

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования

**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

**В.А. Лотов, В.А. Кутугин**

## **УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССАМИ ФОРМИРОВАНИЯ ДИСПЕРСНЫХ СТРУКТУР**

*Рекомендовано в качестве учебного пособия  
Редакционно-издательским советом  
Томского политехнического университета*

Издательство  
Томского политехнического университета  
2013

УДК 544.77.022+661.182(075.8)

ББК 24.6я73

Л80

**Лотов В.А.**

Л80

Управление процессами формирования дисперсных структур: учебное пособие / В.А. Лотов, В.А. Кутугин; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 336 с.

Пособие в первой части содержит разделы, в которых излагаются новые теоретические подходы к технологии материалов на основе дисперсных систем, содержащих твердую фазу. Образование таких систем наблюдается в технологии получения цемента, различных видов керамики и изделий на основе стекла. Во второй части пособия представлены методы исследования физических, физико-химических и физико-механических свойств сухих и влажных дисперсных материалов, которые необходимо знать для оптимального осуществления различных силикатных технологий. Значительное внимание уделено практическим вопросам технологии цемента и методам испытаний его свойств. Приводятся примеры технологических задач и методы их решения, а также контрольные вопросы по технологии цемента.

Пособие направлено на повышение познавательной активности студентов и получение ими практических навыков при изучении курсов по технологии цемента, стекла и керамики. Полезную информацию найдут инженерно-технические работники, преподаватели, студенты, магистранты и аспиранты, профессиональные интересы которых связаны с переработкой минерального сырья.

**УДК 544.77.022+661.182(075.8)**

**ББК 24.6я73**

*Рецензенты*

Доктор технических наук профессор  
заведующий кафедрой общей химии ТГАСУ

*Ю.С. Саркисов*

Доктор технических наук профессор  
заведующий кафедрой неорганической химии ТГУ

*В.В. Козик*

© ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, 2013

© Лотов В.А., Кутугин В.А., 2013

© Оформление. Издательство Томского  
политехнического университета, 2013

## Теоретическая часть

### 1. Современные методы оценки энергетических и структурных характеристик дисперсных систем

#### 1.1. Краткая характеристика дисперсных систем

Большинство окружающих нас реальных тел являются дисперсными системами, то есть системами, состоящими как минимум из двух фаз. Одна из них, называемая *дисперсионной средой*, является сплошной, другая, называемая *дисперсной фазой*, раздроблена и распределена в первой. Наиболее общая классификация дисперсных систем основана на различии в агрегатном состоянии дисперсной фазы и дисперсионной среды.

При всем многообразии различных по химической природе, физическим свойствам и назначению дисперсных систем с участием твердой фазы, все они могут быть разделены на три основные группы, а именно:

- 1) двухфазные системы типа твердая дисперсная фаза – газовая дисперсионная среда (Т+Г);
- 2) двухфазные системы типа твердая дисперсная фаза – жидкая дисперсионная среда (Т+Ж);
- 3) трехфазные системы типа твердая дисперсная фаза – жидкая (газовая) дисперсионная среда – газовая (жидкая) дисперсионная среда (Т+Ж+Г).

К первой группе можно отнести все порошкообразные сыпучие материалы, ко второй группе относятся различные суспензии (шламы, шликеры), цементные, гипсовые растворы и разнообразные растворные смеси и композиции с участием различных дисперсионных сред.

Особого внимания заслуживает третья группа дисперсных систем, которые образуются в процессе удаления дисперсионной среды из дисперсных систем второй группы путем тепловой сушки, механического отжатия или химического связывания жидкой фазы и превращения ее в твердую фазу. Эти же дисперсные системы можно получить путем целенаправленного смешения порошкообразных материалов первой группы со сравнительно небольшим количеством жидкости. Получаемая в этих обоих случаях высококонцентрированная дисперсная система будет содержать три фазы, и соотношение фаз в ней будет зависеть от степени уплотнения системы.

Если в процессе придания определенной формы (например, при поризации) дисперсная система будет содержать преобладающее количество газовой фазы, то именно эта фаза будет являться дисперсной фа-

зой, а из жидкой и твердой, будут формироваться межпоровые перегородки, в которых дисперсионной средой будет вода, а твердая фаза будет также дисперсной. Образование такой системы возможно, например, при получении вспененных теплоизоляционных материалов: газобетона, пенобетона и пенокерамики. Если в процессе формообразования дисперсная система будет содержать преобладающее количество жидкой фазы, то в данном случае дисперсионной средой будет являться именно она, а газовая и твердая фазы будут дисперсными фазами. Образование подобных систем возможно, например, при пластическом формировании различных керамических масс (глиняный кирпич, фарфоровые изделия, огнеупоры, техническая керамика), при использовании бетонных и растворных смесей на основе цемента, гипса и других вяжущих материалов.

Весьма необычное состояние приобретают трехфазные дисперсные системы при критической плотности при критических давлениях прессования. В таком состоянии система содержит минимальное количество газовой фазы, а твердая и жидкая фазы приобретают свойство сплошности и однородности.

## 1.2. Энергетическая характеристика дисперсных систем

Наличие поверхностей раздела между отдельными фазами дисперсных систем обуславливает их гетерогенность и многие характерные свойства. Гетерогенность количественно определяется *поверхностным натяжением* – величиной, характеризующей энергию единицы поверхности. Дисперсность или раздробленность определяется размерами частиц твердой фазы и также способна придавать новые свойства не только отдельным элементам дисперсной системы, но и всей системе. С ростом дисперсности повышается роль поверхностных сил и явлений в системе. Технология различных силикатных неметаллических материалов, а также многочисленных строительных материалов неразрывно связана с использованием дисперсных систем, состоящих из твердой (Т), жидкой (Ж) и газообразной (Г) фаз.

Основной задачей технологии материалов на основе дисперсных систем является перевод свободнодисперсных систем в связнодисперсное состояние в результате последовательной трансформации первоначальной коагуляционной структуры в конденсационную и далее, в структуру высшего порядка и прочности – кристаллизационную.

Твердая фаза является носителем основного свойства строительных материалов – прочности, она участвует в формировании всех трех типов вышеназванных структур. Частицы твердой фазы являются элементарными «кирпичиками», из которых формируются различные структуры, прочность которых предопределяется, прежде всего, дисперсностью и гранулометрическим составом частиц. Чем меньше размер частиц, тем меньше внутренних дефектов они содержат, и присутствие таких частиц в исходных дисперсных системах является обязательным. В структуре приготовленных исходных дисперсных систем (цементное тесто и растворы, гипсовое тесто, формовочные массы и смеси, различные суспензии и т. п.) необходимо различать две составные части: *структурный каркас*, образованный грубодисперсными частицами, и *поровое вещество*, состоящее из тонкодисперсных частиц и жидкой фазы, расположенное в поровом пространстве грубодисперсного каркаса. Коллоидно-химические свойства порового вещества, его содержание в системе оказывают решающее влияние на формирование прочности различных структур.

В коллоидной химии, науке о дисперсных системах и поверхностных явлениях, системы с подвижной твердой фазой подразделяют на три группы:

- 1) ультрамикроретерогенные, с размером частиц 1–100 нм;
- 2) микроретерогенные, с размером частиц 0,1–10 мкм;
- 3) грубодисперсные, с размером частиц более 10 мкм.

Системы первой группы и частично второй (до 500 нм) с полным основанием можно назвать *нанодисперсными*, и они вместе с другими частицами второй группы образуют в присутствии жидкой фазы поровую суспензию в различных строительных и формовочных смесях.

Сопоставляя два основных признака дисперсных систем, можно прийти к выводу, что дисперсность является количественным параметром, характеризующим размер межфазной поверхности. Гетерогенность же даёт качественную характеристику системы, так как поверхностное натяжение предопределяет границу и уровень перехода от одной фазы к другой, различие между соприкасающимися фазами. Отсутствие гетерогенности равнозначно отсутствию поверхностного натяжения.

Произведение поверхностного натяжения  $\sigma$  на площадь поверхности  $s$  даёт поверхностную энергию системы:

$$dG = \sigma \cdot ds \quad (1.1)$$

Таким образом, любая индивидуальная дисперсная система будет обладать определённым значением поверхностной энергии, предопределяемой, главным образом, дисперсностью твердой фазы.

Для любой гетерогенной системы объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики, в которое входят основные виды энергии, можно записать в следующей форме:

$$dG = V \cdot dP + \sigma \cdot ds + \sum \mu_i \cdot dn_i + \varphi \cdot dq - S \cdot dT, \quad (1.2)$$

где  $G$  – энергия Гиббса;  $V$  – объем;  $P$  – давление;  
 $\sigma$  – поверхностное натяжение;  $s$  – площадь поверхности;  
 $\mu_i$  – химический потенциал компонента  $i$ ;  
 $n_i$  – число молей компонента  $i$ ;  
 $\varphi$  – электрический потенциал;  $q$  – количество электричества;  
 $S$  – энтропия;  $T$  – температура.

Это уравнение выражает приращение энергии Гиббса системы через алгебраическую сумму приращений других видов энергии и из него следует пять возможных процессов превращения поверхностной энергии: 1 – в энергию Гиббса; 2 – в тепловую энергию; 3 – в химическую энергию; 4 – в механическую энергию; 5 – в электрическую энергию.

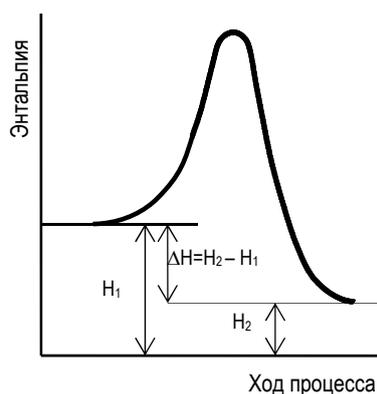


Рис. 1.1. Энергетическая диаграмма процесса взаимодействия твердой и жидкой фаз

В то же время уравнение (1.2) отображает взаимопревращение различных видов энергии в системе при создании соответствующих условий. Для наглядного представления энергетики процесса взаимодействия твердой и жидкой фаз при образовании дисперсной системы, воспользуемся энергетической диаграммой, применяемой для оценки протекания химических реакций (рис. 1.1) [2].

В качестве исходных реагирующих веществ используем порошок материала (Т+Г) и смачивающую его жидкость. Продуктом взаимодействия этих материалов может быть образование дисперсной системы (Т+Г+Ж) или (Т+Ж). При соприкосновении жидкости и дисперсного порошка, в результате развивающегося процесса смачивания, выделяется теплота смачивания, которая резко повышает теплосодержание си-

стемы, что переводит ее в термодинамически нестабильное состояние. В дальнейшем, в результате теплообмена с окружающей средой и происходящих внутри системы физико-химических процессов, дисперсная система переходит в более устойчивое состояние. Смачивание происходит в том случае, если при взаимодействии твердой и жидкой фаз наблюдается уменьшение свободной энергии системы. С определенным приближением можно сказать, что изменение свободной энергии системы  $dF$  при смачивании равно изменению внутренней энергии системы  $dU$  минус тепло, выделяющееся при смачивании:

$$dF = dU - T \cdot dS \quad (1.3)$$

Следовательно, явление смачивания определяется значением изменения внутренней энергии. Если между молекулами твердого вещества и жидкости силы притяжения меньше сил притяжения между молекулами жидкости, то при смачивании энергия не выделяется, а поглощается. Таким образом, для обеспечения смачивания необходимо затратить внешнюю энергию (тепловую или механическую), либо использовать введение поверхностно-активных веществ полярного строения, способных к взаимодействию своими функциональными группами и с твердой фазой, и с жидкостью.

Можно показать, что изменение энергии Гиббса  $dG$  ( $P = const$ ) и изменение энергии Гельмгольца  $dF$  ( $V = const$ ) между собой связаны соотношением:

$$dG = dH - T \cdot dS = dU + p \cdot dV - T \cdot dS = dF + p \cdot dV \quad (1.4)$$

Наглядно это соотношение можно представить схемой, изображенной на рис. 1.2.

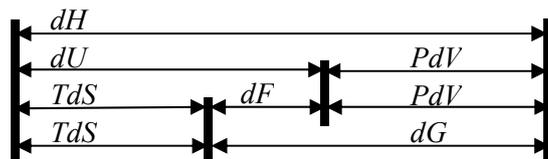


Рис. 1.2. Соотношение между термодинамическими функциями

Соотношение (1.4) также как и (1.2) базируется на объединенном уравнении первого и второго законов термодинамики с той разницей, что в соотношении (1.4) показаны взаимосвязь между основными термодинамическими функциями, а в соотношении (1.2) показаны возможные взаимопереходы различных видов энергии в дисперсной системе.

На основании вышеизложенного можно сказать, что законы термодинамики указывают на пути возможных воздействий на дисперсные системы с целью получения желаемого результата. Так, например, из уравнения (1.4) следует, что для получения устойчивой дисперсной системы необходимо, чтобы ее образование сопровождалось выделением

тепловой энергии. Максимального изменения свободной энергии  $dF$  можно дополнительно достичь путем совершения различного вида работ: механической, электрической, химической, работы с использованием поверхностных сил.

### 1.3. Адгезия жидкости и смачивание твердых тел

Под адгезией жидкости понимают взаимодействие жидкой и твердой фаз на границе раздела этих фаз. Адгезия жидкостей и смачивание, как явление, широко распространено в технологических процессах, связанных с использованием двух- или трехфазных систем.

Фундаментальные исследования в области адгезии жидкости и смачивания провели такие ученые, как П.А. Ребиндер, Б.В. Дерягин, Г.И. Фукс, А.Б. Таубман, А.В. Думанский, Ф.Д. Овчаренко, Е.Д. Щукин, А.Д. Зимон и др.

Адгезия является самопроизвольным процессом, в результате протекания которого система стремится к уменьшению поверхностной энергии. Изменение энергии Гиббса и работа адгезии  $W_a$  связаны между собой уравнением Дюпре, отражающим закон сохранения энергии при адгезии:

$$dG = W_a = \sigma_{жг} + \sigma_{тг} - \sigma_{тж} \quad (1.5)$$

Процесс адгезии завершается межмолекулярным взаимодействием контактирующих фаз, что соответствует минимальной поверхностной энергии.

Адгезия и смачивание – это две стороны одного и того же явления, возникающего при контакте жидкости с твердой поверхностью. Адгезия обуславливает взаимодействие между твердым телом и жидкостью, а смачивание – это результат этого взаимодействия.

Смачивание происходит на границе раздела трех фаз, из которых одна является твердым телом, а две другие – либо несмешивающиеся жидкости, либо жидкость и газ. Степень смачивания характеризуется косинусом краевого угла или углом смачивания  $\Theta$ . При равновесии между всеми составляющими векторов сил поверхностной энергии соблюдается соотношение, известное под названием закона Юнга:

$$\sigma_{тг} = \sigma_{жг} + \sigma_{тж} \cdot \cos \Theta \quad (1.6)$$

Уравнение Дюпре самостоятельно почти не используется для расчета работы адгезии из-за трудности определения поверхностного натяжения твердых тел на границе с газом и жидкостью. Удобную формулу для расчета этой величины можно получить сочетанием законов Дюпре и Юнга:

$$W_a = (1 + \cos \Theta) \cdot \sigma_{жк} \quad (1.7)$$

Часто адгезию сопоставляют с когезией, характеризующей работу по преодолению взаимодействия между собой молекул жидкости. При этом образуются две поверхности раздела фаз жидкость–газ, а работа когезии равна удвоенному значению поверхностного натяжения образовавшихся жидких фаз:

$$W_a = 2 \cdot \sigma_{\text{жг}} \quad (1.8)$$

$$W_a / W_k = (1 + \cos \Theta) / 2 \quad (1.9)$$

Из уравнения (1.11) можно сделать следующие выводы:

- 1) при  $\Theta = 0^\circ$ ,  $W_a = W_k$ ;
- 2) при  $\Theta = 90^\circ$ ,  $W_a = 0,5 \cdot W_k$ ;
- 3) при  $\Theta = 180^\circ$ ,  $W_a \cong 0$ .

Кроме того, из уравнений (1.7) и (1.9) следует, что для увеличения смачивания необходимо увеличить работу адгезии или уменьшить работу когезии жидкости, например, введением ПАВ, изменением температуры.

Так как адгезия жидкости обусловлена молекулярным взаимодействием, возникающим на границе раздела фаз жидкость – твердое тело, то работу адгезии можно определить не только с помощью формулы (1.7), но и на основе молекулярной природы адгезионного взаимодействия. Работа, необходимая для преодоления молекулярного взаимодействия двух плоских твердых поверхностей, может быть подсчитана по формуле:

$$W_a = - A / (12\pi H^2), \quad (1.10)$$

где  $A$  – константа молекулярного взаимодействия или константа Ван-дер-Ваальса;  $A = (2 - 3.5) \times 10^{-19}$  Дж при взаимодействии слоя воды с твердой поверхностью;

$H$  – расстояние между контактирующими телами, м.

Формулу (1.10) можно применять для определения работы адгезии жидкости к твердому телу, но она получена на основе предположения, что адгезия определяется молекулами, находящимися на поверхности граничных фаз. С учетом межмолекулярного взаимодействия не только поверхностных, но и глубинных молекул, получена формула для расчета адгезии жидкости с твердой поверхностью:

$$W_a = - 0,6A / (\pi H^2), \quad (1.11)$$

которая более точно определяет адгезионное взаимодействие жидкостей с твердыми поверхностями с учетом дисперсионных сил. В этом уравнении значение константы  $A$ , составляет  $(2-3) \times 10^{-21}$  Дж.

Молекулярные силы, действующие на расстояниях  $[10^{-8} - 10^{-9}]$  м, обладают энергией связи порядка 0,04–4 кДж/моль. Энергетический уровень

молекулярных сил значительно ниже уровня сил химической связи (40–400 кДж/моль), действующих на расстояниях между атомами и ионами до  $10^{-10}$  м. Молекулярные силы отличаются от валентных еще и тем, что они не связаны с переходом электронов от одного партнера к другому и поэтому не обладают характерным для химической связи свойством насыщенности: поле одного диполя может одновременно влиять на поля нескольких соседних диполей и наоборот. Молекулярные силы обусловлены, в основном, следующими тремя видами взаимодействия молекул:

- *ориентационным* (эффект Кизома), возникающим при электростатическом взаимодействии полярной молекулы с поверхностью твердого тела, молекулы которого обладают ионной или ковалентной полярной связью;
- *индукционным* (эффект Дебая), возникающим при взаимодействии полярной молекулы с поверхностью твердого тела, молекулы которого связаны ковалентной неполярной или металлической связью;
- *дисперсионным* (эффект Лондона), возникающим при взаимодействии электронов соседних атомов и молекул.

Вклад различных взаимодействий в формирование адгезии не одинаков и относительное значение каждого из этих взаимодействий определяется свойствами жидкой и твердой фазы. Зимон А.Д. отмечает ведущую роль в процессе адгезионного взаимодействия жидкости дисперсионной компоненты молекулярных сил.

Анализ процесса адгезионного взаимодействия жидкой и твердой фазы показывает, что уменьшение зазора между частицами твердой фазы, взаимодействующими через прослойки жидкой фазы, приводит к уменьшению свободной энергии системы, а, следовательно, к повышению устойчивости дисперсной системы. Этот вывод имеет большое значение для процессов приготовления формовочных масс в технологии керамики, бетонных растворов, гипсовых формовочных смесей и остального весьма широкого круга дисперсных систем, используемых при производстве керамических и строительных материалов. Толщина прослоек жидкости предопределяет связность материалов после придания им начальной формы будущего готового изделия.

#### **1.4. Структурные характеристики дисперсных систем и материалов**

Все дисперсные системы по степени подвижности дисперсной фазы разделяются на два класса: свободнодисперсные системы, в которых дисперсная фаза подвижна и связнодисперсные системы – системы с твердой дисперсионной средой, в которой частицы дисперсной фазы связаны между собой и не могут свободно перемещаться.

Анализ многообразных свойств структур в дисперсных системах позволил академику П.А. Ребиндеру разделить их на два основных типа,

различающихся по видам взаимодействия частиц дисперсной фазы. Исходя из того, что коагуляция соответствует первичному и вторичному минимуму потенциальной кривой взаимодействия частиц, он предложил различать *коагуляционные* и *конденсационно-кристаллизационные* структуры. Образование коагуляционных структур соответствует вторичному минимуму потенциальной кривой взаимодействия частиц дисперсной фазы. Пространственный каркас таких структур обладает небольшой прочностью, так как взаимодействие частиц происходит за счет молекулярных сил через прослойки жидкости. Отличительной особенностью коагуляционных структур является *тиксотропия* – явление полного восстановления структуры после предельно возможного ее разрушения.

Образование конденсационно-кристаллизационных структур, отвечающее коагуляции в первичном потенциальном минимуме, происходит за счет непосредственного взаимодействия между частицами и их срастания с образованием жесткой объемной структуры.

Если частицы, участвующие в формировании контактов являются аморфными, то структуры, образующиеся в таких дисперсных системах, принято называть конденсационными, если же контакты в структуре формируются из кристаллических частиц, то такие структуры называют кристаллизационными.

Конденсационно-кристаллизационные структуры типичны для связнодисперсных систем. Для них характерны фиксированная структура и геометрические размеры, прочность, хрупкость и неспособность к обратимому восстановлению после механического разрушения.

Образование структур дисперсных материалов из дисперсных систем сопровождается сложными физико-химическими процессами, включающими химические и фазовые превращения. Поэтому одним из основных условий получения дисперсных материалов с максимально однородной структурой является создание уже на начальных стадиях формирования структуры предпосылок или условий бездефектного осуществления всех последующих технологических процессов. При этом под понятием «структура» подразумевается набор четко разграниченных структурных элементов, обладающих ограниченной автономностью. Объем некоторой системы, состоящей из однородных частиц, можно выразить в виде:

$$V = N \cdot v \quad (1.12)$$

где  $N$  – количество структурных частиц;  
 $v$  – объем одной структурной частицы.

В случае частиц разного типа, каждый элементарный объем есть среднестатистическая величина  $v_i$ , из случайного набора однородных  $N_i$

частиц, обладающих некоторым распределением по характерным размерам и объему, тогда

$$V = \sum N_i v_i . \quad (1.13)$$

Современная классификация твердых тел по структурному типу делит их на организованные и неорганизованные структуры в зависимости от пространственной протяженности правильного чередования структурных частиц. Реальные дисперсные материалы характеризуются различной степенью организованности структуры. В двухфазных дисперсных материалах, состоящих из твердой и газообразной фазы, определенная степень организованности будет присуща как твердой, так и газовой фазе, и некоторый объем тела  $V$  будет слагаться из определенных количеств твердой и газовой фаз:

$$V = V_T + V_G = \sum (N_i v_i)_T + \sum (N_i v_i)_G, \quad (1.14)$$

где  $N_i$  – количество однородных частиц или газовых пор;  
 $v_i$  – элементарный объем частиц или газовых пор определенной размерной фракции.

Для единицы объема уравнение (1.14) в суммарном виде с учетом уравнения для двухфазного дисперсного материала (Т+Г) можно представить в виде:

$$K_T + K_G = 1 \text{ или } K_T + P = 1, \quad (1.15)$$

где  $K_T$ , – объёмная доля твёрдой фазы;  
 $K_G$  – объёмная доля газовой фазы;  
 $P$  – пористость материала,  $P = K_G$ .

### 1.5. Количественные соотношения между отдельными фазами дисперсной системы

Любой технологический процесс, связанный с использованием дисперсных систем, сопровождается изменением количественного соотношения между отдельными фазами дисперсной системы на каждой операции технологического процесса. Наиболее широкое распространение для оценки количественного соотношения между отдельными фазами получил весовой способ по массовому содержанию жидкой или твердой фазы. В качестве таких характеристик используются чаще всего относительная и абсолютная влажности, выражаемые в процентах или относительных единицах, влагосодержание (кг влаги/кг материала, %, отн. единицы), водо-цементное отношение (В/Ц) в технологии бетона, водо-гипсовое отношение (В/Г) в технологии гипсовых изделий, водо-

твердое отношение. В ряде случаев содержание твердой фазы оценивают по ее массовому содержанию (шликеры, суспензии, шламы, пасты и т. п.). Для этих же целей используются и удельные характеристики: истинная, кажущаяся и насыпная плотность, удельный объем, представляющий собой величину, обратную плотности. Удельные характеристики широко используются в технологии керамики, огнеупоров, бетона, гипсовых изделий, силикатного кирпича, порошковой металлургии, в почвоведении, грунтоведении для характеристики структуры пористых и плотных тел на различных стадиях обработки материалов (приготовление формовочных смесей или пресс-порошков, удаление временной связки, спекание и гидратационное твердение).

Несмотря на широкое распространение использования относительных массовых и удельных характеристик, они обладают одним весьма существенным недостатком: не дают четкого и однозначного представления о количественном содержании газообразной фазы, являющейся равноправным партнером в двухфазной (Т+Г) или в трехфазной системе (Т+Ж+Г).

Конечно, использование удельных характеристик позволяет рассчитать пористость систем, но она является объемной характеристикой содержания газовой фазы. Поэтому закономерно напрашивается вывод, что для характеристики количественного соотношения различных фаз в дисперсной системе наряду с вышеприведенными, целесообразно использовать и объемное содержание фаз, поскольку в этом случае учитывается присутствие всех фаз дисперсной системы в равной степени. Обозначив долю объема, занимаемую той или иной фазой через  $K$  с соответствующим индексом («т» – твердая, «ж» – жидкая, «г» – газообразная), имеем:

$$K_t + K_{ж} + K_g = 1, \quad (1.16)$$

В ряде случаев с помощью  $K_t$  характеризуют относительную плотность системы по твердой фазе, степень или коэффициент упаковки частиц твердой фазы. Объемная концентрация твердой фазы определяется из отношения кажущейся плотности слоя частиц  $\rho_t$  к истинной плотности материала частиц  $\rho_{и}$ :

$$K_t = \rho_t / \rho_{и}. \quad (1.17)$$

Присутствие жидкости в дисперсной системе приводит к увеличению кажущейся плотности слоя частиц и в этом случае используется общая кажущаяся плотность слоя:

$$\rho_{общ} = \rho_t (1 + W_a), \quad (1.18)$$

где  $W_a$  – абсолютная влажность материала, выраженная в относительных единицах (по аналогии с водо-твердым отношением).

На основании многочисленных исследований дисперсных систем (цемент, гипс, глины, формовочные массы) установлено, что использование абсолютной влажности (или абсолютного влагосодержания, выраженного в относительных единицах или в кг влаги/кг сухого материала) имеет ряд преимуществ перед использованием относительной влажности  $W_{\text{отн}}$ , которые связаны между собой соотношением:

$$W_{\text{отн}} = W_a / (1 + W_a); \quad W_a = W_{\text{отн}} / (1 - W_{\text{отн}}) \quad (1.19)$$

Если материал имеет влажность  $W_a$ , то объемную влажность материала  $W_{\text{об}}$  или объемную концентрацию жидкой фазы  $K_{\text{ж}}$  можно рассчитать по формуле:

$$K_{\text{ж}} = W_{\text{об}} = W_a \cdot \rho_{\text{т}} \quad (1.20)$$

Если в качестве жидкости используется не вода ( $\rho_{\text{ж}} = 1 \text{ г/см}^3$ ), а какая-либо другая жидкость, с плотностью  $\rho_{\text{ж}}$ , то:

$$K_{\text{ж}} = W_{\text{об}} = W_a \cdot \rho_{\text{т}} / \rho_{\text{ж}} \quad (1.21)$$

Объемное содержание газообразной фазы может быть получено по уравнению (1.16) как разность значений:

$$K_{\text{г}} = 1 - (K_{\text{т}} + K_{\text{ж}}) = 1 - \rho_{\text{т}} / \rho_{\text{и}} - W_a \cdot \rho_{\text{т}} / \rho_{\text{ж}} \quad (1.22)$$

Со всей определенностью можно утверждать, что объемное количественное соотношение фаз по уравнению (1.16) является *фундаментальной* характеристикой дисперсных систем, поскольку базируется на таких физических характеристиках, как *масса, объем и плотность*. Использование объемных соотношений фаз, позволяет исследовать поведение дисперсных систем, например, при их уплотнении, можно выявить количественное соотношение фаз в процессе этого воздействия и определить основные технологические приемы, дающие возможность целенаправленного воздействия на соотношение различных фаз с целью получения материалов с заданными свойствами и структурой.

Пористость материала ( $\Pi = K_{\text{г}} = 1 - K_{\text{т}}$ ) представляет собой долю объема материала, не занятую твердой фазой и является объемной концентрацией пор в единице объема материала. *Пористость* необходимо отличать от *порозности* и *пустотности*, которые используются для характеристики *свободнодисперсных, неконсолидированных систем*, у которых твердая фаза представлена *отдельными частицами*, не связанными между собой в единый каркас *устойчивыми связями*. Порозность широко используется, например, для характеристики материалов, находящихся в псевдооживленном слое, а пустотность – в технологии бетона, силикатного кирпича.

В соответствии с уравнениями (1.15) формирование плотной или пористой структур в результате перевода свободнодисперсных систем в связнодисперсные системы или материалы имеет огромное значение для различных технологий, основанных на использовании дисперсных систем.

Необходимость выявления закономерностей фильтрационного перемещения воды в грунтах и почвах, а также установления зависимости прочностных и других свойств грунтов от их водоудерживающей способности, привела грунтоведов и почвоведов к необходимости физического моделирования почв и грунтов. В современном представлении физические модели пористых систем изложены в работах А.П. Карнаухова, Хейфица и Неймарка, Ю.Н. Крючкова и других авторов. Карнаухов предложил для описания практически всех пористых материалов семь моделей, которые основаны на том, что основные элементы структуры – частицы и поры – имеют простейшие геометрические формы: шары, стержни и капилляры, многогранники, круглые диски. Практически, наибольшее распространение из всех предложенных моделей нашли глобулярная модель и модель полых цилиндров (капиллярная модель). При глобулярной модели пористую среду представляют в виде укладки шаров одинакового размера, представляющих собой как бы скелет дисперсной системы, а промежутки между шарами имитируют поровое пространство. Всё построение глобулярной модели определяется ее основными параметрами – радиусом глобул  $R_r$ , а также плотностью их упаковки, характеризуемой координационным числом  $i$ .

Таблица 1.1

*Характеристики правильных упаковок шаров с радиусом  $R_r$*

Упаковка	Координационное число $i$	Пористость, отн. ед	Радиус пор в долях от $R_r$	
			устья пор	полости пор
Гексагональная плотная	12	0,259	0,155	0,225
Объемноцентрированная кубическая	8	0,312	0,225	0,291
Кубическая	6	0,476	0,414	0,732
Тетраэдрическая	4	0,660	0,915	1,000
Шиша-Левса	3	0,876	1,900	–

Для нерегулярных упаковок глобул имеет место случайное их распределение, по координационному числу, приводящее к одному из вероятностных законов распределения объема пор по характерным размерам. Для простого количественного описания характеристики таких структур предложена зависимость

$$R_r = A \cdot R_c \cdot \Pi / (1 - \Pi), \quad (1.23)$$

где  $A$  – эмпирический коэффициент,  $A \approx 0,5-0,6$ ;

$R_{\text{ч}}$  – радиус частиц;

$P$  – пористость слоя.

Пористость идеальной среды, т. е. среды с одинаковым размером частиц шарообразной формы, не зависит от размера шаров, а предопределяется способом укладки (упаковки) шаров и координационным числом.

### 1.6. Структура и особенности технологии материалов на основе дисперсных систем

Известно, что технологии получения керамических, силикатных, вяжущих и строительных материалов базируются на закономерностях химической технологии – науки об наиболее экономичных методах химической переработки исходного сырья в целевые продукты различного назначения и изучающей процессы, ведущие к изменению свойств, строения и состава вещества в результате протекания химических реакций. Отличительной особенностью и необходимым условием осуществления многочисленных силикатных технологий является наличие исходных твердых веществ в тонкоизмельченном, дисперсном состоянии, т. е. дисперсных систем, являющихся объектом изучения физической химии поверхностных явлений. Поэтому протекание ряда технологических стадий или операций химической технологии материалов на основе дисперсных систем предопределяется в большей степени не химическими реакциями, а характером физико-химических процессов и явлений, присущих данной технологической стадии.

Технологический процесс получения материалов складывается из отдельных *технологических стадий* и *технологических операций*.

**Технологическая операция** является элементарным звеном технологического процесса, при осуществлении которой на перерабатываемый материал оказывается определенное энергетическое воздействие, приводящее к незначительному изменению состава и свойств материала.

**Технологическая стадия** – это часть технологического процесса, состоящая из нескольких операций, осуществление которых сопровождается протеканием различных химических или физико-химических процессов и значительным изменением состава и свойств перерабатываемого материала.

Не претендуя на полноту охвата технологий и сопровождающих их физико-химических процессов, технологию получения материалов на основе дисперсных систем можно представить в общем виде следующим образом (табл. 1.3). Из таблицы следует, что основой технологии получения материалов из дисперсных систем, является процесс трансформации трех основных типов структур – коагуляционной, конденсационной и кристаллизационной, индивидуальные особенности которых предопределяются фазовым составом системы, концентрацией и свойствами составляющих фаз.

В дисперсных системах под структурой понимают расположение и взаимосвязь составляющих элементов рассматриваемой системы в пространстве. Каждый вид структуры обладает определенным набором и уровнем структурных характеристик, к которым следует отнести:

- 1) средний характерный размер частиц;
- 2) среднее расстояние между частицами;
- 3) число частиц в единице объема;
- 4) удельную поверхность частиц единицы объема системы или дисперсность;
- 5) объемную концентрацию твердой, жидкой и газообразной фазы системы.

Если структурные характеристики системы не изменяются во времени, то такие структуры и системы являются *стационарными*. Если в результате внешнего или внутреннего энергетического воздействия происходит изменение структурных характеристик системы, то такие структуры и системы являются *динамичными*.

Технологическая целесообразность предполагает перевод структур с низким уровнем организации и прочности в структуры более высокого порядка и прочности. Такой перевод возможен при единичном или комплексном воздействии следующих пяти факторов: теплового, химического, механического, электрофизического и изменения свободной поверхностной энергии или величины межфазной поверхности.

Таким образом, технология материалов на основе дисперсных систем представляет собой непрерывную цепь количественно-качественных изменений структурных характеристик дисперсной системы под влиянием внешнего или внутреннего энергетического воздействия, сопровождаемых протеканием определенных физико-химических процессов.

Таблица 1.3

Структура технологии получения материалов на основе дисперсных систем

№	Технологическая стадия	Физико-химические процессы или явления	Технологическая операция или процесс	Фазовый состав системы в конечном состоянии	Тип структуры в конечном состоянии	Объемная концентрация твердой фазы
1	Приготовление дисперсной системы	Диспергирование и увеличение межфазной поверхности раздела. Растворение твердой фазы в воде. Стабилизация системы. Смачивание, растекание, адгезия и диффузионное перемещение жидкости. Адсорбция жидкости и газа твердой фазой	Грубое измельчение (дробление). Тонкое измельчение (помол). Дозировка, корректирование химического состава смеси, перемешивание компонентов твердой фазы или компонентов твердой и жидкой фаз	Т+Г	Конденсационная	$K_{\tau} = K_{\tau_1}$
				Т+Ж	Коагуляционная	
				Т+Ж+Г	Коагуляционная	
2	Придание формы дисперсной системе	Концентрирование твердой фазы и уплотнение системы. Реологические и структурно-механические изменения в системе. Консолидация системы и изменение физических свойств	Пластическое формование	Т+Ж+Г	Коагуляционная	$K_{\tau_2} > K_{\tau_1}$ $K_{\tau_2} < K_{\tau_1}$
			Прессование	Т+Г	Конденсационная	
			Грануляция	Т+Ж+Г	Коагуляционная	
			Шликерное литье	Т+Ж	Коагуляционная	
			Виброуплотнение	Т+Ж+Г	Коагуляционная	
				Т+Г	Конденс.-кристаллизационная	
Вспенивание и поризация системы	Т+Ж+Г	Коагуляционно-конденсационная				

Окончание таблицы 1.3

№	Технологическая стадия	Физико-химические процессы или явления	Технологическая операция или процесс	Фазовый состав системы в конечном состоянии	Тип структуры в конечном состоянии	Объемная концентрация твердой фазы
3	Формирование конденсационной структуры	Концентрирование твердой фазы системы. Усадочные явления. Перемещение влаги в форме жидкости и пара. Испарение жидкости, десорбция. Образование диссипативных структур в вязущих системах. Химическое связывание воды и образование гидратных соединений. Увеличение энтропии системы	Различные виды сушки, удаление временной технологической связки	Т+Г	Конденсационная	$K_{T_3} > K_{T_2}$
			Ранние стадии гидратации вязущих систем	Т+Ж+Г	Коагуляционно-конденсационная	
4	Формирование кристаллизационной структуры	Десорбция твердой фазы. Сжатие или расширение системы. Спекание  Образование расплава и хим. соединений. Полиморфные превращения. Кристаллизация и рекристаллизация. Диффузионные процессы. Образование и распад диссипативных нанодисперсных структур в вязущих системах. Цикл образования и перекристаллизации гидратных соединений	Обжиг	Т+Г	Кристаллизационная	$K_{T_4} > K_{T_3}$
				Г	Кристаллизационная	
			Поздние стадии гидратации вязущих систем, твердение	Т+Г	Кристаллизационная	

Важным условием получения материалов с максимально однородной структурой является создание уже на начальных стадиях формирования структуры предпосылок для бездефектного осуществления всех последующих технологических операций. Поэтому оптимальная организация технологического процесса требует максимального использования возможностей физико-химических процессов, сопровождающих ту или иную технологическую стадию или операцию. При этом важно учитывать *принцип технологического соответствия скоростей*, соблюдение которого является *первым* необходимым условием для успешного проведения технологических операций, когда происходит формирование или организация структуры с оптимальными характеристиками.

Согласно принципу технологического соответствия скоростей: скорость изменения структурных характеристик динамичной системы или скорость формирования структур должна соответствовать скорости протекания физико-химических процессов, сопровождающих данную технологическую операцию.

Разработка способов получения материалов с заданными свойствами и методов управления протекающими процессами привела к необходимости моделирования реальных пористых систем, как на стадии формирования этой системы, так и для конечного продукта.

Наиболее распространенными являются два метода моделирования: физический или геометрический и математический, базирующиеся на геометрии правильных опорных упаковок частиц, либо на случайном распределении, приводящем к одному из вероятностных законов распределения частиц по размерам. Эти модели удобно использовать для характеристики стационарных дисперсных систем, и если система является динамичной, развивающейся во времени самопроизвольно или под влиянием внешнего воздействия, то для создания модели такой системы необходима информация о структурных характеристиках, как первоначального состояния системы, так и последующих структур, образующихся при воздействии технологических и физико-химических факторов. Задача эта является довольно проблематичной, и решение ее значительно упрощается при использовании объемных фазовых характеристик системы, находящихся в тесной взаимосвязи с остальными структурными характеристиками.

Широкое распространение для оценки количественного соотношения между фазами получил также и весовой способ по относительному массовому содержанию жидкой или твердой фазы. Для этих же целей используются и удельные характеристики – истинная, кажущаяся и насыпная плотности, удельные объемы.

Использование относительных массовых и удельных характеристик не дает четкого представления о количественном содержании газо-

вой фазы, являющейся равноправным партнером в двухфазной (Т+Г) или в трехфазной (Т+Ж+Г) системе. Поэтому для характеристики количественного состава дисперсных систем целесообразно использовать объемное содержание фаз, учитывающее присутствие всех фаз в равной степени, независимо от вида технологического воздействия на систему.

Согласно закону постоянства объемного фазового состава дисперсной системы независимо от вида или структуры дисперсной системы, вида и величины энергетического воздействия, в любой момент времени, сумма объемных долей твердой, жидкой и газообразной фаз системы есть величина постоянная и равна единице.

Математически данный закон выражается следующим равенством:

$$K_{\tau_1} + K_{\text{ж}_1} + K_{\Gamma_1} = K_{\tau_2} + K_{\text{ж}_2} + K_{\Gamma_2} = \dots = K_{\tau_n} + K_{\text{ж}_n} + K_{\Gamma_n} = 1 \quad (1.24)$$

где  $K_{\tau_i}$ ,  $K_{\text{ж}_i}$ ,  $K_{\Gamma_i}$  – соответственно объемное содержание твердой, жидкой и газообразной фаз в системе на  $i$ -ой ( $1 \leq i \leq n$ ) технологической стадии;

$n$  – число технологических стадий.

Если при переработке материала из него полностью удаляется жидкая фаза (сушка), то для такой системы имеем:

$$K_{\tau_1} + K_{\text{ж}_1} + K_{\Gamma_1} = K_{\text{ж}_2} + K_{\Gamma_2}.$$

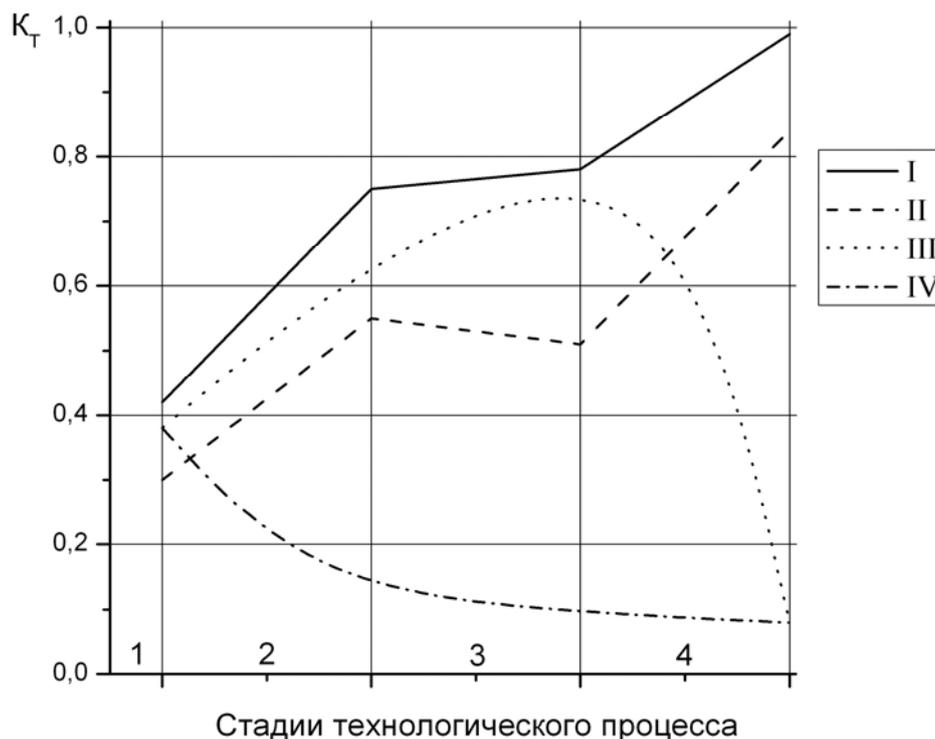
Если исходная дисперсная система в процессе переработки подвергается дегазации, то выражение (1.24) будет иметь вид:

$$K_{\tau_1} + K_{\text{ж}_1} + K_{\Gamma_1} = K_{\tau_2} + K_{\text{ж}_2}.$$

По объёмному содержанию фаз в дисперсной системе можно количественно оценивать её состав в начальном, текущем и конечном состоянии, а также определить функциональную взаимосвязь между составом и свойствами дисперсной системы или структуры, образующейся после любого энергетического воздействия в ходе технологического процесса.

Соблюдение закона постоянства фазового состава является *вторым* важнейшим условием при получении материалов с оптимальной структурой и свойствами. Закон постоянства объемного фазового состава дисперсной системы и специфика свойств твердой фазы, обуславливающих ее присутствие на протяжении всего технологического процесса, дают возможность использования объемной концентрации твердой фазы в качестве *критерия оптимальности формирования структуры* и обозначить траекторию достижения поставленной цели на всех стадиях технологического процесса.

Траекторию достижения поставленной цели применительно к керамической технологии можно представить следующим образом (рис. 1.3). Исходная дисперсная система в виде формовочной массы, пресс-порошка или шликера ( $K_{T_1} = 0,30-0,45$ ) в процессе придания формы уплотняется и приобретает новые структурные характеристики ( $K_{T_2} = 0,55-0,75$ ), которые, в свою очередь, являются начальными при формировании конденсационной структуры.



*Рис. 1.3. Траектория достижения конечной цели технологии  
1 – приготовление дисперсной системы; 2 – придание формы; 3 – формирование конденсационной структуры; 4 – формирование кристаллизационной структуры;  
I, II – траектория получения плотных материалов; III – керамзита,  
IV – пористой керамики*

Свойства сформованных изделий и режим сушки определяют поведение материала при сушке и конечные параметры конденсационной структуры ( $K_{T_3} = 0,5-0,78$ ). Формирование кристаллизационной структуры также определяется ее начальными параметрами, и получение изделий с максимальной плотностью зависит от дефектности конденсационной структуры.

Таким образом, траектория достижения конечной цели технологии представляет *взаимобусловленное изменение объемной концентрации твердой фазы на различных стадиях технологии*. Если ставится задача

получения плотных материалов, то  $K_t$  необходимо увеличивать на всех технологических стадиях. Если целью технологии является получение пористых материалов, то объемная концентрация твердой фазы должна непрерывно уменьшаться или изменяться по экстремальной зависимости.

Использование  $K_t$  в качестве критерия оптимальности формирования структуры и обозначения траектории формирования структуры весьма удобно, так как изменение  $K_t$  нормировано в пределах (0–1).

В соответствии с классификацией, все дисперсные системы по признаку изменчивости параметров структуры можно разделить на две группы – *стационарные* и *развивающиеся* (или *динамические*) системы.

**Стационарные системы** – это такие системы, структурные характеристики которых не меняются во времени. Например, такие системы как «кварц (кварцевый песок)–вода» или «доменный металлургический шлак–вода» могут существовать в стационарном состоянии длительное время.

**Динамические системы** предполагают изменение за время наблюдения одного из параметров структуры – среднего размера частиц, удельной поверхности твердой фазы или объемной концентрации твердой фазы.

Вполне очевидно, что деление дисперсных систем на эти группы является достаточно условным, поскольку в конечном итоге стабильность системы определяется условиями существования системы и видом внешнего воздействия на систему. Согласно объединённому уравнению первого и второго законов термодинамики (1.2), являющегося выражением законов сохранения вещества и энергии, любая дисперсная система может быть подвергнута пяти различным видам воздействий: тепловому, химическому, механическому, электрофизическому, а также изменению свободной поверхностной энергии, что широко используется в технологии материалов на основе дисперсных систем. Иногда на систему достаточно произвести одно энергетическое воздействие, которое вызовет в развивающейся системе взаимопревращение этого воздействия в другие виды энергии, сопровождающееся изменением количества вещества. Например, химическое воздействие раствором NaOH на микрокремнезём ( $\text{SiO}_2$ ), обладающего избытком свободной поверхностной энергии ( $\sigma \cdot ds$ ), приводит при температурах 20–25 °C к бурному протеканию химической реакции образования гидросиликатов натрия ( $\mu \cdot dn$ ), сопровождающейся выделением значи-

тельного количества тепловой энергии и изменением энтропии ( $T \cdot dS$ ), а также изменением электрического потенциала системы ( $\varphi \cdot dq$ ). Весьма часто система подвергается комплексному воздействию двух, трех и более видов воздействий. Так, например, повышение температуры и давления способствует увеличению растворимости кварцевого песка в воде. В присутствии же щелочей (химическое воздействие) в таких условиях, растворимость кремнезема значительно возрастает, что связано с деполимеризацией кремнезема и образованием силикатных ионов. Аналогичным образом ведет себя система « $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ». При обычных условиях взаимодействие компонентов этой системы протекает очень медленно. Повышение давления и температуры насыщенного водяного пара значительно интенсифицирует процесс растворения кремнезема в воде и резко сокращает длительность образования конечного продукта – гидросиликатов кальция. Весьма убедительным примером комплексного воздействия на систему для ее перевода из стационарного состояния в динамическое является система «доменный шлак– $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O}$ » или «доменный шлак– $\text{NaOH-H}_2\text{O}$ ». Первая система в результате механического диспергирования, добавки химического активатора и гидротермальной обработки из системы со скрытой гидравлической активностью превращается в динамичную систему, в которой достаточно интенсивно протекают реакции гидратации. Вторая система при прочих равных условиях, но с более активной щелочью  $\text{NaOH}$ , используется при изготовлении шлакощелочных бетонов, обладающих прочностью при сжатии более 100 МПа.

Особое место среди большого многообразия динамичных, развивающихся систем занимают вязущие дисперсные системы типа «цемент–вода» или «гипс–вода». В этих системах избыток свободной энергии (потенциал системы), обусловленный метастабильным состоянием компонентов дисперсной фазы и дисперсионной среды, при протекании процессов гидратации значительно уменьшается за счет выделения теплоты гидратации и образования более устойчивых гидратированных соединений. Так, выигрыш в энергии для клинкерного минерала  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  составляет 58,2 кДж/связь, для  $\text{CaO}$  – 54,6 кДж/связь, для  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  – 46,9 кДж/связь, для  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  – 42 кДж/связь, для  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  – 31,4 кДж/связь, для  $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  – 20,3 кДж/связь. Высокое отрицательное значение энергии Гиббса при стандартных условиях реакций гидратации этих соединений ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = -203,7$  кДж/моль,  $\text{CaO} = -55,3$  кДж/моль,  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = -43,03$  кДж/моль,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = -5,5$  кДж/моль,  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 = -78,6$  кДж/моль,  $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 = -10,3$  кДж/моль) обеспечивает самопроизвольный характер их протекания. При отсутствии внешнего механического воздействия структура такой системы непрерывно изменяется, в ре-

зультате протекания в ней различных взаимосвязанных процессов. Если процессы, протекающие в системе, приводят к изменению ее параметров, превосходящих определенные критические значения, то в этом случае при нахождении системы в неравновесном состоянии, которое необходимо поддерживать притоком энергии, скачкообразно возникают новые структуры, получившие название *диссипативных*.

Применительно к вяжущим системам приток энергии обеспечивается при твердении в нормальных условиях за счет теплоты реакций гидратации – своеобразного автокаталитического процесса поддержания неравновесного состояния. Следовательно, это может привести систему к существенному отклонению от равновесного состояния и к возникновению в ней диссипативной структуры. М.М. Сычев, на основе анализа явлений, протекающих в гидратирующихся вяжущих системах, приходит к выводу, что процессы самопроизвольной и необратимой гидратации приводят к спонтанной самоорганизации структур твердения. Самоорганизация вяжущей системы проявляется в структурообразовании, являющемся результатом снижения водо-цементного отношения в системе, роста поверхности и увеличения свободной поверхностной энергии за счет образования ультрадисперсных цементирующих фаз. В динамичных, самоорганизующихся структурах происходит не только медленное накопление изменений (снижение пористости, рост прочности), но и процесс стремительного перехода от одного состояния к другому, проявляющегося в коагуляционно-конденсационном переходе.

В отличие от вяжущих систем, дисперсные системы типа «глина–вода» или «керамический порошок–вода» в большинстве своем не способны образовывать диссипативные структуры вследствие химической инертности твердой фазы по отношению к воде.

Тем не менее, такие системы также можно характеризовать как динамичные, так как после первичного акта взаимодействия между твердой и жидкой фазой – смачивания – начинают развиваться процессы адгезионного взаимодействия, ионного обмена между контактирующими фазами, образования двойного электрического слоя, самопроизвольного диспергирования и другие процессы, приводящие к образованию достаточно устойчивых структурированных систем, особенно высоко-концентрированных.

Для любой технологии, базирующейся на использовании дисперсных систем, целенаправленное формирование коагуляционной структуры с заданным уровнем прочности и однородности, является важнейшей задачей, так как для получения конечного продукта необходима трансформация коагуляционной структуры в конденсационную и далее – в кристаллизационную. Анализ большого многообразия технологических процессов, в основе которых лежит использование дисперсных систем позволяет сделать следующий вывод.

По уровню прочности образующихся структур, характеру протекающих процессов и условиям структурообразования, целесообразно признание равноправного существования трех отдельных структур: коагуляционной, конденсационной и кристаллизационной.

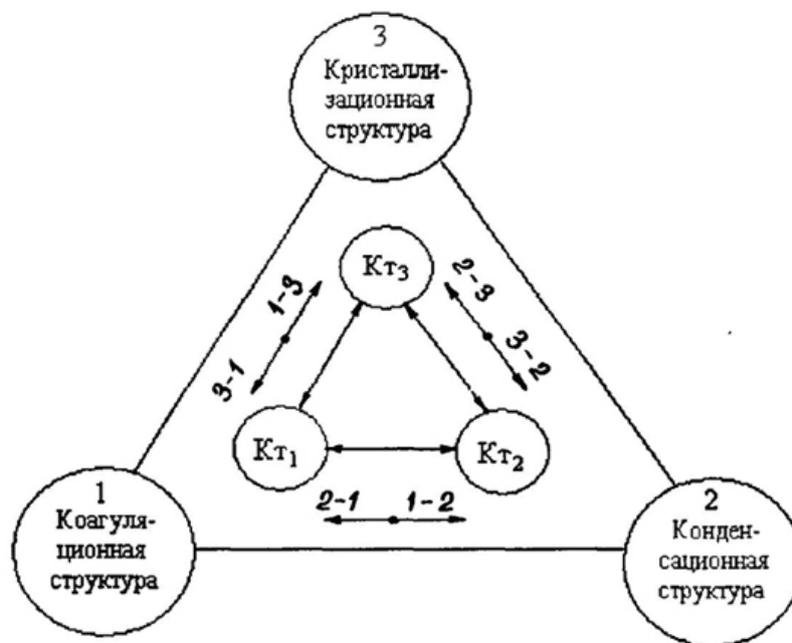


Рис. 1.4. Схема возможных взаимопревращений структур

На рис. 1.4 приведена общая схема возможных взаимопревращений структур в технологии материалов с использованием дисперсных систем. На схеме коагуляционно-конденсационный переход обозначен индексами: прямой  $1 \rightarrow 2$ , обратный –  $2 \rightarrow 1$ ; конденсационно-кристаллизационный: прямой –  $1 \rightarrow 3$ , обратный –  $3 \rightarrow 2$ ; коагуляционно-кристаллизационный: прямой –  $1 \rightarrow 3$ , обратный –  $3 \rightarrow 1$ .

В соответствии со схемой, развитие процессов структурообразования может происходить одновременно и в двух взаимосвязанных направлениях. Так, например, коагуляционные структуры на основе «цемент–вода» или «гипс–вода» могут одновременно, но с небольшим сдвигом, превращаться и в конденсационные и в кристаллизационные структуры. Уникальность такого перехода, по-видимому, связана с образованием диссипативных структур на стадии коагуляционно-конденсационного перехода, когда существование диссипативных структур поддерживается за счет достаточных потоков энергии (теплота гидратации) и вещества (образование первичных гидратированных соединений при диспергировании твердой фазы).

Параллельное развитие процессов перекристаллизации нестабильных первичных гидратированных соединений во вторичные, стабиль-

ные, является основой для формирования кристаллизационной структуры цементного или гипсового камня. Примеры возможных взаимопревращений структур представлены в табл. 1.4.

Переход структур из одного вида в другой сопровождается изменением основных характеристик структуры, что является характерным признаком динамических структур. Например, если достаточно высококонцентрированную систему глина–вода (глиняное тесто) подвергнуть механическому сжатию, то стремление системы к уплотнению будет возможным лишь при условии *фильтрационного* отжатия воды. Удаление воды из системы при тепловой сушке приводит к развитию деформационных усадочных явлений и характер образующейся структуры, степень ее дефектности будет зависеть от скорости сушки, т. е. количества влаги, испаряемой с единицы открытой поверхности высушиваемого материала в единицу времени. Оба эти процесса влагоудаления сопровождаются изменением характеристик структуры: пористости, объемной концентрации твердой фазы, дисперсности частиц твердой и газовой фазы. После полного завершения процесса удаления жидкой фазы при тепловой сушке система переходит в достаточно стабильное двухфазное состояние (Т–Г) и может существовать в таком состоянии при определенных условиях сколь угодно долгое время. Такую систему можно с полным основанием отнести к группе стационарных, обладающей определенным уровнем прочности и организации структуры и её вновь можно перевести в динамичное состояние путем увеличения уровня энергетического воздействия на систему. Механическое воздействие на систему будет сопровождаться изменением характеристик структуры до определенного предела, однако главное, а именно прочность адгезионных контактов, их природа, останется на прежнем уровне. Относительное увеличение прочности при сжатии системы будет обусловлено увеличением числа адгезионных контактов. Принципиально иным будет развитие системы при термическом воздействии на нее путем обжига. Воздействие высоких температур способствует переходу системы из дисперсного состояния в компактное. Это является движущей силой процесса спекания, сопровождающегося протеканием различных физико-химических процессов и образованием фазовых контактов между отдельными частицами с уровнем прочности, значительно превосходящим прочность адгезионных фазовых контактов. Переход при спекании конденсационной структуры в кристаллизационную является завершающей стадией многочисленных технологий, связанных с использованием дисперсных систем.

Таблица 1.4

## Варианты возможных взаимопревращений структур

Тип перехода	Система, вещество	Условия перехода	Уровень изменения объемной концентрации твердой фазы
1→2	Глина–вода (Т-Ж-Г)	Сушка	$K_{t_1} > 0,4$ ; $K_{t_2} < 0,8$
2→1	Глина–вода (Т-Ж-Г)	Увлажнение	$K_t \approx 0,4-0,7$
2→3	(Т-Г)	Спекание	$K_{t_3} \approx 0,85-1$
3→2	$\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	Полиморфный переход $\beta \rightarrow \gamma\text{-C}_2\text{S}$	$K_{t_3} = 1$ ; $K_{t_2} \approx 0,9$ ;
3→1	Керамический парафиновый шликер, парафин, кристаллогидраты $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Нагревание	$K_{t_3} = 1$ , $K_{t_1} \approx 0,95$ ;
1→3	Керамический парафиновый шликер, парафин, кристаллогидраты $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Охлаждение	
2←1→3	Цемент-вода	Гидратация и твердение	$K_{t_1} > 0,4$ ; $K_{t_3} = 0,8-0,9$
1←2→3	Водосолевые системы	В зависимости от начального агрегатного состояния и количества введенной воды	
2←3→1	Водосолевые системы		

### 1.7. Выбор параметра для характеристики структуры в стационарных и динамических системах

Качество конечного продукта является суммарной составляющей качества подготовки исходных сырьевых смесей на основе двух- или трехфазных систем и качества проведения отдельных технологических операций, в процессе осуществления которых формируется та или иная структура. Закономерно встает вопрос о выборе параметра, с помощью которого можно контролировать не только начальное и конечное стационарные состояния структуры, но и процесс их динамического взаимопревращения. Из всех известных и наиболее распространенных параметров оценки структуры – дисперсности частиц твердой и газовой фаз, удельной поверхности частиц, кажущейся плотности, пористости, объемной концентрации твердой фазы – особого внимания заслуживает использование объемных фазовых характеристик, имеющих четкий физический смысл и находящихся в функциональной взаимосвязи с другими структурными характеристиками дисперсных систем. Впервые объем-

ные фазовые характеристики системно были использованы Попильским и Кондрашевым при исследовании процессов прессования керамических порошков и масс. Ю.Е. Пивинский также впервые применил объемные фазовые характеристики для разнообразных керамических литейных систем, что позволило выявить весьма важную информацию о поведении литейных систем на различных технологических стадиях, а также количественно оценить взаимосвязь структурно-механических свойств систем с их фазовыми характеристиками и на этой основе классифицировать все литейные системы.

Именно использование объемных фазовых характеристик явилось базой для наиболее полной разработки теоретических основ технологии получения разнообразных материалов на основе литейных шликеров и создания целого ряда новых материалов, обладающих уникальными свойствами. Весьма удачно использовал объемные фазовые характеристики И.Я. Гузман при исследовании процессов реакционного спекания в чрезвычайно сложной системе «Si–C–O–N». В целом можно сказать, что приоритет в использовании объемных фазовых характеристик принадлежит кафедре химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева. Нами в работах также использованы такие характеристики, как объемная концентрация твердой фазы и пористость при исследовании закономерностей формирования структуры калиброванного абразивного зерна, формирования прочности цементного камня и процесса спекания различных глин и керамических масс. Л.В. Радужкевич, исходя из правила обращения пористых сред, в качестве критерия сравнительной оценки пористости предложил параметр  $\varepsilon = P/K_t = P/(1 - P)$ , который известен в под названием *коэффициента пористости*. Расчетные значения коэффициента пористости и обратной его величины в зависимости  $P$  и  $K_t$  представлены в табл. 1.5.

Анализ расчетных значений коэффициента пористости показывает, что его информационная значимость для характеристики пористой или плотной структуры значительно уступает информативности параметров пористости и объемной концентрации твердой фазы. Однако рациональное зерно в использовании соотношений  $K_t$  и  $P$  есть, и оно заключается в следующем. Пусть начальное состояние слоя порошка или материала со связной структурой характеризуется значениями  $K_{t_1}$  и  $P_1$ .

Если материалы подвергаются воздействию, в результате которого их структурные характеристики изменяются и их стационарная структура превращается в динамичную, то в любой момент времени параметры такой структуры можно оценить по значению  $K_{t_2}$  и  $P_2$ . В этом

случае, относительное изменение отношений фазовых характеристик составит:

$$\frac{K_{\tau_2}/\Pi_2}{K_{\tau_1}/\Pi_1} = n, \quad (1.25)$$

где  $n$  – некоторая величина или параметр, характеризующий относительное изменение объемных фазовых характеристик дисперсной системы.

Этот параметр, обладает достаточно высокой информативностью о развитии процессов структурообразования в динамических системах и показывает относительное изменение соотношения объемных фазовых характеристик.

Таблица 1.5

*Взаимосвязь коэффициента пористости с объемными фазовыми характеристиками системы*

Пористость $\Pi$ , отн. ед.	Объемная доля твердой фазы $K_{\tau}$ , отн. ед.	$\varepsilon = \Pi/K_{\tau}$	$1/\varepsilon = K_{\tau}/\Pi$
0	1,0	0	$\infty$
0,1	0,9	0,11	9,00
0,2	0,8	0,25	4,00
0,4	0,6	0,66	1,50
0,6	0,4	1,50	0,66
0,8	0,2	4,00	0,25
0,9	0,1	9,00	0,11
1,0	0	$\infty$	0

Параметр можно назвать *структурно-энергетическим*, так как функционально связан не только со структурными и внутренними энергетическими характеристиками системы (дисперсность, свободная энергия межфазной поверхности и химический потенциал), но и с величиной внешнего энергетического воздействия, зависящего от вида этого воздействия – механического, электрофизического или теплового.

Величину структурно-энергетического параметра можно определить из целого ряда соотношений структурных характеристик начального и конечного состояний системы. В соответствии с законом пропорциональных отношений имеем:

$$n = \frac{K_{\tau_2}/\Pi_2}{K_{\tau_1}/\Pi_1} = \frac{K_{\tau_2}/K_{\tau_1}}{\Pi_2/\Pi_1} = \frac{\Pi_1/\Pi_2}{K_{\tau_1}/K_{\tau_2}} = \frac{\Pi_1/K_{\tau_1}}{\Pi_2/K_{\tau_2}} = \frac{\Pi_1/K_{\tau_2}}{\Pi_2/K_{\tau_1}}. \quad (1.26)$$

Из формул (1.26) следует ясный физический смысл величины  $n$ . Величина  $n$  показывает во сколько раз относительное изменение объем-

ной концентрации твердой фазы больше или меньше относительного изменения объемной концентрации пор при переходе дисперсной структуры или системы из одного состояния в другое при самопроизвольно протекающем процессе или под влиянием внешнего энергетического воздействия. По второму варианту толкования физического смысла величины  $n$ , она показывает относительное изменение соотношений объемной концентрации пор и твердой фазы в *начальном* и *конечном* состояниях дисперсной системы.

Для установления диапазона изменений величины  $n$ , рассмотрим поведение системы при возможном уплотнении или расширении структуры под влиянием внешнего воздействия. Допустим, что начальное состояние структуры характеризуется значениями  $K_{T_1} = 0,5; 0,6; 0,7$  и  $\Pi_1 = 0,5; 0,4; 0,3$ . Задаваясь различными значениями  $K_{T_2}$  и  $\Pi_2$  при уплотнении или расширении структуры материала, получим расчетные значения величины  $n$ , которые представлены в таблице 1.6. Кроме того, характер изменения некоторых значений величины  $n$  можно по одному из вариантов представить графически, как это показано на рис. 1.5 и 1.6.

Анализ результатов, представленных в табл. 1.6 и рис. 1.5 и 1.6 позволяет сделать следующие выводы:

Стационарные структуры, в которых не происходит практически никаких изменений под влиянием внешних воздействий, характеризуются значением  $n = 1$ .

Динамические структуры и системы, изменения в которых сопровождаются уменьшением объема системы, характеризуются значениями  $n > 1$ .

Динамические структуры и системы, изменения в которых сопровождаются увеличением объема системы, характеризуются значениями  $n < 1$ .

Системы или структуры со сравнительно низкой начальной объемной концентрацией твердой фазы ( $K_{T_1} = 0,3-0,45$ ) обладают большей чувствительностью к внешним воздействиям, чем структуры с достаточно высокими начальными значениями концентрации твердой фазы ( $K_{T_1} \geq 0,7$ ).

Чем больше отклоняется система от стационарного состояния под влиянием внешнего воздействия, тем большее энергетическое воздействие оказывается на систему. Аналогичным образом можно характеризовать системы с самопроизвольно протекающими процессами.

Выражение (1.24) можно отнести к числу фундаментальных закономерностей, характеризующих взаимопревращения дисперсных структур и систем.

Таблица 1.6

Расчетные значения величины  $n$ 

Начальное состояние системы		Конечное состояние системы					
		Сжатие, усадка системы			Расширение системы		
$K_{\tau_1}$	$\Pi_1$	$K_{\tau_2}$	$\Pi_2$	$n$	$K_{\tau_2}$	$\Pi_2$	$n$
0,5	0,5	0,5	0,5	1,00	0,5	0,5	1,000
		0,6	0,5	1,50	0,4	0,6	0,666
		0,7	0,3	2,33	0,3	0,7	0,428
		0,8	0,2	4,00	0,2	0,8	0,250
		0,9	0,1	9,00	0,1	0,9	0,111
		0,95	0,05	19,00	0,05	0,95	0,052
0,6	0,4	0,6	0,4	1,00	0,6	0,4	1,000
		0,7	0,3	1,55	0,5	0,5	0,666
		0,8	0,2	2,66	0,4	0,6	0,440
		0,9	0,1	6,00	0,3	0,7	0,285
		0,95	0,05	12,66	0,2	0,8	0,166
					0,1	0,9	0,074
0,7	0,3	0,7	0,3	1,00	0,7	0,3	1,000
		0,8	0,2	1,71	0,6	0,4	0,642
		0,9	0,1	3,85	0,5	0,5	0,428
		0,95	0,05	8,14	0,4	0,6	0,285
					0,3	0,7	0,183
					0,2	0,8	0,107
			0,1	0,9	0,047		

Проведем дополнительное исследование величины  $n$ . Для стационарных структур значение величины  $n$  будет равным

$$n = \frac{K_{\tau_2} / \Pi_2}{K_{\tau_1} / \Pi_1} = 1. \quad (1.27)$$

Отсюда следует, что величина  $n$  функционально связана с основными структурными характеристиками дисперсной системы. Характеристики  $K_{\tau}$  и  $\Pi$ , а особенно, их соотношение, являются своеобразными интегральными характеристиками структуры, поскольку их значения предопределяются функцией распределения частиц по размеру или, проще, гранулометрическим составом частиц твердой фазы.

В свою очередь, число частиц в единице объема и расстояние между ними зависит от размера частиц, то есть эти два параметра также находятся в функциональной взаимосвязи с гранулометрическим составом структуры. Все вышеизложенное дает нам основание утверждать, что величина  $n$  отображает структурные характеристики дисперсной системы. С другой стороны, величина  $n$  характеризует интенсивность изменений в системе, происходящих за счет внутренних или внешних

энергетических воздействий. Внешне это энергетическое воздействие будет проявляться также через изменение параметров структуры: изменится размер частиц и характер контактного взаимодействия между ними, изменится величина межфазной поверхности за счет развития процессов адгезии, смачивания и возникновения капиллярного давления (в случае наличия жидкой фазы), которое будет стремиться придать системе минимальный объем или сблизить частицы до определенного конечного расстояния. При механическом воздействии на систему путем ее сжатия также будет наблюдаться уменьшение межфазной поверхности за счет фильтрационного перемещения газовой и жидкой фаз, а также консолидационного увеличения размеров частиц.

Уровень энергетического воздействия на систему будет определяться видом этого воздействия – механического (при придании изделиям первоначальной формы), теплового воздействия (при удалении влаги из материала путем тепловой сушки, удалении другой временной связи или при спекании материала).

Значение величины  $n$  адекватно отображает *интенсивность этого воздействия* и, следовательно, является также и *энергетической характеристикой структуры*. Величину  $n$  можно использовать при оценке процессов структурообразования в системе наряду с  $K_T$ , который позволяет оценить степень достижения поставленной цели при формировании структуры у систем, находящихся в стационарном состоянии, т. е. после совершения какого-либо внешнего воздействия или проведения очередной технологической операции, а параметр  $n$  дает возможность количественной оценки процесса структурообразования в динамике этого процесса с учетом интенсивности внешнего или внутреннего энергетического воздействия. Последнее чрезвычайно важно для оптимизации процессов структурообразования для любых дисперсных систем, так как возможность количественной оценки технологической операции в процессе ее осуществления позволяет выбрать и реализовать наиболее оптимальный вариант при оптимальных режимных параметрах и оптимальном соотношении объемных фазовых характеристик дисперсной системы. Параметры  $K_T$  и  $n$  отвечают всем требованиям, предъявляемым к критериям оптимальности или эффективности технологических процессов.

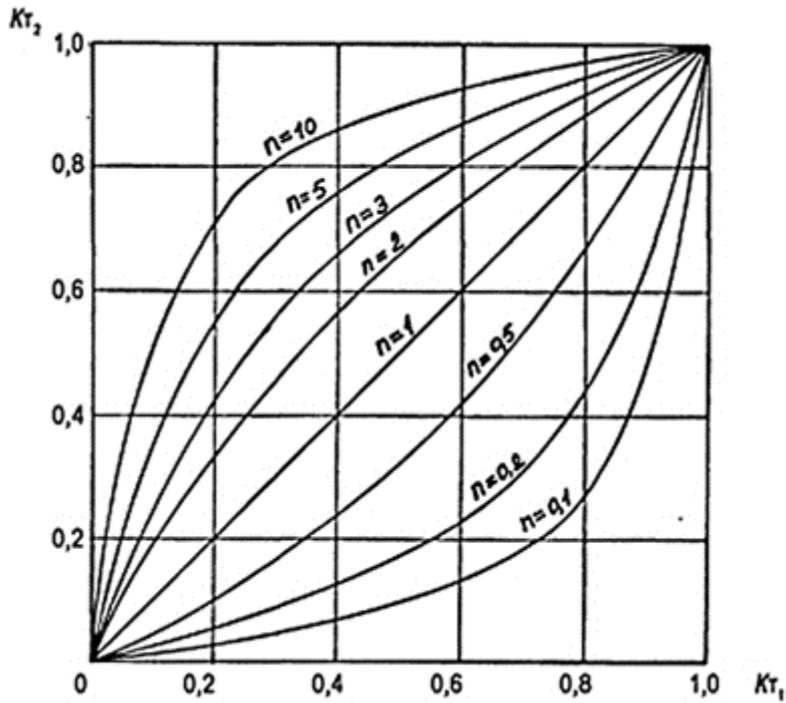


Рис. 1.5. Взаимосвязь начального ( $K_{T_1}$ ) и конечного ( $K_{T_2}$ ) объемного содержания твердой фазы

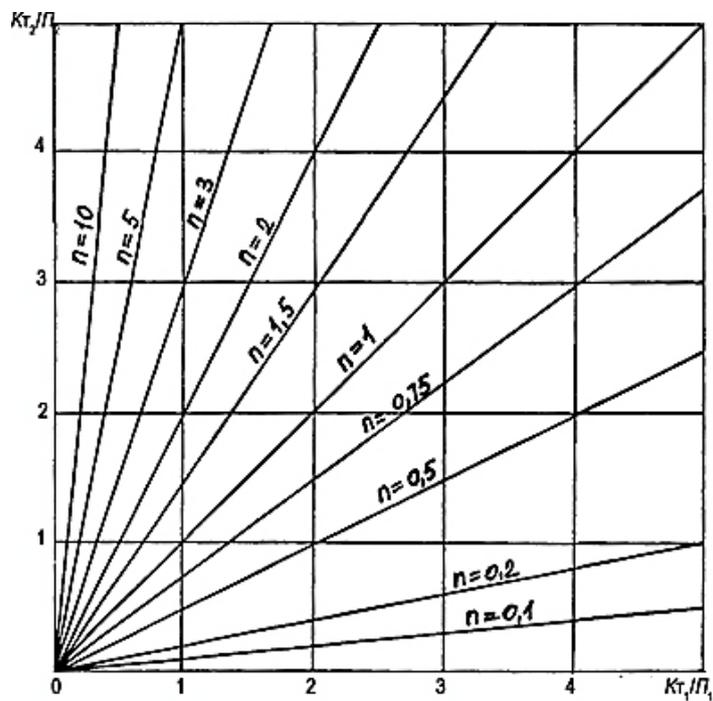


Рис. 1.6. Расчетные зависимости величины  $n$  от начального ( $K_{T_1}$ ) и конечного ( $K_{T_2}$ ) объемного содержания твердой фазы

## 1.8. Требования, предъявляемые к критериям оптимальности технологического процесса

**Первое требование** заключается в том, что критерий должен характеризовать эффективность технологии не только с учетом конечной цели производства, но и отдельных его этапов.

В качестве примера рассмотрим процесс формирования структуры глиняного кирпича. Допустим, что формовочная масса и кирпич-сырец имеют одинаковую влажность –  $W_1$ . Этой влажности будут соответствовать  $K_{T_1}$  и  $P_1$  (свободное поровое пространство,  $P_1 = 1 - K_{T_1}$ ). При тепловой сушке произойдет уменьшение влажности  $W_1$  до  $W_2$ , изменятся и  $K_{T_1} \rightarrow K_{T_2}$ ,  $P_1 \rightarrow P_2$ . При этом, в зависимости от режимных параметров сушки, мы будем иметь варианты: мягкие условия сушки –  $K_{T_2} \geq K_{T_1}$ ,  $n_1 \geq 1$  и жесткие условия сушки –  $K_{T_2} < K_{T_1}$ ,  $n_1 < 1$ .

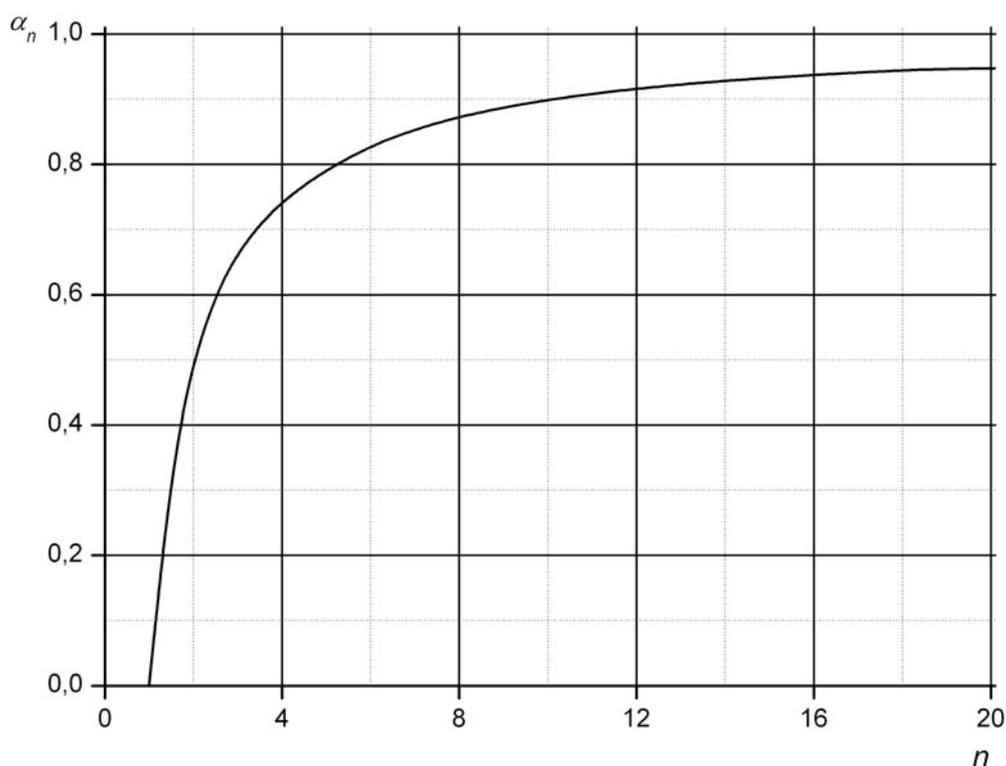
В первом варианте мягкие условия сушки способствуют развитию усадочных явлений, во втором – жесткие условия сушки приводят к развитию процессов трещинообразования в изделии. Несомненно, что кирпич, высушенный по первому варианту, после обжига будет характеризоваться величиной  $K_{T_3}$ , а кирпич, высушенный по второму варианту, будет иметь  $K_{T_4}$ . При этом  $K_{T_3} > K_{T_4}$ , а  $K_{T_3}, K_{T_4} > K_{T_2}$ , так как процесс спекания материала при обжиге будет сопровождаться усадкой, уменьшением объема тела. Однако никакие технологические ухищрения при обжиге не приведут к значительному уплотнению первоначально дефектной структуры. Процесс спекания будет характеризоваться значением  $n_2 > 1$ ,  $n_2 > n_1$ , причем обжиг при более высоких температурах будет протекать более интенсивно, однако уровень достижения максимального значения  $K_T$  для конечного продукта будет зависеть от степени уплотнения структуры изделия на каждой предшествующей технологической операции.

**По второму требованию**, критерий должен быть количественным, с ясным физическим смыслом и простотой вычисления или определения. Этому требованию параметры  $K_T$  и  $n$  удовлетворяют полностью при оценке формирования структуры изделий, что следует из уравнений 1.25 и 1.26.

**По третьему требованию**, критерий должен обладать статистической эффективностью и минимальной ошибкой воспроизводимости опытных данных при характеристике любой технологической операции. Статистическая эффективность параметров  $K_T$  и  $n$  должна характеризоваться высокой чувствительностью к любым возмущениям, вносимым в систему при минимальном разбросе значений отклика.

**Четвертое и последнее требование** к критерию оптимальности – это его универсальность, то есть критерий должен учитывать и техническую и экономическую стороны технологии. Параметры  $K_t$  и  $n$  не только полностью удовлетворяют этому требованию, но и позволяют прогнозировать возможные пути получения продукта с заданными свойствами при минимальных энергетических затратах, осуществлять сравнительный анализ технологических решений и выбирать оптимальный вариант технологии.

Все вышеизложенное дает нам основание для использования параметров  $K_t$  и  $n$  отдельно или комплексно в качестве критериев процесса формирования структуры изделий в технологиях, связанных с использованием силикатных и оксидных дисперсных систем и, в частности, в технологии керамики, вяжущих материалов и изделий на их основе.



*Рис. 1.7. Взаимосвязь степени перестройки структуры  $\alpha_n$  со значением параметра  $n$*

Таким образом, параметр  $n$  дает возможность количественной оценки процесса структурообразования в динамике этого процесса с учетом интенсивности внешнего или внутреннего энергетического воздействия на систему. Весьма полезную информацию о процессе формирования структуры можно получить, если использовать параметр  $n$  для

оценки степени перестройки структуры  $\alpha_n$ , нормированный на изменение в пределах (0–1):

- при уплотнении системы:

$$\alpha_n = \frac{n_i - n_1}{n_i} = \frac{n_i - 1}{n_i}, \quad (1.28)$$

- при поризации системы:

$$\alpha_n = 1 - n_i, \quad (1.29)$$

где  $n_i$  – текущее значение параметра  $n$ ;

$n_1$  – начальное значение параметра  $n$ ;  $n_1 = 1$ .

Из графической зависимости (рис. 1.7) между величинами  $\alpha_n$  и  $n$  следует, что наиболее интенсивная перестройка структуры происходит при изменении параметра в пределах  $n = 1–6$  ( $\alpha_n = 0–0,833$ ). Характерно, что при  $n=2$ , степень перестройки структуры достигает  $\alpha_n = 50\%$ . Увеличение параметра  $n$  ( $n > 6$ ) сопровождается монотонным увеличением  $\alpha_n$  и даже при  $n=100$   $\alpha_n = 0,99$ .

Нормирование изменения параметра  $n$  в пределах 0–1 с помощью  $\alpha_n$  позволяет использовать последнюю в качестве характеристики степени превращения или перестройки структуры при кинетических исследованиях процессов, протекающих на различных технологических стадиях или операциях.

## 2. Концентрационный фактор и структурообразование в дисперсных системах

Среди большого многообразия дисперсных систем, используемых в технологии строительных и керамических материалов, наиболее распространены системы, в которых в качестве дисперсионной фазы используется вода. Физико-химические и физико-механические свойства этих дисперсных систем зависят от содержания и свойств удерживаемой ими воды, которая вступает в сложнейшее взаимодействие с поверхностью частиц твердой фазы, что, в первую очередь, обусловлено спецификой структуры воды, высокой полярностью ее молекул и наличием водородной связи между ними. Поэтому представляется целесообразным рассмотреть строение, как молекул воды, так и ее структуры в целом, а также форм связи влаги с твердой фазой дисперсной системы.

## 2.1. Особенности строения молекулы воды и свойства воды

Молекула воды образуется из атома кислорода и двух атомов водорода.

Атом кислорода имеет два неспаренных  $p$ -электрона, которые занимают две орбитали, расположенные под углом  $90^\circ$  друг к другу. При сближении атомов водорода, спины которых направлены противоположно спинам неспаренных  $p$ -электронов кислорода, образуются два общих электронных облака, связывающих атомы водорода и кислорода. При этом угол между связями должен быть близок к углу между облаками  $p$ -электронов, то есть к  $90^\circ$ . Однако в действительности угол между связями O–H равен  $104,5^\circ$ . Это можно объяснить тем, что связь O–H является полярной ковалентной связью, так как электроны оттянуты к атому кислорода. В результате этого у атомов водорода появляется некоторый положительный заряд, и отталкивание этих зарядов приводит к увеличению угла между связями. Кроме того, электроны, принадлежащие двум связям O–H в молекуле воды, имеют одинаково направленные спины, что также приводит к появлению сил отталкивания. Однако силы отталкивания двух атомов водорода в молекуле воды могут увеличить угол примерно до  $95^\circ$ , величина же угла, равная  $104,5^\circ$ , указывает на наличие  $sp^3$ -гибридизации в атоме кислорода (изменяется одна  $2s$ - и три  $2p$ -атомные орбитали). Небольшая примесь  $s$ -состояния в связях приводит к более сильному перекрыванию орбиталей и к увеличению угла. При этом неподеленные электроны кислорода уже не будут просто  $(2s)^2$  – электронами, их атомные орбитали будут содержать примесь  $p$ -состояний. В результате облака зарядов неподеленных электронов будут расположены по одну сторону, а атомы водорода – по другую сторону плоскости, проходящей через атом кислорода перпендикулярно к плоскости молекулы воды. Следует также отметить, что облака зарядов неподеленных электронов стремятся занять большее пространство, чем облака связующих орбиталей. Схематично молекулу воды можно представить в виде тетраэдра, т. е. фигуры, к вершине которой направлены оси симметрии электронных облаков, если атом кислорода поместить в центре.

Диаметр молекулы воды равен  $0,276$  нм. Электронные облака двух атомов водорода смещены к более электроотрицательному атому кислорода, поэтому атомы водорода приобретают эффективные положительные заряды, а атом кислорода – отрицательный. Вследствие этого молекула воды имеет два положительно и два отрицательно заряженных полюса, что приводит к образованию четырех водородных связей с участием двух неподеленных электронных пар атома кислорода и двух поляризованных атомов водорода. Тетраэдрическое расположение поде-

ленных и неподделенных электронных пар обуславливает тетраэдрическое направление четырех связей в пространстве и благодаря этим водородным связям молекулы воды в жидком и твердом состоянии располагаются не произвольно, а образуя определенную структуру, состоящую из кластеров  $(\text{H}_2\text{O})_n$ . По Самойлову, в воде сохраняется ближний порядок льдоподобного ажурного каркаса, а часть его пустот заполнено молекулами воды, покинувшими положение равновесия вследствие трансляционного перемещения. Переход части молекул воды в полости структуры сопровождается разрывом водородных связей, но взаимодействие между ними и молекулами окружения сохраняется. Ажурная кристаллическая структура льда формируется через водородные связи из атомов кислорода за счет образования своеобразного структурного мотива, в котором атомы кислорода расположены в центре и в вершинах тетраэдра. Этот структурный мотив имеет дальний порядок, а отдельные элементы мотива связаны между собой также через водородные связи. При плавлении льда такая тетраэдрическая структура частично разрушается, молекулы воды сближаются и поэтому в интервале температур 0–4 °С плотность воды повышается и доминирующим фактором здесь является увеличение координационного числа, а выше 4 °С увеличивается расстояние между молекулами, в результате чего плотность и вязкость воды монотонно убывают.

Особенности структуры воды, обусловленные наличием водородной связи между молекулами, являются главной причиной аномальности свойств воды – высокой теплоемкости, поверхностного натяжения, адгезионных и диэлектрических свойств. Вода является очень сильным полярным растворителем, что вызвано аномально высоким среди жидкостей значением диэлектрической проницаемости ( $\epsilon = 78,5$  при  $t = 15$  °С). В свою очередь, диэлектрическая проницаемость является следствием высокого дипольного момента (1,84 дебая), в создании которого главная роль принадлежит неподделенным парам электронов, так как дипольный момент связи О–Н составляет всего 0,16 дебая. Как растворитель, вода значительно (примерно в 80 раз) ослабляет силы взаимного притяжения между противоположно заряженными ионами растворенных в воде веществ. Высокая полярность молекул воды является одной из важнейших причин высокой активности молекул воды во многих химических взаимодействиях и электролитической диссоциации в воде солей, кислот и оснований. Для правильного понимания особенностей свойств воды необходимо учитывать способность её молекул к *электролитической диссоциации* и образованию *протонов* и *ионов гидроксония*.

При гидратации ионов образуется первичная гидратная оболочка, обладающая высокой степенью упорядоченности. Если ион имеет ма-

льный радиус (обладает большой поляризующей способностью), то образуется вторичная гидратная оболочка. В ней молекулы воды менее упорядочены и образуют промежуточный (метастабильный) слой между молекулами растворителя и ионом. Если же ион имеет большой радиус и малый заряд, то наблюдается обратная картина. Структура воды в гидратной «шубе» претерпевает небольшие изменения, но организованные диполи чистого растворителя, прилегающие к гидратной оболочке, существенно нарушают свою структуру. Если подвижность молекул воды вблизи иона увеличивается, то принято считать, что он обладает *отрицательной гидратацией*, а если уменьшается, то ион обладает *положительной гидратацией*. Такое различие зависит от размера иона и концентрации растворенных веществ и является следствием того, какие растворы образуются – растворы внедрения или замещения. Если образуются растворы замещения, то фиксируется положительная гидратация, если внедрения – отрицательная. Примерами положительной гидратации могут служить растворенные ионы  $Mg^{+2}$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Na^+$ ,  $Li^+$ ; отрицательной – ионы  $K^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ .

Отрицательная гидратация существует только до определенной для каждого иона температуры, а с ее повышением переходит в положительную, например, предельная температура для ионов  $Na^+$  и  $Cl^-$  равна соответственно 284 и 300 К.

Основные физические свойства воды при температуре +20 °С характеризуются следующими значениями:

- плотность,  $кг/м^3$  – 998;
- теплоемкость,  $кДж/(кг \times град)$  – 4,1868;
- теплопроводность,  $Вт/(м \times град)$  – 0,600;
- удельная электропроводность,  $Сим/м$  –  $5 \times 10^{-6}$ ;
- поверхностное натяжение,  $Дж/м^2$  –  $72,53 \times 10^{-3}$ ;
- динамическая вязкость,  $Па \times с$  –  $1,002 \times 10^{-3}$ ;
- теплота парообразования,  $кДж/кг$  – 2450;
- упругость паров воды,  $кН/м^2$  – 2,34;
- теплота образования из элементов,  $Дж/моль$  – 285.

## 2.2. Формы связи воды с твердой фазой в дисперсных системах

Первичными актами взаимодействия воды с твердым материалом являются адсорбция паров воды поверхностью материала, конденсация паров воды на поверхности частиц и в микрокапиллярах, адгезия жидкости, смачивание и растекание ее по поверхности твердого материала. И если в процессе адгезии основная роль принадлежит дисперсионной компоненте молекулярных сил, то при удержании значительных коли-

ществ воды поверхностью твердого материала основная роль принадлежит ориентационной составляющей молекулярных сил, обусловленной значительным дипольным моментом молекул воды.

Способность твердых тел к взаимодействию с водой определяется свойствами этих тел: химическим и минералогическим составом, типом кристаллической решетки, дисперсностью, состоянием поверхности и многими другими факторами.

Сила сцепления твердых частиц определяется, в первую очередь, величиной энергии взаимодействия пограничных молекул воды и твердой фазы и, как следствие, толщиной прослойки жидкости между частицами.

Именно толщина прослойки жидкости предопределяет структурно-механические и реологические свойства дисперсных систем. Поэтому вполне понятно стремление многих исследователей, занимавшихся дисперсными системами, классифицировать влагу дисперсных систем в виде отдельных ее форм или категорий. При этом в качестве основополагающего принципа классификации они использовали различные критерии: природу воздействующих на воду сил и агрегатное состояние влаги. Основываясь на классификациях А.А. Роде, П.А. Ребиндера и Е.М. Сергеева, А.К. Ларионов с соавторами предлагают упрощенную классификацию видов влаги, в которой выделяются группы воды – по агрегатному состоянию и подгруппы – по соотношению молекулярных ( $F_m$ ) и гравитационных ( $F_{гп}$ ) сил (табл. 2.1).

Представленная в табл. 2.1 классификация форм влаги является, возможно, несколько условной, но в тоже время простой и ясной классификацией, которую, наряду с классификацией П.А. Ребиндера, можно использовать в исследовательской практике для терминологического обозначения различных форм воды.

Химически связанная вода удерживается в кристаллической структуре твердого вещества ионными и ковалентными связями. Прочность этих связей, выражаемую через энергию, затрачиваемую на разрыв связей, составляет для ковалентной связи (О–Н) – 461,3 кДж/моль и действуют они на расстоянии 0,1–0,2 нм. Физико-химически связанную воду вполне обоснованно подразделяют на прочно- и рыхлосвязанную воду. К прочносвязанной воде относят ближние слои адсорбированной воды, молекулы которой жестко ориентированы по нормали к поверхности и удерживаются силовым молекулярным полем твердой поверхности. Основная роль в удержании прочносвязанной воды принадлежит водородным связям, энергия связи которых составляет 8–40 кДж/моль.

Эта вода может быть удалена с поверхности при давлении порядка 1000 МПа. Рыхлосвязанная вода удерживается за счет вторичной ориентации дипольных молекул вследствие диполь-дипольного взаимодействия с молекулами прочносвязанной воды. По мере удаления от твердой поверхности степень ориентации дипольных молекул непрерывно уменьшается и деление физико-химически связанной воды на прочно – и рыхлосвязанную можно считать весьма условным.

Таблица 2.1

*Классификация видов влаги*

Группы влаги по агрегатному состоянию	Подгруппы влаги, выделенные по соотношению сил		Формы связи влаги с материалом по П.А. Ребиндеру
Вода в парообразном состоянии	–		–
Вода в жидком состоянии	Вода связанная ( $F_m > F_{гр}$ )	Прочно связанная	Физико-химическая
		Рыхло связанная	
	Капиллярная вода ( $F_m \geq F_{гр}$ )		Физико-химическая и физико-механическая
	Гравитационная или свободная вода ( $F_m < F_{гр}$ )		Физико-механическая
Вода в твердом состоянии	Вода химически связанная и кристаллизационная		Химическая
	Вода в состоянии льда		

Количество связанной воды можно оценить по величине максимальной гигроскопической влаги  $W_{мг}$ . А.А. Роде на основе анализа многочисленных экспериментальных данных собственных исследований и исследований других авторов, приводит графические зависимости максимальной гигроскопической влаги от содержания в почвах частиц менее 0,001 мм и зависимости величины теплоты смачивания от  $W_{мг}$ , которые можно линейно аппроксимировать и представить в виде уравнений:

$$W_{мг} = 0,303D, \quad (2.1)$$

$$Q = 2,093W_{мг}, \quad (2.2)$$

где  $W_{мг}$  – максимальная гигроскопическая влага, %;

$D$  – дисперсность или процентное содержание частиц с размером менее 0,001 мм;

$Q$  – теплота смачивания материала, Дж/г.

Зная теплоту смачивания, по формуле, предложенной А.В. Думанским и Ф.Д. Овчаренко, можно определить удельную поверхность материала:

$$S_m = 86206Q, \text{ см}^2/\text{г} \quad (2.3)$$

где  $Q$  – теплота смачивания материала, Дж/г.

При смачивании материалов водой, первый мономолекулярный слой воды жестко фиксируется силовым полем на поверхности твердой фазы. Молекулы воды этого слоя полностью прекращают тепловое движение, выделяя избыток энергии в виде части теплоты смачивания. Кроме того, при контакте жидкости с твердой фазой происходит замена поверхности с одним поверхностным натяжением, на поверхность с меньшим поверхностным натяжением. Это уменьшение удельной поверхностной энергии превращается в теплоту смачивания. Следовательно, по известным значениям удельной поверхности материала и теплоты смачивания, можно определить количество прочносвязанной воды  $A$  в мономолекулярном слое по уравнению:

$$A = 2,76 \cdot 10^{-8} \cdot S_m = 2,38 \cdot 10^{-3} \cdot Q, \text{ см}^3/\text{г} \text{ (или } \Gamma_{\text{воды}}/\Gamma_{\text{твердого}}) \quad (2.4)$$

Подставляя в уравнение 2.4. зависимости 2.1 и 2.2, получим:

$$A = 4,98 \cdot 10^{-3} \cdot W_{\text{мг}} = 1,509 \cdot 10^{-3} \cdot D, \text{ г/г} \quad (2.5)$$

Из последней зависимости следует, что количество прочносвязанной воды пропорционально максимальной гигроскопической влаге материала или процентному содержанию частиц менее 0,001 мм.

Таким образом, дисперсность материала является основным фактором, предопределяющим количество связанной воды и вододерживающие свойства материала.

В основе адсорбционных явлений лежат не только молекулярные силы, но и силы энергетического взаимодействия, обусловленные, с одной стороны, знаком и величиной заряда поверхности частиц, а с другой стороны, дипольным строением молекул воды и наличием различных ионов в воде.

Согласно правилу Коэна, поверхность частиц твердого тела в жидкости приобретает отрицательный заряд, если его диэлектрическая проницаемость будет меньше, чем у жидкости, входящей в систему.

С учетом того, что диэлектрическая проницаемость воды равна 81 (при 20 °С), а минеральных частиц 5–6, то, по Коэну, при увлажнении дисперсного материала водой, поверхность его частиц должна приобре-

тать отрицательный заряд. Поэтому в первом мономолекулярном слое диполи воды положительно заряженным полюсом (два поляризованных атома водорода) обращены к поверхности твердых частиц.

Наличие в водном растворе посторонних катионов приводит к образованию двойного электрического слоя, величина которого определяется полным термодинамическим или электрокинетическим потенциалом. Последний широко используется для регулирования водоудерживающей способности твердой фазы дисперсной системы, ее реологических и структурно-механических свойств в различных технологических процессах, связанных с использованием дисперсных систем. Количество связанной воды в дисперсной системе, помимо дисперсности твердой фазы, зависит от минерального состава и обменной поглотительной емкости твердой фазы, свойств сорбированных ионов, концентрации и величины заряда ионов в окружающей водной среде. Вводя добавки электролитов, поверхностно-активных веществ и коллоидов, можно менять величину диффузной оболочки, а, следовательно, толщину и плотность гидратно-гелевых прослоек между частицами твердой фазы.

Капиллярная влага удерживается в пористой среде капиллярными силами, возникающими на границе соприкосновения трех фаз – твердой, жидкой и газообразной. Стремление системы перейти в состояние с наименьшей поверхностной энергией приводит к тому, что вода, смачивающая твердые частицы, образует вогнутые мениски различной кривизны, обеспечивающие капиллярное сцепление частиц и определенную связность дисперсной системы. Величина капиллярных сил, а также подвижность капиллярной влаги определяется ее местонахождением в пористой среде. Поэтому капиллярную влагу подразделяют на внутрикапиллярную и капиллярно-стыковую. Внутрикапиллярная влага располагается по Лыкову в микрокапиллярах с радиусом меньше  $10^{-7}$  м и в макрокапиллярах с радиусом больше  $10^{-7}$  м. Принятая граничная величина для микро- и макрокапилляров соответствует средней длине свободного пробега молекул воды ( $l \approx 10^{-7}$  м). Вследствие этого предпочтительным местом расположения прочносвязанной воды являются поверхность частиц и микрокапилляры, а в макрокапиллярах и в зазорах между частицами при определенных условиях будет появляться и рыхлосвязанная вода. Этому количеству воды может соответствовать гигроскопическая влажность. Капиллярно-стыковая вода располагается в местах контакта частиц. При сферической форме частиц одного диаметра вода имеет вид двояковогнутой линзы, боковая поверхность которой выпукло-вогнутая. Такое отдельное скопление воды принято называть водной манжетой, а всю воду, находящуюся в пористой среде в форме манжет – капилляр-

но-стыковой. В зависимости от количества воды и размера частиц водные манжеты могут соприкасаться или не соприкасаться между собой.

С того момента, когда отдельные водные манжеты начинают соприкасаться одна с другой, вода в дисперсной системе приобретает свойство сплошности и способность передавать гидростатическое давление.

Такое состояние воды и ее количество при этом состоянии имеет огромное значение для различных технологий, связанных с использованием дисперсных материалов.

Отличительным свойством физико-химически связанной или адсорбционной воды является ее неспособность передавать гидростатическое давление при нахождении в дисперсной системе, и она способна перемещаться только в форме пара.

Капиллярно-стыковую влагу в момент приобретения свойства сплошности и способности передавать гидростатическое давление назовем *наименьшей капиллярной влажностью* (или влагоемкостью) и обозначим ее символом  $W_{нкв}$ . Для уяснения сути понятия «наименьшая капиллярная влажность» воспользуемся схемами, представленными на рис. 2.1 и 2.2. На рис. 2.1 изображена идеализированная схема удержания различных форм влаги поверхностью твердых частиц.

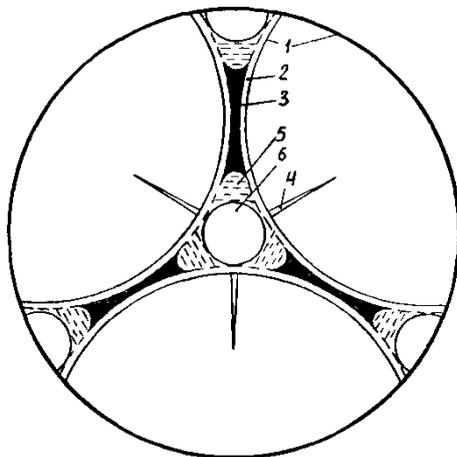


Рис. 2.1. Схема удержания различных форм влаги поверхностью твердых частиц; 1 – твердая частица; 2 – пленки прочно- и рыхлосвязанной воды; 3 – влага макрокапилляров; 4 – влага микрокапилляров; 5 – капиллярно-стыковая влага; 6 – газовые поры

Согласно этой схеме, связанная вода удерживается поверхностью частиц и микротрещинами или микропорами твердой частицы. При увеличении влажности дисперсной системы влага будет концентрироваться в местах стыка частиц, то есть в макрокапиллярах. Весьма пред-

ставительной в этом плане является максимальная гигроскопическая влага  $W_{\text{мг}}$ , определение которой проводится при относительной влажности воздуха, равной 0,95–0,98. Значение  $W_{\text{мг}}$  будет предопределяться дисперсностью материала и характером кристаллического строения частиц. При дальнейшем увеличении влаги в системе ( $W > W_{\text{мг}}$ ) вода также будет продолжать концентрироваться в свободном объеме микрокапилляров вплоть до ее предельного количества, характеризующегося состоянием, когда капиллярно-стыковые манжеты образуют своеобразную и непрерывную сетку во всем объеме трехфазной дисперсной системы. Такое количество влаги будет соответствовать величине наименьшей капиллярной влажности.

При этом упаковка частиц твердой фазы будет соответствовать максимально возможной объемной концентрации твердой фазы в данной дисперсной системе  $K_{\text{т}}$ , с минимально возможным расстоянием между отдельными частицами.

Важнейшим отличительным свойством наименьшей капиллярной влажности является то, что она, также как и максимальная гигроскопическая влага, не способна перемещаться в форме жидкости по слою материала, не передает гидростатического давления и может быть удалена из системы только в форме пара.

Только влага, содержащаяся во влажном материале в количестве  $W > W_{\text{нкв}}$ , способна перемещаться в слое материала в форме жидкости и передавать гидростатическое давление.

Если величину максимальной гигроскопической влажности  $W_{\text{мг}}$  можно считать некоторой условной границей, сверх которой основная роль в удержании влаги материалом переходит от сорбционных сил к капиллярным, то величину наименьшей капиллярной влажности можно считать также условной границей между капиллярно-неподвижной и капиллярно-подвижной влагой (рис. 2.2).

При влажности дисперсной системы  $W > W_{\text{нкв}}$  будет увеличиваться толщина прослойки жидкости между частицами, что приведет к ослаблению сил молекулярного взаимодействия между частицами и к увеличению роли капиллярных сил. В соответствии с уравнением Лапласа

$$F_{\text{к}} = \sigma \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)$$

величина капиллярного давления  $F_{\text{к}}$  внутри манжеты при увеличении влагосодержания системы будет также уменьшаться за счет выравнива-

ния значений главных радиусов кривизны  $r_1$  и  $r_2$  седловидной водной манжеты и при некотором значении влажности, соответствующем максимальной капиллярной влажности или полной влагоемкости  $W_{\text{МКВ}}$ , капиллярные силы между частицами практически исчезнут. Состоянию максимальной капиллярной влажности соответствует равенство объемных концентраций твердой фазы и жидкости  $K_{\text{т}} = K_{\text{ж}} = 0,5$ ;  $K_{\text{т}} / K_{\text{ж}} = 1$ . При такой влажности дисперсная система будет приобретать свойства достаточно концентрированной суспензии, со всеми присущими ей структурно-механическими и реологическими свойствами, и в целом, при влажности материала  $W > W_{\text{МКВ}}$  механические свойства дисперсной системы будут монотонно уменьшаться.

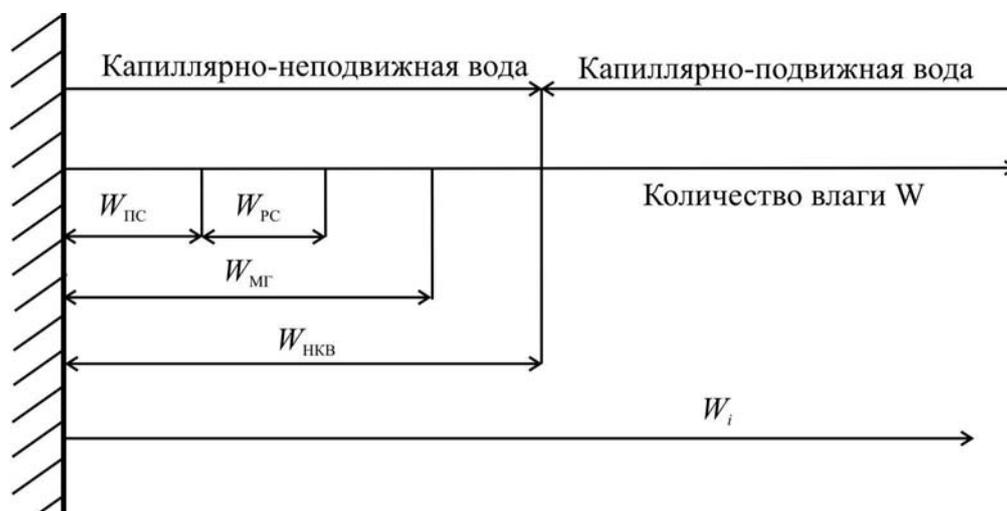


Рис. 2.2. Ориентировочное соотношение различных форм воды, удерживаемых слоем частиц дисперсного материала:  $W_{\text{пс}}$  – прочносвязанная вода;

$W_{\text{рс}}$  – рыхлосвязанная вода;  $W_{\text{мг}}$  – максимальная гигроскопическая влага;

$W_{\text{нкв}}$  – наименьшая капиллярная влага;  $W_i$  – текущее значение влажности материала

Таким образом, величину наименьшей капиллярной влажности можно считать некоторой граничной характеристикой количественно-качественных изменений, происходящих в дисперсной системе при ее увлажнении или обезвоживании.

### 2.3. Управление составом и свойствами влажных дисперсных систем

Среди большого многообразия дисперсных систем, используемых в технологии керамических, силикатных и строительных материалов, наиболее распространены системы, в которых в качестве дисперсионной среды используется вода. Физико-химические и физико-механические свойства этих дисперсных систем предопределяются содержанием и свойствами удерживаемой ими воды, которая вступает в сложнейшее

взаимодействие с поверхностью частиц твердой фазы. Способность твердых тел к взаимодействию с водой определяется свойствами этих тел: химическим и минеральным составом, типом кристаллической решетки, состоянием поверхности и многими другими факторами.

Сила взаимного сцепления частиц твердой фазы предопределяется, в первую очередь, величиной энергии взаимодействия пограничных молекул воды и твердой фазы, и как следствие, толщиной прослойки жидкости между частицами, от величины которой зависят структурно-механические и реологические свойства дисперсной системы.

Анализ современных представлений о формах связи влаги с материалом, классификации отдельных ее видов, результаты исследований широкого круга материалов позволяют сделать вывод о том, что при решении различных технологических проблем вполне достаточно и целесообразно разделить *физико-химически* и *физико-механически* связанной воды на две основные категории влаги: *капиллярно-подвижную* и *капиллярно-неподвижную*. Особенностью капиллярно-подвижной воды является ее способность передавать гидростатическое давление и перемещаться в структуре материала в виде жидкости. Капиллярно-неподвижная вода не передает гидростатического давления и может перемещаться в структуре материала в форме пара.

Условной границей между этими категориями влаги является *наименьшая капиллярная влажность*  $W_{нкв}$ , при которой молекулы прочно- и слабосвязанной воды ориентируются молекулярным силовым полем поверхности частиц и приобретают свойство сплошности, образуя непрерывную сетку в межчастичном пространстве дисперсной системы.

При  $W_{нкв}$  двухфазная дисперсная система (Т+Ж) обладает максимальной связностью, устойчивостью, плотностью, структурно-механическими, теплофизическими и реологическими свойствами.

Необходимо отметить, что при  $W_{нкв}$ , если дисперсная система находится в уплотненном, двухфазном (Т+Ж) состоянии, то свойством сплошности обладает не только жидкая фаза, но и твердая фаза и различие по этому признаку между дисперсной фазой и дисперсионной средой исчезает.

Появление в системе капиллярно-подвижной воды при  $W > W_{нкв}$  приводит к увеличению толщины прослойки жидкости между частицами, что приводит к ослаблению сил межчастичного взаимодействия и усилению роли капиллярных сил. Важно и то, что в ориентированном силовым полем

поверхности частиц слоях молекул воды, при  $W_{\text{нкв}}$  практически полностью отсутствует броуновское движение. Молекулы капиллярно-подвижной воды, принимая участие в броуновском движении, увеличивают степень беспорядка в системе и уменьшают все основные ее свойства.

$W_{\text{нкв}}$  является узловой точкой количественно-качественных изменений, происходящих в дисперсной системе при увлажнении или обезвоживании и по отношению  $W_{\text{нкв}} / (W_i - W_{\text{нкв}})$  можно прогнозировать связность и пластическую прочность влажного материала.

По величине  $W_{\text{нкв}}$  можно судить о водоудерживающих свойствах дисперсной системы, которая, в свою очередь, предопределяется дисперсностью, химическим, минеральным и гранулометрическим составом. Чем выше содержание частиц твердой фазы размером 0,5–1,0 мкм и менее, тем выше будет значение  $W_{\text{нкв}}$  и водоудерживающая способность дисперсной системы, а также ее структурно-механические свойства. Поэтому величину  $W_{\text{нкв}}$  необходимо обязательно использовать в качестве комплексного параметра дисперсной системы при управлении ее свойствами. Определение  $W_{\text{нкв}}$  можно проводить двумя основными методами – методом капиллярной пропитки сухого слоя материала при различных значениях  $K_T$ , либо по методу влагоемких сред Лебедева – Васильева (для набухающих или взаимодействующих с водой материалов).

#### **2.4. Некоторые доказательства существования наименьшей капиллярной влажности как особой категории влаги в дисперсных системах**

Следует предварительно оговориться, что в понятие «особой категории влаги» вкладывается смысл не какой-либо новой формы связи влаги с материалом, а как некоторого суммарного количества влаги, содержащегося в дисперсной системе. Количество наименьшей капиллярной влаги предопределяется химическим, минеральным, гранулометрическим составами и дисперсностью частиц твердой фазы. Первым, кто обратил внимание на существование этой категории влаги в почвах и грунтах, следует считать А.Ф. Лебедева, который назвал ее максимальной молекулярной влагоемкостью, подразумевая, что эта влага удерживается молекулярными силами и может быть удалена из грунтов только посредством тепловой сушки. Известный грунтовед А.М. Васильев, однозначно признающий существование максимальной молекулярной влагоемкости (далее – ММВ), отмечает, что ММВ является своеобразным, но весьма точным паспортом грунта, физической константой, находящейся в тесной корреляционной связи с рядом других физиче-

ских и физико-химических свойств глинистых грунтов и поэтому может претендовать на роль эталонного показателя среди остальных, используемых в грунтоведении. *ММВ является узловой точкой качественных изменений физических свойств грунтов.* Так, глинистый грунт при этой влажности переходит от пластичной в твердую консистенцию. Образец, сформованный из глинистого грунта при влажности равной или несколько большей ММВ, в воде практически не размокает, а при меньшей влажности – размокает очень быстро; при влажности большей ММВ, деформация глиняных образцов быстро увеличивается под действием постоянной нагрузки.

На основе достаточно большого экспериментального исследования различных грунтов А.М. Васильев предлагает уточненную методику определения ММВ и классификацию грунтов по величине ММВ.

Таблица 2.2

*Классификация грунтов по величине ММВ*

№ пп	Наименование грунта	$W_{\text{ММВ}}$ , %
1	Песок	1–7
2	Переходная граница от песков к супесям	8
3	Супесь	9–13
4	Переходная граница от супесей к суглинкам	14
5	Суглинки	15–23
6	Переходная граница от суглинков к глинам	24
7	Глина	25–35

Сущность методики определения ММВ заключается в том, что произвольно увлажненный грунт до густого вязкотекучего состояния равномерно наносится внутри металлического кольцеобразного шаблона с внутренним диаметром кольца 50 мм и толщиной 2 мм. Шаблон с грунтом помещается между двумя пакетами фильтровальной бумаги и все это сжимается в гидравлическом прессе при удельном давлении 6,55 МПа в течение 10 мин, после чего лепешка грунта извлекается из шаблона, помещается в бюкс, высушивается при температуре 105 °С, определяется абсолютная влажность материала, которая и будет давать значение ММВ. Классификация грунтов по ММВ представлена в табл. 2.2

Васильев отмечает, что различные дискуссии по отношению к ММВ, доходящие вплоть до отрицания ее как определенной грунтовой влажности, ни в коей степени не затрагивают и не снижают преимуществ классификации грунтов по этому показателю. Можно не признавать эту влагоемкость как определенную категорию грунтовой влажности, можно оспаривать соображения А.Ф. Лебедева, но совершенно очевидно, что никто не в состоянии опровергнуть фактическое наличие

этого показателя, получаемого с помощью метода влагоемких сред. Равным образом, никто не сможет оспаривать исключительную простоту, объективность и стабильность результатов этого определения, чем не обладает ни один из существующих показателей физических свойств грунтов, определяемых в лабораториях. А.А. Роде, основываясь на детальном анализе работ А.Ф. Лебедева и других авторов, приходит к выводу, что ММВ следует считать некоторой условной величиной, не соответствующей своему терминологическому смыслу. Вместе с тем он считает, что есть необходимость введения какого-то термина для обозначения того наибольшего количества влаги, которое может прочно удерживать грунт. Анализируя работы М.М. Абрамовой, А.А. Роде находит, что названная ею *влага разрыва капиллярных связей*, представляет собой такую влажность, при которой происходит резкое изменение подвижности почвенной влаги. При влажности меньшей, чем влага разрыва капиллярных связей, в почве не остается пор, сплошь заполненных влагой, которая при этом располагается в форме неподвижных пленок на поверхности частиц и может быть удалена из почвы только в виде пара. Необходимо отметить, что все известные методики определения ММВ (метод капиллярного поднятия, метод центрифугирования, метод влагоемких сред) и отмеченный факт существования влаги разрыва капиллярных связей, прямо или косвенно свидетельствуют о наличии границы между капиллярно-неподвижной и капиллярно-подвижной влагой. Н.П. Блещик, предложивший оригинальную модель цементного теста на основе объемных концентраций компонентов, составляющих цементное тесто и исследовавший его водоудерживающую способность методом центрифугирования при факторах разделения до 50000g, отмечает также наличие резкой границы между капиллярно-подвижной и связанной цементом водой, которая не удаляется из цемента при достаточно больших значениях силы тяжести. Эта граница соответствует значениям водо-цементного отношения на уровне 0,06–0,10. В.А. Жужиков, приводящий в своей монографии результаты исследования процесса фильтрации воды через слой осадка, состоящего из частиц карбоната кальция размером около 3 мкм, отмечает, что фильтрация жидкости прекращается при пористости слоя, соответствующей некоторому недоступному объему пор. Этот факт свидетельствует также о наличии в дисперсном материале капиллярно-неподвижной воды, которая не может быть удалена из слоя осадка даже при значительных давлениях фильтрации. Ю.Е. Пивинский, исследовавший поведение разнообразных керамических литейных систем, предлагает реологический принцип оценки связи влаги с дисперсным материалом, который приводит его к целесообразности деления всей воды, содержащейся в литей-

ных шликерах на кинетически подвижную и кинетически неподвижную, так как их соотношение и количества определяют реологические и литейные свойства шликеров. А.В. Лыков, на основе исследований М.Ф. Казанского отмечает, что зависимость коэффициента температуропроводности соответствует количеству влаги, которая расположена в местах стыка зерен в виде водных манжеток, соприкасающихся между собой. При уменьшении влагосодержания контакт между водными манжетками нарушается, что приводит к уменьшению коэффициента температуропроводности и, следовательно, максимальное значение коэффициента температуропроводности соответствует особому состоянию капиллярной влаги в макропорах влажного зернистого материала. Коэффициент температуропроводности или коэффициент диффузии тепла  $a$  определяется по формуле:

$$a = \frac{\lambda}{C_p \cdot \rho}; \quad a_{\text{вл}} = \frac{\lambda_{\text{вл}}}{C_{\text{рвл}} \cdot \rho_{\text{вл}}};$$

где  $a$  – коэффициент температуропроводности сухого или влажного материала, м<sup>2</sup>/ч;

$a_{\text{вл}}$  – коэффициент температуропроводности влажного материала, м<sup>2</sup>/ч;

$\lambda$  – коэффициент теплопроводности сухого материала, Вт/(м·град);

$\lambda_{\text{вл}}$  – коэффициент теплопроводности влажного материала, Вт/(м·град);

$C_p$  – теплоемкость сухого материала, к Дж/(кг·град);

$C_{\text{рвл}}$  – теплоемкость влажного материала, к Дж/(кг·град);

$\rho$  – кажущаяся плотность сухого материала, кг/м<sup>3</sup>;

$\rho_{\text{вл}}$  – кажущаяся плотность влажного материала, кг/м<sup>3</sup>.

Экстремальный характер зависимости  $a=f(W)$  можно объяснить, прежде всего, аномальной теплопроводностью пленок воды в дисперсной системе, коэффициент теплопроводности которой почти в 100 раз выше коэффициента теплопроводности обычной воды. Это явление обнаружено М.С. Мециком. Определенное влияние на зависимость  $a = f(W)$  будет оказывать и плотность зернистого материала, зависимость которой от влагосодержания также имеет экстремальный характер, достигая своего наибольшего значения при определенной влажности.

Подводя итог вышесказанному, на основании представленных фактов и анализа закономерностей поведения дисперсных систем при их увлажнении, можно сделать следующие выводы:

1. Свойства дисперсных систем предопределяются их водоудерживающей способностью, которая зависит от химического, минерального гранулометрического составов и дисперсности твердой фазы.
2. Водоудерживающую способность материала можно определять по его водно-физическим свойствам – максимальной гигроскопической влаге, максимальной молекулярной влагоемкости, наименьшей капиллярной влажности, максимальной капиллярной влажности.
3. Водоудерживающая способность дисперсного материала предопределяет его структурно-механические свойства.
4. Максимальными механическими свойствами будет обладать двухфазная (Т+Ж) дисперсная система при влажности, соответствующей максимальной молекулярной влагоемкости или наименьшей капиллярной влажности.
5. Минимальные прочностные свойства твердообразная дисперсная система будет иметь при максимальной капиллярной влажности.
6. Основные структурно-механические свойства влажных дисперсных систем необходимо определять при их двухфазном состоянии, поскольку присутствие третьей, газообразной фазы будет приводить к получению некорректных результатов.
7. Структурно-механические свойства дисперсных систем, поведение дисперсных систем при увлажнении или обезвоживании будут предопределяться соотношением капиллярно-подвижной и капиллярно-неподвижной формами влаги в системе.

#### **2.5. Экспериментальное определение капиллярно-неподвижной влаги и взаимосвязь плотности упаковки слоя дисперсного материала с его влагосодержанием**

При соприкосновении порошкообразного дисперсного материала или компактного пористого материала с жидкостью наблюдается впитывание жидкости, и распространение ее по слою материала. Наблюдаемое явление широко известно как явление капиллярной пропитки, которое лежит в основе многочисленных природных и технических процессов. Капиллярная пропитка весьма часто выступает в роли основной или вспомогательной операции в различных технологических процессах и поэтому изучение ее закономерностей представляет значительный интерес. Физико-химическую основу капиллярной пропитки составляют процессы адгезии, смачивания и растекания жидкостей на поверхности твердого тела. Движущей силой процесса капиллярной пропитки является разность капиллярного потенциала в узкой и широкой части капилляров пористой среды:

$$\varphi_k = \frac{2\sigma}{\rho_{\text{ж}}} \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.6)$$

где  $\varphi_k$  – капиллярный потенциал;

$\sigma$  – поверхностное натяжение жидкости, Н/м;

$\rho_{\text{ж}}$  – плотность жидкости, кг/м<sup>3</sup>;

$r_1$  – радиус узкой части капилляра, м;

$r_2$  – радиус широкой части капилляра, м.

Так как отрицательное давление в узкой части капилляра будет больше, то жидкость будет перемещаться из широкой в узкую часть. Кроме того, отрицательное капиллярное давление будет оказывать стягивающее действие на стенки капилляров и чем выше будет дисперсность твердой фазы материала, тем большей прочностью он будет обладать во влажном состоянии.

Движение жидкостей в капиллярах подчиняется закону Пуазейля:

$$\frac{dV}{d\tau} = \frac{\pi \cdot \Delta P \cdot r^4}{8\mu \cdot h} \quad (2.7)$$

где  $V$  – объем жидкости, протекшей за время  $\tau$  через поперечное сечение капилляра;

$\Delta P$  – разность давлений, которую можно представить как сумму капиллярного и гидростатического давлений;

$\mu$  – вязкость жидкости;

$h$  – длина пути, пройденного жидкостью;

$r$  – радиус капилляра.

Исходя из уравнения Пуазейля, Уошберн впервые получил уравнение для определения скорости капиллярной пропитки:

$$\frac{dh}{d\tau} = \frac{r^2 \left( \frac{2\sigma \cdot \cos \theta}{r} - \rho gh \right)}{8\mu \cdot h} \quad (2.8)$$

Интегрирование этого уравнения приводит к конечной форме:

$$\frac{h^2}{\tau} = \frac{r^2 \left( \frac{2\sigma \cdot \cos \theta}{r} - \rho gh \right)}{4\mu} \quad (2.9)$$

Пренебрегая величиной гидростатического давления, имеем:

$$\frac{h^2}{\tau} = \frac{r \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{2\mu} \quad (2.10)$$

Карман, исследовавший закономерности течения жидкостей через пористые среды, предложил формулу:

$$\Delta P/h = K[(1 - \Pi)^2 / \Pi^3] \mu v \cdot S^2 \quad (2.11)$$

где  $\Delta P/h$  – градиент давления;

$\Pi$  – пористость среды;

$\mu$  – вязкость жидкости;

$v$  – скорость движения жидкости, м/с;

$S$  – удельная поверхность материала, м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>.

Б.В. Дерягин, на основе чисто термодинамических представлений, не связанных с какой-либо моделью пористого тела, приравнивая работы смачивания и преодоления вязкости жидкости при ее течении, получил выражение:

$$\frac{h^2}{\tau} = \frac{2K_\phi \sigma \cdot S_o \cos \theta}{\Pi^2}, \quad (2.12)$$

где  $K_\phi$  – коэффициент фильтрации жидкости, м/с;

$\sigma$  – поверхностное натяжение жидкости, Н/м;

$S_o$  – удельная поверхность порового пространства, м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>;

$\theta$  – угол смачивания, град;

$\Pi$  – пористость среды.

М.И. Бейлин, на основе уравнения Дерягина и закона фильтрации Дарси, получил уравнение для определения скорости капиллярной пропитки:

$$\frac{h^2}{\tau} = \frac{r \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{5\mu} \quad (2.13)$$

Обозначая правые части уравнений (2.10), (2.12), (2.13) через  $K_{\text{кп}}$ , получим:

$$\frac{r \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{2\mu} \approx \frac{2K_\phi \sigma \cdot S_o \cos \theta}{\Pi^2} \approx \frac{r \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{5\mu}, \quad (2.14)$$

откуда

$$K_{\text{кп}} = \frac{h^2}{\tau} \quad (2.15)$$

где  $K_{\text{кп}}$  – коэффициент капиллярной пропитки, м<sup>2</sup>/с;

$h$  – высота пропитанного слоя, м;

$\tau$  – время пропитки слоя, с.

Анализ уравнений (2.14) и (2.15) показывает, что коэффициент капиллярной пропитки является коэффициентом диффузии жидкости в пористых средах и предопределяется как свойствами жидкости, так и свойствами пористой среды и поверхности твердых частиц. Коэффициент капиллярной пропитки обладает свойствами комплексного характера, отображающего свойства и характер взаимодействия всех фаз дисперсной системы и может быть использован для количественной оценки капиллярно-подвижной влаги при различной объемной концентрации твердой фазы в дисперсной системе.

## **2.6. Методика определения наименьшей капиллярной влажности методом капиллярной пропитки**

Методика определения наименьшей капиллярной влажности (далее – НКВ) базируется на исследовании кинетики капиллярной пропитки слоя дисперсного материала при различной степени его уплотнения. Исследования кинетики капиллярной пропитки проводились на установке, изображенной на рис. 2.3 и представляющей собой упрощенную модификацию приборов, обычно используемых при изучении кинетики пропитки.

В качестве объектов исследования использовался широкий круг дисперсных материалов: цементы различных заводов, гипс формовочный и строительный, глины различных месторождений, кварцевый песок, измельченный технический глинозем, высокоглиноземистые бокситосодержащие смеси, шламы белого электрокорунда, тонкоизмельченный известняк, сухие фарфоровые массы (Южно-Уральский фарфоровый завод).

Предварительно высушенный исследуемый материал загружался в стеклянную колонку с пористым дном и равномерно уплотнялся по всему объему колонки. Высота слоя в колонке составляла 5–6 см. По массе навески и объему уплотненного слоя материала определялась кажущаяся плотность, а при известной истинной плотности материала определялся коэффициент упаковки материала  $K_n$ . Далее колонка с материалом устанавливалась на пористую керамическую площадку прибора и включался секундомер, с помощью которого фиксировали время пропитки слоя материала на различной высоте, по капиллярной измерительной трубке брался отсчет количества воды, впитанной при этом слое. Эксперимент прекращался при появлении влажного пятна на поверхности слоя материала. Контроль количества впитанной воды осуществлялся не только по измерительному капилляру, но и путем прямого определения абсолютного влагосодержания материала после пропитки.

Аналогичным образом проводилась капиллярная пропитка слоя данного материала и при других значениях коэффициента упаковки  $K_n$  с таким расчетом, чтобы в допустимом для данного материала диапазоне уплотнения можно было получить не менее 5–8 экспериментальных значений зависимости  $K_{\text{кп}} = f(K_n)$ . Пропитку материала при сравнительно больших значениях  $K_n$  проводили в металлических колонках, представляющих собой матрицу от пресс-формы. Уплотнение материала в пресс-форме сначала проводили двусторонним прессованием, а затем пуансоном уплотненный слой материала перемещался в положение, при котором нижняя граница слоя материала совпадала с нижним обрезом металлической колонки, после чего проводилась капиллярная пропитка слоя непосредственно в колонке.

Минимально возможное значение плотности упаковки слоя определялось следующим образом. При насыщении водой свободно засыпанного в колонку материала наблюдается усадка слоя частиц под действием капиллярных сил. Сближение частиц происходит до некоторого конечного расстояния, отвечающего минимуму свободной энергии системы.

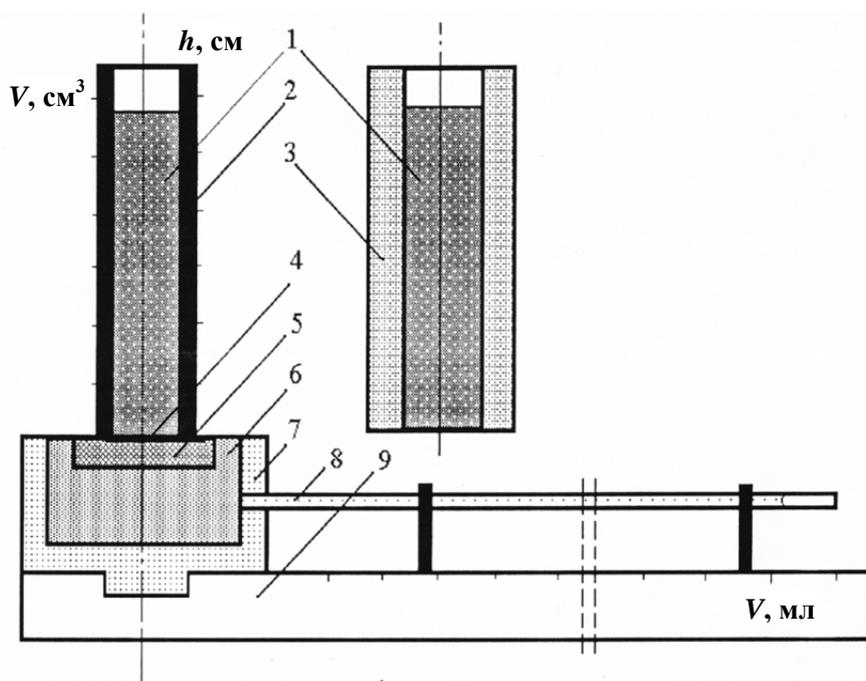


Рис. 2.3. Схема прибора для исследования кинетики капиллярной пропитки дисперсных материалов: 1 – исследуемый материал; 2 – стеклянная колонка с линейной и объемной градуировкой; 3 – металлическая колонка (матрица пресс-формы); 4 – пористое дно колонки; 5 – пористая керамическая плитка; 6 – зернистая засыпка (корунд, песок); 7 – емкость из оргстекла; 8 – капиллярная измерительная трубка; 9 – основание

Плотность слоя, при которой не происходит его усадка при насыщении водой, принята за минимальную плотность, которую может иметь слой при капиллярной пропитке. Данное состояние слоя характеризуется максимальной скоростью капиллярной пропитки и максимальным значением влажности. Вне стеклянной колонки такой слой сохраняет свою форму. Попытка увеличения влагосодержания такого слоя мгновенно приводит к нарушению его цилиндрической формы, т. е. к разрушению под преобладающим действием силы тяжести. Минимальной критической плотности слоя соответствует максимальная капиллярная влажность или влага, которую способен удержать данный материал в поле гравитационных сил.

Графическое изображение зависимости высоты пропитанного слоя от времени пропитки имеет вид параболы. В координатах  $h^2 - \tau$  эта зависимость имеет вид прямой, а построение этих зависимостей при различных плотностях слоя дает веер прямых, как это показано на рис. 2.4.

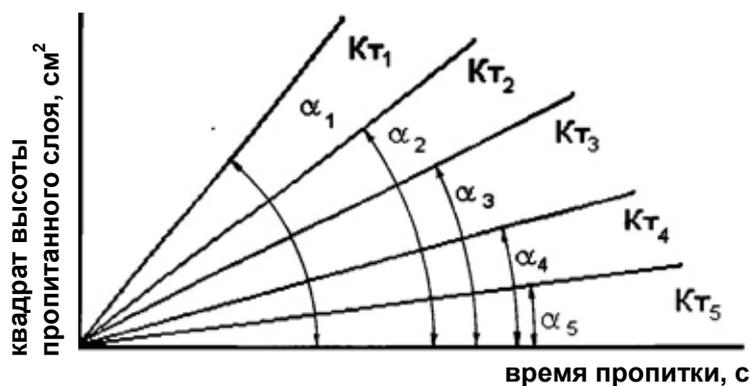


Рис. 2.4. Кинетика капиллярной пропитки дисперсного материала при различной упаковке слоя

Из представленного рисунка видно, что коэффициент капиллярной пропитки  $K_{\text{кп}}$  равен тангенсу угла наклона соответствующей прямой к оси времени:

$$K_{\text{кп}} = \frac{h^2}{\tau} = \operatorname{tg} \alpha \quad (2.16)$$

причем чем выше плотность упаковки слоя, тем меньшим значением  $K_{\text{кп}}$  характеризуется данный слой. Коэффициент  $K_{\text{кп}}$  при использовании металлических колонок рассчитывается по формуле:

$$K_{\text{кп}} = \frac{V^2}{S^2 \Pi^2 \tau} \quad (2.17)$$

где  $V$  – объем впитанной воды,  $\text{см}^3$ ;  
 $S$  – площадь поперечного сечения слоя,  $\text{см}^2$ ;  
 $\Pi$  – пористость слоя;  $\Pi = 1 - K_n$ ;  
 $\tau$  – время пропитки слоя, с.

Многочисленными экспериментами установлено, что определение  $K_{\text{кп}}$  по формулам (2.16) и (2.17) дает одинаковые значения. Формула (2.17) является более универсальной, так как позволяет определять  $K_{\text{кп}}$  при пропитке материалов, как в металлических, так и в стеклянных колонках. Приравнивая правые части уравнений (2.16) и (2.17), получим:

$$\Pi = \frac{V}{hS} \quad (2.18)$$

Это означает, что, контролируя одновременно процесс капиллярной пропитки по высоте пропитанного слоя и объему впитанной воды, можно определить или проконтролировать пористость пропитываемого слоя.

Равенство значений  $K_{\text{кп}}$ , определяемых по формулам (2.16) и (2.17) объясняется тем, что по формуле (2.16) определяется перемещение жидкости, условно сконцентрированной как бы в единичном капилляре сечением  $(S\Pi)^2$ . Отсюда следует, что формулы (2.16) и (2.17) соответствуют одной модели капиллярной пропитки, согласно которой жидкость движется как бы по одному общему капилляру, причем скорость наполнения капилляра водой соответствует скорости перемещения фронта пропитки материала.

Вторую модель капиллярной пропитки можно представить как одновременное наполнение множества капилляров (стопы) водой. В этом случае  $K_{\text{кп}}$  определяется по формуле:

$$K_{\text{кп}} = V^2 / (S^2 \tau) \quad (2.19)$$

Казалось бы, что  $V^2 / S^2 = h^2$ , однако значение  $K_{\text{кп}}$ , подсчитанное по этой формуле, примерно на порядок ниже, чем определенного по формуле (2.16). Это различие объясняется тем, что в формулу (2.16) входит значение высоты пропитанного слоя материала, а в формулу (2.19) входит высота стопы заполненных капилляров. Это различие необходимо принимать во внимание при расчете характеристик пористого материала или краевого угла смачивания по формулам (2.19).

Исследование закономерностей капиллярной пропитки для широкого круга материалов показало, что при увеличении объемной концен-

трации твердой фазы в слое материала, происходит уменьшение значения  $K_{кп}$  при соответствующем уменьшении влагосодержания слоя.

Установлено, что зависимости  $W - K_{кп}$  и  $K_t - K_{кп}$  имеют вид прямых, экстраполяция которых до значения  $K_{кп} = 0$ , отсекает на осях влагосодержания и коэффициента упаковки (рис. 2.5) определенные отрезки, независимо от того, по какой формуле определялось значение  $K_{кп}$ .

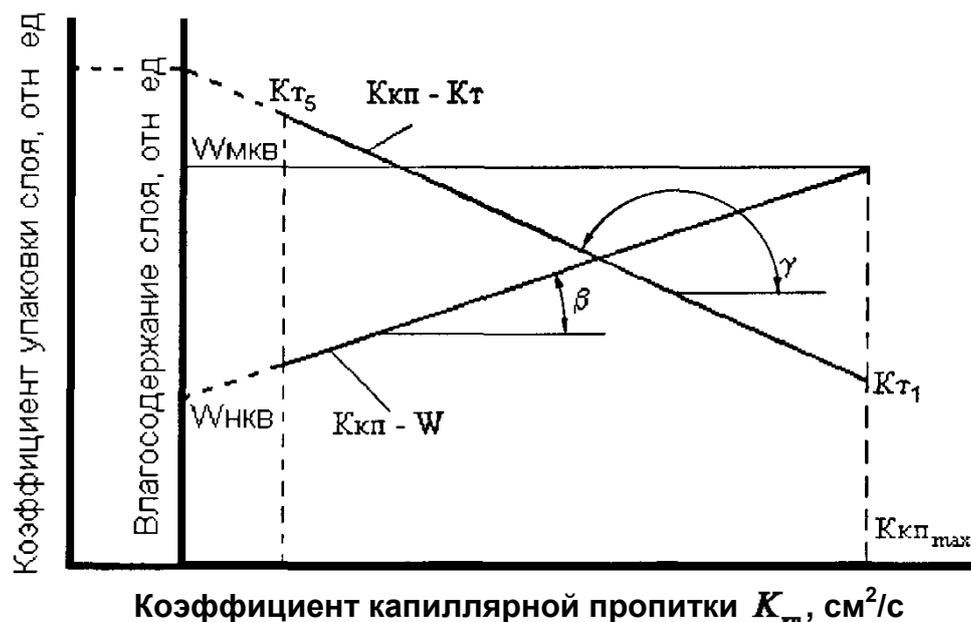


Рис. 2.5. Зависимость конечного влагосодержания и коэффициента капиллярной пропитки от плотности упаковки слоя материала

Отрезок, отсекаемый прямой  $K_{кп} - K_t$ , соответствует максимально возможному значению упаковки слоя частиц, которую можно достичь при уплотнении данного материала, обладающего сугубо индивидуальной дисперсностью и гранулометрическим составом. Поэтому значение тангенса угла наклона прямой  $K_{кп} - K_t$  для данного материала будет постоянным:

$$tg\gamma = \frac{\Delta K_t}{\Delta K_{кп}} = const \quad (2.20)$$

Отрезок, отсекаемый прямой  $K_{кп} - W$  на оси влагосодержания и соответствующий максимально возможному уплотнению слоя материала, характеризует минимально возможное влагосодержание слоя. Эта влага не способна перемещаться в слое материала по капиллярам, так как  $K_{кп} = 0$ , и соответствует наименьшей капиллярной влажности  $W_{нкв}$ . Максимально разрыхленный слой обладает максимальным значением

$K_{\text{кп}}$  и впитывает максимально возможное количество воды, которое соответствует максимальной капиллярной влажности  $W_{\text{МКВ}}$ .

Таким образом, если значение  $W_{\text{НКВ}}$  характеризует капиллярно-подвижную влагу в слое дисперсного материала, то разность  $W_{\text{МКВ}} - W_{\text{НКВ}}$  соответствует значению капиллярно-подвижной влаги. Тангенс угла наклона прямой  $K_{\text{кп}} - W$  для данного материала также является постоянным:

$$\operatorname{tg}\beta = \frac{\Delta W}{\Delta K_{\text{кп}}} = \operatorname{const} \quad (2.21)$$

и, следовательно, отношение  $\operatorname{tg}\beta / \operatorname{tg}\gamma$  будет являться некоторой константой  $K$ , характеризующей комплекс свойств дисперсной системы и, в частности, способность ее к уплотнению при динамическом воздействии:

$$\frac{\operatorname{tg}\beta}{\operatorname{tg}\gamma} = \frac{\Delta W / \Delta K_{\text{кп}}}{\Delta K_{\text{т}} / \Delta K_{\text{кп}}} = \frac{\Delta W}{\Delta K_{\text{т}}} = K = \operatorname{const} \quad (2.22)$$

Отношение  $\Delta W / \Delta K_{\text{т}}$  показывает степень соответствия двух одновременно протекающих процессов при уплотнении влажных дисперсных материалов – процесса миграции жидкой фазы и процесса уплотнения влажного материала. Относительная скорость протекания данных процессов соответствует константе  $K$ .

Если при  $\Delta K_{\text{т}} = \operatorname{const}$  отношение  $\Delta W / \Delta K_{\text{т}} \rightarrow 1$ , то такой материал, благодаря своему идеальному гранулометрическому составу, будет обладать идеальной способностью к уплотнению при динамическом воздействии (гранулирование, окатывание в тарельчатых грануляторах, прессование, пластическое формование).

## 2.7. Использование закономерностей капиллярной пропитки для определения удельной поверхности цемента

Приоритет в использовании капиллярной пропитки для определения удельной поверхности дисперсных и пористых тел принадлежит Б.В. Дерягину, предложившему зависимость 2.12:

$$\frac{h^2}{r} = \frac{2K_{\phi}\sigma \cdot S_0 \cos\theta}{\Pi^2}$$

В этом выражении плотность воды принята за единицу, а  $S_0$  характеризует удельную поверхность единицы объема пористой среды:

$$S_0 = S/V_1, \quad (2.23)$$

где  $S$  – поверхность твердых частиц,  $\text{м}^2$ ;  
 $V_1$  – объем пористой среды,  $\text{м}^3$ .

Удельная поверхность единицы объема твердой фазы определяется:

$$S_v = S/V_2, \quad (2.24)$$

где  $V_2$  – объем твердых частиц,  $\text{м}^3$ .

Зависимость между  $S$  и  $S_0$  имеет следующий вид:

$$S_0 = S_v(1 - \Pi), \quad (2.25)$$

где  $\Pi$  – пористость материала, отн. ед.

В системе СИ выражение 2.12 будет иметь вид:

$$\frac{h^2}{\tau} = \frac{2K_\phi S_v(1 - \Pi)\sigma \cos \theta}{\Pi^2 \rho g} \quad (2.26)$$

Упростим выражение 2.26 путем замены коэффициента фильтрации через проницаемость пористой среды:

$$K_\phi = C \rho g / \mu, \quad (2.27)$$

где  $C$  – проницаемость среды,  $\text{м}^2$ ;  
 $\mu$  – коэффициент динамической вязкости, Па.с.

Из уравнения фильтрации Дарси, скорость движения жидкости равна:

$$v = \frac{C}{\mu} \times \frac{\Delta P}{h} \quad (2.28)$$

Эту же скорость можно определить из уравнения Кармана (2.11):

$$v = \frac{\Pi^3}{5S_v^2(1 - \Pi)^2 \mu} \times \frac{\Delta P}{h} \quad (2.29)$$

Приравнявая уравнения 2.28 и 2.29, имеем:

$$C = \frac{\Pi^3}{5S_v^2(1 - \Pi)^2} \quad (2.30)$$

Подставим значение проницаемости  $C$  в выражение 2.27:

$$K_\phi = \frac{\Pi^3 \rho g}{5S_v^2(1 - \Pi)^2} \quad (2.31)$$

В конечном виде уравнение 2.26 имеет вид:

$$\frac{h^2}{\tau} = \frac{2\Pi\sigma \cos \theta}{5S_v(1 - \Pi)\mu} = K_{\text{кп}} \quad (2.32)$$

или

$$S_v = \frac{2\Pi\sigma \cos\theta}{5(1-\Pi)\mu K_{\text{кп}}} = \frac{0,4\Pi\sigma \cos\theta}{K_{\text{кп}}(1-\Pi)\mu} \quad (2.33)$$

Полученное выражение, в случае, если при пропитке используется вода, будет иметь вид:

$$S_v = 29 \frac{\Pi \cos\theta}{K_T K_{\text{кп}}}, \text{ м}^2 / \text{м}^3 \quad (2.34)$$

Если удельная поверхность вычисляется в  $\text{см}^2 / \text{см}^3$ , то значение постоянной равно 2900.

Проверка уравнения 2.33 по размерностям входящих величин показывает, что это уравнение справедливо будет в том случае, если в него подставляется значение  $K_{\text{кп}}$ , приходящееся на единицу площади поперечного сечения пропитываемого слоя. Таким свойством обладает коэффициент капиллярной пропитки, определяемый по формуле 2.16 ( $K_{\text{кп}} = h^2 / \tau$ ).

То есть, высота пропитанного слоя не зависит от площади поперечного сечения слоя, однако в соответствии с физическим смыслом  $K_{\text{кп}}$  (коэффициент диффузии воды) подразумевается, что коэффициент  $K_{\text{кп}}$  показывает количество воды, перемещающейся через единицу площади поперечного слоя в единицу времени. Если для определения удельной поверхности используется уравнение 2.19 ( $K_{\text{кп}} = V^2 / (S^2 \tau)$ ), то формулу 2.34 необходимо представить в виде:

$$S_v = 29 \frac{\Pi^3 \cos\theta}{K_T K_{\text{кп}}}, \text{ м}^2 / \text{м}^3 \quad (2.35)$$

Серьезной проблемой при использовании формул 2.33–2.35 является значение краевого угла смачивания, значение которого меняется в зависимости от плотности упаковки слоя  $K_T$  или пористости  $\Pi$ .

Известные значения удельной поверхности и полученные закономерности капиллярной пропитки для исследованных цементов позволяют рассчитать значения  $\theta$  и  $\cos\theta$  (табл. 2.3).

Из таблицы видно, что с увеличением коэффициента упаковки величина угла смачивания для всех цементов уменьшается, то есть, чем плотнее материал, тем лучше он смачивается. Графическое построение зависимости  $\cos\theta = f(K_T)$  показывает линейность этой зависимости и может быть описано уравнениями:

$$\begin{aligned} \text{для цемента № 1 } \cos\theta &= 1,5K_T - 0,60 \\ \text{для цемента № 2 } \cos\theta &= 2,10K_T - 0,84 \\ \text{для цемента № 4 } \cos\theta &= 2,37K_T - 0,95 \end{aligned} \quad (2.36)$$

Уравнения справедливы при значениях  $K_T$  в пределах  $0,8 > K_T > 0,4$ , причем при  $K_T = 0,4$  для всех цементов  $\cos\theta = 0$ , то есть, при предельно рыхлой упаковке слоя гипотетически смачивание не должно происходить. Увеличение степени упаковки слоя приводит к линейному увеличению  $\cos\theta$  и при  $K_T = 0,8$  он достигает максимального значения. У наиболее тонкодисперсного цемента №1 при  $K_T = 0,8$   $\cos\theta = 0,6$ , а для наиболее грубодисперсного цемента №4 при  $K_T = 0,8$   $\cos\theta = 0,95$ . Из этого можно сделать вывод, что более грубодисперсные материалы лучше смачиваются водой и в них с большей скоростью движется жидкость, что можно объяснить большим размером капилляров.

Таблица 2.3

*Зависимость краевого угла смачивания цемента водой в зависимости от плотности упаковки слоя*

Вид и номер цемента	$S_m$ , м <sup>2</sup> /кг (ПСХ-2)	$K_T$	$S_V \cdot 10^{-2}$ , м <sup>2</sup> /м <sup>3</sup>	$\cos\theta$	$\theta$ , град.	$K_{кп} \cdot 10^6$ , м <sup>2</sup> /с
Усть-Каменогорский завод, № 1	414	0,5	6421	0,150	81,3	1,68
		0,6	7708	0,274	74,1	1,10
		0,7	8992	0,457	62,8	0,53
Яшкинский завод, М500, № 2	326	0,5	5020	0,209	77,9	3,00
		0,6	6024	0,392	66,9	2,00
		0,7	7028	0,632	50,7	1,00
Топкинский завод, № 4	283	0,5	4216	0,242	76,0	4,60
		0,6	5060	0,459	62,7	2,70
		0,7	5903	0,714	44,6	1,35

Высокое значение краевого угла смачивания пористых поверхностей отмечается в работах [167–168]. По Дерягину, значения краевого угла при смачивании пористых тел составляют 67–84°. Таким образом, использование упрощенной нами формулы Дерягина (2.34) для определения удельной поверхности материалов осложняется изменением краевого угла смачивания при изменении упаковки слоя.

Тем не менее, закономерности капиллярной пропитки пористых материалов позволяют определить удельную поверхность материалов. Из графических зависимостей  $K_T = f(K_{кп})$  (рис. 6.5) следует, что для каждого вида цемента угол наклона прямой к оси абсцисс ( $K_{кп}$ ) является величиной постоянной, включающей в себя значения всех переменных уравнения 2.34. С учетом соотношения между  $S_m$  и  $S_V$ , имеем:

$$S_m = S_V \rho_m = B \cdot \operatorname{tg} \alpha, \quad (2.37)$$

где  $tg\alpha$  – угловой коэффициент зависимости  $K_T = f(K_{кп})$ ;

$B$  – некоторая переменная величина, зависящая от пористости слоя.

Абсолютное по величине значение углового коэффициента определяется из линейной зависимости  $K_T = f(K_{кп})$ :

для цемента № 1  $K_T = -17,96K_{кп} + 0,8$ ;

для цемента № 2  $K_T = -10,00K_{кп} + 0,8$ ;

для цемента № 4  $K_T = -7,35K_{кп} + 0,8$ .

(2.38)

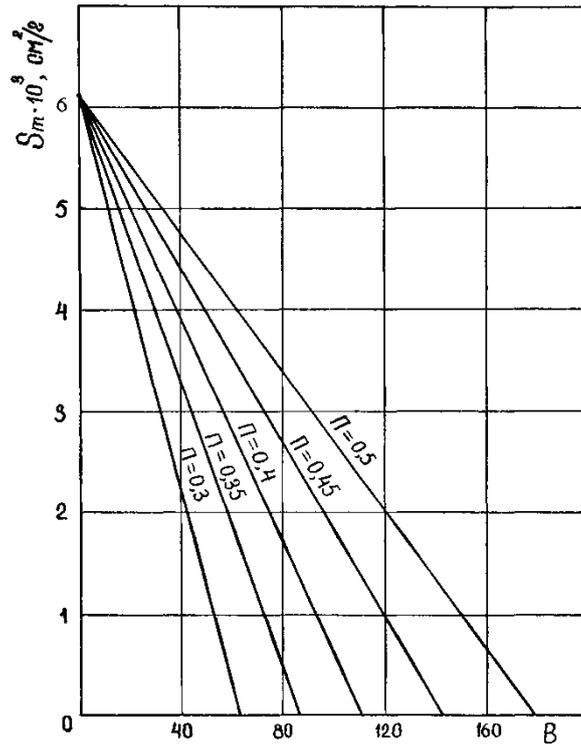


Рис. 2.6. Взаимосвязь удельной поверхности материала  $S_m$  с величиной  $B$  при различной пористости слоя

В этих зависимостях значения  $K_{кп}$  ( $см^2/с$ ) определены по формуле  $K_{кп} = V^2 / (S^2 \tau)$ , а расчет удельной поверхности необходимо вести используя значение  $K_{кп}$ , определенного по зависимости 2.16 ( $K_{кп} = h^2 / \tau$ ), то есть определенного по высоте пропитанного слоя, а не по объему впитанной воды. Они отличаются между собой, как было установлено ранее (2.25) на величину  $\Pi^2$ , то есть:

$$\frac{h^2}{\tau} \Pi^2 = \frac{V^2}{S^2} \tau \quad (2.39)$$

Поэтому, для зависимостей 2.37, значение  $S_m$  будет пропорционально:

$$S_m = \frac{Btg\alpha}{\Pi^2} \text{ или } B = \frac{S_m \Pi^2}{tg\alpha} \quad (2.40)$$

Кроме того, по известной величине удельной поверхности исследованных цементов удалось установить, что величины  $S_m$  и  $B$  находятся в линейной взаимосвязи:

$$S_m = -aB + b, \quad (2.41)$$

где  $a, b$  – коэффициенты.

Графическая зависимость между  $S_m$  и  $B$  представлена на рис. 2.6, а значения коэффициентов зависимости 2.41 – в табл. 2.4.

Таблица 2.4

Значения коэффициентов

Пористость слоя	$K_r$	$a$	$b$
0,30	0,70	96,15	6086
0,35	0,65	70,42	6105
0,40	0,60	54,34	6092
0,45	0,55	43,48	6152
0,50	0,50	35,58	6138

Анализ зависимости 2.41 показывает, что при  $B = 0$ , значение коэффициента  $b$  соответствует максимальному значению удельной поверхности  $S_m = b \approx 6100 \text{ см}^2/\text{г}$ , которая, вероятно, является пределом применимости метода капиллярной пропитки, так как при  $B=0$ ,  $K_r=0,8$ ,  $K_{\text{кп}}=0$  и размер капилляров пористой среды при этом блокирует перемещение воды, характеризующейся высоким значением отношения поверхностного натяжения воды к ее вязкости ( $72,5 \times 10^{-3} / 1 \times 10^{-3} = 72,5 \text{ м/с}$ ).

Использование коэффициента капиллярной пропитки, определяемого по формуле 2.16 ( $K_{\text{кп}} = h^2 / \tau$ ), значительно упрощает расчеты по определению удельной поверхности. В этом случае, уравнения 2.38 приобретают вид:

$$\begin{aligned} \text{для цемента № 1 } K_r &= -2,910K_{\text{кп}} + 0,8; \\ \text{для цемента № 2 } K_r &= -1,600K_{\text{кп}} + 0,8; \\ \text{для цемента № 4 } K_r &= -1,176K_{\text{кп}} + 0,8, \end{aligned} \quad (2.42)$$

а зависимость между  $B$  и  $S_m$  будет равна:

$$S_m = -1,37B + 6100 \quad (2.43)$$

Подставляя значение  $B = S_m / tg\alpha$  в уравнение 2.43, можно рассчитать удельную поверхность единицы массы вещества ( $\text{см}^2/\text{г}$ ).

## 2.8. Оценка влияния концентрационного фактора на процесс структурообразования и свойства влажных дисперсных систем

В соответствии с основными положениями физико-химической механики, дисперсные системы, обладая способностью к образованию сплошных структур, по своим физическим свойствам занимают промежуточное положение между жидкими и твердыми телами, приближаясь к тем или другим в зависимости от степени развития и прочности структурной сетки.

Наличие структуры придает дисперсной системе своеобразные механические свойства, которые обуславливаются силами сцепления между отдельными элементами, взаимодействием их с дисперсионной средой и степенью развития структуры во всем объеме системы.

Оценку степени развития структуры и ее механических свойств можно произвести двумя различными способами. В основу первого способа положено определение толщины прослоек дисперсионной среды между двумя частицами и приблизительная оценка величины энергии и силы межчастичного взаимодействия. Н.Б. Урьев, систематизировавший в своих монографиях результаты многочисленных исследований процессов структурообразования в высококонцентрированных дисперсных системах, приходит в выводу, что по мере увеличения концентрации дисперсной фазы имеет место не только плавное изменение свойств, но при определенных для каждой системы значениях концентрации эти свойства меняются качественно и ход концентрационной зависимости свойств при повышении критической концентрации резко изменяется. Этот вывод он распространяет на весьма широкий диапазон концентрационного состояния дисперсных систем – от коагуляционных структур до конденсационных и вплоть до кристаллизационных и пришел к нему через оценку величин энергии и силы взаимодействия в единичных контактах в зависимости от расстояния между частицами. Так, величина силы контактного взаимодействия между двумя частицами коагуляционного контакта в положении ближнего минимума потенциальной энергии взаимодействия ( $l = 10^{-8}$  м) равна  $10^{-8} - 10^{-9}$  Н, в конденсационной структуре –  $10^{-8}$  Н, в кристаллизационной –  $10^{-6}$  Н. Основываясь на принципе коллективности взаимодействий в дисперсных системах, зная силу контактного взаимодействия и число контактов на единице площади или в единице объема, можно оценить и величину прочности той или иной структуры. Весьма простой и надежный способ определения числа контактов между частицами приводит В. В. Тимашев с соавторами, по которому число контактов на единицу площади можно определить по номограмме, зная степень заполнения объема твердой фазой и размер частиц.

Из номограммы, представленной на рис. 2.7, видно, что число контактов между частицами находится в четкой функциональной зависимости с размером частиц и объемной концентрацией твердой фазы, причем число контактов обратно пропорционально квадрату диаметра частиц:

$$\nu = 1/m^2 d^2, \quad (2.44)$$

где  $\nu$  – число контактов;

$d$  – диаметр частиц, мкм;

$m$  – структурный параметр,  $m \approx \Pi/K_T$ .

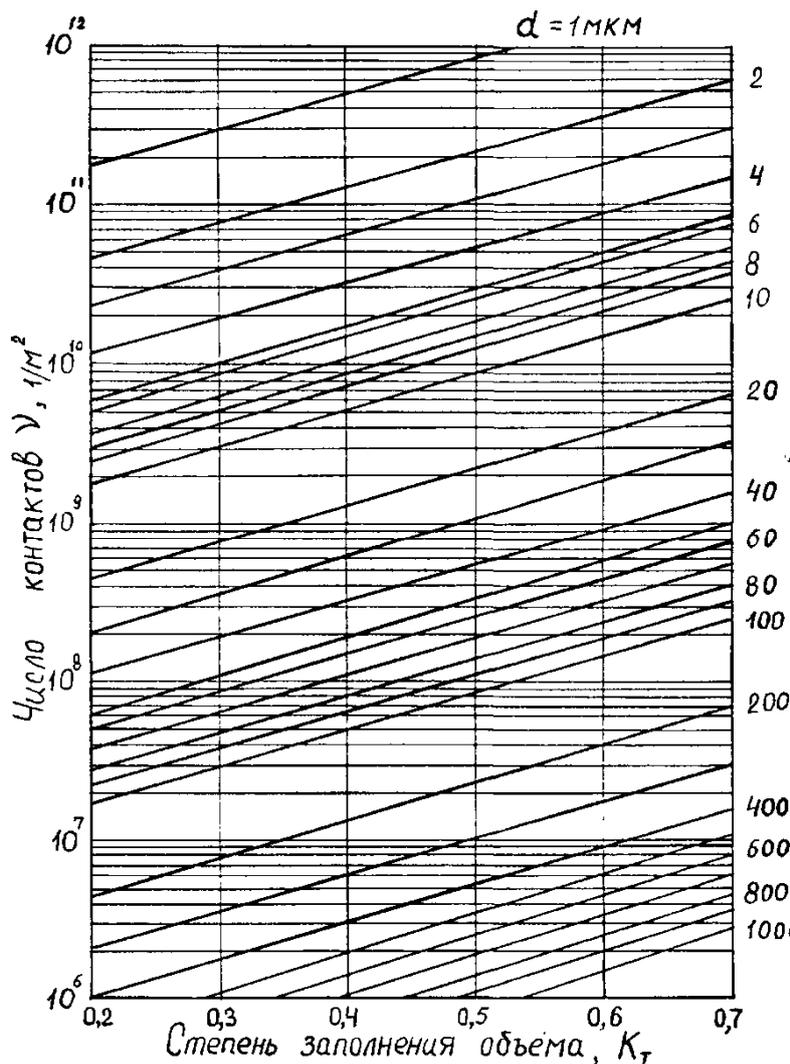


Рис. 2.7. Номограмма, характеризующая зависимость числа контактов между частицами от их размера и объемной концентрации твердой фазы

Из этого следует, что число контактов между частицам предопределяет не только структурный параметр прочности, но и сильно влияет ( $1/d^2$ ) на энергетический параметр прочности влажных дисперсных материалов. Анализируя с этих позиций формулу 2.44, можно сделать вы-

вод о значительной роли объемной концентрации твердой фазы  $K_T$  или соотношения  $K_T / K_r$  при формировании прочности не только влажных, но и подвергнутых дополнительной обработке материалов. В связи с тем, что реальные дисперсные системы обладают сложным гранулометрическим составом, и применение номограммы для определения числа контактов будет связано с необходимостью расчета среднего размера частиц, использование концентрационного фактора при оценке процессов формирования структур является целесообразным и перспективным.

Чрезвычайно важную информацию о структуре и свойствах дисперсной системы можно получить и при использовании объемных фазовых характеристик, получаемых при проведении компрессионных исследований путем перевода трехфазной системы в двухфазное (Т+Ж), водонасыщенное состояние или при капиллярной пропитке сухих (Т+Г) материалов.

Используя отношения фазовых характеристик, например  $(K_{ж} + K_r) / K_T = (1 - K_T) / K_T$ , можно получить пропорциональное отношение размера пор к размеру частиц или, при известной удельной поверхности, определить толщину газожидкостной прослойки между частицами по формуле:

$$\delta_{пл} = ((1 - K_T) / K_T) / S_v,$$

где  $S_v$  – удельная поверхность единицы объема материала,  $\text{м}^2 / \text{м}^3$ .

Из графической зависимости (рис. 2.8) видно, что толщина газожидкостной прослойки предопределяется влагосодержанием материала, его дисперсностью ( $S_{уд}$ ) и гранулометрическим составом, а точнее, соотношением между его грубодисперсной и тонкодисперсной составляющими. Сравнивая характер зависимостей  $\delta_{пл} = f(W)$  и  $P_m = f(W)$ , можно прийти к выводу, что пластическая прочность влажного материала прямо пропорциональна величине  $1/\delta_{пл}$ :

$$P_m = K / \delta_{пл},$$

где  $K$  – коэффициент пропорциональности, зависящий от дисперсности, грансостава и природы материала

Эти графические зависимости позволяют также объяснить причину различного поведения тощих и пластичных материалов при определении пластической прочности. Если тощие материалы резко уменьшают свою прочность при небольшом увеличении влажности, то пластичные материалы, вследствие высокой дисперсности твердой фазы, не столь чувствительны к изменению влагосодержания.

Поэтому для повышения эффективности управления свойствами дисперсных систем целесообразно иметь представление о составе и свойствах двух основных ее частей – *структурного каркаса* и *порового вещества*.

Структурный каркас формируется из относительно грубодисперсных частиц, в промежутках между которыми размещается тонкодисперсная часть материала.

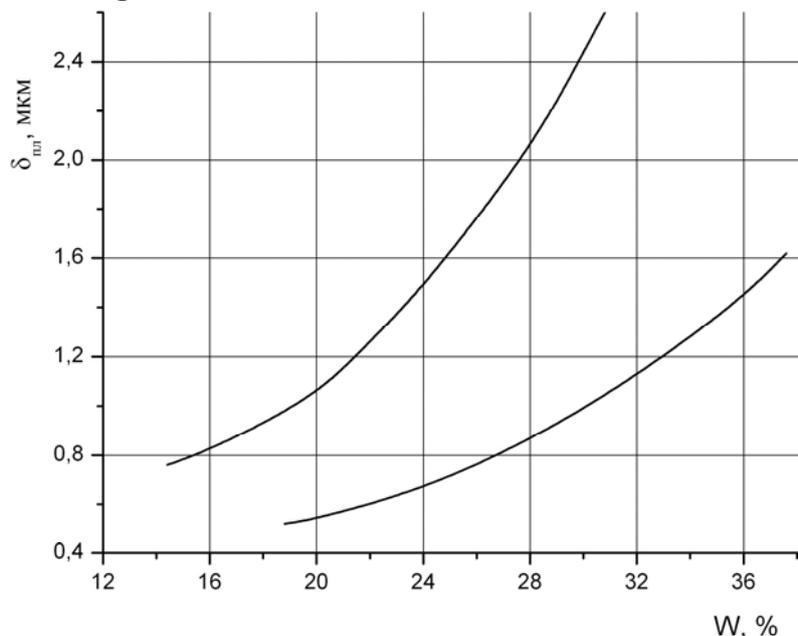


Рис. 2.8. Взаимосвязь между абсолютной влажностью материала  $W$  и толщиной межчастичных прослоек  $\delta_{пл}$ : 1 – Родионовский суглинок (содержание глинистых – 13,6 %); 2 – Вороновская глина (содержание глинистых – 27,2 %)

Соотношение между этими частями предопределяется гранулометрическим составом материала, и оптимальное соотношение между ними можно определить на основе траектории достижения максимальной степени упаковки частиц  $K_T$  в зависимости от зернового состава смеси на фазовой диаграмме уплотнения в тройной системе координат.

Весьма эффективно использование для этих целей отношения  $\Delta W / \Delta K_T$ , отражающего принцип технологического соответствия между уплотнением материала и его влагосодержанием при проведении компрессионных исследований материалов с различным начальным влагосодержанием или при исследовании закономерностей капиллярной пропитки слоя сухого материала с различной начальной плотностью. Линейный характер зависимости  $K_T = f(W)$  позволяет определить отно-

шение  $\Delta W / \Delta K_T$ , значение которого изменяется в пределах 0,4–1,0, если частицы структурного каркаса не обладают пористостью.

Изменению объемной концентрации твердой фазы  $\Delta K_T$ , соответствует строго определенное, изменение влагосодержания  $\Delta W$  и отношение  $\Delta W / \Delta K_T$  является постоянной величиной для данного материала. По этой величине можно оценивать уплотняемость, гранулируемость и формуемость материалов.

Оптимальность гранулометрического состава твердой фазы можно оценить по величине параметра  $n$  и зависимостей  $K_T = f(W)$  для зерновых смесей с различным грансоставом при  $\Delta W = const$ . При этом смеси с оптимальным зерновым составом будут характеризоваться минимальным изменением параметра  $n$ , свидетельствующем о небольшой перестройке структуры при переходе ее из одного состояния в другое.

Наличие тонкодисперсного порового вещества является обязательным условием стабильности влажной дисперсной системы, так как свойства образующейся поровой суспензии определяют структурно-механические и реологические свойства всего материала. В технологии керамики понятие пластичности связано, прежде всего, с влажными глинами. Так по определению, предложенному П.А. Земятченским, пластичность глиняной массы определяется ее способностью деформироваться под действием внешнего давления без нарушения сплошности и сохранять полученную форму после устранения внешнего воздействия. Распространяя понятие пластичности на различные формовочные керамические массы, некоторые исследователи характеризуют *пластичность* следующим образом.

Пластичность – есть свойство структурированных дисперсных систем из твердой и жидкой фазы принимать под влиянием внешнего воздействия желаемую форму и сохранять ее после прекращения воздействия или уменьшения его величины ниже предела текучести.

Такое определение пластичности по сути не меняет ее первоначального смысла. В обоих случаях понятие пластичности отождествляется со связностью керамических масс, обусловленной силами межмолекулярного взаимодействия между отдельными частицами через прослойки жидкой фазы или иной временной технологической связки. Связность керамических масс можно менять путем изменения соотношения твердой и жидкой фаз, и при некотором содержании влаги, можно получить массу даже из непластичного материала со свойствами, ко-

которые удовлетворяют понятию пластичности. Например, любой суглинок при влажности 26–30 % будет давать пластичное тесто, которое будет деформироваться без нарушения сплошности и принимать желаемую форму. Однако, в этом случае тесто будет обладать малой механической прочностью и машинная переработка его будет весьма проблематичной. По Аттербергу, пластичность глин характеризуется *числом пластичности*, то есть разностью между значениями абсолютной влажности, которые имеет глиняная масса при нижнем и верхнем пределах пластичности.

|| Число пластичности соответствует количеству капиллярно-подвижной воды, которое способна удержать глина.

Влагоудерживающая способность глин, прежде всего, зависит от их дисперсности и высокодисперсные глины или другие материалы способны удерживать значительные количества не только подвижной воды, но и неподвижной, то есть прочно связанной и адсорбционной. Только высокодисперсные гидрофильные материалы способны образовывать с водой массы с достаточной величиной сил внутреннего сцепления (силы когезии), которые способны противостоять силам внешнего воздействия при деформации масс в достаточно широком интервале влажного состояния. Такие массы достаточно близко приближаются к свойствам пластичных тел, которые способны необратимо и без разрушения изменять свою форму под действием внешних сил. Свойство керамических масс деформироваться под нагрузкой положено в основу определения их пластичности различными динамическими методами. Получаемые при этом характеристики зачастую используются для оценки формовочных свойств масс.

|| Такой прием был бы справедлив в том случае, если бы керамическая масса обладала в пластическом состоянии свойством несжимаемости или постоянством объема при деформации, что присуще идеально пластичному телу, гомогенность структуры которого заложена на атомно-молекулярном уровне.

Различные керамические массы, независимо от уровня дисперсности частиц твердой фазы и используемой временной технологической связи, являются гетерогенными системами и отличаются от идеально-пластичных тел, прежде всего уровнем сил внутреннего сцепления. Компрессионные испытания глин и керамических масс показывают, что с увеличением начальной влажности материалов, уменьшаются значения критической плотности и давления прессования. Превышение критического давления прессования сопровождается выжиманием связи

или жидкой фазы, которая, перемещаясь в менее напряженные участки системы, увеличивает неоднородность как физических, так и механических свойств массы. Поэтому понятия пластичности и формуемости керамических масс нельзя отождествлять. Широко известны случаи, когда глины с числом пластичности более 15, обладают плохими формовочными свойствами и образуют формовки со свилеватой, анизотропной структурой, обладающей неравномерной влажностью, плотностью и механической прочностью по всему объему. Поэтому, среди основных свойств, которыми должны обладать формовочные массы, можно назвать следующие:

- массы должны обладать высокой начальной однородностью, которая не должна нарушаться в процессе деформирования при напряжениях, больших динамического предела текучести;
- силы внутреннего сцепления массы (силы когезии) должны быть больше сил внешнего сцепления (силы адгезии), возникающих при контакте массы с рабочей поверхностью формующего оборудования;
- силы внутреннего трения массы должны превышать силы внешнего трения массы о рабочую поверхность формуемой машины, то есть формовочные массы должны обладать достаточно высокой вязкостью;
- массы должны формоваться при пониженной влажности, так как уменьшение влаги в массе приводит к увеличению сил внутреннего сцепления.

Свойства или требования, которые предъявляются к формовочным массам, дают нам основание для определения понятия *формуемости*.

Под формуемостью керамических масс следует понимать свойство влажной, практически двухфазной дисперсной системы сохранять свою однородность в процессе деформирования при напряжениях, больших динамического предела текучести и приобретать новую форму без внешних и внутренних дефектов.

Это определение понятия формуемости наиболее полно соответствует целям и задачам пластического формования.

Таким образом, использование научно-обоснованных методов управления свойствами дисперсных систем, направленных на формирование оптимальных свойств этих систем, является основой формирования оптимальных структур на последующих технологических стадиях.

## **2.9. Пластичность, влажность и прочность формовочных масс**

В процессе приготовления формовочного полуфабриката, в зависимости от содержания капиллярно-подвижной воды, значительно ме-

няется структурное состояние дисперсной системы, которое достаточно полно можно оценить с помощью важнейшей структурно-механической характеристики – пластической прочности массы, являющейся условным напряжением ее сдвига. Состояние пластичных масс при оптимальном формовочном влагосодержании характеризуется изменением величины пластической прочности  $P_m$  в достаточно узком интервале  $(6 - 11) \cdot 10^4$  Па. Это свидетельствует о том, что суммарная величина сил молекулярного сцепления частиц массы, находящейся в рабочем состоянии, близка к некоторой постоянной величине.

При влажности массы, соответствующей наименьшей капиллярной, вследствие полного развития адсорбционных пленок и гидратных оболочек, структура массы приобретает механические свойства предельно концентрированной суспензии, а число контактов, по которым действуют молекулярные силы, будет максимальным. Увеличение содержания воды в системе ослабляет силы взаимодействия между частицами массы, которая постепенно теряет связность и приобретает свойства суспензии при влажности примерно равной максимальной капиллярной. Зависимость механических свойств масс от влагосодержания является основой для определения пластичности глин и керамических масс по всем известным методам: Штарка, Земятченского, Куманина-Броньяра, Аттерберга и др. Метод Аттерберга, по сути, положен в основу метода определения числа пластичности глин по ГОСТ 5499-59, с тем лишь отличием, что верхний предел пластичного состояния (нижний предел текучести) определяется на приборе А.М. Васильева. Нижний предел пластичного состояния (граница раскатывания) соответствует консистенции, при которой глина перестает раскатываться в сплошные жгуты. Разница между значениями абсолютной влажности, соответствующими верхнему и нижнему пределам пластичности, дает значение *числа пластичности*. Если предположить, что нижнему пределу пластичности соответствует наименьшая капиллярная влажность, а верхнему пределу пластичности – максимальная капиллярная влажность, то оказывается, что

*число пластичности глин или других пластичных керамических материалов соответствует значению капиллярно-подвижной воды, которую может удерживать данная дисперсная система.*

Обычно, чем пластичнее глина, тем шире интервал влажности, в котором проявляется ее пластические свойства и связность. Конечно, подобное суждение не совсем приемлемо для глинозема и глиноземсодержащих шихт различной дисперсности, так как интервал, в котором эти материалы проявляют связность, будет сравнительно небольшим и причиной тому является сферолитное строение частиц глинозема, обладающих большой

внутренней поверхностью и адсорбционной способностью. Субъективность органолептического метода определения границы раскатывания или нижнего предела пластичности для таких материалов не позволяет определить механические свойства масс при наименьшей капиллярной влажности.

Использование же инструментальных методов физико-химической механики дисперсных структур, и в частности, конического пластометра П.А. Ребиндера позволяет определить пластическую прочность масс в широком диапазоне изменения влажности.

## **2.10. Определение пластической прочности керамических масс и цементного теста**

Пластическая прочность керамических масс и различных вяжущих систем характеризует их условное предельное напряжение сдвига, которое зависит от ряда факторов. К числу таких факторов прежде всего следует отнести влажность, дисперсность твёрдой фазы, время контакта твёрдой фазы с водой, а также фазовый состав дисперсной системы.

Дисперсные системы, приготовленные на основе цемента (тесто, растворы, бетон) длительное время находятся в пластичном состоянии и обладают коагуляционной структурой. Прочность свежеприготовленного цементного теста мала, но она быстро увеличивается и первое упрочнение теста, известное под названием «схватывание», обычно начинается через несколько минут или часов после затворения и проявляется в том, что смесь теряет подвижность, тесто затвердевает и превращается в цементный камень.

Схватывание и твердение – результат химического взаимодействия между составляющими цемента и водой затворения. Продукты этого взаимодействия гелеобразны и представлены чрезвычайно мелкими частицами волокнистой, войлокообразной и пластинчатой формы, которые возникают в поровом пространстве между зёрнами цемента, заполненном сначала водой. Первоначально продукты гидратации образуют пористый массив, который постепенно упрочняется и уплотняется продуктами дальнейшей гидратации. Возникновение стесненного состояния между частицами в поровом пространстве стимулирует процессы перекристаллизации и возникновение кристаллических сростков, в результате чего коагуляционная структура цементного теста трансформируется сначала в конденсационную и далее – в кристаллизационную. Каждый вид структуры характеризуется определенным уровнем организации и прочности, поэтому основные свойства таких структур оцениваются с помощью структурно-механических характеристик.

Достаточно эффективно свойства твердеющего цементного теста можно оценивать по такой структурно-механической характеристике,

как *пластическая прочность*, которая определяется по методу конического пластометра. Сущность этого метода заключается в определении кинетики погружения конуса в исследуемую дисперсную систему под действием постоянной нагрузки  $F$ . При погружении конуса в исследуемый материал в нем возникают напряжения, препятствующие внедрению конуса в материал.

Предельное напряжение сдвига или пластическая прочность массы  $P_m$  соответствует наибольшему возможному статическому напряжению, возникающему в массе, когда приложенная к системе внешняя сила уравнивается пластической прочностью структуры массы и погружение конуса в массу под действием этой силы прекращается.

### 2.10.1. Конструкция конического пластометра

Конический пластометр предназначен для определения пластической прочности достаточно жестких и пластичных масс, и схема его конструкции представлена на рис. 2.9.

Основными деталями пластометра являются штатив, стержень с конусом и индикатор. В приборе используются два конуса с углами при вершине в осевом сечении  $30^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $90^\circ$ , высотой 25 мм. Конус с углом при вершине  $30^\circ$  применяется при исследовании жестких и прочных масс. Чашка для исследуемых масс должна иметь высоту 30–50 мм и диаметр не менее 50 мм. При исследовании кинетики твердения цемента необходимо использовать чашку с диаметром 100 мм. Для замера глубины погружения конуса используется индикатор часового типа с ценой деления 0,01 мм и пределом измерения 10 мм. Для конуса высотой 25 мм предусмотрена возможность использования индикатора при любой глубине погружения конуса.

### 2.10.2. Методика определения пластической прочности

Увлажненная до определенной влажности и тщательно перемешанная масса помещается в чашку и уплотняется до водонасыщенного состояния (для жестких масс можно использовать пресс). Поверхность массы в чашках должна быть ровной. Чашка с массой помещается на площадку штатива таким образом, чтобы вершина конуса пластометра, подведенная к поверхности массы в чашке, находилась в центре этой поверхности. Стержень с конусом фиксируется винтом, а стрелка индикатора выводится на нулевое значение. Начальная масса подвижной части пластометра (стержня, площадки, конуса) имеет некоторую величину, и первое погружение конуса производится при этой нагрузке. Для того чтобы конус начал погружаться в массу необходимо ослабить фикс-

сатор стержня. Максимальное погружение конуса определяется по шкале индикатора через 10–20 секунд погружения, после чего стержень снова фиксируется. Глубину погружения записывают в таблицу. Далее на площадку стержня устанавливается новая нагрузка и вновь определяется глубина погружения конуса при новой суммарной нагрузке. Для получения достоверного результата необходимо провести определения при 5–7 различных нагрузках, величину которых увеличивают при каждом определении.

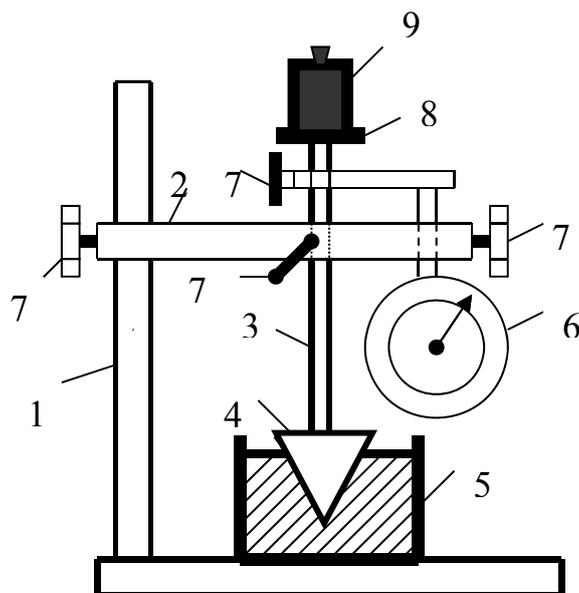


Рис. 2.9. Схема конического пластометра:

1 – штатив; 2 – планка-держатель; 3 – стержень; 4 – конус; 5 – чашка с массой;  
6 – индикатор; 7 – винты-фиксаторы; 8 – площадка; 9 – гири разновеса

Пластическая прочность массы определяется по формуле:

$$P_m = K_\alpha \frac{F}{h^2}, \text{ Па,}$$

где  $F$  – нагрузка в граммах;

$h$  – глубина погружения конуса, мм;

$K_\alpha$  – константа конуса.

Схема сил, действующих на массу при погружении конуса под действием нагрузки  $F$ , представлена на рис. 2.10.

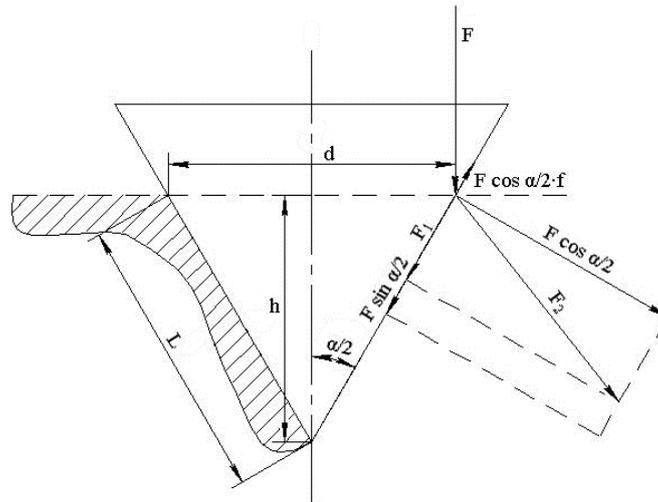


Рис. 2.10. Схема сил, действующих на массу при погружении конуса

Сила  $F$  раскладывается на две составляющие: силу, действующую по образующей конуса –  $F \sin \alpha/2$  и силу нормального давления конуса на массу –  $F \cos \alpha/2$ . Под действием этой силы возникает сила трения  $F \cdot f \cos \alpha/2$ , которая направлена против силы  $F \sin \alpha/2$  и уменьшает её до величины

$$F_1 = F \sin \alpha/2 - F \cdot f \cos \alpha/2.$$

Слагая квадраты составляющих сил и упрощая выражение, получим:

$$F_2 = F \sqrt{1 - 2f + \cos^2 \alpha/2}.$$

Пластическая прочность массы определяется из соотношений:

$$P_m = \frac{F_2}{S_{\text{бок}}} = K_\alpha \cdot \frac{F}{S_{\text{бок}}},$$

$$S_{\text{бок}} = \frac{1}{2} \pi \cdot dL = \frac{\pi h^2 \sin \alpha/2}{\cos^2 \alpha/2},$$

$$P_m = \frac{\sqrt{1 - 2f + \cos^2 \alpha/2}}{\pi \sin \alpha/2} \cdot \cos^2 \alpha/2 \cdot \frac{F}{h^2}.$$

Из этой формулы следует, что значение константы конуса  $K_\alpha$  определяется из выражения:

$$K_\alpha = \frac{\sqrt{1 - 2f + \cos^2 \alpha/2}}{\pi \sin \alpha/2} \cdot \cos^2 \alpha/2.$$

При определении пластической прочности различных по своим свойствам масс используются конуса с углом при вершине  $30^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $90^\circ$  с учётом силы трения, возникающей при контакте образующей конуса с исследуемой массой, расчётные значения  $K_\alpha$  представлены в табл. 2.7.

Таблица 2.7

Угол при вершине конуса	Значения $K_\alpha \cdot 10^{-4}$ при коэффициенте трения $f$			
	$f=0,1$	$f=0,2$	$f=0,3$	$f=0,4$
30°	1,032	0,916	0,798	0,678
45°	0,638	0,565	0,490	0,411
60°	0,429	0,379	0,326	0,270
90°	0,202	0,177	0,150	0,119

Из формулы расчёта  $P_m$  следует, что зависимость  $h^2 = f(F)$  выражается прямой, проходящей через начало координат. Поэтому по результатам опыта строится графическая зависимость  $h^2 = f(F)$ : из начала координат и экспериментальные точки проводится прямая. Затем выбирается одно из измерений  $(h^2, F)$ , точка которого лежит на прямой, или любая другая точка на этой прямой и производится расчет значения  $P_m$  по вышеприведённой формуле.

Определение зависимости  $P_m = f(W)$  проводилось для всех шихт, приведенных в табл. 2.9, и результаты исследований для наиболее представительных шихт изображены на рис. 2.14.

При замерах пластической прочности масс, в принятую методику внесено одно существенное изменение. Суть его заключается в том, что испытываемая масса помещалась в обойму с боковым отверстием 3 мм и затем уплотнялась до состояния, когда из отверстия начинала выходить масса или появлялась жидкость (у жестких и тощих масс). Необходимость предварительного уплотнения масс практически до двухфазного состояния повышает точность определения  $P_m$ .

Процесс придания формы дисперсной системе всегда связан с решением следующей проблемы: при какой влажности материала и при каких соответствующих динамических усилиях формования необходимо осуществлять данный процесс с тем, чтобы обеспечить получение продукта на этой технологической стадии с максимально высокой объемной концентрацией твердой фазы и механической прочностью, обеспечивающей возможность обработки продукта на последующих стадиях.

### 2.11. Расчет фазового состава дисперсного материала

Для определения фазового состава материала, т. е. объемного содержания твердой, жидкой и газообразной фаз, выраженных в относительных единицах, необходимо знать влажность, кажущуюся (насыпную) и истинную плотность материала. При расчете фазового состава

исходят из положения, что сумма объемных долей твердой ( $K_t$ ), жидкой ( $K_j$ ) и газообразной ( $K_g$ ) фаз равна 1:

$$K_t + K_j + K_g = 1.$$

Если используется влажный материал, то сначала определяется кажущаяся плотность влажного материала:

$$\rho_{вл} = m_{вл} / V,$$

а затем рассчитывают кажущуюся плотность сухого материала:

$$\rho_c = \rho_{вл} / (1 + W_{абс}), \text{ г/см}^3,$$

где  $W_{абс}$  – абсолютная влажность материала, отн. ед.

Объемная доля твердой фазы определяется из отношения кажущейся плотности образца к истинной плотности материала:

$$K_t = \rho_c / \rho_{и}, \text{ отн. ед.}$$

Объемная влажность  $W_{об}$  или объемная доля жидкой фазы определяется по формуле:

$$W_{об} = K_j = W_{абс} \cdot \rho_c, \text{ отн. ед.}$$

Если жидкой фазой является не вода, а какая-либо другая жидкость, то:

$$K_j = W_{абс} \cdot \rho_c / \rho_{ж}, \text{ отн. ед.}$$

Объемное содержание газовой фазы или пористость образца определяется по разности:

$$K_g = 1 - (K_t + K_j), \text{ отн. ед.}$$

Для сухого, сыпучего, т. е. двухфазного материала баланс объемных долей имеет вид:  $K_t + K_g = 1$  и из этого выражения определяется объемная доля газовой фазы  $K_g$  при известном значении  $K_t$ .

## 2.12. Фазовая диаграмма процесса уплотнения влажной дисперсной системы

Весьма полезную информацию о процессе уплотнения керамических масс можно получить, если изобразить соотношение всех трех фаз дисперсной системы на тройной диаграмме (рис. 2.19). Зависимости, представленные на рисунке, показывают процесс уплотнения массы из Родионовской глины (1), масс Богашевского (2) и Прокопьевского (3) заводов. Массы на основе других исследованных материалов располагаются в промежутках между зависимостями 1–3. Необходимо отметить, что эти зависимости характеризуют уплотнение масс, обладающих максимальной влажностью, при соотношении  $(K_j + K_g) / K_t \approx 1$  или при соотношении размеров частиц и газожидкостной прослойки между частицами также равном единице. Более детально процесс уплотнения рассмотрим на

примере Родионовской глины. При абсолютном влагосодержании глины  $W_a = 0,335$ , объемная концентрация фаз составляет: твердой  $K_t = 0,480$ , жидкой –  $K_{ж} = 0,397$ , газообразной –  $K_r = 0,123$ . На тройной диаграмме состав этой массы изображается точкой  $K$ . Другие составы по табл. 2.14 располагаются на кривой в интервале между точками  $(K-a)$ . В точке  $a$  объемное содержание жидкой фазы  $K_{ж} = 0,26$  и соответствует наименьшей капиллярной влажности  $W_{нкв} = 0,142$  (14,2 %). Таким образом, на участке кривой  $(K-a)$  изображено соотношение фаз глиняной массы, доведенной до критической плотности при критическом давлении прессования с различным начальным влагосодержанием.

В начальный момент приготовления массы, после приливания воды в порошок и перемешивания, происходит механический захват воздуха и масса представляет собой рыхлый, влажный, агрегатированный материал с насыпной плотностью 1100–1200 кг/м<sup>3</sup>. Расчеты показывают, что содержание газовой фазы в таком материале составляет  $K_r = 0,25–0,27$ . Поэтому для массы из Родионовской глины с содержанием жидкой фазы  $K_{ж} = 0,335$ , соотношение между фазами изображается точкой  $f$ . Если такую массу подвергнуть уплотнению, то в результате удаления газовой фазы из системы при  $K_{ж} = const$ , изменение соотношения фаз при предварительном уплотнении изображается прямолинейным отрезком  $f-K$ , т. е. до достижения критической плотности массы при соответствующем влагосодержании. При меньшем влагосодержании массы ( $K_{ж} = 0,372$ ), изменение соотношения фаз при предварительном уплотнении изображается отрезком  $e-p$  до пересечения его с кривой  $a-K$ .

При содержании жидкой фазы  $K_{ж} = 0,26$ , соответствующем  $W_{нкв}$ , изменение соотношения фаз изобразится отрезком  $d-a$ . Последнее подсказывает нам, что при уплотнении влажных керамических масс наибольший эффект достигается при влажности массы, равной наименьшей капиллярной, так как спрессованные или сформованные при такой влажности изделия будут обладать максимальной концентрацией твердой фазы при минимальном содержании жидкой фазы и практически полном отсутствии газовой фазы. Аналогичные закономерности поведения при уплотнении справедливы и для всех других исследованных керамических масс.

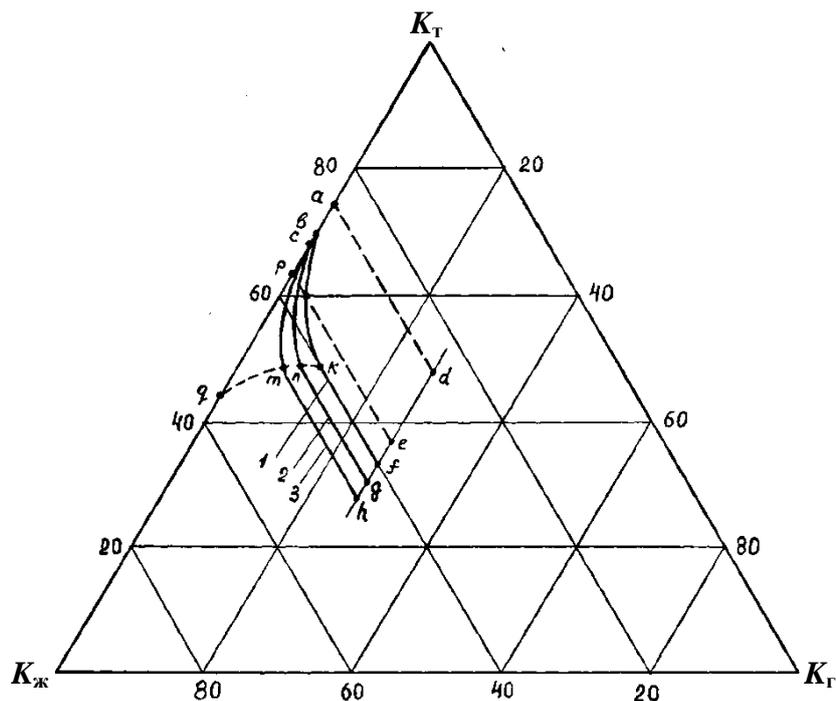


Рис. 2.19. Изменение соотношения фаз при уплотнении керамических масс: 1 – масса на основе Родионовской глины; 2 – масса Богашевского керамического завода; 3 – масса Прокопьевского фарфорового завода

Анализ графических зависимостей, представленных на рис. 2.19, позволяет выявить одну особенность при изменении фазовых соотношений в различных керамических массах, которая заключается в том, что массы, обладающие большей водоудерживающей способностью, в состоянии при  $(K_{ж} + K_{г})/K_{т} \approx 1$  связывают большее количество воды и кривая фазовых изменений при уплотнении сдвинута в сторону более высоких значений  $K_{ж}$ . При этом минимальное содержание твердой фазы в массе соответствует значению  $K_{т} = 0,47-0,49$  (на кривых 1–3 точки  $k, n, m$ ). Если в массе, содержащей минимальное количество твердой фазы, увеличить количество жидкой фазы, то такая масса переходит в новое качественное состояние – суспензию. Ориентировочно этот переход изображен пунктирной кривой  $k-n-m-q$ .

Таким образом, на основании проведенных исследований по компрессионному уплотнению керамических масс, можно сделать вывод о том, что метод компрессионных испытаний, также как и метод капиллярной пропитки, является весьма простым, надежным и достаточно информативным инструментальным методом исследования трехфазных дисперсных систем, поведение которых при уплотнении предопределяется, в основном, минеральным составом, размером частиц и гранулометрическим составом твердой фазы дисперсной системы.

### **3. Формуемость влажных дисперсных систем и основы управления процессом структурообразования изделий при пластическом формовании**

Пластическое формование заготовок изделий на основе различных дисперсных систем является одним из наиболее распространенных способов придания необходимой формы и размеров этим изделиям. Реализуется способ пластического формования в основном двумя методами – формованием изделий вращающимися шаблонами в металлических или гипсовых формах и протяжкой или продавливанием пластичных масс через профилирующий мундштук. Первый метод является преобладающим в фарфоровой промышленности, второй – широко используется при формовании глиняного кирпича, огнеупоров, различных изделий из технической керамики, при переработке пластических масс и резиновых смесей, в пищевой промышленности и при гранулировании разнообразных дисперсных систем. Простота используемого оборудования, возможность быстрой переналадки на выпуск изделий различного профиля позволили внедрить экструзионный метод формования в технологию асбестоцементных изделий.

Несмотря на достаточно глубокую научную проработку вопросов пластического формования и наличие основ теории процессов подготовки, регулирования и формования керамических масс, в практике использования экструзионного пластического формования влажных дисперсных систем зачастую возникают проблемы, связанные с получением качественных, бездефектных формовок и обусловленные, прежде всего, свойствами формуемой массы, степенью ее однородности и совершенством используемых формовочных машин.

Влажные керамические массы являются типичными гетерогенными системами, которые при внешнем механическом воздействии, находясь в объемно-напряженном состоянии, способны изменять свой фазовый состав вследствие фильтрационного перемещения жидкой фазы из более напряженных участков в менее напряженные. Последнее является основной причиной образования массы с дефектной структурой, обусловленной локальной неоднородностью физических (плотность, влажность) и реологических свойств. Полуфабрикат, сформованный из такой массы, будет содержать весь набор дефектов, которые весьма резко проявятся при сушке и обжиге изделий. Таким образом, проблема обеспечения однородности свойств масс на весь период пребывания их в объемно-напряженном состоянии, является важнейшей проблемой теории и практики пластического формования.

### 3.1. Взаимосвязь фильтрационных и реологических свойств дисперсных систем

Взаимосвязь между фильтрационными и реологическими свойствами дисперсных систем можно установить на основе сопоставимого анализа физической сущности и механизмов движения жидкости через пористую среду и течения жидкости или вязкопластичной системы через единичный капилляр.

В соответствии с уравнением Дарси, исследовавшим движение жидкости через песок, скорость движения жидкости прямо пропорциональна коэффициенту фильтрации и градиенту действующего напора или давления:

$$v_{\phi} = k_{\phi} \frac{\Delta P}{h \rho_{\text{ж}} g} = k_{\phi} J, \quad (3.1)$$

где  $v_{\phi}$  – скорость фильтрации жидкости, м/с;

$k_{\phi}$  – коэффициент фильтрации, м/с;

$\Delta P$  – сопротивление пористого слоя, Па;

$h$  – высота слоя, м;

$g$  – ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>;

$J$  – гидравлический градиент, м/м.

Позднее, исследованиями грунтоведов было установлено отклонение от закона Дарси при движении жидкости через более плотные и тонкодисперсные грунты (глины). Суть этого отклонения заключается в том, что вода в порах глинистого грунта начинает перемещаться после создания некоторого начального напора  $J_0$  (рис. 3.1) и при дальнейшем увеличении напора скорость фильтрации жидкости линейно увеличивается. Следовательно, для глин и подобных ей материалов, зависимость скорости фильтрации от гидравлического градиента подчиняется уравнению:

$$v_{\phi} = k_{\phi} (J - J_0) \quad (3.2)$$

С уменьшением начальной влажности глины, величина начального напора  $J_0$  увеличивается, однако это увеличение практически не сказывается на характере зависимости  $v_{\phi} = f(J)$ . Основными причинами отличия процесса фильтрации воды через пески и глины является их дисперсность, водоудерживающая способность и специфика передачи гидростатического давления жидкостью, находящейся в поровом пространстве материала. Дисперсность материала и его гранулометрический состав определяют величину порового пространства и размер капилляров, по которым происходит движение жидкости. Кварцевые пески, независимо от степени их дисперсности, обладают жестким, практически не уплотняющимся при воздействии давления, структурным каркасом и движение жидкости в них практически не осложняется процессом уплотнения структурного каркаса.

Вода, являясь также практически несжимаемым веществом, способна передавать гидростатическое давление по всему объему и высоте фильтровального слоя. Поэтому скорость фильтрации воды в песках пропорциональна коэффициенту фильтрации и действующему градиенту давления, причем с увеличением дисперсности песка, коэффициент фильтрации будет уменьшаться, и зависимость  $v_{\phi} = f(J)$  будет представлять собой веер прямых, исходящих из начала координат.

Глины, керамические массы и другие подобные им тонкодисперсные материалы необходимо рассматривать как системы, состоящие из двух частей – относительно грубодисперсного структурного каркаса и тонкодисперсного порового вещества, заполняющего поровое пространство, образованное структурным каркасом.

Такое, чисто условное, представление о дисперсной системе позволяет глубже проникнуть в познание сущности и механизма фильтрации жидкости в таких системах и установить взаимосвязь между деформационными и фильтрационными процессами в случае внешнего механического воздействия на рассматриваемые системы. Кроме того, как отмечалось в разделе 2.2, основная роль в удержании влаги дисперсной системой принадлежит ее наиболее тонкой части, с размером частиц менее 1 мкм (формула 2.5). При увлажнении таких материалов поровое вещество, связывая практически всю воду, превращается в поровую суспензию, свойства которой будут оказывать решающее влияние на процесс фильтрации жидкой фазы, поскольку наряду с фильтрационными перемещениями воды будет наблюдаться и аналогичное перемещение поровой суспензии, которое будет оказывать значительное влияние на развитие процесса фильтрации в целом и на деформационное поведение системы.

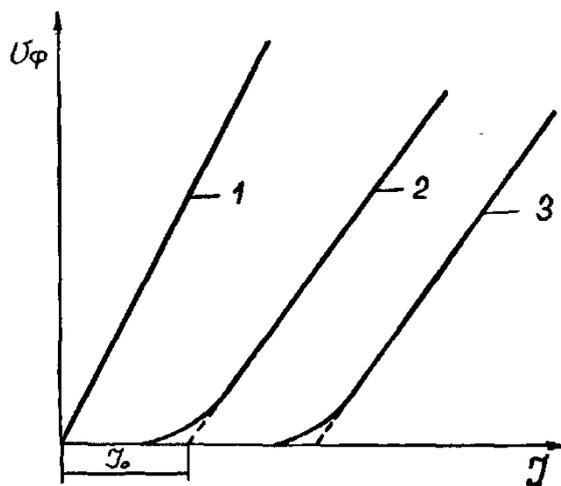


Рис. 3.1. Зависимость скорости фильтрации жидкости  $v_{\phi}$  от гидравлического градиента  $J$  и начальной влажности материала:  
1 – песок, 2 – глина с  $W_1$ , 3 – глина с  $W_2$  ( $W_2 < W_1$ )

Для того чтобы начался процесс фильтрации жидкости через слой влажной дисперсной системы, необходимо приложить определенное давление, которое будет воздействовать и на жидкость, и на твердую фазу. Богатый опыт, накопленный грунтоведами в области механики и реологии грунтов, а также в технологии асбестоцемента, позволяет нам рассмотреть во взаимосвязи механизмы процессов фильтрации, деформации и уплотнения дисперсных систем. В отличие от грубодисперсных систем, фильтрационное движение жидкости в тонкодисперсных системах начнется после предварительного консолидационного уплотнения ее до двухфазного состояния и преодоления гидравлического сопротивления, оказываемого поровым пространством твердой фазы. Этим и можно объяснить наличие начального градиента напора  $J_0$  при движении воды через глинистые грунты.

Принцип Терцаги, который лежит в основе классической механики грунтов, гласит, что всякая объемная деформация грунта является результатом изменения только его пористости. В случае, если в порах деформируемого грунта содержится вода, она должна перемещаться в грунте в соответствии с изменением его пористости. Следовательно, при объемной деформации изменяется соотношение между содержанием твердой и жидкой фаз. Если сжимается грунт, поры которого частично заполнены водой, то сначала будет происходить уменьшение объема его пор, и когда объем пор станет равным объему заключенной в них воды, грунт станет практически несжимаемым (критическая плотность). Дальнейшее уплотнение этого грунта будет возможным только при условии выжимания воды из его пор и фильтрационного движения воды по порам грунта. На рис. 3.2 изображена модель (по Терцаги-Бернею) двухфазной водонасыщенной дисперсной системы, скелет или структурный каркас которой имитируется двумя свинцовыми пластинами 3 и пружиной 4 между ними. Свинцовые пластины под действием давления могут необратимо деформироваться, моделируя смятие твердых частиц в месте контакта и появление остаточных деформаций. Пружина моделирует упругость каркаса системы. Модель помещена в стальной сосуд 1, заполненный водой. Сжимающая нагрузка на систему передается поршнем 2, а давление, возникающее в воде, контролируется манометром 7. Сопротивление, оказываемое движению жидкости через грубодисперсную часть системы, то есть через структурный каркас, моделируется перфорированным свинцовым диском 5, а сопротивление тонкодисперсной части системы, то есть порового вещества, моделируется клапанной системой 6, расположенной в днище стального сосуда. Давление  $\sigma_m$ , приложенное к поршню, передается воде и твердому каркасу системы:

$$\sigma_m = \sigma_b + \sigma_s, \quad (3.3)$$

где  $\sigma_b$  – давление, возникающее в воде;

$\sigma_s$  – давление, уплотняющее скелет системы (эффективное давление).

В любой момент времени воздействия давления на систему, сумма  $(\sigma_b + \sigma_s)$  остается постоянной и равной полному давлению  $\sigma_m$ , действующему на систему. В начальный момент приложения давления, вследствие несжимаемости воды, давление будет восприниматься водой и  $\sigma_s \approx 0$ .

Как только величина давления воды преодолет сопротивление клапанной системы, становится возможным ее выход из стального сосуда; при  $\sigma_m = const$ , давление воды в системе уменьшается и увеличивается давление, действующее на скелет системы. Это давление будет сжимать твердую фазу и уплотнять ее до тех пор, пока из системы не будет удалена капиллярно-подвижная вода. Предел уплотнения твердой фазы, как показывают проведенные исследования по капиллярной пропитке материалов и их компрессионного уплотнения, будет достигаться при влажности материала, равной наименьшей капиллярной.

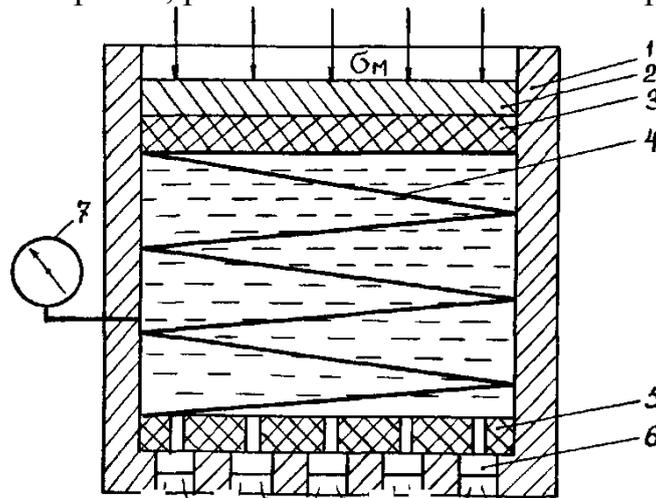


Рис. 3.2. Сжатие модели водонасыщенной дисперсной системы (по Терцаги-Бернею)

Особенностью компрессионного уплотнения реальных, водонасыщенных дисперсных систем является возможность фильтрационного перемещения не только жидкой фазы, но и поровой суспензии. Увлекаемые фильтрационным потоком воды мельчайшие частицы твердой фазы способны увеличить гидравлическое сопротивление порового пространства дисперсной системы, которое может существенно повлиять на скорость фильтрации жидкости, либо, выходя с потоком жидкости из объема дисперсной системы на поверхность, будет увеличивать неоднородность системы. Снижение однородности керамической массы при

пластическом формовании приведет к изменению деформационных характеристик и к ухудшению формовочных свойств массы. Расслоение и снижение однородности керамических масс можно предотвратить путем целенаправленного воздействия на коллоидно-химические и реологические свойства поровой суспензии.

Закономерности фильтрационного движения жидкости в пористых средах можно исследовать, используя закон и уравнение Пуазейля:

$$V = \frac{\pi \cdot \Delta P \cdot r^4}{8\mu \cdot h}, \quad (3.4)$$

где  $V$  – расход жидкости;

$\Delta P/h$  – градиент давления;

$h$  – длина канала (капилляра);

$r$  – гидравлический радиус канала пористой среды;

$\mu$  – коэффициент динамической вязкости жидкости.

Поскольку уравнение Пуазейля справедливо для единичного капилляра, при определении объемной скорости жидкости необходимо подставлять значение гидравлического радиуса капилляра, который образует стопа капилляров пористой среды. Разделив обе части уравнения на площадь поперечного сечения канала с гидравлическим радиусом, получим:

$$v_{\phi} = \frac{r^2}{8\mu} \frac{\Delta P}{h} = k'_{\phi} \frac{\Delta P}{h}, \quad (3.5)$$

где  $v_{\phi}$  – линейная скорость фильтрации жидкости;

$k'_{\phi} = r^2/(8\mu)$  – коэффициент фильтрации жидкости.

В уравнениях (3.1) и (3.5) значения коэффициентов фильтрации отличается на величину:

$$k'_{\phi} = k_{\phi} \rho_{ж} g, \quad (3.6)$$

так как в уравнении (3.1) используется гидравлический уклон, а в уравнении (3.5) градиент давления, которые имеют разные размерности.

Уравнение Пуазейля используется также при определении скорости истечения жидкости или упруго-вязко-пластичных масс методом капиллярной вискозиметрии. В этом случае, скорость истечения жидкости через капилляр будет равна:

$$v_{н} = \frac{r^2}{8\mu} \frac{\Delta P}{h} = k_{н} \frac{\Delta P}{h} \quad (3.7)$$

При течении упруго-вязко-пластичных масс через капилляр наблюдается такое же отклонение, как и в случае фильтрации жидкости

через глинистые грунты. На рисунке 3.3 приведена графическая зависимость скорости истечения жидкости и керамической массы от приложенного давления.

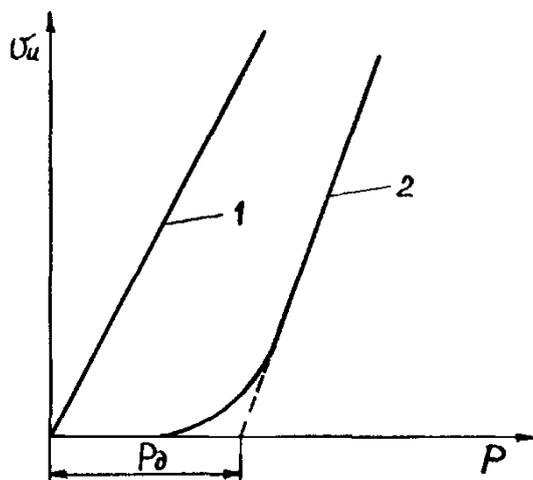


Рис. 3.3. Зависимость скорости истечения жидкости (1) и керамической массы (2) от приложенного давления

Если скорость истечения жидкости мгновенно и линейно реагирует на изменение величины давления, то устойчивое истечение керамической массы начинается только после нагружения системы до величины  $P_d$  — динамического предела текучести. В этом случае скорость истечения можно определить по формуле:

$$v_u = \frac{r^2}{8\mu} \frac{P - P_d}{h} \quad (3.8)$$

С учетом закономерностей, наблюдаемых при фильтрационном перемещении жидкостей в дисперсных системах при действии давления на систему, можно сделать вывод, что при истечении керамических масс проявляется механизм, который весьма близок к механизму фильтрационного движения жидкости по поровому пространству дисперсной системы. При нагружении керамической массы, находящейся в капиллярном вискозиметре, действующее давление в первую очередь воспринимается поровой суспензией, и она начинает перемещаться в полостях структурного каркаса. Последнее можно наглядно проиллюстрировать примером, когда делается попытка заставить двигаться влажный песок, асбестоцементную суспензию или какой-либо другой непластичный материал через капилляр вискозиметра. У таких материалов действующее давление также воспринимается жидкостью, и она выжимается из дисперсной системы, оставляя уплотненный слой твердого материала. Поровая суспензия обладает значительно большей вязкостью, чем вода и скорость ее движения в поровом пространстве структурного каркаса бу-

дет небольшой. Но этого оказывается достаточно, чтобы действующее давление начал воспринимать и структурный каркас, после чего керамическая масса, как практически гомогенная система, начинает течь через капилляр. Устойчивого течения массы можно достичь только при давлениях, больших динамического предела текучести.

Из уравнений 3.7 и 3.8 видно, что скорость истечения жидкости или керамической массы, помимо давления, зависит от радиуса капилляра и вязкости материалов. Если вместо скорости истечения использовать градиент скорости или скорость деформации, то эти величины будут зависеть только от вязкости вещества. Скорость деформации можно определить из уравнения:

$$\frac{dv}{dx} = \frac{4v}{\pi r^3 \tau}, \quad (3.9)$$

где  $v/\tau$  – линейная скорость движения вещества через капилляр с радиусом  $r$ .

Подставляя значения скорости деформации вместо скорости истечения в уравнения 3.7 и 3.8, получим:

- для жидкостей (закон Ньютона):

$$P = \mu \frac{dv}{dx} \quad (3.10)$$

- для керамических масс (закон Шведова-Бингама)

$$P - P_d = \mu \frac{dv}{dx} \quad (3.11)$$

Тем не менее, использование уравнений 3.7 и 3.8 удобно для проведения сопоставимого анализа процессов фильтрации жидкости через дисперсные системы и процессов истечения через капилляр.

Если допустить, что давление, приложенное к влажной дисперсной системе, практически не изменяется по высоте слоя сжимаемой дисперсной системы, то вместо градиента давлений или напоров можно использовать просто действующие давления и выражения 3.2 и 3.8 можно представить в виде:

$$v_n = \frac{r^2}{8\mu} (P - P_d) = k_d (P - P_d) \quad (3.12)$$

$$v_\phi = k_\phi (P - P_0) \quad (3.13)$$

Если фильтрацию жидкости через слой дисперсной системы и истечение керамической массы через капилляр вискозиметра проводить

при равных давлениях, то есть  $(P - P_0) = (P - P_d)$ , то, сопоставляя выражения 3.12 и 3.13, получим:

$$\frac{v_{и}}{v_{ф}} = \frac{k_{ф}}{k_{и}}, \quad (3.14)$$

откуда

$$v_{ф} = \frac{k_{ф}}{k_{и}} v_{и} \text{ или } v_{и} = \frac{k_{и}}{k_{ф}} v_{ф}. \quad (3.15)$$

Полученные соотношения характеризуют взаимосвязь между фильтрационными и реологическими свойствами дисперсной системы и позволяют сделать чрезвычайно важный для теории и практики пластического формования вывод: *для успешного проведения процесса пластического формования необходимо строгое соответствие скоростей истечения массы (или скорости ее деформации) и фильтрации жидкой фазы через структуру массы.*

### 3.2. Методы оценки формовочных свойств керамических масс

Пластическое формование различных керамических масс основано на явлении пластической деформации массы при воздействии внешних сил. Величина действующей на влажную систему силы предопределяет уровень развития деформационных процессов. Количественное описание деформационных свойств влажных дисперсных систем основано на методе модельного отображения деформационных свойств тела, исходящего из представления, что эти свойства определяются сочетанием упругих, вязких и пластических деформаций. Упругие свойства тел отображают моделью в виде упругого элемента – пружины, подчиняющегося закону Гука, вязкие свойства тел отображают моделью в виде цилиндра, наполненного жидкостью, в которую погружается дырчатый поршень (закон Ньютона), пластические свойства отображаются элементом сухого трения, подчиняющимся закону Сен-Венана. Эти три элемента можно соединить в самых различных сочетаниях, которые будут отображать различные проявления упруговязкопластичных свойств тела.

Используя модель тела Максвелла-Шведова-Кельвина, Сегалова и Ребиндер предложили уравнение, связывающее напряжения сдвига и деформации:

$$\varepsilon' = \frac{P}{E_1} + \frac{P}{E_2} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{E_2 \tau}{\eta_2}\right) \right] + \frac{P - P_{k1}}{\eta_1} \tau, \quad (3.16)$$

где  $\varepsilon'$  – суммарная относительная деформация;

$P$  – напряжение сдвига, Па;

$E_1$  – модуль быстрой эластической деформации, Па;  
 $E_2$  – модуль медленной эластической деформации, Па;  
 $P_{k1}$  – условный статический предел текучести, Па;  
 $\eta_1, \eta_2$  – вязкость неразрушенной и разрушенной структур, Па×с;  
 $P / E_1 = \varepsilon'_0$  – быстрая эластическая деформация;

$\varepsilon'_2 = \frac{P}{E_2} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{E_2 \tau}{\eta_2}\right) \right]$  – медленная эластическая деформация;

$\varepsilon'_1 \tau = \frac{P - P_{k1}}{\eta_1} \tau$  – пластическая деформация.

Суммарная деформация системы составляет:

$$\varepsilon' = \varepsilon'_0 + \varepsilon'_2 + \varepsilon'_1 \tau \quad (3.17)$$

С.П. Ничипоренко на основе экспериментальных исследований деформационных процессов дисперсий глин установил, что по характеру развития трех видов деформаций, вычисленных на основе уравнения 3.16, в сопоставимых условиях ( $P = 0,2$  МПа,  $\tau = 1000$  с) можно выделить следующие шесть механических типов структур:

нулевой	$\varepsilon'_0 > \varepsilon'_2 > \varepsilon'_1 \tau$
первый	$\varepsilon'_2 > \varepsilon'_0 > \varepsilon'_1 \tau$
второй	$\varepsilon'_2 > \varepsilon'_1 \tau > \varepsilon'_0$
третий	$\varepsilon'_0 > \varepsilon'_1 \tau > \varepsilon'_2$
четвертый	$\varepsilon'_1 \tau > \varepsilon'_0 > \varepsilon'_2$
пятый	$\varepsilon'_1 \tau > \varepsilon'_2 > \varepsilon'_0$

Тип структуры определяет поведение массы при пластическом формовании. Преобладающее развитие быстрых эластических деформаций (0, 3 структурно-механический тип (СМТ)) указывает на плохую формуемость керамических масс. Массы с преобладающим развитием медленных эластических деформаций (1, 2 СМТ), обладают хорошей формуемостью. Массы, с преобладающим развитием пластических деформаций (4, 5 СМТ), легко деформируются и проявляют склонность к пластическому разрушению и свилеобразованию.

Классификация керамических масс на шесть структурно-механических типов положена в основу регулирования формовочных

свойств. Однако этот метод оценки формовочных свойств обладает недостатками, среди которых необходимо отметить следующие:

- величина суммарных деформаций не превышает 0,5 мм при определении их на очень малых скоростях деформации, то есть метод приемлем для практически неразрушенных структур;
- быстрая эластическая деформация определяется в течение одной секунды после нагружения любой системы;
- не соблюдается условие линейности зависимости деформаций от действующего напряжения;
- исследуемая масса, помещаемая между двумя рифлеными пластинками пластометра Д.М. Толстого, уплотняется при удельном давлении 0,2 МПа, независимо от влажности массы;
- большая длительность эксперимента, сложность обработки экспериментальных данных и возможность субъективизма при использовании методики.

Из перечисленных недостатков метода оценки формовочных свойств керамических масс с использованием структурно-механических характеристик следует, прежде всего, остановиться на несоблюдении условия линейности зависимости деформации от напряжения. Как правило, величины практически всех трех видов деформации при повышении нагрузки на систему опережают увеличение напряжения деформации, в результате чего зависимость  $\varepsilon = f(P)$  получается не линейной, а степенной и этот факт является основной причиной субъективизма методики.

Вполне вероятно, что при действии касательных напряжений в массе, находящейся между двумя тангенциально смещаемыми пластинками, возникают условия для перемещения жидкой фазы из объема массы к плоскости ее среза. Чередующаяся с нагрузкой последующая разгрузка системы позволяет влаге вновь переместиться к плоскости среза, то есть в массу со свойствами, отличающимися от начальных. Цикличность действия нагрузки на массу приводит к тому, что в плоскости среза масса имеет наиболее высокую влажность, которая сказывается на величине деформаций.

Согласно методике, масса, помещаемая между двумя рифлеными пластинками, должна предварительно уплотняться при давлении 0,2 МПа. Если брать массы с оптимальной формовочной влажностью, которая определяется по участку перегиба зависимости пластической прочности от влагосодержания, при величине  $P_m = 0,06-0,10$  МПа, то уплотнение массы при усилиях, более чем в два раза превышающих ее механическую прочность, приведет к выжиманию жидкой фазы. Если же испытываются массы с меньшей влажностью и большей прочно-

стью, то объект исследования может содержать и газовую фазу, что будет значительно искажать развитие деформационного процесса.

Повышение давления прессования масс до 5 МПа приводит к тому, что практически все массы, независимо от начального давления прессования, приобретают свойства с преобладающим развитием пластических деформаций и относятся к 4 и 5 структурно-механическим типам. Таким образом, снижение влагосодержания массы и увеличение ее плотности отражается на механической модели массы и на характере развития деформационных процессов, а, следовательно, и на структурно-механическом типе массы.

В.С. Фадеева также отмечает, что понятия пластичности и формуемости нельзя отождествлять. Под формуемостью она подразумевает способность концентрированной пластичной массы принимать любую заданную форму в условиях сжатия со сдвигом, без нарушения сплошности и дислокации первоначальной структуры. Чем больше диапазон давлений при деформации массы, в котором соблюдается это условие, тем лучше ее формуемость. Для сравнительной оценки формуемости глин В.С. Фадеева предложила эмпирический коэффициент формуемости:

$$R_p = 0,1\alpha(1 - E_s/E_c), \quad (3.18)$$

где  $R_p$  – коэффициент формуемости при напряжении  $P$ ;

$\alpha$  – коэффициент дислокации структуры массы при ее деформации;

$E_s$  – модуль сдвига массы;

$E_c$  – модуль сжатия массы.

Лучшими формовочными свойствами обладают массы при  $R_p = 0$ , то есть при выполнении условия  $E_s = E_c$ . Величина действующих напряжений сжатия, сдвига, формования зависит от влажности массы, и следовательно, оптимальное значение коэффициента формуемости массы может быть получено только при определенной влажности. По этой причине методика определения формуемости по В.С. Фадеевой не получила достаточного распространения. Для оценки формовочных свойств керамических масс в исследовательской и производственной практике необходим некоторый интегральный показатель, который способен отражать весь комплекс свойств исследуемой массы независимо от ее влагосодержания. Основой для выбора такого показателя может быть деформационное поведение масс в объемно-напряженном состоянии с обязательным учетом изменения свойств масс при их деформировании.

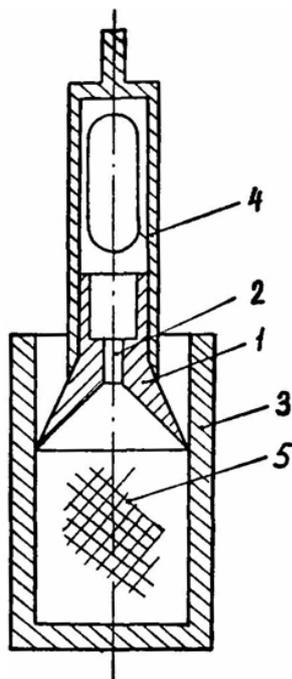
Анализ уравнения 3.16 показывает, что оно справедливо при напряжениях, возникающих в массе, при действии нагрузки большей статического предела текучести. При таких напряжениях масса находится в состоянии

динамического равновесия и характеризуется вязкостью неразрушенной структуры. При пластическом формовании деформация массы осуществляется при напряжениях, равных или больших динамического предела текучести. Уровень действующих напряжений и скоростей деформации переводит систему в качественно новое состояние с предельно разрушенной структурой, с вязкостью примерно в  $10^9$  раза меньшей, чем вязкость ненарушенной структуры. Кроме того, уровень действующих напряжений и скоростей деформации переводит систему в новое состояние деформационного поведения – состояние течения. Состояние пластично-вязкого течения положено в основу реологического метода оценки формовочных свойств керамических масс. Несомненно, этот метод контроля наиболее полно отображает суть явлений, происходящих в керамической массе при ее пластическом формовании. Однако несовершенство используемых конструкций капиллярных вискозиметров и игнорирование факта, что керамическая масса является не сплошной (непрерывной), а дискретной дисперсной системой, не позволили разработать обоснованного и надежного способа контроля формуемости керамических масс, базирующегося на реологической модели процесса пластического формования.

### **3.3. Новая конструкция капиллярного вискозиметра**

Капиллярные вискозиметры, благодаря своей простоте и возможности создания высоких напряжений и скоростей деформации находят широкое применение при исследовании реологических свойств самых разнообразных материалов. При исследовании реологических свойств глин и различных керамических масс используется капиллярный вискозиметр конструкции М.П. Воларовича, подробно описанный в работе. В этом вискозиметре, содержащем цилиндрическую емкость, с расположенным в днище емкости капилляром, поршень и систему нагружения поршня, контакт между поршнем и цилиндрической емкостью осуществляется по цилиндрической поверхности, а исследуемая масса при измерениях движется во всем объеме цилиндрической емкости по направлению действия прилагаемого усилия. В соответствии с уравнением расхода, отношение скоростей движения массы в цилиндрической емкости и капилляре будет обратно пропорционально отношению площадей поперечного сечения цилиндрической емкости и капилляра. Наличие сил трения, возникающих в зазоре между поршнем и цилиндрической емкостью, а также между исследуемой массой и стенкой искажают величину действующего давления, что отражается на достоверности получаемых результатов. Использование энергии сжатого газа для продавливания исследуемого материала через капилляр, как это сделано в работе, позволяет устранить влияние сил тре-

ния, возникающих между поршнем и стенкой цилиндрической емкости, поскольку газ непосредственно воздействует на материал.



*Рис. 3.4. Схема капиллярного вискозиметра:  
1 – индентор, 2 – капилляр, 3 – цилиндрическая обойма,  
4 – гильза для фиксации индентора и передачи давления  
от системы нагружения, 5 – исследуемая масса*

Предложенная нами конструкция капиллярного вискозиметра, позволяет полностью исключить влияние сил трения, возникающих при истечении исследуемой массы между поршнем, массой и стенкой цилиндрической емкости. Кроме того, использование этой конструкции позволяет повысить достоверность и точность измерений вязкости и напряжений сдвига. В предложенной конструкции вискозиметра (рис. 3.4), поршень, который передает усилие на массу от пневматической системы нагружения, выполнен в виде конусо-капиллярного индентора. Нижняя часть поршня имеет вид раструба, переходящего в капилляр, а верхняя часть поршня образует с вертикальными стенками цилиндрической емкости (обоймы) острый угол. Нижняя и верхняя поверхности поршня исходят из общего кольцеобразного основания с диаметром, равным диаметру цилиндрической емкости, под разными углами, в результате чего основание поршня имеет острую кромку и контакт между поршнем и цилиндрической емкостью осуществляется по кольцевой линии.

Исследуемая масса, находящаяся в цилиндрической емкости, при действии силы, приложенной к индентору от системы нагружения, остается неподвижной в цилиндрической емкости и истекает через внутренний раструб и капилляр в направлении, противоположном действию силы. Именно контакт поршня – индентора со стенкой цилиндрической емкости по кольцевой линии и неподвижное состояние массы перед ее истечением являются основными факторами, снижающими силы трения.

Давление истечения массы можно определить, исходя из расчета сил действующих на боковую поверхность раструба (рис. 3.5).

В любой точке массы  $A$ , находящейся в раструбе, действует сила  $F$ , которую можно разложить на две составляющие: силу бокового распора  $F \sin \alpha/2$  и силу, направленную вдоль конической поверхности  $F \cos \alpha/2$ . Под действием силы бокового распора между массой и стенкой конической поверхности возникает сила трения  $Ff \sin \alpha/2$ , направленная против силы  $F \cos \alpha/2$ . Тогда предельное напряжение сдвига или давление истечения массы через капилляр, действующее на массу при общей вертикальной нагрузке на конус, равно отношению суммарных усилий вдоль поверхности к площади боковой поверхности конуса, погруженной в массу:

$$P_{\text{и}} = \frac{F_2}{S_6} = K_{\alpha} \frac{F}{S_6}, \quad (3.19)$$

где  $K_{\alpha}$  – константа капиллярного вискозиметра;

$P_{\text{и}}$  – напряжение сдвига или давление истечения, кГс/см<sup>2</sup> (Па);

$F$  – сила, действующая на массу, кГс (Н);

$S_6$  – боковая поверхность конического раструба;

$F_2$  – результирующая сила.

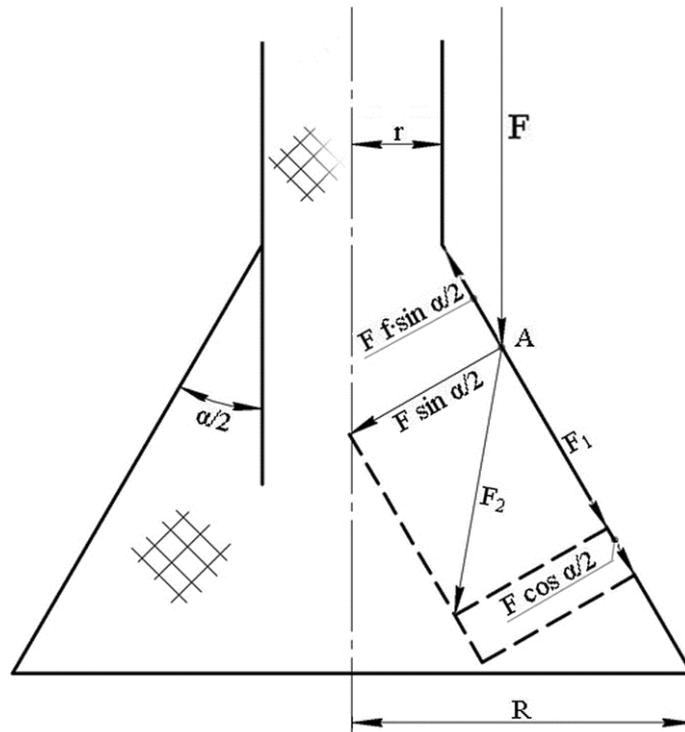


Рис. 3.5. Схема сил, действующих на массу в раструбе индентора

Результирующая сила  $F_2$  определяется по формуле:

$$F_2 = \sqrt{F_1^2 + F^2 \sin^2 \alpha / 2}.$$

Сила  $F_1 = F \cos \alpha / 2 - Ff \sin \alpha / 2$ , следовательно

$$F_2 = F \sqrt{1 - 2f + f^2 \sin^2 \alpha / 2}. \quad (3.20)$$

Боковую поверхность раструба можно определить по формуле:

$$S_6 = \frac{\pi(R^2 - r^2)}{\sin \alpha / 2} \quad (3.21)$$

Подставляя (3.20) и (3.21) в (3.19), получим:

$$P_{\text{и}} = \frac{F}{R^2 - r^2} \cdot \sqrt{1 - 2f + f^2 \sin^2 \alpha / 2} \cdot \frac{\sin \alpha / 2}{\pi}, \quad (3.22)$$

где  $f$  – коэффициент трения массы о материал стенки;

$R$  – радиус основания раструба, см (м);

$r$  – радиус капилляра, см (м).

Исходя из формулы 3.22, значение константы  $K_\alpha$  определяется:

$$K_\alpha = \sqrt{1 - 2f + f^2 \sin^2 \alpha / 2} \cdot \frac{\sin \alpha / 2}{\pi} \quad (3.23)$$

Расчётные значения константы  $K_\alpha$  для различных углов при вершине конического раструба с учётом коэффициента трения продавливаемой массы о внутреннюю поверхность раструба представлены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Угол при вершине раструба	Значения константы $K_\alpha$ при коэффициенте трения $f$			
	$f = 0,1$	$f = 0,2$	$f = 0,3$	$f = 0,4$
30°	0,074	0,064	0,053	0,038
45°	0,109	0,095	0,078	0,058
60°	0,142	0,124	0,103	0,078
90°	0,202	0,177	0,150	0,119

#### 3.4. Определение реологических свойств керамической массы с использованием новой конструкции капиллярного вискозиметра

Реологические свойства формовочных масс можно определить с помощью реологической кривой, то есть зависимости скорости деформации массы от величины приложенного напряжения сдвига. В упрощенном варианте реологическую кривую можно представить зависимостью скорости истечения массы через капилляр от давления истечения. По известной скорости истечения массы с помощью формулы 4.9 можно рассчитать скорость деформации, а по котангенсу угла наклона прямолинейного

участка реологической кривой к оси давления истечения можно определить бингамовскую вязкость или вязкость разрушенной структуры.

Скорость истечения массы определялась следующим образом. Образец массы помещается в цилиндрическую емкость, уплотняется таким образом, чтобы не произошел захват воздуха массой. Далее индентор вместе с фиксирующей гильзой вводятся под шток, передающий усилие от пневматической системы нагружения. Перед основным воздействием нагрузки производится предварительное уплотнение массы до тех пор, пока из капилляра не появится масса, после чего давление сбрасывается, а контролирующие датчики устанавливаются в исходное положение. В пневмоцилиндре системы нагружения создается необходимое давление и после освобождения фиксатора, давление передается на индентор, перемещение которого в канале цилиндрической емкости контролируется с помощью резистивного датчика и потенциометра КСП-4. Потенциометр фиксирует графическую зависимость перемещения индентора в канале от времени и далее по уравнению расхода определяется скорость истечения массы через капилляр при заданном давлении.

Особенностью течения керамических масс через капилляр является монотонное замедление скорости истечения при напряжениях в массе, меньших или равных динамическому пределу текучести  $P_d$  (рис. 3.6).

Причиной этого явления следует считать, прежде всего, уплотнение твердой фазы массы под воздействием внешней нагрузки и сопутствующее этому процессу фильтрационное перемещение жидкой фазы. В зависимости от влагопроводных свойств масс разность их влагосодержаний в начале и конце процесса истечения при постоянном давлении может достигать 2–5 % и более, что приводит к увеличению механических свойств массы и замедлению скорости ее истечения при данном давлении. Поэтому оценку скорости истечения массы по ее среднему объемному расходу следует считать некорректной и использовать для определения скорости (при  $P_d \geq P$ ) только начальный участок зависимости  $h = f(\tau)$ , когда свойства массы еще не изменились.

Пневматическая система нагружения позволяет достаточно точно контролировать давление и поддерживать его постоянным в течение всего опыта. Кроме того, пневматическая система позволяет создавать удельные давления на массу до 4–5 МПа и более и достигать скоростей деформации масс в пределах 5–600 с<sup>-1</sup>.

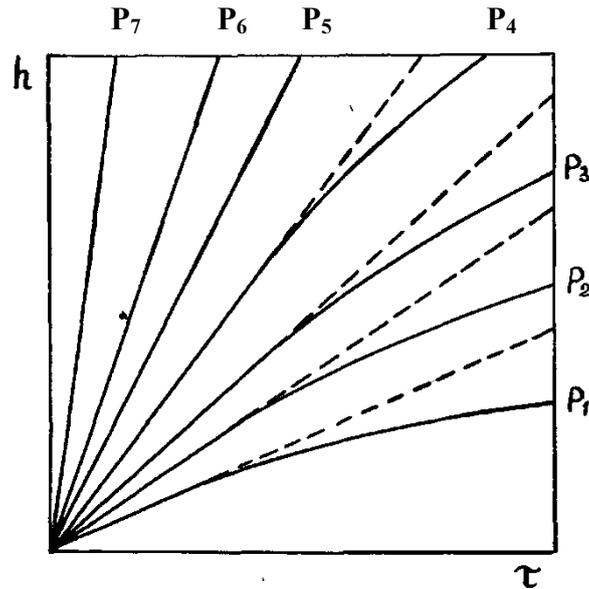


Рис. 3.6. Скорость перемещения индентора в цилиндрическом канале при различных напряжениях деформации массы:  
 $h$  – высота погружения,  $\tau$  – время;  $P_7 > P_6 > P_5 > P_4 > P_3 > P_2 > P_1$

### 3.5. Формовочная влажность керамических масс

Ранее отмечалось, что эффективность процесса придания формы влажной дисперсной системе всегда связана с решением проблемы: при какой влажности материала и при каких соответствующих динамических усилиях формования необходимо осуществлять данный процесс, чтобы обеспечить, получение формовок с максимально возможной объемной концентрацией твердой фазы и механической прочностью, обеспечивающей возможность обработки формовок на последующих технологических операциях.

Наиболее простым и распространенным способом определения оптимальной формовочной влаги является использование зависимости пластической прочности масс от влагосодержания, как влажность, соответствующая участку перегиба зависимости  $P_m = f(W)$  при значениях  $P_m = 0,06-0,12$  МПа. Предполагается, что в таком состоянии у массы наиболее полно развиты гидратные оболочки вокруг ее частиц, которые ослабляют силы внутреннего сцепления между частицами и деформация массы возможна при сравнительно небольших напряжениях. Исследование пластической прочности и компрессионные испытания материалов показали, что механические свойства масс предопределяются соотношением капиллярно-подвижной и капиллярно-неподвижной воды. Практически при наименьшей капиллярной влажности все массы приобретают необходимые свойства, которыми должны обладать формовочные массы.

Прежде всего, эти массы обладают максимальной связностью, обусловленной молекулярными силами взаимодействия через минимальные по размеру гидратные оболочки и, главное, высокой однородностью, которая не будет изменяться при действии деформирующих усилий, так как капиллярно-неподвижную воду в дисперсной системе практически невозможно отделить от твердой фазы механическим способом.

Появление капиллярно-подвижной воды в массе приводит к уменьшению ее механических свойств, что можно оценить как положительное действие. Однако появление подвижной воды в дисперсной системе – это основная причина уменьшения однородности формовочных масс и ухудшения их формовочных свойств.

Поэтому понятие «оптимальная формовочная влажность» можно воспринимать с двояким смыслом, то есть как влажность, которая позволяет провести процесс формования с минимальными энергетическими затратами на существующих конструкциях машин, параметры работы которых спроектированы с учетом этой влажности и соответствующих механических свойств масс, либо как влажность, при которой в процессе деформирования масса остается однородной и обеспечивает получение качественных формовок.

Пластичное формование масс при влажностях равных или немного больших наименьшей капиллярной влажности потребует применения формовочного давления до 6–6,5 МПа. Затраты мощности при формовании следует признать целесообразными, так как при этом достигаются следующие положительные эффекты:

- уменьшится брак при формовке изделий;
- уменьшаются затраты тепла при сушке изделий, так как количество испаряемой воды уменьшается примерно в 1,7 раза;
- уменьшается брак при сушке за счет предельно высокой концентрации твердой фазы, практически полностью исключаящей развитие усадочных явлений при сушке;
- сушку изделий можно проводить при достаточно жестком температурном режиме, что позволит сократить длительность сушки.

В.С. Фадеева, на основе многолетних исследований процесса пластического формования разнообразных глинистых масс обоснованно и убедительно показывает, что оптимальная формовочная влажность должна быть равной величине максимальной молекулярной влагоемкости формуемой массы. Ее представления о строении глиняных масс и поведении их в процессе деформирования признаны классическими и широко привлекаются в качестве модельных схем при обосновании метода пластического формования разнообразных глинистых и безглинистых дисперсных систем.

Августинник и Яковенко, исследовавшие процесс пластического формирования глиняного кирпича при давлениях до 6 МПа из масс с влажностью 11–16 %, также отмечают ряд положительных моментов процесса формирования масс при пониженной влажности, обеспечивающего получение качественного кирпича-сырца.

Таким образом, процесс пластического формирования керамических масс целесообразно проводить при влажности близкой к наименьшей капиллярной. Если процесс формирования проводить при большей влажности, то для получения качественных формовок необходимо целенаправленное воздействие на влагопроводные свойства структурного каркаса керамической массы или на реологические свойства поровой суспензии, приводящее к снижению скорости фильтрации жидкой фазы в структуре формовочных масс.

### 3.6. Показатель формуемости керамических масс и методика его определения

Анализ процесса пластического формирования керамических масс, проведенные исследования реологических и фильтрационных свойств масс показывают, что деформационные свойства масс находятся в теснейшей взаимосвязи с влагопроводными свойствами. Использование этих свойств в отдельности, без учета их взаимосвязи, не позволяют получить реальное представление о процессе пластического формирования. Для количественной оценки формовочных свойств керамических масс и осуществления возможности управления этими свойствами и процессом пластического формирования в целом, необходим показатель, который базируется и на реологических и на влагопроводных свойствах керамических масс. Аналогичный характер развития деформационных и фильтрационных процессов в массе под действием одинаковой внешней нагрузки, как это следует из уравнений 3.12 и 3.13, а также установленный принцип соответствия скоростей истечения масс и фильтрации жидкой фазы, позволяют выразить взаимосвязь между этими процессами в виде уравнения:

$$v_{и} = av_{\phi} - b, \quad (3.26)$$

где  $v_{и}$  – скорость истечения массы через капилляр;

$v_{\phi}$  – скорость фильтрации жидкой фазы через структуру массы;

$a, b$  – коэффициенты, постоянные для данной массы.

Из линейной зависимости (3.26) следует, что в заданном диапазоне напряжений деформации массы, выше динамического предела текучести, отношение изменения скорости истечения массы к изменению скорости фильтрации жидкой фазы есть величина постоянная для данной массы при данных условиях. Исходя из этого, имеем:

$$P_{\phi 1} = \Delta v_{\text{и}} / \Delta v_{\phi} = \text{const}, \quad (3.27)$$

где  $\Delta v_{\text{и}}$  и  $\Delta v_{\phi}$  – соответственно изменение скоростей истечения массы и фильтрации жидкой фазы;  
 $P_{\phi 1}$  – показатель формуемости массы.

### Методика определения показателя формуемости

1. Определяется зависимость пластической прочности массы от влагосодержания.
2. Готовится масса с влажностью, соответствующей значению пластической прочности  $P_m = 0,10$  МПа; если определение производится для нескольких масс, то их влажность должна соответствовать равному значению пластической прочности.
3. На капиллярном вискозиметре определяется скорость истечения масс при различных давлениях и строится реологическая кривая зависимости скорости истечения массы от приложенного давления.
4. В установленном диапазоне напряжений сдвига массы, определяется скорость фильтрации жидкой фазы в зависимости от приложенного давления.
5. Определяется доля перемещающейся влаги по формуле 3.25. Определение доли перемещающейся влаги и  $W_{\text{нкв}}$ , производится по методу влагоемких сред.
6. Рассчитывается относительная скорость фильтрации как доля влаги от некоторого целого объема влаги ( $100 \text{ см}^3$ ), содержащегося в массе и перемещающегося через единицу площади в единицу времени:

$$v_{\phi} = 100 D_2 / (S \tau) \quad (3.28)$$

где  $v_{\phi}$  – относительная скорость фильтрации жидкой фазы, см/с;  
 $D_2$  – доля перемещающейся влаги, отн. ед;  
 $S$  – суммарная площадь верхнего и нижнего оснований дискообразного образца массы толщиной 5 мм,  $\text{см}^2$ ;  
 $\tau$  – время воздействия нагрузки, с;  $\tau = 300$  с.

Время фильтрации  $\tau = 300$  с выбирается на том основании, что в течение этого времени уменьшение влаги в сжатой массе происходит по линейной зависимости. Конечная влажность массы определяется у образца шириной 5–8 мм, вырезанного из диска в диаметральной части.

7. По данным зависимостей  $v_{\text{и}} = f(P)$  и  $v_{\phi} = f(P)$  строится графическая зависимость  $v_{\text{и}} = f(v_{\phi})$  и определяется показатель формуемости  $P_{\phi 1}$ .

### 3.7. Экспериментальное определение показателя формуемости керамических масс

Весьма полезную дополнительную информацию при оценке формовочных свойств керамических масс можно получить и при компрессионном уплотнении влажных масс до критической плотности, которую они приобретают при переходе в двухфазное состояние. Критическое давление, при котором влажные массы достигают двухфазного состояния, соответствует статическому пределу текучести  $P_{ст}$ . В интервале между  $P_{ст}$  и  $P_d$  начинает перемещаться капиллярно-подвижная вода в массе и дальнейшее уплотнение массы можно реализовать только через отжатие воды из массы. Результаты компрессионных исследований, изложенные в разделе 1.2.20, позволяют установить соотношение твердой и жидкой фаз в водонасыщенных, двухфазных дисперсных системах. Для влажной, двухфазной системы справедливо равенство:

$$K_t + K_{ж} = 1 \quad (3.29)$$

Если содержание влаги выражать не в объемных долях, а через абсолютное весовое влагосодержание, то соотношение между жидкой и твердой фазами будет иметь вид:

$$K_t = -bW + a, \quad (3.30)$$

где  $a, b$  – постоянные для данного материала коэффициенты, величина которых зависит от природы и гранулометрического состава твердой фазы.

Аналогичная зависимость получена и при исследовании закономерностей капиллярной пропитки цементных сырьевых смесей, цемента, гипса и других материалов. Зависимость 3.30 при влажности, большей наименьшей капиллярной, имеет линейный характер, из которой следует, что изменению объемной концентрации твердой фазы  $\Delta K_t$  соответствует строго определенное изменение влагосодержания материала  $\Delta W$  и является постоянной величиной для данного материала. Эту закономерность можно использовать не только для оценки уплотняемости материалов при прессовании влажных масс, окомковании и гранулировании, но и в качестве параметра для оценки формовочных свойств свойств керамических масс:

$$P_{\phi 2} = \Delta W / \Delta K_t, \quad 0 < P_{\phi 2} < 1 \quad (3.31)$$

Чем большим значением  $P_{\phi 2}$  характеризуется масса, тем лучшей уплотняемостью и формуемостью она обладает. В этом случае наиболее полно реализуется принцип адекватного изменения объемной концен-

трации твердой фазы при изменении влагосодержания системы. Расчетные значения показателя формуемости  $P_{\phi 2}$ , полученные с использованием графических зависимостей, изображенных на рис. 3.9, также представлены в табл. 3.4. Наиболее низкое значение  $P_{\phi 2}$  имеет масса на основе Родионовского суглинка, обладающая слабыми формовочными свойствами. Массы с хорошими формовочными свойствами характеризуются значением  $P_{\phi 2} > 0,9$ . Соответствие значений  $P_{\phi 1}$  и  $P_{\phi 2}$  позволяют сделать вывод, что показатель  $P_{\phi 2}$  косвенным образом отображает принцип соответствия скоростей деформации и фильтрации жидкой фазы при воздействии на массу уплотняющей нагрузки.

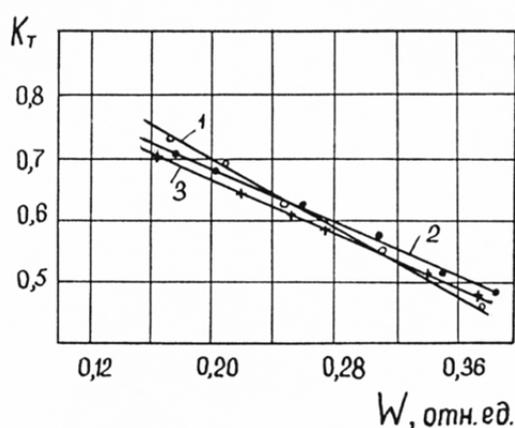


Рис. 3.9. Влияние влагосодержания массы ( $W$ ) на коэффициент упаковки ее твердой фазы ( $K_T$ ): 1 – Родионовский суглинок; 2 – масса Богашевского завода; 3 – Бакчарская глина

### 3.8. Основные принципы управления процессом пластического формирования керамических масс

Проведенные исследования деформационного поведения керамических масс и сопутствующего этому процессу фильтрационного перемещения жидкой фазы, поведение влажных дисперсных систем при компрессионных испытаниях, а также полученные при этом закономерности и характеристики формовочных свойств керамических масс, позволяют обосновать основные принципы управления процессом пластического формирования.

Реализация этих принципов представляется возможной через осуществление необходимых воздействий на такие свойства влажных дисперсных систем, как объемная концентрация твердой фазы, соотношение между твердой и жидкой фазами и однородность. Рассмотрим влияние этих свойств на процесс пластического формирования и способы воздействия на них.

**Объемная концентрация твердой фазы и соотношение между твердой и жидкой фазами в системе.** Расчетно-экспериментальные данные по исследованным материалам, представленные в табл. 2.17–2.22, показывают, что максимальная концентрация твердой фазы в массах достигается при  $K_T = 0,70–0,72$ . Это состояние достигается при наименьшей капиллярной влажности, объемное содержание которой составляет  $K_{ж} = 0,28–0,30$ . При  $W_{нкв}$  массы обладают максимальной связностью, то есть максимальными силами внутреннего сцепления, максимальной механической прочностью структуры и предельной однородностью свойств, поскольку отсутствие капиллярно-подвижной воды в массе позволяет ей сохранять свои свойства в любой точке системы при механическом воздействии на массу. Поэтому осуществление процесса пластического формования, особенно экструзионного, является наиболее предпочтительным при такой влажности и соотношении фаз.

Содержание твердой фазы в массе на уровне  $K_T = 0,55–0,60$  соответствует состоянию массы при нормальной формовочной влажности, определяемой по участку перегиба зависимости пластической прочности от влагосодержания. Если при  $W_{нкв}$  толщина прослоек жидкой фазы составляет  $0,5–0,8$  мкм, то при нормальной формовочной влажности –  $0,9–1,4$  мкм, причем меньшее значение интервала толщины прослойки соответствует более тонкодисперсным массам. Появление капиллярно-подвижной воды в дисперсной системе ослабляет силы сцепления между частицами, причем тем интенсивнее, чем более грубодисперсным каркасом будет обладать масса. Грубодисперсный каркас обладает плохой водоудерживающей способностью, что приводит к фильтрационному перемещению жидкой фазы в структуре массы, а, следовательно, к значительному снижению однородности массы по влажности, плотности и механической прочности. Замедление скорости фильтрации жидкой фазы можно осуществить путем целенаправленного воздействия на гранулометрический состав структурного каркаса и твердой фазы в целом. Водоудерживающая способность твердой фазы предопределяется наличием частиц с размером менее 5 мкм и, особенно, частиц с размером менее 1 мкм. Содержание частиц с размером менее 5 мкм в массе должно быть не менее 15–20 %.

Хорошими водоудерживающими свойствами обладают дисперсные материалы с удельной поверхностью более  $500 \text{ м}^2/\text{кг}$  и содержанием капиллярно-неподвижной влаги ( $W_{нкв}$ ) более 16 %. Уменьшение влагопроводности массы за счет оптимизации зернового состава структурного каркаса и порового вещества благоприятно сказывается на однородности свойств массы при ее деформировании и на ее формовочных свойствах. Необходимо отметить, что зарубежные исследователи также

обратили внимание на возможность перемещения жидкой фазы под действием нагрузки. Так Д. Рид, исследовавший влияние уплотняющей нагрузки на структуру и предел текучести фарфоровой массы при пластическом формовании отмечает, что хотя и перемещается небольшое количество воды, этого оказывается достаточно для существенного снижения предела текучести массы под нагрузкой.

Скорость фильтрации жидкой фазы в керамической массе можно уменьшить путем увеличения вязкости жидкости или снижением влажности масс при использовании различных химических добавок. Например, в работе, для повышения пластической прочности глин используется добавка высокомолекулярного полиэтиленоксида (0,050–0,025 %), который значительно повышает вязкость и пластичность как обычных, так и огнеупорных глин, воздействуя на вязкость воды и на размер гидратных оболочек вокруг глинистых частиц. Воздействуя на размер гидратных оболочек химическими добавками, вызывающими коагуляцию или пептизацию в поровой суспензии, то есть, воздействуя на ее коллоидно-химические свойства массы, можно целенаправленно изменять соотношение твердой и жидкой фаз в дисперсной системе, а, следовательно, механические и реологические свойства массы.

**Однородность свойств массы.** Под однородностью свойств массы следует понимать способность массы сохранять заданное соотношение между жидкой и твердой фазами по всему объему независимо от величины напряжений, возникающих в массе при деформационном воздействии. Однородность свойств массы зависит от ее фильтрационных свойств, водоудерживающей способности твердой фазы и содержания капиллярно-подвижной воды. Отсюда следует, что соотношение фаз в дисперсной системе и ее однородность являются свойствами, взаимобуславливающими друг друга, и все мероприятия, направленные на сохранение постоянства соотношения фаз, будут способствовать повышению однородности дисперсной системы, и, следовательно, повышению формуемости.

Если мощность формующего оборудования не позволяет проводить процесс пластического формования при наименьшей капиллярной влажности, а только при нормальной формовочной влажности, то в этом случае для повышения однородности свойств формовочного полуфабриката можно использовать еще один принцип управления процессом пластического формования, сущность которого заключается в том, что непосредственно перед формованием или профилированием изделия, структура формовочной массы должна быть предельно разрушена, в результате чего повышается однородность ее свойств. Полуфабрикат, сформованный из такой массы, будет свободен от тех дефектов, которыми обладала масса с неразрушенной структурой. Реализацию этого

принципа можно осуществить на конструкции шнекового пресса, который был создан с учётом вышеизложенных положений.

#### 4. Соотношение фаз и формирование структуры материалов в процессе сушки

Отличительной особенностью технологии широкого круга керамических и строительных материалов является необходимость удаления влаги, которая, образуя с наиболее тонкодисперсной частью системы поровую суспензию, выступает при формовании изделий в качестве пластификатора и временной технологической связки. Наиболее распространённым способом удаления влаги из материалов является ее испарение при подводе тепла, то есть сушка. Движущей силой процесса сушки является разность парциальных давлений водяного пара на поверхности высушиваемого материала и в окружающей среде.

$$M = B(P_n - P_c) = K\rho_t \Delta W / l, \quad (4.1)$$

где  $M$  – интенсивность испарения влаги с поверхности материала, кг/м<sup>2</sup>ч;  
 $B$  – коэффициент испарения, характеризующий интенсивность испарения жидкости с единицы поверхности при разности парциальных давлений водяного пара равной 1 мм рт. ст. или 133,3 Па;  
 $P_n, P_c$  – парциальные давления водяного пара на поверхности влажного материала и в окружающей среде, Па;  
 $K$  – коэффициент влагопроводности материала, м<sup>2</sup>/с;  
 $\rho_t$  – кажущаяся плотность сухого материала, кг/м;  
 $\Delta W/l$  – градиент влагосодержания материала между центром и поверхностью изделия, 1/м.

Основной целью процесса сушки, как отдельной технологической операции, является удаление влаги из материала без повышения дефектности его структуры. Ранее отмечалось, что технологический процесс получения изделий на основе двухфазных (Т+Ж) или трехфазных (Т+Ж+Г) систем складывается из операций формования, сушки и обжига, и получение качественных изделий возможно в случае бездефектного осуществления каждой из этих операций. В этой технологической цепочке процесс сушки исключительно важен, так как повышение дефектности структуры изделий в процессе сушки невозможно устранить при обжиге, а все усилия и технологические приемы, направленные на оптимизацию коагуляционной структуры изделий, оказываются бесполезными. Основным дефектом при сушке является трещинообразование, обусловленное появлением значительных усадочных напряжений вследствие неравномерного распределения влаги по массиву изделия.

Неравномерность усадки и влажности материала, в свою очередь, обусловлена интенсивностью сушки и свойствами материала.

Основные закономерности процесса сушки, влияние параметров режима на интенсивность сушки и ее длительность, а также вопросы усадки изделий, которая является одним из основных факторов, влияющих на образование трещин в изделиях, подробно изложены в трудах А.В. Лыкова, А.Ф. Чижского. Большой вклад в создание теории и практики процесса сушки внесли такие ученые как П.С. Коссович, Н.Н. Доброхотов, М.Ю. Лурье, П.Д. Лебедев, К.А. Нохратян, И.И. Палеев, П.В. Соколов, Б.Н. Гак, З.А. Носова, М.И. Роговой, М.С. Белопольский и многие другие отечественные и зарубежные исследователи.

Основными объектами теории сушки являются статика, кинетика, динамика и термодинамика процесса сушки, тепло- и массообмен при сушке материалов и технология сушки. При этом значительное внимание уделяется материалам, находящимся во влажном состоянии и поведению их в процессе удаления влаги с различной интенсивностью, а также прогнозированию сушильных свойств материалов с помощью коэффициентов чувствительности к сушке и критериев терцинообразования. Необходимо отметить, что при определении этих коэффициентов и критериев, как правило, используется весовое влагосодержание материалов, а все расчеты процесса сушки базируются на основе баланса массы. Конечно, если производится сушка свободнодисперсных систем (влажный кварцевый песок), то в этом случае баланса массы веществ вполне достаточно для характеристики процесса сушки. При сушке связнодисперсных материалов, с заданными формой и размерами, наряду с балансом массы целесообразно использовать и баланс объемов всех составных частей влажного материала, который удобно составлять с использованием объемной концентрации твердой, жидкой и газовой фаз:

$$K_{\tau} + K_{\text{ж}} + K_{\text{г}} = 1, \quad (4.2)$$

Это равенство будет справедливо для любого времени и периода сушки независимо от природы высушиваемых материалов и интенсивности процесса сушки. В случае полного удаления влаги при сушке трехфазная система превращается в двухфазную и для нее справедливо будет равенство:

$$K_{\tau} + K_{\text{г}} = 1 \quad (4.3)$$

Использование фазовых характеристик дисперсных систем дает неоспоримые преимущества при оценке эффективности процесса сушки и качества высушенных изделий. В настоящее время основным критерием оценки эффективности процесса сушки является качество сухих изделий, которое оценивается визуально по отсутствию трещин или коробления, ли-

бо по относительным величинам линейной или объемной усадки. Использование в качестве критериев формирования структуры изделий в процессе сушки объемной концентрации твердой фазы  $K_T$  или параметра  $n$  позволит осуществлять количественную оценку качества получаемых изделий и эффективности процесса сушки не только в статике, но и в динамике этого процесса. Известно, что современные методы расчета процесса сушки базируются на материальном, тепловом балансе и  $I-d$ -диаграмме влажного воздуха Л.К. Рамзина, позволяющей рассчитывать изменение параметров сушильного агента и влагосодержания материала в процессе сушки. Специфика сушки изделий с заданной формой требует постоянного контроля не только за изменением параметров сушильного агента в процессе сушки, но и за изменением геометрических размеров изделий. Последнее весьма сложно осуществить, если использовать в качестве контролирующего параметра влагосодержание материала. Если же для этих целей использовать объемные фазовые характеристики высушиваемого материала с изображением процесса сушки на тройной диаграмме, то появляется возможность не только контроля, но и прогнозирования процесса сушки формованных материалов в тесной взаимосвязи с параметрами сушильного агента.

#### **4.1. Некоторые закономерности перевода коагуляционных структур в конденсационные**

С позиций физико-химической механики процесс сушки влажных сформованных материалов является процессом перевода коагуляционной структуры в конденсационную, сопровождающимся значительным изменением структуры, плотности и прочности изделий. В соответствии со схемой взаимопревращений дисперсных структур, представленной на рис. 1.4, каждый тип дисперсной структуры характеризуется своим значением объемной концентрации твердой фазы. Как правило, изделия пластического формования с оптимальной формовочной влажностью характеризуются содержанием твердой фазы  $K_T = 0,55-0,60$ , жидкой  $K_{ж} = 0,36-0,42$ , газовой  $K_T = 0,020-0,005$  (табл. 2.17-2.22). Из этих же таблиц следует, что у формовочных масс с повышенным содержанием частиц глинистой фракции, толщина газожидкостной прослойки между частицами составляет примерно 0,9-1,0 мкм, в то время как у масс из Родионовской и Шегарской глин толщина прослоек выше и составляет 1,4-1,6 мкм. Несмотря на то, что толщина газожидкостной прослойки представляет собой некоторую условную величину, ее использование, наряду с другими параметрами дисперсной системы, позволяет составить наглядную модель процесса удаления влаги при сушке и изменения структурно-механических характеристик. Процесс сушки можно

рассматривать с некоторыми допущениями обратным процессу приготовления формовочной массы, при котором происходит формирование коагуляционной структуры. Тепловое воздействие при сушке переводит коагуляционную структуру из стационарного состояния в динамическое, при котором происходит изменение структурных характеристик системы. Процесс сушки связан также с изменением фазовых характеристик системы, обусловленным удалением влаги из материала, сопровождающимся усадкой материала вследствие уменьшения толщины газожидкостных прослоек между частицами. Поэтому центральными вопросами статики процесса сушки являются формы связи влаги с материалом и структурные характеристики дисперсных систем.

Форма связи влаги с материалом имеет принципиально большое значение при разработке вопросов кинетики и динамики процесса сушки и, как известно, академик П.А. Ребиндер предложил свою классификацию форм связи влаги применительно к процессу сушки, так как состояние влаги в материале предопределяет интенсивность и режимные параметры процесса сушки материалов. Если рассматривать процесс приготовления формовочной массы как прямой процесс, а процесс сушки – как обратный процесс, то эта аналогия дает возможность использования анализа вопросов формы связи влаги с материалом, изложенных в разделах 1.2.3–1.2.4, применительно к процессу сушки. Этот анализ показывает, что всю влагу, содержащуюся в формовочной массе можно разделить на два вида – *капиллярно-подвижную* (КПВ) и *капиллярно-неподвижную* (КНП). Первый вид влаги способен передавать гидростатическое давление и при уплотнении массы эта влага выжимается из нее, а при удалении влаги с помощью сушки, капиллярно-подвижная влага перемещается по структуре материала также в виде жидкости к поверхности испарения. Второй вид влаги, или капиллярно-неподвижная влага, не способна передавать гидростатическое давление и не удаляется из материала при его механическом уплотнении. Эту влагу можно удалить только при сушке, причем ее движение через структуру материала происходит в форме пара. Ранее отмечалось, что величина наименьшей капиллярной влажности  $W_{нкв}$  может использоваться в качестве условной границы между двумя указанными видами влаги, а по соотношению этих двух видов влаги можно прогнозировать поведение материалов как при их увлажнении в процессе приготовления формовочных масс, так и при обезвоживании этих масс в процессе сушки. Если при увеличении влагосодержания в системе постепенно увеличивается толщина водных прослоек между отдельными частицами и это приводит к уменьшению ее структурно-механических характеристик и связности, то при удалении влаги с помощью сушки, толщина

прослойка жидкости будет непрерывно уменьшаться до некоторого конечного состояния, соответствующего величине  $W_{\text{нкв}}$ .

Расчеты показывают (табл. 2.17–2.22), что толщина газожидкостной прослойки уменьшается примерно в два раза при снижении влажности от оптимальной формовочной до величины  $W_{\text{нкв}}$  и составляет для сравнительно грубодисперсных масс 0,6–0,7 мкм, а для тонкодисперсных (Вороновская, Бакчарская глины и керамические массы) – на уровне 0,3–0,4 мкм. При такой величине прослойка жидкости массы обладают максимальной плотностью, связностью и механической прочностью. Дальнейшее уплотнение влажного материала невозможно будет осуществить ни при механическом воздействии, ни при сушке, так как частицы структурного каркаса находятся в непосредственном соприкосновении. Дальнейшее уплотнение возможно лишь при разрушении частиц каркаса, поэтому пределом усадки влажного материала при сушке является состояние, которое имеет масса при  $W_{\text{нкв}}$ .

Известно, что усадка материала при сушке происходит при удалении свободной, а точнее, капиллярно-подвижной воды. Поэтому, по известной величине  $W_{\text{нкв}}$  можно прогнозировать усадочные явления и поведение различных масс и сформованных из них материалов при сушке.

Важным разделом статистики процесса сушки являются структурные характеристики дисперсных материалов. Наиболее распространенными в теории сушки являются физические модели, базирующиеся на геометрии правильных опорных упаковок частиц, либо математические модели, основанные на одном из вероятностных законов случайного распределения частиц по размеру. Эти модели удобно использовать для характеристики стационарных дисперсных систем, и если система является динамической, развивающейся во времени под влиянием внешнего воздействия, то для создания модели такой системы необходима информация о структурных характеристиках как первичной структуры, так и последующих структур, образующихся в результате воздействия различных физико-химических факторов. Перевод коагуляционной структуры в конденсационную при сушке будет происходить с присущими этому процессу закономерностями и построение математической модели динамической структуры в процессе сушки является пока неразрешимой проблемой. Эту проблему можно решить при использовании объемных фазовых характеристик системы, находящихся в тесной взаимосвязи с такими структурными характеристиками, как размер, форма, число частиц, дисперсность и гранулометрический состав, число и площадь контактов между частицами. Именно фазовые характеристики являются основой

для составления баланса объемов материала в процессе сушки на основе закона постоянства объемного фазового состава дисперсной системы:

$$K_{\tau_1} + K_{ж_1} + K_{\Gamma_1} = K_{\tau_2} + K_{ж_2} + K_{\Gamma_2} = K_{\tau_3} + K_{\Gamma_3} = 1, \quad (4.4)$$

где  $K_{\tau_1}$ ,  $K_{ж_1}$ ,  $K_{\Gamma_1}$  – фазовые характеристики системы до сушки;  
 $K_{\tau_2}$ ,  $K_{ж_2}$ ,  $K_{\Gamma_2}$  – фазовые характеристики системы в любое время сушки;  
 $K_{\tau_3}$ ,  $K_{\Gamma_3}$  – фазовые характеристики системы при полном удалении влаги из материала.

На основе равенства 4.4 правило баланса объемов можно сформулировать следующим образом: при любом способе сушки и интенсивности ее осуществления сумма объемных концентраций составляющих фаз системы в любой момент времени есть величина постоянная.

Использование баланса объемов позволяет осуществлять контроль над любыми изменениями структуры материала в процессе сушки с привлечением для этой цели таких критериев структурообразования, как объемная концентрация твердой фазы  $K_{\tau}$  и структурно-энергетического параметра  $n$ . Относительное изменение отношений фазовых характеристик системы при сушке определяется по формуле 1.25:

$$n = \frac{K_{\tau_2} / \Pi_2}{K_{\tau_1} / \Pi_1} = \frac{K_{\tau_2} / K_{\tau_1}}{\Pi_2 / \Pi_1} = \frac{\Pi_1 / K_{\tau_1}}{\Pi_2 / K_{\tau_2}}, \quad (4.5)$$

где  $K_{\tau_1}$ ,  $\Pi_1$  – фазовые характеристики системы до сушки;

$K_{\tau_2}$ ,  $\Pi_2$  – фазовые характеристики системы после сушки.

Анализ формулы 4.5 применительно к процессу сушки позволяет сделать следующие выводы:

- тепловое воздействие на влажный материал при сушке переводит систему из стационарного состояния в динамическое с присущим этому состоянию изменением структурных и фазовых характеристик;
- чем больше отклоняется система от стационарного состояния под влиянием внешнего воздействия, тем большее энергетическое воздействие оказывается на систему;
- если в процессе сушки влажного материала происходит уплотнение твердой фазы ( $K_{\tau_2} > K_{\tau_1}$ ,  $n > 1$ ) или наблюдается постоянство концентрации твердой фазы ( $K_{\tau_2} = K_{\tau_1}$ ,  $n = 1$ ), то такой режим сушки следует считать оптимальным с точки зрения формирования структуры материала в процессе сушки;

- если в процессе сушки влажного материала происходит расширение системы, то есть увеличение объема материала ( $K_{T_2} < K_{T_1}$ ,  $n < 1$ ), то такой режим сушки является недопустимым и опасным для формирования структуры;
- увеличение влагосодержания ( $K_{ж}$ ) материала в начальном состоянии приводит к значительным и нежелательным изменениям фазовых характеристик системы в процессе сушки;
- использование величины  $K_T$  и параметра  $n$  позволяет проводить количественную оценку качественных изменений, происходящих в материале в процессе сушки и оценивать эффективность действия различных технологических приемов, направленных на снижение чувствительности материала к сушке, а также эффективность применения того или иного режима сушки.

#### **4.2. Влияние режима сушки на фазовый состав формованных материалов**

Особенностью технологии керамических, силикатных и строительных материалов является необходимость удаления влаги, которая, образуя с наиболее тонкодисперсными частицами материала поровую суспензию, выступает при формовании изделий в качестве пластификатора и временной технологической связки. Наиболее распространенным способом удаления влаги из материалов является ее испарение при подводе тепла, т. е. сушка. С позиций физико-химической механики дисперсных систем сушка влажных материалов с заданной геометрической формой является процессом перевода коагуляционной структуры изделий в конденсационную, сопровождающимся значительными изменениями структуры, плотности и прочности изделий. Основной целью процесса сушки, как самостоятельной технологической стадии, является удаление влаги из материала без нарушения его сплошности и без повышения дефектности его структуры. Во всей технологической цепочке процесс сушки исключительно важен, так как повышение дефектности структуры изделий в процессе сушки невозможно устранить при обжиге, и все усилия и технологические приемы, направленные на оптимизацию коагуляционной структуры при формовании изделий, оказываются бесполезными. Основным дефектом присушке формованных материалов является трещинообразование, обусловленное появлением значительных усадочных напряжений вследствие неравномерного распределения влаги по массиву изделия. Неравномерность усадки и влагосодержания материала, в свою очередь, обусловлена интенсивностью сушки и свойствами материала. При определении сушильных свойств материалов по различным коэффициентам и критериям, как правило, используется

массовое влагосодержание материалов, а все расчеты процесса сушки производятся на основе баланса массы. Конечно, если производится сушка свободнодисперсных систем (влажный кварцевый песок, глина) то в этом случае баланса массы веществ вполне достаточно для характеристики процесса сушки. При сушке связнодисперсных материалов, с заданными формой и размерами, наряду с балансом массы целесообразно использовать и баланс объемов всех составных частей влажного материала, т. е. его объемный фазовый состав:

$$K_{\tau} + K_{\text{ж}} + K_{\text{г}} = 1.$$

Это равенство будет справедливо для любого момента времени и периода сушки независимо от природы высушиваемых материалов и интенсивности процесса сушки. При полном удалении влаги во время сушки трехфазная система превращается в двухфазную, и для нее справедливо будет равенство:

$$K_{\tau} + K_{\text{г}} = 1.$$

Использование объемных фазовых характеристик материалов дает неоспоримые преимущества при оценке эффективности процесса сушки и качества высушенных изделий. В настоящее время основным критерием оценки эффективности процесса сушки является качество сухих изделий, которое оценивается визуально по отсутствию трещин и коробления, либо по относительным величинам линейной или объемной усадки. Использование в качестве критериев формирования структуры изделий в процессе сушки объемных фазовых характеристик позволяет осуществить количественную оценку получаемых изделий и эффективности процесса сушки не только в статике, но и в динамике этого процесса. Графическое изображение изменения фазового состава материала в виде диаграммы в тройной системе координат дает возможность не только контроля, но и прогнозирования процесса сушки формованных материалов в тесной взаимосвязи с температурой сушки или параметрами сушильного агента.

#### **4.3. Взаимосвязь структурно-фазовых характеристик и теплофизических свойств влажных материалов**

Анализ поведения дисперсных систем, представленный в 1.1–1.4 главах настоящей работы, позволяет убедиться в том, что структурные и фазовые характеристики дисперсных систем находятся в теснейшей взаимосвязи. Так, например, увеличение содержания жидкой фазы в двухфазной системе изменяет ее сыпучесть, повышает связность материала, который приобретает свойства пластичности и прочности. Структурно-механические, реологические и формовочные свойства системы глина–

вода и других керамических масс предопределяются содержанием влаги в массе и оптимальностью соотношения количества и свойств структурного каркаса и порового вещества. Начальное влагосодержание в системах цемент–вода и гипс–вода предопределяет прочность сформировавшейся в процессе твердения кристаллизационной структуры цементного камня и затвердевшего гипса. При этом независимо от природы твердой фазы дисперсной системы, проявляется линейная зависимость между  $K_T$  и влагосодержанием материала при  $W \geq W_{нкв}$ :

$$K_T = -bW + a,$$

где  $a, b$  – постоянные для данного материала коэффициенты.

В этом уравнении величина  $K_T$  приобретает двойное смысловое значение: она характеризует и объемную концентрацию твердой фазы, и степень уплотнения частиц твердой фазы как структурной характеристики влажного материала.

Если рассматривать процесс сушки, обратный процессу приготовления формовочной массы, как процесс, при котором происходит удаление влаги из материала, то при идеальном осуществлении процесса сушки, уравнение 4.5, вероятно, будет справедливым и при характеристике структурных изменений материала в процессе сушки. Для выявления поведения материалов в условиях реальной сушки, рассмотрим основные отличия процессов приготовления формовочной массы и сушки. При этом в качестве базового аргумента для анализа этих процессов, необходимо использовать упрощенное представление о составе формовочных масс и свежесформованных изделий и состоящих из двух основных частей – структурного каркаса и порового вещества или суспензии. Ранее отмечалось, что структурный каркас формовочной массы образован наиболее грубодисперсными частицами и не способен связывать значительные количества воды. Поэтому основная часть воды связывается поровым веществом, представленным, в основном, глинистыми минералами, и образующим с водой поровую суспензию. Механизм связывания воды глинистыми минералами подробно описан в работах. Водоудерживающая способность глинистых минералов и характер их взаимодействия с водой предопределяется, прежде всего, строением кристаллической решетки минерала. У каолинита каждый пакет решетки состоит из пяти элементарных слоев, пакеты правильно повторяются друг за другом, что обуславливает пластинчатое строение частиц. Соприкасающиеся слои двух смежных пакетов образованы гидроксильными группами и атомами кислорода. Эта разноименность соприкасающихся слоев обеспечивает достаточно прочную связь пакетов кристал-

лической решетки каолинита и расстояние между пакетами не изменяется при увлажнении.

Структура пакета решетки монтмориллонита состоит из семи элементарных слоев и каждый пакет как бы достроен сверху слоем атомов кремния и слоем атомов кислорода. Вследствие этого смежные пакеты обращены друг к другу одинаковыми слоями, состоящими из атомов кислорода, и связь между ними значительно слабее, чем между пакетами у каолинита. При впитывании монтмориллонитом воды, ее молекулы проникают в зазор между пакетами и раздвигают их на расстояние, зависящее от количества поглощенной воды, вследствие чего монтмориллонит обладает большим набуханием, при котором происходит диспергирование частиц минерала вплоть до размеров элементарного пакета (14 нм). Гидрослюды, также как и каолинит, обладают жесткой кристаллической решеткой и не способны к внутрикристаллическому набуханию. Увеличение объема системы при взаимодействии гидрослюды и каолинита с водой обусловлено, в основном, действием отрицательного капиллярного давления, раздвигающего частицы под действием сил поверхностного натяжения воды на расстояния, соответствующие минимуму свободной поверхностной энергии системы.

Таким образом, свойства и характер образующихся поровых суспензий в формовочных массах зависят от вида глинистого минерала и его коллоидно-химических свойств – дисперсности, гидрофильности, сорбционной активности, ионообменной способности и набухаемости.

При сушке формованных материалов свойство набухаемости глинистого минерала исключительно важно, т. к. удаление влаги из материала сопровождается уменьшением его объема, то есть процессом, обратным процессу набухания. И набухание, и усадка системы относятся к числу медленно протекающих процессов, поэтому оптимальное время сушки должно соответствовать времени приготовления формовочной массы. Это соответствие трудно соблюдать в условиях современного производства, поскольку увеличение длительности сушки изделий скажется на производительности технологической линии в целом. Форсирование процесса сушки приводит к образованию усадочных трещин и нарушению сплошности структуры сухих изделий, поэтому при решении вопросов оптимизации процесса сушки необходимо учитывать и свойства высушиваемого материала, и режимные параметры сушки.

Свойства высушиваемого материала определяют усадку при сушке и способность противостоять усадочным напряжениям, которую можно придать материалу при соблюдении следующих условий:

- 1) материал должен обладать гранулометрическим составом, обеспечивающим максимально плотную упаковку частиц; такого состо-

яния можно достичь при определенном количественном соотношении структурного каркаса и перового вещества;

2) сформованные изделия перед сушкой должны содержать минимальное количество капиллярно-подвижной воды, что позволяет увеличить связность массы и уменьшить усадку материала при сушке;

3) свойства поровой суспензии (дисперсность частиц, концентрация твердой фазы) определяют уровень адгезионно-когезионного взаимодействия; силы когезионного взаимодействия частиц поровой суспензии должны быть равными силам адгезионного взаимодействия на границе между поровой суспензией и частицами структурного каркаса;

4) введение в состав поровой суспензии веществ, способных образовывать частицы молекулярного размера, повышает уровень сил когезионно-адгезионного взаимодействия при сушке; в качестве таких веществ можно использовать различные водорастворимые полимеры, технические лигносульфонаты;

5) концентрация основного количества влаги глиняной керамической массы в поровой суспензии определяет значительные объемные изменения именно в этой части керамической массы; существенного снижения усадки поровой суспензии можно достичь путем введения в массу небольших количеств (до 1,5 %) гашеной извести или цемента. Ионы кальция, встраиваясь в межпакетное пространство глинистых минералов, образуют жесткие замковые связи, снижающие подвижность пакетов кристаллической решетки минералов (особенно монтмориллонита). Наблюдаемые при этом автокоагуляция и образование гидросиликатного тоберморитового геля, способствуют переводу части свободной воды в химически связанную, увеличению объемной концентрации твердой фазы и повышают стойкость глиняных изделий при сушке.

Режимные параметры сушки определяют скорость развития усадочных явлений и степень достижения изделием максимально возможной усадки. Если режим сушки обеспечивает возможность уменьшения объема системы на величину, соответствующую увеличению объема при набухании глинистых минералов, то такой режим сушки считается безопасным. Сушка одних и тех же изделий с различной интенсивностью приводит к различной усадке изделий. Чем выше интенсивность сушки, тем раньше и при большей влажности изделия заканчивается усадка. Однако раннее прекращение усадки по габаритному размеру или объему изделия вовсе не означает, что усадочные процессы полностью закончились. Усадка изделия происходит до полного удаления капиллярно-подвижной воды. При этом в зависимости от интенсивности сушки образование трещин и дефектов в изделиях будет происходить по своим законам, в соответствии с распределением температуры и влагосодержания материала по сечению

изделия. Неравномерность распределения влаги в процессе сушки вызывает неравномерность усадки различных слоев материала. Высушенные наружные слои стремятся уменьшить свои размеры, а внутренние слои, сохраняющие первоначальный объем, препятствуют усадке поверхностных. Вследствие этого, на поверхности изделия возникают растягивающие, а внутри тела – сжимающие усилия, вызывающие возникновение опасных деформаций, приводящих к появлению трещин или короблению изделия. А.Ф. Чижский установил, что величина возникающих напряжений пропорциональна перепаду влагосодержаний материала между поверхностными и центральными слоями независимо от толщины изделий и на этой основе предложил критерий трещинообразования:

$$\Delta W_{\max} = W_{\text{т}} - W_{\text{пов}}, \%, \quad (4.6)$$

где  $\Delta W_{\max}$  – максимально допустимый перепад влажности, %;

$W_{\text{т}}$  – средняя влажность тела, %;

$W_{\text{пов}}$  – влажность на поверхности тела, %.

При параболическом распределении влаги по толщине тела в период постоянной скорости сушки:

$$\Delta W_{\max} = W_{\text{ц}} - W_{\text{пов}}, \%, \quad (4.7)$$

где  $W_{\text{ц}}$  – влажность в центральном слое тела, %.

А.В. Лыков представил эти зависимости в безразмерном виде в форме критериев подобия:

$$K = (W_{\text{т}} - W_{\text{пов}}) / W_{\text{нач}} \quad (4.8)$$

или

$$Ki = 2(W_{\text{ц}} - W_{\text{пов}}) / W_{\text{нач}}, \quad (4.9)$$

где  $K$  – критерий трещинообразования;

$Ki$  – массообменный критерий Кирпичева;

$W_{\text{нач}}$  – начальная влажность материала.

Дальнейшее исследование критериев трещинообразования проведено М.С. Белополюским, и им установлено, что при сушке изделий пластического формования, чувствительность глины или массы к сушке необходимо характеризовать двумя коэффициентами. Первый характеризует отношение глины к образованию поверхностных трещин в период усадки поверхностного слоя, второй – отношение глины к образованию внутренних трещин в период после окончания усадки поверхностного слоя. Входящие в выражения для определения коэффициентов чувствительности глин к сушке величины, характеризуют теплофизиче-

ские и структурно-механические свойства глины, которые определяют ее отношение к трещинообразованию.

#### 4.4. Основные критерии, используемые при исследовании процессов сушки

Сложность математического описания реального процесса сушки с помощью системы дифференциальных уравнений тепловлагоденоса привела исследователей к необходимости использования критериев подобия тепломассопереноса, среди которых следует выделить критерии Кирпичева ( $Ki$ ), Коссовича ( $Ko$ ), Поснова ( $Pn$ ), Био ( $Bi$ ), Ребиндера ( $Rb$ ), Фурье ( $Fo$ ), Лыкова ( $Lu$ ).

**Критерий Кирпичева**  $Ki = j_m l / a_m \rho \cdot \Delta u$  является мерой отношения количества влаги, испаренной на поверхности материала к количеству подводимой влаги.

**Критерий Коссовича**  $Ko = r \cdot \Delta u / c_t \cdot \Delta t$  является мерой отношения удельного тепла, затраченного на испарение всей удаленной влаги, к удельному теплу, затраченному на нагревание влажного материала.

**Критерий Поснова**  $Pn = \delta_t \cdot \Delta t / \Delta u$  определяет относительную неравномерность поля влажности внутри материала, вызванную термовлагоденосностью.

**Критерий Био**  $Bi = \beta l / a_m$  определяет изменение распределения влажности в материале под влиянием внешнего массообмена.

**Критерий Ребиндера**  $Rb = \frac{c}{r} \frac{dt}{du}$  служит основной характеристикой кинетики процесса сушки. Является мерой отношения количества тепла, расходуемого на нагрев тела, к количеству тепла, идущего на испарение влаги за бесконечно малый промежуток времени.

**Критерий Фурье**  $Fo_m = a_m \tau / l^2$  или  $Fo_q = a_q \tau / l^2$  определяет развитие процесса изменения поля влажности ( $Fo_m$ ) или поля температуры ( $Fo_q$ ) в материале во времени.

**Критерий Лыкова**  $Lu = a_m / a_q$  характеризует взаимосвязь тепло- и массопереноса в дисперсных системах. Является мерой интенсивности изменения поля потенциала массопереноса относительно изменения поля температуры, то есть характеризует инерцию поля температур относительно поля влагосодержания в высушиваемом материале.

Обозначение величин, входящих в критерии, следующие:

$j_m$  – интенсивность испарения, кг/м<sup>2</sup>с;

$l$  – определяющий геометрический размер, м;

$a_m$  – коэффициент влагоденосности, м<sup>2</sup>/с;

$a_q$  – коэффициент температуропроводности,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  
 $\rho$  – плотность жидкости,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  
 $\Delta u$  – разность влагосодержаний,  $\text{кг}/\text{кг}$ ;  
 $\Delta t$  – разность температур, град;  
 $r$  – удельная теплота испарения,  $\text{КДж}/\text{кг}$ ;  
 $c_t$  – удельная теплоемкость влажного тела,  $\text{КДж}/\text{кг}\times\text{град}$ ;  
 $c$  – удельная теплоемкость сухого материала,  $\text{КДж}/\text{кг}\times\text{град}$ ;  
 $\delta_t$  – термоградиентный коэффициент,  $\text{кг}/\text{кг}\times\text{град}$ ;  
 $\delta_t = (\Delta u / \Delta t) j_m = 0$ ;  
 $\beta_m$  – коэффициент массообмена, отнесенный к разности влагосодержаний,  $\text{м}/\text{с}$ ;  
 $\tau$  – время,  $\text{с}$ ;  
 $u$  – среднее влагосодержание тела,  $\text{кг}/\text{кг}$ ;  
 $t$  – средняя температура тела, град.

Анализ величин, входящих в критерии подобия тепломассопереноса показывает, что процесс сушки предопределяется следующими факторами, которые можно объединить в четыре основные группы:

- 1 – геометрические размеры тела –  $l$ ;
- 2 – свойства жидкости –  $\rho$ ,  $r$ ,
- 3 – свойства высушиваемого материала –  $a_m$ ,  $a_m$ ,  $c_t$ ,  $c$ ,  $\beta_m$ ,
- 4 – режимы сушки  $j_m$ ,  $\Delta u$ ,  $\Delta t$ ,  $\delta_t$ ,  $\tau$ ,  $u$ ,  $t$ .

Геометрические размеры тела и режим сушки предопределяют неравномерность распределения полей температур и влагосодержаний. Чем выше будет перепад температуры и влагосодержания между поверхностью и центром или по сечению высушиваемого тела, тем труднее обеспечить сплошность структуры высушиваемого тела.

Свойства жидкости характеризуют энергетические затраты на ее испарение.

Свойства высушиваемого материала исключительно важны при назначении режимных параметров сушки и практически полностью отображаются критерием Лыкова. Коэффициент влагопроводности является аналогом коэффициента капиллярной пропитки, и они имеют одинаковый физический смысл. Ранее было показано (формулы 2.14, 2.32), что коэффициент капиллярной пропитки  $K_{\text{кп}}$  зависит от гранулометрического состава твердой фазы, ее дисперсности и пористости пропитываемого слоя, а также от величины вязкости, поверхностного натяжения жидкости и смачиваемости твердой фазы жидкостью. Кроме того, на основании зависимостей 2.22, 3.30, 3.31 и 3.5 можно утверждать,

что каждому значению влагосодержания массы соответствует определенное значение объемной концентрации твердой фазы. Следовательно, величина коэффициента влагопроводности в критерии Лыкова косвенным образом характеризует взаимосвязь между изменением влагосодержания материала и плотностью упаковки частиц твердой фазы, то есть сплошности структуры материала в процессе сушки.

#### 4.5. Теплофизические свойства влажных материалов

Чрезвычайно важную информацию о свойствах высушиваемого материала дают теплофизические характеристики и, в первую очередь, коэффициент температуропроводности, определяемый по формуле:

$$a_{\text{вл}} = \frac{\lambda_{\text{вл}}}{c_{p\text{вл}} \rho_{\text{вл}}}, \quad (4.10)$$

где  $a_{\text{вл}}$  – коэффициент температуропроводности,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  
 $\lambda_{\text{вл}}$  – коэффициент теплопроводности влажного материала,  $\text{Вт}/(\text{м} \times \text{град})$ ;  
 $c_{p\text{вл}}$  – теплоемкость влажного материала при постоянном давлении,  $\text{КДж}/(\text{кг} \times \text{град})$ ;  
 $\rho_{\text{вл}}$  – плотность влажного материала,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  
 $c_{p\text{вл}} \rho_{\text{вл}}$  – объемная теплоемкость влажного материала,  $\text{КДж}/(\text{м}^3 \times \text{град})$ .

Коэффициент температуропроводности характеризует теплоинерционные свойства тела и, согласно определению А.В. Лыкова, по физическому смыслу является коэффициентом диффузии тепла. В соответствии с зависимостью 4.10 и уравнением теплопроводности Фурье молекулярный перенос тепла  $q$  можно представить в виде:

$$q = -a_p \cdot \rho \cdot \nabla H, \quad (4.11)$$

где  $a_p$  – коэффициент температуропроводности, отнесенный к энтальпии;  $a_p = \lambda / (c_p \rho)$ ;  
 $\nabla H$  – градиент энтальпии тела.

В этом уравнении  $a_p$  является коэффициентом диффузии энтальпии, а произведение  $c_p \rho$  характеризует теплоаккамулирующую способность единицы объема материала. Из этого следует, что теплоемкость материала необходимо определять как аддитивную величину не массовых долей, а объемных долей всех фаз, составляющих влажный материал:

$$c_{\text{вл}} = c_{\text{т}} K_{\text{т}} + c_{\text{ж}} K_{\text{ж}} + c_{\text{г}} K_{\text{г}}, \quad (4.12)$$

где  $c_{\text{т}}, c_{\text{ж}}, c_{\text{г}}$  – соответственно теплоемкости твердой, жидкой и газовой фаз дисперсной системы.

Из физического смысла и размерности коэффициента теплопроводности следует, что его величина не зависит от массы вещества, и теплопроводность можно также рассчитывать по правилу аддитивности. Кришер на основе модели материала в виде чередующихся слоев частиц и пустот, заполненных жидкостью, предложил следующие зависимости для определения коэффициента теплопроводности:

при передаче тепла вдоль слоев

$$\lambda_{\text{см}} = (1 - P)\lambda_{\text{т}} + P\lambda_{\text{ж}} \quad (4.13)$$

при передаче тепла поперек слоев

$$\lambda_{\text{см}} = \lambda_{\text{т}}\lambda_{\text{ж}} / ((1 - P)\lambda_{\text{ж}} + P\lambda_{\text{т}}) \quad (4.14)$$

В уравнениях (4.13) и (4.14):

$P$  – пористость слоя материала;

$\lambda_{\text{т}}, \lambda_{\text{ж}}, \lambda_{\text{см}}$  – коэффициенты теплопроводности твердой и жидкой фазы и их смеси.

Анализ различных зависимостей, предложенных для расчета коэффициента теплопроводности влажных или композиционных дисперсных материалов показывает, что эти зависимости не обладают свойством универсальности, по существу являются эмпирическими и не учитывают объемный фазовый состав материалов. Достоинством формул Кришера является учет объемной концентрации твердой и жидкой фаз в материале. Однако в его формулах полностью игнорируется присутствие газовой фазы и достоверность расчетных значений коэффициента теплопроводности, характер его изменения с изменением влажности материала вызывает определенные сомнения.

Очевидно, что значение коэффициента теплопроводности дисперсных материалов необходимо рассчитывать с учетом объемного содержания всех присутствующих фаз. Действительно, если принять теплопроводность монолитных силикатных материалов в пределах 0,5–1,5 Вт/(м×град), то теплопроводность воды составляет 0,58 Вт/(м×град), а воздуха – 0,023 Вт/(м×град). Различная плотность этих материалов предопределяет объемное содержание твердой, жидкой и газовой фаз. Чрезвычайно малая масса газовой фазы, вследствие малой плотности не является основанием для игнорирования ею, поскольку вещество с малой плотностью будет занимать больший объем и, вследствие низкой теплопроводности, будет оказывать наибольшее термическое сопротив-

ление процессу передачи тепла. Поэтому можно утверждать, что теплопроводность дисперсных материалов зависит от объемной концентрации и термического сопротивления всех фаз, слагающих данный материал. С учетом вышеизложенного, формулу для расчета коэффициента теплопроводности дисперсных материалов можно представить в виде:

$$\lambda_{\text{вл}} = \frac{K_{\text{т}} + K_{\text{ж}}}{(1 - K_{\text{г}}) \cdot \left( \frac{K_{\text{т}}}{\lambda_{\text{т}}} + \frac{K_{\text{ж}}}{\lambda_{\text{ж}}} + \frac{K_{\text{г}}}{\lambda_{\text{г}}} \right)}, \quad (4.15)$$

где  $\lambda_{\text{т}}, \lambda_{\text{ж}}, \lambda_{\text{г}}, \lambda_{\text{вл}}$  – коэффициенты теплопроводности твердой, жидкой и газовой фазы и дисперсного материала.

Выражение в числителе формулы 4.15 учитывает соотношение всех трех фаз и при  $K_{\text{ж}} = 0$  трансформируется в соотношение твердой и газовой фаз.

Проверка возможности использования предложенной формулы для определения коэффициента теплопроводности проводилась на примере Родионовского суглинка. Предварительно определялся коэффициент теплопроводности у сухих, монолитных образцов размером  $50 \times 50 \times 75$  мм методом постоянного плоского источника тепла. Образцы изготавливались методом полупластичного формования массы с влажностью 15 %. Спрессованные при давлении 50 МПа образцы высушивались сначала на воздухе, а затем в сушильном шкафу при температуре  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , после чего они охлаждались в эксикаторе до температуры  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Экспериментальное значение коэффициента теплопроводности Родионовского суглинка в плотном состоянии составляет в среднем  $0,696 \text{ Вт}/(\text{м}\times\text{град})$ . Значения теплоемкости и коэффициентов теплопроводности суглинка во влажном состоянии рассчитывались по формулам 4.12 и 4.15 с использованием данных табл. 2.14. Значения теплоемкостей отдельных фаз приняты следующие:  $c_{\text{т}}=0,838 \text{ КДж}/(\text{кг}\times\text{град})$ ,  $c_{\text{ж}}=4,19 \text{ КДж}/(\text{кг}\times\text{град})$ ,  $c_{\text{г}}=1,005 \text{ КДж}/(\text{кг}\times\text{град})$ . Все расчетные значения теплофизических величин Родионовского суглинка представлены в табл. 4.1.

Влагопроводность суглинка оценивалась по коэффициенту капиллярной пропитки  $K_{\text{кп}}$  ( $\text{м}^2/\text{с}$ ), зависимость которого от влагосодержания и плотности упаковки слоя имеет следующий вид:

$$W = 0,344 \times 10^6 K_{\text{кп}} + 0,142 \quad (4.16)$$

$$K_{\text{т}} = -0,52 \times 10^6 K_{\text{кп}} + 0,74 \quad (4.17)$$

При влажностях суглинка меньших наименьшей капиллярной ( $W_{\text{нкв}}=0,142$ ),  $K_{\text{кп}}=0$  и эту влагу можно удалить из материала в форме

пара при тепловой сушке. Поэтому значение критерия Лыкова определено при  $W > W_{нкв}$ , то есть когда во влажном материале появляется капиллярно-подвижная вода.

Свойства и структурное состояние материала при  $W = 0,19$  позволяют обеспечить равенство скоростей распространения изоконцентрационной и изотермической поверхностей, что характеризуется значением  $Lu = l$ , при котором материалы обладают структурой и свойствами, позволяющими проводить безопасную сушку даже при жестких режимах.

Таблица 4.1

*Теплофизические свойства влажного Родионовского суглинка*

$W_{абс}$	$\rho_{вл}$ , кг/м <sup>3</sup>	$\rho_{сух}$ , кг/м <sup>3</sup>	$K_t$	$K_ж$	$K_r$	$\lambda_{вл}$ , Вт/ (м·град)	$c_{вл}$ , КДж/ (кг·град)	$a_{вл} \cdot 10^7$ , м <sup>2</sup> /с	$K_{кл} \cdot 10^6$ м <sup>2</sup> /с	$Lu$
0,051	1635	1556	0,630	0,079	0,290	0,140	1,15	0,206	—	—
0,082	1736	1605	0,650	0,131	0,220	0,208	1,313	0,253	—	—
0,100	1874	1704	0,690	0,170	0,140	0,376	1,510	0,369	—	—
0,121	1987	1773	0,718	0,214	0,068	0,758	1,566	0,676	—	—
0,142	2087	1828	0,740	0,260	0,000	1,883	1,709	1,466	0,000	0,00
0,158	2047	1768	0,716	0,279	0,005	2,028	1,774	1,550	0,046	0,30
0,181	2012	1704	0,690	0,308	0,002	1,999	1,870	1,475	0,113	0,76
0,198	1976	1650	0,670	0,327	0,003	1,822	1,934	1,324	0,162	1,22
0,218	1936	1590	0,644	0,347	0,009	1,453	2,002	1,041	0,221	2,12
0,236	1891	1530	0,620	0,361	0,019	1,102	2,051	0,789	0,273	3,46
0,252	1845	1474	0,597	0,372	0,031	0,844	2,090	0,607	0,319	5,25
0,275	1778	1395	0,565	0,383	0,052	0,582	2,130	0,426	0,386	9,06
0,297	1706	1316	0,533	0,391	0,076	0,415	2,161	0,312	0,450	14,42
0,319	1658	1257	0,509	0,401	0,090	0,346	2,196	0,263	0,514	19,54
0,335	1582	1185	0,480	0,397	0,123	0,249	2,188	0,200	0,561	28,05

При  $W > 0,19$  и  $Lu > l$ , вследствие изменения механизма перемещения влаги, процесс сушки материала будет идти с постоянной скоростью, и этот период сушки является наиболее опасным, так как скорость диффузии влаги значительно превышает скорость диффузии тепла. Вся энергия, подводимая к материалу при сушке, затрачивается на испарение влаги с поверхности материала и подвод влаги из центральных слоев высушиваемого материала к поверхности испарения. Поэтому в период постоянной скорости сушки, когда перемещается капиллярно-подвижная вода, температура внутри высушиваемого материала значительно ниже температуры сушки и преобладающим является процесс перемещения влаги. После удаления капиллярно-подвижной влаги температура материала увеличивается вследствие углубления зоны испарения, то есть в этом случае начинает преобладать теплопроводность. Изменение теплофизических свойств материала в зависимости от его влагосодержания представлено на рис. 4.1.

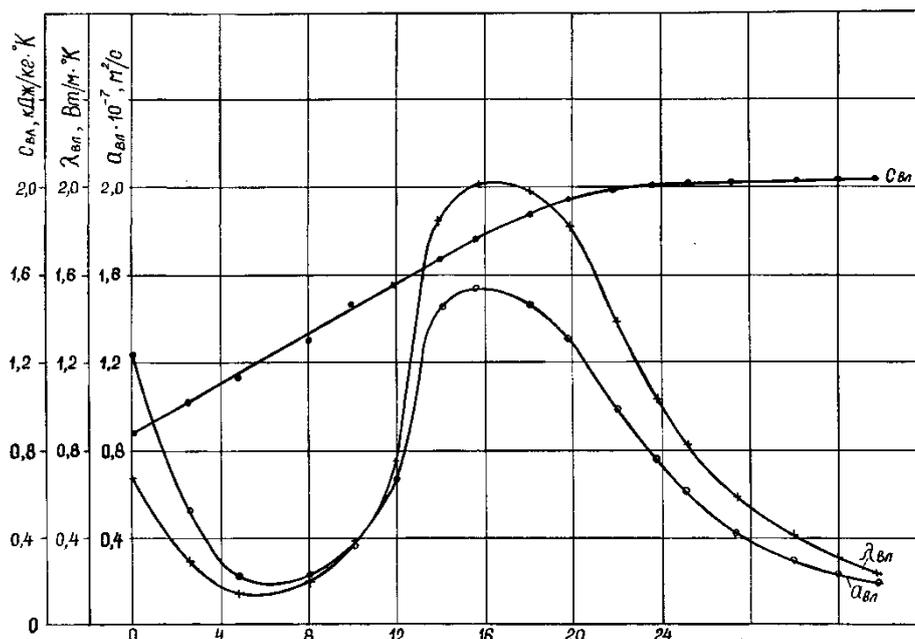


Рис. 4.1. Изменение теплофизических свойств материала в зависимости от его влагосодержания

Теплоемкость Родионовского суглинка практически линейно увеличивается до оптимальной формовочной влажности ( $W=0,24$ ), после чего изменение ее становится незначительным, несмотря на изменение фазового состава материала. Такую закономерность изменения теплоемкости материала можно объяснить тем, что с увеличением влагосодержания материала наблюдается более интенсивное изменение объемной концентрации жидкости по сравнению с изменением объемной концентрации твердой фазы вследствие существенного различия плотностей этих фаз. Вода, обладающая наибольшей теплоемкостью, по мере развития гидратных оболочек способствует увеличению теплоемкости материала до тех пор, пока толщина жидкостной прослойки между частицами не достигнет размера 1,5 мкм (табл. 2.14), при котором пленки жидкости приобретают свойства сплошности по всему объему материала. Дальнейшее увеличение толщины жидкостных пленок не оказывает заметного влияния на теплоаккамулирующие свойства материала.

Весьма своеобразно изменяется теплопроводность влажного материала. В сухом и предельно уплотненном состоянии  $\lambda_t = 0,696$  Вт/(м×град). Если произвести уплотнение дисперсного материала с небольшим влагосодержанием, то, несмотря на уровень применяемых давлений прессования, достичь высокой плотности упаковки частиц не удастся. Так, при давлении прессования 50 МПа массы с влажностью 5 %, пористость образцов составляет  $P = K = 29$  %.

Высокое термическое сопротивление газовой фазы приводит к снижению теплопроводности материала при небольшой влажности. Начиная с  $W = 10\text{--}12\%$ , теплопроводность материала резко возрастает и достигает своего максимума при  $W = 16\%$ , причем значение коэффициента теплопроводности при этой влажности превышает  $\lambda$  всех фаз, слагающих данный материал.

Объяснить это явление можно аномальной теплопроводностью влажных материалов, впервые обнаруженной М.С. Мециком, когда под действием силового поля твердой фазы, молекулы воды жестко ориентируются, образуя слой прочносвязанной воды в виде льдоподобного кристаллического каркаса. Не исключено, что и последующие молекулярные слои воды также достаточно упорядоченно расположены и оказывают небольшое термическое сопротивление вследствие отсутствия броуновского движения. Из рис. 4.1 следует, что максимальной теплопроводностью обладает материал с наименьшей капиллярной влажностью ( $W_{\text{нкв}} = 14,2\%$ ), когда мономолекулярный слой прочносвязанной воды приобретает свойство непрерывности по всему объему материала. Используя данные табл. 2.14 и формулу для расчета толщины пленки воды на поверхности частиц 2.43, можно определить, что для Родионовского суглинка при  $W_{\text{нкв}} \delta_{\text{т}} = 7 \cdot 10^{-7}$  м. Если принять диаметр молекул воды равным 0,276 нм, то при  $W_{\text{нкв}}$  поверхность частиц удерживает  $700/0,276 \approx 2500$  молекулярных слоев воды. Конечно, полученная величина является условной, поскольку часть воды удерживается капиллярными силами в микро- и макрокапиллярах, но она дает представление о величине наименьшей капиллярной влажности, являющейся узловой точкой количественно-качественных изменений в дисперсной системе не только при исследовании и приготовлении формовочных масс, но и при исследовании процессов сушки влажных материалов с заданными геометрическими размерами.

Таким образом, использование объемных фазовых характеристик дисперсных систем открывает новые возможности для совершенствования методик определения теплофизических свойств сухих и влажных дисперсных материалов, повысить достоверность результатов этих определений. Кроме того, использование фазовых характеристик позволяет вскрыть механизм аномальной теплопроводности влажных материалов и прогнозировать не только изменение теплофизических свойств, но и поведение материалов при сушке в широком диапазоне влагосодержания с помощью критерия Лыкова, являющимся численным выражением уникальной физической модели процесса сушки.

#### 4.6. Чувствительность влажных материалов к сушке и методы ее оценки

Помимо различных критериев, предложенных для выявления глубинной сути механизма процесса сушки влажных материалов, в производственной и исследовательской практике находят широкое применение коэффициенты чувствительности различных материалов к сушке. З.А. Носова отмечает, что под чувствительностью к сушке понимается трещинообразование при сушке, вызываемое не резкими условиями сушки, а связанное с природными свойствами глин. Среди этих свойств особо следует выделить дисперсность, гранулометрический и минеральный составы глин. В связи с тем, что названные свойства присущи и другим дисперсным материалам, понятие чувствительность к сушке можно применять практически ко всем влажным дисперсным материалам, изделия, на основе которых подвергаются сушке.

Наибольшее распространение получили коэффициенты чувствительности глин к сушке, предложенные З.А. Носовой и А.Ф. Чижским. Необходимо отметить, что З.А. Носова при выводе коэффициента чувствительности глин к сушке ( $K_{\text{ч}}$ ) исходила из баланса объемов влажного материала:

$$V_{\text{вл}} = V_{\text{пор}} + V_{\text{ус}}, \quad (4.18)$$

где  $V_{\text{вл}}$  – объем влаги, удаляемой при сушке;

$V_{\text{пор}}$  – объем пор в сухом материале;

$V_{\text{ус}}$  – объем усадки материала в процессе сушки.

По отношению объема усадки и объема пор в высушенной глине вычисляется  $K_{\text{ч}}$ :

$$K_{\text{ч}} = \frac{V_{\text{ус}}}{V_{\text{пор}}} = \frac{V}{V_0((g_0 - g)/(V_0 - V) - 1)}, \quad (4.19)$$

где  $V$  – объем образца, высушенного при 16–20 °С, см<sup>3</sup>;

$V_0$  – объем исходного влажного образца, см<sup>3</sup>;

$g_0$  – вес влажного образца, г;

$g$  – вес образца, высушенного при 16–20 °С, г.

При  $K_{\text{ч}} < 1$  глины являются малочувствительными, при  $K_{\text{ч}} = 1-2$  – средней чувствительности и при  $K_{\text{ч}} > 2$  – высокочувствительными. Среди основных недостатков  $K_{\text{ч}}$  отмечается большая длительность определения (более суток) и некоторое несоответствие поведения глин в реальном процессе сушки при  $K_{\text{ч}} < 1$ .

По методу А.Ф. Чижского коэффициент чувствительности глин к сушке  $K_c$  определяется по формуле:

$$K_c = (W_{\text{нач}} - W_{\text{кр}}) / W_{\text{кр}}, \quad (4.20)$$

где  $W_{\text{нач}}$  – начальная формовочная влажность образца, %;

$W_{\text{кр}}$  – критическая влажность, при которой заканчивается усадка, %.

Чем больше значение  $K_c$ , тем более чувствительна глина к сушке. Для малочувствительных глин  $K_c < 1,2$ ; среднечувствительных  $K_c = 1,2-1,8$ ; высокочувствительных  $K_c > 1,8$ . Анализ формулы 4.20 показывает, что чем выше начальная формовочная влажность глин, тем выше их чувствительность к сушке. Поэтому при определении  $K_c$  необходимо избегать субъективизма при определении оптимальной формовочной влажности массы и влаги конца усадки. Оптимальную формовочную влажность следует определять из зависимостей  $P_m = f(W)$  с использованием конического пластометра Ребиндера или используя формулу, предложенную В.С. Фадеевой:

$$W_{\phi} = 1,7W_{\text{ммв}}, \quad (4.21)$$

где  $W_{\phi}$  – начальная формовочная влажность, %;

$W_{\text{ммв}}$  – максимальная молекулярная влагоемкость, %.

Применение формулы 4.21 в работе позволило авторам получить достаточно объективные результаты при определении  $K_c$  не только чистых суглинков, но и оценить свойства масс при введении различных добавок.

Из формулы 4.20 также следует, что величина  $K_c$  очень сильно зависит от влаги конца усадки и поэтому ее необходимо определять на образцах, находящихся в подвешенном состоянии или помещенных в засыпку из влагоемкого материала. Если испытуемые образцы укладываются на горизонтальную плоскость, то этим создаются неравномерные условия их сушки и усадки, поскольку испарение влаги будет происходить только с открытой поверхности. Сушка образцов в подвешенном состоянии или во влагоемкой засыпке обеспечивает равномерное удаление влаги из материала и равномерную его усадку. Особенно эффективно использование влагоемкой засыпки, которая благодаря своему высокому капиллярному потенциалу отсасывает капиллярно-подвижную влагу из материала практически до значения  $W_{\text{нкв}}$ . При наименьшей капиллярной влажности заканчивается и усадка материала

и, следовательно,  $W_{\text{нкв}}$  следует считать влагой конца усадки. К такому же выводу приходит П.С. Ковалев, В.С. Фадеева, установившие, что пределом усадки влажных материалов является величина максимальной молекулярной влагоемкости, значение которой хорошо совпадает с  $W_{\text{нкв}}$ . С учетом этого факта, формулу 4.20 можно представить в виде:

$$K_c = (W_{\text{опт}} - W_{\text{нкв}}) / W_{\text{нкв}}, \quad (4.22)$$

где  $W_{\text{опт}}$  – оптимальная формовочная влажность, %;  
 $W_{\text{нкв}}$  – наименьшая капиллярная влажность, %.

В полученном выражении числитель представляет собой количество капиллярно-подвижной воды, содержащейся в высушиваемом материале, а  $K_c$  представляет собой по физическому смыслу отношение между капиллярно-подвижной и капиллярно-неподвижной влагой. В этом проявляется глубинная суть коэффициента чувствительности материалов к сушке, предложенного А.Ф. Чижским, поскольку его значение предопределяется водно-физическими свойствами материала, зависящими в свою очередь от природы материала.

Методически правильно выполненное определение  $W_{\text{опт}}$  и  $W_{\text{нкв}}$  дает значение коэффициента чувствительности к сушке в пределах  $0 < K_c < 1$ . Только при переходе влажного материала из упругопластичного состояния в состояние суспензии значение  $K_c$  может принимать значения больше единицы. Анализ широкого круга дисперсных силикатных материалов показывает, что практически нет таких материалов, у которых  $W_{\text{опт}} = 2W_{\text{нкв}}$ .

Сравнивая выражения 4.22 и 2.46, получим:

$$K_c = 1 / C_i, \quad (4.23)$$

где  $C_i$  – связность материала, Н/см<sup>2</sup>.

Отсюда следует, что чувствительность влажных материалов к сушке обратно пропорциональна их связности. Выражение 4.23 дает возможность объяснить причину наблюдаемого в практике сушки явления, когда чрезмерное введение отошающего материала, приводит к повышению чувствительности к сушке керамической массы. Для того чтобы высушиваемый материал мог противостоять усадочным напряжениям, он должен обладать определенным уровнем связности, которая предопределяется соотношением структурного каркаса и порового вещества, а также адгезионными свойствами порового вещества. Сопоставление выражений 4.22 и 2.36 позволяет получить выражение:

$$K_c = \varepsilon' / (P_m W_i) = 1 / C_i, \quad (4.24)$$

где  $W_i$  – текущее влагосодержание материала, отн. ед.

Полученное выражение позволяет установить взаимосвязь между структурно-механическими свойствами и чувствительностью материалов к сушке. Из него также следует, что чем выше пластическая прочность масс, тем ниже их чувствительность к сушке.

Необходимо отметить, что повышение температуры прогрева материала при сушке равнозначно увеличению его влагосодержания. Поэтому, удаление капиллярно-подвижной воды необходимо проводить при мягких режимах сушки, обеспечивающих небольшое повышение температуры материала, достаточный уровень его связности и механической прочности.

Анализ методик определения  $K_q$  по Носовой и  $K_c$  по Чижскому показывает, что основным методическим недостатком является организация процесса сушки испытываемых образцов, при которой они укладываются большой гранью на плоскость. Такое положение образцов при сушке не обеспечивает равномерного удаления влаги из материала и усадку образцов, что отражается на значениях объема усадки образцов и влажности конца усадки, а в итоге – на значениях  $K_q$  и  $K_c$ . Точность определения  $K_q$  и  $K_c$  также зависит и от относительной влажности воздуха в помещении, где проводятся определения. Чем меньше будет влажность воздуха, тем интенсивнее будет идти процесс испарения влаги, и даже если сушка проводится при 16–20 °С, для некоторых глин и керамических масс такой режим является жестким, приводящим к образованию трещин и снижению объема усадки материала.

#### **4.7. Использование фазовой диаграммы дисперсных систем для изображения процесса сушки влажных формованных материалов**

Процесс сушки необходимо рассматривать как тепловое (физическое) воздействие на влажную дисперсную систему, которой в технологических целях придана определенная геометрическая форма. Результатом этого воздействия является изменение структурного состояния системы и ее структурных характеристик в процессе удаления из системы жидкой фазы и превращения коагуляционной структуры в конденсационную.

Сложность физико-химических процессов, протекающих во влажном материале при удалении влаги под влиянием теплового воздействия, практически не дает никаких шансов для создания математиче-

ской модели дисперсной системы на отдельных стадиях ее превращений в процессе сушки.

Реальным путем решения этой проблемы является использование объемных фазовых характеристик и правила баланса объемов, выражаемого соотношением 4.4. Наглядное использование правила баланса объемов для процесса сушки можно показать на ранее предложенной фазовой диаграмме. В качестве примера рассмотрим поведение при сушке ( $t_c = 20\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $150\text{ }^\circ\text{C}$ ) образцов, сформованных из Родионовского суглинка с различной исходной влажностью (массы № 1, № 3) и с добавкой к суглинку 30 % бентонитовой глины (масса № 7) (табл.4.2).

На фазовой диаграмме (рис. 4.3) состав массы №1 изображается точкой 1, массы №3 – точкой 2 и массы № 7 – соответственно точкой 3. Приготовленные методом компрессионного уплотнения образцы из масс №1, №3 содержат незначительное количество газовой фазы ( $K_r = 0,009\text{--}0,012$ ) и их составы располагаются вблизи линии  $K_r - K_{ж}$ ; добавка же 30 % бентонита способствует увеличению газовой фазы в образцах ( $K_r = 0,103$ ). Изменение фазового состава образцов при сушке изображается прямой линией, соединяющей начальный и конечный фазовый состав материала, который он имеет после сушки на линии  $K_r - K_r$ . Анализируя поведение масс при сушке, можно сделать следующие выводы:

- удаление влаги при сушке приводит к увеличению объемной концентрации твердой фазы ( $K_{т_2}$ ) независимо от температуры сушки материала;
- при меньшей начальной влажности материала достигается более высокое значение  $K_{т_2}$ ;
- повышение интенсивности сушки приводит к уменьшению  $K_{т_2}$ ;
- более чувствительные к сушке материалы характеризуются большим значением разности  $K_{т_2} - K_{т_1}$  при сопоставимых условиях сушки;
- величина структурно-энергетического параметра  $n$  адекватно характеризует изменение структурных характеристик материала в зависимости от его начального влагосодержания, состава и интенсивности сушки; более чувствительные к сушке материалы характеризуются большим значением параметра  $n$  при сушке с одинаковой интенсивностью.

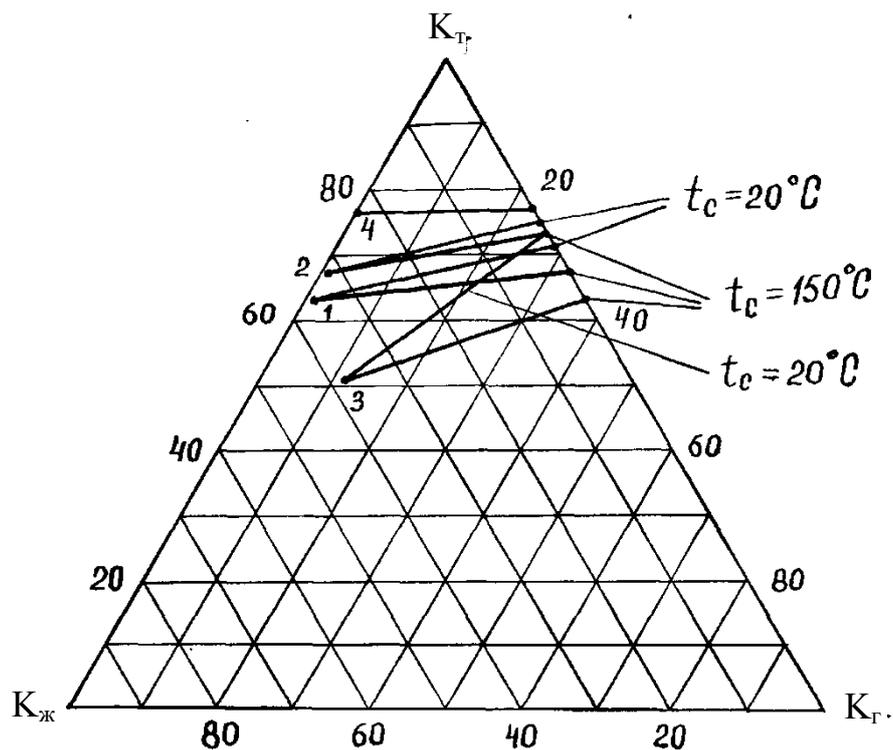


Рис. 4.3. Фазовая диаграмма процесса сушки влажного материала:  
 1 – Родионовский суглинок, масса № 1; 2 – масса № 3; 3 – масса № 7;  
 4 – родионовский суглинок,  $W_n = W_{нкв}$

Весьма нежелательно присутствие в высушиваемом материале газовой фазы. Температура внутри материала в период постоянной скорости сушки значительно ниже температуры сушки, однако при  $t_c = 200\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$  температура материала может достигнуть значений  $80\text{--}90\text{ }^\circ\text{C}$ . По сравнению с  $t_c = 20\text{ }^\circ\text{C}$  объем газовой фазы при этих температурах может увеличиться на  $20\text{--}24\%$ , что приводит при дополнительном воздействии парциального давления водяного пара к увеличению пористости материала и уменьшению значений параметра  $n$ , который обладает высокой чувствительностью к любым объемным изменениям, происходящим в высушиваемом материале. Достаточно наглядно проявляется влияние газовой фазы при сушке массы № 7, которая в исходном состоянии содержит  $10,3\%$  газовой фазы и оказывает существенное влияние на изменение соотношения между объемом усадки и объемом пор. Увеличение объема газовой фазы при увеличении температуры сушки приводит к непрерывному уменьшению усадки материала и увеличению его пористости после сушки.

Изображение процесса сушки на фазовой диаграмме позволяет глубже понять механизм процесса сушки, поскольку каждая точка, лежащая на прямой, соединяющей начальное и конечное состояние си-

стемы, характеризует не только фазовый состав материала, но и соответствующие этому составу свойства. Классическим отображением изменения свойств материала в процессе сушки являются кривые кинетики сушки, характеризующие изменение весового влагосодержания материала в процессе сушки. Используя кинетическую зависимость объемного содержания влаги от времени сушки  $K_{ж} = f(\tau)$ , с помощью фазовой диаграммы можно исследовать кинетические закономерности объемных изменений материала при любых режимах сушки.

Из всего вышеизложенного можно сделать вывод о достаточно высокой информационной значимости объемных фазовых характеристик дисперсных систем при использовании их для исследования, анализа, прогнозирования и оптимизации процесса сушки влажных материалов с заданными геометрическими размерами и формой.

#### **4.8. Интенсификация и управление процессом сушки влажных материалов с заданной формой**

Процесс сушки связнодисперсных материалов с заданной формой и размерами по сравнению с сушкой сыпучих, свободнодисперсных влажных материалов отличается интенсивностью развития массообменных процессов, обусловленных достижением разных конечных результатов. Важнейшей задачей сушки материалов с заданной формой является не только сохранение внешних геометрических размеров и формы, но и формирование в этих изделиях плотной, однородной и прочной конденсационной структуры. Поэтому управление процессом сушки таких материалов с целью ее интенсификации предполагает знание закономерностей протекания не только массообменных процессов, но и закономерностей перемещения и удаления влаги из материалов и развития усадочных явлений при сушке.

Влажные материалы с заданной формой являются чрезвычайно сложными объектами сушки, и проконтролировать изменение свойств влажного материала, а особенно, его структуры на основе данных баланса массы достаточно сложно.

Информацию принципиально иного характера о перестройке структуры можно получить, используя правило баланса объемов, являющегося частным случаем закона постоянства объемного фазового состава дисперсной системы применительно к процессу сушки.

Согласно правилу баланса объемов, при любом способе сушке и интенсивности ее осуществления сумма объемных долей составляющих фаз системы в любой момент времени сушки есть величина постоянная.

Правило баланса объемов является первым, основополагающим принципом управления процессом сушки влажных материалов с заданной формой.

Вторым принципом управления процессом сушки является принцип технологического соответствия скорости испарения влаги с поверхности материала (режим сушки) и скорости диффузии влаги к поверхности (природа материала). Третьим принципом управления процессом сушки является принцип соответствия или равенства скоростей протекания физико-химических процессов перемещения влаги из массива к поверхности и усадочных процессов в структуре материала.

Необходимость соответствия скоростей технологического воздействия и сопутствующих физико-химических явлений приводит к выводу, что эффективность формирования структуры изделий при сушке предопределяется *режимными параметрами сушки и свойствами высушиваемого материала*. Из этого следует, что режимные параметры сушки необходимо назначать с учетом свойств материала, которые предопределяют соотношение капиллярно-подвижной и капиллярно-неподвижной воды.

В качестве комплексного параметра для оценки свойств материала целесообразно использовать величину наименьшей капиллярной влажности – узловой точки количественно-качественных изменений в дисперсной системе.

При  $W_{\text{нкв}}$  заканчивается процесс усадки влажного материала, величина которой предопределяется количеством капиллярно-подвижной воды. Поэтому наиболее эффективным приемом при управлении процессом сушки является предельно возможное уменьшение количества капиллярно-подвижной воды, удаление которой требует применения очень мягких, но длительных по времени режимов сушки.

При  $W_{\text{нкв}}$  вследствие достаточно высокой степени ориентации молекул воды силовым полем поверхности частиц резко изменяются теплофизические характеристики влажного материала, что приводит к более интенсивному распространению тепла в материале и его прогреву. Вследствие этого происходит достаточно быстрое углубление зоны испарения влаги в массиве материала, и удаление  $W_{\text{нкв}}$  можно провести за короткий промежуток времени, применяя жесткие режимы и не опасаясь развития усадочных явлений.

Удаление капиллярно-подвижной воды можно интенсифицировать с помощью контактного влагообмена высушиваемого материала с каким-либо влагоемким материалом, однако этот способ можно применять при сушке единичных крупногабаритных изделий, либо при сушке малогабаритных изделий при их массовом производстве.

Свойства высушиваемого материала определяют усадку при сушке и способность противостоять усадочным напряжениям. Необходимые свойства можно придать материалу при соблюдении следующих условий:

- материал должен обладать гранулометрическим составом, обеспечивающим максимально плотную упаковку частиц, что можно достичь при определенном количественном соотношении структурного каркаса и порового вещества;

- свойства поровой суспензии определяют уровень сил адгезионно-когезионного взаимодействия и необходимо, чтобы силы когезионного взаимодействия в поровой суспензии были равными адгезионным силам на границе между поровой суспензией и частицами структурного каркаса;

- введение в состав поровой суспензии веществ, способных образовывать частицы молекулярного размера, повышает уровень сил когезионно-адгезионного взаимодействия при сушке; в качестве таких веществ можно использовать водорастворимые полимеры, технические лигносульфонаты, глинистые минералы и др.;

- потенциальный уровень сил адгезионно-когезионного взаимодействия можно косвенно оценить по величине  $W_{\text{нкв}}$ . Если  $W_{\text{нкв}} < 14\%$ , то влажный материал содержит недостаточное количество порового вещества и незначительное увеличение капиллярно-подвижной влаги в материале приводит к резкому снижению связности массы вследствие уменьшения концентрации поровой суспензии и сил адгезионно-когезионного взаимодействия. При значениях  $W_{\text{нкв}} > 14\%$  такие явления во влажном материале будут проявляться в меньшей степени.

Поэтому наиболее предпочтительной является сушка материалов сформованных при  $W_{\text{нкв}}$ , когда уровень сил адгезионно-когезионного взаимодействия в массе будет максимальным.

Эффективное управление процессом формирования структуры изделий при сушке предполагает использование в качестве контролируемых параметров объемных фазовых характеристик материала, структурно-энергетического параметра или степени перестройки структуры. По изменению фазовых характеристик материала в процессе сушки, весь

процесс можно наглядно представить в виде фазовой диаграммы или оценить высушиваемый материал с помощью различных коэффициентов чувствительности к сушке. По параметру  $n$  или степени превращения структуры  $\alpha_n$  можно оценить влияние различных свойств высушиваемого материала или режимных параметров на его поведение при сушке.

Применение объемных фазовых характеристик позволяет установить для процесса сушки влажных материалов с заданной формой следующей закономерности:

объем усадки материала при сушке равен суммарному количеству объемного содержания капиллярно-подвижной влаги и газовой фазы в исходном материале до сушки:  $V_{yc} = K_{r_1} + (K_{ж_1} - W_{нкв} \rho_c)$ .

## 5. Основные структурные характеристики, используемые при контроле процесса спекания дисперсных материалов

Современный уровень развития теории спекания различных дисперсных материалов достигнут благодаря теоретическим и экспериментальным работам Я.И. Френкеля, Б.Я. Пинеса, Я.Е. Гегузина, В.А. Ивенсена, А.С. Бережного, М.Ю. Бальшина, В.В. Скорохода, Г.В. Самсонова, В.М. Гропянова, С.С. Орданьяна, В.Г. Аббакумова, И.Я. Гузмана, У.Д. Кингери, Р.Л. Коубла, Г.К. Кучинского, Д.Е. Бурке и многих других ученых.

Понятием «спекание» пользуются при анализе и описании процессов уплотнения, изменения внешних размеров и упрочнения дисперсных систем в ограниченном или неограниченном объеме под воздействием высоких температур. Спекание является важнейшим физико-химическим процессом при синтезе различных силикатных материалов, агломерации порошкообразных материалов, получении различных видов керамики, композиционных материалов с уникальными свойствами, изделий порошковой металлургии.

Спекание дисперсных кристаллических порошков привлекает внимание исследователей не только как важнейшая стадия обжига материалов, но и как процесс, в котором проявляется малоизученное свойство вещества в дисперсном состоянии – его способность деформироваться, уплотняться или расширяться при воздействии весьма малых внешних нагрузок. Несмотря на наличие большого количества работ, посвященных проблеме спекания, строгого и общепринятого определения «спекание» в настоящее время не существует вследствие сложности и многообразия явлений, охватываемых данным понятием. Познание физической сущности явлений, сопутствующих процессу спекания, а также

выявление параметров для его количественной и качественной оценки на различных стадиях процесса для широкого круга дисперсных систем, позволит более точно определиться с разновидностями процессов спекания. Только при этом условии у исследователей появится реальная возможность целенаправленного воздействия на процесс спекания при получении материалов с заранее заданными свойствами при наименьших энергетических затратах.

В реальных условиях спекание изделий с конденсационной структурой является сложным физико-химическим процессом, объединяющим физические процессы переноса массы и кинетику уплотнения и химические, зависящие от химического (минерального) и гранулометрического составов, дисперсности порошка и состава газовой среды, в которой производится обжиг.

Конденсационная структура сформированного изделия находится в неравновесном термодинамическом состоянии вследствие большой суммарной поверхности частиц, слагающих эту структуру. Поэтому движущей силой процесса спекания, приводящей к переносу массы и уплотнению, является избыточная свободная поверхностная энергия дисперсной системы, которая стремится к своему минимальному значению и достигает его при переходе системы из дисперсного состояния в компактное. Последнее наводит на мысль о целесообразности использования изменения свободной поверхностной энергии в качестве параметра для оценки процесса уплотнения материала при спекании. Однако, сложность экспериментального определения изменения поверхности материала и величины его поверхностного натяжения в условиях непрерывной перестройки структуры, изменения ее геометрических параметров, изменения фазового состава системы и минерального состава вещества, делает такое предположение несостоятельным, пригодным лишь для теоретического анализа процесса спекания.

Анализ многочисленных работ, посвященных проблеме спекания показывает, что контроль процесса перевода конденсационной структуры в кристаллизационную осуществляется с помощью характеристик, которые можно объединить в 5 основных групп:

- 1) линейные размеры частиц или пор;
- 2) относительные линейные или объемные изменения системы;
- 3) кажущаяся плотность материала или его удельный объем;
- 4) относительная плотность материала или объемная концентрация пор в единице объема;
- 5) многочисленные параметры уплотнения или спекаемости материалов.

Характеристики первой группы используются для выявления механизма, кинетики спекания и расчета геометрических параметров контактной зоны между двумя частицами при жидкофазном или твердофазном спекании. Характеристики остальных пяти групп используются при математическом описании и контроле над ходом уплотнения самых разнообразных дисперсных систем.

Маккензи и Шутлеворт для характеристики скорости усадки вязкого материала на последних стадиях спекания предлагают уравнение:

$$\frac{d\rho}{d\tau} = \frac{2}{3} \left( \frac{4\pi}{3} \right)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{1}{3}} \frac{\sigma}{\eta} (1-\rho)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{1}{3}} \quad (5.1)$$

где  $\rho$  – относительная плотность или объемная концентрация твердой фазы;

$\tau$  – время, с;

$n$  – число пор в единице объема;

$\eta$  – коэффициент динамической вязкости, Па·с.

Контроль процесса спекания по относительной плотности (5.1) значительно упрощает кинетическое уравнение уплотнения материала. Аналогичное уравнение предложено В.В. Скороходом, в котором процесс уплотнения материала оценивается по изменению пористости и формулируется В.В. Скороходом как закон постоянства относительного уменьшения пористости при спекании;

$$\frac{d\Pi}{d\tau} = -\frac{9}{4} \frac{\sigma}{r_o \eta_o} \Pi, \quad (5.2)$$

где  $\Pi$  – пористость материала, отн. ед;

$r_o$  – начальный радиус частиц, м;

$\eta_o$  – коэффициент сдвиговой вязкости вещества, Па·с;

$\sigma$  – поверхностное натяжение вещества, н/м;

$\tau$  – время, с.

Использование уравнений 5.1 и 5.2 в практических целях осложняется необходимостью определения величин  $\eta$ ,  $\sigma$  и таких характеристик дисперсной системы как размера частиц или числа пор в единице объема.

Определенным преимуществом при оценке уплотнения материалов обладают характеристики шестой группы – параметры уплотнения или спекаемости материалов. Наиболее полно они представлены в работе в виде таблицы (табл. 5.1).

Таблица 5.1

*Критерии спекаемости порошков и их количественная оценка*

Критерий спекаемости	Определяющие параметры	Авторы
Упрочнение-уплотнение	$Z = Z_1 Z_2$ ; $Z_1$ – показатель упрочнения при спекании; $Z_2$ – показатель уплотнения при спекании; $Z_1 = C_3 (P_2 - P_1) / P_1$ ; $Z_2 = C_4 (П_2 - П_1) / П_1$ ; $P_1, P_2$ – показатели прочности материала до и после спекания; $П_1, П_2$ – истинная пористость материала до и после спекания; $C_3, C_4$ – постоянные	А.С.Бережной
Относительная плотность	$K_T = \rho_T / \rho_n$ ; $\rho_T$ – кажущаяся плотность материала; $\rho_n$ – истинная плотность материала	С. Маккензи, Р. Шутлеворт
Уд. объемная усадка материала	$V = V_1 - V_2$ ; $V_1, V_2$ – объем пор в изделии до и после обжига	П. Кларк, И. Уайт
Относительная пористость	$\varepsilon = П_1 / П_2$ ; $П_1, П_2$ – истинная пористость образца до и после обжига	С.Г. Тресвятский, П.Л. Володин
Плотность и объем брикета	$\rho = (\rho_{T_2} - \rho_{T_1}) / (\rho_n - \rho_{T_1})$ ; $V = (V_1 - V_2) / (V_1 - V_n)$ ; $\rho_{T_1}, \rho_{T_2}$ – кажущаяся плотность образцов до и после спекания; $\rho_n$ – истинная плотность материала; $V_1, V_2$ – объем образцов до и после спекания; $V_n$ – объем твердой фазы в образцах	Ц. Джордан, П. Дюве, Г. Богштигель
Коэффициент относительного сокращения пор	$V_2 / V_1 = \rho_{T_1} (\rho_n - \rho_{T_2}) / \rho_{T_2} (\rho_n - \rho_{T_1})$ ; $V_1, V_2$ – объем пор до и после спекания; $\rho_{T_1}, \rho_{T_2}$ – кажущаяся плотность образцов до и после спекания; $\rho_n$ – истинная плотность материала	В.А. Ивенсен

Из всех приведенных в этой таблице оценочных параметров наибольшего внимания заслуживает параметр, предложенный В.А. Ивенсеном, который положен в основу его многочисленных исследований процесса спекания металлических порошков, результаты которых обстоятельно изложены в фундаментальных работах. В.А. Ивенсен отмечает, что если стремиться найти обобщения, которые идут несколь-

ко дальше простого подбора математического описания для единичного опыта, то выбор зависимой переменной, с помощью которой оценивается спекание, приобретает решающее значение.

Исследование будет эффективным в том случае, если изменение выбранной переменной наиболее полно отражает главные особенности механизма уплотнения. В качестве зависимой переменной В.А. Ивенсен рекомендует использовать относительный объем пор, выраженный в виде:

$$V_c / V_n = d_n (d_k - d_c) / (d_c (d_k - d_n)) \quad (5.3)$$

где  $V_n, V_c$  – объем пор до и после спекания;

$d_n, d_c$  – плотность материала до и после спекания;

$d_k$  – истинная плотность материала.

В соответствии с принятыми обозначениями, представим формулу 5.3 в виде:

$$V_2 / V_1 = \rho_{t_1} (\rho_n - \rho_{t_2}) / (\rho_{t_2} (\rho_n - \rho_{t_1})) \quad (5.4)$$

Недостатком формулы В.А. Ивенсена является выражение относительного объема пор через плотности материала. Информационная значимость этой формулы возрастает, если величину относительного изменения объема пор выразить через объемные фазовые характеристики дисперсной системы –  $K_t$  и  $\Pi$ . Представив формулу 5.4 в виде:

$$V_2 / V_1 = (\rho_{t_1} \rho_n - \rho_{t_1} \rho_{t_2}) / (\rho_{t_2} \rho_n - \rho_{t_2} \rho_{t_1}) \quad (5.5)$$

и разделив числитель и знаменатель на произведение  $(\rho_{t_1} \rho_n)$ , получим:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{1 - K_{t_2}}{K_{t_2}} / \frac{1 - K_{t_1}}{K_{t_1}} = \frac{\Pi_2}{K_{t_2}} / \frac{\Pi_1}{K_{t_1}}, \quad (5.6)$$

где  $K_{t_1}$  – объемная концентраций твердой фазы до спекания;

$K_{t_2}$  – объемная концентраций твердой фазы после спекания;

$\Pi_1$  – объемная концентрация пор (пористость) до спекания;

$\Pi_2$  – объемная концентрация пор (пористость) после спекания;

$\Pi = 1 - K_t$ .

Представив формулу 5.6 в виде

$$\frac{\Pi_2}{K_{t_2}} = \frac{V_2}{V_1} \cdot \frac{\Pi_1}{K_{t_1}} \quad (5.7)$$

и сравнив ее с формулами 1.25 и 1.26, предложенными нами для расчета структурно-энергетического параметра  $n$ , приходим к выводу, что

$$n = V_1 / V_2 \quad (5.8)$$

Из этой формулы следует, что параметр  $n$  также характеризует относительное изменение объема пор применительно к процессу уплотнения материалов при спекании и может использоваться в качестве зависимой переменной для математического описания процесса перестройки структуры материала при внешнем высокотемпературном энергетическом воздействии. Кроме того, с помощью формулы 5.8 раскрывается дополнительный физический смысл параметра  $n$  как величины, характеризующей отношение абсолютного объема пор до спекания к абсолютному объему пор в материале после спекания.

Приведенные рассуждения позволяют выявить чрезвычайно важную закономерность.

При исследовании процессов спекания объемные фазовые характеристики дисперсных систем необходимо использовать в теснейшей взаимосвязи ( $K_r / \Pi$ ), так как расчленение этих характеристик и превращение их в самостоятельные оценочные параметры приводит к получению кинетических уравнений уплотнения типа 5.1 и 5.2, в которые необходимо вводить в явном виде такие свойства вещества, как вязкость, поверхностное натяжение и некоторые геометрические характеристики структуры (размер частиц, число пор или частиц в единице объема и т. п.).

Для выражений типа 5.7, 1.25 и 1.26 имеем:

$$\begin{aligned} \frac{d\Pi}{d\tau} &= f(\sigma, 1/\eta); \quad \frac{dK_r}{d\tau} = f_1(\sigma, 1/\eta); \\ \frac{d\Pi_1}{dK_{r_1}} &= a; \quad \frac{d\Pi_2}{dK_{r_2}} = b; \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{1}{n} = \frac{b}{a}. \end{aligned} \quad (5.9)$$

Последнее означает, что такие энергетические свойства вещества, как поверхностное натяжение и текучесть входят в уравнения 5.7 и 5.8 в неявном виде и этот факт дополнительно подтверждает, что параметр  $n$  является структурно-энергетическим, отображающим не только перестройку структуры, но и изменение энергетического состояния системы при внешнем энергетическом воздействии.

### 5.1. Закономерности изменения соотношения фаз и структурно-энергетического параметра (СЭП) при спекании керамики

При обжиге керамических материалов в результате протекающих процессов спекания конгломерат сравнительно слабосвязанных частиц превращается в достаточно прочное тело. Степень превращения кон-

денсационной структуры в кристаллизационную предопределяется длительностью и температурой обжига. При этом возможны следующие варианты изменения геометрических размеров и физических свойств исследуемых образцов:

1) **уменьшение линейных размеров и объема**, что возможно при  $\rho_{\tau_1} < \rho_{\tau_2}$ ,  $\rho_{и_1} < \rho_{и_2}$  и  $K_{\tau_1} < K_{\tau_2}$ ; усадка образцов при уплотнении материала характеризуется значениями параметра  $n > 1$ . Такой вариант поведения системы возможен при спекании металлических порошков или оксидов, не проявляющих полиморфизма в интервале температур спекания.

2) **постоянство линейных размеров и объема образцов**, что возможно при  $\rho_{\tau_1} = \rho_{\tau_2}$ ,  $\rho_{и_1} < \rho_{и_2}$  и  $K_{\tau_1} < K_{\tau_2}$ ,  $n > 1$ . В этом варианте практически полное отсутствие изменения линейных размеров и объема образцов не является признаком отсутствия спекания материала. Уплотнение материала происходит за счет уменьшения истинной плотности материала и увеличения его объема при сохранении постоянства объема образцов. По такому варианту происходит спекание динасовых огнеупоров, изделий на основе гранитной крошки, реакционное спекание. Необходимо отметить, что оценку процесса спекания при таком варианте невозможно осуществлять ни по геометрическим размерам образцов, ни по кажущейся плотности материала. Единственным и наиболее эффективным оценочным параметром при таком варианте спекания является параметр  $n$ , позволяющий вскрыть соотношение фаз и все объемные изменения, происходящие в таких системах при спекании.

3) **увеличение линейных размеров и объема тел**. Этот вариант сопровождается уменьшением концентрации твердой фазы и  $\rho_{\tau_1} \geq \rho_{\tau_2}$ ,  $K_{\tau_1} > K_{\tau_2}$  при  $\rho_{и_1} \geq \rho_{и_2}$  или  $\rho_{и_1} < \rho_{и_2}$ . Увеличение объема системы при спекании характеризуется значениями параметра  $n < 1$ , и его можно наблюдать при получении керамзита, пористой керамики, пеностекла и пеносиликатов при получении их на основе жидкого стекла.

Рассмотренные варианты поведения керамических материалов при спекании в зависимости от возможных сочетаний изменения кажущейся и истинной плотностей материалов показывают определенное преимущество предлагаемого оценочного параметра по сравнению с оценкой, получаемой при использовании геометрических ( $\Delta l/l_0$ ,  $\Delta V/V_0$ ) или физических ( $\rho_{\tau}$ ,  $\Pi$ ,  $K_{\tau}$ ) характеристик образцов.

## 5.2. Использование структурно-энергетического параметра при исследовании кинетики спекания керамики

Перевод конденсационной структуры в кристаллизационную при спекании сопровождается термической консолидацией отдельных, слабосвязанных частиц или их блоков за счет образования и упрочнения контактных связей между ними и значительным изменением объемных фазовых характеристик дисперсной системы по сравнению с их первоначальной величиной. Закономерности перестройки структуры, механизм уплотнения материала при спекании во многом предопределяются его температурно-временным режимом и наиболее полное представление о происходящих процессах можно получить на основе кинетических исследований с привлечением для оценки интенсивности или степени превращения структуры параметра  $n$ .

Как правило, в кинетических исследованиях используются параметры для оценки степени превращения структуры, нормированные на изменение от нуля до единицы. В качестве такого параметра можно использовать относительную плотность  $K_T$  или, как в работе, степень уплотнения  $C$ , которая рассчитывается по формуле:

$$C = (\rho_2 - \rho_1) / (\rho_n - \rho_1), \quad (5.10)$$

где  $\rho_1, \rho_2$  – кажущаяся плотность материала до и после обжига;  
 $\rho_n$  – истинная плотность материала.

Если выразить абсолютные плотности через относительные, то формула (5.10) приобретает вид:

$$C = (K_{T_2} - K_{T_1}) / (1 - K_{T_1}) \quad (5.11)$$

Из этого выражения достаточно ясно представляется физический смысл параметра  $C$  и, кроме того, видно, что величины  $K_{T_2}$  и  $C$  находятся в линейной зависимости:

$$K_{T_2} = CP_1 + K_{T_1}; P_1 = 1 - K_{T_1} \quad (5.12)$$

Значения  $K_{T_2}$  и  $C$  отличаются между собой только пределами изменений ( $0 < C < 1$  и  $K_{T_1} \leq K_{T_2} \leq 1$ ), поэтому нет принципиальной разницы при их использовании для контроля степени уплотнения материала. Параметр  $n$  также можно нормировать на изменение в пределах (0–1) по формуле:

$$\alpha_n = (n_i - n_1) / n_i = (n_i - 1) / n_i, \quad (5.13)$$

где  $\alpha_n$  – степень превращения структуры, отн. ед.;

$n_i$  – текущее значение параметра  $n$ ;

$n_1$  – начальное значение параметра  $n$ ;  $n=1$ .

Взаимосвязь между параметром  $n$  и степенью перестройки структуры  $\alpha_n$  представлена в таблице 5.6 и на рисунке 1.7.

Таблица 5.6

Взаимосвязь величин  $n$  и  $\alpha_n$

$n$	1	1,5	2	3	4	5	6	8	10	12	14	16	18	20	50	100
$\alpha_n$	0	0,33	0,50	0,66	0,75	0,80	0,83	0,87	0,90	0,916	0,928	0,937	0,944	0,95	0,98	0,99

Из таблицы видно, что интенсивная перестройка структуры происходит при значениях  $n < 10$ , причем при значении  $n = 2$ , степень превращения структуры составляет 0,5. Тем не менее, использование величины  $\alpha_n$  для контроля перестройки структуры при исследовании кинетики спекания приведет к получению сложных кинетических зависимостей, о чем убедительно свидетельствуют результаты работы, в которой использовался параметр уплотнения  $C$ , нормированный на изменение в пределах (0–1).

Можно предположить, что нормированные параметры уплотнения, в соответствии с В.А. Ивенсенем, отображают процесс уплотнения без учета его механизма. Например, из уравнения 5.11 следует, что параметр уплотнения  $C$  характеризует степень заполнения твердой фазой или сокращение первоначального объема пор и развитие именно этого процесса во времени. Учитывая, что  $\Pi_1 = 1 - K_{r_1}$ , уравнение 5.11 можно представить в виде:

$$C = \frac{K_{r_2} - K_{r_1}}{\Pi_1} = \frac{K_{r_2}}{\Pi_1} - \frac{K_{r_1}}{\Pi_1} \quad (5.14)$$

В полученном выражении можно выделить две особенности, из-за которых параметр  $C$  не может отражать механизм уплотнения. Первая особенность заключается в том, что параметр  $C$  является разностью между отношением объемных фазовых характеристик, в связи с чем разность между неявными величинами, также предопределяющими механизм уплотнения, будет значительно усложнять кинетические уравнения с использованием параметра  $C$ . К такому же результату приведет и вторая особенность – отношение  $K_{r_2} / \Pi_1$ , в котором величины конечного состояния системы относятся к величинам начального состояния.

Этими недостатками параметр  $n$  не обладает, так как является частным от деления отношений объемных фазовых характеристик системы в конечном и начальном состояниях и зависимость  $K_{\tau_2} / \Pi_2 = n(K_{\tau_1} / \Pi_1)$  при  $n = const$  является линейной. Целесообразность использования параметра  $n$  в качестве комплексной зависимой переменной при кинетических исследованиях процесса спекания подтверждается выражениями 5.9 и ранее изложенными результатами исследования спекания различных материалов.

### 5.3. Влияние режима обжига на прочность и фазовый состав материала

Особенностью получения ряда силикатных материалов и керамических изделий является необходимость мощного внешнего энергетического воздействия на материал, при котором в этом материале начинают протекать различные химические и физико-химические процессы, приводящие к образованию принципиально новых веществ и соединений, а также к формированию кристаллизационной структуры, т. е. структуры высшего порядка и прочности. Такие изменения происходят при обжиге материала, т. е. при его нагреве по заданному режиму до высоких температур, под действием которых значительно увеличивается интенсивность колебательных движений элементов кристаллической решетки материала, вплоть до их отрыва и диффузионного перемещения по поверхности или объему тела, что является основной причиной развития твердофазовых реакций. При нагреве материалов начинают образовываться новые химические соединения, наблюдаются различные полиморфные переходы, изменяются объем тела, истинная плотность материала, в ряде случаев происходит плавление материала, в результате чего изменяется расстояние между отдельными частицами под действием капиллярных сил. Все эти изменения в материале называют *спеканием*.

**Спекание** – это физико-химический процесс термической консолидации двухфазной, а в случае появления расплава – трехфазной дисперсной системы, сопровождающейся увеличением механической прочности системы и изменением соотношения объемных концентраций твердой и газовой фаз.

Объемные изменения материала при спекании удобно оценивать с помощью структурно-энергетического параметра  $n$ , характеризующего интенсивность перестройки структуры материала при спекании.

Количественную оценку происходящих в системе изменений можно производить по степени перестройки структуры  $\alpha_n$ . При уплотнении тел или структур:

$$\alpha_n = \frac{n_i - n_1}{n_i} = \frac{n_i - 1}{n_i}, \text{ отн. ед,}$$

где  $n_i$  – текущее значение параметра  $n$  ;  
 $n_1$  – начальное значение параметра  $n$  ;  
 $n_1 = 1$ .

В случае расширения структуры при спекании значение  $\alpha_n$  определяется из зависимости:

$$\alpha_n = 1 - n_i .$$

При спекании возможны следующие варианты изменения геометрических размеров и физических свойств исследуемых материалов:

- 1) уменьшение линейных размеров и объема тел ( $n > 1$ ). Это возможно при  $\rho_{\tau_1} < \rho_{\tau_2}$ ,  $\rho_{и_1} \leq \rho_{и_2}$  и  $K_{\tau_1} < K_{\tau_2}$  ;
- 2) постоянство линейных размеров и объема тел ( $n > 1$ ). Это возможно при  $\rho_{\tau_1} = \rho_{\tau_2}$ ,  $\rho_{и_1} > \rho_{и_2}$ ,  $K_{\tau_1} < K_{\tau_2}$  ;
- 3) увеличение линейных размеров и объема тел ( $n < 1$ ). Это возможно при  $\rho_{\tau_1} \geq \rho_{\tau_2}$ ,  $K_{\tau_1} > K_{\tau_2}$  и  $\rho_{и_1} \geq \rho_{и_2}$  или  $\rho_{и_1} < \rho_{и_2}$  .

Специфика математической зависимости для расчета параметра  $n$  предопределяет линейный характер зависимостей  $n = f(\tau)$  при изотермическом спекании и  $\ln(n - 1) = f(\ln \tau)$  при неизотермическом спекании:

- при изотермическом спекании,  $T = const$  :  
 $n = n_0 + k\tau$  , или  $n = 1 + k \ln \tau$  , или  $\alpha_n / (1 - \alpha_n) = k \ln \tau$  ;

где  $k$  – константа скорости уплотнения;  
 $n_0$  – начальное значение параметра при  $\tau = 0$  , характеризует уровень энергетической накачки системы.

Зависимость константы скорости уплотнения от температуры при изотермическом спекании:

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right),$$

где  $E$  – кажущаяся энергия активации процесса спекания, КДж/моль;  
 $R$  – универсальная газовая постоянная  $R = 8,314$  Дж/моль · °К;  
 $T_1, T_2$  – абсолютная температура процесса спекания, °К;

- при неизотермическом спекании,  $T \neq const$  :  
 $\ln(n - 1) = k \ln \tau + b$  ,

где  $k$  – скорость уплотнения материала;  
 $\ln(n - 1)$  – константа скорости уплотнения материала;  
 $b$  – постоянный коэффициент при данной скорости нагрева.

Зависимость константы скорости уплотнения от температуры при неизотермическом спекании:

$$\left[ \ln \frac{(n-1)_2}{(n-1)_1} \right] = \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

При выполнении работы необходимо использовать материалы, спекание которых происходит в интервале температур 1000–1100 °С. Этому требованию удовлетворяют кирпичные глины, смеси стекла и перлита, стекла и металлургического шлака и т. п. Основные требования: необходимо, чтобы в этом интервале температур происходило образование химических соединений, а в процессе спекания получались соединения с большей истинной плотностью по сравнению с исходным материалом. Работа выполняется в следующей последовательности:

1) измельченную и просеянную через сито с ячейками 0,5 мм шихту увлажняют до 8–10 % и изготавливают с помощью пресс-формы и гидравлического пресса при одинаковом давлении образцы, высушивают их в сушильном шкафу при температуре 100–110 °С и далее образцы вместе с муфельной печью нагревают до 400–500 °С;

2) прокаленные образцы извлекают из печи, охлаждают и помещают в эксикатор с хлористым кальцием для хранения;

3) образцы изготавливают небольшого размера ( $d = h = 1$  см) для того, чтобы они быстро прогревались до температуры спекания и не разрушались при этом. Спекание образцов проводится при постоянном значении температуры нагрева печи – 800, 900, 950 и 1000 °С и времени выдержки образцов в печи – 10, 20, 40, 60 минут. Таким образом, для выполнения работы необходимо изготовить 16 образцов с примерно одинаковым объемом и массой в исходном состоянии;

4) параллельно с изготовлением образцов определяется пикнометрическим методом истинная плотность сухой шихты;

5) перед обжигом каждый образец взвешивается на весах, замеряются его размеры, объем, определяется кажущаяся плотность и рассчитывается объемная доля твердой фазы в исходном состоянии  $K_{T_1}$ ;

6) образцы маркируются и по 4 штуки устанавливаются на тонкую шамотную подставку, которую щипцами устанавливают в предварительно разогретую до 800 °С печь. Во время обжига температуру в печи поддерживают постоянной;

7) принимая время прогрева образцов и подставки 2 мин., через 12 мин. из печи извлекают первый образец, через 22 мин. – второй и т. д. Обожженные образцы помещают на шамотный кирпич, охлаждают, взвешивают, замеряют размеры, объем, рассчитывают кажущиеся плотности образцов;

8) на гидравлическом прессе определяют прочность образцов, кусочки разрушенного образца измельчают до тонкого состояния (частицы размером менее 60 мкм) и пикнометрическим методом определяется истинная плотность материала каждого образца. По значениям кажущейся и истинной плотностей определяется объемная доля твердой фазы  $K_{T_2}$ , и газовой фазы (пористость)  $P_2 = 1 - K_{T_2}$ ;

9) далее печь разогревают до  $t = 900$  °С и производят обжиг следующих образцов при этой температуре при тех же выдержках. Остальные операции проводят в той же последовательности, как и для образцов, обожженных при 800 °С;

10) аналогичные операции и определения производят для образцов, обожженных при 950 и 1000 °С;

11) по полученным данным рассчитываются значения параметра  $n$ ,  $\alpha_n$  по вышеприведенным формулам, а также кинетических параметров процесса изотермического спекания образцов;

12) если в распоряжении исследователей имеются печи, позволяющие производить термообработку материалов до температур порядка 1500 °С, то круг исследуемых материалов можно значительно расширить.

Анализируя в целом результаты исследований по спеканию различных видов керамики, можно сказать, что использование в качестве зависимой переменной структурно-энергетического параметра для характеристики процесса уплотнения материалов при спекании, открывает принципиально новые подходы и возможности при экспериментальном и теоретическом анализе процесса спекания. Среди этих возможностей необходимо выделить следующие:

1. Параметр  $n$  дает четкое представление об уровне перестройки структуры при конденсационно-кристаллизационном переходе и может использоваться в качестве оценочного параметра процесса спекания.

2. Параметр  $n$  имеет ясный физический смысл и является угловым коэффициентом линейной зависимости между отношением объемных фазовых характеристик ( $K_T / P$ ) дисперсной системы конечного и начального состояния.

3. Расчленение отношения  $K_T / P$  и использование величин  $K_T$  и  $P$  в качестве самостоятельных оценочных параметров или зависимых переменных для описания кинетики уплотнения приводит к получению сложных кинетических уравнений, в которые с целью корректировки необходимо вводить в явном виде величины, отражающие изменение либо геометрических элементов структуры, либо физических свойств материала.

4. Параметр  $n$  позволяет оценить не только интенсивность перестройки структуры, но и степень ее превращения ( $\alpha_n$ , нормированную на изменение в пределах (0–1), и которую можно использовать в качестве критерия оптимальности формирования структуры при спекании материалов.

5. Установлено, что спекание дисперсных материалов с различной начальной упаковкой твердой фазы при данном режиме характеризуется практически постоянным значением  $n$ , а увеличение степени начального уплотнения частиц незначительно сказывается на интенсивности уплотнения при спекании; уровень температурного воздействия на систему является определяющим фактором перестройки структуры и соответствующего изменения значений параметра  $n$ .

6. Использование параметра  $n$  в качестве зависимой переменной при математическом описании процесса спекания позволило предложить принципиально новые кинетические уравнения, как для изотермического, так и неизотермического спекания.

7. Предложенные кинетические уравнения позволяют извлечь максимум информации из экспериментальных исследований и использовать ее при выяснении механизма спекания дисперсных материалов.

8. Использование объемных фазовых характеристик материала дает возможность автоматизации исследований процесса спекания, компьютерной обработки и анализа экспериментальных данных.

9. Можно сказать, что процесс спекания является физико-химическим процессом термической консолидации двухфазной, а в случае появления расплава – трехфазной дисперсной системы, сопровождающимся увеличением механической прочности системы и изменением соотношения объемных концентраций твердой фазы и пор.

#### **5.4. Взаимосвязь изменений линейных размеров и объемного фазового состава керамики при спекании**

При обжиге материалов развивается физико-химический процесс спекания, то есть процесс термической консолидации двухфазной, а в случае появления расплава, – трехфазной дисперсной системы, сопровождающийся увеличением механической прочности системы и изменением соотношения объемных концентраций или долей твердой фазы и пор. Изменение объемного фазового состава спекаемых изделий является следствием изменения не только кажущейся плотности ( $\rho_r$ ) при объединении частиц, но и истинной плотности ( $\rho_n$ ) материала при модификационных переходах, протекании химических (реакционных) или физико-химических процессов, результатом которых является образо-

вание новых фаз или соединений. Эти изменения непосредственно сказываются на значениях относительной плотности ( $K_T = \rho_T / \rho_{и}$ ), характеризующей объемную долю твердой фазы в спекаемом изделии, а также на значениях свободного порового пространства ( $\Pi = 1 - K_T$ ) или объемной доле пор. Сравнение отношений объемных долей твердой фазы и пор в исходном (индекс 1), текущем или конечном (индекс 2) состояниях позволяет определить направление и интенсивность протекающих при спекании процессов с помощью параметра  $n$ .

Различная направленность изменения значений кажущейся и истинной плотностей материалов при спекании предопределяет развитие изменений геометрических размеров и объема изделий по трем основным вариантам:

- 1) спекание сопровождается уменьшением линейных размеров и объема тел, что возможно при  $\rho_{т_1} < \rho_{т_2}$ ,  $\rho_{и_1} \leq \rho_{и_2}$ ,  $K_{т_1} < K_{т_2}$  и  $n > 1$ ;
- 2) при спекании сохраняется постоянство линейных размеров и объема тел, что возможно при  $\rho_{т_1} = \rho_{т_2}$ ,  $\rho_{и_1} > \rho_{и_2}$ ,  $K_{т_1} < K_{т_2}$  и  $n > 1$ ;
- 3) спекание сопровождается увеличением линейных размеров и объема тел, что возможно при  $\rho_{т_1} \geq \rho_{т_2}$ ,  $\rho_{и_1} \geq \rho_{и_2}$  или  $\rho_{и_1} < \rho_{и_2}$ ;  $K_{т_1} > K_{т_2}$  при и  $n < 1$ .

При использовании бесконтактных методов измерения кажущейся и истинной плотностей, определение параметра  $n$  не вызывает особых затруднений. Однако не все исследователи располагают необходимым оборудованием, и поэтому представляет интерес выяснение возможности использования результатов дилатометрических измерений для определения изменения объемного фазового состава изделий в условиях изотермического спекания, развивающегося по первому варианту, т. е. когда увеличение кажущейся плотности изделий происходит за счет их усадки при практически постоянном или незначительном изменении значений истинной плотности материала ( $\rho_{и_1} \approx \rho_{и_2}$ ).

Экспериментальные образцы диаметром 1 см и длиной 2,5 см изготавливались прессованием при удельном давлении 20 МПа из двух модельных, предварительно прокаленных при 500 °С шихт с удельной поверхностью 450 м<sup>2</sup>/кг. Первая шихта состояла из перлитовой породы (60 %) и оконного стекла (40 %) и имела истинную плотность 2,59 г/см<sup>3</sup>, вторая шихта, с истинной плотностью 2,61 г/см<sup>3</sup> содержала 70 % перлита и 30 % стекла.

Кинетика усадки исходных образцов с  $\rho_{т_1} = 1,34$  г/см<sup>3</sup> и  $K_{т_1} = 0,517$ , изготовленных из первой шихты, исследовалась в изотермических усло-

виях в диапазоне температур 650–850 °С с интервалом 50 °С. Спекание образцов из второй шихты с  $\rho_{\tau_1} = 1,37 \text{ г/см}^3$  и  $K_{\tau_1} = 0,598$  проводилось в интервале температур 750–900 °С. По полученным значениям усадки образцов  $\Delta l$  рассчитывались значения  $\Delta l/l_1$ ,  $l_2/l_1$ , по которым определялись значения объемной усадки и отношений  $V_2/V_1$  по формуле:

$$V_2/V_1 = (l_2/l_1)^3, \quad (5.25)$$

где  $l_1$ ,  $l_2$  и  $V_1$ ,  $V_2$  – соответственно длина и объем образцов до и после спекания в течение определенного времени.

Обработка полученных данных позволила установить, что отношения объемов образцов и их относительной плотности находятся в зависимости:

$$V_1/V_2 = K_{\tau_1}/K_{\tau_2}, \quad (5.26)$$

из которой можно определить значения  $K_{\tau_2}$  для любого времени спекания, параметр  $n$ , степень перестройки структуры  $\alpha_n = (n-1)/n$  отн. ед. (%), и степень заполнения или сокращения первоначального объема пор  $N$  по формуле:

$$N = \frac{K_{\tau_2} - K_{\tau_1}}{1 - K_{\tau_1}}, \text{ \% или отн. ед.} \quad (5.27)$$

В качестве примера, в таблице 5.17 представлены расчетно-экспериментальные данные процесса спекания образцов из первой шихты при температуре 750 °С, в таблице 5.18 – из второй шихты при 850 °С. Для большей наглядности значения  $\Delta l/l_1$ ,  $N$ ,  $\alpha_n$  представлены в процентах. Анализ этих данных показывает, что оценочные параметры процесса спекания –  $n$ ,  $\alpha_n$ ,  $N$ , полученные на основе изменения объемного фазового состава керамики, являются более чувствительными к происходящим в образцах изменениям по сравнению с величинами  $\Delta l/l_1$ ,  $l_2/l_1$ ,  $V_2/V_1$ ,  $K_{\tau_2}$ . Необходимо отметить, что значения  $K_{\tau_2}$  характеризуют степень достижения абсолютно плотного состояния,  $\alpha_n$  – степень перестройки структуры в результате сокращения первоначального объема пор, а величина  $N$  показывает степень заполнения твердой фазой первоначального порового пространства.

Параметр  $n$  характеризует относительное изменение абсолютного объема пор в процессе спекания. Все параметры, предлагаемые для оценки процесса уплотнения материала при спекании, находятся в тесной взаимосвязи, в основе которой лежат значения  $K_{\tau_1}$  и  $K_{\tau_2}$ :

$$K_{\tau_2} = N(1 - K_{\tau_1}) + K_{\tau_1}; K_{\tau_2} = N / \alpha_n.$$

Таблица 5.17

$\tau$ , мин	$\Delta l$ , см	$l_2$ , см	$l_2/l_1$	$V_2/V_1$	$\Delta l/l_1$ , %	$K_{\tau_2}$	$\rho_{\tau_2}$ , г/см <sup>3</sup>	$n$	$\alpha_n$ , %	N, %
0,5	0,026	2,474	0,989	0,969	1,04	0,533	1,425	1,068	6,36	3,31
1	0,045	2,455	0,982	0,947	1,79	0,545	1,555	1,123	10,95	5,79
2	0,097	2,403	0,961	0,888	3,87	0,582	1,650	1,302	23,19	13,45
3	0,135	2,364	0,945	0,846	5,41	0,611	1,776	1,468	31,88	19,46
4	0,163	2,336	0,934	0,816	6,54	0,633	1,849	1,615	38,08	24,01
5	0,178	2,332	0,928	0,801	7,12	0,645	1,891	1,700	41,17	26,50
6	0,186	2,314	0,925	0,793	7,43	0,652	1,913	1,750	42,85	27,95
8	0,200	2,299	0,919	0,778	8,02	0,664	1,954	1,850	45,94	30,43
10	0,216	2,283	0,913	0,762	8,65	0,678	1,999	1,971	49,26	33,33
12	0,228	2,271	0,908	0,750	9,13	0,689	2,032	2,073	51,76	35,61

Таблица 5.18

$\tau$ , мин	$\Delta l$ , см	$l_2$ , см	$l_2/l_1$	$V_2/V_1$	$\Delta l/l_1$ , %	$K_{\tau_2}$	$\rho_{\tau_2}$ , г/см <sup>3</sup>	$n$	$\alpha_n$ , %	N, %
0,5	0,016	2,484	0,994	0,981	0,64	0,538	1,428	1,041	3,94	2,12
1	0,044	2,456	0,982	0,948	1,76	0,557	1,523	1,124	11,03	6,14
2	0,137	2,363	0,945	0,844	5,48	0,625	1,828	1,490	32,88	20,55
3	0,203	2,297	0,918	0,775	8,12	0,681	2,030	1,908	47,59	32,41
4	0,235	2,265	0,906	0,744	9,40	0,710	2,120	2,180	54,12	38,47
5	0,253	2,247	0,899	0,726	10,12	0,727	2,173	2,380	57,98	42,16
6	0,265	2,235	0,894	0,714	10,60	0,739	2,208	2,530	60,47	44,70
8	0,283	2,217	0,897	0,697	11,32	0,757	2,257	2,780	64,02	48,51
10	0,297	2,203	0,881	0,684	11,88	0,772	2,297	3,026	66,95	51,69
12	0,309	2,191	0,876	0,673	12,36	0,784	2,327	3,24	69,13	54,23

Используя значения  $n$  и  $\alpha_n$ , можно определить кажущуюся плотность образцов в процессе спекания  $\rho_{\tau_2}$  по формулам:

$$\rho_{\tau_2} = \rho_{\tau_1} \left( 2 - \frac{1}{n} \right) \text{ или } \rho_{\tau_2} = \rho_{\tau_1} (1 + \alpha_n), \text{ г/см}^3. \quad (5.28)$$

При математическом описании процесса уплотнения материала, большое значение имеет выбор не только кинетической зависимости, но и зависимой переменной, характеризующей степень превращения вещества или материала при спекании. Эти переменные или оценочные параметры отображают изменения состава, структуры и свойств материала, в основе которых лежат различные по своей физико-химической сути процессы, по-разному развивающиеся во времени. Если отношение разных оценочных параметров, используемых при контроле процесса уплотнения, будет про-

порциональным и неизменным во времени, то это свидетельствует о том, что эти переменные одинаково реагируют на происходящие в материале изменения, в основе которых лежит один и тот же механизм уплотнения.

Отклонение от этого условия будет свидетельствовать о различной реакции оценочных параметров на перестройку структуры материала. Например, сопоставление значений относительной усадки  $\Delta l/l_1$  со значениями  $\alpha_n$  и  $N$  по данным таблиц 5.17 и 5.18 дает результаты, представленные в табл. 5.19.

Таблица 5.19

Номер шихты	Отношение	Время спекания, мин									
		0,5	1	2	3	4	5	6	8	10	12
1	$\frac{\alpha_n}{\Delta l/l_1}$	6,11	6,11	5,99	5,89	5,82	5,78	5,76	5,73	5,69	5,67
	$\frac{N}{\Delta l/l_1}$	3,18	3,23	3,47	3,59	3,67	3,72	3,76	3,79	3,85	3,90
2	$\frac{\alpha_n}{\Delta l/l_1}$	6,15	6,26	6,00	5,86	5,75	5,73	5,70	5,65	5,63	5,59
	$\frac{N}{\Delta l/l_1}$	3,31	3,50	3,75	3,99	4,09	4,16	4,22	4,28	4,35	4,38

Небольшое изменение (7–9 %) значений отношения  $\alpha_n/(\Delta l/l_1)$  во времени можно объяснить практически одинаковой реакцией параметров  $\Delta l/l_1$  и  $\alpha_n$  на процесс уплотнения материала. Значительное изменение (до 18–24 %) отношения  $N/(\Delta l/l_1)$  во времени обусловлено различным физическим смыслом этих параметров, и их использование в кинетических зависимостях может привести к разной степени соответствия расчетных и экспериментальных данных. Обработка результатов изотермического спекания с использованием параметра  $n$  показывает линейный характер зависимости  $n = f(\ln \tau)$  при разных температурах (табл. 5.20).

Выражая параметр  $n$  через его нормированные в пределах (0–1) значения  $\alpha_n$ , кинетические уравнения  $n = 1 + k \ln \tau$  можно представить в виде:

$$\frac{\alpha_n}{1 - \alpha_n} = k \ln \tau, \quad (5.29)$$

где  $K$  – константа скорости процесса уплотнения материала,  $\text{мин}^{-1}$ .

Таблица 5.20

Температура спекания, °С	Шихта 1	Шихта 2
--------------------------	---------	---------

650	$n = 1 + 0,067 \ln \tau$	–
700	$n = 1 + 0,177 \ln \tau$	$n = 1 + 0,165 \ln \tau$
750	$n = 1 + 0,437 \ln \tau$	$n = 1 + 0,422 \ln \tau$
800	$n = 1 + 0,548 \ln \tau$	$n = 1 + 0,852 \ln \tau$
850	$n = 1 + 0,688 \ln \tau$	$n = 1 + 1,648 \ln \tau$
900	–	–

Расчеты кажущейся энергии активации процесса уплотнения по данным таблицы 5.20 показывают, что уплотнение образцов шихты 1 характеризуется двумя значениями энергии активации: в интервале 650–750 °С  $E = 177,7$  кДж/моль, в интервале 750–850 °С  $E = 43,5$  кДж/моль. Уплотнение образцов из шихты 2 характеризуется одним значением  $E = 156,7$  кДж/моль.

Некоторые специфические особенности процесса спекания образцов из исследованных шихт можно выявить с помощью кинетических зависимостей  $n = f(\tau)$ , которые при всех температурах спекания можно представить двумя прямолинейными участками с различным углом наклона к оси времени и описать уравнениями, представленными в табл. 5.21.

Для первой стадии спекания кинетическое уравнение можно представить в общем виде как  $n = 1 + k\tau$  или, выражая параметр  $n$  через его нормированные в пределах (0–1) значения  $\alpha_n$ , получим:

$$k\tau = \alpha_n / (1 - \alpha_n). \quad (5.30)$$

Таблица 5.21

Температура спекания, °С	Первая стадия ( $\tau = 0-4$ мин)	Вторая стадия ( $\tau > 4$ мин)
650	$n = 1 + 0,03\tau$	$n = 1,06 + 0,0065\tau$
700	$n = 1 + 0,09\tau$	$n = 1,18 + 0,0203\tau$
750	$n = 1 + 0,15\tau$	$n = 1,42 + 0,0535\tau$
800	$n = 1 + 0,20\tau$	$n = 1,33 + 0,0915\tau$
850	$n = 1 + 0,27\tau$	$n = 1,31 + 0,1235\tau$

Для второй стадии спекания кинетическое уравнение можно представить в виде

$$n = n_0 + k_1\tau$$

или

$$k_1\tau = \frac{1}{1 - \alpha_n} - n_0, \quad (5.31)$$

где  $k$ ,  $k_1$  – константы скорости процесса перестройки структуры, мин<sup>-1</sup>;

$n_0$  – необходимый уровень перестройки структуры при внешнем энергетическом воздействии для начала развития процесса уплотнения материала на второй стадии спекания.

Такое развитие процесса спекания свидетельствует о различном механизме уплотнения керамики на ранней и поздней стадиях спекания, причем при достижении материалом состояния, характеризующегося значениями  $n = 2,5$  и  $K_{\tau_2} > 0,7$ , скорость его уплотнения значительно снижается, что свидетельствует об еще одной смене механизма спекания, в основе которого преобладающими становятся диффузионные процессы.

Большое влияние на развитие процесса уплотнения керамики оказывает ее состав и, прежде всего, значительное содержание стекла. На первой стадии тепловая энергия затрачивается на окончательный прогрев материала до температуры спекания и достижение частицами стекла состояния предплавления. При этом уплотнение материала происходит за счет перегруппировки частиц твердой фазы вследствие изменения формы и уменьшения объема частиц стекла. На второй стадии спекания уплотнение материала происходит за счет сближения и объединения оплавленных частиц стекла под действием сил поверхностного натяжения, продолжающегося плавления частиц стекла и физико-химического взаимодействия вязкого расплава с частицами перлитовой породы, имеющей более высокую температуру плавления.

Параметры  $n$  и  $\alpha_n$  функционально взаимосвязаны между собой, имеют одинаковый физический смысл и значения констант скоростей процессов, определяемых по кинетическим зависимостям, будут также одинаковыми. Например, для первой шихты (табл. 5.17) при  $t = 750$  °С и  $\tau = 4$  мин, значение константы скорости относительного сокращения абсолютного объема пор, рассчитанной по параметру  $n$ , и значение константы скорости перестройки структуры, рассчитанной по  $\alpha_n$ , имеют значение  $k = 0,153$  мин<sup>-1</sup>.

Значение константы скорости сокращения первоначального объема пор, рассчитанной по кинетическому уравнению 5.30 при подстановке вместо  $\alpha_n$  значения  $N$ , равно  $k = 0,079$  мин<sup>-1</sup>, что свидетельствует о меньшей чувствительности оценочного параметра  $N$  к процессам, происходящим при спекании.

Расчет кажущейся энергии активации процесса уплотнения керамики по данным таблицы 5.21 показывает, что обе стадии процесса характеризуются двумя значениями энергии активации:

первая стадия:

$$t = 650\text{--}750 \text{ }^\circ\text{C}, E = 163,1 \text{ кДж/моль};$$

$$t = 750\text{--}850 \text{ }^\circ\text{C}, E = 57,0 \text{ кДж/моль};$$

вторая стадия:

$$t = 650\text{--}750 \text{ }^\circ\text{C}, E = 165,3 \text{ кДж/моль};$$

$$t = 750\text{--}850 \text{ }^\circ\text{C}, E = 79,9 \text{ кДж/моль}.$$

Высокое содержание стекла в составе первой шихты предопределяет значительную долю затрат тепловой энергии на процесс его плавления в интервале температур 650–750 °С, а уплотнение керамики происходит в основном за счет перегруппировки частиц и этот процесс характеризуется достаточно высоким значением энергии активации ( $E = 163\text{--}165$  кДж/моль). При более мощном энергетическом воздействии на материал (750–850 °С) затраты тепла на плавление стекла остаются прежними, но из-за большей интенсивности теплового потока время плавления значительно сокращается, резко снижается вязкость расплава, что благоприятно сказывается на его адгезионных свойствах. При этом уплотнение материала происходит не только за счет продолжающейся перегруппировки частиц, но и под действием стягивающих капиллярных (лапласовских) сил, причем уплотнение за счет этих сил является преобладающим и лимитирующим. Вовлечение в процесс уплотнения свободной поверхностной энергии дисперсного материала приводит к снижению более чем в два раза потребности во внешних энергетических затратах, о чем свидетельствуют значения энергии активации процесса уплотнения материала ( $E = 57\text{--}80$  кДж/моль) за счет вязкого течения.

Развитие процесса уплотнения при спекании образцов, изготовленных из второй шихты, происходит аналогично уплотнению образцов из первой шихты, но имеет свои некоторые особенности (табл. 5.22).

Уплотнение образцов также развивается в две стадии и на первой стадии более интенсивное уплотнение происходит за счет перегруппировки исходных частиц стекла вследствие их поверхностного оплавления и изменения формы. На этой стадии внешнее энергетическое воздействие позволяет достичь такого уровня перестройки структуры материала и изменения его физико-химических свойств, которые являются достаточными для последующего менее интенсивного уплотнения на второй стадии за счет вязкого течения, обусловленного действием сил поверхностного натяжения. Зависимость  $\ln k = f(1/T)$ , в отличие от первой шихты, не имеет излома, и каждая стадия характеризуется одним значением кажущейся энергии активации процесса уплотнения. Для первой стадии  $E = 166$  кДж/моль, для второй –  $E = 169$  кДж/моль. Практически одинаковый энергетический уровень развития процессов

уплотнения материала на первой и второй стадиях можно объяснить более высокой относительной плотностью исходных образцов, меньшим содержанием стекла в шихте и более высоким диапазоном температур спекания. Исходя из этого, можно утверждать, что преобладающим механизмом уплотнения керамики из второй шихты является перегруппировка частиц, требующая более высоких энергетических затрат, но и обеспечивающая более интенсивное уплотнение, причем процессу перегруппировки частиц способствуют и силы поверхностного натяжения.

Таблица 5.22

Температура спекания, °С	Первая стадия ( $\tau=0-5$ мин)	Вторая стадия ( $\tau>5$ мин)
750	$n = 1 + 0,05\tau$	$n = 1,15 + 0,025\tau$
800	$n = 1 + 0,116\tau$	$n = 1,29 + 0,077\tau$
850	$n = 1 + 0,290\tau$	$n = 1,85 + 0,116\tau$
900	$n = 1 + 0,606\tau$	$n = 2,65 + 0,320\tau$

Таким образом, проведенные исследования показывают, что изменение геометрических размеров керамики при спекании находятся в тесной функциональной взаимосвязи с изменением ее объемного фазового состава, а параметры, характеризующие это изменение, целесообразно использовать при кинетических исследованиях, анализе и математическом описании процесса спекания, развивающегося по первому варианту. Кроме того, параметры  $n$ ,  $\alpha_n$ ,  $N$  достаточно эффективно можно использовать при контроле процесса спекания, развивающегося по второму варианту, то есть когда не наблюдается изменение геометрических размеров спекаемых изделий, а их уплотнение происходит за счет увеличения объемного содержания твердой фазы, обусловленного уменьшением истинной плотности материала.

## 6. Управление формированием структур при гидратации и твердении вяжущих материалов

В системе цемент–вода процессы гидратации и структурообразования глубоко взаимосвязаны и появление в конце индукционного периода гидратации стесненного состояния является предпосылкой для интенсивного развития этих процессов. Основной составляющей механизма твердения цемента является цикл накопления первичных продуктов гидратации и их перекристаллизации в более компактное состояние.

**Процесс твердения цемента** представляет собой непрерывную цепь количественно-качественных изменений, при которых система эволюционирует от простой коагуляционной структуры к высокоорга-

низованной кристаллизационной структуре в результате последовательно протекающих и увеличивающихся по длительности циклов накопления первичных продуктов и их перекристаллизации.

Любые воздействия на систему – химические, физические, электрохимические, геометрические или структурные, прежде всего, оказывают влияние на первичные процессы гидратации цемента и перекристаллизацию первичных продуктов. Знание механизма этих процессов и выбор соответствующих воздействий на систему цемент–вода является основой прогнозирования и управления процессом формирования структуры и прочности цементного камня.

### 6.1. Движущая сила процессов гидратации и твердения цемента

Выявление механизмов гидратации и твердения цемента до настоящего времени имеет исключительно большое значение для понимания процессов превращения клинкерных минералов сначала в коллоидное или нанодисперсное состояние, а затем снова в кристаллическое состояние. Это понимание необходимо для осознанного и обоснованного выбора внешнего энергетического воздействия на систему цемент–вода, особенно, на ранней стадии гидратации цемента, когда начинают развиваться стартовые процессы формирования структуры и прочности цементного камня. Выбор этих воздействий базируется на использовании уравнения Гиббса, являющегося выражением объединенного уравнения первого и второго законов термодинамики:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = P \cdot \Delta V + \sigma \cdot \Delta s + \mu \cdot \Delta n + \varphi \cdot \Delta q - T \cdot \Delta S ,$$

где  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $T \cdot \Delta S$  – соответственно свободная энергия, энтальпийный и энтропийный факторы системы цемент–вода;

$P \cdot \Delta V$  – работа, совершаемая системой при изменении объема, или энергия, необходимая для производства этого изменения;

$\sigma \cdot \Delta s$  – работа, совершаемая системой при образовании новой поверхности, или энергия, выделяемая или поглощаемая при производстве этого изменения;

$\mu \cdot \Delta n$  – работа, совершаемая системой или энергия, выделяемая или поглощаемая при образовании новых химических соединений и взаимопревращений количества вещества в системе, а также изменений ее фазового состава;

$\varphi \cdot \Delta q$  – работа, совершаемая системой при изменении ее электрического потенциала и количества электричества в процессе изме-

нения ионного состава жидкой или твердой фазы, при диспергировании и образовании новой поверхности.

Действие составляющих энтальпийного фактора проявляется сразу после соприкосновения цемента с водой, при котором резко снижается поверхностное натяжение твердой фазы, сопровождаемое выделением теплоты смачивания, инициирующей развитие реакций гидролиза  $C_3S$ . Обменное разложение веществ водой приводит к смещению равновесия в ионном составе диссоциированных молекул воды за счет активного связывания гидроксидионов при образовании гидроксида кальция и увеличения концентрации ионов водорода (протонов). Реакции гидролиза являются своеобразным энергетическим толчком для начала развития процессов гидратации цемента.

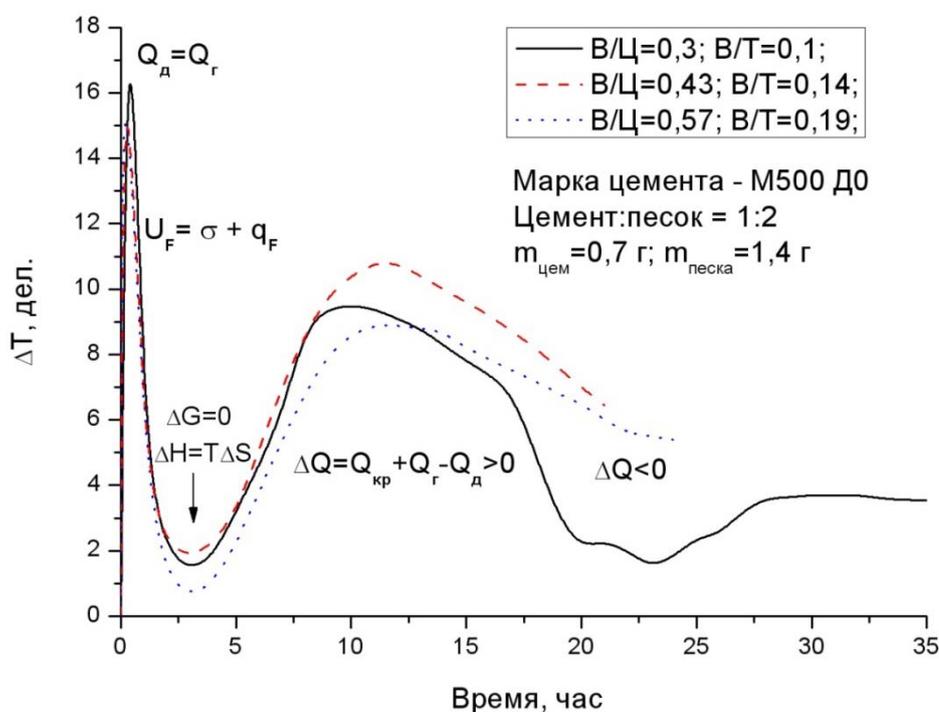


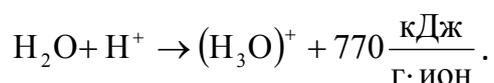
Рис. 6.1. Изменение тепловыделения при гидратации и твердении цемента

В начальный период гидратации образуются частицы молекулярного уровня дисперсности (1–5 нм), состоящие не менее чем из трех молекул, когда они приобретают свойства фазы. Частицы такого уровня дисперсности при различном химическом составе имеют общий признак – чрезвычайно развитую поверхность, которая составляет  $350\text{--}450 \text{ м}^2/\text{г}$ . При истинной плотности первичных продуктов гидратации  $1,5\text{--}2,2 \text{ г}/\text{см}^3$ , среднеповерхностный размер частиц составляет 6–11 нм.

Образование первичных гидратированных частиц нанодисперсного размера и последующего их объединения за счет срастания в условиях

появляющегося стесненного состояния является наиболее общим признаком проявления вяжущих свойств для всех вяжущих систем. С момента объединения первичных частиц начинается формирование сначала коагуляционной, а затем и кристаллизационной структуры цементного камня.

Образование первичной нанодисперсной системы при гидратации цемента подтверждается и характером термокинетических кривых. Первый, наиболее интенсивный пик тепловыделения, обусловлен уменьшением свободной поверхностной энергии твердой фазы и выделением теплоты смачивания. Свой вклад в это тепловыделение вносят процессы гидролиза  $C_3S$ , гидратации других минералов и образования ионов гидроксония по схеме:



Длительность этого тепловыделения примерно 1 ч, что сопоставимо с длительностью начальных сроков схватывания цемента. Начало схватывания цементного теста обусловлено появлением нанодисперсных гидратированных частиц, которые связывают значительную часть воды затворения, что проявляется в увеличении пластичности цементного теста и его пластической прочности. В период до конца сроков схватывания происходит адсорбционное связывание всей свободной воды, в результате чего система цемент–вода приобретает твердообразное состояние и значительную прочность.

Движущая сила реакций взаимодействия клинкерных минералов с водой предопределяется величиной суммарного теплового эффекта двух составляющих: теплового эффекта гидратации  $Q_r$  и теплового эффекта разрушения и диспергирования кристаллической решетки минералов  $Q_d$ :

$$\Delta Q = Q_r + (-Q_d).$$

Теплота гидратации является положительной, так как образование связи между двумя ионами всегда сопровождается уменьшением энтальпии (экзотермический процесс). Процесс разрушения и диспергирования кристаллической решетки, сопровождающийся разрывом связей в кристалле, всегда связан с поглощением тепла (эндотермический процесс) и величина  $Q_d$  будет отрицательной. Если  $Q_r > Q_d$ , то  $\Delta Q > 0$  и избыток тепла расходуется на повышение температуры системы цемент–вода, что мы и наблюдаем при смачивании цемента водой. При диспергировании кристаллов, тепло, затрачиваемое на разрушение кристаллической решетки, превосходит теплоту гидратации,  $\Delta Q < 0$  и температура системы понижается. Единство и противоположность процес-

сов гидратации и диспергирования проявляется в характере первого пика кривой тепловыделения, в котором после интенсивного выделения тепла в первые 4–5 мин (масса навески цемента – 1г) начинают преобладать процессы, связанные с затратой тепла на диспергирование. Это тепло практически полностью поглощается системой цемент–вода в течение 50 мин., в результате чего общая продолжительность этого пика тепловыделения составляет около 1 часа. Однако процессы диспергирования на этом не заканчиваются и продолжают в индукционном периоде гидратации за счет дополнительного забора тепла у системы, температура которой снижается на 0,1–0,3 °С по сравнению с начальной температурой сухого цемента. Практически линейный характер кривой тепловыделения в индукционном периоде свидетельствует о равенстве тепловых эффектов гидратации и диспергирования, и именно в этом периоде образуется значительное количество первичных нанодисперсных продуктов гидратации цемента.

Взаимосвязанное протекание процессов гидратации и диспергирования цемента приводит к увеличению полной свободной поверхностной энергии системы ( $U_F$ ), которая складывается из энергии Гиббса (единицы поверхности) и скрытой теплоты образования единицы новой поверхности:

$$U_F = \sigma + q_F = G_F + T \cdot S_F,$$

где  $\sigma$  – удельная свободная поверхностная энергия,  $\sigma = \frac{dG}{dF}$ ;

$G_F$  – энергия Гиббса единицы поверхности;

$q_F$  – скрытая теплота образования единицы новой поверхности;

$S_F$  – избыточная энтропия единицы поверхности;

$T$  – температура.

Образование первичных нанодисперсных продуктов исключительно важно для стабильного развития во времени процесса гидратации цемента, так как при диспергировании увеличивается степень беспорядка в системе и течение процесса гидратации обеспечивается энтропийным фактором. В то же время, если бы течение процесса гидратации цемента обеспечивалось только энтропийным фактором, то наблюдалось бы значительное уменьшение температуры системы. В действительности такое явление не наблюдается, и после некоторого снижения температуры системы в индукционном периоде (преобладание энтропийного фактора), через 4–6 ч после соприкосновения цемента с водой, температура системы вновь начинает увеличиваться за счет выделения тепла при объединении первичных частиц в более крупные и стабиль-

ные агрегаты, а также тепла, выделяющегося при взаимодействии диполей и ионов воды с негидратированной поверхностью частиц клинкерных минералов (преобладание энтальпийного фактора).

Соотношение значений энтальпийного и энтропийного факторов в системе цемент–вода обеспечивают отрицательное значение энергии Гиббса в течение длительного времени процесса гидратации, а различные по знаку тепловые эффекты процессов объединения нанодисперсных частиц (+) и поверхностного диспергирования зерен цемента (–), стимулируют автоколебательное течение реакций взаимодействия клинкерных минералов с водой, включая индукционный и последующие периоды гидратации цемента.

Необходимо отметить, что диспергирование частиц цемента происходит в основном за счет протонирования приповерхностных и поверхностных слоев частиц. Протоны, образующиеся при электролитическом разложении молекул воды при первичном контакте с частицами цемента и при реакции гидролиза, обладают аномально высокой подвижностью –  $3,26 \cdot 10^{-5}$  м/с при напряженности электрического поля 1 в/см и высокой проникающей способностью, так как их размеры на несколько порядков (табл. 6.1) меньше размеров кристаллической решетки клинкерных минералов. Протоны, проникающие в кристаллическую решетку минералов, связываются прочной связью с электроотрицательными атомами кислорода и образуют гидроксидионы. Кроме того, протоны вступают в реакции ионного обмена с катионами минералов ( $\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow 2\text{H}^+$  и др.) в результате чего наряду с гидроксидионами образуются аквакомплексы  $(\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6)^{2+}$ ,  $(\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6)^{3+}$ ,  $(\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6)^{3+}$  и первичные молекулы  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , размер которых сопоставим с размерами кристаллической решетки основных минералов, и за счет этого происходит расклинивающее разрушение поверхностного слоя частиц цемента с образованием нанодисперсных гидратированных частиц. Свой вклад в процесс диспергирования частиц вносит также образование гидратированного кремнезёма.

Постоянное диспергирование исходных частиц цемента, образование и укрупнение гидратированных частиц в период схватывания приводит к заполнению свободного порового пространства системы цемент–вода, возникновению стесненного состояния и избыточного давления, которые стимулируют развитие процессов перекристаллизации первичных продуктов гидратации в более стабильное состояние с плотностью 2,4–2,6 г/см<sup>3</sup>. К концу сроков схватывания на термокинетической кривой процесс перекристаллизации сопровождается значительным выделением тепла и в это время происходит схватывание цемент-

ного теста и формирование достаточно прочного кристаллического каркаса цементного камня.

Таблица 6.1

*Сравнительные размеры кристаллической решетки минералов и ионов*

Минерал	Размер элементарной ячейки (иона), нм	Минерал, ион	Размер элементарной ячейки (иона), нм
C <sub>3</sub> S	0,5–0,7	CaO	0,48
C <sub>2</sub> S	1,4–2,5	Ca(OH) <sub>2</sub>	0,36–0,49
C <sub>3</sub> A	1,5	ОН <sup>-</sup>	0,306 (диаметр)
C <sub>4</sub> AF	0,53–1,45	H	0,106 (диаметр)
H <sub>2</sub> O	0,27	H <sup>+</sup>	1,2 · 10 <sup>-6</sup>

Содержание капиллярно-неподвижной воды (максимальная молекулярная влажность) в цементном тесте, определенное по методу влагоемких сред (сжатие лепешки цементного теста с  $B/C = 0,3$ , толщиной 1–2 мм, помещенной между двумя пакетами фильтровальной бумаги, при давлении 6,55 МПа в течение 10 мин.), составляет в течение всего периода схватывания 12–13 % и лишь к концу сроков схватывания резко увеличивается до 17 %. Этот факт также подтверждает протекание процесса перекристаллизации и свидетельствует о том, что вода в первичных гидратированных продуктах удерживается адсорбционными силами вплоть до конца сроков схватывания, и только при перекристаллизации образуются устойчивые кристаллогидратные соединения.

Увеличение плотности продуктов гидратации при их перекристаллизации приводит вновь к появлению свободного порового пространства в системе и свободной воды, которая вступает во взаимодействие с негидратированными частицами цемента и такой цикл гидратации повторяется с затухающей интенсивностью в течение длительного времени. Исходя из этого, можно сказать, что при гидратации и твердении цемента наблюдается своеобразная «перекачка» жидкости через твердую фазу, а не через жидкую, как, например, при сквозьрастворном механизме гидратации.

Процессы гидратации и твердения цемента являются глубоко взаимосвязанными, и управлять этими процессами можно лишь на основе детального анализа механизма этих процессов. Если движущей силой процесса гидратации является разность тепловых эффектов процессов присоединения воды твердой фазой и диспергирования исходных частиц цемента, то движущей силой процесса твердения является разность объемного содержания твердой фазы  $\Delta K_T$  в гидратированном  $K_{T_2}$  и негидратированном  $K_{T_1}$  цементе:

$$\Delta K_T = K_{T_2} - K_{T_1},$$

так как истинная плотность гидратированных продуктов всегда меньше плотности исходного цемента. Из этого следует, что для ускорения твердения цемента необходимо интенсифицировать процесс образования первичных нанодисперсных продуктов гидратации с помощью энергетических воздействий, следующих из объединенного уравнения 1-го и 2-го законов термодинамики. В качестве примера можно назвать следующие воздействия:

- дополнительное механическое диспергирование исходного цемента ( $\sigma \cdot \Delta s$ );
- уплотнение исходной системы цемент–вода ( $P \cdot \Delta V$ );
- повышение неравновесного состояния клинкерных минералов ( $\mu \cdot \Delta n$ );
- увеличение диэлектрической проницаемости воды и ее растворяющей способности ( $\mu \cdot \Delta n + \sigma \cdot \Delta s$ );
- ускорение реакций гидролиза, приводящих к возникновению кислотной водной среды ( $\mu \cdot \Delta n + \varphi \cdot \Delta q$ );
- изменение ионного состава воды с помощью добавок солей, обладающих положительной или отрицательной гидратацией ионов ( $\mu \cdot \Delta n + \varphi \cdot \Delta q$ );
- регулирование адсорбционных свойств гидратированной твердой фазы с помощью ПАВ ( $\sigma \cdot \Delta s$ );
- электрофизическое, электрохимическое и электромагнитное воздействие на систему ( $\varphi \cdot \Delta q$ );
- тепловое воздействие на систему ( $\mu \cdot \Delta n, T \cdot \Delta S$ ).

Таким образом, используя энергоинформационные воздействия составляющих энтальпийного фактора на систему цемент–вода, можно целенаправленно влиять на движущую силу не только процессов гидратации, но и твердения цемента.

## **6.2. Роль объемной концентрации твердой фазы при формировании структуры и прочности в вяжущих системах**

### **Водо-цементное отношение и прочность бетона**

Отличительной особенностью вяжущих систем является способность к твердению продуктов реакций гидратации, которые образуются в результате физико-химического взаимодействия жидкой и твердой фаз дисперсной системы и превращению этих продуктов в прочное камневидное тело. Типичными представителями вяжущих систем являются системы цемент – вода и полуводный гипс – вода, которые нахо-

дят наиболее широкое применение при производстве строительных изделий самого разнообразного назначения. Совокупность вяжущей системы с крупным и мелким заполнителем представляет собой бетонную смесь, из которой, в результате протекания реакций гидратации и твердения вяжущей системы, формируется структура бетона. В структуре бетона крупный и мелкий заполнители образуют жесткий каркас, в промежутках которого располагается кристаллический каркас цементного камня, прочностные свойства которого определяют, в основном, прочность бетона. Вопросам оптимизации состава бетона и выявлению закономерностей формирования прочностных свойств посвящены также многочисленные работы, в которых показано, что прочность бетона зависит, главным образом, от марки или активности цемента и водо-цементного отношения ( $B / Ц$ ).

Прочность бетона можно определить по формуле Н.М. Беляева:

$$R_{28} = R_{ц} / K(B / Ц)^{1,5}, \quad (6.1)$$

где  $R_{28}$  – предел прочности бетона при сжатии после твердения в нормальных условиях в течение 28 суток, МПа;  
 $R_{ц}$  – активность (марка) цемента, МПа;  
 $K$  – эмпирический коэффициент, учитывающий влияние свойств заполнителей; для щебня –  $K = 3,5$ , для гравия –  $K = 4$ .

Более удобной для практического применения оказалась формула, предложенная Болонеем и усовершенствованная Б.Г. Скрамтаевым. В этом случае пологую кривую зависимости  $R_6 = f(Ц / B)$  на определенном участке можно без большой погрешности заменить прямой, уравнение которой дает приближенную расчетную формулу зависимости прочности бетона от активности цемента и цементно-водного отношения:

$$R_{28} = AR_{ц}(Ц / B - B), \quad (6.2)$$

где  $R_{28}$  – предел прочности бетона при сжатии после твердения в нормальных условиях в течение 28 суток, МПа;  
 $R_{ц}$  – активность (марка) цемента, МПа;  
 $A, B$  – константы. При  $Ц / B = 1,2-2,5$ ;  $A=0,6$ ,  $B=0,5$ .

Согласно установленным закономерностям считают, что для конкретной бетонной смеси и при принятом способе уплотнения, экстремальное значение прочности бетона можно получить только при определенном водо-цементном отношении. Отклонение от оптимального значения  $B / Ц$  как в сторону уменьшения, так и в сторону увеличения ведет к снижению прочности бетона. При малых значениях  $B / Ц$  из-за

недостатка воды смесь плохо уплотняется, а при больших  $B/C$  – (избыток воды) увеличивается пористость бетонной смеси и затвердевшего бетона. Для подвижных бетонных смесей, уплотнение в формах происходит под действием силы тяжести, и при небольшом по величине внешнем воздействии на смесь работа уплотнения почти не влияет на качество уплотнения и на прочность бетона. Однако, по мере уменьшения водоцементного отношения смесь становится малоподвижной или жесткой, и при сохранении работы уплотнения на прежнем уровне прочность бетона будет уменьшаться. В целом, экстремальная зависимость  $R_6 = f(C/B)$  имеет две ветви с перегибом в точке оптимального значения  $B/C$  при данной работе уплотнения (рис. 6.2). В точке перегиба бетонная смесь обладает максимальной плотностью, так как имеет практически двухфазный состав и оптимальные реологические свойства. Для меньших значений  $B/C$  водонасыщенное состояние бетонной смеси можно достичь при достаточно интенсивной работе уплотнения, например, при прессовании, либо вибропрессовании. Снижение количества воды в бетонной смеси приводит к увеличению плотности бетона и его прочности, т. к. между этими характеристиками предложена зависимость:

$$R_6 = A\gamma^n, \quad (6.3)$$

где  $R_6$  – прочность бетона, МПа;

$A$  – прочность бетона в абсолютно плотном состоянии, то есть при относительной плотности, равной единице;

$\gamma$  – плотность бетона, кг/м<sup>3</sup>;

$n$  – показатель степени, зависящий от структуры материала.

Анализ зависимостей 6.1–6.3 показывает, что основными факторами, предопределяющими прочность бетона, являются активность цемента и соотношение весовых количеств цемента и воды. В формуле Д. Абрамса предел прочности бетона при сжатии определяется соотношением объемных количеств цемента и воды:

$$R_{28} = a - b \frac{V_{\text{ц}}}{V_{\text{в}}}, \quad (6.4)$$

где  $a$  и  $b$  – константы, значения которых зависят от характеристик цемента, возраста бетона и других факторов;

$V_{\text{ц}}$  – объемное содержание цемента в смеси;

$V_{\text{в}}$  – объемное содержание воды в смеси.

Р. Фере практически впервые указал, что прочность цементно-песчаных растворов зависит от отношения объемных количеств составных частей раствора:

$$R_p = K \left( \frac{C}{1-S} \right)^2 = K \left( \frac{C}{C+e} \right)^2, \quad (6.5)$$

где  $R_p$  – прочность затвердевшего раствора, кгс/см<sup>2</sup>;

$K$  – коэффициент пропорциональности;

$C$  – объемное содержание цемента в растворе;

$S$  – объемное содержание песка в растворе;

$e$  – объемное содержание воды в растворе.

Несмотря на кажущуюся простоту предложенных зависимостей, они имеют достаточно глубокий смысл и являлись своеобразной начальной вехой на длительном пути разработки современной методики расчета состава бетонной смеси, обеспечивающей получение бетона заданной марки. Одним из наиболее распространенных методов подбора состава цементного бетона на плотных заполнителях является разработанный Б.Г. Скрамтаевым расчетно-экспериментальный метод абсолютных объемов. Рассчитанный по этому методу состав бетона выражается в виде расхода составляющих материалов по весу на 1 м<sup>3</sup> бетона или в виде количественного соотношения между составляющими материалами на единицу веса цемента. Так, например, весовое соотношение компонентов бетонной смеси ц/в/п/щ=1/0,54/1,82/3,85, а объемное содержание компонентов смеси в 1 м<sup>3</sup> бетона составляет:

$$K_{ц} + K_{в} + K_{п} + K_{щ} = 0,106 + 0,178 + 0,228 + 0,488 = 1$$

где  $K_{ц}$ ,  $K_{в}$ ,  $K_{п}$ ,  $K_{щ}$  – соответственно объемные концентрации цемента, воды, песка и щебня в абсолютно плотном состоянии (отн. ед.), получаемые путем деления весового количества компонента в 1 м<sup>3</sup> смеси на истинную плотность материала соответствующего компонента.

Если принять объемное содержание цемента за единицу и выразить состав бетона через соотношение объемов, то он будет следующим:

$$ц : \frac{в}{ц} : \frac{п}{ц} : \frac{щ}{ц} = 1 : 1,68 : 2,15 : 4,60.$$

Конечно, в условиях производства дозирование компонентов бетонной смеси по весу является более предпочтительным и надежным, однако в исследовательской практике использование объемных соотношений компонентов бетонной смеси позволит взглянуть на закономерности формирования структуры и прочности бетона с других, нестандартных позиций.

### 6.3. Влияние объемной концентрации цемента на прочность цементного камня

В настоящее время с достаточной степенью достоверности установлено, что прочность бетона предопределяется, в основном, прочностью цементного камня. И.А. Рыбьев, автор теории искусственных строительных конгломератов, отмечает, что максимальной прочностью обладают бетоны с оптимальной структурой, которая характеризуется равномерным распределением заполнителя по объему и наличием непрерывной прослойки вяжущего вещества в виде своеобразной пространственной сетки или матрицы, в которой водо-цементное отношение имеет минимально возможную величину и обеспечивает образование цементного камня с минимальной толщиной пленки. Аналогично бетону, прочность цементного камня в зависимости от водо-цементного отношения ( $B/C$ ), имеет экстремальный характер (рис. 6.2).

При оптимальном значении  $B/C$ , когда пленка жидкой фазы между частицами вяжущего имеет минимальную толщину, но сохраняет свою сплошность, в затвердевшем состоянии цементный камень (или другое вяжущее) будет иметь максимальную прочность. Левая ветвь кривой характеризует изменение зависимости  $R = f(B/C)$  при  $B/C < B/C_{\text{опт}}$ , когда недостаток жидкости, при заданном уровне работы уплотнения системы для всех значений  $B/C$ , приводит к дискретности пленки жидкой фазы, то есть к разрыву ее сплошности. Правая ветвь кривой характеризует изменение прочности вяжущей системы при сплошном состоянии пленки жидкой фазы и увеличении ее толщины. Аналогичное изменение прочности композиционных строительных материалов от степени наполнения системы (то есть от объемной концентрации твердой фазы) приводит в своих работах В.И. Соломатов, разрабатывающий полиструктурную теорию композиционных строительных материалов. Выяснению закономерностей формирования структуры и прочности цементного камня, установлению механизма его гидратации посвящены работы отечественных и зарубежных исследователей: Сычева М.М., Тимашева В.В., Бутта Ю.М., Полака А.Ф., Выродова И.П., Мчедлова-Петросяна О.П., Бабушкина В. И., Федорова Н.Ф., Сватовской Л. Б., Кравченко И. В., Кузнецовой Т.В., Шпыновой Л.Г., Капранова В.В., Гранковского И.Г., Цимерманиса Л.Б., Генкина А.Р., Гаркави М.С., Ларионовой З.М., Ефремова И.Ф., Ратинова В.Б., Тейлора Х.В., Пауэрса Т., Грудемо А., Фельдмана Р.Ф., Рой Д.М., Гоуда Г.Р., ЯмбораЯ., Кондо Р. и многих других. Не вдаваясь в детали современных представлений о механизме гидратации и твердения цемента, отметим, что процессы взаимодействия цемента и воды можно разделить на две группы. К первой группе относятся процессы, связанные с образованием гидратиро-

ванных соединений, а ко второй группе – процессы, связанные с образованием структуры твердения. Достаточно высокий уровень познания процессов гидратации и твердения вяжущих материалов, несомненно, еще далек от возможности трансформации этих познаний в общепризнанную научную теорию, которая исчерпывающе объясняла бы механизм образования гидратных соединений, взаимосвязь процессов гидратации и образования пространственных дисперсных структур твердения, являющихся носителем механических свойств.

Поэтому проведение исследований процессов гидратации и структурообразования в вяжущих системах с использованием нестандартных подходов и методик, позволит получить дополнительные сведения о характере протекающих количественно-качественных изменений в этих системах.

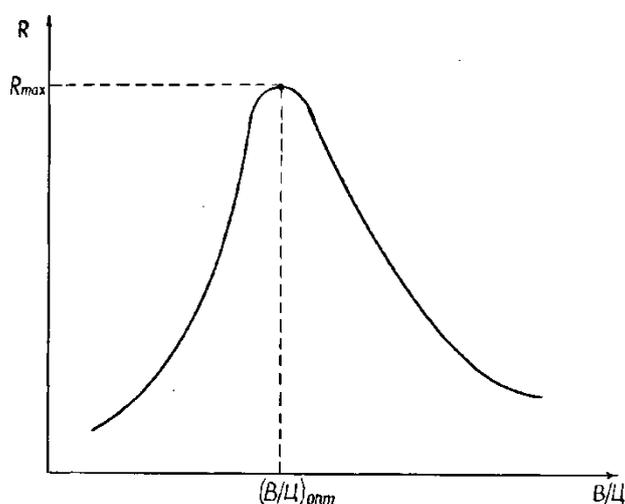


Рис. 6.2. Изменение прочности вяжущего  $R$  в зависимости от водо-цементного отношения  $(B / Ц)$

Примером нестандартного подхода к проблеме прочности цементного камня, являются исследования А.В. Волженского с сотрудниками, а также В.В. Бабкова, которыми установлено, что прочность цементного камня линейно зависит от объемной концентрации новообразований или степени заполнения порового пространства цементного теста образующимися продуктами гидратации. Кроме того, ими установлено, что прочность цементного камня также линейно связана с абсолютной его пористостью. Попович С., исследовавший влияние водо-цементного отношения и количества образующихся продуктов при гидратации на прочность цементного камня, предлагает степенную зависимость:

$$R_{\text{ск}} = KV^{2,2}, \quad (6.6)$$

где  $R_{\text{ск}}$  – прочность цементного камня при сжатии;

$K$  – коэффициент, зависящий от условий эксперимента;

$V$  – общее количество продуктов гидратации на 1 г цемента.

Рой и Гоуда, исследовавшие зависимость прочности горячепрессованных и плотных цементных образцов от пористости, предлагают экспоненциальную зависимость:

$$R_{\text{сж}} = R_0 e^{-b\Pi}, \quad (6.7)$$

где  $R_0$  – прочность образцов при нулевой пористости;

$b$  – коэффициент;

$\Pi$  – пористость образцов.

Сравнение этих зависимостей показывает, что прочность цементного камня в зависимости от пористости, либо от водо-цементного отношения может быть линейной, экстремальной, степенной и экспоненциальной.

По нашему мнению, характер получаемых зависимостей предопределяется, прежде всего, методом изготовления образцов и условиями их твердения. Многофакторный эксперимент при исследовании прочности цементного камня приводит к искажению его результатов в непредсказуемом направлении при незначительном изменении любого фактора. Поэтому, исследуя проблему прочности цементного камня, необходимо минимизировать количество факторов путем исключения несущественных и оперировать основными факторами, к числу которых можно отнести, прежде всего, объемную концентрацию твердой фазы в исходной вяжущей системе, то есть концентрационный фактор. При этом необходимо, чтобы при любой возможной степени упаковки твердой фазы, экспериментальные образцы должны быть двухфазными и не должны содержать газовой фазы. Изготовление таких образцов возможно либо при компрессионном уплотнении предварительно увлажненного вяжущего до двухфазного, водонасыщенного состояния, то есть при достижении критической плотности влажного материала при критическом давлении, либо путем капиллярной пропитки предварительно уплотненного до заданной плотности слоя сухого дисперсного материала. Чрезвычайно важно, что получаемые таким способом объекты исследования обладают контролируемыми параметрами соотношения твердой и жидкой фазы или твердой фазы и фиксированного порового, свободного объема системы. Использование объектов исследования с фиксированным соотношением фаз обусловлено и термодинамическими соображениями.

Известно, что движущей силой процессов гидратации клинкерных минералов является разность энергий связи Са–О в гидратированном и исходном состояниях, а движущей силой процесса твердения вяжущей системы является наличие стесненного состояния или разность объемных концентраций твердой фазы в гидратированном и исходном состояниях.

Основоположник одной из теорий твердения вяжущих веществ А.А. Байков отмечает, что при взаимодействии вяжущего и воды необходимо образование продуктов реакции в коллоидном состоянии, а это возможно при протекании процессов самопроизвольного диспергирования твердой фазы и образования гидратированных соединений коллоидного размера. Переход исходных веществ в гидратированное состояние, которое характеризуется меньшей плотностью твердой фазы, сопровождается увеличением объема твердой фазы системы. Так, переход цемента ( $\rho_{ц} \approx 3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ ) в гидратированное состояние ( $\rho_{ц} \approx 2,25 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ ), сопровождается увеличением объема твердой фазы в 1,33 раза. Если свободный объем или поровое пространство гидратирующейся системы будет фиксированным и постоянным, то в зависимости от степени гидратации цемента и содержания воды в системе, свободный объем будет заполняться продуктами гидратации цемента, в результате чего создаются стесненные условия, являющиеся предпосылкой или необходимым условием развития процессов твердения в вяжущей системе.

Ранее отмечалось, что вяжущие системы обладают динамичной, развивающейся структурой с постоянно изменяющимися, особенно в ранние сроки гидратации, структурными характеристиками. На стадии существования коагуляционной структуры, вследствие непрерывного увеличения концентрации твердой фазы, происходит уменьшение расстояния между частицами. Гранковский разделяет процессы гидратации и структурообразования в цементном тесте на четыре стадии (рис. 6.3). На первой стадии наблюдается достаточно интенсивная гидратация клинкерных минералов, сопровождающаяся осаждением продуктов гидратации на поверхности частиц и в поровом пространстве. К концу первой стадии формируется пространственный каркас периодической коллоидной структуры. На второй стадии продолжается развитие коллоидной структуры, причем меняется ее качественный состав, сопровождающийся стабилизацией основных характеристик системы. На этой стадии замедляются процессы гидратации, стабилизируется электропроводность системы, практически не изменяются механические свойства, и что особенно важно, практически полностью отсутствует тепловыделение. Только через 4–5 часов от начала взаимодействия цемента и воды, интенсивность протекающих процессов резко увеличивается. На третьей стадии, вследствие развития процессов кристаллизации продуктов гидратации, наблюдается увеличение скорости выделения тепла, механической прочности структуры и скорости гидратации. На этой стадии начинает формироваться конденсационно-кристаллизационная структура, т. е. в результате количественных изменений на первых двух

стадиях, происходит качественное изменение системы. Четвертая стадия характеризуется дальнейшим повышением прочности структуры и совершенствованием ее кристаллического каркаса. Создаются условия для самоорганизации структуры цементного камня, поскольку на этой стадии соблюдается принцип равенства скоростей гидратации и структурообразования. Даже поверхностное рассмотрение процесса взаимодействия цемента и воды выявляет некоторое несоответствие между протекающими химическими реакциями гидратации, энергетикой этого процесса и структурообразования.

В первую очередь это проявляется через постоянство температуры гидратирующейся системы в течение первых четырех часов. Выделившаяся в момент соприкосновения цемента и воды теплота смачивания, а также теплота гидролиза  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  и теплота гидратации  $\text{C}_3\text{A}$  и  $\text{C}_4\text{AF}$  повышают температуру системы на  $2,5\text{--}3^\circ\text{C}$  и далее она остается постоянной, несмотря на то, что в системе протекают реакции гидратации с выделением тепла.

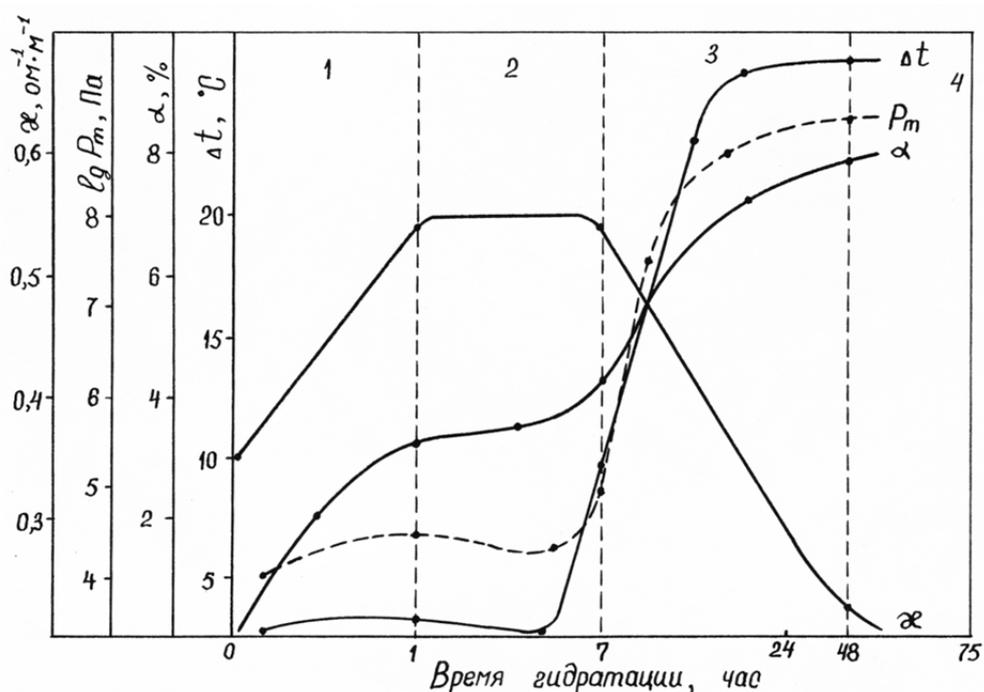


Рис. 6.3. Кинетика структурообразования цементного теста в ранние сроки твердения:  $\Delta t$  — изменение температуры;  $P_m$  — пластическая прочность;  $\alpha$  — степень гидратации;  $\chi$  — электропроводность

Частично стабилизацию процессов гидратации и тепловыделения можно объяснить образованием на поверхности частиц цемента защитных полупроницаемых пленок из продуктов гидратации, однако и в этот индукционный период, температура системы поддерживается на определенном уровне.

Известно, что для систем, с самопроизвольно протекающими процессами характерно стремление перехода в состояние с наименьшей энергией и выделением тепла при этом переходе, либо переход в наиболее вероятное состояние, т. е. в состояние с большим беспорядком и максимумом энтропии. Энтропия возрастает во всех процессах, сопровождающихся усилением беспорядочного движения молекул. В реакциях гидратации или при иных фазовых переходах, в которых из более плотного состояния получается менее плотное, энтропия возрастает, и изменение ее в таком процессе будет величиной положительной.

Увеличение энтропии гидратированных соединений объясняется аддитивным свойством энтропии, то есть энтропия соединения равна сумме энтропии составных частей. Молекулы воды, встраиваясь при гидратации в кристаллическую решетку негидратированного соединения, приводят к образованию принципиально новых, гидратированных веществ, с большей степенью беспорядка в их кристаллической решетке, а, следовательно, и более устойчивых. Изменение энергии Гиббса для процесса гидратации составит:

$$dG = dH - TdS = dU + PdV - TdS = dF + pdV, \quad (6.8)$$

Это свидетельствует о том, что работа химического процесса или потенциал системы расходуется на изменение внутренней энергии системы, ее объема и энтропии. В системе цемент–вода в первые четыре часа температура остается практически постоянной и, следовательно,  $dH = 0$ ,  $dG < 0$ ,  $dS / d\tau > 0$ , то есть на ранней стадии гидратации цемента энтропийный фактор преобладает над энтальпийным и изменение энтальпии реакции гидратации затрачивается на повышение энтропии системы. Этот факт убедительно подтверждается исследованиями М.С. Гаркави, который в соответствии с принципами термодинамики необходимых процессов установил, что для системы цемент–вода, в которой возможно образование диссипативных структур, общее производство энтропии ( $dS_i / d\tau$ ) является суммой производства энтропии вследствие химической реакции ( $dS_{ix} / d\tau$ ) и структурообразования ( $dS_{ic} / d\tau$ ).

Изменение производства энтропии в процессе твердения цемента представлено на рис. 6.4. Производство энтропии при протекании химической реакции гидратации достигает максимального значения примерно через семь часов от начала взаимодействия цемента и воды. За это время в системе накапливается некоторое критическое количество продуктов гидратации, которые, вследствие малой плотности, способны заполнить до некоторого критического состояния свободный поровый объем системы, в результате чего создаются стесненные условия, при которых между гидратированными частицами возможен непосредственный контакт и уплотне-

ние под воздействием напряжений, возникающих в поровом пространстве при критической степени его заполнения. Дальнейшее развитие процессов гидратации в системе возможно будет в случае образования из первичных продуктов структуры с более компактным объемом. Наблюдаемое во многих исследованиях водоотделение в системе подтверждает возможность образования в этот период более плотного вещества, а начало интенсивного увеличения механических свойств системы свидетельствует об образовании и развитии фазовых контактов между частицами, то есть первых признаков зарождения конденсационно-кристаллизационной структуры.

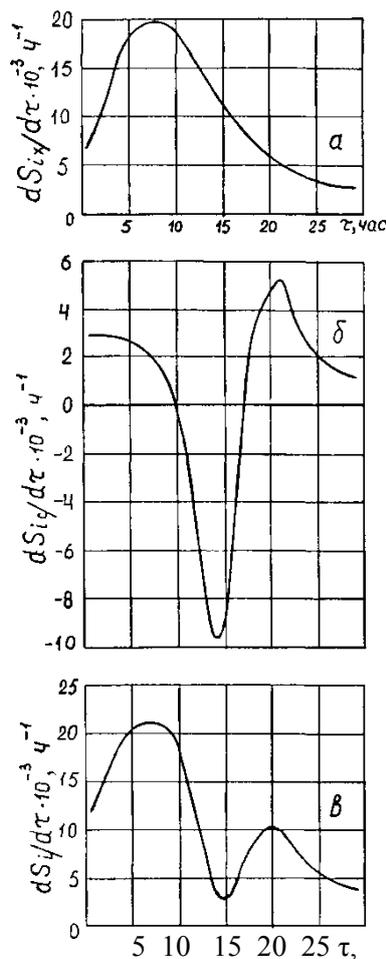


Рис. 6.4. Изменение производства энтропии в процессе твердения цемента,  $T = 293 \text{ K}$ : а – вследствие химической реакции; б – вследствие структурообразования; в – суммарное производство энтропии в системе

Переход порового вещества в более компактное состояние связано с уменьшением свободной поверхностной энергии и увеличением степени порядка в системе, что подтверждается отрицательными значениями производства энтропии и характерно для упорядоченного структурообразования. Максимум отрицательного производства энтропии при структурообразовании приходится на конец схватывания цементного теста (12–14 ча-

сов), после чего в системе начинают преобладать процессы, сопровождающиеся ростом производства энтропии. В конце сроков схватывания цемента наблюдается и максимальная скорость тепловыделения (рис. 6.3). Совпадение этих двух максимумов во времени свидетельствует об образовании развитого конденсационно-кристаллизационного каркаса цементного камня, состоящего в основном из портландита, этtringита и устойчивых гидросиликатов кальция. Выделяющееся при перекристаллизации гидросиликатов тепло, активизирует дальнейшее развитие процессов гидратации на поверхности частиц цемента, в результате чего производство энтропии в системе вновь возрастает, достигает второго максимума и далее снова уменьшается.

Новая порция образовавшихся высокодисперсных продуктов вновь занимает свободный объем системы, уплотняется, кристаллизуется, то есть цикл структурообразования в системе периодически повторяется. При этом длительность цикла увеличивается, поскольку подвод жидкости к поверхности зерен цемента контролируется процессом диффузии через уплотняющийся во времени слой продуктов гидратации, а интенсивность структурных изменений в системе непрерывно уменьшается.

Ранее отмечалось, что движущей силой процесса твердения в вяжущих системах является образование стесненных условий (Сычев) или положительная разность объемов гидратированных и негидратированных веществ. В полной мере это утверждение относится к системе гипс–вода, в которой первичное взаимодействие полуводного гипса с водой, т. е. растворение, распространяется практически на весь объем частичек гипса, в результате чего система быстро переходит в коллоидное состояние, с меньшей плотностью образовавшихся частиц. Пересыщение системы продуктами гидратации, стесненное состояние частиц стимулирует развитие процессов кристаллизации и образования первичного структурного каркаса, который быстро развивается во времени, и гипсовое тесто схватывается и твердеет.

Для системы цемент–вода характерно взаимодействие воды только с поверхностью цементных частиц и для образования достаточного количества продуктов гидратации требуется довольно длительный индукционный период, в течение которого достигается критическая концентрация новообразований в поровом пространстве системы. Это состояние является необходимым, но не достаточным условием развития процессов формирования структуры цементного камня. Для бездефектного развития процесса твердения необходимо, чтобы образовавшиеся первичные продукты гидратации из менее плотного, аморфного состояния перешли в более плотное, кристаллическое состояние.

Этот переход термодинамически выгоден для системы и сопровождается интенсивным выделением тепла, а главное, при этом переходе в поровом пространстве вновь появляется свободный объем и свободная вода, то есть создаются условия для дальнейшего развития процессов гидратации. Таким образом, в системе цемент–вода процессы гидратации и структурообразования являются глубоко взаимосвязанными и наличие стесненных условий в системе является лишь предпосылкой для начала интенсивного развития как процесса структурообразования ( $P_m$ ), так и процессов гидратации ( $\alpha$ ). Основной составляющей механизма твердения цемента является цикл накопления первичных аморфных продуктов гидратации и их перекристаллизация в более компактное состояние. Длительность первой стадии этого цикла – стадии самопроизвольного диспергирования поверхностных слоев зерен цемента и достижения критической концентрации новообразований, прежде всего, предопределяется поровым пространством или пористостью слоя цементного порошка.

Формируя слой цемента с контролируемой пористостью и насыщая этот слой водой, можно получить систему цемент–вода с известным начальным соотношением всех фаз и выявить влияние, например, объемной концентрации твердой фазы или жидкости на прочность цементного камня. Систему цемент–вода с контролируемым содержанием фаз можно получить также путем компрессионного уплотнения предварительно увлажненного цемента до критической плотности, то есть практически до двухфазного состояния (Т+Ж).

## **Заключение. Основные принципы оптимального формирования бездефектных структур**

Из всего вышеизложенного следует, что при осуществлении технологий получения различных материалов на основе дисперсных систем необходимо учитывать все детали технологического процесса, на всех операциях и стадиях, и при практической его реализации необходимо соблюдать следующие основные принципы:

1. Анализ технологических процессов получения различных силикатных материалов на основе дисперсных систем показывает, что любая технология состоит из четырех основных технологических стадий, основу которых составляют процессы трансформации трех типов структур – коагуляционной, конденсационной и кристаллизационной. Поэтому главной задачей последовательного формирования структуры материалов на основе дисперсных систем является оптимизация процессов перестройки структур на всех технологических стадиях. В качестве критериев оптимизации целесообразно использовать объемные фазовые характеристики, отображающие наиболее общие признаки дисперсных систем, независимо от типа структуры, технологической стадии и вида энергетического воздействия на систему.

2. Технология материалов на основе дисперсных систем представляет собой непрерывную цепь количественно–качественных изменений структурных характеристик дисперсных систем, происходящих при различном энергетическом воздействии и сопровождаемых протеканием определенных физико–химических процессов. Поэтому эффективное управление процессами трансформации структур и оптимальную организацию технологических операций можно осуществить при условии соблюдения принципа постоянства объемного фазового состава дисперсной системы и принципа технологического соответствия скорости изменения структурных характеристик системы и скорости протекания физико–химических процессов, сопровождающих данную технологическую операцию.

Получение материалов с заданными свойствами требует максимального использования возможностей физико–химических процессов и создания условий для нормального их протекания, обеспечивающих развитие структурообразования по оптимальной траектории достижения конечной цели.

3. Изменение объемного фазового состава дисперсной системы при каком–либо воздействии на нее можно представить графически в виде фазовых диаграмм в бинарной или тройной системе координат. Сумма фазовых диаграмм отдельных технологических стадий дает в

тройной системе координат фазовую диаграмму технологического процесса, анализ которой позволяет определить оптимальную траекторию получения материалов с заданной объемной концентрацией твердой фазы и выявить необходимый уровень внешних технологических воздействий на ту или иную дисперсную структуру.

4. Сопоставление отношений объемной концентрации твердой фазы и свободного перового пространства начального, текущего и конечного состояний дисперсных структур является основой для количественной оценки процесса трансформации структур с помощью универсального структурно–энергетического параметра. Универсальность этого параметра обусловлена его применимостью при оценке перестройки структур не только в различных системах (вяжущие, керамические и др.), но и при осуществлении всех стадий или операций технологического процесса получения материалов на основе дисперсных систем.

5. Формуемость влажных керамических масс – это свойство масс сохранять свою однородность в процессе деформирования при напряжениях, больших динамического предела текучести и приобретать заданную форму без внешних и внутренних дефектов. Формовочные свойства масс предопределяются гранулометрическим составом и количественным соотношением сравнительно грубодисперсного структурного каркаса массы и тонкодисперсной поровой суспензии, а также ее реологическими и коллоидно–химическими свойствами. Структурно–механические свойства масс находятся в тесной взаимосвязи с водно–физическими характеристиками твердой фазы, а величина наименьшей капиллярной влажности является узловой точкой количественно–качественных изменений свойств влажного материала.

6. Формуемость керамических масс можно определить путем сопоставления скорости деформации массы и скорости фильтрации жидкой фазы через структуры масс, либо используя фазовую диаграмму зависимости объемной концентрации твердой фазы от абсолютного влагосодержания.

7. При исследовании процессов, протекающих в вяжущих системах, необходимо использовать экспериментальные объекты с фиксированным начальным фазовым составом и содержащие, в основном, твердую и жидкую фазу. Контролируя изменение объемного фазового состава объектов во времени, можно получить необходимую количественную информацию о развитии процессов гидратации, твердения, формирования структуры и прочности в вяжущих системах и представить эту информацию также в виде фазовой диаграммы.

8. Термодинамический анализ процессов, происходящих в вяжущих системах, показывает, что основной составляющей механизма

твердения этих систем, является цикл накопления первичных продуктов гидратации и их перекристаллизации в более компактное состояние. Управление процессом формирования структур на основе вяжущих систем возможно при целенаправленном воздействии на скорости протекания реакций гидратации и перекристаллизации первичных продуктов гидратации, обеспечивающем их гармоничное соответствие.

9. При исследовании процесса сушки влажных материалов с заданными формой и размерами, использование объемных фазовых характеристик позволяет получить принципиально новую количественную информацию о перестройке структуры материала, а анализ процесса сушки таких материалов на основе баланса объемов является более эффективным по сравнению с использованием баланса массы.

10. Управление процессом формирования структуры материалов при сушке базируется на законе постоянства объемного фазового состава и принципе соответствия скоростей сушки, перемещения влаги в материале и его усадки. Из этого следует, что режимные параметры сушки необходимо назначать с учетом свойств материала, предопределяющих в нем соотношение капиллярно–подвижной и капиллярно–неподвижной влаги. В качестве комплексного параметра для оценки свойств материала целесообразно использовать величину наименьшей капиллярной влажности, значение которой предопределяет не только величину сил когезионно–адгезионного взаимодействия и усадку влажного материала при сушке, но и его теплофизические свойства, экстремальное значение которых соответствует наименьшей капиллярной влажности.

11. Спекание является физико–химическим процессом термической консолидации двухфазной, а в случае появления расплава – трехфазной дисперсной системы, сопровождающейся увеличением механической прочности материала и изменением в нем соотношения объемных концентраций твердой и газообразной фаз.

12. Анализ результатов исследований спекания различных видов керамики показывает, что использование структурно–энергетического параметра в качестве зависимой переменной для оценки процесса уплотнения материалов при спекании, открывает принципиально новые подходы и возможности при экспериментальном и теоретическом анализе этих процессов. Использование этого параметра позволяет получить простые кинетические уравнения для математического описания процесса уплотнения материалов при спекании как в изотермических, так и в неизотермических условиях.

13. Технологический процесс получения материалов на основе дисперсных систем целесообразно рассматривать как самостоятельный химико–технологический процесс, течение которого предопределяется,

в основном, характером физико–химических процессов и явлений, присущих той или иной стадии формирования структуры материала. К числу таких технологий относятся, прежде всего, технологии силикатных, керамических и различных строительных материалов, получение которых связано с необходимостью последовательного осуществления четырех технологических стадий – приготовления исходной дисперсной системы, придания ей необходимой формы, переводом коагуляционной структуры изделий в конденсационную и далее – в кристаллизационную, которую должен иметь готовый продукт.

## Практическая часть

### Лабораторная работа 1. Определение влажности материалов

**Цель работы:** ознакомиться с основными формами связи влаги с материалом и овладеть методикой определения влажности материалов.

#### Общие сведения

Среди большого многообразия дисперсных систем, используемых в технологии керамических, силикатных и строительных материалов, наиболее распространены системы, в которых в качестве дисперсионной фазы используется вода. Физико-химические и физико-механические свойства этих дисперсных систем зависят от содержания и свойств удерживаемой ими воды, которая вступает в сложное взаимодействие с поверхностью частиц твердой фазы, что обусловлено спецификой структуры воды, высокой полярностью ее молекул и наличием водородной связи между ними. Последнее является главной причиной аномальности свойств воды – высокой теплоемкости, поверхностного натяжения, адгезионных и диэлектрических свойств. Вода является очень сильным полярным растворителем, что обусловлено аномально высоким среди жидкостей значением диэлектрической проницаемости ( $\epsilon = 81$  при  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ). Как растворитель, вода значительно (~ в 80 раз) ослабляет силы взаимного притяжения между противоположно заряженными ионами растворенных в воде веществ.

Способность твердых тел к взаимодействию с водой определяется свойствами этих тел: химическим и минеральным составом, типом кристаллической решетки, состоянием поверхности и многими другими факторами. Сила сцепления твердых частиц во влажном материале зависит от величины энергии взаимодействия пограничных молекул воды и твердой фазы, а также от толщины прослойки жидкости между частицами, которая предопределяет структурно-механические и реологические свойства дисперсных систем.

Наиболее простой и ясной классификацией форм связи воды с твердой фазой в дисперсных системах является классификация, предложенная А.К. Ларионовым, в которой выделяются группы воды по агрегатному состоянию и подгруппы – по соотношению молекулярных ( $F_m$ ) и гравитационных ( $F_{гп}$ ) сил (табл. 1).

Химически связанная вода удерживается в кристаллической структуре твердого вещества прочными ионными и ковалентными связями и такую воду можно удалить из материала при температурах более  $110^\circ\text{C}$ .

Таблица 1

## Классификация видов влаги

Группы влаги по агрегатному состоянию	Подгруппы влаги, выделенные по соотношению сил		Формы связи влаги с материалом по П.А. Ребиндеру
Вода в парообразном состоянии	–		–
Вода в жидком состоянии	Вода связанная ( $F_m > F_{гр}$ )	Прочно связанная	Физико-химическая
		Рыхло связанная	
	Капиллярная вода ( $F_m \geq F_{гр}$ )		Физико-химическая и физико-механическая
	Гравитационная или свободная вода ( $F_m < F_{гр}$ )		Физико-механическая
Вода в твердом состоянии	Вода химически связанная и кристаллизационная		Химическая
	Вода в состоянии льда		

Физико-химически или адсорбционно связанную воду подразделяют на прочно – и рыхлосвязанную воду. К прочносвязанной воде относят ближние слои адсорбированной воды, молекулы которой жестко ориентированы по нормали к поверхности и удерживаются силовым молекулярным полем твердой поверхности. Основная роль в удержании прочносвязанной воды принадлежит водородным связям, энергия связи которых составляет 8–40 кДж/моль. Эта вода может быть удалена с поверхности при давлении порядка 1000 МПа или при температурах 105–110 °С. Рыхлосвязанная вода удерживается за счет вторичной ориентации дипольных молекул вследствие диполь-дипольного взаимодействия с молекулами прочносвязанной воды. По мере удаления от твердой поверхности степень ориентации дипольных молекул непрерывно уменьшается и деление физико-химически связанной воды на прочно – и рыхлосвязанную можно считать весьма условным.

Физико-химически связанная вода не передает гидростатического давления и ее можно удалить из материала только в виде пара при тепловой сушке. Капиллярная вода передает гидростатическое давление и может перемещаться во влажном материале в виде жидкости, и при значительном уплотнении влажного материала капиллярная вода из него выжимается.

**Методика выполнения работы**

Влажность – это массовое количество физико-механически и физико-химически связанной воды, содержащееся в материале и отнесенное к массе влажного или высушенного материала. Если масса воды ( $m_b$ ),

удаляемой при сушке из влажного материала, относится к массе влажного материала ( $m_{\text{вл}}$ ), то такая влажность называется относительной:

$$W_{\text{отн}} = \frac{m_{\text{в}}}{m_{\text{вл}}} \cdot 100\%.$$

Если масса воды, удаляемой при сушке из влажного материала, относится к массе сухого материала ( $m_{\text{сух}}$ ), то такая влажность называется абсолютной:

$$W_{\text{абс}} = \frac{m_{\text{в}}}{m_{\text{сух}}} \cdot 100\%.$$

Взаимосвязь между этими влажностями можно выразить следующими формулами:

$$W_{\text{абс}} = \frac{W_{\text{отн}}}{100 - W_{\text{отн}}} \cdot 100\%; \quad W_{\text{отн}} = \frac{W_{\text{абс}}}{100 + W_{\text{абс}}} \cdot 100\%.$$

Выражать влажность можно не только в процентах, но и в относительных единицах.

Наиболее простой метод определения влажности заключается в высушивании взятой из средней пробы навески материала в сушильном шкафу при температуре 105–110 °С. Навеску материала массой 10–15 г помещают в стеклянный бюкс, закрывают его крышкой и взвешивают на аналитических весах с точностью до четвертого знака после запятой, после чего бюкс помещают в сушильный шкаф, снимают крышку бюкса и высушивают в течение 2–4 часов. Время сушки зависит от величины навески и вида влажного материала. При сушке сыпучих влажных материалов достаточно и 2-х часов, при сушке формовочных масс и суспензий сушку необходимо проводить не менее 4-х часов до достижения постоянной массы сухого материала. После высушивания бюксы закрывают крышкой, охлаждают в эксикаторе и вновь взвешивают. При определении массы исходной навески и высушенного материала необходимо учитывать массу пустого бюкса с крышкой. Расчет влажности материалов производят по вышеприведенным формулам, с точностью до второго знака после запятой. Если при определении влажности материалов не требуется высокой точности, то взвешивание производится на технических весах (до 0,01 г) и влажность рассчитывается с точностью до 0,1 %. Для получения надежных результатов определение влажности необходимо проводить на трех параллельных пробах.

### **Выводы по лабораторной работе**

Дать описание внешнего вида исследуемого материала, привести расчетные значения абсолютной и относительной влажности материала и дать обоснование зависимости этих значений влажности от строения материала.

## Лабораторная работа 2. Определение максимальной гигроскопической влажности

Гигроскопическая влажность материала обусловлена его способностью и свойством сорбировать парообразную воду из воздуха. Максимальную гигроскопическую влажность порошкообразные материалы приобретают путем поглощения влаги из воздуха, почти полностью насыщенного водяным паром (относительная влажность 95–98 %). Эта влажность близка или практически равна максимально возможному содержанию адсорбированной воды в материале.

Для определения такой влажности обычно применяют метод Митчерлиха, основанный на установлении равновесного состояния влажности материала в воздухе, почти полностью насыщенном паром, при температуре 20 °С.

### Последовательность определения

1. Пробу материала высушивают на воздухе в течение 1–2 суток, затем растирают ее в фарфоровой ступке пестиком с резиновым накопником, чтобы разрушить крупные кусочки и агрегаты и просеивают через сито с размером ячеек 0,5 мм.

2. Стекланный бюкс с крышкой взвешивают на аналитических весах и получают массу  $m_1$ .

3. Из просеянной части пробы берут среднюю пробу квартованием, а из средней пробы берут навеску не менее 5 г в заранее взвешенный бюкс.

4. Бюкс с приоткрытой крышкой помещают в эксикатор, в котором находится 10 % раствор  $H_2SO_4$  или насыщенный раствор  $K_2SO_4$ . Эксикатор закрывают крышкой и бюкс с материалом оставляют в нем на 1–2 суток для достижения равновесного состояния, которое фиксируют периодическим взвешиванием на весах. Температура определения – 20 °С. Получают массу  $m_2$ .

5. Затем бюкс с приоткрытой крышкой ставят в сушильный шкаф для высушивания материала при температуре 100–105 °С до постоянной массы. После взвешивания получают массу  $m_3$ . Максимальную гигроскопическую влажность  $W_{\text{МГ}}$  материала вычисляют с точностью до 0,1 % по формуле:

$$W_{\text{МГ}} = (m_2 - m_3) / (m_3 - m_1), \%$$

По известной величине  $W_{\text{МГ}}$  можно определить процентное содержание в материале частиц размером 0,001 мм или дисперсность Д:

$$Д = \frac{W_{\text{МГ}}}{0,303}, \%$$

а также теплоту смачивания  $Q$ :

$$Q = 2,093 \cdot W_{\text{МГ}}, \text{ Дж/г.}$$

Взаимосвязь между удельной поверхностью  $S_m$  и теплотой смачивания определяется из соотношения:

$$S_m = 86206 \cdot Q, \text{ см}^2/\text{г.}$$

По известным значениям  $S_m$  и  $Q$  определяется количество прочно-связанной воды  $W_{\text{ПС}}$  в мономолекулярном слое на поверхности частиц:

$$W_{\text{ПС}} = S_m \cdot 2,76 \cdot 10^{-8} = 2,38 \cdot 10^{-3} \cdot Q, \text{ см}^3/\text{г}$$

или

$$W_{\text{ПС}} = 4,98 \cdot 10^{-3} \cdot W_{\text{МГ}} = 1,509 \cdot 10^{-3} \cdot D, \text{ см}^3/\text{г.}$$

Из последней зависимости следует, что количество прочно-связанной воды пропорционально максимальной гигроскопической влаге материала или процентному содержанию частиц размером менее 0,001 мм. Таким образом, дисперсность материала является основным фактором, предопределяющим количество связанной воды.

### **Лабораторная работа 3. Определение наименьшей капиллярной влажности материалов**

#### **Общие сведения**

Среди большого многообразия дисперсных систем, используемых в силикатных технологиях, наиболее распространены системы, в которых жидкой фазой является вода. Физико-химические и физико-механические свойства этих систем предопределяются содержанием и свойствами удерживаемой ими воды, которая вступает в сложное взаимодействие с поверхностью частиц твердой фазы, обусловленное спецификой структуры воды, высокой полярностью ее молекул, наличием водородной связи между ними и аномальностью свойств воды. Способность твердых тел к физико-химическому взаимодействию с водой определяется свойствами этих тел: химическим и минеральным составами, типом кристаллической решетки, дисперсностью, состоянием поверхности и другими факторами. Сила взаимного сцепления частиц твердой фазы зависит от энергии взаимодействия пограничных молекул воды и твердой фазы и, как следствие, от толщины прослойки жидкости между частицами, которая предопределяет структурно-механические и реологические свойства дисперсной системы.

Анализ современных представлений о формах связи влаги с материалом, классификации отдельных ее видов позволяет сделать вывод о том, что при решении технологических проблем целесообразно разделение физико-химически и физико-механически связанной воды на две основные категории влаги: капиллярно-подвижную (КПВ) и капиллярно-неподвижную (КНВ) (рис. 1)

Особенностью КПВ является ее способность передавать гидростатическое давление и перемещаться в структуре материала в виде жидкости. КНВ не передает гидростатического давления и может быть удалена из материала только в форме пара. Условная граница между этими категориями влаги – наименьшая капиллярная влажность  $W_{\text{НКВ}}$ , при которой молекулы прочно ( $W_{\text{ПС}}$ ) и рыхло связанной ( $W_{\text{РС}}$ ) воды удерживаются поверхностью частиц и микрокапиллярами в поровом пространстве максимально уплотненных частиц твердой фазы. По А.Ф. Лебедеву и А.М. Васильеву, наименьшая капиллярная влажность соответствует максимальной молекулярной влагоемкости материала  $W_{\text{ММВ}}$ . При  $W_{\text{НКВ}}$  (или  $W_{\text{ММВ}}$ ) влажный материал обладает максимальной плотностью и механической прочностью вследствие предельно малой толщины водной прослойки между отдельными частицами.

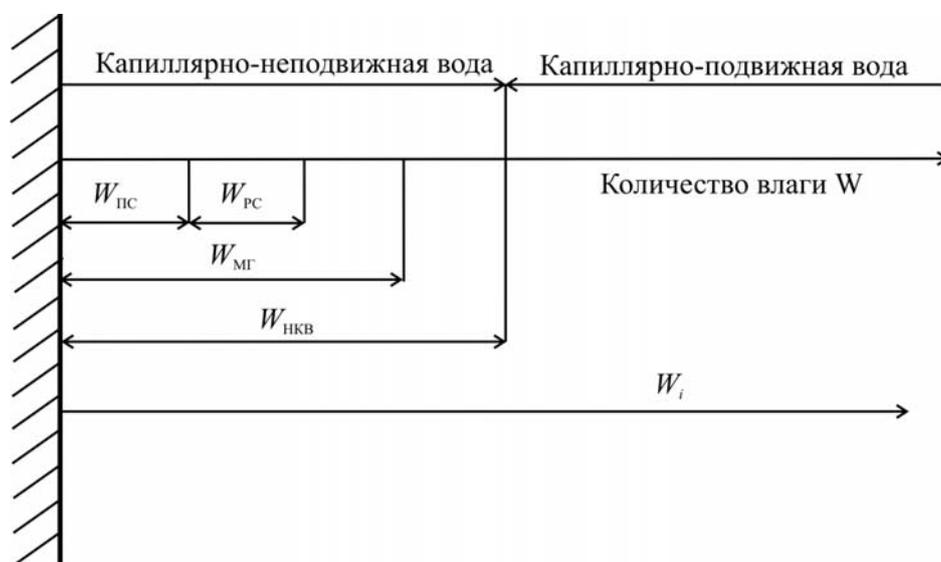


Рис. 1. Схема удержания различных форм влаги поверхностью твердых частиц

Наименьшая капиллярная влажность является узловой точкой количественно-качественных изменений свойств влажного материала, при которой основная роль в удержании влаги от сорбционных сил переходит к капиллярным. Повышение содержания КПВ в материале ( $W_i - W_{\text{НКВ}}$ ) приводит к увеличению толщины прослоек жидкости и соответствующему снижению связности материала, которую можно оценить по формуле:

$$C_i = \varepsilon \cdot \frac{W_{\text{НКВ}}}{W_i - W_{\text{НКВ}}},$$

где  $C_i$  – связность влажного материала, Н/см<sup>2</sup>;

$\varepsilon$  – размерный коэффициент пропорциональности, Н/см<sup>2</sup>;

$W_i$  – текущее значение абсолютного влагосодержания массы, отн. ед.

Из формулы следует, что связность материала, обусловленная совместным действием молекулярных и капиллярных сил, однозначно предопределяется соотношением количеств капиллярно-неподвижной ( $W_{\text{НКВ}}$ ) и капиллярно-подвижной ( $W_i - W_{\text{НКВ}}$ ) воды.

Пластическая прочность, важнейшая структурно-механическая характеристика, является функцией связности и текущего влагосодержания материала

$$P_m = \varepsilon' \cdot C_i \cdot \frac{1}{W_i} = \varepsilon' \cdot \frac{W_{\text{НКВ}}}{W_i - W_{\text{НКВ}}} \cdot \frac{1}{W_i},$$

где  $P_m$  – пластическая прочность материала, МПа;

$\varepsilon'$  – размерный коэффициент для перевода Н/см<sup>2</sup> в МПа.

Полученное выражение характеризует взаимосвязь структурно-механических и вводно-физических свойств материала. При  $W_{\text{НКВ}}$  и двухфазном (Т + Ж) состоянии материала толщина прослоек жидкости между частицами достигает минимального значения, при котором сохраняется сплошность или непрерывность пленок жидкости по всему объему материала. Уменьшение влажности ( $W_i < W_{\text{НКВ}}$ ) приводит к разрыву сплошности пленок и увеличению содержания газовой фазы в материале, а при повышении влажности ( $W_i > W_{\text{НКВ}}$ ) в материале появляется капиллярно-подвижная вода, возрастает толщина прослоек, снижаются связность и пластическая прочность, закономерности, изменения которых предопределяются  $W_{\text{НКВ}}$  материала. Поэтому  $W_{\text{НКВ}}$  материала является узловой точкой количественно-качественных изменений во влажном материале и важнейшей его водно-физической характеристикой, позволяющей прогнозировать изменение структурно-механических свойств дисперсных материалов при увлажнении.

Поведение влажных материалов при сушке определяется режимными параметрами сушки и природными свойствами материалов, комплекс которых можно косвенно оценить по величине  $W_{\text{НКВ}}$ . Поскольку КПВ перемещается по структуре материала в виде жидкости, ее удаление сопровождается изменением структурно-фазовых характеристик и усадкой материала. Влажность, при которой заканчивается усадка материала, соответствует  $W_{\text{ММВ}}$ . Учитывая близость значений  $W_{\text{ММВ}}$  и  $W_{\text{НКВ}}$ , определяемых двумя различными методами, известную формулу А.Ф. Чижского для расчета коэффициента чувствительности материалов к сушке  $K_c$  можно представить в виде:

$$K_c = \frac{W_i - W_{\text{НКВ}}}{W_{\text{НКВ}}},$$

где  $W_i$  – формовочная влажность материала, отн. ед. ;

$W_{\text{НКВ}}$  – влажность материала в конце усадки, отн. ед.

Из этой формулы следует, что значение  $K_c$  зависит от соотношения количеств КПВ и КНВ, а сравнение формул показывает, что чувствительность влажных материалов к сушке является величиной, обратной их связности:

$$K_c = 1/C_i.$$

Связность или энергонасыщенность единицы объема влажного материала обусловлена уровнем сил когезионно-адгезионного взаимодействия составных элементов его структуры. При влажности, близкой к  $W_{\text{НКВ}}$ , материал обладает максимальной связностью и минимальной чувствительностью к сушке.

Наличие КПВ ослабляет молекулярные силы межчастичного взаимодействия и повышает чувствительность материала к сушке. Поэтому содержание КПВ и ее удаление – важнейший фактор, предопределяющий формирование структуры при сушке материалов с заданными геометрическими размерами, а скорость удаления КПВ должна соответствовать скорости уплотнения материала.

Таким образом, связность и структурно-механические свойства влажных материалов, их сушильные свойства предопределяются соотношением капиллярно-подвижной и капиллярно-неподвижной воды. В свою очередь, закономерности изменения этого соотношения при изменении влагосодержания массы зависят от природных свойств твердой фазы, комплекс которых целесообразно оценивать по величине  $W_{\text{НКВ}}$ , являющейся важнейшей водно-физической характеристикой дисперсного материала.

### Методика выполнения работы

Определение наименьшей капиллярной влажности производится по методу влагоемких сред, сущность которого заключается в следующем:

1. Среднюю пробу материала в воздушно-сухом состоянии измельчают в фарфоровой ступке пестиком с резиновым наконечником, чтобы разрушить крупные кусочки и агрегаты и просеивают через сито с размером ячеек 0,5 мм.

2. Отвешивают на технических весах примерно 50 г порошкообразного материала (этого количества достаточно для 2–3-х повторных определений), помещают его в фарфоровую чашку и постепенно, при перемешивании, приливают дистиллированную воду до образования высококонцентрированной пастообразной смеси.

3. Берут пакет из примерно 20 листков фильтровальной бумаги, на него укладывают вырезанный из плотной и тонкой ткани кружок, на который далее помещают металлический кольцевой шаблон толщиной 1–2 мм, с внутренним диаметром 40–50 мм и наружным 55–65 мм.

4. Внутреннее пространство шаблона с помощью шпателя или ножа заполняется приготовленной пастой таким образом, чтобы высота слоя пасты не превышала высоты шаблона.

5. Снимают шаблон, а полученную лепешку материала сверху накрывают сначала кружком ткани, а затем пакетом также из 20 листков фильтровальной бумаги.

6. Помещают пакет из фильтровальной бумаги, тканевых прокладок и лепешки материала между двумя плоскопараллельными металлическими дисками и всю эту конструкцию помещают в гидравлический пресс, сжимают до величины удельного давления 65,5 кгс/см<sup>2</sup> (6,55 МПа) и поддерживают это давление в течение 10 минут.

7. Показание манометра пресса рассчитывают заранее по формуле:

$$P_1 \cdot F_1 = P_2 \cdot F_2,$$

где  $P_1$  – показание манометра, кгс/см<sup>2</sup>;

$F_1$  – площадь поршня пресса, см<sup>2</sup>;

$P_2$  – заданное давление, кгс/см<sup>2</sup>;

$F_2$  – площадь лепешки материала, см<sup>2</sup>.

Например, при  $D_n = 8$  см,  $F_1 = 0,785 \cdot 64 = 50,24$  см<sup>2</sup>,  $d_n = 4$  см,  $F_2 = 0,785 \cdot 16 = 12,56$  см<sup>2</sup> необходимое давление будет достигнуто при  $P_1 = 16,4$  кгс/см<sup>2</sup>, а при  $d_n = 5$  см,  $F_2 = 0,785 \cdot 25 = 19,63$  см<sup>2</sup>,  $P_1 = 25,6$  кгс/см<sup>2</sup>.

8. После 10-минутной выдержки давление на прессе сбрасывают и извлекают лепешку материала, которую помещают в предварительно взвешенный стеклянный бюкс, закрывают бюкс пришлифованной крышкой, снова взвешивают на аналитических весах и помещают в сушильный шкаф с температурой 105 °С. При сушке материала крышку бюкса необходимо снять.

9. После сушки материала в течение 70–90 минут, бюкс закрывают крышкой, охлаждают в эксикаторе, взвешивают на аналитических весах и определяют абсолютную влажность материала, которая численно равна наименьшей капиллярной влажности:

$$W_{\text{НКВ}} = \frac{\Delta m}{m_{\text{сух}}} \cdot 100\%,$$

где  $\Delta m$  – изменение массы материала при сушке, г;

$m_{\text{сух}}$  – масса высушенного материала, г.

10. Задаваясь значениями текущего влагосодержания  $W_i > W_{\text{НКВ}}$  при  $W_i - W_{\text{НКВ}} = 0,02; 0,04; 0,06$  и т. д. с шагом  $\Delta W = 0,02$ , по приведенной формуле строят графическую зависимость пластической прочности исследуемого материала от влагосодержания. Аналогичным образом строится зависимость коэффициента чувствительности материала к сушке от влагосодержания.

### **Выводы по лабораторной работе**

Оценить технологические свойства материала при изменении соотношения в нем КПВ и КНВ.

### **Лабораторная работа 4. Определение зависимости напряжения сдвига пластичных керамических масс от влагосодержания**

**Цель работы:** освоить методику определения напряжения сдвига влажных керамических масс с помощью капиллярного вискозиметра и построить графическую зависимость напряжения сдвига от влагосодержания.

#### **Общие сведения**

Пластическое формование заготовок изделий на основе влажных керамических масс является одним из наиболее распространенных способов придания необходимой формы и размеров этим изделиям. Реализуется способ пластического формования в основном двумя методами:

1) формование изделий вращающимися шаблонами в металлических или гипсовых формах; это метод широко применяется при производстве фарфоровых изделий;

2) формование изделий протяжкой или продавливанием пластичных масс через профилирующий мундштук на ленточных (поршневых) и шнековых прессах; это метод широко применяется при производстве глиняного кирпича, огнеупоров и технической керамики.

При пластическом формовании изделий решаются две основные задачи: предварительное уплотнение массы до водонасыщенного, практически двухфазного состояния и последующее придание определенной формы при прохождении массы через профилирующий мундштук.

Для того чтобы формовочная масса приобрела свойство текучести, ее необходимо уплотнить до критической плотности при критическом давлении. При таком давлении масса будет находиться в объемно-напряженном состоянии и способна передавать гидростатическое давление во всех направлениях. Величина критического давления зависит от влажности масс, и чем выше влажность массы, тем меньше необходимо давление, при котором она приобретает свойство текучести.

Как правило, критическое давление соответствует статическому напряжению сдвига. При напряжениях, превышающих статический предел текучести, деформация массы постепенно увеличивается и при достижении динамического предела текучести течение массы становится устойчивым.

Величина предельного напряжения сдвига предопределяет расход энергии при формовании и плотность получаемых заготовок изделий. Достижение большей плотности формовок возможно при меньшей влажности, но при этом увеличивается расход энергии на формование. Для управления процессом формования необходимо знать количественную взаимосвязь между напряжением сдвига и формовочной влажностью масс.

Широкое распространение для характеристики этой взаимосвязи получила зависимость пластической прочности массы от ее абсолютной влажности, определяемая с помощью конического пластометра П.А. Ребиндера. Пластическую прочность или условное предельное напряжение сдвига массы можно использовать для характеристики массы в достаточно узком интервале влажностей. Более универсальной для этой цели является конструкция капиллярного вискозиметра В.А. Лотова, схема которого представлена на рис. 2.

Вискозиметр состоит из индентора 1, гильзы 4 для фиксации индентора и передачи давления от системы нагружения, капилляра 2 ( $l = d = 3$  мм) металлической обоймы 3, в которую помещается исследуемая масса 5. Напряжение сдвига массы, численно равное давлению истечения ее через капилляр, определяется по формуле:

$$P_c = K \cdot F,$$

где  $K$  – константа индентора, зависящая от геометрических размеров капилляра, нижнего основания конуса и угла при вершине конуса;  
 $F$  – сила, действующая на индентор, кГс (Н).

Если  $D = 2,5$  см и  $d = 0,3$  см, то

$$P_c = 0,0989 \cdot F, \text{ кГс/см}^2 \text{ при } \alpha = 60^\circ$$

$$P_c = 0,1930 \cdot F, \text{ кГс/см}^2 \text{ при } \alpha = 90^\circ$$

Если в качестве системы нагружения используется гидравлический пресс с площадью поршня  $S = 50,24$  см<sup>2</sup>, то:

$$P_c = 4,968 \cdot P_{\text{ман}}, \text{ кГс/см}^2 \text{ при } \alpha = 60^\circ;$$

$$P_c = 6,950 \cdot P_{\text{ман}}, \text{ кГс/см}^2 \text{ при } \alpha = 90^\circ,$$

где  $P_{\text{ман}}$  – показания манометра, кГс/см<sup>2</sup>;

$$1 \text{ кГс/см}^2 = 0,1 \text{ МПа}.$$

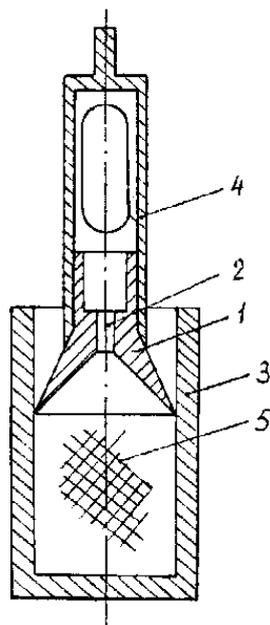


Рис. 2. Схема капиллярного вискозиметра

### Методика выполнения работы

При выполнении работы используется глина, которую предварительно подсушивают на воздухе, измельчают в фарфоровой ступке и просеивают через сито с размером ячеек 0,5 мм. Просеянный материал высушивается в сушильном шкафу при температуре 100–105 °С до постоянной массы, либо определяется его начальная влажность в воздушно-сухом состоянии. Для выполнения работы необходимо около 1 кг сухого материала и работу выполняют в следующей последовательности:

1. Определяют наименьшую капиллярную влажность и по ее значению рассчитывают графическую зависимость пластической прочности массы от абсолютной влажности.

2. От общей пробы материала отбирается 7–8 навесок массой по 100 г на технических весах и помещают их в отдельные фарфоровые чашки.

3. Увлажнение материала и приготовление формовочной массы производят непосредственно перед испытанием, либо при необходимости, заблаговременно, с целью создания условий для протекания коллоидно-химических процессов в глиняной массе.

4. Навеску материала в первой чашке увлажняют в зависимости от вида глины до 12–16 % (абс). Для этого с помощью бюретки в глину приливают 12–16 мл воды, после чего материал тщательно перемешивается, усредняется до получения однородной массы и сверху чашка с массой накрывается слегка отжатой мокрой тряпкой для предотвращения потерь влаги из массы.

5. Берут ориентировочно 50 г влажного материала и заполняют им цилиндрический канал обоймы, оставляя свободное пространство высотой 5–10 мм.

6. Индентор с гильзой вставляют в свободное пространство цилиндрической обоймы и помещают вискозиметр в гидравлический пресс, не допуская перекоса гильзы с индентором относительно оси канала обоймы.

7. С помощью верхнего штурвала прессы осторожно вдавливают индентор в исследуемую массу, а затем, плавно вращая основной штурвал по часовой стрелке, увеличивают давление до тех пор, пока в капилляре индентора не появится жгутик массы диаметром 3 мм.

8. Фиксируют на манометре прессы величину давления, при котором начинается течение массы, и записывают в рабочий журнал.

9. Аналогичные операции производят с остальными навесками материала, увеличивая последовательно их влажность на 2 % по сравнению с предыдущей. Это необходимо для того, чтобы получить 6–8 экспериментальных точек для построения графической зависимости  $P_c = f(W)$ .

10. Значения напряжения сдвига исследуемой глиняной массы рассчитывают по вышеприведенным формулам.

11. После выполнения работы капиллярный вискозиметр необходимо очистить от остатков массы, промыть все его детали в воде и протереть сухой тканью.

### **Выводы по лабораторной работе**

Установить корреляционную взаимосвязь между теоретической и экспериментальной зависимостями напряжения сдвига от влажности формовочной массы.

### **Лабораторная работа 5. Определение плотности материала и его фазового состава.**

**Цель работы:** освоить методики определения истинной, кажущейся и насыпной плотности материала и по полученным данным рассчитать его объемный фазовый состав.

#### **Общие сведения**

Плотность является фундаментальной физической характеристикой материалов, независимо от состояния, в котором они находятся – твердом, жидком или газообразном. Плотность предопределяет объем, занимаемый материалом, его структурные, механические и теплофизические свойства.

Различают три вида плотности: истинную, кажущуюся и насыпную.

**Истинная плотность** является физической константой каждого индивидуального вещества и зависит от кристаллического строения и вида и плотности упаковки атомов. Истинную плотность определяют по отношению массы данного индивидуального вещества к занимаемому им объему. Размерность –  $\text{кг/м}^3$  ( $\text{г/см}^3$ ).

**Кажущаяся плотность** – это отношение массы вещества или тела к занимаемому им объему, включая объем жидкой или газообразной фаз. Поэтому различают кажущуюся плотность влажного или сухого материала. Размерность –  $\text{кг/м}^3$  ( $\text{г/см}^3$ ).

**Насыпная плотность** – это также отношение массы сыпучего, свободно насыпанного материала к занимаемому им объему. Насыпная плотность используется при проектировании емкостей для хранения сыпучих материалов. Размерность –  $\text{кг/м}^3$  ( $\text{г/см}^3$ ).

**Относительная плотность** – это отношение кажущейся плотности материала к его истинной плотности.

### 5.1. Определение истинной плотности

Наиболее точным и распространенным методом определения истинной плотности порошкообразных материалов является пикнометрический метод, который основан на определении объема жидкости, вытесненной порошком, масса которого предварительно известна. Частное от деления массы материала на вытесненный им объем равно плотности материала.

При определении плотности используют жидкости, которые не взаимодействуют с материалом. Для этой цели используют дистиллированную воду, абсолютный этиловый спирт, керосин, толуол.

Для определения плотности необходимо иметь следующее оборудование: пикнометры емкостью 50 мл, аналитические весы, фарфоровую или агатовую ступку с пестиком, сито с размером ячеек 0,063 мм, бюксы стеклянные, сушильный шкаф, вакуумную установку с эксикатором, дистиллированную воду или другие жидкости.

#### Последовательность выполнения работы

1. Взвешивают сухой и чистый пикнометр.
2. Пробу воздушно-сухого материала массой 25–50 г тщательно измельчают в агатовой ступке и просеивают через сито с размером отверстий 0,06–0,063 мм.
3. Из просеянной пробы берут навеску материала массой 5–8 г в стеклянный бюкс и высушивают материал в сушильном шкафу при

температуре 100–105 °С до постоянной массы, охлаждают в эксикаторе и через воронку засыпают его в предварительно взвешенный тщательно высушенный пикнометр. Пикнометр с материалом взвешивают, из массы пикнометра с материалом вычитают массу пикнометра и получают массу  $m$  сухого материала.

4. Для удаления воздуха из материала пикнометр наполняют дистиллированной водой на 0,3–0,5 его объема. Остатки материала, прилипшие к воронке и горлышку пикнометра, тщательно смывают, чтобы вся проба была полностью погружена в жидкость. Пикнометр с пробой и жидкостью помещают в вакуум-эксикатор и вакуумируют 15–30 минут до прекращения выделения пузырьков газа из материала.

5. После вакуумирования уровень жидкости над пробой в пикнометре доводят точно до метки строго по нижнему краю мениска. Избыток жидкости удаляют жгутиком из фильтровальной бумаги. Пикнометр тщательно обтирают, взвешивают на аналитических весах и получают массу пикнометра с материалом и жидкостью  $m_2$ .

6. Затем пикнометр тщательно промывают, заполняют дистиллированной водой до метки, обтирают и взвешивают на аналитических весах и получают массу пикнометра с водой  $m_1$ .

7. Определение плотности рекомендуется проводить при температуре  $20 \pm 1$  °С (вода) и  $20 \pm 0,2$  °С (спирт, толуол, керосин).

8. На основании полученных данных вычисляют с точностью до  $0,001 \text{ г/см}^3$  истинную плотность материала по формуле:

$$\rho_{ист} = \frac{m \cdot \rho_{ж}}{m_1 + m - m_2}.$$

В этой формуле

$$\frac{\rho_{ж}}{(m_1 + m - m_2)} = \frac{1}{V},$$

где  $V$  – объем навески материала,  $\text{см}^3$ ,  $\rho_{ж}$  – плотность жидкости,  $\text{г/см}^3$ .

Для каждого материала следует проводить два параллельных определения и затем вычислить среднее значение. Расхождение между результатами определений допускаются до  $0,02 \text{ г/см}^3$ .

## 5.2. Определение кажущейся плотности

Для определения кажущейся плотности материала необходимо знать его массу и объем и если исследуемый материал имеет правильную геометрическую форму, то определение плотности не вызывает особых затруднений. Порошкообразным и сыпучим материалам можно также придать желаемую форму. Гораздо сложнее определять плот-

ность материалов, имеющих неправильную геометрическую форму, так как измерить объем таких образцов с высокой точностью достаточно сложно, и определение плотности в этом случае производится методом гидростатического взвешивания.

Для определения плотности материала этим методом необходимо иметь: весы технические, весы технические, приспособленные для взвешивания образцов в воде, парафин, нитки и фильтровальную бумагу.

### Последовательность выполнения работы

1. Из массивного изделия выпиливают или отделяют кусочек материала более или менее правильной формы объемом  $10\text{--}40\text{ см}^3$ , взвешивают на технических весах с точностью до  $0,01\text{ г}$  и получают массу  $m$ .

2. Образец материала обвязывают ниткой и окунают в расплавленный парафин (температура около  $70\text{ }^\circ\text{C}$ ), чтобы покрыть его тонким слоем парафина. Пузырьки воздуха на парафиновой оболочке прокалывают нагретой иглой и заглаживают.

3. Запарафинированный образец взвешивают на весах и получают массу  $m_1$ .

4. Определяют объем запарафинированного образца  $V_1$  по потере его веса при погружении в воду. Для этого запарафинированный образец взвешивают в воде на обычных технических весах или гидростатических весах.

5. Определив объем образца  $V_1$ , его вынимают из воды, промакивают фильтровальной бумагой и взвешивают на воздухе для того, чтобы проверить, не проникла ли вода в поры. В случае увеличения массы образца по сравнению с первоначальной ( $m_1$ ) разность в массах следует отнести к массе вытесненной воды.

6. Определяют массу парафина  $m_2$ , пошедшую на парафинирование образца, по разности:

$$m_2 = m_1 - m;$$

затем находят объем парафина  $V_2$ , учитывая, что плотность парафина  $\rho_{\text{п}} = 0,9\text{ г/см}^3$ :

$$V_2 = m_2 / \rho_{\text{п}}.$$

Определяют объем образца  $V$  без парафина:

$$V = V_1 - V_2;$$

и затем вычисляют кажущуюся плотность образца материала:

$$\rho_{\text{к}} = m / V.$$

### 5.3. Определение насыпной плотности материалов

Насыпную плотность материалов в рыхлом, сыпучем состоянии определяют при помощи специальной воронки или наклонной плоскости. Воронка состоит из перевернутого усеченного конуса с диаметром большего основания 215 мм, переходящего в трубку (20 мм) с задвижкой. Внутри конуса расположено сито с отверстиями диаметром 2 мм, предохраняющее трубку от попадания в нее крупных частиц. Конус опирается на трехногую подставку. Под трубкой конуса помещается литровый сосуд. Расстояние между верхним обрезом сосуда и задвижкой равно 50 мм.

В воронку прибора при закрытой задвижке насыпают 2 л высушенного материала, после чего открывают задвижку и, помешивая порошок на сите, заставляют его проходить сквозь сито и наполнять литровый сосуд. Когда сосуд наполнится с некоторым избытком, задвижку закрывают, а излишек порошка срезают металлической линейкой вровень с краями сосуда. При этом следует избегать толчков, способствующих уплотнению материала. Затем сосуд с материалом взвешивают и определяют плотность материала по формуле:

$$\rho_{\text{н}} = \frac{m_1 - m}{V} \text{ г/см}^3,$$

где  $m$  – масса пустого сосуда, г;

$m_1$  – масса сосуда с материалом, г;

$V$  – объем сосуда, см<sup>3</sup>.

Наклонная плоскость представляет собой металлический или деревянный, обитый жстью лоток, расположенный под углом 45°. Под нижним обрезом лотка помещается литровый сосуд с расстоянием между верхним краем сосуда и нижним обрезом наклонной плоскости 50 мм. Сыпучий материал насыпают совком на верхнюю часть плоскости с высоты 50 мм. После наполнения мерного сосуда материалом с некоторым избытком, излишек удаляют с помощью линейки, взвешивают и определяют плотность.

### 5.4. Расчет фазового состава дисперсного материала

Для определения фазового состава материала, т. е. объемного содержания твердой, жидкой и газообразной фаз, выраженных в относительных единицах, необходимо знать влажность, кажущуюся (насыпную) и истинную плотность материала. При расчете фазового состава исходят из положения, что сумма объемных долей твердой ( $K_{\text{т}}$ ), жидкой ( $K_{\text{ж}}$ ) и газообразной ( $K_{\text{г}}$ ) фаз равна 1:

$$K_{\text{т}} + K_{\text{ж}} + K_{\text{г}} = 1.$$

Если используется влажный материал, то сначала определяется кажущаяся плотность влажного материала

$$\rho_{\text{вл}} = m_{\text{вл}} / V,$$

а затем рассчитывают кажущуюся плотность сухого материала:

$$\rho_{\text{с}} = \rho_{\text{вл}} / (1 + W_A), \text{ г/см}^3,$$

где  $W_A$  – абсолютная влажность материала, отн. ед.

Объемная доля твердой фазы определяется из отношения кажущейся плотности образца к истинной плотности материала:

$$K_T = \rho_{\text{с}} / \rho_{\text{и}}, \text{ отн. ед.}$$

Объемная влажность  $W_{\text{об}}$  или объемная доля жидкой фазы определяется по формуле:

$$W_{\text{об}} = K_{\text{ж}} = W_A \cdot \rho_{\text{с}}, \text{ отн. ед.}$$

Если жидкой фазой является не вода, а какая-либо другая жидкость, то:

$$K_{\text{ж}} = W_A \cdot \rho_{\text{с}} / \rho_{\text{ж}}, \text{ отн. ед.}$$

Объемное содержание газовой фазы или пористость образца определяется по разности:

$$K_{\text{г}} = 1 - (K_T + K_{\text{ж}}) \text{ отн. ед.}$$

Для сухого, сыпучего, т. е. двухфазного материала баланс объемных долей имеет вид:  $K_T + K_{\text{г}} = 1$  и из этого выражения определяется объемная доля газовой фазы  $K_{\text{г}}$  при известном значении  $K_T$ .

### Выводы по лабораторной работе

На основании полученных значений плотности материала дается анализ его фазового состава и необходимые технологические рекомендации.

### Лабораторная работа 6. Определение гранулометрического состава сыпучих материалов

**Цель работы:** провести ситовой анализ сыпучего материала и построить кривую распределения частиц по размерам.

#### Общие сведения

Реальные дисперсные системы состоят, как правило, из частиц разного размера, поэтому при анализе процессов с полидисперсными материалами должно быть известно распределение частиц по размерам, т. е. гранулометрический или зерновой состав материала. Он определяется методами ситового, седиментационного, микроскопического и другими методами анализа. Зерновой состав материалов имеет исключительно

большое значение в технологии силикатных материалов. Он определяет кажущуюся и относительную плотность формованных материалов, от дисперсности и грансостава зависит марочная прочность цемента, а также скорость протекания высокотемпературных химических и физико-химических процессов.

Одним из наиболее простых и надежных методов определения зернового состава материалов является ситовой метод, сущность которого заключается в нахождении количества материала, задерживаемого на сите с отверстиями известного размера. Результаты анализа представляют в виде таблиц, графиков или функций распределения количества (массы, объема, поверхности или числа частиц) материала по размерам частиц  $x$ . Графики зависимости выражают в виде интегральных  $Q = Q(x)$  или дифференциальных  $q = q(x)$  кривых распределения. Функция распределения  $Q(x)$  обозначает содержание частиц размерами меньше  $x$ , функция  $q(x)$  – содержание частиц размерами от  $x$  до  $x + dx$ , т. е. функция  $q(x)$  является производной от функции распределения  $Q(x)$ :

$$q(x) = dQ(x) / dx .$$

В практике ситового анализа принято характеризовать гранулометрический состав зерновых материалов по «проходу»  $D$  (Durchgang) – относительной доле материала с размерами частиц меньше  $x$  и по «остатку»  $R$  (Ruckstand) – относительной доле материала с размером частиц больше  $x$ . Согласно определению проход  $D$  соответствует функции распределения  $Q$ . Так как  $D + R = 100\%$ , кривая распределения по остаткам  $R(x)$  является зеркальным изображением кривой распределения по проходам  $D(x)$ , и эти кривые пересекаются в точке, соответствующей ординате  $Q = D = R = 50\%$ .

При проведении ситового анализа материал рассеивают с помощью специального набора сит на отдельные фракции, после чего определяют массу и процентное содержание в исходной пробе материала каждой фракции. Для определения грансостава материала ситовым методом необходимо иметь набор стандартных сит, технические весы, фарфоровую ступку, фарфоровые чашки, тигли или бюксы, лопатку или совок. Стандартный набор сит состоит из девяти сит с отверстиями размером 10; 7; 5; 3; 2; 1; 0,5; 0,25 и 0,1 мм. Сита собирают в колонку так, чтобы отверстия сит уменьшались сверху вниз. Под нижнее сито подставляют поддон, а на верхнее надевают крышку.

## Последовательность выполнения работы

1. При анализе используют воздушно-сухой материал, предварительно высушенный на листе бумаги в тонком слое в течение 1–2 суток при комнатной температуре.

2. Высушенный материал тщательно перемешивают и формируют тонкий слой округлой формы для отбора средней пробы квартованием. Для этого с помощью линейки или шпателя весь материал двумя взаимно перпендикулярными линиями делят на четыре равные части (квадранты). Два противоположных квадранта удаляют, а два других оставляют в качестве сокращенной пробы. Таким способом сокращение производят до тех пор, пока не останется необходимая для анализа масса материала. Если материал не содержит частиц более 2 мм, то отбирается проба массой 200 г, если содержится гравий и галька (~ 10 %), то необходимо брать 500 г.

3. Если материал содержит слипшиеся комочки, то их растирают в фарфоровой ступке пестиком с резиновым наконечником.

4. Пробу материала взвешивают на технических весах и желательно, чтобы общая масса пробы была равна целым граммам.

5. Взвешенный материал высыпают на верхнее сито набора, закрывают крышкой и круговыми движениями встряхивают сита до тех пор, пока не будет достигнуто полное разделение материала на отдельные фракции. Для проверки качества сортировки поступают следующим образом. Берут сито из набора, начиная с 3 мм, с выделенной фракцией и ведут просеивание над листом белой бумаги. Если происходит отсев материала, то сортировку необходимо продолжить. Аналогично поступают и с более мелкими фракциями. В результате отсева материала на ситах остались следующие фракции:

Таблица 2

Отверстия сит, мм	Фракция, мм	Отверстия сит, мм	Фракция, мм
10	>10	1	2–1
7	10–7	0,5	1–0,5
5	7–5	0,25	0,5–0,25
3	5–3	0,1	0,25–0,1
2	3–2	поддон	<0,1

6. Фракции, оставшиеся после просеивания на ситах и в поддоне, собирают в предварительно взвешенные фарфоровые чашки, взвешивают их с точностью до 0,01 г и определяют массу каждой фракции. Сумма масс отдельных фракций должна быть равна массе исходной навески.

7. Зная общую массу исходной навески, вычисляют процентное содержание каждой фракции по формуле:

$$Q = A \cdot 100 / B, \%$$

где  $Q$  – содержание фракций в пробе, %

$A$  – масса фракции, г

$B$  – масса исходной пробы, г.

8. Результаты ситового анализа представляют в виде таблицы и гистограммы  $q = f(x + dx)$ .

### Выводы по лабораторной работе

Дать анализ характеристики зернового состава исследованной пробы материала.

### Лабораторная работа 7. Определение удельной поверхности дисперсных материалов

**Цель работы:** определить удельную поверхность порошкообразного материала и определить среднеповерхностный размер его частиц.

#### Общие сведения

Главной особенностью дисперсных систем является развитая межфазная поверхность и обусловленное этим большое значение избыточной поверхностной энергии. Поэтому дисперсность является качественной термодинамической характеристикой системы, определяющей величину поверхности раздела фаз. Избыточная поверхностная энергия оказывает значительное влияние на интенсивность и особенности протекания не только химических, но и физико-химических процессов, как при обычных, так и при повышенных температурах.

Характеристикой дисперсности является степень дисперсности  $S$ , т. е. степень раздробленности вещества дисперсной фазы, представляющая величину, обратную размеру частиц  $d$ :

$$S = 1/d$$

Наиболее удобной и распространенной характеристикой дисперсности порошкообразных материалов является удельная поверхность, определяемая отношением поверхности всех частиц к их объему или массе. Допустим, что все частицы имеют одинаковый диаметр  $d_{\text{ср}}$  и число их равно  $n$ . Тогда поверхность единицы объема материала  $S_V$  составит:

$$S_V = 6 \cdot n \cdot \pi \cdot d_{\text{ср}}^2 / n \cdot \pi \cdot d_{\text{ср}}^3 = 6 / d_{\text{ср}}, \text{ см}^2/\text{см}^3,$$

а единицы массы:

$$S_m = 6 / d_{\text{ср}} \cdot \rho_{\text{и}}, \text{ см}^2/\text{г},$$

где  $\rho_{\text{и}}$  – истинная плотность материала частиц, г/см<sup>3</sup>.

Из последнего выражения легко определяется условный, среднеповерхностный размер частиц:

$$d_{\text{cp}} = 6 / S_m \cdot \rho_{\text{н}}, \text{ см.}$$

### Методика выполнения работы

В основе достаточно распространенного метода определения удельной поверхности лежит зависимость воздухопроницаемости слоя материала от его дисперсности. Этот метод основан на измерении сопротивления, оказываемого воздуху, просасываемому через слой уплотненного материала определенной толщины и площади поперечного сечения.

В измерительной технике применяются два варианта прибора для определения воздухопроницаемости: прибор ПСХ-2 и прибор Товарова. При выполнении настоящей работы используется прибор Товарова, в котором постоянство расхода воздуха, просасываемого через слой порошка, поддерживается при помощи склянки Мариотта (делительной воронки), из которой вода через наконечник с краном сливается в мерный стаканчик. Перепад давления воздуха в слое измеряется при помощи одноколенного манометра с резервуаром, в который заливается подкрашенная вода. При стационарном режиме течения воздуха через слой порошка уровень жидкости в трубке манометра должен оставаться постоянным. Склянка Мариотта соединена резиновой трубкой со штуцером измерительной кюветы. Температура воздуха измеряется термометром. Кювета представляет собой металлическую гильзу с поперечным сечением  $4,91 \text{ см}^2$ , разделенную опорной решеткой на нижнюю и верхнюю камеры. Над решеткой располагается слой испытуемого порошка, который уплотняется плунжером с центральным каналом и отверстиями в нижней части. Высота слоя контролируется и измеряется по шкале на поверхности гильзы при помощи нониуса, укрепленного на плунжере.

Перед проведением определения заполняют сосуд Мариотта водой и закрывают резиновой пробкой. Проверяют герметичность прибора. Если все соединения герметичны, то при открытии крана из сосуда вытечет небольшой объем воды, равный объему воздуха в системе.

Вырезают из неплотной фильтровальной бумаги кружки диаметром 25 мм, один кружок кладут на перфорированное дно (решетку). Величину навески порошка определяют по формуле:

$$G = \rho_{\text{н}} \cdot V \cdot (1 - \Pi), \text{ г или } G \approx 3,33 \cdot \rho_{\text{н}}, \text{ г}$$

где  $\rho_{\text{н}}$  – истинная плотность материала,  $\text{г/см}^3$ ;

$V$  – объем слоя материала в гильзе,  $\text{см}^3$ ;

$\Pi$  – пористость слоя в долях единицы;  $\Pi = 0,48 - 0,52$ .

Пробу исследуемого порошка предварительно высушивают при температуре 105–110 °С, разрушают комочки и берут навеску на технических весах с точностью до 0,01 г. Ориентировочно масса навески составляет 10–13 г. Навеску помещают в гильзу, накрывают вторым кружком фильтровальной бумаги, вставляют плунжер в гильзу и уплотняют слой нажатием руки так, чтобы высота слоя порошка в гильзе была равной 1,5–1,8 см. Высоту уплотненного слоя измеряют с точностью до 0,1 мм и записывают. Затем штуцер гильзы присоединяют к резиновой трубке измерительной части установки.

Открывают кран сосуда с водой и первые 10–15 мл воды не учитывают. После того, как течение воды установится, включают секундомер и определяют время набора определенного объема воды в мерном стакане. Опыт повторяют три раза и определяют среднее значение времени истечения определенного объема воды. Кроме того, каждый раз фиксируют перепад давления по показанию манометра

Величину удельной поверхности определяют по формуле:

$$S_m = 14/\rho_{\text{и}} \cdot \sqrt{1/\mu_{\text{в}}} \cdot \sqrt{\Pi^3 \cdot F \cdot \Delta P / ((V_{\text{ж}} / \tau) \cdot (1-\Pi)^2 \cdot h)} \text{ см}^2/\text{г},$$

где  $\rho_{\text{и}}$  – истинная плотность материала, г/см<sup>3</sup>;

$\Pi$  – пористость слоя, отн. ед.;

$\Pi = 1 - K_T$ ;  $K_T = \rho_{\text{слоя}} / \rho_{\text{и}}$ ;  $\rho_{\text{слоя}} = G / (h \cdot F)$  г/см<sup>3</sup>;

$\Delta P$  – гидравлическое сопротивление слоя, см. вод. ст.;

$V_{\text{ж}}$  – объем жидкости, набираемой в мерный стакан, см<sup>3</sup> (мл);

$\tau$  – время фильтрации воздуха, равное времени истечения воды, с;

$F$  – площадь поперечного сечения слоя материала в гильзе, см<sup>2</sup>;

$F = 4,91 \text{ см}^2$ ;

$\mu_{\text{в}}$  – вязкость воздуха, пуаз.

Для удобства расчета ниже приводятся значения  $\sqrt{1/\mu_{\text{в}}}$  от температуры воздуха.

Таблица 3

Температура, °С	16	18	20	22	24	26
$\sqrt{1/\mu_{\text{в}}}$	74,79	74,58	74,37	74,16	73,96	73,78

По определенному значению удельной поверхности порошка рассчитывается среднеповерхностный размер его частиц.

### Выводы по лабораторной работе

По значениям удельной поверхности и среднеповерхностного размера частиц прогнозируются технологические свойства исследованного порошка.

## Лабораторная работа 8. Влияние влажности материалов на давление прессования и фазовый состав формовочных изделий

**Цель работы:** исследовать изменение объемного фазового состава увлажненного материала при переводе его из начального, рыхлого состояния в конечное, уплотненное состояние. Построить зависимости  $P_{\text{сп}} = f_1(W_A)$ ,  $K_{T_2} = f_2(W_A)$ ,  $K_{T_2} = f_3(P_{\text{сп}})$ . Построить фазовую диаграмму процесса уплотнения в тройной системе координат  $K_T - K_{\text{ж}} - K_{\text{г}}$ .

### Общие сведения

В технологии материалов на основе силикатных систем процесс придания необходимой формы предварительно приготовленной дисперсной системе является важнейшей стадией технологического процесса получения готовых изделий. Например, из смеси кварцевого песка и извести методом прессования изготавливают силикатный кирпич, из формовочной массы, приготовленной на основе глины, методом пластического формования изготавливают керамический кирпич. Методом полусухого и пластического формования изготавливают различные огнеупорные изделия, пластичное формование широко используют при производстве фарфоровых изделий. При изготовлении керамических изделий сложной формы используют формование методом шликерного литья.

Качество готовых изделий очень сильно зависит от качества проведения всех технологических стадий и операций. Нарушение технологии на любой стадии процесса ведет к неизбежному получению бракованной продукции. Для управления технологическим процессом необходимо знать основные закономерности поведения материалов при любом виде внешнего энергетического воздействия на него. При формовании изделий из различных предварительно увлажненных материалов (формовочных масс, смесей, пресс-порошков) на них оказывается внешнее механическое воздействие, которое приводит к перестройке структуры и изменению объемного фазового состава материала. Контролируя объемное содержание твердой ( $K_T$ ), жидкой ( $K_{\text{ж}}$ ) и газовой ( $K_{\text{г}}$ ) фаз системы при уплотнении материалов, можно определить способность их к уплотнению или формуемость, а также выбрать оптимальные значения влажности и давлений формования.

### Методика выполнения работы

При выполнении работы можно использовать глину, которую предварительно высушивают, измельчают и просеивают через сито с размером ячеек 0,5 мм. Просеянный материал высушивается в сушильном шкафу при температуре 100–105 °С до постоянной массы, либо определяется его начальная влажность в воздушно-сухом состоянии.

Для выполнения работы необходимо около 1 кг сухого материала и работу выполняют в следующей последовательности:

1. Определяют удельную поверхность материала и его истинную плотность.

2. От общей пробы материала на технических весах берутся 7–8 навесок массой по 100 г, которые помещаются в отдельные фарфоровые чашки.

3. Увлажнение материала и приготовление формовочной массы производят непосредственно перед его уплотнением для каждой навески материала.

4. Навеску материала в первой чашке увлажняют в зависимости от вида глины до 10–12 % (абс.). Для этого с помощью бюретки в глину приливают 10–12 мл воды, после чего материал тщательно перемешивается, усредняется до получения однородного состояния и сверху накрывается слегка отжатой мокрой тряпкой.

5. Берут ориентировочно 30 г влажного материала, засыпают его в пресс-форму, вставляют пуансон и слегка прижимают его рукой. После этого измеряют высоту слоя в пресс-форме для определения объема материала в начальном состоянии ( $V_1$ ).

6. Пресс-форму с материалом помещают в гидравлический пресс и уплотняют до тех пор, пока из бокового отверстия пресс-формы не появится жидкость или жгутик материала. Фиксируют давление прессования, сбрасывают давление в прессе и извлекают сформованный образец из пресс-формы.

7. Определяют массу образца и его габаритные размеры (высота, длина, ширина), для определения объема образца в уплотненном состоянии ( $V_2$ ). Для определения средних значений изготавливают по три образца.

8. По известным значениям массы и объемов образца определяется кажущаяся плотность влажного материала в начальном ( $\rho_1^{\text{вл}}$ ) и конечном, уплотненном ( $\rho_2^{\text{вл}}$ ) состояниях. Плотность влажного материала пересчитывается на кажущуюся плотность в сухом состоянии:

$$\rho_1^c = \frac{\rho_1^{\text{вл}}}{1 + W_A} \text{ г/см}^3; \quad \rho_2^c = \frac{\rho_2^{\text{вл}}}{1 + W_A} \text{ г/см}^3,$$

где  $W_A$  – абсолютная влажность материала, выраженная в относительных единицах.

9. Объемная доля твердой фазы в материале начального и конечного состояния определяется из отношения:

$$K_{T_1} = \frac{\rho_1^c}{\rho_u} \text{ отн. ед}; \quad K_{T_2} = \frac{\rho_2^c}{\rho_u} \text{ отн. ед.}$$

10. Объемная доля жидкой фазы будет равна:

$$K_{ж_1} = W_A \cdot \rho_1^c \text{ отн.ед}; K_{ж_2} = W_A \cdot \rho_2^c \text{ отн.ед},$$

а объемная доля газовой фазы определяется по разности:

$$K_{г_1} = 1 - (K_{т_1} + K_{ж_1}); K_{г_2} = 1 - (K_{т_2} + K_{ж_2}) \text{ отн.ед}.$$

11. Аналогичные операции производят с остальными навесками материала, увеличивая последовательно их влажность на 2 %, т. е. влажность каждой последующей навески увеличивается на 2 % по сравнению с предыдущей. Это необходимо для того, чтобы получить 6–8 экспериментальных точек зависимости  $P_{пр} = f(W)$ ,  $K_{т_2} = f(W)$ ,  $K_{г_2} = f(P_{пр})$ .

12. На миллиметровой бумаге строят вышеназванные зависимости. Зависимость  $K_{т_2} = f(W)$  представляет собой прямую с отрицательным значением углового коэффициента типа  $y = -kx + b$ . По этой зависимости при каком-либо значении  $\Delta W$  определяют соответствующее изменение  $\Delta K_{т_2}$  и затем рассчитывают значение показателя уплотняемости (формуемости) данного материала из отношения  $\Phi = \Delta W / \Delta K_{т_2}$ . Чем ближе значение этого отношения к единице, тем лучшей формуемостью будет обладать данный материал. Зависимость  $K_{г_2} = f(P_{пр})$  можно представить в виде  $K_{г_2} = a + b \cdot \lg P_{пр}$ , т. е. изображая ее в полулогарифмических координатах виде такой зависимости, можно определить значения коэффициентов  $a$  и  $b$ .

13. Все опытные данные заносятся в таблицу, которая имеет следующий вид:

Таблица 4

$W_{ABC}$ , отн.ед	$P_{пр}$ , МПа	$\rho^{вл}$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho_c$ , г/см <sup>3</sup>	$K_T$	$K_{ж}$	$K_{г}$	$\frac{1 - K_T}{K_T}$	$S_V = S_m \rho_c$ , см <sup>2</sup> /см <sup>3</sup>	$\delta_{пл}$ , см

Толщина газожидкостной прослойки  $\delta_{пл}$  между частицами материала определяется по формуле:

$$2 \cdot \delta_{пл} = \frac{1 - K_T}{K_T} / S_V \text{ см}, S_V = S_m \rho_c \text{ см}^2/\text{см}^3,$$

где  $S_V$  – удельная поверхность единицы объема материала, см<sup>2</sup>/см<sup>3</sup>;

$S_m$  – удельная поверхность единицы массы материала, см<sup>2</sup>/г;

$\rho_c$  – плотность слоя сухого материала, г/см<sup>3</sup>.

14. Строится фазовая диаграмма процесса уплотнения влажного материала в тройной системе координат  $K_T - K_{ж} - K_{г}$ , представляющая собой геометрическое место точек изменений фазового состава дисперсной системы при ее уплотнении. Поведение материала при уплотнении подчиняется закону постоянства объемного фазового состава дисперсных систем, по которому независимо от разновидности системы и характера внешнего воздействия на нее, в любой момент времени, сумма объемных долей твердой, жидкой и газообразной фаз системы есть величина постоянная и равна единице:

$$K_{T_1} + K_{ж_1} + K_{г_1} = K_{T_2} + K_{ж_2} + K_{г_2} = \dots = K_{T_n} + K_{ж_n} + K_{г_n} = 1,$$

где  $K_{T_i}$ ,  $K_{ж_i}$ ,  $K_{г_i}$  – соответственно объемное содержание твердой, жидкой и газообразной фаз в системе на  $i$ -ой ( $1 \leq i \leq n$ ) технологической стадии;  
 $n$  – число технологических стадий.

### Выводы по лабораторной работе

Дать общую технологическую характеристику исследованного материала с оценкой влияния влажности на процесс его уплотнения.

### Лабораторная работа 9. Влияние режима сушки на фазовый состав формованных материалов

**Цель работы:** исследовать поведение формованных материалов в процессе сушки при различных температурах и определить изменение фазового состава образцов.

#### Общие сведения

Особенностью технологии керамических, силикатных и строительных материалов является необходимость удаления влаги, которая, образуя с наиболее тонкодисперсными частицами материала поровую суспензию, выступает при формовании изделий в качестве пластификатора и временной технологической связки. Наиболее распространенным способом удаления влаги из материалов является ее испарение при подводе тепла, т. е. сушка. С позиций физико-химической механики дисперсных систем сушка влажных материалов с заданной геометрической формой является процессом перевода коагуляционной структуры изделий в конденсационную, сопровождающимся значительными изменениями структуры, плотности и прочности изделий. Основной целью процесса сушки, как самостоятельной технологической стадии, является удаление влаги из материала без нарушения его сплошности и без повышения дефектности его структуры.

Во всей технологической цепочке процесс сушки исключительно важен, так как повышение дефектности структуры изделий в процессе сушки невозможно устранить при обжиге, и все усилия и технологические приемы, направленные на оптимизацию коагуляционной структуры при формовании изделий, оказываются бесполезными. Основным дефектом при сушке формованных материалов является трещинообразование, обусловленное появлением значительных усадочных напряжений вследствие неравномерного распределения влаги по массиву изделия. Неравномерность усадки и влагосодержания материала, в свою очередь, обусловлена интенсивностью сушки и свойствами материала. При определении сушильных свойств материалов по различным коэффициентам и критериям, как правило, используется массовое влагосодержание материалов, а все расчеты процесса сушки производятся на основе баланса массы. Конечно, если производится сушка свободнодисперсных систем (влажный кварцевый песок, глина) то в этом случае баланса массы веществ вполне достаточно для характеристики процесса сушки. При сушке связнодисперсных материалов, с заданными формой и размерами, наряду с балансом массы целесообразно использовать и баланс объемов всех составных частей влажного материала, т. е. его объемный фазовый состав:

$$K_T + K_{ж} + K_r = 1.$$

Это равенство будет справедливо для любого момента времени и периода сушки независимо от природы высушиваемых материалов и интенсивности процесса сушки. При полном удалении влаги при сушке трехфазная система превращается в двухфазную и для нее справедливо будет равенство:

$$K_T + K_r = 1.$$

Использование объемных фазовых характеристик материалов дает неоспоримые преимущества при оценке эффективности процесса сушки и качества высушенных изделий. В настоящее время основным критерием оценки эффективности процесса сушки является качество сухих изделий, которое оценивается визуально по отсутствию трещин и коробления, либо по относительным величинам линейной или объемной усадки. Использование в качестве критериев формирования структуры изделий в процессе сушки объемных фазовых характеристик позволяет осуществить количественную оценку получаемых изделий и эффективности процесса сушки не только в статике, но и в динамике этого процесса. Графическое изображение изменения фазового состава материала в виде диаграммы в тройной системе координат дает возможность не только контроля, но и прогнозирования процесса сушки формованных материалов в тесной взаимосвязи с температурой сушки или параметрами сушильного агента.

## Методика выполнения работы

При выполнении работы используется глина, из которой изготавливается керамический кирпич. Глину высушивают до воздушно-сухого состояния, измельчают в фарфоровой ступке и просеивают через сито с размером ячеек 0,5 мм. Просеянный материал высушивают в сушильном шкафу при температуре 100–105 °С до постоянной массы, либо определяют влажность глины в воздушно-сухом состоянии, которую необходимо учитывать при увлажнении глины до определенной влажности. Для выполнения работы необходимо примерно 1 кг сухой глины.

### Последовательность выполнения работы

1. На технических весах с точностью до 0,01 г берут 8 навесок глины массой по 100 г, которые помещают в отдельные фарфоровые чашки.

2. Определяют истинную плотность материала глины.

3. Предварительно включаются два сушильных шкафа, в одном из которых поддерживается температура 100–110 °С, а в другом 200 °С. Общее количество образцов  $8 \times 4 = 32$ .

4. Сухая глина в фарфоровых чашках увлажняется до  $W_{\text{ABC}} = 18\text{--}22\%$ , тщательно перемешивается и из полученной формовочной массы изготавливаются образцы  $2,5 \times 2,5 \times 2,5$  см с помощью пресс-форм. Можно изготавливать образцы высотой 5–10 мм.

Увлажнение глины производится непосредственно перед изготовлением образцов. Прессование образцов первой партии производится при давлении, при котором достигается состояние сплошности массы, фиксируемое по появлению жгутика массы из бокового отверстия пресс-формы. Количество образцов в первой партии – 8 штук. Вторая партия образцов (8 шт.) изготавливается при давлении в два раза меньшем, чем при изготовлении первой партии образцов.

5. После изготовления образцы взвешиваются на технических весах, измеряются штангенциркулем их габаритные размеры и рассчитывается кажущаяся плотность влажных образцов и сухого каркаса твердой фазы:

$$\rho_{\text{вл}} = \frac{m}{V} \text{ г/см}^3, \quad \rho_{\text{с}} = \frac{\rho_{\text{вл}}}{1 + W_{\text{A}}^{\text{H}}} \text{ г/см}^3$$

и далее определяется объемный фазовый состав образцов:

$$K_{\text{T}_1} = \frac{\rho_{\text{с}}}{\rho_{\text{и}}} \text{ отн.ед}; \quad K_{\text{ж}_1} = W_{\text{A}}^{\text{H}} \cdot \rho_{\text{с}} \text{ отн.ед}; \\ K_{\text{Г}_1} = 1 - (K_{\text{T}_1} + K_{\text{ж}_1}) \text{ отн.ед.}$$

6. Образцы маркируются и аккуратно укладываются на лист ватмана, который располагается поверх стеклянной или металлической пластины. На листе ватмана также указывается расположение каждого индивидуального образца. После укладки образцы первой и второй партии одновременно помещаются в шкаф на сушку при 100–110 °С и при 200 °С и фиксируется время начала сушки.

7. Через 15, 30, 45, 60, 75, 90, 120 минут от начала сушки из сушильных шкафов от каждой партии отбирается по одному образцу, определяется их масса и габаритные размеры, после чего они снова помещаются в сушильный шкаф на прежнее место для окончательной досушки.

8. По результатам произведенных замеров определяются текущие значения кажущейся плотности влажных образцов, а также определяется потеря массы образцами по сравнению с их исходным значением:

$$\Delta m = m_{\text{н}} - m_{\text{т}},$$

где  $\Delta m$  – потеря массы образцом через определенное время сушки при заданной температуре, г;

$m_{\text{н}}$  – начальная масса образца, г;

$m_{\text{т}}$  – текущая масса образца, г.

9. Определяется масса полностью высушенных образцов ( $m_{\text{к}}$ ) и определяется их абсолютная влажность в момент прерывания сушки:

$$W_{\text{А}}^{\text{т}} = \frac{m_{\text{т}} - m_{\text{к}}}{m_{\text{к}}}, \text{ отн.ед.},$$

а также проверяется начальное значение влажности образцов:

$$W_{\text{А}}^{\text{н}} = \frac{m_{\text{н}} - m_{\text{к}}}{m_{\text{к}}}, \text{ отн.ед.}$$

10. Используя текущие значения кажущейся плотности образцов, рассчитывается кажущаяся плотность каркаса твердой фазы через определенное время сушки:

$$K_{\text{Т}} = \frac{\rho_{\text{с}}}{\rho_{\text{и}}}; K_{\text{Ж}} = W_{\text{А}} \cdot \rho_{\text{с}}; K_{\text{Г}} = 1 - (K_{\text{Т}} + K_{\text{Ж}}).$$

11. По результатам полученных данных строятся графические зависимости  $W_{\text{А}} = f(\tau)$ ,  $K_{\text{Ж}} = f(\tau)$ ,  $K_{\text{Т}} = f(\tau)$ ,  $\Delta m = f(T^{\circ}, \tau)$ , а также диаграмма изменения фазового состава образцов в процессе сушки в тройной системе координат  $K_{\text{Т}} - K_{\text{Ж}} - K_{\text{Г}}$ .

12. Определяется степень  $N$  сокращения первоначального свободного порового пространства образцов:

$$N = \frac{K_{T_2} - K_{T_1}}{1 - K_{T_1}} \text{ отн.ед.,}$$

где  $K_{T_1}$  – объемная доля твердой фазы в исходных влажных образцах;  
 $K_{T_2}$  – объемная доля твердой фазы в конечном, сухом состоянии образцов;  
 $1 - K_{T_1}$  – величина начального свободного порового пространства образцов.

Чем выше будет значение  $N$ , тем более плотную структуру будут иметь образцы из данного материала после сушки при данной температуре. В общем случае, оптимальными, с точки зрения поведения масс при сушке, следует считать такие составы масс, их влажность и режимные параметры сушки, при которых достигается максимальное значение степени сокращения начального свободного порового пространства в высушиваемых изделиях с заданной формой и размерами.

### **Выводы по лабораторной работе**

Дать развернутый анализ поведения при сушке исследованного материала.

### **Лабораторная работа 10. Влияние режима обжига на прочность и фазовый состав материала**

**Цель работы:** исследовать изменения объемного фазового состава и прочность образцов после обжига при различных температурах.

#### **Общие сведения**

Особенностью получения ряда силикатных материалов и керамических изделий является необходимость мощного внешнего энергетического воздействия на материал, при котором в этом материале начинают протекать различные химические и физико-химические процессы, приводящие к образованию принципиально новых веществ и соединений, а также к формированию кристаллизационной структуры, т. е. структуры высшего порядка и прочности. Такие изменения происходят при обжиге материала, т. е. при его нагреве по заданному режиму до высоких температур, под действием которых значительно увеличивается интенсивность колебательных движений элементов кристаллической решетки материала, вплоть до их отрыва и диффузионного перемещения по поверхности или объему тела, что является основной причиной развития твердофазовых реакций. При нагреве материалов начинают образовыв-

ваться новые химические соединения, наблюдаются различные полиморфные переходы, изменяются объем тела, истинная плотность материала, в ряде случаев происходит плавление материала, в результате чего изменяется расстояние между отдельными частицами под действием капиллярных сил. Все эти изменения в материале называют спеканием.

**Спекание** – это физико-химический процесс термической консолидации двухфазной, а в случае появления расплава – трехфазной дисперсной системы, сопровождающейся увеличением механической прочности системы и изменением соотношения объемных концентраций твердой фазы и пор.

Объемные изменения материала при спекании удобно оценивать с помощью структурно-энергетического параметра  $n$ , характеризующего интенсивность перестройки структуры материала при спекании:

$$\frac{K_{T_2}}{1 - K_{T_2}} = n \cdot \frac{K_{T_1}}{1 - K_{T_1}},$$

где  $K_{T_1}$  и  $K_{T_2}$  – объемные доли твердой фазы в материале соответственно до и после спекания;

$1 - K_{T_1}$  и  $1 - K_{T_2}$  – объемные доли свободного порового пространства в материале до и после спекания.

Кроме того, количественную оценку происходящих в системе изменений можно производить по степени перестройки структуры  $\alpha_n$ . При уплотнении тел или структур:

$$\alpha_n = \frac{n_i - n_1}{n_i} = \frac{n_i - 1}{n_i} \text{ отн.ед.},$$

где  $n_i$  – текущее значение параметра  $n$ ;

$n_1$  – начальное значение параметра  $n$ ;  $n_1 = 1$ .

В случае расширения структуры при спекании значение  $\alpha_n$  определяется из зависимости:

$$\alpha_n = 1 - n_i.$$

При спекании возможны следующие варианты изменения геометрических размеров и физических свойств исследуемых материалов:

- 1) уменьшение линейных размеров и объема тел ( $n > 1$ ). Это возможно при  $\rho_{T_1} < \rho_{T_2}$ ,  $\rho_{n_1} \leq \rho_{n_2}$ ,  $K_{T_2} > K_{T_1}$ ;
- 2) постоянство линейных размеров и объема тел ( $n > 1$ ). Это возможно при  $\rho_{T_1} = \rho_{T_2}$ ,  $\rho_{n_1} > \rho_{n_2}$ ,  $K_{T_2} > K_{T_1}$ ;

3) увеличение линейных размеров и объема тел ( $n < 1$ ). Это возможно при  $\rho_{T_1} \geq \rho_{T_2}$ ,  $K_{T_2} < K_{T_1}$  и  $\rho_{n_1} \geq \rho_{n_2}$  или  $\rho_{n_1} < \rho_{n_2}$ .

Специфика математической зависимости для расчета параметра  $n$  предопределяет линейный характер зависимостей  $n = f(\tau)$  при изотермическом спекании и  $\ln(n - 1) = f(\ln \tau)$  при неизотермическом спекании.

При **изотермическом спекании**,  $T = const$ :

$$n = n_0 + k\tau, \text{ или } n = 1 + k \cdot \ln \tau, \text{ или } \alpha_n / (1 - \alpha_n) = k \cdot \ln \tau,$$

где  $k$  – константа скорости уплотнения;

$n_0$  – значение параметра при  $\tau = 0$ , характеризует уровень энергетической накачки системы.

Зависимость константы скорости уплотнения от температуры при изотермическом спекании:

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right),$$

где  $E$  – кажущаяся энергия активации процесса спекания, кДж/моль;

$R$  – универсальная газовая постоянная  $R = 8,314$  Дж/моль · °К;

$T_1, T_2$  – абсолютная температура процесса спекания, °К;

При **неизотермическом спекании**,  $T \neq const$ :

$$\ln(n - 1) = K \cdot \ln \tau - b,$$

где  $K$  – скорость уплотнения материала;

$\ln(n - 1)$  – константа скорости уплотнения материала;

$b$  – постоянный коэффициент при данной скорости нагрева.

Зависимость константы скорости уплотнения от температуры при неизотермическом спекании:

$$\ln\left(\frac{(n-1)_2}{(n-1)_1}\right) = \frac{E}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

### Методика выполнения работы

При выполнении работы необходимо использовать материалы, спекание которых происходит в интервале температур 1000–1100 °С. Этому требованию удовлетворяют кирпичные глины, смеси стекла и перлита, стекла и металлургического шлака и т.п. Основные требования: необходимо, чтобы в этом интервале температур происходило образование химических соединений, а в процессе спекания получались соединения с большей истинной плотностью по сравнению с исходным материалом. Работа выполняется в следующей последовательности:

1) измельченную и просеянную через сито с ячейками 0,5 мм шихту увлажняют до 8–10 % и изготавливают с помощью пресс-формы и гидравлического пресса при одинаковом давлении образцы, высушивают их в сушильном шкафу при температуре 100–110 °С и далее образцы вместе с муфельной печью нагревают до 400–500 °С;

2) прокаленные образцы извлекают из печи, охлаждают и помещают в эксикатор с хлористым кальцием для хранения;

3) образцы изготавливают небольшого размера ( $d = h = 1$  см) для того, чтобы они быстро прогревались до температуры спекания и не разрушались при этом. Спекание образцов проводится при постоянном значении температуры нагрева печи – 800, 900, 950 и 1000 °С и времени выдержки образцов в печи – 10, 20, 40, 60 минут. Таким образом, для выполнения работы необходимо изготовить 16 образцов с примерно одинаковым объемом и массой в исходном состоянии;

4) параллельно с изготовлением образцов определяется пикнометрическим методом истинная плотность сухой шихты;

5) перед обжигом каждый образец взвешивается на весах, измеряются его размеры, объем, определяется кажущаяся плотность и рассчитывается объемная доля твердой фазы в исходном состоянии  $K_{T_1}$ ;

6) образцы маркируются и по 4 штуки устанавливаются на тонкую шамотную подставку, которую щипцами устанавливают в предварительно разогретую до 800 °С печь. Во время обжига температуру в печи поддерживают постоянной;

7) принимая время прогрева образцов и подставки 2 мин., через 12 мин. из печи извлекают первый образец, через 22 мин. – второй и т. д. Обожженные образцы помещают на шамотный кирпич, охлаждают, взвешивают, измеряют размеры, объем, рассчитывают кажущиеся плотности образцов;

8) на гидравлическом прессе определяют прочность образцов, кусочки разрушенного образца измельчают до тонкого состояния (частицы размером менее 60 мкм) и пикнометрическим методом определяется истинная плотность материала каждого образца. По значениям кажущейся и истинной плотностей определяется объемная доля твердой фазы  $K_{T_2}$ , и газовой фазы (пористость)  $P_2 = 1 - K_{T_2}$ ;

9) далее печь разогревают до  $t = 900$  °С и производят обжиг следующих образцов при этой температуре при тех же выдержках. Остальные операции проводят в той же последовательности, как и для образцов, обожженных при 800 °С;

10) аналогичные операции и определения производят для образцов, обожженных при 950 и 1000 °С;

11) по полученным данным рассчитываются значения параметра  $n$ ,  $\alpha_n$  по вышеприведенным формулам, а также кинетических параметров процесса изотермического спекания образцов;

12) если в распоряжении исследователей имеются печи, позволяющие производить термообработку материалов до температур порядка 1500 °С, то круг исследуемых материалов можно значительно расширить.

### Выводы по лабораторной работе

Дается развернутый анализ процесса спекания материала и прогнозируется режим его обжига.

### Лабораторная работа 11. Исследование кинетики спекания материалов по изменению их линейных размеров

**Цель работы:** определить изменение линейных размеров образцов при спекании в изотермических условиях и по полученным данным рассчитать кинетические параметры процесса спекания.

#### Общие сведения

Изменение объемного фазового состава спекаемых изделий является следствием изменения не только кажущейся плотности ( $\rho_T$ ) при объединении частиц, но и истинной плотности ( $\rho_n$ ) материала при модификационных переходах, протекании химических (реакционных) и физико-химических процессов, результатом которых является образование новых фаз и соединений. Различное изменение соотношения

$$K_T = \frac{\rho_T}{\rho_n},$$

характеризующего объемную концентрацию твердой фазы в начальном, текущем или конечном состояниях спекаемого материала, предполагает три основных варианта развития процесса спекания с соответствующим изменением геометрических размеров и объема спекаемых изделий. Если же в процессе спекания изменения истинной плотности материала не происходит, то контролировать процесс спекания можно по изменению линейных размеров и объема изделий в процессе спекания, происходящему за счет термической консолидации частиц. По такой схеме, например, происходит спекание корундовой керамики, различных видов керамики, получаемой по спековой технологии, различных композиционных материалов.

### Методика выполнения работы

При выполнении работы используется шихта, состоящая из тонкоизмельченного стекла (30–40 % мас.) и перлита (60–70 % мас.) с удельной поверхностью не менее 500 м<sup>2</sup>/кг.

1. Компоненты шихты отвешиваются на технических весах с точностью до 0,01 г в заданном количестве и тщательно перемешиваются в фарфоровой ступке не менее 15–20 минут. Масса шихты 100 г.

2. Определяется истинная плотность материала шихты пикнометрическим методом.

3. В перемешанную шихту вводится 3–5 % воды, водных растворов сахара или поливинилового спирта, после чего шихта вновь тщательно перемешивается в ступке и накрывается влажной тряпчочкой.

4. С помощью пресс-формы на гидравлическом прессе при удельном давлении прессования 20 МПа изготавливаются образцы цилиндрической формы диаметром 1 см и длиной 2,5 см. Для получения образцов с одинаковой длиной, предварительно берутся на технических весах навески влажной шихты массой около 6,5 г.

5. Изготовленные образцы (5–6 шт.) помещаются в металлический контейнер и далее в муфельную печь для предварительного нагрева до 500 °С, после чего образцы охлаждаются на воздухе.

6. Определение усадки образцов производят в dilatометре, состоящем из трубчатой печи, термопары для замера температуры в печи и трех кварцевых трубок в одну из которых (большую по диаметру) помещается исследуемый образец, а две другие используются в качестве упорных, передающих изменение длины образца на индикатор часового типа.

7. Изменение размеров образцов во времени фиксируют при температурах в печи: 650, 700, 750, 800, 850 °С. Перед помещением образцов в предварительно разогретую до заданной температуры печь dilatометра, штангенциркулем измеряют их начальную длину ( $l_1$ ), записывают ее значение и определяют кажущуюся плотность образцов в исходном состоянии ( $\rho_1$ ).

8. Образец помещают в кварцевую трубку, в которой предварительно установлена одна из упорных трубок, находящаяся в контакте с индикатором. Второй упорной трубкой образец проталкивается до контакта образца с первой упорной трубкой, после чего ко второй упорной трубке подводится стойка с микровинтом, стойка фиксируется в необходимом положении, а микровинтом быстро выставляется на индикаторе часового типа нулевое положение стрелки (0 → 3 мм).

9. Как только стрелка индикатора начинает вращательное движение, включают секундомер и производят отсчет усадки образца  $\Delta l$  через 0,5; 1; 2 минуты и далее через 1 минуту в течение 12–20 минут, т. е. до тех пор, пока будет наблюдаться усадка образцов.

10. По полученным значениям  $\Delta l$  рассчитываются значения

$$l_2 = \Delta l + l_1, \Delta l / l_1, l_2 / l_1,$$

на основе которых определяются значения объемной усадки и отношения  $V_2 / V_1$  по формуле:

$$(l_2 / l_1)^3 = V_2 / V_1,$$

где  $l_1, l_2$  и  $V_1, V_2$  – соответственно длина и объем образца до и после спекания в течение определенного времени.

11. Определяются значения  $K_{T_2}$  из соотношения:

$$V_1 / V_2 = K_{T_1} / K_{T_2}$$

12. По известным значениям  $K_{T_1}$  и  $K_{T_2}$  определяется значение параметра  $n$ , характеризующего интенсивность процесса усадки образцов:

$$n = \frac{K_{T_2}}{1 - K_{T_2}} \bigg/ \frac{K_{T_1}}{1 - K_{T_1}}.$$

Степень перестройки структуры материала при спекании:

$$\alpha_n = \frac{n_i - 1}{n_i} \text{ отн. ед. (\%)},$$

где  $n_i$  – текущее значение параметра  $n$ .

Степень сокращения (или заполнения) первоначального объема пор:

$$N = \frac{K_{T_2} - K_{T_1}}{1 - K_{T_1}} \text{ отн. ед. (\%)},$$

Значения  $\rho_2$  определяются по формулам:

$$\rho_2 = \rho_1 \cdot (2 - 1/n_i) \text{ или } \rho_2 = \rho_1 \cdot (1 + \alpha_n).$$

13. Все расчетно-экспериментальные данные сводятся в таблицу, которая имеет следующий вид при данной температуре спекания:

Таблица 5

$\tau$ , мин.	$\Delta l$ , см	$l_2$ , см	$l_2 / l_1$	$V_2 / V_1$	$\Delta l / l_1$	$K_{T_2}$	$\rho_2$ , г/см <sup>3</sup>	$n$	$\alpha_n$ %	$N$ %	$\rho_n$ , г/см <sup>3</sup>

14. Автотрансформатором сбрасывают напряжение, подаваемое на печь дилатометра до нулевого значения, извлекают из трубки спе-

ченный при первой температуре (650 °С) образец, печь снова разогревают до второй температуры (700 °С), помещают в нее второй образец и фиксируют кинетику его усадки уже при более высокой температуре. Производят все необходимые замеры и расчеты параметров спекания для второго образца. Аналогичные определения кинетики усадки образцов производят при температуре 750, 800 и 850 °С. Расчетно-экспериментальные данные представляют в виде таблицы для каждой температуры опыта.

15. По полученным данным на миллиметровой бумаге строят графические зависимости  $n = f(\tau)$  для всех температур. Эта зависимость обычно имеет 2–3 прямолинейных участка, которые расположены с различными угловыми коэффициентами к оси времени. В общем виде математическую зависимость  $n = f(\tau)$  можно представить:

$$n = n_0 + k\tau, \text{ или } n = 1 + k \cdot \ln \tau, \text{ или } \alpha_n / (1 - \alpha_n) = k \cdot \ln \tau,$$

где  $n_0$  – начальное значение параметра при  $\tau = 0$ ; для первого участка значение  $n_0 = 1$ , для второго и третьего значение  $n_0$  определяется экстраполяцией этих участков до пересечения с осью ординат ( $n$ );  $k$  – константа скорости уплотнения материала при спекании; значение  $k$  определяется по величине углового коэффициента данного прямолинейного участка.

16. Все кинетические уравнения процесса спекания сводятся в таблицу, которая имеет следующий вид:

Таблица 6

Температура спекания, °С	Первая стадия	Вторая стадия
650	$n = 1 + k\tau$	$n = n_0 + k\tau$

По этим кинетическим зависимостям можно определить значения кажущейся энергии активации процессов уплотнения отдельно для каждой стадии, что позволяет выявить особенности механизма уплотнения на этих стадиях. Если не ставится задача детализации механизма уплотнения на каждой стадии, то кинетическую зависимость процесса уплотнения можно определить по формуле:

$$n = 1 + k \cdot \ln \tau$$

и определить усредненное значение энергии активации процесса.

17. По полученным значениям констант уплотнения строятся отдельно для каждой стадии спекания графические зависимости

$$\ln(k) = f(1/T) \text{ или } k = f(1/T)$$

и рассчитывается значение кажущейся энергии активации процесса уплотнения при спекании по формуле:

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \ln k_2 - \ln k_1 = \frac{E}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \text{ кДж/моль,}$$

где  $E$  – кажущаяся энергия активации процесса спекания, кДж/моль;  
 $R$  – универсальная газовая постоянная  $R = 8,314$  Дж/моль · °К;  
 $T_1, T_2$  – абсолютная температура процесса спекания, °К;

### Выводы по лабораторной работе

Дается развернутый анализ процесса спекания исследованного материала и из графика  $\ln(k) = f(1/T)$  определяется теоретическая температура начала процесса спекания.

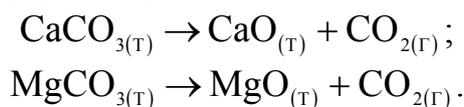
## Лабораторная работа 12. Кинетика термической диссоциации карбонатов магния или кальция

### Общие сведения

Химическая кинетика – это наука, изучающая количественные закономерности химических реакций и процессов, протекающих во времени. Основной особенностью силикатных технологий является то, что в ряде случаев реакции синтеза новых химических соединений протекают в твердой фазе, т. е., когда смесь исходных реагирующих компонентов или оксидов, находящихся в твердом, высокодисперсном состоянии, образует также твердые продукты реакции ( $A_T + B_T \rightarrow C_T$ ), либо твердый и газообразный ( $A_T \rightarrow B_T + C_T$ ). Такие реакции протекают при синтезе клинкерных минералов в производстве цемента, при производстве гипса, извести, огнеупорных материалов, технической керамики, стекла и многих других материалов.

Твердофазные реакции протекают на границе раздела фаз, т. е. имеют гетерогенный характер. Гетерогенные реакции, в которых продукты реакции локализуются на поверхности раздела между твердыми фазами, называют также топохимическими. Топохимические реакции значительно отличаются от реакций, протекающих в растворах или газовой фазе, так как в них наряду с химическими происходят физические и физико-химические процессы.

Примером топохимической реакции являются термическая диссоциация известняка или магнезита:



Различие между этими реакциями заключается в том, что диссоциация известняка происходит при более высоких температурах.

Сложность протекающих топохимических реакций не позволяет объяснить их каким-либо одним механизмом, тем не менее иногда выделяют две основные области протекания этих реакций – кинетическую, когда определяющей стадией является сама химическая реакция на поверхности раздела фаз и подчиняется законам химической кинетики. Если наиболее медленной стадией являются подвод реагирующих веществ в зону реакции или отвод из этой зоны продуктов реакции, осуществляемые за счет диффузии, то такая реакция протекает в диффузионной области.

Кинетика твердофазных реакций исследует зависимости степени превращения вещества во времени ( $\alpha$ ) и скорость протекания реакций ( $d\alpha/d\tau$ ) в зависимости от условий ее осуществления. Различают два основных вида кинетических кривых  $\alpha = f(\tau)$ . В первом случае реакция имеет три последовательных периода, когда в начале реакции ее скорость мала (индукционный период), затем резко возрастает, проходит через максимум и далее снижается до нуля. Зависимость  $\alpha = f(\tau)$  имеет так называемый S-образный вид. Во втором случае отсутствует индукционный период и реакция сначала идет с большой скоростью, а затем затухает по мере убыли концентрации реагирующих веществ.

Наиболее распространенным уравнением для математического описания кинетических зависимостей термического разложения веществ и взаимодействия твердых тел с газами является уравнение, предложенное Б.В. Ерофеевым:

$$\alpha = 1 - \exp(-k\tau^m) \text{ или } 1 - \alpha = e^{-k\tau^m},$$

где  $m$  – кинетический параметр, по величине которого различают процессы, протекающие в кинетической области ( $m \geq 1$ ) или в диффузионной ( $m < 1$ ).

Показатель степени  $m$  в уравнении находят графическим методом, для чего уравнение дважды логарифмируют и преобразуют в равенство, которое имеет вид:

$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = \ln k + m \cdot \ln \tau,$$

т. е., в координатах  $\ln[-\ln(1 - \alpha)] - \ln \tau$  эта зависимость имеет вид прямой, с угловым коэффициентом  $m$ .

#### Методика выполнения работы

1. Берут пробу материала массой 3–5 г, измельчают в фарфоровой ступке до размера частиц менее 100 мкм и высушивают в фарфоровой чашке в сушильном шкафу при температуре 105–110 °С до постоянной массы.

2. От высушенной и охлажденной пробы материала берут 5 навесок по 100 мг на аналитических весах. Навески берут с помощью небольших, предварительно взвешенных листков кальки.

3. Термическое разложение веществ исследуют с помощью термовесовой установки, состоящей из аналитических весов, вертикальной трубчатой печи и проволочной подвески с керамическим тиглем, при следующих температурах:

$\text{CaCO}_3$  – 700, 750, 800, 850, 900 °С

$\text{MgCO}_3$  – 600, 650, 700, 750, 800 °С.

4. Предварительно на аналитических весах с подвешенным тиглем и навеской материала 100 мг устанавливают нулевое значение в диапазоне шкалы 0–100 мг, после чего весы арретируют, а тигель с первой навеской извлекают из печи.

5. Разогревают печь до первого значения температуры из указанных диапазонов и, держа тигель с пробой за проволочную подвеску, вводят его в вертикальный канал печи, соединяют с подвеской на аналитических весах, производят их разарретировку и включают секундомер. С помощью автотрансформатора поддерживают в печи постоянную температуру, которую определяют по показаниям милливольтметра и таблицы.

6. Через определенные промежутки времени фиксируют по шкале весов потерю массы исследуемой пробы  $\Delta m$ :

$$\Delta m = m_1 - m_2,$$

где  $m_1$  – начальная масса навески,  $m_1 = 100$  мг;

$m_2$  – масса навески через определенный промежуток времени от начала опыта.

7. Необходимо помнить, что чем выше температура опыта, тем с большей частотой фиксируют изменение массы пробы. Опыт завершают, когда изменение массы пробы практически не наблюдается при данной температуре опыта.

8. После окончания опыта при первой температуре сначала арретируют весы, затем извлекают тигель с разложившейся пробой. Тигель охлаждают на воздухе до температуры примерно 50 °С и засыпают в него вторую навеску. Печь разогревают до второго значения температуры и повторяют опыт при этой температуре в такой же последовательности, как и при первой температуре.

9. При обработке результатов эксперимента сначала определяют степень превращения вещества  $\alpha$  по формуле:

$$\alpha = \frac{\Delta m_i}{\Delta m_{\max}} \text{ отн. ед,}$$

где  $\Delta m_i$  – текущее значение потери массы пробой при данной температуре, мг;

$\Delta m_{\max}$  – потери при прокаливании известняка, мг;

При разложении  $\text{CaCO}_3$  для химически чистого  $\text{CaCO}_3$   $\Delta m_{\max} = 44$  мг; для известняка, содержащего примеси, за  $\Delta m_{\max}$  принимают потери при  $t = 900$  °С.

При разложении  $\text{MgCO}_3$  для химически чистого вещества  $\Delta m_{\max} = 52,2$  мг; для магнезита, содержащего примеси, за  $\Delta m_{\max}$  принимают потери при  $t = 800$  °С.

10. По полученным расчетным данным значений степени превращения вещества на миллиметровой бумаге строят графические зависимости  $\alpha = f(\tau)$  при различных температурах. Кроме того, расчетные данные вносят в таблицу.

Таблица 7

Температура опыта, °С	$\tau$ , мин	$\ln \tau$	$\alpha$	$1 - \alpha$	$-\ln(1 - \alpha)$	$\ln[-\ln(1 - \alpha)]$	$\ln k$

11. Строится графическая зависимость  $\ln[-\ln(1 - \alpha)] - \ln \tau$ , из которой определяются значения показателя степени  $m$  в уравнении Ерофеева и константа скорости реакции при данной температуре. Определяют значения констант скорости реакции при всех температурах.

12. В координатах  $\ln(k) = f(1/T)$  строится зависимость константы скорости реакции от температуры и по формуле Аррениуса определяется значение энергии активации реакции термического разложения исследованного карбоната:

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \frac{E}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \text{ кДж/моль,}$$

где  $E$  – энергия активации реакции, кДж/моль;

$R$  – универсальная газовая постоянная  $R = 8,314$  Дж/моль · °К;

$k_1, k_2$  – значения констант скорости реакций при соответствующих значениях абсолютных температур;

$T_1, T_2$  – абсолютная температура процесса, °К;

### Выводы по лабораторной работе

Дается развернутая характеристика процесса термической диссоциации исследованного карбоната  $\text{Ca}(\text{Mg})$ .

## Лабораторная работа 13. Получение пеностекла

### Общие сведения

В России необходимо использовать утеплители, обладающие комплексом эксплуатационных свойств, отвечающих самым высоким нормативным требованиям. Такими свойствами, прежде всего, обладает пеностекло – жесткий, высокопористый теплоизоляционный материал с замкнутой ячеистой структурой, представляющий собой застывшую стеклянную пену с размером полиэдрических и округлых ячеек 0,5–3 мм. Пеностекло получают при термическом нагреве до температур 750–850 °С тонкомолотой шихты, состоящей из стекла и газообразователя. Необходимо напомнить, что технология пеностекла разработана в России проф. Китайгородским И.И. в 1932 г. и достаточно подробно представлена в научно-технической литературе. Особенности структуры и удачное сочетание различных свойств пеностекла позволяет использовать его в следующих случаях:

- для тепловой изоляции жилых и промышленных зданий, энергетических установок, тепломагистралей и другого трубопроводного транспорта;
- в качестве звукоизоляционного материала с шумопоглощением до 56 децибел;
- в качестве конструкционно-теплоизоляционного материала, который легко обрабатывается, пилится, сверлится обычным инструментом;
- как плавучий и водостойкий материал;
- как биостойкий материал, не подверженный гниению, и для защиты складских помещений от грызунов;
- как абсолютно негорючий материал, являющийся продуктом высокотемпературной обработки тонкоизмельченного стекла;
- как химически стойкий, долговечный и экологически чистый материал;
- как материал, способный сохранять свои основные свойства и форму в интервале температур от –190 до +450 °С и в условиях с относительной влажностью среды до 97 %.

Среди основных свойств пеностекла можно назвать следующие:

- плотность – 150–250 кг/м<sup>3</sup>;
- марка пеностекла по морозостойкости – не менее F35;
- предел прочности при сжатии – 0,8–2,5 МПа;
- предел прочности при изгибе – 0,5–1,0 МПа;
- коэффициент теплопроводности при 20 °С – 0,058–0,087 Вт/м. град;

- коэффициент линейного расширения –  $(90–100) \cdot 10^{-7}$ , 1/град;
- водопоглощение по объему – 5–10 %;
- паропроницаемость – до 0,11–0,23 мг/м·ч·Па;
- допустимая температура применения – от –160 °С до +400 °С.

### Порядок выполнения работы

1. В качестве исходного сырьевого материала можно использовать стеклбой оконного, тарного или электролампового стекла. В качестве газообразователя рекомендуется использовать сажу (0,2–2 %), коксик (1,0–3,0 %), карбонат кальция (1,0–2,5 %), а также соединения, выделяющие при нагревании кислород:  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ .

2. Отвешивают предварительно раздробленный до 2–3мм в дробилке стеклбой в количестве 1–1,5кг и соответствующее количество газообразователя, полученную смесь загружают в шаровую мельницу и измельчают до удельной поверхности 500–600 м<sup>2</sup>/кг.

3. По второму варианту приготовления пеностекельной шихты, стеклогранулят и газообразователь подвергают раздельному тонкому измельчению, а затем готовят шихты с различным содержанием газообразователя путём тщательного перемешивания компонентов в фарфоровой ступке. Использование таких шихт позволяет определить влияние количества газообразователя на их поризационную способность и плотность получаемого пеностекла.

4. Расчётное количество шихты  $m$ , загружаемое в форму для вспенивания, определяют по формуле:

$$m = \rho_{\text{пс}} \cdot V_{\text{ф}} \cdot \Gamma,$$

где  $\rho_{\text{пс}}$  – заданная плотность пеностекла, г/см<sup>3</sup>,

$V_{\text{ф}}$  – объём формы, см<sup>3</sup>.

5. Внутреннюю поверхность формы для вспенивания предварительно смазывают с помощью кисточки мелово-глиняной суспензией, высушивают и засыпают шихту. Засыпанную в форму шихту разравнивают, аккуратно уплотняют и определяют её объём. По известным значениям массы и объёма шихты определяют кажущуюся плотность слоя шихты  $\rho_{\text{ш}}$ .

6. Принимая значение истинной плотности стекла  $\rho_{\text{с}} = 2,52$  г/см<sup>3</sup>, по отношению  $\rho_{\text{ш}} / \rho_{\text{с}}$  определяют объёмную долю твёрдой фазы (стекла)  $K_{\text{Т}}$  в слое исходной шихты.

7. Далее форму с шихтой помещают в муфельную печь, предварительно разогретую до температуры 780–800 °С. При такой темпера-

туре необходимо использовать формы, изготовленные из жаропрочной (нержавеющей) стали. Время выдержки в печи – 30–40 мин.

8. После этого форму с пеностеклом извлекают из печи, охлаждают медленно на воздухе и затем извлекают образец пеностекла из формы. Необходимо отметить, что в пеностекле при резком охлаждении могут образоваться трещины и полученный образец может разрушиться на отдельные фрагменты. Избежать этого нежелательного явления можно путём помещения формы с пеностеклом, извлечённой из печи вспенивания в другую муфельную печь, предварительно нагретую до температуры 630 °С. В этой печи в процессе её охлаждения до температуры 40–60 °С происходит отжиг пеностекла, при котором снимаются термические напряжения в пеностекле.

9. У полученного образца пеностекла определяют объём, массу, плотность и объёмную долю твёрдой фазы  $K_{T_2}$  путём деления плотности полученного пеностекла  $\rho_{nc}$  на истинную плотность стекла  $\rho_c = 2,52 \text{ г/см}^3$ .

10. Интенсивность процесса поризации пеностекла ( $n$ ) определяют по формуле:

$$n = \frac{K_{T_2} / (1 - K_{T_2})}{K_{T_1} / (1 - K_{T_1})}$$

где  $K_{T_1}$  и  $K_{T_2}$  – объёмные доли твёрдой фазы соответственно в исходной шихте и пеностекле.

Чем меньше будет значение величины  $n$ , тем интенсивнее протекает процесс поризации шихты.

11. Степень перестройки структуры ( $\alpha_n$ ) в процессе поризации определяется по формуле:

$$\alpha_n = 1 - n.$$

12. По параметрам  $n$  и  $\alpha_n$  удобно оценивать протекание процесса поризации различных по составу пеностекольных шихт.

13. Из полученного образца выпиливаются образцы прямоугольной формы, и определяется их прочность при сжатии. Если экспериментальные образцы имеют размер 70x70x10 мм или 100x100x10 мм, то их можно использовать при определении коэффициента теплопроводности пеностекла. Кроме того, необходимо определить размер пор в пеностекле и дать характеристику равномерности пористой структуры.

14. Исследование кинетики поризации шихт необходимо проводить на приборе Шилла с внутренним диаметром металлического цилиндра – 48 мм, высотой – 85 мм и толщиной стенки – 3 мм. Для предот-

вращения прилипания пеностекла к стенке и днищу, они предварительно смазываются глиняно-меловой пастой. После сушки пасты, в форму засыпается навеска шихты массой 20 г, слой выравнивается на поверхности и при необходимости уплотняется. При свободной засыпке пористость слоя составляет 60 % ( $P_1 = 0,6$ ), а после уплотнения пуансоном – 51 % ( $P_1 = 0,51$ ).

Гильза с шихтой помещается в шахтную лабораторную печь, предварительно нагретую до температур 800, 820, 840, и 860 °С.

Объёмные изменения, происходящие в шихте при её нагреве, фиксируются по миллиметровой шкале во времени с помощью нихромового штока диаметром 1мм. Верхняя часть штока проходит через центральное отверстие в крышке гильзы и выступает над крышкой печи примерно на 20 мм, а нижняя закручивается в спираль Архимеда для ослабления воздействия на пиропластичный материал.

На основе данных исследований процесса поризации различных шихт рассчитываются значения параметров  $n$ ,  $K_T$ ,  $1/n$  и  $\alpha_n$ , анализ которых позволяет выявить следующие закономерности:

- процесс поризации шихт состоит из трёх периодов: прогрева, усадки при спекании и последующего вспучивания шихты;
- независимо от температуры нагрева и состава шихты длительность прогрева составляет 9–11 минут;
- в период усадки пористость шихты уменьшается; при нагреве шихт с начальной пористостью  $P_1 = 0,6$ , конечная пористость после усадки при спекании составляет  $P_2 = 0,5$ , а у шихт с  $P_1 = 0,5$  конечная пористость  $P_2 = 0,37$ ;
- с увеличением температуры длительность процесса изотермической поризации значительно уменьшается. О положительном влиянии предварительного уплотнения на процесс поризации шихт свидетельствуют и кинетические характеристики этого процесса. Обработка данных проводится с помощью уравнения:

$$\alpha_n = 1 - e^{-k \ln \tau} \cdot e^b \text{ или } \ln(1 - \alpha_n) = -k \ln \tau + b,$$

где  $\alpha_n$  – степень перестройки структуры при поризации, ( $0 < \alpha_n < 1$ )

$k$  – константа скорости поризации, мин<sup>-1</sup>.

Определение кажущейся энергии активации процесса поризации шихт ( $E_n$ ) проводится с использованием метода изоординатных сечений. На основе кинетических данных строятся графические зависимости в координатах  $\ln(1 - \alpha_n) = f(\ln \tau)$ , и при значении  $\ln(1 - \alpha_n) = -1,61$ ,

$\alpha_n = 0,8$  для всех шихт рассчитывается значение энергии активации по формуле:

$$E_{\Pi} = \frac{R(\ln \tau_1 - \ln \tau_2)}{1/T_1 - 1/T_2} \text{ кДж/моль},$$

где  $T_1, T_2$  – начальная и конечная температура соответственно,

$$T_1 = 1073 \text{ °К}, T_2 = 1133 \text{ °К};$$

$\tau_1, \tau_2$  – время достижения значения  $\alpha_n = 0,8$  при соответствующих температурах, мин;

$R$  – универсальная газовая постоянная,  $R = 8,314 \text{ Дж/моль °К}$ .

Выбор значения  $\alpha_n = 0,8$  обусловлен тем, что в интервале  $\alpha_n = 0–0,8$  экспериментальные данные подчиняются кинетическому уравнению, а при значениях  $\alpha_n > 0,8$  для некоторых шихт может наблюдаться отклонение от линейной зависимости, что свидетельствует о смене механизма поризации. Интервал значений  $E_{\Pi} = 84–168 \text{ кДж/моль}$  соответствует величине кажущейся энергии активации вязкого течения, и этот механизм является преобладающим при поризации шихт.

На основе анализа кинетических данных можно получить ответы на следующие вопросы:

1. как влияет уплотнение шихт на величину энергии активации процесса поризации;
2. как зависит скорость поризации шихт от вида и химического состава стекла, используемого при получении пеностекла, а также от вида и количества вводимого в шихту газообразователя;
3. по величине значения кажущейся энергии активации можно судить о механизме процесса поризации.

### Выводы по лабораторной работе

Изобразить принципиальную технологическую схему получения пеностекла и дать подробный анализ влияния различных факторов.

### Лабораторная работа 14. Получение термопеносиликата

**Цели работы:** ознакомление с технологией получения теплоизоляционных материалов термической поризацией жидкого стекла.

**Задачи работы:** рассчитать параметры, необходимые для изготовления теплоизоляционного материала с определенными характеристиками, и получить данный материал; сравнить расчетную плотность материала с полученной на практике.

## Материалы и оборудование

1. натриевое жидкое стекло, модуль 3, плотность 1450 кг/м<sup>3</sup>;
2. раствор хлористого кальция, плотность 1350 кг/м<sup>3</sup>;
3. весы лабораторные;
4. установка для грануляции;
5. сушильный шкаф;
6. муфельная печь;
7. лабораторный пресс.

## Теоретическая часть

Термопеносиликат - теплоизоляционный материал, изготавливаемый термической поризацией жидкого стекла.

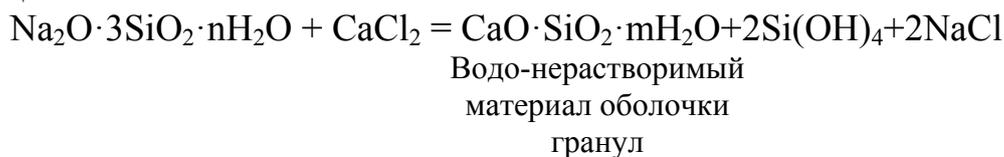
Жидкое стекло представляет собой водный раствор силиката натрия. Формула жидкого стекла:  $\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $m$  – модуль жидкого стекла – важнейшая характеристика, а  $n$  – количество химически связанной воды в молекуле.

Структура этого материала формируется при термическом нагреве жидкого стекла и испарении влаги из него. В результате образуется твердая минеральная пена с низкой теплопроводностью.

Для формирования оптимальной структуры материала жидкое стекло сначала гранулируют, а затем термически поризуют в замкнутом объеме формы. В результате такого процесса образуется материал с тонкой прочной корочкой на поверхности и равномерной структурой внутри изделия.

Грануляция жидкого стекла проводится в растворе хлористого кальция следующим образом: в емкость с раствором  $\text{CaCl}_2$  определенной плотности и при определенной температуре падают капли жидкого стекла. На поверхности капли происходят реакции между жидким стеклом и хлористым кальцием, в результате чего образуется водонерастворимая корочка из кремнегеля и гидросиликата кальция, а внутри гранулы остается исходная жидкостекольная композиция. После некоторой выдержки в растворе гранулы приобретают достаточную прочность и их отделяют от раствора.

Схема реакции между жидким стеклом, с модулем 3, и хлористым кальцием:



Полученные гранулы высушиваются до остаточной влажности 35–38 % при температуре до 90 °С.

## Практическая часть

*Определение абсолютной влажности* полученных гранул. Так как этот параметр используется в дальнейших расчетах, то его нахождение является важной задачей. Для определения остаточной влажности высушенные гранулы массой около 2 грамм помещаются в сухой и предварительно взвешенный ( $m_1$ ) керамический тигель. Тигель с гранулами взвешивают ( $m_2$ ) и подвергают нагреву при 450°C в течение 5 мин. Затем тигель взвешивают еще раз ( $m_3$ ). Взвешивание необходимо проводить на весах, обеспечивающих точность 0,01 г. Абсолютная влажность рассчитывается по формуле:

$$Wa = \frac{m_2 - m_3}{m_3 - m_1},$$

где  $m_1$  – масса тигля,

$m_2$  – масса тигля с влажными гранулами,

$m_3$  – масса тигля с абсолютно сухим материалом.

Затем гранулы, в количестве необходимом для получения изделия заданной плотности, засыпаются в замкнутую форму и подвергаются термическому нагреву.

Масса гранул рассчитывается по формуле:

$$m = \rho \cdot V \cdot (1 + Wa),$$

где  $m$  – масса гранул, гр;

$\rho$  – заданная плотность, гр/см<sup>3</sup>;

$V$  – внутренний объем формы, см<sup>3</sup>;

$Wa$  – абсолютная влажность гранул, отн. ед.

Форму с гранулами помещают в печь с температурой 450°C на время от 15 до 40 минут, в зависимости размеров формы. При поризации материал заполняет собой свободный внутренний объем формы, поверхностные слои уплотняются, а поризуемый материал приобретает заданные геометрические размеры и форму.

После остывания форму разбирают и извлекают изделие. Определяют полученные параметры: плотность и прочность при сжатии.

Плотность образца рассчитывается по следующей формуле:

$$\rho = \frac{m}{V}, \text{ гр/см}^3,$$

где  $m$  – масса полученного изделия, гр;

$V$  – объем полученного изделия, см<sup>3</sup>;

Для цилиндрических образцов объем:

$$V = \frac{\pi \cdot d^2}{4} \cdot H, \text{ см}^3,$$

где  $d$  – диаметр образца, см;  
 $H$  – высота цилиндра, см.

Прочность при сжатии рассчитывается по следующей формуле:

$$R_{сж} = \frac{0.1 \cdot F_{ман} \cdot P_{ман}}{F_{обр}}, \text{ МПа},$$

где  $F_{ман}$  – площадь поршня пресса, см<sup>2</sup>;  
 $P_{ман}$  – давление, показываемое манометром на прессе, кгс/см<sup>2</sup>;  
 $F_{обр}$  – площадь поперечного сечения образца, см<sup>2</sup>;

$$F_{обр} = \frac{\pi \cdot d^2}{4},$$

где  $d$  – диаметр образца, см;

В частном случае, при использовании лабораторного пресса с площадью цилиндра 50 см<sup>2</sup> и металлической формы на 100 см<sup>3</sup> для получения изделий, формулы для расчета плотности и сопротивления сжатию следующие:

$$\rho = \frac{m}{100}, \text{ гр/см}^3, \text{ или } \rho = 10 \cdot m, \text{ кг/м}^3;$$

$$R_{сж} = 0,25 \cdot P_{ман}, \text{ МПа}.$$

## **Состав, свойства цементных сырьевых смесей, получение и свойства портландцементного клинкера**

Современный цементный завод является высокомеханизированным предприятием, оснащенным сложным технологическим оборудованием, выпускающим цементы различного ассортимента для нужд народного хозяйства. Управление сложным технологическим процессом получения цемента с заданными строительно-техническими свойствами можно осуществить только при детальном знании процессов, происходящих на различных технологических стадиях переработки исходных сырьевых материалов и их смесей. Второй важной составляющей управления качеством получаемого продукта является знание технологического регламента, оптимальные значения и пределы изменений основных контролируемых параметров на каждой технологической стадии процесса. Часть этих знаний можно приобрести при выполнении лабораторных работ по дисциплине «Технология цемента», охватывающего весь технологический цикл процесса получения цемента, начиная с расчетов и приготовления сырьевой смеси и заканчивая получением клинкера, цемента и исследованием его основных строительно-технических свойств.

### **Лабораторная работа 15. Расчет состава цементной сырьевой смеси**

**Цель работы:** рассчитать сырьевую смесь для получения клинкера с заданными характеристиками из сырьевых компонентов с известным химическим составом и определить количественное соотношение этих компонентов.

#### **Общие положения**

При изготовлении портландцемента (ПЦ) сырьевая смесь составляется из 2–4 компонентов. В качестве основных используются карбонатный и глинистый компоненты, а требуемый химический состав сырьевой смеси достигается путем введения корректирующих добавок. Правильно произведенный расчет сырьевой смеси является одним из важнейших условий получения клинкера с заданными характеристиками. Расчет сырьевой смеси заключается в определении соотношений между ее компонентами на основе химического состава сырьевых материалов и заданных характеристик клинкера.

Состав и свойства портландцементного клинкера предопределяется следующими характеристиками:

- химическим составом клинкера;
- значениями коэффициента насыщения и модулей;

- содержанием основных клинкерных минералов.

Содержание главных оксидов в клинкере колеблется в следующих пределах:  $\text{CaO}$  – 62–67 %,  $\text{SiO}_2$  – 20–24 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 4–7 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 2–5 %,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{R}_2\text{O}$  и др. – 1,5–4 %. Коэффициент насыщения КН колеблется в пределах 0,8–0,95, силикатный модуль  $n = 1,7$ –3,5, глиноземный модуль  $p = 1,0$ –3,0. Величины КН и модулей определяют по следующим формулам:

$$\text{КН} = \frac{\text{CaO} - 1,65 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 0,35 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,7 \cdot \text{SO}_3}{2,8 \cdot \text{SiO}_2};$$

$$n = \frac{\text{SiO}_2}{(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)}; p = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

где  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – содержание оксидов в клинкере, %.

Содержание основных клинкерных минералов в обычном клинкере колеблется в следующих пределах:

$\text{C}_3\text{S}$  – 40–60 %,  $\text{C}_2\text{S}$  – 15–35 %,  $\text{C}_3\text{A}$  – 4–14 %,  $\text{C}_4\text{AF}$  – 10–18 %.

Наиболее распространенным является способ расчета по значениям КН и модулей. При расчетах необходимо соблюдать следующие условия:

- 1) число сырьевых компонентов должно быть на единицу больше числа заданных характеристик;
- 2) для удобства расчетов и повышения их точности химический состав каждого компонента сырьевой смеси пересчитывают на 100 %;
- 3) для упрощения расчетов содержание меньшего по количеству компонента принимается равным единице;
- 4) точность расчетов трехкомпонентной сырьевой смеси – до 0,01 %, четырехкомпонентной – до 0,001 %.

При расчете трехкомпонентной сырьевой смеси задаются двумя характеристиками клинкера: КН и одним из модулей ( $n$ ,  $p$ ).

Принимая, что в сырьевой смеси на 1 в. ч. третьего компонента приходится  $x$  в. ч. карбонатного (первого) и  $y$  в. ч. глинистого (второго) компонента, запишем следующие равенства:

$$C_0 = \frac{x C_1 + y C_2 + C_3}{x + y + 1}; A_0 = \frac{x A_1 + y A_2 + A_3}{x + y + 1};$$

$$S_0 = \frac{x S_1 + y S_2 + S_3}{x + y + 1}; F_0 = \frac{x F_1 + y F_2 + F_3}{x + y + 1};$$

где  $C_0$ ,  $A_0$ ,  $S_0$ ,  $F_0$  – содержание оксидов в сырьевой смеси, %;

$C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  и т. д. – содержание оксидов в исходных сырьевых компонентах смеси, %.

Подставляя полученные значения в формулы для расчета КН и  $n$ :

$$\text{КН} = \frac{C_0 - 1,65A_0 - 0,35F_0}{2,8S_0}, \quad n = \frac{S_0}{A_0 + F_0},$$

получим систему двух линейных уравнений с двумя неизвестными:

$$\begin{aligned} & x(C_1 - 2,8S_1 \cdot \text{КН} - 1,65A_1 - 0,35F_1) + \\ & + y(C_2 - 2,8S_2 \cdot \text{КН} - 1,65A_2 - 0,35F_2) = \\ & = 2,8S_3 \cdot \text{КН} + 1,65A_3 + 0,35F_3 - C_3; \\ & x(S_1 - nA_1 - nF_1) + y(S_2 - nA_2 - nF_2) = nA_3 + nF_3 - S_3. \end{aligned}$$

Для удобства расчетов примем следующие обозначения:

$$\begin{aligned} a_1 &= C_1 - 2,8S_1 \cdot \text{КН} - 1,65A_1 - 0,35F_1; \quad a_2 = S_1 - nA_1 - nF_1; \\ b_1 &= C_2 - 2,8S_2 \cdot \text{КН} - 1,65A_2 - 0,35F_2; \quad b_2 = S_2 - nA_2 - nF_2; \\ c_1 &= 2,8S_3 \cdot \text{КН} + 1,65A_3 + 0,35F_3 - C_3; \quad c_2 = nA_3 + nF_3 - S_3. \end{aligned}$$

Подставляя эти сокращенные обозначения в линейные уравнения, получим:

$$\begin{aligned} a_1x + b_1y &= c_1; \\ a_2x + b_2y &= c_2. \end{aligned}$$

Решение этой системы уравнений дает возможность определить значения  $x$  и  $y$ :

$$x = \frac{c_1b_2 - c_2b_1}{a_1b_2 - a_2b_1}; \quad y = \frac{a_1c_2 - a_2c_1}{a_1b_2 - a_2b_1}.$$

### Пример расчета трехкомпонентной сырьевой смеси

Химический состав исходных сырьевых материалов, пересчитанный на 100 %, представлен в табл. 8:

Таблица 8

Компоненты	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	П.п.п.	Сумма
Известняк	0,69	1,15	0,52	54,15	0,49	0,12	12,88	100,0
Глина	73,79	14,98	3,65	2,71	1,75	0,29	2,83	100,0
Пиритные огарки	13,94	1,44	78,40	2,10	0,22	3,10	0,80	100,0

Задаемся значениями  $\text{КН} = 0,9$  и  $n = 2,3$ .

Определяем значения коэффициентов:

$$\begin{aligned} a_1 &= 54,15 - 2,8 \cdot 0,69 \cdot 0,9 - 1,65 \cdot 1,15 - 0,35 \cdot 0,52 = 50,33; \\ b_1 &= 2,71 - 2,8 \cdot 73,79 \cdot 0,9 - 1,65 \cdot 14,98 - 0,35 \cdot 3,65 = -209,24; \\ c_1 &= 2,8 \cdot 13,94 \cdot 0,9 + 1,65 \cdot 1,44 + 0,35 \cdot 78,40 - 2,10 = 62,85; \\ a_2 &= 0,69 - 2,3 \cdot 1,15 - 2,3 \cdot 0,52 = -3,16; \\ b_2 &= 73,79 - 2,3 \cdot 14,98 - 2,3 \cdot 3,65 = 30,94; \\ c_2 &= 2,3 \cdot 1,44 + 2,3 \cdot 78,40 - 13,94 = 169,69. \end{aligned}$$

Определяем соотношение между компонентами:

$$x = \frac{62,85 \cdot 30,94 - 169,69(-209,24)}{50,33 \cdot 30,94 - (-3,16)(-209,24)} = 41,80;$$

$$y = \frac{50,33 \cdot 169,69 - (3,16) \cdot 62,85}{50,33 \cdot 30,94 - (-3,16)(-209,24)} = 9,75.$$

Следовательно, в сырьевой смеси на 1 в.ч. огарков приходится 41,80 в.ч. известняка и 9,75 в.ч. глины. В процентном количестве это составит:

$$\text{Известняк} = \frac{41,80 \cdot 100}{41,80 + 9,75 + 1} = 79,54\%;$$

$$\text{Глина} = \frac{9,75 \cdot 100}{41,80 + 9,75 + 1} = 18,55\%;$$

$$\text{Огарки} = \frac{1 \cdot 100}{41,80 + 9,75 + 1} = 1,91\%.$$

Подсчет химического состава сырьевой смеси и клинкера представлен в табл. 9:

Таблица 9

Материал	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	П.п.п.	Сумма
Изв. – 79,54 %	0,55	0,91	0,41	43,07	0,39	0,10	34,11	79,54
Глина – 18,55 %	13,69	2,78	0,68	0,50	0,32	0,05	0,53	18,55
Огарки – 1,91 %	0,26	0,03	1,50	0,04	0,01	0,06	0,01	1,91
Сырьевая смесь	14,50	3,72	2,59	43,61	0,72	0,21	34,65	100,00
Клинкер k=1,5304	22,21	5,69	3,96	66,74	1,09	0,31	-	100,00

Определяем значения КН и модулей:

$$\text{КН} = \frac{66,74 - 1,65 \cdot 5,69 - 0,35 \cdot 3,96}{2,8 \cdot 22,21} = 0,90;$$

$$n = \frac{22,21}{5,69 + 3,96} = 2,30;$$

$$p = \frac{5,69}{3,96} = 1,44.$$

Совпадение заданных и расчетных значений КН и *n* свидетельствует о правильности проведенного расчета.

#### Расчетный минералогический состав клинкера

Производим пересчет химического состава клинкера при условии, что сумма  $C + A + F + S = 100\%$ .

Пересчетный коэффициент

$$k_1 = \frac{100}{100 - (\text{MgO} + \text{SO}_3)} = \frac{100}{98,6} = 1,0142$$

$$\text{CaO} = 66,74 \cdot 1,0142 = 67,68 \text{ \%};$$

$$\text{SiO}_2 = 22,21 \cdot 1,0142 = 22,52 \text{ \%};$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,69 \cdot 1,0142 = 5,77 \text{ \%};$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 3,96 \cdot 1,0142 = 4,02 \text{ \%}.$$

Содержание минералов в клинкере определяется по формулам:

$$\text{C}_3\text{S} = 4,07\text{C} - 7,6\text{S} - 6,72\text{A} - 1,42\text{F} =$$

$$= 4,07 \cdot 67,68 - 7,6 \cdot 22,52 - 6,72 \cdot 5,77 - 1,42 \cdot 4,02 = 59,82 \text{ \%};$$

$$\text{C}_2\text{S} = 8,6\text{S} + 5,07\text{A} + 1,07\text{F} - 3,07\text{C} =$$

$$= 8,6 \cdot 22,52 + 5,07 \cdot 5,77 + 1,07 \cdot 4,02 - 3,07 \cdot 67,6 = 19,45 \text{ \%};$$

$$\text{C}_3\text{A} = 2,65\text{A} - 1,70\text{F} = 2,65 \cdot 5,77 - 1,7 \cdot 4,02 = 8,46 \text{ \%};$$

$$\text{C}_4\text{AF} = 3,04\text{F} = 3,04 \cdot 4,02 = 12,22 \text{ \%}.$$

#### Количество жидкой фазы, образующейся при обжиге клинкера

Расчет производится по формуле:

$$L = 1,12\text{C}_3\text{A} + 1,35\text{C}_4\text{AF} + \text{MgO} + \text{SO}_3 =$$

$$= 1,12 \cdot 8,46 + 1,35 \cdot 12,22 + 1,09 + 0,31 = 28,62 \text{ \%}$$

**Примечание:** при наличии компьютерной программы для расчета сырьевой смеси необходимо рассчитать сырьевые смеси при переменных значениях КН и модулей и выявить взаимосвязь между основными характеристиками клинкеров.

#### Лабораторная работа 16. Приготовление сырьевой смеси для получения клинкера

**Цель работы:** используя данные расчета компонентного состава сырьевой смеси, приготовить сырьевую смесь, обеспечивающую получение клинкера с расчетными характеристиками.

#### Методика выполнения работы

Сырьевая смесь в количестве 500–1000 г готовится из предварительно измельченных до  $S_{\text{уд}} \approx 3000 \text{ см}^2/\text{г}$  и высушенных сырьевых компонентов. Известняк, глина и корректирующая добавка отвешиваются на технических весах в необходимом количестве с точностью до 0,01 г, после чего объединяются и тщательно перемешиваются в фарфоровой ступке, либо в лабораторной шаровой мельнице в течение 30 минут. После перемешивания сырьевая смесь пересыпается в пластиковые бу-

тылки с пробками и помещается на хранение. В дальнейшем приготовленная сырьевая смесь используется для определения ее важнейших технологических характеристик и получения портландцементного клинкера.

**Примечание:** приготовленная сырьевая смесь подвергается термическому анализу (ТГ И ДТА анализы)

## **Лабораторная работа 17. Определение влажности сырьевого шлама**

**Цель работы:** освоить методику определения влажности шлама.

### **Общие положения**

Для цементных заводов, работающих по мокрому способу производства, большое значение имеет влажность сырьевого шлама, которая должна обеспечивать необходимые значения текучести или реологических свойств. Абсолютная влажность шламов на разных заводах предопределяется физико-химическими свойствами используемого сырья и составляет 30–45 % при среднегодовом отклонении от оптимального значения  $\pm 2$  %.

При недостаточном количестве воды, сырьевой шлам будет малоподвижным (низкая текучесть, большая вязкость), что потребует увеличения расхода воздуха и механической энергии на его перемешивание в шламобассейнах, транспортировку с помощью шламовых насосов по трубопроводам во вращающуюся печь. Избыток воды в шламе приводит к увеличению удельного расхода топлива на его сушку. Установлено, что снижение влажности шлама на 1 % приводит к уменьшению удельного расхода топлива на обжиг также на 1 %.

Центральная заводская лаборатория или лаборатория сырьевого цеха осуществляют оперативный технологический контроль за влажностью шлама путем отбора не реже 1 раза в час проб шлама из течек мельниц, шламобассейна и шламового питателя печи. По результатам этих анализов производится оперативная корректировка влажности шлама в соответствии со значением, предусмотренным технологической картой.

### **Методика выполнения работы**

5–10 г навески сырьевой смеси помещается в фарфоровую чашку, куда с помощью бюретки и при постоянном перемешивании приливается до 2–4 мл воды. Полученный шлам переносится в предварительно высушенный и взвешенный стеклянный бюкс емкостью не меньше 50 мл, бюкс закрывают крышкой и взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0002 г. После взвешивания бюкс с навеской шлама и со снятой крышкой помещается в сушильный шкаф, где его выдерживают

при температуре 105–110 °С в течение 2–3 часов, затем накрывают крышкой и переносят из сушильного шкафа для охлаждения в эксикатор с решеткой, на дно которого насыпают хлористый кальций.

После остывания бюкс с закрытой крышкой взвешивается, результат записывается и вновь с открытой крышкой помещается в сушильный шкаф на 30 минут. Операции взвешивания и сушки повторяются до достижения бюксом с навеской постоянного веса.

Влажность шлама определяется по формулам:

$$W_0 = \frac{(g_1 - g_2) \cdot 100}{g_1 - g_0}, \quad W_A = \frac{(g_1 - g_2) \cdot 100}{g_2 - g_0},$$

где  $W_0$  – относительная влажность шлама, %;

$W_A$  – абсолютная влажность шлама, %;

$g_0$  – вес пустого сухого бюкса, г;

$g_1$  – вес бюкса с навеской влажного шлама, г;

$g_2$  – вес бюкса со шламом, высушенным до постоянного веса, г.

Относительная влажность характеризует процентное содержание влаги в пересчете на абсолютно сухой шлам.

Взаимосвязь между этими влажностями можно выразить с помощью формул:

$$W_0 = \frac{W_A \cdot 100}{100 + W_A} \%, \quad W_A = \frac{W_0 \cdot 100}{100 + W_0} \%.$$

После выполнения работы по полученным результатам делаются необходимые **выводы**.

### Лабораторная работа 18. Определение тонкости помола сырьевой смеси

**Цель работы:** определить частные остатки на контрольных ситах № 02 и №008 для приготовленной сырьевой смеси и сделать выводы об ее технологических свойствах.

#### Общие положения

Тонкость помола сырьевой смеси определяют в заводской лаборатории одновременно с влажностью шлама в пробах, отобранных из мельниц, шламбассейнов и шламовых питателей.

Тонкость помола сырьевой смеси оказывает большое влияние не только на ее реакционную способность в процессе обжига, но и на свойства сырьевой муки или шлама. При очень тонком помоле увеличивается удельный расход электроэнергии на помол, снижается производительность мельниц и увеличивается износ их бронифутеровки и мелю-

щих тел, уменьшается текучесть (подвижность) шлама, возникает необходимость увеличивать его влажность, что приводит к уменьшению производительности печей и увеличению расхода топлива.

При грубом помоле ухудшаются структурно-механические и реологические свойства шлама, снижается его устойчивость, что приводит к расслоению шлама и повышению его неоднородности, увеличивается абразивный износ трубопроводов, шламовых насосов и другого технологического оборудования. У грубодисперсных смесей уменьшается реакционная способность вследствие заметного снижения усвоения в смеси оксида кальция, что приводит к недожогу смеси и получению клинкера с повышенным содержанием свободного оксида кальция. Поэтому тонкость помола сырьевой смеси является важнейшим технологическим параметром, тщательно контролируемым на каждом цементном заводе.

### **Методика выполнения работы**

В фарфоровой чашке приготавливается 90–100 г шлама с известной влажностью, после чего переносится в стеклянный стакан и взвешивается на технических весах с точностью до 0,1 г. Масса навески влажного шлама определяется по разности.

При выполнении работы используются стандартные контрольные сита № 02 (размер отверстий в свету 0,2 мм) и № 008 (размер отверстий в свету 0,08мм). Набор сит собирается таким образом, чтобы сито № 02 располагалось над ситом № 008. С помощью чистой ложечки шлам из стакана переносится небольшими порциями на верхнее сито, на которое одновременно подается вода из колбы-промывалки или из водопроводного крана. При этом необходимо следить за тем, чтобы вода не переполняла верхнее сито и не разбрызгивалась поверх сита. Аналогичные меры предосторожности необходимо соблюдать и при прохождении воды через нижнее сито. Для ускорения прохождения воды и частиц шлама через сито можно применять мягкую кисточку для взмучивания шлама. После промывания основной порции шлама в верхнее сито переносится остаток шлама из стакана путем тщательного смыва его со стенок стакана и с ложки струей воды. Далее остаток на сите № 02 тщательно промывается водой над ситом № 008, остаток на котором также тщательно промывается. Процесс отделения фракций можно считать законченным, если через сито проходит чистая, незамутненная вода.

Сита с оставшимися на них фракциями частиц помещаются в сушильный шкаф и высушиваются при температуре 100–110 °С в течение 1,5 часов. После сушки и охлаждения каждая фракция частиц с помощью мягкой кисточки и легкого постукивания сит о жесткую поверх-

ность переносится на отдельные кальки и взвешиваются на технических весах с точностью 0,01 г.

Расчет частных остатков на ситах выражается в процентах на сухое вещество и производится по формуле:

$$R = \frac{P_1 \cdot 100}{P_0(100 - W_A)} \cdot 100,$$

где  $R$  – содержание частного остатка на сите № 02 или № 008, %;

$P_1$  – масса сухого остатка на сите, г;

$P_0$  – масса навески влажного шлама, г;

$W_A$  – абсолютная влажность шлама, %.

Допустимые значения  $R_{02} < 2$  %;  $R_{008} = 8 - 14$  %.

### Выводы по лабораторной работе

На основе полученных результатов прогнозируются реологические свойства шлама и реакционная способность сырьевой смеси.

### Лабораторная работа 19. Определение удельной поверхности сырьевой смеси

**Цель работы:** определить удельную поверхность сырьевой смеси и рассчитать среднеповерхностный размер частиц.

#### Общие положения

Удельная поверхность является характеристикой дисперсности цементной сырьевой смеси и является, наряду с гранулометрическим составом и остатками на ситах №02 и №008, важнейшим технологическим параметром, используемым при контроле процесса её помола.

Методика выполнения работы изложена в лабораторной работе 7 в разделе 2.7.

После определения удельной поверхности цементной сырьевой смеси необходимо дать прогноз о её реакционной способности и поведении при обжиге.

### Лабораторная работа 20. Определение титра сырьевой смеси

**Цель работы:** определить титр сырьевой смеси для получения портландцементного клинкера и сделать выводы о технологических свойствах исследуемой смеси.

**Необходимые реактивы и растворы:** 1н титрованный раствор соляной кислоты, 0,25н титрованный раствор гидроксида натрия, 0,2 % раствор фенолфталеина.

## Общие положения

Основные характеристики ПЦ клинкера предопределяются, прежде всего, химическим составом сырьевой смеси, поступающей на обжиг и, в частности, содержанием оксида кальция. Определение содержания СаО обычными методами химического анализа требует достаточно много времени, поэтому в практике работы многих заводских лабораторий используется один из ускоренных методов определения содержания СаО по *титру*.

**Титр сырьевой смеси** – это процентное содержание в смеси суммы  $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ , являющееся важнейшим параметром оперативного технологического контроля за качеством сырьевой смеси и содержанием в ней карбонатного компонента.

При однородном химическом составе исходных сырьевых компонентов можно достаточно просто приготовить сырьевую смесь с заданным химическим составом, используя для этой цели заранее приготовленные смеси с высоким и низким титром.

Помимо определения титра сырьевой смеси, производимого лабораторией сырьевого цеха, ЦЗЛ через каждые два часа делает химический анализ смеси на содержание четырех основных оксидов и 1–2 раза в смену проводит полный химический анализ.

Метод определения содержания СаО по титру неприменим в случаях, когда сырье содержит повышенное количество  $\text{MgCO}_3$  или когда в качестве сырьевых компонентов используется нефелиновый шлак, доменный шлак и основные топливные золы, т. к. в них оксид кальция в значительной степени связан в силикаты кальция.

Оптимальное значение титра сырьевой смеси на различных заводах колеблется в пределах 75–79 %.

## Методика выполнения работы

Определение титра сырьевой смеси основано на разложении  $\text{CaCO}_3$  соляной кислотой. При обработке навески смеси избыточным количеством соляной кислоты и оттитровывании непрореагировавшей кислоты щелочью, определяют процентное содержание карбонатов в смеси.

Сырьевая смесь (~ 3 г) помещается в фарфоровую чашку и высушивается на песчаной бане. Сушка считается законченной, когда холодное стекло, поднесенное к чашке с материалом, не запотекает от конденсирующейся влаги. Высушенный материал измельчается в фарфоровой ступке и на аналитических весах берется навеска 1 г и высыпается в коническую колбу емкостью 250 мл, в которую предварительно наливается 10 мл ди-

стиллированной воды. После этого в колбу приливается 20 мл 1 н титрованного раствора соляной кислоты и еще 30 мл дистиллированной воды, смесь нагревается до кипения со вставленной в горло колбы воронкой и кипятится еще 5 минут (не бурно). Далее воронка и горлышко колбы промывается 60 мл горячей воды, прибавляется 3–4 капли фенолфталеина и избыток кислоты оттитровывается из бюретки 0,25 н раствором NaOH до появления розовой окраски.

Расчет титра производится по формуле:

$$\%CaCO_3 = \frac{(V_{HCl} - V_{NaOH} / 4) \cdot T_{CaCO_3} \cdot 100}{P},$$

где  $V_{HCl}$  – объем HCl, прилитой к смеси, мл;  $V_{HCl} = 20$  мл;

$V_{NaOH}$  – объем 0,25 н раствора NaOH, пошедшей на титрование избытка HCl, мл;

1/4 – коэффициент, выражающий соотношение между концентрациями растворов NaOH и HCl;

$T_{CaCO_3}$  – титр 1н раствора HCl, выраженный в граммах  $CaCO_3$ ;

$T_{CaCO_3} = 0,05$  г  $CaCO_3$ ;

$P$  – навеска смеси, г.

При  $P = 1$  г, формулу можно представить в виде:

$$\%CaCO_3 = (20 - V_{NaOH} / 4) \cdot 0,05 \cdot 100.$$

### Выводы по лабораторной работе

По результатам определения титра производится сравнение расчетного и фактического содержания карбонатов в сырьевой смеси и прогнозируются ее технологические свойства.

### Лабораторная работа 21. Определение текучести сырьевого шлама

**Цель работы:** исследовать влияние влажности на текучесть шлама и определить оптимальное значение влажности.

#### Общие положения

Текучесть шлама является обратной величиной его вязкости и широко используется на цементных заводах, работающих по мокрому способу, в качестве важнейшего технологического параметра, по которому производится контроль процесса приготовления шлама. Необходимый уровень текучести шлама достигается при оптимальной влажности, которая колеблется в пределах 30–45 % и зависит, прежде всего, от природы и физико-химических свойств глинистого и карбонатного компо-

нентов. Кроме того, на текучесть шлама большое влияние оказывают дисперсность твердой фазы, температура шлама, соотношение компонентов сырьевой смеси, наличие различных добавок. Шлам является типичным объектом коллоидной химии, которая располагает теорией и практикой стабилизации суспензий и рекомендует использовать для регулирования текучести сырьевых шламов химические добавки двух видов: добавки-электролиты и поверхностно-активные вещества. Эффективность первых обусловлена их действием на двойной электрический слой, образующийся вокруг частиц. Электролиты уменьшают размер этого слоя, уплотняя его и высвобождая частично воду, в результате чего увеличивается количество свободной воды, ослабляющей молекулярные силы притяжения между частицами.

Действие ПАВ объясняется тем, что их молекулы адсорбируются на поверхности частиц полярным концом, а углеводородным радикалом обращены в жидкость, в результате чего вокруг частиц образуются «масляные» оболочки, ослабляющие силы взаимодействия частиц, что увеличивает не только их взаимную подвижность, но и подвижность всей системы в целом.

#### **Методика выполнения работы**

Определение текучести шлама проводится на текучестемере МХТИ ТН-2. Сущность определения заключается в замере изменения размера нижнего основания усеченного конуса высотой 20 мм. Такую форму шлам приобретает, находясь в коническом кольце с диаметром нижнего основания – 40 мм, а верхнего – 30 мм. После снятия кольца шлам деформируется под действием силы тяжести, в результате чего размер нижнего основания конуса шлама увеличивается.

На технических весах с точностью до 0,01 г отвешивается 50 г сухого шлама, навеска пересыпается в фарфоровую чашку и с помощью бюретки приливается вода в количестве, обеспечивающем при тщательном перемешивании получение тестообразного материала.

Текучестемер МХТИ представляет собой металлический диск диаметром 215 мм и толщиной 12 мм, который с помощью регулировочных винтов устанавливается в строго горизонтальном положении. На этот диск сверху накладывается круглая шкала, представляющая собой ряд концентрических окружностей, нанесенных на белую бумагу. Окружности стоят одна от другой на расстоянии 2 мм (диаметр отличается на 4 мм). Диаметр наибольшей окружности – 150 мм, а наименьшей – 40 мм, равный внутреннему диаметру конического кольца. Для защиты на шкалу помещается диск из зеркального стекла диаметром 190 мм и толщиной 3 мм. Коническое кольцо устанавливают на стекло расширенной частью вниз точно по

центру круговой шкалы. Кольцо заполняют приготовленным шламом до верхнего обреза, поверхность выравнивают ножом или шпателем. Берут кольцо двумя пальцами и быстро, но без рывка, поднимают его вертикально вверх. Шлам при этом принимает форму неправильного конуса. Текучесть шлама определяется по диаметру расплывшегося конуса на стекле с точностью до 1 мм в четырех взаимно перпендикулярных направлениях. Средняя величина из этих четырех измерений характеризует текучесть шлама. При нормальной текучести диаметр расплыва конуса шлама составляет  $45 \pm 2$  мм.

Если расплыв шлама будет меньше этой величины, то шлам лопаточкой снимается со стекла текучестемера, помещается в фарфоровую чашку и перемешивается с общей массой исследуемого шлама, к которому добавляется расчетное количество воды и производится повторное определение его текучести.

#### **Расчет количества воды для получения шлама с заданной влажностью**

Абсолютная влажность шлама характеризует количество воды, приходящееся на 100 г сухого материала. Для приготовления шлама с начальной влажностью, например, 40 %, к 50 г сухого шлама необходимо прилить 20 мл воды. Для приготовления шлама с влажностью 42 % к шламу с 40 % влажности необходимо прилить воды в количестве:

$$B = \frac{W_2 \cdot P}{100} - \frac{W_1 \cdot P}{100} = \frac{(W_2 - W_1) \cdot P}{100} = \frac{(42 - 40) \cdot 50}{100} = 1 \text{ мл},$$

где  $P$  – навеска сухого шлама, г;

$W_1, W_2$  – соответственно абсолютная влажность шлама в начальном и конечном состоянии, %.

#### **Выводы по лабораторной работе**

На основе полученных значений текучести шлама делаются выводы о его технологических свойствах.

### **Лабораторная работа 22. Определение структурно-механических характеристик сырьевого шлама**

#### **Общие сведения**

Сырьевые шламы представляют собой суспензию, состоящую из карбонатного, глинистого компонентов и воды. На одну часть карбонатного компонента приходится от 3-х до 4-х частей глинистого, при влажности суспензии 30–45 %. Сырьевые шламы относятся к полидисперсным системам, содержащим частицы размером от 3 до 200 мкм, с преобладающим содержанием (50–70 %) частиц размером 3–10 мкм.

Двухфазные дисперсные системы (Т+Ж) с высокой концентрацией и дисперсностью частиц твердой фазы способны образовывать устойчивые структуры, обладающие определенными механическими свойствами – прочностью, упругостью, пластичностью, вязкостью. Совокупность этих свойств, характеризующих образовавшуюся структуру, называют структурно-механическими свойствами и используют их при инструментальном контроле технологических свойств шламов, суспензий, паст и других влажных дисперсных систем.

Наиболее широкое распространение для оценки упруго-вязких (реологических) свойств дисперсных систем получили вязкость и предельное напряжение сдвига. Вязкость характеризует величину сил трения, которые возникают при перемещении одного слоя жидкости относительно другого и численно равна силе, которую нужно приложить к системе, чтобы обеспечить определенную разность скоростей двух параллельных слоев жидкости, отстоящих друг от друга на определенном расстоянии. Величина, обратная вязкости, называется текучестью.

Отношение силы к площади, к которой она приложена, называется давлением. Под действием давления в объекте его приложения возникают напряжения, численно равные приложенному давлению. Эти напряжения вызывают в материалах деформации растяжения, сжатия или сдвига. Растяжение или сжатие происходит под действием нормальных напряжений, а сдвига – под действием касательных или тангенциальных. Наиболее полную характеристику структурированных систем дает исследование деформации сдвига. Различают два вида предельных напряжений сдвига: статическое и динамическое.

Предельное статическое напряжение сдвига – это напряжение, при котором начинают разрушаться структурные связи в системе и появляются признаки относительного перемещения ее структурных элементов.

Предельное динамическое напряжение сдвига – это напряжение, при котором происходит практически полное разрушение структуры системы.

### **Методика выполнения работы**

Для определения структурно-механических свойств сырьевых шламов широко используются вискозиметры РВ-8 системы профессора М.П. Воларовича. Вискозиметр состоит из внутреннего вращающегося цилиндра (ротора) ( $r = 1,6$  см) и внешнего неподвижного цилиндра (статора) ( $r = 1,9$  см), имеющих между собой зазор кольцевой формы с размером 0,3 см. Ротор приводится во вращение посредством системы, состоящей из вала, шкива ( $R = 2,23$  см), нити, блоков и груза. Для прекращения вращения применяют тормоз. Вращающийся цилиндр имеет на поверхности деления, по которым контролируют глубину его погружения в шлам.

Сырьевой шлам в количестве  $30 \text{ см}^3$  (в этом случае глубина погружения ротора в шлам составляет 7 см) заливают в тщательно вымытый и сухой внешний стакан, который вставляют в прорезь крышки и укрепляют его поворотом слева направо. После этого снова снимают нагруженный цилиндр, для того, чтобы по шкале внутреннего цилиндра точно определить глубину его погружения в шлам. Вновь закрепляют стакан и на обе чашки кладут минимальный одинаковый груз (например, по 1 г), закрепляют втулку шкива при помощи тормоза и наматывают нить, вращая шкив по часовой стрелке. Следят за тем, чтобы витки ложились по возможности параллельно друг другу.

Устанавливают стрелку вблизи какого-либо деления на лимбе и, опустив тормоз, приводят внутренний цилиндр во вращение, фиксируя время, в течение которого цилиндр совершит 4–6 оборотов. После окончания измерений закрепляют тормоз и наматывают нить. Измерение при каждой нагрузке проводят не менее трех раз. Опыты повторяют при постепенном увеличении груза на 2 г до тех пор, пока удастся достаточно точно фиксировать время целого числа оборотов. После окончания измерений снимают стакан, удаляют из него шлам, промывают водой, с ротора шлам удаляют влажной тряпкой, после чего оба цилиндра насухо протираются и оставляют прибор в собранном виде.

### Обработка результатов измерений

После усреднения полученных данных и расчета угловой скорости строится график зависимости скорости вращения  $N$  (об/с) от приложенной нагрузки  $P$  (г) (рис. 3).

Условный статический предел текучести  $Q_{\text{ст}}$  рассчитывается по формуле:

$$Q_{\text{ст}} = K(P_1 - P_0) \text{ дин/см}^2; 1 \text{ дин/см}^2 = 0,1 \text{ Па}.$$

Условный динамический предел текучести  $Q_{\text{д}}$  рассчитывается по формуле:

$$Q_{\text{д}} = K(P_3 - P_0) \text{ дин/см}^2.$$

Значение константы прибора  $K$  определяется по формуле:

$$K = \frac{R \cdot g}{2\pi r_1^2 h + \pi r_1^3 / 2},$$

где  $R$  – радиус шкива прибора, см;  $R = 2,23$  см;

$g$  – ускорение свободного падения,  $\text{см/с}^2$ ,  $g = 981 \text{ см/с}^2$ ;

$r_1$  – радиус внутреннего цилиндра, см;  $r_1 = 1,6$  см;

$h$  – глубина погружения внутреннего цилиндра в шлам, см.

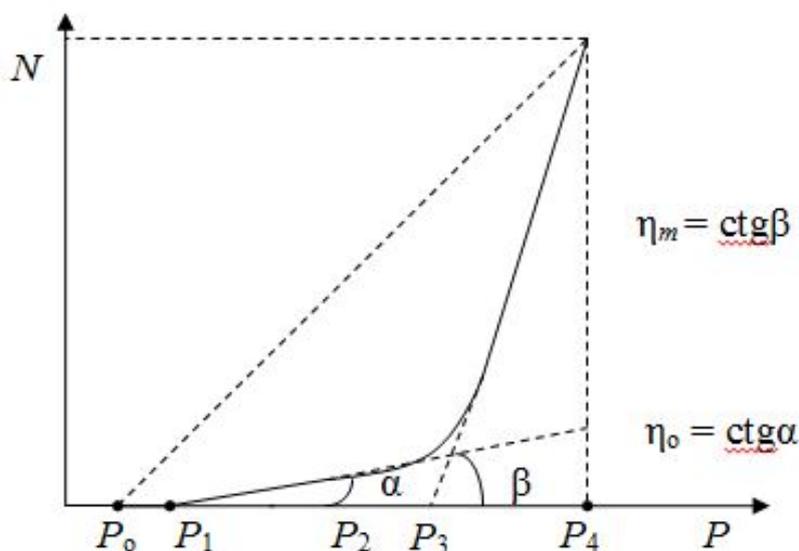


Рис. 3. Схема для расчета основных показателей структурно-механических свойств сырьевого шлама  $P_0$  – нагрузка, преодолевающая силу трения в подшипниках, г;  $P_1$  – условный статический предел текучести, г;  $P_2$  – условная граница практически неразрушенной структуры, г;  $P_3$  – условный динамический предел текучести, г;  $P_4$  – условная граница предельно разрушенной структуры, г;  $\eta_0$  – условная вязкость неразрушенной структуры;  $\eta_m$  – условная вязкость предельно разрушенной структуры

После подстановки цифровых значений в формулу, получим:

$$K = \frac{2187,63}{16,07h + 6,43}.$$

Условная вязкость неразрушенной структуры определяется по формуле:

$$\eta_0 = \text{ctg} \alpha = \frac{K_1(P_2 - P_1)}{N_2} \text{ пз}; 1 \text{ пз (пуаз)} = 0,1 \text{ Па}\cdot\text{с}.$$

Условная вязкость предельно разрушенной структуры определяется по формуле:

$$\eta_m = \text{ctg} \beta = \frac{K_1(P_4 - P_3)}{N_4} \text{ пз}.$$

Значение константы прибора  $K_1$  определяется по формуле:

$$K_1 = \frac{R \cdot g}{8\pi^2 \left( \frac{r_1^2 \cdot r_2^2 \cdot h}{r_2^2 - r_1^2} + \frac{r_1^3 \cdot r_2^3}{r_2^3 - r_1^3} \right)},$$

где  $r_2$  – радиус внешнего цилиндра, см.

Подставляя цифровые значения в эту формулу, получим:

$$K_1 = \frac{2187.63}{694h + 802}.$$

По найденным значениям пределов текучести и вязкости можно определить пластичность шлама по Воларовичу, характеризующую способность структур к восстановлению в процессе деформации.

Статическая пластичность шлама:

$$П_c = \frac{Q_{ст}}{\eta_0}, c^{-1}$$

Динамическая пластичность:

$$П_d = \frac{Q_d}{\eta_m}, c^{-1}.$$

Чем меньшими значениями  $П_c$  и, особенно,  $П_d$  будет обладать шлам, тем выше будет его устойчивость и текучесть.

### **Выводы по лабораторной работе**

Оценить полученные значения структурно-механических свойств шлама и какие меры необходимо предпринять для регулирования его свойств.

### **Лабораторная работа 23. Обжиг сырьевой смеси и получение портландцементного клинкера**

**Цель работы:** обжечь сырьевую смесь по заданному температурному режиму с максимальной температурой обжига 1450 °С.

#### **Общие положения**

Обжиг сырьевой смеси является важнейшей технологической стадией при производстве цемента. При термическом воздействии в сырьевой смеси происходит разложение глинистого и карбонатного компонентов, протекают реакции образования минералов клинкера в твердой фазе, а при появлении расплава, т. е. в присутствии жидкой фазы, образуется основной клинкерный минерал – трехкальциевый силикат. В результате обжига образуется качественно новый продукт – клинкер, качество которого зависит от полноты усвоения сырьевой смесью свободного оксида кальция и минерального состава.

#### **Методика выполнения работы**

Сухая сырьевая смесь в количестве 200–300 г увлажняется водой до 8–10 % и тщательно перемешивается. Из увлажненной смеси с помощью пресс-формы и гидравлического пресса изготавливаются брикеты цилиндрической формы.

дрической или кубической формы. Изготовленные брикеты помещаются в капсулы, изготовленные из высокоогнеупорных материалов – корунда, алунда, хромомagnesита. Для исключения возможного прилипания брикетов на дно капсулы предварительно насыпается монослоем хромомagnesитовая крошка с размером частиц 3–5 мм и на этот слой аккуратно устанавливаются брикеты с зазором между собой не менее 5 мм.

Капсулу с образцами желательно накрыть крышкой или пластинкой из огнеупорного материала, после чего он помещается в лабораторную печь с силитовыми нагревателями. При отсутствии капсул можно использовать корундовые тигли или плоские пластины из шамота или хромомagnesита толщиной 10–30 мм с обязательной подсыпкой хромомagnesитовой крошки. Режим нагрева определяется преподавателем, при этом время изотермической выдержки при температуре 1450 °С должно быть не менее 3–60 минут.

Температура в печи контролируется платино-платинородиевой термопарой. После изотермической выдержки капсулы или тигли с образцами извлекаются из печи с целью быстрого охлаждения клинкера от температуры 1300 °С для предотвращения распада  $C_3S$  и модификационного перехода  $\beta - C_2S \rightarrow \gamma - C_2S$ .

После остывания образцов клинкера проводится описание их внешнего вида: плотности спека, степени сохранности первоначальной формы, наличия оплавленных участков, вида и количества трещин, степени рассыпаемости (если наблюдается), характера окраски и ее однородности.

Полученный клинкер, упакованный в полиэтиленовый пакет, хранится в эксикаторе и используется в дальнейшем для определения в клинкере свободного оксида кальция этилово-глицератным способом, минерального состава клинкера методом рационального химического анализа (лаборатория по ХТВМ), рентгенофазового и минералогического анализов.

#### **Лабораторная работа 24. Микроскопическое исследование структуры клинкера**

**Цель работы:** ознакомиться с методикой изготовления аншлифов, дать общее описание микроструктуры клинкера и определить приблизительно содержание алита, белита и промежуточного вещества.

##### **Общие положения**

Микроскопический метод анализа, проводимый в лаборатории цементного завода, является одним из наиболее точных и оперативных методов контроля процесса получения клинкера и позволяет дать визу-

альную оценку характера образующей его микроструктуры. Этот метод анализа позволяет через 5–10 минут после изготовления шлифов установить причины нарушения технологического процесса.

### **Методика выполнения работы**

Отбираются образцы клинкера, имеющие плоскую исходную поверхность или поверхность излома и шлифуются на абразивном круге или наждачной шкурке до получения плоской поверхности. Затем берется стеклянная пластина размером 15×15 см или 20×20 см и на поверхность этой пластины наносится небольшое количество эльборовой или алмазной пасты. Предварительно отшлифованной поверхностью образец приводится в соприкосновение с пастой на стекле и, вручную, совершая круговые движения диаметром 3–6 см, производится дальнейшая шлифовка образца. После получения качественной гладкой поверхности шлифование продолжают на листе плотного ватмана с нанесенной шлифовальной пастой. Лист ватмана должен также находиться на стеклянной подложке или другой плоской поверхности. При совершении круговых движений с прижимом образца к шлифовальной поверхности происходит постепенное погружение абразивных частиц вглубь бумаги и при этом происходит как бы автоматическое уменьшение размера абразивных частиц пасты, что позволяет достичь достаточно высокой чистоты обработки поверхности. Полировку поверхности аншлифа до зеркального блеска можно проводить на чистом листе ватмана, либо на куске фетровой ткани с использованием в качестве абразивного материала оксида хрома или пасты ГОИ.

В случае если на поверхности аншлифа под микроскопом наблюдается сетка царапин или недостаточное качество полировки, то процесс полировки продолжают на куске фетровой ткани с оксидом хрома, а затем на куске такой же ткани без оксида хрома, в течение 10–15 мин. Приготовленный шлиф тщательно промывают в нейтральной жидкости (керосин, этиловый спирт), подсушивают на воздухе и протравливают в 0,25 % спиртовом растворе уксусной кислоты.

Исследования микроструктуры клинкера проводится в отраженном свете на металлографическом микроскопе МИМ-8. Если полированные шлифы хорошо приготовлены и протравлены, то в отраженном свете можно легко распознать все минералы клинкера. Так, обработанные в вышеназванном травителе кристаллы алита приобретают голубоватую окраску, белита – буроватую, а промежуточное вещество остается светлым. Различие минералов по окраске облегчает их идентификацию.

При исследовании аншлифов в отраженном свете хорошо просматривается кристаллическая структура клинкера и отчетливо можно наблюдать поры размером более 5 мкм.

Свободный оксид кальция наблюдается и без травления в виде округлых зерен. После травления шлифа водой свободные CaO и MgO выявляются более отчетливо.

Полированные аншлифы можно травить одним сильнодействующим травителем для выявления одной или двух интересующих фаз, но применяется и последовательное травление. Если вначале шлиф протравить дистиллированной водой, то можно выявить свободную CaO, затем, воздействуя на шлиф 10 % раствором NH<sub>4</sub>Cl, определяют кристаллы алита и белита и, после обработки шлифа 10 % водным раствором KOH можно определить стеклофазу клинкера.

Подсчет количества минералов лучше проводить по площади с использованием сетчатого окуляр-микрометра. Вся площадь сетчатого окуляр-микрометра состоит из 400 клеток (20x20). Если на долю одного минерала приходится, например, 80 клеток, то его содержание на данном участке шлифа равно:

$$X = 80 \cdot 100 / 400 = 20 \% .$$

Подобным образом вычисляется содержание других минералов. Вычислив процентное содержание каждого минерала на всех участках шлифа, подвергнутых просчету, находят среднее значение искомой величины.

Общая структура шлифа должна быть описана и зарисована с указанием размеров кристаллов, характера их распределения по плоскости шлифа.

При описании исследуемого шлифа необходимо отметить следующие характеристики:

- 1) четкая или нечеткая кристаллизация минералов;
- 2) равномерность зернистости структуры;
- 3) равномерность распределения кристаллов алита, белита и промежуточного вещества по площади клинкера;
- 4) фиксируется ли наличие свободного CaO ;
- 5) характеристика кристаллов алита, форма и размер кристаллов, количество алита;
- 6) характеристика кристаллов белита, форма и размер кристаллов, количество белита;
- 7) характеристика промежуточного вещества, его количество в клинкере.

### **Выводы по лабораторной работе**

Дается оценка свойств полученного клинкера.

## Лабораторная работа 25. Рентгенофазовый анализ клинкера

**Цель работы:** провести рентгеновскую съемку клинкера, получить рентгенограмму и расшифровать ее.

### Общие сведения

Рентгенофазовый анализ является универсальным и наиболее совершенным методом исследования различных по природе материалов, позволяющий определить не только качественный и количественный состав, но и определить строение кристаллической решетки индивидуальных минералов и соединений. Кристаллы каждого химического соединения дают сугубо индивидуальную рентгенограмму с характерными значениями межплоскостных расстояний и определенной интенсивностью соответствующих отражений. Это обстоятельство лежит в основе фазового анализа технических продуктов. Качественный фазовый анализ проводится путем сравнения дифракционных отражений и их интенсивности исследуемого вещества с табличными данными. Идентификация фазы считается достаточно надежной, если на рентгенограмме имеется не менее трех наиболее интенсивных дифракционных отражений этой фазы. Это особенно важно иметь в виду при расшифровке рентгенограмм смеси минералов, когда возможно совпадение ряда отражений.

### Методика выполнения работы

Рентгеновский анализ выполняется на установке ДРОН-3М. Исследуемый клинкер усредняется, и от него отбирается проба в количестве 20–25 г, которая измельчается в металлической ступке в мелкую крупку. После усреднения крупки от нее отбирается 5–7 г материала, который измельчается в агатовой ступке с периодическим отсевом на сите № 006 при помощи мягкой кисточки. Непросеянный остаток на сите вновь растирается и просеивается до полного прохождения исходной пробы материала. Тонкодисперсный порошок клинкера (< 60 мкм) необходимо хранить до анализа в пробирке, закрытой резиновой или корковой пробкой.

Проба исследуемого вещества слегка смачивается глицерином и набивается в кювету, изготовленную из кварцевого стекла и имеющую диаметр 20–25 мм с углублением на одной из плоскостей до 3 мм. Набивка проводится постепенно, слоями, до полного заполнения углубления в кювете, после чего поверхность исследуемого материала тщательно выравнивается так, чтобы плоскости материала и буртика кольца кюветы совпадали.

Заполненная материалом кювета устанавливается в держатель образца гониометра, где производится облучение материала рентгеновскими лучами с определенной длиной волны при переменном угле падения. Отраженное материалом излучение фиксируется ионизационной камерой, полученный импульс преобразуется в сигнал с определенным напряжением, регистрируемым самопишущим потенциометром. Полученная в результате съемки рентгенограмма представляет собой ломаную линию с резко выделяющимися на ней пиками – дифракционными отражениями. Одновременно с записью рентгенограммы самописец автоматически наносит штриховые линии угловых координат дифракционных отражений. По угловым координатам этих отражений определяются значения межплоскостных расстояний в кристаллической решетке исследуемого материала.

Качественный рентгенофазовый анализ материала производится путем сравнения межплоскостных расстояний и интенсивности отражений на полученной рентгенограмме с табличными данными для минералов, входящих в состав клинкера. Результаты расшифровки рентгенограммы представляются в виде следующей таблицы:

Таблица 10

№ пика	2 $\Theta$ , град	$\Theta$ , град	I, мм	I <sub>0</sub>	d/n, Å	C <sub>3</sub> S		$\beta$ -C <sub>2</sub> S		C <sub>3</sub> A		C <sub>4</sub> AF	
						d/n, Å	I <sub>0</sub>	d/n, Å	I <sub>0</sub>	d/n, Å	I <sub>0</sub>	d/n, Å	I <sub>0</sub>

$$I_0 = I/I_{\max} \cdot 100$$

### Выводы по лабораторной работе

По результатам расшифровки рентгенограммы делается вывод о фазовом составе клинкера с обязательным указанием межплоскостных расстояний наиболее интенсивных дифракционных отражений для каждого клинкерного минерала

### Лабораторная работа 26. Исследование процесса гидратации цемента

**Цель работы:** исследовать кинетику гидратации и твердения цемента с использованием объемного фазового состава экспериментальных объектов исследования.

#### Общие положения

Система цемент – вода является типичной гетерогенной системой, состоящей из трех фаз: твердой, жидкой и газообразной, что в значительной мере усложняет контроль за развитием процессов гидратации и твер-

дения. Многофакторный эксперимент при исследовании этих процессов приводит к искажению его результатов в непредсказуемом направлении при незначительном изменении любого фактора. Поэтому, исследуя проблемы гидратации, твердения, формирования структуры и прочности цементного камня, необходимо минимизировать количество факторов или зависимых переменных путем исключения несущественных и оперировать основными, к числу которых следует отнести объемные концентрации (ОК) твердой ( $K_T$ ), жидкой ( $K_{ж}$ ) и газовой ( $K_G$ ) фаз. Основанием для их использования является закон постоянства объемного фазового состава дисперсных систем, по которому, независимо от вида дисперсной системы или типа образующейся структуры, вида энергетического воздействия на систему, в любой момент времени, сумма объемных долей твердой, жидкой и газовой фаз есть величина постоянная и равна единице:

$$K_{T_1} + K_{ж_1} + K_{G_1} = K_{T_2} + K_{ж_2} + K_{G_2} = 1,$$

где  $K_{T_1}$ ,  $K_{ж_1}$ ,  $K_{G_1}$  – соответственно объемные доли фаз системы в исходном состоянии;  
 $K_{T_2}$ ,  $K_{ж_2}$ ,  $K_{G_2}$  – объемные доли фаз в промежуточном или конечном состоянии системы.

При изготовлении экспериментальных объектов необходимо, чтобы при любой возможной концентрации твердой фазы, эти объекты были двухфазными и не содержали газовой фазы. Максимальное достижение такого состояния системы цемент-вода возможно при компрессионном уплотнении предварительно увлажненного цемента до двухфазного, водонасыщенного состояния при давлениях, исключающих отжатие жидкой фазы из системы (критическая плотность), либо путем капиллярной пропитки предварительно уплотненного до заданной плотности слоя сухого или слегка увлажненного ( $B/C = 0,8-0,9$ ) цемента.

Получаемые такими способами объекты исследования обладают фиксированными характеристиками исходной структуры, изменение которых можно контролировать на любой стадии развития процессов гидратации и твердения цемента.

Сравнение объемного фазового состава начального и конечного состояния системы цемент-вода позволяет весьма наглядно представить особенности формирования структуры цементного камня и интенсивность протекающих процессов гидратации и твердения с помощью следующих соотношений:

1) степень гидратации цемента  $\alpha_r$ :

$$\alpha_r = (K_{ж_1} - K_{ж_2}) / K_{ж_1} \text{ отн.ед.} \quad (1)$$

2) степень заполнения свободного порового пространства  $(1 - K_{T_1})$  в цементном камне продуктами гидратации ( $N$ ) или объемная концентрация новообразований:

$$N = (K_{T_2} - K_{T_1}) / (1 - K_{T_1}) \text{ отн.ед.} \quad (2)$$

3) структурно-энергетический параметр  $n$ , характеризующий интенсивность протекания процессов гидратации:

$$n = \frac{K_{T_2}}{1 - K_{T_2}} \bigg/ \frac{K_{T_1}}{1 - K_{T_1}} \quad (3)$$

4) степень перестройки структуры  $\alpha_n$ :

$$\alpha_n = \frac{n_i - n_1}{n_i} = \frac{n_i - 1}{n_i} \text{ отн.ед.}, \quad (4)$$

где  $n_i$  – текущее значение параметра  $n$  в различные сроки твердения;

$n_1$  – начальное значение параметра  $n$ ;  $n_1 = 1$ .

В формулах (2–4) значения  $K_{T_1}$  характеризует ОК твердой фазы в исходных образцах, а  $K_{T_2}$  – ОК твердой фазы в цементном камне:

$$K_{T_1} = \rho_c / \rho_n, \quad K_{T_2} = \rho_c^r / \rho_n^r,$$

где  $\rho_c$  – кажущаяся плотность слоя сухого цемента, г/см<sup>3</sup>;

$\rho_n$  – истинная плотность цемента, г/см<sup>3</sup>;

$\rho_c^r$  – кажущаяся плотность гидратированных образцов в сухом состоянии, г/см<sup>3</sup>;

$\rho_n^r$  – истинная плотность гидратированного цемента в сухом состоянии, г/см<sup>3</sup>.

Разность значений  $(K_{T_1} - K_{T_2})$  показывает увеличение ОК твердой фазы при гидратации цемента. Параметр  $n$  имеет четкий физический смысл и показывает, во сколько раз относительное изменение ОК твердой фазы больше относительного изменения свободного порового пространства при переходе системы из начального в конечное состояние. При отсутствии изменений в системе  $n = 1$ , при уплотнении системы  $n > 1$ , при расширении  $n < 1$ .

Развитие процессов гидратации и твердения в системе цемент-вода сопровождается уменьшением свободного порового пространства ( $\Pi = 1 - K_{T_1}$ ) и уплотнением системы ( $n > 1$ ), причем структурные характеристики конечного состояния  $(K_{T_2}, \Pi_2)$  предопределяется не толь-

ко их значением в начальном состоянии ( $K_{T_1}, P_1$ ), но и минералогическим составом цемента (химический потенциал системы), его дисперсностью и грансоставом (свободная энергия поверхности), а также условиями и сроками твердения системы.

Таким образом, изготавливая образцы с начальным значением  $K_{T_1}$ , можно в любое время их твердения определить значения  $K_{T_2}$  и получить весьма ценную информацию о протекании процессов гидратации и твердения любых разновидностей цементов или других вяжущих материалов. Используя вышеизложенные методику исследований и контролируемые параметры, можно оценить влияние различных добавок, вводимых в состав цемента или системы цемент-вода и построить фазовую диаграмму процессов гидратации и твердения в тройной системе координат.

### Методика выполнения работы

Для выполнения работы необходимо взять примерно 1 кг предварительно высушенного при температуре 50–60 °С цемента и, используя пресс-форму, методом прессования изготовить образцы цилиндрической ( $d = h$ ) или кубической формы.

Изготовление образцов можно проводить двумя способами. По первому способу увлажненная до 8–10 % навеска цемента засыпается в пресс-форму и уплотняется на прессе до состояния, обеспечивающего сохранность образцов при извлечении из пресс-формы. На каждый контрольный срок твердения изготавливается по два образца. Затем изготавливается необходимое количество образцов при другом удельном давлении прессования с целью получения более плотных образцов. Значения удельных давлений прессования записываются в рабочем журнале. После изготовления образцы устанавливаются аккуратно на плоскую керамическую подложку, помещенную в емкость с налитой водой до уровня, не достигающего до верхней плоскости подложки. За счет капиллярных сил происходит насыщение образцов водой в течение примерно 30–60 минут до определенных значений.

Для определения абсолютной влажности образцов после пропитки дополнительно изготавливается по одному образцу при тех же давлениях прессования. Влажность образцов после пропитки определяется весовым методом на аналитических весах. Все пропитанные водой образцы устанавливаются на стеклянную пластину и помещаются в ванну с гидравлическим затвором.

По второму способу образцы изготавливаются из навесок цемента, предварительно увлажненного до заданных значений влажности в интервале  $W_{\text{агс}} = 14\text{--}20 \%$ , ( $В/Ц = 0,14 - 0,2$ ). При этом способе давление

прессования предопределяется влажностью цемента, т. е., чем выше влажность исходного цемента, тем ниже необходимое давление для достижения критической плотности образцов, при которой уплотняемый материал достигает водонасыщенного состояния. Такое состояние можно определить по моменту появления жидкости в отверстии диаметром 3 мм, просверленном в матрице пресс-формы перпендикулярно направлению действия силы уплотнения. Влажность образцов после прессования также определяется на контрольных образцах. После изготовления образцов с различной исходной влажностью при соответствующих давлениях прессования они также помещаются в ванну с гидравлическим затвором.

По известной начальной массе влажных образцов и их объему определяется плотность влажных образцов и рассчитывается плотность сухих образцов и исходное значение концентрации твердой фазы  $K_{T_1}$ :

$$\rho_{\text{вл}} = \frac{m_{\text{вл}}}{V_{\text{вл}}} \text{ г/см}^3; \rho_{\text{сух}} = \frac{\rho_{\text{вл}}}{1 + W_A} \text{ г/см}^3; K_{T_1} = \frac{\rho_{\text{сух}}}{\rho_{\text{ист}}} \text{ отн.ед.},$$

где  $m_{\text{вл}}$  – масса влажного образца, г;

$V_{\text{вл}}$  – объем влажного образца, см<sup>3</sup>;

$W_A$  – абсолютная влажность образца, отн. ед.;

$\rho_{\text{ист}}$  – истинная плотность цемента, г/см<sup>3</sup>.

Объемное содержание жидкости определяется по формуле:

$$K_{Ж_1} = W_A \cdot \rho_{\text{сух}};$$

После твердения в течение определенного срока (3, 7, 14, 28 суток) из ванны извлекается по два образца на каждое значение  $K_{T_1}$  и определяются их характеристики в следующей последовательности:

1) определяется масса  $m_{\text{вл}}$ , объем  $V_{\text{вл}}$  и плотность  $\rho_{\text{вл}}$  влажных образцов;

2) определяется прочность образцов при сжатии;

3) разрушенные образцы дополнительно измельчаются в металлической или фарфоровой ступке (без растирания) до размера частиц крупки менее 3 мм;

4) отбирается представительная проба для определения свободной воды по изменению массы навески  $\Delta m_1$  при сушке при  $t = 70\text{--}80$  °С до постоянного веса.

$$W_c = \Delta m_1 / m_{\text{сух}} \text{ отн.ед.};$$

5) определяются плотность сухого гидратированного образца и объемное содержание свободной влаги:

$$\rho_{\text{сух}}^{\text{г}} = \frac{\rho_{\text{вл}}}{1 + W_{\text{с}}} \text{ г/см}^3; K_{\text{ж}_2} = W_{\text{с}} \cdot \rho_{\text{сух}}^{\text{г}} \text{ отн.ед.};$$

6) отбирается проба для определения потери массы  $\Delta m_2$  при прокаливании до 600 °С и определяется общая влажность образцов:

$$W_{\text{общ}} = \frac{\Delta m_2}{m_{\text{прок}}} \text{ отн.ед.};$$

7) определяется содержание химически связанной воды:

$$W_{\text{х.с.}} = W_{\text{общ}} - W_{\text{с}} \text{ отн.ед.};$$

Все эти виды влаги можно определить и по результатам термовесового анализа.

8) отбирается представительная проба для определения истинной плотности сухого гидратированного цемента. Проба помещается в фарфоровую ступку, смачивается небольшим количеством абсолютного этилового спирта и измельчается раздавливанием до максимально тонкого состояния. После этого измельченный материал высушивается при температуре 70–80 °С, и после охлаждения берется навеска для определения истинной плотности сухого гидратированного цемента пикнометрическим методом.

9) производится расчет объемного содержания твердой фазы  $K_{\text{т}_2}$  в сухом гидратированном цементе:

$$K_{\text{т}_2} = \frac{\rho_{\text{сух}}^{\text{г}}}{\rho_{\text{ист}}^{\text{г}}} \text{ отн.ед.};$$

10) по формулам (2–4) определяются основные параметры гидратации и твердения цемента.

Аналогично определяются параметры твердеющей системы цемент-вода через другие сроки твердения.

### Построение фазовой диаграммы процесса гидратации и твердения цемента

Изменение фазового состава твердеющей системы цемент-вода можно представить графически в виде фазовой диаграммы в тройной системе координат (концентрационный треугольник)  $K_{\text{т}} - K_{\text{ж}} - K_{\text{г}}$ .

Построение фазовой диаграммы (рис. 4):

1. Вычерчивается равносторонний треугольник, каждая сторона которого разбивается на 10 равных частей и наносится координатная сетка. Вершины треугольника обозначаются: верх –  $K_{\text{т}}$ , левый угол –  $K_{\text{ж}}$ , правый угол –  $K_{\text{г}}$ .

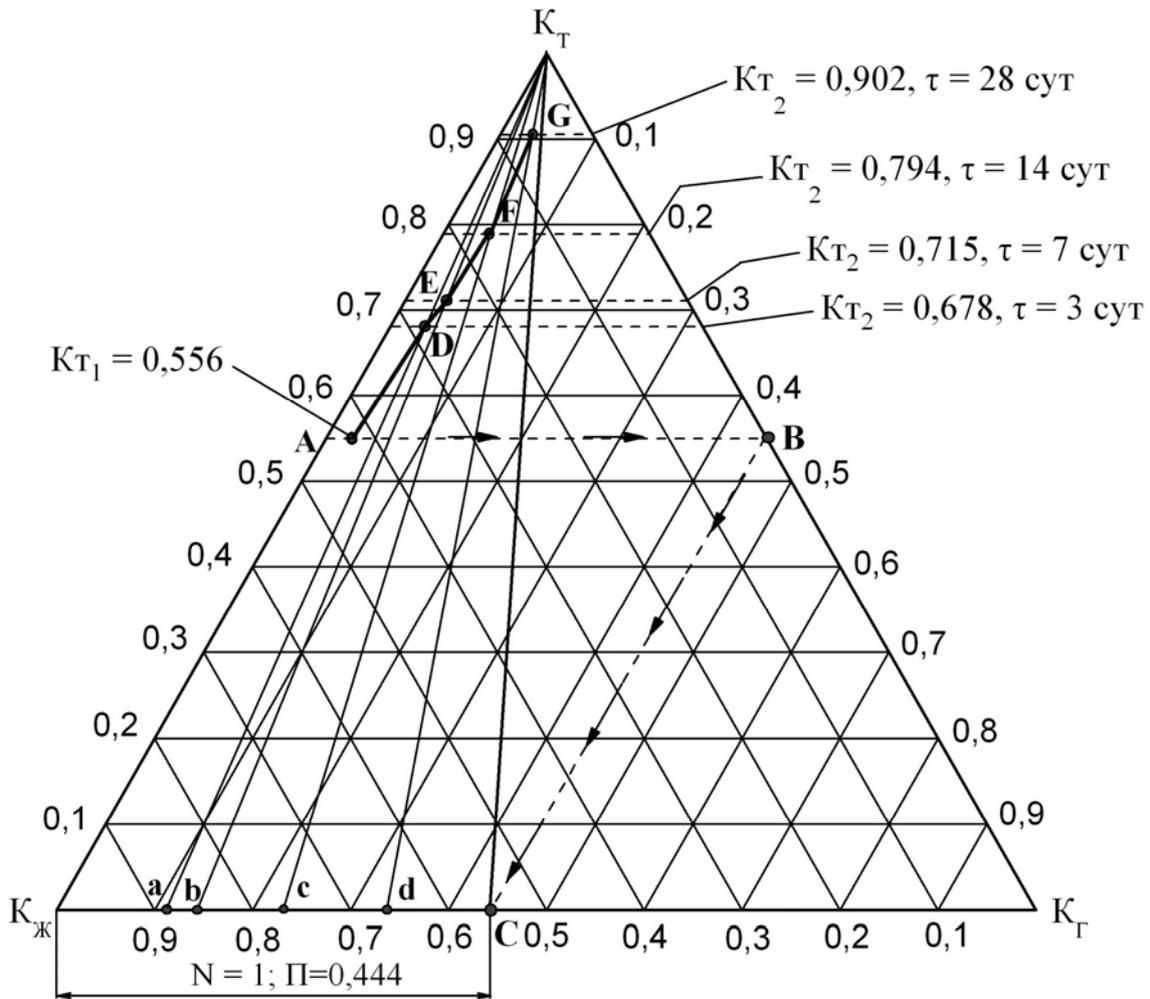


Рис. 4. Схема построения фазовой диаграммы процессов гидратации и твердения цемента

1. По известным значениям  $K_{T_1}$ ,  $K_{Ж_1}$ ,  $K_{Г_1}$  находится точка начального фазового состава. Если сумма  $K_{T_1} + K_{Ж_1} = 1$ , то искомая точка располагается на стороне треугольника  $K_T - K_{Ж}$  (т. А).

2. Из точки пересечения линии  $K_{T_1} = const$  со стороной треугольника (т. В) проводится прямая, параллельная линии  $K_T - K_{Ж}$  до пересечения со стороной  $K_{Ж} - K_{Г}$  (т. С). Отрезок  $K_{Ж} - С$  на стороне  $K_{Ж} - K_{Г}$  характеризует величину порового пространства ( $\Pi_1 = 1 - K_{T_1}$ ) образцов в исходном состоянии, а линия, соединяющая вершину треугольника  $K_T$  с точкой С представляет собой геометрическое место точек с постоянным значением отношения  $K_{T_1} / \Pi_1$ .

3. При известном значении  $K_{T_2}$  (3 суток твердения) проводится линия  $K_{T_2} = const$ , определяется значение  $\Delta K_T = K_{T_2} - K_{T_1}$  и полученное значение  $\Delta K_T$  откладывается от вершины  $K_{ж}$  на линии  $K_{ж} - K_{г}$  с соблюдением масштаба. Соединяя полученную конечную точку отрезка с вершиной  $K_T$  вспомогательной линией, получим на линии  $K_{T_2} = const$  точку пересечения этих линий, характеризующую фазовый состав образца через 3 суток твердения. Аналогично определяются точки фазового состава в последующие сроки твердения.

4. Линия, соединяющая исходную точку  $K_{T_1}$  с точками  $K_{T_2}$  через 3, 7, 14, 28 суток твердения является фазовой диаграммой процессов гидратации и твердения цемента.

## Физико-механические свойства цемента

Цемент – это обобщенное название большой группы минеральных вяжущих материалов, обладающих способностью взаимодействовать с водой с образованием прочного камневидного тела – цементного камня. Благодаря своим резко выраженным гидравлическим свойствам цементы широко используются в строительстве при приготовлении растворов и бетонов, изготовлении различных строительных изделий и композиционных материалов. Наиболее широкое распространение в строительстве получили портландцемент без добавок, портландцемент с минеральными добавками, шлакопортландцемент, пуццолановый портландцемент и глиноземистый цемент.

Определение физико-механических свойств цемента является завершающей стадией контроля производства на современном цементном заводе и производится в центральной заводской лаборатории, которая в своей работе по определению качества цемента руководствуется Государственными Стандартами (ГОСТ 310-85, ГОСТ 10178-85 и др.). ГОСТ – это важнейший документ, в котором жестко регламентируются требования по составу и свойствам цемента, *методам испытаний* и правилам приемки.

**Испытания** – это экспериментальное определение значений показателей качества продукции, т. е. количественной характеристики ее свойств, обеспечивающих возможность эффективного использования продукции в заданных условиях.

Чтобы исключить случайности и повысить надежность испытаний цементов, их испытывают дважды – при отгрузке с цементного завода и при приемке на месте его использования. Цементный завод на основании проведенных испытаний цемента составляет паспорт на каждую отгружаемую партию цемента, в котором указываются основные характеристики свойств цемента, гарантируемые заводом и соответствующие требованиям ГОСТ.

### Лабораторная работа 27. Определение тонкости помола цемента

**Цель работы:** определить остаток на сите № 008 при просеивании цемента и сделать вывод о его дисперсности.

#### Общие положения

Тонкость помола, дисперсность и гранулометрический состав цемента являются важнейшими технологическими параметрами производства цемента. От тонкости помола зависят такие свойства цемента, как нормальная плотность цементного теста, скорость набора прочности и

марочная прочность цемента. Взаимодействие цемента с водой протекает на поверхности раздела фаз и чем больше будет эта поверхность, тем интенсивнее будут протекать процессы гидратации и твердения.

Помол цемента осуществляют в шаровых мельницах, и на этот процесс затрачивается большое количество электроэнергии. Для большинства заводов средний удельный расход электроэнергии на помол составляет до 40 кВт·ч на тонну цемента. Высокий расход энергии накладывает свои ограничения на тонкость помола цемента. Согласно ГОСТ 10178-85, тонкость помола цемента должна быть такой, чтобы при просеивании его через контрольное сито с сеткой № 008 (размер ячейки сита 80 мкм) проходило не менее 85 % пробы, взятой для просеивания, а остаток на этом сите был не более 15 %. Такая дисперсность цемента характеризуется величиной его удельной поверхности в пределах 2800–3200 см<sup>2</sup>/г (280–320 м<sup>2</sup>/кг).

Сильное влияние на основные строительно-технические свойства цемента оказывает его гранулометрический (зерновой) состав, который наиболее точно можно определить с помощью седиментационного метода анализа.

#### **Методика выполнения работы**

Для выполнения работы необходимо иметь следующие приборы, приспособления и материалы: сито с сеткой № 008 с дном и крышкой, технические весы с разновесом, сушильный шкаф, фарфоровую чашку, часы, эксикатор, лист белой бумаги, мягкую волосяную кисточку, прибор для просеивания, среднюю пробу используемого цемента.

Сетка контрольного сита должна быть хорошо натянута и плотно зажата в цилиндрической обойме диаметром 10–15 см. Перед испытанием сито тщательно очищают мягкой кистью, моют, сушат – сито должно быть совершенно сухим и чистым.

Пробу используемого цемента в количестве около 100 г помещают в фарфоровую чашку и высушивают в сушильном шкафу при температуре 105–110 °С в течение 1 часа. Чашку с высушенной пробой переносят в эксикатор с хлористым кальцием и охлаждают до температуры помещения 20±3°С. На технических весах отвешивают навеску в 50 г с точностью до ±0,1 г. Навеску высыпают на сито с доньшком, сито закрывают крышкой и цемент просеивают вручную или весь комплект устанавливают в прибор для механического просеивания.

При ручном просеивании комплект встряхивают возвратно-поступательными движениями, держа сито в наклонном положении и постепенно поворачивая его вокруг вертикальной оси.

Через 5–7 мин просеивание прекращают, доньшко осторожно снимают и высыпают на листок бумаги прошедший через сито цемент. Для того чтобы уменьшить забивание сетки, ее прочищают с нижней стороны мягкой кистью, при этом сито держат горизонтально, иначе цемент может высыпаться через бортик сита. После прочистки сетки сито вновь вставляют в доньшко и продолжают просеивание.

Для проверки тщательности просеивания снимают крышку, вынимают сито с содержащимся в нем остатком и просеивают остаток над листом глянцевой бумаги или кальки в течение 1 мин. Просеянные на листок бумаги частицы цемента собирают и взвешивают. Просеивание цемента считают законченным, если при контрольном просеивании на листок бумаги сквозь сито проходит не более 0,05 г цемента.

Остаток цемента из сита высыпают в фарфоровую чашку и взвешивают на технических весах с точностью до 0,01 г. Разность между массой чашки с остатком и массой пустой чашки дает массу остатка. Тонкость помола цемента определяется отношением массы остатка на сите № 008 к первоначальной массе просеиваемой пробы и выражается в процентах с точностью до 0,1 %. Требования ГОСТов к тонкости помола различных цементов следующие:

- портландцемент, шлакопортландцемент, пуццолановый портландцемент и их разновидности – не более 15 %;
- белый портландцемент – не более 12 %;
- тампонажный портландцемент – не более 15 %;
- портландцемент для производства асбестоцементных изделий – не более 12 % и не менее 7 %;
- глиноземистый цемент – не более 10 %;
- кислотоупорный кварцевый кремнефтористый цемент – не более 10 %.

Результаты испытаний записывают по форме, представленной в таблице:

Таблица 11

Дата	Вид цемента	Масса исходной навески цемента, г	Масса пустой чашки, г	Масса чашки с остатком, г	Масса остатка, г	Тонкость помола цемента, %

По результатам испытаний делают необходимые **выводы** о дисперсности цемента и дают прогноз о его строительно-технических свойствах.

## Лабораторная работа 28. Определение нормальной густоты цементного теста

**Цель работы:** определить нормальную густоту цементного теста.

### Общие положения

Цементным тестом называется смесь цемента с водой. В зависимости от состава цемента, тонкости его помола, вида и количества добавок необходимо различное количество воды для приготовления теста определенной густоты (пластичности, текучести, удобоукладываемости). Поэтому необходимо определять оптимальное соотношение между цементом и водой, обеспечивающее нормальную густоту цементного теста (НГЦТ). Определение НГЦТ должно предшествовать определению сроков схватывания, равномерности изменения объема и прочностных свойств цемента. Вместе с тем, определение НГЦТ имеет и самостоятельное значение, так как характеризует водопотребность вяжущего материала, являющуюся важным показателем.

Обычно для протекания химических реакций гидратации цементов требуется значительно меньшее количество воды, чем для получения теста нормальной густоты.

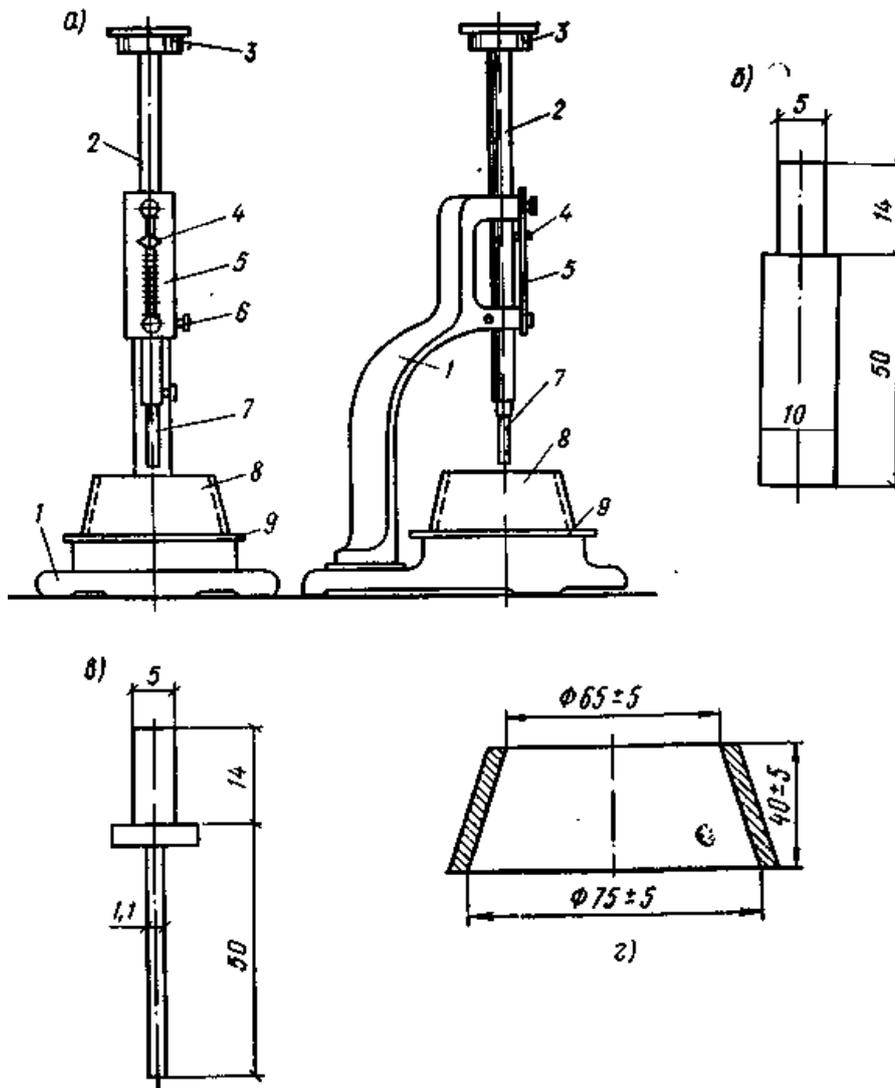
Чем меньше берется воды для получения удобообрабатываемого раствора нормальной густоты, тем выше будет прочность затвердевшего вяжущего. Этим объясняется стремление к понижению водопотребности цемента путем введения различных добавок или другими способами.

Нормальной густотой цементного теста называется такая его консистенция, при которой пестик прибора Вика, погружаемый в кольцо, заполненное тестом, не доходит на 5–7 мм до пластины, на которой установлено кольцо. Внешне тесто нормальной густоты представляет собой вязкую подвижную массу, которая не рассыпается, обладает хорошей связностью и не расслаивается.

НГЦТ характеризуется процентным содержанием воды от массы цемента с точностью до 0,25 % и для различных видов цемента находится в пределах 23–28 %.

### Определение нормальной густоты цементного теста при ручном перемешивании

Для выполнения работы необходимо иметь прибор Вика с пестиком, весы технические с разновесом, колбу с водой, стаканчик для воды, металлическую чашку для приготовления цементного теста, металлическую лопатку для перемешивания цементного теста, часы, лабораторный нож, среднюю пробу цемента, машинное масло.



*Рис. 5. Прибор Вика*

*а – вид спереди и сбоку; б – пестик; в – стальная игла; г – кольцо;  
 1 – металлическая станина; 2 – подвижный стержень; 3 – площадка  
 для дополнительного груза; 4 – указатель; 5 – шкала; 6 – зажимной винт;  
 7 – пестик или стальная игла; 8 – кольцо; 9 – стеклянная пластинка*

Прибор Вика (рис. 5) состоит из металлической станины 1, подвижного металлического стержня 2, который может свободно перемещаться в обойме станины. Для закрепления стержня на требуемой высоте служит зажимной винт 6. Стержень снабжен указателем 4 для отсчета его перемещений относительно шкалы 5, которая имеет цену деления шкалы 1 мм. Общая масса всей перемещающейся части прибора –  $300 \pm 2$  г. При определении НГЦТ в нижнюю часть стержня 2 вставляют металлический цилиндр – пестик 7 (рис. 5, б), изготовленный из нержавеющей стали и имеющий полированную поверхность. Кольцо для укладки цементного теста (рис. 5, в) изготавливается из нержавеющей стали или пластмассы.

Перед испытанием следует проверить, свободно ли опускается стержень прибора Вика. Для этого пестик 7 приводят в соприкосновение с пластинкой 9, на которой установлено кольцо 8, и проверяют нулевое показание стрелки прибора. Если указатель отклоняется от нуля, шкалу прибора соответствующим образом передвигают. Кольцо и пластинку смазывают тонким слоем машинного масла.

### Методика выполнения работы

На технических весах отвешивают 400 г цемента с точностью до 1 г. Затем в стаканчике, предварительно смоченном водой, взвешивают воду с точностью до 0,5 г. При первом определении воду берут в количестве, равном 24–25 % от массы цемента, т. е. 96–100 г (см<sup>3</sup>).

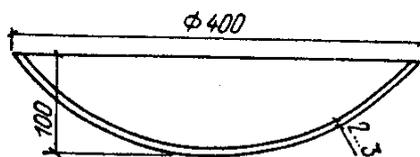


Рис. 6. Чашка для затворения цементного теста

Навеску цемента высыпают в металлическую чашку (рис. 6.), которую предварительно протирают влажной тканью. Цемент разравнивают и делают в середине углубление для воды. В это углубление выливают воду в один прием и засыпают его цементом с помощью лопатки (рис. 7).

На наручных часах засекают время. Через 30 сек после засыпки цемента в углубление, смоченной лопаткой сначала осторожно перемешивают цемент и воду, а затем энергично растирают тесто лопаткой попеременно во взаимно перпендикулярных направлениях. В процессе растирания левой рукой часто поворачивают чашку (каждый раз на пол-оборота), а правой рукой растирают лопаткой цементное тесто при каждом повороте. Продолжительность перемешивания и растирания цемента с водой – 5 мин с момента заливки воды.

Сразу после окончания перемешивания кольцо 8, помещенное на стеклянную пластинку 9, наполняют в один прием цементным тестом и 5–6 раз встряхивают его, постукивая пластинку о стол. После этого ножом, протертым влажной тканью, срезают избыток теста, выравнивая его поверхность с краями кольца. Кольцо 8 с тестом и стеклянной пластинкой 9 помещают на станине 1 прибора так, чтобы пестик 7 находился по центру кольца. Пестик прибора приводят в соприкосновение с поверхностью теста и закрепляют стержень 2 зажимным винтом 6. Затем быстро отвинчивают зажимной винт 6, освобождают стержень и дают возможность пестика свободно погружаться в тесто.

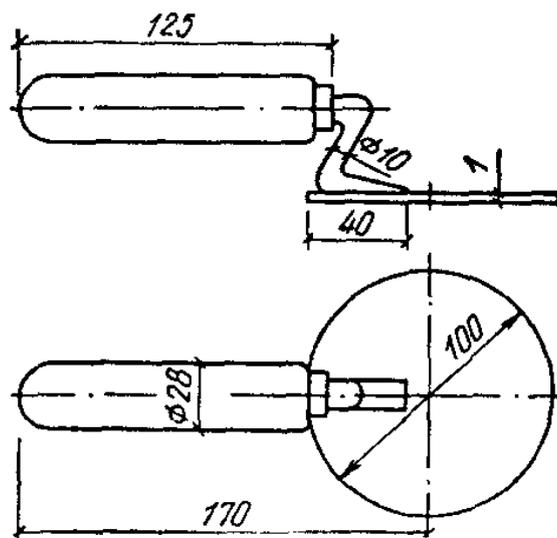


Рис. 7. Лопатка для перемешивания цемента

Одновременно засекают время и через 30 сек с момента освобождения стержня производят отсчет погружения пестика в тесто по шкале. Кольцо с тестом при определении не должно подвергаться толчкам. Если пестик опускается ниже 5 мм или выше 7 мм от поверхности пластинки, что видно по указателю на шкале, необходимо изменить количество воды и вновь затворить тесто, добиваясь такого погружения пестика, чтобы расстояние его конца от пластинки составило 5–7 мм (глубина погружения пестика – 33–35 мм).

Количество добавляемой воды, необходимое для получения цементного теста нормальной плотности, выражают в процентах от массы цемента и определяют с точностью до 0,25 %. Результаты определения записывают по форме, представленной в табл. 12.

При приготовлении цементного теста для определения нормальной плотности важной операцией является равномерное растирание теста и точное время перемешивания.

Таблица 12

Номер отсчета	Вид цемента	Количество цемента, г	Количество воды, г	Показание стрелки прибора Вика	Нормальная плотность ЦТ, %
1	2	3	4	5	6

При ручном перемешивании этого трудно достичь, поэтому в заводских лабораториях пользуются механизированным способом приготовления цементного теста с помощью специальной мешалки.

## Лабораторная работа 29. Определение сроков схватывания цементного теста

**Цель работы:** определить время начала и конца схватывания цементного теста нормальной густоты.

### Общие положения

Вследствие достаточно высокой гидравлической активности цемента, цементное тесто обладает свойством достаточно быстро загустевать и схватываться. Растворы и бетоны, приготовленные на основе цемента, доставляют на место их использования, растворы используют при кладке кирпича, выполнении штукатурных работ, а бетоны укладывают в различные опалубки или специальные формы. Если цемент быстро схватывается, то бетоны и растворы, приготовленные на нем, могут в течение небольшого времени потерять свою подвижность и пластичность, что приведет к различным осложнениям при их использовании. Применение медленно твердеющих цементов может замедлить темпы производства строительных работ или изготовления изделий с заданной формой. Поэтому необходимо знать, в какие *сроки* происходит схватывание цемента.

**Начало схватывания** – это время от начала затворения цемента водой до того момента, когда стальная игла прибора Вика, плавно погружаясь в тесто, проникает в него на глубину 38–39 мм, т. е. не доходит до стеклянной пластинки на 1–2 мм.

**Конец схватывания** – это время от момента затворения цемента водой до того момента, когда та же стальная игла проникает в цементное тесто на глубину не более 1 мм.

Для выполнения работы необходимо иметь прибор Вика с иглой, кольцо, колбу с водой, стаканчик для воды, стеклянную пластинку, весы технические с разновесом, металлическую чашку, стальную лопатку, часы, нож, среднюю пробу цемента, машинное масло. Начало и конец схватывания цементного теста определяют с помощью прибора Вика, заменив при этом пестик прибора стальной иглой.

Игла (рис. 4.1, в) должна быть изготовлена из стальной жесткой нержавеющей проволоки с полированной поверхностью и не должна иметь искривлений. Диаметр иглы – 1,1 мм, длина – 50 мм. Так как масса всей перемещающейся части прибора должна составлять  $300 \pm 2$  г, то при замене пестика иглой сверху стержня на площадку 3 кладут дополнительный груз массой  $27,5 \pm 0,5$  г, и требуемая масса перемещающейся части прибора будет иметь необходимое значение.

### Методика выполнения работы

Испытание начинают с того, что в прибор Вика вставляют и закрепляют иглу. Затем проверяют свободное перемещение стержня прибора Вика, положение стрелки, которая должна быть на нуле при опирании иглы на стеклянную пластинку, чистоту и прямизну иглы. После этого смазывают кольцо и пластинку слоем машинного масла.

Цементное тесто нормальной густоты готовят по методике, изложенной в работе № 4.2, и сразу после приготовления тесто помещают в кольцо прибора Вика, установленное на стеклянной пластинке и слегка встряхивают 5–6 раз для удаления воздуха. Избыток теста снимают ножом, поверхность выравнивают, кольцо с тестом устанавливают на столик прибора, опускают стержень до соприкосновения иглы с поверхностью теста и закрепляют стержень винтом. Затем быстро отпускают зажимной винт, чтобы стержень с иглой мог свободно погружаться в тесто. В начале испытания, пока тесто находится в жидком состоянии, во избежание сильного удара иглы о пластинку допускается слегка ее придерживать при погружении в тесто. Иглу погружают через каждые 5 мин до начала схватывания. Кольцо передвигают после каждого погружения так, чтобы игла не попадала в одно и то же место. После каждого погружения иглу поднимают, закрепляют в исходном положении, протирают тканью или фильтровальной бумагой.

За начало схватывания принимают время с момента затворения цемента водой до момента, когда игла не дойдет до стеклянной пластинки на 1–2 мм.

Таблица 13

Вид цемента		Схватывание	
		Начало, не ранее	Конец, не позднее
Портландцемент, шлакопортландцемент, пуццолановый ПЦ		45 мин	12 ч
Белый портландцемент		45 мин	10 ч
Тампонажный портландцемент:	для «холодных» скважин	2 ч	10 ч
	для «горячих» скважин	1 ч 45 мин	4 ч 30 м
Портландцемент для асбестоцементных изделий		1 ч 30 мин	12 ч
Глиноземистый цемент		30 мин	12 ч
Кислотоупорный кварцевый кремнефтористый цемент:	для замазок	40 мин	8 ч
	для растворов и бетонов	20 мин	

После этого продолжают погружение иглы в цементное тесто через каждые 15 мин, меняя места погружения. После каждого погружения

иглу также необходимо протирать. За конец схватывания принимают время от начала затворения цементного теста до момента, когда игла будет опускаться в тесто не более чем на 1 мм. Время начала и конца схватывания различных цементов по ГОСТ представлено в табл. 13.

Необходимо отметить, что цемент, используемый при укладке бетонных покрытий автомобильных дорог и аэродромов, должен иметь начало схватывания не ранее 2 ч, а методика определения сроков схватывания тампонажных цементов несколько отличается от изложенной. Результаты испытаний записывают по форме, приведенной в табл. 14:

Таблица 14

Дата	Номер опыта	НГЦТ, %	Время от начала затворения водой, мин	Глубина погружения иглы, мм	Схватывание	
					Начало	Конец

Для одновременного определения сроков схватывания нескольких проб цемента пользуются ручным шестигнездным пластиметром, либо автоматическим шестигнездным прибором, принцип которых такой же, как и на приборе Вика. Эти приборы используются в заводских лабораториях цементных заводов.

После окончания испытаний в отчете делаются выводы по работе.

### Лабораторная работа 30. Определение пластической прочности цементного теста

**Цель работы:** определить зависимость пластической прочности от влагосодержания (В/Ц) цемента или определить изменение пластической прочности цементного теста с нормальной густотой во времени.

#### Общие положения

Дисперсные системы, приготовленные на основе цемента (тесто, растворы, бетон) длительное время находятся в пластичном состоянии и обладают коагуляционной структурой. Прочность свежеприготовленного цементного теста мала, но она быстро увеличивается и первое упрочнение теста, известное под названием «схватывание», обычно начинается через несколько минут или часов после затворения и проявляется в том, что смесь теряет подвижность, тесто затвердевает и превращается в цементный камень.

Схватывание и твердение – результат химического взаимодействия между составляющими цемента и водой затворения. Продукты этого

взаимодействия гелеобразны и представлены чрезвычайно мелкими частицами волокнистой, войлокообразной и пластинчатой формы, которые возникают в поровом пространстве между зернами цемента, заполненном сначала водой. Первоначально продукты гидратации образуют пористый массив, который постепенно упрочняется и уплотняется продуктами дальнейшей гидратации. Возникновение стесненного состояния между частицами в поровом пространстве стимулирует процессы перекристаллизации и возникновение кристаллических сростков, в результате чего коагуляционная структура цементного теста трансформируется сначала в конденсационную и далее – в кристаллизационную. Каждый вид структуры характеризуется определенным уровнем организации и прочности, поэтому основные свойства таких структур оцениваются с помощью структурно-механических характеристик.

Достаточно эффективно свойства твердеющего цементного теста можно оценивать по такой структурно-механической характеристике, как пластическая прочность, которая определяется по методу конического пластометра. Сущность этого метода заключается в определении кинетики погружения конуса в исследуемую дисперсную систему под действием постоянной нагрузки  $F$ . При погружении конуса в исследуемый материал в нем возникают напряжения, препятствующие внедрению конуса в материал.

Предельное напряжение сдвига или пластическая прочность массы  $P_m$  соответствует наибольшему возможному статическому напряжению, возникающему в массе, когда приложенная к системе внешняя сила уравнивается пластической прочностью структуры массы и погружение конуса в массу под действием этой силы прекращается.

Для системы цемент-вода определение пластической прочности целесообразно проводить в двух случаях:

- 1) определение зависимости  $P_m$  от влагосодержания или В/Ц отношения;
- 2) исследование кинетики изменения пластической прочности цементного теста нормальной густоты или при других значениях В/Ц во времени, а также можно исследовать действие различных добавок на кинетику схватывания и твердения цементного теста.

### **Конструкция конического пластометра**

Конический пластометр предназначен для определения пластической прочности достаточно жестких и пластичных масс и схема его конструкции представлена на рис. 8.

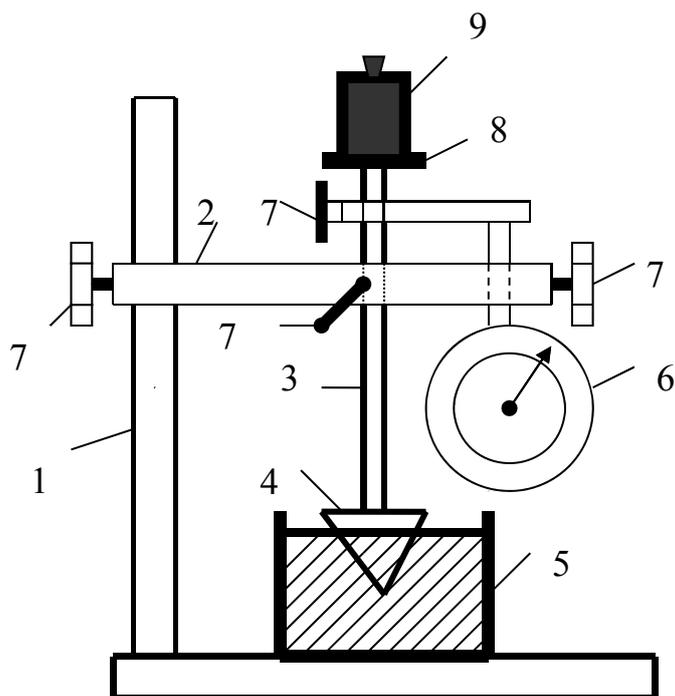


Рис. 8. Схема конического пластометра

1 – штатив; 2 – планка-держатель; 3 – стержень; 4 – конус; 5 – чашка с массой; 6 – индикатор; 7 – винты-фиксаторы; 8 – площадка; 9 – гири разновеса

Основными деталями пластометра являются штатив, стержень с конусом и индикатор. В приборе используются два конуса с углами при вершине в осевом сечении 30 и 45°, высотой 25 мм. Конус с углом при вершине 30° применяется при исследовании жестких и прочных масс. Чашка для исследуемых масс должна иметь высоту 30–50 мм и диаметр не менее 50 мм. При исследовании кинетики твердения цемента необходимо использовать чашку с диаметром 100 мм. Для замера глубины погружения конуса используется индикатор часового типа с ценой деления 0,01 мм и пределом измерения 10 мм. Для конуса высотой 25 мм предусмотрена возможность использования индикатора при любой глубине погружения конуса.

#### Методика определения пластической прочности

Увлажненная до определенной влажности и тщательно перемешанная масса помещается в чашку и уплотняется до водонасыщенного состояния (для жестких масс можно использовать пресс). Поверхность массы в чашках должна быть ровной. Чашка с массой помещается на площадку штатива таким образом, чтобы вершина конуса пластометра, подведенная к поверхности массы в чашке, находилась в центре этой поверхности. Стержень с конусом фиксируется винтом, а стрелка индикатора выводится на нулевое значение. Начальная масса подвижной ча-

сти пластометра (стержня, площадки, конуса) равна 140 г и первое погружение конуса производится при этой нагрузке. Для того чтобы конус начал погружаться в массу необходимо ослабить фиксатор стержня. Максимальное погружение конуса определяется по шкале индикатора через 5–10 сек погружения, после чего стержень снова фиксируется. Глубину погружения записывают в таблицу. Далее на площадку стержня устанавливается новая нагрузка и вновь определяется глубина погружения конуса при новой суммарной нагрузке. Для получения достоверного результата необходимо провести определения при 5–7 различных нагрузках, величину которых увеличивают при каждом определении.

Пластическая прочность массы определяется по формуле:

$$P_m = K_\alpha \frac{F}{h^2} \text{ Па},$$

где  $F$  – нагрузка в граммах;  
 $h$  – глубина погружения конуса, мм;  
 $K_\alpha$  – константа конуса.

Значения константы составляют:

- для конуса 30°,  $K_\alpha = 1,109 \cdot 10^4$ ;
- для конуса 45°,  $K_\alpha = 0,661 \cdot 10^4$ ;
- для конуса 60°,  $K_\alpha = 0,429 \cdot 10^4$ ;
- для конуса 90°,  $K_\alpha = 0,194 \cdot 10^4$ .

Из формулы следует, что зависимость  $h^2 = f(F)$  выражается прямой, проходящей через начало координат. Поэтому по результатам опыта строится графическая зависимость  $h^2 = f(F)$  и из начала координат и экспериментальные точки проводится прямая. Затем выбирается одно из измерений ( $h^2, F$ ), точка которого лежит на прямой, или любая другая точка на этой прямой и производится расчет значения  $P_m$  по формуле.

#### **Определение зависимости пластической прочности цементного теста от его влагосодержания (В/Ц)**

Для выполнения определения предварительно отвешиваются на технических весах шесть навесок по 100 г. Первая навеска помещается в фарфоровую чашку и к цементу приливается 20 мл воды (В/Ц = 0,2), смесь тщательно перемешивается и помещается в чашку пластометра, уплотняется до водонасыщенного состояния и производится определение значения пластической прочности по вышеприведенной методике. Далее проводятся определения при значениях В/Ц = 0,22; 0,24; 0,26; 0,28; 0,30.

По полученным данным строится графическая зависимость  $P_m = f(V/C)$ , которая имеет вид нисходящей кривой с явно выраженной точкой перегиба. По характеру зависимости  $P_m = f(V/C)$  можно достаточно эффективно оценивать разжижающее действие различных добавок.

#### **Определение изменения пластической прочности цементного теста во времени**

Исследование кинетики изменения  $P_m$  проводится с использованием цементного теста нормальной плотности. Для этого с помощью металлической чашки и лопатки готовится цементное тесто в количестве, необходимом для заполнения 3–4 чашек диаметром 100 мм и высотой 30 мм. Можно использовать пластиковые чашки. После заполнения чашек цементным тестом, поверхность теста выравняется, накрывается тонкой полиэтиленовой пленкой, в одной из чашек через 5 мин после заполнения тестом начинают проводить определения пластической прочности, а остальные чашки помещаются в эксикатор, под решеткой которого налита вода. Определение  $P_m$  в первой чашке проводят через 10–15 мин, каждый раз меняя место погружения конуса. После использования теста в первой чашке определения продолжают, используя тесто второй чашки и далее, остальных. Через 60–75 мин после начала определений, т. е. когда цементное тесто начинает схватываться, время между последующими определениями можно увеличить до 30 мин, так как период схватывания является длительным. Через 4–6 часов схватывания теста определение  $P_m$  можно вновь производить через 15 минут, а при необходимости и более часто. Так как при схватывании теста увеличивается его механическая прочность и для определения  $P_m$  необходимо использование значительных нагрузок, определение можно производить при двух различных нагрузках, а не при 5–7 нагрузках, применяемых при нахождении теста в пластичном состоянии.

Оценивая кинетику изменения  $P_m$  цементного теста в присутствии различных добавок, можно определить влияние этих добавок на процессы гидратации и твердения цементного теста.

После окончания работы необходимо оформить отчет и сделать необходимые выводы.

## Лабораторная работа 31. Определение равномерности изменения объема цемента

**Цель работы:** определить равномерность изменения объема испытуемого цемента и сделать вывод о его соответствии требованиям ГОСТ 10178-85.

### Общие положения

В процессе твердения цемента всегда имеет место некоторое изменение объема системы цемент-вода по сравнению с первоначальным объемом. Если изменение объема небольшое и протекает равномерно, то оно не приводит к возникновению опасных напряжений, которые могут быть причиной возникновения трещин и разрушения цементного камня. Если же при твердении цемента происходит нарушение структуры вследствие значительных объемных изменений, то такой цемент запрещается использовать в строительных технологиях.

Чаще всего причиной самопроизвольного разрушения цементного камня в поздние сроки твердения является сверхнормативное содержание в цементе свободных оксидов кальция и магния. Согласно технологическим требованиям, содержание свободного СаО в клинкере не должно превышать 0,5–1 %. Пережог этих оксидов при высоких температурах сильно снижает их гидравлическую активность, и они начинают гидратироваться со значительным увеличением объема в период формирования кристаллизационной структуры цементного камня, в результате чего возникают очень большие напряжения, разрушающие образовавшуюся структуру. К таким же последствиям приводит избыточное количество двуводного гипса, вводимое для регулирования сроков схватывания цемента.

Для выполнения работы необходимо иметь следующее: весы технические с разновесом, колбу с водой, стаканчик, металлическую чашку для затворения цемента, стальную лопатку, пропарочную камеру с электроплиткой, термометр, ванну с гидравлическим затвором, стеклянные пластинки для лепешек, нож, металлическую линейку, среднюю пробу цемента, машинное масло.

### Методика выполнения работы

Определение равномерности изменения объема цемента по ГОСТ 310.3-85 выполняют на образцах-лепешках, изготовленных из цементного теста нормальной густоты.

Для изготовления лепешек берут 400 г цемента и из него готовят тесто нормальной густоты. Затем отвешивают четыре навески це-

ментного теста по 75 г. Каждую навеску скатывают руками в виде шариков и помещают на стеклянную пластинку, предварительно протертую машинным маслом. Осторожно постукивая пластинкой о край стола, получают из шариков лепешки диаметром 7–8 см и толщиной в средней их части около 1 см. Поверхность полученных лепешек заглаживают от наружных краев к центру смоченным в воде ножом. Приготовленные таким образом лепешки выдерживают на стеклянных пластинках 24 часа в ванне с гидравлическим затвором при температуре  $20 \pm 5$  °С. Затем лепешки снимают со стеклянных пластинок и помещают на решетку пропарочной камеры, в которую наливают воду. Уровень воды должен быть выше поверхности лепешек на 4–6 см и этот уровень поддерживают постоянным в течение 4 часов. После кипячения лепешки охлаждают в камере до температуры  $20 \pm 5$  °С, вынимают из камеры и тщательно осматривают.

Цемент признают доброкачественным, если на лицевой стороне лепешек, подвергнутых испытанию кипячением, нет радиальных, достигающих до краев лепешек трещин или сетки мелких трещин, видимых невооруженным глазом, а также каких-либо искривлений. Наличие искривлений устанавливают с помощью линейки, прикладываемой к плоской поверхности лепешек.

Если на лицевой стороне лепешки этих недостатков не будет (рис. 9, а), то цемент считают выдержавшим испытание и соответствующим требованиям ГОСТ. В практике лабораторных испытаний цемента бывают случаи, когда в первые сутки после изготовления лепешек появляются трещины усыхания (рис. 9, б), не достигающие до краев лепешек.

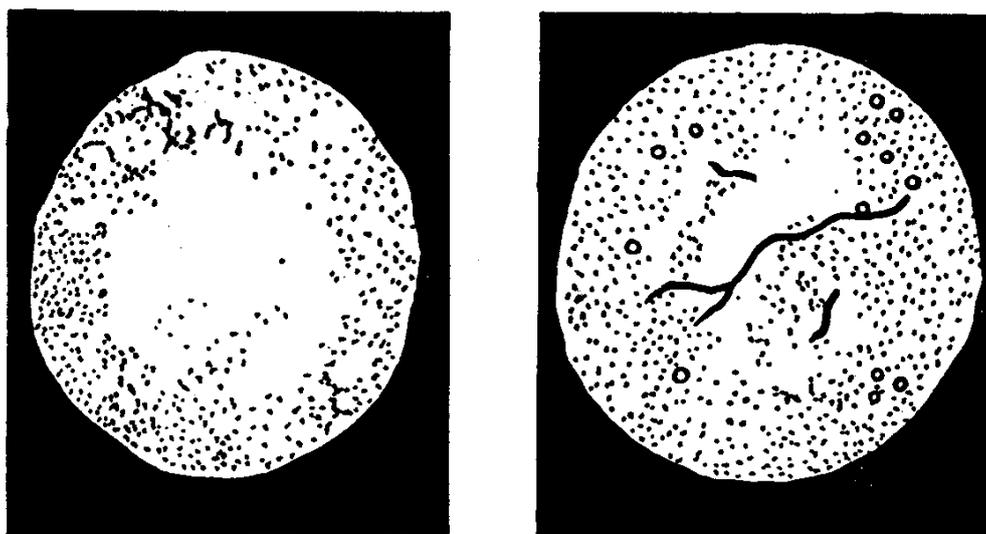
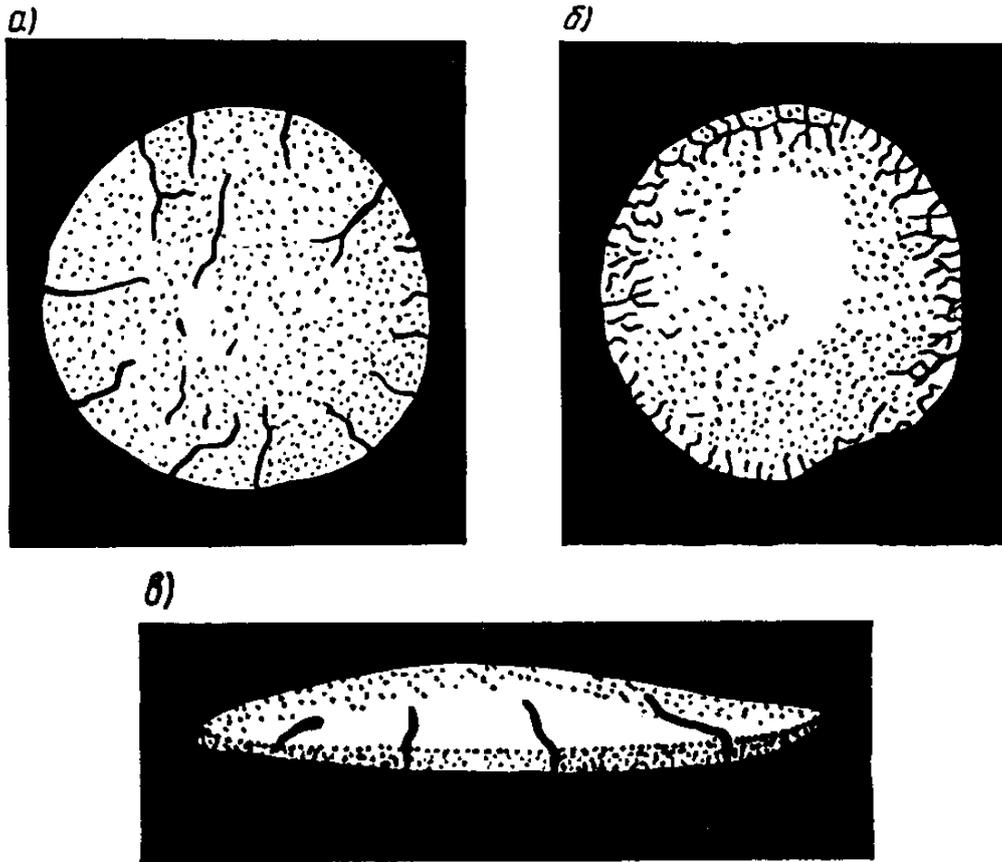


Рис. 9. Вид лепешек из цемента, выдержавших испытания:  
а – нет изменений; б – трещины усыхания



*Рис. 10. Вид лепешек из цемента, не выдержавших испытания:  
 а – радиальные трещины; б – сетка мелких трещин; в – искривление лепешек*

Если на обратной стороне отсутствуют радиальные трещины и лепешки при постукивании одна о другую издают звонкий звук, то это не является признаком недоброкачества цемента, так же, как и радиальные трещины, появляющиеся иногда на лепешках, выдержавших испытание кипячением и лежавших некоторое время на воздухе. Эти трещины связаны с внутренними усадочными напряжениями, возникающими при высыхании мокрой лепешки.

В том случае, когда образцы лепешки не выдержали испытания на равномерность изменения объема (рис. 10), цемент признается недоброкачественным.

После выполнения работы оформляется отчет, в котором схематично изображается вид лепешек, и делаются необходимые выводы о пригодности цемента.

## Лабораторная работа 32. Определение прочности цемента

**Цель работы:** определить марочную прочность цемента или его активность по ГОСТ 310.4-85.

### Общие положения

Определение прочности, которую могут приобрести изделия на данном цементе, является основной задачей испытания цемента. Только после определения прочности образцов, изготовленных на испытываемом цементе, можно рационально его использовать. Образцы для испытания на прочность готовят из цементного раствора, т. е. смеси цемента, песка и воды.

Марочная прочность цемента устанавливается по показателям прочности при изгибе и сжатии образцов-балочек размером  $40 \times 40 \times 160$  мм, изготовленных из пластичного цементного раствора состава 1:3 по массе (одна часть цемента и три части стандартного Вольского песка). От размера зерен песка и содержания в нем примесей зависит консистенция раствора ( $V/C = 0,40$ ), поэтому для изготовления цементного раствора при испытании на прочность применяют песок Вольского месторождения (ГОСТ 6139-70). Нормальным вольским песком считается кварцевый песок с содержанием  $SiO_2$  больше 96 % с крупностью зерен от 0,5 до 0,9 мм и постоянным зерновым составом. При просеивании пробы такого песка на сите с сеткой № 09 ( $64 \text{ отв/см}^2$ ) остается не более 3 % и проходит сквозь сито с сеткой № 05 ( $193 \text{ отв/см}^2$ ) не более 8 % от массы пробы.

Чтобы результаты определения прочности цемента лучше отражали будущие условия его применения в бетонах, испытания проводят с использованием растворов определенной консистенции, которая зависит от содержания воды.

Поэтому консистенция растворной смеси для изготовления образцов и методы ее определения строго нормируются ГОСТ. Только при сравнении прочности образцов, приготовленных из смесей равной подвижности, можно получить правильное представление о прочностных свойствах цемента и изделий на его основе.

### Методика выполнения работы

Работу выполняют в следующей последовательности. Сначала определяют консистенцию раствора, из которого изготавливаются образцы-балочки. Для этого отвешивают 1500 г песка и 500 г цемента, высыпают их в сферическую чашку и перемешивают цемент с песком лопаткой в течение 1 мин. Затем в центре сухой смеси делают лунку и вливают в нее 200 г воды ( $V/C = 0,4$ ). После того, как вода впитается, еще раз перемешивают смесь в течение 1 мин. Далее раствор переносят в механический смеситель (рис. 11), где его перемешивают в течение 2,5 мин.

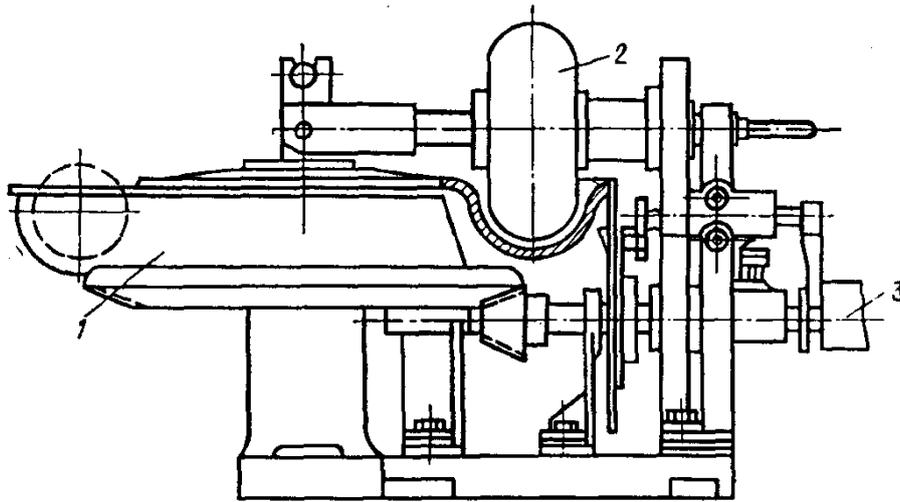


Рис. 11. Механический смеситель для перемешивания раствора

Механический смеситель представляет собой чашу 1, вращающуюся со скоростью 8 об/мин от приводного вала 3, смеситель снабжен направляющими и перемешивающими лопатками и валиком 2 для лучшего и энергичного смешивания компонентов раствора. Перемешивание продолжается в течение 20 оборотов чаши, после чего смеситель автоматически выключается.

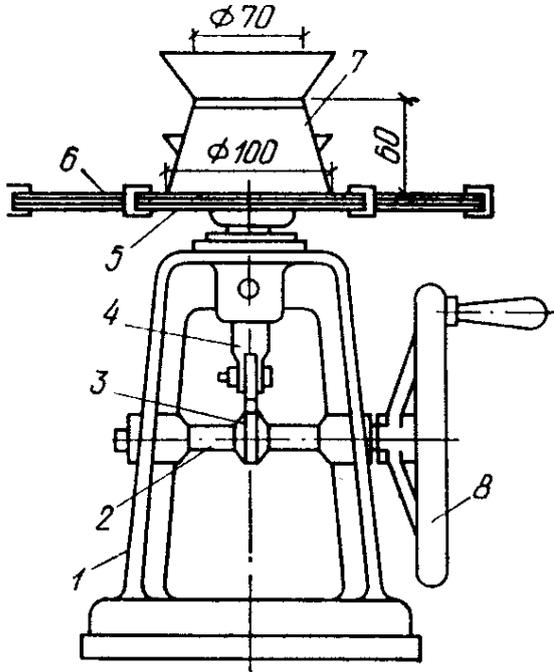


Рис. 12. Встряхивующий столик и форма-конус

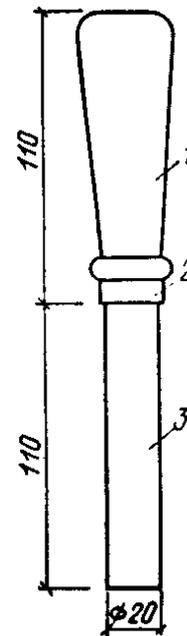


Рис. 13. Металлическая штыковка  
1 – деревянная ручка; 2 – кольцо;  
3 – стержень

После перемешивания определяют консистенцию раствора. Для этого используют встряхивающий столик и металлическую форму-конус (рис. 12). Встряхивающий столик состоит из чугунной станины 1, на валу 2 находится кулачок 3, который поднимает ось 4 с горизонтальным диском 5 и закрепленным на нем диском зеркального стекла 6 диаметром 300 мм. При вращении маховика 8 ось с укрепленным диском при помощи кулачка совершает возвратно-поступательные вертикальные движения. При этом столик поднимается на 10 мм, встряхивая форму 7.

Перед укладкой смеси в конус внутреннюю его поверхность и стеклянный диск слегка увлажняют мокрой тканью. Растворную смесь укладывают в форму-конус двумя слоями равной толщины. Каждый слой уплотняют металлической штыковкой (рис. 13). Нижний слой штыкуют 15 раз, а верхний 10 раз.

Во время укладки и уплотнения раствора конус прижимают рукой к стеклянному диску. Излишек раствора срезают ножом и форму-конус медленно поднимают. Затем, вращая рукоятку маховика, встряхивают столик 30 раз в течение 30 с, при этом конус цементного раствора расплывается. При помощи стальной линейки измеряют расплыв конуса по нижнему основанию в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Консистенцию раствора считают нормальной, если расплыв конуса будет в пределах 106–115 см. При меньшем расплыве конуса раствор приготавливают заново, несколько увеличивая количество воды затворения. Водопотребность раствора выражают в виде водоцементного отношения; его значение записывают и в дальнейшем используют при приготовлении раствора для изготовления образцов-балочек.

Образцы-балочки формируют в трехгнездовых металлических формах (рис. 14). Форму тщательно собирают, внутреннюю поверхность стенок и поддона слегка смазывают машинным маслом. На собранную форму накладывают металлическую насадку и густой смазкой промазывают снаружи стык между формой и насадкой. Цементно-песчаный раствор нормальной консистенции для изготовления трех образцов-балочек приготавливают по той же методике, что и для определения нормальной густоты раствора. На каждый намеченный срок испытания изготавливают три образца.

Для уплотнения раствора подготовленную форму с насадкой прочно закрепляют на стандартной лабораторной виброплощадке (рис. 15), создающей вертикальные колебания с амплитудой 0,35 мм и частотой 2800–3000 колебаний в минуту. Готовый раствор укладывают в гнезда формы слоем приблизительно 1 см и включают виброплощадку. Затем в течение 2 мин вибрации все три гнезда формы равномерно небольшими порциями заполняют раствором. Через 3 мин от начала виброукладки площадку выключают и снимают форму. Затем смоченным в воде но-

жом срезают излишек раствора, заглаживают поверхность образцов вровень с краями формы и маркируют образцы.

Готовые образцы в формах хранят в ванне с гидравлическим затвором (рис. 16) в течение  $24 \pm 2$  ч. Затем их осторожно извлекают из форм и укладывают в горизонтальном положении в ванну с водой, где их хранят до момента испытания. Образцы в воде не должны соприкасаться между собой. Температуру воды в ванне поддерживают постоянно на уровне  $20 \pm 2$  °С. Воду, в которой хранят образцы, рекомендуется менять через каждые 14 суток. Образцы испытывают не позднее 10 мин после их извлечения из ванны.

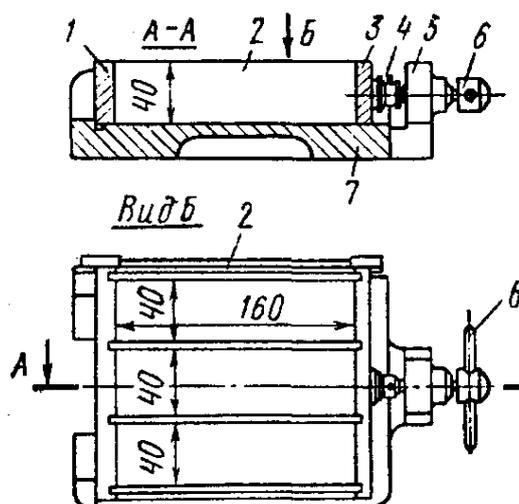


Рис. 14. Металлическая разъемная форма  
1 и 3 – поперечные стенки, 2 – продольная стенка, 4 – нажимный винт, 5 – упор,  
6 – рукоятка, 7 – поддон

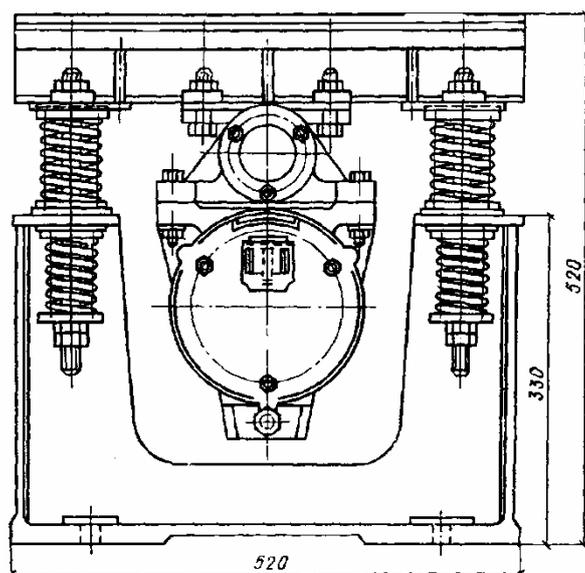


Рис. 15. Лабораторная виброплощадка

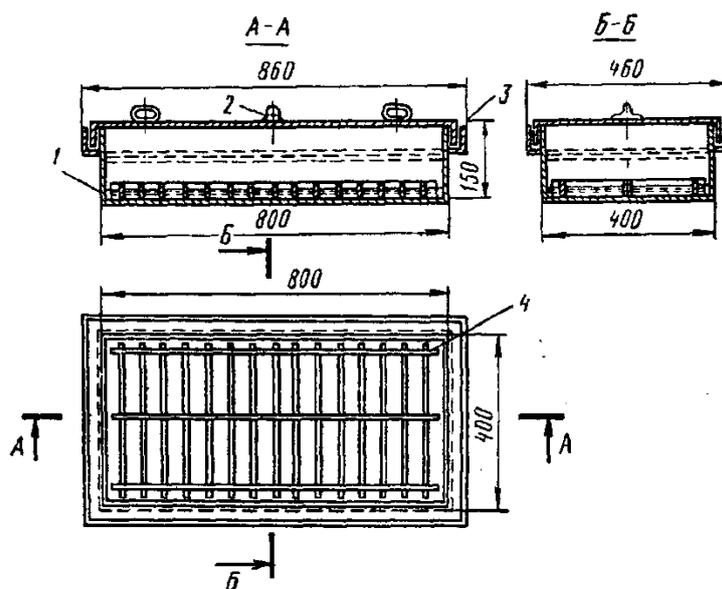


Рис. 16. Ванна с гидравлическим затвором:  
1 – ванна, 2 – пробка, 3 – крышка, 4 – решетка для образцов

### Определение предела прочности образцов-балочек при изгибе и сжатии

Для определения марки цемента образцы-балочки в возрасте 28 суток с момента их изготовления испытывают на изгиб, а затем каждую из полученных половинок – на сжатие.

Образцы-балочки испытывают на изгиб при помощи машины МИИ-100 или рычажного прибора Михаэлиса с приспособлением для определения предела прочности при изгибе. При отсутствии этих приборов лабораторные определения проводят с помощью гидравлического пресса, в котором испытуемый образец с опорными устройствами располагается, как это показано на схеме (рис. 17, а).

Нагрузку на образец увеличивают равномерно и с небольшой скоростью. При разрушении образца фиксируют показание манометра и по его значению определяют величину разрушающей нагрузки:

$$P = P_{\text{ман}} \cdot S_{\text{п}} ;$$

где  $P$  – разрушающая нагрузка, кГс;

$P_{\text{ман}}$  – показания манометра при разрушении образца, кГс/см<sup>2</sup>;

$S_{\text{п}}$  – площадь поршня манометра, см<sup>2</sup>.

Предел прочности образцов при изгибе  $R_{\text{изг}}$  определяют по формуле:

$$R_{\text{изг}} = \frac{3P \cdot l}{2b \cdot h^2} \text{ кГс/см}^2 \text{ (МПа)} ;$$

где  $P$  – разрушающая нагрузка, кГс;

$l$  – расстояние между опорами, см;  $l = 10$  см ;

$b$  – ширина образца, см;  $b = 4$  см ;  
 $h$  – высота образца, см;  $h = 4$  см .

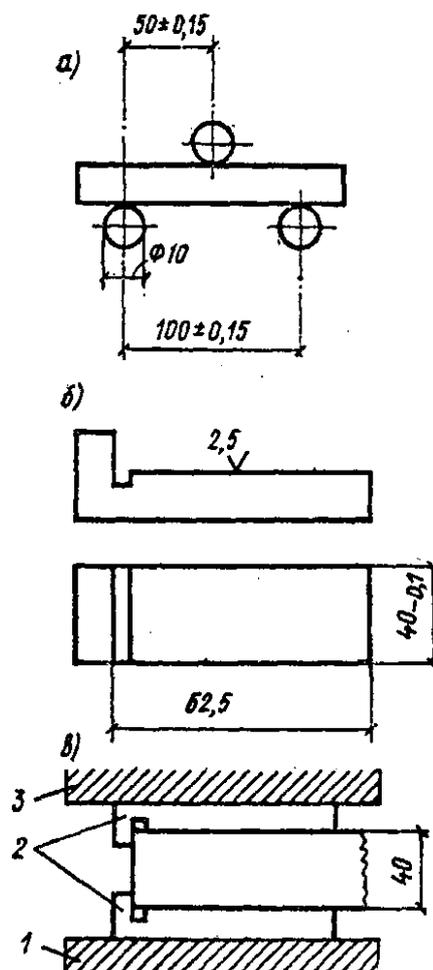


Рис. 17. Схемы испытания образцов-балочек на изгиб и сжатие

Предел прочности при изгибе образцов цементного раствора вычисляют как среднее арифметическое из двух наибольших результатов испытания трех образцов-балочек.

Половинки балочек испытывают на сжатие на гидравлическом прессе (рис. 18–20). Для передачи нагрузки на половинки балочек применяют плоские стальные шлифованные пластинки (рис. 17, б) размером  $40 \times 62,5$  мм (площадь  $25 \text{ см}^2$ ). Каждую половинку балочки помещают между двумя пластинками таким образом, чтобы боковые грани, которые при изготовлении прилегали к продольным стенкам формы, совпадали с рабочими поверхностями пластинок (рис. 17, в), а упоры пластинок плотно прилегали к торцевой гладкой стенке образца. При испытании образца на сжатие скорость увеличения нагрузки должна быть около 5 кН/с.

Предел прочности при сжатии  $R_{сж}$  образца вычисляют по формуле:

$$R_{сж} = \frac{P}{S} \text{ кгс/см}^2 \text{ (МПа)}$$

где  $P$  – разрушающая нагрузка, кгс; (Н);

$S$  – площадь поверхности пластинки, контактирующей с гранью образца, см<sup>2</sup> (м<sup>2</sup>).

Предел прочности при сжатии образцов, изготовленных из испытуемого раствора, вычисляют как среднее арифметическое четырех наибольших результатов шести испытанных образцов.

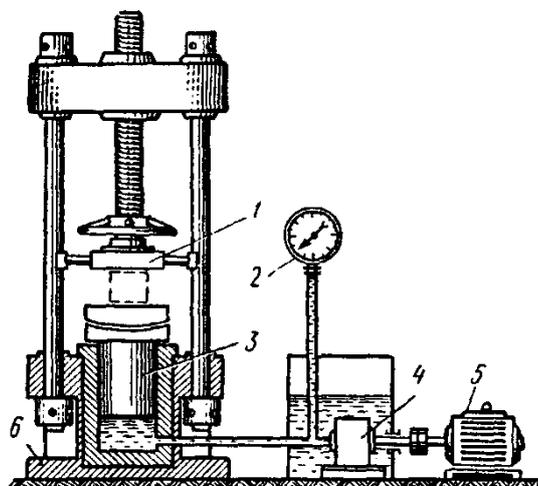


Рис. 18. Схема гидравлического пресса для испытаний строительных материалов на прочность при сжатии:

1 – опорные части, 2 – силоизмерительное устройство, 3 – плунжер, 4 – насос высокого давления, 5 – электродвигатель, 6 – станина

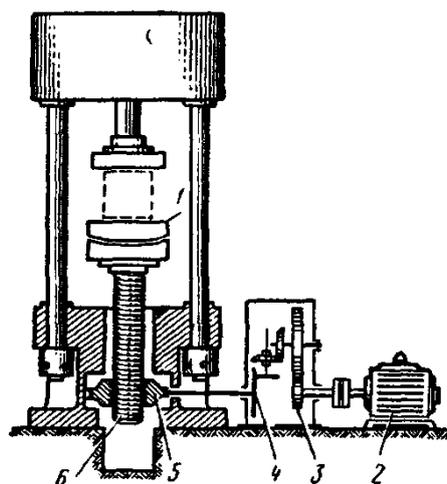


Рис. 19. Схема пресса с механическим нагружающим устройством:

1 – нижняя опорная плита, 2 – электродвигатель, 3 – сцепление, 4 – фрикционная дисковая муфта, 5 – червячная передача, 6 – грузовой винт

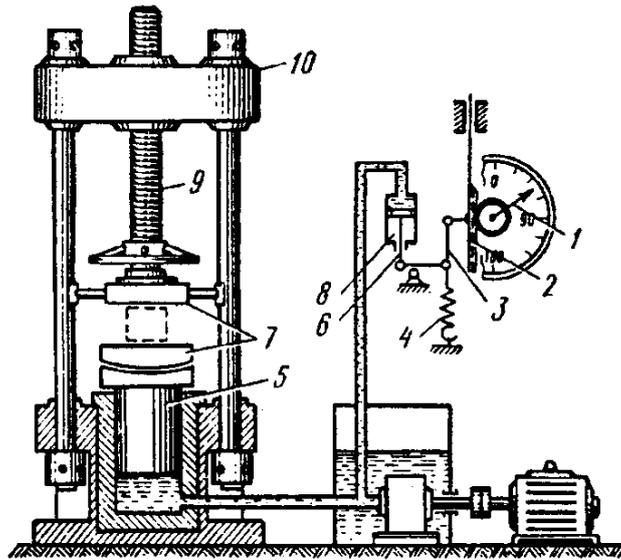


Рис. 20. Схема прессы с пружинным силоизмерителем:  
 1 – указательная стрелка, 2 – зубчатая рейка, 3 – тяга, 4 – пружина, 5 – плунжер,  
 6 – шток, 7 – опорные плиты, 8 – цилиндр, 9 – винтовая пара, 10 – траверса

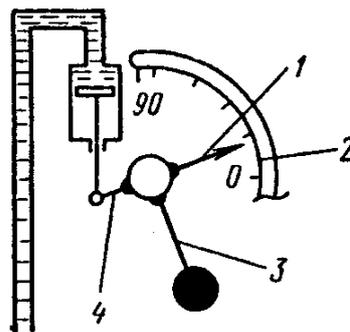


Рис. 21. Рычажно-маятниковый силоизмеритель:  
 1 – указательная стрелка, 2 – шкала, 3 – маятник, 4 – плечо нагрузки

### Определение прочности цемента на пропаренных образцах

Определение проводят с использованием образцов-балочек, изготовленных по вышеприведенной методике. Образцы после уплотнения в формах закрывают крышками и выдерживают в лабораторной пропарочной камере при температуре  $20 \pm 3$  °С в течение  $120 \pm 10$  мин, после чего их начинают пропаривать по режиму 3+6+2 ч. Отклонение продолжительности каждого этапа не должно превышать  $\pm 10$  мин. Температура изотермической выдержки в течение 6 часов пропаривания должна быть в пределах  $85 \pm 5$  °С. После охлаждения форм с образцами через  $24 \pm 2$  ч с момента их изготовления, формы разбирают, образцы извлекают из форм и сразу испытывают.

Требования ГОСТ к прочностным свойствам некоторых цементов представлены в табл. 4.5.

Таблица 4.5

Цемент	Марка цемента	Предел прочности, через 28 суток, МПа	
		при сжатии	при изгибе
Портландцемент и портландцемент с минеральными добавками	400	40	5,5
	500	50	6,0
	550	55	6,2
	600	60	6,5
Шлакопортландцемент	300	30	4,5
	400	40	5,5
	500	50	6,0
Сульфатостойкий портландцемент	400	40	5,5
Пуццолановый портландцемент	300	30	4,5
	400	40	5,5
Белый портландцемент	300	30	4,5
	400	40	5,5
	500	50	6,0

### Лабораторная работа 33. Ускоренное определение марочной прочности цемента

**Цель работы:** определить марочную прочность или активность цемента ускоренным методом.

#### Общие положения

Марочная прочность цемента является одним из основных показателей качества цемента. Зная ее, можно по эмпирическим формулам произвести расчет марочной прочности бетона заданного состава, вычислить расход цемента на 1 м<sup>3</sup> бетона заданной марки. Вместе с тем, марка портландцемента и его разновидностей определяется в 28-суточном возрасте, то есть после того, как цемент уже использован в бетонных, железобетонных или других строительных изделиях и целях. Хранение цемента в течение этого срока на заводах-изготовителях или на складах потребителей цемента дело очень сложное, дорогостоящее, требует большого парка силосов для хранения цемента, а главное – цемент при хранении теряет свою марочную прочность, что сводит на нет ценность информации о его первоначальной прочности. Через некоторое время хранения цемента говорят уже не о его марочной прочности, а об активности, т. е. прочностных свойствах цемента через определенные сроки его хранения. Поэтому для определения марочной прочности цементов целесообразно использовать различные ускоренные методы,

суть которых сводится к ускорению твердения цемента при тепловлажностной обработке (пропаривании). Все известные способы ускоренного определения марки цемента отличаются друг от друга составом раствора для изготовления образцов, размером образцов, способом укладки растворов в формы и т. д.

Одним из наиболее распространенных методов ускоренного определения марки цемента, является метод ЦНИИПС-2. По этому методу испытываемые образцы размером  $2 \times 2 \times 2$  см изготавливаются только из цементного теста, которые после 20 ч хранения во влажной среде пропаривают в формах в течение 4 часов.

Параллельно такие же образцы хранят в формах в воде при обычной температуре ( $20 \pm 3$  °С). По отношению суточной прочности пропаренных образцов к суточной прочности образцов, твердевших при обычной температуре, устанавливают переходный коэффициент от ускоренного испытания к обычному.

#### **Методика выполнения работы**

Отвешивают 200 г цемента и затворяют его количеством воды, необходимым для приготовления цементного теста нормальной густоты. Смесь энергично перемешивают металлической ложкой, растирая массу в течение 5 мин. В две предварительно смазанные тонким слоем машинного масла формы, имеющие по шесть ячеек кубической формы с размером ребра 2 см, укладывают тесто и производят его штыкование в каждой ячейке, протыкая 10 раз тесто проволочным стержнем диаметром 3–4 мм. Штыкование ведут по периметру ячейки спирально к ее центру. Затем каждую форму устанавливают на встряхивающий столик (рис. 16) и встряхивают 25 раз, после чего каждую форму закрывают крышкой или поверх образцов накладывают тонкую полиэтиленовую пленку.

Обе формы с тестом помещают в ванну с гидравлическим затвором при температуре  $20 \pm 2$  °С. Через 20 часов одну из форм извлекают и ставят в пропарочную камеру или в бачок для кипячения на полку, расположенную выше уровня воды, и включают обогрев. Когда вода в камере будет доведена до кипения, образцы пропаривают в течение 4 ч, затем форму извлекают и охлаждают при комнатной температуре в течение 1 ч. далее форму разбирают, извлекают образцы, измеряют их размеры, массу и испытывают их прочность при сжатии.

Одновременно из другой формы извлекают кубики, хранившиеся во влажной среде при температуре  $20 \pm 2$  °С, которые после обмера и взвешивания испытывают на сжатие. Испытание проводят на гидравлическом прессе при скорости нагружения  $2\text{--}3$  кГс/см<sup>2</sup> в 1 сек. Снизу и сверху образца накладывают прокладки из тонкого картона, а кубик

укладывают на одну из боковых граней так, чтобы направление разрушающего усилия было параллельно слою укладки. Образец центрируют относительно направления сжимающего усилия и проводят испытание.

Для каждой серии из шести кубиков вычисляют среднее значение прочности при сжатии из четырех наибольших результатов. Из средних значений прочности пропаренных ( $R_{сут.проп}$ ) и непропаренных ( $R_{сут.норм}$ ) кубиков определяют значение коэффициента  $n$ :

$$n = R_{сут.проп} / R_{сут.норм}$$

в соответствии с которым по графику (рис. 22) определяют значение переходного коэффициента  $K$  от ускоренного испытания к стандартному.

Приближенное значение активности или марки цемента по результатам ускоренного испытания определяют по формуле:

$$A_{ц} = K \cdot R_{сут.проп} \text{ кгс/см}^2 \text{ (МПа)}.$$

Основным недостатком ускоренного метода испытания цемента является отсутствие точных указаний в отношении режима пропаривания. Поэтому необходимо использовать пропарочную камеру с автоматическим регулированием режима пропаривания (подъем температуры, выдержка ее при заданной температуре и снижение температуры). В противном случае режимы пропаривания могут значительно отличаться друг от друга, что отрицательно скажется на стабильности проводимых испытаний.

По результатам выполненной работы делается вывод об активности или марке исследованного цемента.

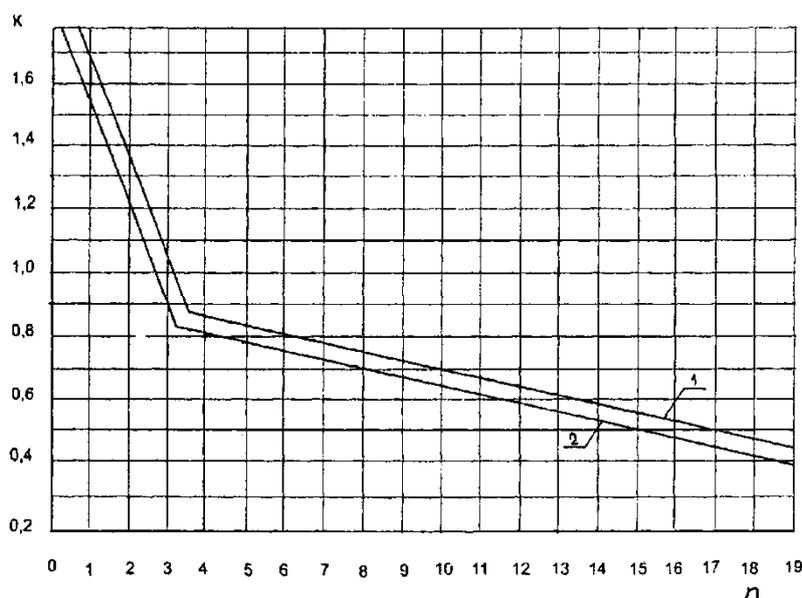


Рис. 22. Значения переходного коэффициента при испытании цемента по методу ЦНИИПС-2:

1 — для портландцемента, 2 — для шлакопортландцемента

## ПРИМЕРЫ ЗАДАЧ, МЕТОДЫ ИХ РЕШЕНИЯ И КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕХНОЛОГИИ ЦЕМЕНТА

Современный цементный завод является высокомеханизированным предприятием, оснащенным сложным технологическим оборудованием, выпускающим цементы различного ассортимента для нужд народного хозяйства. Управление сложным технологическим процессом получения цемента с заданными строительно-техническими свойствами можно осуществить только при детальном знании процессов, происходящих на различных технологических стадиях переработки исходных сырьевых материалов и их смесей.

Настоящая глава состоит из двух основных разделов – в пятом разделе приводятся примеры задач, которые приходится решать технологам в своей производственной деятельности и методы решения этих задач. В шестом разделе изложены вопросы теоретической части курса по технологии цемента, которые можно использовать для текущего контроля усвоения студентами теоретического материала, а также для самостоятельной работы студентов над различными разделами курса.

### Неорганические вяжущие вещества

#### Список задач

1. Вычислить, сколько полуводного гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  получится после термической обработки (варки) 10 т гипсового камня, содержащего около 80 % двуводного гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Сколько воды при этом выделится?
2. Определить количество воды, необходимое для полной гидратации 1000 кг полуводного гипса. Каково процентное содержание химически связанной воды в полностью гидратированном гипсе?
3. Определить объемную массу и пористость гипсовых изделий с абсолютной влажностью после сушки 12 %. При твердении гипса его объем увеличивается на 1 %. Истинная плотность полуводного гипса –  $2600 \text{ кг/м}^3$ , а затвердевшего –  $2300 \text{ кг/м}^3$ . Состав гипсового теста по массе: одна часть полуводного гипса и 0,5 части воды, В/Г = 0,5.
4. Какое количество негашеной комовой извести получится при полном обжиге 10 тонн известняка, имеющего начальную влажность 2 %, содержащего 10 % глинистых и 10 % песчаных примесей? Определить выход извести, ее активность. К какому сорту будет относиться комовая известь по ГОСТ 9179-74 (см. приложение).

5. Сколько гидратной извести получится из 5 тонн негашеной извести, имеющей активность 80 %?

6. Сколько гидравлической добавки надо взять, чтобы полностью связать 1 часть гашеной извести, имеющей активность 80 %? Известно, что в составе гидравлической добавки содержится 60 % активного кремнезема. Предполагается, что при твердении извести образуется низкоосновной гидросиликат состава  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

7. Сколько трепела нужно добавить к портландцементному клинкеру, обеспечивающему получение бездобавочного цемента марки 600, чтобы получить пуццолановый цемент марки 400? Предполагается, что трепел не участвует в реакциях образования продуктов гидратации до 28 суточного возраста.

8. Определить содержание химически связанной воды в цементном камне, приготовленном из портландцемента с минералогическим составом:  $\text{C}_3\text{S} = 50\%$ ,  $\text{C}_2\text{S} = 25\%$ ,  $\text{C}_3\text{F} = 5\%$ ,  $\text{C}_4\text{AF} = 18\%$ .

9. Определить пористость портландцементного камня, если цемент был затворен 28 % воды, а количество химически связанной воды составляет 20 % от массы цемента. Истинная плотность цемента равна  $3100 \text{ кг/м}^3$ .

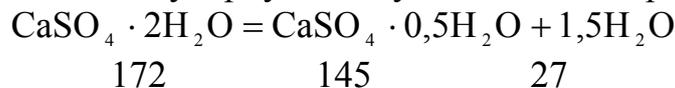
10. Определить пористость цементного камня, изготовленного из шлакопортландцемента (ШПЦ), если тесто содержало 40 % воды, а для полного прохождения реакций гидратации необходимо 18 % воды. Истинная плотность ШПЦ –  $2950 \text{ кг/м}^3$ .

11. Изобразить графически в тройной системе координат  $K_T - K_{ж} - K_G$  и определить изменение фазового состава цементного камня при гидратации и твердении цемента в течение 3, 7, 14 и 28 суток. Начальный фазовый состав цементного теста –  $K_{T_1} = 0,556$ ,  $K_{ж_1} = 0,413$ ,  $K_{G_1} = 0,031$ . Объемная доля твердой фазы через указанные сроки твердения составляет: 3 сут. –  $K_{T_2} = 0,678$ ; 7 сут. –  $K_{T_2} = 0,715$ ; 14 сут. –  $K_{T_2} = 0,794$ ; 28 сут. –  $K_{T_2} = 0,902$ . Определить степень гидратации цемента и степень заполнения продуктами гидратации первоначального объема пор.

12. Рассчитать составы газобетонных смесей для получения газобетона с плотностью в пределах  $300\text{--}900 \text{ кг/м}^3$  при начальном значении  $V/T = 0,65$  и при следующем соотношении компонентов твердой фазы: цемент – 60 %, известь – 10 %, молотый кварцевый песок – 30 %. Истинная плотность цемента –  $3100 \text{ кг/м}^3$ , извести –  $2240 \text{ кг/м}^3$ , кварцевого песка –  $2650 \text{ кг/м}^3$ .

### Решение задач

1. Определим молекулярную массу соединений в реакции:



Из 10 т гипсового камня можно получить полуводного гипса в количестве:

$$10 \cdot \frac{145}{172} = 8,43 \text{ т}$$

*Ответ:* 8,43 т.

2. Содержание воды в полуводном гипсе составит:

$$\begin{array}{l} 145 - 100 \% \\ 9 - x \% \end{array}$$

Решая пропорцию, определим значение неизвестного:

$$x = \frac{9 \cdot 100}{145} = 6,2 \%,$$

т. е. в 100 кг полуводного гипса содержится 6,2 кг воды, а в 1000 кг гипса – 62 кг.

Для образования двухводного гипса потребуется дополнительно  $1,5\text{H}_2\text{O}$  или  $62 \cdot 3 = 186$  кг.

Тогда масса гидратированного гипса составит:

$$1000 + 186 = 1186 \text{ кг.}$$

Количество химически связанной воды в двухводном гипсе будет равно:

$$186 + 62 = 248 \text{ кг,}$$

В процентном выражении это составит:

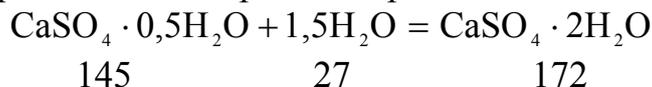
$$\begin{array}{l} 1186 - 100 \% \\ 248 - x \% \end{array}$$

Откуда получаем:

$$x = \frac{248 \cdot 100}{1186} = 20,9 \%$$

*Ответ:* 20,9 %.

3. При твердении гипса протекает реакция:



По отношению к полуводному гипсу количество воды составит:

$$27 / 145 = 0,186.$$

Абсолютный объем гипсового теста:

$$V_T = 1/2,6 + 0,5 = 0,884 \text{ см}^3/\text{Г}.$$

Абсолютный объем гипсового камня:

$$V_K = (1 + 0,186)/2,3 = 0,516 \text{ см}^3/\text{Г}.$$

Относительная плотность гипсового камня:

$$\frac{V_K}{V_T} = \frac{1 + 0,186}{0,884 \cdot 1,01} = 0,57,$$

где 1,01 – увеличение объема гипсового камня при твердении.

Пористость гипсового камня:

$$П = 1 - 0,57 = 0,43 \text{ (43 \%)}.$$

Плотность затвердевшего гипса будет равна:

$$P = \frac{1 + 0,186}{0,884 \cdot 1,01} \cdot 1,12 = 1,478 \text{ г/см}^3 = 1478 \text{ кг/м}^3,$$

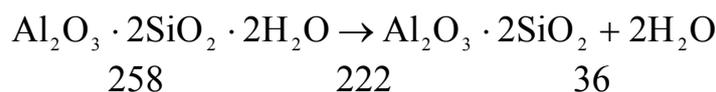
где 1,12 – коэффициент, учитывающий остаточную влажность гипса после сушки.

*Ответ:* пористость – 43 %, плотность – 1478 кг/м<sup>3</sup>.

4. При нагревании известняка вода испарится, и количество испарившейся воды составит  $10000 \cdot 0,02 = 200$  кг.

Сухого известняка останется:  $10000 - 200 = 9800$  кг.

Принимаем, что глинистые примеси в известняке представлены каолинитом  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и дегидратация его протекает по реакции:



Количество воды в глинистых примесях составит:

$$36 / 258 = 0,14 \text{ (14 \%)}.$$

После нагрева до температуры  $> 550$  °С глинистых примесей в известняке останется в количестве:

$$0,1 \cdot 9800 (1 - 0,14) = 843 \text{ кг}.$$

Песчанистые примеси при обжиге не разлагаются и останутся в извести в количестве:

$$0,1 \cdot 9800 = 980 \text{ кг}.$$

Чистого известняка останется:

$$9800 - (843 + 980) = 7977 \text{ кг}.$$

Из 1 кг чистого известняка получится 0,56 кг извести (CaO), а из 7977 кг получим CaO :

$$7977 \cdot 0,56 = 4467 \text{ кг}.$$

Но в извести останутся глинистые (843 кг) и песчанистые (980 кг) примеси. Следовательно, выход извести составит:

$$4467 + 843 + 980 = 6390 \text{ кг.}$$

Активность извести (по содержанию CaO) составит:

$$A = \frac{4467}{6390} \cdot 100 = 70 \%$$

Максимальное количество непогасившихся зерен может составить:

$$\frac{843 + 980}{6390} \cdot 100 = 28,5 \%$$

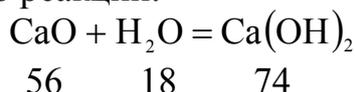
Требования к строительной воздушной извести определяются ГОСТ 9179-74 и некоторые показатели стандарта для кальциевой извести представлены в табл. 15:

Таблица 15

Наименование показателя	Сорт		
	1	2	3
Содержание активных CaO + MgO, считая на сухое вещество, не менее (%)	90	80	70
Количество непогасившихся зерен в негашеной комовой извести, не более (%)	7	11	14

*Ответ:* по показателю активности известь можно отнести к 3 сорту.

5. Из негашеной извести с активностью 80 % можно получить гашеную известь по реакции:



в количестве:

$$5000 \left( 0,8 \cdot \frac{74}{56} + 0,2 \right) = 5385 \text{ кг.}$$

*Ответ:* 5385 кг.

6. Молекулярная масса предполагаемого соединения CaO · SiO<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O составляет 56 + 60 + 18.

На одну часть негашеной извести CaO активностью 80 % требуется гидравлической добавки:

$$0,8 \cdot \frac{60}{56} = 0,857 \text{ м.ч.}$$

Содержание активного кремнезема в добавке 60 %, тогда необходимая масса добавки на 1 тонну извести составит:

$$\frac{0,857}{0,60} = 1,428 \text{ т.}$$

*Ответ:* 1,428 т добавки на 1 т извести.

7. Для получения пуццоланового цемента марки 400 следует добавить к портландцементному клинкеру марки 600: клинкера:

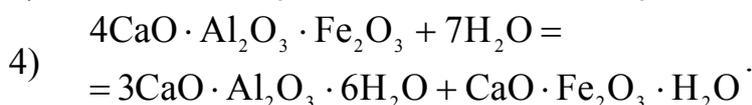
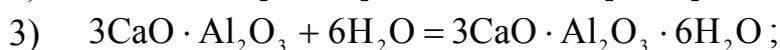
$$\frac{400}{600} \cdot 100 = 66 \% ;$$

трепела:

$$100 - 66 = 34 \%$$

*Ответ:* 34 %.

8. Принимаем, что при гидратации цемента протекают следующие реакции:



Молекулярная масса продуктов первой реакции:

$$2 \cdot 56 + 60 + 72 + 56 + 18 = 318 ;$$

Содержание воды:

$$\frac{90}{318} \cdot 100 = 28,3 \% ;$$

Молекулярная масса продуктов второй реакции:

$$2 \cdot 56 + 60 + 36 = 208 ;$$

Содержание воды:

$$\frac{36}{208} \cdot 100 = 17,3 \% ;$$

Молекулярная масса продуктов третьей реакции:

$$3 \cdot 56 + 102 + 6 \cdot 18 = 378 ;$$

Содержание воды:

$$\frac{108}{378} \cdot 100 = 28,57 \% ;$$

Молекулярная масса продуктов четвертой реакции:

$$3 \cdot 56 + 102 + 108 + 56 + 160 + 18 = 612;$$

Содержание воды:

$$\frac{126}{612} \cdot 100 = 20,58 \%$$

Количество воды, необходимое для гидратации цемента заданного минерального состава:

$$28,3 \cdot 0,5 + 17,3 \cdot 0,25 + 28,57 \cdot 0,05 + 20,58 \cdot 0,18 = 23,6 \%$$

*Ответ:* 23,6 %.

9. Цементное тесто состоит из 1 ч. цемента и 0,28 ч. воды.

Абсолютный объем цементного теста:

$$V_T = 1/3,10 + 0,28 = 0,60 \text{ см}^3/\text{Г};$$

Абсолютный объем цементного камня:

$$V_K = 1/3,10 + 0,2 = 0,52 \text{ см}^3/\text{Г};$$

Относительная плотность цементного камня:

$$\frac{V_K}{V_T} = \frac{0,52}{0,60} = 0,86;$$

Пористость цементного камня:

$$\Pi = 1 - 0,86 = 0,14 \text{ или } 14 \%$$

*Ответ:* 14 %.

10. Цементное тесто состоит из 1 части цемента и 0,4 частей воды по массе.

Абсолютный объем цементного теста:

$$V_T = 1/2,95 + 0,40 = 0,74 \text{ см}^3/\text{Г};$$

Абсолютный объем цементного камня:

$$V_K = 1/2,95 + 0,18 = 0,52 \text{ см}^3/\text{Г};$$

Относительная плотность цементного камня:

$$\frac{V_K}{V_T} = \frac{0,52}{0,74} = 0,70;$$

Пористость цементного камня:

$$\Pi = 1 - 0,70 = 0,3 \text{ или } 30 \%$$

*Ответ:* 30 %.

11. Для решения задачи необходимо воспользоваться треугольной диаграммой  $K_T - K_{ж} - K_{Г}$  (рис. 23) и нанести исходный состав цементного теста  $K_{T_1} = 0,556$ ;  $K_{ж_1} = 0,413$ ;  $K_{Г_1} = 0,031$  (точка  $A$ ). Проводим вспомогательные линии  $AB$  и  $BC$ . Величина отрезка  $K_{ж}C$  дает ве-

личину свободного порового пространства в исходном цементном тесте  $\Pi = 1 - 0,556 = 0,444$ . При гидратации цемента вода связывается и образуются продукты гидратации с меньшей истинной плотностью по сравнению с исходным цементом, в результате чего объемная доля твердой фазы увеличивается. Поэтому на диаграмме необходимо нанести вспомогательные линии  $K_{T_2} = const$  для цементного камня в возрасте 3, 7, 14 и 28 суток. Далее определим изменение объемной доли твердой фазы ( $\Delta K_T$ ) и степень заполнения свободного порового пространства продуктами гидратации ( $N$ ) для различных сроков твердения по формулам:

$$\Delta K_T = K_{T_2} - K_{T_1}; \quad N = \frac{\Delta K_T}{1 - K_{T_1}} = \frac{\Delta K_T}{\Pi};$$

$$3 \text{ сут: } \Delta K_T = 0,678 - 0,556 = 0,122; \quad N = \frac{0,122}{0,444} = 0,274;$$

$$7 \text{ сут: } \Delta K_T = 0,715 - 0,556 = 0,159; \quad N = \frac{0,159}{0,444} = 0,358;$$

$$14 \text{ сут: } \Delta K_T = 0,794 - 0,556 = 0,238; \quad N = \frac{0,238}{0,444} = 0,536;$$

$$28 \text{ сут: } \Delta K_T = 0,902 - 0,556 = 0,346; \quad N = \frac{0,346}{0,444} = 0,779.$$

Полученные значения  $N$  Откладываем на отрезке  $K_{ж}C$  от вершины треугольника  $K_{ж}$  и получим соответственно точки  $a, b, c, d$ . Соединяем эти точки с вершиной треугольника  $K_T$  вспомогательными линиями  $aK_T, bK_T, cK_T, dK_T$ . Точка пересечения линии  $aK_T$  с изолинией  $K_{T_2} = 0,678$  (точка  $D$ ) характеризует фазовый состав цементного камня через 3 суток твердения. Аналогично получаем точки  $E, F, G$ , характеризующие фазовый состав цементного камня соответственно через 7, 14 и 28 суток. Линия, соединяющая точки  $A, D, F, E, G$  показывает изменение фазового состава цемента при его гидратации и твердении. Объемную долю жидкой фазы в цементном камне ( $K_{ж_2}$ ) можно определить по фазовой диаграмме, либо вычислить по формуле:

$$K_{ж_2} = (1 - K_{T_2}) \cdot (1 - \Delta K_T) \text{ отн. ед.}$$

$$3 \text{ сут: } K_{ж_2} = 0,322 \cdot 0,878 = 0,282;$$

$$7 \text{ сут: } K_{ж_2} = 0,285 \cdot 0,841 = 0,239;$$

$$14 \text{ сут: } K_{ж_2} = 0,206 \cdot 0,762 = 0,157;$$

$$28 \text{ сут: } K_{ж_2} = 0,098 \cdot 0,654 = 0,064.$$

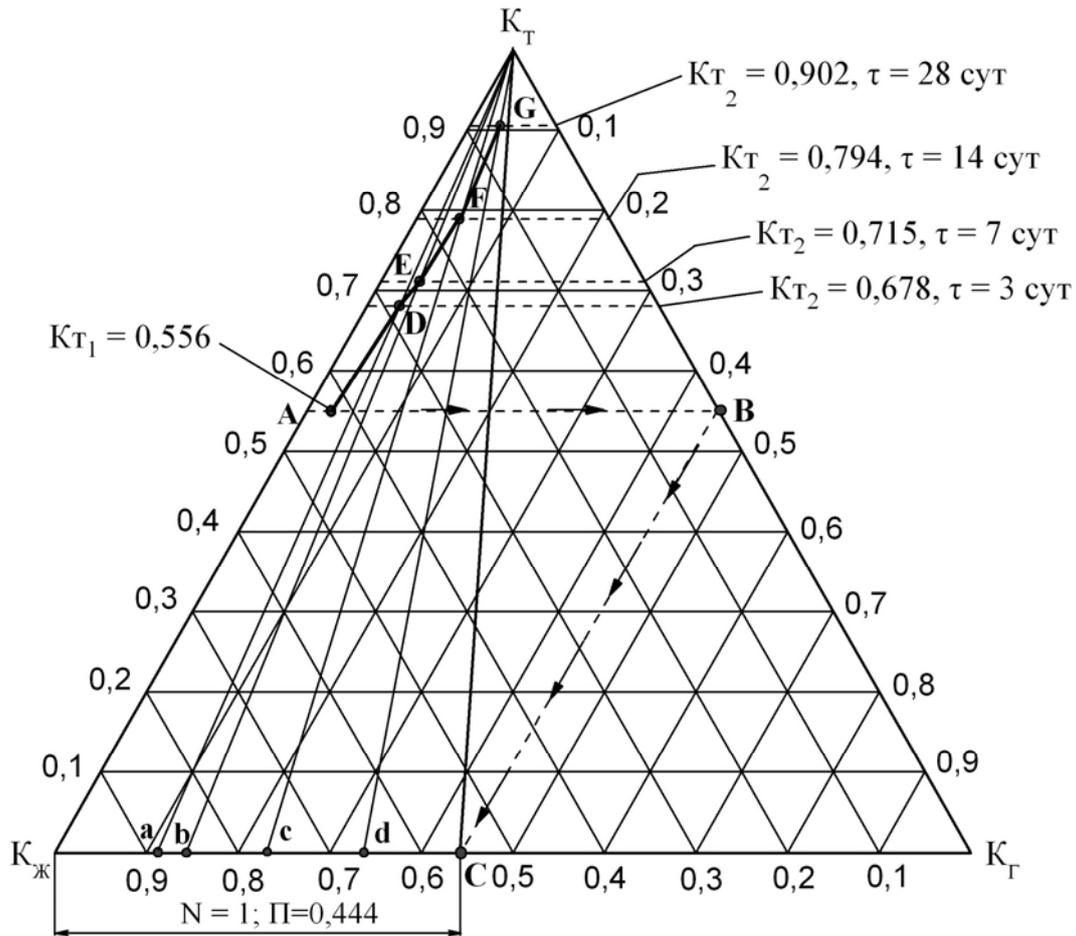


Рис. 23. Изменение фазового состава системы цемент-вода при гидратации и твердении

Значения  $K_{ж_2}$  необходимы для определения степени гидратации ( $\alpha_r$ ) цемента, которая определяется по формуле:

$$\alpha_r = \frac{K_{ж_1} - K_{ж_2}}{K_{ж_1}} \text{ отн.ед.}$$

Степень гидратации цемента в различные сроки твердения:

$$3 \text{ сут: } \alpha_r = \frac{0,413 - 0,282}{0,413} = 0,317 (31,7\%);$$

$$7 \text{ сут: } \alpha_r = \frac{0,413 - 0,239}{0,413} = 0,421 (42,1\%);$$

$$14 \text{ сут: } \alpha_r = \frac{0,413 - 0,157}{0,413} = 0,619 (61,9\%);$$

$$28 \text{ сут: } \alpha_r = \frac{0,413 - 0,064}{0,413} = 0,845 (84,5\%).$$

12. Общий объем смеси  $V_{см}$  в исходном состоянии складывается из объемов твердой  $V_T$  и жидкой  $V_ж$  фаз. Принимая, что при гидратации и твердении вяжущих примерно 10 % воды переходит в химически связанное состояние, т. е. в состав твердой фазы, имеем:

$$V_{см} = V_T + V_ж = \frac{T - 0,1B}{\rho_{и}} + \frac{B}{\rho_{ж}},$$

где  $T$  – масса твердой фазы, кг;  
 $B$  – масса жидкой фазы, кг;  
 $B/T$  – заданное значение водотвердого отношения;  
 $\rho_{и}$ ,  $\rho_{ж}$  – соответственно истинные плотности материала твердой и жидкой фаз, кг/м<sup>3</sup>.

Принимаем

$$T = 100 \text{ кг}; B = T \cdot \frac{B}{T} \text{ кг}; B/T = 0,65;$$

$$\rho_{и} = 3100 \cdot 0,6 + 2240 \cdot 0,1 + 2650 \cdot 0,3 = 2879 \text{ кг/м}^3; \rho_{ж} = 1000 \text{ кг/м}^3.$$

Тогда

$$V_{см} = \frac{100 - 6,5}{2879} + \frac{65}{1000} = 0,03247 + 0,065 = 0,09747.$$

Объемные доли твердой ( $K_{T_1}$ ) и жидкой ( $K_{ж_1}$ ) фаз в исходном состоянии смеси:

$$K_{T_1} = \frac{V_T}{V_{см}} = 0,333; K_{ж_1} = \frac{V_ж}{V_{см}} = 0,667; K_{T_1} + K_{ж_1} = 1.$$

При взаимодействии алюминиевой пудры с известью выделяется водород, поризующий газобетонную смесь, в результате чего фазовый состав смеси изменяется:

$$K_{T_1} + K_{ж_1} = K_{T_2} + K_{ж_2} + K_{Г_2} = 1$$

Содержание твердой фазы  $K_{T_2}$  в поризованной смеси определяется по формуле:

$$K_{T_2} = \frac{\rho_{г/б} - 0,1 \cdot \rho_{г/б} \cdot B/T}{\rho_{и}},$$

где  $\rho_{г/б}$  – заданная плотность газобетона, кг/м<sup>3</sup>.

В качестве примера рассчитаем состав газобетона с плотностью 300 кг/м<sup>3</sup>.

$$K_{T_2} = \frac{300 - 0,1 \cdot 300 \cdot 0,65}{2879} = 0,0974;$$

Объемное содержание жидкой фазы  $K_{ж_2}$  в газобетоне определяется по формуле:

$$K_{ж_2} = \frac{B}{T} \cdot \frac{\rho_{г/б}}{\rho_{ж}} = 0,65 \cdot \frac{300}{1000} = 0,195.$$

Объемное содержание газовой фазы  $K_{г_2}$  определяется по разности:

$$K_{г_2} = 1 - (K_{т_2} + K_{ж_2}) = 1 - (0,097 + 0,195) = 0,708.$$

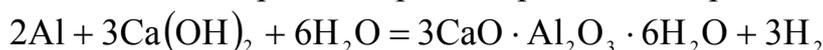
Выражая объемные доли фаз через литры, получим:

$$97 + 195 + 708 = 1000 \text{ л (1 м}^3\text{)}.$$

Для того чтобы получить газобетон с плотностью  $300 \text{ кг/м}^3$  необходимо взять:

- твердой фазы:  $0,0974 \cdot 2879 = 280,4 \text{ кг}$ ;
- воды:  $0,195 \cdot 1000 = 195 \text{ л}$ ;
- газа:  $708 \text{ л}$ .

Необходимое количество алюминиевой пудры, обеспечивающее образование  $708$  литров водорода определим по реакции:



54 г

$3 \cdot 22,4 \text{ л} = 67,2 \text{ л}$

54 г Al выделяют 67,2 л H<sub>2</sub>

$x - 708 \text{ л}$

$$x = \frac{708 \cdot 54}{67,2} = 570 \text{ г}.$$

Такое количество пудры необходимо, если реакция протекает при нормальных условиях. Процесс поризации газобетонной смеси проводится при температуре  $45\text{--}50 \text{ }^\circ\text{C}$  и вследствие увеличения объема водорода при увеличении температуры реакции, расход пудры необходимо уменьшить. Однако, учитывая не совсем идеальное состояние пудры, ее расчетное количество можно оставить без изменения. В ряде случаев расчетное количество пудры увеличивают на  $15 \%$ .

Аналогично проводятся расчеты для газобетонов с плотностью  $400, 500, 600, 700, 800 \text{ кг/м}^3$ .

## Сырьевые материалы, расчет состава сырьевых смесей и расхода сырья

### Список задач

1. Для производства портландцемента завод использует известняк и глину следующего примерного состава (табл. 16):

Таблица 16

Материал	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ппп
Известняк	52	5	8	1	1	33
Глина	4	2	62	15	7	10

Рассчитать, в каком соотношении должны быть взяты известняк и глина, чтобы получить клинкер с коэффициентом насыщения 0,9.

2. По данным заводской лаборатории сырьевые материалы (известняк и глина) и корректирующие добавки (пиритные огарки) имеют следующий химический состав:

Таблица 17

Материал	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	ппп
<b>Известняк</b>	<b>3,74</b>	<b>0,52</b>	<b>2,76</b>	<b>51,28</b>	<b>4,30</b>	<b>0,26</b>	<b>41,30</b>
<b>Глина</b>	<b>60,42</b>	<b>14,64</b>	<b>0,42</b>	<b>2,91</b>	<b>3,80</b>	<b>1,81</b>	<b>8,95</b>
<b>Пиритные огарки</b>	<b>13,71</b>	<b>2,38</b>	<b>76,41</b>	<b>1,02</b>	<b>0,63</b>	<b>2,36</b>	–

Определить расчетное содержание CaCO<sub>3</sub> и MgCO<sub>3</sub> в известняке, каолинита и свободного кремнезема в глине.

3. Сырьевая смесь, содержащая сырьевые материалы (табл. 17) в количестве: известняка – 78 %, глины – 18 %, пиритных огарков – 4 %, характеризуется удовлетворительным значением коэффициента насыщения и модулей. Определить расчетом, можно ли при таком составе сырьевой смеси получить клинкер с допустимым количеством MgO.

4. Химический состав сырьевых материалов и корректирующих добавок, приведенный к 100 %, представлен в таблице 18:

Таблица 18

Материал	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	ппп
<b>Известняк</b>	<b>2,22</b>	<b>0,58</b>	<b>0,50</b>	<b>53,28</b>	<b>1,10</b>	<b>0,49</b>	<b>41,83</b>
<b>Глина</b>	<b>60,95</b>	<b>19,15</b>	<b>6,69</b>	<b>1,74</b>	<b>3,27</b>	<b>1,99</b>	<b>6,21</b>
<b>Пиритные огарки</b>	<b>14,84</b>	<b>3,57</b>	<b>76,74</b>	<b>0,87</b>	<b>0,48</b>	<b>3,50</b>	–
<b>Трепел</b>	<b>82,78</b>	<b>7,44</b>	<b>2,80</b>	<b>2,23</b>	<b>0,98</b>	<b>0,30</b>	<b>3,47</b>
<b>Зола топлива</b>	<b>69,32</b>	<b>11,84</b>	<b>9,13</b>	<b>6,31</b>	<b>0,77</b>	<b>2,63</b>	–

Установить расчетом, можно ли из двух сырьевых компонентов (известняка и глины) без корректирующих добавок получить сырьевую смесь с  $КН = 0,9$ ,  $n = 2,7$ ,  $p = 2,0$ ? Если нельзя, то, какие корректирующие добавки потребуются, и в каком количестве их надо будет вводить?

5. Как изменятся коэффициент насыщения и модули клинкера, полученного при обжиге двухкомпонентной смеси (задача 4), если обжиг ведется во вращающихся печах с использованием твердого топлива, а присадка золы от массы клинкера составляет 4,3 %. Зола имеет химический состав, приведенный в табл. 18.

6. Рассчитать состав сырьевой смеси для получения клинкера с  $КН = 0,9$  из сырьевых материалов, химический состав которых представлен в таблице 19:

Таблица 19

Материал		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	ппп	прочие	сумма
Исходный	Известняк	1,77	1,17	0,74	53,61	41,75	0,96	100
	Глина	64,73	14,60	7,28	2,37	5,82	5,20	100
Прокаленный	Известняк	3,04	2,01	1,27	92,03		1,65	100
	Глина	68,73	15,50	7,73	2,52	–	5,52	100

Определить также расход сухого и влажного сырья на 1000 кг сырьевой смеси и на 1000 кг клинкера, полученного из этой смеси. Естественная влажность известняка – 9 %, глины – 22 %.

7. Какое количество шлама, имеющего титр  $T = 12$  %, необходимо смешать со шламом с  $T = 99$  %, чтобы получить сырьевой шлам с титром  $T = 80$  %?

8. Выполнить расчеты, необходимые для корректирования сырьевого шлама по  $КН$  и модулю  $n$ .

Исходные данные:

1. Химический состав корректируемого сырьевого шлама следующий: SiO<sub>2</sub> – 12,35 %; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2,94 %; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2,00 %; CaO – 42,55 %;  $КН = 1,1$ ;  $n = 2,5$ ;  $p = 1,5$ . Количество сырьевого шлама  $V_c = 420$  м<sup>3</sup>. Влажность шлама  $W_c = 35$  %; плотность  $\rho_c = 1700$  кг/м<sup>3</sup>; масса сухой части в 1 м<sup>3</sup> шлама  $m_c = 1700 \cdot 0,65 = 1105$  кг/м<sup>3</sup>.
2. Химический состав известково-огарочного шлама: SiO<sub>2</sub> – 6,00 %; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1,24 %; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 23,12 %; CaO – 36,79 %. Влажность известково-огарочного шлама  $W_0 = 36$  %, плотность  $\rho_0 = 1750$  кг/м<sup>3</sup>, масса сухой части в 1 м<sup>3</sup> шлама  $m_0 = 1750 \cdot 0,64 = 1120$  кг.

3. КН корректируется глиняным шламом, который имеет следующий химический состав:  $\text{SiO}_2 - 53,00\%$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 14,73\%$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 7,77\%$ ;  $\text{CaO} - 8,79\%$ . Влажность глиняного шлама  $W_\Gamma = 60\%$ , плотность  $\rho_\Gamma = 1280 \text{ кг/м}^3$ , масса сухой части в  $1 \text{ м}^3$  шлама  $m_\Gamma = 1280 \cdot 0,4 = 512 \text{ кг}$ .
4. Объединенный шлам необходимо откорректировать до значений  $\text{КН} = 1,02$ ;  $n = 2,2$ .

### Решение задач

1. Принимая количество глины за 1, а известняка за  $x$ , соотношение между ними будет  $\text{И/Г} = x/1$ .

Определим содержание оксидов в смеси и подставим значения в формулу расчета коэффициента насыщения КН:

$$\text{КН} = \frac{\text{CaO} - (1,65\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,35\text{Fe}_2\text{O}_3)}{2,8\text{SiO}_2};$$

$$\text{CaO}_{\text{см}} = \frac{52 \cdot x + 1 \cdot 4}{x + 1}; \quad \text{Al}_2\text{O}_{3\text{см}} = \frac{1 \cdot x + 1 \cdot 15}{x + 1};$$

$$\text{SiO}_{2\text{см}} = \frac{8 \cdot x + 62 \cdot 1}{x + 1}; \quad \text{Fe}_2\text{O}_{3\text{см}} = \frac{1 \cdot x + 7 \cdot 1}{x + 1};$$

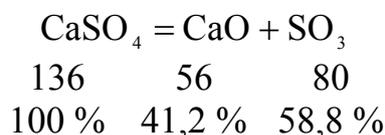
$$\frac{52 \cdot x + 4 - 1,65(x + 15) - 0,35(x + 7)}{2,8(8x + 62)} = 0,9.$$

Решая это уравнение, получим  $x = 4,46$ .

*Ответ:* И/Г + 4,46/1.

2. Оксид кальция, содержащийся в известняке, входит частично в состав  $\text{CaSO}_4$  (т. к. есть  $\text{SO}_3$ ), а остальной входит в состав  $\text{CaCO}_3$ .

Поэтому сначала определим  $\text{CaO}$ , связанный в сульфат, определив предварительно %  $\text{CaSO}_4$  по %  $\text{SO}_3$ :



Воспользовавшись таким соотношением и содержанием  $\text{SO}_3$  в известняке (табл. 5.3), определим содержание  $\text{CaSO}_4$  в известняке:

$$\begin{array}{l} 58,8 - 100 \\ 0,26 - x \end{array}$$

$$x = 0,44\%.$$

CaO, связанная в рассчитанное количество CaSO<sub>4</sub>, составит:

$$100 - 41,2$$

$$0,44 - x$$

$$x = \frac{0,44 \cdot 41,2}{100} = 0,18 \%$$

Количество CaO, связанное в CaCO<sub>3</sub>, составит:

$$51,28 - 0,18 = 51,10 \%$$

Количество CaCO<sub>3</sub>, которое она может дать, составит:



$$100 \quad 56 \quad 44$$

$$56 - 100$$

$$51,1 - x$$

$$x = \frac{51,1 \cdot 100}{56} = 91,25 \%$$

т. е. содержание CaCO<sub>3</sub> в известняке – 91,25 %.

Содержание MgCO<sub>3</sub> в известняке определим из соотношений:



$$84 \quad 40 \quad 44$$

$$100 \% \quad 47,6 \% \quad 53,4 \%$$

$$47,6 - 100$$

$$4,3 - x$$

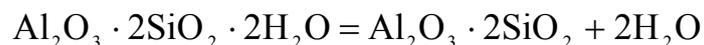
$$x = \frac{4,3 \cdot 100}{47,6} = 9,03 \% \text{ MgCO}_3$$

Для более точного определения содержания CaCO<sub>3</sub> и MgCO<sub>3</sub> в известняке необходимо содержание всех компонентов известняка привести к 100 %, принимая, что потери при прокаливании обусловлены наличием CaCO<sub>3</sub> и MgCO<sub>3</sub>.

Таблица 20

Материал	Содержание						
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>	CaSO <sub>4</sub>	Сумма
Известняк	3,74	0,52	2,76	91,25	9,03	0,44	107,74
Пересчит.	3,47	0,48	2,56	84,69	8,38	0,41	100

Содержание каолинита в глине определяется количеством Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в составе глины:



$$258 \quad 102 \quad 120 \quad 36$$

$$100 \% \quad 39,5 \% \quad 46,1 \% \quad 14,4 \%$$

Содержание каолинита в глине определится из пропорции:

$$39,5 - 100$$

$$14,64 - x$$

$$x = \frac{14,64 \cdot 100}{39,5} = 37,06 \%;$$

Зная количество каолинита можно определить %  $\text{SiO}_2$ , связанного в каолинит из пропорции:

$$100 - 46,1$$

$$37,6 - x$$

$$x = \frac{37,06 \cdot 46,1}{100} = 17,08 \%;$$

Содержание  $\text{SiO}_2$  в глине 60,42 %. Содержание свободного кремнезема определим по разности:

$$60,42 - 17,08 = 43,34 \%$$

*Ответ:* содержание в известняке  $\text{CaCO}_3$  – 84,69 %,  $\text{MgCO}_3$  – 8,38%, каолинита в глине – 37,06 %, свободного  $\text{SiO}_2$  в глине – 43,34 %.

3. В состав сырьевой смеси, а значит и в клинкер,  $\text{MgO}$  вносится каждым сырьевым компонентом пропорционально содержанию компонента в сырьевой смеси. Поэтому можно записать:

$$\text{MgO}_{\text{см}} = 4,3 \cdot 0,8 + 3,8 \cdot 1,8 + 0,63 \cdot 0,04 = 4,05 \%$$

Для определения содержания  $\text{MgO}$  в клинкере необходимо пересчитать  $\text{MgO}_{\text{см}}$  на прокаленное вещество:

$$\text{ппп} = 41,3 \cdot 0,78 + 8,95 \cdot 0,18 = 33,83 \%$$

Содержание  $\text{MgO}$  в клинкере определяется из пропорции:

$$(100 - 33,82) - 4,05$$

$$100 - x$$

$$x = \frac{4,05 \cdot 100}{66,18} = 6,1 \%$$

*Ответ:* нельзя, т. к. допустимое количество  $\text{MgO}$  в клинкере составляет 4,5 %.

4. Решение задачи сводится к расчету сначала 2-х компонентной сырьевой смеси. Принимаем, что на 1 м.ч. глины в сырьевой смеси приходится  $x$  м.ч. известняка, тогда:

$$\text{CaO}_{\text{св}} = \frac{53,28x + 1,74}{x + 1};$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{cc}} = \frac{0,5x + 6,69}{x + 1};$$

$$\text{Al}_2\text{O}_{3\text{cc}} = \frac{0,58x + 19,15}{x + 1};$$

$$\text{SiO}_{2\text{cc}} = \frac{2,22x + 60,95}{x + 1};$$

$$\frac{53,28x + 1,74 - 1,65(0,58x + 19,15) - (0,5x + 6,69)}{2,8(2,22x + 60,95)} = 0,9.$$

Отсюда  $x = 3,99$  и отношение в смеси И/Г = 3,99/1.

Компонентный состав сырьевой смеси:

- известняк:  $\frac{3,99}{3,99 + 1} \cdot 100 = 79,96\%$ ;
- глина:  $\frac{1}{3,99 + 1} \cdot 100 = 20,04\%$ .

Химический состав сырьевой смеси будет следующий:

$$\text{CaO}_{\text{cc}} = \frac{53,28 \cdot 3,99 + 1,74}{4,99} = 42,95\%;$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{cc}} = \frac{0,5 \cdot 3,99 + 6,69}{4,99} = 1,74\%;$$

$$\text{Al}_2\text{O}_{3\text{cc}} = \frac{0,58 \cdot 3,99 + 19,15}{4,99} = 4,30\%;$$

$$\text{SiO}_{2\text{cc}} = \frac{2,22 \cdot 3,99 + 60,95}{4,99} = 13,99\%.$$

Вычислим силикатный и глиноземистый модули сырьевой смеси:

$$n = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}} = \frac{13,99}{4,30 + 1,74} = 2,32;$$

$$p = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{4,3}{1,74} = 2,47.$$

Таким образом, для выполнения условия задачи величину силикатного модуля необходимо повысить, а глиноземистого – понизить с помощью корректирующих добавок: для повышения  $n$  необходимо ввести в сырьевую смесь трепел, для понижения  $p$  необходимо ввести пиритные огарки. Поэтому необходимо выполнить расчет 4-х компонентной сырьевой смеси, состоящей из известняка, глины, трепела и пиритных огарков (табл. 18).

5. Для ответа на поставленный в задаче вопрос необходимо пересчитать химический состав сырьевой смеси из двух компонентов на химический состав клинкера. Для этого необходимо рассчитать ппп сырьевой смеси, т. к. химический состав клинкера – это химический состав сырьевой смеси в прокаленном состоянии.

$$\text{ппп} = \frac{41,83 \cdot 3,99 + 6,21 \cdot 1}{4,99} = 34,69\%.$$

Тогда состав сырьевой смеси на прокаленное вещество будет следующий:

$$\text{CaO} = \frac{42,95 \cdot 100}{100 - 34,69} = \frac{42,95 \cdot 100}{65,3} = 65,76\%;$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{4,3 \cdot 100}{65,3} = 6,58\%;$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{1,74 \cdot 100}{65,3} = 2,66\%;$$

$$\text{SiO}_2 = \frac{13,99 \cdot 100}{65,3} = 21,42\%.$$

Количество оксидов, вносимых золой:

$$\text{CaO} = 6,31 \cdot 0,043 = 0,27\%; \text{Al}_2\text{O}_3 = 11,84 \cdot 0,043 = 0,51\%;$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 9,13 \cdot 0,043 = 0,39\%; \text{SiO}_2 = 69,32 \cdot 0,043 = 2,98\%.$$

Состав клинкера с присадкой золы:

$$\text{CaO} = 65,76 + 0,27 = 66,03\%; \text{Al}_2\text{O}_3 = 6,58 + 0,51 = 7,09\%;$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2,66 + 0,39 = 3,05\%; \text{SiO}_2 = 21,42 + 2,98 = 24,40\%.$$

Определим значение модулей и КН после присадки золы топлива:

$$\text{КН} = \frac{66,03 - 1,65 \cdot 7,09 - 0,35 \cdot 3,05}{2,8 \cdot 24,40} = 0,7796 \approx 0,80;$$

$$n = \frac{24,4}{7,09 + 3,05} = 2,41;$$

$$p = \frac{7,09}{3,05} = 2,32.$$

*Ответ:* значение КН уменьшается, силикатный модуль – увеличивается, глиноземистый модуль – уменьшается.

6. Количество мас. частей известняка, приходящееся на 1 мас. часть глины определяют из соотношения:

$$\frac{\text{Известняк}}{\text{глина}} = \frac{2,8 \cdot \text{KH} \cdot \text{SiO}_2(\text{г}) + 1,65 \text{Al}_2\text{O}_3(\text{г}) + 0,35 \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{г}) - \text{CaO}(\text{г})}{\text{CaO}(\text{и}) - 2,8 \cdot \text{KH} \cdot \text{SiO}_2(\text{и}) - 1,65 \text{Al}_2\text{O}_3(\text{и}) - 0,35 \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{и})} =$$

$$= \frac{2,8 \cdot 0,9 \cdot 64,73 + 1,65 \cdot 14,6 + 0,35 \cdot 7,28 - 2,37}{53,61 - 2,8 \cdot 0,9 \cdot 1,77 - 1,65 \cdot 1,17 - 0,35 \cdot 0,74} = \frac{187,38}{46,96} = \frac{3,99}{1} = 3,99;$$

Состав сырьевой смеси (%):

$$\text{известняк: } \frac{3,99}{4,99} \cdot 100 = 79,96 \text{ ; глина: } \frac{1}{4,99} \cdot 100 = 20,04 \text{ .}$$

ппп сырьевой смеси:

$$\text{ппп} = 41,75 \cdot 0,7996 + 5,82 \cdot 0,2004 = 34,55 \text{ \%}.$$

Расход сухого сырья на 1000 кг клинкера составит:

$$\frac{100}{100 - \text{ппп}} \cdot 1000 = \frac{100}{65,45} \cdot 1000 = 1527,9 \text{ кг};$$

из которых известняка:  $1527,9 \cdot 0,7996 = 1221,7 \text{ кг};$

глины:  $1527,9 \cdot 0,2004 = 306,2 \text{ кг}.$

Расход влажного сырья на 1 т сырьевой смеси:

- известняка:  $\frac{799,6}{0,91} = 878,68;$

- глины:  $\frac{200,4}{0,78} = 256,92 \text{ кг}.$

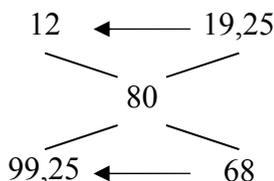
Всего:  $878,68 + 256,92 = 1135,6 \text{ кг}.$

Расход влажного сырья на 1 т клинкера:

$$\frac{1135,60}{0,6545} = 1735 \text{ кг}$$

*Ответ:* 1735 кг.

7. Для решения поставленной задачи воспользуемся правилом креста:



*Ответ:* для приготовления шлама с  $T = 80 \text{ \%}$  необходимо взять 68 мас. частей шлама с  $T = 99,25 \text{ \%}$  и смешать их с 19,25 мас. частями шлама с  $T = 12 \text{ \%}$ .

8. Расчеты проводим в следующем порядке:

Рассчитаем, какое количество сухого известково-огарочного шлама необходимо прибавить к 1 части сухой массы корректируемого сырьевого шлама (корректирование по модулю):

$$a = \frac{\text{SiO}_2 - n \cdot \text{R}_2\text{O}_3 (\text{корр. шл.})}{n \cdot \text{R}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 (\text{и - о})\text{шл}} = \frac{12,38 - 2,2 \cdot 4,94}{2,2 \cdot 24,36 - 6,00} = \frac{1,51}{47,59} = 0,032.$$

Вычисляем объем добавляемого известково-огарочного шлама:

$$V_0 = a \cdot V_c \cdot R; R = \frac{m_c}{m_0};$$

$$V_0 = 0,032 \cdot 420 \cdot \frac{1105}{1120} = 13,26 \approx 13 \text{ м}^3.$$

Вычисляем суммарный объем шлама, подлежащего корректированию по КН:

$$V_c + V_0 = 420 + 13 = 433 \text{ м}^3.$$

Корректирование шлама до КН = 1,02.

Объемное количество глиняного шлама, добавляемое к смешанному шламу, определяем по формуле:

$$V_r = M \cdot (V_c + V_0),$$

где  $M = \frac{C + aO}{a + 1} \cdot R; R = \frac{m_c}{\Gamma \cdot m_r};$

$$C = \text{CaO} - (2,8 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{КН} + 1,65 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3);$$

$$O = \text{CaO} - (2,8 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{КН} + 1,65 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,35 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3);$$

$$\Gamma = (2,8 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{КН} + 1,65 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,35 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3) - \text{CaO}.$$

Подставим в формулы значения оксидов:

исходного сырьевого шлама:

$$C = 42,55 - (2,8 \cdot 12,4 \cdot 1,02 + 1,65 \cdot 2,9 + 0,35 \cdot 2,0) = 1,60;$$

известково-огарочного шлама:

$$O = 36,79 - (2,8 \cdot 6,0 \cdot 1,02 + 1,65 \cdot 1,24 + 0,35 \cdot 23,12) = 9,51;$$

глиняного шлама:

$$\Gamma = (2,8 \cdot 53,0 \cdot 1,02 + 1,65 \cdot 14,73 + 0,35 \cdot 7,77) - 8,79 = 169,94;$$

$$R = \frac{1105}{512 \cdot 169,94} = 0,0127;$$

$$M = \frac{1,60 + 0,032 \cdot 9,51}{1 + 0,032} \cdot 0,0127 = 0,0234.$$

Вычисляем объем добавляемого глиняного шлама:

$$V_r = M \cdot (V_c + V_0) = 0,0234 \cdot 433 = 10 \text{ м}^3.$$

Таким образом, на  $420 \text{ м}^3$  исходного сырьевого шлама необходимо добавить  $13 \text{ м}^3$  известково-огарочного и  $10 \text{ м}^3$  глиняного шлама. Общий объем шлама:

$$V_c + V_0 + V_r = 420 + 13 + 10 = 443 \text{ м}^3.$$

Проверка правильности корректирования (табл. 21)

Таблица 21

Шлам	Объем шлама, $\text{м}^3$	Плотность шлама, $\text{кг}/\text{м}^3$	Количество сухой массы в шламе, т	Содерж. сухой массы шлама, %
Исходный сырьевой	420	1700	$V_c \cdot m_c = 420 \cdot 1,105 = 464,1$	95,93
Известково-огарочный	13	1750	$V_0 \cdot m_0 = 13 \cdot 1,12 = 14,56$	3,00
Глиняный	10	1250	$V_r \cdot m_r = 10 \cdot 0,512 = 5,12$	1,05
Готовый	443	–	483,78	100

Таблица 21

*Химический состав скорректированного шлама*

Доля сухой массы шлама	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	$n$	$p$	КН
95,93 % сырьевого шлама	11,88	2,82	1,92	40,83			
3 % известково-огарочного шлама	0,18	0,04	0,69	1,10			
1,05 % глиняного шлама	0,56	0,15	0,08	0,09			
100 % скорректированного шлама	12,62	3,01	2,69	42,02	2,2	1,1	1,02

Совпадение расчетных и заданных значений  $n$ ,  $p$ , КН свидетельствует о правильности расчетов по корректированию.

**Практическое использование диаграммы состояния системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$**

**Список задач**

1. Пользуясь диаграммой состояния системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  (рис. 24), определить, к какому виду вяжущих веществ можно отнести вяжущие, составы которых укладываются в обозначенные области 1, 2, 3.
2. Пользуясь диаграммой состояния системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  (рис. 25), определить количество жидкой фазы при температуре  $1450 \text{ }^\circ\text{C}$  в клинкерах состава, (%):

	CaO	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	MgO
первый клинкер	66	24	6	2	2
второй клинкер	63,2	23	8,3	3	2

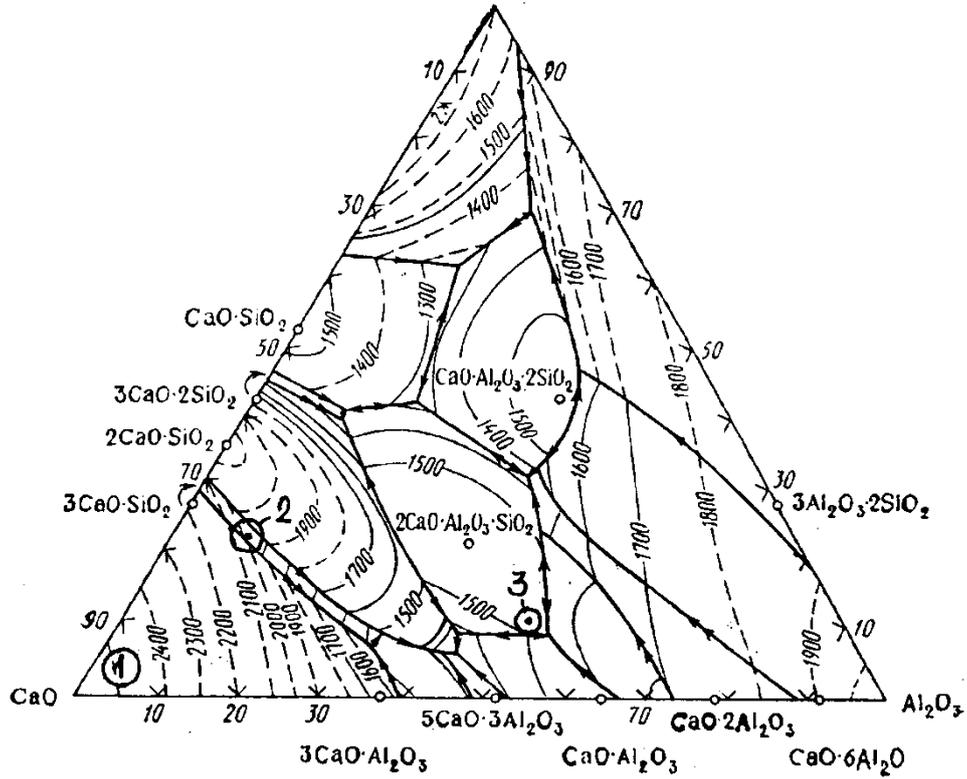


Рис. 24. Рисунок к задаче 1

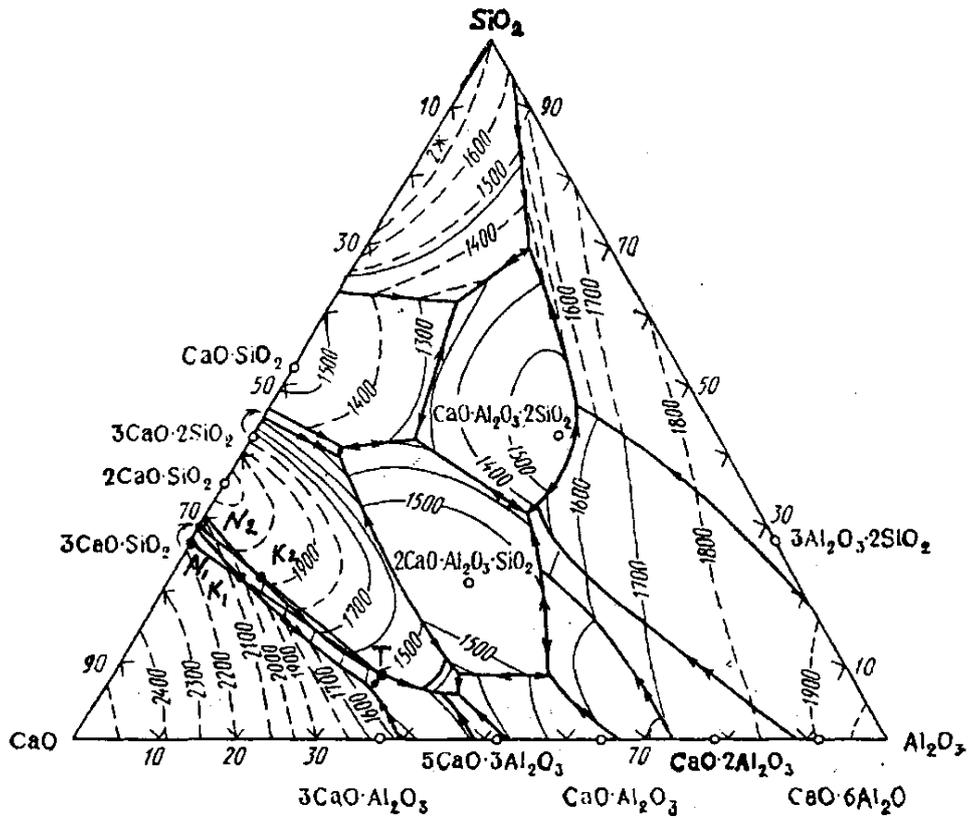


Рис. 25. Рисунок к задаче 2

3. Пользуясь диаграммой состояния системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , определить количество жидкой фазы при температуре ее появления при обжиге сырьевых смесей, состоящих из известняка, глины и огарков.

Первая смесь: известняк – 75 %, глина – 22 %, огарки – 3 %.

Вторая смесь: известняк – 70 %, глина – 24 %, огарки – 6 %.

Химический состав компонентов смесей приведен в табл. 5.3.

4. Пользуясь диаграммой состояния системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  (рис. 26), объяснить, почему зону спекания нельзя футеровать шамотным огнеупором. Состав огнеупора:  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 70 \%$ ,  $\text{SiO}_2 - 30 \%$ , температура дымовых газов в зоне спекания –  $1650^\circ\text{C}$ . Огнеупор насыщается обжигаемым материалом на 10 %, состав клинкерного расплава:  $\text{CaO} - 50 \%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 40 \%$ ,  $\text{SiO}_2 - 10 \%$ .

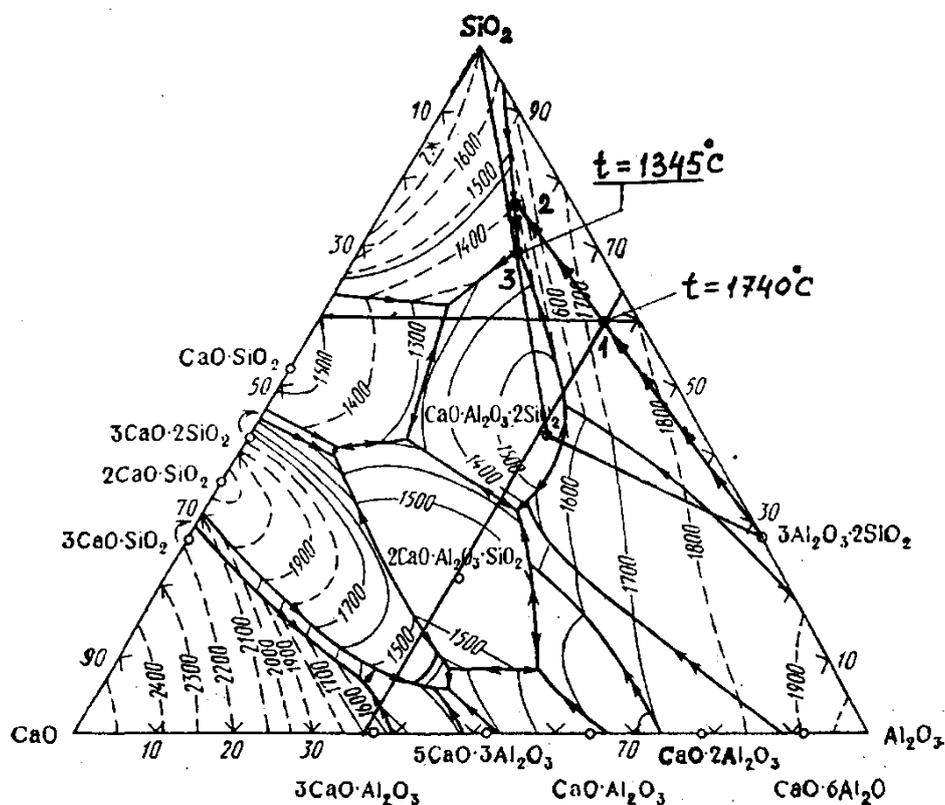


Рис. 26. Рисунок к задаче 4

5. Пользуясь диаграммой состояния системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  (рис. 27), определить температуры начала и полного плавления глины, имеющий следующий химический состав, %:

$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{R}_2\text{O}$	ппп
54,87	31,46	1,28	0,69	1,12	2,18	9,33

6. Пользуясь диаграммой состояния системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , определить количество расплава при  $1550^\circ\text{C}$  в клинкере состава (%):  $\text{CaO} - 70$ ;  $\text{SiO}_2 - 22$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 6$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 2$ .

7. Пользуясь диаграммой состояния системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , построить кривую плавкости клинкера состава задачи 6 в интервале температур  $1400, 1450, 1500, 1550^\circ\text{C}$ .

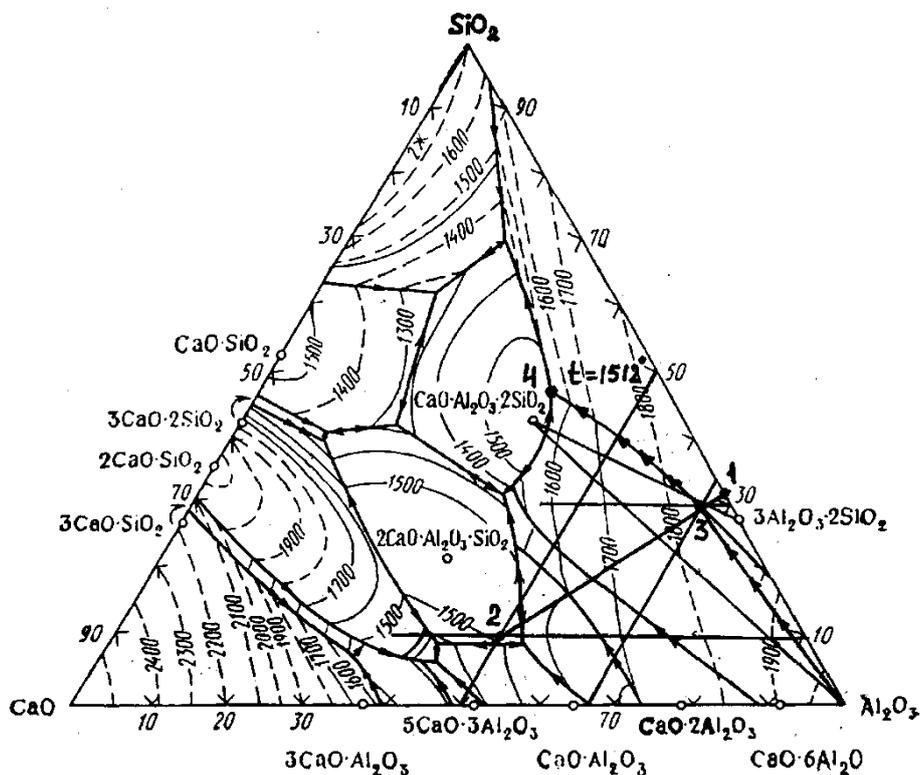


Рис. 27. Рисунок к задаче 5

### Решение задач

1. На треугольной диаграмме  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  обозначены области:

1 – с содержанием  $\text{CaO}$  около 100 %. Это воздушная известь.

2 – с содержанием  $\text{CaO} \approx 70\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 10\%$ ,  $\text{SiO}_2 \approx 20\%$ . Это портландцемент.

3 – с содержанием  $\text{CaO} \approx 40\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 50\%$ ,  $\text{SiO}_2 \approx 10\%$ . Это глиноземистый цемент.

2. Для решения задачи с помощью диаграммы состояния  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  необходимо химический состав клинкеров привести к составу этой системы, воспользовавшись известным правилом Рихте-

ра. По этому правилу  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  переводится в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  в  $\text{CaO}$ . Переводной коэффициент для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  равен 0,9; для  $\text{MgO}$  – 1,4.

2 %  $\text{MgO}$  будут соответствовать  $2 \cdot 1,4 = 2,8$  %  $\text{CaO}$ ;

2 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  будут соответствовать  $2 \cdot 0,9 = 1,8$  %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Пересчитанное количество  $\text{CaO}$  вместе с исходным будет  $66 + 2,8 = 68,8$  %, а количество  $\text{Al}_2\text{O}_3$  будет равно  $6 + 1,8 = 7,8$  %.

Приведенный состав 1-го клинкера:

$\text{CaO} = 69$  %;  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 8$  %;  $\text{SiO}_2 = 23$  %.

Приведенный состав 2-го клинкера:

$\text{CaO} = 63,2 + (2 \cdot 1,4) = 66$  %;

$\text{Al}_2\text{O}_3 = 8,3 + (3 \cdot 0,9) = 11$  %;

$\text{SiO}_2 = 23$  %.

На диаграмме состояния изображаются точки состава клинкеров  $K_1$  и  $K_2$ . Они находятся в элементарном треугольнике  $\text{C}_3\text{S}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{A}$  в поле кристаллизации  $\text{C}_3\text{S}$ . Температура  $1455$  °C будет в точке, где происходит совместная кристаллизация всех фаз элементарного треугольника – это точка  $T$ .

Для определения количества жидкой фазы необходимо точку  $T$  соединить с точками  $K_1$  и  $K_2$  и продолжить до пересечения со стороной элементарного треугольника  $\text{C}_3\text{S}-\text{C}_2\text{S}$ , получим соответственно точки  $N_1$  и  $N_2$ . Длина отрезка  $N_1K_1$  отнесенная к длине отрезка  $N_1T$  и умноженная на 100 дает количество жидкой фазы в клинкере состава  $K_1$  (27 %). Отношение длины отрезка  $N_2K_2$  к длине отрезка  $N_2T$  и умноженное на 100 дает количество жидкой фазы в клинкере состава  $K_2$  (34 %).

*Ответ:* 27 % и 34 %.

3. Решение задачи включает расчет состава сырьевых смесей, пересчет на прокаленное вещество (клинкер), приведение химсостава клинкеров к составу тройной системы. Затем наносятся точки, изображающие составы клинкеров, на диаграмму состояния системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  и далее решение аналогично решению задачи 3.2.

4. Решение задачи заключается в том, что на диаграмме состояния системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  наносятся точки, изображающие состав огнеупора (т. 1), клинкерного расплава (т. 2) и огнеупора, насыщенного расплавом на 10 % (т. 3). Состав этой точки:  $\text{CaO} - 4,5$  %,  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 67,3$  %,  $\text{SiO}_2 - 28,2$  %. Состав точки 3 находится в элементарном треугольнике  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CAS}_2-\text{A}_3\text{S}_2$  в поле кристаллизации корунда. Соединяем точку

$\text{Al}_2\text{O}_3$  (100 %) и точку 3, полученный отрезок продолжаем до пересечения с пограничной кривой совместной кристаллизации муллита и корунда. Кристаллизация состава точки 3 закончится в точке 4, в которой дополнительно выпадают кристаллы анортита при температуре 1512 °С и кристаллизация состава точки 3 заканчивается. Из этого можно сделать вывод, что в огнеупоре, насыщенном клинкерным расплавом на 10 % жидкая фаза появится при  $t > 1520$  °С, температура дымовых газов в печи 1650 °С. Следовательно, шамотный огнеупор не выдержит такой температуры и его нельзя использовать для футеровки зоны спекания.

5. Для решения задачи необходимо пересчитать химсостав глины на прокаленное вещество и привести его к составу диаграммы состояния, используя правило Рихтера.

Химический состав глины на прокаленное вещество:

$$\text{SiO}_2 = \frac{54,87 \cdot 100}{90,67} = 60,52\%; \quad \text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{31,46 \cdot 100}{90,67} = 34,70\%;$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{1,28 \cdot 100}{90,67} = 1,41\%; \quad \text{CaO} = \frac{0,69 \cdot 100}{90,67} = 0,76\%;$$

$$\text{MgO} = \frac{1,12 \cdot 100}{90,67} = 1,32\%; \quad \text{R}_2\text{O} = \frac{2,18 \cdot 100}{90,67} = 2,40\%.$$

Приведенный состав глины:

$$\text{CaO} = 0,76 + (1,12 \cdot 1,4 + 2,4 \cdot 0,7) = 4,0\%;$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 34,7 + 1,41 \cdot 0,9 = 35,97 \approx 36\%;$$

$$\text{SiO}_2 = 60,52 \approx 60\%.$$

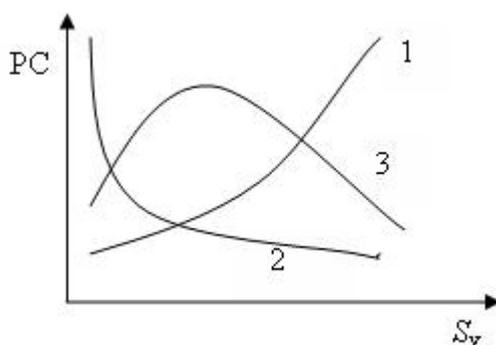
Полученный состав глины на диаграмме состояния системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  изображается точкой 1, которая лежит в элементарном треугольнике  $\text{S} - \text{CAS}_2 - \text{A}_3\text{S}_2$  в поле кристаллизации муллита. Путь кристаллизации состава точки 1: точка  $\text{A}_3\text{S}_2$  – точка 1 – точка 2 – точка 3 (тройная эвтектика). Температура кристаллизации в точке тройной эвтектики составляет 1345 °С, которая будет являться температурой начала плавления состава 1. Температура полного плавления глины определяется по изотерме, проходящей через состав 1, и будет равна 1740 °С.

*Ответ:* 1345 °С и 1740 °С.

Задачи 6 и 7 решаются аналогично решению задач 2 и 3.

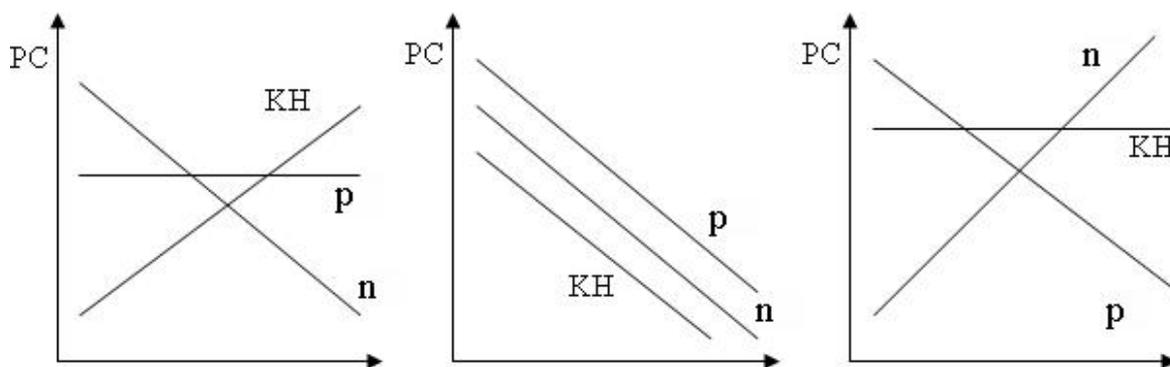
## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕХНОЛОГИИ ЦЕМЕНТА

1. Какие процессы происходят в обжигаемой смеси в зоне подогрева?
  1. Химические превращения в сырьевых компонентах.
  2. Дегидратация алюмосиликатного компонента.
  3. Дегидратация глинистой составляющей смеси и изменение физико-химических свойств обжигаемого материала.
2. Какова зависимость реакционной способности РС сырьевой смеси от тонкости ее помола  $S_y$ ? (назвать номер кривой)



3. Исходные данные для расчета состава двухкомпонентной сырьевой смеси.
  1. Химический состав сырьевых материалов.
  2. Химический состав сырьевых материалов и одна из модульных характеристик клинкера.
  3. Химический состав сырьевых материалов и две модульных характеристики клинкера.
4. Какой метод расчета состава сырьевой смеси позволит обеспечить активность и коррозионную стойкость будущему цементу?
  1. По заданному КН и модулям.
  2. По заданному минералогическому составу клинкера.
  3. Графический метод.
5. Факторы, влияющие на скорость процесса декарбонизации  $\text{CaCO}_3$  при обжиге клинкера.
  1. Минералогическая природа  $\text{CaCO}_3$ .
  2. Минералогическая природа  $\text{CaCO}_3$  и размер зерен.
  3. Парциальное давление  $\text{CO}_2$  в атмосфере печи.

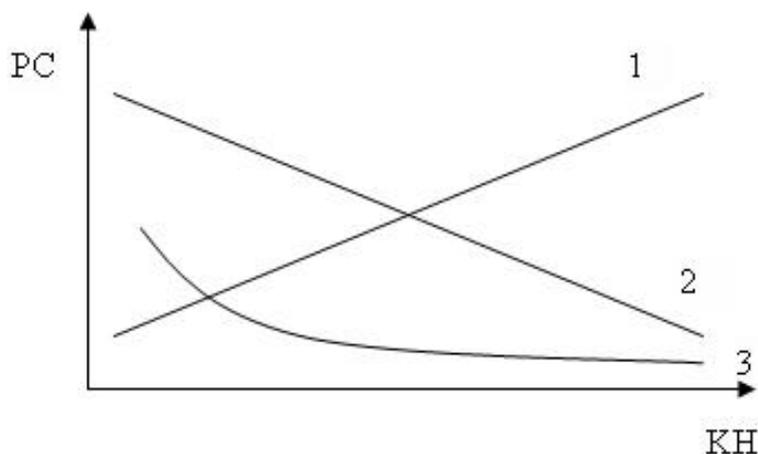
6. Примесные оксиды в сырьевой смеси, затрудняющие алитообразование при обжиге.
1.  $\text{SO}_3$ ;  $\text{P}_2\text{O}_5$ ;  $\text{MgO}$ .
  2.  $\beta$ -кварц,  $\text{TiO}_2$ ;  $\text{FeO}$ .
  3.  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ;  $\text{BaO}$ .
7. Какие характеристики клинкера позволяют рассчитать количество жидкой фазы, образующейся в зоне спекания вращающейся печи?
1. Содержание  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  в клинкере.
  2. Содержание  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $\text{MgO}$ .
  3. Значение КН,  $n$  и  $p$  модулей клинкера.
8. Химико-минералогический состав обжигаемого материала в конце зоны кальцинирования.
1.  $\text{CaO}$  (преобладает),  $\text{SiO}_2$ ;  $\text{MgO}$ ;  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
  2.  $\text{CaO}$  (преобладает),  $\text{SiO}_2$ ;  $\text{MgO}$ ;  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
  3.  $\text{CaO}$  (преобладает),  $\text{SiO}_2$ ;  $\text{MgO}$ ;  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  (следы);  $\beta$ - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ .
9. Какова зависимость реакционной способности сырьевой смеси от модульных характеристик клинкера?



*Модульные характеристики клинкера*

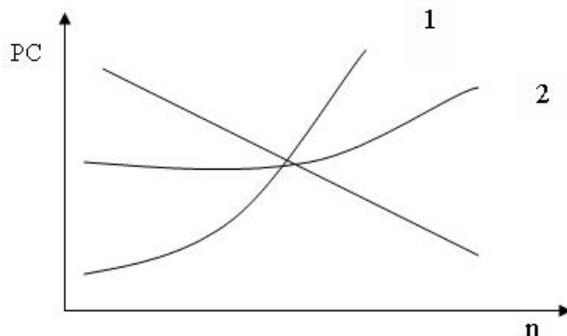
10. Характеристики порошкообразной сырьевой смеси, существенно влияющие на скорость процессов твердофазного синтеза минералов клинкера.
1. Зерновой состав порошка.
  2. Удельная поверхность порошка и порозность.
  3. Удельная поверхность порошка и поверхность контакта зерен.

11. Содержание каких оксидов в химическом составе клинкера должно быть известно, чтобы можно было рассчитать содержание  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  в нем по формулам Даля?
1.  $\text{CaO}$ ;  $\text{SiO}_2$ .
  2.  $\text{CaO}$ ;  $\text{SiO}_2$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
  3.  $\text{CaO}$ ;  $\text{SiO}_2$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
12. Как зависит реакционная способность сырьевой смеси от величины принятого при ее расчете КН? (назвать номер кривой, отвечающей истине)



13. Содержание каких оксидов в химическом составе клинкера должно быть известно, чтобы можно было рассчитать содержание  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ .
1.  $\text{CaO}$ ;  $\text{SiO}_2$ .
  2.  $\text{CaO}$ ;  $\text{SiO}_2$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
  3.  $\text{CaO}$ ;  $\text{SiO}_2$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
14. Термодинамически вероятный процесс в системе в пределах температуры зоны спекания при составе  $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 3:2$ .
1.  $3\text{CaO} + 2\text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{CaO} + \text{SiO}_2$ .
  2.  $3\text{CaO} + 2\text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{SiO}_2$ .
  3.  $3\text{CaO} + 2\text{SiO}_2 \rightarrow 3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ .

15. Как зависит реакционная способность РС сырьевой смеси от величины  $n$  принятого в расчете ее состава (указать кривую).



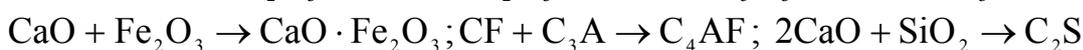
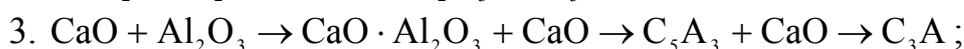
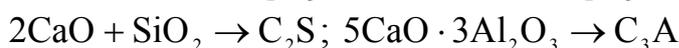
16. Как изменяются модульные характеристики клинкера в результате присадки к нему золы топлива?
1. КН,  $n$ ,  $p$  увеличивается.
  2. КН,  $n$ ,  $p$  уменьшается.
  3. КН увеличивается,  $n$  и  $p$  уменьшаются.
17. Показатель реакционной способности сырьевой смеси при обжиге.
1. Количество CaO, связанной в минералы.
  2. Количество минералов, образовавшихся при определенных температурах.
  3. Скорость усвоения CaO оксидами  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в различных зонах.
18. Примеси в сырьевых компонентах, способствующие алитообразованию.
1.  $\text{MgO}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
  2.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ .
  3.  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SrO}$ .
19. В какой последовательности следует назвать природные глины в порядке убывающей реакционной способности их обжиге сырьевых смесей?
1. Каолинитовые, монтмориллонитовые, гидрослюдистые.
  2. Монтмориллонитовые, каолинитовые, гидрослюдистые.
  3. Гидрослюдистые, каолинитовые, монтмориллонитовые.
20. Параметры влияющие на скорость реакций в твердой фазе.
1. Температура в зоне и гранулометрия материала.
  2. Модификационное состояние реагирующих веществ.
  3. Температура в зоне и характер структуры кристаллов реагирующих веществ.

21. Как изменяется количество расплава в зоне спекания с повышением температуры?
1. Увеличивается значительно.
  2. Увеличивается.
  3. Резко увеличивается.
22. Какие возможные составляющие обжигаемой смеси полностью переходят в расплав при 1300 °С в зоне спекания?
1.  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
  2.  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
  3.  $\text{MgO}$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
23. Термодинамический ряд устойчивости силикатов кальция при  $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 3 : 2$ .
1.  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{S}_2$ ,  $\text{CS}$ ,  $\text{C}_3\text{S}$
  2.  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{S}_2$ ,  $\text{CS}$
  3.  $\text{CS}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{S}_2$ ,  $\text{C}_3\text{S}$
24. Зависимость скорости декарбонизации  $\text{CaCO}_3$  от температуры.
1.  $\frac{d \lg P_{\text{CO}_2}}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$
  2.  $d \lg P_{\text{CO}_2} = \frac{9300}{T} + 7,85$
  3.  $K = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$
25. Какие изменения происходят в составе расплава при повышении температуры в зоне спекания с 1300 °С до 1450 °С?
1. Обогащается оксидом кальция вследствие частичного растворения в нем  $\text{CaO}$  и  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ .
  2. Обогащается оксидом железа в результате полного плавления  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ .
  3. В расплаве растет содержание примесных ионов из-за возможно высокого содержания примесей в сырье.
26. Что необходимо знать для расчета количества присаживающейся золы в % от массы клинкера?
1. Удельный расход топлива
  2. Зольность топлива
  3. Удельный расход, зольность топлива и тип печи для обжига клинкера

27. Характеристики сырьевой смеси, определяющие ее реакционную способность.

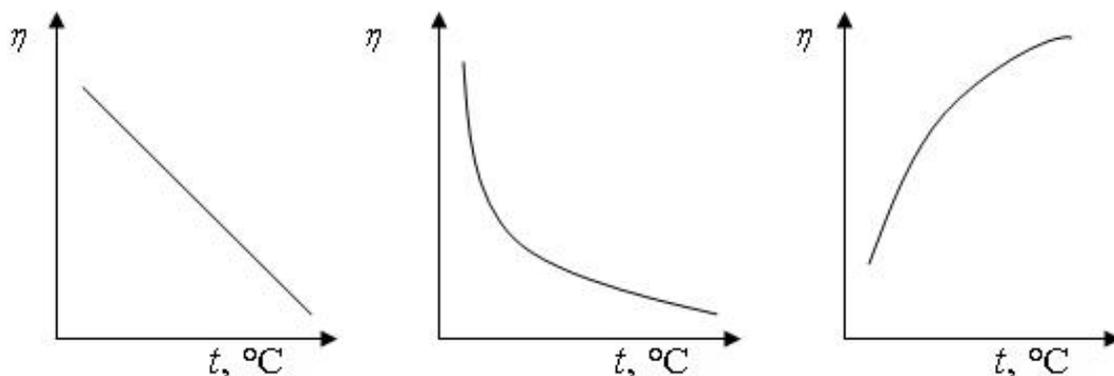
1. Химико-минералогический состав сырья
2. Природа сырья и тонкость помола смеси
3. Модульные характеристики клинкера, тонкость помола и однородность сырьевой смеси

28. Последовательность реакций усвоения CaO в клинкерные минералы при твердофазных процессах.



29. Как изменяется вязкость расплава в зоне спекания с повышением температуры?

Ответ:



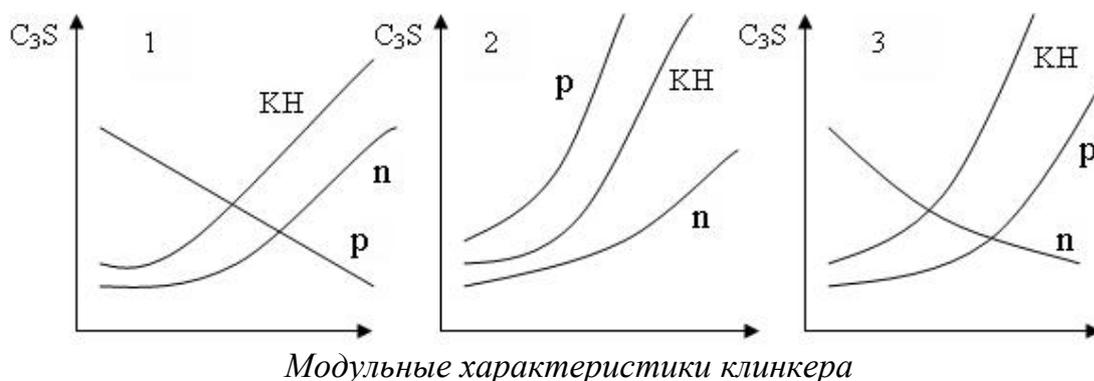
30. Корректирующие добавки, необходимые для повышения силикатного модуля смеси.

1. Трепел, диатомит.
2. Железная руда, бокситы.
3. Пиритные огарки, колошниковая пыль.

31. От каких характеристик сырьевой смеси зависит максимум температуры в зоне спекания?

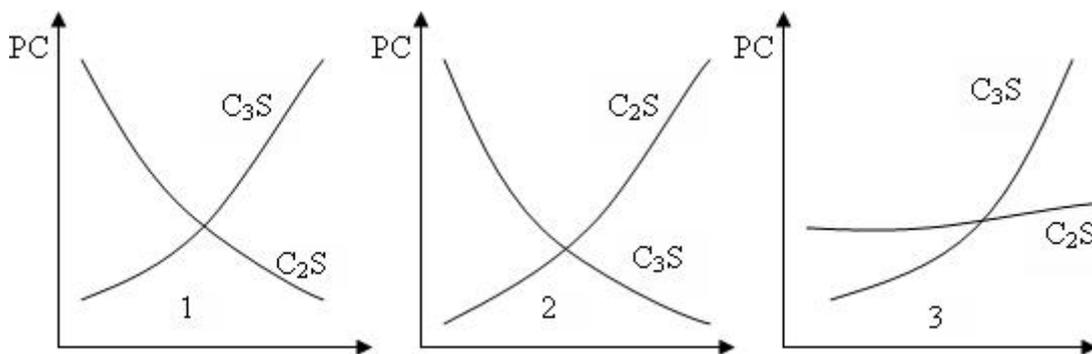
1. Химико-минералогический состав смеси.
2. Модульные характеристики и тонкость помола смеси.
3. Фазовый состав и модификации некоторых фаз обжигаемой смеси к концу зоны экзотермических реакций.

32. Природные корректирующие добавки для повышения глиноземного модуля сырьевой смеси
1. Боксит, каолинистая глина.
  2. Железная руда, каолинистая глина.
  3. Диатомит, трепел, опока.
33. Пути снижения влажности шлама при мокром способе производства, наиболее часто встречающиеся в промышленности.
1. Фильтрация шлама.
  2. Введение в шлам разжижителей.
  3. Подогрев шлама.
34. Зависимость содержания  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  в клинкере от величины  $\text{KH}$ ,  $n$  и  $p$ . (выбрать номер зависимостей)



35. Какая характеристика твердого топлива лимитирует тонкость помола форсуночной пыли?
1. Зольность топлива
  2. Теплотворная способность
  3. Рабочий состав – содержание летучих
36. Степень совершенства структуры кристаллических фаз клинкера.
1. Наиболее совершенная структура у  $\text{C}_2\text{S}$  далее  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_3\text{S}$  и  $\text{C}_4\text{AF}$ .
  2. Наиболее совершенными будут кристаллы  $\text{C}_3\text{S}$ , далее  $\text{C}_2\text{S}$ , затем  $\text{C}_3\text{A}$  и  $\text{C}_4\text{AF}$ .
  3. Наиболее совершенная структура у  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$  и последний  $\text{C}_3\text{S}$ .
37. Назначение магазинирования клинкера.
1. Погасить возможно присутствующую  $\text{CaO}_{\text{своб}}$ .
  2. Охладить.
  3. Охладить и обеспечить протекание в клинкере процессов ослабления зерен.

38. Размолоспособность клинкера в зависимости от содержания минералов силикатов (выбрать одну из зависимостей).

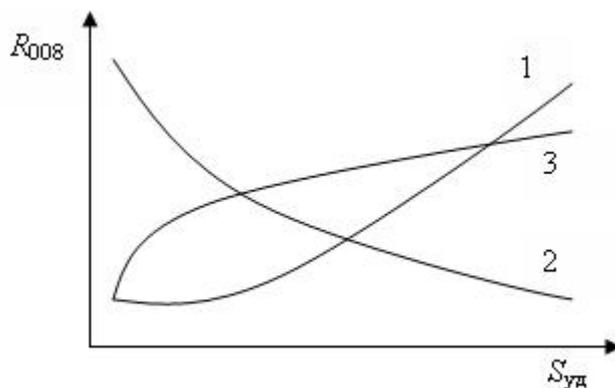


Содержание минералов

39. Пути интенсификации помола цемента.

1. Замкнутый цикл помола.
2. Охлаждение клинкера закалкой и ведение помола в оптимальном режиме.
3. Применение интенсификаторов помола.

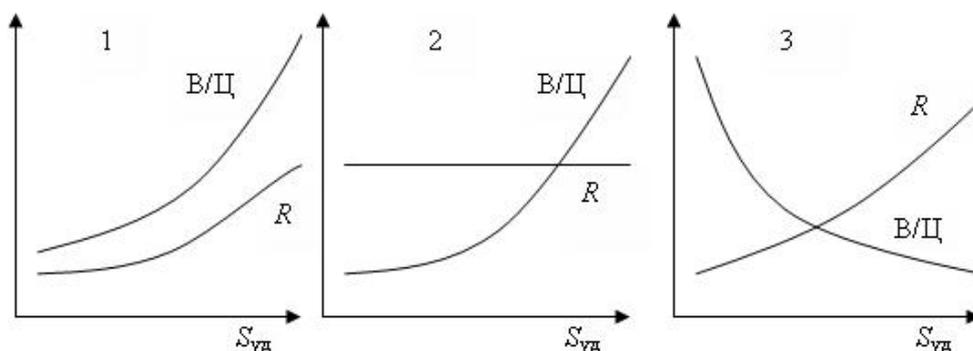
40. Как взаимосвязаны две характеристики тонины помола цемента: остаток  $R_{008}$  на контрольном сите в % и удельная поверхность  $S_{уд}$  в  $см^2/г$ ? (назвать номер кривой).



41. Способы интенсификации помола цемента.

1. Введение интенсификаторов помола (ПАВ).
2. Аспирация цементных мельниц.
3. Понижение прочностных характеристик клинкера путем изменения режима его охлаждения после обжига, устранение из объема мельниц фаз, мешающих помолу, управление свойствами поверхности зерен клинкера.

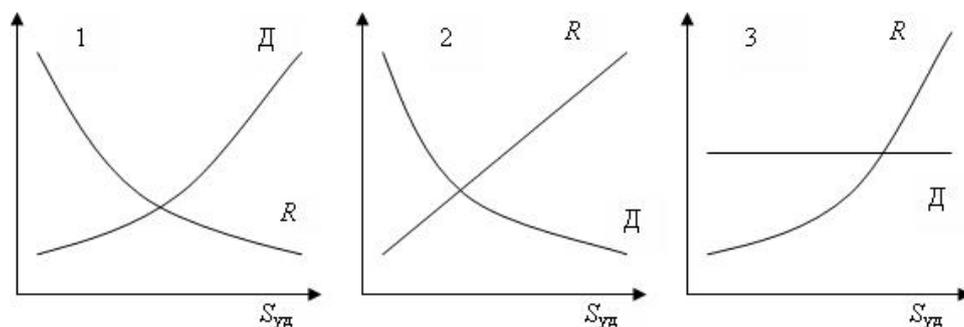
42. Влияние тонины помола  $S_{уд}$  цемента на его свойства: водопотребность В/Ц, активность  $R$ . (выбрать зависимость).



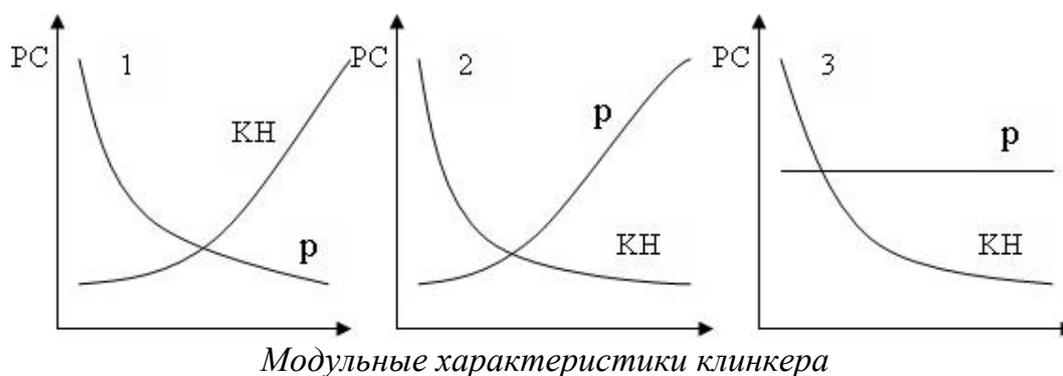
43. Нормальная густота цементного теста портландцемента 24 %. Как она изменится, если при помоле в этот цемент ввести гидравлическую добавку в количестве 20 %?

1. Увеличивается.
2. Остается без изменения.
3. Уменьшится.

44. Влияние тонины помола цемента  $S_{уд}$  на его свойства: активность  $R$  и долговечность при службе  $D$ . (выбрать зависимость)



45. Размолоспособность РС клинкера в зависимости от модульных характеристик КН и  $p$ . (выбрать зависимость)



46. Сравнительная активность минералов клинкера в реакциях гидратации («ряд активности»).

1.  $C_3A$ ,  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_4AF$ .
2.  $C_3A$ ,  $C_4AF$ ,  $C_3S$ ,  $C_2S$ .
3.  $C_4AF$ ,  $C_3A$ ,  $C_3S$ ,  $C_2S$ .

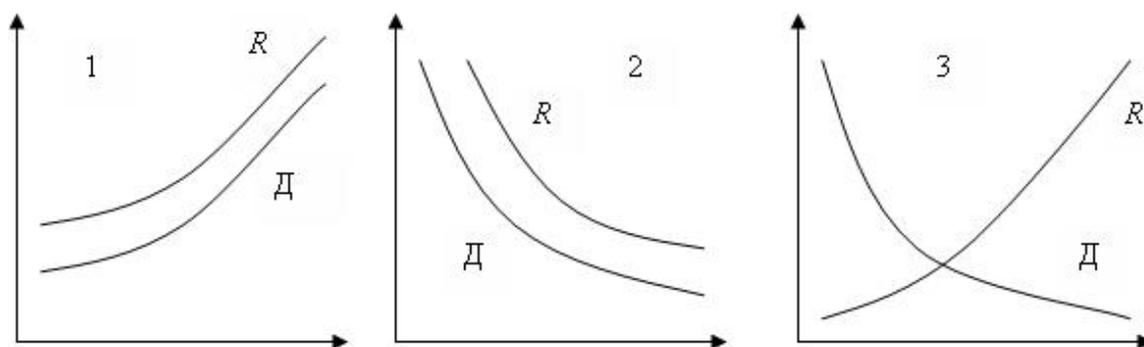
47. Распределение минералов клинкера по фракциям цементного порошка.

1. В крупных фракциях цемента преобладает  $C_2S$ , в средних и тонких –  $C_3A$  и  $C_4AF$ , мельчайшие фракции обогащены  $C_3S$ .

2. В крупных фракциях цемента преобладает  $C_3A$  и  $C_4AF$ , в средних –  $C_3S$ , в мельчайших –  $C_2S$ .

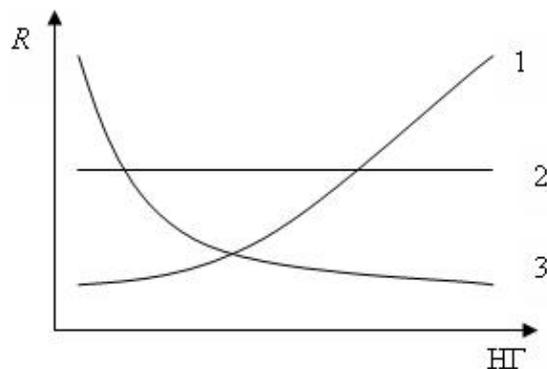
3. Крупные и средние зерна цемента содержат поровну  $C_3A$  и  $C_4AF$ ,  $C_2S$ , мелкие зерна обогащены  $C_3S$ .

48. Влияние величины В/Ц на свойства цементного камня: прочность ( $R$ ) и его долговечность ( $D$ ) при службе (выбрать зависимость).

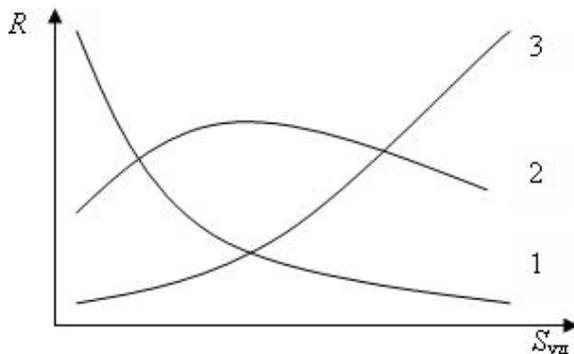


Водоцементное отношение В/Ц

49. Как влияет нормальная густота НГ цементного теста на прочность цементного камня  $R$ ? (назвать номер кривой).



50. Как зависит прочность цементного камня  $R$  от удельной поверхности  $S_{уд}$  цементного порошка? (назвать номер кривой).

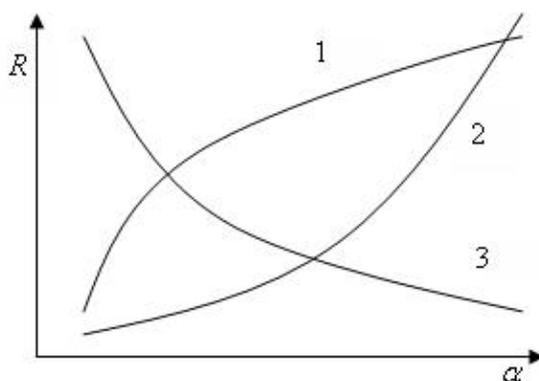


51. Вторичные химические процессы при твердении цемента.
1. Взаимодействие продуктов гидратации минералов друг с другом.
  2. Взаимодействие гипса с гидроалюминатом кальция.
  3. Образование гидрогранатов, изменение основности гидросиликатов кальция при взаимодействии с песком, связывание гипса в гидросульфоалюминат кальция.

52. В какой последовательности (в порядке убыли) по тепловыделению при гидратации располагаются минералы клинкера?

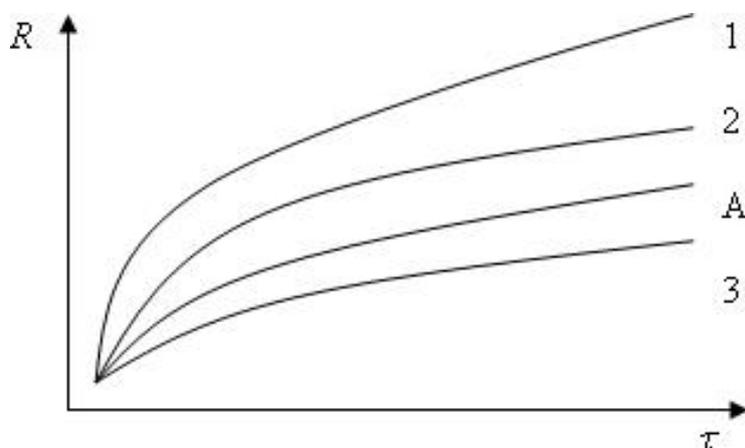
1.  $C_2S$ ,  $C_3S$ ,  $C_3A$ ,  $C_4AF$ .
2.  $C_3S$ ,  $C_3A$ ,  $C_4AF$ ,  $C_2S$ .
3.  $C_3A$ ,  $C_4AF$ ,  $C_3S$ ,  $C_2S$ .

53. Влияние степени гидратации цемента ( $\alpha$ , %) на прочность цементного камня ( $R$ ), (назвать номер кривой).

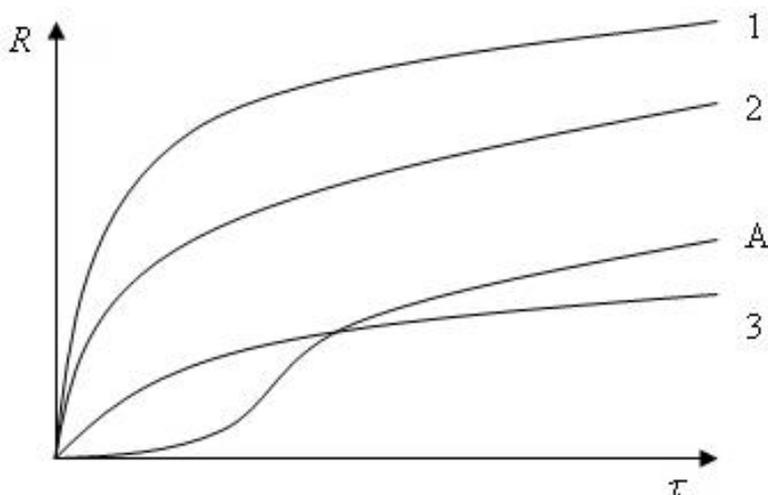


54. В какой последовательности осуществляется переход структур в твердеющей системе «цемент-вода»?
1. Коагуляционная → условно коагуляционная → кристаллизационная.
  2. Условно коагуляционная → коагуляционная → кристаллизационная.
  3. Кристаллизационная → условно коагуляционная → коагуляционная.

55. Указать кривую нарастания прочности  $R$  при пропаривании алюминатного цемента ( $C_3A > 12\%$ ) в течение времени  $\tau$ . Кривая  $A$  нарастание прочности этого же цемента – без тепловой обработки.



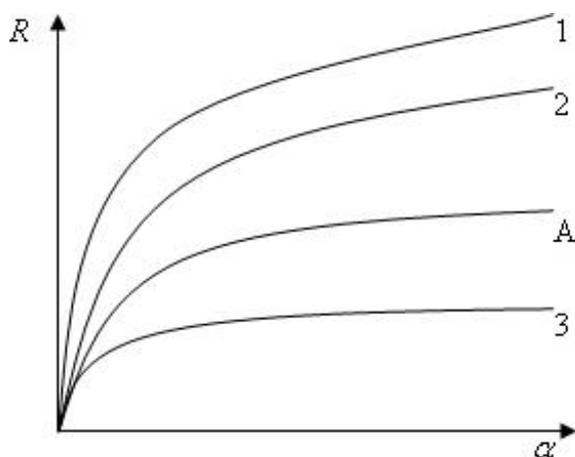
56. Указать кривую роста прочности  $R$  при пропаривании белитового цемента в течение времени  $\tau$ . Кривая  $A$  – рост прочности при твердении без пропаривания.



57. Какая реакция протекает при гидратации белита, если температура среды  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ?
1.  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CSH}(\text{B}) + \text{C}_2\text{SH}_2$ .
  2.  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{SH}(\text{A}) + \text{C}_2\text{SH}(\text{C})$ .
  3.  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CSH}(\text{B}) + \text{Ca}(\text{OH})_2$ .

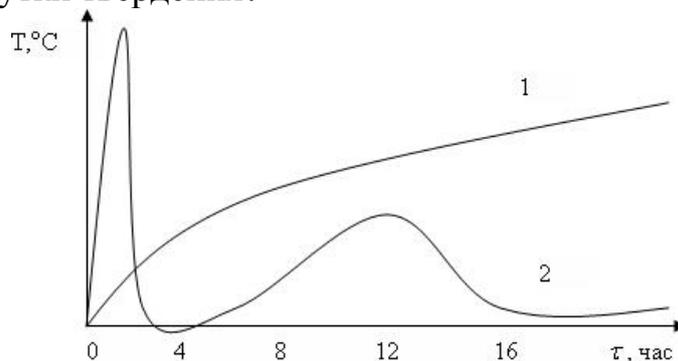
58. Как изменится нормальная плотность цементного теста, если тонкость помола цемента увеличится?
1. Остается прежней.
  2. Увеличится.
  3. Уменьшится.

59. Указать кривую увеличения прочности при пропаривании алитового цемента во времени, если кривая роста прочности в нормальных условиях – кривая А.

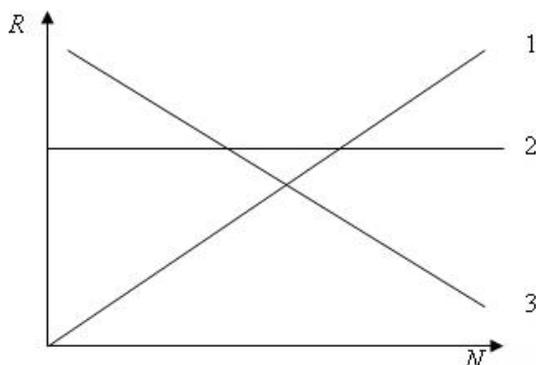


60. Какая реакция протекает при гидратации алита при обычных (20–25 °С) условиях?
1.  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CSH}(\text{В}) + \text{Ca}(\text{OH})_2$
  2.  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{SH}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$
  3.  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CSH}(\text{В}) + \text{C}_2\text{SH}_2$
61. Как изменится марочная прочность цемента, если при помолке к нему добавить кварцевый песок в количестве более 20 %?
1. Увеличится незначительно.
  2. Останется без изменения.
  3. Уменьшится.
62. Чем обусловлена размолоспособность клинкера?
1. Фазовым составом и структурой отдельных фаз.
  2. Пористостью зерен клинкера.
  3. Условиями и режимом охлаждения после обжига, влияющими на физико-механические свойства клинкера.
63. Какой из минералов клинкера характеризуется наибольшей водопотребностью для полной гидратации?
1.  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ .
  2.  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ .
  3.  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

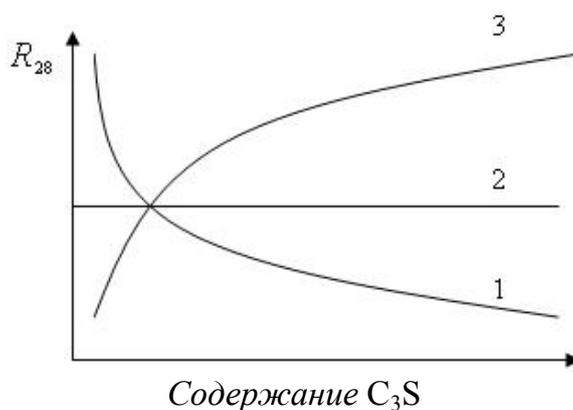
64. По какой кривой изменяется температура твердеющего цемента в первые сутки твердения?



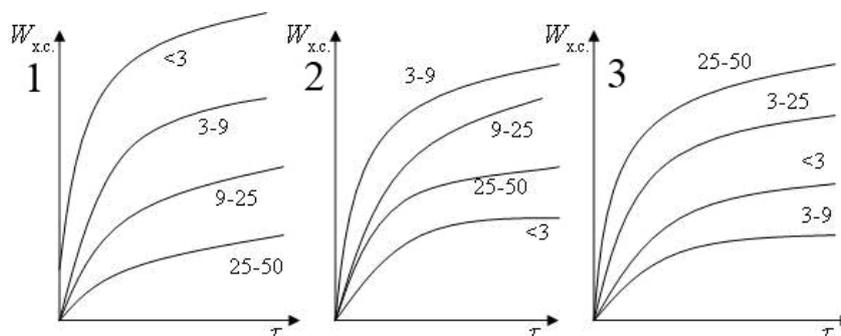
65. Указать зависимость прочности  $R$  твердеющего цемента от объемной концентрации гидратных новообразований ( $N$ ) в системе цемент-вода.



66. Как изменится прочность цементного камня, если при службе в конструкции он окажется нагретым до  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ?
1. Прочность увеличится.
  2. Прочность уменьшится.
  3. Прочность останется прежней.
67. Влияние содержания алита в клинкере на активность цемента в 28-суточном возрасте ( $R_{28}$ ), (указать номер кривой).



68. Активность в реакциях гидратации ( $W_{\text{х.с.}}$ , %) различных по размеру зерен цементного порошка во времени  $\tau$ , цифры у кривых показывают размер зерен в мкм. Указать номер графика.



69. Каким образом влияет на размолоспособность клинкера содержание стеклофазы в нем?
1. Размолоспособность не зависит от содержания стеклофазы.
  2. С увеличением количества стеклофазы размолоспособность клинкера растет.
  3. С увеличением стеклофазы размолоспособность падает.
70. Какие объемные изменения происходят в твердеющей системе цемент-вода во времени?
1. Система претерпевает усадку.
  2. Твердая фаза системы расширяется.
  3. Твердая фаза системы даст усадку, объем системы в целом заметно не изменится.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Попильский Р.Я., Пивинский Ю.Е. Прессование порошковых керамических масс. – М.: Металлургия, 1983, – 176 с.
2. Стрелов К.К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов. – М.: Металлургия, 1985, – 480 с.
3. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. – Л.: Химия, 1982, – 400 с.
4. Кайнарский И.С. Процессы технологии огнеупоров. – Л.: Металлургия, 1969, – 300 с.
5. Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы. – М.: Химия, 1980, – 320 с.
6. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1973, – 498 с.
7. Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1980, – 472 с.
8. Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества. – М.: Стройиздат, 1986, – 463 с.
9. Пащенко А.А., Сербин В.П., Старчевская Е.А. Вяжущие материалы. – Киев: Вища школа, 1975, – 440 с.
10. Лифанов И.С., Шерстюков Н.Г. Метрология, средства и методы контроля качества в строительстве. – М.: Стройиздат, 1979.– 233 с.
11. Попов Л.Н., Лабораторный контроль строительных материалов и изделий. Справочник – М.: Стройиздат, 1986. – 349 с.
12. Ничипоренко С.П. Физико-химическая механика дисперсных структур в технологии строительной керамики. – Киев: Наукова думка, 1968. – 76 с.
13. Иванов Ф.М., Крылов В.В. Физико-механические испытания цементов. – М.: Высшая школа, 1972. – 192 с.
14. Пащенко А.А., Мясников А.А. и др. Физическая химия силикатов. – М.: Высшая школа, 1986. – 368 с.
15. Кузнецова Т.В., Кудряшов И.В., Тимашев В.В. Физическая химия вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1989.– 384 с.
16. Дубовская Н.С., Лотов В.А., Смирнская В.Н. Карточки для контроля усвоения знаний по курсу ХТВМ: Томск, изд. ТПУ, 1982.–25 с.
17. Хенней Н.В. Химия твердого тела.– М.: Мир, 1971.– 223 с.
18. Павлушкин Н.М., Сентюрин Г.Г., Ходаковская Р.Я. Практикум по технологии стекла и ситаллов.– М.: Стройиздат, 1970.– 512 с.
19. Бакунов В.С., Балкевич В.Л. и др. Практикум по технологии керамики и огнеупоров.– М.: Стройиздат, 1972.– 352 с.
20. Кржижановский Р.Е., Штерн З.Ю. Теплофизические свойства неметаллических материалов.– Л.: Энергия, 1973.– 335 с.

## Оглавление

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ .....	3
1. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ И СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ .....	3
1.1. Краткая характеристика дисперсных систем.....	3
1.2. Энергетическая характеристика дисперсных систем .....	4
1.3. Адгезия жидкости и смачивание твердых тел.....	8
1.4. Структурные характеристики дисперсных систем и материалов .....	10
1.5. Количественные соотношения между отдельными фазами дисперсной системы.....	12
1.6. Структура и особенности технологии материалов на основе дисперсных систем.....	16
1.7. Выбор параметра для характеристики структуры в стационарных и динамичных системах.....	28
1.8. Требования, предъявляемые к критериям оптимальности технологического процесса.....	35
2. КОНЦЕНТРАЦИОННЫЙ ФАКТОР И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ.....	37
2.1. Особенности строения молекулы воды и свойства воды.....	38
2.2. Формы связи воды с твердой фазой в дисперсных системах .....	40
2.3. Управление составом и свойствами влажных дисперсных систем.....	47
2.4. Некоторые доказательства существования наименьшей капиллярной влажности как особой категории влаги в дисперсных системах .....	49
2.5. Экспериментальное определение капиллярно-неподвижной влаги и взаимосвязь плотности упаковки слоя дисперсного материала с его влагосодержанием.....	53
2.6. Методика определения наименьшей капиллярной влажности методом капиллярной пропитки .....	56
2.7. Использование закономерностей капиллярной пропитки для определения удельной поверхности цемента.....	61
2.8. Оценка влияния концентрационного фактора на процесс структурообразования и свойства влажных дисперсных систем.....	67
2.9. Пластичность, влажность и прочность формовочных масс.....	73
2.10. Определение пластической прочности керамических масс и цементного теста.....	75
2.10.1. Конструкция конического пластометра .....	76
2.10.2. Методика определения пластической прочности.....	76
2.11. Расчет фазового состава дисперсного материала .....	79
2.12. Фазовая диаграмма процесса уплотнения влажной дисперсной системы.....	80

3. ФОРМУЕМОСТЬ ВЛАЖНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ОСНОВЫ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССОМ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ИЗДЕЛИЙ ПРИ ПЛАСТИЧЕСКОМ ФОРМОВАНИИ.....	83
3.1. Взаимосвязь фильтрационных и реологических свойств дисперсных систем.....	84
3.2. Методы оценки формовочных свойств керамических масс.....	91
3.3. Новая конструкция капиллярного вискозиметра .....	95
3.4. Определение реологических свойств керамической массы с использованием новой конструкции капиллярного вискозиметра.....	98
3.5. Формовочная влажность керамических масс .....	100
3.6. Показатель формуемости керамических масс и методика его определения .....	102
3.7. Экспериментальное определение показателя формуемости керамических масс .....	104
3.8. Основные принципы управления процессом пластического формования керамических масс .....	105
4. СООТНОШЕНИЕ ФАЗ И ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССЕ СУШКИ.....	108
4.1. Некоторые закономерности перевода коагуляционных структур в конденсационные .....	110
4.2. Влияние режима сушки на фазовый состав формованных материалов .....	114
4.3. Взаимосвязь структурно-фазовых характеристик и теплофизических свойств влажных материалов.....	115
4.4. Основные критерии, используемые при исследовании процессов сушки.....	120
4.5. Теплофизические свойства влажных материалов .....	122
4.6. Чувствительность влажных материалов к сушке и методы ее оценки .....	128
4.7. Использование фазовой диаграммы дисперсных систем для изображения процесса сушки влажных формованных материалов.....	131
4.8. Интенсификация и управление процессом сушки влажных материалов с заданной формой.....	134
5. ОСНОВНЫЕ СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ПРИ КОНТРОЛЕ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ .....	137
5.1. Закономерности изменения соотношения фаз и структурно-энергетического параметра (СЭП) при спекании керамики.....	142
5.2. Использование структурно-энергетического параметра при исследовании кинетики спекания керамики .....	144
5.3. Влияние режима обжига на прочность и фазовый состав материала .....	146

5.4. Взаимосвязь изменений линейных размеров и объемного фазового состава керамики при спекании.....	150
<b>6. УПРАВЛЕНИЕ ФОРМИРОВАНИЕМ СТРУКТУР ПРИ ГИДРАТАЦИИ И ТВЕРДЕНИИ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ .....</b>	<b>158</b>
6.1. Движущая сила процессов гидратации и твердения цемента.....	159
6.2. Роль объемной концентрации твердой фазы при формировании структуры и прочности в вяжущих системах.....	165
Водо-цементное отношение и прочность бетона.....	165
6.3. Влияние объемной концентрации цемента на прочность цементного камня.....	169
Закключение. Основные принципы оптимального формирования бездефектных структур.....	178
<b>ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ .....</b>	<b>182</b>
Лабораторная работа 1. Определение влажности материалов .....	182
Лабораторная работа 2. Определение максимальной гигроскопической влажности.....	185
Лабораторная работа 3. Определение наименьшей капиллярной влажности материалов .....	186
Лабораторная работа 4. Определение зависимости напряжения сдвига пластичных керамических масс от влагосодержания .....	191
Лабораторная работа 5. Определение плотности материала и его фазового состава.....	194
5.1. Определение истинной плотности.....	195
5.2. Определение кажущейся плотности.....	196
5.3. Определение насыпной плотности материалов .....	198
5.4. Расчет фазового состава дисперсного материала.....	198
Лабораторная работа 6. Определение гранулометрического состава сыпучих материалов .....	199
Лабораторная работа 7. Определение удельной поверхности дисперсных материалов .....	202
Лабораторная работа 8. Влияние влажности материалов на давление прессования и фазовый состав формовочных изделий.....	205
Лабораторная работа 9. Влияние режима сушки на фазовый состав формованных материалов .....	208
Лабораторная работа 10. Влияние режима обжига на прочность и фазовый состав материала.....	212
Лабораторная работа 11. Исследование кинетики спекания материалов по изменению их линейных размеров.....	216
Лабораторная работа 12. Кинетика термической диссоциации карбонатов магния или кальция.....	220

Лабораторная работа 13. Получение пеностекла .....	224
Лабораторная работа 14. Получение термопеносиликата .....	228
<b>СОСТАВ, СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНЫХ СЫРЬЕВЫХ СМЕСЕЙ, ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА</b> ....	232
Лабораторная работа 15. Расчет состава цементной сырьевой смеси .....	232
Лабораторная работа 16. Приготовление сырьевой смеси для получения клинкера .....	236
Лабораторная работа 17. Определение влажности сырьевого шлама .....	237
Лабораторная работа 18. Определение тонкости помола сырьевой смеси .....	238
Лабораторная работа 19. Определение удельной поверхности сырьевой смеси .....	240
Лабораторная работа 20. Определение титра сырьевой смеси.....	240
Лабораторная работа 21. Определение текучести сырьевого шлама .....	242
Лабораторная работа 22. Определение структурно-механических характеристик сырьевого шлама.....	244
Лабораторная работа 23. Обжиг сырьевой смеси и получение портландцементного клинкера.....	248
Лабораторная работа 24. Микроскопическое исследование структуры клинкера.....	249
Лабораторная работа 25. Рентгенофазовый анализ клинкера .....	252
Лабораторная работа 26. Исследование процесса гидратации цемента.....	253
<b>ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕМЕНТА</b> .....	261
Лабораторная работа 27. Определение тонкости помола цемента .....	261
Лабораторная работа 28. Определение нормальной густоты цементного теста .....	264
Лабораторная работа 29. Определение сроков схватывания цементного теста .....	268
Лабораторная работа 30. Определение пластической прочности цементного теста .....	270
Лабораторная работа 31. Определение равномерности изменения объема цемента .....	275
Лабораторная работа 32. Определение прочности цемента .....	278
Лабораторная работа 33. Ускоренное определение марочной прочности цемента .....	286
<b>ПРИМЕРЫ ЗАДАЧ, МЕТОДЫ ИХ РЕШЕНИЯ И КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕХНОЛОГИИ ЦЕМЕНТА</b> .....	289
Неорганические вяжущие вещества .....	289
Список задач .....	289
Решение задач .....	291
Сырьевые материалы, расчет состава сырьевых смесей и расхода сырья .....	300
Список задач .....	300
Решение задач .....	302

Практическое использование диаграммы состояния системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ .....	309
Список задач .....	309
Решение задач .....	312
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕХНОЛОГИИ ЦЕМЕНТА.....	315
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ .....	330

Учебное издание

ЛОТОВ Василий Агафонович  
КУТУГИН Виктор Александрович

## УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССАМИ ФОРМИРОВАНИЯ ДИСПЕРСНЫХ СТРУКТУР

Учебное пособие

**Издано в авторской редакции**

Научный редактор *доктор технических наук,*  
*профессор В.И. Верещагин*

Компьютерная верстка *Д.В. Сотникова*  
Дизайн обложки *Т.А. Фатеева*

Подписано к печати 23.10.2013. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».

Печать XEROX. Усл. печ. л. 19,48. Уч.-изд. л. 17,62.

Заказ 1181-13. Тираж 100 экз.

---

ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30  
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, [www.tpu.ru](http://www.tpu.ru)