

VLIV GRANULOMETRIE α -SÁDRY NA VLASTNOSTI JEJÍCH VODNÝCH SUSPENZÍ

FRANTIŠEK ŠKVÁRA

Společná laboratoř pro chemii a technologii silikátů ČSAV a VŠCHT,
Praha 6, Suchbátarova 1905

Došlo dne 13. 2. 1973

Rozdělení velikostí částic α -sádry výrazně ovlivňují konečné vlastnosti jejich vodných suspenzí. Optimálním granulometrickým složením lze snížit zdánlivou viskozitu suspenzí α -sádry. Lze tak připravit suspenze s vysokým obsahem pevné fáze (až do $w = 0.21$). Zvýšení obsahu pevné fáze v suspenzi α -sádry při dobré zpracovatelnosti suspenze umožňuje přípravu hmot s vysokou pevností (v tlaku i v tahu za ohybu). Optimálním granulometrickým složením α -sádry je směs frakcí úzkých, jejichž průměrné velikosti částic se liší nejméně $3-5\times$ při obsahu hrubé frakce 60–80 % a jemné frakce 40–20 %.

ÚVOD

Při praktickém použití α -sádry je třeba často měnit vlastnosti jejích vodných suspenzí v širokém rozsahu. Především je třeba ovlivňovat konečnou pevnost, pórovitost a zpracovatelnost suspenzí. Konečnou pevnost a pórovitost lze ovlivňovat nejlépe koncentrací suspenze, neboť pro suspenze sádry platí Schillerův [1] vztah

$$\sigma = q \log \frac{p}{p_0}, \quad (1)$$

kde σ — pevnost,

q — konstanta charakterizující kvalitu sádry,

p — pórovitost,

p_0 — kritická pórovitost (pórovitost při nulové pevnosti).

Pro pórovitost v případě sádry platí

$$p = \frac{w - 0,15}{w - 0,36}. \quad (2)$$

Lze tedy volbou vodního součinitele získat sádro o určité pevnosti a pórovitosti. Otázkami konečné pevnosti a pórovitosti zatvrdlých suspenzí sáder se podrobně zabýval Šatava [2]. Nalezl, že rozhodujícím faktorem pro konečné vlastnosti ztuhlé sádry je výchozí geometrie suspenze sádry. Pod pojmem geometrie suspenze je míněna celková koncentrace suspenze, tvar a velikost částic sádry. Geometrie suspenze ovlivňuje také reologické vlastnosti suspenzí sádry a určuje hranici zpracovatelnosti suspenzí při vyšším obsahu pevné fáze v suspenzi. S rostoucí polydisperzností a klesající anisometrií částic [2], [3] klesá viskozita suspenzí a je tím umožněno zpracovávat suspenze o nízkém vodním součiniteli. Otázka vlivu rozdělení velikostí částic sádry na konečné vlastnosti suspenzí je zatím málo zpracována. Tímto problémem se zabývali Šatava a Komrská [2], [4], kteří sledovali vlastnosti směsí dvou sáder (s částicemi korpuskulárními a jehličkovitými). Získali hmoty s vyššími pevnostmi, než měly oba výchozí

materiály. Nalezli také zajímavý efekt v podobě maxima pevnosti, neboť od určitého vodního součinitele pevnost nerostla s klesajícím vodním součinitelem a pak dokonce klesala. Tento efekt byl spojen s odchylkou od vztahu (2), kdy od určitého vodního součinitele neklesala pórovitost. Maximální pevnosti je dosaženo podle jejich názoru, je-li soustava v nejhustším kubickém uspořádání. S dalším zvýšením koncentrace suspenze pórovitost neklesá následkem porušení tohoto uspořádání, a proto neroste i pevnost. Segalova a Izmailova [10] našli, že se vzrůstem specifického povrchu roste i pevnost, ale jen do určité míry měrného povrchu. Větší disperzitou sádry se zvýší stupeň přesycení, které vyvolá zvětšení počtu kontaktů v zatuhlé suspenzi. Dalším zvyšováním počtu kontaktů se zmenší krystalky sádrovce, a proto dalším zvýšením specifického povrchu (disperzity) sádry se sníží pevnost.

Vliv granulometrie pevné fáze na vlastnosti suspenzí je obecně málo zpracovaná otázka. Tímto problémem se zabývala předchozí práce [5], ve které byla modifikována a experimentálně ověřena teorie Farrise [6]. Podle získaných výsledků při měření viskozit na modelovém systému (suspendované kuličky dentakrylu) lze vhodným rozdělením velikostí částic pevné fáze snížit výrazně zdánlivou viskozitu suspenze při stejném obsahu pevné fáze. Optimální granulometrii měla pevná fáze, která byla směsí několika úzkých frakcí, jež se lišily střední velikostí částic nejméně 3—5krát. Nejvhodnější složení ve směsi dvou frakcí bylo při obsahu 70 % hrubé a 30 % jemné frakce. Poloha minima zdánlivé viskozity závisela na koncentraci a posouvala se k vyšším obsahům hrubé frakce s rostoucí koncentrací suspenze. Dále bylo prokázáno, že suspenze, ve které je pevná fáze složena z více než 3 frakcí (při optimálním složení), nevykazuje další snížení viskozity v minimu. Snížení zdánlivé viskozity při optimálním složení pevné fáze umožňuje přípravu suspenze s vysokou celkovou koncentrací pevné fáze v suspenzi. Závěry získané na modelovém systému kulových částic byly aplikovány [5], [11] na reálný systém nekulových, ale ne silně anizometrických částic (suspenze mletého sádrovce ve vodě). Bylo prokázáno, že závislosti zdánlivé viskozity těchto suspenzí na granulometrii pevné fáze platily i v tomto případě. Suspenze sádrovce s optimální granulometrií pevné fáze byly ještě zpracovatelné při velmi vysokém obsahu pevné fáze, prakticky až do koncentrace, která odpovídala teoretickému vodnímu součiniteli pro zatuhnutí suspenze sádry $w = 0,18$.

V této práci byl studován vliv granulometrie α -sádry na vlastnosti jejich suspenzí s ohledem na získání hmot s nejvyšší pevností.

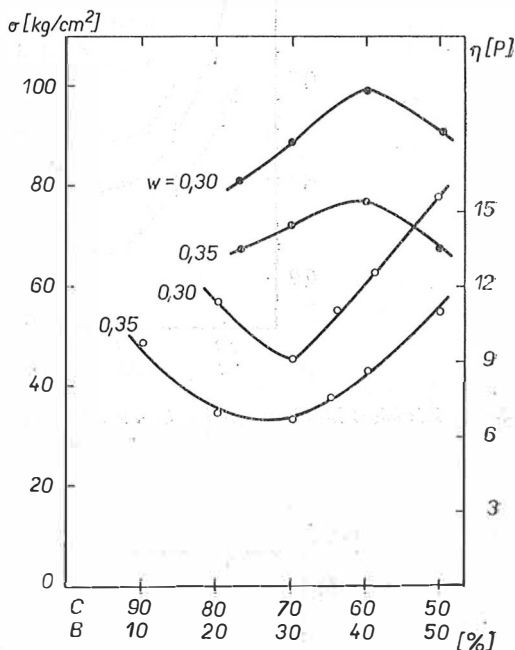
EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Jako výchozí materiál (vzorek A) byla použita komerční autoklávová α -sádra Hebör (výrobek NDR, zubolékařská sádra). Tato sádra měla jehličkovité krystalky (poměr délky ku šířce 1 : 3—1 : 8) a velikost částic v rozmezí 1—50 μm . Z této sádry byly vytrženy na vzdušném třídíči Bahco dvě frakce, a to jemná frakce (vzorek B) o velikosti částic 1—5 μm a hrubá frakce (vzorek C) o velikosti částic 20—50 μm (vytržování znamenalo prakticky odstranění částic střední frakce). Frakce B byla pak umleta na velikost částic 0,7—2 μm (vzorek D). Vytržování frakcí B a C bylo zvoleno podle předchozích výsledků [5] se suspenzemi sádrovce ve vodě.

Vzorek A a směsi vzorků B—C a C—D v různém poměru hrubé a jemné

frakce byly použity k dalším experimentům: měření konečné pevnosti zatuhlých suspenzí, pórovitosti a reologických vlastností suspenzí. Pevnosti zatuhlých suspenzí byly měřeny jednak na trámečcích $1 \times 1 \times 5$ cm — pevnost v tahu za ohybu, jednak na válečcích o průřezu $1 \times 1,2$ cm — pevnost v tlaku. Tělíška byla ponechána po zatuhnutí 56 h. v nasycené vodní páře a pak vysušena při teplotě 40° (pouze pro pevnost v tlaku, pevnost v tahu za ohybu byla zjišťována zamokra). Celková pórovitost byla zjišťována na vysušených krychličkách objemu 1 cm^3 . Zdánlivá viskozita suspenzí byla měřena rotačním viskozimetrem [9] s koaxiálními válci při konstantním rychlostním gradientu. V oblasti špatné měřitelnosti viskozit (suspenze má charakter pasty) byl použit kuželový plastometr. Tímto plastometrem byla měřena hloubka vpichu rýhovaného kužele při konstantním zatížení v nádobkách standardního rozměru.

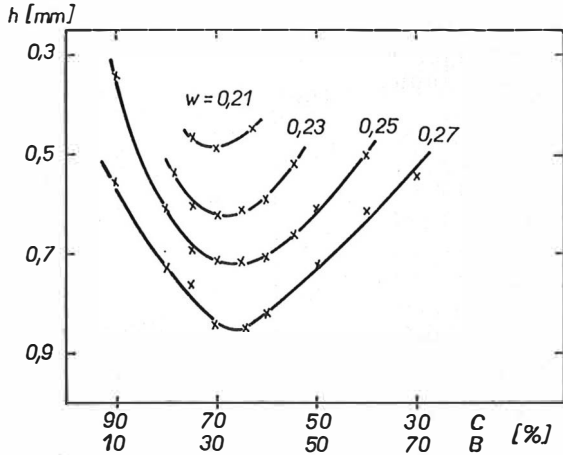
Obr. 1. Závislost pevnosti v tahu za ohybu (zamokra) (body ●) a zdánlivé viskozity (body ○) na složení α -sádry (směs frakcí C a B).



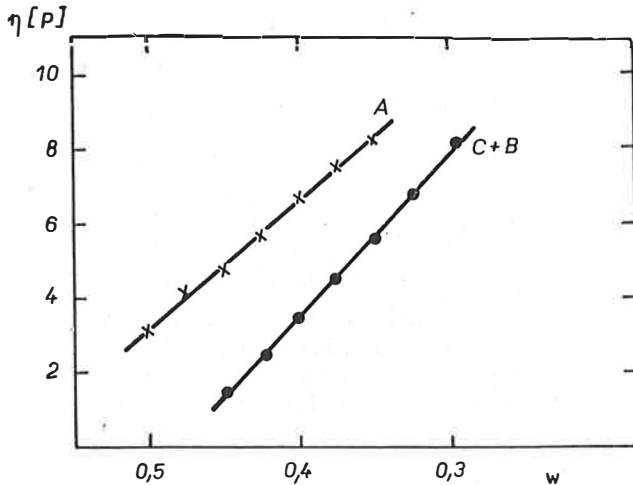
VÝSLEDKY A JEJICH INTERPRETACE

Experimenty jasně ukázaly, že rozdělení velikostí částic α -sádry výrazně ovlivňuje konečné vlastnosti jejích vodných suspenzí. Zdánlivá viskozita suspenzí (hloubka vpichu kužele) silně závisí na poměru hrubé a jemné frakce. Jak je zřejmé z obr. 1 a 2, vykazuje závislost zdánlivé viskozity (hloubky vpichu) suspenzí na složení minimum. Toto minimum leží zhruba při obsahu 70 % hrubé frakce a 30 % jemné frakce. Suspenze, které obsahovaly více než 85 % hrubé frakce, byly silně dilatantní nebo sedimentovaly. S rostoucím obsahem jemné frakce stoupala strmě zdánlivá viskozita suspenze. Suspenze, které měly obsah jemné frakce vyšší než 70 %, byly již prakticky nezpracovatelné. Na obr. 3 a 4 je vidět, že sádra s optimálním složením pevné fáze má oproti vzorku A výrazně sníženou zdánlivou viskozitu (zvýšenou hloubku vpichu) při stejném obsahu pevné fáze. Při optimálním složení pevné fáze bylo možno rozmíchat suspenze ještě při $w = 0,21$. Hranice možnosti praktické zpracovatelnosti byla u vzorku A při $w = 0,30$ a u vzorku sádry s upraveným složením pevné fáze při $w = 0,25$. Jestliže byla použita jako jemná frakce vzorek D, posunula se hranice možnosti zpracovatelnosti až k $w = 0,22$.

Tento fakt je způsoben tím, že poměr středních velikostí částic mezi frakcemi B a C byl 1 : 9, kdežto mezi C a D byl 1 : 15. Zvýšení tohoto poměru způsobuje snížení minima zdánlivé viskozity, a tím se zlepší i zpracovatelnost.

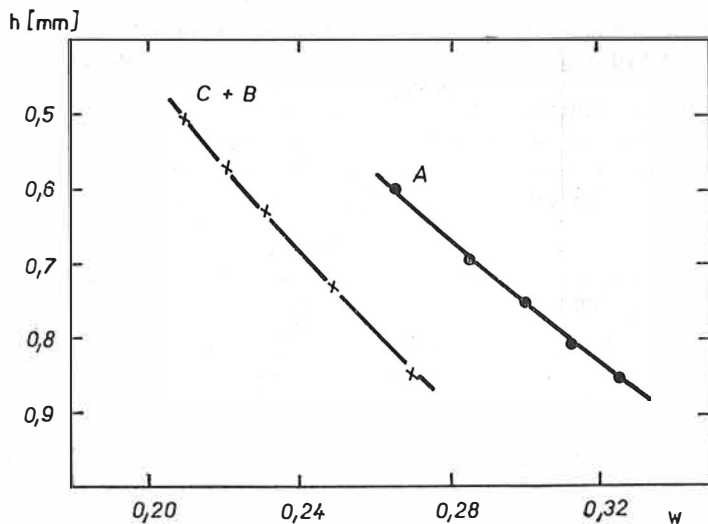


Obr. 2. Závislost hloubky vpichu kuželového plastometru do pasty α -sádry na jejím granulometrickém složení.



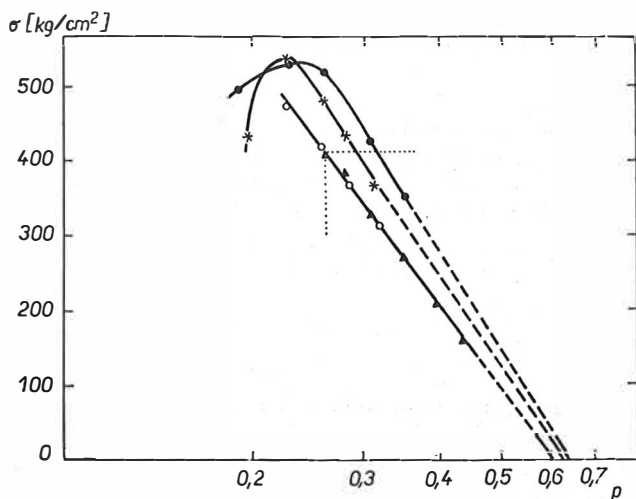
Obr. 3. Závislost zdánlivé viskozity na vodním součiniteli suspenze α -sádry (body \times — ne-
tříděná sádra A, body \bullet — směs 70 % frakce C a 30 % frakce B).

Tyto výsledky souhlasí s předchozími modelovými pokusy, kde byly nalezeny stejné závislosti zdánlivé viskozity na granulometrii pevné fáze. U sádry není však možné zvyšovat poměr středních velikostí ve frakcích, neboť sádry, které mají velikost částic pod $1 \mu\text{m}$, tuhnou výrazně rychleji.

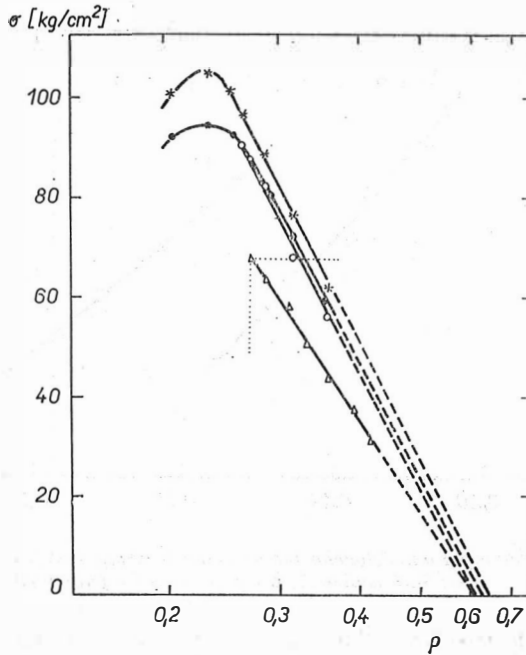


Obr. 4. Závislost hloubky vpichu kuželového plastometru do pasty α -sádry na vodním součiniteli suspenze (body \circ — netříděná sádra A, body \times — směs frakcí 70 % C a 30 % B).

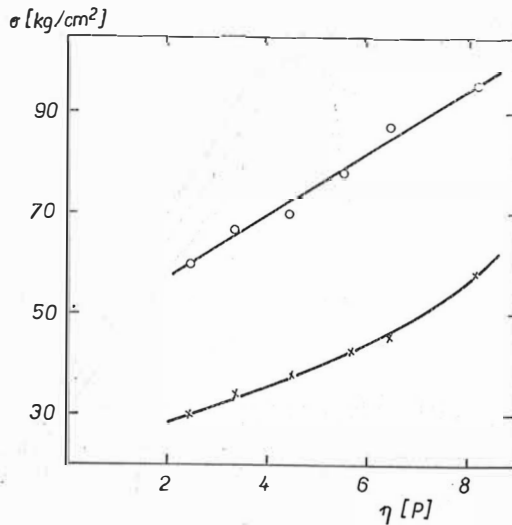
Zvýšení obsahu pevné fáze následkem lepší zpracovatelnosti suspenzí má za následek absolutní zvýšení nejvyšší dosažitelné pevnosti sáder s optimálním složením oproti sádře A v souladu se vztahem [1]. U sádry A byla maximální pevnost v tahu za ohybu (zamokra) 67 kp/cm^2 při $w = 0,30$ a u směsi B—C (30 + 70 %) byla 107 kp/cm^2 při $w = 0,25$, u pevnosti v tlaku (zasucha) u sádry A 400 kp/cm^2 při $w = 0,30$ a u směsi B—C 540 kp/cm^2 při $w = 0,25$.



Obr. 5. Závislost pevnosti v tlaku (zasucha) na pórovitosti (\blacktriangle — netříděná sádra A, \bullet — směs 70 % C a 30 % B, \times — směs 60 % C a 40 % B, \circ — směs 50 % C a 50 % B). Tečkovaně je vyznačena oblast prakticky dosažitelné pevnosti a pórovitosti pro netříděnou α -sádro A.

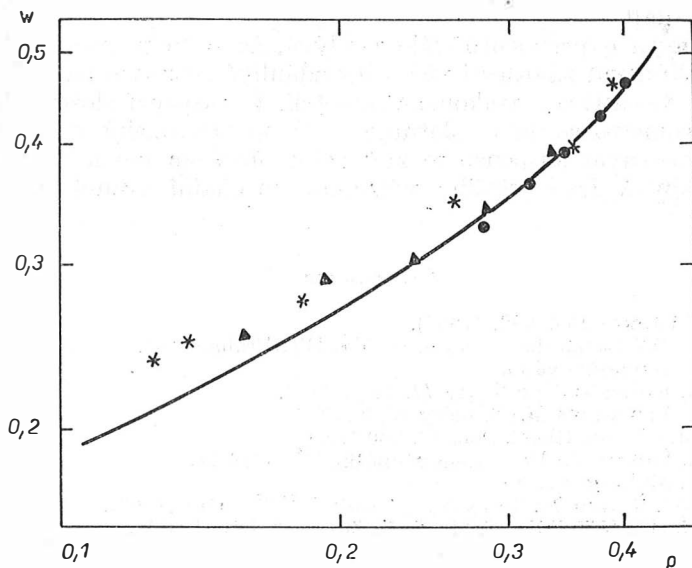


Obr. 6. Závislost pevnosti v tahu za ohybu (zamokra) na pórovitosti (▲ — netříděná sádra A, ● — směs 70 % C a 30 % B, × — směs 60 % C a 40 % B, ○ — směs 50 % C a 50 % B). Tečkovaně je vyznačena oblast prakticky dosažitelné pevnosti a pórovitosti pro netříděnou α -sádru A.



Obr. 7. Závislost pevnosti v tahu za ohybu (zamokra) na zdánlivé viskozitě suspenzí α -sádry (× — netříděná sádra A, ○ — směs frakcí 70 % C a 30 % B).

Zvýšení pevnosti se projevuje i relativně při stejném vodním součiniteli (obr. 5, 6). Směsi s optimálním složením mají relativně vyšší pevnost, než má netříděná sádra A. Maxima pevnosti je dosaženo při složení 60—70 % hrubé a 40—30 % jemné frakce při stejném vodním součiniteli (obr. 1). Výrazné zvýšení pevnosti se objevuje u sádry s optimálním složením vůči sádře A při stejné zdánlivé viskozitě suspenze (obr. 7). Toto výrazné zvýšení pevnosti je způsobeno shodou maxima pevnosti a minima zdánlivé viskozity v rozmezí složení 60—70 % hrubé frakce a 40—30 % jemné frakce.



Obr. 8. Závislost vodního součinitele suspenzí α -sádry na pórovitosti (● — netříděná sádra A, ▲ — směs 70 % a 30 % B, × — směs 60 % C a 40 % B). Plnou čarou je vyznačena teoretická závislost.

Na křivkách znázorňujících závislost pevnosti na logaritmu pórovitosti (obr. 5, 6) nalézáme pro jednotlivé poměry směsí frakcí B a C vzrůst směrnice této závislosti vůči sádře A, kdežto kritická pórovitost se mění jen málo. Znamená to tedy, že se zvýší „kvalita“ sádry charakterizovaná směrnici této závislosti spíše než uspořádání v zatuhlé suspenzi vystižené kritickou pórovitostí. Na křivkách těchto závislostí se objevuje odchylka od vztahu (1); od určitého vodního součinitele neroste s klesajícím vodním součinitelem pevnost a pak dokonce klesá. Závislost pórovitosti na vodním součiniteli (obr. 8) podle vztahu (2) nevykazuje však odchylku, tak jak ji našli Šatava a Komrská. V jejich případě byla však použita směs sáder s částicemi o nestejně anizometrii. Maximum pevnosti bude v našem případě pravděpodobně způsobeno různou rychlostí nukleace sádrovce v suspenzích s různým rozdělením velikostí částic. Po překročení určitého uspořádání suspenze se zvětší rychlost nukleace a velikost krystalků sádrovce se zmenší tak, že klesne celková pevnost. Rychlost nukleace bude také pravděpodobně způsobovat relativní zvýšení pevnosti při stejném vodním součiniteli. Otázky maxima pevnosti u sáder s vysokým obsahem pevné fáze vyžadují však další studium.

ZÁVĚR

Vhodnou granulometrií pevné fáze (vytříděním nebo vhodným namletím) lze výrazně zlepšit technologické vlastnosti α -sádry [7]. Lze tedy připravit jak hmoty o absolutně vyšší pevnosti, tak i zlepšit pevnosti při zlepšené nebo stejné zpracovatelnosti nebo pouze zpracovatelnost. Pro výrobu α -sádry s optimálními vlastnostmi je nutné se zaměřit na přípravu sádry s izometrickými částicemi a vhodnou granulometrií. Pro β -sádru nelze tento princip použít, neboť částice β -sádry (vláknité pseudomorfozy) se po suspendování ve vodě rozpadají.

Z provedených experimentů dále vyplývá, že princip optimální granulometrie a kvalitativní závislosti viskozity zdánlivé suspenze na složení pevné fáze platí i pro částice s velkou anizometrií. U suspenzí složených z částic s velkou anizometrií se dále uplatňuje silný ne-Newtonský vliv, který znemožňuje zpracovávat suspenze se zvýšeným obsahem pevné fáze. V těchto případech nabývá ještě většího významu optimální granulometrie pevné fáze.

Literatura

- [1] Shiler K.: Nature 180, 862, (1957).
- [2] Šatava V.: Doktorská disertační práce VŠCHT, Praha, 1968.
- [3] Škvára F.: Nepublikováno.
- [4] Šatava V., Komrská J.: Silikáty 11, 121 (1967).
- [5] Škvára F., Vančurová M.: Silikáty 18, 9 (1973)
- [6] Farris R. J.: Trans. Rheol. Soc. 12, 289 (1968).
- [7] Škvára F., Šatava V.: Patentová přihláška PV 5019-71.
- [8] Škvára F.: Silikáty v tisku.
- [9] Hulínský V., Škvára F., Tichý M.: Sborník VŠCHT B13 (1969).
- [10] Segalova E. E., Izmailova V. N.: Koll. Žurn. 20, 601 (1958).

ВЛИЯНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИИ α -ГИПСА НА СВОЙСТВА
ИХ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ

Франтишек Шквара

Общая лаборатория химии и технологии силикатов ЧСАН И ХТИ, Прага

Распределение размера частиц α -гипса оказывает резкое влияние на конечные свойства их водных суспензий. С помощью оптимального гранулометрического состава можно понизить мнимую вязкость суспензий α -гипса. Таким способом можно приготовить суспензии с высоким содержанием твердой фазы (вплоть до $w = 0,21$). Повышение содержания твердой фазы в суспензии α -гипса с хорошей обрабатываемостью суспензии представляет возможность получения массе высокой прочности (при растяжении и сжатии в изгибе). Оптимальный гранулометрический состав α -гипса имеется у смеси из двух фракций, средний размер частиц которых отличается не менее чем в 3—5 раз, причем грубая фракция составляет 60—80 % и мелкая 40—20 %.

Рис. 1. Зависимость прочности при растяжении в изгибе (во влажном состоянии — точки ●) и мнимой вязкости (точки ○) от состава α -гипса (смесь фракций С и В).

Рис. 2. Зависимость глубины накола конического пластометра в пасту α -гипса от ее гранулометрического состава.

- Рис. 3. Зависимость мнимой вязкости от водовязящего отношения суспензии α -гипса (точки \times — бессортный гипс А, точки \bullet — смесь, состоящая из 70 % фракции С и 30 % фракции В).
- Рис. 4. Зависимость глубины накола конического пластометра в пасту α -гипса от водовязящего отношения (точки \circ — бессортный гипс А, точки \times смесь фракций 70 % С и 30 % В).
- Рис. 5. Зависимость прочности при сжатии (в сухом состоянии) от пористости (\blacktriangle — бессортный гипс А, \circ — смесь 70 % С и 30 % В, \times — смесь 60 % С и 40 % В, \ominus — смесь 50 % С и 40 % В). Пунктирно обозначена область практически достижимой прочности и пористости для бессортного α -гипса А.
- Рис. 6. Зависимость прочности на растяжение при изгибе (во влажном состоянии) от пористости (\blacktriangle — бессортный гипс А, \circ — смесь 70 % С и 30 % В, \times смесь 60 % С и 40 % В, \ominus — смесь 50 % С и 50 % В). Пунктирно обозначена область практически достижимой прочности и пористости для бессортного α -гипса А.
- Рис. 7. Зависимость прочности на растяжение при изгибе (во влажном состоянии) от мнимой вязкости суспензий α -гипса (\times — бессортный гипс А, \circ — смесь фракций 70 % С и 30 % В).
- Рис. 8. Зависимость водовязящего отношения суспензий α -гипса от пористости (\circ — бессортный гипс А, \blacktriangle — гипс, состоящий из 70 % С и 30 % В, \times — смесь 60 % С и 40 % В). Через сплошную линию обозначена теоретическая зависимость.

THE EFFECT OF α -HEMIHYDRATE GRAIN SIZE DISTRIBUTION ON THE PROPERTIES OF ITS AQUEOUS SUSPENSIONS

František Škvára

Joint Laboratory for Chemistry and Technology of Silicates, Czechoslovak Academy of Sciences and Institute of Chemical Technology, Prague

The particle size distribution of α -hemihydrate gypsum affects markedly the final properties of its aqueous suspensions. The apparent viscosity of α -hemihydrate gypsum suspensions can be reduced by optimizing the grain size composition. It is thus possible to prepare suspensions having a high content of solids (up to $w = 0.21$). An increase in the content of solid phase in α -hemihydrate suspensions allows to prepare materials of high compression and tensile bending strengths. An optimum granulometric composition of α -hemihydrate is a mixture of two narrow grain size fractions the mean sizes of which differ at least 3 to 5-times, the coarse fraction constituting 60 to 80 % and the fine one 40 to 20 % of the mixture.

- Fig. 1. Wet tensile bending strength (points \bullet) and apparent viscosity (points \circ) vs. composition of α -hemihydrate (a mixture of fractions C and B).
- Fig. 2. The depth of cone plastometer penetration into α -hemihydrate paste vs. its granulometric composition.
- Fig. 3. Apparent viscosity vs. water coefficient for α -hemihydrate suspension (points \times — unclassified hemihydrate A, points \bullet — mixture of 70 % fraction C and 30 % fraction B).
- Fig. 4. The depth of cone plastometer penetration into α -hemihydrate paste vs. water coefficient of the suspension (points \circ unclassified hemihydrate A, points \times — a mixture of 70 % fraction C and 30 % fraction B).
- Fig. 5. Dry compression strength vs. porosity (\blacktriangle — unclassified hemihydrate A, \circ — mixture of 70 % C and 30 % B), \times — mixture of 60 % C and 40 % B, \ominus — mixture of 50 % C and 50 % B. The dots indicate the region of practically attainable strength and porosity for unclassified α -hemihydrate A.

Fig. 6. Tensile bending strength (wet) vs. porosity (\blacktriangle — unclassified hemihydrate A, \bullet — mixture of 70 % C and 30 % B, \times — mixture of 60 % C and 40 % B, \circ — mixture of 50 % C and 50 % B). The dots indicate the region of practically attainable strength and porosity for unclassified α -hemihydrate A.

Fig. 7. Tensile bending strength (wet) vs. apparent viscosity of α -hemihydrate suspensions (\times — unclassified hemihydrate A, \circ — mixture of 70 % C and 30 % B).

Fig. 8. Water coefficient of α -hemihydrate suspensions vs. porosity (\bullet — unclassified hemihydrate A, \blacktriangle — mixture of 70 % C and 30 % B, \times — mixture of 60 % C and 40 % B). The full line represents the theoretical relationship.