

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования

**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

В.А. Лотов, В.А. Кутугин

**ТЕХНОЛОГИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
СИЛИКАТНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ**

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

Издательство
Томского политехнического университета
2011

УДК 666
ББК 35.41
Л80

Лотов В.А.

Л80 Технология материалов на основе силикатных дисперсных систем: учебное пособие / В.А. Лотов, В.А. Кутугин; Томский политехнический университет. –Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 211 с.

Пособие содержит разделы, в которых излагаются новые теоретические подходы к технологии материалов на основе дисперсных систем, содержащих твердую фазу. В лабораторном практикуме 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 получения ими практических навыков при изучении курсов по технологии цемента, стекла и керамики.

Предназначено для инженерно-технических работников, преподавателей, студентов, магистрантов и аспирантов, профессиональные интересы которых связаны с переработкой минерального сырья.

**УДК 666
ББК 35.41**

Рецензенты

Доктор технических наук
заведующий кафедрой общей химии ТГАСУ
Ю.С. Саркисов

Доктор технических наук
заведующий кафедрой неорганической химии ТГУ
В.В. Козик

© ГОУ ВПО НИ ТПУ, 2011
© Лотов В.А., Кутугин В.А., 2011
© Обложка. Издательство Томского
политехнического университета, 2011

Введение

Твердое, жидкое и газообразное состояние веществ является наиболее распространенной формой существования материи в окружающей нас природе. Гетерогенные, смеси жидких, газообразных и тонкораздробленных твердых веществ образуют различные дисперсные системы, из которых наибольшее значение для силикатных технологий представляют системы, содержащие твердую фазу (Т + Г, Т + Ж, Т + Ж + Г).

Химическая технология силикатных материалов неразрывно связана с использованием природных или техногенных материалов, обладающих высокой дисперсностью твердой фазы. Последнее является необходимым условием для эффективного протекания различных химических реакций или физико-химических процессов, связанных с синтезом новых химических соединений (керамика, цементный клинкер, стекловарение), либо с формированием конечной структуры дисперсных материалов, получаемых на основе дисперсных систем. Необходимо отметить, что в технологии силикатных материалов наиболее изученными являются химические и физико-химические процессы, протекающие при высоких температурах и обеспечивающие формирование кристаллизационных структур. Вместе с тем, технологический процесс получения материалов на основе дисперсных систем складывается из четырех основных стадий:

- 1) приготовление исходной дисперсной системы;
- 2) придание этой системе необходимой формы;
- 3) перевод коагуляционной структуры изделий в конденсационную;
- 4) перевод конденсационной структуры изделий в структуру высшего порядка и прочности – кристаллизационную.

Процесс трансформации структур является основой технологии получения различных материалов и изделий на основе дисперсных систем. Для управления технологическим процессом перестройки структур на каждой технологической стадии необходимо знать состав и свойства структур, а также иметь такие оценочные параметры, которые позволяют оценивать перестройку этих структур независимо от их состава и свойств. Таким требованиям удовлетворяют объемные фазовые характеристики структур и, в первую очередь, объемное содержание твердой фазы. Основным преимуществом использования объемных фазовых характеристик является то, что сумма объемных долей твердой, жидкой и газообразной фаз дисперсной системы или структуры равна единице

независимо от вида структуры и вида внешнего энергетического воздействия на систему.

Эти характеристики тесно взаимосвязаны с другими характеристиками, которые используются для оценки состава и свойств дисперсных систем, например, такие, как влажность, гранулометрический состав, дисперсность, плотность и т.п.

Специалисты в области технологии силикатных материалов должны владеть основами управления свойствами дисперсных систем или структур на всех стадиях технологического процесса. Объемные фазовые характеристики или их сочетания можно использовать в качестве основы системного подхода при исследовании и анализе непрерывного процесса формирования структуры материалов – весьма актуальной проблемы современного материаловедения. С помощью этих характеристик можно определить количественный состав и свойства дисперсной системы или структуры в начальном, текущем и конечном состояниях, то есть в любой момент времени. Управление процессом формирования структуры изделий на основе дисперсных систем связано с необходимостью создания соответствующих условий для нормального протекания физико-химических процессов, обеспечивающих развитие структурообразования по оптимальной траектории достижения конечной цели. Воздействовать на интенсивность и направление протекания физико-химического процесса можно двумя путями. Первый путь – это изменение интенсивности внешнего энергетического воздействия на систему, что достигается регулированием основных параметров технологической операции (температура, давление). Второй путь – это использование различных модифицирующих добавок или технологических приемов, способных усилить или ослабить влияние физико-химического процесса на данную технологическую операцию. Пособие предназначено для приобретения студентами практических навыков и закрепления знаний по теоретическим курсам «Физико-химические основы технологии силикатных и неорганических материалов» и «Технология цемента». Пособие будет полезно магистрантам, аспирантам и научным работникам, основными объектами исследований которых являются двух- и трехфазные дисперсные системы, содержащие твердую фазу.

Раздел 1. Теоретическая часть

1.1. Структура и особенности технологии материалов на основе дисперсных систем

Известно, что технологии получения вяжущих, керамических, силикатных и строительных материалов базируются на закономерностях химической технологии – науки о 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 коллоидной химии или физической химии поверхностных явлений и дисперсных систем. 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 соответствующему 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 виде таблицы (табл. 1.1), откуда следует, что основой этой технологии является процесс трансформации трех основных типов структур – коагуляционной, кон-

денсационной и кристаллизационной, индивидуальные особенности которых predeterminedляются фазовым составом системы, концентрацией и свойствами составляющих фаз.

Таблица 1.1

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	2	3	4	5	6	7
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, перемешивание компонентов твердой фазы или компонентов твердой и жидкой фаз.	Т+Г	Конденсационная	$K_T = K_{T_1}$
				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. Расслоение системы	Пластическое формование	Т+Ж+Г	Коагуляционная	$K_{T_2} > K_{T_1}$ $K_{T_2} < K_{T_1}$
			Прессование	Т+Г	Конденсационная	
			Прессование	Т+Ж+Г	Коагуляционная	
			Шликерное литье	Т+Ж	Коагуляционная	
			Виброуплотнение	Т+Ж+Г	Коагуляционная	
				Т+Г	Конденс.-кристаллизационная	
			Вспенивание	Т+Ж+Г	Коагуляционно-конденсационная	

Окончание таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
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. Распад диссипативных структур в вязущих системах. Цикл образования и перекристаллизации гидратных соединений	Обжиг Поздние стадии гидратации вязущих систем, твердение	Т+Г	Кристаллизационная	$K_{T_4} > K_{T_3}$
				Т	Кристаллизационная	
				Т+Г	Кристаллизационная	

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 фаз 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.

Важным условием получения материалов с максимально однородной структурой является создание уже на начальных стадиях формирования структуры предпосылок для бездефектного осуществления всех последующих технологических операций.

При организации технологических процессов важно учитывать *принцип технологического соответствия скоростей* и *закон постоянства объемного фазового состава дисперсной систем*. Соблюдение данного условия является необходимым для успешного проведения технологических операций, при которых происходит формирование или организация структуры с оптимальными характеристиками.

Принцип технологического соответствия скоростей

Скорость изменения структурных характеристик динамичной системы или скорость формирования структур должна соответствовать скорости протекания физико-химических процессов, сопровождающих данную технологическую операцию.

Закон 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.

В математическом выражении данный закон может быть представлен в следующем виде:

$$K_{T_1} + K_{Ж_1} + K_{Г_1} = K_{T_2} + K_{Ж_2} + K_{Г_2} = \dots = K_{T_m} + K_{Ж_m} + K_{Г_m} = 1,$$

где K_{T_i} , $K_{Ж_i}$, $K_{Г_i}$ – соответственно объемное содержание твердой, жидкой и газообразной фаз в системе на i -ой ($1 \leq i \leq m$) технологической стадии;

m – число технологических стадий.

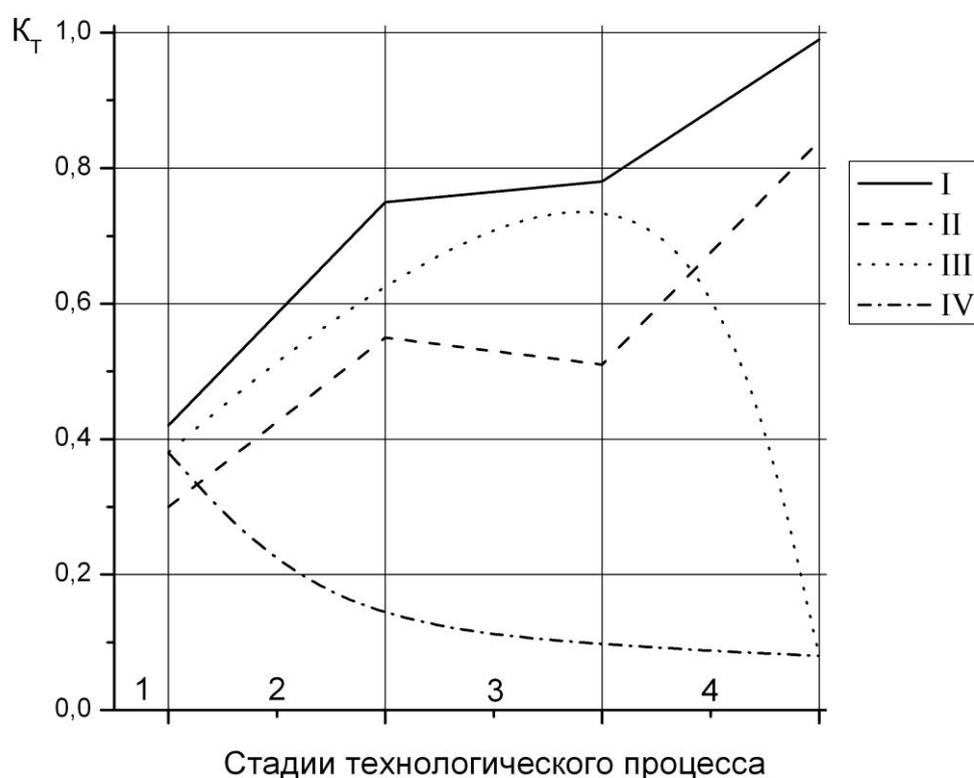
Предпосылками использования закона постоянства объемного фазового состава являются необходимость разработки способов получения материалов с заданными свойствами и методов управления протекающими процессами. Решение этих задач приводит к необходимости моделирования реальных пористых систем, как на стадии формирования, 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 газовой фазы, являющейся равноправным партнером в двухфазной (Т+Г) или в трехфазной (Т+Ж+Г) системах. Поэтому для характеристики количественного состава дисперсных систем целесообразно использовать объемное содержание фаз, учитывающее присутствие всех фаз в равной

степени, причем, независимо от вида технологического воздействия на систему.

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 технологической цели (формирование материалов с заданными свойствами) на всех стадиях технологического процесса. Траекторию достижения поставленной цели применительно к керамической технологии при получении плотной керамики можно представить следующим образом (рис. 1.1).



*Рис. 1.1. 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.*

Исходная дисперсная система в виде формовочной массы, пресс-порошка или шликера ($K_{T_1} = 0,30-0,42$) в процессе придания формы уплотняется и приобретает новые структурные характеристики ($K_{T_2} = 0,55-0,75$), которые, в свою очередь, являются начальными при форми-

ровании конденсационной структуры. 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 взаимообусловленное 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).

Закон постоянства объемного фазового состава дисперсных систем позволяет предложить параметр n , обладающий достаточно высокой информативностью о развитии процессов структурообразования в динамических системах и показывающий относительное изменение соотношения объемной концентрации твердой фазы и свободного порового пространства при переходе дисперсной системы или структуры из одного состояния в другое при самопроизвольно протекающем процессе или под влиянием внешнего энергетического воздействия.

Этот параметр назван *структурно-энергетическим*, так как функционально он 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 или теплового. Величину структурно-энергетического параметра можно определить из целого ряда соотношений структурных характеристик начального и конечного состояний системы:

$$n = \frac{K_{T_2}/\Pi_2}{K_{T_1}/\Pi_1} = \frac{K_{T_2}/K_{T_1}}{\Pi_2/\Pi_1} = \frac{\Pi_1/\Pi_2}{K_{T_1}/K_{T_2}} = \frac{\Pi_1/K_{T_1}}{\Pi_2/K_{T_2}} = \frac{\Pi_1/K_{T_2}}{\Pi_2/K_{T_1}},$$

где n – структурно-энергетический параметр системы;

$\Pi_i = 1 - K_{T_i}$ – пористость системы.

Возможность разнообразной графической интерпретации величин, входящих в формулы для определения параметра n ($K_{T_2} = f(K_{T_1})$, $\Pi_2 = f(\Pi_1)$, $K_{T_2}/\Pi_2 = f(K_{T_1}/\Pi_1)$), позволяет наглядно представить развитие процесса перестройки структуры как на отдельных технологических стадиях или операциях, так и всей технологии в целом.

Анализ возможностей структурно-энергетического параметра при трансформации структур на основе различных дисперсных систем позволяет установить следующие закономерности:

1) стационарные структуры, в которых не происходит практически никаких изменений под влиянием внешних или внутренних воздействий, характеризуются значением $n = 1$;

2) динамичные структуры и системы, изменения в которых сопровождаются уменьшением объема системы, характеризуются значением $n > 1$;

3) динамичные структуры, изменения в которых сопровождаются увеличением объема системы, характеризуются значением $n < 1$;

4) 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 высококонцентрированные структуры ($K_{T_1} > 0,7$);

5) чем больше отклоняется система от стационарного состояния под влиянием внешнего воздействия, тем большее энергетическое воздействие оказывается на систему.

Таким образом, параметр n дает возможность количественной оценки процесса структурообразования в динамике 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 α_n , нормированный на изменение в пределах (0–1):

$$\alpha_n = \frac{n_i - n_1}{n_i} = \frac{n_i - 1}{n_i},$$

где n_i – текущее значение параметра n ;

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

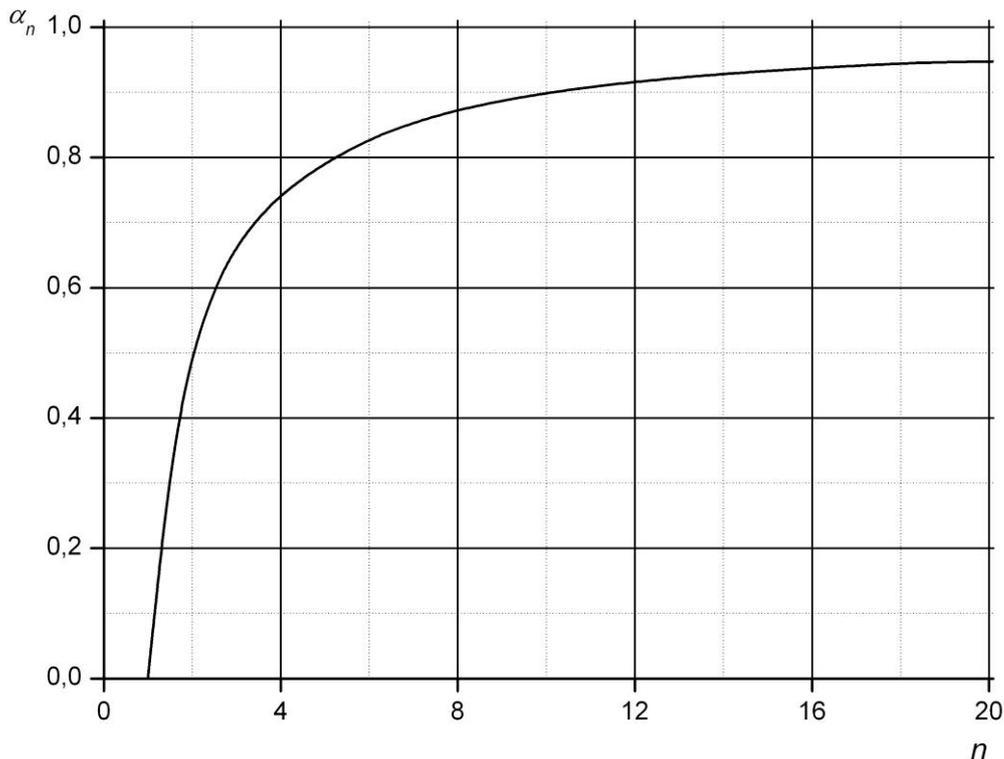


Рис. 1.2. Взаимосвязь степени перестройки структуры α_n со значением параметра n

Из графической зависимости (рис. 1.2) между величинами α_n и n следует, что наиболее интенсивная перестройка структуры происходит при изменении параметра n в пределах от 1 до 6 ($\alpha_n = 0 - 0,833$). Характерно, что при $n = 2$, степень перестройки структуры достигает 50 % ($\alpha_n = 0,5$). Увеличение параметра n ($n > 6$) сопровождается монотонным увеличением α_n и даже при $n = 100$ $\alpha_n = 0,99$.

Нормирование изменения параметра n в пределах от 0 до 1 с помощью α_n позволяет использовать α_n в качестве характеристики степени превращения или перестройки структуры при кинетических исследованиях процессов, протекающих на различных технологических стадиях или операциях.

Закон постоянства объемного фазового состава дисперсной системы дает возможность наглядного изображения процесса формирования структуры на любой технологической стадии в тройной системе координат $K_T - K_{ж} - K_G$ и получения фазовой диаграммы всего технологического процесса. На рис. 3 представлена фазовая диаграмма технологии керамического кирпича на основе суглинка Родионовского месторождения. Фазовый состав формовочной массы изображается точкой 1.

По линии 1–2 развивается процесс уплотнения массы в шнековом прессе, а точка 2 характеризует фазовый состав кирпича-сырца перед сушкой. Изменение фазового состава массы в процессе сушки изображается линиями 2–3 и 2–4. Жесткий режим сушки ($t = 150^\circ\text{C}$, линия 2–3) приводит к получению менее плотной структуры сухого кирпича по сравнению с сушкой при мягком режиме ($t = 50^\circ\text{C}$, линия 2–4). Точки 3 и 4 характеризуют фазовый состав сухого кирпича перед обжигом, изменение фазового состава материала при котором изображается линиями 3–5 и 4–6. Из рис. 1.3 следует, что фазовая диаграмма технологии является суммой фазовых диаграмм различных технологических операций.

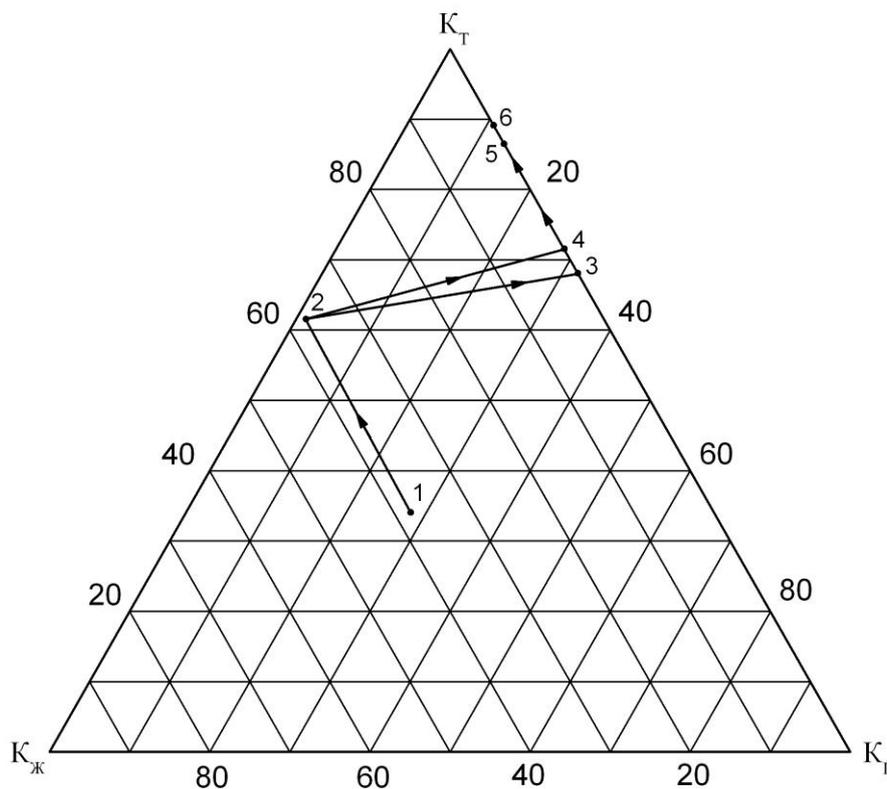


Рис. 1.3. Фазовая диаграмма технологии керамического кирпича:
 1 – формовочная масса; 1–2 – уплотнение в шнековом прессе; 2 – кирпич-сырец; 2–3 – сушка при $t = 150^\circ\text{C}$; 2–4 – сушка при $t = 50^\circ\text{C}$; 3–5, 4–6 – обжиг при $t = 1050^\circ\text{C}$

Необходимо отметить, что фазовая диаграмма технологии позволяет обозначить траекторию достижения поставленной технологической цели не только по K_T , но и с участием жидкой и газообразной фаз. С помощью фазовых диаграмм можно анализировать процессы формирования структуры в системах цемент–вода и гипс–вода, при получении пеностекла и пеносиликатов на основе жидкого стекла, пено- и газобетонов и для других технологий получения разнообразных строительных материалов, базирующихся на использовании дисперсных систем.

Таким образом, применение закона постоянства объемного фазового состава дисперсных систем позволяет проводить теоретический и практический анализ различных технологий, технологических стадий и операций с целью получения материалов с заданными свойствами. Кроме того, закон дает возможность упрощения методики исследований дисперсных систем, позволяет ввести элементы стандартизации в научные исследования и повышает эффективность технологического контроля при получении материалов на основе дисперсных систем.

1.2. 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 фазы 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* ($W_{\text{НКВ}}$), 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 $W_{\text{НКВ}}$ двухфазная дисперсная система (Т+Ж) обладает максимальной связностью, устойчивостью, плотностью, структурно-механическими, теплофизическими и реологическими свойствами.

Необходимо отметить, что при $W_{\text{НКВ}}$, 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 $W > W_{\text{НКВ}}$ 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 ориентированных 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.

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 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 про-

водить 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).

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:

$$(K_{ж} + K_{Г})/K_T = (1 - K_T)/K_T,$$

можно получить пропорциональное отношение размера пор к размеру частиц или, при известной удельной поверхности, определить толщину газожидкостной прослойки между частицами по формуле:

$$\delta_{пл} = \left(\frac{1 - K_T}{K_T} \right) / S_v, \quad (2)$$

где S_v – удельная поверхность единицы объема материала, m^2/m^3 .

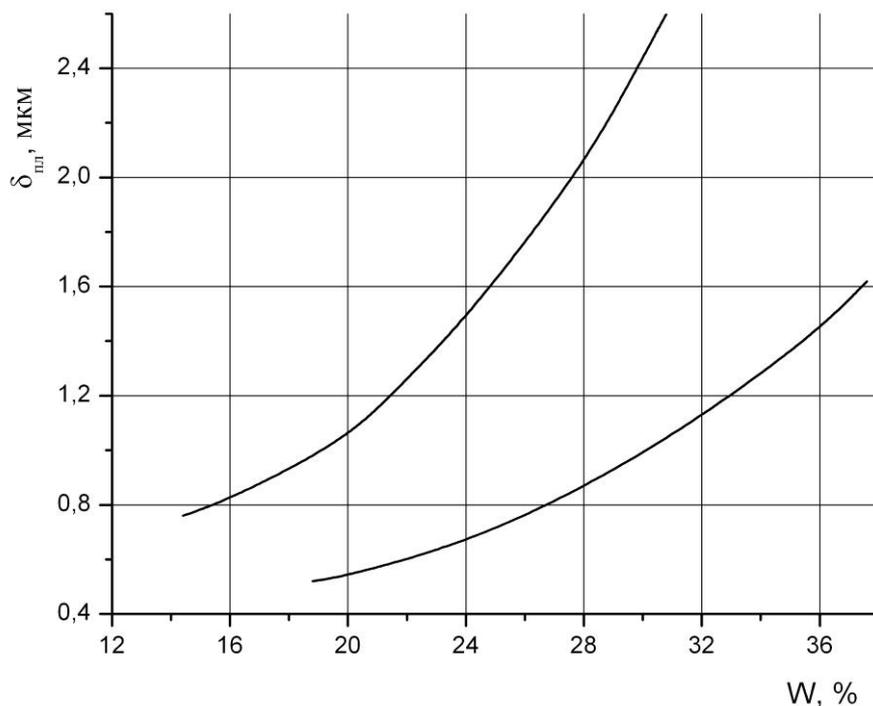


Рис. 1.4. Взаимосвязь между абсолютной влажностью материала W и толщиной межчастичных прослоек $\delta_{пл}$

- 1 – Родионовский суглинок (содержание глинистых – 13,6 %);
2 – Вороновская глина (содержание глинистых – 27,2 %)

Из графической зависимости (рис. 1.4) 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 $1/\delta_{пл}$:

$$P_m = K/\delta_{пл}, \quad (3)$$

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.

Соотношение между структурным каркасом и поровым веществом 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 отношение $\Delta W / \Delta K_T$, значение которого изменяется в пределах 0,4–1,0, если частицы структурного каркаса не обладают пористостью.

Изменению объемной концентрации твердой фазы ΔK_T соответствует строго определенное изменение влагосодержания ΔW . Отношение $\Delta W / \Delta K_T$ является для данного материала постоянной величиной, которая позволяет оценивать его уплотняемость, гранулируемость и формуемость.

Оптимальность гранулометрического состава твердой фазы можно оценить по величине параметра n и зависимостям $K_T = f(W)$ для зерновых смесей с различным грансоставом при $\Delta W = \text{const}$.

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 предопределяют 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 предопределяется 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 как свойство структурированных дисперсных систем из твердой и жидкой фаз 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, 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 постоянства 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 связки или жидкой фазы, которая, перемещаясь в менее напряженные участки системы, увеличивает неоднородность как физических, так и механических свойств массы. Поэтому понятия пластичности и формовкости 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 формироваться 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.

1.3. Управление формированием структур при гидратации и твердении вяжущих материалов

Анализ известных зависимостей прочности цементного камня (ЦК) от различных факторов показывает, что характер этих зависимостей предопределяется, прежде всего, методом изготовления экспериментальных образцов и условиями их твердения. Многофакторный эксперимент при исследовании прочности ЦК приводит к искажению его результатов в непредсказуемом направлении при незначительном измене-

нии любого фактора. Поэтому, исследуя проблему прочности ЦК, необходимо минимизировать количество факторов путем исключения несущественных и оперировать основными, к числу которых следует отнести объемные концентрации (ОК) твердой, жидкой и газообразной фаз. При этом необходимо, чтобы при любой возможной концентрации твердой фазы, экспериментальные образцы были двухфазными (Т+Ж) и не содержали газовой фазы.

Максимальное достижение такого состояния системы цемент–вода возможно при уплотнении предварительно увлажненного цемента до двухфазного, водонасыщенного состояния при критических давлениях, исключающих отжатие жидкой фазы из системы, либо путем капиллярной пропитки предварительно уплотненного до заданной плотности слоя сухого цемента.

Получаемые такими способами объекты исследования, обладают фиксированными характеристиками структуры, изменение которых можно контролировать на любой стадии процессов гидратации и твердения цемента.

Зная начальные, промежуточные и конечные фазовые характеристики системы цемент–вода, можно построить фазовый портрет процесса гидратации цемента и траекторию достижения максимальной плотности и прочности цементного камня.

Исследование закономерностей капиллярной пропитки сухого цемента позволило установить линейный характер зависимости $K_T = f(V/C)$:

$$K_T = -c \cdot V/C + d,$$

где c, d – постоянные для данного вида цемента коэффициенты.

По известной зависимости $K_T = f(V/C)$ можно оценить оптимальность зернового состава цемента и его уплотняемость по величине $\Delta W / \Delta K_T$. Для пяти исследованных цементов, выпускаемых разными заводами, $\Delta W / \Delta K_T = 0,717 - 0,733$, что свидетельствует о достаточно высокой степени приближения зернового состава этих цементов к оптимальному.

Контроль за изменением свойств исходных образцов в процессе гидратации и твердения позволил установить линейный характер зависимостей $R_{сж} = f(K_T, V/C)$:

$$R_{сж} = a \cdot K_T - a_1; R_{сж} = -b \cdot V/C + b_1,$$

где a, a_1, b, b_1 – коэффициенты, значения которых зависят от дисперсности, минерального и зернового составов цемента и от сроков твердения.

Особенности формирования структуры цементного камня и интенсивность протекающих процессов гидратации и твердения весьма удобно контролировать с помощью объемных фазовых характеристик, выраженных через параметр n или величину N , характеризующую степень заполнения свободного пространства продуктами гидратации или объемную концентрацию новообразований:

$$N = \frac{K_{T_2} - K_{T_1}}{1 - K_{T_1}},$$

где $(K_{T_2} - K_{T_1})$ – увеличение объемной концентрации твердой фазы;

$(1 - K_{T_1})$ – величина порового пространства в исходном слое цемента.

Использование величин n и N позволяет установить следующие закономерности:

1) увеличение начальной объемной концентрации цемента в слое приводит к снижению степени перестройки структуры;

2) увеличение сроков твердения цемента сопровождается увеличением величин N, n и степени перестройки структуры α_n ;

3) наибольшие изменения в структуре происходят в первые 3 суток твердения и достигают значений 62–78 % в зависимости от свойств исходного цемента;

4) к 28-суточному сроку твердения степень перестройки структуры составляет 70–85 %;

5) зависимости между величинами N, n и α_n имеют линейный вид.

Решая уравнения $n = f(N)$ при $n = 1$, получаем значение $N = 0,4$, которое соответствует величине исходного $(1 - K_{T_1})$ порового пространства системы цемент–вода. Это означает, что до тех пор, пока свободное пространство системы цемент–вода не будет полностью заполнено продуктами гидратации, структурных изменений, приводящих к формированию прочности цементного камня, в системе наблюдаться не будет. При $N \geq 0,4$ в твердеющей системе создаются стесненные условия, и с этого момента начинается формирование прочности цементного камня при переходе коагуляционно-конденсационной структуры в кристаллизационную. В уравнениях $R_{ск} = f(K_T, V/C)$ отношение коэффициентов

$a_1/a \approx 0,43$ и соответствует значению K_T , при котором твердение цемента будет невозможным, так как этому значению K_T соответствует $V/C = b_1/b = 0,37$ или $K_{ж} = 0,57$. При таком соотношении фаз система цемент–вода представляет собой суспензию, в которой протекание процессов гидратации не приведет к твердению, так как создание стесненных условий с пороговым значением $N > 0,4$ в такой системе невозможно. Для обеспечения нормальной густоты цементного теста требуется 24–25 % по массе или 42–43 % по объему. При таком влагосодержании формируется прослойка жидкости между частицами со средней толщиной 1,0–1,6 мкм.

Увеличение количества воды в системе приводит к увеличению толщины прослойки жидкости и при $K_{ж}/K_T \approx 1$, $\delta_{ср} = 3–4,6$ мкм, и если $K_{ж}/K_T = 0,57/0,43 = 1,32$, то $\delta_{ср} = 6$ мкм.

Объемная концентрация цемента в исходном состоянии, его дисперсность и зерновой состав определяют толщину водных прослоек между частицами и интенсивность развития процессов гидратации и формирования структуры.

В системе цемент-вода процессы гидратации и структурообразования глубоко взаимосвязаны и появление в конце индукционного периода гидратации стесненного состояния ($N = 0,4$) в поровом пространстве системы 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 высокоорганизованной 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.

Исследование влияния объемной концентрации полуводного гипса (строительного и формовочного) на формирование структуры и прочности гипсовых изделий с использованием закономерностей капиллярной пропитки показало, что зависимости $R_{\text{сж}} = f(V/\Gamma, K_T)$ для строительного гипса являются линейными в пределах $K_T = 0,47-0,67$ и имеют вид:

$$R_{\text{сж}} = 285 \cdot K_T - 125,5; R_{\text{сж}} = -385,5 \cdot V/\Gamma + 133,6$$

Прочностные свойства формовочного гипса также находятся в линейной зависимости от K_T и V/Γ -отношения, однако, вследствие специфики свойств (состав, дисперсность, зерновой состав), при $K_T = 0,57$ и $V/\Gamma = 0,26$ эта зависимость имеет резкий перелом, свидетельствующий о разном механизме формирования кристаллизационной структуры затвердевшего гипса. Раскрыть этот механизм позволяет определение степени заполнения N свободного порового пространства продуктами гидратации.

Прочность гипса после 2-часового твердения зависит, в основном, от величины N . К концу сроков схватывания (15–20 мин) коагуляционная структура гипсового теста превращается в конденсационно-кристаллизационную благодаря быстро протекающему процессу коллоидизации полуводного гипса и началу перехода его в двуводный гипс.

Образование первичных кристаллов двуводного гипса коллоидных размеров сопровождается увеличением объемной концентрации твердой фазы вследствие меньшей плотности двуводного гипса по сравнению с полуводным, что приводит к возникновению в твердеющей системе стесненного состояния, в результате чего становится возможным контактирование первичных кристаллов двуводного гипса, их объединение и укрупнение в результате начала развития процессов перекристаллизации.

К двум часам твердения гипс обладает хорошо развитой кристаллизационной структурой, о чем можно судить по ее прочности (10–20 МПа), однако процессы гидратации к этому сроку еще не завершаются. Для обеспечения дальнейшего протекания процессов гидратации используется вода, образующаяся при перекристаллизации довольно рыхлого массива, сложенного из мельчайших кристаллов двуводного гипса, в более компактное состояние с четко оформленной структурой кристаллов. Выделившаяся вода вступает во взаимодействие с оставшимся полуводным гипсом, поскольку его активность к воде выше, чем у двуводного.

В период до 7 суток твердения происходит превращение образовавшейся структуры в кристаллизационную, которая обладает высокой прочностью. Следовательно, наличие двух прямолинейных участков за-

висимости $R_{сж} = f(K_T)$ у формовочного гипса можно объяснить влиянием свободного порового пространства на перекристаллизацию двухводного гипса. При пористости исходного слоя $\Pi = 0,43-0,55$, $N = const = 0,600-0,615$ создаются условия для формирования крупнокристаллической структуры, с более совершенными кристаллами двухводного гипса, но менее прочной (16–30 МПа). При $\Pi < 0,43$ создаются условия для более полного заполнения свободного пространства и формирования мелкокристаллической структуры с большим числом контактов между отдельными кристаллами, а, следовательно, и более прочной ($R_{сж} = 38-75$ МПа). Воздействуя на начальную плотность слоя полуводного гипса, на развитие процессов гидратации и кристаллизации, можно управлять процессами формирования структуры и прочности изделий на основе гипса.

Таким образом, основой управления процессом формирования структур в вяжущих системах также являются закон постоянства объемного фазового состава и соблюдение принципа соответствия скоростей протекания реакций гидратации вяжущего и процессов перекристаллизации первичных продуктов гидратации в более компактное состояние при формировании конечной структуры.

1.4. Основные принципы управления процессом пластического формирования керамических масс

Управление процессом пластического формирования керамических масс базируется на соблюдении следующих основных принципов:

- 1) закона постоянства объемного фазового состава дисперсной системы;
- 2) принципа технологического соответствия – скорость деформации материала при его уплотнении должна соответствовать определенной скорости фильтрации газовой или жидкой фаз через структуру материала;
- 3) на четком представлении о строении, составе и свойствах формовочной массы, как дисперсной системы, основные структурные характеристики которой предопределяются составом и свойствами структурного каркаса и поровой суспензии;
- 4) на соблюдении основного принципа физико-химической механики дисперсных систем: предельное разрушение предварительно организованной коагуляционной структуры и создание на ее основе массы с новой, однородной структурой, из которой оформляются заготовки изделий;

5) на использовании принципиально новых методик определения формовочных свойств и новой конструкции вискозиметра.

Все необходимые сведения о формовочной массе в соответствии с законом постоянства объемного фазового состава можно получить на основе компрессионных испытаний массы с различной начальной влажностью путем уплотнения массы до критической плотности при критическом давлении и доведения ее, практически до двухфазного (Т+Ж), водонасыщенного состояния. Критическое давление уплотнения массы соответствует ее статическому пределу текучести.

На основе известных структурных и фазовых характеристик массы строится фазовая диаграмма уплотнения массы с различной начальной влажностью. Сравнивая фазовые диаграммы процесса уплотнения этой массы с различным соотношением структурного каркаса и порового вещества, то есть с различным зерновым составом, можно выбрать составы, обладающие хорошей уплотняемостью ($\Delta W / \Delta K_T$) и дающие при некотором постоянном давлении уплотнения наибольшую степень упаковки частиц твердой фазы. Такие составы следует принять за оптимальные.

При этом под формуемостью керамической массы следует понимать ее свойство не только принимать и сохранять заданную форму, но и образовывать в свежесформованных изделиях предельно однородную коагуляционную структуру, с минимальным разбросом значений влажности и плотности массы по сечению изделия в различных направлениях.

Однородность состава массы, максимальная степень приближения к гомогенному состоянию, сохранение своих свойств независимо от интенсивности механического воздействия – основные требования, которым должна удовлетворять масса с хорошей формуемостью.

Максимальной однородностью обладают формовочные массы с наименьшей капиллярной влажностью, при которой вся вода в системе находится в поле действия молекулярных сил твердой фазы, масса обладает высокими когезионными свойствами, механической прочностью и не расслаивается при механическом воздействии.

Появление даже небольших количеств капиллярно-подвижной воды приводит к резкому снижению всех формовочных характеристик массы вследствие увеличения прослоек жидкости между частицами, появлением газовой фазы, которая при деформировании способствует увеличению доли быстрых эластических деформаций в массе и является своего рода отоцителем.

При увеличении содержания капиллярно-подвижной воды в массе достигается только один положительный эффект – снижение формовочной мощности. При этом формуемые изделия будут легко принимать заданную форму, сохранять ее после механического воздействия, но структура формовок будет крайне неоднородной по плотности и влажности, что предопределяет поведение материала на следующей технологической операции – сушке, качественное проведение которой возможно будет при мягких режимах, предполагающих большую длительность процесса сушки.

Увеличение влажности массы приводит к существенному изменению фазовой диаграммы процесса уплотнения и траектории достижения максимальной плотности влажного материала даже при оптимальном грансоставе твердой фазы. Обеспечение удовлетворительных формовочных свойств керамических масс с повышенным содержанием влаги в любом случае потребует проведения целого комплекса мероприятий по повышению однородности массы за счет снижения скорости перемещения жидкости в структуре массы, чего можно достичь, воздействуя на зерновой состав структурного каркаса и регулируя дисперсность и коллоидно-химические свойства порошковой суспензии.

Таким образом, процесс пластического формования можно реализовать с достижением двух, принципиально разных результатов, оценить которые можно с помощью объемных фазовых характеристик сформированной структуры.

Если используется масса с повышенной влажностью на уровне «оптимальной формовочной», с напряжением сдвига в интервале 0,2–1,0 МПа, то сформованные изделия будут обладать крайне дефектной структурой с объемной концентрацией твердой фазы в пределах $K_T = 0,5–0,68$. В этом случае экономия энергии при формовании приведет к ее значительному перерасходу при сушке. Если формование изделий производится из массы с наименьшей капиллярной влажностью ($P_d = 6–7$ МПа), то в этом случае формируется максимально однородная структура изделий с предельно высоким содержанием твердой фазы ($K_T > 0,7$). Такая структура способна выдерживать воздействие жестких режимов сушки, и все затраты энергии на формование изделий компенсируются сокращением времени сушки изделий и повышением их качества.

1.5. 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.

Правило баланса объемов

|| При любом способе сушке и интенсивности ее осуществления сумма объемных концентраций 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 выво-

ду, 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 определяют 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 чего 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 предопределяют 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 предопределяют уровень сил адгезионно-когезионного взаимодействия и необходимо, чтобы силы ко-

гезионного 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 преобразования структуры α_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 следующие закономерности:

Независимо от температуры сушки материала, сумма относительных значений объема усадки материала при сушке и объема его пор после сушки, для данного материала есть величина постоянная и равна суммарному количеству объемного содержания жидкой и газовой фаз в исходном материале до сушки.

$$V_{\text{ус}} + V_{\text{пор}} = K_{\text{ж}_1} + K_{\text{Г}_1},$$

Причем чем меньше значения правой и левой частей этого выражения, тем менее чувствителен материал к сушке.

Полученное соотношение является выражением баланса объема фаз в материале при сушке и является частным случаем закона постоянства объемного фазового состава дисперсной системы.

Из всего вышеизложенного следует, что при осуществлении различных силикатных и керамических технологий, при производстве строительных материалов и изделий 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 которого 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 порового пространства начального, текущего и конечного состояний дисперсных структур является основой для количественной оценки процесса трансформации структур с помощью универсального структурно-энергетического параметра. Универсальность структурно-энергетического 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.

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.

6. 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 количе-

ственную информацию о развитии процессов гидратации, твердения, формирования структуры и прочности в вяжущих системах и представить эту информацию в виде фазового портрета.

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.

7. 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.

Управление процессом формирования структуры материалов при сушке базируется на законе постоянства объемных фазовых характеристик 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, определяющих 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.

8. *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.*

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 структурно-энергетического параметра позволяет получить простые кинетические уравнения для математического описания процесса уплотнения материалов при спекании, как в изотермических, так и в неизотермических условиях.

9. 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, 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.

Раздел 2. Практическая часть

2.1. 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 (\sim 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. 2.1).

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		

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°C.

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 ($m_{\text{в}}$), 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:

$$W_{\text{абс}} = \frac{W_{\text{отн}}}{100 - W_{\text{отн}}} \cdot 100\%;$$

$$W_{\text{отн}} = \frac{W_{\text{абс}}}{100 + W_{\text{абс}}} \cdot 100\%.$$

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 техниче-

ских 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.

2.2. 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

10. Пробу материала высушивают на воздухе в течение 1–2 суток, затем растирают ее в фарфоровой ступке пестиком с резиновым наконечником, чтобы разрушить крупные кусочки и агрегаты и просеивают через сито с размером ячеек 0,5 мм.

11. Стеклянный бюкс с крышкой взвешивают на аналитических весах и получают массу m_1 .

12. Из просеянной части пробы берут среднюю пробу квартованием, а из средней пробы берут навеску не менее 5 г в заранее взвешенный бюкс.

13. 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 .

14. 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

$$W_{\text{ПС}} = 4,98 \cdot 10^{-3} \cdot W_{\text{МГ}} = 1,509 \cdot 10^{-3} \cdot Д, \text{ см}^3/\text{г.}$$

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.

2.3. 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. 2.1)

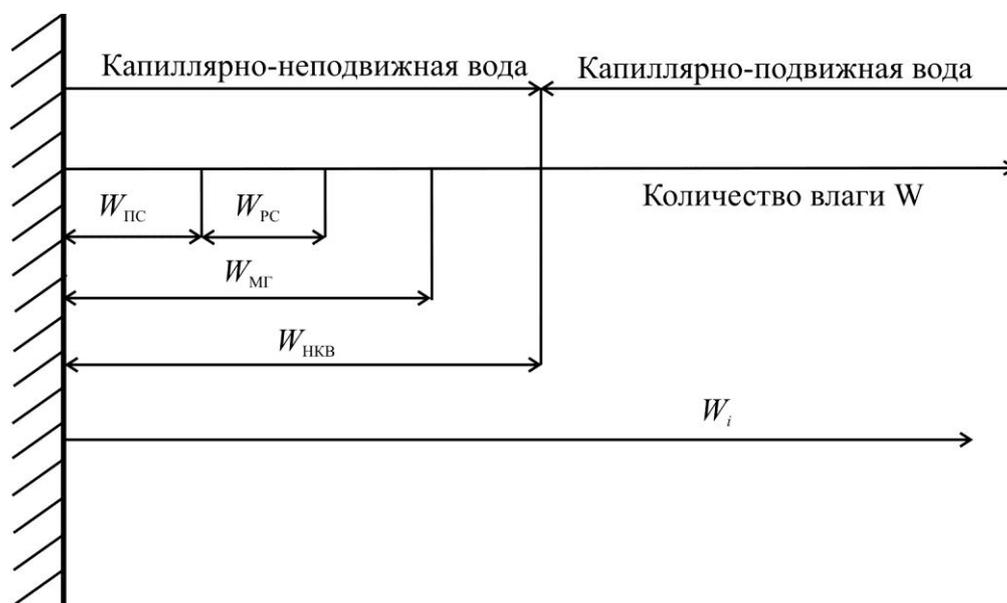


Рис. 2.1. Схема удержания различных форм влаги поверхностью твердых частиц

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 $W_{НКВ}$, при которой молекулы прочно ($W_{Пс}$) и рыхло связанной ($W_{Рс}$) 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 $W_{ММВ}$. При $W_{НКВ}$

(или $W_{\text{ММВ}}$) влажный материал обладает максимальной плотностью и механической прочностью вследствие предельно малой толщины водной прослойки между отдельными частицами. 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/см²;

ε – размерный коэффициент пропорциональности, Н/см²;

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;

ε' – размерный коэффициент для перевода Н/см² 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 изме-

нении 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 $65,5 \text{ кгс/см}^2$ (6,55 МПа) и поддерживают это давление в течение 10 минут.

7. Показание манометра прессы рассчитывают заранее по формуле:

$$P_1 \cdot F_1 = P_2 \cdot F_2,$$

где P_1 – показание манометра, кгс/см^2 ;

F_1 – площадь поршня прессы, см^2 ;

P_2 – заданное давление, кгс/см^2 ;

F_2 – площадь лепешки материала, см^2 .

Например, при $D_{\text{п}} = 8 \text{ см}$, $F_1 = 0,785 \cdot 64 = 50,24 \text{ см}^2$, $d_{\text{л}} = 4 \text{ см}$, $F_2 = 0,785 \cdot 16 = 12,56 \text{ см}^2$ необходимое давление будет достигнуто при $P_1 = 16,4 \text{ кгс/см}^2$, а при $d_{\text{л}} = 5 \text{ см}$, $F_2 = 0,785 \cdot 25 = 19,63 \text{ см}^2$, $P_1 = 25,6 \text{ кгс/см}^2$.

8. После 10-минутной выдержки давление на прессе сбрасывают и извлекают лепешку материала, которую помещают в предварительно взвешенный стеклянный бюкс, закрывают бюкс шлифованной крышкой, снова взвешивают на аналитических весах и помещают в сушильный шкаф с температурой $105 \text{ }^\circ\text{C}$. 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 Δm – 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.

2.4. 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 спо-

способов придания необходимой формы и размеров этим изделиям. Реализуется способ пластического формования в основном двумя методами:

6) формование изделий вращающимися шаблонами в металлических или гипсовых формах; это метод широко применяется при производстве фарфоровых изделий;

7) 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.

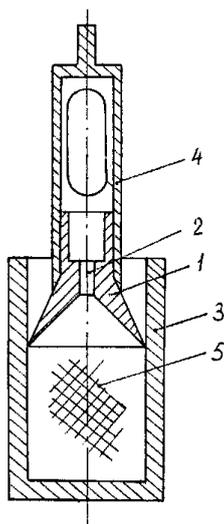


Рис. 2.2. Схема капиллярного вискозиметра

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. 2.2.

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 $S = 50,24$ см², 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/см²;

1 кГс/см² = 0,1 МПа.

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 пресса 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 пресса 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.

2.5. 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 – кг/м^3 (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 – кг/м^3 (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 – кг/м^3 (г/см^3).

Относительная плотность – это отношение кажущейся плотности материала к его истинной плотности.

2.5.1. 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. Пикно-

метр 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 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ (вода) и $20 \pm 0,2^\circ\text{C}$ (спирт, толуол, керосин).

8. На основании полученных данных вычисляют с точностью до $0,001 \text{ г/см}^3$ истинную плотность материала по формуле:

$$\rho_{ист} = \frac{m \cdot \rho_{жс}}{m_1 + m - m_2}.$$

В этой формуле

$$\frac{\rho_{жс}}{(m_1 + m - m_2)} = \frac{1}{V},$$

где V – объем навески материала, см^3 , $\rho_{жс}$ – плотность жидкости, г/см^3 .

Для каждого материала следует проводить два параллельных определения и затем вычислить среднее значение. Расхождение между результатами определений допускаются до $0,02 \text{ г/см}^3$.

2.5.2. 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 плотность 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 °С), 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:

$$\rho_{\text{к}} = m / V.$$

2.5.3. 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, см³.

Наклонная плоскость представляет собой металлический или деревянный, обитый жестью 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.

2.5.4. 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:

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

где $W_{\text{а}}$ – абсолютная влажность материала, отн. ед.

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

$$K_{\text{т}} = \rho_{\text{с}} / \rho_{\text{н}}, \text{ отн. ед.}$$

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

$$W_{об} = K_{ж} = W_A \cdot \rho_c, \text{ отн.ед.}$$

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

$$K_{ж} = W_A \cdot \rho_c / \rho_{жс}, \text{ отн.ед.}$$

Объемное содержание газовой фазы или пористость образца определяется по разности:

$$K_{г} = 1 - (K_{т} + K_{ж}) \text{ отн.ед.}$$

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

Выводы по лабораторной работе

На основании полученных значений плотности материала дается анализ его фазового состава и необходимые технологические рекомендации.

2.6. 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 мас-

са 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 рассева материала на ситах остались следующие фракции:

Таблица 2.2

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.

2.7. 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_{cp} и число их равно n . Тогда поверхность единицы объема материала S_v составит:

$$S_v = 6 \cdot n \cdot \pi \cdot d_{\text{cp}}^2 / n \cdot \pi \cdot d_{\text{cp}}^3 = 6/d_{\text{cp}}, \text{ см}^2/\text{см}^3,$$

а единицы массы:

$$S_m = 6/d_{\text{cp}} \cdot \rho_{\text{и}}, \text{ см}^2/\text{г},$$

где $\rho_{\text{и}}$ – истинная плотность материала частиц, $\text{г}/\text{см}^3$.

Из последнего выражения легко определяется условный, среднеповерхностный размер частиц:

$$d_{\text{cp}} = 6/S_m \cdot \rho_{\text{и}}, \text{ см}.$$

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 однокоренного 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:

$$G = \rho_n \cdot V \cdot (1 - \Pi) , \text{ г}$$

или

$$G \approx 3,33 \cdot \rho_n , \text{ г}$$

где ρ_n – истинная плотность материала, г/см^3 ;

V – объем слоя материала в гильзе, см^3 ;

Π – 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:

$$S_m = 14/\rho_n \cdot \sqrt{1/\mu_v} \cdot \sqrt{\Pi^3 \cdot F \cdot \Delta P / ((V_{ж} / \tau) \cdot (1-\Pi)^2 \cdot h)} \text{ см}^2/\text{г},$$

где ρ_n – истинная плотность материала, г/см³;

Π – пористость слоя, отн. ед.;

$\Pi = 1 - K_T$; $K_T = \rho_{\text{слоя}} / \rho_n$; $\rho_{\text{слоя}} = G / (h \cdot F)$ г/см³;

ΔP – гидравлическое сопротивление слоя, см. вод. ст.;

$V_{ж}$ – объем жидкости, набираемой в мерный стакан, см³ (мл);

τ – время фильтрации воздуха, равное времени истечения воды, с;

F – площадь поперечного сечения слоя материала в гильзе, см²;

$F = 4,91 \text{ см}^2$;

μ_v – вязкость воздуха, пуаз.

Для удобства расчета ниже приводятся значения $\sqrt{1/\mu_v}$ от температуры воздуха.

Таблица 2.3

Температура, °С	16	18	20	22	24	26
$\sqrt{1/\mu_v}$	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.

2.8. 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 $P_{\text{сп}} = f_1(W_A)$, $K_{T_2} = f_2(W_A)$, $K_{T_2} = f_3(P_{\text{пр}})$. 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:

$$K_{Ж_1} = W_A \cdot \rho_1^c \text{ отн. ед}; \quad K_{Ж_2} = W_A \cdot \rho_2^c \text{ отн. ед},$$

а объемная доля газовой фазы определяется по разности:

$$K_{Г_1} = 1 - (K_{T_1} + K_{Ж_1}); \quad K_{Г_2} = 1 - (K_{T_2} + K_{Ж_2}) \text{ отн. ед.}$$

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 $P_{\text{пр}} = f(W)$, $K_{T_2} = f(W)$, $K_{T_2} = f(P_{\text{пр}})$.

12. На миллиметровой бумаге строят вышеназванные зависимости. Зависимость $K_{T_2} = f(W)$ представляет собой прямую с отрицательным значением углового коэффициента типа $y = -kx + b$. По этой зависимости при каком-либо значении ΔW определяют соответствующее изменение ΔK_{T_2} и затем рассчитывают значение показателя уплотняемости (формуемости) данного материала из отношения $\Phi = \Delta W / \Delta K_{T_2}$. Чем ближе значение этого отношения к единице, тем лучшей формуемостью будет обладать данный материал. Зависимость $K_{T_2} = f(P_{\text{пр}})$ можно представить в виде $K_{T_2} = a + b \cdot \lg P_{\text{пр}}$, 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 2.4

$W_{\text{АБС}}$, отн. ед	$P_{\text{пр}}$, МПа	$\rho^{\text{вл}}$, г/см ³	ρ_c , г/см ³	K_T	$K_{Ж}$	K_G	$\frac{1 - K_T}{K_T}$	$S_V = S_m \rho_c$, см ² /см ³	$\delta_{\text{пл}}$, см

Толщина газожидкостной прослойки $\delta_{\text{пл}}$ между частицами материала определяется по формуле:

$$2 \cdot \delta_{\text{пл}} = \frac{1 - K_T}{K_T} / S_V \text{ см}, S_V = S_m \rho_c \text{ см}^2/\text{см}^3,$$

где S_V – удельная поверхность единицы объема материала, $\text{см}^2/\text{см}^3$;

S_m – удельная поверхность единицы массы материала, $\text{см}^2/\text{г}$;

ρ_c – плотность слоя сухого материала, $\text{г}/\text{см}^3$.

14. Строится фазовая диаграмма процесса уплотнения влажного материала в тройной системе координат $K_T - K_{\text{ж}} - K_{\text{г}}$, 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:

$$K_{T_1} + K_{\text{ж}_1} + K_{\text{г}_1} = K_{T_2} + K_{\text{ж}_2} + K_{\text{г}_2} = \dots = K_{T_n} + K_{\text{ж}_n} + K_{\text{г}_n} = 1,$$

где K_{T_i} , $K_{\text{ж}_i}$, $K_{\text{г}_i}$ – 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.

2.9. 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 спо-

собом 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 ко-

робления, 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 включают 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 $W_{\text{АБС}} = 18\text{--}22\%$, тщательно перемешивается и из полученной формовочной массы изготавливаются образцы 2,5 x 2,5 x 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:

$$\rho_{\text{вл}} = \frac{m}{V} \text{ г/см}^3, \rho_c = \frac{\rho_{\text{вл}}}{1 + W_A^H} \text{ г/см}^3$$

и далее определяется объемный фазовый состав образцов:

$$K_{T_1} = \frac{\rho_c}{\rho_n} \text{ отн.ед}; K_{Ж_1} = W_A^H \cdot \rho_c \text{ отн.ед};$$

$$K_{Г_1} = 1 - (K_{T_1} + K_{Ж_1}) \text{ отн.ед.}$$

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:

$$\Delta m = m_H - m_T,$$

где Δm – потеря массы образцом через определенное время сушки при заданной температуре, г;

m_H – начальная масса образца, г;

m_T – текущая масса образца, г.

9. Определяется масса полностью высушенных образцов (m_K) и определяется их абсолютная влажность в момент прерывания сушки:

$$W_A^t = \frac{m_T - m_K}{m_K}, \text{ отн.ед.},$$

а также проверяется начальное значение влажности образцов:

$$W_A^H = \frac{m_H - m_K}{m_K}, \text{ отн.ед.}$$

10. Используя текущие значения кажущейся плотности образцов, рассчитывается кажущаяся плотность каркаса твердой фазы через определенное время сушки:

$$K_T = \frac{\rho_c}{\rho_n}; K_{ж} = W_A \cdot \rho_c; K_{\Gamma} = 1 - (K_T + K_{ж}).$$

11. По результатам полученных данных строятся графические зависимости $W_A = f(\tau)$, $K_{ж} = f(\tau)$, $K_T = f(\tau)$, $\Delta m = f(T^\circ, \tau)$, а также диаграмма изменения фазового состава образцов в процессе сушки в тройной системе координат $K_T - K_{ж} - K_{\Gamma}$.

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.

2.10. 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 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 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 α_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 α_n определяется из зависимости:

$$\alpha_n = 1 - n_i.$$

При спекании возможны следующие варианты изменения геометрических размеров и физических свойств исследуемых материалов:

- 6) уменьшение линейных размеров и объема тел ($n > 1$). Это возможно при $\rho_{T_1} < \rho_{T_2}$, $\rho_{n_1} \leq \rho_{n_2}$, $K_{T_2} > K_{T_1}$;
- 7) постоянство линейных размеров и объема тел ($n > 1$). Это возможно при $\rho_{T_1} = \rho_{T_2}$, $\rho_{n_1} > \rho_{n_2}$, $K_{T_2} > K_{T_1}$;
- 8) 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:

8) 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;

9) прокаленные образцы извлекают из печи, охлаждают и помещают в эксикатор с хлористым кальцием для хранения;

10) 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;

11) параллельно с изготовлением образцов определяется пикнометрическим методом истинная плотность сухой шихты;

12) 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} ;

13) 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;

14) 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;

15) 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) $P_2 = 1 - K_{T_2}$;

16) 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;

17) аналогичные операции и определения производят для образцов, обожженных при 950 и 1000 °С;

18) по полученным данным рассчитываются значения параметра n , α_n по вышеприведенным формулам, а также кинетических параметров процесса изотермического спекания образцов;

19) 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.

2.11. 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 (ρ_T) при объединении частиц, но и истинной плотности (ρ_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 м²/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 тряпочкой.

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 (ρ_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 ($0 \rightarrow 3$ мм).

9. Как только стрелка индикатора начинает вращательное движение, включают секундомер и производят отсчет усадки образца Δl 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 Δl 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:

$$(l_2 / l_1)^3 = V / V_1,$$

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 ρ_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 2.5

τ , мин.	Δl , см	l_2 , см	l_2/l_1	V_2/V_1	$\Delta l/l_1$	K_{T_2}	ρ_2 , г/см ³	n	α_n %	N %	ρ_n , г/см ³

14. Автотрансформатором сбрасывают напряжение, подаваемое на печь дилатометра до нулевого значения, извлекают из трубки спеченный 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 2.6

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 $R = 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{°К}$;
 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.

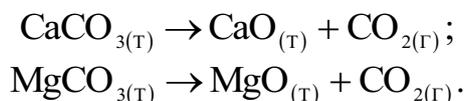
2.12. Лабораторная работа 12. Кинетика термической диссоциации карбонатов магния или кальция

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, осу-

ществляемые за счет диффузии, то такая реакция протекает в диффузионной области.

Кинетика твердофазных реакций исследует зависимости степени превращения вещества во времени (α) 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:

CaCO_3 – 700, 750, 800, 850, 900 °С

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 Δm :

$$\Delta m = m_1 - m_2,$$

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 α по формуле:

$$\alpha = \frac{\Delta m_i}{\Delta m_{\max}} \text{ отн. ед,}$$

где Δm_i – текущее значение потери массы пробой при данной температуре, мг;

Δm_{\max} – потери при прокаливании известняка, мг;

При разложении CaCO_3 для химически чистого CaCO_3 $\Delta m_{\max} = 44$ мг; для известняка, содержащего примеси, за Δm_{\max} принимают потери при $t = 900$ °С.

При разложении MgCO_3 для химически чистого вещества $\Delta m_{\max} = 52,2$ мг; для магнезита, содержащего примеси, за Δm_{\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 2.7

Температура опыта, °С	τ , мин	$\ln \tau$	α	$1 - \alpha$	$-\ln(1 - \alpha)$	$\ln[-\ln(1 - \alpha)]$	$\ln k$

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 $\text{Ca}(\text{Mg})$.

2.13. Лабораторная работа 13. Дилатометрический анализ силикатных материалов

Цель работы: ознакомиться с основными методами определения коэффициента линейного термического расширения твёрдых тел и провести определение этой характеристики для экспериментального образца на кварцевом дилатометре.

Общие положения

Основной особенностью химической технологии силикатных материалов – стекла, керамики и цемента является необходимость использования высоких температур для осуществления химических реакций и физико-химических процессов синтеза материалов с заданными свойствами. Кроме того, многие силикатные и керамические изделия в процессе эксплуатации подвергаются нагреву до достаточно высоких температур и поэтому необходимо иметь четкие представления о поведении этих изделий в процессе нагрева.

Известно, что большинство материалов при нагревании расширяются, а приборы, с помощью которых можно определить тепловое расширение материалов, называются дилатометрами.

Дилатометрический метод в настоящее время широко применяется для исследования силикатных и керамических материалов и позволяет определить коэффициент линейного термического расширения, коэффициент объемного термического расширения, температуры фазовых и полиморфных превращений, температуры размягчения, стеклования и кристаллизации материалов, спекания и деформации под нагрузкой и т.д.

Коэффициент термического расширения является важнейшим эксплуатационным свойством любого материала, независимо от того, в каком агрегатном состоянии – жидком, твердом или газообразном он находится. Знание точной величины термического расширения керамических и огнеупорных материалов имеет большое практическое значение, в частности, при подборе составов глазури для керамических изделий, для оценки термической стойкости, для расчета температурных швов печных конструкций, для оценки возможности сочленения разнородных материалов, например, при соединении металла и керамики с помощью стеклоприпоя. Большое значение имеет коэффициент термического расширения (КТР) в технологии стекла и стеклоизделий, т.к. его величина предопределяет режимы формования изделий, их отжига и эксплуатационные свойства. Поэтому при получении стекла с заданными значениями КТР производится предварительный расчет его значений

по эмпирическим формулам, а затем проводится экспериментальное его определение, позволяющее оценить степень расхождения расчетных и фактических значений.

Тепловое расширение стекла необходимо учитывать в целом ряде случаев практического применения стекла, например, при выработке накладных стекол, при спайке стекла и металла в вакуумной технике, при подборе глазурей и эмалей, а также при определении термической стойкости стекла. Установлено, что при спайке стекла со стеклом или металлом коэффициенты термического расширения спаиваемых деталей не должны отличаться друг от друга более чем на $\pm 10\%$.

В технологии цемента значения КТР клинкерных минералов и стеклофазы обуславливают развитие деформационных процессов при охлаждении клинкера, приводящих к возникновению больших напряжений на границах кристалл-кристалл или кристалл-стекло, под действием которых происходит ослабление прочности структуры клинкера, что положительно сказывается на процессе его измельчения в мельницах. Большое значение КТР имеет в технологии различных строительных материалов.

Общие сведения о механизме теплового расширения тел

При нагреве или охлаждении в материалах происходит обратимое изменение размеров, которое зависит от первоначального размера тела и исследуемого интервала температур. Кроме изменения размеров может изменяться и форма, поскольку расширение или сжатие может быть анизотропным. Величину термического расширения керамических и силикатных материалов выражают линейным коэффициентом термического расширения.

Линейным коэффициентом термического расширения называют относительное увеличение линейных размеров материала при нагревании его на $1\text{ }^\circ\text{C}$. В большинстве случаев пользуются средним линейным коэффициентом термического расширения, который представляет собой среднее относительное увеличение линейных размеров материала, отнесенное к изменению температуры на $1\text{ }^\circ\text{C}$, в данном интервале температур.

Средний коэффициент линейного расширения определяется по формуле:

$$\alpha = \frac{l_t - l_0}{(t - t_0)l_0} \text{ град}^{-1}, \quad (1)$$

где l_0 – длина тела при начальной температуре t_0 ;

l_t – длина тела при нагревании до температуры t .

Объемным коэффициентом расширения (β) называют среднее увеличение объема материала, отнесенное к изменению температуры на $1\text{ }^\circ\text{C}$, в данном температурном интервале. Средний коэффициент объемного расширения вычисляют по формуле:

$$\beta = \frac{V_t - V_0}{(t - t_0)V_0} \text{град}^{-1}, \quad (2)$$

где V_0 – первоначальный объем тела при температуре t_0 ;

V_t – объем тела после нагревания до температуры t .

Зависимость между линейным и объемным КТР имеет вид:

$$\beta = 3\alpha + 3\alpha^2 t + \alpha^3 t^2, \quad (3)$$

однако, из-за очень малого значения двух последних членов уравнения, при отсутствии анизотропии, с достаточной для практических целей точностью это соотношение можно выразить равенством:

$$\beta = 3\alpha. \quad (4)$$

При наличии анизотропии расширения $\beta = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3$, где α_1 , α_2 , α_3 – коэффициенты линейного расширения в различных направлениях.

Средний коэффициент термического расширения керамических и силикатных материалов чаще всего определяют для температурного интервала от 20 до $600\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$, но иногда и в других необходимых интервалах.

Истинный коэффициент термического расширения – это коэффициент расширения при данной температуре, определяемый по наклону касательной к кривой относительного изменения длины или объема от температуры:

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \cdot \frac{dl}{dt} \text{град}^{-1}; \quad \beta = \frac{1}{V_0} \cdot \frac{dV}{dt} \text{град}^{-1}. \quad (5)$$

Величиной истинного коэффициента термического расширения обычно пользуются в том случае, если требуется знание коэффициента термического расширения при данной температуре.

Согласно квантовой теории теплового расширения твердых тел, тепловое расширение кристаллов связано с нелинейностью колебаний его атомов. Когда атомы удалены друг от друга на бесконечное расстояние, сила, действующая между ними, равна нулю, и поэтому потенциальная энергия их взаимодействия также равна нулю. При сближении атомов возникают силы притяжения и отталкивания, в результате чего потенциальная энергия взаимодействия в зависимости от расстояния между атомами принимает либо положительное, либо отрицательное

значение. На достаточно больших расстояниях действуют силы притяжения, возникающие вследствие электростатического взаимодействия между атомами. При меньших расстояниях начинают преобладать силы отталкивания между одноименными зарядами атомов, и суммарная потенциальная энергия взаимодействия становится положительной, так как для сближения атомов теперь необходимо затратить работу. Полную потенциальную энергию приближенно можно представить в виде суммы двух членов:

$$E = -a/r^n + b/r^m \quad (6)$$

где r – расстояние между атомами, мм;

a, b – константы, характеризующие силы притяжения и отталкивания;

n, m – постоянные, характерные для данного типа взаимодействия.

Расстояние r_0 , соответствующее минимуму потенциальной энергии (рис. 2.3), равно равновесному межатомному расстоянию при 0°K , так как результирующая сила, являющаяся производной от потенциальной энергии, в этой точке равна нулю, а силы притяжения и отталкивания полностью уравновешены.

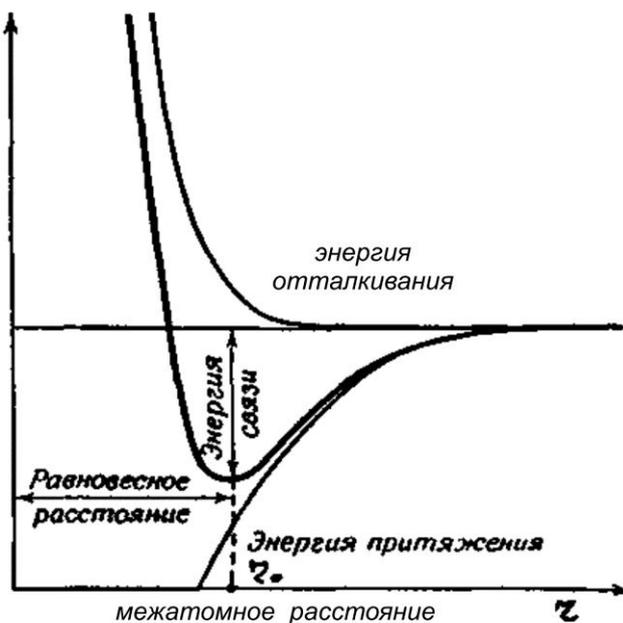


Рис. 2.3. Энергия, как функция расстояния между двумя атомами

Количественно процесс термического расширения можно описать, анализируя зависимость энергии взаимодействия от расстояния между атомами r . С ростом температуры увеличивается амплитуда колебаний атомов, но вследствие несимметричного характера зависимости энергии

взаимодействия атомов от расстояния между ними, среднее расстояние между атомами увеличивается.

Если определить длину рассматриваемой модели твердого тела как расстояние от центра неподвижного атома (при $T = 0^\circ\text{К}$ оно равно r_0) до среднего положения подвижного атома, совершающего нелинейные колебания, то с повышением температуры среднее положение подвижного атома удаляется от неподвижного и размеры модели увеличиваются. Увеличение размеров твердого тела при нагревании определяется по формуле:

$$\alpha = \frac{r - r_0}{r_0} \cdot \frac{1}{T}, \quad (7)$$

где $r - r_0$ – отклонение расстояния между атомами кристалла при температуре T от его равновесного значения при температуре 0°К .

Особенности процесса расширения зависят от характера межатомных связей и кристаллической структуры вещества. Для совершения атомами колебательных движений необходимы затраты энергии, величину которой можно оценить по величине удельной теплоемкости, и чем сильнее вещество расширяется при нагревании, тем больше должна быть его теплоемкость. С достаточной степенью приближения коэффициент термического расширения можно вычислить по формуле:

$$\alpha = \frac{3}{2} \cdot \frac{C_V}{U_0}, \quad (8)$$

где C_V – удельная молярная теплоемкость кристалла, Дж/моль·град;

U_0 – энергия кристаллической решетки, Дж/моль.

В качестве примера определим КТР следующих кристаллических веществ: MgO , MgSiO_3 , $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, SiO_2 .

Для твердых веществ, находящихся в конденсированном состоянии, удельная молярная теплоемкость C_V равна молекулярной теплоемкости C_p . Значения C_p при $T = 298^\circ\text{К}$ находим из справочников:

MgO – 37,46 Дж/моль·град;

SiO_2 – 44,5 Дж/моль·град;

MgSiO_3 – 81,96 Дж/моль·град;

$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ – 142,00 Дж/моль·град;

Энергию кристаллической решетки можно взять из справочников, либо вычислить по формуле Капустинского А.Ф.:

$$U_0 = 1203,4 \cdot \sum_n \frac{Z_1 \cdot Z_2}{r_k + r_a} \left(1 - \frac{0,345}{r_k + r_a} \right) \text{кДж/моль}, \quad (9)$$

где \sum_n – число ионов в химической формуле кристалла;
 Z_1 и Z_2 – значение зарядов катиона и аниона;
 r_k и r_a – ионные радиусы по Гольдшмидту, Å.

Для сложных кристаллических соединений энергия решетки может быть рассчитана суммированием энергий решеток составляющих оксидов:

$$U_{0(\text{MgSiO}_3)} = U_{0(\text{MgO})} + U_{0(\text{SiO}_2)},$$

$$U_{0(\text{CaMgSi}_2\text{O}_6)} = U_{0(\text{CaO})} + U_{0(\text{MgO})} + 2 \cdot U_{0(\text{SiO}_2)}$$

Подставляя в формулу (9) значения зарядов ионов и ионных радиусов, получим:

$$U_{0(\text{MgO})} = 1203,4 \cdot \frac{2 \cdot 2}{0,78 + 1,32} \left(1 - \frac{0,345}{0,78 + 1,32} \right) = 3831,13 \text{кДж/моль};$$

$$U_{0(\text{SiO}_2)} = 1203,4 \cdot 3 \cdot \frac{4 \cdot 2}{0,39 + 1,32} \left(1 - \frac{0,345}{0,39 + 1,32} \right) = 13481,45 \text{кДж/моль};$$

$$U_{0(\text{CaO})} = 3459,43 \text{кДж/моль};$$

$$U_{0(\text{MgSiO}_3)} = U_{0(\text{MgO})} + U_{0(\text{SiO}_2)} = 3831,13 + 13481,45 = 17313 \text{кДж/моль};$$

$$U_{0(\text{CaMgSi}_2\text{O}_6)} = U_{0(\text{CaO})} + U_{0(\text{MgO})} + 2 \cdot U_{0(\text{SiO}_2)} =$$

$$= 3459,43 + 3831,13 + 2 \cdot 13481,45 = 34253,46 \text{кДж/моль};$$

Для вычисления КТР указанных веществ, воспользуемся формулой (8):

$$\alpha_{\text{MgO}} = \frac{3}{2} \cdot \frac{37,46}{3831,13 \cdot 1000} = 146,7 \cdot 10^{-7} \text{град}^{-1};$$

$$\alpha_{\text{SiO}_2} = \frac{3}{2} \cdot \frac{44,5}{13481,45 \cdot 1000} = 49,5 \cdot 10^{-7} \text{град}^{-1};$$

$$\alpha_{\text{MgSiO}_3} = \frac{3}{2} \cdot \frac{81,96}{17313 \cdot 1000} = 71,0 \cdot 10^{-7} \text{град}^{-1};$$

$$\alpha_{\text{CaMgSi}_2\text{O}_6} = \frac{3}{2} \cdot \frac{142,00}{34253,46 \cdot 1000} = 62,2 \cdot 10^{-7} \text{град}^{-1}.$$

Основные методы измерения коэффициента термического расширения

В настоящее время для определения КТР силикатных и керамических материалов используются прямые и косвенные методы с помощью

соответствующих приборов, к которым предъявляются следующие требования:

- измеритель удлинения исследуемых образцов должен обладать высокой чувствительностью и достаточной точностью;
- нагревательная печь должна обеспечивать равенство температур во всех участках исследуемого образца;
- устройство для замера температуры образца должно обладать высокой точностью и чувствительностью;
- прибор должен быть надежным и простым в эксплуатации, а изготовление исследуемых образцов не требовало больших трудозатрат.

К косвенным методам измерения КТР относятся рентгеновский метод, метод двойной нити и поляризационно-оптический метод.

К прямым или абсолютным методам измерения КТР относятся такие методы, в которых изменение длины образца в заданном интервале температур фиксируется непосредственно в опыте. Реализуется этот метод с помощью компараторного, интерференционного и кварцевого dilatометров.

1. Косвенные методы определения КТР

а. Рентгеновский метод

Сущность этого метода заключается в определении параметра решетки материала при различных температурах по рентгенограммам, что дает возможность рассчитать относительное расширение при нагревании. Для проведения подобных определений рентгеновский аппарат должен иметь специальную высокотемпературную печь. Преимуществом рентгеновского метода является возможность использования малых образцов и получение результатов расширения в различных направлениях. К недостаткам метода следует отнести сложность работы на установке, обеспечивающей прецизионные измерения параметров кристаллической решетки при высоких температурах, а также уменьшение точности измерений при повышении температуры. Кроме того, рентгеновский метод применим только для чистых кристаллов с известными структурой и параметрами решетки и его нельзя использовать для исследования кристаллических и многофазных материалов.

б. Метод двойной нити

Этот метод основан на изгибе стеклянной нити, изготовленной из двух различных стекол, при ее нагревании или охлаждении вследствие разного теплового расширения стеклянных слоев, составляющих нить. При определении КТР стекла используют нити длиной 220–230 мм. Двойная нить, получаемая при растягивании предварительно спаянных стекол с известным и неизвестным значениями КТР, при остывании из-

гибается в сторону стекла, имеющего больший коэффициент термического расширения. С внешней стороны дуги располагается стекло с меньшим значением КТР. В случае равенства КТР стекол нить остается прямой. Разность значений КТР стекол можно определить по формуле:

$$\Delta\alpha = \frac{1,4f \cdot \delta \cdot 10^{-7}}{1 + f^2 \cdot 10^{-4}} \quad (10)$$

где δ – средняя толщина нити, определяемая с помощью микрометра, мм;

f – стрела прогиба нити в мм при длине хорды 200 мм.

Этот метод можно использовать при сравнении КТР стекол, вязкость которых одинаково изменяется в зависимости от температуры, т.е. имеющих примерно одинаковый химический состав.

с. Поляризационно-оптический метод

Этот метод применяется для определения с высокой точностью разницы значений КТР стекол, спаев стекла и керамики, стекла и металлов. Разность значений КТР сравниваемых материалов определяется путем измерения двойного лучепреломления, возникающего в результате появления напряжений в месте спая.

2. Прямые дилатометрические методы определения КТР

а. Компараторный дилатометр с оптическим счетчиком

В этом дилатометре образец исследуемого материала нагревается в электрической горизонтальной печи с минимальным градиентом температуры по длине образца. Печь имеет два смотровых окна и отверстие для установки термопары. Измерение длины образца производится с помощью двух длиннофокусных оптических труб с винтовыми окуляр-микрометрами. Образец в виде балочки с заостренными концами диаметром 3–5 мм и длиной 100–300 мм устанавливается на подставке в печи таким образом, чтобы концы его были видны через смотровые окна. Оптические трубы фокусируются на оба конца образца и удлинение образца при повышении температуры измеряется с помощью винтовых окуляр-микрометров. По полученным данным рассчитывается значение КТР.

Точность определения КТР на компараторном дилатометре может быть достигнута на уровне $\pm 1 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹. Достоинством этого метода является отсутствие нагрузки на образец, а измерение длины образца осуществляется бесконтактным методом.

б. Интерферометрический дилатометр

Для измерения теплового расширения материалов с предельно высокой точностью на образцах небольшого размера используется интерфе-

ренционный метод, предложенный Физо в 1866 г. и усовершенствованный Аббе и Пульфрихом в 1898 г. Этот метод, положенный в основу дилатометра ДИ-2 позволяет определять КТР с точностью $3 \cdot 10^{-8}$ град⁻¹.

Сущность этого метода заключается в следующем. Образец, размеры которого могут быть менее 1 см, помещают между двумя пластинами из кварцевого стекла, на которые направляется пучок монохроматического света. При отражении света возникают интерференционные полосы за счет совпадения или несовпадения по фазе отраженного и падающего света. При нагреве печи в результате расширения образца некоторые интерференционные полосы перемещаются и по величине этого перемещения, зная величину длины волны падающего света и число интерференционных полос, определяют относительное расширение образца.

Применение пластин из кварцевого стекла ограничивает температуру измерений до 1000 °С, которую можно существенно повысить при использовании пластин из сапфира. Следует иметь в виду, что изготовление образцов с хорошо отполированными поверхностями и измерение теплового расширения на этом дилатометре требует много времени и высокой квалификации обслуживающего персонала. Этот метод используется в основном для определения КТР материалов, применяемых в качестве образцовых.

с. Кварцевые дилатометры

Благодаря простоте конструкции кварцевого дилатометра этот метод наиболее широко применяется при исследовании термического расширения самых различных материалов.

Принципиальная схема кварцевого дилатометра представлена на рис. 2.4. Прибор состоит из кварцевой трубки 1, кварцевого стержня 2 и исследуемого образца 3, устанавливаемого между трубкой и стержнем. Один конец кварцевой трубки запаян, а второй конец жестко закрепляется в приборе. Использование трубки и стержня из кварцевого стекла обусловлено небольшим значением КТР кварцевого стекла, значение которого в различных температурных интервалах представлены в таблице 2.8.

Принцип действия прибора основан на измерении разности изменений длины образца и кварцевого стекла при различных температурах. При изменении температуры печи от t_1 до t_2 верхний торец стержня переместится на величину Δn , которую можно определить по формулам:

$$\Delta n = (l_2 - l_1) - \Delta A_{\text{тр}} + \Delta A_{\text{тол}} \quad (11)$$

или

$$\Delta n = (l_2 - l_1) - \Delta l_{1\text{тр}} \quad (12)$$

где $(l_2 - l_1)$ – изменение длины образца;
 $\Delta A_{\text{тр}}$ – изменение длины кварцевой трубки;
 $\Delta A_{\text{тол}}$ – изменение длины кварцевого толкателя (стержня);
 $\Delta l_{1\text{тт}}$ – изменение длины кварцевой трубки, первоначальная длина которой равна начальной длине исследуемого образца.

В дилатометре трубка и стержень при нагревании расширяются в противоположные стороны («холодный» конец трубки закреплен и расширение происходит в сторону «горячего» конца, а стержень удлиняется в сторону регистрирующего прибора), поэтому при таких измерениях большая часть погрешностей устраняется за счет расширения материала в дилатометре. Однако, в этом случае, расширение части трубки, равной длине испытуемого образца, не компенсируется, и, кроме того, существует некоторая разница в величине расширения трубки и стержня из-за несколько меньшего прогрева последнего. Разница в прогреве имеет значение лишь для начального участка кривой $\Delta l = f(t)$. Поэтому получаемые значения КТР исследуемых материалов в данном температурном интервале оказываются заниженными на величину КТР материала дилатометра, т.е. кварцевого стекла.

Поэтому показания измерительного прибора всегда меньше истинного изменения длины испытуемого образца на величину удлинения участка кварцевой трубки, равного длине образца. Разделив правую и левую части уравнения (12) на значение первоначальной длины образца l_1 и разность температур $(t_2 - t_1)$, получим:

$$\alpha_{\text{ист}} = \alpha_{\text{изм}} + \alpha_{\text{кв}}, \quad (13)$$

где $\alpha_{\text{ист}}$ – истинное значение КТР образца;
 $\alpha_{\text{изм}}$ – значение КТР образца, определенное по показаниям прибора;
 $\alpha_{\text{кв}}$ – значение КТР кварцевого стекла в исследуемом интервале температур (табл. 2.8).

Таблица 2.8

Температурный коэффициент линейного расширения кварцевого стекла

Интервал температур, °С	$\alpha \cdot 10^7$, град-1	Интервал температур, °С	$\alpha \cdot 10^7$, град-1
20–100	5,3	100–200	6,3
20–200	5,9	200–300	6,1
20–300	5,9	300–400	5,6
20–400	5,8	400–500	5,0
20–500	5,7	500–600	4,9
20–600	5,5	600–700	3,8
20–700	5,3	700–800	3,0

Основные конструкции кварцевых дилатометров

В зависимости от положения исследуемых образцов в процессе измерения дилатометры разделяют на горизонтальные и вертикальные. Схема горизонтального дилатометра показана на рис. 2.4.

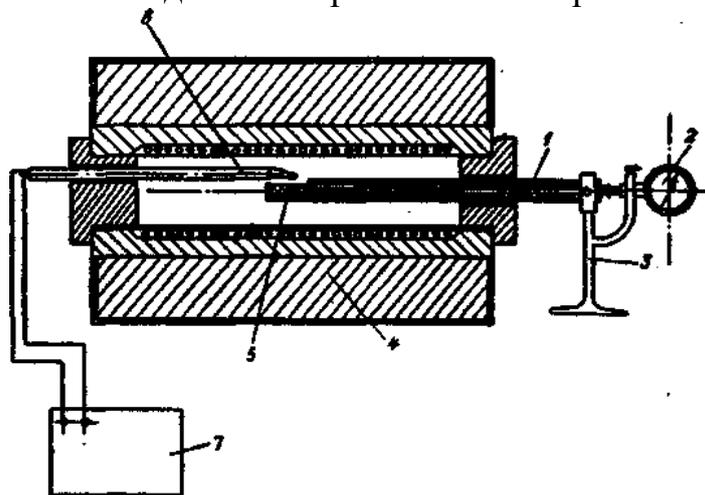


Рис. 2.4. Схема горизонтального кварцевого дилатометра
1—кварцевая трубка дилатометра; 2—многооборотная индикаторная головка (ИГМ); 3—подставка для крепления трубки дилатометра и индикатора; 4—трубчатая печь; 5—образец; 6—термопара; 7—потенциометр

В центральный канал горизонтальной электрической печи 4 с нагревателем из жаростойкого сплава вставляется кварцевая трубка 1, один конец которой запаян и имеет окно для установки исследуемого образца 5, а второй конец фиксируется зажимом в подставке 3 для крепления трубки дилатометра и индикаторной головки 2, с помощью которой измеряется расширение образца. Достаточную точность измерения можно получить, используя многооборотный индикатор с ценой деления 0,01 мм, либо индикатор с ценой деления 0,001 мм. Температура образца измеряется с помощью хромель-алюмелевой термопары 6, спай которой подводится непосредственно к поверхности образца. Показания термопары фиксируются с помощью потенциометра 7.

Температурный предел использования кварцевых дилатометров определяется склонностью кварцевого стекла кристаллизоваться при повышенных температурах, поэтому кварцевые дилатометры целесообразно использовать при нагреве до температур 600–700 °С.

Кварцевое стекло выдерживает нагрев и до температуры 1000 °С, но в этом случае значительно снижается ресурс работы дилатометра.

При вертикальном расположении канала трубчатой печи, кварцевой трубки, стержня и образца, дилатометры называют вертикальными и схема такого дилатометра представлена на рис. 2.5.

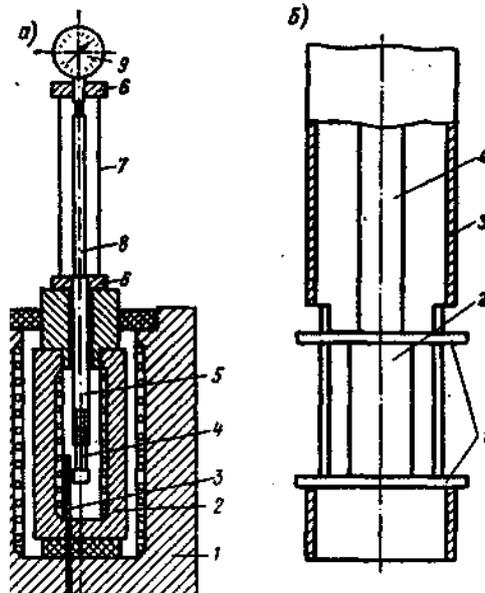


Рис. 2.5. Схема вертикального дилатометра

а–общий вид: 1–печь с нагревателем из жаростойкого сплава; 2–печь с платинородиевым нагревателем; 3–термопара; 4–образец; 5–трубка дилатометра; 6–кольца из корунда; 7–стержни из корунда; 8–стержень дилатометра; 9–индикатор; б–схема установки образца в дилатометре; 1–пластины; 2–образец; 3–трубка дилатометра; 4–стержень дилатометра

Для определения КТР материалов выше 1000 °С необходимо использовать дилатометры, у которых трубка и стержень выполняются из огнеупорных материалов–кордиерита, карбида кремния корунда. В этом случае для нагревания используют печи с нагревателями из карбида кремния, дисилицида молибдена, хромита лантана или сплава платины с 30 % родия, а замер температуры производится с помощью платиноплатинородиевых термопар. Расширение исследуемых образцов можно контролировать не только с помощью многооборотных индикаторных головок, но и с помощью индукционных датчиков с автоматической записью величины расширения образцов во всем исследуемом температурном интервале.

Методика выполнения работы

Работа выполняется на горизонтальном или вертикальном кварцевых дилатометрах типа ДКВ-2 или ДКВ-4. При определении КТР используют образцы длиной 4–60 мм и диаметром 4–6 мм, либо образцы прямоугольного или квадратного сечения 4х6 мм или 5х5 мм.

Перед проведением работы необходимо тщательно отшлифовать торцевые поверхности образцов из керамики или стекла и замерить с помощью штангенциркуля или микрометра начальную длину образца с

точностью до 0,01 мм. Далее образец помещается в кварцевую трубку, запаянный конец которой сошлифован с внутренней стороны так, чтобы обеспечивался плотный контакт между торцевыми поверхностями трубки и образца. Против середины образца в кварцевой трубке имеется прорезь, в которую вставляется спай термопары. В другой, открытый конец трубки, закрепленный в металлической стойке 3, вслед за образцом вставляют кварцевый стержень, диаметр которого на 1–2 мм меньше внутреннего диаметра кварцевой трубки. Между торцевыми поверхностями образца и стержня также необходим плотный контакт, так как с помощью стержня расширение образца передается на индикатор. Затем кварцевая трубка с образцом и стержнем-толкателем располагается в средней части печи, в которой обеспечивается постоянство температуры по длине образца. Для создания плотного контакта между образцом, кварцевой трубкой и кварцевым стержнем необходимо приложить небольшое усилие, которое обеспечивает вращение стрелки индикатора на два-три оборота. После этого индикатор жестко фиксируется в стойке, а стрелку индикатора устанавливают в нулевое положение.

После дополнительной проверки всех частей дилатометра включают печь и с помощью лабораторного автотрансформатора плавно увеличивают напряжение электрического тока на нагревательном элементе печи, обеспечивающего нагрев печи со скоростью 3–5 град/мин. Подъем температуры в печи можно осуществлять с помощью предварительно рассчитанного температурно-временного графика.

Нагрев печи и испытание образца осуществляют до температуры, определяемой возможностями дилатометра или максимальной температурой нагрева образца. При использовании индикаторной головки расширение образца замеряют через 20–30 °С, а полученные данные записывают в таблицу, форма записи в которой представлена в табл. 2.9.

Таблица 2.9

Результаты определения размеров образца при нагревании
($l_0 = \text{мм}$)

Время, мин	Температура образца, °С	Показания индикатора, мм	Абсолютное удлинение Δl , мм	Относительное удлинение $\Delta l / l_0$, %	Коэффициент термического расширения $\alpha \cdot 10^7$, град-1

Значение КТР рассчитывается по формуле (1):

$$\alpha = \frac{l_t - l_0}{(t - t_0) \cdot l_0} = \frac{\Delta l}{l_0 \cdot \Delta t}, \text{ град}^{-1}$$

с учетом поправки, вычисляемой по формуле (13) и данных табл. 2.8.

На основе полученных опытных данных строят кривую относительного расширения (удлинения) от температуры $\Delta l / l_0 = f(t)$ и на ней берут данные для расчета среднего коэффициента термического расширения в необходимом интервале температур.

Для получения достоверных результатов измерений работу дилатометра необходимо периодически проверять при помощи эталонного образца, КТР которого известен. В качестве эталона необходимо использовать образцы из чистых металлов (серебро, алюминий, медь) или из чистых спеченных оксидов. Значения КТР некоторых материалов и оксидов представлены в табл. 2.10.

Таблица 2.10

Коэффициенты линейного расширения некоторых материалов

Материал	КЛР $\alpha \cdot 10^7$, град ⁻¹	Материал	КЛР $\alpha \cdot 10^7$, град ⁻¹	Материал	КЛР $\alpha \cdot 10^7$, град ⁻¹
Стекло:		Магнезит	140–150	Al ₂ O ₃	62
Кварцевое	5,6	Чугун серый	100–120	CaO	138
Пирекс	32	Сталь	117	SiO ₂	43
Химико-лабораторное №23	88	Медь	170	MgO	130–136
		Серебро	195	Муллит	54
Электро-колбачное	89	Алюминий	235	Форстерит	110
		Свинец	300	Циркон	41–55
Оконное листовое	95	Цинк	358	Шамот	40–60
		Латунь	170–220	Шпинель	86
Свинцовое (хрусталь)	120	Бетон	140	Динас	115–130

Необходимо иметь в виду, что значения КТР материалов зависят от химического состава, плотности и температурного интервала.

Поведение стекла при нагревании

Изучение особенностей теплового расширения стекол в различных температурных интервалах имеет большое научное и практическое значение, так как позволяет делать косвенные заключения о структурных превращениях стекла при его нагревании. Определяя коэффициент расширения стекла в области температур от комнатной до температуры его размягчения, можно получить данные, позволяющие по кривой расширения стекла установить температурный интервал его отжига для сня-

тия остаточных напряжений в стекле, а также температуру начала его размягчения.

Типичная кривая расширения стекла при нагревании представлена на рис. 2.6. Начальный ход температурной кривой расширения характеризуется нелинейностью, обусловленной, прежде всего разной скоростью нагрева термопары и исследуемого образца. При повышении температуры это различие уменьшается и на участке AB расширение стекла подчиняется линейному закону. Затем в аномальной области $(t_l - t_u)$ характер расширения достаточно резко изменяется, после чего стекло вновь расширяется по линейному закону, соответствующему вязкотекучему состоянию стекла.

Дилатометрическая кривая расширения стекла позволяет получить пять различных характеристических температур:

20) t_l – нижняя температура отжига, соответствующая вязкости стекла $1 \cdot 10^{13,5}$ Па·с. При этой температуре напряжения в стекле исчезают после четырехчасовой выдержки при этой температуре;

21) t_g – температура трансформации стекла или стеклования, соответствующая вязкости стекла $2 \cdot 10^{12}$ Па·с. Эта температура является граничной между пластическим и твердым состоянием стекла.

Температура стеклования сильно зависит от скорости нагрева стекла. За стандартное значение температуры стеклования t_g^{ct} принимается значение, полученное при скорости нагрева 3 град/мин. Уравнение для расчета стандартной температуры стеклования имеет вид:

$$t_g^{cm} = \frac{(t_g + 273)(1 - 0,03 \lg b)}{1,04} - 273, \quad (14)$$

где t_g – температура стеклования, °С;

b – скорость нагрева образца, град/мин;

22) t_u – температура отжига стекла, соответствующая вязкости $1 \cdot 10^{12}$ Па·с. При этой температуре напряжения в стекле удаляются в течение 15 мин. Эта температура приблизительно соответствует точке, в которой кривая, характеризующая трансформационный интервал, переходит в прямолинейную зависимость;

23) $t_{н.д.}$ – температура начала деформации стекла, соответствующая вязкости $1 \cdot 10^{10}$ Па·с. При этой температуре напряжения в стекле рассеиваются в течение 15 сек. Эта температура соответствует концу второго прямолинейного участка на кривой расширения;

24) t_d – дилатометрическая температура размягчения стекла, после повышения которой расширение образца прекращается и начинают преобладать усадочные деформации не только при воздействии пружины индикатора, но и под действием силы тяжести образца.

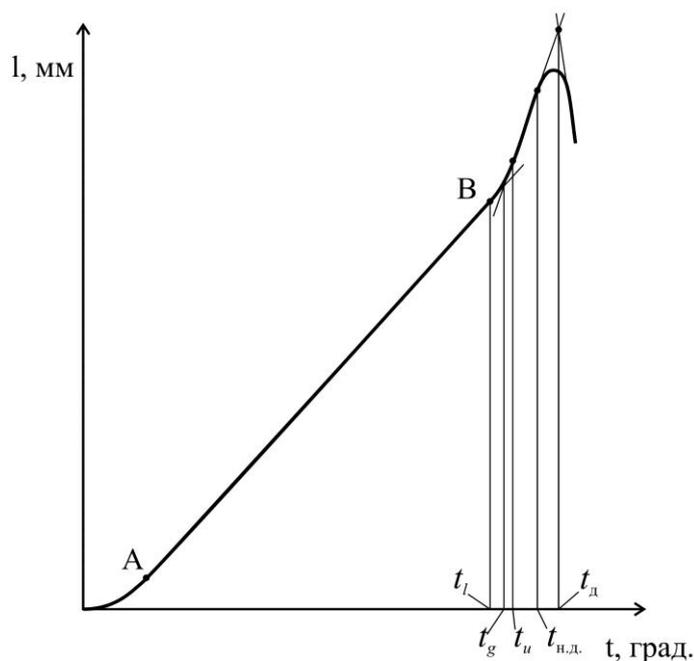


Рис. 2.6. Кривая термического расширения стекла

t_l – нижняя температура отжига; t_g – температура трансформации стекла или стеклования; t_u – верхняя температура отжига; $t_{н.д.}$ – температура начала деформации стекла; t_d – дилатометрическая температура размягчения стекла

Выводы по лабораторной работе

После выполнения работы оформляется отчет, в котором указывается цель работы, основные теоретические положения, методика выполнения работы и схема используемого дилатометра. Также представляются в виде таблиц и графиков обработанные экспериментальные данные, и делается вывод по проделанной работе.

2.14. Лабораторная работа 14. 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 1932г. 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 конструктивно-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/м³;
- 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) 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 стеклобой 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: NaNO₂, NaNO₃, KNO₃, MnO₂.

2. Отвешивают предварительно раздробленный до 2–3мм в дробилке стеклобой в количестве 1–1,5кг и соответствующее количество газообразователя, полученную смесь загружают в шаровую мельницу и измельчают до удельной поверхности 500–600 м²/кг.

3. По второму варианту приготовления пеностекольной шихты, стеклогранулят и газообразователь подвергают отдельному 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:

$$m = \rho_{\text{пс}} \cdot V_{\text{ф}} \text{ г},$$

где $\rho_{\text{пс}}$ – заданная плотность пеностекла, г/см³,

$V_{\text{ф}}$ – объём формы, см³.

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 $\rho_{\text{с}} = 2,52 \text{ г/см}^3$, по отношению $\rho_{\text{ш}} / \rho_{\text{с}}$ определяют объёмную долю твёрдой фазы (стекла) K_{T} в слое исходной шихты.

7. Далее форму с шихтой помещают в муфельную печь, предварительно разогретую до температуры 780–800 °С. При такой температуре 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 ρ_{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 (α_n) в процессе поризации определяется по формуле:

$$\alpha_n = 1 - n.$$

12. По параметрам n и α_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–85мм и толщиной стенки – 3мм. Для предотвращения 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 α_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 α_n – степень перестройки структуры при поризации, ($0 < \alpha_n < 1$)

k – константа скорости поризации, мин⁻¹.

Определение кажущейся энергии активации процесса поризации шихт ($E_{п}$) проводится с использованием метода изоординатных сече-

ний. 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:

$$E_{\text{п}} = \frac{R(\ln \tau_1 - \ln \tau_2)}{1/T_1 - 1/T_2} \text{ кДж/моль},$$

где T_1, T_2 – начальная и конечная температура соответственно,

$$T_1 = 1073 \text{ °К}, T_2 = 1133 \text{ °К};$$

τ_1, τ_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 $E_{\text{п}} = 84 - 168 \text{ кДж/моль}$ 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:

- как влияет уплотнение шихт на величину энергии активации процесса поризации;
- 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;
- 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.

2.15. Лабораторная работа 15. Получение термопеносиликата

Цели: ознакомление с технологией получения теплоизоляционных материалов термической поризацией жидкого стекла.

Задачи: 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/м³;
2. раствор хлористого кальция, плотность 1350 кг/м³;
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.

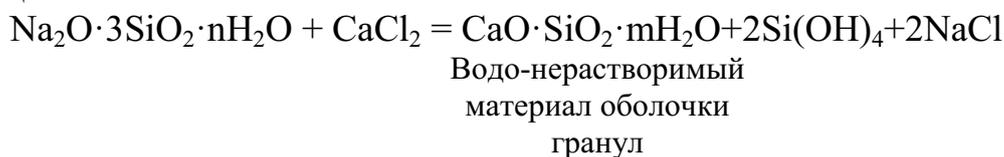
Структура этого материала формируется при термическом нагреве жидкого стекла и испарении влаги из него. В результате образуется твердая минеральная пена с низкой теплопроводностью.

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 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 внут-

ри 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°C.

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;

ρ – заданная плотность, гр/см³;

V – внутренний объем формы, см³;

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, по-

верхностные 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, см³;

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, см²;
 $P_{ман}$ – давление, показываемое манометром на прессе, кгс/см²;
 $F_{обр}$ – площадь поперечного сечения образца, см²;

$$F_{обр} = \frac{\pi \cdot d^2}{4},$$

где d – диаметр образца, см;

В частном случае, при использовании лабораторного пресса с площадью цилиндра 50 см² и металлической формы на 100 см³ для получения изделий, формулы для расчета плотности и сопротивления сжатию следующие:

$$\rho = \frac{m}{100}, \text{ гр/см}^3, \text{ или } \rho = 10 \cdot m, \text{ кг/м}^3;$$
$$R_{сж} = 0,25 \cdot P_{ман}, \text{ МПа}.$$

Раздел 3. 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.

3.1. Лабораторная работа 16. 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: CaO – 62–67 %, SiO_2 – 20–24 %, Al_2O_3 – 4–7 %, Fe_2O_3 – 2–5 %, MgO , SO_3 , R_2O 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 CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 – содержание оксидов в клинкере, %.

Содержание основных клинкерных минералов в обычном клинкере колеблется в следующих пределах:

C_3S – 40–60 %, C_2S – 15–35 %, C_3A – 4–14 %, C_4AF – 10–18 %.

Наиболее распространенным является способ расчета по значениям КН и модулей. При расчетах необходимо соблюдать следующие условия:

25) число сырьевых компонентов должно быть на единицу больше числа заданных характеристик;

26) для удобства расчетов и повышения их точности химический состав каждого компонента сырьевой смеси пересчитывают на 100 %;

27) для упрощения расчетов содержание меньшего по количеству компонента принимается равным единице;

28) 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 таблице 3.1:

Таблица 3.1

Компоненты	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	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 КН = 0,9 и $n = 2,3$.

Определяем значения коэффициентов:

$$a_1 = 54,15 - 2,8 \cdot 0,69 \cdot 0,9 - 1,65 \cdot 1,15 - 0,35 \cdot 0,52 = 50,33;$$

$$b_1 = 2,71 - 2,8 \cdot 73,79 \cdot 0,9 - 1,65 \cdot 14,98 - 0,35 \cdot 3,65 = -209,24;$$

$$c_1 = 2,8 \cdot 13,94 \cdot 0,9 + 1,65 \cdot 1,44 + 0,35 \cdot 78,40 - 2,10 = 62,85;$$

$$a_2 = 0,69 - 2,3 \cdot 1,15 - 2,3 \cdot 0,52 = -3,16;$$

$$b_2 = 73,79 - 2,3 \cdot 14,98 - 2,3 \cdot 3,65 = 30,94;$$

$$c_2 = 2,3 \cdot 1,44 + 2,3 \cdot 78,40 - 13,94 = 169,69.$$

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. 3.2:

Таблица 3.2

Материал	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	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

$$k_1 = \frac{100}{100 - (\text{MgO} + \text{SO}_3)} = \frac{100}{98,6} = 1,0142$$

$$\text{CaO} = 66,74 \cdot 1,0142 = 67,68 \%;$$

$$\text{SiO}_2 = 22,21 \cdot 1,0142 = 22,52 \%;$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,69 \cdot 1,0142 = 5,77 \%;$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 3,96 \cdot 1,0142 = 4,02 \%.$$

Содержание минералов в клинкере определяется по формулам:

$$C_3S = 4,07C - 7,6S - 6,72A - 1,42F =$$

$$= 4,07 \cdot 67,68 - 7,6 \cdot 22,52 - 6,72 \cdot 5,77 - 1,42 \cdot 4,02 = 59,82 \%;$$

$$C_2S = 8,6S + 5,07A + 1,07F - 3,07C =$$

$$= 8,6 \cdot 22,52 + 5,07 \cdot 5,77 + 1,07 \cdot 4,02 - 3,07 \cdot 67,6 = 19,45 \%;$$

$$C_3A = 2,65A - 1,70F = 2,65 \cdot 5,77 - 1,7 \cdot 4,02 = 8,46 \%;$$

$$C_4AF = 3,04F = 3,04 \cdot 4,02 = 12,22 \%.$$

Количество жидкой фазы, образующейся при обжиге клинкера

Расчет производится по формуле:

$$L = 1,12C_3A + 1,35C_4AF + \text{MgO} + \text{SO}_3 =$$

$$= 1,12 \cdot 8,46 + 1,35 \cdot 12,22 + 1,09 + 0,31 = 28,62 \%$$

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.

3.2. Лабораторная работа 17. 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 $S_{уд} \approx 3000 \text{ см}^2/\text{г}$ 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 бутылки 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)

3.3. Лабораторная работа 18. 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 ± 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 приливает-

ся 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**.

3.4. Лабораторная работа 19. 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 мелющих 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 поверхность 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.

3.5. Лабораторная работа 20. 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.

3.6. Лабораторная работа 21. 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 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 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 дистиллированной 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.

3. 7. Лабораторная работа 22. 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 компонентов. 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.

Текустемер 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 ± 2 мм.

Если расплыв шлама будет меньше этой величины, то шлам лопаточкой снимается со стекла текустемера, 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.

3.8. Лабораторная работа 23. 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 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. 3.1).

Условный статический предел текучести $Q_{ст}$ рассчитывается по формуле:

$$Q_{ст} = K(P_1 - P_0) \text{ дин/см}^2; 1 \text{ дин/см}^2 = 0,1 \text{ Па.}$$

Условный динамический предел текучести Q_d рассчитывается по формуле:

$$Q_d = K(P_3 - P_0) \text{ дин/см}^2.$$

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, см/с², $g = 981$ см/с²;

r_1 – радиус внутреннего цилиндра, см; $r_1 = 1,6$ см;

h – глубина погружения внутреннего цилиндра в шлам, см.

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:

$$\eta_m = \text{ctg}\beta = \frac{K_1(P_4 - P_3)}{N_4} \text{ пз}.$$

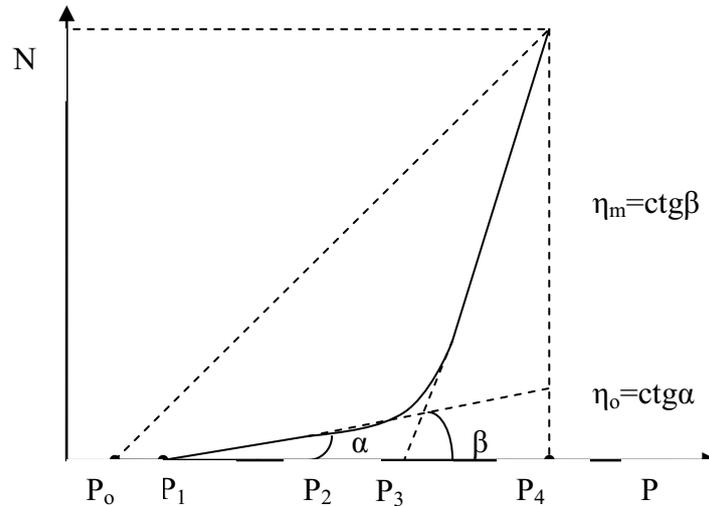


Рис. 3.1. Схема для расчета основных показателей структурно-механических свойств сырьевого шлама P_0 – нагрузка, преодолевающая силу трения в подшипниках, г; P_1 – условный статический предел текучести, г; P_2 – условная граница практически неразрушенной структуры, г; P_3 – условный динамический предел текучести, г; P_4 – условная граница предельно разрушенной структуры, г; η_0 – условная вязкость неразрушенной структуры; η_m – условная вязкость предельно разрушенной структуры

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:

$$\Pi_c = \frac{Q_{ст}}{\eta_0}, \text{ с}^{-1}$$

Динамическая пластичность:

$$\Pi_{\text{д}} = \frac{Q_{\text{д}}}{\eta_{\text{м}}}, \text{ с}^{-1}.$$

Чем меньшими значениями $\Pi_{\text{с}}$ и, особенно, $\Pi_{\text{д}}$ 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.

3.9. Лабораторная работа 24. 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 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.

Капсуль с образцами желательно накрыть крышкой или пластинкой из огнеупорного материала, после чего он помещается в лабораторную печь с силитовыми нагревателями. При отсутствии капсул можно ис-

пользовать 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.

3.10. Лабораторная работа 25. 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 визуальную 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 бе-

рется стеклянная пластина размером 15x15 см или 20x20 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_4Cl , определяют кристаллы алита и белита и, после обработки шлифа 10 % водным раствором КОН 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:

- 9) четкая или нечеткая кристаллизация минералов;
- 10) равномерность зернистости структуры;
- 11) равномерность распределения кристаллов алита, белита и промежуточного вещества по площади клинкера;
- 12) фиксируется ли наличие свободного CaO ;
- 13) характеристика кристаллов алита, форма и размер кристаллов, количество алита;
- 14) характеристика кристаллов белита, форма и размер кристаллов, количество белита;
- 15) характеристика промежуточного вещества, его количество в клинкере.

Выводы по лабораторной работе

Дается оценка свойств полученного клинкера.

3.11. Лабораторная работа 26. 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 3.3

№ пика	2Θ, град	Θ, град	I, мм	I ₀	d/n, Å	C ₃ S		β - C ₂ S		C ₃ A		C ₄ AF	
						d/n, Å	I ₀	d/n, Å	I ₀	d/n, Å	I ₀	d/n, Å	I ₀

$$I_0 = \frac{I}{I_{\max}} \cdot 100$$

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

3.12. Лабораторная работа 27. 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 твердения. 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:

29) степень гидратации цемента α_r :

$$\alpha_r = \frac{K_{ж_1} - K_{ж_2}}{K_{ж_1}} \text{ отн.ед.} \quad (1)$$

30) степень заполнения свободного порового пространства $(1 - K_{T_1})$ в цементном камне продуктами гидратации (N) или объемная концентрация новообразований:

$$N = \frac{K_{T_2} - K_{T_1}}{1 - K_{T_1}} \text{ отн.ед.} \quad (2)$$

31) структурно-энергетический параметр n , характеризующий интенсивность протекания процессов гидратации:

$$n = \frac{K_{T_2}}{1 - K_{T_2}} \bigg/ \frac{K_{T_1}}{1 - K_{T_1}} \quad (3)$$

32) степень перестройки структуры α_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 ρ_c – кажущаяся плотность слоя сухого цемента, г/см³;

ρ_n – истинная плотность цемента, г/см³;

ρ_n^r – кажущаяся плотность гидратированных образцов в сухом состоянии, г/см³;

$\rho_{\text{и}}^{\text{г}}$ – истинная плотность гидратированного цемента в сухом состоянии, г/см³.

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}, Π_2) предопределяется не только их значением в начальном состоянии (K_{T_1}, Π_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 методики исследований и контролирующие 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 записывается 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 $W_{\text{абс}} = 14\text{--}20\%$, ($В/Ц = 0,14 - 0,2$). 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^3 ;

W_A – абсолютная влажность образца, отн. ед.;

$\rho_{\text{ист}}$ – истинная плотность цемента, г/см^3 .

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:

33) определяется масса $m_{вл}$, объем $V_{вл}$ и плотность $\rho_{вл}$ влажных образцов;

34) определяется прочность образцов при сжатии;

35) разрушенные образцы дополнительно измельчаются в металлической или фарфоровой ступке (без растирания) до размера частиц крупки менее 3 мм;

36) отбирается представительная проба для определения свободной воды по изменению массы навески Δm_1 при сушке при $t = 70-80$ °С до постоянного веса.

$$W_c = \frac{\Delta m_1}{m_{сух}} \text{ отн.ед.};$$

37) определяются плотность сухого гидратированного образца и объемное содержание свободной влаги:

$$\rho_{сух}^r = \frac{\rho_{вл}}{1 + W_c} \text{ г/см}^3; K_{ж_2} = W_c \cdot \rho_{сух}^r \text{ отн.ед.};$$

38) отбирается проба для определения потери массы Δm_2 при прокаливании до 600 °С, по которой определяется общая влажность образцов:

$$W_{общ} = \frac{\Delta m_2}{m_{прок}} \text{ отн.ед.};$$

39) определяется содержание химически связанной воды:

$$W_{х.с.} = W_{общ} - W_c \text{ отн.ед.};$$

Все эти виды влаги можно определить и по результатам термовесового анализа.

40) 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.

41) производится расчет объемного содержания твердой фазы K_{T_2} в сухом гидратированном цементе:

$$K_{T_2} = \frac{\rho_{\text{сух}}^r}{\rho_{\text{ист}}^r} \text{отн.ед.};$$

42) 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) $K_T - K_{\text{ж}} - K_{\text{г}}$.

Построение фазовой диаграммы производится следующим образом (рис. 3.2):

8. Вычерчивается равносторонний треугольник, каждая сторона которого разбивается на 10 равных частей и наносится координатная сетка. Вершины треугольника обозначаются: верх – K_T , левый угол – $K_{\text{ж}}$, правый угол – $K_{\text{г}}$.

9. По известным значениям K_{T_1} , $K_{\text{ж}_1}$, $K_{\text{г}_1}$ находится точка начального фазового состава. Если сумма $K_{T_1} + K_{\text{ж}_1} = 1$, то искомая точка располагается на стороне треугольника $K_T - K_{\text{ж}}$ (т. А).

10. Из точки пересечения линии $K_{T_1} = \text{const}$ со стороной треугольника (т. В) проводится прямая, параллельная линии $K_T - K_{\text{ж}}$ до пересечения со стороной $K_{\text{ж}} - K_{\text{г}}$ (т.С). Отрезок $K_{\text{ж}} - С$ на стороне $K_{\text{ж}} - K_{\text{г}}$ 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} / Π_1 .

11. При известном значении K_{T_2} (3 суток твердения) проводится линия $K_{T_2} = \text{const}$, определяется значение $\Delta K_T = K_{T_2} - K_{T_1}$ и полученное значение ΔK_T откладывается от вершины $K_{\text{ж}}$ на линии $K_{\text{ж}} - K_{\text{г}}$ с соблюдением масштаба. Соединяя полученную конечную точку отрезка с вершиной K_T вспомогательной линией, получим на линии $K_{T_2} = \text{const}$ точку пересечения этих линий, характеризующую фазовый состав образца через 3 суток твердения. Аналогично определяются точки фазового состава в последующие сроки твердения.

12. 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.

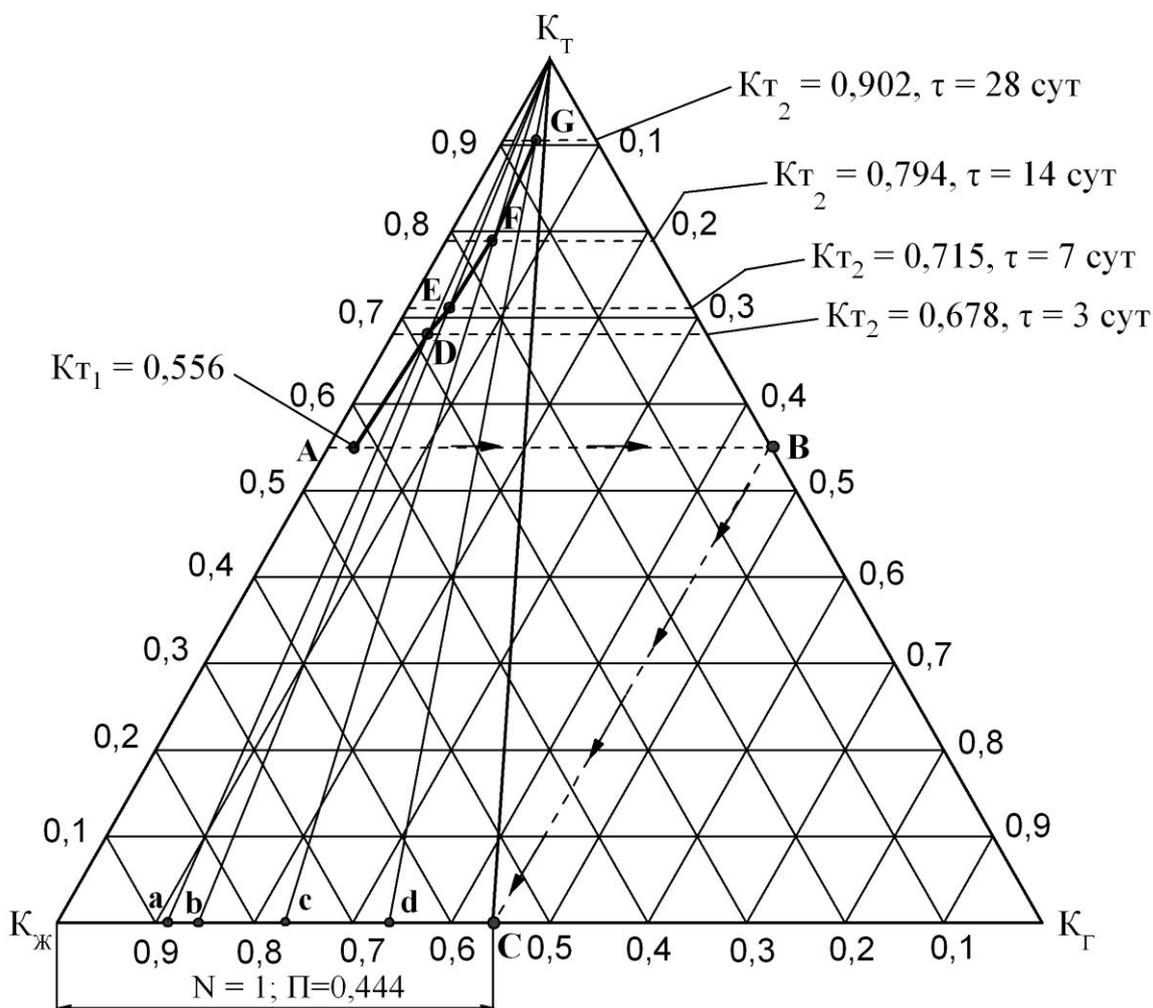


Рис. 3.2. Схема построения фазовой диаграммы процессов гидратации и твердения цемента

Раздел 4. 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.

4.1. Лабораторная работа 28. 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 произ-

водства 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 см²/г (280–320 м²/кг).

Сильное влияние на основные строительные-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 донышком, 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 4.1

Дата	Вид цемента	Масса исходной навески цемента, г	Масса пустой чашки, г	Масса чашки с остатком, г	Масса остатка, г	Тонкость помола цемента, %
1	2	3	4	5	6	7

По результатам испытаний делают необходимые **выводы** о дисперсности цемента и дают прогноз о его строительно-технических свойствах.

4.2. Лабораторная работа 29. 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.

Прибор Вика (рис. 4.1) 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 ± 2 г. При определении НГЦТ в нижнюю часть стержня 2 вставляют металлический цилиндр – пестик 7 (рис. 4.1,б), изготовленный из нержавеющей стали и имеющий полированную поверхность. Кольцо для укладки цементного теста (рис. 4.1,г) 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.

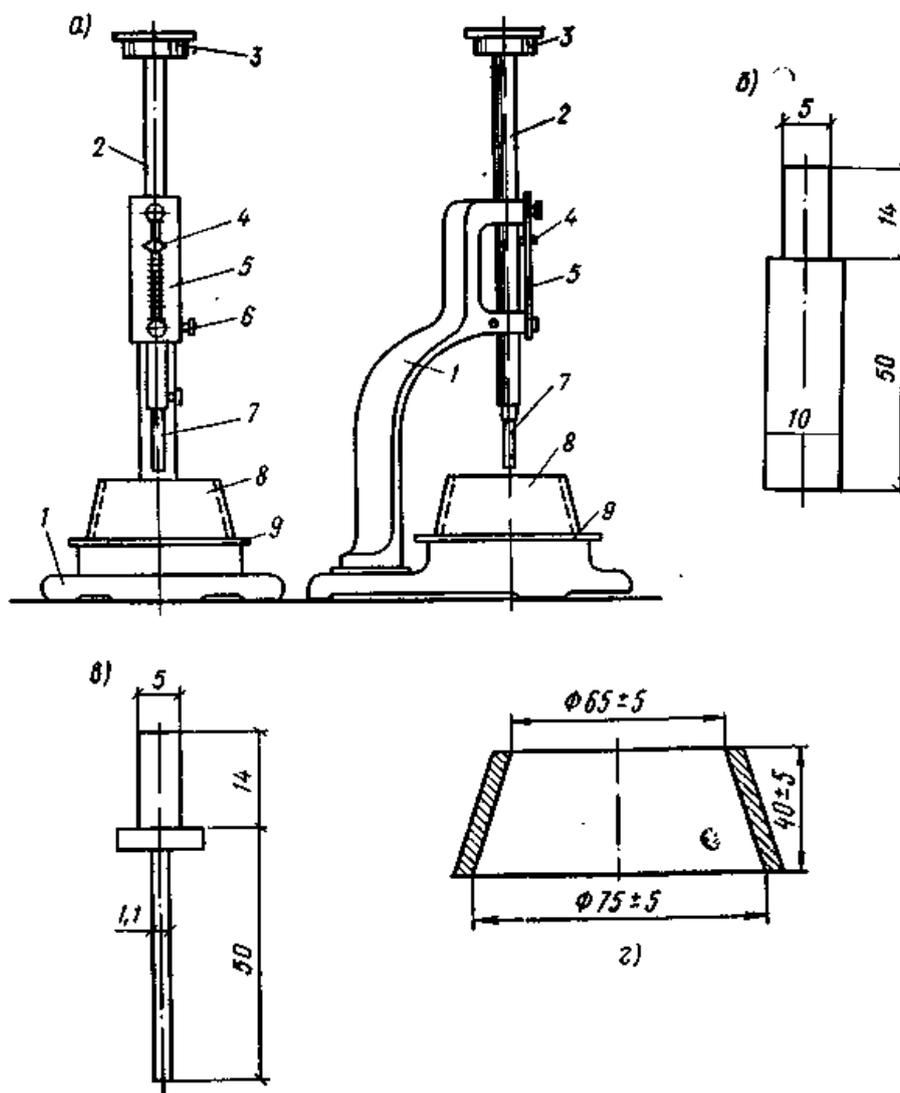


Рис. 4.1. Прибор Вика

a – 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

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 (см³).

Навеску цемента высыпают в металлическую чашку (рис. 4.2), которую предварительно протирают влажной тканью. Цемент разравнивают и делают в середине углубление для воды. В это углубление выли-

вают воду в один прием и засыпают его цементом с помощью лопатки (рис. 4.3). 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.

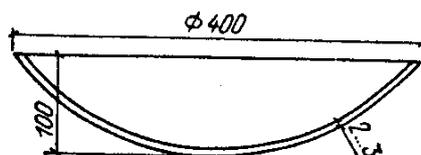


Рис. 4.2 Чашка для затворения цементного теста

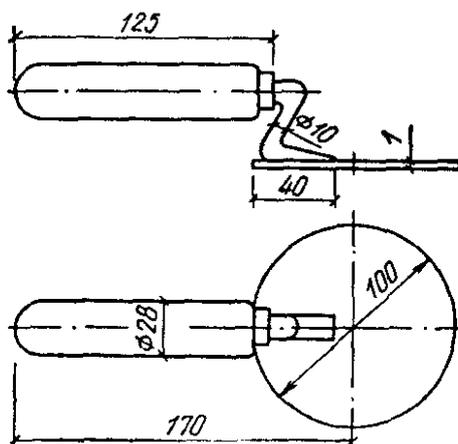


Рис. 4.3. Лопатка для перемешивания цемента

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 пестику свободно погружаться в тесто.

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. Ес-

ли 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 густоты, выражают в процентах от массы цемента и определяют с точностью до 0,25 %. Результаты определения записывают по форме, представленной в табл. 4.2:

Таблица 4.2

Номер отсчета	Вид цемента	Количество цемента, г	Количество воды, г	Показание стрелки прибора Вика	Нормальная густота ЦТ, %
1	2	3	4	5	6

При приготовлении цементного теста для определения нормальной густоты важной операцией является равномерное растирание теста и точное время перемешивания. При ручном перемешивании этого трудно достичь, поэтому в заводских лабораториях пользуются механизированным способом приготовления цементного теста с помощью специальной мешалки.

4. 3. Лабораторная работа 30. 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 ± 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.

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. 4.3

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.

Таблица 4.3

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	

Результаты испытаний записывают по форме, приведенной в табл. 4.4:

Таблица 4.4

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.

4.4. Лабораторная работа 31. 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 плотностью 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 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.

Для системы цемент-вода определение пластической прочности целесообразно проводить в двух случаях:

43) определение зависимости P_m от влагосодержания или В/Ц отношения;

44) исследование кинетики изменения пластической прочности цементного теста нормальной плотности 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. 4.4.

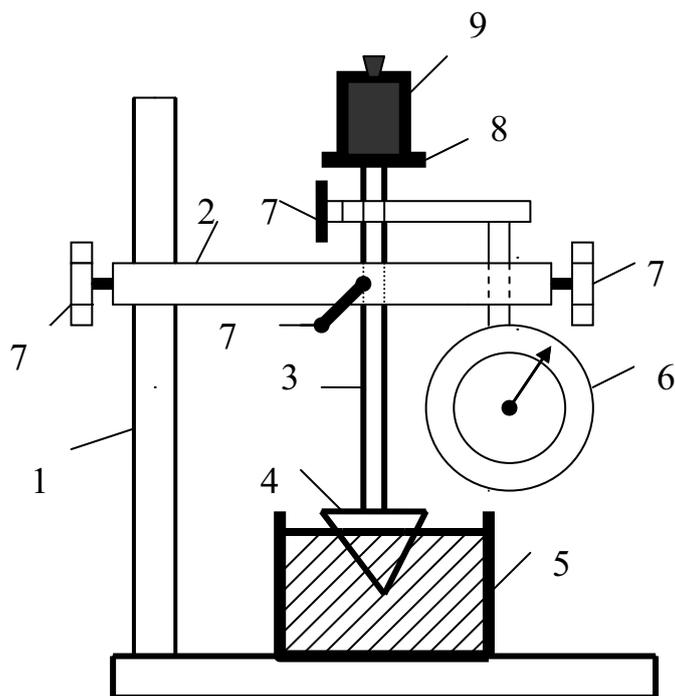


Рис. 4.4. Схема конического пластометра

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_α – 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 $P_m = f(\text{В/Ц})$, которая имеет вид нисходящей кривой с явно выраженной точкой перегиба. По характеру зависимости $P_m = f(\text{В/Ц})$ 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 выравнивается, 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.

4.5. Лабораторная работа 32. 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

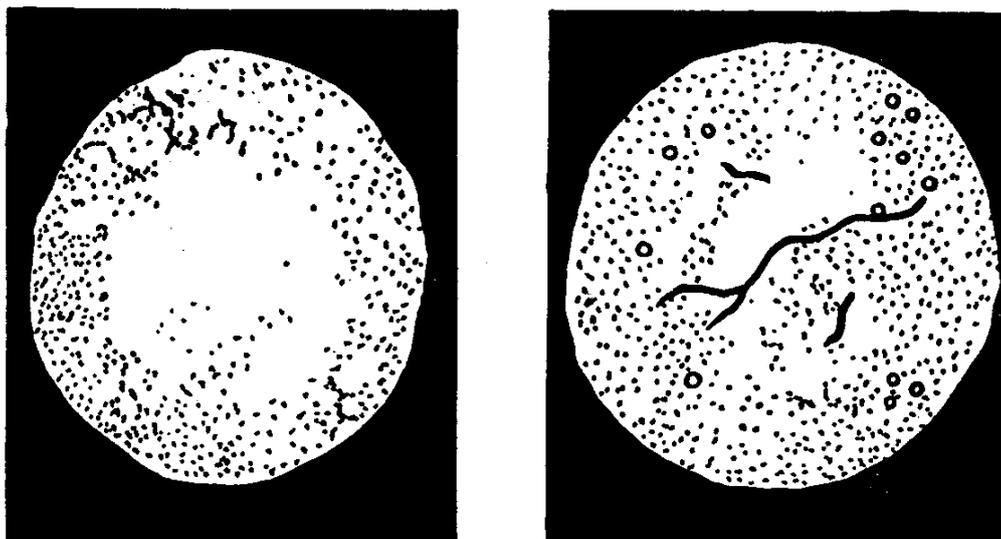
Определение равномерности изменения объема цемента по ГОСТ 310.3-85 выполняют на образцах-лепешках, изготовленных из цементного теста нормальной плотности.

Для изготовления лепешек берут 400 г цемента и из него готовят тесто нормальной плотности. 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 ± 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 ± 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.

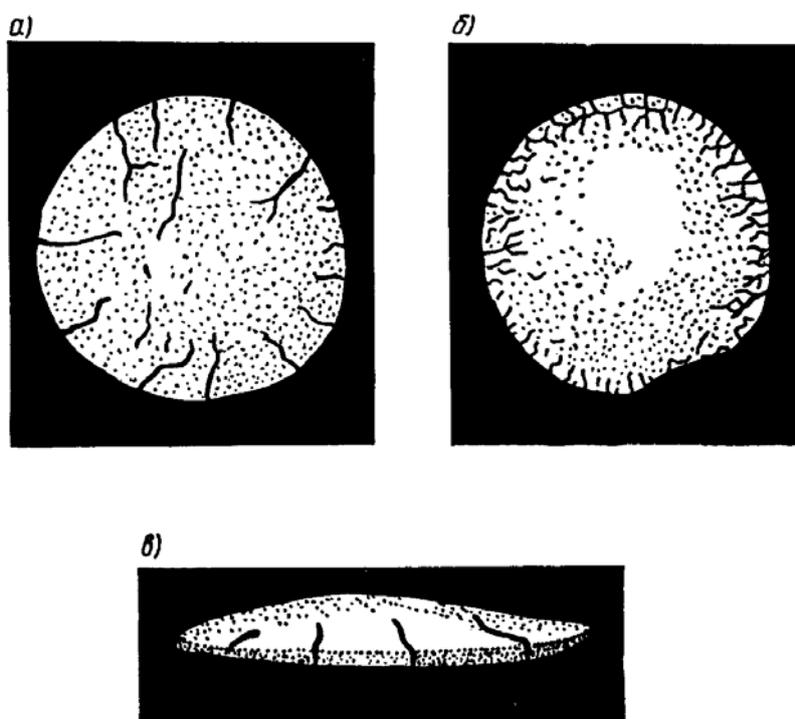
Если на лицевой стороне лепешки этих недостатков не будет (рис. 4.5,а), то цемент считают выдержавшим испытание и соответствующим требованиям ГОСТ. В практике лабораторных испытаний цемента бывают случаи, когда в первые сутки после изготовления лепешек появляются трещины усыхания (рис. 4.5,б), не достигающие до краев лепешек. Если на обратной стороне отсутствуют радиальные трещины и лепешки при постукивании одна о другую издадут звонкий звук, то это не является признаком недоброкачественности 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.



*Рис. 4.5. Вид лепешек из цемента, выдержавших испытания:
а – нет изменений; б – трещины усыхания*

В том случае, когда образцы лепешки не выдержали испытания на равномерность изменения объема (рис. 4.6), цемент признается недоброкачественным.

После выполнения работы оформляется отчет, в котором схематично изображается вид лепешек, и делаются необходимые выводы о пригодности цемента.



*Рис. 4.6. Вид лепешек из цемента, не выдержавших испытания:
а – радиальные трещины; б – сетка мелких трещин; в – искривление лепешек*

4.6. Лабораторная работа 33. 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 испытуемом 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 40×40×160 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 (В/Ц =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 отв/см²) остается не более 3 % и проходит сквозь сито с сеткой № 05 (193 отв/см²) 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, вы-

сыпают 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. 4.7), где его перемешивают в течение 2,5 мин.

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.

После перемешивания определяют консистенцию раствора. Для этого используют встряхивающий столик и металлическую форму-конус (рис. 4.8). 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.

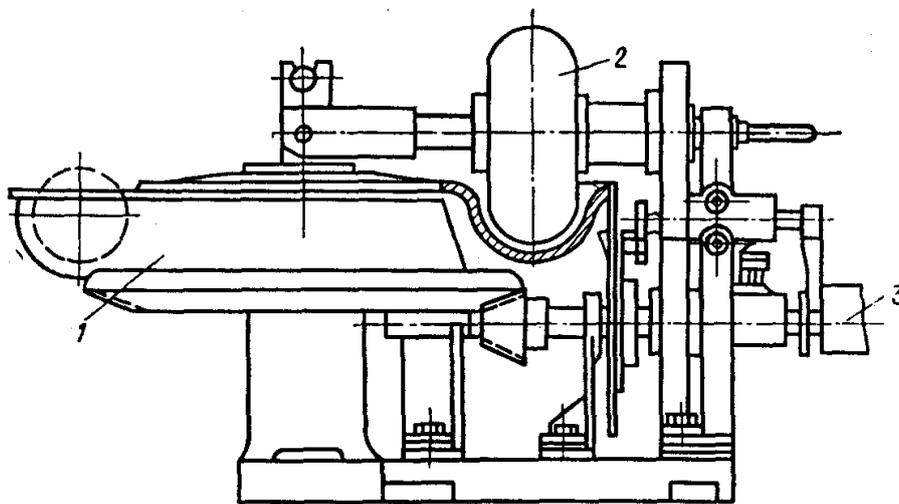


Рис. 4.7. Механический смеситель для перемешивания раствора

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. 4.9). Нижний слой штыкуют 15 раз, а верхний 10 раз. Во время укладки и уплотнения рас-

твора 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 готовят 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.

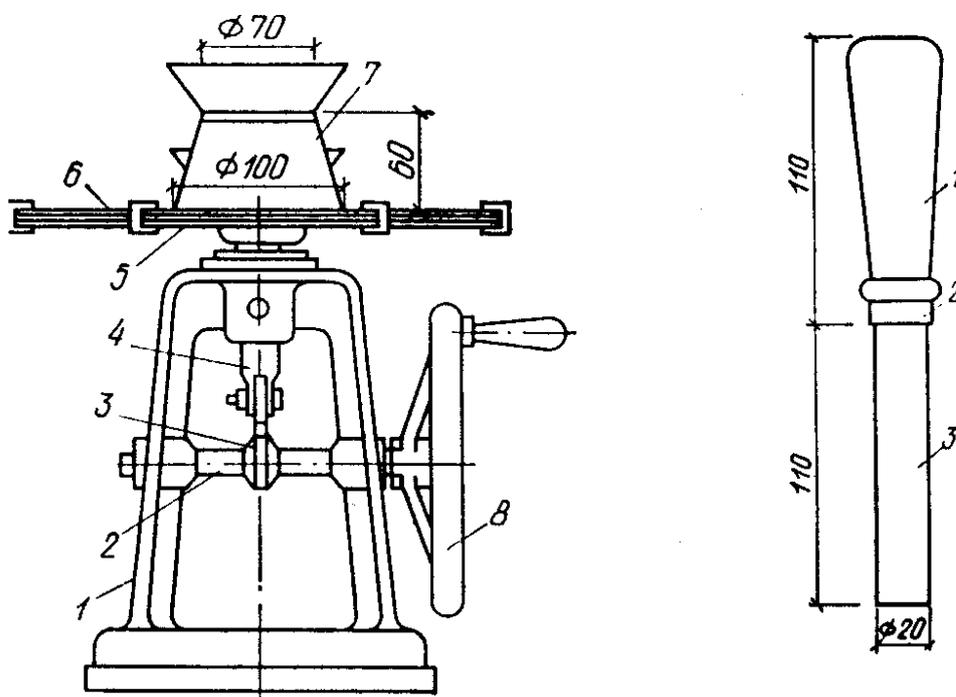


Рис. 4.8. Встряхивющий столик и форма-конус

Рис. 4.9. Металлическая иттыковка
1 – деревянная ручка; 2 – кольцо; 3 – стержень

Образцы-балочки формируют в трехгнездовых металлических формах (рис. 4.10). 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 готовят по той же методике, что и для определения нормальной

густоты раствора. На каждый намеченный срок испытания изготавливают три образца.

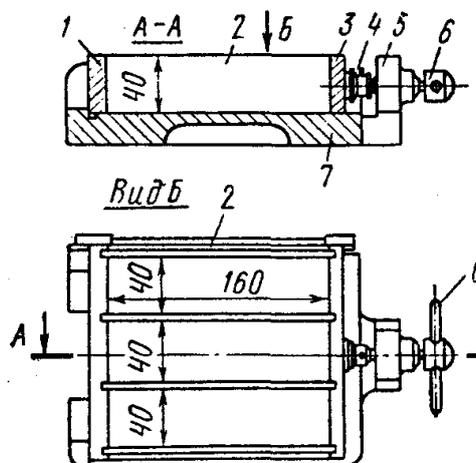


Рис. 4.10. Металлическая разъемная форма
1 и 3 – поперечные стенки, 2 – продольная стенка, 4 – нажимный винт, 5 – упор, 6 –
рукоятка, 7 – поддон

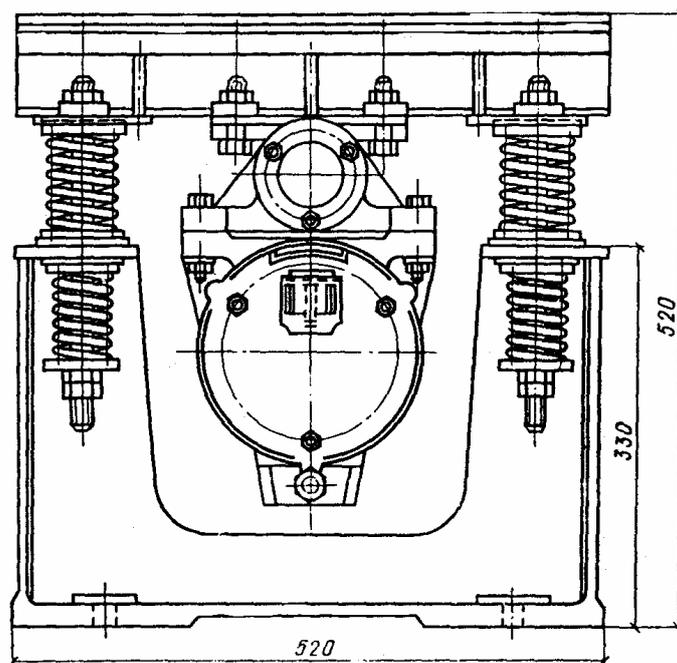


Рис. 4.11. Лабораторная виброплощадка

Для уплотнения раствора подготовленную форму с насадкой прочно закрепляют на стандартной лабораторной виброплощадке (рис. 4.11), 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 ножом срезают излишек раствора, заглаживают поверхность образцов ровень с краями формы и маркируют образцы.

Готовые образцы в формах хранят в ванне с гидравлическим затвором (рис. 4.12) в течение 24 ± 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 ± 2 °С. Воду, в которой хранят образцы, рекомендуется менять через каждые 14 суток. Образцы испытывают не позднее 10 мин после их извлечения из ванны.

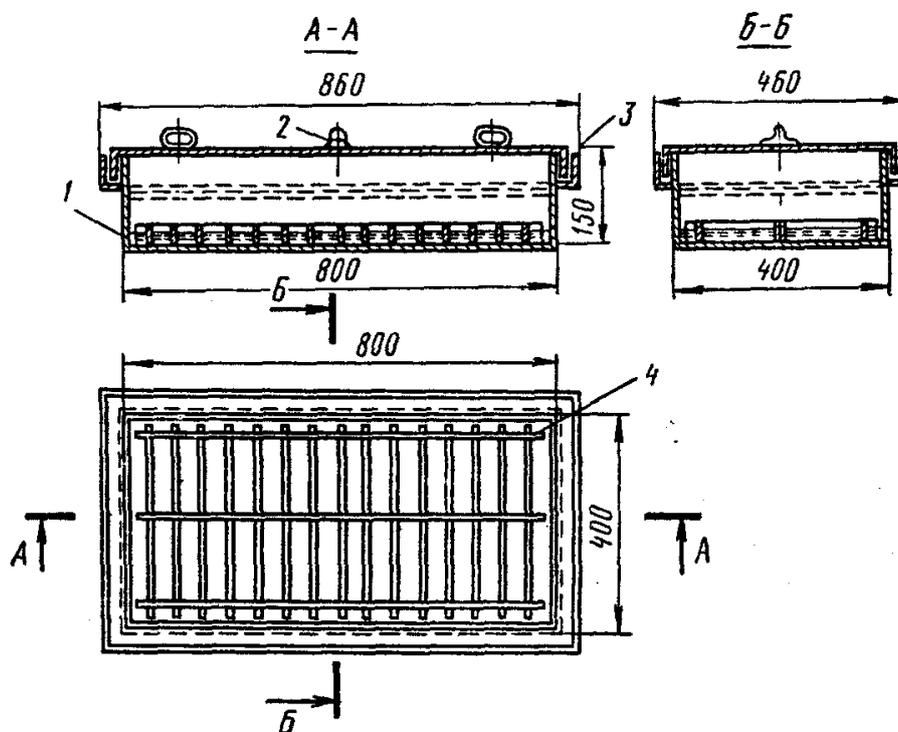


Рис. 4.12. Ванна с гидравлическим затвором:
1 – ванна, 2 – пробка, 3 – крышка, 4 – решетка для образцов

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. 4.13,а).

Нагрузку на образец увеличивают равномерно и с небольшой скоростью. При разрушении образца фиксируют показание манометра и по его значению определяют величину разрушающей нагрузки:

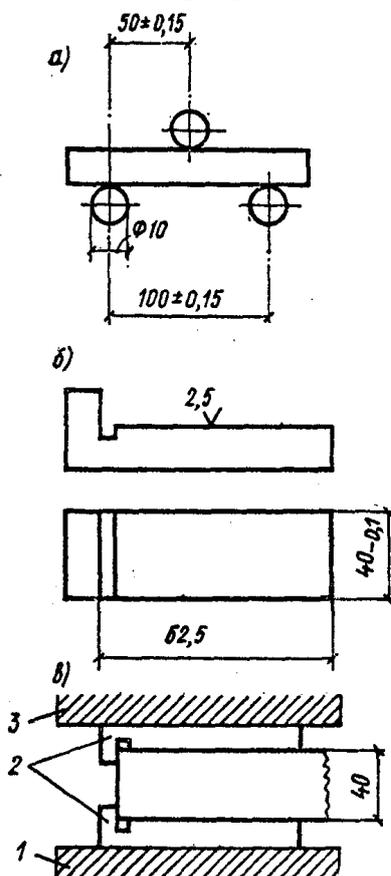


Рис. 4.13. Схемы испытания образцов-балочек на изгиб и сжатие

$$P = P_{\text{ман}} \cdot S_{\text{п}};$$

где P – разрушающая нагрузка, кГс;

$P_{\text{ман}}$ – показания манометра при разрушении образца, кГс/см²;

$S_{\text{п}}$ – площадь поршня манометра, см².

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.

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. 4.14 – 4.17). Для передачи нагрузки на половинки балочек применяют плоские стальные шлифованные пластинки (рис. 4.13,б) размером 40х62,5 мм (площадь 25 см²). 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. 4.13, в), а упоры пластинок плотно прилегали к торцовой 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, см² (м²).

Предел прочности при сжатии образцов, изготовленных из испытуемого раствора, вычисляют как среднее арифметическое четырех наибольших результатов шести испытанных образцов.

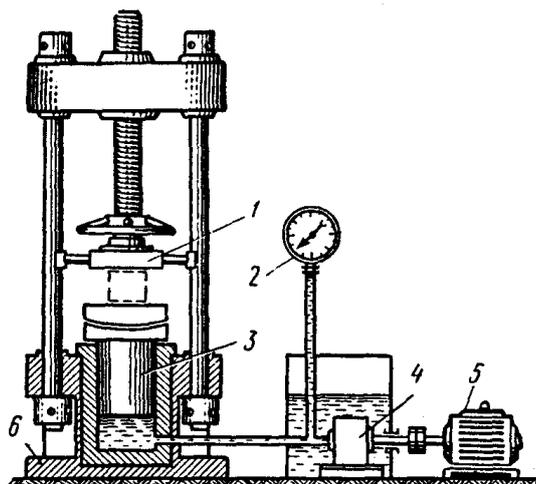


Рис. 4.14. Схема гидравлического пресса для испытаний строительных материалов на прочность при сжатии:

1 – опорные части, 2 – силоизмерительное устройство, 3 – плунжер, 4 – насос высокого давления, 5 – электродвигатель, 6 – станина

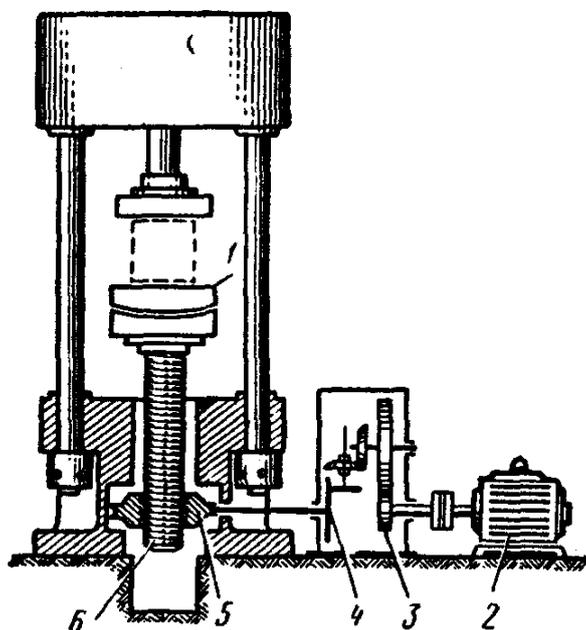


Рис. 4.15. Схема пресса с механическим нагружающим устройством:
1 – нижняя опорная плита, 2 – электродвигатель, 3 – сцепление, 4 – фрикционная дисковая муфта, 5 – червячная передача, 6 – грузовой винт

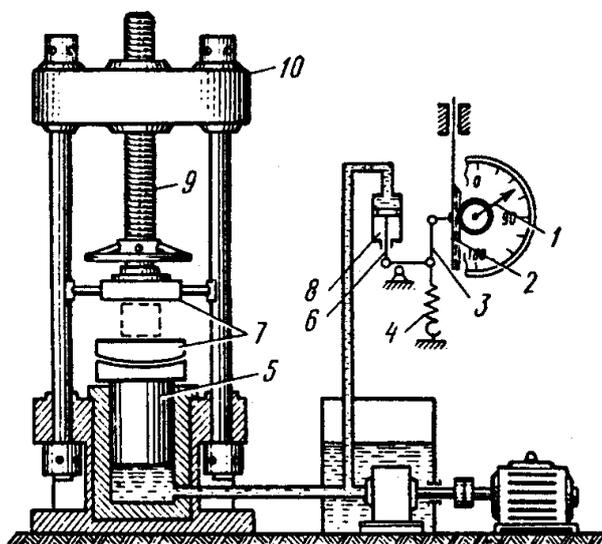


Рис. 4.16. Схема пресса с пружинным силоизмерителем:
1 – указательная стрелка, 2 – зубчатая рейка, 3 – тяга, 4 – пружина, 5 – плунжер, 6 – шток, 7 – опорные плиты, 8 – цилиндр, 9 – винтовая пара, 10 – траверса

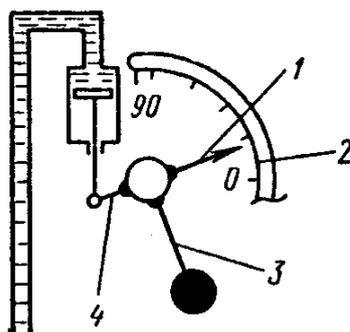


Рис. 4.17. Рычажно-маятниковый силоизмеритель:
1 – указательная стрелка, 2 – шкала, 3 – маятник, 4 – плечо нагрузки

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 ± 3 °С в течение 120 ± 10 мин, после чего их начинают пропаривать по режиму 3+6+2 ч. Отклонение продолжительности каждого этапа не должно превышать ± 10 мин. Температура изотермической выдержки в течение 6 часов пропаривания должна быть в пределах 85 ± 5 °С. После охлаждения форм с образцами через 24 ± 2 ч с момента их изготовления, формы разбирают, образцы извлекают из форм и сразу испытывают.

Требования ГОСТ к прочностным свойствам некоторых цементов представлены в таблице 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

4.7. Лабораторная работа 34. 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 м³ 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 2×2×2 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±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 ± 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 ± 2 °С, которые после обмера и взвешивания испытывают на сжатие. Испытание проводят на гидравлическом прессе при скорости нагружения $2\text{--}3$ кГс/см² 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 ($R_{\text{сут.проп}}$) и непропаренных ($R_{\text{сут.норм}}$) кубиков определяют значение коэффициента n :

$$n = R_{\text{сут.проп}} / R_{\text{сут.норм}}$$

в соответствии с которым по графику (рис. 4.18) 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.

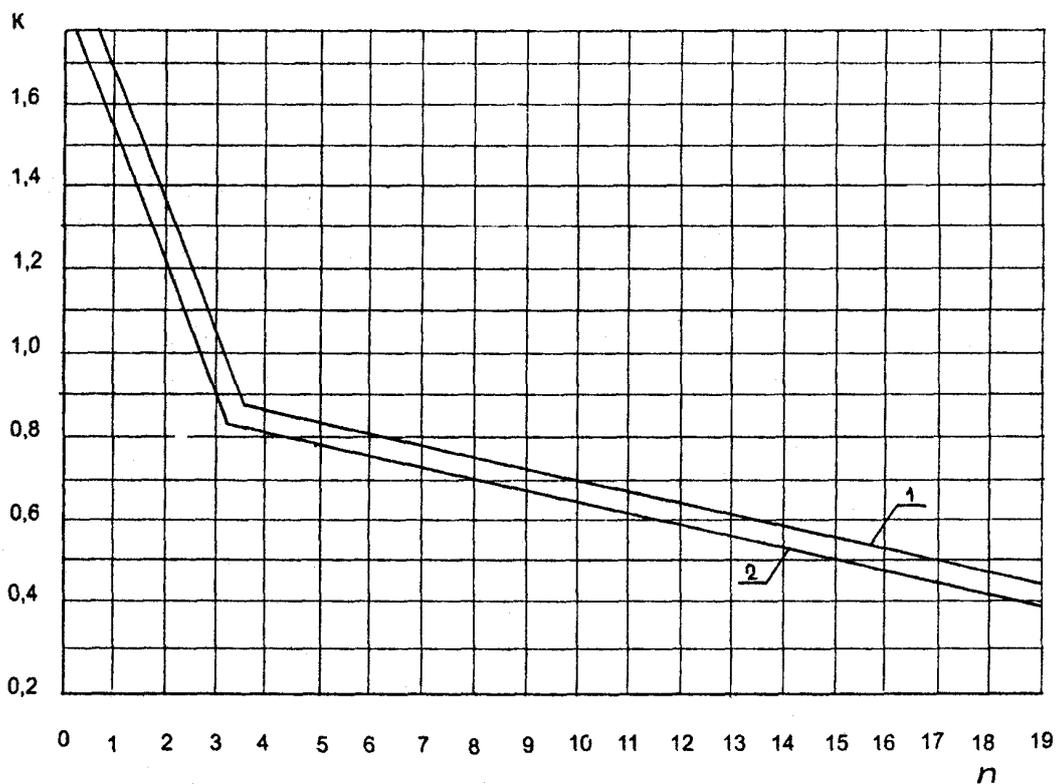


Рис. 4.18. Значения переходного коэффициента при испытании цемента по методу ЦНИИПС-2:
1 – для портландцемента, 2 – для шлакопортландцемента.

5. 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.

5.1. Неорганические вяжущие вещества

5.1.1. 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 кг/м^3 , а затвердевшего – 2300 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 кг/м^3 .

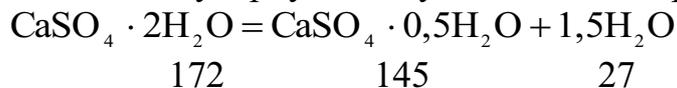
10. Определить пористость цементного камня, изготовленного из шлакопортландцемента (ШПЦ), если тесто содержало 40 % воды, а для полного прохождения реакций гидратации необходимо 18 % воды. Истинная плотность ШПЦ – 2950 кг/м^3 .

11. Изобразить графически в тройной системе координат $\text{K}_\text{т} - \text{K}_\text{ж} - \text{K}_\text{г}$ 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 – $\text{K}_{\text{т}_1} = 0,556$, $\text{K}_{\text{ж}_1} = 0,413$, $\text{K}_{\text{г}_1} = 0,031$. Объемная доля твердой фазы через указанные сроки твердения составляет: 3 сут. – $\text{K}_{\text{т}_2} = 0,678$; 7 сут. – $\text{K}_{\text{т}_2} = 0,715$; 14 сут. – $\text{K}_{\text{т}_2} = 0,794$; 28 сут. – $\text{K}_{\text{т}_2} = 0,902$. Определить степень гидратации цемента и степень заполнения продуктами гидратации первоначального объема пор.

12. Рассчитать составы газобетонных смесей для получения газобетона с плотностью в пределах $300 - 900 \text{ кг/м}^3$ при начальном значении $\text{В/Т} = 0,65$ и при следующем соотношении компонентов твердой фазы: цемент – 60 %, известь – 10 %, молотый кварцевый песок – 30 %. Истинная плотность цемента – 3100 кг/м^3 , извести – 2240 кг/м^3 , кварцевого песка – 2650 кг/м^3 .

5.1.2. 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:

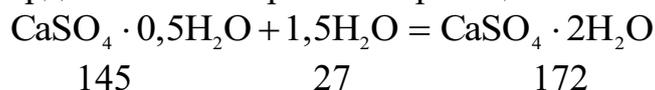
$$\begin{array}{l} 1186 - 100 \% \\ 248 - x \% \end{array}$$

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:

$$P = \frac{1 + 0,186}{0,884 \cdot 1,01} \cdot 1,12 = 1,478 \text{ г/см}^3 = 1478 \text{ кг/м}^3,$$

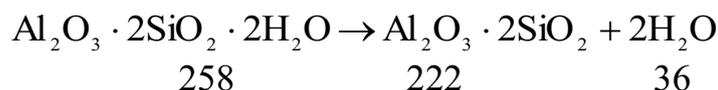
где 1,12 – коэффициент, учитывающий остаточную влажность гипса после сушки.

Ответ: пористость – 43 %, плотность – 1478 кг/м³.

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:

$$\frac{843 + 980}{6390} \cdot 100 = 28,5 \%$$

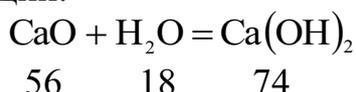
Требования к строительной воздушной извести определяются ГОСТ 9179-74 и некоторые показатели стандарта для кальциевой извести представлены в таблице 5.1:

Таблица 5.1

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 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 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:

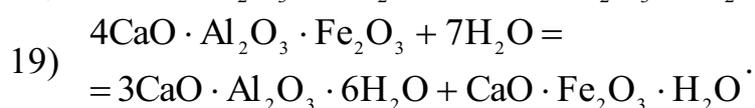
$$\frac{400}{600} \cdot 100 = 66 \%$$

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. 5.1) 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 величину 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 (ΔK_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:

$$K_{ж_2} = (1 - K_{T_2}) \cdot (1 - \Delta K_T) \text{ отн.ед.}$$

$$3 \text{ сут: } K_{ж_2} = 0,322 \cdot 0,878 = 0,282;$$

$$7 \text{ сут: } K_{ж_2} = 0,285 \cdot 0,841 = 0,239;$$

$$14 \text{ сут: } K_{ж_2} = 0,206 \cdot 0,762 = 0,157;$$

$$28 \text{ сут: } K_{ж_2} = 0,098 \cdot 0,654 = 0,064.$$

Значения $K_{ж_2}$ необходимы для определения степени гидратации (α_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:

$$3 \text{ сут: } \alpha_r = \frac{0,413 - 0,282}{0,413} = 0,317 (31,7\%);$$

$$7 \text{ сут: } \alpha_r = \frac{0,413 - 0,239}{0,413} = 0,421 (42,1\%);$$

$$14 \text{ сут: } \alpha_r = \frac{0,413 - 0,157}{0,413} = 0,619 (61,9\%);$$

$$28 \text{ сут: } \alpha_r = \frac{0,413 - 0,064}{0,413} = 0,845 (84,5\%).$$

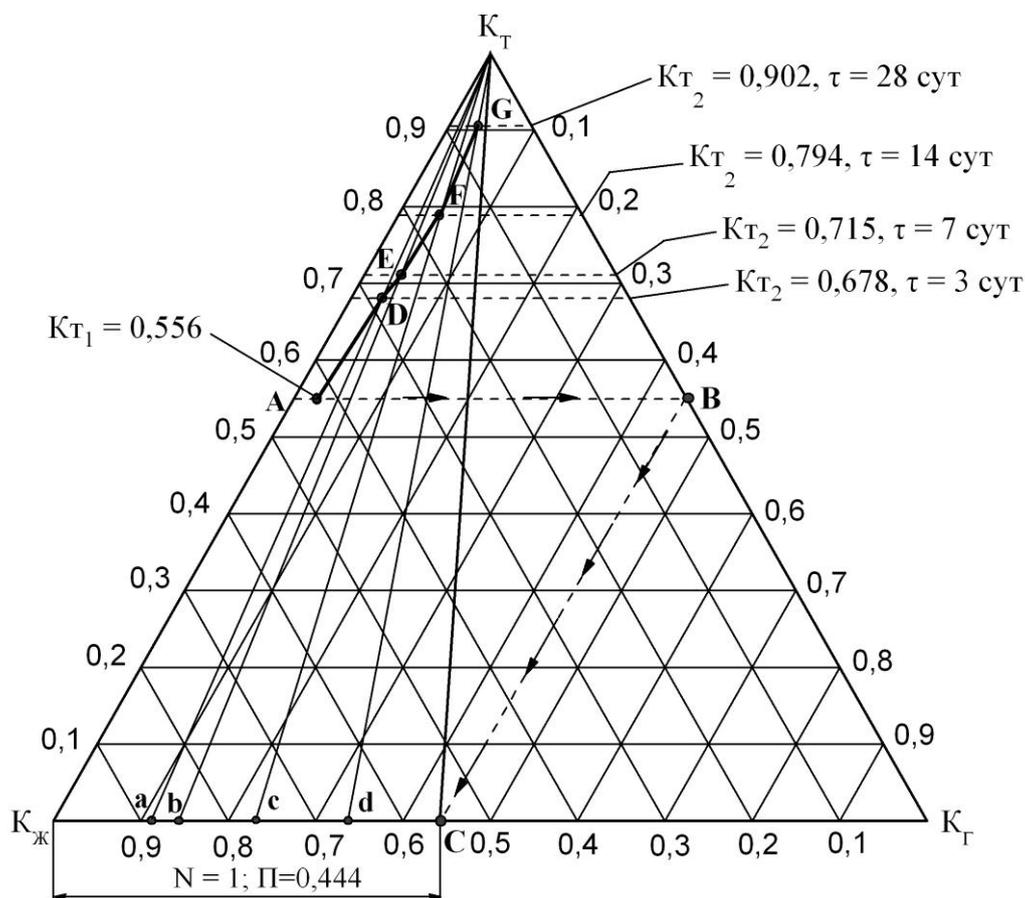


Рис 5.1. Изменение фазового состава системы цемент-вода при гидратации и твердении

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/м³.

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/м³.

В качестве примера рассчитаем состав газобетона с плотностью 300 кг/м³.

$$K_{T_2} = \frac{300 - 0,1 \cdot 300 \cdot 0,65}{2879} = 0,0974;$$

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:

$$K_{г_2} = 1 - (K_{T_2} + K_{ж_2}) = 1 - (0,097 + 0,195) = 0,708.$$

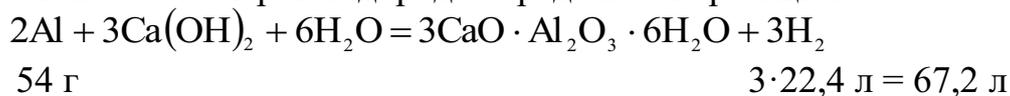
Выражая объемные доли фаз через литры, получим:

$$97 + 195 + 708 = 1000 \text{ л (1 м}^3\text{)}.$$

Для того чтобы получить газобетон с плотностью 300 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 л .

Необходимое количество алюминиевой пудры, обеспечивающее образование 708 л водорода определим по реакции:



54 г

$3 \cdot 22,4 \text{ л} = 67,2 \text{ л}$

54 г Al выделяют 67,2 л H₂

$x - 708 \text{ л}$

$$x = \frac{708 \cdot 54}{67,2} = 570 \text{ г}.$$

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 $400, 500, 600, 700, 800 \text{ кг/м}^3$.

5.2. Сырьевые материалы, расчет состава сырьевых смесей и расхода сырья

5.2.1. Список задач

1. Для производства портландцемента завод использует известняк и глину следующего примерного состава (табл. 5.2):

Таблица 5.2

Материал	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	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 5.3

Материал	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	ппп
Известняк	3,74	0,52	2,76	51,28	4,30	0,26	41,30
Глина	60,42	14,64	0,42	2,91	3,80	1,81	8,95
Пиритные огарки	13,71	2,38	76,41	1,02	0,63	2,36	-

Определить расчетное содержание CaCO₃ и MgCO₃ в известняке, каолинита и свободного кремнезема в глине.

3. Сырьевая смесь, содержащая сырьевые материалы (табл. 5.3) 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 5.4:

Таблица 5.4

Материал	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	ппп
Известняк	2,22	0,58	0,50	53,28	1,10	0,49	41,83
Глина	60,95	19,15	6,69	1,74	3,27	1,99	6,21
Пиритные огарки	14,84	3,57	76,74	0,87	0,48	3,50	-
Трепел	82,78	7,44	2,80	2,23	0,98	0,30	3,47
Зола топлива	69,32	11,84	9,13	6,31	0,77	2,63	-

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 таблице 5.4.

6. Рассчитать состав сырьевой смеси для получения клинкера с $КН = 0,9$ из сырьевых материалов, химический состав которых представлен в таблице 5.5:

Таблица 5.5

Материал		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	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_2 – 12,35 %; Al_2O_3 – 2,94 %; Fe_2O_3 – 2,00 %; CaO – 42,55 %; $\text{КН} = 1,1$; $n = 2,5$; $p = 1,5$. Количество сырьевого шлама $V_c = 420 \text{ м}^3$. Влажность шлама $W_c = 35 \%$; плотность $\rho_c = 1700 \text{ кг/м}^3$; масса сухой части в 1 м^3 шлама $m_c = 1700 \cdot 0,65 = 1105 \text{ кг/м}^3$.
2. Химический состав известково-огарочного шлама: SiO_2 – 6,00 %; Al_2O_3 – 1,24 %; Fe_2O_3 – 23,12 %; CaO – 36,79 %. Влажность известково-огарочного шлама $W_0 = 36 \%$, плотность $\rho_0 = 1750 \text{ кг/м}^3$, масса сухой части в 1 м^3 шлама $m_0 = 1750 \cdot 0,64 = 1120 \text{ кг}$.
3. КН корректируется глиняным шламом, который имеет следующий химический состав: SiO_2 – 53,00 %; Al_2O_3 – 14,73 %; Fe_2O_3 – 7,77 %; CaO – 8,79 %. Влажность глиняного шлама $W_\Gamma = 60 \%$, плотность $\rho_\Gamma = 1280 \text{ кг/м}^3$, масса сухой части в 1 м^3 шлама $m_\Gamma = 1280 \cdot 0,4 = 512 \text{ кг}$.
4. Объединенный шлам необходимо откорректировать до значений $\text{КН} = 1,02$; $n = 2,2$.

5.2.2. 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:

$$\text{КН} = \frac{\text{CaO} - (1,65\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,35\text{Fe}_2\text{O}_3)}{2,8\text{SiO}_2};$$

$$\text{CaO}_{\text{см}} = \frac{52 \cdot x + 1 \cdot 4}{x + 1}; \quad \text{Al}_2\text{O}_{3\text{см}} = \frac{1 \cdot x + 1 \cdot 15}{x + 1};$$

$$\text{SiO}_{2\text{см}} = \frac{8 \cdot x + 62 \cdot 1}{x + 1}; \quad \text{Fe}_2\text{O}_{3\text{см}} = \frac{1 \cdot x + 7 \cdot 1}{x + 1};$$

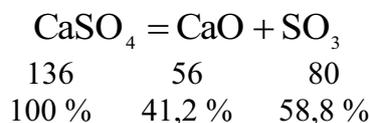
$$\frac{52 \cdot x + 4 - 1,65(x + 15) - 0,35(x + 7)}{2,8(8x + 62)} = 0,9.$$

Решая это уравнение, получим $x = 4,46$.

Ответ: И/Г + 4,46/1.

2. Оксид кальция, содержащийся в известняке, входит частично в состав CaSO_4 (т.к. есть SO_3), а остальной входит в состав CaCO_3 .

Поэтому сначала определим CaO , связанный в сульфат, определив предварительно % CaSO_4 по % SO_3 :



Воспользовавшись таким соотношением и содержанием SO_3 в известняке (табл. 5.3), определим содержание CaSO_4 в известняке:

$$\begin{array}{r} 58,8 - 100 \\ 0,26 - x \end{array}$$

$$x = 0,44 \%$$

CaO , связанная в рассчитанное количество CaSO_4 , составит:

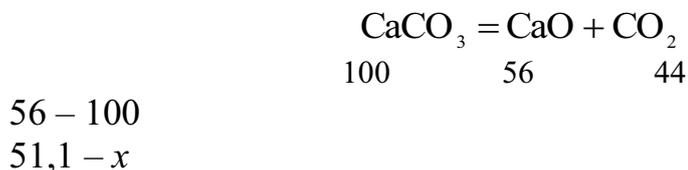
$$\begin{array}{r} 100 - 41,2 \\ 0,44 - x \end{array}$$

$$x = \frac{0,44 \cdot 41,2}{100} = 0,18 \%$$

Количество CaO , связанное в CaCO_3 составит:

$$51,28 - 0,18 = 51,10 \%$$

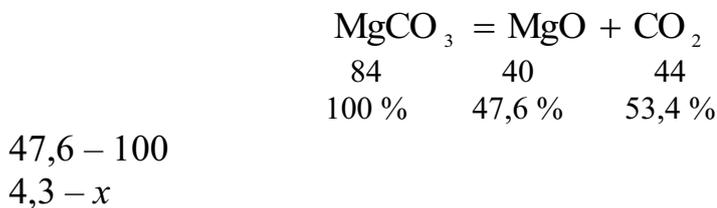
Количество CaCO_3 , которое она может дать, составит:



$$x = \frac{51,1 \cdot 100}{56} = 91,25 \%$$

т.е. содержание CaCO_3 в известняке – 91,25 %.

Содержание MgCO_3 в известняке определим из соотношений:



$$x = \frac{4,3 \cdot 100}{47,6} = 9,03 \% \text{MgCO}_3$$

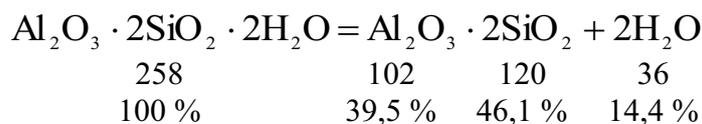
Для более точного определения содержания CaCO_3 и MgCO_3 в известняке необходимо содержание всех компонентов известняка приве-

сти к 100 %, принимая, что потери при прокаливании обусловлены наличием CaCO_3 и MgCO_3 .

Таблица 5.6

Материал	Содержание						
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaCO_3	MgCO_3	CaSO_4	Сумма
Известняк	3,74	0,52	2,76	91,25	9,03	0,44	107,74
Пересчит.	3,47	0,48	2,56	<u>84,69</u>	<u>8,38</u>	0,41	100

Содержание каолинита в глине определяется количеством Al_2O_3 в составе глины:



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 % SiO_2 , связанного в каолинит из пропорции:

$$100 - 46,1$$

$$37,6 - x$$

$$x = \frac{37,06 \cdot 46,1}{100} = 17,08 \%;$$

Содержание SiO_2 в глине 60,42 %. Содержание свободного кремнезема определим по разности:

$$60,42 - 17,08 = 43,34 \%$$

Ответ: содержание в известняке CaCO_3 – 84,69 %, MgCO_3 – 8,38%, каолинита в глине – 37,06 %, свободного SiO_2 в глине – 43,34 %.

3. В состав сырьевой смеси, а значит и в клинкер, MgO вносится каждым сырьевым компонентом пропорционально содержанию компонента в сырьевой смеси. Поэтому можно записать:

$$\text{MgO}_{\text{см}} = 4,3 \cdot 0,8 + 3,8 \cdot 18 + 0,63 \cdot 0,04 = 4,05 \%$$

Для определения содержания 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 MgO в клинкере определяется из пропорции:

$$\frac{(100 - 33,82) - 4,05}{100 - x}$$

$$x = \frac{4,05 \cdot 100}{66,18} = 6,1\%.$$

Ответ: нельзя, т.к. допустимое количество 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:

$$\text{CaO}_{\text{cc}} = \frac{53,28x + 1,74}{x + 1};$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{cc}} = \frac{0,5x + 6,69}{x + 1};$$

$$\text{Al}_2\text{O}_{3\text{cc}} = \frac{0,58x + 19,15}{x + 1};$$

$$\text{SiO}_{2\text{cc}} = \frac{2,22x + 60,95}{x + 1};$$

$$\frac{53,28x + 1,74 - 1,65(0,58x + 19,15) - (0,5x + 6,69)}{2,8(2,22x + 60,95)} = 0,9.$$

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. 5.4).

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:

$$\text{CaO} = 6,31 \cdot 0,043 = 0,27 \%; \quad \text{Al}_2\text{O}_3 = 11,84 \cdot 0,043 = 0,51 \%;$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 9,13 \cdot 0,043 = 0,39 \%; \quad \text{SiO}_2 = 69,32 \cdot 0,043 = 2,98 \%.$$

Состав клинкера с присадкой золы:

$$\text{CaO} = 65,76 + 0,27 = 66,03 \%; \quad \text{Al}_2\text{O}_3 = 6,58 + 0,51 = 7,09 \%;$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2,66 + 0,39 = 3,05 \%; \quad \text{SiO}_2 = 21,42 + 2,98 = 24,40 \%.$$

Определим значение модулей и КН после присадки золы топлива:

$$KH = \frac{66,03 - 1,65 \cdot 7,09 - 0,35 \cdot 3,05}{2,8 \cdot 24,40} = 0,7796 \approx 0,80;$$

$$n = \frac{24,4}{7,09 + 3,05} = 2,41;$$

$$p = \frac{7,09}{3,05} = 2,32.$$

Ответ: значение КН уменьшается, силикатный модуль – увеличивается, глиноземистый модуль – уменьшается.

6. Количество мас. частей известняка, приходящееся на 1 мас. часть глины определяют из соотношения:

$$\frac{\text{Известняк}}{\text{глина}} = \frac{2,8 \cdot KH \cdot SiO_2(\Gamma) + 1,65Al_2O_3(\Gamma) + 0,35Fe_2O_3(\Gamma) - CaO(\Gamma)}{CaO(и) - 2,8 \cdot KH \cdot SiO_2(и) - 1,65Al_2O_3(и) - 0,35Fe_2O_3(и)} =$$

$$= \frac{2,8 \cdot 0,9 \cdot 64,73 + 1,65 \cdot 14,6 + 0,35 \cdot 7,28 - 2,37}{53,61 - 2,8 \cdot 0,9 \cdot 1,77 - 1,65 \cdot 1,17 - 0,35 \cdot 0,74} = \frac{187,38}{46,96} = \frac{3,99}{1} = 3,99;$$

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: $\frac{200,4}{0,78} = 256,92 \text{ кг.}$

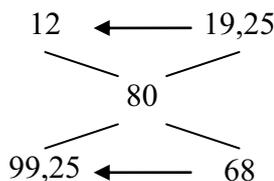
Всего: $878,68 + 256,92 = 1135,6 \text{ кг.}$

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 $T = 80\%$ необходимо взять 68 мас. частей шлама с $T = 99,25\%$ и смешать их с 19,25 мас. частями шлама с $T = 12\%$.

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:

$$V_0 = a \cdot V_c \cdot R; \quad R = \frac{m_c}{m_0};$$

$$V_0 = 0,032 \cdot 420 \cdot \frac{1105}{1120} = 13,26 \approx 13 \text{ м}^3.$$

Вычисляем суммарный объем шлама, подлежащего корректированию по КН:

$$V_c + V_0 = 420 + 13 = 433 \text{ м}^3.$$

Корректирование шлама до $\text{КН} = 1,02$.

Объемное количество глиняного шлама, добавляемое к смешанному шламу, определяем по формуле:

$$V_r = M \cdot (V_c + V_0),$$

где $M = \frac{C + aO}{a + 1} \cdot R; \quad R = \frac{m_c}{\Gamma \cdot m_r};$

$$C = \text{CaO} - (2,8 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{КН} + 1,65 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3),$$

$$O = \text{CaO} - (2,8 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{КН} + 1,65 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,35 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3),$$

$$\Gamma = (2,8 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{КН} + 1,65 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,35 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3) - \text{CaO}$$

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:
 $G = (2,8 \cdot 53,0 \cdot 1,02 + 1,65 \cdot 14,73 + 0,35 \cdot 7,77) - 8,79 = 169,94;$
 $R = \frac{1105}{512 \cdot 169,94} = 0,0127;$
 $M = \frac{1,60 + 0,032 \cdot 9,51}{1 + 0,032} \cdot 0,0127 = 0,0234.$

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 м^3 исходного сырьевого шлама необходимо добавить 13 м^3 известково-огарочного и 10 м^3 глиняного шлама. Общий объем шлама:

$$V_c + V_0 + V_r = 420 + 13 + 10 = 443 \text{ м}^3.$$

Проверка правильности корректирования (табл. 5.7)

Таблица 5.7

Шлам	Объем шлама, 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 5.8

Химический состав скорректированного шлама

Доля сухой массы шлама	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_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 % корректированного 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.

5.3. Практическое использование диаграммы состояния системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

5.3.1. Список задач

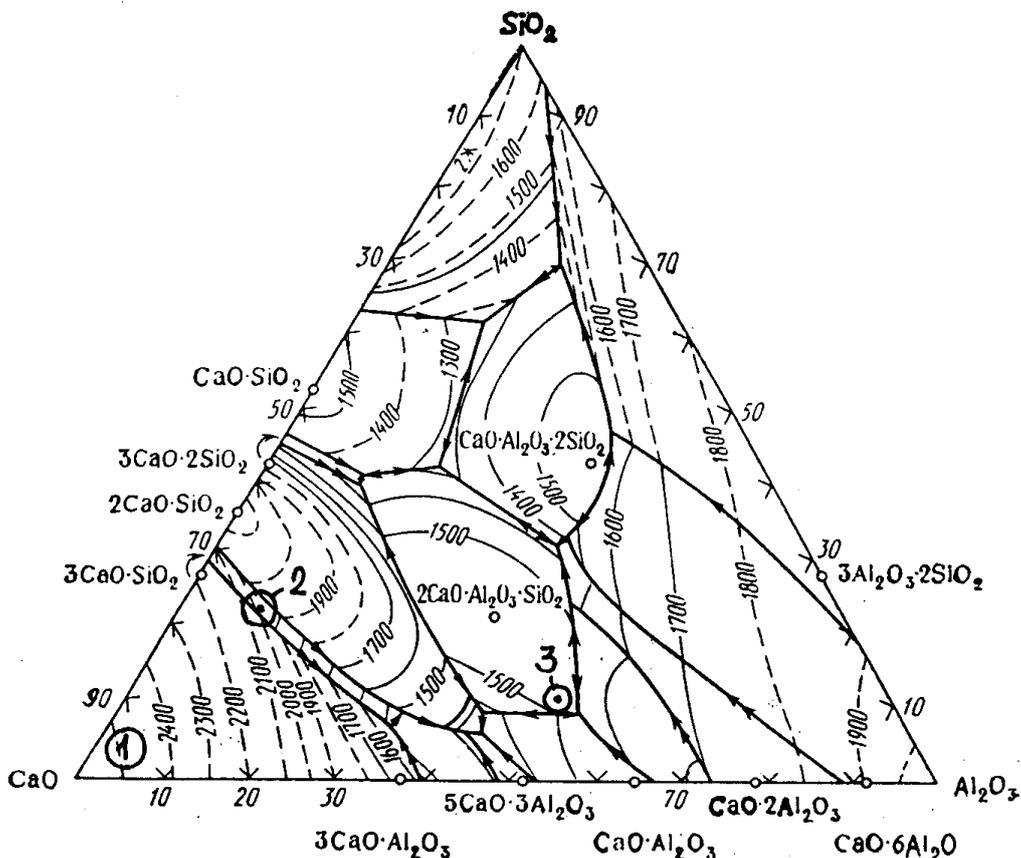


Рис. 5.2. Рисунок к задаче 1

1. Пользуясь диаграммой состояния системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (рис. 5.2), 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. 5.3), определить количество жидкой фазы при температуре 1450°C в клинкерах состава, (%):

	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO
первый клинкер	66	24	6	2	2
второй клинкер	63,2	23	8,3	3	2

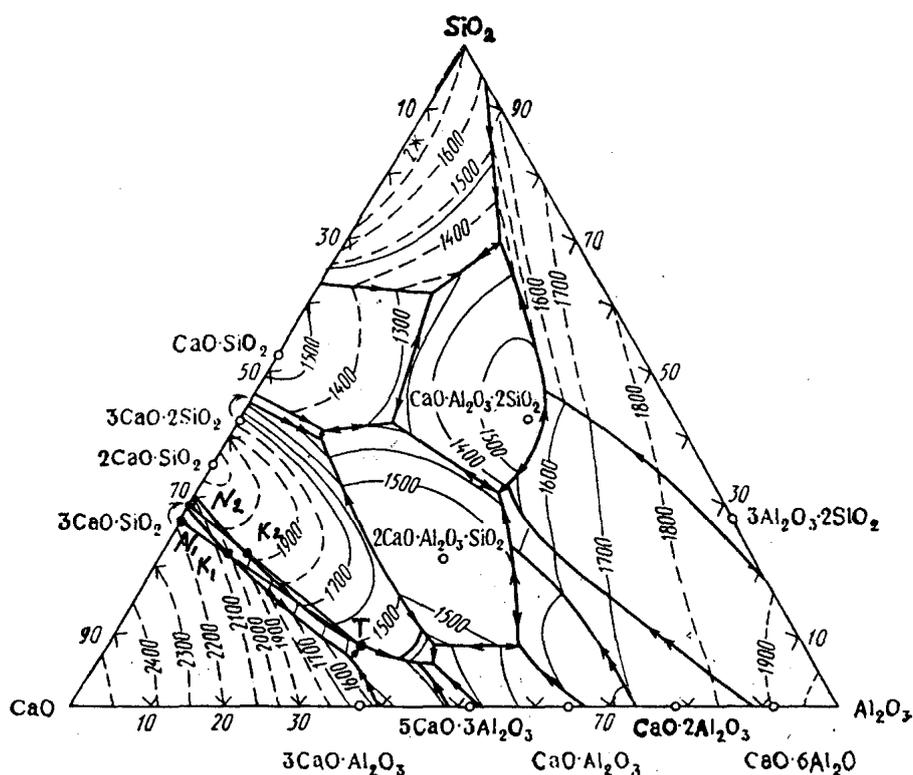


Рис. 5.3. Рисунок к задаче 2

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. 5.4), объяснить, почему зону спекания нельзя футеровать шамотным огнеупором. Состав огнеупора: Al_2O_3 – 70 %, SiO_2 – 30 %, температура дымовых газов в зоне спекания – 1650 °С. Огнеупор насыщается обжигаемым материалом на 10 %, состав клинкерного расплава: CaO – 50 %, Al_2O_3 – 40 %, SiO_2 – 10 %.

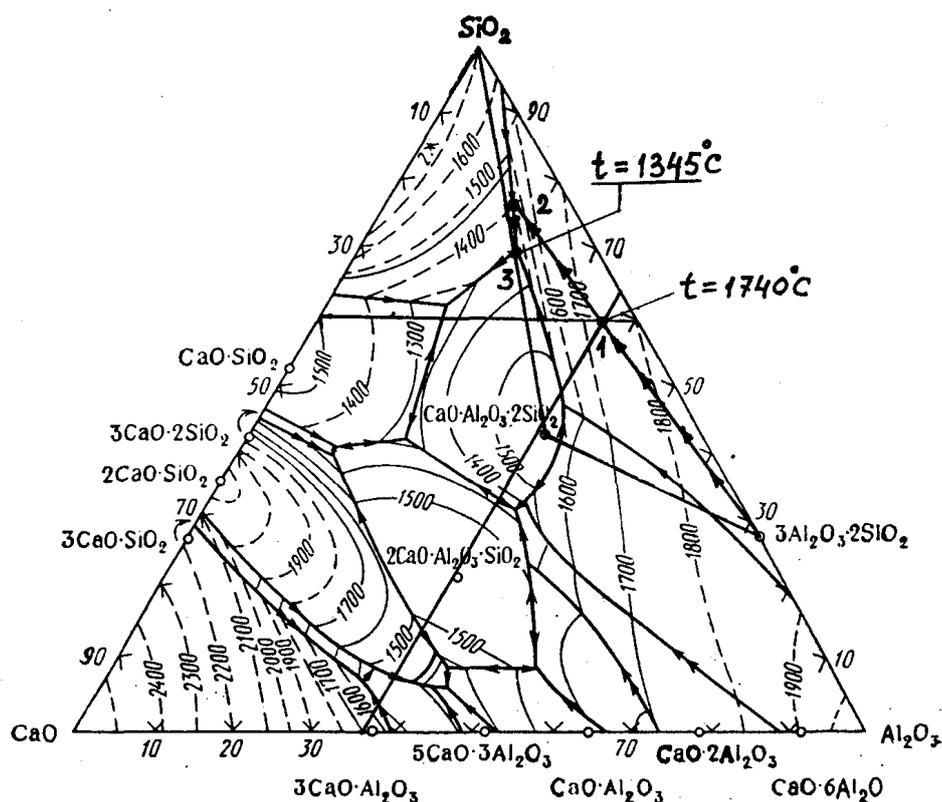


Рис. 5.4. Рисунок к задаче 4

5. Пользуясь диаграммой состояния системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (рис. 5.5), определить температуры начала и полного плавления глины, имеющий следующий химический состав, %:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	R_2O	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°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 $1400, 1450, 1500, 1550^\circ\text{C}$.

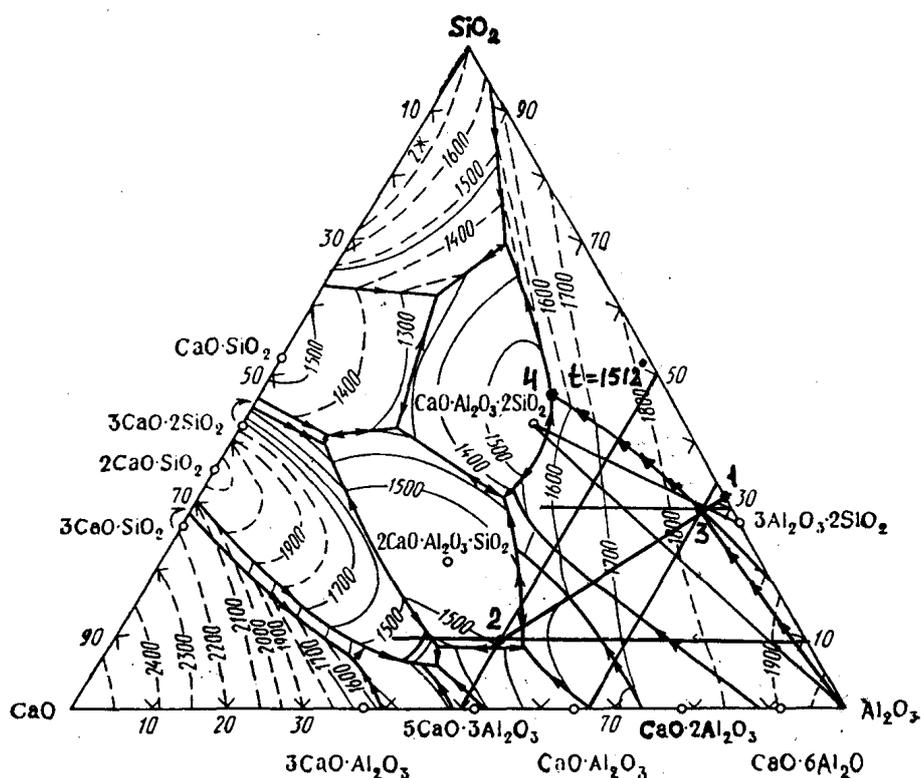


Рис. 5.5. Рисунок к задаче 5

5.3.2. Решение задач

1. На треугольной диаграмме $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ обозначены области:

1 – с содержанием 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 Рихтера. По этому правилу Fe_2O_3 переводится в Al_2O_3 , MgO в CaO . Переводной коэффициент для Fe_2O_3 равен 0,9; для MgO – 1,4.

2 % MgO будут соответствовать $2 \cdot 1,4 = 2,8\%$ CaO ;

2 % Fe_2O_3 будут соответствовать $2 \cdot 0,9 = 1,8\%$ Al_2O_3 .

Пересчитанное количество CaO вместе с исходным будет $66 + 2,8 = 68,8\%$, а количество Al_2O_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 C_3S . 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 Al_2O_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°C и кристаллизация состава точки 3 заканчивается. Из этого можно сделать вывод, что в огнеупоре, насыщенном клинкерным расплавом на 10 % жидкая фаза появится при $t > 1520^\circ\text{C}$, 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:

$$\text{CaO} = 0,76 + (1,12 \cdot 1,4 + 2,4 \cdot 0,7) = 4,0\%;$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 34,7 + 1,41 \cdot 0,9 = 35,97 \approx 36\%;$$

$$\text{SiO}_2 = 60,52 \approx 60\%.$$

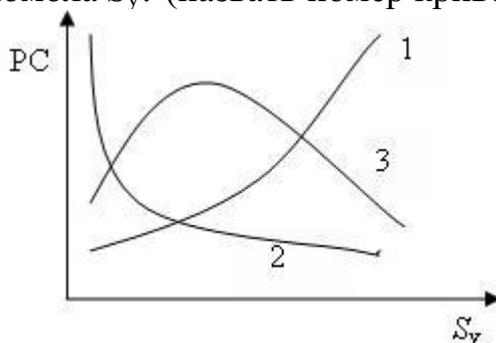
Полученный состав глины на диаграмме состояния системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ изображается точкой 1, которая лежит в элементарном треугольнике $S - \text{CaS}_2 - \text{Al}_3\text{S}_2$ в поле кристаллизации муллита. Путь кристаллизации состава точки 1: точка Al_3S_2 – точка 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.

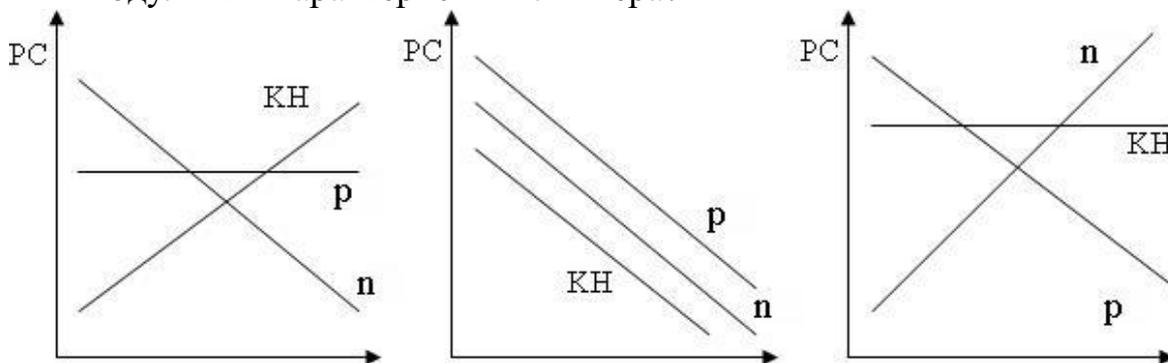
6. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕХНОЛОГИИ ЦЕМЕНТА

5. 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.
6. Какова зависимость реакционной способности РС сырьевой смеси от тонкости ее помола S_v ? (назвать номер кривой)



7. 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 модульные характеристики клинкера.
8. 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.
9. Факторы, влияющие на скорость процесса декарбонизации CaCO_3 при обжиге клинкера.
1. Минералогическая природа CaCO_3 .
 2. Минералогическая природа CaCO_3 и размер зерен.
 3. Парциальное давление CO_2 в атмосфере печи.

10. Примесные оксиды в сырьевой смеси, затрудняющие алитообразование при обжиге.
1. SO_3 ; P_2O_5 ; MgO .
 2. β -кварц, TiO_2 ; FeO .
 3. $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$; BaO .
11. 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 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$; MgO .
 3. Значение КН, n и p модулей клинкера.
12. Химико-минералогический состав обжигаемого материала в конце зоны кальцинирования.
1. CaO (преобладает), SiO_2 ; MgO ; $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$.
 2. CaO (преобладает), SiO_2 ; MgO ; $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$; Fe_2O_3 .
 3. CaO (преобладает), SiO_2 ; MgO ; $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$; Fe_2O_3 ; $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (следы); $\beta - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.
13. Какова зависимость реакционной способности сырьевой смеси от модульных характеристик клинкера?



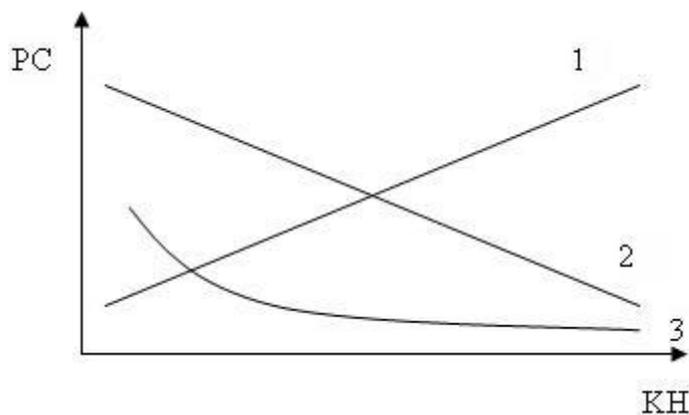
Модульные характеристики клинкера

14. 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.

15. 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. CaO ; SiO_2 .
2. CaO ; SiO_2 ; Al_2O_3 .
3. CaO ; SiO_2 ; Al_2O_3 ; Fe_2O_3 .

16. Как зависит реакционная способность сырьевой смеси от величины принятого при ее расчете КН? (назвать номер кривой, отвечающей истине)



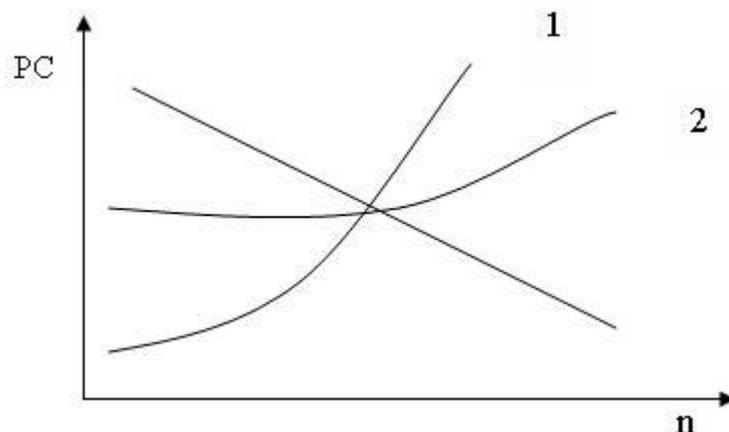
17. Содержание каких оксидов в химическом составе клинкера должно быть известно, чтобы можно было рассчитать содержание $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

1. CaO ; SiO_2 .
2. CaO ; SiO_2 ; Al_2O_3 .
3. CaO ; SiO_2 ; Al_2O_3 ; Fe_2O_3 .

18. 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. $3\text{CaO} + 2\text{SiO}_2 \rightarrow 3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$.

19. Как зависит реакционная способность РС сырьевой смеси от величины n принятого в расчете ее состава (указать кривую).



20. 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.
21. 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 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 в различных зонах.
22. Примеси в сырьевых компонентах, способствующие алитообразованию.
1. MgO, SO_3 , Fe_2O_3 .
 2. TiO_2 , BaO, P_2O_5 .
 3. $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$, SrO.
23. В какой последовательности следует назвать природные глины в порядке убыли реакционной способности их обжиге сырьевых смесей?
1. Каолинитовые, монтмориллонитовые, гидрослюдистые.
 2. Монтмориллонитовые, каолинитовые, гидрослюдистые.
 3. Гидрослюдистые, каолинитовые, монтмориллонитовые.

24. 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.
25. Как изменяется количество расплава в зоне спекания с повышением температуры?
1. Увеличивается значительно.
 2. Увеличивается.
 3. Резко увеличивается.
26. Какие возможные составляющие обжигаемой смеси полностью переходят в расплав при 1300 °С в зоне спекания?
1. $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, 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. MgO , $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
27. Термодинамический ряд устойчивости силикатов кальция при $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 3 : 2$.
1. C_2S , C_3S_2 , CS , C_3S
 2. C_2S , C_3S , C_3S_2 , CS
 3. CS , C_2S , C_3S_2 , C_3S
28. Зависимость скорости декарбонизации 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. $K = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$
29. 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 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.

30. Что необходимо знать для расчета количества присаживающейся золы в % от массы клинкера?

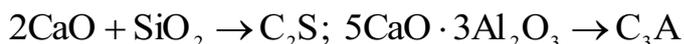
1. Удельный расход топлива
2. Зольность топлива
3. Удельный расход, зольность топлива и тип печи для обжига клинкера

31. Характеристики сырьевой смеси, определяющие ее реакционную способность.

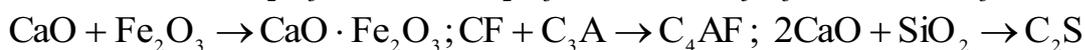
1. Химико-минералогический состав сырья
2. Природа сырья и тонкость помола смеси
3. Модульные характеристики клинкера, тонкость помола и однородность сырьевой смеси

32. Последовательность реакций усвоения CaO в клинкерные минералы при твердофазных процессах.

1. $2\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{S}$; $3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{C}_3\text{A}$
2. $\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CA}$; $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \rightarrow \text{C}_5\text{A}_3$;

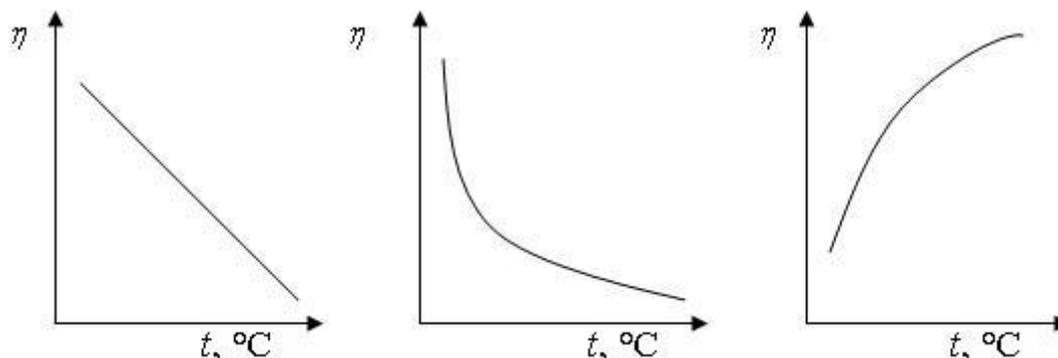


3. $\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \rightarrow \text{C}_5\text{A}_3 + \text{CaO} \rightarrow \text{C}_3\text{A}$;



33. Как изменяется вязкость расплава в зоне спекания с повышением температуры?

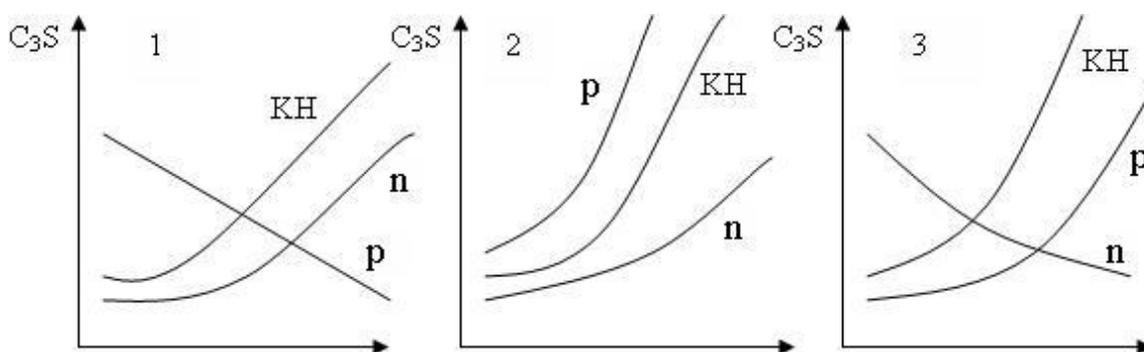
Ответ:



34. Корректирующие добавки, необходимые для повышения силикатного модуля смеси.

1. Трепел, диатомит.
2. Железная руда, бокситы.
3. Пиритные огарки, колошниковая пыль.

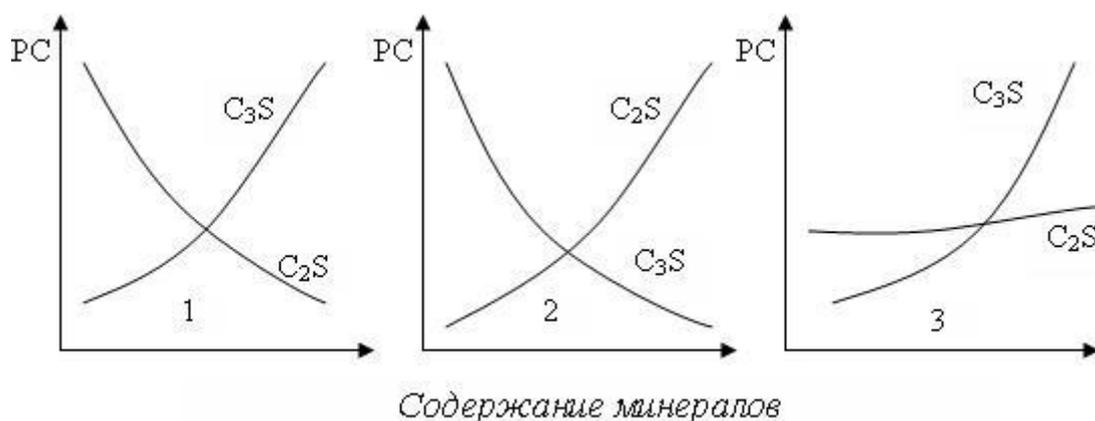
35. От каких характеристик сырьевой смеси зависит максимум температуры в зоне спекания?
1. Химико-минералогический состав смеси.
 2. Модульные характеристики и тонкость помола смеси.
 3. Фазовый состав и модификации некоторых фаз обжигаемой смеси к концу зоны экзотермических реакций.
36. Природные корректирующие добавки для повышения глиноземного модуля сырьевой смеси
1. Боксит, каолинистая глина.
 2. Железная руда, каолинистая глина.
 3. Диатомит, трепел, опока.
37. Пути снижения влажности шлама при мокром способе производства, наиболее часто встречающиеся в промышленности.
1. Фильтрация шлама.
 2. Введение в шлам разжижителей.
 3. Подогрев шлама.
38. Зависимость содержания $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ в клинкере от величины KH , n и p . (выбрать номер зависимостей)



Модульные характеристики клинкера

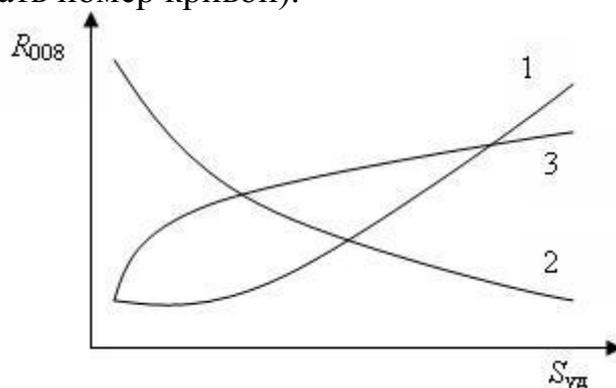
39. Какая характеристика твердого топлива лимитирует тонкость помола форсуночной пыли?
1. Зольность топлива
 2. Теплотворная способность
 3. Рабочий состав – содержание летучих

40. Степень совершенства структуры кристаллических фаз клинкера.
1. Наиболее совершенная структура у C_2S далее C_3A , C_3S и C_4AF .
 2. Наиболее совершенными будут кристаллы C_3S , далее C_2S , затем C_3A и C_4AF .
 3. Наиболее совершенная структура у C_2S , C_3A , C_4AF и последний C_3S .
41. Назначение магазинирования клинкера.
1. Погасить возможно присутствующую $CaO_{\text{своб}}$.
 2. Охладить.
 3. Охладить и обеспечить протекание в клинкере процессов ослабления зерен.
42. Размолоспособность клинкера в зависимости от содержания минералов силикатов (выбрать одну из зависимостей).

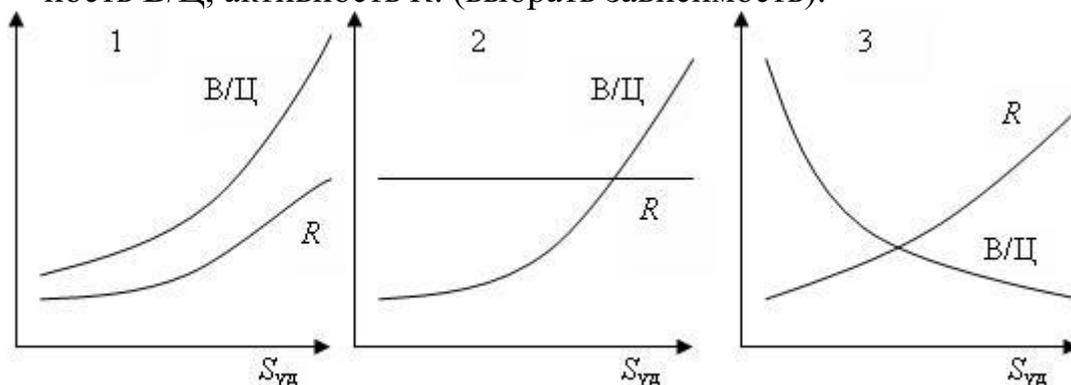


43. Пути интенсификации помола цемента.
1. Замкнутый цикл помола.
 2. Охлаждение клинкера закалкой и ведение помола в оптимальном режиме.
 3. Применение интенсификаторов помола.

44. Как взаимосвязаны две характеристики тонины помола цемента: остаток R_{008} на контрольном сите в % и удельная поверхность $S_{уд}$ в $\text{см}^2/\text{г}$? (назвать номер кривой).

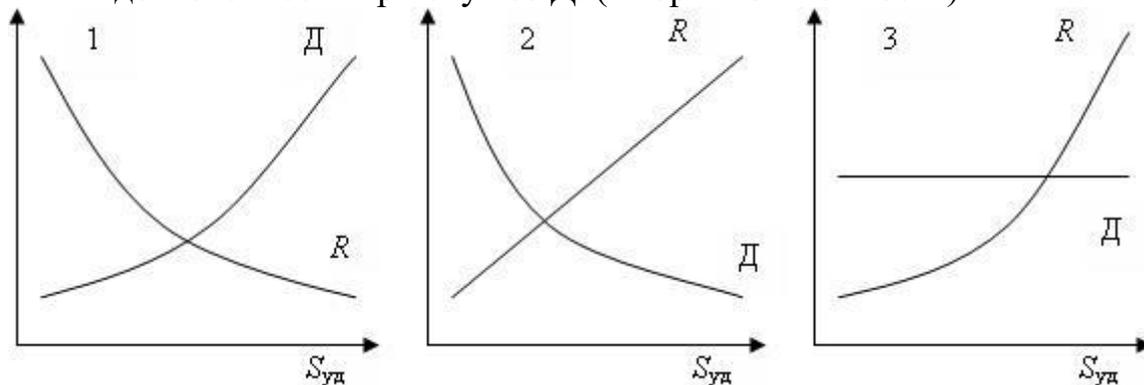


45. Способы интенсификации помола цемента.
1. Введение интенсификаторов помола (ПАВ).
 2. Аспирация цементных мельниц.
 3. Понижение прочностных характеристик клинкера путем изменения режима его охлаждения после обжига, устранение из объема мельниц фаз, мешающих помолу, управление свойствами поверхности зерен клинкера.
46. Влияние тонины помола $S_{уд}$ цемента на его свойства: водопотребность В/Ц, активность R . (выбрать зависимость).

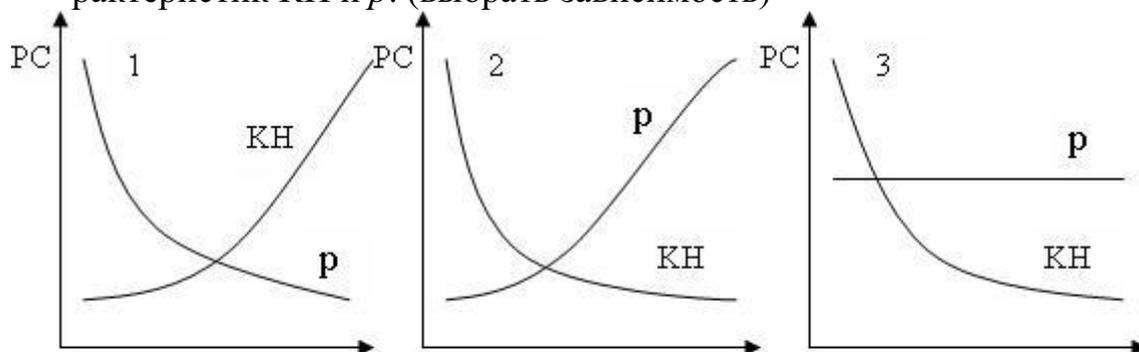


47. Нормальная густота цементного теста портландцемента 24 %. Как она изменится, если при помоле в этот цемент ввести гидравлическую добавку в количестве 20 %?
1. Увеличивается.
 2. Остается без изменения.
 3. Уменьшится.

48. Влияние тонины помола цемента $S_{уд}$ на его свойства: активность R и долговечность при службе $Д$. (выбрать зависимость)



49. Размолоспособность РС клинкера в зависимости от модульных характеристик $КН$ и p . (выбрать зависимость)



Модульные характеристики клинкера

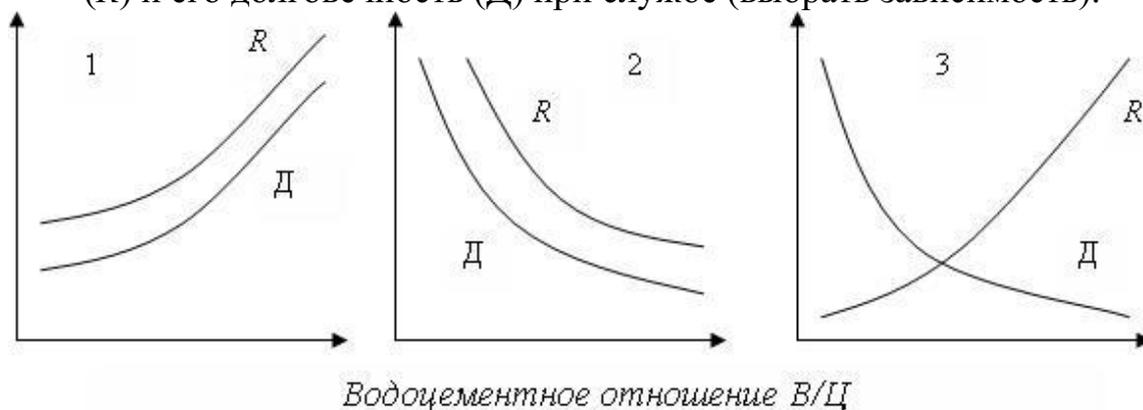
50. Сравнительная активность минералов клинкера в реакциях гидратации («ряд активности»).

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 .

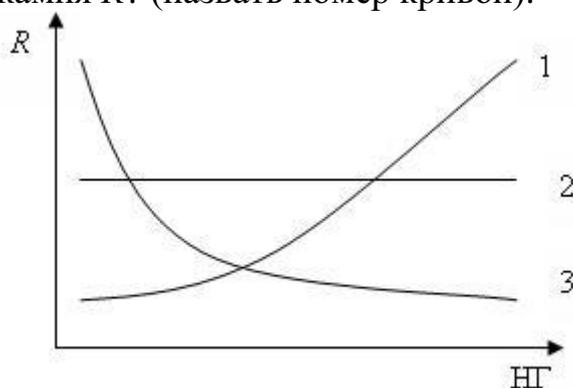
51. Распределение минералов клинкера по фракциям цементного порошка.

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 .

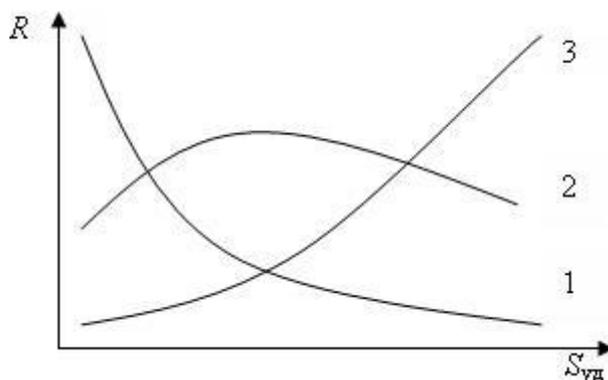
52. Влияние величины В/Ц на свойства цементного камня: прочность (R) и его долговечность (D) при службе (выбрать зависимость).



53. Как влияет нормальная густота НГ цементного теста на прочность цементного камня R ? (назвать номер кривой).



54. Как зависит прочность цементного камня R от удельной поверхности $S_{уд}$ цементного порошка? (назвать номер кривой).



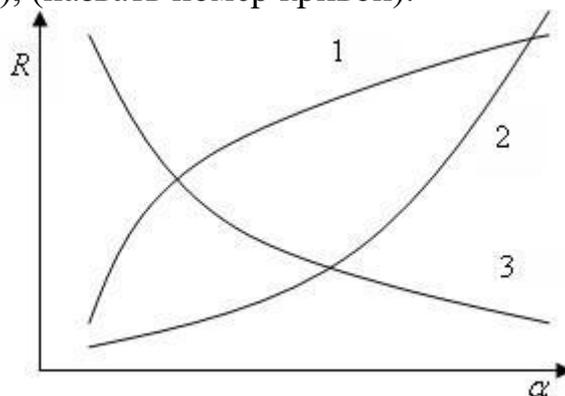
55. Вторичные химические процессы при твердении цемента.

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 гидросульфалюминат кальция.

56. 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 .

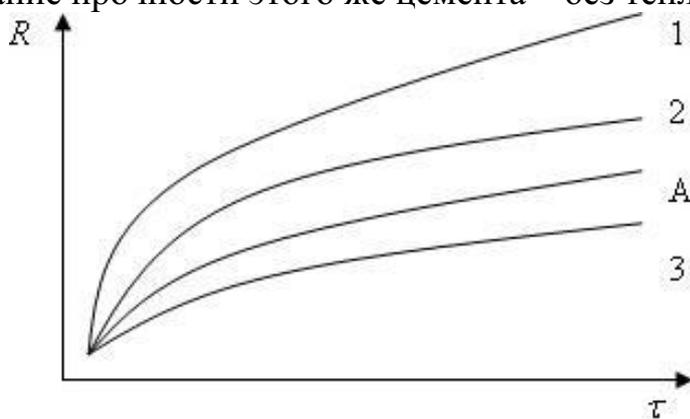
57. Влияние степени гидратации цемента (α , %) на прочность цементного камня (R), (назвать номер кривой).



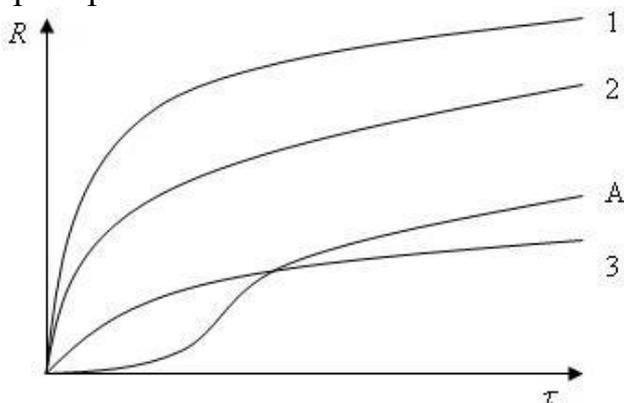
58. В какой последовательности осуществляется переход структур в твердеющей системе «цемент-вода»?

1. Коагуляционная → условно коагуляционная → кристаллизационная.
2. Условно коагуляционная → коагуляционная → кристаллизационная.
3. Кристаллизационная → условно коагуляционная → коагуляционная.

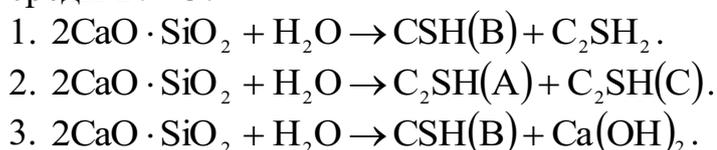
59. Указать кривую нарастания прочности R при пропаривании алюминатного цемента ($C_3A > 12\%$) в течение времени τ . Кривая A нарастание прочности этого же цемента – без тепловой обработки.



60. Указать кривую роста прочности R при пропаривании белитового цемента в течение времени τ . Кривая A – рост прочности при твердении без пропаривания.



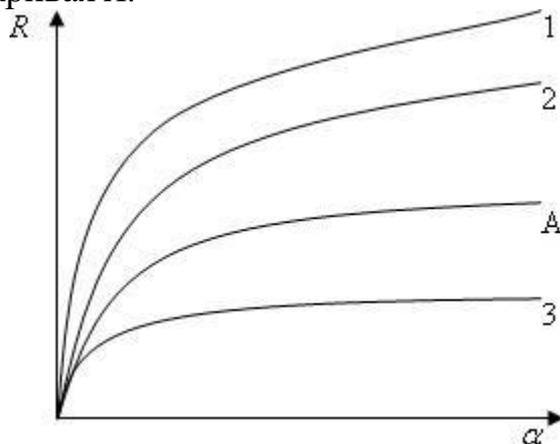
61. Какая реакция протекает при гидратации белита, если температура среды $20\text{ }^{\circ}\text{C}$?



62. Как изменится нормальная плотность цементного теста, если тонкость помола цемента увеличится?

1. Остается прежней.
2. Увеличится.
3. Уменьшится.

63. Указать кривую увеличения прочности при пропаривании алитового цемента во времени, если кривая роста прочности в нормальных условиях – кривая A .



64. 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. $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CSH}(\text{В}) + \text{C}_2\text{SH}_2$

65. Как изменится марочная прочность цемента, если при помоле к нему добавить кварцевый песок в количестве более 20 %?

1. Увеличится незначительно.
2. Останется без изменения.
3. Уменьшится.

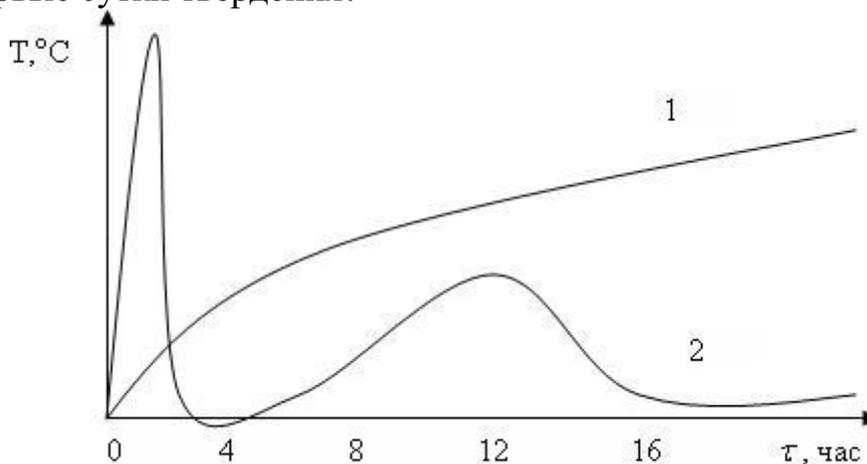
66. Чем обусловлена размолоспособность клинкера?

1. Фазовым составом и структурой отдельных фаз.
2. Пористостью зерен клинкера.
3. Условиями и режимом охлаждения после обжига, влияющими на физико-механические свойства клинкера.

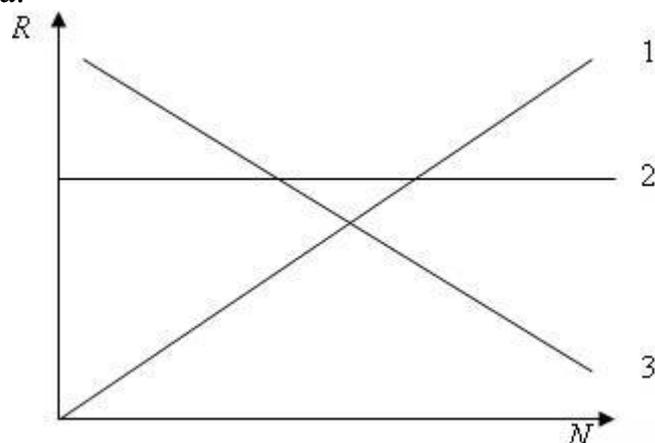
67. Какой из минералов клинкера характеризуется наибольшей водопотребностью для полной гидратации?

1. $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.
2. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.
3. $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

68. По какой кривой изменяется температура твердеющего цемента в первые сутки твердения?



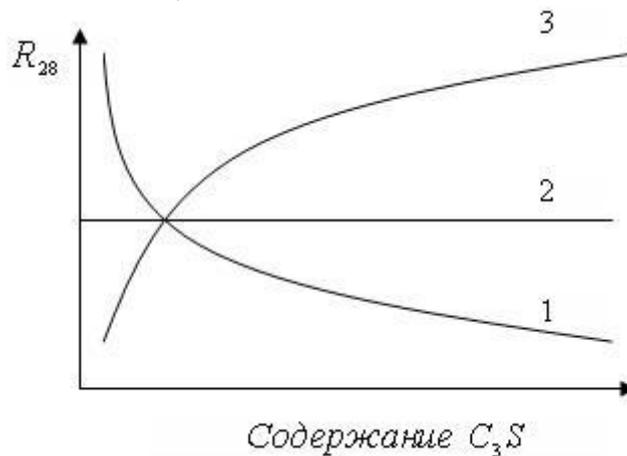
69. Указать зависимость прочности R твердеющего цемента от объемной концентрации гидратных новообразований (N) в системе цемент-вода.



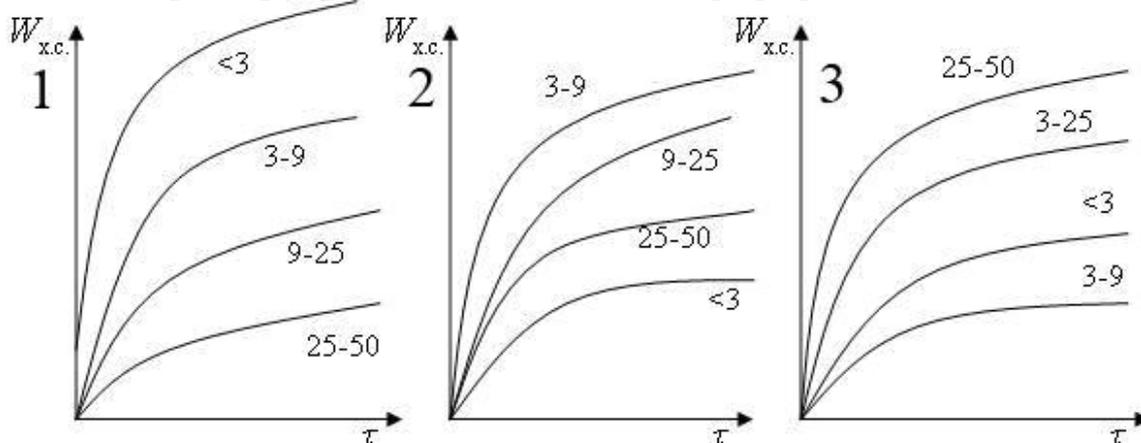
70. Как изменится прочность цементного камня, если при службе в конструкции он окажется нагретым до $500\text{ }^{\circ}\text{C}$?

1. Прочность увеличится.
2. Прочность уменьшится.
3. Прочность останется прежней.

71. Влияние содержания алита в клинкере на активность цемента в 28-суточном возрасте (R_{28}), (указать номер кривой).



72. Активность в реакциях гидратации ($W_{\text{х.с.}}$, %) различных по размеру зерен цементного порошка во времени τ , цифры у кривых показывают размер зерен в мкм. Указать номер графика.



73. 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.

74. 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 РЕКОМЕНДУЕМОЙ 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. А.А.Пащенко, А.А.Мясников 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.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
РАЗДЕЛ 1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	5
1.1. Структура и особенности технологии материалов на основе дисперсных систем.....	5
1.2. Управление составом и свойствами влажных дисперсных систем	15
1.3. Управление формированием структур при гидратации и твердении вяжущих материалов.....	21
1.4. Основные принципы управления процессом пластического формования керамических масс	26
1.5. Интенсификация и управление процессом сушки влажных материалов с заданной формой	29
РАЗДЕЛ 2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	36
2.1. Лабораторная работа 1. Определение влажности материалов	36
2.2. Лабораторная работа 2. Определение максимальной гигроскопической влажности	39
2.3. Лабораторная работа 3. Определение наименьшей капиллярной влажности материалов.....	40
2.4. Лабораторная работа 4. Определение зависимости напряжения сдвига пластичных керамических масс от влагосодержания	45
2.5. Лабораторная работа 5. Определение плотности материала и его фазового состава.	49
2.5.1. Определение истинной плотности.....	50
2.5.2. Определение кажущейся плотности.....	51
2.5.3. Определение насыпной плотности материалов	52
2.5.4. Расчет фазового состава дисперсного материала.....	53
2.6. Лабораторная работа 6. Определение гранулометрического состава сыпучих материалов.....	54
2.7. Лабораторная работа 7. Определение удельной поверхности дисперсных материалов.....	57
2.8. Лабораторная работа 8. Влияние влажности материалов на давление прессования и фазовый состав формовочных изделий	60

2.9. Лабораторная работа 9. Влияние режима сушки на фазовый состав формованных материалов	63
2.10. Лабораторная работа 10. Влияние режима обжига на прочность и фазовый состав материала	68
2.11. Лабораторная работа 11. Исследование кинетики спекания материалов по изменению их линейных размеров	72
2.12. Лабораторная работа 12. Кинетика термической диссоциации карбонатов магния или кальция	76
2.13. Лабораторная работа 13. Дилатометрический анализ силикатных материалов.....	80
2.14. Лабораторная работа 14. Получение пеностекла.....	96
2.15. Лабораторная работа 15. Получение термопеносиликата	101
РАЗДЕЛ 3. СОСТАВ, СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНЫХ СЫРЬЕВЫХ СМЕСЕЙ, ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА.....	104
3.1. Лабораторная работа 16. Расчет состава цементной сырьевой смеси.....	104
3.2. Лабораторная работа 17. Приготовление сырьевой смеси для получения клинкера.....	108
3.3. Лабораторная работа 18. Определение влажности сырьевого шлама	109
3.4. Лабораторная работа 19. Определение тонкости помола сырьевой смеси	110
3.5. Лабораторная работа 20. Определение удельной поверхности сырьевой смеси.....	112
3.6. Лабораторная работа 21. Определение титра сырьевой смеси	113
3.7. Лабораторная работа 22. Определение текучести сырьевого шлама.....	115
3.8. Лабораторная работа 23. Определение структурно-механических характеристик сырьевого шлама.....	117
3.9. Лабораторная работа 24. Обжиг сырьевой смеси и получение портландцементного клинкера.....	121
3.10. Лабораторная работа 25. Микроскопическое исследование структуры клинкера.....	122
3.11. Лабораторная работа 26. Рентгенофазовый анализ клинкера.....	125
3.12. Лабораторная работа 27. Исследование процесса гидратации цемента ..	127

РАЗДЕЛ 4. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕМЕНТА.....	134
4.1. Лабораторная работа 28. Определение тонкости помола цемента.....	134
4.2. Лабораторная работа 29. Определение нормальной густоты цементного теста.....	137
4.3. Лабораторная работа 30. Определение сроков схватывания цементного теста.....	141
4.4. Лабораторная работа 31. Определение пластической прочности цементного теста.....	144
4.5. Лабораторная работа 32. Определение равномерности изменения объема цемента	149
4.6. Лабораторная работа 33. Определение прочности цемента	152
4.7. Лабораторная работа 34. Ускоренное определение марочной прочности цемента	161
5. ПРИМЕРЫ ЗАДАЧ, МЕТОДЫ ИХ РЕШЕНИЯ И КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕХНОЛОГИИ ЦЕМЕНТА.....	164
5.1. Неорганические вяжущие вещества.....	164
5.1.1. Список задач	164
5.1.2. Решение задач.....	166
5.2. Сырьевые материалы, расчет состава сырьевых смесей и расхода сырья.....	175
5.2.1. Список задач	175
5.2.2. Решение задач.....	177
5.3. Практическое использование диаграммы состояния системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$	185
5.3.1. Список задач.....	185
5.3.2. Решение задач.....	188
6. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕХНОЛОГИИ ЦЕМЕНТА.....	191
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	207

Учебное издание

ЛОТОВ Василий Агафонович
КУТУГИН Виктор Александрович

ТЕХНОЛОГИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Учебное пособие

Издано в авторской редакции

Научный редактор *доктор технических наук,*
профессор В.И. Верещагин

**Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета**

Подписано к печати 00.00.2011. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ. л. 11,74. Уч.-изд. л. 10,63.
Заказ 1714-11. Тираж 100 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательства Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  **ТПУ**. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru