

МИНИСТЕРСТВО ПРОМЫШЛЕННОСТИ СТРОИТЕЛЬНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ ЭСТОНСКОЙ ССР

---

И. ХИНТ

О НЕКОТОРЫХ  
ОСНОВНЫХ ВОПРОСАХ  
АВТОКЛАВНОГО ИЗГОТОВЛЕНИЯ  
ИЗВЕСТКОВО-ПЕСЧАНЫХ  
ИЗДЕЛИЙ

ЭСТОНСКОЕ  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО  
ТАЛЛИН 1954

ARH

775724

А-3883

МИНИСТЕРСТВО ПРОМЫШЛЕННОСТИ СТРОИТЕЛЬНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ ЭСТОНСКОЙ ССР

---

И. ХИНТ

О НЕКОТОРЫХ  
ОСНОВНЫХ ВОПРОСАХ  
АВТОКЛАВНОГО ИЗГОТОВЛЕНИЯ  
ИЗВЕСТКОВО-ПЕСЧАНЫХ  
ИЗДЕЛИЙ

ИЗДАТЕЛЬСТВО

---

ЭСТОНСКОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО  
ТАЛЛИН 1954

Tartu Riikliku Olikooli  
Raamatukogu

75424

ARHIIVKOGU

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящей работе рассматриваются некоторые положения теории автоклавных процессов проф. Волженского в связи с результатами исследований, полученными в течение последних лет в опытном цехе завода силикатного кирпича «Кварц».

Специфика структуры силикальцитных монолитов пока еще недостаточно изучена. До сих пор она рассматривалась аналогично структуре цементбетона, но такая аналогия не имеет оправдания.

Свойства цемента, как вяжущего, обусловлены минералами, образующимися при обжиге клинкера; при этом большое значение имеют тщательный подбор сырьевых материалов, их тонкий помол и хорошее смешение, точный режим обжига, тонкий помол клинкера и т. п. Свойства цементного камня — прочность, коррозиоустойчивость и морозостойкость и т. п. — зависят, в первую очередь, от свойств цемента и уже во вторую от приготовления цементбетонных смесей и способов формования. Несколько иное положение у автоклавных известково-песчаных монолитов. Здесь вяжущее образуется при автоклавной обработке, т. е. после формовки изделий, и зависит прежде всего от самого приготовления известково-песчаных смесей и плотности сырца. Поэтому понятно, что смешение смесей, например в дезинтеграторе, и колебания объемного веса сырца вызывают значительные изменения в качестве запаренных изделий.

Исторические директивы XIX съезда партии предусматривают развитие производства строительных деталей. Большую перспективу применения в строительстве имеют детали из известково-песчаной массы, благодаря высоккачественным техническим показателям и распространенности сырья, из которого они изготовляются.

Основной предпосылкой успешного развития этой области служит правильное понимание сущности автоклавных процессов твердения известково-песчаных смесей.

Исследование и опыты, послужившие основой этой работы, были осуществлены при участии коллектива опытного цеха завода «Кварц». Большую помощь при этом оказал министр промышленности строительных материалов Эстонской ССР тов. А. Г. Нейман. В составлении настоящего труда мною получены ценные указания от проф. А. В. Волженского, проф. О. А. Маддисона, инж. Х. Ф. Иоости и инж. Л. С. Ванаселья.

Таллин, ноябрь 1953.

## 1. О ВОЗМОЖНОСТИ ДВИЖЕНИЯ МОЛЕКУЛ КОМПОНЕНТОВ РЕАКЦИИ, В ЧАСТНОСТИ МОЛЕКУЛ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , В ПРОЦЕССЕ ОБРАЗОВАНИЯ МОНОЛИТА

Советскими учеными (Волженский, Юнг, Будников, Смирнов, Бутт и др.) установлено, что при запаривании смесей известняка—песка—воды в результате взаимной химической реакции исходных материалов возникает вяжущее гидросиликат кальция с общей формулой:  $x \text{CaO} \cdot y \text{SiO}_2 \cdot z \text{H}_2\text{O}$ . Это вяжущее связывает между собой зерна песка в монолит, в результате чего получают из сырца готовое камневидное силикатное или силикальцитное изделие. При поисках наиболее экономичной технологии производства прежде всего необходимо знать характер протекания этой реакции. При этом вопрос состояния компонентов имеет особенно большое значение. К сожалению исследователи не уделяют достаточного внимания динамике образования монолита. Хотя проф. Волженским (1) уже около 10 лет назад было отмечено:

... «При рассмотрении исследований и воззрений различных авторов по вопросам запаривания силикатного кирпича необходимо заметить, что усилия исследователей направлены преимущественно на определение состава цементирующего вещества, и при этом не уделяется должного внимания динамике его возникновения и анализу обстановки, в которой происходит цементация песчинок. Как следствие этого, отсутствует понимание роли пара и тех процессов, из которых складывается «запаривание» ...

Исследования проф. Ю. М. Бутта и С. А. Кржеминского (2, 3, 4, 27, 29) по изготовлению известково-песчаных изделий, опубликованные в 1953 г., показывают, что в этой области положение существенно не изменилось. В этих трудах рассматривается влияние различных добавок на прочность изделий и химический состав соединений, возникающих при применении различных смесей и автоклавных режимов. Эти исследования как теоретически, так и практически, безусловно имеют весьма важное значение, но недостаточно поясняют основные процессы образования в автоклаве готового изделия из автоклавного известково-песчаного сырца. Они не вносят существенных дополнений в теорию авто-

клавных процессов, зафиксированную проф. Волженским (1). В чем эта теория, оказавшая исключительное влияние на развитие приготовления и исследования известково-песчаных изделий? Предоставим говорить о ее сущности самому проф. Волженскому (1):

... «Достаточная эффективность автоклавной обработки обуславливается тем, что температурное воздействие сочетается здесь с обязательным наличием в материале водной среды, которая благоприятствует протеканию реакций образования цементующих веществ с максимальной интенсивностью».

... «Образующийся в порах конденсат растворяет присутствующий здесь гидрат окиси кальция и другие растворимые вещества, входящие в состав изделия. Образование растворов в массе материала приобретает особое значение в понимании процессов запаривания»...

... «Исключительное значение имеют реакции водной фазы. Роль пара при «запаривании» сводится только к сохранению жидкой воды в материале в условиях повышенных и высоких температур. В отсутствие пара происходило бы немедленное испарение воды, высыхание материала и полное прекращение реакций образования цемента»...

... «С момента достижения автоклавом наибольших температур запаривания, ограничивающихся обычно 170—200°, наступает вторая стадия запаривания. В это время максимальное развитие получают все те процессы, которые ведут к образованию монолита и которые начались еще в период нагревания сырца паром. К этому моменту поры сырца в достаточной степени заполнены раствором гидрата окиси кальция, непосредственно соприкасающимся с кремнеземом песчинок. Таким образом в рассматриваемых условиях взаимодействие между известью и кремнеземом протекает при наличии жидкой фазы»...

... «Растворимость различных видов кремнезема в воде доказана опытами ряда исследователей. Так Pfaff, Delesse наблюдали явственное растворение кварца в воде уже при температурах 18—100°C. При более высоких температурах он еще в большей мере подвержен растворяющему действию воды (Spezia, Königsberger и Müller), но растворимость кремнезема в большей степени повышается при добавлении к воде тех или иных щелочей. Интенсивность действия последних на растворимость кремнезема зависит главным образом от создаваемой ими концентрации гидроксильных ионов  $\text{OH}'$  в растворе. Концентрация же их зависит как от количества щелочи в растворе, так и от степени диссоциации ее. Эти условия и создаются в порах сырца при запаривании; с одной стороны кремнеземистый материал в виде твердых песчинок с кислотной функцией и, с другой, раствор щелочи кальция, где находятся ионы  $\text{OH}$ .

Чем выше температура, чем мельче песчинки и, следовательно, больше реагирующая поверхность их, и чем легче разложима дан-

ная модификация кремнезема, тем скорее протекают процессы взаимодействия между  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CaO}$  при одной и той же концентрации  $\text{OH}$ -ионов. Количество же последних определяется концентрацией  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в растворе. Кривая растворимости гидрата окиси кальция в воде с повышением температуры неблагоприятна для производства силикатного кирпича... Поэтому сокращение времени запаривания, достигаемое увеличением температуры, в некоторой мере парализуется падением растворимости извести и уменьшением концентрации гидроксильных ионов. Из сказанного вытекает, что во взаимодействии песка с известью в первую очередь выступают ионы  $\text{OH}$ . Они гидратируют инертные молекулы  $\text{SiO}_2$  и тем делают их способными к последующим реакциям с ионом  $\text{Ca}^{++}$ ...».

По мнению проф. Волженского образование цементирующего вещества при запаривании в автоклаве известково-песчаных смесей протекает в жидкой фазе, где  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  принимает участие в реакции в виде водного раствора. Считалось, что свобода движений молекул компонентов в такой реакции равна свободе движения молекул в реакциях, протекающих в водных растворах. В соответствии с таким пониманием и сложилась технология производства силикатного кирпича. До настоящего времени применялись два способа изготовления силикатного кирпича — силосный и барабанный. В чем сущность этих способов?

1) Если взаимодействие компонентов реакции происходит в состоянии модного раствора, т. е. при большой степени свободы размещения молекул в окружающей их среде, то качество смешения компонентов до растворения в сухом состоянии не может оказать на реакцию существенного влияния.

Поэтому в обоих способах не обращается особого внимания на гомогенизацию массы, на их хорошее смешение, на покрытие поверхности зерен песка равномерным тонким слоем извести. Предполагалось, что лучшее смешение компонентов имеет значение лишь в улучшении удобообрабатываемости массы.

2) Если условием протекания реакции между компонентами является растворение  $\text{SiO}_2$ , то сумма и характер поверхностей песчинок может оказать на реакцию только незначительное воздействие.

Суммарная поверхность зерен, острота их граней и чистота их поверхностей рассматриваются, как и у цементбетона, только с точки зрения их механического значения, а не присваивая им значения фактора, оказывающего воздействие на возникновение цементирующего вещества. В обеих технологиях приготовления известково-песчаных смесей обработка поверхностей песчинок не используется.

Обоснованы ли вышеуказанные положения теоретически и промышленной практикой? Рассмотрим вопрос более детально.

Еще С. М. Розенблит (5) указывал на встречающиеся в производстве факты, когда при изготовлении силикатного кирпича

довольно значительная часть извести остается свободной даже при длительном пребывании в автоклаве. При этом песок участвует в реакции лишь в незначительной мере, — 5—6%.

При смешении известково-песчаных смесей в силикатном кирпиче часто остаются куски извести, диаметром нескольких миллиметров. Практически они сохраняются неизменными в продолжении всего автоклавного процесса, не входят в раствор и не реагируют с песком. Нередко в силикатном кирпиче содержатся также кусочки, состоящие из мелкого песка, сцементированного в природных условиях. При запаривании также и они остаются в прежнем виде.

Возникают следующие вопросы. Если в изделиях известь до реагирования с песком переходит в водный раствор, предоставляя при этом молекулам извести сравнительно широкую возможность размещения, почему в таком случае после запаривания в изделиях остаются незатронутые куски извести и также не малое количество свободной извести? Ведь другой компонент — песок — остается в большей своей массе нереагированным. Почему известковый раствор не проникает в куски мелкого песка и не порождает в них вяжущего? И далее.

Известно, что тщательно перемешанные известково-глиняные смеси после твердения в автоклаве дают сравнительно прочный монолит. Несмешавшиеся с известью куски глины, даже сравнительно небольшие, 0,5 мм величины, после запаривания остаются в силикатном кирпиче той же глиной. Почему раствор извести не проникает в них и не происходит процесса твердения?

Почему при изготовлении прочного силикатного кирпича чрезвычайно важное значение имеет тонкость помола извести? Если при автоклавном процессе поры изделий полностью заполняются водой — а именно так обстоит дело, — то почему же в таком случае миллиметровые комья извести не растворяются?

Известно также, что при запаривании реагирование компонентов известково-песчаных смесей, спрессованных под высоким давлением, происходит более полно, чем у менее сжатых. Соответствующий опыт, произведенный нами, показал следующее.

Были взяты две различные известково-песчаные смеси равной активности, 8% СаО, из которых одна являлась производственной смесью завода силикатного кирпича «Кварц» (смесительный барабан), а другая — опытного цеха силикальцитных изделий (дезинтегратор) того же завода. После удаления из них извести соляной кислотой была определена удельная поверхность оставшегося песка. У первой смеси она составляла 102, у дезинтегрированной — 355 см<sup>2</sup>/г. Обе смеси были увлажнены до 6% влажности и из них на гидравлическом прессе были отформованы образцы различных объемных весов — цилиндры с основанием 26,4 см<sup>2</sup> и высотой, равной диаметру. Различные плотности придавались помещением в цилиндры не одинаковых количеств смеси. Формовочные давления, необходимые для получения данной

плотности, были зарегистрированы. В автоклав в фарфоровых чашечках было помещено также несколько сот граммов обеих смесей, свободно, в неотформованном виде. Образцы и чашечки со смесями запаривались совместно в промышленном автоклаве в течение 8 час. при 9 ати давления пара. После извлечения образцов из автоклава и выдерживания их в помещении лаборатории в течение 48 часов, была определена их прочность на сжатие. Относительное количество содержащейся в образцах растворимой кремнекислоты было определено по методу, описанному в последней главе настоящей работы. Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Смесь	Усл. обозначен. образца	Объемный вес образца г/см <sup>3</sup>	Формовочное давление образца кг/см <sup>2</sup>	Прочность образца на сжатие после запаривания кг/см <sup>2</sup>	Из находив. в образце SiO <sub>2</sub> при запаривании перешло в растворимую форму %
1	2	3	4	5	6
Дезинг. смесь опытно-верхн. песка — 355 см <sup>2</sup> /Г, активн. — 8% СаО	Свободная неуплотненная смесь	—	—	—	9,6
	I—1	1,62	Из-за незначительности нельзя было измерить	156	10,0
	I—2	1,81	37	293	10,2
	I—3	1,95	262	456	9,8
	I—4	2,02	479	554	8,9
Промышл. смесь 3-да «Кварц»; уд. поверхн. песка — 102 см <sup>2</sup> /Г, активн. — 8% СаО	Свободная неуплотненная смесь	—	—	—	4,2
	II—1	1,62	Из-за незначительности нельзя было измерить	39	4,7
	II—2	1,81	139	124	6,1
	II—3	1,95	511	156	5,6
	II—4	2,02	760	221	5,8

Данные табл. 1 о количестве  $\text{SiO}_2$ , перешедшей в автоклаве в растворимую форму, в зависимости от объемного веса изделия, представлены графически на рис. 1.

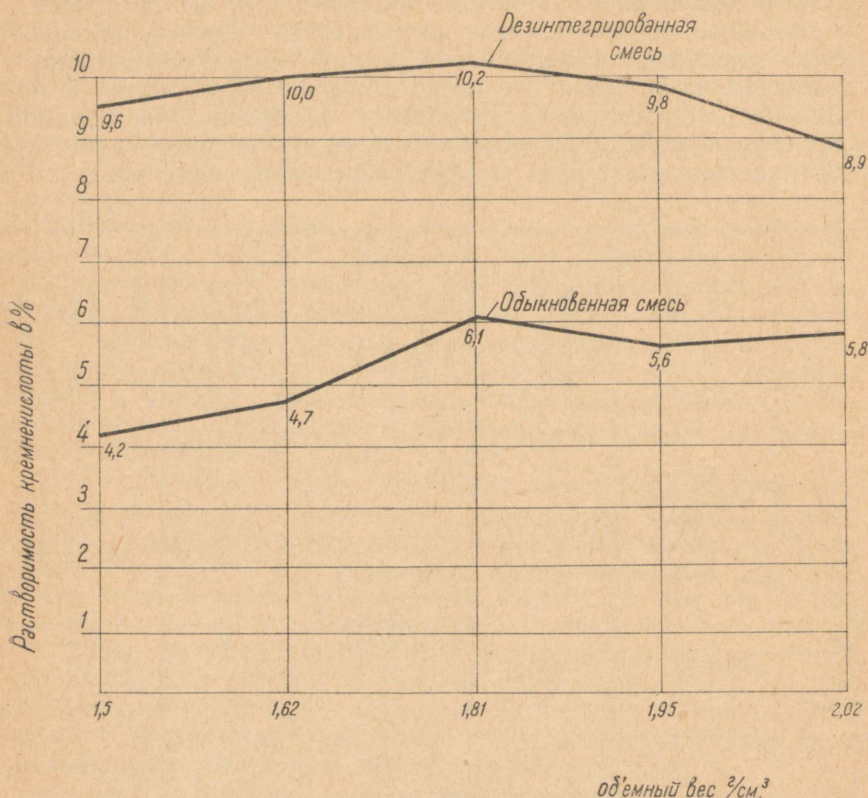


Рис. 1.

Как видно из данных табл. 1 и рис. 1, у обеих смесей количество  $\text{SiO}_2$ , перешедшее при запаривании в растворимую форму, возрастает с ростом объемного веса изделия до 1,8. Далее рост прекращается и можно заметить его снижение. Как мы увидим ниже, это можно объяснить качественным изменением микробетонной структуры изделия и зависимой от нее микро-структуры вяжущего, происходящим при уплотнении свыше известной степени. Данные таблицы показывают, что у дезинтегрированной смеси количество растворимой  $\text{SiO}_2$  значительно больше, чем у бывшей в соответствующих же условиях обычной. Прочности на сжатие у образцов из дезинтегрированной смеси тоже значительно выше. Для получения одинаковых объемных весов, при формовке дезинтегрированной смеси потребовались

значительно меньшие формовочные давления, чем при обычной. Так как формовка производилась на медленно работающем гидравлическом прессе, где время, ушедшее на формование, не могло оказать воздействия на требуемые значения формовочных давлений, а также принимая во внимание большую дисперсность дезинтегрированных смесей, позволяющую фактору времени формования именно у этой смеси воздействовать на требуемые давления в увеличивающемся направлении, то, как видно из вышеприведенных данных, дезинтегрированная смесь имеет и лучшую уплотняемость.

☆

Переход всей содержащейся в изделии извести во время автоклавного процесса в водный раствор маловероятно также и по теоретическим соображениям. Это видно из следующего простого расчета. В одном килограмме известково-песчаной смеси 7% активности содержится 70 г СаО. Опыты проф. Волженского (1) показали, что при запаривании изделий их влажность в автоклаве достигает максимально до 11%, т. е. в порах 1 кг запаренного изделия содержится максимально 110 г воды. Так как в 100 г раствора при температуре 170° содержится максимально 0,012 г СаО, то для растворения в автоклаве всей извести раствор должен быть насыщен молекулами извести и они должны переходить из раствора в соединение

$$\frac{70 \cdot 100}{0,012 \cdot 110} = 5300 \text{ раз,}$$

и это в течение 8 часов, в условиях, когда процесс растворения происходит при неподвижности (без смешивания) растворителя. Но так как во время автоклавного процесса часть молекул воды непрерывно химически связывается, фактически полученное число должно быть еще больше.

Все это показывает, что в процессах образования в автоклаве монолита из известково-песчаных смесей молекулы как песка, так и извести имеют относительно малую свободу движения. Приводимые ниже опыты ясно показывают, что если молекула SiO<sub>2</sub> находится на расстоянии более чем на 0,2 мм от молекулы Са(ОН)<sub>2</sub>, то при обычных режимах запариваний (давление пара 10 ати, продолжительность 8 час.) она уже не принимает участия в реакции. Не входя в рассуждения о том, переходят ли молекулы SiO<sub>2</sub> и Са(ОН)<sub>2</sub> в водный раствор до соединения друг с другом, или их соединение при господствующем в автоклаве потенциале энергии происходит помимо промежуточной жидкой фазы, следует, придерживаясь фактов, понимать теорию проф. Волженского не так, как ее обычно трактуют. По нашему мнению, основываясь на экспериментальном материале и производственной практике настоящего времени, состояние компонентов в автоклаве

при образовании монолита из известково-песчаных смесей будет правильнее представить себе следующим образом.

1. Уже тот факт, что при запаривании известково-песчаных смесей химически связывается большая часть извести, а часть  $\text{SiO}_2$  переходит из кристаллической нерастворимой модификации в растворимое состояние, ставит вне сомнения мнение многих авторов, как Михаэлиса, Волженского, Смирнова и других, в том, что в автоклаве между частицами извести и песка происходит химическая реакция. Для того же, чтобы химическая реакция состоялась, необходимо соприкосновение реагирующих молекул, т. е. их одновременное пребывание в одной точке пространства.

2. Определение (1, 3, 6) химически связанной воды в запаренных силикатных и силикальцитных изделиях показало, что на одну молекулу  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CaO}$  в готовом изделии приходится по крайней мере одна молекула  $\text{H}_2\text{O}$ . Так как выпуск пара из автоклава несомненно сопровождается дегидратацией (1), то в течение процесса возникновения вяжущего кроме молекул воды, связанных с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , участвуют также и свободные молекулы воды. Поэтому на образование вяжущего гидросиликата кальция следует смотреть как на тримолекулярную реакцию, т. е. в ней принимают участие молекулы  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , и  $\text{H}_2\text{O}$ .

3. Если принять во внимание сравнительно высокую химическую устойчивость и инертность песка, т. е. кристаллической  $\text{SiO}_2$ , что отмечается особо и проф. Волженским (1), то предположение, что  $\text{SiO}_2$  при запаривании в автоклаве смесей извести—песка—воды реагирует в твердой фазе или близкой к ней, является вполне вероятным. Надо полагать, что  $\text{SiO}_2$  может участвовать в реакции только частицами своей поверхности. Далее, отсюда следует, что реакция зависит не от объемной концентрации ионов  $\text{SiO}_2$ , а от величины поверхности и активности или пассивности молекул, расположенных на поверхности или вблизи ее. Следовательно, чем больше общая площадь поверхности песчинок, чем тоньше песок, тем благоприятнее условия протекания реакции у песков с одним и тем же характером поверхности.

... «Как известно (7, 1, стр. 117), химическая реакция между теми или иными вяжущими вовсе не обязательно должна происходить при каждом столкновении их частиц. Может иметь место ряд таких встреч, после которых молекулы расходятся неизменными, в других же случаях, когда сталкиваются более активные молекулы, они вступают в химическое взаимодействие. Вполне понятно, относительное число подобных «успешных» встреч в первую очередь определяется природой самих реагирующих веществ... Особенно реакционно-способными активными молекулами могут быть прежде всего наиболее «быстрые», обладающие в момент столкновения значительной кинетической энергией. Затем ими могут быть молекулы возбужденные, некоторые из электронов, которые находятся не на нормальном, а на каком-либо более высоком энергетическом уровне. Наконец, активными

могут быть все молекулы, внутреннее строение которых (расстояние между атомными ядрами и т. д.) в момент столкновения отличается от наиболее устойчивого. Во всех этих случаях избыточная энергия молекулы обуславливает ее повышенную химическую активность... При повышении температуры растет не только число столкновений, но и доля успешных — поэтому так быстро увеличиваются скорости реакции при нагревании».

Исследования проф. Журавлева (25) показали, что активные гидравлические добавки как силикагель и трепел находятся, в основном, в кристаллической модификации.

... «Высокую активность гидравлических добавок следует объяснять не только наличием аморфного кремнезема, но и дефектами кристаллической решетки кристаллов кремнезема, что фиксируется при рентгенографическом исследовании. Дефекты кристаллической решетки облегчают реакцию извести с кремнеземом»...

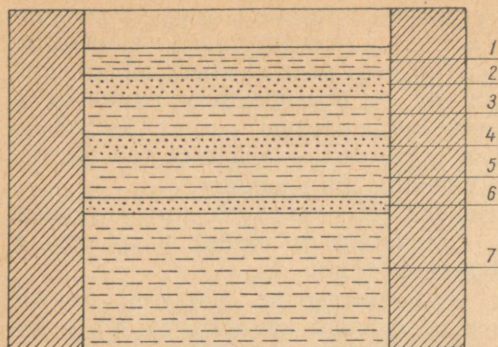
Принимая во внимание приведенное выше, следует предполагать, что для протекания реакции существенное значение имеет не только лишь величина поверхности песчинок, но также и характер их поверхности, т. е. состояние молекул, находящихся на поверхности. До настоящего времени в производстве известково-песчаной продукции на последнее обращалось очень мало внимания.

4. В автоклавном процессе свобода движений молекул извести не особенно велика. В целях получения некоторых численных показателей по этому вопросу нами произведены следующие опыты.

#### Опыт 1.

Известково-песчаная смесь готовилась в лабораторном дезинтеграторе опытного цеха завода силикатного кирпича «Кварц». Содержание  $\text{CaO}$  в смеси равнялось 25,1%, удельная поверхность песка в смеси 2310  $\text{см}^2/\text{г}$ . В стеклянную колбу с означенной смесью был налит водный раствор  $\text{HCl}$  1:3 температурой, примерно, 80°C, со значительным перевесом  $\text{HCl}$  по отношению к извести, находящейся в смеси. После 10-минутного разбалтывания в колбе смесь отфильтровывали. Песок, оставшийся на фильтровальной бумаге, промывали теплой дистиллированной водой до тех пор, пока он более не реагировал с индикатором ff. Песок был высушен. Далее смесь и песок, равномерно увлажненные водой, первая до 10, второй до 5% содержания влажности, были запрессованы послойно в металлическую цилиндрическую форму, с внутренним диаметром 50 мм, согласно схеме на рис. 2.

Прессование производилось на гидравлическом прессе. Примерно 70 г увлажненной смеси было уложено более или менее равномерным слоем на дно формы, установленной на металли-



1. слой смеси 3,5 мм, 14 г
2. слой песка 2,4–2,8 мм, 10,4 г
3. слой смеси 5,4 мм, 21 г
4. слой песка 1,2–1,4 мм, 5,2 г
5. слой смеси 4,5 мм, 18 г
6. слой песка 0,6–0,7 мм, 26 г
7. слой смеси 17,5 мм, 70 г

Рис. 2.

образец был вытолкнут из цилиндра. Все слои смеси оказались затвердевшими и обладали высокой прочностью. В то же время ни один слой песка не показал признаков твердения. Песок легко отделялся от поверхности затвердевших слоев смеси в виде рассыпающихся отщеплений с гладкой поверхностью.

Далее поверхность затвердевших слоев смеси вытиралась сухой ватой. Также и при рассмотрении этой поверхности под микроскопом прилипания к нему песчинок не было обнаружено.

Снимок выдавленного из цилиндра слоистого образца приведен на рис. 3.

ческий поддон. При помощи металлического поршня, соответствующего диаметру формы, смесь прессовалась под давлением 900 кг/см<sup>2</sup>. После удаления поршня из цилиндра, на полученную гладкую поверхность слоя смеси накладывался равномерный слой 2,6 г увлажненного песка. Во избежание вдавливания песчинок в поверхность отформованной смеси, песок во всех случаях спрессовывался с помощью того же поршня под давлением 100 кг/см<sup>2</sup>. Таким образом был изготовлен слоистый образец (рис. 2). Образец запаривали в форме в промышленном автоклаве в течение 8 час. под 9–10-ати давлением пара. После запаривания, при помощи того же поршня

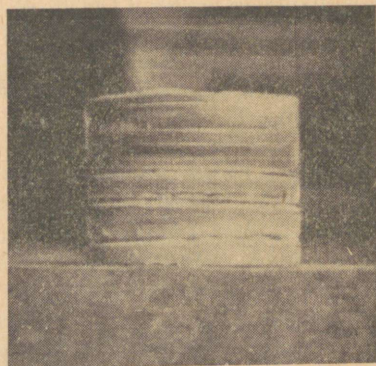


Рис. 3.

Слой песка, запаренные между смесью, были помещены отдельно в стеклянные чашечки, и на них был налит индикатор ff. Ни в одном случае не было заметно изменения окраски в мере, оправдывающей титрование HCl-ом. Попытки установить наличие свободной извести в затвердевших слоях смеси определением ее по методу Emley положительных результатов не дали.

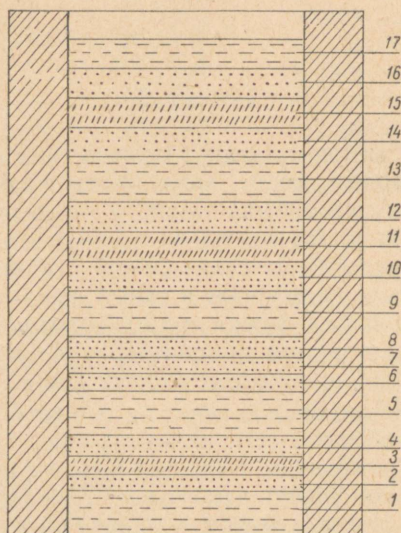
## Опыт 2.

Для того, чтобы при сжатии получить под поршнем гладкую поверхность, в первом опыте применялся сравнительно мелкий песок. Активность смеси была также и здесь сравнительно высока, но, учитывая высокую удельную поверхность песка, могло случиться, что непосредственно в начальной стадии реакции вся свободная известь, содержащаяся в смеси, связывалась с находившимися на поверхности песчинок молекулами  $\text{SiO}_2$ , и молекулы свободной извести не могли продвигаться к чистому песку. Чтобы избежать этого, был произведен второй опыт.

Аналогично изготовлению образца в опыте 1 был спрессован другой слоистый образец (см. схему на рис. 4) из трех компонентов: 1) сухого, гашеного порошка извести активностью 69,9% CaO, увлажненного указанным выше способом до 10% влажности; 2) смеси, приготовленной в лабораторном дезинтеграторе, активностью 37% CaO, с удельной поверхностью песка  $1280 \text{ см}^2/\text{г}$ , увлажненной также до 10% содержания влажности, и 3) чистого песка, отмытого из такой же смеси таким же образом как в первом опыте, увлажненного до 5% влажности. Чтобы отдельные слои при прессовании не вдавливались друг в друга, слой смеси прессовался под давлением 900, слой песка — 300 и слой извести —  $100 \text{ кг}/\text{см}^2$ . Образец запаривался в таких же условиях, как в первом опыте. После запаривания и выталкивания образца из цилиндра все слои оказались легко отделимыми друг от друга. Также и здесь, при легком трении ватой, песок свободно отделялся от поверхности затвердевших слоев смеси, но последние остались слегка шероховатыми. Это указывает на то, что часть зерен песка прочно пристала к поверхности смесевых слоев. Затвердевшие слои смеси, как было установлено по определению указанным ниже методом, содержали 10,9% свободной извести; следовательно во время автоклавного процесса реагировало 70% извести.

О наличии сцепления песчинок со смесью можно было заключить тоже по разнице в окраске поверхности. Поверхность слоя смеси, обращенная ко дну формы, имела более темную окраску, чем поверхность того же слоя, находившаяся против слоя песка, именно потому, что белый вымытый песок оказался прилипшим к затвердевшему слою смеси.

Наблюдения под микроскопом разреза слоя смеси показывают, что линия, представляющая нижнюю поверхность слоя, оказалась равномерно гладкой, тогда как на линии, представляющей поверхность, находившуюся против песчаного слоя, были ясно видны прилипшие туда песчаные бугорки и отдельные песчинки.



1	слой смеси	7,5 мм, 30 г	10.	слой. песка	1,3-1,4 мм, 5,2 г
2	слой песка	0,3-0,4 мм, 1,3 г	11	слой извести	1,3-1,4 мм, 5,2 г
3	слой извести	0,3-0,4 мм, 1,3 г	12.	слой песка	1,3-1,4 мм, 5,2 г
4	слой песка	0,3-0,4 мм, 1,3 г	13.	слой смеси	7,5 мм, 30 г
5.	слой смеси	7,5 мм, 30 г	14.	слой песка	2,6-2,7 мм, 10,4 г
6.	слой песка	0,6-0,7 мм, 2,6 г	15	слой извести	2,6-2,7 мм, 10,4 г
7.	слой песка	0,6-0,7 мм, 2,6 г	16.	слой песка	2,6-2,7 мм, 10,4 г
8.	слой песка	0,6-0,7 мм, 2,6 г	17.	слой смеси	2,5 мм, 10 г
9.	слой смеси	7,5 мм, 30 г			

Рис. 4.

Высота бугорков над поверхностью, измеренная по шкале микроскопа, составляла максимально 0,1 мм.

Слой извести, находившийся между двумя слоями песка, оказался после запаривания сравнительно прочным. Его уже нельзя было растереть между пальцами, но он сравнительно легко размельчался при растирании в ступке деревянным пестиком. Поверхность известкового слоя была покрыта темным налетом, не отде-

лявшимися при стирании ватой. При рассмотрении поверхности разлома этого слоя под тем же микроскопом, по обе стороны его были ясно видны темные полосы. По показанию шкалы микроскопа, их толщина составляла от 0,1 до 0,2 мм. Ребро известкового слоя было срезано острым ножом. Полученные ровные поверхности среза были сняты под микроскопом при 25-кратном увеличении (рис. 5). На фотоснимке ясно видна темная затвердевшая полоса, шириной 3—5 мм. Учитывая 25-кратное увеличение, фактическая толщина затвердевшей полосы равна 0,12—0,2 мм.

Как видно на рис. 4, толщина самого тонкого слоя песка составляла не более 0,4 мм. Так как через этот слой слой смеси и извести остались не связанными, то молекулы извести могли диффундировать на расстояние во всяком случае меньше чем 0,20 мм. Почти то же самое мы видим на снимке 5. Так как при



Рис. 5.

имевшихся в наличии средствах изготовления образца равномерное помещение между слоями извести меньше чем 0,3 мм слоя песка оказалось весьма затруднительным, то мы не смогли продолжить опыт в этом направлении. Принимая же во внимание, что опыт проводился с мелким песком и при достаточной влажности компонентов, можно на основе вышеприведенных результатов считать, что в процессе твердения известково-песчаных смесей 0,2 мм является при обычном автоклавном режиме максимальным расстоянием возможности движения молекул извести.

Отсюда видно, почему частицы мелкого песка или глины, склеившиеся естественной цементацией, уже начиная с 0,5-миллиметровой величины заметны в структуре силикатного кирпича.

Учитывая достаточную продолжительность протекания реакции (8—10 час.) трудно предположить, чтобы молекулы извести

в водном растворе не могли проникнуть в глубь слоя песка. Правильнее высказать предположение, что известь участвует в реакции не в растворенном виде, т. е. не в жидкой фазе, а в каком-нибудь ином состоянии, при котором свобода движений ее молекул не соответствует свободе движений молекул в водном растворе.

Отсюда явствует значение тонкости извести, в особенности значение хорошего смешения известково-песчаных смесей для образования монолита. Но так как известь при гашении всегда размельчается на частицы меньше 0,1 мм, то ясно, что тонкость помола негашеной извести не может иметь непосредственное воздействие на качество изделий. Так как тонкая известь смешивается с песком лучше крупной, то это воздействие должно проявляться только через смешение компонентов. Гомогенизацию же известково-песчаных смесей — их смешение в соответствующем агрегате — целесообразно производить только после гашения извести.

## II. О СТРУКТУРЕ МОНОЛИТА.

### 1. Общие вопросы и вопросы макробетонной структуры.

Автоклавный процесс, применяемый в производстве искусственных монолитов на базе минеральных сыпучих материалов (песок, гравий), существенно отличается от процессов образования монолита при твердении цементов при обычной температуре. Если в последнем случае основной материал (песок, гравий) в процессе твердения фактически участия не принимает, оставаясь в монолите лишь в качестве заполнителя, то при твердении в автоклаве известково-песчаных смесей зерна песка являются одним из компонентов реакции.

Цементы, как вяжущее, твердеющее при обычной температуре, и бетоны, изготавливаемые на базе минеральных заполнителей, имеют т. н. конгломератную структуру. Как известно, при определении характера внутреннего строения таких материалов рассматриваются (8, 9):

1. макробетонная структура (цементбетон, цементные растворы),
2. микробетонная структура (цементный камень),
3. структура вяжущего (цементный клей).

Если у макробетонной структуры связывающими силами являются главным образом поверхностные силы, действующие между вяжущими и заполнителями, адгезионные и кохезионные силы, то у структуры чистого вяжущего эти силы являются силами, связанными с внутренним расположением атомов и ионов вещества. Как известно, эти внутренние силы представляют собой междуионное притяжение кристаллов, характеризующее

энергией кристаллической решетки, т. е. энергией, могущей выделяться при образовании грамм-молекулярного количества кристаллов из свободных газообразных ионов (7, 1, стр. 166).

В микробетонной структуре приходится иметь дело несомненно с этими обеими силами.

Зерна песка автоклавных известково-песчаных изделий являются в образовании вяжущего как заполнителем, так и компонентом. Такие материалы можно рассматривать аналогично обычным микробетонам, и для изучения их внутреннего строения достаточно рассмотреть:

1. микробетонную структуру (силикальцитные изделия),
2. структуру вяжущего (гидросиликат кальция).

У монолитов с микробетонной структурой, как, например, у цементбетона, цементного раствора и т. п., после их раздробления наблюдается три различные картины разрушения (8):

1. если количество цементного раствора в бетоне равно количеству пустот в щебне бетона и сам раствор имеет значительную прочность, то при разрушении кубиков трещины проходят по щебню, в котором возникают высокие местные напряжения. Такой же характер разрушения наблюдается и при испытании кубиков из раствора, если прочность зерен песка незначительна;
2. если количество цементного раствора в бетоне с избытком превышает объем пустот в щебне и прочность самого раствора значительно ниже прочности щебня, то при разрушении кубика трещины проходят только по раствору, обходя щебень;
3. очень часто при раздроблении бетона зерно гравия отделяется от охватившего его раствора. Такое же отделение зерна песка от цементного камня нередко наблюдается при раздроблении затвердевшей смеси. При этом гнездо, в котором находилось зерно песка или гравия, имеет вид блестящего стекла. Такая картина разрушения возникает по той причине, что тангенциальные силы превышают силы, действующие между вяжущим и зернами песка и гравия.

Отсюда следует, что прочность монолитов, имеющих макробетонную структуру, кроме прочности вяжущего и заполнителя, зависит также от

1. плотности монолита и однородности его структуры,
2. величины адгезионных сил, действующих между вяжущим и поверхностью заполнителя.

В зависимости от этого прочность монолита с макробетонной структурой составляет нередко лишь долю прочности самого вяжущего (цементный камень). Прочность обычного бетона редко превышает 50% прочности на сжатие (марки) цемента, употребленного на его изготовление. По исследованиям И. А. Киреенко (8, ст. 59) прочность (марка) цемента составляет в свою очередь всего 45—50% прочности цементных кубиков, нормально тверде-

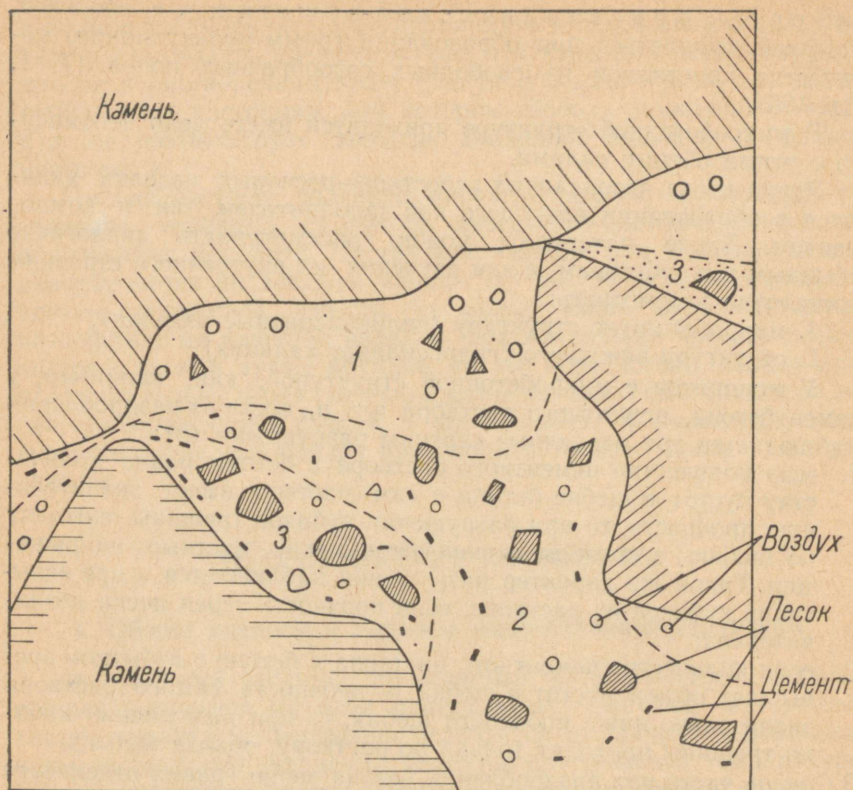


Рис. 6.

ших в течение 28 суток, изготовленных из раствора нормальной консистенции. Также и другие основные строительно-технические показатели, как водопроницаемость, морозостойкость и т. п. у искусственных монолитов с макробетонной структурой обыкновенно ниже соответствующих показателей монолитов с микробетонной структурой, как напр. у цементного камня и силикальцита.

На рис. 6 приведена схема макробетонной структуры цементбетонных, данная Н. А. Мощанским (9).

Относительно трех зон схемы указывается следующее (9, стр. 16):

«Первая зона I располагается под зёрнами крупного заполнителя, а внутри раствора — под крупными зёрнами песка. Эта зона содержит наибольшее количество воды, а после ее испарения — воздушных пор; тут бетон наименее прочен. Именно через эту зону фильтруется вода; по ней происходит разрыв раствора и цементного камня. Вторая зона 2 будет содержать относительно нормальный, мало расслоенный раствор. Наконец третья зона 3 — это область наибольшего уплотнения и упрочнения бетона».

## 2. О микробетонной структуре

Микробетонная структура цементбетона характеризуется следующим образом. «Как известно, реакция между цементом и водой начинается с поверхности зерен цемента и постепенно проникает вглубь (9, 10). Даже при продолжительном процессе твердения до 30% зерен цемента остаются во влажном окружении незатронутыми гидратацией». На рис. 7 приве-

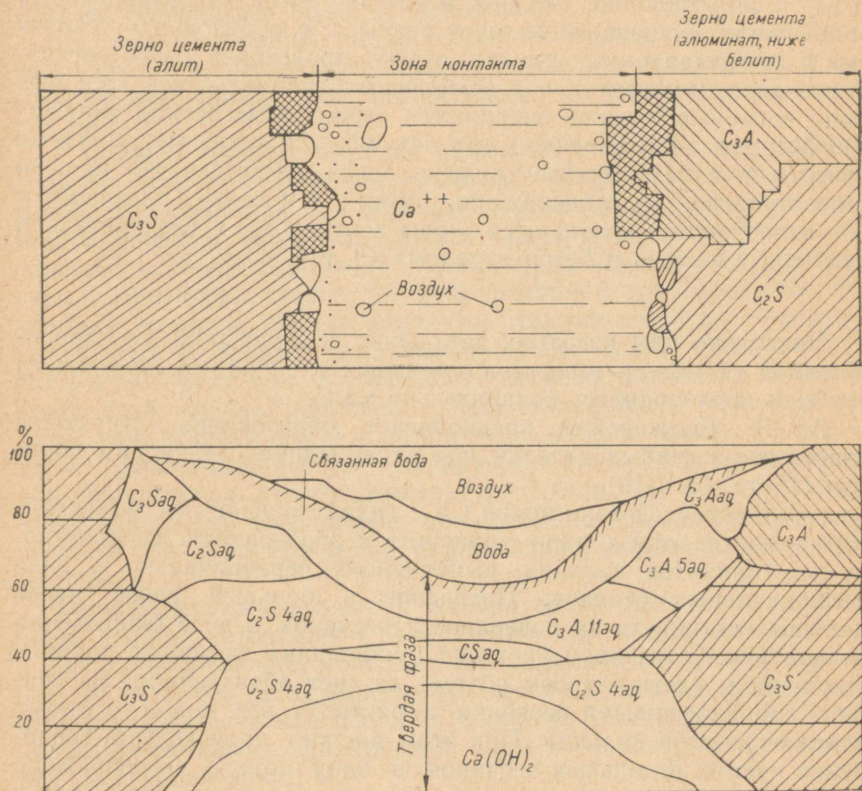


Рис. 7.

дена предполагаемая схема контакта двух зерен цемента, данная Н. А. Мощанским (9, стр. 72). Здесь предполагается, что зерно цемента на левой стороне схемы представляет собой алит в виде трехкальциевого силиката, а зерно на правой состоит из трехкальциевого алюмината и двухкальциевого силиката-белита. Предполагается также, что зерна находятся на более или менее действительном расстоянии друг от друга, 10—20  $\mu$ . Во время и после процессов соединения цемента с водой в структуре одновременно имеются кристаллогидраты различной степени гидратации.

«Степень оводнения падает по направлению от центра межзерновой полости к центру зерен, также как степень аэрации и количество отщепленной извести. Относительное количество твердой фазы в том же направлении возрастает от некоей величины до единицы в негидратированных участках. Наиболее слабым, наименее плотным и наименее стойким является средний участок межзерновой полости. Именно этот участок способен пропускать газы и фильтрующие жидкости, именно здесь в подавляющем большинстве случаев происходят разрывы и образование усадочных и деформационных трещин; отсюда происходит вынос растворяющихся компонентов и в особенности гидрата окиси кальция; сюда в первую очередь внедряются агрессивные агенты окружающей среды. Естественно, что чем меньше такие межзерновые полости, т. е. чем плотнее уложены зерна цемента и чем меньше относительное водосодержание смеси, тем более плотными и более прочными получаются зоны контактов, а следовательно цементный камень и бетон в целом» (9, стр. 73).

\*

Насколько нам известно, детальных исследований по микробетонной структуре известково-песчаных изделий до настоящего времени производилось сравнительно мало.

А. В. Волженский предполагает образование структуры известково-песчаных изделий при запаривании следующим образом (I, стр. 11 и 19).

... «Взаимодействие ионов Са с гидратированными молекулами кремнекислоты должно приводить к образованию малорастворимых силикатов кальция, выпадающих первоначально в виде коллоидальных осадков. Последние в большей своей массе должны возникнуть на поверхности песчинок в виде окаймления по контуру. С течением процесса запаривания песчинки должны «набухать», расти в своем объеме, за счет образования на границе соприкосновения песчинки и раствора все новых и новых слоев силикатов кальция. При этом должно происходить соединение каемок отдельных песчинок в одну общую своеобразную сетку, связывающую в одно целое все песчинки одну через другую.

Наличие водной среды и высокой температуры представляет благоприятное условие для постепенного перехода коллоидальных осадков гидросиликатов в мелкокристаллические образования, размер которых в первую очередь должен зависеть от растворимости соответствующих веществ в воде и длительности термической обработки. Надо полагать, что к концу запаривания силикаты кальция в зависимости от возраста будут иметь различную структуру: образовавшиеся в начале запаривания успеют в какой-то степени перекристаллизироваться, получившиеся же в последней стадии запаривания должны еще находиться в виде коллоидов» ...

... «С падением температуры и испарением воды начинается изменение концентрации раствора, находящегося в порах. При более низких температурах в растворе могут содержаться уже большие количества окиси кальция, концентрация которой увеличивается как за счет испарения части воды, так и за счет параллельного растворения находящейся кругом извести. С увеличением концентрации ионов кальция и гидроксила и снижением температуры цементирующие вещества гидросиликата кальция должны становиться более основными» ...

По нашему мнению, микробетонную структуру известково-песчаных смесей будет правильнее представить следующим, в некоторой мере иным, чем изложенным у проф. Волженского, образом.

Как было указано, имеются серьезные основания для предположения, что  $\text{SiO}_2$  принимает участие в реакции в твердой фазе. В твердых веществах при обычных температурах движение элементов решетки (молекулы, атомы, ионы твердых тел<sup>1</sup>) ограничивается колебаниями около состояния равновесия. С повышением температуры амплитуда этих колебаний все более увеличивается и, наконец, энергия элементов решетки возрастает настолько, что они становятся способными преодолевать электрические силы в решетках, т. е. приобретают способность обмена местами. Такое возбуждение постепенно распространяется в решетках все далее, представляя собой т. н. в н у т р е н н ю ю с а м о д и ф ф у з и ю. Такие явления могут начинаться в твердых веществах уже при сравнительно низких температурах, если их частицы окружены полярными веществами, или если некоторые из компонентов реакции или продукты реакции порождают полиморфные образования (11).

Производственный опыт и лабораторные испытания показывают, что при автоклавном запаривании смесей извести—песка—воды для образования монолита необходимо участие всех компонентов. Ясно без дальнейшего, что смеси извести-песка-воды при отсутствии извести или песка не образуют монолитов. В целях характерного выявления значения воды в реакции нами произведен следующий опыт.

Тщательно перемешанные песок и порошок гашеной извести, высушенные при температуре  $105^\circ\text{C}$ , были запрессованы под давлением  $350 \text{ кг/см}^2$  в металлический стакан, снабженный завинчивающейся крышкой. Объемный вес сухого вещества смеси составлял  $1,8 \text{ г/см}^3$ . После герметического закрытия крышки стакан был помещен на 16 часов в термостат при температуре  $180^\circ\text{C}$ . После открытия стакана оказалось, что смесь сохранилась в таком же состоянии, в каком она была помещена в форму. При легком постукивании по стакану она высыпалась оттуда в виде порошка.

На основании наблюдений и опытов многие исследователи (1, 3, 6, 12) полагают, что вяжущее, образующееся при запаривании

известково-песчаных смесей, представляет собой в основном моногидросиликат кальция  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Поэтому смеси гидратной извести и песка содержат все химические соединения и элементы, необходимые для образования вяжущего. Опыт был проведен при требуемой температуре, отсутствовала лишь свободная вода. Опыт таким образом явственно показал, что процессы, необходимые для образования монолита, не происходят, если отсутствует третий участник реакции — свободная вода.

При запаривании известково-песчаных смесей равновесие молекулярных сил перемещается в направлении образования вяжущего. Начиная с определенного сдвига состояния равновесия, определяемого свойствами поверхности сырья, дисперсией смеси, гомогенностью и соотношением компонентов, а также структурой сырца и потенциалом термической энергии, происходит интенсивное разложение кристаллической решетки вещества  $\text{SiO}_2$ , находящегося на поверхности песчинок, и диффундированные молекул, освободившихся из кристаллической решетки, в направлении к молекулам извести. Молекулы извести, в свою очередь, стремятся продвинуться к поверхности зерен песка. Момент начала более интенсивной диффузии и ее объем зависит, прежде всего, от температуры, т. е. величины потенциала термической энергии, при которой вещества находятся. Несомненно он зависит также от состояния молекул  $\text{SiO}_2$ , находящихся на поверхности зерен песка. Должно оказывать воздействие и энергетическое состояние молекул поверхности зерен извести. На протекание процесса же, как мы видели, решающее значение имеет присутствие молекул воды. Как известно, молекулы воды обладают значительной полярностью, и следует предполагать, что это обстоятельство оказывает решающее влияние на весь ход процесса диффузии. Можно даже полагать, что отделение молекул  $\text{SiO}_2$ , находящихся на поверхности зерен песка, от кристаллической решетки при применяемых относительно низких температурах запаривания возможно только благодаря полярности молекул воды. Очевидно только свободная вода является той средой, по которой происходит процесс диффузии и через которую он вообще возможен.

Более интенсивное перемещение молекул  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , начинающееся при известном потенциале термической энергии, продолжается в течение автоклавного процесса, возрастая с повышением температуры. Ранее мы уже видели, что при благоприятных обстоятельствах процесс может протекать на относительно большом протяжении, на расстоянии до 200  $\mu$ . Не вызывает сомнений, что при этом с участвующими в процессе молекулами  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  связываются, несколько более устойчиво, также и молекулы воды. В связи с этим в скелете, состоящем из зерен песка, по всей вероятности возникает комплексное коллоидное образование, которое в течение процесса твердения постепенно уплотняется, заполняя большую часть пор. Как показы-

вают исследования проф. Волженского, при этом имеется наличие избытка жидкой фазы воды, обуславливаемое прибывающим и конденсирующимся паром. Степень заполнимости пор водой доходит до 85% (1).

Наши наблюдения над автоклавными процессами через соответствующее смотровое окошечко в освещенном автоклаве также подтверждают наличие в изделиях избытка жидкой воды во время всего процесса. В период поднятия давления пара при запаривании изделий, формованных с нормальным содержанием

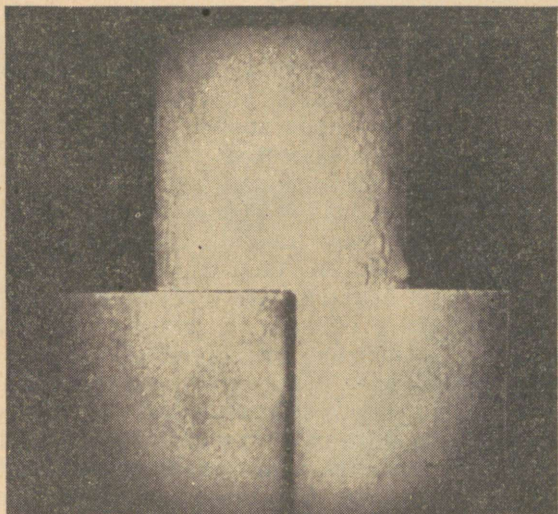


Рис. 8.

влажности, с известного момента на поверхности сырца появляются крупные капли воды, сохраняющиеся на них в течение почти всего времени запаривания. Время их появления зависит от влажности сырца. У сырца высокой влажности они возникают уже в начале поднятия давления пара. При очень малом содержании влажности капли воды могут не появляться в течение всего процесса запаривания. Явственно возникают они тогда, когда все поры сырца уже полностью заполнены жидкой водой. Снимок на рис. 8 снят через смотровое окошечко непосредственно после окончания периода поднятия давления пара, когда оно достигло 10 ат. Два нижних образца имели небольшую влажность, верхний же имел оптимальное содержание влажности, определенное на основании показателей удобообрабатываемости смеси (33). На рисунке заметны капли воды на поверхности верхнего образца, тогда как поверхность нижних образцов сухая. Следует полагать, что вместе с конденсацией пара происходит некоторое

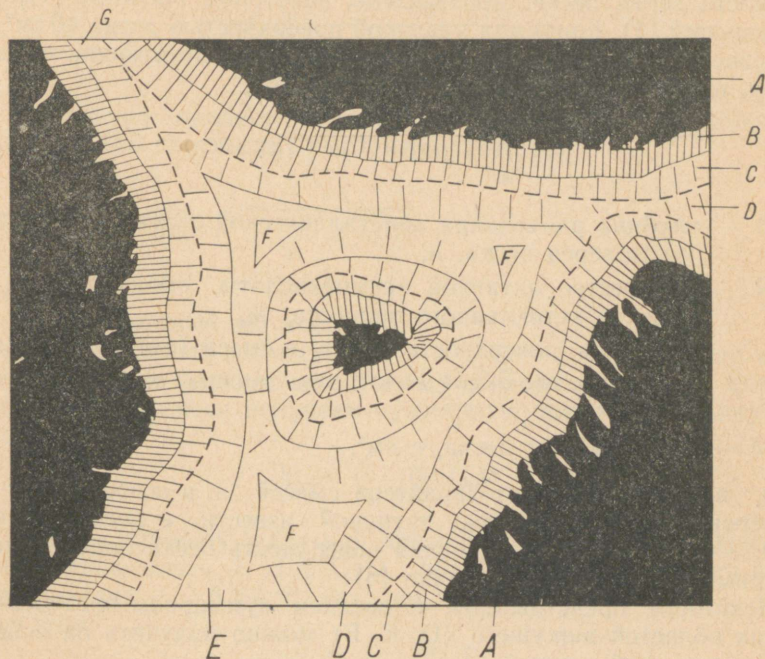
вытеснение воздуха, находящегося в порах изделий. Позже, при выпуске пара из автоклава, сопровождающемся интенсивным испарением воды из пор изделий, и снятия крышки автоклава, поры, повидимому, вновь отчасти заполняются воздухом.

На рис. 9 представлена схема вероятной микробетонной структуры известково-песчаных изделий. Внутренняя часть зерна песка, несомненно, остается при запаривании неизменной (А). Если максимальные расстояния между зернами известки и песка больше 200  $\mu$ , то часть известки в процессе участия не принимает, оставаясь в монолите в виде свободной известки (F). В промежутках между ними расположены области вяжущего (B, C, D, E) различной структуры и плотности. Само собой понятно, переход из одной области вяжущего в другую не имеет резких границ.

Переход от кристаллической структуры  $\text{SiO}_2$  к свободной известке  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  должен происходить постепенно. Хотя при автоклавном процессе, повидимому, возникают гидросиликаты кальция с различным молекулярным соотношением и содержанием воды, все же нет основания предполагать их постструктурное размещение отсортированными слоями. Можно полагать, что в области В отношение  $\text{SiO}_2:\text{CaO}$  больше, чем в области С, в области С, в свою очередь, больше, чем в области D и т. д., до тех пор, пока ее значение в области F будет равно нулю (чистая свободная известка). Отношение связанных молекул воды к молекулам  $\text{CaO} + \text{SiO}_2$ , т. е.  $\text{H}_2\text{O} : (\text{CaO} + \text{SiO}_2)$  является по всей вероятности максимальным в промежуточных областях D и E. Можно полагать также, что свободная вода и воздушные поры находятся, главным образом, в этих последних областях и в области свободной известки F. По структуре несомненно наиболее непрочной является область свободной известки (F). Изделие не может обладать высокой прочностью или иными хорошими строительно-техническими свойствами, если оно содержит в себе много таких областей. Соседние с ним области E и D, которые содержат наиболее основные гидросиликаты, возможно, смешанные с частицами свободной известки, повидимому, богаты порами и имеют слабую структуру. Это объясняется тем, что свойства поверхности частиц гидратной известки обуславливают их неплотное размещение в пространстве. Наиболее прочными являются области В и С, бывшие до процесса твердения заполненными молекулами кристаллической  $\text{SiO}_2$ . Можно полагать, что здесь в основном сохранились структуры, близкие к прежней кристаллической прочной структуре зерна песка, и что диффундировавшие сюда молекулы  $\text{CaO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  находятся в близком молекулярном контакте с молекулами  $\text{SiO}_2$ .

Следует обратить внимание на существенное различие между макро- и микробетонной структурой, а именно, наличие у первой типичных поверхностей твердых тел и отсутствие их у второй. Было бы совершенно необоснованным предполагать, что при образовании силикальцитного монолита разъедание кристалличе-

ской решетки происходит путем отделения от поверхности равномерных слоев. Как единичные молекулы  $\text{SiO}_2$  могут диффундировать относительно глубоко между молекулами извести, так же и некоторые молекулы извести могут проникать глубоко внутрь



- $\text{SiO}_2$  с неизменившейся кристаллической структурой.
- свободная гидратная известь.
- первоначальный контур зерна песчинки.

Рис. 9.

зерна песка. На рис. 9 такие молекулы обозначены светлыми пятнышками на темной поверхности, представляющей оставшуюся в ходе процесса область неизменившейся кристаллической  $\text{SiO}_2$ . Аналогично этому можно полагать, что при гидратации цементного теста часть молекул воды проникает далеко в глубь зерна цемента. Именно поэтому в микробетонной структуре первоначальные типичные поверхности твердых тел не сохраняются. Учитывая это, вполне естественно, что монолиты с микробетонной

структурой обладают, по сравнению с монолитами макробетонной — конгломератной структуры, некоторыми лучшими строительно-техническими показателями.

В целях получения представления о протяженности областей В и С, т. е. глубины разъедания кристаллической структуры поверхности зерен песка, произведены некоторые расчеты. Проф. Волженский (1), принимая удельной поверхностью песка  $40 \text{ см}^2/\text{г}$ , оценивает эту глубину в среднем в  $5 \mu$ . Соответствующие вычисления, произведенные нами по формуле (6),

$$h = \frac{R}{e_s \delta} \cdot 100 \quad (6), \quad \dots \quad (1)$$

где  $h$  — глубина разъедания кристаллической структуры поверхности зерен песка,  $\mu$ ,

$R$  — количество активной кремнекислоты, образующейся в течение автоклавного процесса, %,

$e_s$  — удельная поверхность песка в смеси ( $\text{см}^2/\text{г}$ ), т. е. поверхность песка в  $\text{см}^2$  в одном грамме смеси известняка,

$\delta$  — удельный вес песка,  $\text{г}/\text{см}^3$ ,

дали, в зависимости от характера смесей и, в особенности, их дисперсности и количества активной извести в смеси, в итоге  $h=0,2-3 \mu$ . При этом удельная поверхность песка определялась по применяемой у нас методике (6).

Некоторое представление о среднем суммарном протяжении других областей вяжущего (D, E, F) можно получить на основе следующих соображений.

Предположим, что песок в смеси известняк-песка практически не содержит примесей и что активность гидратной извести составляет 70%, а удельный вес песка —  $2,6 \text{ г}/\text{см}^3$ . Допустим, что объемный вес сухого вещества сырца (сумма весов сухого песка и сухой гидратной извести, деленная на объем изделия) составляет  $\gamma$ , активность смеси —  $a$  % CaO. Такая смесь содержит  $a : 0,7$  % извести и  $(100 - a : 0,7)$  % песка. Предполагая, что скелет изделия состоит из песка и что при водотепловой обработке пространство между зёрнами песка заполняется областями вяжущего D E F, суммарный относительный объем этих областей равен относительному объему пор песка-скелета изделия, т. е.

$$n = \left(1 - \frac{\gamma}{2,6} \cdot \frac{70-a}{70}\right) \cdot 100 (\%) \quad \dots \quad (2)$$

При этом относительный объем содержащегося в изделии песка

$$m = \frac{\gamma}{2,6} \cdot \frac{70-a}{70} \cdot 100 (\%) \quad \dots \quad (3)$$

Если действительный объемный вес изделия (вместе с влажностью и воздухом) равен  $\gamma_1$ , то относительный объемный вес  $\gamma_1$  областей D E F выразится

$$\gamma_{11} = \frac{\gamma_1 - \gamma \frac{70-a}{70}}{1 - \frac{\gamma}{2,6} \frac{70-a}{70}} \dots \dots \dots (4)$$

Обозначив процент относительного вяжущего в монолите буквой s, его плотность t выразится (13)

$$t = \frac{s}{\frac{100}{\gamma_1} - \frac{100-s}{2,6}} \dots \dots \dots (5)$$

здесь

- $\gamma_1$  — объемный вес монолита,
- 2,6 — удельный вес песка.

Деля объем областей вяжущего D E F на удельную поверхность песка в смеси получаем суммарную среднюю толщину этих слоев

$$h_1 = \frac{n}{e_s} 100 (\mu) \dots \dots \dots (6)$$

Беря, к примеру, удельной поверхностью песка  $e=300 \text{ см}^2/\text{г}$ , активность смеси — 10% СаО, объемным весом сухого вещества изделия —  $1,8 \text{ г}/\text{см}^3$ , находим  $h_1=15,9 \mu$ .

При этом

$$e_s = \left(1 - \frac{a}{0,7 \cdot 100}\right) e \dots \dots \dots (7)$$

Так как  $h_1$  является некоторым средним значением толщины слоев, действительная же их толщина становится из ноля некоторым  $h \text{ макс}$  значением, то для получения некоторого представления максимального значения можно считать

$$h \text{ макс} = 2 h_1 \dots \dots \dots (8)$$

В приведенном примере  $h \text{ макс} \approx 32 \mu$ .

Как мы видим из вышеприведенного, максимальный объем более слабых областей в десятки раз больше объема прочных областей вяжущего.

Вода, испаряющаяся из изделий в период выпуска пара, находится в изделиях отчасти в свободном, отчасти в связанном состоянии. Следует полагать, что процессы образования структуры, существенно воздействующие на прочность изделий, происходят именно в период снижения давления пара, т. е. окончательная структура монолита находится в зависимости от графика выпуска пара. Так как вяжущее до выпуска пара находится, по

нашему мнению, в состоянии подобном коллоидному, то на прочность структуры существенное воздействие должно оказывать количество связанной воды, выделяющейся из изделий во время выпуска пара, т. е. степень дегидратации. Проф. Волженский (1) также считает, что последняя зависит от времени выпуска пара, так как к числу факторов, воздействующих на степень гидратации, он относит: пористость изделия, высоту температуры запаривания, теплоемкость массы, находящийся в автоклаве конденсат, продолжительность остывания автоклава, а также произведен или нет перепуск пара.

Известно, что чем меньше запас молекулярной энергии в твердом веществе, тем оно прочнее. Не трудно понять, что при слишком быстром выпуске пара физико-химические изменения и связанное с ними размещение молекул в изделии не успевают протекать в такой мере, чтобы окончательное расположение молекул соответствовало бы расположению, при котором с ними связано возможное минимальное количество молекулярной энергии. Хотя быстрый выпуск пара и может заканчиваться максимальной дегидратацией, однако оставшееся при этом незаконченным размещение молекул связано с внутримолекулярными напряжениями, величина которых может превысить внутреннее сопротивление монолита и привести к разрушению изделия. В опытном цехе завода «Кварц» слишком быстрый выпуск пара всегда связан с разрушением, в особенности крупных литых неармированных, стройдеталей (например, тротуарный бордюрный камень). Иногда разрушение сопровождается громким выстрелом в автоклаве. При этом у изделий, запариваемых в металлических формах, от свободной от формы открытой поверхности изделия откалываются куски размером нередко равным свободной от формы площади поверхности изделия. Надо полагать, что также и в тех случаях, когда обусловленные быстрым выпуском пара внутренние напряжения не приводят к внешним дефектам изделий, образовавшаяся структура монолита не соответствует структуре, при которой изделие обладает максимальной прочностью.

Как отметил проф. Волженский, слишком медленный выпуск пара тоже не приводит к максимальной прочности изделий. Повидимому, в данном случае физико-химическое равновесие структуры достигается при состоянии, когда молекулы  $\text{CaO}$  и  $\text{SiO}_2$  связаны со значительным количеством молекул воды. Такие структуры не обладают максимальной прочностью. Как показали некоторые наши опыты (13), в таких случаях можно достичь упрочнения структуры нагреванием изделий до температуры  $300^\circ\text{C}$ . Получаемый таким путем прирост прочности изделий сохраняется также при доувлажнении их до прежней влажности.

Таким образом, при выпуске пара должен существовать, в смысле получения максимальной прочности изделия и образования соответствующей ей структуры, оптимальный для каждого вида продукции график выпуска пара. Этот график зависит от

плотности, размеров и структуры сырца, дисперсности, физико-химических свойств сырьевых материалов и их соотношений, и от продолжительности и температуры запаривания. Конечно, здесь также оказывают влияние такие технологические факторы, как наличие или отсутствие перепуска пара и состояние конденсата в автоклаве, на которые указывает проф. Волженский. Можно полагать, что существенную часть прочности изделия приобретают за счет процессов, происходящих именно в период выпуска пара. Процессы, происходящие в автоклаве в период постоянной температуры, следует рассматривать не столько с точки зрения возникновения новых химических соединений, сколько с точки зрения разъедания кристаллической решетки  $\text{SiO}_2$  на поверхности зерен песка и адсорбции.

При выпуске пара происходит сосредоточение молекул и упрочнение структуры. Как выше было отмечено, особенно прочная структура вяжущего возникает вблизи поверхностей зерен песка. Надо полагать, что при выпуске пара, в связи с уменьшением активности молекул, обусловливаемым снижением потенциала термической энергии, молекулы, находившиеся до начала запаривания в кристаллической форме, пытаются вновь перейти в прежнее энергетическое состояние, т. е., по возможности, в состояние прочного кристаллического соединения. Отсюда понятно, почему именно изделия, изготовленные из сравнительно свободных от добавок известково-песчаных смесей, после автоклавной обработки обладают даже при относительно небольших объемных весах высокими прочностями. Так, например, нами зафиксирована прочность на сжатие образцов  $1210 \text{ кг/см}^2$ . Эти образцы формовались из дезинтегрированного песка карьера завода «Кварц» и гашеной извести. Удельная поверхность песка составляла при этом  $1270 \text{ см}^2/\text{г}$ , активность смеси 25% CaO, объемный вес образца  $1,9 \text{ г/см}^3$ . Образцы запаривались при обычном автоклавном режиме — 8-часовом запаривании под давлением пара 10 ат. Такие же образцы при объемном весе 1,6 дали прочность на сжатие  $890 \text{ кг/см}^2$ . При объемном весе 1,9, наибольшая полученная нами прочность составляет  $1700 \text{ кг/см}^2$ .

Дефекты кристаллической решетки кремнезема, связанные с большей молекулярной энергией и химической активностью системы, облегчая процессы соединения извести и кремнезема (25), не благоприятствуют кристаллизации и снижают прочность вяжущего. Это следует учитывать в производстве автоклавных известково-песчаных изделий при применении добавок, более активных чем песок (трепел, диатомит и пр.).

Каким образом, исходя из вышеприведенных представлений, продолжительность и температура запаривания воздействуют на окончательную микробетонную структуру известково-песчаных изделий? На рис. 9 изображена одна такая вероятная структура. Такая структура образуется в течение процесса водотепловой обработки и устанавливается при выпуске пара из автоклава.

Вполне логично, что, варьируя время запаривания, получают при сырце одной и той же структуры, при одной и той же максимальной постоянной температуре запаривания и одном и том же оптимальном графике выпуска пара монолиты с различной окончательной структурой. Следует полагать также, что эта окончательная структура, начиная с известной продолжительности запаривания, практически более не изменяется, т. е. достигается окончательное состояние равновесия. Иными словами, при прогрессивном варьировании времени запаривания при соблюдении вышеуказанных условий, окончательная структура монолита варьируется в промежутке между структурой сырца и некоторой структурой равновесия. Таким образом, структуру равновесия следует рассматривать как состояние, при котором разъедание кристаллической решетки зерна песка и адсорбция практически закончились, или когда достигнуто физико-химическое равновесие этих процессов. Если при автоклавном твердении известково-песчаных смесей вяжущее возникает в итоге реакций, протекающих не в жидкой фазе, а аналогично реакциям, протекающим в твердой фазе, в итоге процессов разъедания кристаллической решетки  $\text{SiO}_2$  и адсорбции, то имеется основание полагать, что структура равновесия, достигаемая при достаточной продолжительности протекания процессов твердения, в общем, не должна быть обязательно идентичной структуре, дающей монолиту при данных условиях максимальную прочность. В самом деле, если вяжущее, в котором отношение  $\text{SiO}_2$  к  $\text{CaO}$  имеет максимальное значение, обладает также максимальной прочностью, то легко представить, что это отношение при достаточной продолжительности автоклавных процессов становится меньшим именно в прочных областях структуры В и С (рис. 9). Во всяком случае логичным является предположение, что в этих областях это отношение является минимальным именно при указанном выше состоянии равновесия. Если, теперь, монолит сложен таким образом, что связывание отдельных зерен песка происходит, главным образом, при посредстве таких областей В и С, то понятно, что прочность монолита, соответствующая положению равновесия, может быть меньше прочности монолита со структурой, соответствующей предыдущему положению. На такие явления указывалось также и в литературе (1, 6, 13). Следовательно в смысле прочности монолита существует известная оптимальная продолжительность запаривания, при которой изделия приобретают наибольшую прочность. Не вызывает сомнений, что при постоянной температуре запаривания и оптимальном выпуске пара продолжительность запаривания, как оптимальная, так и соответствующая состоянию равновесия, зависит от свойств смеси и сырца. Чем большей дисперсностью обладает песок в смеси, чем равномернее смешаны компоненты, чем меньше в смеси извести и чем плотнее отформована смесь, тем легче и скорее должно протекать образование структуры монолита при одной и той же температуре запаривания.

Так как по мере увеличения продолжительности запаривания химический состав вяжущего и концентрация молекул во всех областях вяжущего монолита должны все более и более уравниваться, то надо полагать, что известково-песчаные изделия, запариваемые дольше оптимальной продолжительности, должны быть, в общем, более устойчивы против коррозии, несмотря на то, что их прочность менее прочности запариваемых при оптимальной продолжительности. Можно полагать, что оптимальная продолжительность запаривания проявляется тем более рельефно, и тем эта продолжительность короче, чем плотнее структура изделия, т. е. чем в большей мере происходит связывание отдельных зерен в монолит именно через области вяжущего В и С. У изделий неплотных, меньшего объемного веса, оптимальная продолжительность запаривания практически может совпадать с продолжительностью запаривания, соответствующей состоянию равновесия.

\*

Не лишено оснований также предположение, что при запаривании изделий каждому максимальному давлению пара, при котором происходит процесс, соответствует присущая ему окончательная структура монолита. Следовательно, при различном константном давлении пара изделия различной структуры и прочности должно получать из одной и той же смеси, при запаривании сырца одной и той же структуры и объемного веса по графику оптимального выпуска пара с продолжительностью, при которой достигается состояние равновесия структуры. Это и естественно, так как максимальный и средний диапазоны молекулярного движения, связанные с объемом потенциала термической энергии, определяют объем процессов, протекающих при образовании структуры.

Учитывая все это, и здесь имеется основание полагать, что если при указанных выше условиях варьировать температуры запаривания, то структуры максимальной прочности не всегда возникают при максимальных температурах, даже и в тех случаях, когда применяется оптимальная продолжительность запаривания. Весьма вероятно, что подобно нашим соображениям об оптимальной продолжительности запаривания следует зафиксировать также и понятие об оптимальной температуре запаривания, а именно: максимальной постоянной температурой запаривания является такая температура, при которой известково-песчаный сырец данной структуры и характера получает при оптимальной продолжительности запаривания и выпуске пара максимальную прочность. Оптимальная температура запаривания также зависит от свойств сырьевых материалов и сырца и является их функцией. Здесь зависимость, без сомнения, более сложна, чем при оптимальной продолжительности запаривания и, по нашему мнению,

без соответствующего детального исследования в данном случае невозможно установить даже общие ее принципы. Можно только полагать, что оптимальная температура запаривания при обычной плотности известково-песчаных смесей и сырца, повидимому, не падает ниже  $200^{\circ}\text{C}$ . К сожалению опыты, данные которых имеются в литературе, произведены при весьма различных обстоятельствах (1, 3, 13, 28) и потому на их основе нельзя вывести более общей закономерности.

Скорость поднятия пара в тех случаях, когда изделия, судя по внешнему виду, остаются без дефектов, не должна оказывать влияния на прочность монолита. Во-первых, структура изделия и связанная с ней прочность возникают в основном лишь после окончания впуска пара. Во-вторых, изделия приобретают в автоклаве влажность, необходимую для процессов твердения, всегда с известным значительным избытком (1). Скорость же впуска пара может оказать воздействие на количество воды, возникающей в сырце в результате конденсации пара. Соответствующий каждому виду изделий минимальный график впуска пара необходим потому, что сырец, вообще, имеет относительно небольшую механическую прочность, а большие термические напряжения, обуславливаемые быстрым поднятием пара, воздушные и паровые течения могут его разрушить.

Приведенное выше предположение, что в процессах автоклавного образования монолита из известково-песчаных смесей происходит не столько возникновение гидросиликата кальция с определенным химическим составом, сколько разрушение кристаллической решетки зерна кварца и адсорбция молекул, подтверждается в известной мере также и следующим опытом.

Опыт производился на двух образцах, взятых из числаготавливаемых для проверки марки дезинтегрированной смеси опытного цеха завода «Кварц» (данные об удельной поверхности песка в смеси и активности смеси приведены ниже). Образцы были отформованы под давлением  $200\text{ кг/см}^2$  и запарены в промышленном автоклаве под давлением пара 9—10 ати в течение 8 часов. Куски раздробленных образцов, оставшиеся после определения прочности на сжатие, были размельчены в фарфоровой ступке, при этом по возможности избегая раздробления зерен песка. Полученный порошок был тщательно перемешан с примерно 8% количеством воды, и из этой смеси на гидравлическом прессе были отформованы новые образцы, с объемным весом, сравнительно точно соответствующим первоначальному. Они запаривались в промышленном автоклаве при том же режиме, а затем была определена их прочность на сжатие. Данные об образцах приведены в табл. 2.

Как видно из данных табл. 2, образцы, изготовленные из порошка раздробленных образцов, вернули в автоклаве немалую часть своей первоначальной прочности, первый образец 37, второй — 57%. Так как во вторично формованных образцах подобно

Смесь первоначальных образцов		У первоначальных образцов			У образцов вновь изготовленных из раздробленных		
Удельн. поверхность песка, $\text{см}^2/\text{г}$	Активи. % СаО	Формовочн. давление $\text{кг}/\text{см}^2$	Объемный вес $\text{г}/\text{см}^3$	Прочность на сжатие $\text{кг}/\text{см}^2$	Формовочн. давление $\text{кг}/\text{см}^2$	Объемный вес $\text{г}/\text{см}^3$	Прочность на сжатие $\text{кг}/\text{см}^2$
150	6,2	200	1,80	172	742	1,80	63
310	10,0	200	1,79	242	1300	1,78	137

всем монолитам, изготовляемым из дезинтегрированных смесей небольшой активности, свободной извести практически не содержалось, то при их запаривании вяжущее гидросиликата кальция не могло дополнительно возникнуть. Образование монолита должно было произойти в итоге процессов иного рода. Слой вяжущего с меньшим соотношением  $\text{SiO}_2 : \text{CaO}$  оказались при смешении порошка и формовке сырца ближе к поверхности зерен песка. В связи с этим в повторной водотепловой обработке отсутствовало полученное в первой обработке физико-химическое равновесие, и, по всей вероятности, как разъедание кристаллической решетки зерен песка, так и адсорбция в некоторой мере продолжались. В итоге, как мы видели, была получена сравнительно прочная структура монолита. У первого образца было определено количество свободной извести и количество образовавшейся растворимой  $\text{SiO}_2$ . Как после первой, так и после вторичной автоклавной обработки расхождение в содержании связанной извести, определенное по Emley, было очень незначительное: после первого запаривания оно составляло 0,15%, после второго 0,00%. Следовательно, в обоих случаях вся известь, практически, оказалась связанной. Разница в количествах растворимой кремнекислоты составляла в первом случае 6,2, во втором — 7,5%. Так как сцепление между собой зерен песка посредством прочных областей структуры было нарушено при раздроблении образцов, то, несомненно, качество структуры монолита вторичного запаривания должно было оказаться ниже качества структуры, полученного после первого запаривания. Этим объясняется также падение прочности на сжатие. Кроме того, при запаривании образцов, изготовленных из порошка раздробленных образцов, могло образоваться положение, при котором возникшее в течение первого запаривания коллоидное вяжущее, затвердевшее в результате дегидратации во время выпуска пара, при втором запаривании вновь связало молекулы

воды и стало в известной мере опять гелиеподобным. Полученная прочность на сжатие, повидимому, образовалась в итоге обоих процессов.

Представленные результаты опытов ясно показывают, что связывание свободной извести и возникновение растворимой кремнекислоты при водотепловой обработке известково-песчаных смесей не может служить единственной основой для предсказания прочности монолита, как это полагают некоторые авторы (29, 30).

### 3. О структуре вяжущего

Изучению вяжущих, образующихся как на базе цемента, так и извести-песка, т. е. микроструктуре цементного камня и гидросиликата кальция, уделено значительно менее внимания, чем исследованию микробетонной структуры. Сравнительно более

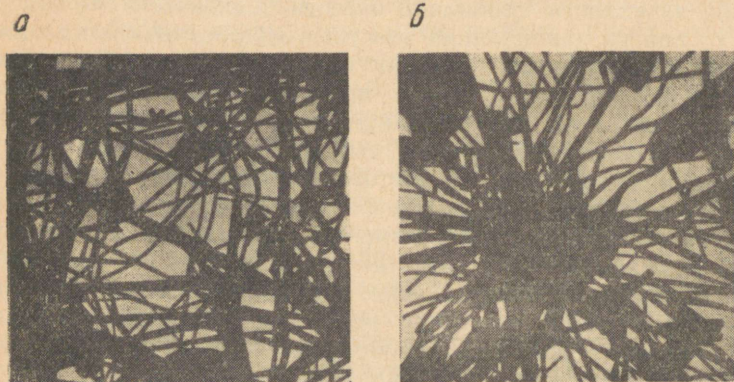


Рис. 10.

широкие исследования произведены проф. Журавлевым (25) по гидратации вяжущих, твердеющих в обычных условиях. Он подразделяет твердение, а также химические и физические процессы вяжущего на 6 основных типов. К первому типу он относит твердение портландцемента, при котором происходят «реакции гидратации и гидролиза, сопровождающиеся кристаллизацией продуктов гидратации и образованием полиминерального кристаллического сростка». В целях иллюстрации на рис. 10 приведен полученный при помощи электронного микроскопа снимок микроструктуры гидратированного цемента (фото из книги Н. А. Мощанского (9)). По мнению проф. Журавлева, для твердения известково-пуццолоанового цемента как второго типа химических и физико-химических процессов, характерным

является «реакция образования гидросиликата кальция и процесс медленной его перекристаллизации».

Как мы ранее указывали, возникновение вяжущего, образующегося при запаривании системы кристаллической  $\text{SiO}_2$ — $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — $\text{H}_2\text{O}$  и окончательной структуры этого вяжущего пока мало изучено. Мы видели, что в этой системе возможны совершенно иное образование вяжущего и иная его структура, чем в системе активной  $\text{SiO}_2$ — $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — $\text{H}_2\text{O}$ . Проф. Н. И. Смирнов (12, 26), один из немногих, занимающихся изучением микроструктуры вяжущего, образующегося при водотепловой обработке известково-песчаных смесей, находит, что здесь в качестве вяжущего возникает химическое соединение — гидросиликат кальция, «который при стоянии (силикатного) кирпича на воздухе медленно и постепенно переходит в карбонат, поглощая  $\text{CO}_2$ ». Далее проф. Смирнов пишет (26): «Вяжущим веществом во всех без исключения (силикатных) кирпичах явились первоначально мельчайшие чешуйки, «наползающие» на зерна кварца и особенно энергично разъедающие мелкие зерна, от которых нередко остаются лишь небольшие обрывки. Эти чешуйки часто проникают по трещинам далеко в глубь зерен кварца, а нередко и без трещин появляются внутри их. Разъедание иногда происходит слоями. Зерна полевых шпатов не разъедаются почти или совершенно, а остальные минералы сохранили во всех изученных образцах полную свежесть контуров... Чешуйки не могут принадлежать  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ... Предположение, что чешуйки принадлежат гидросиликату, гораздо лучше подтверждается наблюдениями».

Если принять во внимание, что проф. Смирнов в вышеуказанных исследованиях применял обычные смеси извести и природного песка и обычный автоклавный режим при незначительном варьировании плотности сырца, то результаты этих исследований никак не позволяют считать уже не нужным дальнейшее исследование микроструктуры вяжущего и динамики его возникновения. Без глубокого их изучения рационализация производства известково-песчаных изделий в целях получения большого народнохозяйственного эффекта маловероятна, независимо от того, будут ли применяться добавки или используются иные мероприятия.

### III. О СВОЙСТВАХ СМЕСИ, НЕОБХОДИМОЙ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ ИЗВЕСТКОВО-ПЕСЧАНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Из вышеизложенного не трудно установить, каким требованиям должны удовлетворять смеси и формуемый из них сырец для достижения в автоклаве максимальной прочности и лучших строительно-технических показателей. Сюда относятся требования, предъявляемые к количеству извести в смеси, объемному

весу изделия, удельной поверхности и гранулометрическому составу песка, к добавкам, к характеру поверхности и минералогическому и химическому составу сырья, а также к автоклавному режиму:

## 1. Оптимальное количество извести в смеси

Здесь следует понимать:

а) такое количество извести, которое при данной величине удельной поверхности песка и автоклавном режиме полностью вступает в соединение с молекулами  $\text{SiO}_2$ ;

б) количество извести, достаточное для образования на поверхности всех зерен кварцевого песка разъедания кристаллической решетки и образования вяжущего на известном оптимальном протяжении;

в) количество извести, позволяющее хорошее уплотнение смесей.

## 2. Оптимальный объемный вес

Для того, чтобы области вяжущего прочной структуры (В и С), находящиеся около поверхности зерен песка, могли быть в наибольшей мере связаны между собой, зерна песка должны находиться друг от друга на расстоянии, вмещающем только минимальный слой извести, необходимый для возникновения вяжущего вещества. Следовательно, изделие должно обладать оптимальным объемным весом.

В отличие от мнения проф. Смирнова (12), наш опыт вынуждает утверждать, что при заводском изготовлении известково-песчаных изделий практически этот оптимальный объемный вес во всех случаях является также и максимальным. Так, например, нами были изготовлены образцы различного объемного веса из дезинтегрированных смесей трех различных активностей. После запаривания образцов в заводском автоклаве была определена их прочность на сжатие. Данные испытания образцов приведены в табл. 3.

Как видно из таблицы 3, оптимальный объемный вес при заводском режиме запаривания смесей II и III составлял  $2,1 \text{ г/см}^3$ . Для достижения такого объемного веса пришлось при формовке использовать давления свыше  $1200 \text{ кг/см}^2$ . Данные таблицы показывают, что смеси с одной и той же удельной поверхностью песка тем более удобоуплотняемы, чем выше их активность. Например, объемный вес  $1,9$  при смеси I был получен при давлении  $480 \text{ кг/см}^2$ , при смеси же III — давлении  $260 \text{ кг/см}^2$ . Отсюда вытекает требование и к хорошей удобоуплотняемости смеси. В опытном цехе завода силикатного кирпича «Кварц» были произведены некоторые исследования в части формуемости дезинтегрированных известково-песчаных смесей

Таблица 3.

Усл. обозн. смеси	I		II		III		
Уд. поверхн. песка в смеси, см <sup>2</sup> /г	150		150		150		
Акт. смеси, % СаО	4,4		5,8		6,7		
	Прочность на сжатие, кг/см <sup>2</sup>	Прессовое да- вление при формовке, кг/см <sup>2</sup>	Прочность на сжатие, кг/см <sup>2</sup>	Прессовое да- вление при формовке, см <sup>2</sup> /г	Прочность на сжатие, кг/см <sup>2</sup>	Прессовое да- вление при формовке, кг/см <sup>2</sup>	
Объемный вес образца, г/см <sup>3</sup>	1,9 2,0 2,1 2,2 2,3	172 197 209 239 —	480 850 1360 2470 —	197 227 258 258 —	410 700 1360 2450 —	197 233 295 289 264	260 590 1210 2110 3340

прессованием, трамбованием, вибрированием, вибропрессованием и литьем (18). Были даны также предварительные зависимости для определения оптимальной активности и формовочной влажности смесей при различных способах формования. Не вдаваясь в подробности, приводим некоторые результаты:

а) Оптимальная формовочная влажность, определяемая на основе максимальной прочности на сжатие, полученной варьированием влажности смесей, при любом способе формовки зависит от удельной поверхности песка и количества извести и увеличивается с их ростом. Оптимальная формовочная влажность является наименьшей при прессовании, увеличивается при трамбовании и вибрировании и становится наибольшей при литье. При вибрировании и литье рост формовочной влажности выше оптимального сопровождается значительным снижением прочности на сжатие, аналогично бетону, где последняя падает с ростом водоцементного фактора выше оптимального предела;

б) Если у смесей с различной удельной поверхностью песка и соответствующим им оптимальным количеством активной извести, уплотненных с оптимальной формовочной влажностью, сравнить между собою способы формовки (с точки зрения достижения наибольшего объемного веса) — прессование под давлением 200 кг/см<sup>2</sup>, трамбование 50 ударами копера аппарата Клебе, вибрирование и литье — то можно сказать: у смесей с меньшей чем 150 см<sup>2</sup>/г удельной поверхностью песка наиболее эффективным способом формовки является вибрирование, а затем трамбование; при любой большей удельной поверхности песка лучшие результаты дает прессование, далее следует трамбование и, наконец, литье; при дисперстности песка 700 см<sup>2</sup>/г и

выше, эффективность формовки вибрированием и литьем практически равна;

в) Если тот или иной способ формовки обеспечивает сырцу равномерную плотность, то прочности на сжатие изделий из одних и тех же смесей при одинаковом объемном весе и автоклавном режиме не зависят от способа формовки.

Что касается общих закономерностей, действительных при уплотнении известково-песчаных смесей, приготовляемых отличными от дезинтеграторного способами, то этот вопрос до настоящего времени мало исследован. Вопросы формирования — уплотнения смесей, приготовляемых в дезинтеграторе, также изучались недостаточно. Они исследовались лишь в мере, позволяющей приступить к промышленному производству крупных строительных деталей.

### 3. Удельная поверхность песка в смеси

Прочность монолитов с микробетонной структурой складывается сцеплением отдельных частиц. Чем ближе друг к другу расположены частицы, чем прочнее между ними контакт и чем больше в единице объема областей с таким прочным контактом, тем выше прочность монолита. Как видно на рис. 9, прочное сцепление посредством областей В и С достигается только в тех точках, где зерна песка соприкасаются между собой, или их поверхности находятся на очень близком расстоянии друг от друга. Ясно, что чем мельче песок, тем больше имеется таких точек и областей в одной и той же объемной единице. У тщательно перемешанных известково-песчаных смесей с оптимальным содержанием извести, начиная с известной тонкости песка, наступает состояние, при котором в монолитах не будет более непрочных областей вяжущего D и E и областей свободной извести F. Если же еще повысить дисперсность песка таким образом, чтобы наибольший диаметр зерна песка не превышал двойной суммарной толщины областей В и С, то в структуре изделий из гомогенизированных смесей с оптимальным содержанием извести должны отпасть также и ядра песчинок, т. е. области с неизменившейся кристаллической структурой  $\text{SiO}_2$ , т. е. области А. В таком случае мы будем иметь дело только со структурой чистого вяжущего, такой, какую получают при наитончайших смесях цемента и воды, при наличии последней в количестве, достаточном для реагирования всего цемента. Обладают ли монолиты с такой структурой чистого вяжущего максимальной прочностью и прочими максимальными качественными строительно-техническими показателями, это, насколько нам известно, пока окончательно еще не выяснено. Проф. Волженский (1) полагает, что избыток вяжущего в монолите приводит к падению прочности. Некоторые наши предварительные опыты указывают на то же самое (6). Результаты последних более умело налаженных опытов все же не позволяют отметить

какой-либо оптимальности в количестве вяжущего (13). Так как в этих опытах дисперсность песков была относительно незначительна — удельная поверхность песка не превышала  $2000 \text{ см}^2/\text{г}$  — то, конечно, нельзя еще отрицать вообще отсутствие, в смысле получения прочности изделий, какой-либо оптимальной дисперсности и связанного с ней оптимального количества вяжущего. Наличие или отсутствие в указанном выше смысле оптимальной дисперсности песка в известково-песчаных изделиях зависит от того, является или нет само вяжущее, возникающее при водотепловой обработке, более прочным и с лучшими другими техническими показателями, чем кварц в том виде, в каком он находится в зернах песка.

Из вышеуказанного вытекает практически важный вывод: чем выше удельная поверхность песка в известково-песчаной смеси, тем лучшими техническими показателями могут обладать изготавливаемые из нее монолиты.

#### 4. Гранулометрический состав песка в смеси

В образовании качественной микробетонной структуры известково-песчаных изделий большое значение имеет также гранулометрический состав песка. Количество указанных выше точек соприкосновения песчинок или областей с близлежащими друг к другу поверхностями, т. е. областей с прочной сцепляемостью В и С, при неоднородном гранулометрическом составе песка несомненно больше, чем при однородном. Для иллюстрации приведем следующий пример. Предположим, что пространство, размеры которого в направлении всех трех осей координат равны  $nD_1$ , заполнено двояко расположенными шарами диаметром  $D_1$ . При т. н. неплотном размещении, т. е. когда центры всех шаров совпадают с центрами плотно заполняющего пространство кубиков, размеры ребер которых равны диаметру шара, и при т. н. плотном размещении, т. е. когда расположение центров шаров в одной плоскости координат равно предыдущему, в двух остальных же центры перемещены параллельно на расстояние, равное половине  $D_1$ . Как известно, существует еще одно плотное размещение шаров, т. е. когда центры шаров перемещены, по сравнению с первым видом размещения по центрам кубиков, во всех плоскостях на расстояние равное половине  $D_1$ . Так как в этом последнем случае плотность заполнения не больше, чем при втором, то этот вид размещения шаров не рассматривается. Между первыми, заполняющими пространство шарами, диаметром  $D_1$ , умещается известное число шаров диаметром  $D_2$ . Между ними остаются пустоты, в которых, в свою очередь, умещаются шары диаметром  $D_3$  и т. д. Данные о числе и диаметре этих шаров приведены в табл. 4.

На рис. 11 показана картина соприкосновения двух шаров равных, и на рис. 12 — различных диаметров. Допустим, что эти

шары символизируют зерна песка в известково-песчаных смесях. Толстой линией очерчен первоначальный контур песчинки, тонкими линиями внутри его — очертания оставшейся после водотепловой обработки неизменной кристаллической решетки  $\text{SiO}_2$ ,

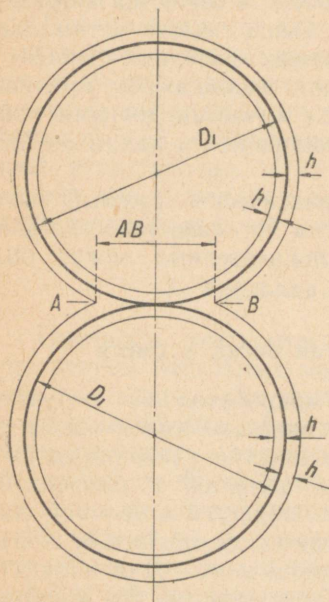


Рис. 11.

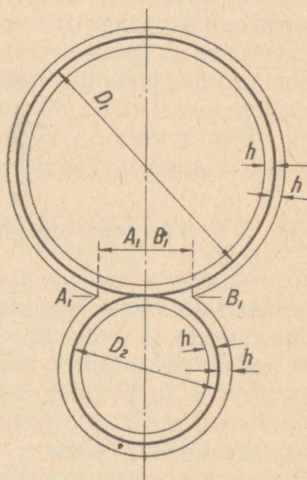


Рис. 12.

и тонкими линиями снаружи — начало образовавшихся областей вяжущего прочной структуры (напр. начало области С на рис. 9). Не трудно заметить, что эти наружные области соприкасаются между собой по кругам, диаметры которых обозначены соответственно буквами АВ и  $A_1B_1$ . Допустим, что расстояние между поверхностями шара, символизирующими границы областей вяжущего с прочной структурой и поверхностью шара, символизирующей первоначальную поверхность песчинки, равно глубине разъедания на песчинке. Обозначим это расстояние буквой  $h$ , а диаметры шаров буквами  $D_1$  и  $D_2$ . Не трудно заметить, что площадь круга диаметром АВ, которую обозначим буквой  $S$ , равна

$$S = \pi h (D_1 - h) \dots \dots \dots (9)$$

Аналогично площади круга диаметра  $A_1 B_1$ ,

$$S_1 = \pi \frac{2h(D_2 - 2h)}{D_1 + D_2 - 4h} \left[ D_1 - \frac{2h(D_2 - 2h)}{D_1 + D_2 - 4h} \right] \dots \dots \dots (10)$$

Таблица 4

Обозначения шаров	Неплотное размещение					Плотное размещение					
	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	D <sub>4</sub>	Всего	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	D <sub>4</sub>	D <sub>5</sub>	Всего
	п <sup>3</sup>	п <sup>3</sup>	п <sup>3</sup>	п <sup>3</sup>	п <sup>3</sup>	$\sqrt{2}$ п <sup>3</sup>	$\sqrt{2}$ п <sup>3</sup>	$\sqrt{2}$ п <sup>3</sup>	$8 \cdot \sqrt{2}$ п <sup>3</sup>	$8 \cdot \sqrt{2}$ п <sup>3</sup>	—
Число шаров в пространстве объемом п <sup>3</sup> D <sub>1</sub> <sup>3</sup>	п <sup>3</sup>	п <sup>3</sup>	п <sup>3</sup>	8 п <sup>3</sup>	—	$\sqrt{2}$ п <sup>3</sup>	$\sqrt{2}$ п <sup>3</sup>	$\sqrt{2}$ п <sup>3</sup>	$8 \cdot \sqrt{2}$ п <sup>3</sup>	$8 \cdot \sqrt{2}$ п <sup>3</sup>	—
Диаметров шаров в мм при D <sub>1</sub> = 1,000 мм	1,000	0,732	0,268	0,188	—	1,000	0,414	0,228	0,175	0,161	—
Число шаров в пространстве 1000 см <sup>3</sup> , шт.	10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup>	8,10 <sup>6</sup>	11,10 <sup>6</sup>	$\sqrt{2}$ 10 <sup>6</sup>	$\sqrt{2}$ 10 <sup>6</sup>	$\sqrt{2}$ 10 <sup>6</sup>	$8 \cdot \sqrt{2}$ 10 <sup>6</sup>	$8 \cdot \sqrt{2}$ 10 <sup>6</sup>	19 $\sqrt{2}$ 10 <sup>6</sup>
Общая площадь поверхности шаров, м <sup>2</sup>	3,141	1,678	0,226	0,478	5,523	4,432	0,756	0,230	1,101	0,919	7,436
Шары соприкасаются с шарами диаметром... в точках ...	D <sub>1</sub> в 6 точ.	D <sub>1</sub> в 8 точ.	D <sub>2</sub> в 2 точ.	D <sub>1</sub> в 2 точ. D <sub>2</sub> в 1 точ. D <sub>3</sub> в 1 точ.	—	D <sub>1</sub> в 12 точ.	D <sub>1</sub> в 6 точ.	D <sub>1</sub> в 4 точ.	D <sub>1</sub> в 3 точ. D <sub>2</sub> в 1 точ. D <sub>3</sub> в 3 точ.	—	—
Площадь поверхности соприкосновения шаров, в м <sup>2</sup> , вычисленная по формулам (9) и (10)	0,094	0,100	0,012	0,108	0,314	0,265	0,077	0,031	0,193	0,147	0,713
Вычисленное по формулам. отношение площади поверхности шаров диаметром D <sub>1</sub> к общей площади поверхности, в %	3,0	3,2	0,4	3,4	10,0	6,0	1,7	0,7	4,4	3,3	16,1
Отношение занимаемого шарами пространства ко всему занимаемому пространству 1000 см <sup>3</sup> , %	52,4	20,5	1,0	1,1	75,0	74,1	5,3	0,8	3,2	2,5	85,9

Соответствующие вычисления площади были произведены, принимая  $D_1 = 1$  мм,  $h = 5$   $\mu$  и общий объем занимаемого пространства равным 1000 см<sup>3</sup>. Результаты вычислений приводятся в той же таблице 4.

Из данных таблицы мы видим, что, согласно вышеуказанному, мелкие фракции дают, сравнительно со своим объемом и весом, значительно больше т. н. поверхностей плотного контакта, чем крупные зерна. Например, при неплотном размещении шары диаметром  $D_1$  заполняют пространство на 52,4%, но при наличии соприкосновения дают только 3% поверхностей плотного контакта.

Шары диаметром  $D_4$  дают по сравнению с общей площадью своих поверхностей  $\frac{0,108}{0,478} = 23\%$  и по сравнению с общей площадью поверхностей шаров  $D_1$  — 3,4% поверхностей плотного контакта, но заполняют пространство лишь на 1,1%. При плотном размещении шары диаметром  $D_5$  дают по сравнению с общей площадью своих поверхностей  $\frac{0,147}{0,919} = 16\%$  поверхностей плотного контакта и 3,3% по сравнению с площадью поверхностей  $D_1$ , но заполняют пространство только на 2,5%. Шары диаметром  $D_1$  заполняют 74,1% пространства, но дают лишь 6% поверхностей плотного контакта. Поэтому понятно, какое большое значение в образовании монолита имеет наличие в общем зерновом составе песка зерен с разным диаметром. Понятно также большое значение пылевидных фракций в образовании качественной структуры известково-песчаных изделий. При автоклавной обработке известково-песчаных смесей мелкие зерна песка, расположенные между крупными, придают структуре прочную клетчатку, тогда как при изготовлении цементных изделий их значение сводится лишь к приданию монолиту плотности. Поэтому хорошо перемешанные с известью пылевые фракции песка являются ценными для известково-песчаных смесей не только благодаря высокой величине их удельной поверхности, но и потому, что при их посредстве крупные зерна песка связываются между собой в прочный монолит. Поэтому понятно, почему в производстве качественных известково-песчаных изделий одним из показателей пригодности песка, кроме величины удельной поверхности, следует считать также и объемный вес (13) в плотном состоянии.

К сожалению, многие природные пески в период геологических образований под влиянием природных условий были в некоторой мере рассортированы и приобрели, поэтому, весьма однородный гранулометрический состав. Изготовление высококачественных (цементбетонных) изделий из таких песков сопряжено с перерасходом вяжущего, так как при его употреблении в нормальном количестве плотность изделий остается недостаточной. При изготовлении из таких песков известково-песчаных изделий, последние,

как мы видели, остаются непрочными даже при высоком содержании вяжущего, так как увеличение количества извести сверх оптимальной величины, зависимой от удельной поверхности зернового состава песка, приводит к снижению прочности изделий. Пока еще нет систематического исследования по выявлению наилучшего гранулометрического состава для известково-песчаных смесей. В действительности вопрос сам по себе весьма сложен. Поэтому вышеприведенный пример, не претендуя на разрешение вопроса, может служить лишь в качестве иллюстрации.

При отсутствии возможности замешивания неоднородных природных песков к однородному, гранулометрический состав песка можно улучшить посредством помола его в дезинтеграторе. В зависимости от размольного эффекта установки, пески приобретают в ней тот или иной требуемый гранулометрический состав. Даже самые однородные пески после помола в дезинтеграторе нередко приобретают весьма разнородный зерновой состав (18; 6, табл. 34), пригодный для изготовления высококачественных известково-песчаных изделий.

## 5. О добавках

Строение и свойства вяжущего, возникающего при водотепловой обработке известково-песчаных смесей, вне сомнений зависят также от количества добавок в смеси. К сожалению, вопрос о влиянии добавок исследован пока еще недостаточно. Некоторые произведенные нами опыты и производственная практика опытного цеха завода «Кварц» (13) показали, что сравнительно чистые известково-песчаные смеси позволяют получать большие прочности, чем смеси, содержащие добавки. Это еще не означает, что вообще не имеется добавок или примесей, положительно воздействующих в процессах запаривания известково-песчаных смесей. В литературе имеются указания на некоторые из них (1, 4, 5). Лучшие результаты были нами получены при добавлении молотого известняка и пирролюзита.

Из вышеизложенного материала следует, что добавки, связывающиеся в автоклаве с известью легче, чем песок, должны отрицательно сказываться на качестве изделий. Более прочные области вяжущего В и С могут образоваться только тогда, когда при процессе запаривания известь связывается с молекулами кристаллической  $\text{SiO}_2$ . Если же известь связывается с добавками до разрушения кристаллической структуры кремнезема, находящегося на поверхности зерен песка, то, аналогично цементбетонам, должна возникать макробетонная структура, где при этом вяжущим является продукт реагирования извести и добавки. В зависимости от прочности и качества этого вяжущего получают более или менее качественный монолит.

Вполне естественно стремление к изготовлению стройдеталей именно с микробетонной структурой. У цементбетонов высокая по сравнению с заполнителем стоимость вяжущего указывает на целесообразность возможно максимального использования дешевого заполнителя — песка и гравия. Большая плотность и обусловливаемое ею повышение прочности монолита, легче достигаемые в уплотнении благодаря заполнителю, не компенсирует падения прочности, связанной с микробетонной структурой. Характерным показателем этого служит осуществление высококачественных бетонных работ с использованием чистого цементного теста или растворов с возможно меньшим содержанием песка. Конечно, здесь не приняты во внимание коррозиоустойчивость бетона и влияние на нее заполнителя.

У автоклавных изделий из правильно составленных и приготовленных чистых известково-песчаных смесей положительное воздействие добавок сказывается лишь при условии сохранения или развития микробетонной структуры. Описанные в литературе добавки, воздействующие положительно (2), давали при параллельных опытах большие прочности, очевидно, вследствие неполноты процесса твердения. Либо известково-песчаные смеси были неправильно составлены, т. е. в изделиях после окончания процесса твердения смесей без добавок оставалось значительное количество свободной извести, либо автоклавный процесс не был полным, т. е. водотепловой режим не соответствовал соотношению находящегося в сырце количества извести к удельной поверхности песка. Так как образцы формовались под одним и тем же давлением, возможно, что добавки оказали положительное воздействие на удобоуплотняемость смеси, и поэтому образцы, содержащие добавки, имели больший объемный вес и более высокую прочность. Так как в исследованиях во многих случаях не опубликованы величины ни удельной поверхности песка, ни объемного веса изделий, то здесь невозможно проанализировать результаты с вышеприведенной точки зрения.

## 6. О свойствах поверхности сырьевых материалов

Не вызывает сомнений, что на протекание автоклавного процесса твердения известково-песчаных смесей оказывают воздействие форма зерна песка и характер поверхности сырьевых материалов. Проф. Киреенко (8) подразделяет природные зерна песка по форме на 5 групп: остросребристые, угловатые, полуокатанные, окатанные и корродированные. По характеру поверхности он подразделяет их на 8 групп: гладкую матовую — углубления на поверхности незаметны при среднем увеличении; гладкую полуматовую — углубления на поверхности незаметны даже при большом увеличении; гладкую блестящую — совершенно гладкую; шероховатую матовую I — вся поверх-

ность зерна покрыта незначительными углублениями, заметными при увеличении в 10—20 раз; шероховатую полуматовую — вся поверхность зерна покрыта незначительными точечными углублениями, заметными при увеличении в 40—60 раз; шероховатую блестящую — на совершенно гладкой поверхности отдельные шероховатости; ноздреватую II — поверхности зерна более или менее равномерно покрыты небольшими углублениями, т. н. бугристая поверхность; кавернозную III — на зерне наблюдается одно или несколько значительных углублений (каверн). Ноздреватость и каверность можно рассматривать как изъяны поверхности зерен. В общем проф. Киреенко характеризует природные пески следующим образом (8).

... «В большинстве случаев на поверхности зерна песка замечаются налипшие мельчайшие частицы минералов — получается более или менее толстая оболочка-рубашка. Иногда оболочка располагается пятнами, покрывая только часть поверхности. Материалом этих оболочек являются: глина, известь, окислы железа (лимонит) и т. д. Толщина оболочек, в большинстве случаев, неодинакова. Оболочки заполняют все резкие неровности на поверхности зерна песка, как бы смягчая резкие изменения контура. Желтовато-непрозрачное вещество — глина, буровато-желтоватый налет — водные окислы железа. У зерен с ноздреватой поверхностью углубления часто заполнены белым или желтоватым веществом (возможно глинистым). Каверны зерен песка часто бывают заполнены желтоватым или буроватым веществом.

О воздействии естественной оболочка, покрывающей зерна песка, на качество цементбетонных монолитов, проф. Киреенко пишет:

«Оболочка известковая или из окислов железа не вредна для бетона, так как она растворяется и входит в состав цемента, солей извести и железа, глинистая же оболочка может быть вредна; она, плотно облегая зерно песка, смачивается водой, образуя слой, изолирующий зерно песка от склеивания с цементным тестом... Адгезионные силы между поверхностями зерен глины и песка меньше соответствующих сил сцепления с цементным клеем... Поэтому хороший песок с прочным материалом зерен, покрытый толстой глинистой оболочкой, непригоден для бетонных работ».

До настоящего времени в исследовательских работах по известково-песчаным изделиям и рационализации их производства на форму зерна песка и характер его поверхности обращалось мало внимания. При изучении качества изделий даже величина удельной поверхности песка принималась во внимание лишь в единичных случаях (6). По ОСТу 5789 НКТП, действовавшему до 1952 г., к пескам, пригодным для изготовления силикатного кирпича, предъявлялись требования только в части содержания глинистых частиц органических веществ и химического и

гранулометрического состава. Более детальных сведений нет и в учебниках по изготовлению силикатного кирпича. По этому вопросу И. П. Гвоздарев (17) пишет лишь следующее: «Для производства силикатного кирпича наиболее пригодны пески, имеющие зерна различной крупности с шероховатой поверхностью. Такие зерна сцепляются с известью быстрее и прочнее, чем зерна гладко окатанные».

Не более подробно рассматривается этот вопрос и в других учебниках (10).

С точки зрения рационального производства известково-песчаных изделий недостаточно также изучены и поверхности зерен молотого песка. Нами было лишь показано (6), что зерно среднего диаметра песка, молотого в дезинтеграторе, обладает значительно большей поверхностью и имеет больше граней, чем зерно среднего диаметра природного песка. Нами также определено особое расположение дезинтегрированного песка на генетической диаграмме Рухина.

В настоящий момент за отсутствием соответствующих специальных исследований трудно сказать что-нибудь определенное о характере поверхности зерна, наиболее целесообразного для изготовления известково-песчаных изделий. На основании вероятного образования микробетонной структуры известково-песчаных изделий мы можем установить здесь лишь некоторые принципы общего характера:

а) Зерна песка, склеивающиеся глинистыми и карбонатными соединениями в комья больших или меньших размеров, не раздробляются в таких смесительных агрегатах извести и песка, как смесительный барабан и лопастный смеситель, оставаясь в изделиях в качестве балласта, снижающего прочность монолита. При смешении таких песков с известью приходится прибегать к помощи таких эффективных смесительных агрегатов, как, например, дезинтегратор, который разрушает естественную цементацию и освобождает тем самым всю поверхность зерен для воздействия извести.

б) Оболочка, образовавшаяся на поверхности зерна, в общем должна всегда препятствовать взаимному соединению в автоклаве извести и песка. Принципиально, конечно, нельзя отрицать, что оболочка может состоять также из соединений, которые растворяются в автоклавном процессе и не оказывают вредного воздействия на процесс. Каков состав таких соединений и встречаются ли они вообще в практике, этот вопрос пока еще совершенно не ясен. Поэтому рационализация технологии приготовления известково-песчаных смесей должна быть такой, которая во всех случаях освобождает зерна песка от оболочки.

в) Так как при изготовлении силикатных и силикальцитных изделий зерна песка являются в образовании вяжущего и заполнителем и сырьевым материалом, то форма зерна, с точки зрения качества монолита, имеет важное значение. Как известно, кругло-

зернистый песок не дает и в качестве заполнителя таких прочных монолитов, какие может дать песок с угловатым зерном. Кроме того, молекулярные силы твердого вещества находятся на круглой поверхности в большем равновесии, чем те же силы на гранях. Следовательно, шарообразная поверхность зерна песка является и с точки зрения реагирования самой инертной, и изготовление из такого песка качественных силикальцитных строительных материалов более трудным. Пески с острогранным и угловатым зерном оказываются лучше песков с полукруглым и круглым зерном. Исходя из этого же, шероховатые матовые поверхности зерен песка должны быть более пригодными, чем гладкие блестящие.

г) Учитывая сказанное выше, положительное воздействие помола песка становится само собой понятным. При помоле зерна песка освобождаются от естественной цементации, а также и от покрывающей их вредноотражающейся оболочки, если таковая имеется. На образующихся при механическом раздроблении новых поверхностях зерен часть энергии кристаллической решетки должна проявляться в качестве активных сил поверхности, что в свою очередь оказывает благоприятное воздействие на образование монолита.

Нами произведен более детальный анализ процессов, происходящих в дезинтеграторе во время помола песка. Дезинтегратор (6) соответственной конструкции освобождает песок от естественной цементации и очищает песчинки при помощи ударов. Практически в таком дезинтеграторе ни одно зерно песка не может проскочить, не подвергаясь известному количеству ударов. При этом от зерен откалываются осколки; установка как бы шелушит песчинки, порождает на их поверхности шероховатости и вскрывает новые свежие поверхности, предоставляя их тем самым воздействию извести. При помоле зерна песка становятся острогранными.

Насколько нам известно, размольные агрегаты пока еще не классифицированы по свойствам поверхности, образующейся при помоле песка. Обладают ли шаровые мельницы и другие размольные агрегаты таким же эффектом, как дезинтегратор, это еще не ясно. Учитывая, что зерна песка имеют в размольном дезинтеграторе относительно большие скорости, до 100 м/сек и даже более, а также, что раздробление зерен происходит в итоге резких ударов при столкновении зерна с движущимся в противоположном направлении пальцем дезинтегратора, можно предполагать, что помол в дезинтеграторе имеет известные преимущества перед помолом в шаровой мельнице. В последней размельчение происходит в значительной мере за счет относительно медленного трения зерен песка о корпус и размольные тела мельницы.

До настоящего времени размольный эффект оценивается нами по величине возникающей при помоле новой удельной поверхности (6). Связывая размольный эффект с активизацией автоклавного процесса, следует обязательно принимать во внимание также

природную поверхность размалываемых песков. Если при помоле получают, например,  $800 \text{ см}^2/\text{г}$  новой удельной поверхности при  $100 \text{ см}^2/\text{г}$  первоначальной удельной поверхности, то удельная поверхность песка повысилась в 9 раз, т. е. до  $900 \text{ см}^2/\text{г}$ ; исходная поверхность в нем составляет лишь 11%. Если начальная поверхность молотого песка составляла, например,  $600 \text{ см}^2/\text{г}$ , а помол дал  $300 \text{ см}^2/\text{г}$  новой поверхности, то первоначальная поверхность в молотом песке составляет 67% от суммарной поверхности. Если возникшая в результате помола поверхность песка, с точки зрения качества монолита, является более эффективной, то вполне логично, что прочность образца должна быть различной. Наши опыты, произведенные в этом направлении, в общем подтверждают это (13). Но встречались и такие пески, у которых при известной активности смесей эти различия являлись весьма незначительными. Следует отметить, что и здесь наши наблюдения были весьма поверхностны, позволяя делать выводы лишь предварительного характера. Вопрос о воздействии свойств поверхности зерна на процесс образования известково-песчаных монолитов представляет не малый интерес и имеет большое народнохозяйственное значение, и поэтому оправдывает его разрешение специальной исследовательской работой. В настоящий момент мы можем с уверенностью сказать только, что с точки зрения качества монолита у многих молотых песков наряду с величиной их удельной поверхности большое значение имеет также соотношение между полученной новой удельной поверхностью песка и первоначальной. В составленных нами указаниях по производству силикальцитных стройдеталей это обстоятельство было учтено следующим условием (16):

«Первоначальная удельная поверхность применяемого песка не должна превышать 50% удельной поверхности, получаемой помолем в дезинтеграторе».

\*

Еще менее ясен вопрос воздействия характера поверхности частиц извести на процесс образования монолита. Некоторые наши наблюдения и опыты показали, что способ гашения извести, повидимому, оказывает влияние на прочность изделий. Нами было замечено, что литые силикальцитные изделия, изготавливаемые на базе гашеной в молоко извести, при интенсивном смешивании с большим количеством воды, имели несколько большую прочность на сжатие, чем те же изделия, изготавливаемые на базе порошка извести, гашеной в гидраторе с небольшим количеством воды (18). Имела ли здесь решающее значение иная структура поверхности зерен или получаемая при гашении извести в молоко большая дисперсность и обусловливаемое этим лучшее смешение сырьевых материалов, этого из наблюдений нельзя было заключить.

В итоге скажем, что в связи с рационализацией производства

известково-песчаных изделий необходимо, в числе прочего, взять под ближайшее исследование воздействие на процесс твердения изделий формы зерен песка и извести и характера их поверхности.

## 7. О химическом и минералогическом составе сырья

Принимая во внимание, что известково-песчаные изделия имеют микробетонную структуру, вполне естественно, что химический и минералогический составы сырьевых материалов оказывают воздействие как на автоклавные процессы твердения смесей, так и на прочность изделий. Проф. Волженский (1) приводит данные опытов Кирша по прочности на сжатие автоклавных монолитов из смесей извести и песка, полученного помолом 8-ми различных минералов. Наиболее прочными оказались запаренные образцы, формованные из смесей песка кристаллического кварцита и извести. То же самое показывают наши опыты (13). Так, например, нами был произведен опыт со сравнительно чистым ортоклазом, привезенным из Карело-Финской ССР, который был размельчен в ступке на песок с удельной поверхностью  $2170 \text{ см}^2/\text{г}$  и смешан с известью в пропорции, давшей смесь активностью 8,3%, CaO. Образцы из этой смеси, отпрессованные под  $200 \text{ кг}/\text{см}^2$  формовочным давлением (объемный вес 1,75), показали после автоклавного запаривания в производственных условиях прочность на сжатие  $145 \text{ кг}/\text{см}^2$ . Известково-песчаные смеси с такой же удельной поверхностью и активностью дают при таком же объемном весе и запаривании в производственных условиях прочность на сжатие  $400\text{—}500 \text{ кг}/\text{см}^2$ . Образцы из мраморного песка, изготовленные при тех же условиях, дали при объемном весе 1,9 прочность на сжатие всего  $34 \text{ кг}/\text{см}^2$ .

В общем можно полагать, что также и вяжущее, образующееся при запаривании смесей из очень прочной, хорошо сформировавшейся кристаллической структуры зернистой  $\text{SiO}_2$  и извести, имеет прочную, возможно и хорошо скристаллизировавшуюся структуру. От активности молекул поверхности зерен зависит скорость и объем автоклавного процесса. Если молекулы на поверхности природного песка по какой-либо причине стали (с точки зрения автоклавного процесса) инертными, то механическое раздробление зерен песка является одной из возможностей получать на их поверхности активные молекулы.

Не вызывает сомнений, что качество извести оказывает воздействие на ход процесса автоклавного твердения известково-песчаных смесей. Также и в этой части не произведено детального исследования. Вообще, в производстве известково-песчаных изделий считается, что чистая кальциевая известь, не говоря уже о некоторых ее технологических преимуществах, дает более прочный

монолит, чем богатая примесями и магнизиальная известь. На основе прочности автоклавных изделий, полученных нами при запаривании из смесей песков и богатых известью сланцевых зол, а также из смесей, приготовленных на базе извести, очень богатой примесями, мы считаем возможным сделать вывод, что воздействие химического состава извести на прочность изделий можно рассматривать как результат суммарного (22) воздействия активной  $\text{CaO}$  и примесей. То есть, прочность изделий, изготовленных из смесей богатых примесями извести и песка, составляет сумму прочности, предсказываемую по активности смеси, удельной поверхности песка, плотности изделий (13), плюс влияние примеси. При небольших активностях смеси и высокой удельной поверхности песка, когда образование прочной структуры изделия затруднено, а также при слабом автоклавном режиме, богатые гидравлическими примесями извести дают большие прочности, чем чистые. Применяя же оптимальную активность смеси, соответствующую удельной поверхности песка, мы получали с чистой известью, при прочих равных условиях, во всех случаях большие прочности. Следовательно, можно полагать, что, независимо от химического состава извести, количество активной  $\text{CaO}$ , определяемое непосредственным титрованием соляной кислотой, при образовании монолита оказывает одинаковое воздействие, независимо от того, введено оно в смесь с чистой или богатой примесями известью. Таким образом вопрос исследования содержащихся в извести примесей и их воздействия сводится к вопросу о добавках смеси.

Влияние тонкости помола негашеной извести на прочность силикатного кирпича изучалось многими исследователями (24, 17). Так как известь при гашении почти всегда достигает большей дисперсности, чем при помоле в обыкновенной шаровой мельнице, то рост прочности на сжатие, наблюдаемый при тонком помоле, получали у образцов, изготовленных параллельно из тонкой и крупной извести, очевидно потому, что в опытах, после гашения извести вместе с песком, известково-песчаные смеси оставались дополнительно недостаточно тщательно перемешанными (24). Трудно предполагать, что механическое размельчение негашеной извести может быть связано с такой активизацией поверхности зерен извести, влияние которой сохраняется и после ее гашения. Здесь, по всей вероятности, весь вопрос сводится к проблеме смешения, связанной с механической технологией.

## 8. Гомогенность смесей

Изучая возможность движения молекул извести, мы уже указывали выше, какое большое значение для обеспечения качества изделия имеет степень смешения или гомогенизации смесей. Необходимо подчеркнуть, что удобосмешиваемость смесей зави-

сит от количества воды, находящейся в смеси. У смесей с консистенцией раствора и у песков, свободных от добавок, лучшая возможная однородность практически достигается сравнительно легко и быстро любым способом смешения, даже при смешении простой лопатой в ящике. При этом исследования структуры достаточно протешанной смеси показывают, что все зерна песка покрываются равномерным слоем мокрой извести. Гомогенизация же полусухих известково-песчаных смесей при 4—10%-м содержании влажности, применяемых в производстве силикатного кирпича и прессуемых силикальцитных изделий, достигается значительно труднее. Производственная практика показывает, что гомогенизация смесей у большинства применяемых агрегатов недостаточна. Так, например, смесительный барабан, лопастный смеситель с горизонтальными или вертикальными валами и другие мешалки этого типа, где скорость продвижения материала относительно небольшая, не обеспечивают степени гомогенизации, необходимой для образования в автоклаве монолита с качественной структурой. Наши соответствующие опыты показали, что обыкновенная растворо- и даже бетономешалка, гарантируя качественное смешение мокрых, с 25% и большим содержанием влажности, известково-песчаных смесей, уже после непродолжительной работы не в состоянии смешивать в достаточной мере полусухие смеси даже в том случае, когда они обрабатываются в мешалке весьма продолжительное время, т. е. 30 мин. и более. Естественно, на удобосмешиваемость оказывает влияние наряду с влажностью, также тонкость извести и песка и свойства их поверхности. Тонкие глинистые пески смешиваются с известью значительно труднее, чем крупные пески с однородным песком. Чем тоньше и текучее гашеная известь, т. е. чем она жирнее, тем легче она смешивается с песком. В общем пушонка смешивается с песком легче и лучше, чем кипелка, даже при весьма тонком помолу ее в шаровой мельнице.

Наши исследования (6, 13, 18, 22, 32) и производственная практика показали, что одним из практически легко осуществимых способов получения хорошо гомогенизированных полусухих известково-песчаных смесей является одновременный пропуск пушонки и песка естественной влажности через соответственно (6) сконструированный дезинтегратор. В таком дезинтеграторе воздушные течения и вихри поддерживают тонкую легкую известковую пыль в взвешенном состоянии до тех пор, пока она плотно пристанет (механически) к поверхности песчинок. Смеси, дезинтегрированные таким образом, не пылятся, и оба их компонента не различимы друг от друга невооруженным глазом.

Трудно сказать, дает ли помол полусухих известково-песчаных смесей в шаровой мельнице такое же качественное смешение сырьевых материалов, как в дезинтеграторе. Так как в дезинтеграторе песчинки освобождаются от естественной цементации и носятся отдельными зернами вместе с частицами извести со

сравнительно большой скоростью через круги пальцев, меняя свое направление несколько раз в долю секунды, то можно полагать, что здесь имеются лучшие предпосылки для получения гомогенной смеси, чем в шаровой мельнице, работающей с относительно небольшой скоростью. Насколько в последней различные тела компенсируют недостатки смещения, обусловливаемые медлительностью движения сырьевых материалов, этого нельзя решить без соответствующего тщательно проведенного испытания.

### 9. Зависимость между оптимальным режимом запаривания и свойствами смесей

В литературе приведены некоторые данные исследований о влиянии объема и продолжительности воздействия потенциала термической энергии в автоклаве при процессе запаривания. Проф. Волженский (1) описывает опыты исследователя Иппаха, в которых прочность образцов на сжатие определялась при варьировании давлений пара в автоклаве от 1 до 16 ати и продолжительности запаривания от нескольких часов до 6 суток. Образцы были изготовлены из смеси 50% молотого песка и 50% извести. Опыты показали, что с увеличением продолжительности запаривания прочность на сжатие повышается лишь до известного максимума, после которого начинается ее снижение. Чем выше температура пара, тем скорее достигается максимум прочности. При температуре  $160^{\circ}\text{C}$  он достигается через 22—24 часа, при  $180^{\circ}$  через 18—20 и при  $200^{\circ}$  через 4—5 часов. Более высокие и более низкие температуры дают меньшие прочности. Результаты опытов проф. Волженский объясняет тем, что возникшее при водотепловой обработке вяжущее механически менее прочно, чем основной материал:

«Поэтому следует предполагать, что с увеличением количества склеивающего цемента между зёрнами, и, следовательно, с утолщением более слабого цементирующего прослойка между ними, прочность образца с известного момента, определяемого всем комплексом остальных свойств, начинает падать» (1, стр. 18). Также и опыты, произведенные РОСНИИМСом (27) по пропариванию известково-песчаных смесей при различной температуре в течение 8 часов, дали несколько аналогичные результаты. При повышении температуры запаривания от 8 до 12 ати прочность образцов возросла более чем вдвое. При дальнейшем повышении давления пара до 16 ати прочность повысилась всего, примерно, на 10 %.

Воздействие температуры на физико-химические свойства известково-песчаных смесей исследовалось также П. П. Будниковым, М. А. Матвеевым и С. И. Юрчиком (28). Образцы запаривались в течение 4 часов под давлением пара 1—15 ати. Было установлено, что увеличение давления пара до 15 ати у образцов,

изготовленных из не содержащей примесей извести, связано с закономерным ростом сопротивления образцов на растяжение. Результаты, приближенно аналогичные вышеприведенным, показали и опыты, произведенные ранее в этом направлении в опытном цехе завода силикатного кирпича «Кварц» (6, 13).

При рассмотрении структуры мы видели, что величина потенциала термической энергии, выражающаяся, как известно, средним диапазоном и частотой колебаний молекул вещества, а также продолжительностью данного уровня потенциала, играет решающую роль в скорости и объеме всего процесса образования монолита. В связи с этим, по нашему мнению, важно понять, что при водотепловой обработке принципиально не имеется никакого минимума температуры, выше которого только начинается монолитизация известково-песчаных смесей. Поэтому можно полагать, что та или иная прочность на сжатие известково-песчаного изделия, например,  $250 \text{ кг/см}^2$ , при том или ином объемном весе, предположим 1,9, должна быть достигаема при любой температуре автоклава, если варьировать свойства смеси (дисперсностью песка, количеством извести, гомогенностью смеси и сырца). По всей вероятности это достигается при водотепловой обработке в паровой камере, без давления, а в случае исключительно высокой дисперсности даже и при твердении во влажной среде при обыкновенной температуре.

На основании вышеприведенного можно прочность известково-песчаных изделий выразить следующей функцией:

$$P = f(a, \beta, \gamma) \dots \dots \dots (11),$$

где

- $P$  — прочность известково-песчаного изделия,
- $a$  — автоклавный режим, т. е. температура и продолжительность запаривания и график выпуска пара,
- $\beta$  — свойства смеси, как дисперсность извести и песка, активность их поверхностей, взаимное соотношение количества извести и песка и т. п.,
- $\gamma$  — структура и плотность отформованного сырца.

Варьируя значения аргументов  $a, \beta, \gamma$ , значение функции  $P$  изменяется от 0 до некоего максимального значения.

В целях изучения этой функции до настоящего времени нами произведены лишь некоторые единичные опыты, давшие сравнительно успешные результаты (6, 13, 31); однако, несомненно, здесь исследователям предстоит еще большая работа.

Таким образом, в технологическом процессе производства известково-песчаных смесей необходимость в автоклавной обработке вызывается характером практически применяемых смесей, и требованием максимальной экономичности производства, соответствующего уровню техники настоящего времени, а не принципиальным отсутствием возможности получения прочных монолитов помимо автоклавной обработки. Однако закономерности эко-

номики производства принадлежат к иной категории, чем физико-химические процессы образования монолита из смесей известия—песка. Они зависят от существующего уровня техники и изменяются вместе с ним. Например, если бы вышеуказанные процессы протекали при обыкновенной температуре в объеме, удовлетворяющем строительно-техническим требованиям, при дисперсности песка, например,  $5000 \text{ см}^2/\text{г}$ , то ясно, что автоклавная обработка обычных смесей дешевле, чем получение песка такой дисперсности в существующих механически раздробляющих размольных агрегатах.

Не останавливаясь подробнее, необходимо подчеркнуть, что при исследовании прочности монолита автоклавный режим, свойства смесей и структуру сырца нельзя рассматривать раздельно. Принципиально каждой смеси и отформованному из нее сырцу соответствует присущий им автоклавный режим, т. е. температура и продолжительность запаривания, при которых изделие достигает своей максимальной прочности.

#### **IV. О МЕТОДИКЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ИЗВЕСТКОВО-ПЕСЧАНЫХ ИЗДЕЛИЙ**

##### **А. Необходимость стандартизации методики исследований**

Исследование прочности и других строительно-технических свойств цементов, как вяжущих, уже давно производится по стандартным методам. У известково-песчаных изделий стандартные методы исследования вяжущего пока еще не разработаны. Не говоря уже о том, что каждое исследовательское учреждение изучает известково-песчаные изделия по своей методике, нередко даже случаи, когда в одном и том же учреждении методика исследования отдельных работников весьма расходится.

Выше мы видели, что проблема вяжущего у известково-песчаных изделий значительно сложнее, чем у цементбетонов. Если в последнем случае вяжущее служит при изготовлении монолита самостоятельным материалом, то у известково-песчаных изделий один из компонентов реакции образования монолита — известь — выдвигается в качестве вяжущего совершенно необоснованно. С таким же правом можно при автоклавном изготовлении известково-песчаных изделий считать вяжущим как песок, так и воду. Именно то, что при известково-песчаных изделиях нельзя рассматривать вяжущее и его свойства раздельно от монолита и его свойств, в одно и то же время в некоторых случаях упрощает обращение с ними, а в некоторых усложняет.

Так как у монолитов из хорошо гомогенизированных смесей мелкого песка и извести отсутствует макробетонная структура, то это позволяет при помощи сравнительно несложных зависимостей предсказывать при одном и том же автоклавном режиме с

большой точностью прочность изделия по простым показателям сырьевых материалов. Вообще в этом случае для предсказания прочности изделий на сжатие достаточно знать величину удельной поверхности песка, взаимное соотношение сырьевых материалов и объемный вес изделий (13).

Но проблема вяжущего таких изделий и его изучение значительно сложнее. Их исследование путем изучения прочности монолита требует строгого учета всех обстоятельств, связанных с образованием монолита. Если пренебречь этим, то отдельные результаты опытов в редких случаях сравнимы между собой, а найти в них общие закономерности почти невозможно. По этой причине стандартизация экспериментальной методики исследований именно известково-песчаных изделий должна особенно плодотворно отразиться на развитии его научной дисциплины.

Рассмотрим важность вопроса на примерах.

Многие исследовательские учреждения, в том числе и РОСНИИМС, пользуются при формовке образцов из известково-песчаных смесей постоянным формовочным давлением  $160 \text{ кг/см}^2$ , и другие —  $200 \text{ кг/см}^2$ . Это обосновывается тем, что револьверные прессы, применяемые в производстве силикатного кирпича, позволяют примерно такие же давления. Но так как на прочность монолита автоклавных известково-песчаных смесей и структуру его вяжущего решающее воздействие оказывает плотность изделий, то, по нашему мнению, весьма важным является формировать образцы до определенного постоянного объемного веса. О качестве образующегося вяжущего и влиянии добавок можно судить на основании прочности образцов, формованных только таким образом. Объем же работы, необходимой при формировании с постоянным объемным весом, характеризует формуемость смеси. Если они прессуются на гидравлическом прессе, то объем этой работы, как показывает практический опыт, зависит также и от скорости формования, в особенности у смесей большей дисперсности и с большим содержанием извести. Это объясняется тем, что быстрое размещение частиц смеси встречает большие препятствия, и расход энергии на выход частиц воздуха из смеси значительно выше при быстром уплотнении смеси, чем при медленном. Так как при прессовании до постоянного объемного веса деформация, независимо от различной скорости прессования, константна, то объем работы, необходимый для формования, определяется максимальным давлением пресса. Если же образцы формируются не до постоянного объемного веса, то часто встречающиеся в литературе слова — образцы прессовались под давлением  $160 \text{ кг/см}^2$  — практически здесь ничего не говорят. При таком прессовом давлении можно получать из одной и той же смеси весьма различные объемные веса. Именно поэтому результаты параллельных испытаний часто не совпадают и трудно толкуемы.

У цементов, где применяется стандартный песок при соотно-

шении вяжущего-песка 1:3, при котором вяжущее уместается в пустотах заполнителя, получают при соответствующем стандарту способе изготовления образца во всех случаях более или менее постоянный объемный вес при любом вяжущем. Поэтому, при исследовании цементных вяжущих на основе стандартной методики, объемные веса образцов, практически, можно не принимать во внимание. У цементбетонных изделий структура вяжущего, т. е. микробетонная структура цементного камня, возникает почти независимо от плотности заполнителя и сравнительно одинаковая и при различной плотности бетонов. Как известно, плотность и структура цементного камня зависят, главным образом, от соотношения цемента и воды, т. е. от водоцементного фактора.

Как мы видели выше, в области известково-песчаных изделий изучение влияния добавок на прочность возможно только в тех случаях, когда при изготовлении образцов были использованы постоянные объемные веса. Практический опыт показывает, что именно добавки воздействуют существенно на сжимаемость смесей. Влияние многих т. н. положительно воздействующих добавок объясняется нецелесообразной экспериментальной методикой. Например, П. П. Будников, М. А. Матвеев и С. И. Юрчик изучали влияние гранулированного силиката натрия на физико-механические показатели изделий. Они изготовляли образцы — восьмерки на стандартной установке для испытания цемента и определяли сопротивление растяжению образцов при различных режимах запаривания (28). Данные о прочности образцов приведены в I разделе табл. 5. Во втором разделе в рубрике «Предполагаемая прочность на сжатие» приведено 10-кратное сопротивление растяжению. Прочности, приведенные в следующей рубрике, вычислены по объемным весам, по методике (13), разработанной в опытном цехе завода «Кварц». При этом за основу были приняты объемный вес, полученный при 0% добавке гранулата, и прочность на сжатие, вычисленная по соответствующему добавке объемному весу.

Вычисления производились по следующей эмпирической формуле (13):

$$\sigma = \sigma_1 + \frac{\sigma_1 + 300}{\gamma_1 - 0,9} (\gamma - \gamma_1), \quad \dots \quad (12),$$

где

$\sigma$  — прочность образца на сжатие при объемном весе  $\gamma$ ;

$\sigma_1$  — прочность образца на сжатие при объемном весе  $\gamma_1$ .

Из данных табл. 5 видно, что при давлении пара в автоклаве 4 и 8 ати, изменения прочности на сжатие, вычисленные по объемным весам, весьма точно сопровождают вероятные действительные изменения прочностей на сжатие, полученные при добавлении гранулата. Так как в опытах 1, 4, 7, 10, 13 применялась одна и та же смесь и равные условия формовки, то полученные почти одинаковые объемные веса вполне вероятны. В опытах 1, 4, 7 мы имеем совпадение расчетных и фактических

№ опыта	Раздел таблицы	I			II	
	Состав смеси	Давление пара при запарива- нии ати	Объем- ный вес г/см <sup>3</sup>	Сопро- тивление растяже- нию кг/см <sup>2</sup>	Предпола- гаемая проч- ность на сжатие кг/см <sup>2</sup> (со- противление растяжен. × 10)	Прочность на сжатие по разработ. на з-де «Кварц» ме- тодике кг/см <sup>2</sup>
1	Смесь + 0% гранулата	1	1,55	3,0	30	30
2	+ 3% „	1	1,80	6,0	60	157
3	+ 5% „	1	1,80	10,5	105	157
4	+ 0% „	4	1,62	3,9	39	39
5	+ 3% „	4	1,78	7,8	78	114
6	+ 5% „	4	1,81	13,7	137	128
7	+ 0% „	8	1,61	6,0	60	60
8	+ 3% „	8	1,83	11,0	110	172
9	+ 5% „	8	1,89	18,0	180	202
10	+ 0% „	12	1,87 <sup>1)</sup>	9,0	90	90
11	+ 3% „	12	1,90	21,5	215	103(257)
12	+ 5% „	12	1,83	31,3	313	74(218)
13	+ 0% „	15	1,84 <sup>1)</sup>	12,0	120	120
14	+ 3% „	15	1,92	31,4	314	156(312)
15	+ 5% „	15	1,97	41,0	410	178(342)

<sup>1</sup> Повидимому здесь случайно произошла ошибка, так как одни и те же смеси при одних и тех же условиях формовки дали различные объемные веса.

показателей прочности. Объемные веса же в опытах 10 и 13 значительно отличаются от предыдущих. Учитывая это, надо полагать, что при определении последних объемных весов допущена ошибка. Предполагая, что фактически в опытах 10, 13 были получены те же объемные веса, что и в опытах 1, 4, 7, т. е. в среднем 1,60, и произведя вышеприведенное вычисление прочности на сжатие, получаем на их основании результаты, близкие к действительным. Прочности, вычисленные на основе этих соображений, приведены в соответствующей рубрике табл. 5, в скобках. В связи с этим возникает вполне законный вопрос — оказал ли или не оказал гранулат кроме придания смесям большей удобоуплотняемости еще какое-нибудь иное воздействие? Однако, если и оказал, то не в такой мере, как полагают авторы. В произведенных РОСНИИМС аналогичных исследованиях (23, 24, 36), где тоже применялось постоянное формовочное давление 160 кг/см<sup>2</sup> при формовании смесей как с добавками, так и без них, к сожалению, не приведены изменения объемного веса. Поэтому произвести аналогичный анализ не представляется возможным.

Особо важное значение для прочности изделий имеет степень гомогенизации смесей. Известно, что смеси, приготовленные из одного и того же песка и извести при одинаковой активности могут дать при одних и тех же условиях формовки и запаривания показатели прочности с расхождением до 100%, в зависимости от различных условий смешения компонентов. К сожалению, пока в исследованиях известково-песчаных изделий также и этому вопросу уделяется мало внимания. При изготовлении образцов компоненты обычно перемешиваются вручную. Следовательно имеется большая доля случайности, что ставит результаты опытов в зависимость от индивидуальных качеств производящих смешение лаборантов. Если условия смешения сырьевых материалов будут стандартизированы, то, несомненно, при параллельных опытах процент совпадающих результатов резко повысится. В опытном цехе завода «Кварц» в качестве равномерной перемешивающей мешалки применяется небольшой лабораторный дезинтегратор, который, наряду с хорошим смешением компонентов, обеспечивает освобождение зерен песка от естественной цементации, практически не размалывая при этом песка.

Из приведенных примеров должно быть ясно, что стандартизация методики исследования автоклавных известково-песчаных изделий является крайне необходимой. Экспериментальная методика, разрабатываемая при этом, должна быть рациональной и должна учитывать специфику образования монолита.

## **Б. Некоторые принципиальные предложения по стандартизации методики исследований**

### **1. Сырье**

По нашему мнению, для охарактеризования песков, применяемых в производстве известково-песчаных изделий, достаточно установить их

- а) химический и минералогический состав,
- б) гранулометрический состав,
- в) объемный вес в плотном и рыхлом состоянии,
- г) величину удельной поверхности.

Для определения показателей первых трех пунктов в стандартах уже имеется не мало вполне приемлемых методик.

Величину удельной поверхности песка можно определять (14, 16) с достаточной точностью, например, по методике, применяемой в опытном цехе завода «Кварц».

Хотя гашение извести в известковое молоко дает наибольшую дисперсность, однако, по нашему мнению, при опытах более целесообразно пользоваться гашеной в порошок гидратной известью, просеянной через сито с отверстиями 0,3 мм (13). К такой извести следует предъявлять следующие требования:

а) содержание влажности — ниже 1%.

б) содержание активной  $\text{CaO} + \text{MgO}$  — не меньше 70%.

Определение влажности такой извести можно производить по выдерживанию ее в термостате при  $105^{\circ}\text{C}$  до постоянного веса; активности — по действующему стандарту.

Так как в производстве известково-песчаных изделий известь и песок играют, в известном смысле, роль вяжущего в образовании монолита, то для оценки их качества следует установить и определить, аналогично установленному у цементов, понятие марки песка и извести.

Для определения марки извести следует пользоваться стандартным песком. Возможно, что для этого пригоден песок, применяемый для определения марки цемента. Маркой извести следует считать прочность на сжатие образцов, изготавливаемых по известному стандартному способу из определяемой извести и стандартного песка. Из сравнения марок извести выясняется воздействие количества и свойств добавок на прочность автоклавных известково-песчаных изделий.

Для определения марки песка следует применять стандартную известь. По нашему мнению, для этого пригодна любая сравнительно чистая известь (активность не менее 98%). В соответствии с этим маркой песка следует считать прочность на сжатие образцов, изготавливаемых известным стандартным способом из стандартной извести и из определяемого песка. Из сравнения марок песка выясняется влияние свойств поверхности зерна песка, его гранулометрического состава и содержащихся в песке примесей на прочность автоклавных известково-песчаных изделий.

Стандартный график запаривания образцов следует установить в окончательном виде лишь после определения оптимального графика запаривания образцов из стандартных песков и извести. Конечно, при этом не следует упускать из виду возможности нашей промышленности, в особенности, максимальное давление пара наших заводских автоклавов.

Что касается воды, то в опытном цехе завода «Кварц» единственным требованием, предъявляемым к ней, является годность ее для питья (16). Это требование, по всей вероятности, не нуждается ни в уточнении, ни в расширении.

## 2. Приготовление смесей

По нашему мнению, смешение смесей с надлежащей для прессования влажностью, требующее весьма эффективных агрегатов, целесообразно производить в установках типа дезинтегратора-смесителя. При стандартизации это необходимо принять во внимание. При стандартизации лабораторного дезинтегратора-смесителя можно либо установить его размеры, воздей-

ствующие на сместительный эффект, либо допустить определение их по формуле (6), указав при этом определенные границы допускаемых отклонений от размеров и связанную с последними величину  $E$ .

Для смешения известково-песчаных смесей литой или вибрированной консистенции можно в некоторых случаях применять также другие, пригодные для этой цели, стандартные лабораторные мешалки.

Все же, по нашему мнению, следует стандартизировать одну лабораторную мешалку, а именно дезинтегратор-смеситель. Увлажнением известково-песчаных смесей, пропущенных через такую установку, можно получать все необходимые для опытов консистенции смесей, при чем добавление воды проще всего производить вручную.

Практика показала, что достаточно равномерное увлажнение известково-песчаных смесей достигается уже небольшим тщательным ручным перемешиванием. Если нет оснований, вынуждающих воздержаться от расширения номенклатуры стандартного лабораторного оборудования для исследований автоклавных известково-песчаных изделий, то для увлажнения смешанных в дезинтеграторе смесей можно пользоваться, по всей вероятности, также лабораторной бетономешалкой.

При смесях, формируемых на гидравлическом прессе, определение количества добавляемой воды следует производить по показателям удобообрабатываемости (33) смеси. При применении стандартных песков и извести нормирование количества добавляемой воды следует производить по максимальным показателям удобообрабатываемости таких смесей. Смеси литой и вибрированной консистенции требуют нормировки нормальной консистенции.

### 3. Формовка сырца-образца

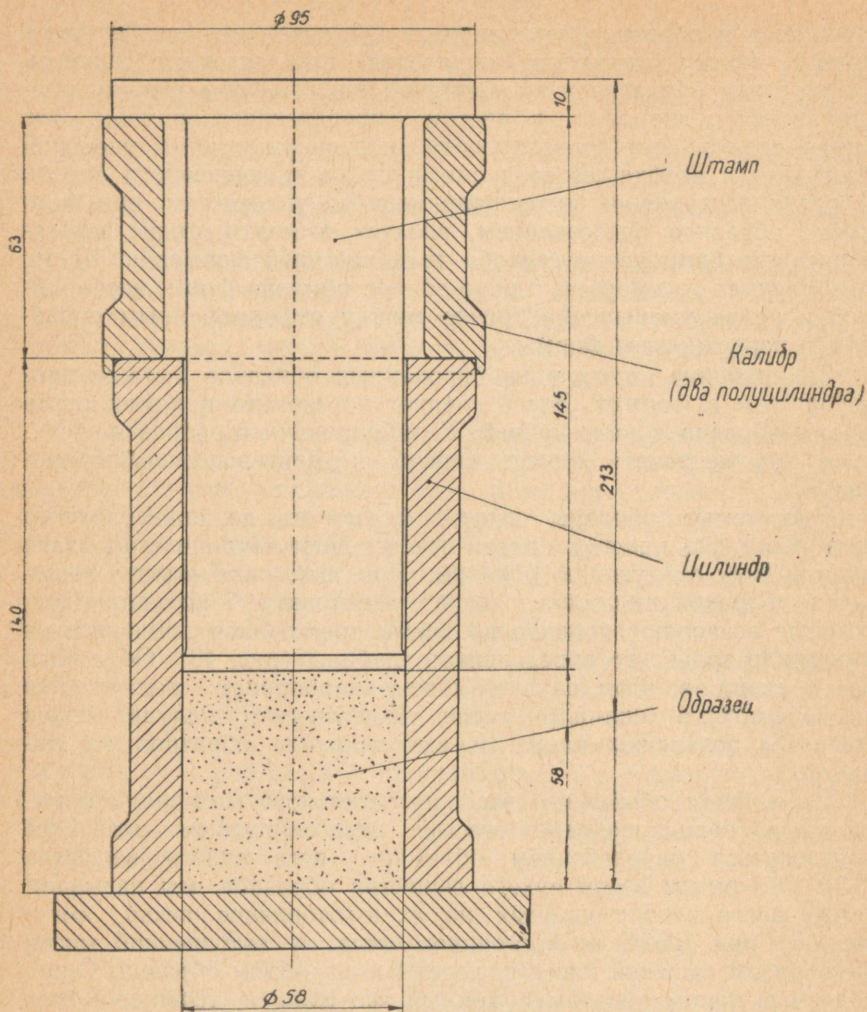
Опыты, произведенные в лаборатории опытного цеха завода «Кварц», выявили, что прочность на сжатие силикальцитных образцов из одной и той же смеси, спрессованных до одинакового объемного веса и запаренных при одном и том же автоклавном режиме, весьма мало зависит от формы и размеров образца (18). Например, прочность на сжатие кубика  $7 \times 7 \times 7$  см составляла  $223 \text{ кг/см}^2$ , и у изготовленного в таких же условиях цилиндра  $\text{Ø } 5,7$  см и высотой равной  $\text{Ø} - 239 \text{ кг/см}^2$ . Эти почти совпадающие результаты вполне понятны, если принять во внимание микробетонную гомогенную структуру силикальцитных изделий, близкую по качеству к структуре металла. Мы нашли средним отношением прочности на сжатие стандартной призмы и кубика 0,86. Так как изготовление цилиндрических форм и самих цилиндрических образцов значительно легче, чем кубиче-

ских, то для образцов, уплотняемых прессованием, следует установить форму цилиндра, определив при этом его размеры. Формование образцов и их выталкивание из форм должно производиться равномерно, в течение определенного времени. Это время следует стандартизировать в зависимости от удельной поверхности находящегося в смеси песка и активности смеси. В целях достижения более равномерного уплотнения при формовке образцов прессованием, следует взвесить также целесообразность применения способа двухсторонней формовки. Кроме того следует рассмотреть также вопрос обмазки форм, необходимой в целях уменьшения трения между отформованным образцом и поверхностью формы.

Запаривание литых и вибрированных образцов должно производиться в формах. Здесь следует установить и нормировать форму образца в виде кубика. У вибрированных образцов следует зафиксировать также способ и длительность вибрирования.

Прессуемые образцы следует формовать до определенного веса. Согласно нашему практическому опыту это целесообразно производить следующим образом. При формовке между поршнем и головкой цилиндра следует установить 2 полуцилиндра, которые позволяют поршню во время прессования продвинуться в цилиндр только до определенной глубины (рис. 13). Объемный вес образца в этом случае можно варьировать количеством помещаемой в цилиндр смеси. Конструкции полуцилиндров (рис. 13) позволяют также и выталкивание образцов из цилиндра.

По данным обширного экспериментального материала опытного цеха завода «Кварц» весьма целесообразным оказалось пользоваться определением объемного веса сухого вещества (13). Объемным весом сухого вещества образцов мы называем сумму весов использованных на их изготовление песка, высушенного при  $105^{\circ}\text{C}$  до постоянного веса, и высушенной таким же образом гашеной извести, деленную на объем образца. Определяемый таким образом объемный вес един и точен во всех случаях, а точность самого определения зависит от точности взвешивания и определения объема. Выше мы видим, что количество воды в образце, остающееся после запаривания, зависит от условий выпуска пара и свойств смесей, и поэтому определение объемного веса по весу запаренных образцов не дает правильных результатов. Количество воды, остающееся в образцах после их высушивания при температуре  $105^{\circ}\text{C}$ , зависит от свойств смесей, из которых образцы сделаны. Так как вода в  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  связана более прочно, чем в образующемся при запаривании вяжущем гидросиликата, то определение объемного веса образцов по весам сухого песка и сухой  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  является всегда более точным, чем определение по весу высушенного или невысушенного запаренного образца.



Форма для изготовления образца  
в собранном виде.

Рис. 13.

В целях выяснения зависимости объемного веса образца от условий высушивания нами был произведен следующий опыт.

Из 5 смесей различной тонкости, активности и содержания влаги были отформованы по 8 образцов из каждой. Влаж-

ность образца-сырца выбиралась соответственно свойствам смеси по показателям ее удобообрабатываемости (33): оптимальная влажность смеси на 25% ниже и на 25% выше оптимальной. Все образцы были отпрессованы на гидравлическом прессе под равным давлением 200 кг/см<sup>2</sup> при достаточной продолжительности времени формования. Содержание влажности смесей определялось их высушиванием при 105°C до постоянного веса. Образцы запаривались в промышленном автоклаве в течение 8 часов под 9—10 ати давлением пара. Через 10 часов после извлечения из автоклава все образцы взвешивались. На одном образце каждой особой серии (особой смеси особой влажности) тут же было произведено испытание прочности на сжатие. Остальные образцы выдерживались в помещении лаборатории и при различных температурах в термостате до постоянного веса. Выдерживание в термостате производилось в продолжение рабочего дня. В конце каждого рабочего дня все образцы взвешивались и лежали до следующего рабочего дня, т. е. 16 часов, в выключенных термостатах. На следующий день образцы высушивались снова и по окончании рабочего дня вновь взвешивались. Когда два следующих друг за другом взвешивания давали равный результат, операции дальнейшего высушивания прекращались. Образцы помещались в эксикатор на CaCl<sub>2</sub>, где они оставались остывать. Затем вновь взвешивались, и этот последний вес считался уже окончательным. У всех образцов разница между этим последним весом и весом последнего определения в горячем состоянии составляла 0,4 г. После определения окончательного веса все образцы помещались в воду таким образом, что в течение первых суток вода покрывала образец на  $\frac{1}{3}$  его высоты, в течение вторых на  $\frac{2}{3}$  и в течение третьих суток покрывала их полностью. Затем с образцов была отряхнута вода, они обтирались и взвешивались. После этого образцы выдерживались в помещении лаборатории до тех пор, пока их вес стал приблизительно равным весу, определенному у образцов через 10 часов после запаривания. Продолжительность этого выдерживания составляла во всех случаях около 10 суток. Затем были произведены испытания их прочности на сжатие. При обработке данных опытов выяснилось, что показатели образцов, спрессованных из одной и той же смеси с различной влажностью, мало отличались от показателей образцов, спрессованных из смесей с оптимальной влажностью. В табл. 6 приводятся поэтому соответствующие показатели только этих последних образцов.

Данные табл. 6 показывают, что при различных смесях объемный вес сухого вещества образца получают высушиванием до постоянного веса при различных температурах. Если у образцов из дисперсной смеси I средний объемный вес сухого вещества 1,83 получают при высушивании до 155°C, и у образцов из смеси II вес 1,72 — при 190°C, то у образцов из более крупных

Смесь для изготовления образца												
1	2	3	4	5		7		9		11		12
Удельная поверхность см <sup>2</sup> /г	Активность %	Влажность %	Температура при высушивании до постоянного веса °С	Объемный вес сухого вещества образца г/см <sup>3</sup>	Содержание воды после высушивания образца до постоянного веса — % от веса сухого вещества	Содержание воды после запаривания образца — % от сухого вещества	Объемный вес образца после высушивания г/см <sup>3</sup>	Водопоглощение образца — % от веса сухого вещества	Прочность образца на сжатие кг/см <sup>2</sup>	Время, израсходован. на достижение постоянного веса при данной температуре, час.		
I	1057	16,8	10,1	24	1,83	+4,76	7,3	1,92	10,4	946	240	
				100	1,83	+1,17	7,4	1,86	15,4	946	112	
				105	1,84	+0,70	8,3	1,86	15,5	979	84	
				110	1,83	+0,73	7,9	1,85	15,8	915	70	
				120	1,83	+0,59	8,4	1,84	16,0	960	63	
				155	1,84	-0,81	9,1	1,83	16,2	784	63	
				190	1,83	-0,88	9,6	1,82	16,8	750	28	
II	628	14,8	9,0	24	1,72	+5,09	7,2	1,80	10,1	645	192	
				100	1,72	+1,97	6,2	1,75	19,1	554	56	
				105	1,72	+1,60	8,2	1,75	19,3	586	56	
				110	1,73	+1,35	8,3	1,75	19,4	586	49	
				120	1,73	+0,76	7,9	1,75	19,5	550	42	
				155	1,73	+0,95	8,4	1,74	19,5	510	35	
				190	1,71	+0,40	9,1	1,72	19,6	510	28	
III	396	12,5	9,0	24	1,86	+1,20	4,8	1,88	11,5	358	192	
				100	1,86	-1,20	5,2	1,83	14,2	339	42	
				105	1,86	-1,60	5,2	1,83	14,5	337	42	
				110	1,86	-1,09	5,1	1,83	14,5	312	42	
				120	1,87	-2,11	5,0	1,83	14,5	398	35	
				155	1,87	-1,86	4,0	1,83	14,4	393	14	
				190	1,88	-1,31	4,3	1,84	14,7	397	14	
IV	288	9,5	8,0	24	1,84	+0,97	3,1	1,86	12,3	306	192	
				100	1,84	-0,50	3,2	1,83	13,1	319	88	
				105	1,84	-0,58	3,5	1,83	13,4	273	21	
				110	1,84	-0,58	3,1	1,83	13,2	285	21	
				120	1,84	-0,79	3,5	1,83	13,2	293	21	
				155	1,84	-0,72	3,9	1,83	13,6	280	14	
				190	1,84	-1,26	3,6	1,82	13,2	306	14	
V	123	7,0	6,0	24	1,77	+0,04	1,3	1,77	14,0	94	192	
				100	1,77	-0,10	1,3	1,77	14,8	91	21	
				105	1,77	-0,67	1,3	1,76	15,0	78	21	
				110	1,78	-0,63	1,1	1,77	14,8	75	21	
				120	1,79	-0,70	1,2	1,77	14,7	78	21	
				155	1,79	-0,78	1,4	1,77	14,8	72	14	
				190	1,78	-0,49	1,4	1,77	14,8	78	14	

смесей III и IV средний объемный вес сухого вещества достигается при высушивании до 100°C, а образцы из смеси V с природной дисперсностью песка приобретают его уже при обычной температуре 24°C. Следует принять во внимание, что во время всех этих операций на вес образца воздействовала также карбонатизация его вяжущего под влиянием находящегося в воздухе углекислого газа. Отсюда следует, что точное определение объемного веса сухого вещества образцов путем их высушивания невозможно, если при этом не принять в расчет соответствующие показатели смеси и карбонатизацию изделий. Из данных таблицы видно также, что методика определения водопоглощения изделий, где для этого образцы ставятся в воду после высушивания их при 105°C до постоянного веса, дает при дисперсных силикальцитных смесях значительно бóльшие результаты, чем тогда, когда образец пропитывается водой до высушивания: разница при II смеси составляла около 100%. Повидимому, уже нагревание до 100°C изменяет структуру вяжущего изделий, в особенности изделий из дисперсных силикатных смесей, в направлении увеличения показателей водопоглощения. Интересно, что при применении обычных смесей, как, например, смеси V, эта разница ничтожна.

Учитывая вышесказанное, в стандарте следует предусмотреть определение объемного веса образцов по методу, принятому в опытном цехе завода «Кварц», т. е. на основе веса сухого вещества. Наш практический опыт показывает, что эффективность сжатия смесей при прессовых давлениях 160 и 200 кг/см<sup>2</sup> соответствует объемному весу вещества в среднем 1,80 г/см<sup>3</sup>.

Вполне естественно, что при определении влажности на основе объемного веса сухого вещества можно получать в некоторых случаях отрицательные результаты. Это случается, если в формуле вяжущего  $x\text{CaO} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  множитель  $x$  больше множителя  $z$  и количество воды, вычисленное по разнице между  $x$  и  $z$  и по молекулярным весам  $\text{CaO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , больше количества свободной  $\text{H}_2\text{O}$ , содержащейся в образце.

Здесь следует обратить внимание на то обстоятельство, что в связи с изменением содержания извести в смесях изменяется также и пористость образцов, формованных до постоянного веса сухого вещества. Это обуславливается различиями в удельных весах сухого песка и сухой извести. Не трудно увидеть, что относительное количество пор в сухом образце выражается следующим образом:

$$S = \left\{ 1 - \left[ \frac{a}{A} \left( \frac{1}{1} - \frac{1}{p} \right) + \frac{1}{p} \right] \gamma \right\} \cdot 100 \quad (13),$$

где

- S — относительное количество пор в образце, %;
- a — активность смеси, %;
- l — удельный вес сухой гидратной извести, г/см<sup>3</sup>;
- p — удельный вес сухого песка, г/см<sup>3</sup>;

$\gamma$  — объемный вес сухого вещества образца;  
А — активность сухой гидратной извести, %.

При исследовании свойств пор изделий и их изменений необходимо формовать изделия с постоянной пористостью, т. е. брать

$S = \text{константу}$ .

По нашему мнению, это совершенно необходимо при исследовании изменяющихся под воздействием различных добавок лиофильности и лиофобности изделий, в особенности же при установлении воздействия добавок, уменьшающих гидрофобность изделий.

Совершенно аналогично стандартизации изготовления образцов для испытаний прочностей на сжатие следует стандартизировать также изготовление образцов т. н. восьмерок, для определения сопротивления на растяжение. Как мы видели, проф. Будников и др. изучали изменение прочности вяжущего в изготовлении известково-песчаных изделий именно при посредстве сопротивления растяжению (28). Соображения, оправдывающие этот метод, не были опубликованы. По нашему мнению, вопрос о том, правильнее ли производить исследования качества вяжущего автоклавных известково-песчаных изделий на основании сопротивления растяжению, или на основании прочности на сжатие, по существу, не ясен. Этот вопрос нуждается еще в детальном исследовании и выяснении.

Можно сказать, что во всех исследованиях за исключением исследований процессов реакций, зависимых от плотности образцов, целесообразно пользоваться сравнительными образцами одного и того же объемного веса сухого вещества. При изучении уплотняемости смесей и зависимых от плотностей процессов следует применять постоянные формовочные давления, варьируя их в требуемом объеме.

#### 4. Запаривание образцов

Наш практический опыт показывает, что запаривание любых образцов, также и формованных из самых дисперсных и активных смесей, не приводит к образованию дефектов, если при поднятии давления пара повышать температуру в автоклаве не быстрее  $1^{\circ}\text{C}$  в минуту, и если остывание при выпуске пара происходит не быстрее  $2^{\circ}\text{C}$  в минуту. При стандартизации это следует принять во внимание.

Вопрос о графике оптимального выпуска пара нуждается в более детальном исследовании и, в случае надобности, также в стандартизации. Так как здесь мы имеем зависимость от свойств смесей и сырца, то при стандартизации это следует учесть.

Поднятие температуры в автоклаве, ее выдерживание и снижение может происходить автоматически при помощи соответ-

ствующего автомата и пневматически открывающихся и закрывающихся вентилях. Один такой автомат уже продолжительное время безупречно работает в заводских условиях, в опытном цехе завода «Кварц» (рис. 14). Требуемый график представляет собой вырезанный из целлулоидного листа программный диск, наружные очертания которого соответствуют желательному графику запаривания. По контуру диска на ролике движется соответствующий рычаг, направляющий работу автомата. Если в лабораториях по исследованию известково-песчаных смесей производить запаривание при помощи такого автоматического приспособления, то форму программного диска следует стандартизировать.

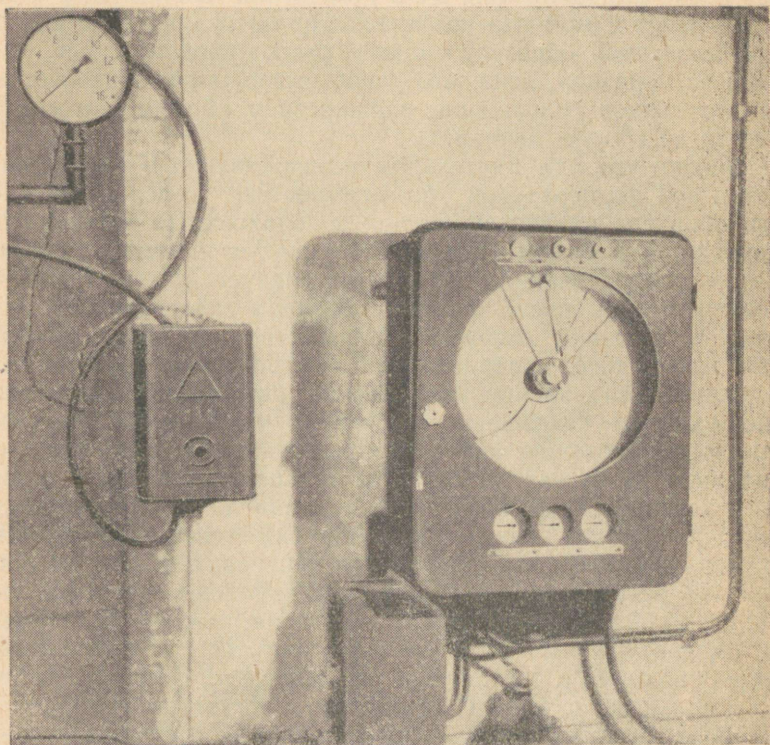


Рис. 14.

При опытах по сравнению качества сырьевых материалов, песка и извести, требуется стандартизация также максимального давления пара в автоклаве (т. е. температура) и его продолжительности. Целесообразно ли при этом придерживаться широко применяемого давления пара в 8 ати в течение 8 часов, является вопросом, требующим дополнительного изучения.

Немаловажное значение имеет также выдерживание образцов до и после запаривания. Наш практический опыт показывает, что даже при длительном выдерживании отформованных образцов до запарки в герметически закрытом сосуде, в котором вода или влажные опилки поддерживают достаточную влажность, прочность их не расходуется с прочностью образцов, помещенных в автоклав непосредственно после формирования. Условия хранения запаренных образцов до определения свойств их прочности сказываются на результатах определения, оказывая значительное влияние на прочность, главным образом, в результате высыхания и карбонатизаций (1, 13). В лаборатории опытного цеха завода «Кварц» определение прочности образцов производится после выдерживания их в помещении лаборатории в течение 24 часов с момента извлечения из автоклава. Так как скорость высыхания образцов зависит как от свойств смеси, так и плотности образцов, ясно, что такое выдерживание не обеспечивает постоянное содержание влажности в образцах, и поэтому является не вполне точным.

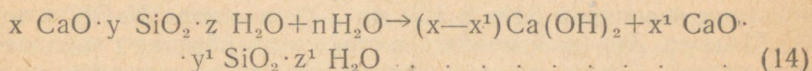
Понятно, что при длительном выдерживании в помещении с константной температурой и влажностью содержание влажности образцов уравнивается с влажностью помещения и уравнивается в самом образце. Это следует принять во внимание при стандартизации. При этом следует учесть также, что непосредственно после изъятия образцов из автоклава на их прочность начинает оказывать воздействие процесс карбонатизации. Кроме того, и параллельно изготовленные образцы могут содержать после запаривания весьма различную влажность, в зависимости от совершенно случайных условий, как, например, от месторасположения капель конденсата на стенках автоклава и спадания их оттуда на образцы во время процесса запаривания. В течение 24-часового выдерживания в помещении содержание влажности таких образцов не успевает уравниваться. Поэтому возможно, что образцы, позволяющие наиболее точное сравнение результатов, получают высушиванием их после запаривания до постоянного веса в вакуумном шкафу, при комнатной температуре. В этом случае следует стандартизировать величину вакуума и постоянную температуру. Во всяком случае, при детальном изучении прочности и структуры автоклавных известково-песчаных изделий, вышеуказанные обстоятельства следует принять во внимание.

## 5. Испытание образцов

Определение показателей механической прочности известково-песчаных изделий, как водопоглощения, морозостойкости и т. п., производится по ГОСТ 379-41, предусмотренному для силикатного кирпича, или аналогично определению цементных и

бетонных образцов. Здесь, по нашему мнению, специфическая стандартизация необходима лишь при определении водопоглощения изделий. Определение следует производить после предварительного выдерживания изделий в воде до состояния насыщения и последующего их высушивания до постоянного веса. Необходимо стандартизировать все методы определения химических показателей изделий, в особенности, определения связанной и свободной извести и растворимой кремнекислоты.

Соответствующее исследование (6), произведенное нами ранее, показало, что в водных растворах также у вяжущего, возникающего при автоклавном запаривании известково-песчаных изделий, процесс гидролиза протекает:



Поэтому, определяя количество свободной извести силикатных или силикальцитных изделий таким образом, как это производится при определении активности известково-песчаных смесей — титрованием суспензии соляной кислотой (анализируемые смесь-вода или смесь — 10% сахарного раствора) при индикаторе ff, получают во всех случаях результат, завышенный против действительного. Опыты показали, что скорость гидролиза находится в зависимости от РН раствора, и что при длительном титровании и достаточном наличии воды можно вытитровать также всю содержащуюся в изделии связанную известь.

Если производить титрование не суспензией, а раствором, полученным от фильтрования выдержанной известное время суспензии, то в части свободной извести можно получить в некоторой мере более верные результаты. Наши соответствующие опыты показали, что количество извести, переходящее в течение известного времени из известково-песчаного изделия в воду, зависит от тонкости порошка изделия и количественного соотношения порошка и воды. При известном соотношении, когда профильтрованный раствор уже не насыщен известью, определенное таким путем количество свободной извести почти равно определяемому по Emley. С уменьшением соотношения порошка и воды известково-песчаных изделий количество растворенной извести увеличивается. Оно возрастает также с увеличением длительности соприкосновения порошка и воды, но довольно медленно. Разница в длительности в несколько часов не оказывает значительного влияния на количество извести, определенное таким образом. Метод Emley, где титрование производится в среде абсолютного алкоголя, значительно точнее метода определения свободной извести известково-песчаных изделий титрованием в водные растворы (в суспензию, сахарный раствор или фильтрат). Все вышеуказанное следует при стандартизации учесть.

Аналитическое определение  $\text{SiO}_2$ , реагировавшей при водотепловой обработке, и отделение ее от части  $\text{SiO}_2$ , не принявшей участие в реакции, т. е. от оставшейся инертной части песка, основывается на том, что кристаллическая  $\text{SiO}_2$  химически более инертна, чем отреагировавшая, которую называют активной или растворимой кремнекислотой. На основе соображений, приведенных детально в сводке соответствующей исследовательской работы (13), мы приняли к применению следующий метод определения растворимой кремнекислоты.

Навеску от 2 до 10 г размельченного в ступке порошка раздробленного образца дигерируют в водяной бане в 100 мл 5—6% раствора соляной кислоты в течение 5 минут. Фильтруют и промывают 20 мл теплой водой. Осадок дигерируют вместе с фильтром в водяной бане в 100 мл 5% раствора  $\text{NaOH}$  в течение 5 минут. Это производится в стакане из обычного лабораторного стекла. Затем раствор фильтруют и промывают осадок 2 раза теплой водой, в количествах по 10 мл. Кремнекислота из слитых фильтратов определяется обычным способом (38, 39). Осадок вместе с фильтровальной бумагой помещается в тигель, высушивается, прокаливается и взвешивается. Таким путем при каждом определении получают количество растворимой кремнекислоты и нерастворимый осадок или количество песка-остатка.

Относительное количество растворимой кремнекислоты в %% от сухой смеси находят у изделий, состоящих только из известки и песка (без добавок), по следующему вычислению (13):

$$\text{SiO}_2\% = \frac{r}{j+r} (100-1), \quad (15)$$

где

$r$  — навеска кремнекислоты,

$j$  — навеска песка-остатка,

$l$  — гашеная известь в %% от сухой смеси.

При таком способе результат определения растворимой  $\text{SiO}_2$  не связан с содержащейся в смеси влажностью и водой, химически связанной в гидросиликате.

При параллельных опытах указанный способ дает совпадающие результаты. Количество растворимой кремнекислоты, получаемой 5-кратным выщелачиванием раствором соды, значительно (примерно в 2 раза) меньше, чем при определении указанным способом. Опыты показали, что в природных, даже мелких песках количество растворимой кремнекислоты, получаемое вышеуказанным способом, незначительно, и поэтому его можно не принимать в расчет. Этот метод и метод, предусмотренный по ГОСТ 5382-50, дают совпадающие результаты (13). При стандартизации все это следует принять во внимание.

## В. НЕКОТОРЫЕ ПЕРСПЕКТИВЫ

Так как из извести и песка можно изготавливать стройдетали более легкие по весу, лучшего качества и дешевле, чем на базе цемента, то всестороннее исследование известково-песчаных изделий имеет немаловажное народнохозяйственное значение. Как видно из настоящего труда, пока еще понимание процессов автоклавного твердения известково-песчаных изделий весьма ограничено, и поэтому рациональное управление ими затруднено. Нельзя, правда, отрицать, что надлежащая подготовка сырьевых материалов в дезинтеграторе является шагом вперед. Но это, несомненно, является лишь небольшой долей среди возможностей воздействия на процессы монолитизации автоклавных известково-песчаных смесей, на протекание их в наиболее благоприятном, рациональном для производства направлении. В процессе твердения использование температуры свыше  $100^{\circ}\text{C}$  в присутствии жидкой воды обуславливает необходимость в автоклавной обработке. Поэтому в настоящий момент силикальцитные смеси могут успешно конкурировать с цементами только в части промышленного производства стройдеталей, изготавливаемых на специальном заводе. Если бы процесс монолитизации протекал при потенциалах энергии, более легко применимых, чем высокие термические потенциалы, то мы имели бы перспективы монолитизации силикальцитных смесей также и в условиях стройплощадки. Целесообразно произвести опыт в этом направлении, хотя бы, например, с аналогичными высокочастотным токам электрическими, или аналогичными ультразвуковым механическими потенциалами энергии. Надо полагать, что одной из возможностей твердения силикальцитных смесей в обычных условиях стройплощадки является резкое увеличение дисперсности смесей.

Например, образцы из известково-песчаных смесей, приготовленные нами в дезинтеграторе тонкого помола, достигли после 28 суток твердения во влажном воздухе при температуре  $+20^{\circ}\text{C}$  прочности на сжатие  $300\text{ кг/см}^2$ . При этом 3% из кристаллической  $\text{SiO}_2$  перешло в растворимое состояние. Интересно в связи с этим вспомнить опыт инж. Напалковой, на который указывает А. С. Разоренов (35). При опыте выяснилось, что кристаллический кварц с размером зерна  $20\text{--}80\ \mu$  после 45-суточного пребывания в известковом растворе не показал почти никакого приращения объема, тогда как тот же кристаллический кварц с размерами зерен  $1\text{--}20\ \mu$  после 20-суточного выдерживания в известковом растворе стал энергично увеличиваться в объеме, и через 45 суток занял почти столько же места, сколько трепел при тех же условиях в течение того же времени.

Отсюда выявляется и другое направление в исследовании возможностей твердения смесей извести-песка-воды в обычных условиях. Если в обычных условиях в присутствии  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и

воды происходит разъедание кристаллической решетки кристаллической  $\text{SiO}_2$  и весьма медленное возникновение геля, и то только при весьма малом размере зерен кристаллического кварца, тогда не будет ли этот процесс происходить в присутствии какой-нибудь другой щелочи более энергично при практически приемлемых дисперсностях и промежутках времени? Ведь известно, что соединения Са и кремнезема не являются единственными возможными вяжущими (25). Не проявляется ли замеченное проф. Волженским (1) каталитическое действие КОН и NaOH лучше всего при твердении в обычных условиях очень мелко размолотых в дезинтеграторе смесей извести-песка? Эти и подобные им вопросы ожидают разрешения до того, когда, если можно так выразиться, «холодный цемент», получаемый при помоле песка и некоторых других химических соединений, станут применять в строительной технике наряду с портландцементом. Если наши ученые уделяют достаточно внимания исследованию этих вопросов, то вне сомнений, они будут разрешены. Но ранее следует понять, что воздействие на протекание автоклавных процессов твердения известково-песчаных смесей посредством добавок, легче реагирующих с известью, чем кристаллический кварц, не всегда является рациональным. К сожалению, за последнее время в технической литературе по вопросам автоклавного производства известково-песчаных изделий имеется много предложений применять всюду именно такие добавки.

Одним из эффективных мероприятий для разрешения предстоящих важных заданий в изготовлении известково-песчаных изделий является стандартизация методики исследований. Это необходимо хотя бы для сравнения результатов исследований тех или других авторов. Кроме того, это сократит также объем публикуемых в литературе отчетов по итогам исследовательских работ, так как в настоящее время для того, чтобы результаты опытов были всеми одинаково поняты, приходится приводить их подробное описание.

Не лишним будет еще раз подчеркнуть, что наряду со всеми добавками и катализаторами, механической подготовке сырьевых смесей принадлежит и сейчас и в будущем значение, которое трудно переоценить.

Наши соответствующие опыты показали, что дезинтеграторная обработка цемента и песков с высоким содержанием глины повышает качество изделий и их прочность до 3 раз. Так как нередко на территории СССР использование свободных от глины песков сопряжено с немалыми расходами по промывке и транспорту, то расширение дезинтеграторного метода на технологию изготовления цементных изделий тоже имеет немаловажное народнохозяйственное значение. Поэтому необходимо в ближайший рабочий план исследователей включить программу соответствующих детальных исследований.

Кроме того, по нашему мнению, следует выяснить, не оказы-

вает ли благоприятное воздействие на образование стеклянной массы подготовка стеклянной смеси в дезинтеграторе. В теории имеются для этого известные предпосылки. Так как в дезинтеграторе-смесителе при применении пальцев из твердого сплава в смеси остается только 0,03% металла от количества пропущенной смеси, то нет оснований опасаться, что содержание железа в стеклянной массе увеличится.

Так как при различных цементах, в особенности в реакциях гидратации портландцемента, возникает свободная известь, то имеется основание полагать, что при запаривании цементных изделий она также обуславливает разъедание кристаллической структуры с поверхности зерен песка и образование вокруг их слоев вяжущего. Именно вследствие углубления микробетонной структуры автоклавные цементные изделия в некоторой мере более прочны, чем твердеющие в обычной температуре, изготавливаемые из одной и той же смеси при тех же условиях формования. Вяжущее цементбетонного изделия, образующееся в автоклаве, должно иметь более равномерный химический состав и значительно большее относительное количество молекул  $\text{SiO}_2$ . Можно полагать поэтому, что кроме повышенных показателей прочности автоклавные цементные изделия должны обладать также и другими лучшими строительно-техническими показателями, в особенности в части коррозиоустойчивости. В общем, при запаривании цементбетонных изделий, по нашему мнению, следует обращать внимание не столько на ускорение процесса твердения, сколько именно на изменение показателей качества продукции.

Наконец, необходимо подчеркнуть народнохозяйственное значение развития производства известково-песчаных смесей в связи с быстрым развитием сельскохозяйственного строительства. Песок имеется почти во всех районах СССР, а применение дезинтеграторного способа позволяет изготавливать качественные строительные материалы и детали почти из любого песка. При этом расход извести (по весу) почти в два раза меньше по сравнению с расходом цемента на изготовление таких же изделий. Принимая во внимание, кроме того, простое оборудование и относительно небольшую стоимость заводов силикальцитных стройдеталей, работающих дезинтеграторным способом, организация таких заводов во многих районах имеет большое значение в экономике народного хозяйства.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Волженский. «Водотермическая обработка строительных материалов в автоклавах». Издательство Академии архитектуры СССР, 1944.
2. Ю. М. Бутт и С. А. Кржеминский. «Пути интенсификации процессов автоклавного твердения известково-силикатных материалов и классификация применяемых для этого добавок», «Сборник трудов» № 2. РОСНИИМС. Промстройиздат, 1953.
3. Ю. М. Бутт и С. А. Кржеминский. «Исследование взаимодействия гидрата окиси кальция с кремнеземом и глиноземом при водотепловой обработке». «Сборник трудов» № 2. РОСНИИМС. Промстройиздат, 1953.
4. Ю. М. Бутт и С. А. Кржеминский. «Теоретические основы ускорения твердения и повышения прочности известково-силикатных материалов путем введения кристаллических затравок». «Сборник трудов» № 3. РОСНИИМС. Промстройиздат, 1953.
5. С. М. Розенблит. «Добавка глины в сырьевую смесь для производства силикатного кирпича». Местные строительные материалы VIII—1947.
6. И. Хинт. «Дезинтеграторный способ изготовления силикатных и силикалитных изделий», Эстонское государственное издательство, Таллин, 1953.
7. В. В. Nekrassov. «Üldine keemia» I ja II. Riiklik Kirjastus «Teaduslik kirjandus» — Tartu, 1947. На эстонском языке.
8. И. А. Киреенко. «Проектирование состава бетона без учета водоцементного отношения». Государственное издательство технической литературы Украины. Киев, 1950.
9. Н. А. Мощанский. «Плотность и стойкость бетонов». Государственное издательство строительной литературы. Москва, 1951.
10. Б. Г. Скрамтаев, Н. А. Попов, Н. А. Герливанов, Г. Г. Мудров. «Строительные материалы». Государственное издательство литературы по строительным материалам. Москва, 1952.
11. Г. В. Куколев. «Химия кремния и физическая химия силикатов». Государственное издательство литературы по строительным материалам. Москва, 1951.
12. Н. Н. Смирнов. «Пески для силикатного кирпича». Государственное издательство литературы по строительным материалам. Москва, 1947.
13. И. Хинт, Х. Киппер. «Дополнительное исследование свойств прочности силикатной массы». Отчет исследовательской работы. Опытный цех завода «Кварц» МПСМ ЭССР — Институт строительства и архитектуры АН ЭССР. Таллин, 1951. Рукопись.
14. И. Хинт. «Некоторые замечания и оценки о методах определения удельной поверхности песка в изготовлении известково-песчаных изделий». Институт С и СМ АН ЭССР, 1953.
15. В. Н. Юнг. «Введение в технологию цемента». Госстройиздат, 1938.
16. Технологические указания по изготовлению силикалитных строительных деталей и временные технические условия». Опытный цех завода «Кварц» МПСМ ЭССР — Институт С и СМ АН ЭССР. Таллин, 1953.

17. **И. П. Гвоздарев.** «Производство силикатного кирпича». Государственное издательство литературы по строительным материалам. Москва, 1951.
18. **В. Рейман.** «Определение технологии и технико-экономических показателей армированных перемычек, балок и лестничных ступеней из приготовленных в дезинтеграторе известково-песчаных смесей». Отчет исследовательской работы. Опытный цех завода «Кварц» МПСМ ЭССР — Институт С и СМ АН ЭССР. Таллин, 1952. Рукопись.
19. **П. П. Будников.** «О получении глинисто-известкового кирпича». Журнал «Строительная промышленность» № 12, 1928.
20. **К. Ф. Яковлев.** «Автоклавный стеновой материал из известково-глиняных масс». Журнал «Местные строительные материалы» VIII. Москва, 1948.
21. **Л. М. Хавкин.** «Добавка глины в шихту при производстве силикатного кирпича». «Сборник трудов» № 2, РОСНИИМС. Промстройиздат, 1953.
22. **И. Хинт, В. Рейман.** «Выяснение возможности применения сланцевой золы в производстве строительных деталей при приготовлении смесей дезинтеграторным способом». Отчет исследовательской работы. Институт С и СМ АН ЭССР. Опытный цех завода «Кварц» МПСМ ЭССР, Таллин, 1951. Рукопись.
23. **С. А. Кржеминский, О. И. Рогачева.** «Сокращение расхода извести в производстве силикатного кирпича и других силикатных материалов и изделий на основе извести». «Сборник трудов» № 4. РОСНИИМС. Промстройиздат, 1953.
24. **С. А. Кржеминский, О. И. Рогачева.** «Исследование влияния тонкодисперсных добавок и тонкости помола извести на свойства силикатного кирпича, изготовленного на основе чистой кальциевой и высокомагнезиальной извести». «Сборник трудов» № 3. РОСНИИМС. Промстройиздат, 1953.
25. **В. Ф. Журавлев.** «Химия вяжущих веществ». Госхимиздат, 1951.
26. **Н. Н. Смирнов.** «Микроструктура силикатного кирпича». Тр. Гос. экс. инст. силикатов, 1926.
27. **Ю. М. Бутт, С. А. Кржеминский.** «Интенсификация процесса автоклавного твердения силикатных материалов на основе извести путем повышения давления насыщенного пара при водотепловой обработке». «Сборник трудов» № 4. РОСНИИМС. Промстройиздат, 1953.
28. **П. П. Будников, М. А. Матвеев, С. И. Юрчик.** «Влияние давления пара на физико-механические свойства силикатного кирпича с добавкой гранулированного силиката натрия». Доклады Академии наук СССР, т. 81 № 2, 1951, стр. 255—258.
29. **С. А. Кржеминский.** «К теории интенсификации процесса автоклавного твердения силикатных материалов на основе извести». «Сборник трудов» № 4. РОСНИИМС. Промстройиздат, 1953.
30. **П. П. Будников, М. А. Матвеев, С. И. Юрчик.** «К теории интенсификации производства силикатных стройматериалов с помощью добавок кристаллогидратов». Доклады Академии наук СССР, т. 84, 15, 1952, стр. 1021—1024.
31. **Э. Сильде.** «Совершенствование общей технологии производства известково-песчаных смесей дезинтеграторным способом». Отчет исследовательской работы. Опытный цех завода «Кварц» МПСМ ЭССР — Институт С и СМ АН ЭССР. Таллин, 1952. Рукопись.
32. **В. Рюютель.** «Разработка промышленного дезинтегратора для производства силикатных и силикальцитных материалов». Отчет исследовательской работы. Опытный цех завода «Кварц» МПСМ ЭССР — Институт С и СМ АН ЭССР. Таллин, 1952. Рукопись.
33. **И. Хинт, Х. Киппер.** «О удобообрабатываемости различных известково-песчаных смесей». Институт С и СМ АН ЭССР — завод силикатного кирпича «Кварц», Таллин, 1951. Рукопись.
34. **А. М. Выдревич.** «Исследования пылевидного кварца с целью установления возможности получения силикальцитных материалов». Отчет исследовательской работы ЛНИИКХ, Ленинград, 1949. Рукопись.

35. **А. С. Разоренов.** «О получении высокопрочных изделий из известково-песчаной массы». Журнал «Строительные материалы», № 5, 1935.
36. **С. А. Кржеминский, О. И. Рогачева.** «Ускорение твердения и повышение прочности силикатных материалов на основе извести». «Сборник трудов», РОСНИИМС № 1, 1952. Промстройиздат.
37. **Е. Probst.** «Handbuch der Zementwaren und Kunststein-Industrie». Carl Marhold Verlagbuchhandlung, Halle. A. S. — 1927. Dritte Auflage.
38. **А. И. Понамарев.** «Методы химического анализа минералов и горных пород». Издательство Академии наук СССР, Москва, 1951.
39. ГОСТ 5382—1950.
40. **Л. Ванаселья.** «Разработка технологии производства и определение технико-экономических показателей силикальцитной черепицы из приготовленных в дезинтеграторе известково-песчаных смесей». Институт С и СМ АН ЭССР — Опытный цех завода «Кварц» МПСМ ЭССР. Отчет исследовательской работы. Таллин, 1952. Рукопись.
41. **И. Кестнер, Р. Отт.** «Разработка технологии производства и определение технико-экономических показателей канализационных труб из дезинтегрированных известково-песчаных смесей». Опытный цех завода «Кварц» МПСМ ЭССР — Институт С и СМ АН ЭССР. Отчет исследовательской работы. Таллин, 1952. Рукопись.
42. **Э. Ныммкюла.** «Разработка технологии и определение технико-экономических показателей ячеистых (пено- и газо-) силикальцитных изделий из приготовленных в дезинтеграторе известково-песчаных смесей». Опытный цех завода «Кварц» МПСМ ЭССР — Институт С и СМ АН ЭССР. Таллин, 1952. Рукопись.

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие . . . . .	3
I О возможности движения молекул компонентов реакций, в частности молекул $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , в процессе образования монолита . . . . .	5
II О структуре монолита . . . . .	18
1. Общие вопросы и вопросы макробетонной структуры . . . . .	18
2. О микробетонной структуре . . . . .	21
3. О структуре вяжущего . . . . .	36
III О свойствах смеси, необходимой для изготовления высококачественных известково-песчаных изделий . . . . .	37
1. Оптимальное количество извести в смеси . . . . .	38
2. Оптимальный объемный вес . . . . .	38
3. Удельная поверхность песка и смеси . . . . .	40
4. Гранулометрический состав песка и смеси . . . . .	41
5. О добавках . . . . .	44
6. О свойствах поверхности сырьевых материалов . . . . .	46
7. О химическом и минеральном составе сырья . . . . .	51
8. Гомогенность смесей . . . . .	52
9. Зависимость между оптимальным режимом запаривания и свойствами смесей . . . . .	54
IV О методике исследований известково-песчаных изделий . . . . .	56
А. Необходимость стандартизации методики исследований . . . . .	56
Б. Некоторые принципиальные предложения по стандартизации методики исследований . . . . .	60
1. Сырье . . . . .	60
2. Приготовление смесей . . . . .	61
3. Формовка сырца . . . . .	62
4. Запаривание образцов . . . . .	68
5. Испытание образцов . . . . .	70
V Некоторые перспективы . . . . .	73
Литература . . . . .	76

Редактор Х. Иоости.  
Технический редактор  
М. Аардма.

Корректоры:  
А. Тихане и Н. Круглова.

Сдано в набор 16 XII 1953.  
Подписано к печати 14 I 1954.  
Тираж 1500. Формат бумаги  
60×92, 1/16. Печатных листов  
5. Учетно-издательских лис-  
тов 4,93. МВ-04825. Типография  
«Коммунист», Таллин,  
ул. Пикк 2. Заказ № 6435.

Цена 2 руб. 50 коп.



2 p. 50 к.

XI

1A-3883,

TÜ RAAMATUKOGU



1 0300 00281143 0