

Государственный научный центр РФ Акционерное общество
«Обнинское научно-производственное предприятие «Технология»
имени А.Г. Ромашина»

На правах рукописи



Северенкова Валерия Васильевна

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ
ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В КЕРАМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
Харитонов Дмитрий Викторович

Москва – 2023

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА ПРИМЕНЕНИЯ ГИПСОВЫХ МАТЕРИАЛОВ В КЕРАМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ.....	13
1.1 Гипсовое вяжущее как материал для изготовления пористых форм. Термические превращения в системе $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$	13
1.2 Гидратация и твердение гипсового вяжущего.....	18
1.3 Основные требования, предъявляемые к гипсовым формам для литья керамических изделий.....	21
1.4 Способы повышения эксплуатационных характеристик гипсовых форм.....	24
1.4.1 Использование смешанных вяжущих материалов на основе сульфата кальция.....	24
1.4.2 Модифицирование вяжущих материалов на основе сульфата кальция. Механизм действия пластифицирующих добавок.....	29
1.5 Выводы по аналитическому обзору.....	42
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	44
2.1 Исходные материалы.....	44
2.1.1 Гипсовые вяжущие и их характеристики.....	44
2.1.2 Химические добавки.....	46
2.2 Методы исследования.....	48
2.2.1 Подготовка и смешивание исходных материалов.....	48
2.2.2 Методика исследования физико-механических свойств гипсовых материалов.....	48
2.2.3 Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроструктурный анализ.....	52
2.2.4 ИК-спектроскопия.....	52

2.2.5	Определение размера пор	52	
2.2.6	Методика исследования кинетики набора керамических изделий в гипсовых формах	53	
2.2.7	Методика исследования кинетики тепловыделения в процессе гидратации гипсовых вяжущих.....	55	
2.2.8	Определение плотности керамических заготовок.....	55	
ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПОРИСТЫХ ГИПСОВЫХ ФОРМ ДЛЯ ЛИТЬЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ			58
3.1	Подбор технологических параметров изготовления гипсовых форм	58	
3.1.1	Температура воды затворения	58	
3.1.2	Время перемешивания гипсового теста.....	61	
ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МНОГОФАЗОВЫХ ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ			64
4.1	Исследование физико-механических свойств гипсовых материалов, полученных из смеси вяжущих на основе α - и β -полугидратов сульфата кальция	64	
4.2	Структурные особенности гипсовых материалов, полученных из смеси вяжущих на основе α - и β -полугидратов сульфата кальция.....	68	
ГЛАВА 5 ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГИПСОВЫХ МАТЕРИАЛОВ			72
5.1	Влияние пластифицирующих добавок на физико-механические свойства гипсовых материалов.....	72	
5.2	Изучение эффективности пластифицирующих добавок при повышенном водогипсовом соотношении.....	82	

5.3 Структурные особенности гипсовых материалов, модифицированных пластифицирующими добавками	89
5.4 Гидратация гипсовых вяжущих в присутствии пластифицирующих добавок	104
ГЛАВА 6 ПОВЫШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОРИСТЫХ ГИПСОВЫХ ФОРМ ДЛЯ ЛИТЬЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ	108
6.1 Изучение кинетики набора керамических изделий в пористых формах	108
6.2 Оценка качества керамических изделий, изготовленных в модифицированных гипсовых формах.....	112
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	120
Список использованных сокращений и условных обозначений.....	122
Список литературы	123
Приложение А	138
Приложение Б.....	139

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

На сегодняшний день существуют различные способы формования керамических изделий, но одним из наиболее распространенных является шликерное литье в пористые формы. Данным способом изготавливают как тонкостенные изделия простых форм, так и толстостенные крупногабаритные сложнопрофильные керамические изделия. Традиционным материалом, который используется для изготовления пористых форм, является гипсовое вяжущее на основе α - или β -полугидратов сульфата кальция.

Благодаря простоте технологии получения, относительно низкой стоимости, отличной способности повторять контуры сложнопрофильных изделий, удовлетворительным характеристикам прочности и водопоглощающей способности гипс продолжает занимать лидирующие позиции среди формовочных материалов. Однако он имеет некоторые недостатки, основным из которых является небольшой срок службы форм из-за быстрого ухудшения состояния активной поверхности и снижения фильтрующей способности в процессе эксплуатации, что приводит к постепенному снижению качества получаемых керамических заготовок [1].

С увеличением объемов производства керамических изделий технического назначения повышение качества и производительности гипсовых форм становятся важными и актуальными задачами, которые могут быть решены путем разработки и модифицирования составов гипсовых формовочных материалов.

Развитие области знаний, касающихся технологии производства пористых гипсовых форм для литья керамических изделий, включая поиск эффективных методов повышения физико-механических и эксплуатационных характеристик материала форм, в настоящее время является актуальным направлением исследований.

Степень разработанности темы

Современные научные работы по исследованию свойств гипсовых вяжущих в основном направлены на улучшение характеристик материалов, используемых при производстве изделий строительного назначения. Однако существует область применения гипса в производстве пористых форм для керамической промышленности, в которой остаются открытыми вопросы повышения эксплуатационных характеристик форм, учитывающие технологические особенности их изготовления.

Известно, что в последние десятилетия для повышения механических характеристик гипсовых материалов все чаще используют пластифицирующие добавки. Они представляют собой органические полимеры с высокой молекулярной массой, содержащие несколько полярных групп, которые придают им водорастворимость [2]. Большинство научных работ, связанных с использованием данных добавок, ориентировано на исследование характеристик цементных систем. Однако вопросы модифицирования современными пластификаторами гипсовых систем являются недостаточно изученными. Материалы на гипсовой основе отличаются от цементных по многим аспектам, таким как фазовый состав, морфология кристаллов, реология, гидратация и твердение. Поэтому, исследования влияния пластифицирующих добавок на свойства гипсовых материалов являются необходимыми для оценки эффективности их применения в данных системах и расширения областей применения данных материалов [3].

Исследования зарубежных и отечественных ученых о влиянии пластифицирующих добавок на свойства вяжущих материалов, в большей степени касаются таких характеристик как прочность, сроки схватывания, пористость и коэффициент размягчения. Изучение данных характеристик актуально для строительных материалов. Между тем, для гипсовых материалов, используемых при изготовлении пористых форм в керамическом производстве, важное значение имеют и другие, в частности, поровая структура, водопоглощающая способность,

прочность и сроки схватывания при повышенном водогипсовом соотношении. Вышеуказанные характеристики в совокупности определяют качество пористых форм, их долговечность и влияют на параметры набора керамической массы изготавливаемых заготовок.

В научной литературе встречается весьма ограниченное количество работ, посвященных теме исследования свойств гипсовых материалов, модифицированных пластифицирующими добавками, для эффективного применения в керамическом производстве. Кроме того, отсутствуют систематические данные о свойствах гипсовых материалов, полученных из смеси вяжущих на основе α - и β -полугидратов сульфата кальция.

Цель и задачи

Целью настоящей работы является получение гипсового материала на основе сульфата кальция, модифицированного пластифицирующими добавками, для изготовления пористых форм с повышенными эксплуатационными характеристиками, используемых в керамической промышленности.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить ряд следующих **задач**:

1. Изучить технологические особенности изготовления крупногабаритных пористых форм для литья керамических изделий; определить оптимальные параметры изготовления для достижения высокого качества их формирующей поверхности.

2. Определить влияние фазового состава на свойства смешанных гипсовых вяжущих на основе α - и β -полугидратов сульфата кальция; выбрать состав смеси, удовлетворяющий требованиям высокой прочности при сохранении высокой водопоглощающей способности.

3. Изучить физико-механические свойства вяжущих материалов на основе сульфата кальция, модифицированных пластифицирующими добавками.

4. Исследовать влияние природы и концентрации пластифицирующих добавок на процесс гидратации гипсового вяжущего и его поровую структуру.

5. Определить оптимальный состав модифицированной формовочной смеси для эффективного применения в керамической промышленности с целью изготовления пористых форм с высокой обрачиваемостью.

Научная новизна результатов работы:

1. Разработаны принципы получения прочных гипсовых материалов, применяемых в изготовлении пористых форм для литья керамических заготовок из водных шликеров, заключающиеся в использовании смеси вяжущих на основе α - и β -полугидратов сульфата кальция и модифицировании их пластифицирующими добавками на меламинформальдегидной или поликарбоксилатной основе.

2. Изучены закономерности влияния природы, структуры и концентрации пластифицирующих добавок на физико-механические характеристики гипсового материала, полученного из смеси крупнокристаллической (α -) и мелкокристаллической (β -) модификаций полугидрата сульфата кальция. Установлено, что максимальную водоредуцирующую способность при минимальной концентрации проявляют пластифицирующие добавки поликарбоксилатного типа, содержащие в структуре молекул полимера гидроксильные группы; этим обуславливается эффективность их действия и высокая прочность материала, полученного в системах на основе сульфата кальция.

3. Установлено, что введение пластифицирующей добавки поликарбоксилатного типа в количестве до 0,1 мас. % в состав гипсовой смеси, приводит к формированию развитой мелкопористой структуры гипсового материала, обеспечивающей равномерную скорость капиллярного всасывания влаги из шликера в процессе набора керамической заготовки и ее равноплотность по толщине.

Практическая значимость результатов работы:

1. Предложены оптимальные технологические параметры процесса изготовления крупногабаритных гипсовых форм для литья керамических изделий, включая температуру воды затворения, время засыпки гипса в воду, время выдержки и перемешивания смеси. Указанные параметры позволяют получить

качественную рабочую поверхность и стабильность свойств изготавливаемых пористых форм.

Получено положительное решение (от 17.03.2023 г.) о выдаче патента на изобретение «Способ изготовления гипсовых форм для литья керамических изделий» (заявка №2022127947 от 28.10.2022 г.).

2. Определены оптимальные концентрации пластифицирующих добавок на меламинформальдегидной и поликарбоксилатной основе для применения со смесью вяжущих из α - и β -полугидратов сульфата кальция, позволяющие получить прочный пористый материал.

3. Показано, что наилучшими свойствами обладают гипсовые материалы, полученные из смеси полугидратов сульфата кальция α - и β -модификаций, взятых в соотношении 60:40, модифицированных пластифицирующей добавкой на поликарбоксилатной основе, введенной в смесь полугидратов сульфата кальция в количестве до 0,1 мас. %.

Разработанный состав модифицированного гипсового материала и способ его получения могут быть использованы для изготовления крупногабаритных форм с улучшенными эксплуатационными характеристиками, предназначенных для литья заготовок из водных шликеров.

4. Установлена взаимосвязь между свойствами материала крупногабаритных пористых форм и качеством получаемых в них керамических заготовок. Выявлено, что использование для изготовления пористых форм гипсовой смеси на основе α - и β -полугидратов сульфата кальция, модифицированной пластифицирующей добавкой поликарбоксилатного типа, благодаря проявлению водоудерживающего эффекта, обеспечивает равнопористость гипсового материала по высоте формы, что приводит к равномерному распределению плотности по высоте керамической заготовки.

5. Полученные экспериментальные данные могут быть использованы при создании составов гипсовых смесей различного назначения, а также при разработке эффективных пластификаторов отечественного производства.

Методология и методы исследования

Физико-механические свойства гипсовых материалов определяли в соответствии с ГОСТ 23789-2018 «Вяжущие гипсовые. Методы испытаний». Структурные особенности гипсового камня исследовали при помощи электронного микроскопа EVO 40 XVP (Zeiss). Определение размера пор гипсового материала осуществляли методом низкотемпературной адсорбции (БЭТ). Исследование ИК-спектроскопии образцов пластифицирующих добавок проводили при помощи инфракрасного Фурье-спектрометра Nicolet iS50. Изучение кинетики тепловыделения в процессе гидратации полугидрата сульфата кальция проводили с использованием лабораторного полуадиабатического калориметра. Изучение кинетики набора керамической массы в пористых гипсовых формах проводили согласно методике, основанной на определении толщины набираемой стенки в процессе формования заготовок. Определение кажущейся плотности керамического материала заготовок осуществляли методами ультразвукового контроля, а также гидростатического взвешивания согласно ГОСТ 2409-2014 «Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения».

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Для изготовления крупногабаритных пористых гипсовых форм с высоким качеством рабочей поверхности, предназначенных для литья керамических заготовок из водных шликеров, важными технологическими параметрами приготовления гипсового теста являются: фазовое соотношение α/β модификаций полугидрата сульфата кальция, температура воды затворения, продолжительность засыпки и выдержки гипса в воде, режим перемешивания реакционной смеси.

2. Высокий уровень физико-механических и эксплуатационных характеристик гипсовых материалов, полученных из вяжущих на основе α - и β -полугидратов сульфата кальция, достигается за счет введения в состав гипсовой смеси пластифицирующих добавок.

3. Эффективность действия пластифицирующих добавок на меламинаформальдегидной и поликарбоксилатной основе, заключающаяся в формировании мелкопористой структуры, снижении водопотребности и увеличении прочности гипсового материала, зависит от структуры пластификаторов и их концентрации в реакционной смеси.

4. Качество крупногабаритных керамических заготовок обеспечивается равнопористостью гипсового материала по высоте формы благодаря проявлению водоудерживающего эффекта пластифицирующей добавки поликарбоксилатного типа в составе формовочной смеси на основе α - и β -полугидратов сульфата кальция.

5. Комплексная оценка экспериментальных данных о сроках схватывания, прочности и пористости гипсового материала, полученного из формовочной смеси на основе α - и β -полугидратов сульфата кальция, а также кинетике набора керамической массы в пористых формах является необходимым условием при разработке составов гипсовых материалов для изготовления крупногабаритных форм с улучшенными эксплуатационными характеристиками, предназначенных для литья заготовок из водных шликеров.

Личный вклад автора заключается в постановке задач, планировании, подготовке и проведении экспериментальной работы, систематизации теоретических данных, обработке полученных экспериментальных данных, внедрении технических решений в технологический процесс производства керамических изделий, а также подготовке публикаций по теме исследования.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов диссертационной работы подтверждается использованием комплекса современных методов исследования свойств и структуры гипсовых материалов, применением оборудования с высокой точностью результатов испытаний, воспроизводимостью и согласованностью полученных результатов с литературными данными.

Результаты исследования представлены на всероссийских и международных конференциях: VII Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», г. Суздаль, 2018 г.; XXII Международной научно-технической конференции «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов», г. Обнинск, 2019 г.; XXII, XXIII Международной научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке» студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, г. Томск, 2021 г., 2022 г.; XIX Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», г. Москва, 2022 г.; Международной научно-технической молодежной конференции «Перспективные материалы конструкционного и функционального назначения», г. Томск, 2022 г.

Результаты диссертационной работы нашли применение в производстве керамических изделий при изготовлении пористых гипсовых форм в АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина» (г. Обнинск).

Публикации

Основные результаты диссертационной работы изложены в 10 публикациях, в том числе 3 статьи в рецензируемых научных изданиях, включенных в перечень ВАК, и 1 статья в журнале, индексируемом международными базами данных (Web of Science, Chemical Abstracts). Подана 1 заявка на изобретение.

Объем и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения, списка использованных сокращений и списка литературы из 131 наименования. Объем диссертации составляет 139 страниц машинописного текста, включая 51 рисунок и 21 таблицу.

ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА ПРИМЕНЕНИЯ ГИПСОВЫХ МАТЕРИАЛОВ В КЕРАМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

1.1 Гипсовое вяжущее как материал для изготовления пористых форм. Термические превращения в системе $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$

В керамической промышленности для изготовления изделий методом шликерного литья чаще всего используют пористые формы, которые получают из формовочного гипса. Преимуществом использования данного материала являются низкие затраты при изготовлении и эксплуатации форм по сравнению, например, с полимерными формами [4-7].

Гипсовое вяжущее при соединении с водой образует суспензию, параметры текучести которой позволяют беспрепятственно и качественно заполнять всё внутреннее пространство литейной формы. Гипс отличается относительно быстрым твердением на воздухе, при схватывании материала происходит выделение теплоты и некоторое увеличение его объема.

Положительным фактором использования данного материала является то, что свойства гипсовых форм и параметры их пористой структуры можно в широких пределах регулировать водогипсовым соотношением [8, 9].

Формовочный гипс получают путем помола и термообработки при $T = 121\text{-}177\text{ }^\circ\text{C}$ природного гипса $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (хим. состав - 32,56 % CaO , 46,51 % SO_3 , 20,93 % H_2O), продукт термообработки представляет собой порошок полуводного гипса $\text{CaSO}_4\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (хим. состав - 38,6 % CaO , 55,2 % SO_3 , 6,2 % H_2O) [10-12].

Известно, что при обезвоживании дигидрата сульфата кальция $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ДГ) при различных температурах можно получить несколько модификаций водного и безводного CaSO_4 [13-20]. Схема термических превращений двуводного гипса приведена на рисунке 1.1.

На образование α - и β -модификации полугидрата сульфата кальция влияют условия тепловой обработки материала. В таблице 1.1 приведены модификации

водного и безводного сульфата кальция, выделенные исследователями Д.С. Белянкиным и Л.Г. Бергом [21, 22].

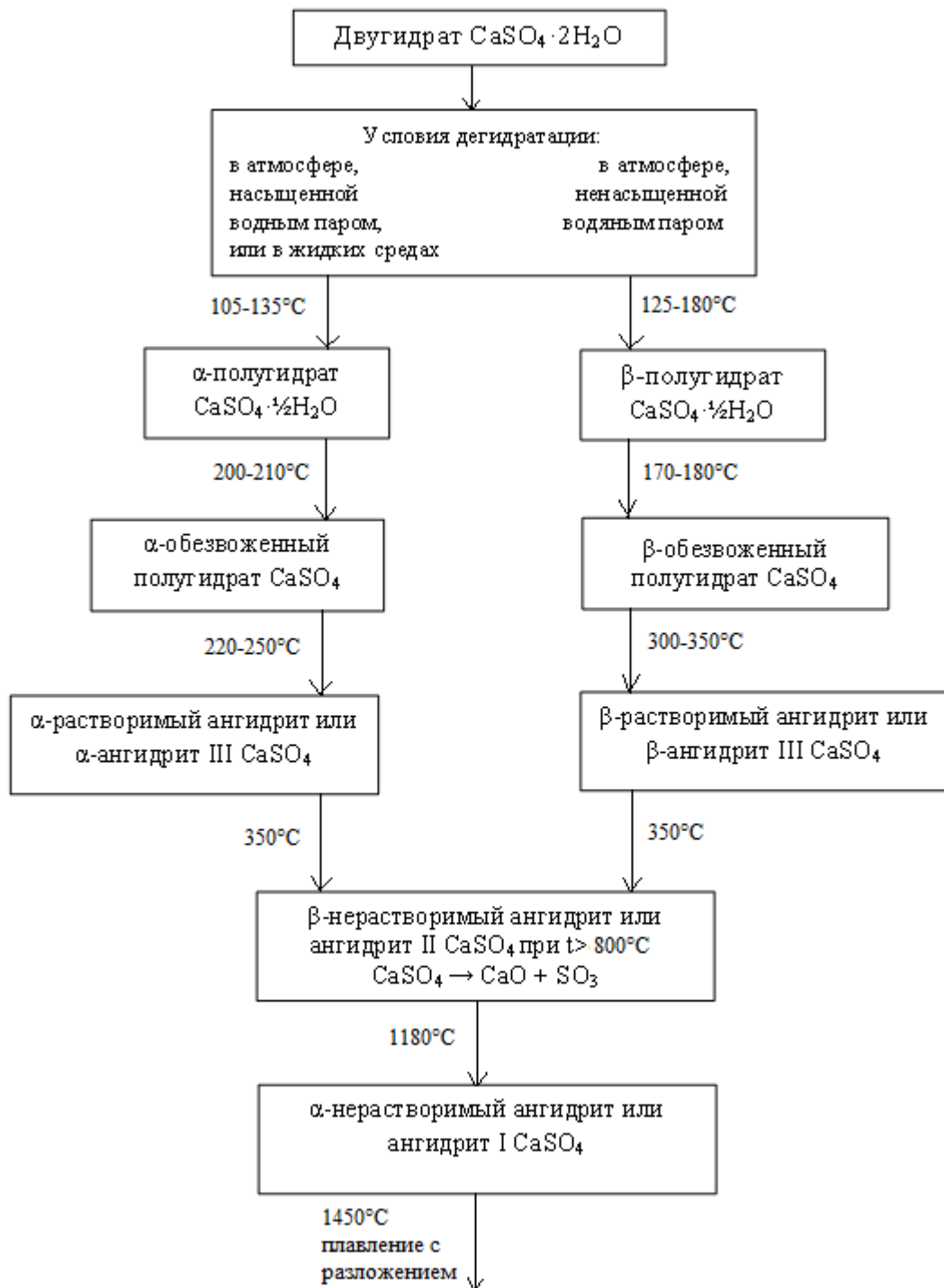


Рисунок 1.1 - Схема термических превращений двуводного гипса

Таблица 1.1 – Модификации водного и безводного CaSO_4

Наименование	Формула
Дигидрат сульфата кальция (гипс)	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
α -полугидрат сульфата кальция	$\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$
β -полугидрат сульфата кальция	$\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$
α -обезвоженный полугидрат	$\alpha\text{-CaSO}_4$
β -обезвоженный полугидрат	$\beta\text{-CaSO}_4$
α -растворимый ангидрит	$\alpha\text{-CaSO}_4$
β -растворимый ангидрит	$\beta\text{-CaSO}_4$
Нерастворимый ангидрит	CaSO_4

Согласно классической схеме превращений (по Д.С. Белянкину и Л.Г. Бергу), при $T = 115 \text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере, насыщенной паром или жидких средах образуется α -полугидрат сульфата кальция (α -ПГ). В этом случае процесс дегидратации происходит в автоклаве или при кипячении в растворах некоторых солей и кислот (хлоридов, сульфатов, нитритов), при этом вода из кристаллов дигидрата выделяется в капельно-жидком состоянии. Из α -ПГ состоит высокопрочный гипс.

При $T = 107 \text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере, ненасыщенной паром, образуется β -полугидрат сульфата кальция (β -ПГ). Процесс дегидратации двуводного сульфата кальция в этом случае осуществляют обжигом гипсового камня во вращающихся печах или варкой гипсового порошка в варочных котлах, кристаллизационная вода здесь выделяется в основном в виде пара. Из β -ПГ состоит строительный и формовочный гипс [16, 22, 23].

По данным многих исследователей α - и β -модификации полугидратов сульфата кальция не имеют отличий в строении кристаллической решетки, а различие скорости их гидратации обусловлено неодинаковой степенью дисперсности кристаллов данных модификаций полугидрата.

Микрофотографии гипсовых образцов (рисунок 1.2) показывают, что α -ПГ состоит из хорошо оформленных кристаллов, в то время как β -ПГ состоит из чешуйчатых частиц, образованных маленькими кристаллами [24, 25].

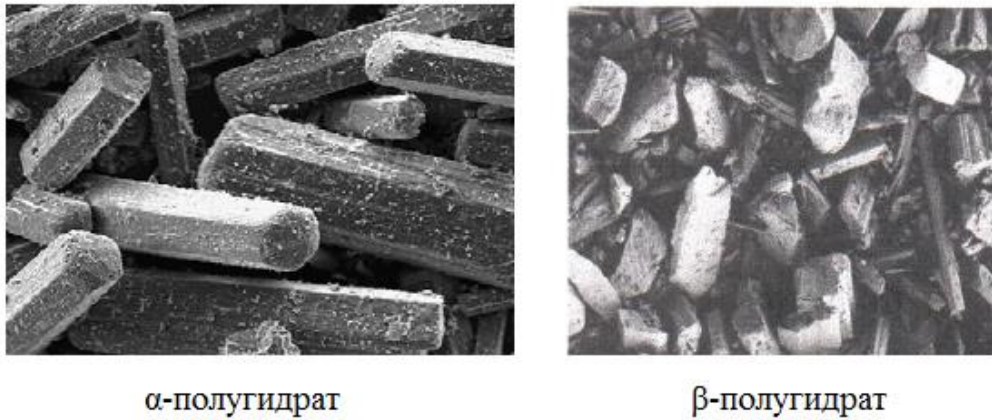


Рисунок 1.2 - Фотографии СЭМ двух модификаций полугидрата сульфата кальция [24]

У α - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ наблюдается низкая водопотребность в сравнении с β - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Это связано с тем, что α -модификация полугидрата сульфата кальция отличается пониженной дисперсностью кристаллов. Затвердевший гипс из α -полугидрата имеет повышенную плотность и прочность в сравнении с β -полугидратом. Скорости гидратации и схватывания β -ПГ выше, чем α -ПГ [22].

Для сравнения гидравлической активности двух форм полугидрата сульфата кальция, Льюри и Уильямсон изучали гидратацию вяжущего с помощью различных экспериментальных методов. Одним из их исследований было изучение температурных изменений гипсового теста при водогипсовом соотношении В/Г = 0,6 в течение определенного времени. Они обнаружили, что поведение обеих модификаций полугидрата сульфата кальция сходно, но имеет некоторые различия.

На рисунке 1.3 видно, что индукционный период гидратации α -ПГ короче, чем для β -ПГ, но в последующем β -полугидрат гидратируется быстрее благодаря своей высокой удельной поверхности, которая обеспечивает больше мест для зародышеобразования и кристаллизации гипса.

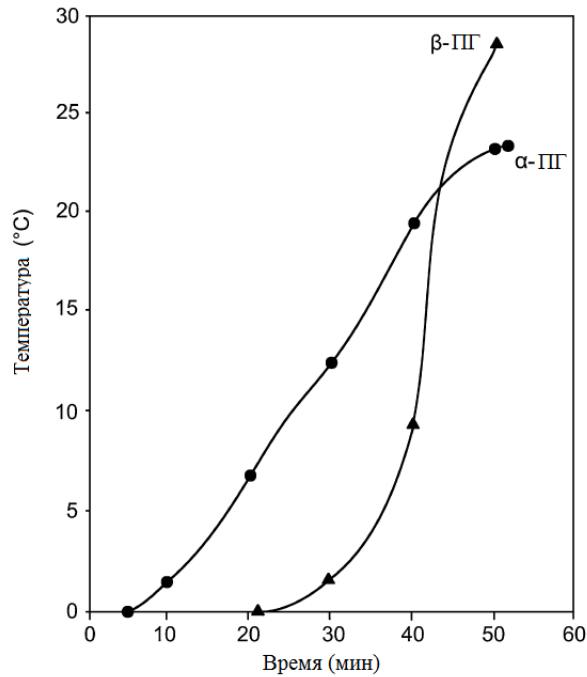


Рисунок 1.3 - Гидратация α - и β -модификаций полугидрата, изученная путем измерения температурных изменений в зависимости от времени ($V/\Gamma = 0,6$) [24]

Общие сведения о различных модификациях в системе $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Общие сведения о различных модификациях в системе $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ [26]

Общепринятое наименование	Гипс	Бассанит	Ангидрит III	Ангидрит II	Ангидрит I
Формула	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	CaSO_4		
Структура	Моноклинная	Моноклинная / ромбоэдрическая	Гексагональная	Орторомбическая	Кубическая
Относительная температура фазового перехода	-	$> 45\text{-}110\text{ }^\circ\text{C}$	$110\text{-}300\text{ }^\circ\text{C}$	$300\text{-}1180\text{ }^\circ\text{C}$	$> 1180\text{ }^\circ\text{C}$
Термодинамическая стабильность	Стабильная	Метастабильная	Метастабильная	Стабильная	Стабильная
Другие наименования	-	Полугидрат, α -, β - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	Растворимый ангидрит, $\gamma\text{-CaSO}_4$	Нерастворимый ангидрит, «мертвый» гипс, $\beta\text{-CaSO}_4$	$\alpha\text{-CaSO}_4$

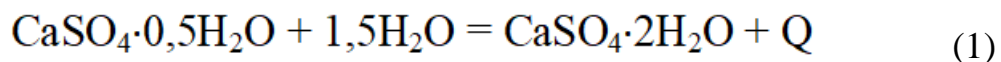
1.2 Гидратация и твердение гипсового вяжущего

Известно, что гипсовое вяжущее при затворении водой образует пластичную массу, постепенно переходящую в прочное твердое тело. Данное преобразование происходит за счет физико-химических процессов, происходящих в системе.

Ценность вяжущего материала для изготовления пористых литевых форм заключается в том, что его раствор имеет такое свойство как удобоукладываемость, которую легко получить варьированием определенных технологических параметров. Удобоукладываемость, в свою очередь, позволяет беспрепятственно осуществить заполнение всех частей и деталей формы и получить достаточно качественную рабочую поверхность.

Чтобы описать процессы схватывания и твердения с точки зрения внешних изменений материала, необходимо обратить внимание на изменение пластичности гипсового раствора. Так, когда высокоподвижная пластичная масса начинает густеть и уплотняться, можно говорить о начале схватывания вяжущего. Потерю пластичности и постепенное превращение материала в твердое тело с минимальной начальной прочностью можно принимать за конец схватывания. Дальнейшие физико-химические превращения, происходящие в материале в процессе твердения, приводят к постепенному увеличению прочности. Таким образом, следует отметить, что схватывание принимается начальной стадией всего процесса твердения.

Реакция гидратации с образованием двуводного сульфата кальция является определяющей при описании процесса твердения гипсового вяжущего:



Гидратация полугидрата – это экзотермический процесс, при котором количество выделяющегося тепла составляет 133 кДж на 1 кг полуводного гипса. Основными параметрами, которые влияют на подъем температуры твердеющего гипсового вяжущего, можно назвать чистоту сырья, условия их обжига и тонина помола, помимо этого, теплоемкость раствора и условия теплоотдачи в

окружающую среду. Рост температуры для крупных отливок гипса достигает 40-50 °С [16].

Существует несколько теорий, описывающих процесс твердения гипсовых вяжущих [25, 27-33].

Первым обнаружившим, что растворимости дигидрата (ДГ) и полугидрата (ПГ) сульфата кальция сильно отличаются, был Ле Шателье. Согласно его данным для $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ растворимость составляет 8 г/л, а для $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 4 раза меньше – около 2 г/л.

Теорию Ле Шателье можно объяснить следующим образом. При смешивании вяжущего с водой начинается растворение ПГ, после чего следует реакция гидратации и образование ДГ. Отличие растворимостей ДГ и ПГ ($\text{ДГ} \ll \text{ПГ}$), приводит к образованию раствора, насыщенного относительно к ПГ и пересыщенного относительно к ДГ. По причине нестабильности образовавшегося пересыщенного раствора далее происходит выпадение кристаллов двуводного сульфата кальция, тем временем, новые порции полугидрата сульфата кальция продолжают растворяться в воде до тех пор, пока полностью не прореагируют с водой. Образование искусственного гипсового камня обуславливается ростом кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, их переплетением и срастанием между собой [25, 34].

По теории Ле Шателье после завершения вышеописанных процессов гидратации и кристаллизации $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ нарастание прочности прекращается, однако на практике прочность материала набирается заметно дольше. Так, завершение кристаллизации $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ можно наблюдать через 20-30 мин, а затвердевший гипс набирает свою прочность после высушивания.

Теория немецкого ученого В. Михаэлиса заключается в том, что вода взаимодействует непосредственно с поверхностью полугидрата сульфата кальция без растворения. При этом на исходных частицах образуются гелеобразные оболочки. Далее происходит высыхание образовавшегося коллоидного раствора (геля) и возрастание прочности [25].

Процесс твердения вяжущих в соответствии с коллоидно-химической теорией А.А. Байкова разделен на три периода:

Первый – растворение ПГ и образование его насыщенного раствора – данный период достаточно короткий, продолжается до начала схватывания и характеризуется небольшим повышением температуры;

Второй – возникновение ДГ в виде высокодисперсных кристаллических частиц, образование коллоидной гелевидной субстанции – период сопровождается быстрым подъемом температуры (здесь отсутствует процесс растворения), таким образом, скорость реакции увеличивается;

Третий – перекристаллизация, твердение и рост прочности – на данном этапе происходит перекристаллизация мелких частичек дигидрата в более крупные кристаллы, сростки. Данный период продолжителен, сопровождается ростом прочности материала и ничтожным выделением тепла.

Следует отметить, что вышеуказанные периоды твердения следуют не строго один за другим, а налагаются. Так, превращение коллоидных масс в кристаллы, в соответствии с третьим периодом, начинается до окончания процесса коллоидообразования во всей массе гипсового материала [16].

Продолжительность происходящих процессов растворения, гидратации, коллоидизации и кристаллизации гипса при взаимодействии с водой может зависеть от степени обжига, тонины помола, степени вылеживания материала, а также других условий.

Исследователи М. Кучера, Л. Николо и М. Брой [35] представили на рисунке 1.4 кривую теплового потока в процессе гидратации полугидрата сульфата кальция. Они разделяют реакцию на 4 части. Первая часть (I) характеризуется смачиванием поверхностей, насыщением и растворением полугидрата сульфата кальция. Образуется пересыщенный раствор. Вторая часть (II) показывает меньший тепловой поток, что связано с относительно низкой скоростью растворения, поскольку концентрации ионов все ближе и ближе к теоретической растворимости рассматриваемого полугидрата. Во время данного периода из пересыщенного

раствора формируются зародыши дигидрата. В течение третьего периода (III) из раствора выпадает достаточное количество зародышей и кристаллы дигидрата продолжают расти. Для того, чтобы обеспечить кристаллизацию дигидрата, необходимы дополнительные ионы Ca^{2+} и SO_4^{2-} , и поэтому происходит большее растворение полугидрата. Увеличение растворения объясняется более высоким тепловым потоком. Четвертая часть (IV) показывает конечное израсходование полугидрата, который полностью преобразовался в дигидрат. Проводимость же достигла пропорциональности значению растворимости дигидрата (2,06 г/л).

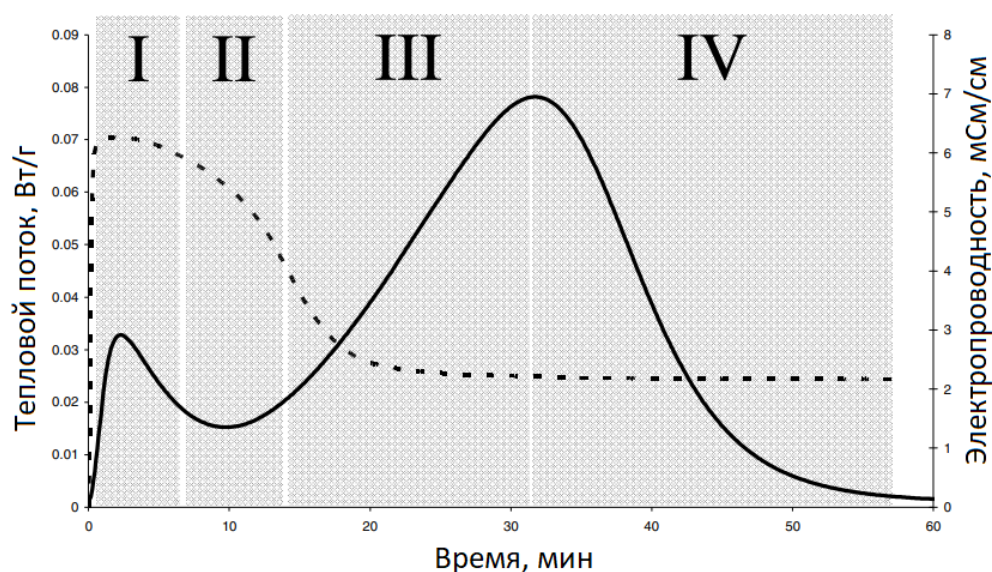


Рисунок 1.4 - Диаграмма теплового потока (сплошная линия) и проводимость (пунктирная линия) в процессе гидратации полугидрата сульфата кальция

* Из-за свойственной задержки в отклике калориметра, оси времени не полностью сопоставимы [35]

1.3 Основные требования, предъявляемые к гипсовым формам для литья керамических изделий

Требования к качеству гипсовых форм зависят от способа формования изделий: формы, предназначенные для шликерного литья, должны обладать хорошей водопоглотительной способностью и иметь удовлетворительную прочность [36, 37].

Известно, что отбор части свободной жидкости из шликера, залитого в полость формы, происходит за счет капиллярных сил пористой формы [38-40]. Физическая сущность механизма структурообразования высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий состоит в частичном обезвоживании системы до состояния, которое соответствует критической концентрации твердого вещества. Движущей силой данного процесса является эффективное давление пористой формы, которое определяется ее капиллярным давлением и активной пористостью [10, 41].

В статье [38] отмечается, что формирование керамического черепка в гипсовой форме происходит благодаря двум предполагаемым механизмам: капиллярной коллоидной фильтрации и образованию пленки. Первый механизм происходит при контакте сухой формы с керамической коллоидной массой. Благодаря всасыванию жидкости капиллярными каналами формы, коллоидные частицы шликера образуют плотный слой керамического черепка. Образование пленки происходит из-за силы адгезии между гипсовой формой и керамической массой. Практически, оба механизма при формовании керамической заготовки происходят одновременно.

Структура пористых форм для шликерного литья керамических изделий во многом обуславливают структуру и свойства отливок будущих изделий, поэтому совершенствование процесса производства керамических изделий связано с совершенствованием конструкции и технологии изготовления этих форм [1].

Развитие физико-механических характеристик гипсового материала позволит расширить диапазон их использования. Свойства схватившегося вяжущего в основном зависят от характеристик структуры, таких как морфология и размер кристаллов, свойства матричных связей и поровая структура [20].

Схватившийся вяжущий материал после 2-х часов гидратации представляет из себя пористый продукт, состоящий в основном из хаотично расположенных кристаллов столбчатой формы. Кристаллы дигидрата сульфата кальция в вяжущем материале представлены в виде длинных столбчатых образований со средней

длиной 6-8 мкм и диаметром 0,3-0,5 мкм, кристаллическая матрица при этом выглядит неупорядоченно [42].

В литературных источниках отмечается, что пористость гипсовых изделий представлена в основном мелкими порами с радиусом от 0,5 до 6,0 мкм и в незначительном количестве крупными порами изометричной и вытянутой формы размером более 10 мкм. Распределение пор по размерам в гипсовых формах достаточно узкое и неоднородное (рисунок 1.5). Оно в основном лежит в области пор малых размеров. Это обеспечивает высокие значения капиллярного давления, т.е. возможность отливки изделий без использования высокого давления.

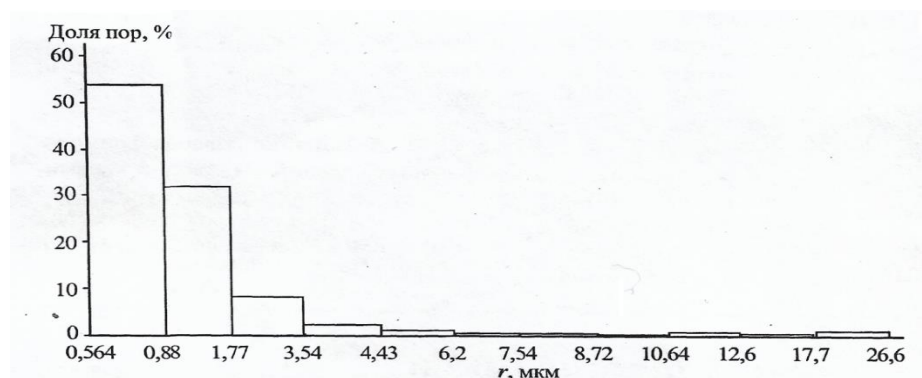


Рисунок 1.5 - Распределение пор по размерам в гипсовой сухой форме [1]

Неоднородное распределение пор по размерам облегчает бездефектное отделение отливки от формы. Это связано с тем, что в процессе подвялки и сушки отливки воздух по освобожденным от влаги крупным порам проникает к поверхности раздела отливки с формой, тем самым прекращает действие капиллярного давления на границе с крупными порами и уменьшает прилипание отливки к форме [1].

Обсуждение некоторых характеристик гипсового вяжущего и пористых форм естественным образом подводит к изучению общих проблем, связанных с использованием гипса в качестве материала для изготовления литевых форм в керамической промышленности. Главными из них являются: раковины, уплотненные пятна на поверхности форм, образование трещин, быстрое или медленное схватывание при заливке форм, размягчение поверхности форм в процессе эксплуатации и т.д. [43, 44].

На качество работы гипсовой формы влияет множество факторов, касающихся вида используемого оборудования, характеристик исходных материалов [45], водогипсового соотношения [46, 47], параметров смешивания [48-50]. Так, согласно литературным данным, температура воды и гипса влияют не только на сроки схватывания гипсового теста, но и на порообразование и структуру гипсовой формы. Следовательно, с целью получения гипсовой формы с максимально эффективной поровой структурой для отвода влаги из шликерной массы, важно определить диапазоны температур исходных материалов (гипса и воды), оптимальное время смешивания и водогипсовое соотношение.

На пористую структуру изделия также влияет проведение вакуумирования гипсового теста, которое позволяет удалить пузыри воздуха, вовлекаемые в материал при его перемешивании. Вакуумирование придает гипсовому тесту повышенную текучесть, обеспечивая лучшее заполнение всех соединений формы, удлиняет сроки схватывания на 15-20 % [51].

Основными путями повышения качества вяжущего материала и долговечности изделий на их основе являются: использование качественных материалов и добавок различного направленного действия, применение высокотехнологичного оборудования и современных технологий производства.

1.4 Способы повышения эксплуатационных характеристик гипсовых форм

1.4.1 Использование смешанных вяжущих материалов на основе сульфата кальция

Литературные данные [10, 52] о различных материалах и способах изготовления гипсовых форм свидетельствуют о том, что помимо однокомпонентных систем возможно использование смеси вяжущих на основе α - и β -модификаций полугидрата сульфата кальция. Смешанное вяжущее позволяет получить материал с высокой прочностью и удовлетворительной влагопоглощающей способностью, кроме того, материал за счет наличия β -полугидрата сульфата кальция становится дешевле.

За рубежом широкое распространение получили многофазовые гипсовые вяжущие (МГВ) с различным соотношением модификаций водного и безводного сульфата кальция, позволяя получать материалы со значительным разнообразием свойств. В России же, МГВ встречается не часто, что сильно ограничивает круг эффективных гипсовых материалов, которые могут быть произведены для нужд промышленности. Одна из причин этого заключается в том, что основы создания композиционных и многофазовых гипсовых вяжущих для различного рода материалов не до конца изучены [53, 54].

Основываясь на индивидуальных особенностях каждой фазы МГВ, можно судить о влиянии их на свойства вяжущего в целом. Необходимые свойства достигаются путем регулирования соотношения отдельных фаз, что приводит к изменению начала схватывания и конца загустевания, которые далее можно модифицировать путем введения добавок [54, 55].

В работе Алтыкиса М.Г. [53] описано, что МГВ можно получить из строительного гипса и нерастворимого ангидрита (НА) посредством перемешивания компонентов 3-мя различными способами:

1 – отдельный помол компонентов до требуемой тонкости помола и последующее смешивание.

2 – рассев ПГ и НА на необходимые фракции. Дозирование ПГ и НА осуществляется по фракциям, при этом доля частиц соответствующих размеров должна соответствовать оптимальному зерновому составу вяжущего.

3 – помол только одного компонента – НА до тонкости помола 5-7 %, соответствующей остатку на сите № 008, и последующее смешивание тонкомолотого ангидрита со строительным гипсом, который получен путем обжига фракции менее 5 мм при оптимальном режиме. Измельчение частиц ПГ осуществляется в процессе смешивания с ангидритом.

Результаты физико-механических испытаний МГВ, полученных вышеописанными способами, приведены в таблице 1.3. Соотношение между фазами строительного гипса и нерастворимого ангидрита было принято 25:75.

Таблица 1.3 – Свойства МГВ, полученных различными способами [53]

Способ	Тонкость помола, остаток на сите 02, %	Нормальная густота, %	Сроки схватывания, мин		Предел прочности через 28 суток			
			начало	конец	при изгибе		при сжатии	
					МПа	%	МПа	%
1	5-7	52	18	20	10	100	12,9	100
2	38,2	53	18	25	10,3	103	15,0	116
3	20,8	50	18	55	11,0	110	16,0	124

Кроме указанного соотношения, многофазовое гипсовое вяжущее также можно получить посредством смешения 66 % ПГ и 33 % НА. При этом полученное вяжущее будет обладать указанными свойствами: $\text{НГ} = 0,7$, $\tau_{\text{нач.схв.}} = 8$ мин, $\tau_{\text{кон.схв.}} = 19$ мин, $\sigma_{\text{сж.}} = 10$ МПа. Согласно данным фирмы Клаудиус Петерс пропорция ПГ и НА иная – 60 и 40 % соответственно.

Особенностью многофазового гипсового вяжущего в данном случае является наличие двух фаз с разными механизмами и скоростью гидратации, что требует применения разных подходов для регулирования процесса твердения каждой фазы в отдельности [56].

Для получения МГВ с заданными свойствами применяют различного рода модифицирующие добавки, способные оказывать положительное влияние одновременно на обе основные фазы материала [53].

Другие источники [57] также отмечают, что обеспечить необходимое соотношение фаз возможно, подобрав режим обжига гипсового сырья или смешав уже отдельно полученные продукты исходного сырья. Авторы приводят в качестве примера состав вяжущего материала, в который входит β -ПГ и не менее 50 % НА II. Данный состав используют для изготовления штукатурных гипсовых смесей машинного нанесения. Оптимальный состав МГВ позволяет, к примеру, увеличить промежуток времени между началом и концом схватывания более чем 60 мин и получить раствор, который будет легок для обработки на больших производственных площадях.

Таким образом, смешанные гипсовые вяжущие обладают повышенными эксплуатационными свойствами благодаря рациональному подбору соотношения необходимых фаз в составе материала. Разработка составов смешанных вяжущих позволяет расширить области применения материала или повысить качественные характеристики изделий, получаемых из однофазовых вяжущих.

Аналогично способам получения МГВ на основе низкообжигового и высокообжигового вяжущих, для изменения технологических характеристик гипсовых форм является возможным использование смешанных вяжущих, состоящих из α - и β -полуhydrатов сульфата кальция, с целью получения более высокой прочности конечного материала при незначительном изменении пористости и водопоглощения [21].

Зарубежные исследователи [52] провели экспериментальные работы по изучению влияния композиции полуhydrатов сульфата кальция на технологические параметры получаемого продукта. Как показано на рисунке 1.6, при всех водогипсовых соотношениях (В/Г) α -ПГ обеспечивает более высокую прочность, но низкое водопоглощение. Видно, что водопоглощение и механическая прочность прямо зависят от водогипсового соотношения. Следовательно, если найти путь к уменьшению В/Г β -полуhydrата, возможно будет увеличить механическую прочность без значительной потери водопоглощения. Для достижения данной цели необходимо использовать смесь обоих полуhydrатов.

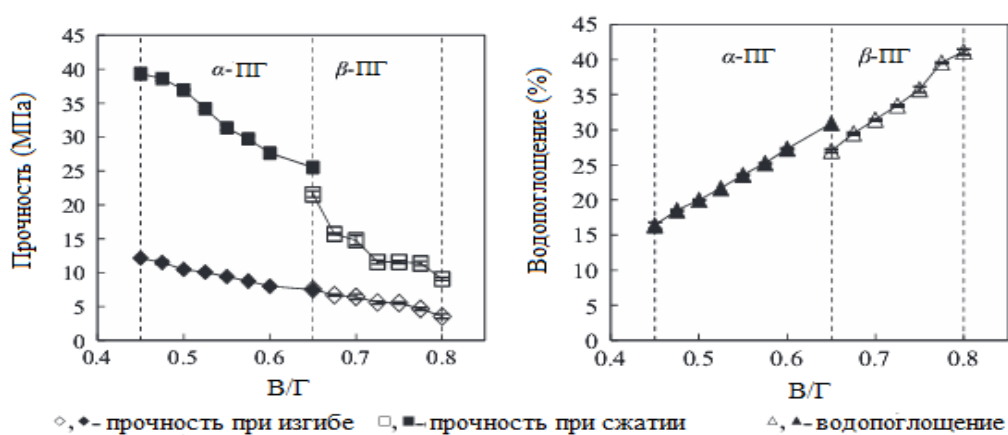


Рисунок 1.6 - Влияние В/Г на прочность при изгибе, прочность при сжатии и водопоглощение затвердевшего гипса, приготовленного из α -ПГ и β -ПГ [52]

На рисунке 1.7 представлены данные, свидетельствующие о том, что смешивание двух модификаций полугидрата сульфата кальция ослабляет разницу в проявлении особенностей их свойств, а влияние В/Г остается одним и тем же. Водопоглощение выше для всех составов при большем В/Г. При этом, высокое В/Г приводит к низкой прочности при сжатии и мало оказывает влияние на прочность при изгибе.

Следует отметить, что при В/Г = 0,6 состав, имеющий соотношение α - и β -полугидратов 70:30, в сравнении с другими составами, имеет достаточно высокую прочность и при этом, высокий уровень водопоглощения.

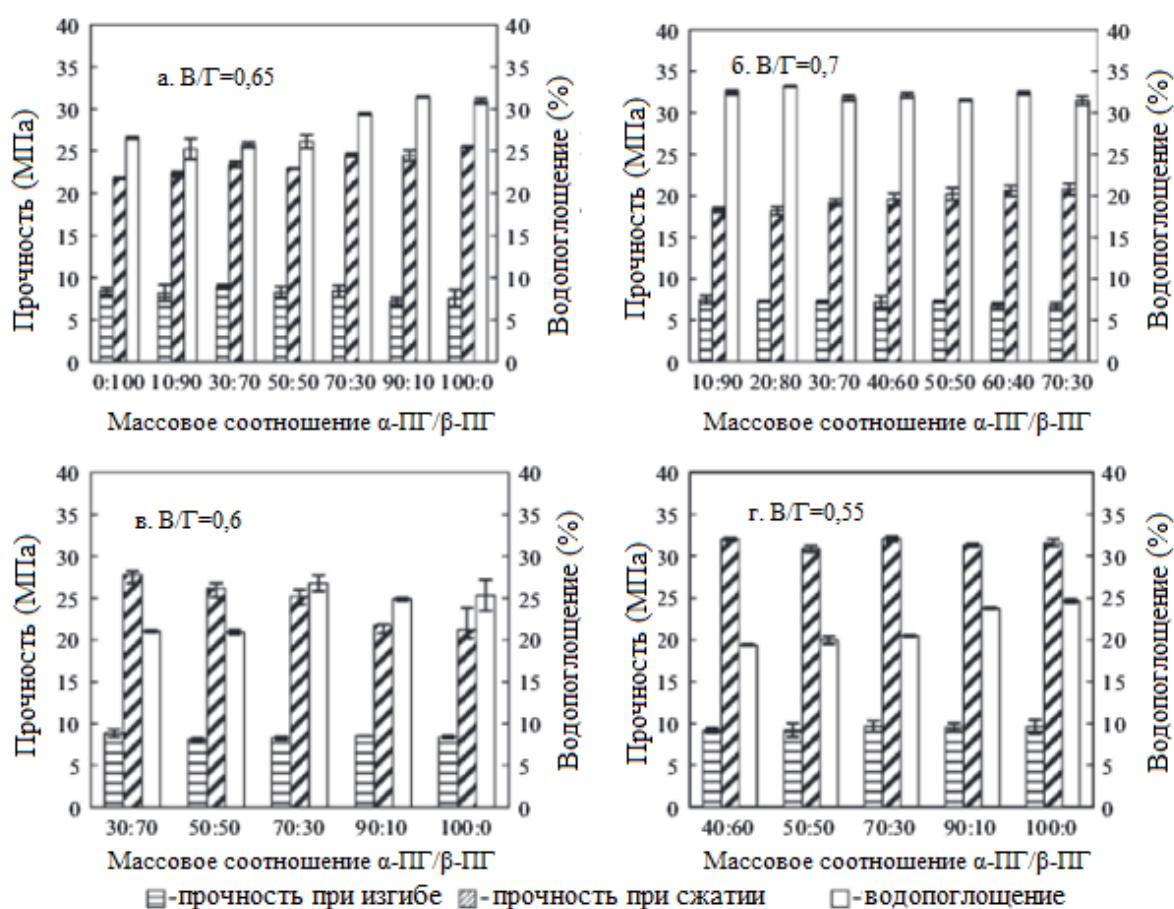


Рисунок 1.7 - Влияние состава вяжущих на прочностные характеристики и водопоглощение гипсового камня [52]

В отечественной и зарубежной литературе недостаточно данных в области изучения свойств смешанных гипсовых вяжущих материалов. Данное направление

требует проведения экспериментальных работ для установления эффективности использования композиции вяжущих материалов, учитывая особенности и требования для изготовления изделий различного назначения.

1.4.2 Модифицирование вяжущих материалов на основе сульфата кальция. Механизм действия пластифицирующих добавок

С целью эффективного управления процессами твердения и регулирования свойств вяжущих веществ производственные предприятия часто прибегают к использованию различных химических добавок. Существует 4 группы добавок (В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг) [16, 25]:

1. Добавки, которые влияют на растворимость вяжущих, но при этом не вступают во взаимодействие с ними. То есть, в случае, когда добавка понижает растворимость полугидрата сульфата кальция в воде (например, этиловый спирт, аммиак и др.), то имеет место замедление схватывания. В случае, когда растворимость повышается – схватывание ускоряется (например, NaCl, CaCl, Na₂SO₄, K₂SO₄, Na₂CO₃, CaBr).

2. Добавки, химически взаимодействующие с полугидратом и дигидратом сульфата кальция с образованием труднорастворимых пленок. Данные добавки замедляют процессы схватывания и твердения гипса (соли фосфорной и борной кислот).

3. Добавки, выступающие в роли готовых центров кристаллизации (двуводный гипс, 0,5-2,0 % масс.). В этом случае твердение ускоряется, так как эти добавки выступают в роли активизаторов кристаллизации новообразований, выпадающих из пересыщенного раствора при взаимодействии вяжущего вещества с водой.

4. Органические поверхностно-активные вещества, адсорбирующиеся на поверхности зерен вяжущих, что приводит к уменьшению скорости реакции гидратации (СДБ, кератиновый замедлитель и др.).

Введение как органических, так и неорганических добавок играет важную роль в процессе кристаллообразования вяжущих материалов. Добавки изменяют поверхностные свойства кристаллов, что приводит к изменениям в процессах зародышеобразования и роста и, следовательно, к изменению формы кристаллов, а также их агломерации и диспергированию [20, 58-60].

В настоящее время для регулирования свойств вяжущего наиболее распространено использование таких добавок, как суперпластификаторы. Они приводят цементные и гипсовые растворы к необходимым параметрам пластичности, работоспособности и реологии, которые требуются для осуществления литья, накачивания и т.д. [61-71].

Классификация пластифицирующих добавок по эффективности делится на 4 группы и приведена в таблице 1.4 [72].

Таблица 1.4 - Классификация добавок-пластификаторов [73]

Критерии	Группа	Эффективность действия	
		Изменение осадки, см	Уменьшение водопотребности равноподвижных смесей, %
1.	Суперпластификатор	От 2-3 до 20 и более	Не менее 20
2.	Сильный пластификатор	От 2-3 до 14-20	Не менее 10
3.	Средний пластификатор	От 2-3 до 8-14	Не менее 5
4.	Слабый пластификатор	От 2-3 до 6-8	Менее 5

Основной эффект суперпластификатора заключается в значительном увеличении подвижности растворных смесей при одинаковых водотвердых отношениях без снижения прочности затвердевших составов.

В данное время известны суперпластификаторы, основой которых являются:

- модифицированные лигносульфанаты;
- сульфированные нафталинформальдегидные соединения;
- сульфированные меламиноформальдегидные соединения;
- водорастворимые карбоксилатные полимеры [73].

Физические параметры гипсовых систем, такие как ионная сила водной среды, реакции гидратации и пр., отличаются от цементных. Несмотря на это, некоторые суперпластификаторы, используемые для бетонных растворов, без разбора применяются в гипсовых системах. При этом промышленные исследования обычно сосредоточены на макроскопическом изучении влияния суперпластификаторов на реологию бетона или цемента. Таким образом, важной проблемой в этой области является дифференцирование эффектов распространенных суперпластификаторов, широко используемых для цементных растворов, на реологические свойства суспензий сульфата кальция [61].

Эффективность пластификатора зависит от свойств как самого вяжущего, так и используемой добавки. Для суперпластификатора особо важными являются следующие параметры: его химическая структура, молекулярный вес полимера, количество добавки и способ его введения (в начале смешивания, порционно или в конце смешивания) [73-77]. Предполагается, что использование правильно подобранного суперпластификатора должно привести к увеличению прочности при сжатии материала и повышению долговечности изделия.

Распространенным видом выпускаемых продуктов конденсации сульфированного нафталина с формальдегидом (СНФ) и продуктов конденсации меламинасульфокислоты с формальдегидом (СМФ) являются натриевые соли соответствующих сульфокислот. Данные два вида пластификаторов представлены в виде анионных полимеров с сульфатными группами и строения их молекул приведены на рисунке 1.8 [78] и 1.9 [79]. Суперпластификаторы, состоящие из солей сульфированных меламинаформальдегидных полимеров, имеют большую молекулярную массу.

Если рассматривать строение макромолекул эфиров поликарбоксилатов (ПК), то они состоят из длинных основных цепей полимера (полиэфира) – групп молекул (карбоксилатных) с имеющимся отрицательным электрическим зарядом и электрически нейтральных боковых, которые расположены на главной цепи полиэфира. Данные боковые цепи являются подвижными и раздвигают частички

вяжущего столь эффективно, что нейтрализуют силы сцепления между ними [24]. Пример строения молекул суперпластификатора поликарбоксилатного типа с полиоксиэтиленовой боковой цепью представлен на рисунке 1.10.

В литературе указаны три основных физико-химических явления, которые влияют на разжижающий эффект суперпластификаторов. Это дисперсия, адсорбция и дзета-потенциал межмолекулярного отталкивания [80, 81].

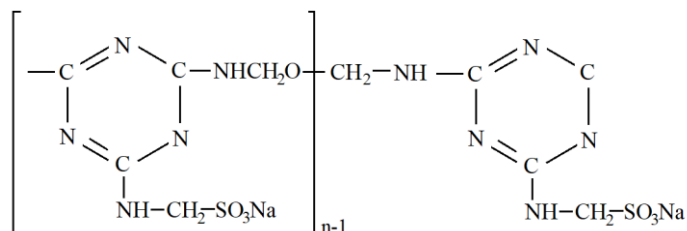


Рисунок 1.8 - Строение молекул меламинаформальдегидного суперпластификатора (СМФ) [78]

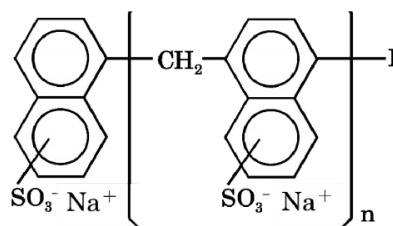
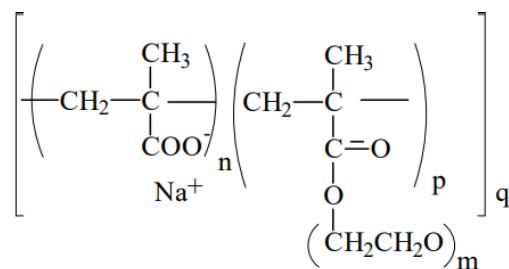


Рисунок 1.9 - Строение молекул суперпластификатора на основе сульфированного нафталина (СНФ) [79]



$$n \sim 0.4 \quad p \sim 0.6 \quad m \sim 15$$

Рисунок 1.10 - Строение молекул суперпластификатора поликарбоксилатного типа с полиоксиэтиленовой боковой цепью (ПК) [82]

Исследователями Б. Гуаном [42] и Х. Чжао [83] был изучен водоредуцирующий эффект полимерных добавок на основе СНФ, СМФ и ПК на α -полугидрат сульфата кальция. Согласно их данным, добавление 0,5 % масс. СМФ и СНФ приводит к уменьшению содержания воды примерно на 15 %. В то же время, введение всего 0,3-0,4 % ПК позволяет достигнуть максимума водоредуцирующего эффекта в 15-20 %. В результате того, что снижается водогипсовое соотношение, прочность материала с применением суперпластификатора значительно увеличивается по сравнению с материалом без полимерной добавки. Данные сканирующей электронной микроскопии и анализа порового пространства образцов показали более компактную микроструктуру гидратированного продукта. Кроме того, они обнаружили, что поликарбоксилатная добавка замедляет гидратацию α -полугидрата сульфата кальция, в то время как добавка на основе сульфонированного нафталинформальдегида ускоряет процесс на ранней стадии, но затем замедляет его на поздней стадии.

М. Гарг [84] и А. Пундир [2] исследовали влияние СНФ, СМФ и ПК на β -полугидрат сульфата кальция. В соответствии с результатами их данных, количество воды, необходимое для получения гипсового теста стандартной консистенции, может быть снижено до 20 % при использовании 0,6 % масс. СМФ или 1,2 % СНФ, тогда как добавление 1,2 % ПК снижает водогипсовое соотношение примерно на 25 %. Так же, как и в случае с α -полугидратом, плотность получаемого материала с добавкой увеличивается, вместе с тем повышаются и показатели прочности при изгибе и сжатии затвердевших образцов.

П. Чжоу и др. [85] в своей работе изучает влияние различных поликарбоксилатных суперпластификаторов на β -полугидрат сульфата кальция. Они утверждают, что прочность на изгиб затвердевшего вяжущего на основе β -полугидрата обратно пропорциональна числу карбоксильных групп, присутствующих в полимере. Кроме этого, исследователи обнаружили, что поликарбоксилатные добавки замедляют гидратацию из-за того, что карбоксильные группы действуют как конкурирующий Ca^{2+} хелатор.

Следовательно, в особенности полимеры с высоким содержанием карбоксильных групп замедляют кинетику гидратации, индукционное время, а также время начала и конца схватывания вяжущего, степень изменений зависит от концентрации добавляемого полимера. Также, вышеупомянутые поликарбоксилатные добавки показывают превосходные диспергирующие характеристики по сравнению с добавками с меньшим содержанием COO^- групп.

Согласно утверждению М. Л. Во и Дж. Планка [86], в соответствии с существующими исследованиями, очевидно, что максимальный потенциал уменьшения воды при помощи суперпластификаторов для α -полугидрата сульфата кальция составляет около 20 %, в то время как для β -полугидрата сульфата кальция это значение может достигать 30 % [87].

За последние 25 лет наблюдается развитие использования нового поколения суперпластификаторов, основанных главным образом на производных поликарбоксилата. Поликарбоксилатные (ПК) полимерные добавки состоят из неадсорбируемых боковых цепей окиси полиэтилена, связанных с основой полиметакрилата. Их молекулярная структура приводит к лучшей текучести суспензии по сравнению к первому поколению суперпластификаторов, которые состоят из сульфированного нафталинформальдегида и модифицированных лигносульфонатов [88-97]. Боковые цепи распространяются в растворителе и вызывают стерическое отталкивание частиц, в то время как основа полиметакрилата адсорбируется на поверхности частиц путем обмена противоионов натрия с ионами кальция [3, 98-100].

В случае традиционных суперпластификаторов типа сульфированных нафталинформальдегида или меламинаформальдегида, их адсорбционное действие заключается в расположении на поверхности гипса, а их дисперсионный потенциал зависит от силы электростатического отталкивания, создаваемой адсорбционным двойным электрическим слоем. Отмечается, что дисперсионная способность пластификатора поликарбоксилатного типа происходит от комбинированного влияния стерического эффекта и силы электростатического отталкивания [3, 101-

105]. Схематическое изображение действия добавок суперпластификаторов и гиперпластификаторов представлено на рисунке 1.11.

Следует отметить, что полиоксиэтиленовые боковые цепи играют важную роль в проявлении водоредуцирующей и водоудерживающей способностей поликарбоксилатной добавки.

Некоторые исследователи считают, что дисперсионная способность будет улучшаться, если электростатическая сила отталкивания и адсорбционная способность будут увеличены одновременно. Твердые слои на поверхности частиц цемента возможно состоят из полярных ионных групп и коротких неполярных боковых цепей, как корка на частицах цемента, которая также способствует уменьшению воды и удерживанию жидкости, как проиллюстрировано на рисунке 1.12. При исследовании некоторых поликарбоксилатных добавок выяснилось, что электростатическая сила отталкивания и стерический эффект способствовал разложению крупных агломератов цементных частиц на более мелкие [106].

А. Пьерр и др. [61] адаптировали предложенное Ли и др. (рисунок 1.12) схематическое изображение механизма адсорбции и отталкивания для цементных частиц, и представили иллюстрацию для частиц гипсового вяжущего (рисунок 1.13).

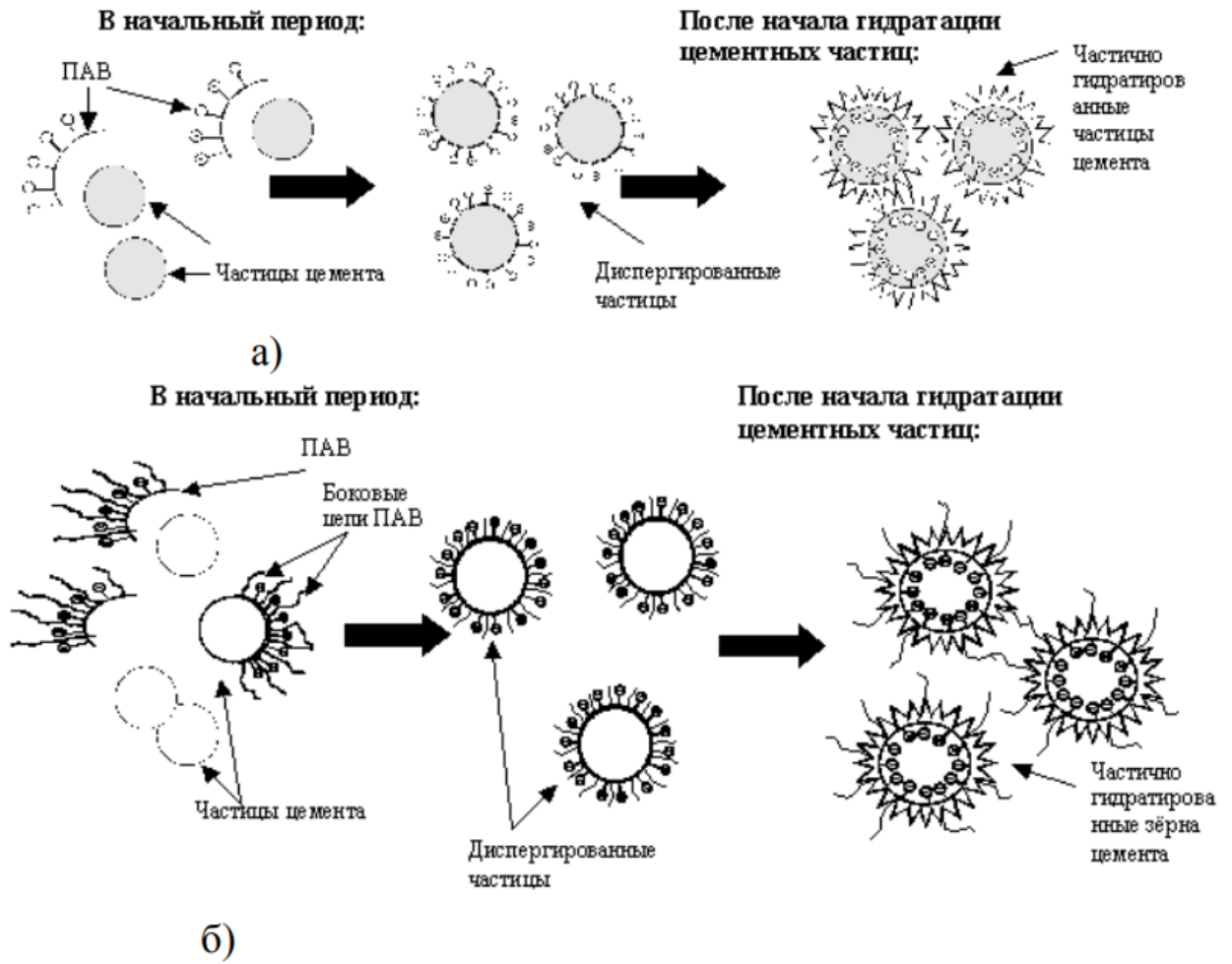


Рисунок 1.11 – Схематическое изображение действия добавок [77]:

а – для суперпластификаторов; б – для гиперпластификаторов

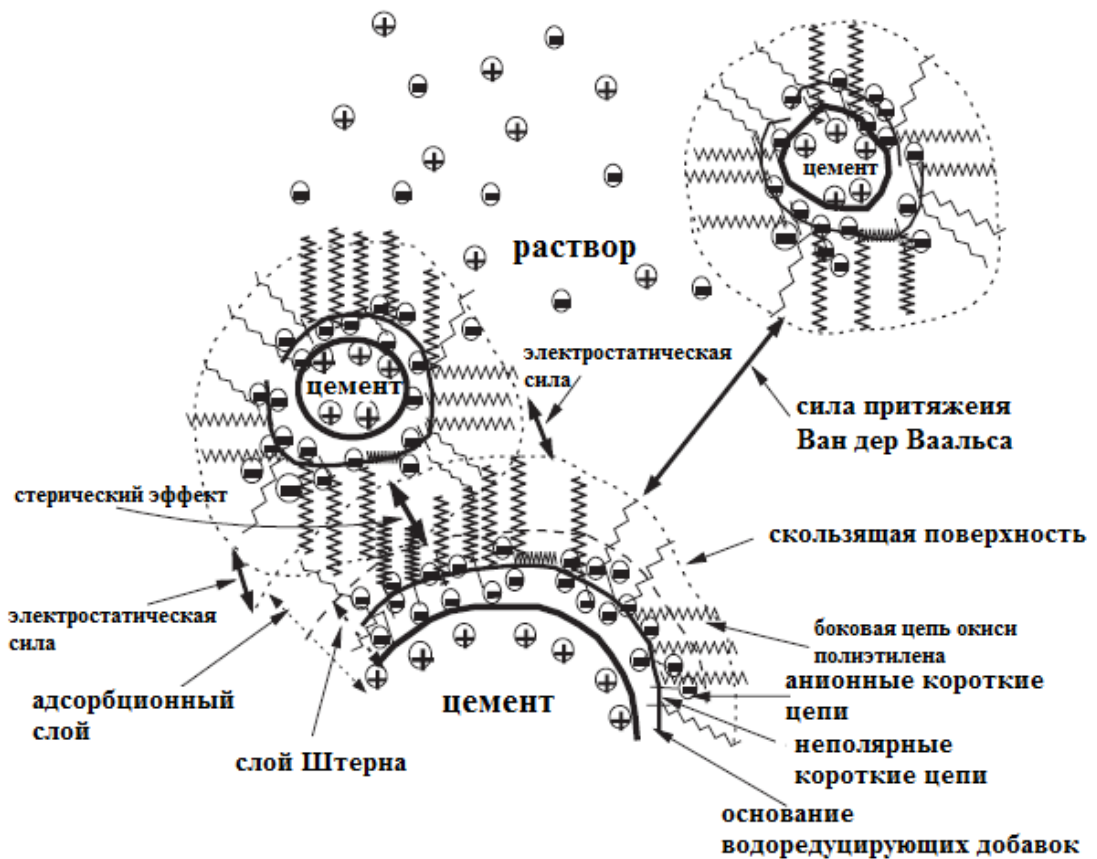


Рисунок 1.12 - Схематическое изображение адсорбции и отталкивания для частиц цемента [106]

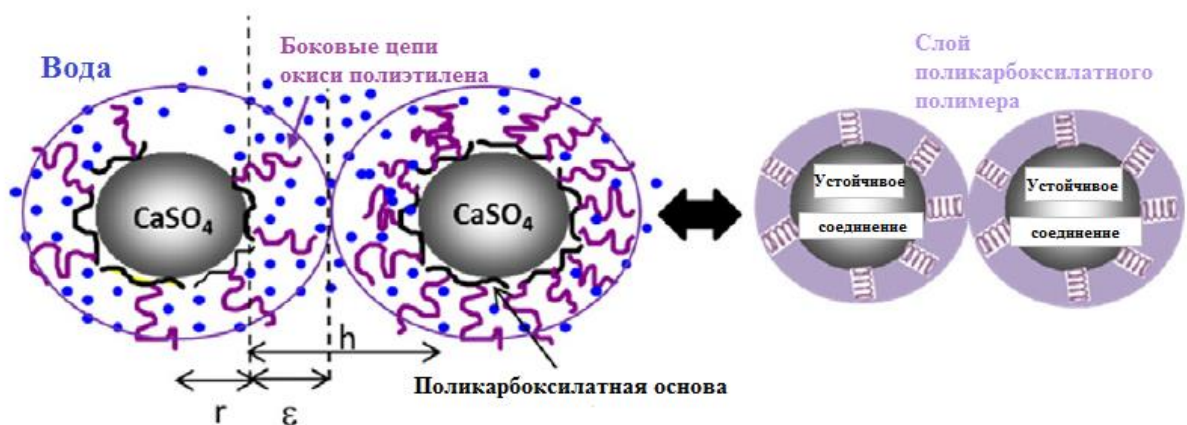


Рисунок 1.13 - Схематическое изображение поведения поликарбоксилатной полимерной добавки с гипсовым вяжущим [61]

В таблице 1.5 приведены систематизированные данные о механизме действия пластифицирующих добавок и проявлении ими различного рода эффектов.

Таблица 1.5 – Механизмы и эффекты действия пластификаторов и суперпластификаторов [77]

Добавка	Пластификатор	Суперпластификаторы			
		Синтетические соединения		Синтетические соединения нового поколения	
Происхождение	Побочный продукт производства бумаги				
Химическая основа	лигносульфонат	сульфированный нафталин-формальдегид	сульфированный меламин-формальдегид	полиоксид поликарбонилат	полиоксид акриловый
Форма молекул					
Механизм действия (отгалкивания)	электростатическое	электростатическое и стерическое	электростатическое и стерическое	стерическое и электростатическое	стерическое
Эффекты:					
Адсорбция	++	+++	+++	++	++
Отгалкивание	+	+	+	++	+++
Водоредуцирование	+	++	+	+++	++
Сохранность консистенции	+	+	++	+++	+++
Воздуховлечение	++	+	0	+	++
Замедление гидратации	++	+	+	++	++

Анализируя различные теории гидратации полугидрата сульфата кальция, А. Пундир и др. [2] выделяют механизмы, ускоряющие реакцию гидратации в присутствии суперпластификатора. Они включают: 1) дисперсионное действие суперпластификатора через адсорбцию на поверхности гипса, и 2) формирование молекулами суперпластификатора комплексов с ионами кальция, которые ускоряют зародышеобразование и получение дигидрата сульфата кальция.

Суперпластификатор увеличивает скорость зародышеобразования кристаллов дигидрата путем повышения растворимости и благодаря растворению β -полуhydrата сульфата кальция. Фактически, считается, что процесс гидратации включает в себя адсорбцию комплексов, сформированных химическим взаимодействием функциональных групп ионов молекул суперпластификатора и ионов кальция. На рисунке 1.14 показано, как формируются комплексы при реагировании ионного сульфоната с ионами кальция, полученными из вяжущего на основе β -полуhydrата сульфата кальция. Полученные комплексы заполняют поровое пространство в гипсовой матрице и оказывают влияние на морфологию кристалла дигидрата сульфата кальция, что подтверждается исследованиями микроструктуры образцов вяжущего (рисунок 1.15).

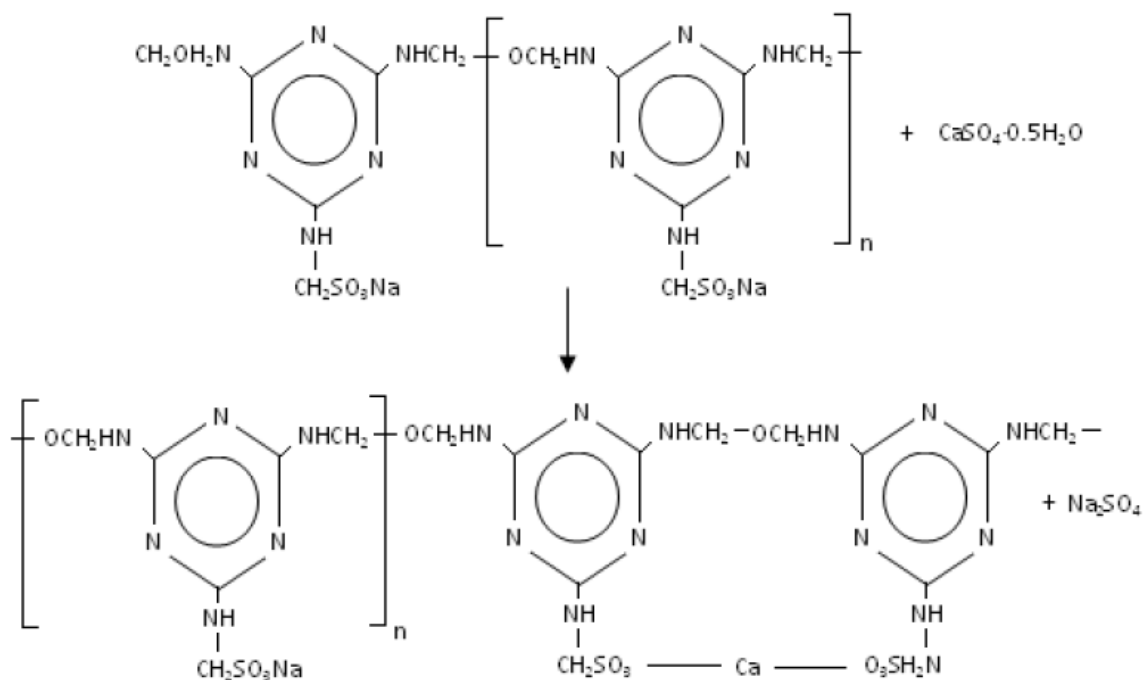


Рисунок 1.14 - Реакция суперпластификатора на основе сульфированного меламинаформальдегида с вяжущим на основе β -полуhydrата сульфата кальция

[2]

По рисунку 1.15-А можно заметить, что в процессе гидратации β -полуhydrата сульфата кальция формируются хаотично ориентированные

чешуйчатые и игловидные кристаллы, также в матрице наблюдается присутствие некоторых пластинчатых кристаллов. На рисунках 1.15-Б и 1.15-В видно, что добавление суперпластификатора значительно изменяет морфологию получаемых кристаллов дигидрата сульфата кальция.

Смесь β -полуводрата с суперпластификатором представляет собой гомогенную структуру хорошо развитой и распределенной сети кристаллов гипса. На снимках микроструктуры заметна плотная и компактная масса хорошо оформленных призматических, кубических и гексагональных кристаллов [2].

Адсорбция суперпластифицирующей добавки на поверхности вяжущего приводит к образованию гелевидной субстанции, которая заполняет поры гипсовой матрицы. Кроме того, многими исследователями поддерживается тот факт, что частицы суперпластификатора действуют как своего рода связывающий агент, который усиливает межкристаллическое связывание между кристаллами гипса. Это приводит к повышению прочности и водостойкости модифицированного продукта [107-110].

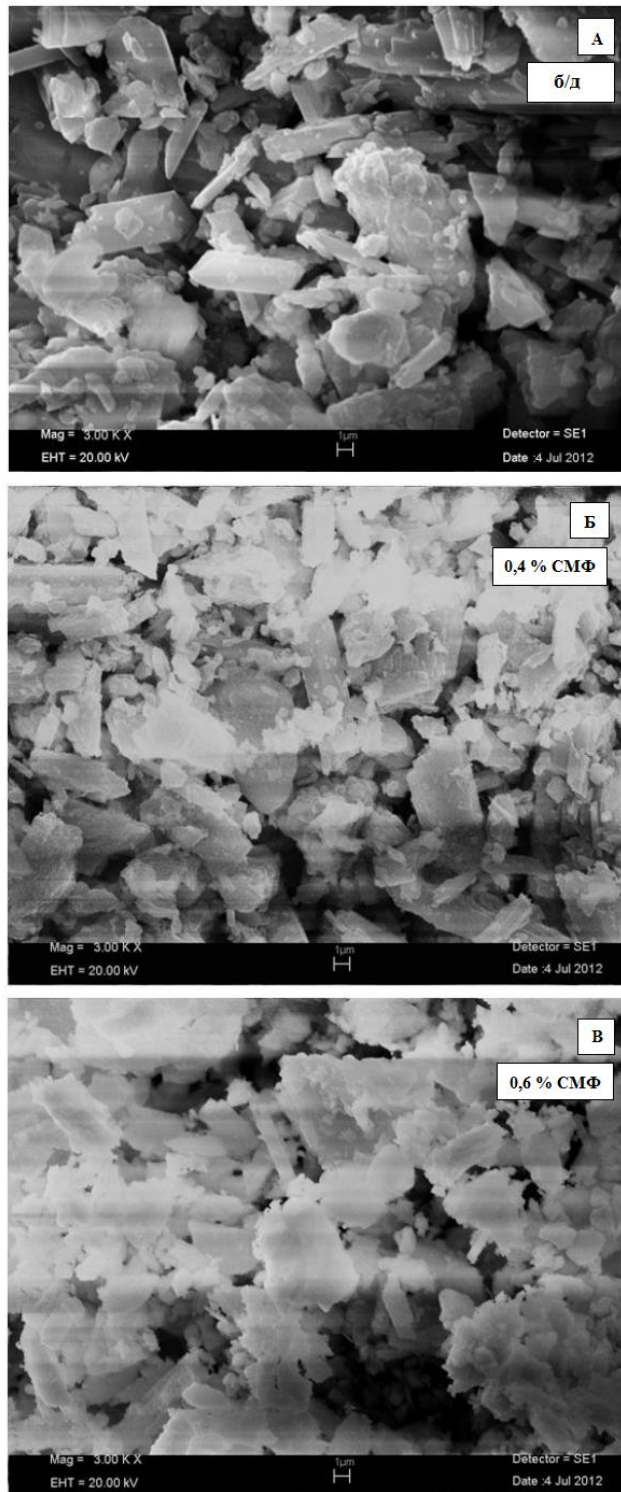


Рисунок 1.15 - Фотографии СЭМ гидратированного вяжущего на основе β -полугидрата сульфата кальция:

А – без добавки; Б – с добавлением 0,4 % СМФ; В – с добавлением 0,6 % СМФ [2]

1.5 Выводы по аналитическому обзору

1. Основным материалом для изготовления пористых форм, используемых в керамической промышленности, по-прежнему остается гипсовое вяжущее. Данный материал прост в использовании, имеет невысокую стоимость, отвечает требованиям высокой водопоглощающей способности. Однако формы из гипса имеют ряд недостатков, основным из которых является низкий срок службы. При этом, большие объемы производства керамических изделий технического назначения требуют повышения качественных характеристик и производительности гипсовых форм.

2. Недостаточно изученными являются вопросы совершенствования составов гипсовых материалов, используемых в качестве формовочных в керамической промышленности, для улучшения эксплуатационных характеристик форм.

3. В литературных источниках упоминается использование смеси вяжущих на основе α - и β -полугидратов сульфата кальция в качестве формовочного материала для изготовления пористых форм. Однако данных о составе и свойствах подобных материалов недостаточно.

Индивидуальность каждой фазы и проявление своих особенностей оказывает влияние на свойства многофазового вяжущего вещества в целом. Таким образом, применение многофазового вяжущего позволяет использовать преимущества каждой фазы для достижения определенных физико-механических характеристик материала и технологических целей производства.

Использование смеси вяжущих на основе α - и β -полугидратов сульфата кальция предположительно позволит получить материал, имеющий одновременно высокий уровень прочности - за счет присутствия α -полугидрата сульфата кальция, и водопоглощения - за счет присутствия β -полугидрата сульфата кальция.

4. Основные пути повышения качества вяжущего материала и долговечности изделий на их основе заключаются в использовании добавок различной направленности. В последние десятилетия для регулирования свойств

вяжущих материалов, в особенности, цементных систем, применяют пластифицирующие добавки. Их преимуществом является комплексное воздействие на свойства вяжущих материалов, отражающееся в изменении водопотребности, прочности, сроков схватывания, пористости и водопоглощения.

Среди наиболее эффективных можно выделить добавки на меламинформальдегидной и поликарбонатной основе.

5. Современные исследования зарубежных и отечественных ученых сосредоточены на разработке и эффективном применении суперпластификаторов и гиперпластификаторов в растворных и бетонных смесях, при разработке материалов строительного назначения. Поэтому, важной задачей в этой области является оценка эффективности пластифицирующих добавок, широко используемых в цементных системах, и для гипсовых смесей – исследование влияния добавок на свойства и структурные особенности гипсового материала, изучение механизма действия добавок в данных системах.

Кроме того, неизученным является вопрос использования пластифицирующих добавок для изготовления пористых гипсовых форм, в частности, влияние добавок на поровую структуру, всасывающую способность материала, технологичность их применения.

6. Одними из основных технологических факторов, влияющих на конечные свойства гипсового материала, являются: водогипсовое соотношение, температура воды затворения, время и скорость перемешивания гипса с водой.

Определение оптимальных величин указанных параметров применительно к изготовлению крупногабаритных пористых форм позволит стабилизировать свойства и получить максимальную эффективность их работы при производстве керамических изделий.

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Исходные материалы

2.1.1 Гипсовые вяжущие и их характеристики

В работе использовали гипсовые вяжущие на основе: α -модификации полугидрата сульфата кальция (α -ПГ) – гипс марки ГВВС-16 (Г-16) (ЗАО «Самарский гипсовый комбинат»), β -модификации полугидрата сульфата кальция (β -ПГ) – гипс марки Г-5 Б II (Г-5) (ООО «Пешеланский гипсовый завод»). Технические характеристики используемых гипсовых вяжущих в соответствии с данными производителей представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Технические характеристики гипсовых вяжущих [111, 112]

Наименование показателя	Марка гипсового вяжущего	
	Г-16	Г-5
Нормальная густота (стандартная консистенция), %	39	60
Сроки схватывания: начало (мин.) конец (мин.)	не ранее 4,5 не позднее 20	не ранее 6 не позднее 30
Степень помола (остаток на сите с размерами ячеек в свету 0,2 мм), %	не более 1	не более 1
Предел прочности при сжатии образцов-балочек в возрасте 2 часов (МПа)	16,0	5,0

Качественный рентгенофазовый анализ порошков гипсовых вяжущих показал наличие кристаллических фаз: основные - бассанит $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (монокл.), сопутствующие - ангидрит CaSO_4 (орторомб.), доломит CaMgC_2O_6 (гексаг.), α -кварц SiO_2 (гексаг.).

В настоящей работе проводили исследование микроструктуры гипсовых образцов, испытания выполняли методом сканирующей электронной микроскопии с поверхности грани и скола образцов. Результаты анализа для вяжущих на основе α -ПГ (Г-16) и β -ПГ (Г-5) представлены на рисунке 2.1 и в таблице 2.2.

Структура гипсового камня представляет собой пористый продукт и состоит преимущественно из хаотично расположенных кристаллов игольчатой и столбчатой форм (диаметром около 1 мкм и длиной около 10-20 мкм). На поверхности и в объеме образцов обнаруживаются крупные сферические поры диаметром приблизительно 100-200 мкм. Кристаллическая гипсовая матрица выглядит неупорядоченно.

Таблица 2.2 – Морфология пор в образцах, полученных из вяжущих на основе α -ПГ и β -ПГ (В/Г = 0,8)

Образец	Морфология пор		
	Сферическая	Неправильная и округлая	Межкристаллическая
β -ПГ	Размер: до 100 мкм. Внутри крупных пор наблюдаются поры меньшего размера.	Размер: 10-50 мкм	Небольшое количество
α -ПГ	Размер: 50-200 мкм. Поверхность гладкая, образована игольчатыми кристаллами.	Размер: 10-50 мкм	По границам кристаллов

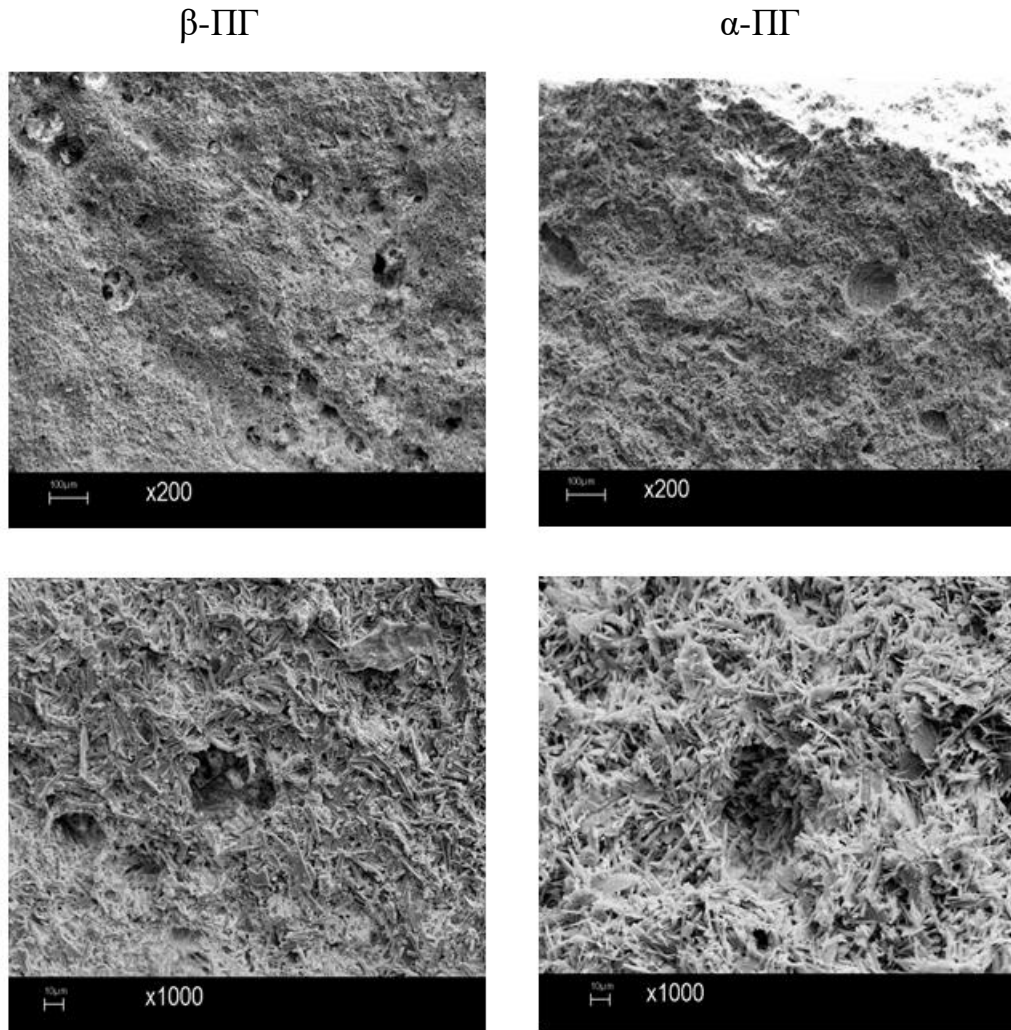


Рисунок 2.1 - Микроструктура образцов из вяжущих на основе β -ППГ и α -ППГ при увеличении 200^{\times} и 1000^{\times}

2.1.2 Химические добавки

В работе использовали пластифицирующие добавки на меламинаформальдегидной и поликарбоксилатной основе. Технические характеристики добавок представлены в таблице 2.3. Выбор указанных добавок обусловлен эффективностью их действия в гипсовых и цементных системах согласно литературным данным.

Таблица 2.3 – Технические характеристики пластифицирующих добавок для вяжущих материалов [113-115]

Обозначение	СМФ1	СМФ2	ПК1	ПК2	ПК3	ПК4	ПК5
Тип	Melment F 15 G	Мелаксол 45 (МФ)	Melflux 5581 F	Sika ViscoCrete- G2	PC-1701	DM-907	Sika ViscoCrete 225 P
Химическая основа	Меламинформальдегид		Поликарбоксилат				
Цвет	белый	белый	желтоватый	желтоватый	белый	белый	белый
Насыпная плотность, г/дм ³	550-850	-	300-600	-	400-580	440-580	500-700
Рекомендуемая дозировка (мас. %)	0,20-2,00	-	0,05-0,30	0,05-0,80	0,10-0,30	0,10-0,30	0,05-0,50
Рекомендуемое вяжущее	Гипс	Гипс	Портланд-цемент, гипс	Гипс	Портланд-цемент, гипс	Портланд-цемент, гипс	Гипс
Срок хранения	2 года	-	1 год	1 год	-	-	2 года

2.2 Методы исследования

2.2.1 Подготовка и смешивание исходных материалов

Получение смеси вяжущих проводили следующим способом: взвешивали вяжущие из α - и β -полугидратов сульфата кальция в определенном соотношении и тщательно смешивали их вручную.

Модифицированный гипсовый материал получали следующим образом: пластифицирующие добавки вводили в воду затворения, растворяли их и полученный раствор смешивали с гипсовым вяжущим.

Приготовление гипсового теста при изготовлении крупногабаритных форм осуществляли при одинаковых условиях: температура воды затворения составляла от 18 до 20 °С, температура гипсового вяжущего – от 23 до 26 °С.

2.2.2 Методика исследования физико-механических свойств гипсовых материалов

Нормальную плотность и пластифицирующий эффект добавок определяли путем измерения диаметра расплыва гипсового теста на приборе Суттарда в соответствии с ГОСТ 23789-2018 [116].

Определение сроков схватывания гипсового теста без добавок или в присутствии пластификаторов осуществляли на автоматическом приборе Вика (рисунок 2.2) в соответствии с ГОСТ 23789-2018.



Рисунок 2.2 - Автоматический прибор Вика «Vicatronic» E044N

Определение прочности образцов из гипсовых вяжущих без добавок или с пластифицирующими добавками осуществляли при помощи гидравлического прессы ПГМ-100МГ4 (рисунок 2.3) в соответствии с требованиями ГОСТ 23789 – 2018. Размеры гипсовых образцов составляли 40×40×160 мм. Прочность образцов определяли через 2 ч после контакта гипсового вяжущего с водой.



Рисунок 2.3 - Пресс испытательный гидравлический малогабаритный
ПГМ-100МГ4

Определение водопоглощения гипса согласно ГОСТ 23789 – 2018 проводили на половинках образцов-балочек, предварительно высушенных при температуре $(50 \pm 2) ^\circ\text{C}$ до постоянной массы.

Водопоглощение гипса W в процентах вычисляли по формуле:

$$W = \frac{m_1 - m}{m} \cdot 100 \%, \quad (2)$$

где m – масса сухого образца, г;

m_1 – масса образца, насыщенного водой, г.

Определение открытой пористости проводили на половинках образцов-балочек, предварительно высушенных при температуре $(50 \pm 2)^\circ\text{C}$ до постоянной массы.

Открытую пористость гипса Π в процентах вычисляли по формуле:

$$\Pi = \frac{m_1 - m}{V \rho_{\text{в}}} \cdot 100 \%, \quad (3)$$

где m – масса сухого образца, г;

m_1 – масса образца, насыщенного водой, г;

V – объем образца, см^3 ;

$\rho_{\text{в}}$ – плотность воды, $\text{г}/\text{см}^3$.

Определение пористости и водопоглощения осуществляли на количестве образцов, равном не менее трех. Вычисления проводили с точностью 0,01 %.

Определение капиллярного водопоглощения $W_{\text{к}}$ проводили аналогично методике, описанной в ГОСТ Р 58277-2018 [117]. Сущность метода заключается в определении массы воды, поглощенной высушенным до постоянной массы образцом при атмосферном давлении за счет капиллярных и адсорбционных сил.

Для испытания изготавливали образцы-балочки размером $40 \times 40 \times 160$ мм. После изготовления выдерживали их в течение 28 сут. на воздухе. Далее разламывали их поперек продольных граней и получали образцы размером $40 \times 40 \times 80$ мм. Высушивали образцы до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре $(50 \pm 2)^\circ\text{C}$. Зачищали одну торцевую грань образцов, а четыре продольные грани покрывали водонепроницаемым составом – расплавленным парафином.

Подготовленные образцы помещали в ванну торцевой частью на металлическую сетчатую подставку. Ванну заполняли водой ($t_{\text{воды}} = (20 \pm 2)^\circ\text{C}$) так,

чтобы торец был погружен в воду на 5-10 мм, уровень воды поддерживался постоянным. Схематическое изображение приспособления для определения капиллярного водопоглощения представлено на рисунке 2.4.

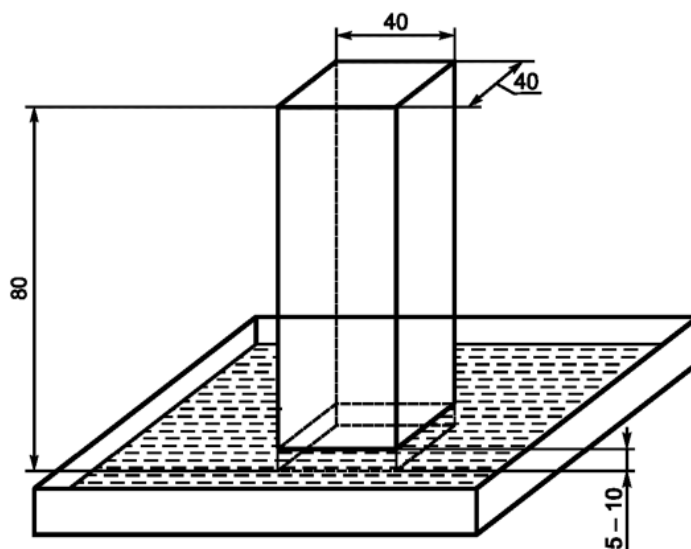


Рисунок 2.4 – Схема приспособления для определения капиллярного водопоглощения [117]

Через 10 мин после погружения образцы извлекали из ванны, удаляли избыток воды с поверхности образцов при помощи влажной ткани и сразу взвешивали образцы с погрешностью $\pm 0,01$ г. Затем снова погружали образцы в воду на подставку. Через 90 мин образцы повторно извлекали из ванны, так же удаляли избыток воды и взвешивали с погрешностью $\pm 0,01$ г.

Капиллярное водопоглощение W_k вычисляли по формуле:

$$W_k = K (m_{90} - m_{10}), \quad (4)$$

где m_{90} – масса образца при насыщении водой в течение 90 мин, кг;

m_{10} – масса образца при насыщении водой в течение 10 мин, кг;

K – коэффициент капиллярного водопоглощения, вычисленный по формуле

$$K = \frac{1}{S\sqrt{t}}, \quad (5)$$

где S – площадь торцевой грани, m^2 ;

t – время проведения эксперимента, мин.

$$K = \frac{1}{0,0016\sqrt{80}} = 69,93 \text{ 1}/(m^2 \cdot \text{мин}^{0,5}). \quad (6)$$

Результаты испытаний вычисляли по среднеарифметическому значению результатов 6-ти образцов, округленное до 0,1 кг/(м²·мин^{0,5}).

2.2.3 Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроструктурный анализ

Структурные особенности гипсовых материалов оценивали методом сканирующей электронной микроскопии при помощи универсального аналитического растрового микроскопа EVO 40 XVP (Zeiss).

Картограмму распределения элементного состава материалов производили при помощи системы рентгеноспектрального микроанализа Quantax 400 (Bruker).

2.2.4 ИК-спектроскопия

Одним из основных методов идентификации полимерных материалов является ИК-спектроскопия, которая позволяет проводить анализ на основе полос поглощения, присущих каждому отдельному соединению.

Измерения проводили с использованием инфракрасного Фурье-спектрометра Nicolet iS50 с приставкой диффузного отражения DiffusIR™ в области частот от 4000 до 400 см⁻¹. Образцы изготавливали в виде таблеток твердого вещества с KBr.

2.2.5 Определение размера пор

Определение размера пор гидратированного гипсового материала проводили, используя метод низкотемпературной адсорбции. Метод БЭТ является предпочтительным для изучения структуры гипсовой системы, так как метод ртутной порометрии не подходит для данного материала из-за малого размера пор [83].

2.2.6 Методика исследования кинетики набора керамических изделий в гипсовых формах

Общепринято, что отработка технологии формования керамических заготовок в гипсовых формах начинается с изучения кинетики набора шликерной массы на опытных экспериментальных образцах. Это связано с тем, что скорость набора керамической заготовки напрямую зависит от всасывающей способности пористой формы.

Для осуществления эксперимента изготавливали пористые формы из гипсовых вяжущих различного состава. Конструкция гипсовых форм для изучения кинетики набора керамической массы представлена на рисунке 2.5.

После изготовления формы сушили при $t = (55 \pm 2) ^\circ\text{C}$ до постоянной массы, затем проводили их сборку с органическим стеклом при помощи резиновых лент, закрепляли на стекле отрезки миллиметровой бумаги для отслеживания изменений и отмечали нулевую точку, соответствующую активной рабочей поверхности формы.

Исследование осуществляли следующим образом: водный шликер на основе кварцевого стекла заливали через литники (1), находящиеся в верхней части гипсовых форм, в полость для формирования образца (2), засекали время начала эксперимента. С течением времени на боковой поверхности гипсовой формы (4) наблюдали появление темной полосы (3), означающее впитывание пористой поверхностью формы влаги из шликера.

Одновременно с этим наблюдали за изменением толщины керамической массы, набираемой на поверхности гипсовой формы. Скорость набора заготовок и влагопоглощения формы контролировали визуально с помощью миллиметровой бумаги.

Метод основан на данных о комплексном определении характеристик процесса шликерного литья керамических материалов [118] и эффективен для анализа продолжительного процесса литья толстостенных изделий, получаемых наливным методом.

Исследование проводили с использованием шликера на основе кварцевого стекла, влажность шликера варьировалась в диапазоне от 14 до 16 %. Суспензии кварцевого стекла, полученные одностадийным методом, имеют свойства: плотность 1,87-1,90 г/см³, содержание частиц размером до 5 мкм 20-35 %, более 63 мкм 4,0-7,6 % [8].

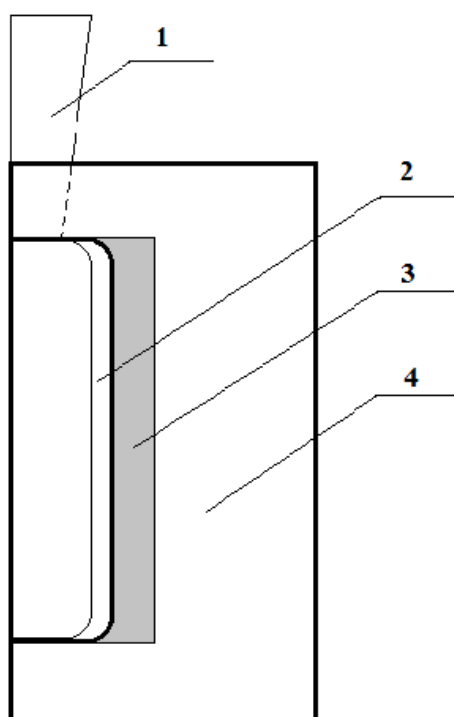


Рисунок 2.5 – Устройство для изучения кинетики набора керамических заготовок:

1 – литниковая емкость; 2 – набираемая керамическая масса в полости для формирования образца; 3 – поверхностный слой формы, впитывающий влагу из шликера; 4 – гипсовая форма

2.2.7 Методика исследования кинетики тепловыделения в процессе гидратации гипсовых вяжущих

Гидравлическую активность материалов на основе α -, β -полугидратов сульфата кальция, а также модифицированных гипсовых вяжущих определяли путем измерения температурных изменений в процессе реакции гидратации при помощи лабораторной установки (полуадиабатического калориметра).

Температурно-временной мониторинг твердения гипсовой системы проводили аналогично методике проведения исследований при помощи калориметра термосного типа [119].

Установка представляет собой термоконтэйнер, внутрь которого помещали лабораторную емкость с образцом материала (гипсового теста). Термопару погружали непосредственно в гипсовое тесто на глубину 15-20 мм от верхней поверхности образца. Запись температурных изменений осуществлялась автоматически при помощи электронного самописца.

2.2.8 Определение плотности керамических заготовок

Определение кажущейся плотности необожженного керамического материала

Сущность метода определения кажущейся плотности необожженного керамического материала (сырца) заготовок заключается в измерении объема запарафинированных образцов известной массы методом гидростатического взвешивания [120].

Образцы керамического материала высушивали до постоянной массы в сушильном шкафу и охлаждали в эксикаторе до комнатной температуры, затем определяли их массу.

Парафин нагревали до $t = 65-70$ °С. Образцы окунали в расплавленный парафин так, чтобы на них образовалась сплошная тонкая пленка. Образцы, покрытые тонкой пленкой парафина, охлаждали при комнатной температуре в

течение 2 ч и взвешивали сначала на воздухе, а затем в насыщающей жидкости (воде).

Схема устройства для гидростатического взвешивания образцов представлена на рисунке 2.6.

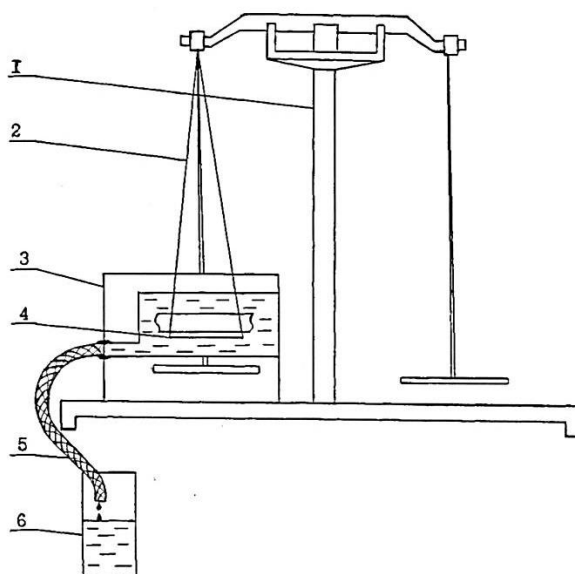


Рисунок 2.6 – Схема устройства для гидростатического взвешивания [120]:

1 – весы; 2 – подвеска; 3 – ванна; 4 – платформа для образца; 5 – резиновая трубка; 6 – емкость для излишек дистиллированной воды

Кажущуюся плотность сырца $\rho_{\text{каж.}}^c$, г/см³, вычисляли по формуле:

$$\rho_{\text{каж.}}^c = \frac{m_0}{\frac{m_1 - m_2}{\rho_{\text{в}}} \cdot \frac{m_1 - m_0}{\rho_{\text{п}}}}, \quad (7)$$

где m_0 – масса высушенного образца, г;

m_1 – масса образца, покрытого слоем парафина, взвешенного на воздухе г;

m_2 – масса образца, покрытого слоем парафина, взвешенного в воде г;

$\rho_{\text{в}}$ – плотность воды, г/см³;

$\rho_{\text{п}}$ – плотность парафина, равная 0,91 г/см³.

Определение кажущейся плотности обожженного керамического материала

Кажущуюся плотность обожженного керамического материала крупногабаритных заготовок определяли двумя методами: неразрушающим методом ультразвукового контроля и методом гидростатического взвешивания.

Первый метод основан на установлении экспериментальной зависимости между скоростью распространения продольных ультразвуковых колебаний в кварцевой керамике и ее плотностью. Расчет скорости ультразвуковых колебаний (УЗК) производили по результатам измерения толщины стенки и времени распространения ультразвука в заданных участках заготовки.

Сущность метода определения кажущейся плотности обожженных керамических образцов по ГОСТ 2409-2014 [121] заключается в определении массы сухого образца, затем массы образца после вакуумирования и насыщения смачивающей жидкостью (водой) методом гидростатического взвешивания и на воздухе.

ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПОРИСТЫХ ГИПСОВЫХ ФОРМ ДЛЯ ЛИТЬЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

3.1 Подбор технологических параметров изготовления гипсовых форм

Качество поверхности крупногабаритной гипсовой формы зависит от многих факторов, включая технологические параметры процесса изготовления. Точность количественного соотношения компонентов, температура воды затворения, чистота используемого оборудования, время засыпки, выдержки и перемешивания гипса с водой, скорость перемешивания, время заливки раствора в каркас формы, оптимальное время извлечения модели из формы после схватывания материала – всё это в совокупности определяет работоспособность гипсовой формы для литья керамических заготовок.

На основании литературных данных и опыте работы по изготовлению крупногабаритных пористых форм в настоящей работе были выбраны и рассмотрены более подробно такие параметры как температура воды затворения и время перемешивания гипсового теста.

3.1.1 Температура воды затворения

Температура материалов, используемых для изготовления гипсовых форм, оказывает влияние на некоторые их свойства. Так, высокая температура воды затворения приводит к ускорению времени схватывания, и наоборот. Согласно одним литературным данным [23, 122], оптимальной температурой воды для приготовления гипсовой суспензии считается 15-25 °С. Теплую воду выше 30 °С применять нежелательно, это приводит к быстрой кристаллизации гипса с излишним выделением тепла и увеличением объемного расширения. Согласно другим данным [37], для приготовления гипсового раствора из формовочного гипса необходимо использовать воду температурой 35-40 °С.

С целью определения оптимального диапазона температуры воды затворения, используемой при изготовлении гипсовых форм для литья крупногабаритных заготовок из водных шликеров, были проведены испытания при различной температуре воды. Оптимальный диапазон подразумевает получение стабильных свойств гипсового материала.

В таблице 3.1 представлены данные о влиянии температуры воды на сроки схватывания вяжущего. Установлено, что использование воды температурой более 20 °С нецелесообразно, так как приводит к значительному ускорению схватывания материала. Быстрое схватывание (начало – менее 15 мин) материала нежелательно при изготовлении крупногабаритных форм высотой до 1500 мм, так как затрудняет своевременную заливку раствора в полость между металлическим каркасом формы и моделью, что в результате приводит к различию свойств (плотности, пористости, водопоглощения) материала по высоте или появлению дефектов поверхности формы (растрескиванию). Стоит также отметить, что при большой вязкости гипсового теста вовлеченный при перемешивании и заливке воздух, удерживается в материале и проявляется на рабочей поверхности форм в виде крупных раковин. Наличие локальных дефектов приводит к быстрому ухудшению качества рабочей поверхности форм и необходимости их частой замены (перегипсовки).

При температуре воды менее 10 °С сроки схватывания гипсового теста сильно замедляются, что приводит к увеличению времени операции изготовления гипсовой формы, соответственно, снижению производительности всего процесса.

Таблица 3.1 – Влияние температуры воды затворения на сроки схватывания
гипсового вяжущего

№ образца	Температура воды, °С	Сроки схватывания, мин	
		начало	конец
1	5	20,0	25,0
2	10	17,5	22,0
3	15	17,5	21,5
4	20	17,5	21,5
5	25	14,5	18,0
6	30	14,5	18,5
7	35	13,5	17,0
8	40	14,0	17,5

Далее, в процессе контроля параметров изготовления гипсовых форм при каждой перегипсовке была измерена температура воды затворения, определены пористость и водопоглощение материала. Результаты испытаний представлены на рисунке 3.1.

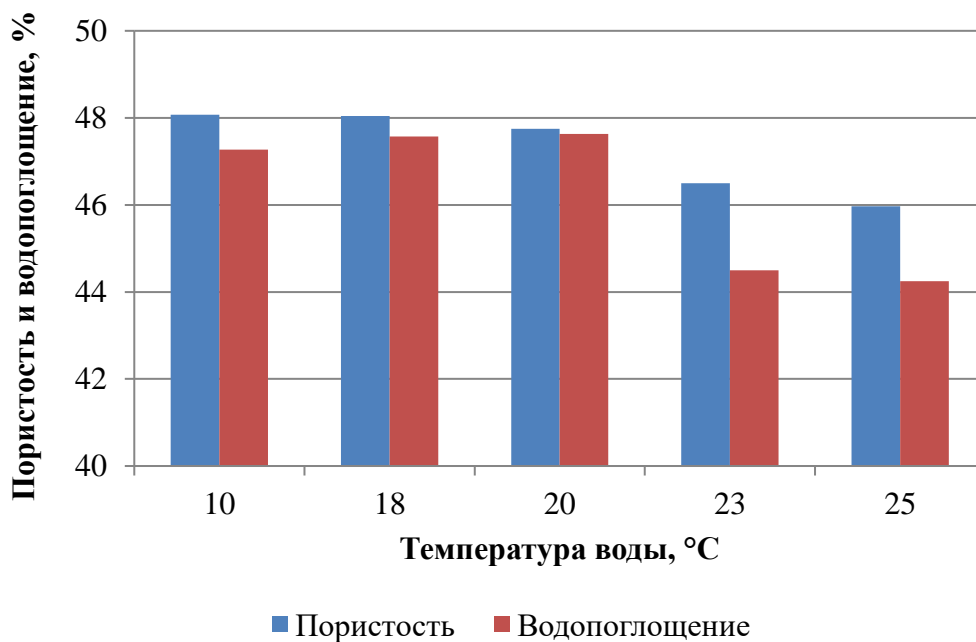


Рисунок 3.1 - Зависимость пористости и водопоглощения форм
от температуры воды затворения

Исследование показало, что с увеличением температуры воды более 20 °С увеличивается разница между значениями пористости и водопоглощения ($P \gg W$). Данное явление, вероятно, связано с тем, что гипсовый образец, изготовленный при высокой температуре воды затворения, имеет замкнутые воздушные включения, не участвующие в капиллярном отсосе влаги из шликера.

Установлено, что при контроле температурных параметров изготовления гипсовых форм становится возможным подбор оптимального времени засыпки, насыщения и перемешивания вяжущего для каждого типа изделия, обеспечивающие удобоукладываемость раствора во время заливки. Диапазон температуры воды от 10 °С до 20 °С обеспечивает стабильные свойства приготавливаемого материала.

3.1.2 Время перемешивания гипсового теста

Особенность изготовления изделий из гипсовых материалов заключается в том, что их следует равномерно загружать в заполненную водой емкость или работающий смеситель, так предотвращается комкование вяжущих и происходит достаточно хорошее смешивание компонентов.

Наряду с водогипсовым соотношением и температурой используемой воды, большое влияние на технологические свойства гипсового теста оказывает время перемешивания. Длительность перемешивания, которая в зависимости от состава смеси и особенностей технологии может составлять от нескольких секунд до нескольких минут, решающим образом изменяет подвижность и сроки схватывания смеси, а также прочность гипсового изделия.

Время перемешивания является самым удобным параметром для регулирования стабильности технических характеристик гипсовых форм.

На данном этапе работы проводили изучение свойств материала в зависимости от времени перемешивания гипсовой смеси. Водогипсовое соотношение равно 0,8, температура воды затворения – (19±1) °С.

В таблице 3.2 представлены данные о влиянии времени перемешивания гипса с водой на время схватывания материала.

Таблица 3.2 - Влияние времени и скорости перемешивания на сроки схватывания гипсового теста и наличие дефектов на поверхности формы

Время перемешивания гипса с водой, мин	Режим перемешивания*	Сроки схватывания, мин		Количество раковин на рабочей поверхности формы, шт/м ²
		начало	конец	
2,0	1	20,5	26,5	20-25
	2			10-20
2,3	1	19,5	25,0	5-10
	2			5-10
2,5	1	18,0	23,5	5-10
	2			0-5
2,7	1	17,5	22,5	0-5
	2			0-2
2,8	1	17,0	22,0	0-5
	2			0-2
3,0	1	17,0	21,5	5-10
	2			0-5
3,5	1	16,5	20,5	10-15
	2			10-15
4,0	1	16,0	20,0	15-20
	2			10-15

*Режим перемешивания:
 1 – на протяжении всего времени с одной скоростью ~500 об/ мин;
 2 – в два этапа: 1) на протяжении 2/3 времени перемешивания – со скоростью ~500 об/ мин, затем 2) 1/3 времени перемешивания – со скоростью ~150 об/мин.

Гипсовое тесто приготавливали следующим образом. Заливали воду в мешалку, туда же засыпали гипс в течение от 1,0 до 2,5 мин. После засыпки гипса в воду и перед смешиванием компонентов смесь выдерживали в течение от 1,0 до 2,0 мин для самостоятельного насыщения частиц вяжущего водой и выхода вовлеченного воздуха. Далее смесь перемешивали в течение времени от 2,0 до 4,0 мин.

Увеличение времени перемешивания уменьшает время схватывания гипса и наоборот. Таким образом, слишком длительное время перемешивания (более 4 мин) существенно уменьшает время схватывания гипса, что приводит к нарушению процесса кристаллизации, и что, в свою очередь, уменьшает механическую прочность формы и негативно влияет на способность материала впитывать влагу.

В свою очередь, слишком короткое время перемешивания (менее 2 мин) приводит к получению гетерогенного гипсового теста с присутствием непрореагировавших комков гипса, что впоследствии проявляется в образовании большого количества крупных пор в материале, а также раковин и трещин на поверхности формы.

Для мешалки спирального типа был подобран оптимальный режим перемешивания гипса с водой, заключающийся в поэтапном изменении скорости вращения. Сущность метода заключается в следующем. На первом этапе скорость вращения составляет ~500 об/мин, перемешивание при заданной скорости осуществляется в течение $2/3$ от общего времени (от 1 до 3 мин). На втором этапе скорость вращения снижают до ~150 об/мин и продолжают перемешивать в течение оставшихся $1/3$ от общего времени (до 1 мин). Таким образом, перед завершением процесса снижается количество вовлекаемого в раствор воздуха, который непосредственно влияет на присутствие в материале пор и раковин крупного размера (диаметром более 3 мм).

Результаты определения сроков схватывания материала, полученного одностадийным и двухстадийным методами перемешивания, показали, что они остаются неизменны.

Предложенный метод в совокупности с выбором оптимального времени перемешивания позволил сократить число дефектов в виде раковин на рабочей поверхности форм на 50-100 %. Минимизация дефектов положительно сказывается на сроке службы форм.

ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МНОГОФАЗОВЫХ ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ

4.1 Исследование физико-механических свойств гипсовых материалов, полученных из смеси вяжущих на основе α - и β -полугидратов сульфата кальция

Общеизвестным является тот факт, что при одних и тех же значениях водогипсового соотношения вяжущие на основе α -полугидрата сульфата кальция (α -ПГ) обладают высокой прочностью по сравнению с вяжущими на основе β -полугидрата сульфата кальция (β -ПГ). Однако, при этом пористость и водопоглощение гипсового камня, полученного из α -полугидрата, будет значительно ниже, чем у образца из β -полугидрата сульфата кальция.

В керамической промышленности для изготовления литевых гипсовых форм используют гипс как на основе β -полугидрата, так и на основе α -полугидрата сульфата кальция. Применение β -ПГ объясняется дешевизной материала, при этом его свойства позволяют получать формы для изготовления малогабаритных изделий. Применение α -ПГ предпочтительно в технологии изготовления крупногабаритных сложнопрофильных форм, что объясняется высокой прочностью исходного материала и более медленными сроками схватывания. Однако срок службы таких форм достаточно невысок ввиду того, что для увеличения пористости материала и осуществления беспрепятственной заливки гипсового раствора в каркас формы требуется высокая текучесть, которая достигается за счет значительного увеличения водогипсового соотношения (В/Г). Следовательно, повышение В/Г уменьшает прочность формы, что приводит к снижению её срока службы.

Основные требования к пористой форме для литья керамических изделий из водных шликеров включают следующие параметры: использование гипсового вяжущего марки не ниже Г-10, время начала схватывания – не ранее 15 мин, пористость и водопоглощение материала формы – от 40 до 55 %.

В соответствии с данными требованиями при изготовлении форм для литья используют вяжущее марок Г-13 и Г-16, а для достижения необходимых значений времени начала схватывания, пористости и водопоглощения, водогипсовое соотношение увеличивают до $V/\Gamma = 0,8$. В таблице 4.1 представлены характеристики материала, используемого для изготовления пористых форм.

Таблица 4.1 – Характеристики материала для изготовления пористых форм

Характеристика	Значения для гипсового вяжущего марки Г-16	
	при НГ ($V/\Gamma = 0,39$)	при $V/\Gamma = 0,8$
Предел прочности при сжатии образцов-балочек в возрасте 2 ч, МПа	16,1	4,5
Водопоглощение, %	16,28	45,45
Время начала схватывания, мин	8,5	18,0

Так как α - и β -модификации полугидрата сульфата кальция обладают различными свойствами, целесообразным является изучение свойств вяжущих материалов, состоящих из их смеси в различных соотношениях. Предполагается, что введение в состав высокопрочного гипса некоторого количества β -полугидрата сульфата кальция позволит повысить пористость материала без существенной потери его прочности.

В работе изучены свойства смешанных гипсовых вяжущих, состоящих из различных соотношений α - и β -модификаций полугидрата сульфата кальция, представленных вяжущими марок Г-16 и Г-5 соответственно. Прочность при изгибе и при сжатии, пористость и водопоглощение определяли на образцах из гипсового теста нормальной густоты. Результаты исследования представлены на рисунках 4.1, 4.2.

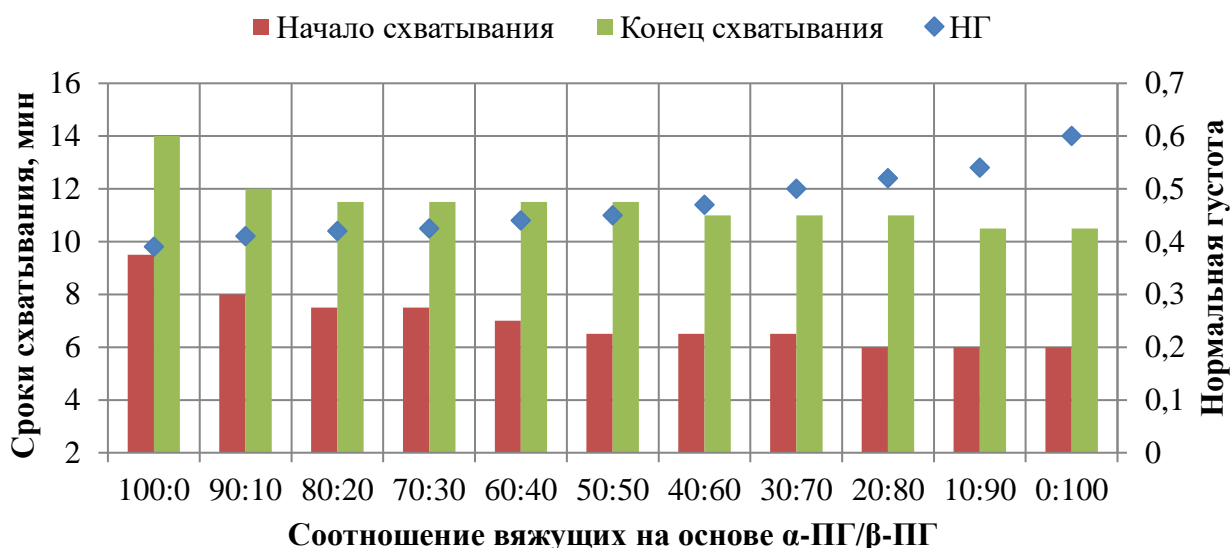


Рисунок 4.1 - Изменение нормальной густоты и сроков схватывания в зависимости от состава гипсовой композиции

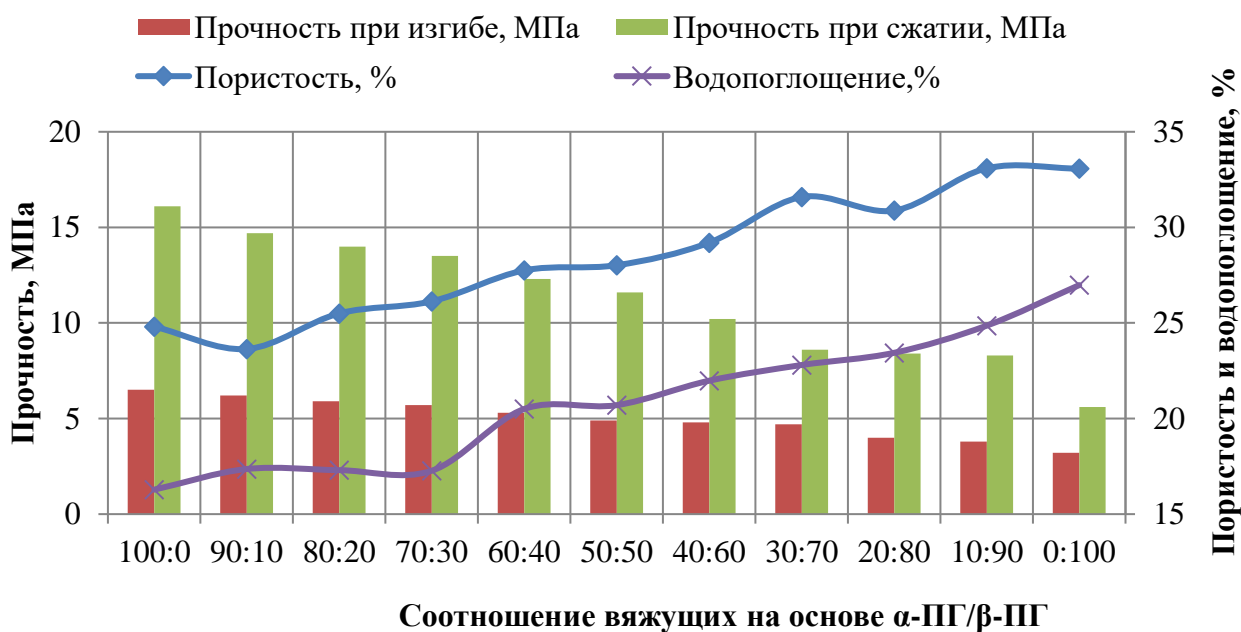


Рисунок 4.2 - Изменение прочности, пористости и водопоглощения в зависимости от состава гипсовой композиции

Преобладание доли α -полуhydrата сульфата кальция в составе смеси обеспечивает увеличенные сроки схватывания и высокую прочность образцов. Вместе с тем, нормальная густота гипсового теста, пористость и водопоглощение образцов повышаются с увеличением содержания β -полуhydrата сульфата кальция.

Влияние состава вяжущего на вышеописанные параметры обусловлено структурой и свойствами каждой модификации.

В соответствии с литературными данными пористость гипсовой формы для изготовления керамических заготовок из водных шликеров на основе кварцевого или литийалюмосиликатного стекла должна быть в диапазоне от 38 до 55 % [10, 36, 37]. В связи с этим, на данном этапе работы необходимо было выбрать состав, обеспечивающий достаточную прочность материала при удовлетворяющей технологические требования пористости.

Полученные результаты показали, что содержание β -полуhydrата сульфата кальция в составе вяжущего в количестве более 50 % снижает прочность материала в 1,5-2 раза, поэтому, использование данных составов в качестве формовочных смесей нецелесообразно, так как приведет к низкому сроку службы форм.

При добавлении в состав вяжущего от 10 до 40 % β -полуhydrата сульфата кальция наблюдается увеличение значений пористости и водопоглощения материала. Причем наличие β -ПГ в диапазоне от 10 до 30 % повышает водопоглощение вяжущего по сравнению с высокопрочным гипсом, примерно одинаково (на 6 %). В то время как, наличие β -ПГ в количестве 40 %, приводит к увеличению водопоглощения на 25 %.

Сроки схватывания смешанного гипсового вяжущего снижаются пропорционально увеличению содержания в составе β -полуhydrата сульфата кальция.

Учитывая полученные результаты физико-механических испытаний, можно сделать вывод о том, что в качестве формовочной смеси целесообразно использование состава, включающего 60 % α -ПГ и 40 % β -ПГ. Данный состав позволит получить требуемые значения пористости и водопоглощения материала не за счет увеличения доли воды затворения (химически несвязанной воды), а за счет повышения его водопотребности ввиду структурных особенностей составляющих.

4.2 Структурные особенности гипсовых материалов, полученных из смеси вяжущих на основе α - и β -полуhydrатов сульфата кальция

Затвердевший гипсовый материал представляет собой не просто компактное твердое вещество, а высокопористый материал, состоящий из сцепленных между собой игловидных и пластинчатых кристаллов.

Большая растворимость β -полуhydrата сульфата кальция способствует формированию множества зародышей кристаллов и тонкокристаллической структуры, в то же время α -полуhydrат сульфата кальция формирует крупные кристаллы в форме призм [123].

Свойства гипсового материала, в особенности, прочность, тесно связаны с морфологией кристаллов. Прочность затвердевшего материала определяется прочностью единичных контактов между частицами и числом контактов на единицу поверхности разрушения. Таким образом, повышение физико-механических показателей достигается либо благодаря росту числа контактов, либо благодаря возрастанию прочности единичного контакта [124, 125]. Длинные игловидные кристаллы, благодаря большому количеству точек контакта, способствуют повышению прочности на изгиб, в то время как объемные столбчатые кристаллы развивают прочность при сжатии гипсового материала [104].

Структура гипсовых образцов, имеющих разный фазовый состав, представлена на рисунке 4.3.

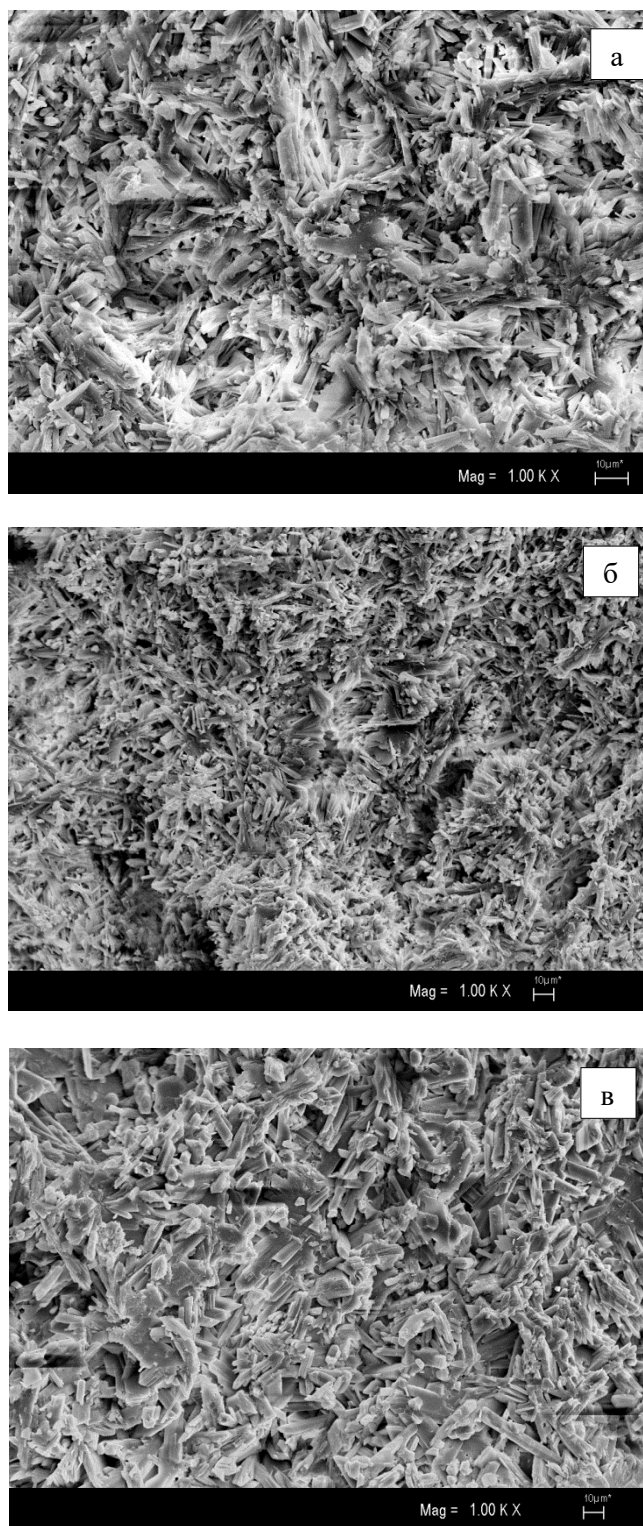


Рисунок 4.3 - Микроструктура образцов из гипсового вяжущего на основе α -ПГ (а), β -ПГ (б) и из смеси состава 60 % α -ПГ + 40 % β -ПГ (в) при увеличении 1 000^x

Видно, что материал на основе α -ПГ имеет крупнокристаллическую структуру, а на основе β -ПГ – мелкокристаллическую. Материал на основе смеси

α - и β -полугидратов сульфата кальция в соотношении 60:40 представляет собой сплетение крупных и мелких, игловидных, короткостолбчатых и пластинчатых кристаллов. Следует отметить, что смешивание полугидратов приводит к некоторому упорядочению структуры материала и уменьшению количества кристаллов гипса в виде сростка.

Для анализа поровой структуры гипсового камня, полученного из смеси вяжущих в различном соотношении, были проведены испытания по определению капиллярного водопоглощения W_k . Результаты испытаний приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Капиллярное водопоглощение W_k гипсового материала различного состава

№ п/п	Состав, мас. %		W_k , кг/(м ² ·мин ^{0,5})
	α -ПГ	β -ПГ	
При НГ			
1	100	-	0,9
2	70	30	1,0
3	60	40	1,0
4	50	50	1,1
При В/Г = 0,6			
5	100	-	1,6
6	70	30	1,7
7	60	40	1,8
8	50	50	1,9
При В/Г = 0,8			
9	100	-	1,1
10	70	30	1,4
11	60	40	1,7
12	50	50	1,7

Полученные результаты показали, что независимо от состава вяжущего при увеличении водогипсового соотношения до определенного предела капиллярное водопоглощение повышается, а затем снова снижается. Так, W_k для образцов, изготовленных из гипсового теста стандартной консистенции, составляет от 0,9 до 1,1 кг/(м²·мин^{0,5}), а при увеличении В/Г до 0,6 W_k составляет от 1,6 до 1,9 кг/(м²·мин^{0,5}). Это объясняется увеличением общей пористости материала за счет повышения содержания воды, избыток которой формирует пористую структуру затвердевшего гипсового камня. Дальнейшее увеличение В/Г до 0,8 привело к снижению показателя W_k , причем снижение для образцов из α -полуhydrата сульфата кальция более выраженное (на 31 %), чем для образцов из смеси α - и β -полуhydrатов сульфата кальция (на 5,5 %). Данное явление связано с тем, что при повышении общей пористости материала в нем не увеличивается количество капиллярных пор, а растет и преобладает число более крупных и замкнутых. Разница в степени снижения W_k объясняется составом вяжущего – наличие β -полуhydrата сульфата кальция повышает водопотребность материала, а значит предел эффективного водогипсового соотношения выше, чем для материала с меньшей водопотребностью (α -ПГ).

Таким образом, смешивание гипсовых вяжущих на основе α - и β -полуhydrатов сульфата кальция позволяет получить материал, который при гидратировании образует сплетение крупных и мелких кристаллов, обеспечивающих развитую пористую структуру с повышенным капиллярным водопоглощением, что является важным показателем материала, используемого для изготовления форм в керамической промышленности.

ГЛАВА 5 ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГИПСОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

5.1 Влияние пластифицирующих добавок на физико-механические свойства гипсовых материалов

С целью повышения эксплуатационных и физико-механических характеристик гипсовых материалов в мире все чаще используют различного рода химические добавки, которые, вступая в химическое взаимодействие с полугидратом сульфата кальция, образуют комплексные соединения и изменяют структуру гипсового камня. Добавки оказывают влияние на многие свойства, в том числе прочность на изгиб и при сжатии, сроки схватывания, объемное расширение, пористость и водопоглощение.

Известно, что в качестве добавок для повышения механической прочности вяжущего материала, в особенности, цемента, используют пластифицирующие добавки. Они изменяют прочность материала за счет водоредуцирования.

В результате смешивания вяжущих на основе двух разных модификаций полугидрата сульфата кальция (α - и β -), увеличенные сроки схватывания гипсового теста на основе α -ПГ несколько сокращаются с добавлением β -ПГ, также снижается прочность материала. Регулирование данных свойств в комплексе, не прибегая к использованию одновременно большого количества различного рода добавок, представляется возможным при использовании пластификаторов.

В настоящей работе изучали влияние пластифицирующих добавок на свойства гипсовых вяжущих марок Г-5 и Г-16, состоящих из β -ПГ и α -ПГ сульфата кальция соответственно. В качестве добавок использовали современные пластификаторы на меламинформальдегидной основе (СМФ1 - Melment F 15 G, СМФ2 – Мелаксол 45 (МФ)) и на поликарбоксилатной основе (ПК1 – Melflux 5581 F, ПК2 – Sika ViscoCrete-G2, ПК3 – PC-1701, ПК4 – DM-907, ПК5 – Sika ViscoCrete 225 P).

Для комплексной оценки влияния выбранных добавок-пластификаторов на свойства гипсовых вяжущих были определены: нормальная плотность, сроки схватывания, прочность при изгибе и сжатии, пористость и водопоглощение образцов при различных концентрациях добавок.

Нормальная плотность гипсового теста с введением пластифицирующих добавок снижается и определяет величину их водоредуцирующего действия. Как для гипсового теста из α -ПГ, так и для теста из смеси 60 % α -ПГ и 40 % β -ПГ, добавление пластификатора поликарбоксилатного типа ПК1 показало максимальный водоредуцирующий эффект (рисунок 5.1). При использовании данного гиперпластификатора в количестве 0,4 мас. % нормальная плотность гипсового теста на основе α -ПГ уменьшилась на 44 %, на основе смеси 60 % α -ПГ и 40 % β -ПГ – на 39 %.

Далее водоредуцирующий эффект поликарбоксилатных пластификаторов уменьшается в ряду: ПК4 \geq ПК3 > ПК5 > ПК2. Различие в действии, вероятно, связано с различием химической структуры поликарбоксилатных добавок и их формой.

Следует отметить, что среди исследуемых пластификаторов поликарбоксилатного типа выделяется добавка ПК5, которая достигает максимального водопонижения при 0,2 мас. %, и далее, с увеличением концентрации величина нормальной плотности остается постоянной.

Меньшую водоредуцирующую способность для гипсовых вяжущих различного состава показывают добавки на меламинаформальгедидной основе. Для того чтобы снизить водопотребность, в данном случае, необходимо использовать большие концентрации добавок на СМФ основе. Введение пластификатора СМФ1 в количестве 0,7 мас. % снижает нормальную плотность гипсового теста на 23-27 % в зависимости от состава смеси, СМФ2 – на 18-25 %. При этом, снижение содержания воды при стандартной консистенции гипсового теста несколько больше в случае, где присутствует β -полугидрат сульфата кальция.

Таким образом, для снижения расхода воды при приготовлении гипсового теста при минимальных концентрациях максимально эффективными являются добавки на поликарбоксилатной основе, в особенности, гиперпластификатор ПК1.

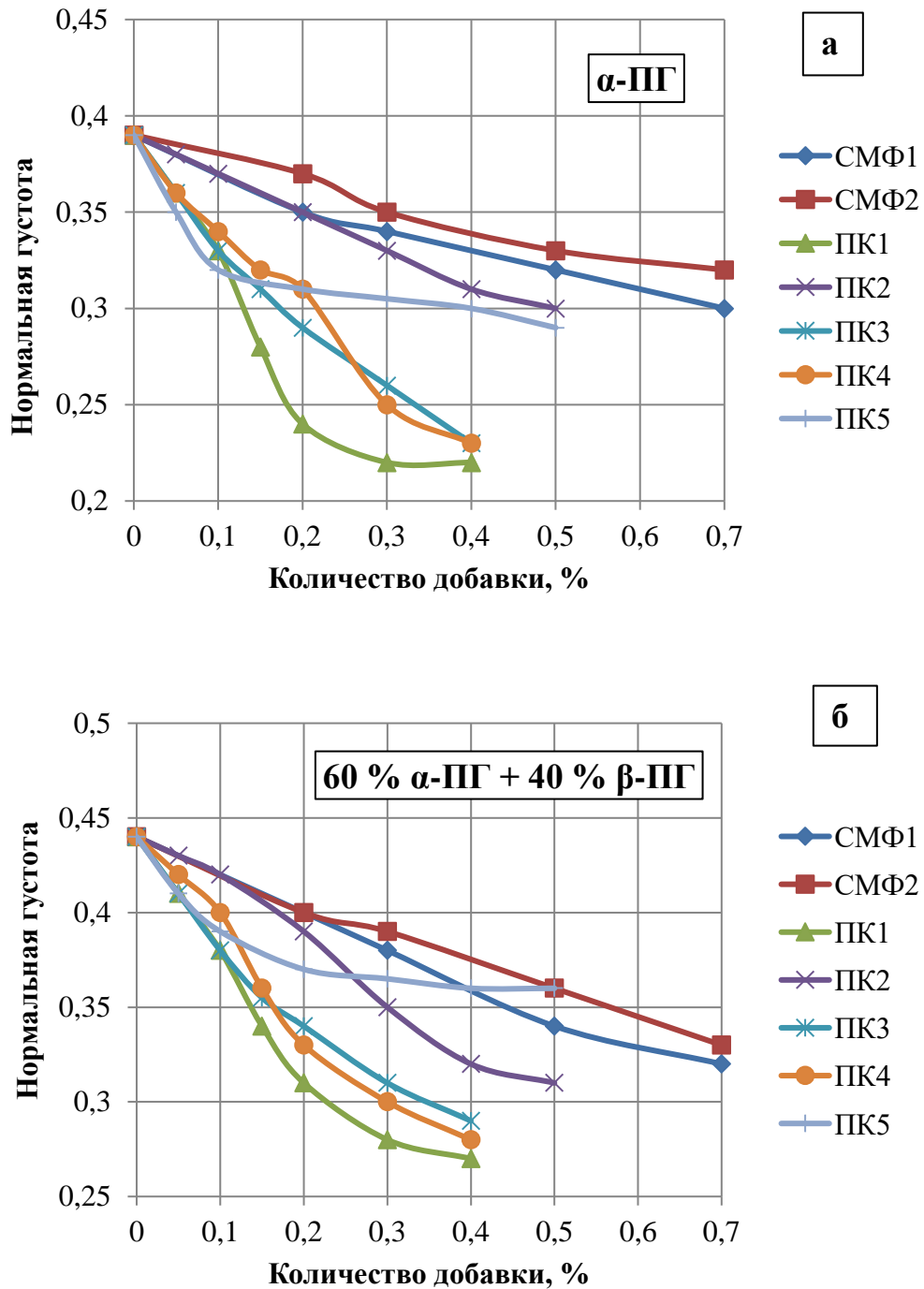


Рисунок 5.1 – Влияние вида и количества пластифицирующих добавок на изменение нормальной густоты гипсового теста для вяжущих разного состава:

а – α-ПГ; б – 60 % α-ПГ + 40 % β-ПГ

Для дальнейшей оценки эффективности определяли прочность гипсового камня различного состава в зависимости от вида и концентрации модифицирующей добавки. Испытания проводили через 2 часа после смешивания гипса с водой. Результаты испытаний приведены на рисунках 5.2 и 5.3.

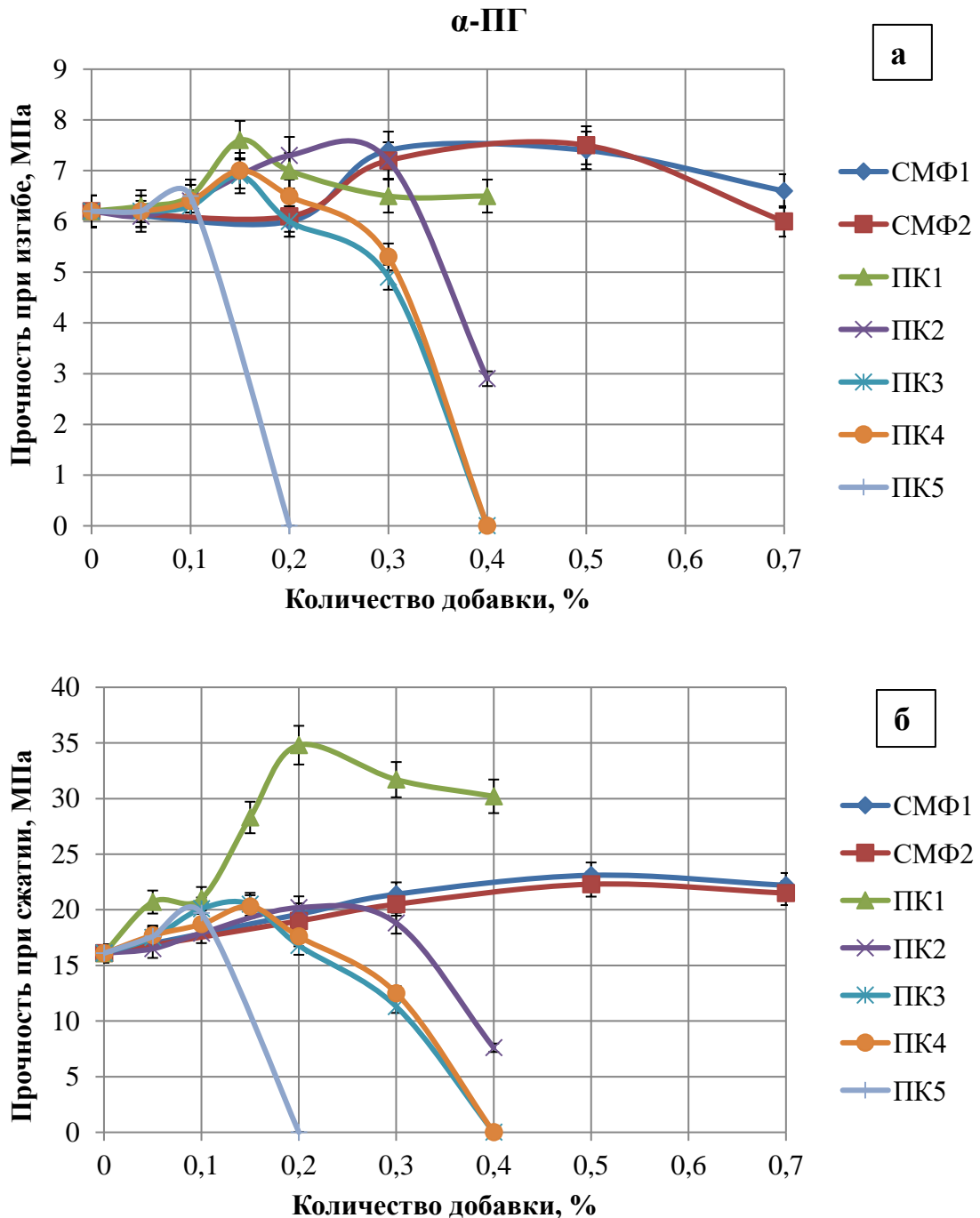


Рисунок 5.2 – Влияние вида и количества пластифицирующих добавок на прочность гипсового камня из вяжущего на основе α -ПГ:

а – прочность при изгибе; б – прочность при сжатии

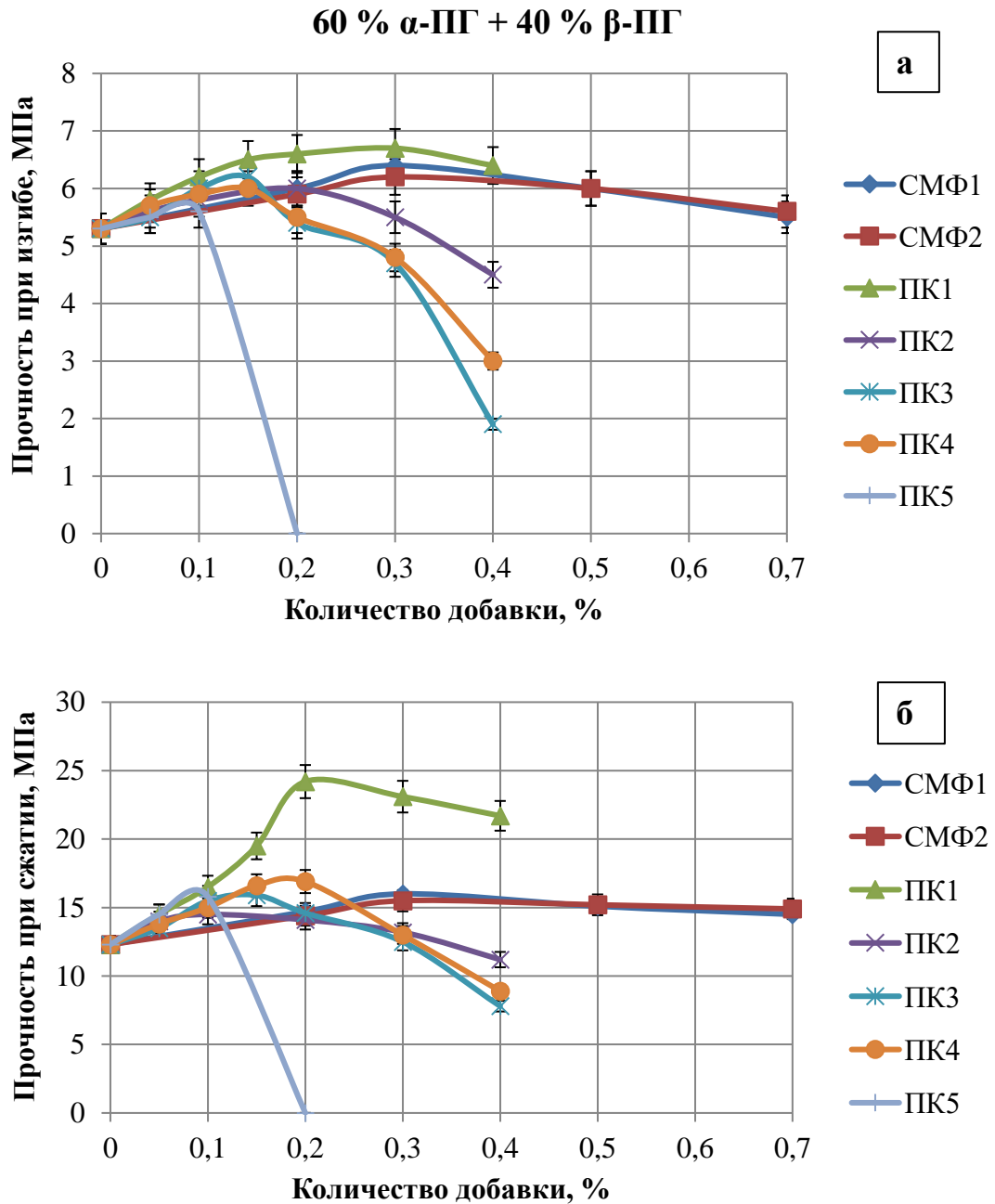


Рисунок 5.3 - Влияние вида и количества пластифицирующих добавок на прочность гипсового камня из смешанного вяжущего состава

60 % α -ПГ + 40 % β -ПГ:

а – прочность при изгибе; б – прочность при сжатии

Согласно полученным данным видно, что применение пластифицирующих добавок на меламинформальдегидной основе (СМФ1 и СМФ2) увеличивает прочность при изгибе гипсового материала из α -ПГ – максимально на 19-21 % (при концентрации 0,5 мас. %), а из смеси состава 60 % α -ПГ + 40 % β -ПГ –

на 17-21 % (при концентрации 0,3 мас. %). Прочность при сжатии гипсового материала из α -ПГ увеличивается на 39-44 % (при концентрации 0,5 мас. %), из смеси состава 60 % α -ПГ + 40 % β -ПГ – на 26-30 % (при концентрации 0,3 мас. %).

Пластификаторы на поликарбоксилатной основе меняют прочностные характеристики гипсовых образцов следующим образом.

Максимальное увеличение прочности как при изгибе, так и при сжатии для обоих использованных составов гипсового вяжущего наблюдается при использовании добавки ПК1 в количестве 0,20 мас. %. Далее следуют ПК3 и ПК4 в количестве 0,15-0,20 мас. %, затем 0,10-0,20 мас. % ПК2, и наименьшую эффективность в данном ряду добавок проявляет пластификатор ПК5 в количестве 0,10 мас. %.

Для модифицированного материала на основе α -ПГ прочность при изгибе увеличилась на 5-23 %, прочность при сжатии – на 22-116 %. Для материала на основе смеси состава 60 % α -ПГ + 40 % β -ПГ прочность при изгибе повысилась на 6-26 %, прочность при сжатии – на 18-97 %.

Снижение прочности образцов при большой концентрации добавок поликарбоксилатного типа обусловлено значительным замедлением схватывания материала.

Таким образом, максимальной эффективностью при минимальной концентрации в качестве водоредуцирующего и повышающего прочность агента в гипсовой системе обладают пластификаторы на поликарбоксилатной основе, представленные по убыванию их положительного действия: ПК1 > ПК3 \geq ПК4 > ПК2 > ПК5.

Так как увеличение прочности гипсовых образцов ведет за собой изменение пористости и водопоглощения, что непосредственно связано со временем набора керамической заготовки, был изучен вопрос о величине изменений вышеуказанных значений. На рисунке 5.4 приведены данные о пористости образцов с добавками СМФ1 и ПК1, ПК2. Видно, что пористость гипсовых образцов с различным количеством добавок-пластификаторов для разных составов снижается на 15-55 %.

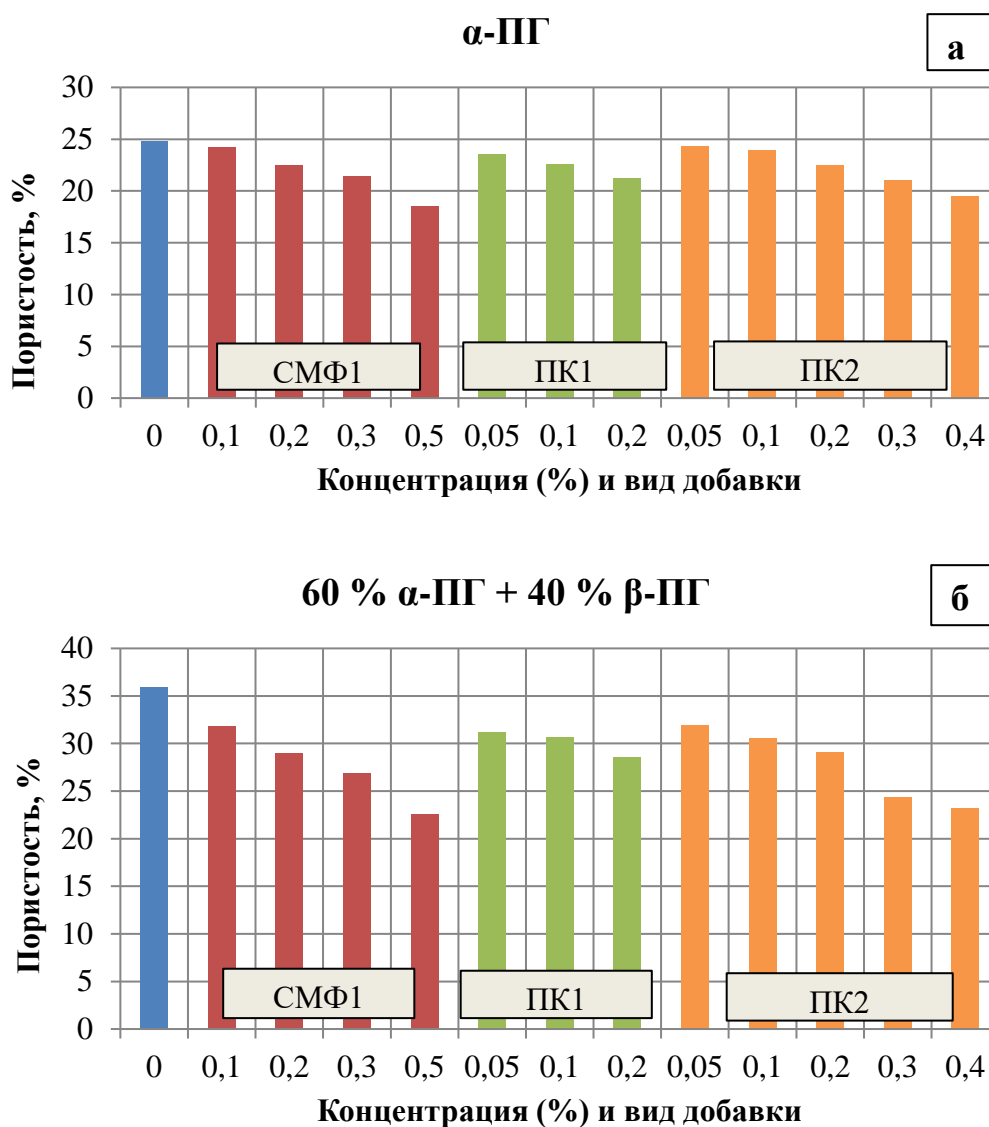


Рисунок 5.4 - Влияние вида и количества добавок-пластификаторов на пористость образцов из вяжущих разного состава:

а – α-ПГ; б – 60 % α-ПГ + 40 % β-ПГ

Использование пластифицирующих добавок в количестве более 0,3 % от массы гипсовых вяжущих представляется нецелесообразным, поскольку при больших концентрациях сильно снижается пористость материала, а это сказывается на её всасывающей способности.

Необходимо также отметить, что одним из важных показателей при изготовлении крупногабаритных пористых форм является скорость схватывания гипсового теста. Так, если гипсовое тесто начнет схватываться слишком быстро, заливка в металлический каркас формы будет затруднена, что приведет к

образованию дефектов поверхности. Поэтому, далее в работе были изучены сроки схватывания гипсовых вяжущих в присутствии пластифицирующих добавок.

На рисунке 5.5 представлены графики изменений времени начала схватывания в зависимости от вида и количества пластификаторов.

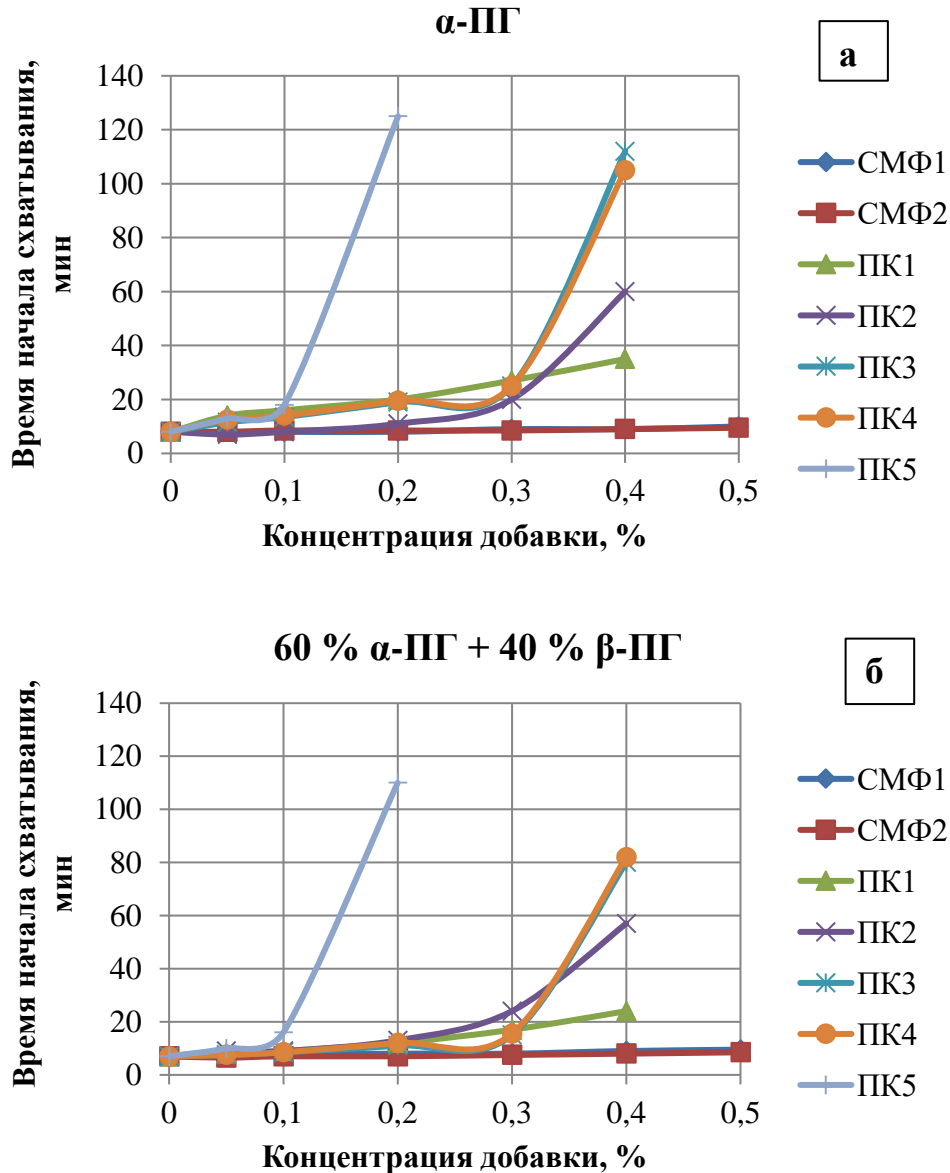


Рисунок 5.5 - Влияние вида и количества добавок-пластификаторов на время начала схватывания гипсового теста разного состава:

а – α-ППГ; б – 60 % α-ППГ + 40 % β-ППГ

Выявлено, что введение сульфированной меламинаформальдегидной добавки СМФ1 или СМФ2 в количестве от 0,05 мас. % до 0,5 мас. % практически не меняет сроки схватывания вяжущих, а пластификаторы на поликарбоксилатной основе

ПК1 – ПК5 значительно замедляют сроки схватывания, что также подтверждается ранее проведенными исследованиями прочностных характеристик материала и литературными данными о свойствах данного вида добавок.

Отличия во влиянии на сроки схватывания изученных добавок связаны с различиями механизмов их действия в гипсовых системах. Значительное замедление схватывания гипсового вяжущего с поликарбоксилатной добавкой обусловлено одновременным действием на частицы вяжущего факторов электростатического и стерического отталкивания. При этом стерическая составляющая механизма действия поликарбоксилатной добавки зависит от длины её боковых цепей. Чем длиннее боковые ответвления пластификатора, тем более выражен эффект стерического отталкивания частиц гипса. Так, например, ПК1 характеризуется длинными боковыми цепями и средней плотностью распределения заряда [126]. Кроме того, с увеличением концентрации добавки при низком водогипсовом соотношении повышается вклад сил стерического отталкивания.

В отличие от поликарбоксилатной добавки, суперпластификатор на меламинформальдегидной основе действует только благодаря силам электростатического отталкивания. Слабая замедляющая способность СМФ объясняется расположением макромолекул в адсорбционном слое. Пространственно-сетчатое строение молекул СМФ в меньшей степени влияет на процесс твердения вяжущего, чем линейное, характерное для добавок ПК.

Из полученных данных также следует вывод о том, что использование пластификаторов на поликарбоксилатной основе в количестве более 0,2 мас. % не имеет смысла ввиду значительного замедления схватывания гипсового материала. Наблюдаемый эффект будет накладываться на замедление при повышенном водогипсовом соотношении, что приведет к снижению производительности процесса изготовления крупногабаритных пористых форм.

Причиной разного действия пластифицирующих добавок поликарбоксилатного типа на свойства гипсовых вяжущих материалов, является их

разное строение. В работе была проведена ИК-спектроскопия образцов добавок ПК1, ПК2, ПК3, ПК5 и ПК5. Результаты испытаний представлены на рисунке 5.6.

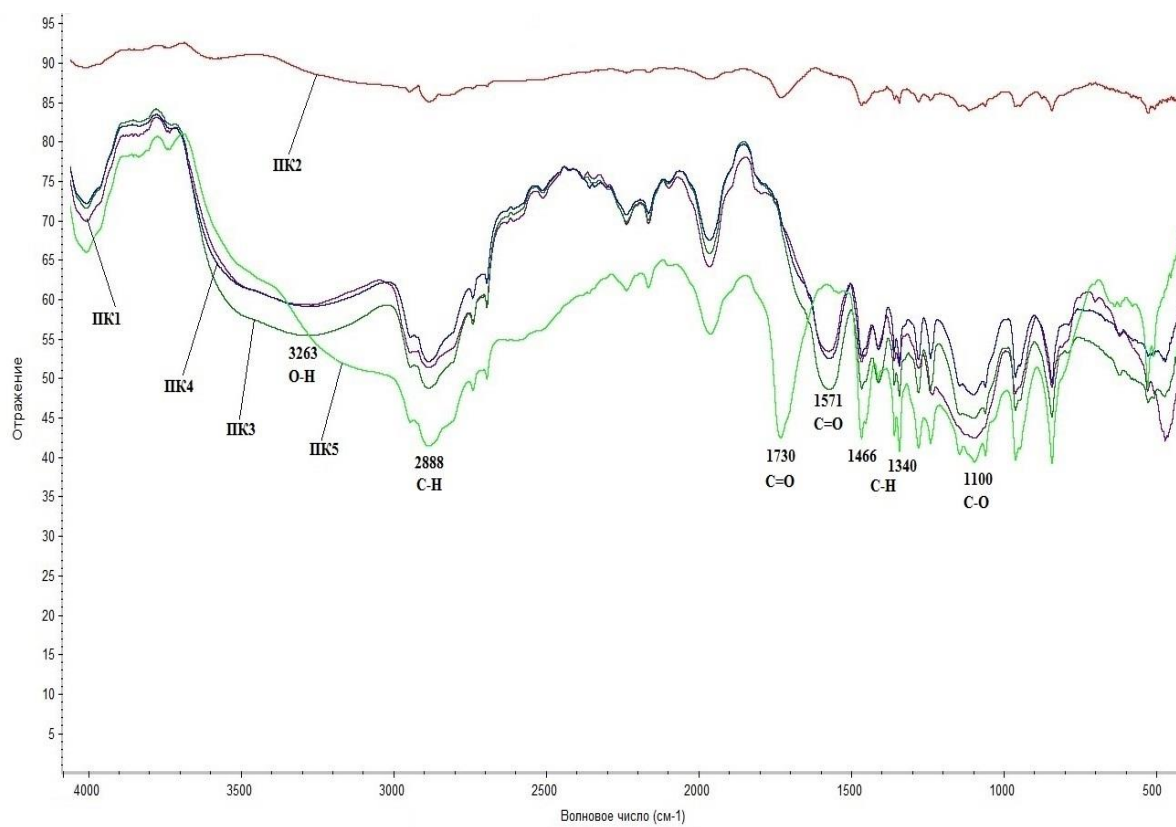


Рисунок 5.6 – ИК-спектры пластифицирующих добавок на поликарбоксилатной основе

На графиках ИК-спектров всех пластификаторов наблюдается присутствие пиков при 2888, 1466 и 1340 см^{-1} , отражающие деформационные колебания связи -C-H (-CH₃, -CH₂-). Пик при 1100 см^{-1} отражает колебания эфирной связи -C-O-C-. Присутствие пика при 1730 см^{-1} у добавок ПК2 и ПК5 показывает наличие двойной связи -C=O, что свидетельствует о том, что они являются суперпластификаторами на основе сложных эфиров. Пик при 1571 см^{-1} на кривых добавок ПК1, ПК3, ПК4 предположительно также возникает при наличии -C=O. Кроме того, в диапазоне волновых чисел от 3000 до 3500 см^{-1} зафиксирована полоса с минимумом при 3263 см^{-1} , характерной для колебаний связи гидроксильной группы O-H [74, 127-129].

Таким образом, можно предположить, что пластифицирующие добавки ПК1, ПК3 и ПК4 имеют идентичную структуру, в составе которой имеются гидроксильные группы. Добавки ПК2 и ПК5 также схожи между собой, а в структуре их молекул отсутствуют гидроксильные группы.

Исходя из полученных данных ИК-спектроскопии добавок и физико-механических свойств модифицированных ими гипсовых вяжущих, можно сделать вывод о том, что в системе на основе сульфата кальция наиболее эффективно использование поликарбоксилатных добавок, в структуре молекул которых присутствуют гидроксильные группы.

Большое количество свободных карбоксильных групп повышает адсорбционную (реакционную) способность добавки на частицах гипса и при малых концентрациях позволяет изменять свойства, такие как нормальная густота, прочность и сроки схватывания, в несколько раз.

5.2 Изучение эффективности пластифицирующих добавок при повышенном водогипсовом соотношении

На следующем этапе работ для оценки эффективности действия пластификаторов для рабочего раствора проводили исследование свойств в системе с повышенным водогипсовым соотношением.

Из ряда пластифицирующих добавок, исследованных в предыдущей части работ, для дальнейших исследований были выбраны СМФ1, ПК1 и ПК2, так как они имеют разную природу (СМФ и ПК), разную структуру (ПК1 и ПК2) и среди аналогичных проявляют максимальную эффективность.

На основании комплексной оценки физико-механических свойств гипсового материала, модифицированного пластифицирующими добавками, для проведения испытаний были выбраны оптимальные концентрации добавок:

- 0,1 мас. % ПК1;
- 0,2 мас. % ПК2;
- 0,3 мас. % СМФ1.

Результаты испытаний для материала на основе α -полугидрата сульфата кальция представлены в таблице 5.1.

При выборе водогипсового соотношения для приготовления рабочего раствора следует в первую очередь опираться на данные о сроках схватывания гипсового теста. Повышенное содержание (более 0,2 мас. %) пластифицирующей добавки поликарбонатного типа замедляет схватывание гипсового теста до такой степени, что замедляется весь процесс изготовления пористой формы, следовательно, снижается производительность труда. Поэтому определение свойств данного материала при В/Г более 0,70 было нецелесообразно.

Таблица 5.1 - Физико-механические характеристики модифицированного гипсового камня на основе α -ПГ при различном водогипсовом соотношении

Вид и концентрация добавки	В/Г	Сроки схватывания, мин		Прочность образцов-балочек в возрасте 2 часов, МПа		Водопоглощение, %
		начало	конец	при изгибе $\bar{\sigma}_{изг.} \pm S$	при сжатии $\bar{\sigma}_{сж.} \pm S$	
1	2	3	4	5	6	7
Без добавки	0,39	8,5	11,0	$6,2 \pm 0,2$	$16,1 \pm 0,2$	16,28
	0,60	13,5	18,5	$2,8 \pm 0,2$	$8,2 \pm 0,2$	31,37
	0,70	16,5	22,0	$2,1 \pm 0,3$	$4,6 \pm 0,3$	38,90
	0,80*	17,5	23,0	$2,0 \pm 0,3$	$4,5 \pm 0,4$	45,45
0,3 % СМФ1	0,34	9,0	11,0	$7,4 \pm 0,4$	$21,4 \pm 0,6$	12,10
	0,39	10,0	13,5	$5,0 \pm 0,3$	$14,0 \pm 0,3$	14,72
	0,60	13,0	18,0	$3,0 \pm 0,2$	$8,8 \pm 0,3$	29,80
	0,70	17,5	22,5	$2,2 \pm 0,2$	$5,0 \pm 0,2$	38,10
	0,80	23,0	30,0	$1,3 \pm 0,3$	$3,0 \pm 0,3$	42,79
0,1 % ПК1	0,33	9,0	11,5	$6,2 \pm 0,3$	$20,3 \pm 0,6$	12,13
	0,39	12,0	15,0	$4,7 \pm 0,4$	$12,1 \pm 0,4$	15,37

Продолжение таблицы 5.1

1	2	3	4	5	6	7
0,1 % ПК1	0,60	20,0	24,5	2,9 ± 0,2	8,6 ± 0,3	29,95
	0,70	22,5	28,5	2,2 ± 0,3	5,1 ± 0,3	37,81
	0,80	25,5	34,0	1,3 ± 0,2	3,5 ± 0,2	45,60
0,2 % ПК2	0,35	10,5	12,5	7,3 ± 0,5	20,2 ± 0,5	13,50
	0,39	15,0	18,0	4,0 ± 0,3	11,6 ± 0,4	15,16
	0,60	26,5	33,0	2,8 ± 0,2	7,1 ± 0,4	29,74
	0,70	44,0	58,5	1,8 ± 0,3	5,2 ± 0,3	35,84
	0,80	-	-	-	-	-

*Данное В/Г используется при изготовлении форм для литья крупногабаритных керамических изделий из водного шликера на основе кварцевого стекла;

S – среднее квадратичное отклонение, МПа.

Анализ данных об изменении прочностных характеристик гипсового камня показал, что с использованием выбранных концентраций добавок можно снизить В/Г до 0,7 и получить примерно такие же показатели прочности, как и при В/Г, равном 0,8. Вместе с тем, водопоглощение в данном случае снизится примерно на 18 %. Уменьшение В/Г до 0,6 позволяет получить более прочный материал ($\sigma_{изг.}$ ↑ на 40-50 %, $\sigma_{сж.}$ ↑ на 58-96 %), однако при этом сильно снижается водопоглощение (на 33 %).

При сравнении образцов с добавками и без, при одних и тех же водогипсовых соотношениях видно, что прочность модифицированных образцов не увеличивается или увеличивается незначительно. Низкие значения прочностных показателей гипсовых образцов, модифицированных добавкой ПК типа, относительно добавки СМФ типа, в возрасте 2 часов связаны с замедлением процесса гидратации вяжущего. В связи с этим, для оценки влияния пластификаторов на прочность материала в дальнейшей работе испытания проводили на образцах, высушенных до постоянной массы.

В таблице 5.2 представлены физико-механические свойства материала из смеси вяжущих на основе α - и β -ПГ при повышенном водогипсовом соотношении.

Результаты испытаний показали, что при одном и том же водогипсовом соотношении (В/Г=0,6) прочность при изгибе бездобавочного и модифицированных гипсовых образцов примерно одинакова. В то же время, прочность при сжатии высушенных образцов увеличивается: при добавлении 0,1 мас. % ПК1 – на 21,5 %, 0,2 мас. % ПК2 – на 9,4 %, 0,3 мас. % СМФ1 или 0,05 мас. % ПК1 – на 20,8 %. При этом значения водопоглощения образцов находятся на одном уровне (~28-29 %).

Время начала схватывания модифицированного гипсового материала на основе смеси α - и β -ПГ в соотношении 60:40, оптимально при добавлении гиперпластификатора ПК1 в количестве 0,1 мас. % и составляет 16,5 мин (В/Г = 0,6).

Таблица 5.2 – Физико-механические характеристики модифицированного гипсового камня на основе смеси α -ПГ и β -ПГ при повышенном водогипсовом соотношении

№ п/п	Состав, мас. %					В/Г	Прочность высушенных образцов-балочек, МПа		Водопоглощение (W), %	Время начала схватывания ($\tau_{н.с.}$), МИН
	α -ПГ	β -ПГ	СМФ1	ПК1	ПК2		$\bar{\sigma}_{изг.}^{сух.} \pm S$	$\bar{\sigma}_{сж.}^{сух.} \pm S$		
1	100	-	-	-	-	0,8	3,3 ± 0,3	11,2 ± 0,6	45,45	18,0
2	60	40	-	-	-	0,6	6,3 ± 0,4	14,9 ± 0,5	29,21	11,5
3	60	40	0,3	-	-		6,8 ± 0,4	18,0 ± 0,4	28,95	12,0
4	60	40	-	0,05	-		6,5 ± 0,3	18,0 ± 0,4	28,12	13,0
5	60	40	-	0,1	-		6,5 ± 0,3	18,1 ± 0,3	28,71	16,5
6	60	40	-	-	0,2		6,7 ± 0,5	16,3 ± 0,6	27,97	25,5
7	60	40	-	-	-		5,0 ± 0,3	13,0 ± 0,2	34,48	14,5
8	60	40	0,3	-	-	0,7	5,7 ± 0,3	13,2 ± 0,3	35,55	16,0
9	60	40	-	0,05	-		5,1 ± 0,3	13,3 ± 0,3	35,72	17,5
10	60	40	-	0,1	-		5,2 ± 0,2	13,8 ± 0,4	35,30	19,5
11	60	40	-	-	0,2		4,2 ± 0,4	12,0 ± 0,6	35,60	42,0

*S - среднее квадратичное отклонение, МПа.

При $V/\Gamma = 0,7$ прочность при сжатии сухих образцов модифицированного состава максимально увеличивается лишь на 6 %. Это свидетельствует о том, что увеличение содержания воды более чем в 1,5 раза выше требуемого для получения стандартной консистенции приводит к подавлению эффективности пластифицирующей добавки.

Следует также отметить, что визуальная оценка консистенции при приготовлении гипсового теста с повышенным водогипсовым соотношением и добавлением пластификаторов поликарбоксилатного типа показала выраженный эффект воздухововлечения. Наблюдаемое явление позволяет предположить, что при изготовлении крупногабаритных форм данный эффект может оказать положительное влияние в виде увеличения пористости материала.

Таким образом, учитывая все особенности процесса изготовления пористых форм для шликерного литья, на данном этапе работы оптимальным составом обладает формовочная смесь, включающая 60 % вяжущего на основе α -полугидрата сульфата кальция, 40 % вяжущего на основе β -полугидрата сульфата кальция и до 0,1 мас. % добавки гиперпластификатора на поликарбоксилатной основе ПК1. Данные составы материала позволяют снизить V/Γ на 12,5-25,0 % (с 0,8 до 0,7-0,6) для приготовления рабочего раствора с высокой подвижностью и повысить прочность при сжатии на 23,2-61,6 % (с 11,2 МПа до 13,8-18,1 МПа).

5.3 Структурные особенности гипсовых материалов, модифицированных пластифицирующими добавками

Для оценки влияния пластифицирующих добавок на структуру гипсового материала были изучены микрофотографии образцов, полученные методом сканирующей электронной микроскопии.

На рисунке 5.7 представлена структура материалов на основе α -полугидрата сульфата кальция с добавлением одинакового количества (0,2 мас. %) пластификаторов на меламинформальдегидной и поликарбоксилатной основе.

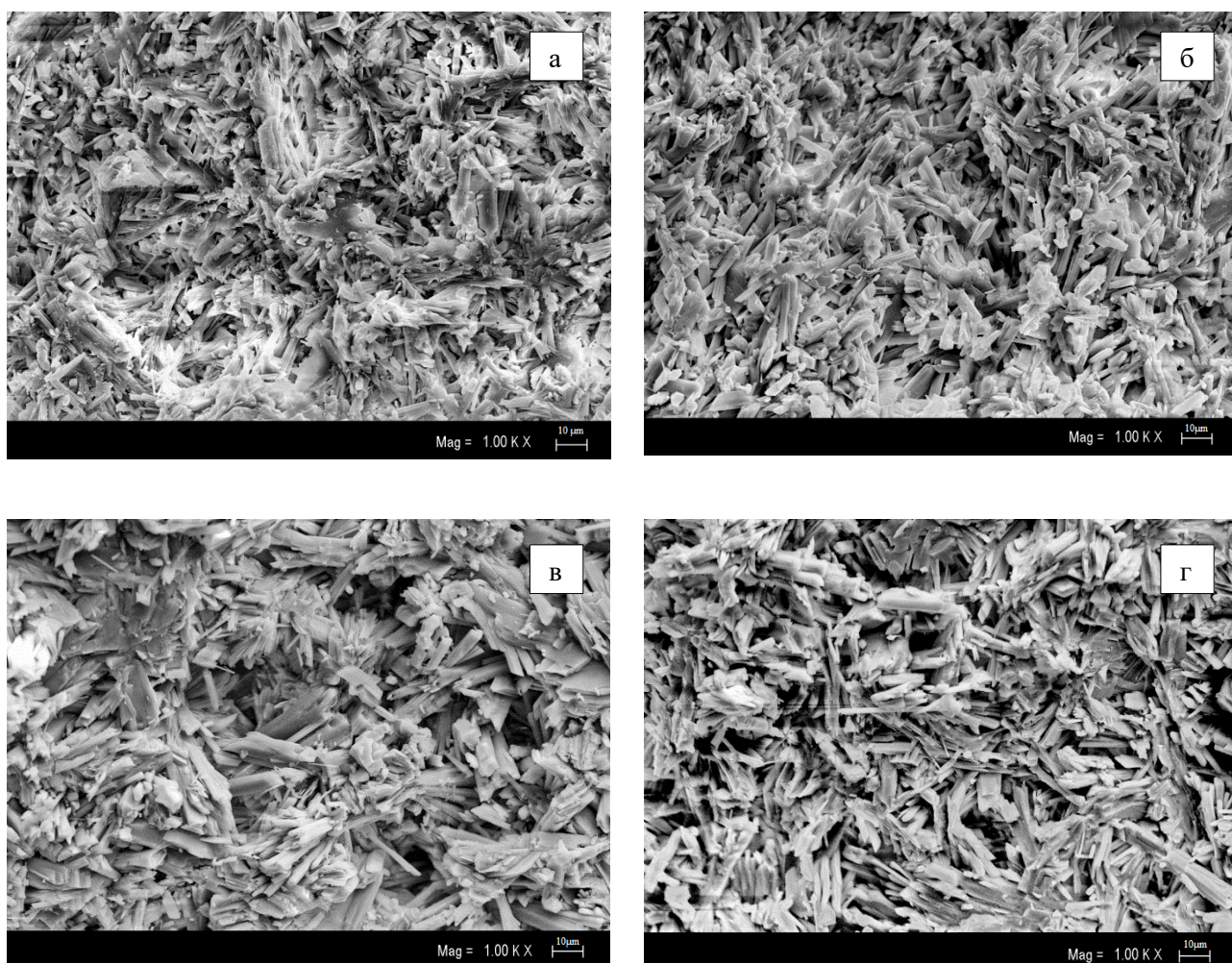


Рисунок 5.7 - Микроструктура гипсового камня на основе α -ПГ, модифицированного пластифицирующими добавками в количестве 0,2 мас. %: а – без добавки; б – СМФ1; в – ПК1; г – ПК2

Структура вяжущего материала, модифицированного добавкой СМФ1, выглядит более компактной и упорядоченной, а также помимо кристаллов игловидной формы наблюдается некоторое размытие четкости граней кристаллов, вероятно, означающее образование гелевидной субстанции, описанной в литературных источниках (рисунок 5.7 б). Более подробное изучение структуры материала с повышением концентрации добавки СМФ1 до 0,5 мас. % показало увеличение количества гелевидных образований, которые видны на рисунке 5.8 (б, г).

Вяжущее, модифицированное добавкой ПК1, представлено в виде кристаллов дигидрата сульфата кальция пластинчатой, игловидной и короткостолбчатой форм, а также наличием в матрице межкристаллических пор размером 10-15 мкм (рисунок 5.7 в). Увеличение количества добавки ПК1 до 0,3 мас. % привело к значительному уменьшению размера кристаллов дигидрата, а также образованию небольшого количества гелевидной субстанции в отдельных областях образца (рисунок 5.9 б, г).

Микроструктурный анализ материала с добавлением ПК2 так же показал уплотнение структуры гипсового камня и наличие крупных межкристаллических пор (рисунок 5.7 г).

С целью подтверждения равномерности распределения пластифицирующей добавки в гипсовой матрице был проведен рентгеноспектральный микроструктурный анализ. На рисунках 5.10 – 5.13 представлены картограммы распределения элементов на поверхности скола гипсовых образцов. Распределение углерода на рисунках 5.11 – 5.13 отражает присутствие пластифицирующих добавок. На рисунке 5.10 наличие углерода на картограмме бездобавочного материала обусловлено тем, что С входит в состав углеродного скотча, и тем самым вносят погрешность при проведении РСМА.

Видно, что концентрация углерода выше в образце с добавкой СМФ1.

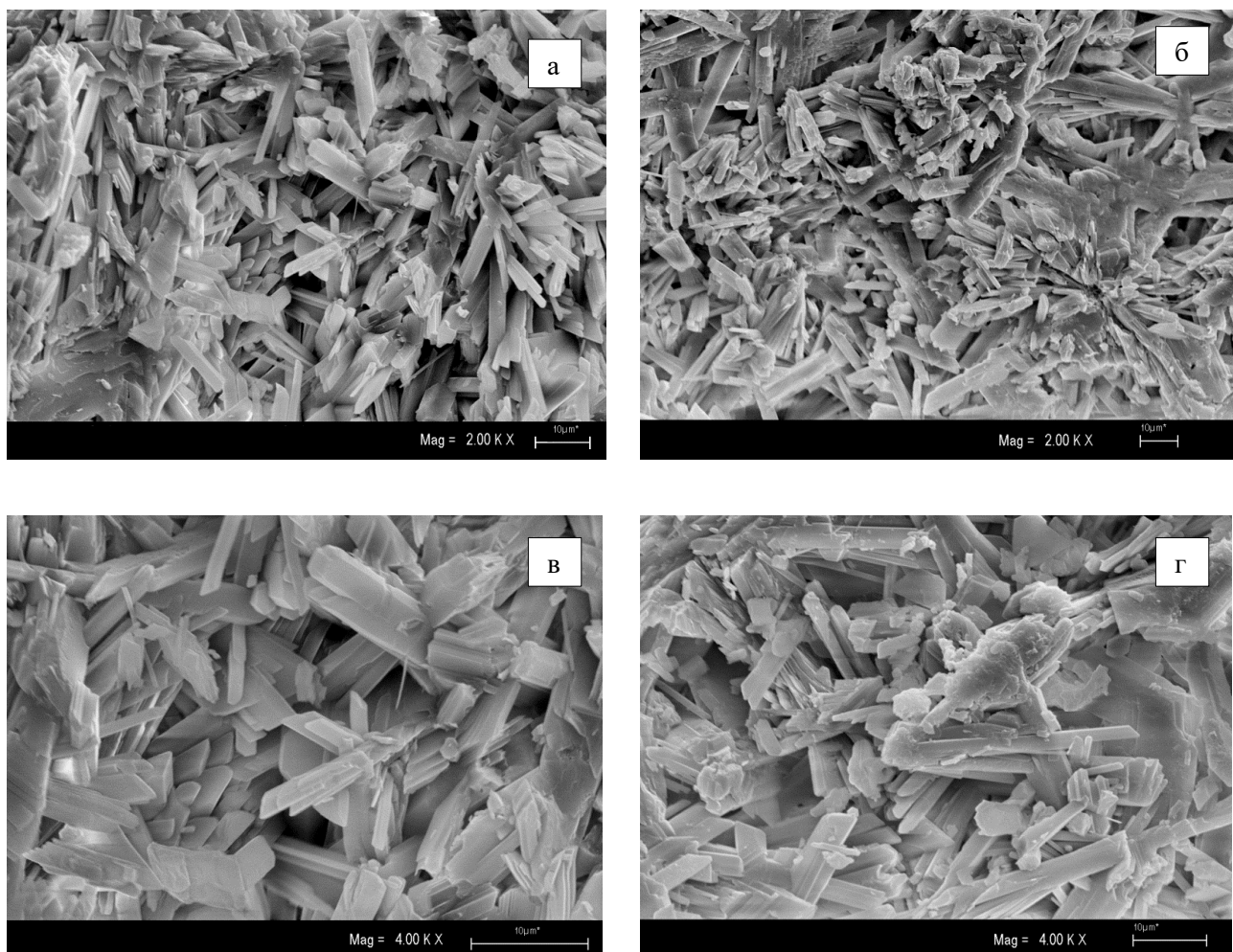


Рисунок 5.8 - Микроструктура гипсового камня на основе α -ПГ, модифицированного добавкой на меламинформальдегидной основе СМФ1, при увеличении $2000\times$ и $4000\times$: а, в – 0,2 мас. % СМФ1; б, г – 0,5 мас. % СМФ1

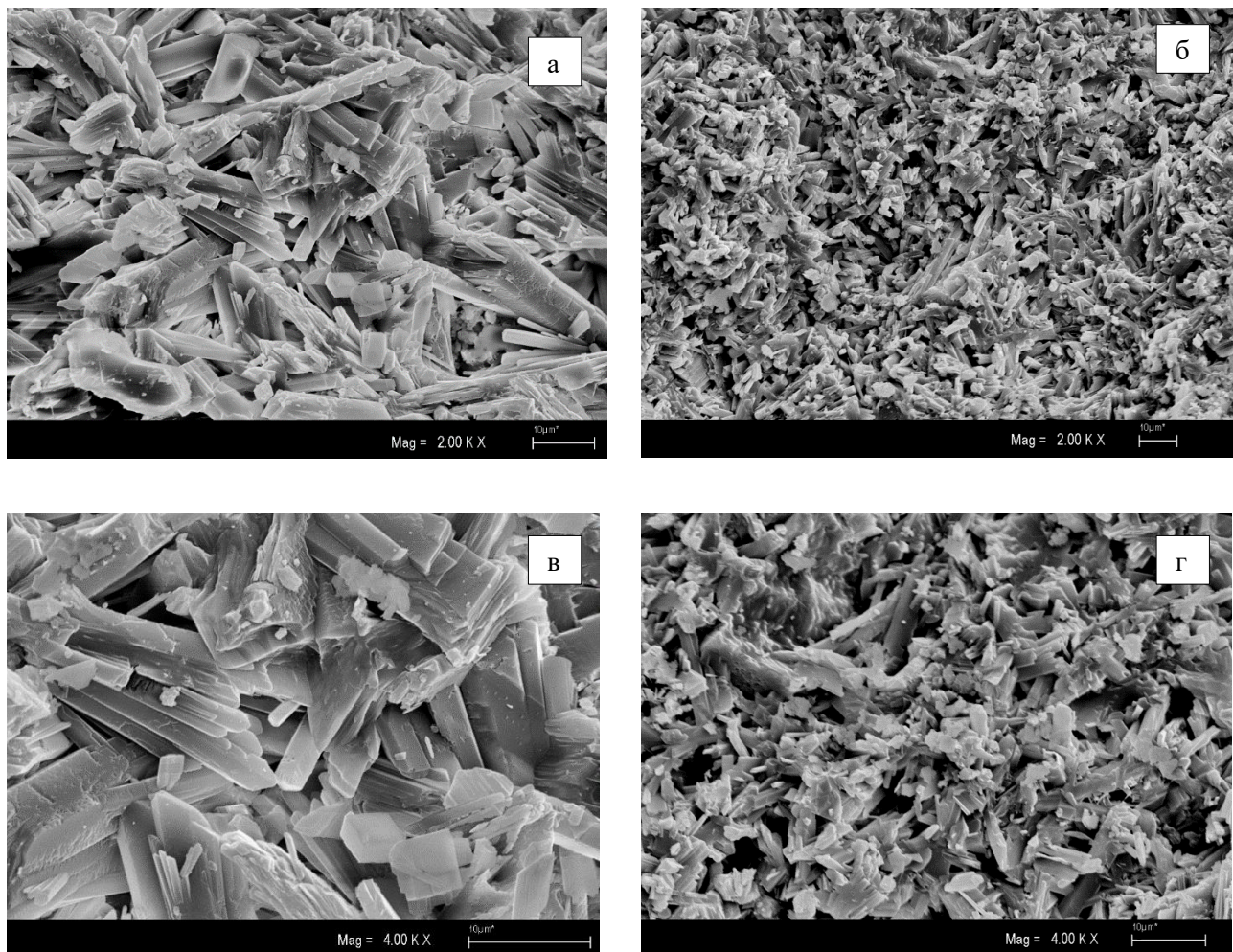


Рисунок 5.9 - Микроструктура гипсового камня на основе α -ПГ, модифицированного добавкой на поликарбоксилатной основе ПК1, при увеличении $2000\times$ и $4000\times$: а, в – 0,2 мас. % ПК1; б, г – 0,3 мас. % ПК1

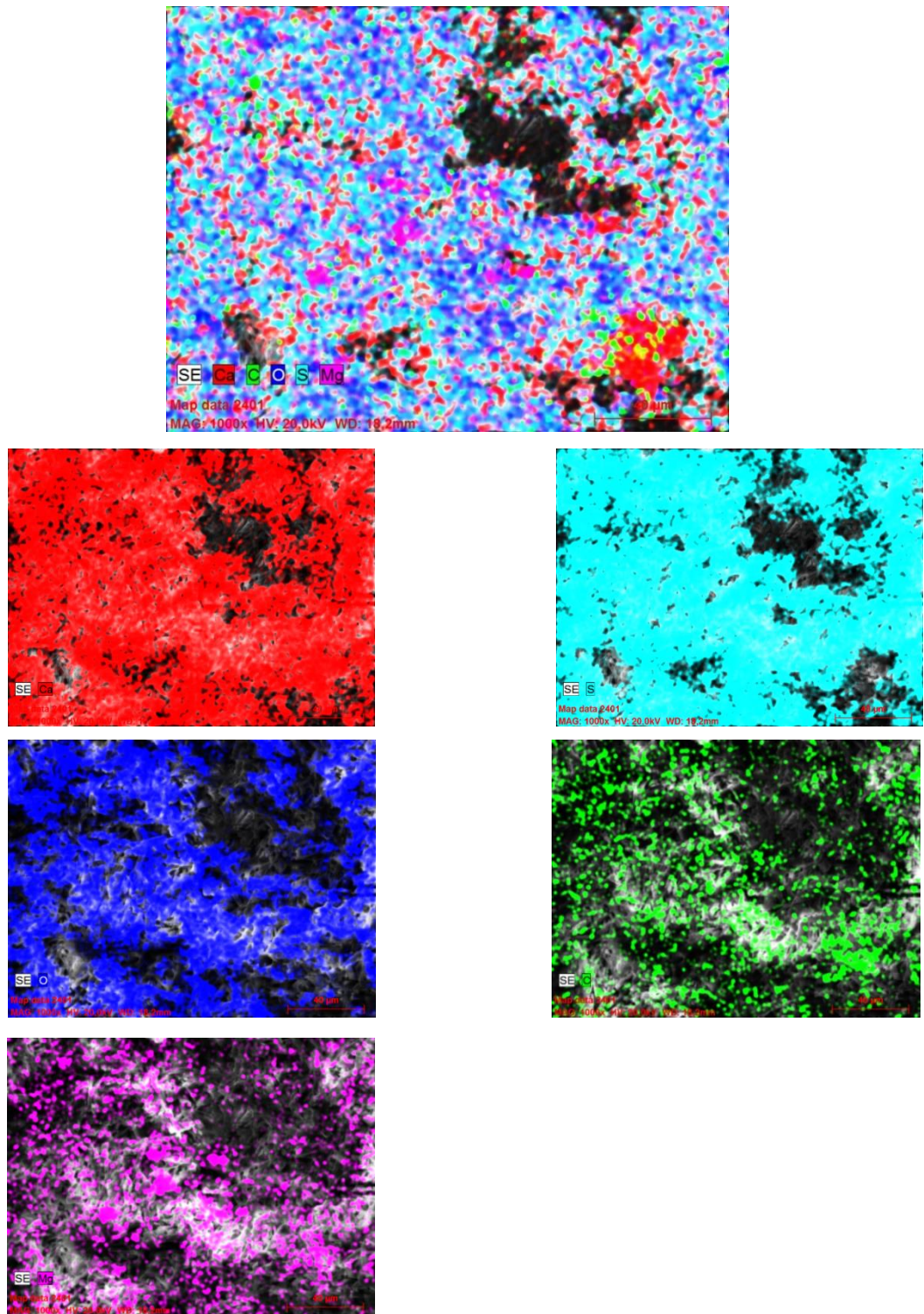


Рисунок 5.10 - Картограмма распределения элементов на поверхности скола гипсового образца **без добавки**

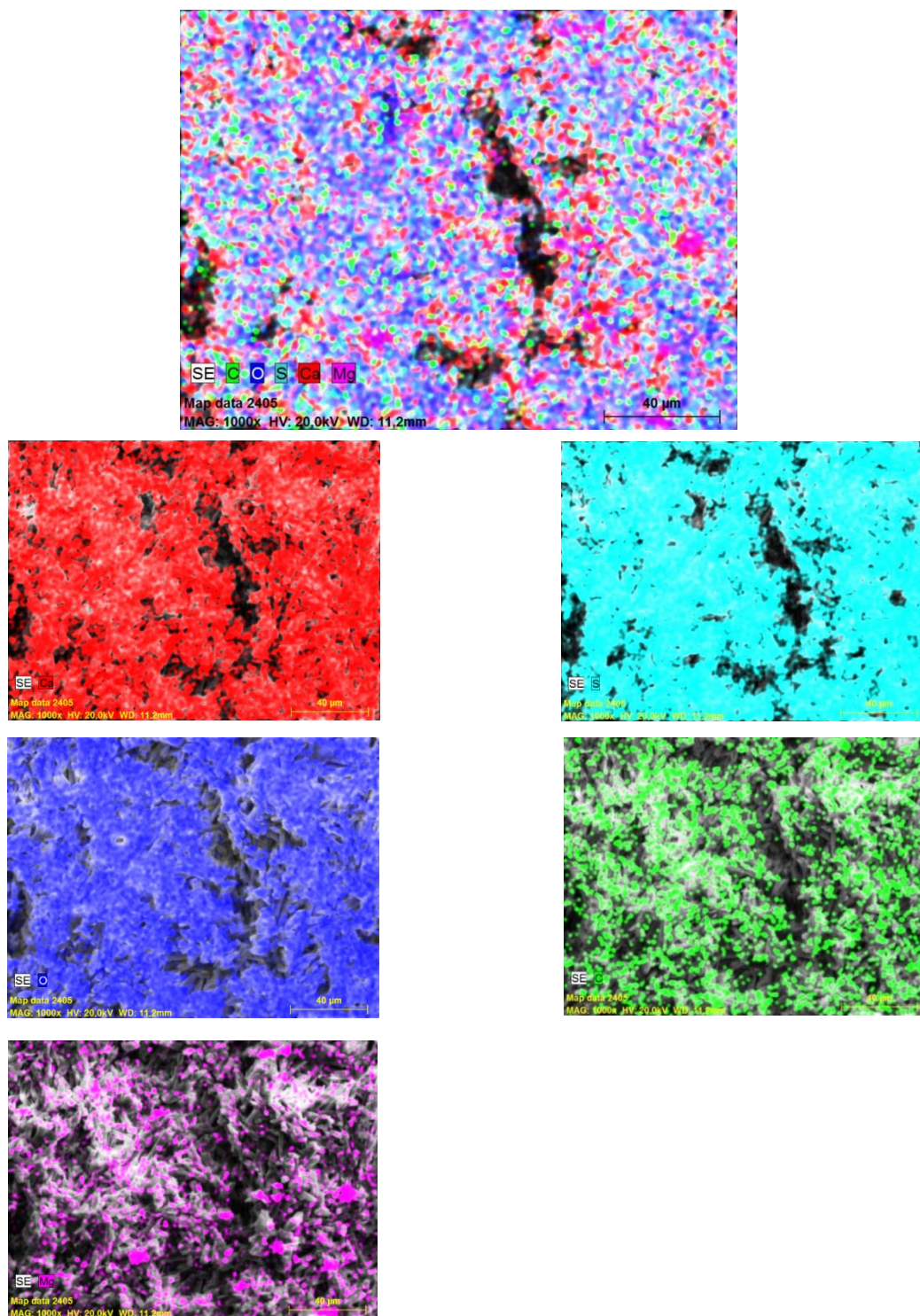


Рисунок 5.11 - Картограмма распределения элементов на поверхности скола гипсового образца с добавкой пластификатора на меламинаформальдегидной основе СМФ1

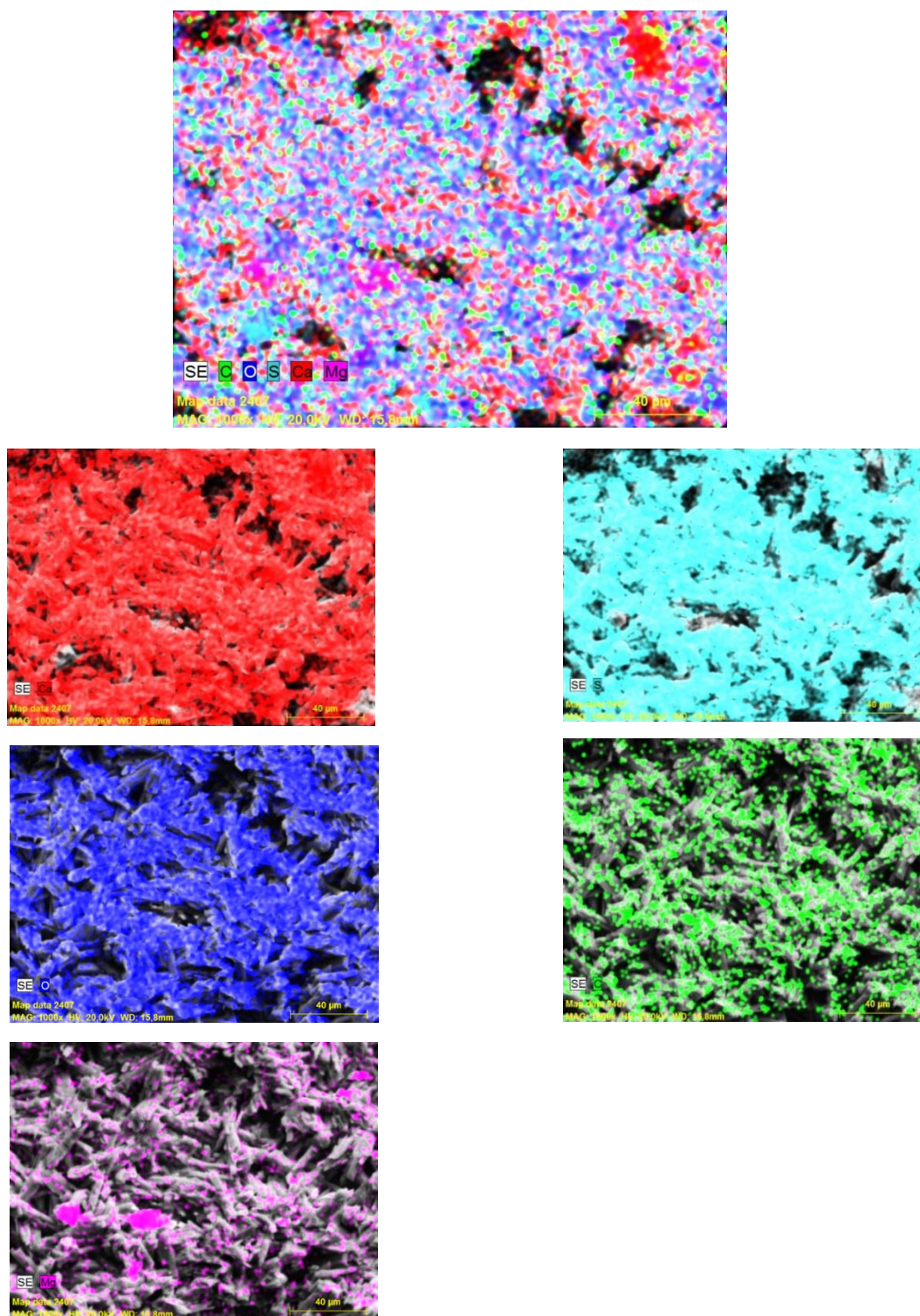


Рисунок 5.12 - Картограмма распределения элементов на поверхности скола гипсового образца с добавкой пластификатора на поликарбоксилатной основе ПК1

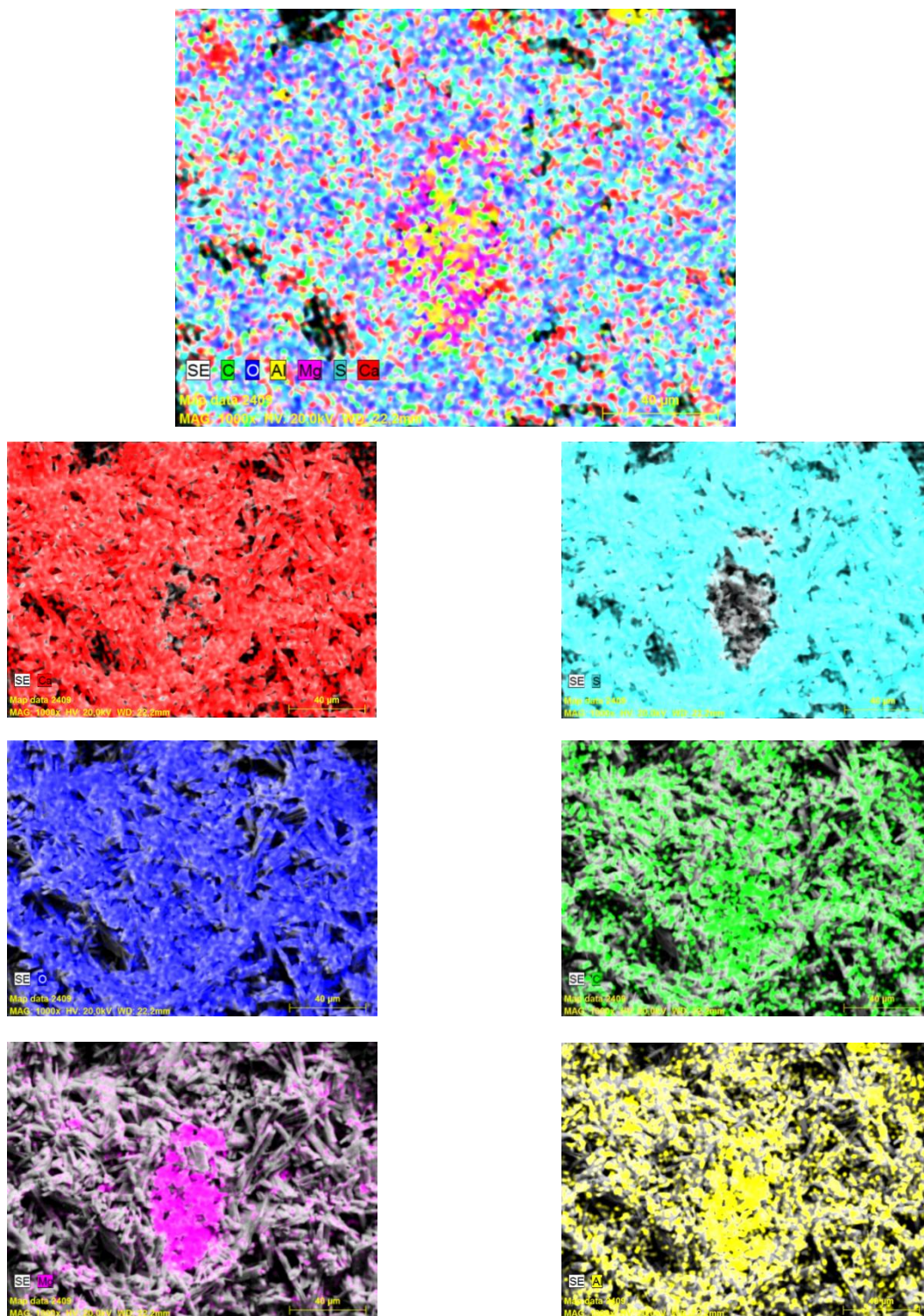


Рисунок 5.13 - Картограмма распределения элементов на поверхности скола гипсового образца с добавкой пластификатора на поликарбоксилатной основе ПК2

Дальнейшее исследование структуры смешанного гипсового материала состава 60 % α -ПГ + 40 % β -ПГ проводили в присутствии эффективного количества добавок на поликарбоксилатной основе ПК1 и ПК2 (рисунок 5.14).

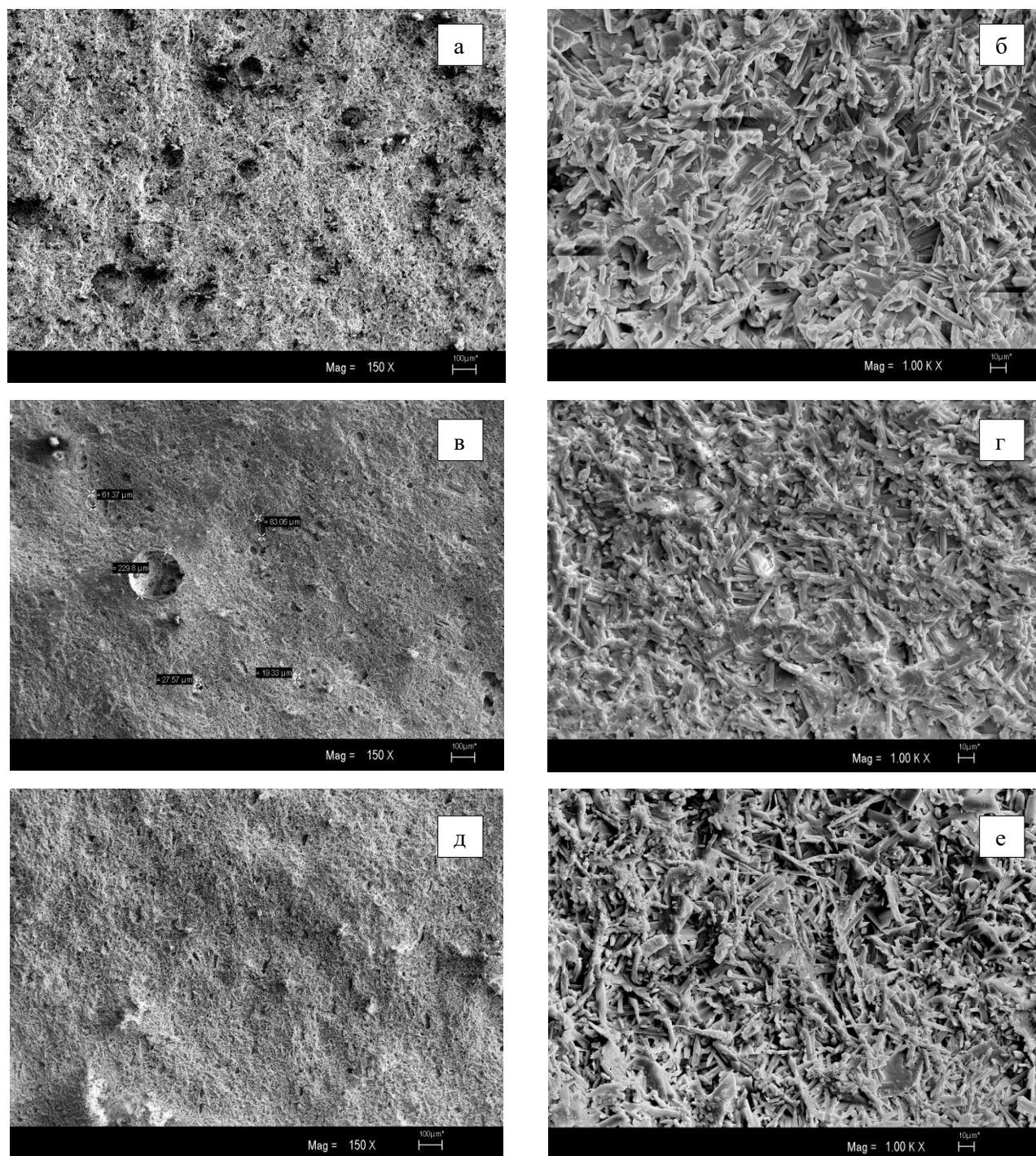


Рисунок 5.14 - Микроструктура гипсового камня на основе смеси состава 60 % α -ПГ + 40 % β -ПГ, модифицированного добавками на поликарбоксилатной основе при увеличении 150^x (а, в, д) и 1000^x (б, г, е):

а, б – без добавки; в, г – 0,1 мас. % ПК1; д, е – 0,1 мас. % ПК2.

Видно, что введение пластифицирующих добавок на поликарбоксилатной основе привело к уменьшению среднего размера пор. Следует также отметить, что на микрофотографиях образца, модифицированного добавкой ПК2, наблюдается наличие большого количества пор вытянутой формы. Подобные поры присутствуют и в образце с добавкой ПК1, но в меньшем количестве. Данное явление, вероятно, связано с замедлением процесса схватывания и твердения гипсового материала, которое сказалось на движении пор вовлеченного воздуха вверх с течением времени.

Анализ структуры гипсового камня, полученного из смешанного вяжущего и модифицированного пластификатором поликарбоксилатного типа, показал наличие уплотненных участков. На рисунке 5.15 представлены микрофотографии таких участков, элементный состав которых получен методом РСМА и приведен в таблице 5.3.

Выявлено, что в области уплотнений присутствует высокое количество углерода, а также небольшое количество магния, алюминия, кремния и калия. Такое же явление можно увидеть на рисунке 5.13. Наличие последних элементов обусловлено присутствием примесей доломита, песка, слюды или микроклина в вяжущем материале. Следует отметить, что увеличение доли углерода пропорционально повышению количества Si в составе объекта. Это подтверждает то, что пластифицирующая добавка поликарбоксилатного типа в большей степени взаимодействует с той частью вяжущего, в которой присутствуют силикаты (алюмосиликаты).

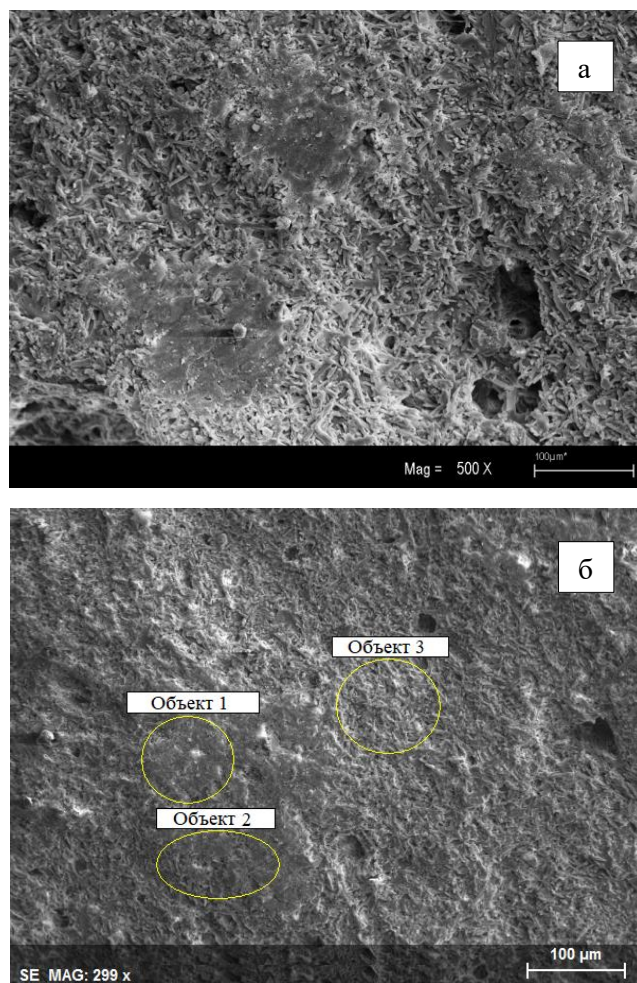


Рисунок 5.15 - Микроструктура гипсового камня на основе смеси состава 60 % α -ПГ + 40 % β -ПГ, модифицированного добавкой на поликарбоксилатной основе ПК1 при увеличении 100^x: а, б – фотографии с разных участков образца

Таблица 5.3 – Элементный состав участков образца с рисунка 5.15 (б)

Объекты	Спектры, норм. мас.%								
	C	O	Ca	S	Mg	Al	Si	K	Au
Объект 1	15,95	34,86	23,65	12,81	0,19	0,20	2,80	0,68	8,86
Объект 2	11,08	31,43	28,04	18,75	0,00	0,28	1,47	0,10	8,85
Объект 3	2,94	45,14	23,62	18,06	0,00	0,08	0,54	0,07	9,55

Обобщая результаты анализа микроструктуры модифицированного гипсового материала, можно выделить следующее:

- с увеличением концентрации добавок-пластификаторов, смешиваемых с гипсовым вяжущим, структура материала становится более компактной, а кристаллы дигидрата короче и расположены ближе друг к другу;
- средний размер пор гипсового материала, модифицированного пластифицирующими добавками, меньше размера пор бездобавочного материала;
- пластифицирующие добавки поликарбоксилатного типа проявляют воздухововлекающий эффект пропорционально увеличению их концентрации;
- наличие гелевидной субстанции в гипсовой матрице наблюдается при концентрации добавки на меламинаформальдегидной основе более 0,5 мас. % или на поликарбоксилатной основе – более 0,3 мас. %;
- предполагается, что при наличии примесей доломита, песка, слюды или микроклина в гипсовом вяжущем общее действие пластифицирующей добавки поликарбоксилатного типа отразится выраженными уплотнениями в местах их присутствия.

Полученные данные о микроструктуре образцов коррелируют с результатами испытаний на прочность. Так, увеличение прочности модифицированных образцов происходит с увеличением концентрации добавки-пластификатора поликарбоксилатного типа до определенного момента. Достигнув критической точки, дальнейшее повышение количества добавки приводит к снижению прочности. Это обусловлено возрастанием в структуре материала большого количества воздушных пор, вовлеченных пластификатором ПК типа, молекулы которого отчасти обладают свойствами ПАВ.

Одним из наиболее важных характеристик материала активной поверхности форм для литья керамических изделий является его поровая структура, которая обеспечивает отвод влаги из шликера в процессе формования заготовки, в связи с этим далее в работе методом низкотемпературной адсорбции были определены размеры пор материалов, модифицированных пластифицирующими добавками. Результаты испытаний приведены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Характеристики поровой структуры гипсовых образцов в зависимости от вида и концентрации пластифицирующей добавки

Состав образца	Средний диаметр пор, нм	Объем пор $V \cdot 10^{-3}$, м ³ /г
α -ПГ	15,5	3,39
α -ПГ + 0,3 % СМФ1	15,3	1,43
α -ПГ + 0,5 % СМФ1	13,6	0,70
α -ПГ + 0,7 % СМФ1	13,4	0,56
α -ПГ + 0,05 % ПК1	13,3	2,14
α -ПГ + 0,1 % ПК1	16,9	1,55
α -ПГ + 0,2 % ПК1	19,7	2,83
α -ПГ + 0,1 % ПК2	13,9	1,47
α -ПГ + 0,2 % ПК2	12,7	1,37
α -ПГ + 0,3 % ПК2	17,2	1,42

Сравнивая модифицированный пластифицирующими добавками материал с бездобавочным гипсом, можно увидеть, что введение данных добавок в состав гипсовой системы приводит к уменьшению среднего диаметра и объема пор. Данное явление для меламинформальдегидной добавки СМФ1 наблюдается с увеличением концентрации до 0,7 мас. %. Однако для добавок поликарбоксилатного типа снижение размера пор происходит до определенной концентрации: для ПК1 – до 0,05 мас. %, для ПК2 – до 0,2 мас. %. Далее с

увеличением концентрации добавок наблюдается увеличение размера и объема пор в материале, что также свидетельствует о проявлении эффекта воздухововлечения.

Для изучения поровой структуры гипсового материала из вяжущего с добавлением пластифицирующих добавок также были проведены испытания по определению капиллярного водопоглощения. Результаты испытаний приведены на рисунке 5.16 и в таблице 5.5.

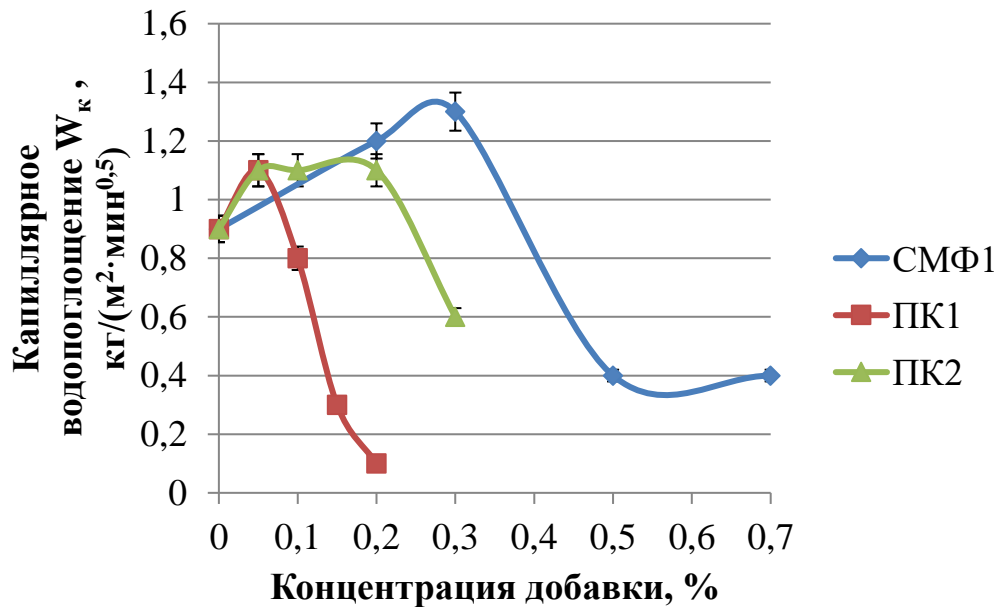


Рисунок 5.16 - Капиллярное водопоглощение W_k гипсовых материалов, полученных из вяжущего на основе α -ПГ в присутствии пластифицирующих добавок при НГ

Согласно полученным данным, введение определенного количества пластифицирующих добавок в состав гипсовой смеси повышает капиллярное водопоглощение затвердевшего материала. Эти результаты коррелируют с данными о размере пор модифицированного материала на основе α -полугидрата сульфата кальция и подтверждают, что с увеличением концентрации добавки до эффективного предела, равного для СМФ1 – 0,3 мас. %, для ПК1 – 0,05 мас. %, для ПК2 – 0,2 мас. %, размер пор уменьшается, и это приводит к увеличению сил капиллярного всасывания.

Увеличение концентрации поликарбоксилатного пластификатора выше эффективного предела приводит к вовлечению излишнего воздуха и образованию крупных пор, что отражается в снижении капиллярного водопоглощения W_k .

Снижение W_k при концентрации добавки на меламинаформальдегидной основе более 0,3 мас. %, вероятно, связано с уменьшением общего объема пор материала за счет упорядочения структуры и образования в ней гелевидной субстанции.

Далее в работе было определено капиллярное водопоглощение образцов в присутствии предварительно определенного оптимального количества пластифицирующих добавок при повышенном водогипсовом соотношении. Результаты испытаний представлены в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Капиллярное водопоглощение W_k гипсового камня различного состава в присутствии пластифицирующих добавок при увеличенном В/Г

№ п/п	Состав, мас. %					W_k , кг/(м ² ·мин ^{0,5})	
	α-ПГ	β-ПГ	СМФ1	ПК1	ПК2	В/Г = 0,6	В/Г = 0,7
1	100	-	-	-	-	1,7	1,4
2	100	-	0,3	-	-	1,1	0,9
3	100	-	-	0,05	-	1,8	1,7
4	100	-	-	0,1	-	1,6	1,7
5	100	-	-	-	0,2	1,0	0,8
6	60	40	-	-	-	1,8	1,8
7	60	40	0,3	-	-	1,7	1,6
8	60	40	-	0,1	-	1,9	1,9
9	60	40	-	-	0,2	1,7	1,4

Анализ полученных данных показал, что увеличение водогипсового соотношения более чем на 50 % от значения нормальной густоты приводит к снижению всасывающей способности гипсового материала. Видно, что для всех образцов W_k при $V/\Gamma = 0,7$ ниже, чем при $V/\Gamma = 0,6$. При этом использование 0,3 мас. % добавки на меламинформальдегидной основе СМФ1 или 0,2 мас. % добавки на поликарбоксилатной основе ПК2 с составом вяжущего из α -полугидрата приводит к резкому снижению W_k . В то же время, при их использовании со смесью вяжущих на основе α - и β -полугидратов сульфата кальция снижение W_k не такое значительное.

Таким образом, с точки зрения всасывающей способности гипсового материала, наибольшую эффективность показывает состав, полученный из смеси вяжущих на основе α - и β -полугидратов сульфата кальция и модифицированный поликарбоксилатной добавкой ПК1 в количестве 0,1 мас. %.

5.4 Гидратация гипсовых вяжущих в присутствии пластифицирующих добавок

В данной части работы были изучены изменения, происходящие в процессе гидратации и твердения гипсовых вяжущих, в зависимости от их фазового состава и присутствия пластифицирующих добавок.

Значительная часть процесса гидратации происходит в течение первых 2 ч после затворения гипса водой, поэтому температура материала в этот период сильно меняется. В литературных источниках отмечается [130], что гидратация полугидратов заканчивается перекристаллизацией исходных продуктов через 30-40 мин после затворения гипса водой.

На рисунке 5.17 представлен график изменения температуры с течением времени гидратации α - и β -модификаций полугидрата сульфата кальция, а также их смеси в соотношении 60:40 при $V/\Gamma = 0,6$.

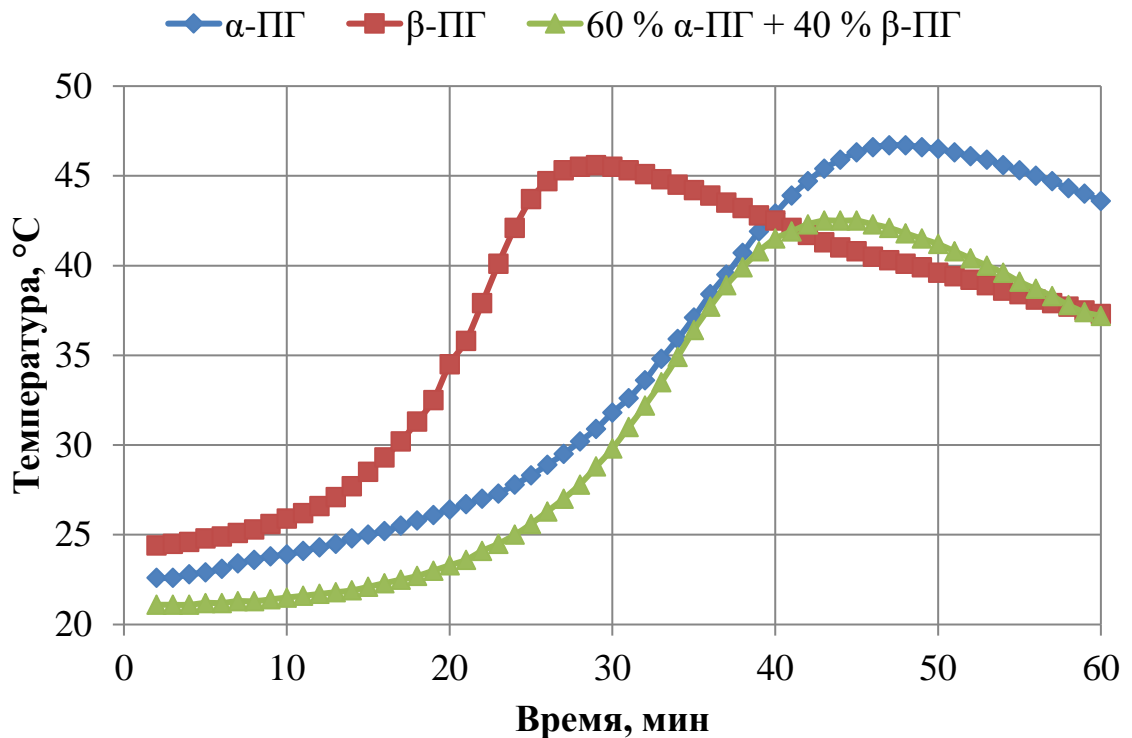


Рисунок 5.17 - График температурных изменений в процессе гидратации α -ПГ, β -ПГ и смеси α -ПГ + β -ПГ

Видно, что температура гипсового раствора достигает максимума для α -полуhydrата сульфата кальция через 47 мин, для β -полуhydrата – через 29 мин и для смеси состава 60 % α -ПГ + 40 % β -ПГ – через 43 мин. Полученные результаты отражают более высокую реакционную способность β -полуhydrата сульфата кальция.

Для оценки влияния добавок-пластификаторов на процесс твердения гипсового материала различного состава были определены температурные изменения, происходящие в процессе гидратации полуhydrатов разных модификаций, а также смеси полуhydrатов сульфата кальция в присутствии пластификаторов в количестве 0,1 мас. % (В/Г = 0,6). Результаты испытаний представлены на рисунках 5.18-5.20.

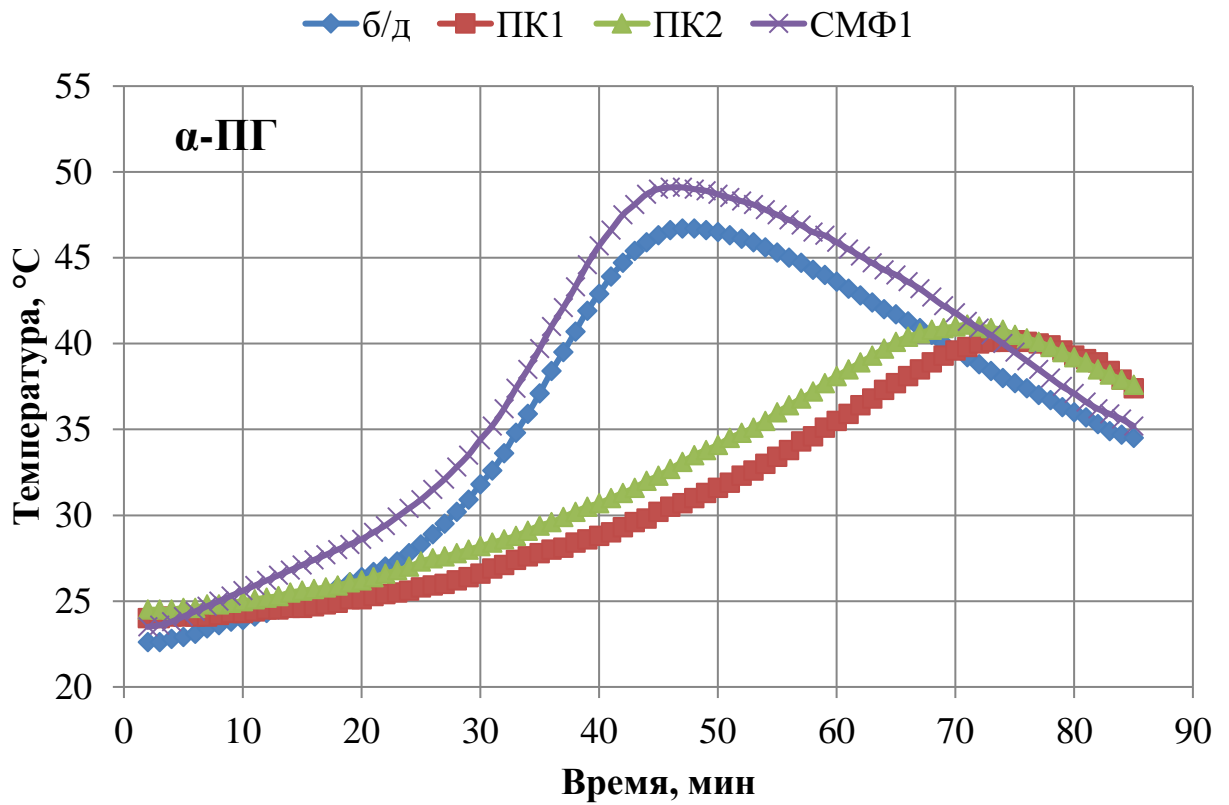


Рисунок 5.18 - График температурных изменений в процессе гидратации α -ПГ в присутствии добавок-пластификаторов

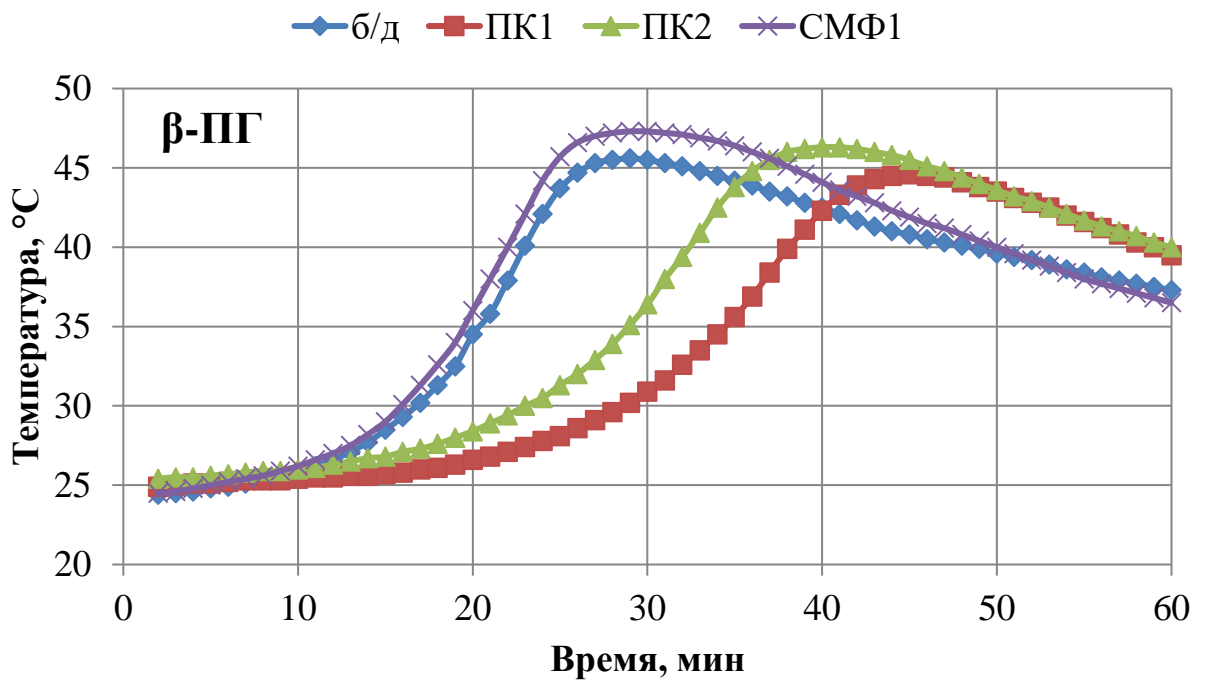


Рисунок 5.19 - График температурных изменений в процессе гидратации β -ПГ в присутствии добавок-пластификаторов

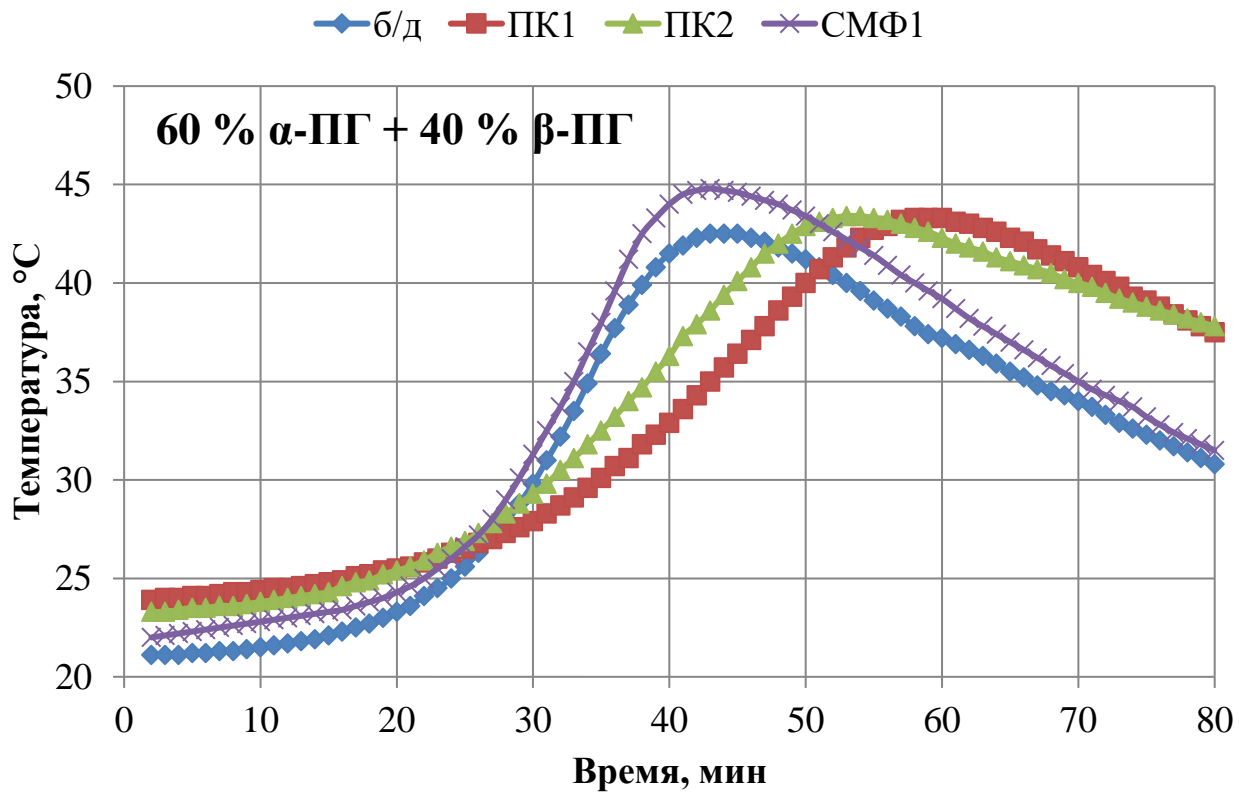


Рисунок 5.20 - График температурных изменений в процессе гидратации смеси 60 % α-ПГ + 40 % β-ПГ в присутствии добавок-пластификаторов

Согласно результатам испытаний, достижение максимальной температуры гипсового материала независимо от его состава с добавками-пластификаторами замедляется в ряду: СМФ1 ≥ б/д > ПК2 > ПК1.

По форме кривых видно, что пластификатор на меламинаформальдегидной основе не изменяет или несколько ускоряет гидратацию полугидратов сульфата кальция, а добавки на поликарбоксилатной основе значительно замедляют процесс.

Характер температурных изменений в гипсовом материале коррелирует со значениями сроков схватывания модифицированных вяжущих, определенных в работе ранее.

ГЛАВА 6 ПОВЫШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОРИСТЫХ ГИПСОВЫХ ФОРМ ДЛЯ ЛИТЬЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

6.1 Изучение кинетики набора керамических изделий в пористых формах

Физическая сущность механизма структурообразования высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий состоит в частичном обезвоживании системы до состояния, соответствующего критической концентрации твердого вещества. Движущая сила процесса определяется капиллярным давлением и активной пористостью формы. Кинетика процесса шликерного литья керамических изделий помимо характеристик шликера также определяется составом, структурой, пористостью и всасывающей способностью формы [131].

Кинетику процесса литья изучали путем определения скорости набора керамической массы с течением времени формования заготовки, а также скорости впитывания гипсовой поверхностью формы влаги из шликера.

Для определения скорости набора керамического черепка были изготовлены формы из гипсовых вяжущих на основе: α -полугидрата сульфата кальция (α -ПГ), β -полугидрата сульфата кальция (β -ПГ) и смеси состава 60 % α -ПГ + 40 % β -ПГ.

Схематическое изображение устройства для изучения кинетики набора представлено в методической части работы (п. 2.2.6). Процесс набора образцов контролировали через смотровое стекло, закрывающее с одной стороны полость для формирования образца.

В работе использовали водный шликер на основе кварцевого стекла (плотность 1,87-1,90 г/см³; условная вязкость – 40-75 с; содержание частиц размером до 5 мкм – 20-35 %, свыше 63 мкм – 4,0-7,6 %).

Результаты эксперимента представлены на рисунках 6.1, 6.2.

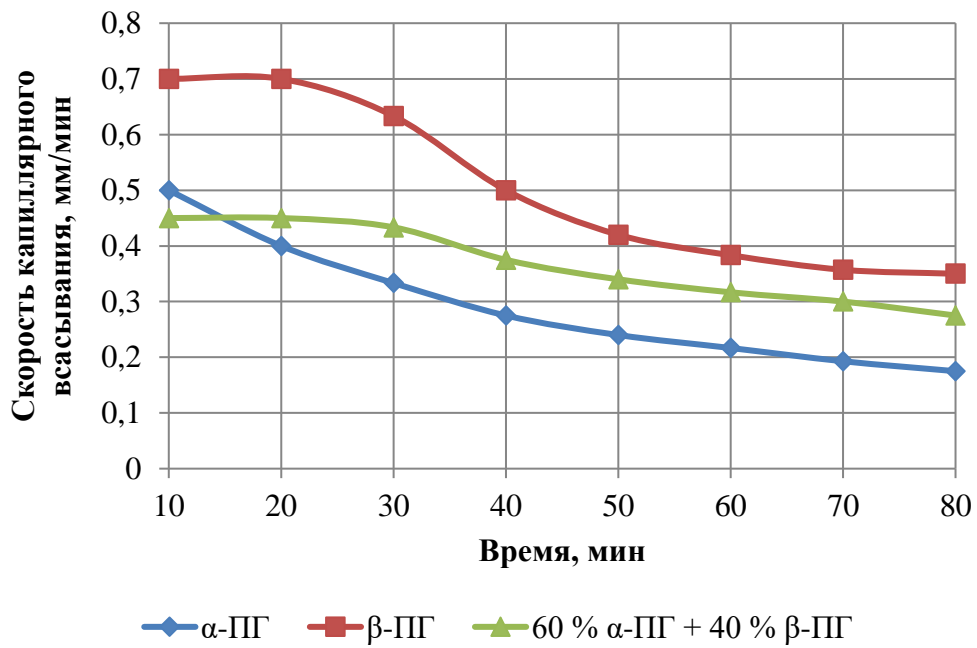


Рисунок 6.1 – Скорость капиллярного всасывания влаги из шликера при изготовлении керамических отливок в гипсовых формах разного состава

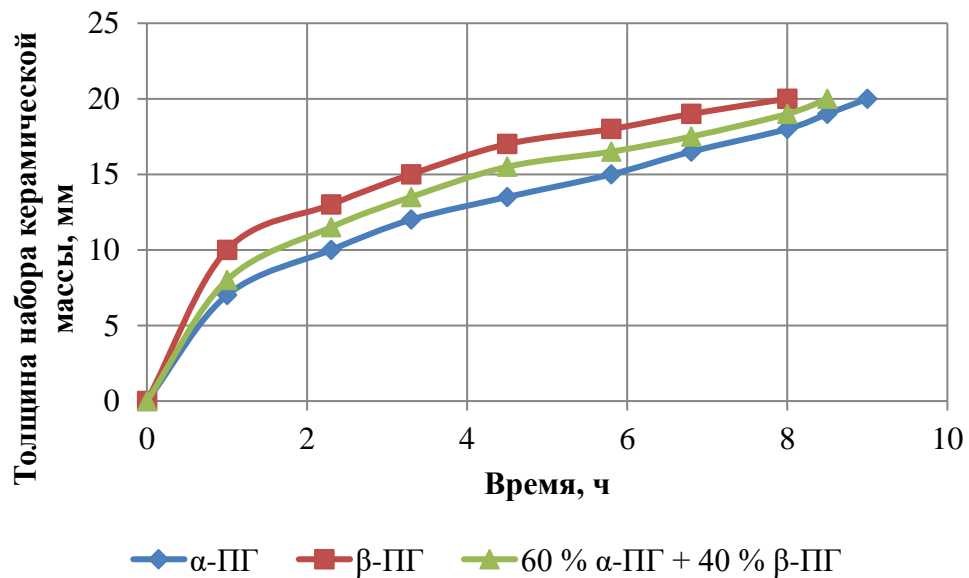


Рисунок 6.2 - Скорость набора керамических отливок в формах из гипсовых вяжущих разного состава

Установлено, что в течение первых 30-40 мин формования керамической заготовки не зависимо от состава формы скорость впитывания влаги из шликера более высокая, затем наблюдается её постепенное замедление. Это обусловлено

образованием в начальные минуты формования на гипсовой поверхности плотного слоя керамического материала, который замедляет впитывание влаги из шликера.

Скорость набора керамической массы для трех форм различного состава пропорциональна значениям пористости и водопоглощения гипсовых форм. Т. е. наличие некоторой доли β -полуhydrата сульфата кальция в составе материала формы, характеризуемого высокой водопотребностью, приводит к повышению скорости набора при формовании изделия, по сравнению с формой из α -полуhydrата сульфата кальция.

Экспериментальная гипсовая форма, полученная из смеси α - и β -полуhydrатов сульфата кальция, благодаря наличию β -модификации, имеет более развитую пористую структуру по сравнению с формой из α -модификации полуhydrата сульфата кальция. Скорость набора керамической массы здесь увеличивается на 28 %.

Следует отметить, что в течение первых 30 мин формования скорость впитывания влаги из шликера в случае образца составом 60 % α -ПГ + 40 % β -ПГ остается одинаковой, подобно образцу из β -ПГ. В то время как водопоглощение образца из α -ПГ изначально имеет высокую скорость процесса и далее происходит заметное её снижение.

Для оценки влияния введения в состав формовочной смеси пластифицирующих добавок на всасывающую способность гипсового материала и набор керамической массы были изготовлены модифицированные формы. Результаты эксперимента приведены на рисунках 6.3, 6.4.

Средняя скорость водопоглощения модифицированных гипсовых форм в течение первых 40 мин составила 0,3 мм/мин, причем вид и природа пластифицирующих добавок мало повлияли на данный процесс. Видно, что кривые скорости капиллярного всасывания модифицированных форм более ровные по сравнению с бездобавочным материалом.

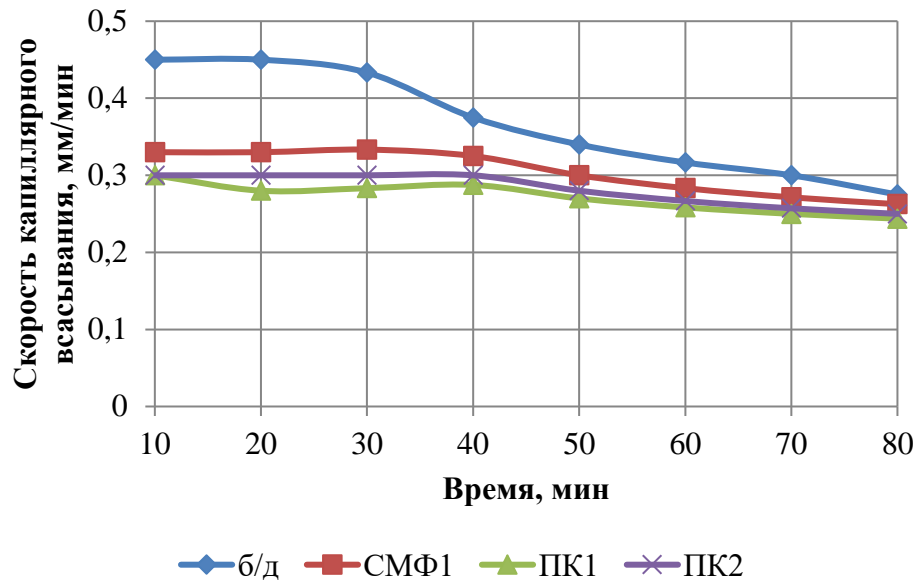


Рисунок 6.3 - Влияние пластифицирующих добавок на скорость капиллярного всасывания гипсовой формой (состава 60 % α -ПГ + 40 % β -ПГ) влаги из шликера на основе кварцевого стекла

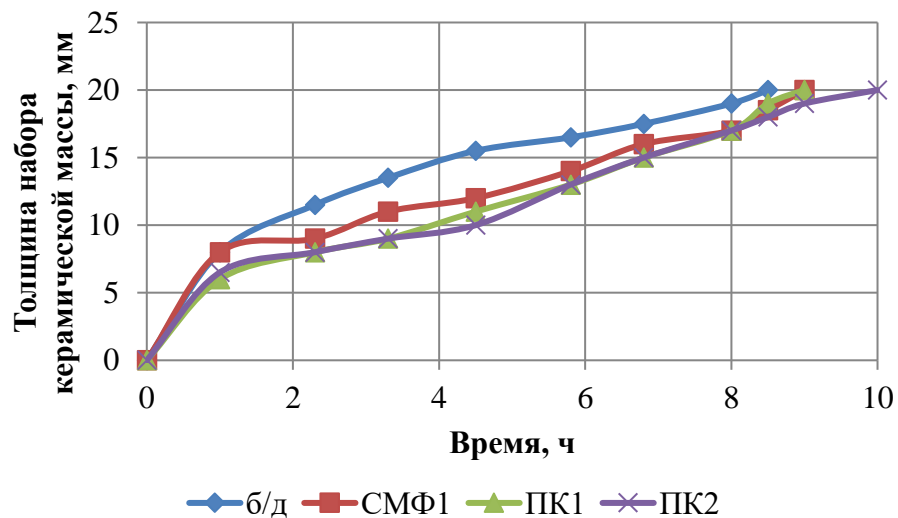


Рисунок 6.4 - Скорость набора керамической отливки в форме из вяжущего состава 60 % α -ПГ + 40 % β -ПГ в присутствии пластифицирующих добавок

На рисунке 6.4 видно, что скорость набора керамической массы формам с добавлением обоих видов пластификаторов снижается на всём отрезке процесса. Отмечено, что использование пластификаторов на поликарбоксилатной основе также позволило снизить скорость в период набора до 1 ч. Предполагается, что

замедление и выравнивание скорости набора керамической массы на начальном этапе процесса формования снижает толщину более плотного слоя заготовки, образующегося на границе с поверхностью гипсовой формы.

Таким образом, использование пластифицирующих добавок при изготовлении гипсовых форм для литья позволяет выровнять скорость поглощения влаги из шликера на начальном этапе процесса набора керамических заготовок. Выравнивание скорости влагопоглощения предполагает более равномерный набор заготовок по толщине, а значит, и повышение их качества.

6.2 Оценка качества керамических изделий, изготовленных в модифицированных гипсовых формах

На конечном этапе работы необходимо было определить влияние использования модифицированного гипсового материала при изготовлении формирующей поверхности крупногабаритных форм на качественные и количественные характеристики получаемых в них керамических изделий.

Для данного исследования были изготовлены крупногабаритные формы из гипсового вяжущего без добавок ($V/\Gamma = 0,8$) и из смешанного вяжущего 60 % α -ПГ + 40 % β -ПГ с добавлением 0,1 мас. % поликарбоксилатной пластифицирующей добавки ПК1 ($V/\Gamma = 0,7$). Технологические параметры изготовления форм одинаковые.

Керамические заготовки формовали из водного шликера на основе кварцевого стекла. Параметры шликера: плотность – 1,87-1,90 г/см³, условная вязкость – 40-75 с, содержание частиц размером свыше 63 мкм – 4,0-7,6 %.

Получение качественных керамических отливок тесно связано с качеством пористых форм. Равномерное удаление влаги из заготовки, обеспечивающее равномерную усадку и беспрепятственное отделение заготовки от формы, возможно при условии, что форма равномерно отводит влагу по всей поверхности заготовки [36]. В связи с этим было проверено значение водопоглощения гипсового

материала по высоте изготовленных форм. Образцы отбирали из материала отработанных форм. Результаты испытаний представлены на рисунке 6.5.

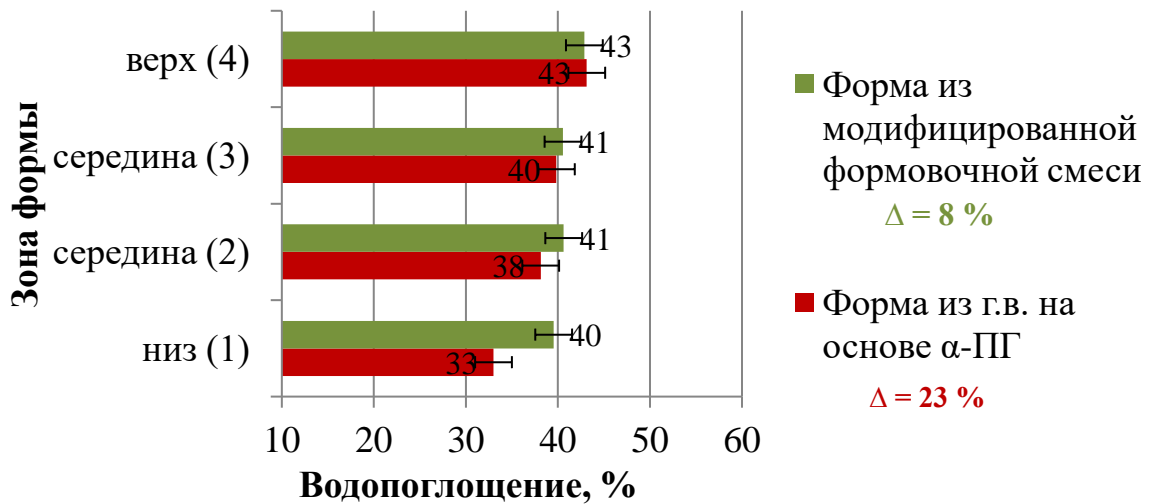


Рисунок 6.5 – Водопоглощение гипсового материала по высоте крупногабаритных форм

Высокая разнородность по высоте крупногабаритных форм объясняется высокой текучестью приготавливаемого гипсового раствора и оседанием материала в процессе его заливки в каркас формы. Таким образом, в основании материал формы имеет водопоглощение 30-35 %, а в верхней (носковой) части – 40-45 %.

Полученные данные (рисунок 6.5) свидетельствуют о том, что градиент влагопоглощающей способности экспериментальной формы, изготовленной из модифицированной формовочной смеси, по сравнению с формой из бездобавочного материала на основе α-полугидрата сульфата кальция, снизился с 23 % до 8 %. Полученный эффект достигнут благодаря пластифицирующей добавке поликарбоксилатного типа, которая проявила особенности водоудерживающей добавки и стабилизировала смесь.

На следующем этапе работы необходимо было проверить влияние достигнутых результатов снижения разнородности материала формирующей поверхности формы на качественные характеристики изготавливаемых

керамических изделий. Для подтверждения положительного результата было определено распределение кажущейся плотности по высоте керамических заготовок, изготовленных в данных формах.

Определение плотности необожженных заготовок (сырца) проводили методом гидростатического взвешивания парафинированных образцов, вырезанных из материала заготовок из разных зон по высоте. Определение плотности заготовок после обжига проводили двумя способами: неразрушающим методом ультразвукового контроля (УЗК) и методом гидростатического взвешивания образцов, вырезанных из материала заготовок из разных зон по высоте.

Заготовки для проведения испытаний отбирали произвольным способом: №1-1 – 1-5 и №2-1 – 2-5 – для определения кажущейся плотности сырца, №1-6 – 1-10 и №2-6 – 2-10 – для определения кажущейся плотности обожженного материала. Образцы отбирали, разделив заготовки на части по высоте и по образующим. Испытания проводили по парам образцов, взятых от диаметрально противоположно расположенных образующих. Результаты испытаний приведены в таблицах 6.1, 6.2 и 6.3.

Таблица 6.1 - Результаты измерения плотности необожженного материала (сырца) заготовок по образцам

№ заготовки	№ образующей	Расстояние от торца, мм								Разноплотность, %
		0-150	150-300	300-450	450-600	600-750	750-900	900-1050	1050-1150	
<i>Контрольная форма без добавки</i>										
1-1	1	1,89	1,89	1,90	1,90	1,91	1,91	1,92	1,92	1,59
	2	1,89	1,90	1,90	1,90	1,91	1,91	1,91	1,92	1,59
1-2	1	1,90	1,90	1,90	1,91	1,91	1,92	1,93	1,93	1,58
	2	1,89	1,90	1,90	1,91	1,91	1,92	1,92	1,92	1,59
1-3	1	1,90	1,90	1,91	1,91	1,92	1,92	1,92	1,92	1,05
	2	1,90	1,91	1,91	1,90	1,91	1,92	1,92	1,93	1,58
1-4	1	1,91	1,91	1,92	1,92	1,92	1,93	1,93	1,93	1,05
	2	1,91	1,91	1,92	1,92	1,93	1,93	1,93	1,94	1,58
1-5	1	1,89	1,90	1,90	1,91	1,91	1,92	1,92	1,92	1,59
	2	1,90	1,90	1,91	1,91	1,91	1,92	1,92	1,93	1,58
<i>Экспериментальная форма из модифицированной формовочной смеси</i>										
2-1	1	1,90	1,90	1,90	1,90	1,91	1,91	1,91	1,91	0,53
	2	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,91	1,91	1,91	0,53
2-2	1	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,91	1,91	1,91	0,53
	2	1,90	1,90	1,90	1,90	1,91	1,91	1,91	1,91	0,53
2-3	1	1,89	1,89	1,90	1,90	1,91	1,91	1,91	1,91	1,06
	2	1,90	1,90	1,90	1,91	1,91	1,91	1,91	1,91	0,53
2-4	1	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,91	1,91	1,91	0,53
	2	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,91	1,91	1,91	0,53
2-5	1	1,91	1,91	1,91	1,91	1,92	1,92	1,92	1,92	0,52
	2	1,91	1,91	1,91	1,91	1,91	1,92	1,92	1,92	0,52

Таблица 6.2 - Результаты измерения распределения плотности в изделиях после обжига методом УЗК

№ заготовки	№ образующей	Расстояние от торца, мм						Разноплотность, %
		50	100	300	600	900	1150	
<i>Контрольная форма без добавки</i>								
1-6	1	1,975	1,977	1,981	1,987	1,990	1,988	0,85
	2	1,976	1,976	1,979	1,985	1,989	1,990	0,71
1-7	1	1,980	1,985	1,988	1,995	1,999	2,002	1,11
	2	1,979	1,985	1,987	1,995	1,998	2,002	1,16
1-8	1	1,975	1,978	1,981	1,987	1,987	1,990	0,75
	2	1,974	1,975	1,979	1,986	1,987	1,991	0,86
1-9	1	1,970	1,970	1,983	1,989	1,995	2,000	1,52
	2	1,970	1,971	1,980	1,987	1,992	1,999	1,47
1-10	1	1,982	1,985	1,992	1,995	1,998	2,001	0,96
	2	1,982	1,984	1,993	1,996	1,999	2,002	1,01
<i>Экспериментальная форма из модифицированной формовочной смеси</i>								
2-6	1	1,980	1,981	1,981	1,985	1,989	1,991	0,56
	2	1,979	1,980	1,980	1,982	1,987	1,989	0,51
2-7	1	1,989	1,990	1,993	1,994	1,996	1,997	0,40
	2	1,989	1,989	1,991	1,993	1,996	1,997	0,40
2-8	1	1,972	1,973	1,973	1,977	1,980	1,982	0,51
	2	1,973	1,973	1,975	1,977	1,979	1,981	0,41
2-9	1	1,980	1,980	1,982	1,986	1,989	1,990	0,51
	2	1,981	1,981	1,982	1,985	1,990	1,990	0,45
2-10	1	1,975	1,978	1,978	1,980	1,981	1,983	0,41
	2	1,973	1,976	1,979	1,981	1,982	1,982	0,46

Таблица 6.3 - Результаты измерения плотности изделий после обжига по образцам

№ заготовки	№ образующей	Расстояние от торца, мм								Разноплотность, %
		0-150	150-300	300-450	450-600	600-750	750-900	900-1050	1050-1150	
<i>Контрольная форма без добавки</i>										
1-6	3	1,97	1,98	1,98	1,99	1,99	1,98	1,99	1,99	1,02
	4	1,98	1,98	1,98	1,99	1,99	1,99	1,99	1,99	0,51
1-7	3	1,98	1,98	1,99	1,99	1,99	1,99	2,00	2,00	1,01
	4	1,98	1,98	1,99	1,99	1,98	1,99	2,00	2,01	1,52
1-8	3	1,97	1,97	1,97	1,98	1,98	1,99	1,99	2,00	1,52
	4	1,97	1,97	1,97	1,98	1,98	1,98	1,99	1,99	1,02
1-9	3	1,97	1,97	1,97	1,98	1,99	1,99	2,00	2,00	1,52
	4	1,97	1,97	1,98	1,98	1,99	1,99	2,00	2,00	1,52
1-10	3	1,98	1,98	1,98	1,99	2,00	2,00	2,00	2,01	1,52
	4	1,97	1,98	1,98	1,99	1,99	2,00	2,00	2,00	1,52
<i>Экспериментальная форма из модифицированной формовочной смеси</i>										
2-6	3	1,98	1,98	1,98	1,98	1,99	1,99	1,99	1,99	0,51
	4	1,98	1,98	1,98	1,98	1,99	1,99	1,99	1,99	0,51
2-7	3	1,99	1,99	1,99	1,99	1,99	1,99	1,99	2,00	0,51
	4	1,99	1,99	1,99	1,99	1,99	1,99	1,99	1,99	0
2-8	3	1,97	1,97	1,97	1,97	1,98	1,98	1,98	1,98	0,51
	4	1,97	1,97	1,97	1,97	1,97	1,98	1,98	1,98	0,51
2-9	3	1,98	1,98	1,98	1,99	1,98	1,99	1,99	1,99	0,51
	4	1,98	1,98	1,98	1,98	1,98	1,99	1,99	1,99	0,51
2-10	3	1,98	1,98	1,98	1,98	1,98	1,98	1,98	1,98	0
	4	1,97	1,97	1,98	1,98	1,98	1,98	1,98	1,98	0,51

Полученные данные согласуются между собой и свидетельствуют о том, что разноплотность керамических заготовок высотой до 1300 мм, изготовленных в форме из модифицированного гипсового материала, в 2-3 раза ниже, чем в форме без добавки. Снижение градиента плотности по высоте заготовок обусловлено уменьшением разнопористости по высоте гипсовой формы благодаря введению пластифицирующей добавки поликарбоксилатного типа.

Далее с целью проверки ресурса работы поверхности форм, изготовленных из материалов, имеющих различный состав, были изготовлены формы: 1 – гипсовое вяжущее на основе α -полугидрата сульфата кальция; 2 – формовочная смесь, состоящая из 60 % α -полугидрата сульфата кальция, 40 % β -полугидрата сульфата кальция и 0,1 % пластифицирующей добавки поликарбоксилатного типа.

Формование заготовок проводили до момента, когда количество забракованных изделий составило более чем 3 раза подряд. Данные о сроке службы форм и годности полученных в них керамических заготовок приведены в таблице 6.4.

Таблица 6.4 – Результаты формования керамических заготовок в экспериментальных гипсовых формах

№ п/п	Состав материала формующей поверхности	Количество отливок, шт.	Коэффициент запуска
1	α -ПГ	25-30	1,90
2	60 % α -ПГ + 40 % β -ПГ + 0,1 % ПК	45-50	1,50

Установлено, что при изготовлении керамических заготовок из водного шликера на основе кварцевого стекла срок службы формы с использованием модифицированной формовочной смеси (60 % α -ПГ + 40 % β -ПГ + 0,1 % ПК) увеличивается до 2 раз по сравнению с формой из материала на основе α -полугидрата сульфата кальция без добавки. При этом количество годных изделий увеличилось, и коэффициент запуска снизился на 21%.

Гипсовая поверхность форм из модифицированного материала в процессе эксплуатации сохраняет свои качественные показатели и требует минимальной частоты проведения ремонта (в носовой и торцевой частях формы).

Таким образом, совокупность проведенных исследований позволила получить прочный пористый материал, пригодный для применения в керамической промышленности для изготовления крупногабаритных гипсовых форм, и позволяющий продлить их срок службы практически в 2 раза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что при изготовлении крупногабаритных пористых гипсовых форм, предназначенных для литья заготовок из водных шликеров, оптимальными технологическими параметрами приготовления гипсового теста являются: температура воды – от 10 до 20 °С, время засыпки гипса в воду – от 1,0 до 2,5 мин, время выдержки гипса в воде – от 1,0 до 2,0 мин, время перемешивания смеси – от 2,0 до 3,5 мин, режим перемешивания смеси – двухступенчатый со снижением скорости к концу перемешивания с 500 об/мин до 150 об/мин. Указанные параметры позволяют стабилизировать свойства и структуру материала гипсовых форм и получать максимально высокое качество их рабочей поверхности.

2. Показано, что для изготовления крупногабаритных пористых форм целесообразным является использование формовочной смеси, содержащей более 60 % α -полугидрата сульфата кальция. На основании требований к свойствам пористых форм, оптимальным составом гипсового вяжущего материала для применения в технологии шликерного литья керамических изделий из водных шликеров выбрано вяжущее, состоящее из 60 % α -полугидрата сульфата кальция и 40 % β -полугидрата сульфата кальция. Данный состав позволяет использовать преимущества каждой фазы и получить затвердевший материал, имеющий высокий уровень прочности и водопоглощения одновременно.

3. Доказана эффективность применения пластифицирующих добавок на меламинаформальдегидной и поликарбоксилатной основе в гипсовой системе, основанной на смешанном вяжущем из α - и β -полугидратов сульфата кальция.

4. Установлено, что наиболее эффективными добавками, обеспечивающими при минимальной концентрации (0,1-0,2 мас. %) максимальное водопонижение (до 25-40 %) и увеличение прочности материала (в 1,5-2 раза), являются пластификаторы поликарбоксилатного типа, основанные на комбинации сложных эфиров и карбоновых кислот, т.е. содержащие в структуре боковой цепи гидроксильные группы. Далее по мере снижения эффективности действия идут

добавки поликарбоксилатного типа, основанные на комбинации сложных эфиров и солей карбоновых кислот, затем добавки на меламинаформальдегидной основе.

5. Выявлено, что применение пластифицирующих добавок на поликарбоксилатной основе до определенной концентрации (0,05-0,20 мас. %) в гипсовой системе приводит к уменьшению размера пор материала, а при дальнейшем увеличении концентрации добавки размер пор увеличивается благодаря проявлению эффекта воздухововлечения.

6. Пластифицирующие добавки на поликарбоксилатной основе обладают сильным замедляющим гидратацию эффектом, поэтому их применение в количестве более 0,2 мас. % нецелесообразно в составе формовочной смеси для изготовления крупногабаритных пористых форм, так как это приводит к снижению производительности труда.

7. Комплексная оценка результатов экспериментальных данных о прочности, сроках схватывания, пористости и кинетике набора керамической массы показала, что наилучшими свойствами обладает материал, полученный из смеси вяжущих на основе α - и β -полугидратов сульфата кальция, взятых в соотношении 60:40, и модифицированный поликарбоксилатной добавкой в количестве до 0,1 мас. %.

Выбранный состав формовочной смеси можно использовать для изготовления форм, предназначенных для литья крупногабаритных керамических заготовок, с целью повышения их эксплуатационных характеристик. Указанная формовочная смесь позволила продлить срок службы форм до 2 раз, а также снизить градиент разнопористости форм по высоте, что повысило качество изготавливаемой керамической продукции.

8. Полученные результаты исследования действия пластифицирующих добавок поликарбоксилатного типа с различной структурой молекул в гипсовых системах могут быть использованы при разработке эффективных гиперпластификаторов отечественного производства.

Список использованных сокращений и условных обозначений

Б/д – без добавки;

В/Г – водогипсовое соотношение;

Г.в. – гипсовое вяжущее;

ДГ – дигидрат;

ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия;

МГВ – многофазовое гипсовое вяжущее;

НА – нерастворимый ангидрит;

НГ – нормальная густота;

П – пористость;

ПАВ – поверхностно-активное вещество;

ПГ – полугидрат;

ПК – поликарбоксилат;

РА – растворимый ангидрит;

РСМА – рентгеноспектральный микроструктурный анализ;

СМФ – сульфированный меламинформальдегид;

СНФ – сульфированный нафталинформальдегид;

УЗК – ультразвуковые колебания;

W – водопоглощение;

W_k – капиллярное водопоглощение;

$\sigma_{изг.}$ – прочность при изгибе;

$\sigma_{сж.}$ – прочность при сжатии;

$\tau_{н.с.}$ – время начала схватывания;

$\tau_{к.с.}$ – время конца схватывания;

$\rho_{каж.}$ – кажущаяся плотность.

Список литературы

1. Крючков, Ю.Н. Структура гипсовых и полимерных форм для шликерного литья / Ю.Н. Крючков, Т.Л. Неклюдова // Стекло и керамика. – 2014. – №9. – С. 28-31.
2. Pundir, A. Evaluation of properties of gypsum plaster-superplasticizer blends of improved performance / A. Pundir, M. Garg, R. Singh // Journal of Building Engineering. – 2015. – P. 223-230.
3. Peng, J. Adsorption characteristics of water-reducing agents on gypsum surface and its effect on the rheology of gypsum plaster / J. Peng, J. Qu, J. Zhang, M. Chen, T. Wan // Cement and Concrete Research. – 2005. – V. 35. – P. 527–531.
4. Mikhalev, V.V. Effect of the physical properties of slip on the molding of commercial grade sanitary ware / V.V. Mikhalev, V.V. Serov, A.S. Vlasov // Glass and Ceramics. – 2007. – V. 64 (3). – P. 129-131.
5. Reed, J.S. Principles of Ceramic Processing. Second Edition / J.S. Reed. – John Wiley & Sons, Inc., 1995. – 658 p.
6. Суздальцев, Е.И. Научные и практические основы получения высокоплотной кварцевой керамики. Часть 2. Способы формования / Е.И. Суздальцев / Новые огнеупоры. – 2005. - № 9. – С. 26-34.
7. Добровольский, А.Г. Шликерное литье. Изд-е 2-е. – М.: «Металлургия», 1977. – 240 с.
8. Пивинский, Ю.Е. Изучение скорости шликерного литья кварцевой керамики / Ю.Е. Пивинский, В.Ф. Царев, З.Е. Терещенко, Л.С. Конева // Огнеупоры. – 1973. - № 8. – С. 48-52.
9. Wahab, N.H.A. The effect of water/plaster ratio variation on absorption properties and flexural strength of gypsum plaster for ceramic slip rotary moulding / N.H.A. Wahab, N.H. Saad, A.R.M. Sahab, N. Nasir, A.A. Rashid // Sci. Int. (Lahore). – 2017. – V. 29. - № 4. – P. 843-846.

10. Пивинский, Ю.Е. Кварцевая керамика и огнеупоры. Том 1. Теоретические основы и технологические процессы: Справочное издание / Ю.Е. Пивинский, Е.И. Суздальцев. – М.: «Теплоэнергетик», 2008. – 672 с.
11. Ram, A. / A. Ram and S. Sen // Trans. Indian Ceram. Soc. – 2014. – V. 18. – P. 1-2.
12. Francis, H.C. Gypsum, the silent partner / H. C. Francis. // Ceram. Eng. Sci. Proc. – 1994. – V.15 (1). – P. 34-38.
13. Вихтер, Я.И. Производство гипсовых вяжущих веществ / Я.И. Вихтер. – М.: Высшая школа, 1974. – 272 с.
14. Будников, П.П. Гипс / П.П. Будников. – Л.: Изд. Академии наук СССР, 1933. – 266 с.
15. Сулименко, Л.М. Общая технология силикатов / Л.М. Сулименко. – М.: ИНФРА-М, 2004. – 336 с.
16. Бутт, Ю.М. Химическая технология вяжущих материалов / Ю.М. Бутт, М.М. Сычев, В.В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1980. – 472 с.
17. Белов, В.В. Модификация структуры и свойств строительных композитов на основе сульфата кальция: монография / В.В. Белов, А.Ф. Бурьянов, Г.И. Яковлев, В.Б. Петропавловская, Х.-Б. Фишер, И.С. Маева, Т.Б. Новиченкова / Под общей редакцией А.Ф. Бурьянова. – Москва: Изд-во Де Нова, 2012. – 196 с.
18. Воробьев, Х.С. Гипсовые вяжущие и изделия (зарубежный опыт) / Х.С. Воробьев – М.: Стройиздат, 1983. – 200 с.
19. Гонтарь, Ю.В. Сухие строительные смеси на основе гипса и ангидрита / Ю.В. Гонтарь, А.И. Чалова, А.Ф. Бурьянов / Под общей редакцией А.Ф. Бурьянова. М.: Изд-во «Де Нова», 2010. – 214 с.
20. Дворкин, Л. И. Строительные минеральные вяжущие материалы: учебное пособие / Л.И. Дворкин, О.Л. Дворкин. – Вологда: Инфра-Инженерия, 2011. – 544 с.
21. Christensen, A.N. Formation and transformation of five different phases in the $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system: crystal structure of the subhydrate $\beta\text{-CaSO}_4\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ and soluble

anhydrite CaSO_4 / A.N. Christensen, M. Olesen, Y. Cerenius, T.R. Jensen // *Chemical Materials*. – 2008. – V. 20. – P. 2124-2132.

22. Волженский, А.В. Минеральные вяжущие вещества: (технология и свойства). Учебник для вузов / А.В. Волженский, Ю.С. Буров, В.С. Колокольников. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1979. – 476 с.

23. Сулименко, Л.М. Технология минеральных вяжущих материалов и изделий на их основе: Учеб. для вузов. / Л.М. Сулименко. – 3-е изд. – М.: Высш. Шк., 2000. – 303 с.

24. Singh N.B. Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to gypsum crystallization / N.B. Singh, B. Middendorf // *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. – 2007. – V. 53. – P. 57-77.

25. Суздальцев, Е.И. Увеличение срока службы формующих поверхностей формовочных комплектов. Часть 1. Исследования по улучшению качества материала формующей поверхности формовочных комплектов / Е.И. Суздальцев, Д.В. Харитонов, А.А. Анашкина // *Новые огнеупоры*. – 2010. – №2. – С. 30-38.

26. Prieto-Taboada, N. Raman spectra of the different phases in the $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system / N. Prieto-Taboada, O. Gómez-Laserna, I. Martínez-Arkarazo, M. Á. Olazabal, J. M. Madariaga // *Analytical Chemistry*. – 2014. – V. 86. – P. 10131-10137.

27. Amathieu, L. Crystallization kinetics of gypsum from dense suspension of hemihydrates in water / L. Amathieu, R. Boistelle // *Journal of Crystal Growth*. – 1988. – V. 88. – P. 183-192.

28. Correia, C.M.P. Mechanical strength and thermal conductivity of low-porosity gypsum plates / C.M.P. Correia, M.F. Souza // *Materials Research*. – 2009. – V. 12. - № 1. – P. 95-99.

29. Lee, B. Influence of α -calcium sulfate hemihydrates on setting, compressive strength, and shrinkage strain of cement mortar / B. Lee, G. Kim, J. Nam, K. Lee, G. Kim, S. Lee, K. Shin, T. Koyama // *Materials*. – 2009. – № 12 (1). – P. 163.

30. Freyer, D. Crystallisation and phase stability of CaSO_4 and CaSO_4 -based salts / D. Freyer, W. Voigt / Monatshefte für Chemie. – 2003. – V. 134. – P. 693-719.
31. Van Driessche, A.E.S. Calcium sulfate precipitation throughout its phase diagram / A.E.S. Van Driessche, T.M. Strawski, L.G. Benning, M. Kellermeier / New Perspectives on Mineral Nucleation and Growth. – 2017. – P. 227-256.
32. Baltar, L.M. Effect of carboxymethylcellulose on gypsum re-hydration process / L.M. Baltar, C.A.M. Baltar, Benachour // International Journal of Mineral Processing. – 2013. – V. 125. – P. 5-9.
33. Hand, R.J. The kinetics of hydration of calcium sulphate hemihydrate: a critical comparison of the models in the literature / R.J. Hand / Cement and Concrete Research. – 1994. – V. 24. - № 5. – P. 885-895.
34. Karni, J. Gypsum in construction: origin and properties / J. Karni, E. Karni // Materials and Structures. – 1995. – V. 28. – P. 92-100.
35. Kutschera M. Nano-optimized construction materials by nano-seeding and crystallization control / M. Kutschera, L. Nicoleau, M. Bräu // K. Gopalakrishnan et al. (Eds.): Nanotechnology in Civil Infrastructure. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. – 2011. – P. 175–205.
36. Витязь, П.А. Критерий работоспособности форм для пластического формования / П.А. Витязь, В.К. Шелег, В.М. Капцевич, В.Г. Либуркин, А.Н. Леонов // Стекло и керамика. – 1986. – № 2. – С. 22-23.
37. Мороз, И.И. Технология фарфоро-фаянсовых изделий: Учебник для техникумов / И.И. Мороз. – М.: Стройиздат, 1984. – 334 с.
38. Gholami, M. Manufacturing of new potential plaster molds for slip casting of alumina nanoparticles / M. Gholami, Z. Khakpour // Journal of the Australian Ceramic Society. – 2019. – V. 55. – P. 633-637.
39. Tiller, F.M. Theory of filtration of ceramics: I, Slip Casting / F.M. Tiller, C. –D. Tsai // J. Am. Ceram. Soc. – 1986. – V. 69 (12). – P. 882-887.

40. Толкачева, А.С. Общие вопросы технологии тонкой керамики: учеб. Пособие / А.С. Толкачева, И.А. Павлова. – Екатеринбург: Изд-во Урал. Ун-та, 2018. – 184 с.
41. Хорьков, А.П. Гидродинамические характеристики пористых форм для шликерного литья / А.П. Хорьков, П.Н. Хорьков, В.Н. Марчевский / Стекло и керамика. – 1980. – № 9. – С. 13-14.
42. Guan, B. Interaction between α -calcium sulphate hemihydrate and superplasticizer from the point of adsorption characteristics, hydration and hardening process / B. Guan, Q. Ye, J. Zhang, W. Lou, Z. Wu // Cement and Concrete Research. – 2010. – V. 40. – P. 253-259.
43. Wiss, J.E. Gypsum plaster in the ceramic industries / J.E. Wiss, T.P. Camp, R.B. Ladoo // Journal of the American Ceramic Society. – 1930. – V. 13 (5). – P. 287-314.
44. Пыжова, А.П. Дефекты тонкокерамических изделий: причины возникновения и способы устранения: - 2-е изд., перераб. и доп. / А.П. Пыжова, В.В. Коробкина, В.С. Косов. – М.: Легпромбытиздат, 1993. – 176 с.
45. Clifton, J.R. Some aspects of the setting and hardening of gypsum plaster / J.R. Clifton. Nat. Bur. Stand. (U.S.), Tech. Note, 1973. – V. 755. – 33 p.
46. Hampton, J.H.D. Experimental analysis and modeling of slip casting / J.H.D. Hampton, S.B. Savage, R.A.L. Drew // J. Am. Ceram. Soc. – 1988. – V.71. – P. 1040-1045.
47. Ochoa, R.E. Effect of water/plaster ratio on preparing molds for slip casting of sanitaryware; Rheology of the initial plaster slurry, microstructure and mold properties / R.E. Ochoa, C.A. Gutiérrez, J. López-Cuevas, J.C. Rendón, J.L. Rodríguez-Galicia, Cruz-Álvarez // Transactions of the Indian Ceramic Society. – 2018. – V. 77 (2). – P. 84-89.
48. Ochoa, R.E. Effect of preparation variables of plaster molds for slip casting of sanitary ware / R.E. Ochoa, C.A. Gutiérrez, J.C. Rendón, J. Rodríguez // Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. – 2017. – V. 56 (6). – P. 263-272.

49. Moghadam, H.A. Effect of mixing rate of plaster with water on properties of gypsum plaster / H.A. Moghadam, M.J. Masir, Z.B. Torshaki, A. Dehghan // *Advance Researchers in Civil Engineering*. – 2019. – V. 1. – № 1. – P. 42-48.
50. Alrawashdeh, A.I. Production of plaster from gypsum deposits in South Jordan: Improvement of the setting time / A.I. Alrawashdeh, A.E. Al-Rawajfeh, A.A. Al-Bedoor // *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. – 2014. – V. 49. - № 3. – P. 293-302.
51. Блех, Р. Технология тонкой керамики / Р. Блех, Ф. Лангер, А. Глейхманн и др. / Под ред. В.В. Коробкиной, Л.А. Визир. Пер. с нем. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1983. – 184 с.
52. Wu, H.-C. Improvement on mechanical strength and water absorption of gypsum modeling material with synthetic polymers / H.-C. Wu, Y.-M. Xia, X.-Y. Hu, X. Liu // *Ceramics International*. – 2014. – V. 40. – P. 14899-14906.
53. Алтыкис, М.Г. Экспериментально-теоретические основы получения композиционных и многофазовых гипсовых вяжущих веществ для сухих строительных смесей и материалов: дис.... д.т.н. Казань, 2003. – 435 с.
54. Булдыжова, Е.Н. Сухие строительные смеси на основе многофазового гипсового вяжущего / Е.Н. Булдыжова, А.Ф. Бурьянов, Н.А. Гальцева, В.Г. Соловьев // *Строительные материалы*. – 2015. – № 6. – С. 82-83.
55. Шульце, В. Растворы и бетоны на нецементных вяжущих / В. Шульце, В. Тишер, В.-П. Эттель; Пер. с нем. Т.Н. Олесовой; Под ред. М.М. Сычева. – М.: Стройиздат, 1990. – 240 с.
56. Ферронская, А.В. Гипсовые материалы и изделия (производство и применение): Справочник / Под общ. ред. А.В. Ферронской. – М.: АСВ, 2004. – 488 с.
57. Халиуллин, М.И. Влияние старения на физико-механические и структурные свойства многофазовых гипсовых вяжущих / М.И. Халиуллин, Р.З. Рахимов, Ю.В. Сабанина, Е.М. Нуриева, Э.А. Королев // *Известия вузов. Строительство*. – 2006. – №10. – С. 25-29.

58. Singh, N.B. Effect of carboxylic acids on the morphology, physical characteristics and hydration of α -hemihydrate plaster / N.B. Singh, C. Vellmer, B. Middendorf // *Indian Journal of Engineering & Materials Sciences*. – 2005. – V. 12. – P. 337-344.
59. Magallanes-Rivera, R.X. Hydration reactions and microstructural characteristics of hemihydrates with citric and malic acid / R.X. Magallanes-Rivera, J.I. Escalante-García, A. Gorokhovskiy // *Construction and Building Materials*. – 2009. – V. 23. – P. 1298-1305.
60. Qu, J. Effect of citric acid on the crystal morphology of gypsum and its action mechanism / J. Qu, J. Peng, B. Li // *Advanced Materials Research*. – 2011. – V. 250-253. – P. 321-326.
61. Pierre, A. Rheological properties of calcium sulfate suspensions / A. Pierre, C. Lanos, P. Estellé, A. Perrot // *Cement and Concrete Research*. – 2015. – V. 76. – P. 70-81.
62. Шкорко, М.Ю. Пластификаторы в бетоне / М.Ю. Шкорко, Е.А. Журович, К.С. Козлова, Ю.В. Бессонова // *Международный научный журнал «Инновационная наука»*. – 2017. – №04-3. – С. 145-146.
63. Collepardi, M. Recent developments in superplasticizers / M. Collepardi, M. Valente / V.M. Malhorta (Ed.) / *Proceedings of the 8th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, Rome, Italy, 1997. – P. 1-14.
64. Collepardi, M. Chemical admixtures today / M. Collepardi / *Proceedings of Second International Symposium on Concrete Technology for Sustainable February – Development with Emphasis on Infrastructure*, Hyderabad, India. – 2005. – P. 527-541.
65. Hanehara, S. Interaction between cement and chemical admixture from the point of cement hydration, adsorption behavior of admixture, and paste rheology / S. Hanehara, K. Yamada // *Cement and Concrete Research*. – 1999. – V. 29. – P. 1159-1165.

66. Gelardi, G. Chemistry of chemical admixtures / G. Gelardi, S. Mantellato, D. Marchon, M. Palacios, A.B. Eberhardt, R.J. Flatt / In: P.-C. Aïtcin, R.J. Flatt (Eds.) // Science and Technology of Concrete Admixtures. – 2016. – P. 149-218.
67. Chandra, S. Influence of cement and superplasticizers type and dosage on the fluidity of cement mortars – Part 1 / S. Chandra, J. Björnström / Cement and Concrete Research. – 2002. – V. 32. – P. 1605-1611.
68. Касымова, М.Т. Применение добавок нового поколения для улучшения физико-механических свойств сухих гипсовых смесей / М.Т. Касымова, А.Т. Омурканова // Вестник Кыргызского государственного университета строительства, транспорта и архитектуры им. Н. Исанова. – 2014. – №3. – С. 38-43.
69. Василик, П.Г. Влияние супер- и гиперпластификаторов на водопотребность и прочностные характеристики затвердевшего камня на основе комплексного вяжущего / П.Г. Василик, А.Ф. Бурьянов, Ю.В. Гонтарь, А.И. Чалова // Сухие строительные смеси. – 2011. – № 4. – С. 20-21.
70. Хозин, В.Г. Влияние химической природы пластификаторов на свойства гипсового теста и камня / В.Г. Хозин, Н.В. Майсурадзе, А.Р. Мустафина, М.Е. Корнянен // Строительные материалы. – 2019. – № 10. – С. 35-39.
71. Сулейманова, Л.А. Применение композиционных вяжущих в технологии ячеистого бетона / Л.А. Сулейманова, И.А. Погорелова, М.В. Марушко // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2018. - № 2. – С. 10-16.
72. Захаров, С.А. Оптимизация составов бетонов высокоэффективными поликарбоксилатными пластификаторами / С.А. Захаров // Строительные материалы. – 2008. – №3. – С. 42-43.
73. Баженов, Ю.М. Технология сухих строительных смесей: Учебное пособие / Ю.М. Баженов, В.Ф. Коровяков, Г.А. Денисов – М.: Издательство АСВ, 2011.–112 с.

74. Janowska-Renkas, E. The influence of the chemical structure of polycarboxylic superplasticizers on their effectiveness in cement pastes / E. Janowska-Renkas // *Procedia Engineering*. – 2015. – V. 108. – P. 575-583.
75. Puertas F. Polycarboxylate superplasticizer admixtures: effect on hydration, microstructure and rheological behavior in cement pastes / F. Puertas, H. Santos, M. Palacios, S. Martínez-Ramírez // *Advances in Cement Research*. – 2005. – V. 17. - № 2. – P. 77-89.
76. Qianping, R. Effect of molecular weight of polycarboxylate superplasticizer on its dispersion, adsorption, and hydration of cementitious system / R. Qianping, J. Liu, Y. Yang, X. Shu, J. Zhang, Y. Mao // *Journal of Materials in Civil Engineering*. – 2016. – V. 28 (5): 04015184.
77. Юхневский, П.И. Влияние химической природы добавок на свойства бетонов / П.И. Юхневский. – Минск: БНТУ, 2013. – 310 с.
78. Корнеев, В.И. Сухие строительные смеси (состав, свойства): учеб. пособие / В.И. Корнеев, П.В. Зозуля. – М.: РИФ «Стройматериалы», 2010. – 320 с.
79. Ohtsuka, Y. Action mechanism of superplasticizer in consideration of early hydration of cement / Y. Ohtsuka, D. Atarashi, M. Miyauchi, E. Sakai // *Journal of Advanced Concrete Technology*. – 2015. – V. 13 (7). – P. 373-378.
80. Grabiec, A.M. Contribution to the knowledge of melamine superplasticizer effect on some characteristics of concrete after long periods of hardening / A.M. Grabiec // *Cement and Concrete Research*. – 1999. – V. 29. – P. 699-704.
81. Srinivasan, S. Characterising cement-superplasticiser interaction using zeta potential measurements / S. Srinivasan, S.A. Barbhuiya, D. Charan, S.P. Pandey // *Construction and Building Materials*. – 2010. – V. 24. – P. 2517-2521.
82. Pourchet, S. Influence of three types of superplasticizers on tricalciumaluminate hydration in presence of gypsum / S. Pourchet, C. Comparet, A. Nonat, P. Maitresse // 8th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and other chemical admixtures in concrete. Sorrento, Italy, Oct, 2006. – P. 151-158.

83. Zhao, H. Effects of superplasticisers on hydration process, structure and properties of α -hemihydrate calcium sulfate / H. Zhao, G.-H. Hu, G.-B. Ye, X.-M. Ren, Q.-C. Zhang, T. Jiang // *Adv. Cem. Res.* – 2018. – V. 30. – P. 37-44.
84. Garg, M. Modifications in water resistance and engineering properties of β -calcium sulphate hemihydrate plaster-superplasticizer blends / M. Garg, A. Pundir, R. Singh // *Mater. Struct.* – 2016. – V. 49. – P. 3253-3263.
85. Zhou, P.-P. Influence of synthetic polymers on the mechanical properties of hardened β -calcium sulfate hemihydrate plasters / P.-P. Zhou, H.-C. Wu, Y.-M. Xia // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2016. – V. 33. – P. 355–361.
86. Vo, M.L. Dispersing effectiveness of a phosphate polycarboxylate in α - and β -calcium sulfate hemihydrates systems / M.L. Vo, J. Plank // *Construction and Building Materials.* – 2020. – V. 237. – P. 117731.
87. Zając, K. Combined effect of photocatalyst, superplasticizer, and glass fiber on the photocatalytic activity and technical parameters of gypsum / K. Zając, A. Czyżewski, M. Kaszyńska, M. Janus // *Catalysts.* – 2020. – V. 10. – № 385. – P. 1-15.
88. Flatt, R.J. The rheology of cementitious materials / R.J. Flatt, N.Martys, L. Bergström // *MRS Bulletin.* – 2004. – V. 29. – № 5. – P. 314-318.
89. Winnefeld, F. Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems / F. Winnefeld, S. Becker, J. Pakusch, T. Götz // *Cement and Concrete Composites.* – 2007. – V. 29. – P. 251-262.
90. Василик, П.Г. Особенности применения поликарбоксилатных гиперпластификаторов Melflux / П.Г. Василик, И.В. Голубев // *Строительные материалы.* – 2003. – №9. – С. 24-26.
91. Нуриев, М.И. Влияние пластифицирующих добавок на свойства гипсоцементнопуццоланового вяжущего / М.И. Нуриев, М.И. Халиуллин, Р.З. Рахимов, А.Р. Гайфуллин, А.М. Хайрварина, О.В. Стоянов // *Вестник технологического университета.* – 2015. – Т.18. – №6. – С. 119-122.

92. Yoshioka, K. Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals / K. Yoshioka, E. Tazawa, K. Kawai, T. Enohata // *Cement and Concrete Research*. – 2002. – V. 32. – P. 1507-1513.
93. Xun, W. Effect of functional polycarboxylic acid superplasticizers on mechanical and rheological properties of cement paste and mortar / W. Xun, W. Changlong, J. Li, C. Yang, X. Leng, D. Xin, Y. Li // *Applied Sciences*. – 2020. – V. 10 (16): 5418.
94. Roncero, J. What makes more effective polycarboxylates comparing to lignosulphonates? Differences on adsorption mechanisms / J. Roncero, V. Gimenez, M. Corradi // *Proceedings of the 12th ICCS, Montreal, Canada, 2007*. – M6-03.6.
95. Gelardi, G. Working mechanisms of water reducers and superplasticizers / G. Gelardi, R.J. Flatt // In: P.-C. Aïtcin, R.J. Flatt (Eds.) // *Science and Technology of Concrete Admixtures*. – 2016. – P. 257-278.
96. Поторочина, С.А. Влияние поликарбоксилатного пластификатора на технические параметры гипса / С.А. Поторочина, В.А. Новикова, А.Ф. Гордина // *Вестник науки и образования Северо-Запада России*. – 2015. – Т. 1. – № 3. – С. 1-6.
97. Медведева, И.Н. Влияние поликарбоксилатных суперпластификаторов на свойства материалов на основе строительного гипса / И.Н. Медведева, А.С. Панфилов, Д.М. Алешунин, М.Е. Воронков // *Цемент и его применение*. – 2016. – №6. – С. 83-86.
98. Uchikawa, H. Influence of kind and added timing of organic admixture on the composition, structure and property of fresh cement paste / H. Uchikawa, D. Sawaki, S. Hanehara // *Cement and Concrete Research*. – 1995. – V. 2. – P. 353-364.
99. Yamada, K. Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer / K. Yamada, T. Takahashi, S. Hanehara, M. Matsuhisa // *Cement and Concrete Research*. – 2000. – V. 30. – P. 197–207.
100. Plank, J. Impact of molecular structure on zeta potential and adsorbed conformation of α -allyl- ω -methoxypolyethylene glycol – maleic anhydrite

superplasticizers / J. Plank, B. Sachsenhauser // *Journal of Advanced Concrete Technology*. – 2006. – V. 4. - № 2. – P. 233-239.

101. Zhang, T. Adsorptive behavior of surfactants on surface of Portland cement / T. Zhang, S. Shang, F. Yin, A. Aishah, A. Salmiah, T.L. Ooi // *Cement and Concrete Research*. – 2001. – V. 31. – P. 1009-1015.

102. Aicha, M.B. The superplasticizer effect on the rheological and mechanical properties of self-compacting concrete / M.B. Aicha / In: P. Samui, D. Kim, N.R. Iyer, Chaudhary (Eds.) / *New Materials in Civil Engineering*. – 2020. P. 315-332.

103. Mollah, M.Y.A. A review of cement-superplasticizer interactions and their models / M.Y.A. Mollah, W.J. Adams, R. Schennach, D.L. Cocke // *Advances in Cement Research*. – 2000. – V. 12. - № 4. – P. 153-161.

104. Pan, W. Effect of compounding of sodium tripolyphosphate and super plasticizers on the hydration of α -calcium sulfate hemihydrates / W. Pan, P. Wang // *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* – 2011. – V. 26. - № 4. – P. 737-744.

105. Гаркави, М.С. К вопросу о применении пластифицирующих добавок для гипсовых вяжущих / М.С. Гаркави, С.С. Шленкина // *Материалы Международной научно-практической конференции «Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий»*. – Казань, 2010. – С. 69-72.

106. Li, C.Z. Effects of polyethylene oxide chains on the performance of polycarboxylate-type water-reducers / C.Z. Li, N.Q. Feng, Y.D. Li, R.J. Chen // *Cement and Concrete Research*. – 2005. – V. 35. – P. 867–873.

107. Yu, Q.L. Microstructure and mechanical properties of β -hemihydrate produced gypsum: An insight from its hydration process / Q.L. Yu, H.J.H. Brouwers // *Construction and Building Materials*. – 2011. – V. 25 (7). – P. 3149-3157.

108. Ибрагимов, Р.А. Влияние пластификаторов на свойства гипсовых вяжущих, активированных в аппаратах вихревого слоя / Р.А. Ибрагимов, Е.В. Королев, Т.Р. Дебердеев // *Вестник МГСУ*. – 2019. – Т. 14. – Вып. 3. – С. 293-300.

109. Калашников, В.И. Новые представления о механизме действия суперпластификаторов, совместно размолотых с цементом или минеральными породами / В.И. Калашников, М.Н. Мороз, О.В. Тараканов, Д.В. Калашников, О.В. Суздальцев // Строительные материалы. – 2014. – № 9. – С. 70–75.

110. Yilmaz, V.T. Early hydration of tricalcium aluminate – gypsum mixtures in the presence of sulphonated melamine formaldehyde superplasticizer / V.T. Yilmaz, F.P. Glasser // Cement and Concrete Research. – 1991. – V. 21. – P. 765-776.

111. Информационный сайт «Самарский гипсовый комбинат». [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://samaragips.ru/catalog/gips-vysokoprochnyi/gvvs-16/> (дата обращения: 18.02.2020).

112. Информационный сайт «Пешеланский гипсовый завод». [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.pgz-dekor.ru/products/gips-stroitelnyy/> (дата обращения: 18.02.2020).

113. Информационный сайт: «Еврохим-1 Функциональные добавки». [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.eurohim.ru/catalog/dobavki-dlya-suhih-stroitelnyh-smesej/superplastifikatory.html> (дата обращения: 10.09.2019).

114. Информационный сайт [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://utrus.com/catalog/plastifikatory-dlya-suhih-stroitelnyh-smesej/> (дата обращения: 10.09.2019).

115. Информационный сайт «Новый мир». [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://novmir.com/catalog_tax/plastifikatory/ (дата обращения: 22.11.2022).

116. ГОСТ 23789-2018. Вяжущие гипсовые. Методы испытаний. – М.: Стандартинформ, 2018. – 12 с.

117. ГОСТ Р 58277-2018. Смеси сухие строительные на цементном вяжущем. Методы испытаний. – М.: Стандартинформ, 2019. – 17 с.

118. Пивинский, Ю.Е. Метод комплексного определения характеристик процесса шликерного литья керамических материалов / Ю.Е. Пивинский // Стекло и керамика. – 1971. – № 1. – С. 28-32.

119. Ушеров-Маршак, А.В. Метод температурно-временного мониторинга для оценки эффективности добавок в бетон / А.В. Ушеров-Маршак, И.А. Михеев, А.В. Кабусь // Метрология. – 2014. – С. 239-242.

120. Тычинская, М.С. Исследование по совершенствованию технологии изготовления крупногабаритных изделий на основе водных суспензий кварцевого стекла: дис.... канд. техн. наук: 05.17.11 / Тычинская Мария Сергеевна. – М., 2021. – 137 с.

121. ГОСТ 2409-2014. Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения. – М.: Стандартиформ, 2014. – 7 с.

122. Оскотский, Г.А. Технология моделей и форм в производстве тонкой керамики / Г.А. Оскотский, Н.Н. Батулинский, В.В. Буланов. – М.: Легпромбытиздат, 1986. – 112 с.

123. Петропавловский, К.С. Самоармированные гипсовые материалы с комплексным модификатором: дис.... канд. техн. наук: 05.23.05 / Петропавловский Кирилл Сергеевич. – М., 2020. – 208 с.

124. Гаркави, М.С. Активация структурообразования при твердении вяжущих веществ / М.С. Гаркави, Л.А. Фетисова, Л.В. Шумова // Достижения, проблемы и направления развития теории и практики строительного материаловедения. Материалы X Академических чтений РААСН. Казань. – 2006. – С. 144–145.

125. Lewry, A.J. The setting of gypsum plaster. Part II. The development of microstructure and strength / A.J. Lewry, J. Williamson // Journal of Materials Science. – 1994. – V. 29. – P. 5524-5528.

126. Василик, П.Г. Применение гиперпластификаторов Melflux в сухих строительных смесях [Электронный ресурс] / П.Г. Василик, И.В. Голубев, А.Ф. Бурьянов // Информационный сайт: «Еврохим-1 Функциональные добавки». – Режим доступа: <https://www.eurohim.ru/catalog/dobavki-dlya-suhih-stroitelnyh-smesey/primenenie-giperplastifikatorov-melflux-v-suxih-stroitelnyh-smesyax>.

127. Lee, S. Beneficial use of MIBC in metakaolin-based geopolymers to improve flowability and compressive strength / S. Lee, B. Kim, J. Seo, Sh. Cho // *Materials*. – 2020. – V. 13 (17): 3663.

128. Сутягин, В.М. Физико-химические методы исследования полимеров: учебное пособие / В.М. Сутягин, А.А. Ляпков. – Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2008. – 130 с.

129. Ilg, M. Synthesis and properties of a polycarboxylate superplasticizer with a jellyfish-like structure comprising hyperbranched polyglycerols / M. Ilg, J. Plank // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2019. – V. 58. – № 29. – 12913-12926.

130. Горшков, В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ: Учеб. пособие / В.С. Горшков, В.В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1963. – 287 с.

131. Пивинский, Ю.Е. Высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии. Механизм структурообразования и кинетика набора массы при частичном обезвоживании / Ю.Е. Пивинский // *Огнеупоры*. – 1988. – № 8. – С. 17-23.

Приложение А

Форма № 94 ИЗ,ПМ,ПО-2016

**Федеральная служба по интеллектуальной собственности
Федеральное государственное бюджетное учреждение**



**«Федеральный институт промышленной собственности»
(ФИПС)**

Бережковская наб., д. 30, корп. 1, Москва, Г-59, ГСП - 3, 125993

Телефон (8-499) 240-60-15 Факс (8-495) 531-63-18

УВЕДОМЛЕНИЕ О ПРИЕМЕ И РЕГИСТРАЦИИ ЗАЯВКИ

28.10.2022	W22061354	2022127947
<i>Дата поступления (дата регистрации)</i>	<i>Входящий №</i>	<i>Регистрационный №</i>

ДАТА ПОСТУПЛЕНИЯ <small>(дата регистрации) принятого документа заявки</small>	(21) РЕГИСТРАЦИОННЫЙ №	ВХОДЯЩИЙ №
(85) ДАТА ПЕРЕВОДА международной заявки на национальную фазу		
<input type="checkbox"/> (86) <small>(реализация заявки международной заявки и дата международной заявки, опубликованной в официальном бюллетене)</small> <input type="checkbox"/> (87) <small>(номер и дата международной публикации международной заявки)</small> <input type="checkbox"/> (90) <small>(номер европейской заявки и дата ее подачи)</small> <input type="checkbox"/> (97) <small>(номер и дата публикации европейской заявки)</small>	АДРЕС ДЛЯ ПЕРЕПИСКИ <small>(полный адрес, фамилия и инициалы или наименование организации)</small> 249031, г. Обнинск Калужской обл., Киевское шоссе, 15 АО "ФНПП "Технология" им. А.Г.Ромашкина", Районно Владимир Евгеньевич [249031, g. Obninsk Kaluzhskoy obl., Kievskoye shosse, 15 AO "FNPP "Tekhnologiya" im. A.G.Romashkina") Телефон: 84843996762 Факс: Адрес электронной почты: dfo@technology.ru АДРЕС ДЛЯ СЕКРЕТНОЙ ПЕРЕПИСКИ <small>(полное название и/или дата подачи на сокрытие изобретения)</small>	
ЗАЯВЛЕНИЕ о выдаче патента Российской Федерации на изобретение	В Федеральную службу по интеллектуальной собственности Бережковская наб., д. 30, корп. 1, г. Москва, Г-59, ГСП-3, 125993, Российская Федерация	
(54) НАЗВАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ Способ изготовления гильзовых форм для литья керамических изделий		
(71) ЗАЯВИТЕЛЬ (фамилия, имя, отчество (последнее – для женщин) физического лица или наименование юридического лица (согласно учредительному документу), место жительства или место нахождения, название страны и почтовый индекс) Акционерное общество «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология» им. А.Г.Ромашкина (Aktioneritoe obshchestvo «Obninskoe nauchno-proizvodstvennoe predpriyatie «Tekhnologiya» im. A.G.Romashkina) 249031, Российская Федерация, г. Обнинск Калужской обл., Киевское шоссе, 15, RU [249031, Rossiyskaya Federatsiya, g. Obninsk Kaluzhskoy obl., Kievskoye shosse, 15, RU]	ИДЕНТИФИКАТОРЫ ЗАЯВИТЕЛЯ ОГРН 1 11 40 25 006160 КПП ИНН СНИЛС ДОКУМЕНТ (серия, номер) КОД СТРАНЫ (если он установлен) RU	
<input type="checkbox"/> изобретение создано за счет средств федерального бюджета Заявитель является: <input type="checkbox"/> государственным заказчиком <input type="checkbox"/> муниципальным заказчиком исполнитель работ (показывать наименование) <input type="checkbox"/> исполнителем работ по: <input type="checkbox"/> государственному контракту <input type="checkbox"/> муниципальному контракту выполнив работ (показывать наименование) Контракт от №		
(74) ПРЕДСТАВИТЕЛЬ(Ы) ЗАЯВИТЕЛЯ (фамилия, имя, отчество (последнее – для женщины) лица, исполняющего обязанности лица исполняющего (для лиц, не являющихся патентами в силу закона)		<input type="checkbox"/> патентный поверенный <input checked="" type="checkbox"/> представитель по доверенности <input type="checkbox"/> представитель по заявке

Приложение Б

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель генерального директора
по научно-производственной деятельности
АО «ОНПП «Технология»



АКТ

внедрения результатов диссертационной работы
Северенковой Валерии Васильевны на тему «Модифицирование вяжущих
материалов на основе сульфата кальция пластифицирующими добавками для
применения в керамической промышленности»

Настоящий акт составлен о том, что результаты диссертационной работы В.В. Северенковой, представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, внедрены в производство и используются в АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина» при изготовлении пористых гипсовых форм для литья керамических заготовок различных типоразмеров: малогабаритных – высотой до 500 мм и диаметром до 300 мм (изделие ЗУ96.6), крупногабаритных – высотой до 1300 мм и диаметром до 600 мм (изделия 9Б516, 64Г6).

В рамках диссертационной работы проведено исследование свойств гипсовых вяжущих, используемых для получения пористых форм, определены оптимальные технологические параметры изготовления, предложены способы улучшения эксплуатационных характеристик форм. В результате выполненных работ стабилизированы свойства гипсового материала, улучшено качество рабочей поверхности форм, увеличен срок их службы с 25 до 50 отливок, а также снижено количество дефектной керамической продукции на 21 %.

Начальник научно-исследовательской
лаборатории 12, к.т.н.

А.А. Анашкина

Заместитель начальника цеха 19
по производству

Е.М. Потапова