конденсационного твердения, упруго-пластичные свойства, гидрофобно-пластифицирующие добавки.

Синтетические силикаты кальция нашли широкое применение в различных отраслях промышленности. Высокая степень дисперсности, однородность по структуре и составу, высокие показатели степени белизны, предопределили их применение в качестве наполнителей в различных водно-дисперсных системах.

В зависимости от условий синтеза гидросиликаты кальция могут быть получены как в стабильном кристаллическом, так и в нестабильном кристаллическом или аморфном состоянии. Последние обладают свойствами вяжущих контактно-конденсационного твердения – способностью образовывать прочный и водостойкий камень в результате поверхностных физических явлений, которые проявляются при сближении частиц в момент возникновения контактов между ними. Прочность искусственного камня на основе указанных вяжущих увеличивается с ростом количества контактов между частицами и, соответственно, зависит от степени их уплотнения при формировании [1].

В водно-дисперсных композициях, не зависимо от вида используемого полимера, механизм отверждения, в самом общем виде, может быть описан тремя стадиями. На первой стадии происходит удаление воды, и частицы полимера приходят в непосредственное соприкосновение друг с другом. Увеличение количества необратимых контактов между частицами полимера приводит к образованию сплошной пленки, на этом этапе заканчивается

вторая стадия. На третьей стадии преобладают процессы адгезионных и когезионных взаимодействий между частицами полимера с образованием сплошного прочного пленочного покрытия [2]. Третья стадия характеризуется максимальными объемными деформациями в пленках, при которых возникающие стягивающие усилия эквивалентны усилиям, характерным для материалов, получаемых при давлениях прессования 50 – 105 МПа [3]. Для компенсации указанных деформаций в водно-дисперсных композициях используются различные наполнители. Подбор рационального вида и состава наполнителя, обеспечивающего увеличение площади и прочности контактов между его частицами, является одним из эффективных путей улучшения физико-механических свойств водно-дисперсных композиций.

Цель исследования – определение закономерностей изменения физико-механических свойств наполнителей на основе гидросиликатов кальция в зависимости от технологических параметров их уплотнения.

Материалы и методы.

Материалы. Синтез гидросиликатов кальция проводился в следующей последовательности: негашеная известь (х.ч.) гасилась водой. После полного гашения известь смешивалась с заданным количеством кремнеземистого компонента (кислотой кремниевой водной). Смешивание компонентов производилось в лабораторной шаровой мельнице в течение 2 часов при значении В/Т=1,0. Полученная после помола смесь подвергалась гидротермальной обработке в лабораторном автоклаве при температуре 130 ± 5 °С и давлении 0,13 МПа. Продолжительность обработки составляла 8 часов. По окончании тепловой обработки полученный продукт сушился при температуре 100 ± 5 °С до постоянной массы. Полученный порошок вяжущего характеризовался следующими характеристиками: удельная поверхность $S_{уд} - 1304$ м²/кг; истинная плотность – 1830 кг/м³; насыпная плотность – 285 кг/м³; средний радиус частиц – 1,3 мкм.

Комплексный физико-химический анализ фазового состава продукта синтеза показал наличие низкоосновных гидросиликатов кальция типа CSH (В). На рентгенограмме идентифицируются низкоосновные гидросиликаты кальция типа CSH (В) ($d = 0,302; 0,280; 0,183$ нм), а также рефлексы, относящиеся к Ca(OH)₂ ($d = 0,492; 0,263; 0,193; 0,179; 0,169$ нм), что обусловлено неполным химическим взаимодействием между сырьевыми компонентами при синтезе. На кривых ДТА отмечены эндотермические эффекты при температурах 120 – 140 °С и 620 – 730 °С, которые относятся к процессам удаления адсорбционной и кристаллизационной воды из гидросиликатов кальция. Незначительный эндотермический эффект при температуре 530 °С относится к процессу дегидратации гидроксида кальция. Экзотермический эффект при температуре 830 – 860 °С указывает на полиморфные превращения силикатов кальция, обусловленных кристаллизацией волластонита. На ИК спектрах образцов обнаружены интенсивные полосы поглощения при $3500 - 3400$ см⁻¹, которые относятся к колебаниям гидроксильных групп и свидетельствуют о наличии гидратных

фаз силикатов. Полосы поглощения при $1500 - 1600 \text{ см}^{-1}$ свидетельствуют о деформационных колебаниях $\delta\text{H}_2\text{O}$, связанной в гидросиликатах.

Добавки: лигносульфонат технический (ТУ 2455-028-00279580-2004), суперпластификатор С-3 (ТУ 5730-012-97474489-2010). Добавки вводились в виде водных растворов при увлажнении водой порошка вяжущего.

Методы. Для получения опытных составов в порошок вяжущего вводилась заданное количество воды (3, 5, 10, 15 мас. %), смесь тщательно перемешивалась. Образцы цилиндры диаметром 24 мм готовились методом двустороннего прессования при давлениях прессования 20, 50, 80 и 105 МПа с выдержкой под давлением в течение 1 мин.

Прочность образцов при сжатии определялась сразу после прессования, а также через 28 суток их хранения в естественных условиях (температура $20 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$, относительная влажность воздуха 70 – 80 %) и в воде. В воду образцы ставились сразу после их изготовления. Также определялись: средняя плотность, водопоглощение, пористость и коэффициент водостойкости образцов.

Для изучения упруго-пластичных свойств материала при прессовании использовали уравнение Хеккеля [4], выражающее зависимость плотности порошковых материалов от приложенного давления:

$$\ln \left(\frac{1}{1 - D} \right) = k \cdot P + A,$$

где: D – относительная плотность при приложенном давлении P ; P – приложенное давление; A и k – константы. Параметр k отражает снижение пористости и устойчивость материала к сокращению объема, значение константы A определяется как точка пересечения прямолинейного участка графика. По значению коэффициента A рассчитывается относительная плотность D_A и относительная плотность D_B на этапе уплотнения при низких значениях давления прессования.

Результаты и их обсуждение.

Определение оптимальных параметров в процессе уплотнения дисперсных систем является одним из способов регулирования их основных физико-механических свойств. Одним из методов определения этих параметров является математическая модель прессования Хеккеля. Значения коэффициентов уравнения Хеккеля исследуемых вяжущих представлены в таблице 1.

Графики уравнения Хеккеля (рис. 1) характеризуются примерно одинаковым видом прямых, отличающихся различным углом наклона. Для порошков вяжущего с влажностью 5, 10 и 15 мас. % характерен большой угол наклона ($k = 0,0047 \div 0,0054$), что свидетельствует о высоких пластических свойствах порошка. Для порошков с влажностью 0 и 3 мас. % прямые имеют меньший угол наклона ($k = 0,0012 \div 0,0029$), что объясняется выраженными упругими свойствами порошков при уплотнении. Увеличение влажности приводит к уменьшению значений давления начала пластической деформации частиц (P_Y) с 83,3 МПа при влажности 0 мас. % до значения 18,5 МПа при влажности 15 мас. %. (в 4,6 раза), это указывает на то, что с

увеличением содержания влаги материал имеет низкое сопротивление давлению прессования и имеет хорошую уплотняемость.

Таблица 1 – Значение коэффициентов уравнения Хеккеля.

Влажность, %	k	A	P_Y , МПа	D_A	D_B	R^{2*}
0	0,0012	0,7670	83,33	0,535	0,365	0,8555
3	0,0029	0,7865	34,48	0,544	0,374	0,9725
5	0,0051	0,7824	19,60	0,542	0,372	0,9954
10	0,0047	0,9379	21,27	0,608	0,438	0,9718
15	0,0054	1,0429	18,58	0,647	0,477	0,9783

* R^2 – коэффициент корреляции.

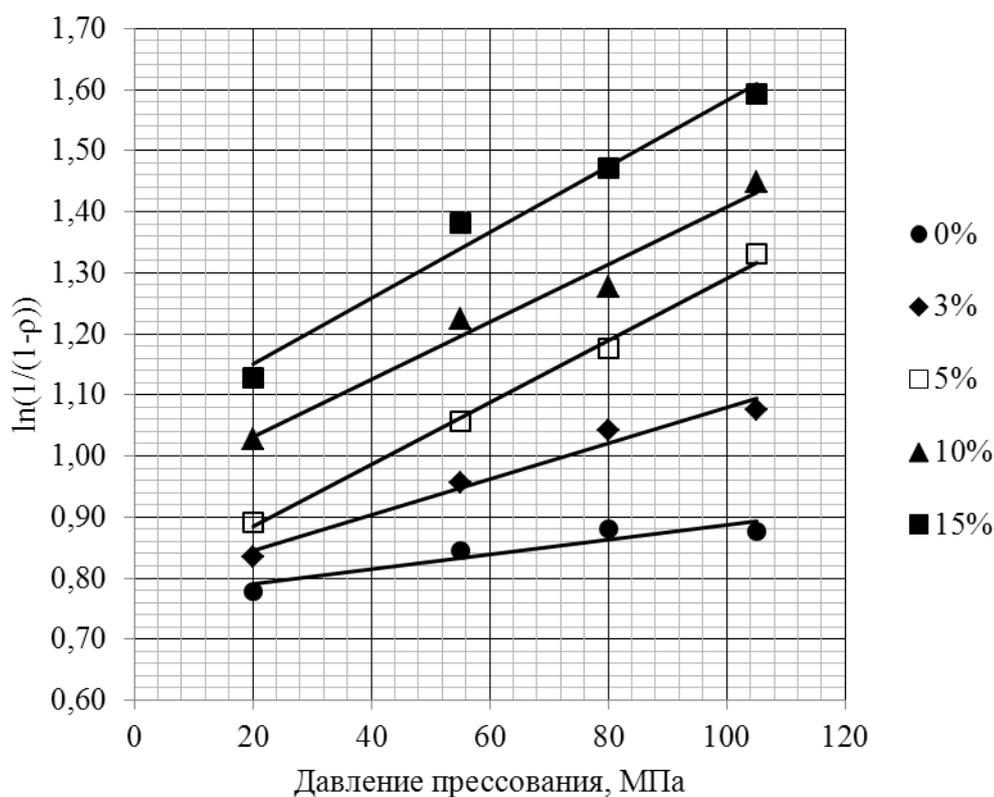


Рис. 1 График уравнений Хеккеля

Значение параметра D_A , который описывает процесс уплотнения за счет первоначальной перегруппировки частиц, увеличивается с увеличением влажности порошков, что является показателем того, что сопротивляемость процессу уплотнения уменьшается с повышением влажности. Значение параметра D_B для всех составов были практически аналогичными, это указывает на то, что начальная стадия уплотнения в целом происходит без деформации частиц за счет перемещения частиц порошка в поры и пустоты без их деформации. С повышением давления прессования объем пор в материале понижается, как и темпы роста плотности. Повышение плотности

осуществляется в основном за счет пластической деформации частиц порошка в точках контакта.

В соответствии с основными закономерностями, определяющими процесс твердения вяжущих контактно-конденсационного твердения, степень сближения дисперсных частиц при их формовании является необходимым условием образования максимального числа контактов между частицами вяжущего в единице объема [1]. Критерием оценки этого показателя является значение пористости и средней плотности образцов.

Одним из способов повышения степени уплотнения порошков при прессовании является оптимизация влажности материала. Вода при этом выполняет роль смазки, увеличивает подвижность частиц, способствуя их более плотной упаковке. Наряду с положительным влиянием, вода может оказывать и негативное влияние. Так, избыток воды не позволяет получить прочные изделия, так как при этом ослабляются силы взаимодействия между частицами. Недостаточное количество влаги также может быть негативным фактором, как и ее избыток. Так, при полусухом прессовании влага неудовлетворительно выполняет роль смазки, способствует увеличению трения между частицами, препятствует их плотной упаковке. Поэтому влажность порошков, которые уплотняются методом прессования, должна быть оптимальной. Оптимальная влажность прессованных материалов зависит от многих факторов – когезионных (аутогезионных) свойств порошков, их фракционного состава, а также давления прессования [3, 7].

В таблице 2 приведены результаты испытаний образцов, изготовленных из гидросиликатов кальция при давлении 105,0 МПа с различной влажностью. Как следует из приведенных данных, увеличение влажности порошков вяжущего способствует увеличению значения средней плотности с 1154 кг/м³ при влажности 0 мас. % до 1458 кг/м³ при влажности 15 мас. % (в 1,2 раза) и уменьшению значений открытой пористости с 39 до 18 % (в 2 раза).

Несмотря на улучшение отдельных показателей физико-механических свойств образцов, необходимо отметить, что значения коэффициента водостойкости при твердении являются низким ($K_g = 0,62 \div 0,76$). Указанный фактор указывает на негативное влияние монодисперсного состава вяжущего, независимо от действия давления уплотнения и влажности, и не способствует получению материала с заданными свойствами.

Процесс уплотнения порошкообразных материалов при повышении давления прессования проходит за счет разрушения крупных зерен материала, что обеспечивает более плотную их упаковку. Более прочные контакты между частицами в дисперсных системах имеют структуры с точечными контактами [6]. Одним из методов увеличения количества контактов (точечных) между частицами для монодисперсного материала является заполнение промежутков между частицами основной фракции зернами другой меньшей фракции. Дальнейшим шагом является размещение третьей фракции между частицами первых двух фракций и т.д. [7].

Таблица 2 – Физико-механические свойства образцов.

Влажность, мас. %	Средняя плотность, кг/м ³	Водопоглощение, %	Прочность при сжатии, МПа, образцов, испытанных			Коэффициент водостойкости
			сразу после прессования	через 28 суток хранения в воде	через 28 суток хранения в естественных условиях	
0	1154	39,0	27,0	26,4	37,1	0,71
3	1206	34,3	38,5	26,8	40,3	0,67
5	1346	29,0	33,8	19,8	27,3	0,62
10	1400	24,1	29,4	24,8	32,6	0,76
15	1458	18,4	28,1	28,2	38,2	0,74
ЛСТ*	1680	5,4	32,0	43,0	37,0	1,16
С-3*	1672	4,5	23,0	38,0	39,0	0,97

* влажность при прессовании 5 мас. %.

Одним из путей реализации указанного метода является использование поверхностно-активных веществ (ПАВ), действие которых обеспечивает адсорбционное понижение прочности твердого тела (эффект П.А. Ребиндера) [6]. Следствием эффекта является улучшение процесса деформирования, и разрушение твердых тел в результате уменьшения поверхностной энергии на границе раздела фаз. Кроме этого, при использовании гидрофильных ПАВ наблюдается пептизация агрегатов частиц за счет образования адсорбционных слоев и их диспергирование, вследствие чего наблюдается увеличение числа частиц в единице объема [8].

В таблице 2 представлены результаты испытаний образцов с добавками лигносульфоната и С-3, и влажностью при прессовании 5 мас. %. Введение добавок способствует повышению средней плотности образцов в 1,2 раза, а значение водопоглощения при этом уменьшается в 6,4 раза до значений 4,5 – 5,4 %. Кроме этого, существенно возрастает и прочность образцов, особенно при их хранении в течение 28 суток в воде. Значение коэффициента водостойкости увеличивается до значений 0,97 – 1,16.

Исходя из приведенных результатов исследований можно констатировать, что действие добавок пластификаторов (ЛСТ и С-3) кроме пластифицирующего эффекта обеспечивает диспергацию частиц вяжущего, что в свою очередь приводит к образованию полидисперсной (полифракционной) системы, вследствие чего количество контактов между частицами вяжущего возрастает. При этом увеличивается и водостойкость образцов, и их прочность.

Список использованных источников

1. Глуховский В.Д., Рунова Р.Ф., Максун С.Е. Вяжущие и композиционные материалы контактного твердения. – К.: Вища школа, 1991. – 243 с.

2. Елисеева В.И. Полимерные дисперсии. – М.: Химия, 1980. – 296 с.
3. Ожогин В.В. Основы теории и технологии брикетирования измельчённого металлургического сырья. – Мариуполь: ПГТУ, 2010. – 442 с.
4. R. W. Heckel, Trans. Metallurg. Soc. AIME, 221, 1001 – 1008 (1961).
5. Попильский Р.Я., Кондрашов Ф.В. Прессование керамических порошков. – М.: Металлургия, 1968. – 272 с.
6. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика: Избранные труды / П. А. Ребиндер. – М.: Наука, 1979. – 381 с.
7. Локтев И.И., Вергазов К.Ю., Власов В.А. О моделировании некоторых технологических свойств дисперсионных материалов. Технические науки. Известия Томского политехнического университета. 2005. Т. 308. № 6. – С. 85-89.
8. Рамачандран В.С. Добавки в бетон / пер. с английского Розенберг Т.И., Болдырева С.А.; под ред. Болдырева А.С., Ратинова В.Б. // М.: Стройиздат, 1988. – 575 с.