НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ И ПРОЕКТНЫЙ
ИНСТИТУТ СИЛИКАЛЬЦИТА УПСМ СНХ ЭССР

ПОСОБИЕ

ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ, ПРОИСХОДЯЩИХ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ИЗВЕСТКОВО-ПЕСЧАНЫХ СМЕСЕЙ И ИХ АВТОКЛАВНОЙ ОБРАБОТКЕ

ТАЛЛИН • 1962

Kohalkasutatav. ARH

XI
-0595

СОВЕТ НАРОДНОГО ХОЗЯЙСТВА ЭСТОНСКОЙ ССР
УПРАВЛЕНИЕ ПРОМЫШЛЕННОСТИ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ И ПРОЕКТНЫЙ ИНСТИТУТ
СИЛИКАЛЬЦИТА

Для служебного пользования

ПОСОБИЕ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ, ПРОИСХОДЯЩИХ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ИЗВЕСТКОВО-ПЕСЧАНЫХ СМЕСЕЙ И ИХ АВТОКЛАВНОЙ ОБРАБОТКЕ

Бюро технической информации СНХ ЭССР
Таллин 1962

Tartu Riikliku Ülikooli
Raamatukogu
163092

ARHIIVKOGU

Предлагаемый теоретический обзор процессов, происходящих при приготовлении известково-песчаных смесей и их автоклавной обработке является основным материалом при изучении технологии изготовления силикальцита.

Осуществление грандиозной программы промышленного, жилищного сельскохозяйственного, гидротехнического, дорожного и других видов строительства требует резкого увеличения выпуска индустриальных строительных материалов на базе местного сырья.

Таким материалом является силикальцит, который по своим строительно-техническим свойствам не уступает бетону и во многих случаях превосходит его.

Высокие строительно-технические свойства силикальцита позволяют применять его в самых различных областях народного хозяйства. Если в начале своего существования силикальцит применялся только в гражданском строительстве, то изучение его свойств позволило расширить область его применения.

Можно готовить силикальцит с большей, чем у бетона морозостойкостью и большей устойчивостью против корродирующих влияний различных природных условий, что открыло возможность его применения в гидротехническом строительстве. Экспериментальная партия плит, уложенных на откосах канала имени Москвы уже третий год демонстрирует высокие строительно-технические показатели силикальцита.

Устойчивость силикальцита против различных кислот делает его незаменимым в специальном сельскохозяйственном строительстве для силосов животноводческих кормушек и т.д.

Имеется опыт применения силикальцита в промышленном строительстве, в дорожном строительстве в качестве плит покрытий дорожного полотна, защитных столбов, столбов семафорных тяг, поребриков и т.д.

Однако расширение области применения силикальцита и улучшение его строительно-технических свойств возможно только путем дальнейшего изучения и совершенствования его технологии.

Изучение микробетонной структуры силикальцитных изделий показало, что из известково-песчаных смесей возможно изготовлять при автоклавной обработке искусственные монолиты с более равномерной структурой, лучшими строительно-техническими свойствами, чем при изготовлении изделий из смесей песка и цемента, твердеющих при обычной температуре.

При применении обычной технологии изготовления высококачественных известково-песчаных строительных деталей возникал ряд затруднений.

I. В природе зерна песка часто образуют в результате естественной цементации комки различных размеров, которые при смешении известково-песчаных смесей в смесительном барабане или лопастной смесителе не разрушаются, снижая качество получаемых изделий.

2. Обычно зерна природного песка до образования отложений находились долгое время в движении и их грани обкатались, округлились. Известно, что круглозернистый заполнитель не позволяет получать монолиты такой прочности, какую дает материал с остроугранным зерном. Кроме того, круглая поверхность зерна песка оказывается с точки зрения образования монолита, более

инертной, а изготовление качественных строительных материалов из такого песка более затруднительным.

Применение в качестве помольного агрегата шаровой мельницы или вибромельницы не улучшает геометрической формы зерен песка. Обработка же песка в дезинтеграторе под действием мощных, быстро следующих друг за другом ударов, обеспечивает получение зерен острогранной формы.

3. Поверхность зерен песка обычно бывает покрыта оболочкой из солей, препятствующей соединению извести и песка и эти пески не являются достаточно активными при образовании монолитов с высококачественной структурой. При помоле в дезинтеграторе зерна песка раскалываются, обнажая свежие активные поверхности, активно реагирующие при запаривании с известью.

4. Большинство песков в период образования геологических отложений в некоторой мере отсортировалось под влиянием различных природных условий и приобрел тем самым однородный гранулометрический состав. Известково-песчаные изделия из таких песков остаются непрочными даже при значительном количестве вяжущего, так как при увеличении содержания извести сверх оптимального, лишняя известь, не находясь в непосредственной близости к поверхности зерен песка, не имеет возможности вступить в соединение с песком.

Получаемый при помоле песка в шаровой и вибромельнице продукт содержит зерна одинаковой величины, т.е. такие помольные агрегаты мало улучшают гранулометрический состав песка. В дезинтеграторе даже самые однородные по гранулометрическому составу пески приобретают подходящую гранулометрию для изготовления высококачественных изделий.

5. Так как при автоклавном твердении реакция образования монолита может происходить только через поверхность зерен песка, то в смысле как полноты реакции, так и ее скорости, чрезвычайно важное значение имеет величина общей поверхности песка, т.е. его удельной поверхности. Нередко природные пески содержат относительно небольшое количество мелких частиц, и поэтому изготовление из них высококачественных строительных материалов связано с трудностями.

6. Произведенные нами опыты и промышленная практика применения дезинтеграторного способа указывают на большое воздействие на ход реакции и на качество изделий как дисперсности извести, так и взаимной близости ее и зерен песка. Исследования показывают, что если частицы извести находятся на большем, чем 0,2 мм расстоянии от поверхности зерен песка, то при обычных автоклавных режимах между ними монолитизации не происходит. Одновременная обработка в дезинтеграторе песка и извести обеспечивает получение гомогенных смесей, обусловливающих получение высококачественных изделий.

При дезинтеграторном способе производства известково-песчаных изделий песчинки освобождаются от естественной цементации, от зерен откалываются осколки, образуя новые свежие поверхности, зерна становятся острогранными, а гранулометрия более удобоуплотняемой. После дезинтеграторной обработки зерна песка становятся более прочными и их структура менее дефектной, что особенно важно для изготовления прочных, высококачественных известково-песчаных изделий. Образующиеся в дезинтеграторе воздушные потоки носят тонкую известковую пыль во взвешенном

состоянии до тех пор, пока она не пристанет к поверхности зерен песка. Таким образом известь механически связывается с поверхностью зерен песка и различить отдельные компоненты невооруженным глазом невозможно. Исследования показали, а производственная практика подтвердила, что качество дезинтегрированных смесей стабильно, а прочность на сжатие изделий можно сравнительно точно вычислять по соответствующим расчетным формулам.

Установлены определенные зависимости между свойствами смеси /дисперсность извести и песка, гомогенность смеси, взаимное соотношение количеств извести и песка и т.п./, структурой и плотностью отформованного сырца, автоклавным режимом /температура и продолжительность запаривания при максимальной температуре, скорость впуска и выпуска пара/ и прочностью изделий. Имея первые показатели, можно вычислить последний, т.е. прочность на сжатие.

Так как при обработке в дезинтеграторе песок приобретает новый, определенный технологическими параметрами дезинтегратора генезис, то качество дезинтегрированного песка не зависит от его природных свойств и происхождения, что подтверждается исследованиями около тысячи песков различных месторождений Советского Союза и зарубежных стран, которые все оказались пригодными для производства силикальцита.

Кроме того, были испытаны также лёссы Средней Азии и Китая, барханные пески Сахары и пуццоланы из Италии, которые также оказались пригодными для производства строительных деталей дезинтеграторным способом.

Приготовленные в дезинтеграторе силикальцитные смеси можно формовать прессованием, вибрированием,

трамбованием, центрифугированием, вибропрессованием, методом силового вибропроката, литьем и т.д.

Прессуемые образцы из смесей, приготовленных в дезинтеграторе высокой степени активизации, после твердения в автоклавах достигают прочности до 2500 кг/см^2, образцы из ячеистого силикальцита объемного веса 1000 кг/м^3 обладают прочностью более 400 кг/см^2 и объемного веса 600 кг/см - 140 кг/см^2.

Структура плотно отформованных монолитов гомогенна, напоминает структуру лучших горных пород, они морозостойки /более 400 циклов/ и по долговечности превышают лучшие гидротехнические бетоны.

Результаты исследований и промышленная практика позволяют считать, что дезинтеграторный способ в настоящее время является единственной известной возможностью производства высококачественных, стабильных по качеству и дешевых известково-песчаных / в том числе и ячеистых/ строительных материалов на базе почти любого песка.

Кроме того, вышеуказанные силикальцитные детали дешевле аналогичных цементо-бетонных.

Низкая стоимость силикальцита обусловливается крайней простотой его технологии, а также широкой распространенностью и дешевизной необходимых для его изготовления сырьевых материалов.

Ознакомление с основами технологии и процессами, протекающими при приготовлении известково-песчаных смесей и их автоклавной обработке должно способствовать развитию более широких исследований в области производства силикальцита и скорейшему разрешению вопросов жилищного, промышленного, сельскохозяйственного и других видов строительства.

ПРОЦЕССЫ, ПРОИСХОДЯЩИЕ ПРИ ПРИГОТОВЛЕНИИ ИЗВЕСТКОВО-ПЕСЧАНЫХ СМЕСЕЙ И ИХ АВТОКЛАВНОЙ ОБРАБОТКЕ

Канд.техн.наук И.А.Хинт

I. Существующие точки зрения на процессы автоклавного твердения известково-песчаных изделий.

В 1866 году Г.Э.ван Дербург /I,2/ в описании полученного им патента указывал, что известково-песчаные смеси, находящиеся в условиях, при которых между известью и песком происходит химическое взаимодействие, лучше всего твердеют в условиях, исключающих карбонизацию. С этой целью им рекомендовалось производить тепловую обработку изделий в среде, свободной от углекислого газа. Для этого сырец помещали в нагретые камеры или устанавливали между рядами сырца трубопровод с горячим воздухом или паром. При этом, по его мнению, в результате химической реакции, протекающей между песком и известью, должны были образовываться силикаты кальция. Эта точка зрения была признана почти всеми исследователями, первыми занимающимися изучением процессов автоклавного твердения силикатных материалов.

Проф.В.Михаэлис /I/ объяснил твердение изделий образованием гидросиликатов. Он в своем патенте писал: „Я тщательно перемешиваю песок и гид-

рат извести, формую смесь и подвергаю ее непосредственному влиянию пара высокого давления при температуре 180-300°. По истечении нескольких часов я таким путем получаю гидросиликат извести и благодаря ему атмосферо- и водостойкую массу".

Проф.В.И.Курдюмов /3/, рассматривая состав цементирующего вещества в силикатном кирпиче, указывает, что процесс твердения в этом материале является результатом образования карбоната кальция вследствие взаимодействия гидрата окиси кальция с углекислым газом воздуха. Он сделал предположение, что твердение силикатного кирпича в автоклаве сопровождается также и кристаллизацией гидрата окиси кальция, связывающей песчинки друг с другом в каменевидное тело.

Первым ученым, детально изучавшим химические процессы твердения силикатного кирпича, был М.Глазенап /4,5,6/. Он экспериментально доказал, что под влиянием извести часть SiO_2 становится растворимой. При этом он нашел, что с повышением давления пара и количества извести возрастает количество растворимой SiO_2. Он установил, что применение мелких песков сопровождается образованием большего количества растворимой SiO_2 и объяснил это явление большей поверхностью песка, участвующей в реакции. В результате своих исследований Глазенап выдвинул следующую теорию твердения силикатного кирпича /7/:

В связи с безусловной необходимостью присутствия жидкой воды для образования гидросиликатов можно предложить следующую теорию твердения.

Известь действует на кварц только в виде растворенного в воде гидрата окиси кальция. Степень

концентрации насыщенного раствора извести зависит от величины давления пара и температуры запаривания. Частицы извести выпадают из насыщенного раствора, обволакивают поверхность зерен песка и соединяясь с SiO_2 ,образуют твердый гидросиликат. В свою очередь новые порции твердых частиц гидратной извести переходят в раствор до его насыщения. Два этих процесса протекают одновременно; при этом вода является посредницей для перехода извести в такую форму, которая позволяет принимать участие в реакции. Интенсивность этого процесса, происходящего в атмосфере водяных паров, возрастает с ростом температуры и давления. Но слой гидросиликата кальция, скопляющийся на поверхности зерен песка, в свою очередь препятствует влиянию гидратной извести тем больше, чем толще этот слой. Поэтому вся известь никогда не переходит в гидросиликат кальция.

Исследования Глазенапа позволили улучшить качество силикатных материалов за счет применения более высоких давлений пара и более мелких песков. Но они не дали полной характеристики вяжущего и состава гидросиликатов кальция. Увлечение успешными результатами, достигнутыми в химии цементов, доказавшими наличие гидросиликатов кальция в цементном вяжущем, привело к попыткам доказать наличие таких соединений и при химических процессах, протекающих в процессе запаривания силикатного кирпича.

Было сделано много микроскопических наблюдений в тонких шлифах, имевших цель зафиксировать кристаллический характер новообразований в силикатном кирпиче. Ф.Ринне /8/, наряду с известковым шпатом / кристаллической $CaCO_3$/ обнаружил мелко-

зернистую, мелкочешуйчатую массу, состав которой выяснить ему не удалось.

Х.Хирш /9/ изучал тонкие шлифы из силикатного кирпича, изготовленного по различным технологиям, и не нашел никакой разницы в кирпиче, изготовленном по барабанному, силосному и гидратному способам. При рассмотрении шлифов он предполагал найти гидросиликаты кальция, считая, что образование кристаллических гидросиликатов кальция проходит через коллоидную промежуточную стадию.

Т.Р.Эрнест /IO/, основываясь на результатах химических анализов, пришел к выводу, что силикатное вяжущее должно состоять главным образом из $CaSiO_3 \cdot H_2O$. Для определения растворимого кремнезема, связанной и свободной извести он кипятил размельченный силикатный материал в разбавленной соляной кислоте, /опыты других исследователей показали невозможность получения таким способом правильных результатов/ /II/. Произведенные Эрнестом петрографические исследования с помощью поляризационного микроскопа показали, что новообразования непрозрачны, как и кварц. Если бы это вяжущее и состояло из кристаллов, то они были бы настолько малы и так плотно размещены, что не позволили бы себя рассмотреть. Эрнест полагал, что при применении весьма размельченных сырьевых материалов и смесей, уплотненных прессованием, в новообразованиях имеются кристаллы с двойным преломлением, но вследствие малых размеров кристаллов ему не удалось определить их оптические показатели.

Э.Ледюк /I2/ считал, что в химическом составе новообразований связанная известь и двуокись кремния должны находиться в соотношении I:I, что соответствует метасиликату кальция.

По данным В.Давила /I3/ силикатный кирпич твердеет в результате уплотнения коллоидного гидросиликата, а происходящие при этом процессы аналогичны твердению цемента.

К.Г.Дементьев /I4/ заметил, что прочность кирпича при нагревании до температуры 400° увеличивается. Это явление также объяснялось уплотнением коллоидных гидросиликатов кальция.

Ф.Гриме и Г.Э.Бесси /I5/, проводя рентгенографические исследования продуктов взаимодействия CaO и SiO_2, не смогли установить наличия в новообразованиях гидросиликатов кальция. Авторы этих работ показали, что связанная с SiO_2 окись кальция переходит под действием CO_2 в известковый шпат. Карбонизация изделий сопровождается I0-20 процентным приростом прочности.

Н.Н.Смирнов считает /I6,I7/, что „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 вглубь зерен кварца, а нередко и без трещин появляются внутри их. Разъедание иногда происходит слоями. Зерна полевых шпатов не разъедаются почти или совершенно, а остальные материалы сохранили во всех изученных образцах полную свежесть контуров...Чешуйки не могут принадлежать $Ca/OH/_2$... Предположение, что чешуйки принадлежат гидросиликату, гораздо лучше подтверждается наблюдениями".

Б.Косман /I8/ полагает, что при высоких тем-

пературах и давлениях SiO_2 под действием извести разлагается, и образуется гелеподобная коллоидной SiO_2, вступающая с известью в прочное соединение. SiO_2, соединяясь с водой, дает два основных соединения - ортокремнекислоту /H_4SiO_4/ и метакремнекислоту / H_2SiO_3 /. Соответственно возникает ортосиликат кальция /Ca_2SiO_4 /и метасиликат кальция /$CaSiO_3$ /. Химическое действие извести на зерна песка зависит от величины, округленности или остроугранности зерен, от характера воздействий, которым подвергались поверхности зерен песка, и от того, молот ли песок или нет. Положительное влияние помола на взаимодействие извести с песком Косман приписывает возникновению в результате помола более выраженной остроугранной формы зерен.

Ф.Хундесхаген /I9/ исследовал строение силикатного кирпича под микроскопом, пользуясь методом изменения окраски индикаторов. Он нашел, что новообразования представляют пенообразную мелкопористую застывшую массу геля, которая полностью окружает все зерна песка и может содержать частицы извести различного размера. Исследование показало, что слой, окружающий и изолирующий зерно кварца, находящийся близко к поверхности зерна и окрашиваемый действием метиленового голубого, состоит из кремнекислоты, свободной от извести, с небольшим содержанием воды.

Х.Ипах /20/, изучавший зависимость прочности силикатного кирпича от продолжительности и температуры запаривания, сделал вывод, что при твердении происходят два противоположных процесса: повышающий и снижающий прочность. Он полагал, что повышение прочности сопровождается приростом мас-

сы геля, падение же прочности вызывается кристаллизацией массы геля в гидросиликате кальция.

В.Э.Флинт /2I/ производил синтез многих гидросиликатов кальция гидротермическим способом. На рентгенограммах проб силикатного кирпича, запаривавшегося длительное время, были обнаружены дополнительные линии. Однако при этом ни одна из линий не совпадала с линиями синтезированных гидросиликатов кальция. Гидротермические синтезы гидросиликатов кальция производились многими исследователями. При этом применялись хорошо гомогенизированные сырьевые материалы высокой дисперсности, продолжительное время запаривания, высокие температуры и давление пара.

Х.Сенармонт /22/ при многократном нагревании обычной желатинообразной кремнекислоты под высоким давлением пара при температуре 350° добился образования в ней микроскопически малых кристаллических поверхностей.

С.Нагай /23/ производил запаривание известково-песчаных смесей при обычном давлении пара и температуре в течение различного времени. В результате химического анализа запаренных образцов он пришел к выводу, что новообразования должны содержать в себе $CaO.\ SiO_2.n\ H_2O$ и $3\ CaO.\ 2\ SiO_2.nH_2O$

В.Е.Флинт /2I/ считает вероятным, что новообразования при взаимодействии CaO и SiO_2 прежде всего должны состоять из гидросиликатов кальция $IO\ CaO\ .\ 5\ SiO_2\ .\ 6\ H_2O$.

Гидротермический синтез гидросиликата кальция при температуре 470° в присутствии раствора $CaCl_2$ был впервые произведен М.Шлэпфером и П.Нигли /24/. Они считали, что микроскопически можно установить

возникновение 2 CaO .SiO_2 . H_2O. Но без присутствия $CaCl_2$ образования кристаллических продуктов не происходило.

В.Келер /25/ нагревал в стальной бомбе смеси CaO, SiO_2 и H_2O с различным молекулярным соотношением. При меньших температурах не возникало никаких кристаллических форм, наряду с неизменившимся материалом можно было заметить лишь аморфный продукт. Трехсуточное нагревание при температуре 220^0 приводило к образованию игольчатых кристаллов.

Бесси /26/ пришел к выводам о том, что состав и структура новообразований зависят главным образом от свойств песка. Соотношение связанных молекул извести и SiO_2 находится в пределах 0,97-I,77. Новообразования могут состоять из гидросиликатов гелеобразного или кристаллического вида, в большинстве же случаев имеются и те и другие. Степень кристаллизации зависит от количества образовавшегося геля, а последнее - от тонины помола песка и активности поверхности его зерен. Отношение связанной CaO к SiO_2 в кристаллическом гидросиликате кальция больше, чем у гелеобразного гидросиликата кальция. Если в реакции принимают участие пески, содержащие SiO_2 в аморфном виде, то возникновение новообразования происходит в 5 раз быстрее, чем при взаимодействии с кристаллической SiO_2.Сохранение постоянства объема при высыхании зависит от количественного соотношения между коллоидной и кристаллической формами новообразований. Чем больше кристаллического гидросиликата кальция, тем меньше сокращается объем силикатных материалов при высыхании. На этом основании качество

силикатного кирпича зависит от находящегося в нем количества кристаллического гидросиликата кальция. Однако этому положению противоречат исследования Ипаха /20/. Сравнить же результаты этих исследований нельзя, т.к.Ипах исследовал смеси, содержащие 50% CaO, а Бесси 5-8% CaO. В своих исследованиях Бесси приводит прочности на единицу растворимой SiO_2, Ипах же оперирует абсолютными прочностями.

Ю.М.Бутт и С.А.Кржеминский /27/ разделяют добавки к силикатным материалам на шесть групп: I-я группа - ускорители процесса образования гидросиликата кальция: NaOH, KOH, Na_2SO_4, K_2SO_4, KCl, NaCl, $CaCl_2$, Na_2CO_3, K_2CO_3, $NaNO_3$, Na_2SiO_3 и др. 2-я группа - активные тонкодисперсные добавки: трепел, диатомит, опока, вулканический пепел, туф, пемза, трасс, глинит, пылевидный кварц, глины, лесс, доменные шлаки, сланцевые золы и др. 3-я группа- кристаллические затравки: бой силикатного кирпича, силикальцит, кристаллический гидрат окиси кальция, кристаллический карбонат кальция, кристаллические гидросиликаты и др. 4-я группа- уплотняющие тонкодисперсные добавки: известняк, доломит и др. 5-я группа- поверхностно-активные добавки: сульфитно-спиртовая барда, соли лигно-сульфонатных кислот, омыленный древесный пек, мылонафт и др. 6-я группа- комплексные добавки. Как показали наши ранние исследования, благоприятное воздействие многих из перечисленных добавок выражается в улучшении свойств формуемости смесей /28/. Образцы, формуемые при равных формовочных давлениях с применением добавок, дают более высокие плотности и прочности. Образцы, полученные из гидрата окиси кальция и кристаллического кремнезема, обладают большей прочностью, чем об -

разцы из гидрата окиси кальция и аморфного кремнезема /29/. Оптимальное количество добавок рекомендуется устанавливать лабораторными опытами /30/. Имеются опыты, показывающие, что введение в состав известково-песчаных образцов добавок молотого силикатного кирпича или силикальцита по сравнению с таким же количеством молотого песка дает значительно более прочный материал /3I/. Эти опыты производились при одинаковом формовочном давлении /I60 кг/см^2/, однако плотности образцов не фиксировались, поэтому трудно установить, в какой мере полученные результаты связаны с улучшением формуемости смесей, и являются ли они следствием применения добавок. И.А.Фальков считает /32/, что в производстве силикатного кирпича в качестве добавок лучше всего использовать глины и трепелы, применение же молотого песка может оказаться целесообразным только при очень плохом качестве песков. Положительный эффект применения добавок объясняется увеличением количества гидросиликатов кальция /33-38/. Высказываются мнения, что добавки снижают расход извести /39/. Химические, петрографические, рентгенографические и термографические исследования Бутта и Парамбетова /40/ показали, что автоклавное твердение известково-глиняных образцов и образцов, изготовленных на основе лессовидного суглинка, связано с образованием гидросиликатов и гидроалюминатов кальция. По мнению авторов, наиболее вероятный состав этих новообразований - 3 CaO . 2 SiO_2 . 3 H_2O и 3 CaO . Al_2O_3 . 6 H_2O. Гидроалюминат кальция является менее прочным цементирующим компонентом, чем гидросиликат кальция. Авторы полагают, что образование гидроалюминатов кальция протекает и при сравнительно низких температурах

пара - I00-I20°.

Детальный обзор видов гидросиликатов кальция, полученных при различных температурах, дает Х.Ф.Тэйлор /4I/. Эти данные приведены на рис.I.

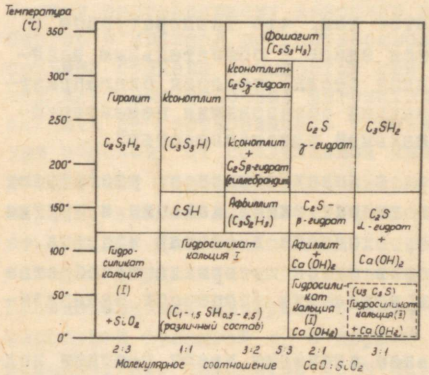


Рис.I. Продукты гидротермических реакций в одной системе CaO- SiO_2- H_2O (C = CaO; S = SiO_2; H = H_2O).

Рассмотрение реакций в системе CaO - SiO_2 H_2O приводится также Ю.М.Буттом и Л.Н.Рашковичем /42/. Ю.М.Бутт /43/ считает, что однокальциевые гидросиликаты образуются в том случае, когда $Ca/OH/_2$ практически прореагировало полностью, а соответственно двухкальциевые гидросиликаты - когда осталось значительное количество свободной, непрореагировавшей $Ca/OH/_2$. При этом новообразования представляют собой, в основном, гелеобразную массу, находящуюся в начальной стадии кристаллизации, ее показатель преломления увеличивается с увеличением размеров зерен кварца и с увеличением соотношения C/S (C-CaO; S- SiO_2) . При высоких соотношениях C/S /достигающих I,5-2,0/, наблюдается кристаллизация геля с появлением кристаллов в точечной форме, а также хорошо дифференцированных игольчато-пластинчатых кристаллов двухкальциевого гидросиликата 2 CaO . SiO_2 . H_2O (A).

На работы в области известково-песчаных материалов, проводившихся в СССР, заметное влияние оказали теоретические взгляды проф.А.В.Волженского, коротко приведенные ниже /44/:

...„Достаточная эффективность автоклавной обработки обусловливается тем, что температурное воздействие сочетается здесь с обязательным наличием в материале водной среды, которая благоприятствует протеканию реакции образования цементирующих 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 отсутствии пара происходило бы немедленное испарение воды, высыхание материала и полное прекращение реакций образований 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 Пфафф, Делесси наблюдали явственное растворение кварца в воде уже при температурах 18-100°. При более высоких температурах он еще в большей мере подвержен растворяющему действию воды /Специя, Кенигсбергер и Мюллер/, 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 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 OH'.

Чем выше температура, чем мельче песчинки и, следовательно, больше реагирующая поверхность их, и чем легче разложима данная модификация кремнезема, тем скорее протекают процессы взаимодействия между SiO_2 и CaO при одной и той же концентрации OH'-ионов. Количество же последних определяется концентрацией $Ca/OH/_2$ 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 OH. Они гидратируют инертные молекулы SiO_2 и тем делают их способными к последующим

реакциям с ионом Ca^{++}..."

Положения, высказанные проф.А.В.Волженским, в основном совпадают с исследованиями М.Глазенапа. Оба автора полагают, что образование цементирующего вещества при запаривании в автоклаве известково-песчаных смесей протекает в жидкой фазе, где $Ca/OH/_2$ принимает участие в реакции в виде водного раствора. При этом считается, что свобода движения молекул компонентов в такой реакции равна свободе движения молекул в реакциях, протекающих в водных растворах.

Делались попытки объяснить процессы автоклавного твердения известково-песчаных материалов вне связи с образованием гидросиликатов кальция и их кристаллизацией. Михаэлис /45/ полагал, что при запаривании известь и песок частично диспергируются. После отдачи воды новообразование /дисперсоид/ твердеет. Б.Кригер /46/, изучая вяжущее силикатного кирпича, нашел его стекловидным. Серьезные сомнения в теории твердения известково-песчаных изделий, объясняющей процесс твердения за счет образования кристаллических гидросиликатов кальция, были высказаны автором /28/. Ф.А.Хэнглейн и Л.Рейтер /2/ считают, что автоклавное твердение известково-песчаных материалов может происходить в результате двух процессов:

I/ Образования вяжущего, состоящего из неорганических макромолекул / имеющих в смеси коллоидные глиноминералы и свежеобразованные полисиликаты кальция/;

2/ Возникновения ионных связей, в основном мостиков кальция между отдельными макромолекулярными элементами вяжущего и между вяжущим и заполнителем

/ силикаты и песок/.

Э.Мюллеру /47/ в своих исследованиях также не удалось доказать наличия в новообразованиях гидросиликатов кальция.

Имеющиеся на сегодня теоретические познания процессов автоклавного твердения известково-песчаных материалов и образующихся при этом новообразований еще не дают исчерпывающих ответов на многие вопросы, выводы же некоторых исследователей противоречат друг другу. Последнее в значительной мере объясняется применением в экспериментальных работах различных сырьевых материалов и смесей и различной методики опытов.

Внимание большинства исследователей обращено на поиски в составе новообразований гидросиликатов различных видов. Отыскиваются присущие им кристаллические поверхности и исследуется, не совпадает ли какая-нибудь линия рентгенограммы с линией синтезированного гидросиликата. Ни кристаллические поверхности, ни линии рентгенограмм не связываются с физико-химическими показателями материала. Изучая состав цементирующего вещества, не обращается должного внимания на динамику его образования и на анализ условий, в которых происходит слияние зерен песка в монолит.

Проф.А.В.Волженский /48,49/ одним из первых четко объяснил роль пара в процессах, из которых состоит "запаривание".

Еще мало изучена и зависимость сущности процессов монолитизации и возникающих при этом новообразований от различных технологических факторов. Ясно, например, что примеси, вводимые в смесь вместе с природным песком и известью, могут существенно изменять структуру новообразований по сравнению со

структурой, получаемой в опытах с компонентами не содержащими таких примесей.

2. Возможность движения компонентов в процессах, происходящих при образовании известково-песчаного монолита.

Известно, что при изготовлении силикатного кирпича и других известково-песчаных изделий даже при очень длительном запаривании в монолите остается известь в свободном состоянии, а песок переходит в растворимое состояние лишь в небольшом количестве. В зависимости от степени перемешивания извести и песка, в силикатном кирпиче остаются кусочки извести, достигающие размера в несколько миллиметров в диаметре. Можно легко убедиться, что эти кусочки извести не изменяют своего состояния в продолжении всего автоклавного процесса, не растворяются и не реагируют с песком. В силикатном кирпиче иногда содержатся скопления из мелкого песка, сцементировавшиеся в природных условиях и остающиеся после запаривания в прежнем виде.

Возникают следующие вопросы:

Если в изделиях известь до взаимодействия с песком переходит в водный раствор и молекулы извести получают при этом сравнительно широкую возможность передвижения, почему в таком случае после запаривания в изделиях имеются кусочки извести в неизмененном виде и также немалое количество свободной извести, тогда как другой компонент - песок - остается в большей степени непрореагировавшим? Почему раствор извести не проникает в скопления сцементировавшегося мелкого песка и не образует в них вяжущего ?

Известно также, что тщательно перемешанные известково-глиняные смеси после твердения в автоклаве дают сравнительно прочный монолит /2,50,51/. В плохо перемешанных смесях кусочки глины величиной даже до 0,5 мм после запаривания остаются в силикатном кирпиче непрореагировавшими. Почему же раствор извести не проникает в эти кусочки, не растворяет их и почему не происходит процесса их твердения ?

Если при автоклавном процессе поры изделий полностью заполняются водой, что в действительности имеет место, почему же в таком случае комки извести размерами в несколько миллиметров не растворяются ?

Известково-песчаные образцы, при равном количестве извести и равной плотности смеси /формовочное давление 200 кг/см^2/, изготовленные из смеси, перемешанной в дезинтеграторе во взвешенном состоянии, приобретают бо́льшую прочность /см.табл.I/, чем образцы, перемешанные вручную и запаренные в одном и том же автоклаве /52/.

Таблица I

Песок	Способ перемешивания песка и извести	Удельная поверхность песка, см^2/г	Активность смеси, % CaO		
			3,3	5,1	7,7
	Ручной	100	95 / I,84	86 / I,88	I25 / I,84
Обработанный в дезинтеграторе	Ручной	412	I26 / I,90	222 / I,94	304 / I,95
	Дезинтеграторный	412	I63 / I,91	26I / I,93	435 / I,95
	Ручной	628	I49 / I,88	20I / I,90	222 / I,89
	Дезинтеграторный	628	I70 / I,88	250 / I,90	330 / I,9I

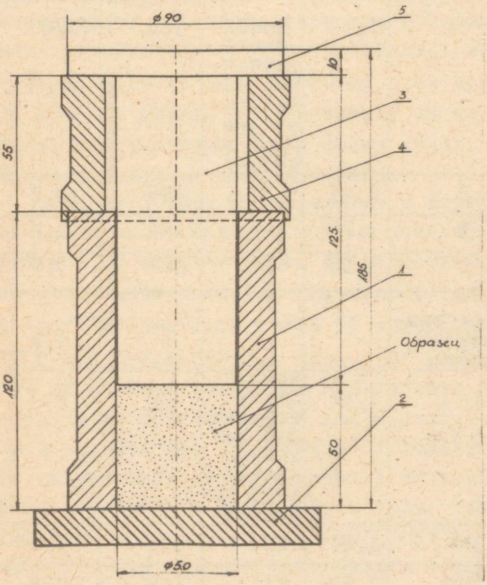
Примечание: в числителе -прочность на сжатие, кг/см^2
в знаменателе- объемный вес, г/см^3.

Как показывают результаты химических анализов, количество свободной извести в образцах, изготовленных из смесей, обработанных в дезинтеграторе, меньше, а количество растворимой SiO_2 больше, чем в образцах, изготовленных из смесей, перемешанных вручную /52/. Поскольку в табл.I приведены результаты опытов, в которых применялся одинаковый природный песок и активизация его производилась в том же дезинтеграторе, то следует полагать, что большая прочность образцов, изготовленных из дезинтегрированной смеси песка и извести, обусловлена тем, что в этом случае известь более плотно прилегает к поверхности зерен песка, чем при смешении вручную. Если в процессе запаривания известь полностью растворяется в воде, чем же в таком случае объясняются результаты опытов, приведенных в табл.I ?

Известно, что реакции между компонентами смеси в более плотно отформованных образцах при запаривании проходят более полно, чем в образцах меньшего объемного веса /2/.Опыт, проведенный нами, показал следующее.

Были взяты две различные известково-песчаные смеси одинаковой активности с содержанием CaO, равным 8%. Из смесей одна являлась смесью производства завода силикатного кирпича "Кварц", а другая соответственно опытного цеха силикальцитных изделий того же завода /28/.У первой смеси удельная поверхность песка составляла I02 $см^2/г$, у второй, дезинтегрированной, соответственно -355 $см^2/г$.Обе смеси увлажнялись до влажности равной 6% и из них на гидравлическом прессе формовались образцы с различным объемным весом - цилиндры с площадью основания 26,4 $см^2$ и высотой, равной диаметру.Различная плотность образцов получалась за счет формова-

ния в цилиндре неодинаковых количеств смеси. Формовочные давления, соответствующие заданной плотности, регистрировались. В автоклавах помещались также в фарфоровых чашечках несколько сот граммов обеих смесей в насыпном состоянии. Образцы и чашечки со смесями запаривались совместно в промышленном автоклаве в течение 8 часов при давлении пара 9 ати. После извлечения образцов из автоклава и выдерживания их в помещении лаборатории в течение 48 часов, была определена их прочность на сжатие.



Форма для изготовления образца /в собранном виде/.

I - цилиндр; 2 - металлический поддон;
3 - поршень; 4 - калибр / два полуцилиндра/;
5 - головка поршня.

Таблица 2

Характеристика смеси	Условное обозначение образца	Объемный вес образца г/см³	Формовочное давление, кг/см²	Прочность образца на сжатие после запаривания, кг/см²	Количество SiO_2 перешедшее при запаривании в растворимую форму, %
Дезинтегрированная	Неуплотненная смесь	-	-	-	9,6
удельная поверхность песка - 355 см²/г,	I-1	I,62	Вследствие небольшой величины нельзя было измерить	I56	I0,0
активность - 8% CaO	I-2	I,8I	37	293	I0,2
	I-3	I,95	262	456	9,8
	I-4	2,02	479	554	8,9
Смесь для изготовления кирпича, удельная поверхность песка - I02 см²/г, активность- 8% CaO	Неуплотненная смесь	-	-	-	4,2
	II-1	I,62	Вследствие небольшой величины нельзя было измерить	39	4,7
	II-2	I,8I	I39	I24	6,I
	II-3	I,95	5II	I56	5,6
	II-4	2,02	760	22I	5,8

У обеих смесей /см.табл.2/, количество SiO_2, переходящее при запаривании в растворимую форму, возрастает с ростом объемного веса изделия до I,8 г/см^3, далее увеличение количества растворимой SiO_2 прекращается и начинается его снижение. Как будет показано ниже, это явление можно объяснить качественным изменением структуры новообразований. Данные таблицы показывают, что у дезинтегрированной смеси количество растворимой SiO_2 значительно больше, чем у недезинтегрированной. Прочности на сжатие образцов из дезинтегрированной смеси также значительно выше. Для получения образцов одинакового объемного веса при формовании из дезинтегрированной смеси потребовались значительно меньшие формовочные давления, чем при формовании из обычной смеси. Это указывает на то, что формуемость дезинтегрированной смеси лучше, несмотря на более высокую ее дисперсность.

Переход всей содержащейся в изделии извести во время запаривания в водный раствор маловероятен также и по теоретическим соображениям. Это видно из следующего простого расчета. В одном килограмме известково-песчаной смеси 7% активности содержится 70 г CaO. Произведенные нами /53/ взвешивания образцов во время запаривания в автоклаве показали, что образцы из обычной смеси для изготовления силикатного кирпича при запаривании увлажняются до I5% от своего веса, т.е. в порах I кг запаренного материала содержится около I50 г воды. Так как в I00 г раствора при температуре I70° содержится максимально 0,0I2 CaO, то для растворения в автоклаве всей извести раствор должен быть насыщен молекулами извести и они должны переходить из раствора в новообразование

$$\frac{70 \cdot 100}{0{,}012 \cdot 150} \approx 3900 \text{ раз},$$

и это в течение 8 часов, в условиях, когда процесс растворения происходит при отсутствии движения /без смешивания/ растворителя. Но так как вовремя автоклавного процесса часть воды непрерывно химически связывается, то фактически это число должно быть еще бо́льшим.

Для получения количественных значений объема возникающих из извести и песка новообразований, нами был сделан следующий опыт /28/.

Известково-песчаная смесь приготовлялась в лабораторном дезинтеграторе. Содержание CaO в смеси равнялось 25,1%, удельная поверхность песка в смеси 2310 $см^2/г$. Смесь помещалась в стеклянную колбу, куда был налит водный раствор HCl /1:3/, подогретый до 80^0, т.е.в значительно большем количестве, чем содержалось извести в смеси. После 10-минутного взбалтывания в колбе смесь отфильтровывали. Песок, оставшийся на фильтровальной бумаге, промывали теплой дистиллированной водой до тех пор, пока он не перестает реагировать с индикатором фенолфталеином (ff) и затем высушивается. Далее ту же смесь и отмытый песок равномерно увлажняли водой / смесь до 10, песок до 5% по весу/ и запрессовывали послойно в металлическую цилиндрическую форму с внутренним диаметром 50 мм, по схеме, указанной на рис.2.

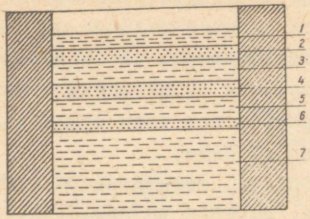


Рис. 2.

Схема формования многослойного образца.

I.слой смеси 3,5 мм, I4 г
2.слой песка 2,4-2,8 мм, I0,4 г
3.слой смеси 5,4 мм, 2I г
4.слой песка I,2-I,4 мм, 5,2 г
5.слой смеси 4,5 мм, I8 г
6.слой песка 0,6-0,7 мм, 26 г
7.слой смеси I7,5 мм, 70 г

Прессование производилось на гидравлическом прессе. Примерно 70 г увлажненной смеси укладывали равномерным слоем на дно формы, установленной на металлический поддон. При помощи металлического поршня, соответствующего диаметру формы, смесь прессовалась под давлением 900 кг/см^2. На полученную гладкую поверхность верхнего слоя смеси был уложен равный слой увлажненного песка весом 2,6г. Во избежание вдавливания песчинок в поверхность смеси песок прессовывался с помощью того же поршня лишь под давлением I00 кг/см^2. Таким образом был изготовлен слоистый образец. Образец в форме запаривали в промышленном автоклаве в течение 8 часов под давлением пара 9-I0 ати. После запаривания, при помощи того же поршня, образец выталкивали из цилиндра. Все слои смеси оказались затвердевшими и обладали высокой прочностью. В то же время ни в одном слое песка не было обнаружено признаков его твердения. Песок легко отделялся от

поверхности затвердевших слоев известково-песчаной смеси.

Далее поверхности затвердевших слоев известково-песчаной смеси обтирались сухой ватой и рассматривались под микроскопом; при этом прилипания к ним песчинок обнаружено не было.

Снимок слоистого образца, выдавленного из цилиндра после запаривания, показан на рис.3.

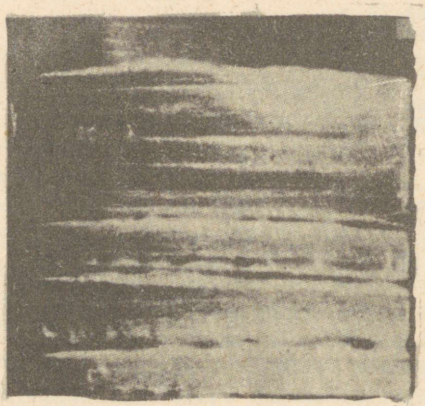


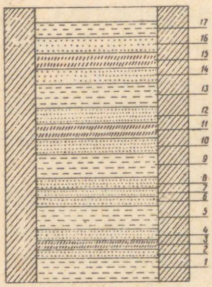
Рис.3. Слоистый образец.

Слои песка, запаренные между слоями известково-песчаной смеси, были помещены отдельно в стеклянные чашечки и залиты индикатором фенолфталеином (ff) Ни в одной пробе песка не было замечено изменения окраски. Определения, произведенные методом Эмлей, показали отсутствие свободной извести в затвердевших слоях песка.

Для того, чтобы при сжатии под поршнем получилась гладкая поверхность, в опыте применялся сравнительно мелкий песок. Активность смеси была хоть и высокой, но, вследствие большой удельной поверхности песка, могло быть, что непосредственно в начальной стадии реакции вся свободная известь, содержавшаяся в смеси, связывалась на по-

верхности песчинок и свободной извести, которая могла бы продвинуться к чистому песку, не хватило. Чтобы предотвратить такую возможность, был произведен второй опыт.

Рис.4.
Схема формования многослойного образца.



I.слой смеси 7,5 мм, 30 г
2.слой песка 0,3-0,4 мм, I, 3г
3.слой извести 0,3-0,4мм, I, 3г
4.слой песка 0,3-0,4мм, I, 3г
5.слой смеси 7,5мм, 30 г
6.слой песка 0,6-0,7мм, 2,6г
7.слой песка 0,6-0,7мм, 2,6г
8.слой песка 0,6-0,7мм, 2,6г
9.слой смеси 7,5мм, 30 г
I0.слой песка I,3-I,4мм, 5,2г
II.слой извести I,3-I,4мм, 5,2г
I2.слой песка I,3-I,4мм, 5,2г
I3.слой смеси 7,5мм, 30 г
I4.слой песка 2,6-2,7мм, I0,4г
I5.слой извести 2,6-2,7мм, I0,4г
I6.слой песка 2,6-2,7мм, I0,4г
I7.слой смеси 2,5мм, I0 г

По вышеописанной методике был спрессован второй слоистый образец /рис.4/ из трех компонентов: I/порошка гашеной извести с содержанием активной CaO в 69,9%, увлажненного до I0% /по весу/; 2/ известково-песчаной смеси, активностью 37% CaO, с удельной поверхностью песка I280 $см^2/г$, увлажненной до I0%, приготовленной в лабораторном дезинтеграторе, и 3/ чистого увлажненного до 5% песка, отмытого из такой же смеси таким же образом как в первом опыте. Чтобы отдельные слои при прессовании не вдавливались друг в друга, слой известково-песчаной смеси прессовался под давлением 900 $кг/см^2$, слой песка и извести, соответственно, под давлением 300 и I00 $кг/см^2$. Образец запаривался в таких же

условиях, как и в первом опыте. После запаривания и выталкивания образца из цилиндра все слои оказались легко отделимыми друг от друга, и в этом опыте, при легком оттирании ватой, песок свободно отделялся от поверхности затвердевших слоев смеси, но последние оставались слегка шероховатыми. Это указывало, что часть зерен песка прочно пристала к поверхности слоя смеси. Затвердевшие слои известково-песчаной смеси содержали 10,9% свободной извести следовательно, во время автоклавного процесса вступило в реакцию с песком ~ 70% от находящейся в смеси извести /37% CaO/.

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

Наблюдения за разрезом по слою известково-песчаной смеси под микроскопом показали, что нижняя поверхность слоя оказалась совершенно гладкой, тогда как на поверхности, находившейся у песчаного слоя, были ясно видны прилипшие песчаные бугорки и отдельные песчинки. Высота бугорков над поверхностью, измеренная по шкале микроскопа, составляла максимально 0,1 мм.

Слой извести, находившийся между двумя слоями песка, приобрел после запаривания некоторую прочность. 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 от-

делявшимся при оттирании ватой. При рассмотрении вертикальной поверхности излома этого слоя под микроскопом, у ее краев были ясно видны темные полоски, толщиной от 0,I до 0,2 мм. Известковый слой был вертикально разрезан острым ножом. Полученная ровная поверхность среза была снята под микроскопом /рис.5/.



Рис.5. Поверхность вертикального среза образца под микроскопом.

На фотоснимке ясно видна темная полоса. С учетом увеличения, толщина темной полосы равняется 0,I2-0,2 мм.

При толщине слоя песка меньше 0,4 мм /рис.4 /, прилегающие слои смеси / I и 5/ и слой извести /3/ остались не связанными. Отсюда можно заключить, что молекулы извести могли диффундировать на расстояние, не больше, чем 0,2 мм. Почти то же самое можно видеть на рисунке 5. Имеющиеся средства не позволили изготовить образец со слоем песка толщиной менее 0,3 мм и продолжить опыт в этом направлении. Опыт проводился с мелким песком при достаточно большой влажности компонентов, поэтому можно полагать, что в процессе твердения известково-песчаных смесей при обычном автоклавном режиме максимально возможное расстояние движения частиц извести составляет 0,2мм.

Это указывает на то, что в автоклавных процессах образования монолита из известково-песчаных смесей частицы песка и извести имеют относительно малую свободу движения. Из приведенных результатов опытов следует, что если частица SiO_2 находится на расстоянии более 0,2 мм от частицы $Ca/OH/_2$, то при обычных режимах запаривания /давление пара 10 ати, продолжительность 8 часов/, эти частицы между собой не взаимодействуют и участия в структуре новообразования не принимают.

Отсюда понятно, почему склеившиеся за счет естественной цементации частицы мелкого песка или глины, величиной 0,5 мм и более, остаются в структуре силикатного кирпича после запаривания без изменения и заметны простым глазом.

Учитывая значительную продолжительность запаривания /8-10 час./, трудно предположить, чтобы молекулы извести в водном растворе не могли проникнуть в глубь слоя песка. Правильнее высказать предположение, что известь в основном участвует в образовании структуры новообразования не в растворенном виде, а в ином состоянии, при котором свобода движения ее молекул не соответствует свободе движения ее молекул в водном растворе.

Отсюда ясно, какое большое значение имеет дисперсность частиц извести и качество смешения компонентов известково-песчаных смесей в образовании монолита.

Ф.А.Хэнглейн и Л.Рейтер /2/ размельчали кусок негашеной извести и просеивали ее через сито на 3 фракции: 0,6-0,2; 0,2-0,1 и $\leq$ 0,1 мм. Затем фракции раздельно гасились, смешивались с тремя различными количествами песка и из них формовались образцы под давлением 200 кг/см^2. Все изготовленные об-

разцы запаривались одновременно в одном автоклаве. результаты испытаний этих образцов приведены в табл.3.

Таблица 3

Размер фракции, мм	Объемный вес извести в рыхлом состоянии, г/см³ негашеной	Объемный вес извести в рыхлом состоянии, г/см³ гашеной	Содержание активной CaO в гашеной извести %	Образцы активностью смеси, % CaO					
				6,6		8,4		10,3	
				Объемный вес, г/см³	Прочность при сжатии, кг/см²	Объемный вес, г/см³	Прочность при сжатии, кг/см²	Объемный вес, г/см³	Прочность при сжатии, кг/см²
0,6-0,2	1,00	0,36	54,7	1,93	130	-	141	1,91	162
0,2-0,1	0,94	0,28	54,8	1,94	150	-	160	1,91	168
0,1	0,80	0,24	53,7	1,92	147	-	159	1,90	170

С изменением тонкости помола извести изменяется объемный вес извести в рыхлом состоянии. Но тонкость помола комовой извести не влияет на прочность, если известь применяется в гашеном виде, т.к.частицы извести после гашения имеют примерно равные размеры /табл.3/.

Для получения известково-песчаной смеси высокой гомогенности перемешивание компонентов следует производить после гашения извести, т.е.после приобретения ею максимальной дисперсности.

На необходимость присутствия воды в жидком виде при запаривании известково-песчаных изделий было обращено внимание исследователей еще в начальный период применения этого способа твердения. В.Кригер /46/ заметил, что если сырец-кирпич до запаривания высушить при температуре 40-50°, то при запаривании прочность его повысится мало. Наши опыты /53/ показывают, что в автоклаве при конденсации пара в изделии, удельная теплоемкость извести составляет 0,38 и песка соответственно - 0,22 кал/г.град. Например, если в 100 г известково-песчаной смеси содержится 92 г песка и 8 г извести, то в автоклаве при повышении температуры от 40 до 180° количество конденсирующейся воды в смеси составит:

$$\frac{(92 \cdot 0{,}22 + 8 \cdot 0{,}38) \cdot 140}{540} \approx 6 \text{ г.}$$

Этого количества воды недостаточно для нормального развития процесса твердения. Волженский /44/ приводит следующие данные /см.табл.4/ зависимости между содержанием влажности сырца и прочностью известково-песчаных изделий.

Таблица 4

Влажность массы в % на сухое вещество	Прочность запаренных образцов на сжатие, кг/см²	
	не высушенных до запаривания	высушенных до запаривания
4,8	43	29
6,5	67	56
8,4	133	90
10,0	123	160
11,6	118	144

Данные таблицы 4 показывают, что для нормального развития процесса твердения требуется определенное количество влаги.

Для выяснения влияния воды в процессах автоклавного твердения известково-песчаных смесей мы произвели следующий опыт /28/.

Тщательно перемешанный песок и порошок гашеной извести, высушенные при температуре 105°, были запрессованы под давлением 350 кг/см² в металлический стакан, снабженный завинчивающейся крышкой. Объемный вес сухого вещества сырца составлял 1,8 г/см³. Стакан был герметически закрыт крышкой и помещен на 16 часов в термостат при температуре 180°, после чего был открыт. 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. Следовательно при отсутствии влаги взаимодействия между известью и песком не происходило.

Многие исследователи считают, что вяжущее, образующееся при запаривании известково-песчаных смесей, представляет собой в основном моногидросиликат кальция $CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$. Поэтому смеси

гидратной извести и песка содержат все химические соединения и элементы, необходимые для образования вяжущего. Опыт был проведен при требуемой температуре, отсутствовала лишь вода в свободном состоянии. Результаты опыта ясно показали, что процессы, необходимые для образования известково-песчаного монолита, не происходят, если отсутствует третий компонент в реакции - вода в свободном состоянии.

3. Интенсификация монолитизации известково-песчаного монолита путем введения добавок и помола песка.

Несмотря на то, что в известково-песчаных смесях содержится 90% песка и всего 10% извести, до настоящего времени исследователи обращали значительно меньше внимания на песок и его свойства, чем на известь. В производстве известково-песчаных изделий, как и в производстве цементно-бетонных материалов, песок считают, главным образом, инертным материалом-заполнителем, и качество изделий в основном связывают со свойствами извести, как вяжущего. Считалось установленным, что с поверхности зерен песка под действием ионов OH' выделяется SiO_2 в количестве, необходимом для образования гидросиликатов кальция. Волженский приводит следующую схему этого процесса /44/:

"Гидрат окиси кальция, входящий в состав силикатной массы, растворяется в воде, находящейся в порах изделий. В растворе он распадается на ионы по схеме:

$$Ca(OH)_2 \rightleftharpoons Ca^{\cdot\cdot} + 2\,OH'$$

Гидроксильные ионы в первую очередь вступают во взаимодействие с кремнеземом и другими кислыми соединениями, гидратируя их и тем обеспечивая последующее быстрое взаимодействие с Ca^{++}-ионами... Таким образом, для интенсификации реакций образования цемента в известково-песчаных изделиях необходимо, в первую очередь, пойти в направлении: а/ увеличения концентрации ионов OH' в растворе и б/ усиления активности ионов OH'.

Оба эти мероприятия направлены к преодолению химической инертности кремнезема и многих силикатов, являющейся главным препятствием в цепи реакций образования цемента.

Первый путь практически осуществим достаточно просто прибавлением к известково-силикатной массе таких хорошо растворимых соединений, которые обеспечивают более высокую концентрацию ионов OH', чем это достигается при наличии одного лишь гидрата окиси кальция. В первую очередь могут быть применены гидраты окисей калия и натрия, углекислые и отчасти сернокислые их соединения.

Второй путь интенсификации реакций цементации есть увеличение активности ионов OH' и других компонентов посредством повышения температуры запаривания".

В соответствии с этим рекомендуется применение добавок, увеличивающих концентрацию OH' ионов в смеси, и добавок, вступающих в соединение с известью более активно, чем кристаллическая SiO_2. Кроме того, рекомендуется применение добавок, способствующих перекристаллизации гидросиликатов кальция /29-40,42,43/. В результате детальных исследований Хэнглейн и Рейтер /2/ установили, что

влияние добавки едкого натрия / NaOH/ оказывает различное действие. При запаривании материала более 2-х часов эта добавка не оказывает заметного влияния. Небольшое повышение прочности материала происходит при добавлении едкого натрия к смеси извести с полевым шпатом, крупнозернистым кварцевым песком или обожженными глинами, действующими в качестве кислотных компонентов. Если смеси содержат активную SiO_2 и стекловидные соединения, то применение едкого натрия часто вызывает падение прочности материала.

Как будет показано ниже, применение добавок при приготовлении известково-песчаных смесей в дезинтеграторе не дает почти никакого эффекта.

Повышенную прочность известково-песчаных материалов, изготовленных на молотых песках, по сравнению с материалами, изготовленными на немолотых песках, исследователи объясняют различными причинами. Б.Косман /I8/ считает, что повышение прочности известково-песчаных изделий на молотом песке вызывается образующейся при помоле большей реагирующей поверхностью песка и освежением загрязненных поверхностей зерен песка. По мнению М.Глазенапа /4/ положительное действие помола песка объясняется увеличением количества мелких фракций песка, лучше реагирующих с известью. Хэнглейн и Рейтер /2/ полагают, что при помоле на образующейся новой поверхности зерен песка имеется большое количество прерванных Si-O-Si связей, поверхностные силы которых не успели прийти в состояние равновесия, и в связи с этим обнаженные поверхности песка реагируют с известью

более активно.

Хотя положительное влияние помола песка при изготовлении известково-песчаных изделий было известно давно, в производстве силикатного кирпича помол песка до настоящего времени не получил широкого применения. Причиной этому является высокая стоимость помола песка в основном помольном агрегате - шаровой мельнице,/54,55/ и потребность в большом количестве молотого песка для получения заметного повышения прочности материала. В табл.5 приводятся результаты испытаний образцов, изготовленных из смесей различных соотношений природного песка карьера завода "Кварц" и того же песка, молотого в шаровой мельнице /56/. Песок размалывался до остатка в 5% на сите с отверстиями 0,2 мм, через сито с отверстиями 0,1 мм проходило 55%.

Активность смесей составляла 8%, формовочная влажность 6%. Образцы запаривали в течение 8 часов под давлением пара 10 ати.

Таблица 5

Природный песок карьера завода "Кварц", %	Молотый песок, %	Прочность образцов при сжатии, кг/см^2
100	-	120
90	10	148
85	15	187
65	35	236

Получение существенного прироста прочности изделий достигается добавлением молотого песка в количестве не меньше 15 %.

Произведенные подсчеты показали, что в усло-

виях завода "Кварц" добавление молотого песка в количестве 15% повышает себестоимость силикатного кирпича на 12,5% /56/. В производстве строительных материалов помол песка нашел применение, главным образом, при изготовлении ячеистых изделий, пено- и газобетонов, а также пено- и газосиликатов, изготовляемых из молотых песков в смеси с известью или шлаками, где количество молотого песка на кубометр изделий расходуется значительно меньше, чем у силикатного кирпича. По причине высокой стоимости помола песка в шаровой мельнице нами в 1948 году были начаты поиски более дешевого способа помола. Наиболее обнадеживающие результаты были получены при помоле песка в агрегате, который при обработке известково-песчаных смесей производил частичный помол песка /15%-ный прирост мелких частиц/ и одновременно обеспечивал лучшее смешение компонентов смеси. Эти опыты и привели к разработке новой технологии - подготовке известково-песчаной массы по дезинтеграторному способу.

4. Помол песка и механизмы, применяемые для этой цели.

Помол или дробление зерен песка в производстве известково-песчаных изделий является дорогой операцией по количеству расходуемой энергии, замене быстроизнашивающихся мелющих частей и трудоемкости ремонта. Отсюда понятен основной принцип помола - "не молоть ничего лишнего".

Основные способы измельчения песка /60/ схематически изображены на рис.6.



Рис.6. Основные методы дробления.

A. - раздавливание между параллельными плоскостями;
B - раскалывание; C - истирание;
D - удар; E - раздавливание между поверхностями под углом.

Для помола применяются механизмы различных конструкций /рис.7/, работающие по одному или нескольким сочетающимся способам, указанным на рис.6.

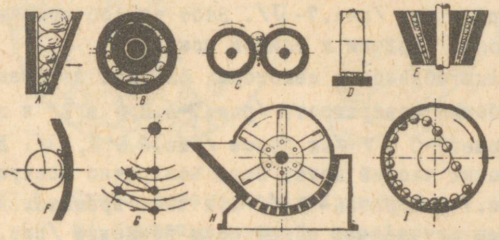


Рис.7. Различные конструктивные схемы дробления.

Помол по принципу раздавливания может производиться между плоскими качающимися щеками /рис.7-A/, эксцентрически расположенными круглыми поверхностями /рис.7-B/, вращающимися в противоположные стороны валками /рис.7-C/. Этот способ применяется для грубого и среднего помола.

Помол по принципу раскалывания производится большей частью острыми ножами или шипами разнооб-

разной формы /рис.6-В/, при грубом или среднем помоле хрупких материалов.

Помол по принципу истирания всегда сочетается с помолом по принципу раздавливания и производится между плоскими поверхностями вращающихся жерновов /рис.6-С/, между плоской и цилиндрической поверхностями /рис.7- D / и между криволинейными поверхностями разной формы /рис.7-Е и рис.7- F /. Помол по принципу истирания применяется для тонкого измельчения.

Помол по принципу удара осуществляется поступательно движущимся пестом /рис.6- D /, вращающимися жестко укрепленными пальцами /рис.7- G / или вращающимися молотками /рис.7-Н/, а помол путем удара и истирания производится при помощи свободно падающих твердых тел /рис.7- J/. Этот способ применяется при грубом, среднем и тонком помоле.

Таким образом в некоторых случаях перемещается одна рабочая поверхность /рис.7-А,В,D и Е/ в других - две /рис.7-С и F / и более /рис.7,G,H,J /. Движение рабочих частей может быть возвратно поступательным /рис.7-А и рис.6- D /, или чаще вращательным, в последнем случае - с общей осью вращения /рис.7-G и Н/, или же вокруг разных осей вращения /рис.7-С/. Движение может быть принужденным /рис.7-А,С и G /, или частично свободным /рис.7- F,H,J /.На практике помол часто производится путем комбинирования нескольких способов измельчения.

В СССР помол песка производится в паровой мельнице и вибромельнице, а подготовка известково-песчаных смесей совместно с их частичным помолом - в дезинтеграторе. За рубежом помол песка производится, главным образом, в паровой мельнице. Рассмотрим

кратко принцип работы этих установок.

I/ Шаровая мельница.

Рабочими телами шаровой мельницы могут служить шары, галька, стержни и другие тела, которые вращаются и поднимаются вверх барабаном мельницы при его вращении. Мелющие тела поднимаются до некоторой высоты /рис.8/, а затем, при свободном падении, измельчают материал ударом. Барабан мельницы может иметь разную форму.

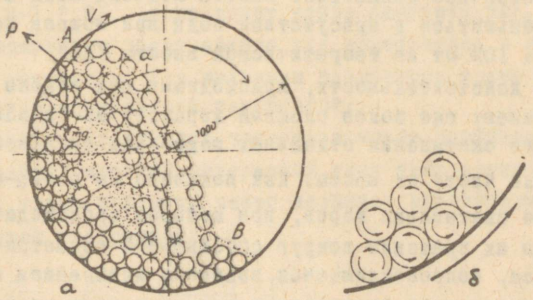


Рис.8. Схема работы шаровой мельницы.
а/ Движение шаров в барабане мельницы;
б/ скатывание шаров во время движения барабана /деталь/.

Шары, расположенные непосредственно по внутренней образующей барабана мельницы, поднимаются вместе с барабаном до некоторой точки А /рис.8-а/, которую называют точкой отрыва, отделяясь от нее они немного поднимаются, а затем падают вниз, где у точки падения В образуется так называемая пятка. Если пренебречь некоторыми побочными сопротивления-

ми, то кривая АВ свободного падения шаров будет иметь форму параболы. Такая кривая получается для свободно брошенного тела со скоростью v под углом α к горизонту. Свободно падающие шары производят основную работу по измельчению материала в шаровой мельнице. Вследствие того, что в мельнице находится большое количество шаров, они непрерывно сталкиваются между собой и истираются, изменяя среднюю траекторию своего падения и превращая ее в значительно более сложную. При этом интенсивность ударов постепенно снижается. Высота подъема шара может еще уменьшиться в присутствии воды при мокром помоле на 10% от ее теоретической высоты /60/.

В действительности, происходящие при помоле явления имеют еще более сложный характер из-за возможности скатывания отдельных шаров или скольжения всей или части их массы. Как показано на рис.8-б, явление скатывания шаров, при котором происходит неизбежно их вращение вокруг собственной геометрической оси, сопровождающееся взаимным истиранием шаров и истиранием втягиваемых шарами мелких кусков материала. При этом шары выполняют работу подобную работе валков. При применяемых обычно на практике скоростях вращения и загрузке мельницы, составляющей чаще всего 30-40% ее объема, влияние истирания и скольжения не особенно велико и тем меньше, чем больше скорость вращения барабана. При очень большом объеме загрузки мельницы / примерно около 60% объема барабана/ истирание усиливается.

Шаровые мельницы экономичны при измельчении материала, имеющего частицы размером до 3 мм и меньше. Загрузка шаровых мельниц производится материалом крупностью частиц не более 25 мм, но иногда размер

частиц может доходить и до 65 мм. Чем мельче загружаемый материал, тем рациональнее работа мельницы. Чем больше диаметр барабана мельницы, тем с большей силой падают шары на размалываемый материал. Чем мельче должен быть продукт помола, тем больше времени должен идти процесс измельчения, при этом мельница должна быть длиннее.

По способу удаления измельчаемого материала из мельницы различают:

а/ Мельницы со свободным выходом материала через центральный патрубок в виде пустотелой цапфы /рис.9-I,2,3/, по принципу слива /декантации/, под давлением поступающего для измельчения в мельницу материала. Эти мельницы называются также мельницами с центральной разгрузкой;

б/ Мельницы с выходом материала через диафрагму или поперечный плоский внутренний диск типа сетки /рис. 9-4/, такие мельницы часто называют мельницами с торцевой разгрузкой;

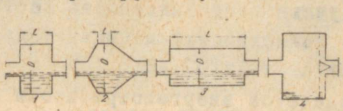


Рис.9. Типы шаровых мельниц.
L- длина барабана
D- диаметр барабана

в/ Мельницы, называемые ситовыми, с выходом материала после помола через наружное цилиндрическое сито /рис.IO/.

Имеется много других различных типов шаровых мельниц, работающих по такому же принципу, но с некоторыми особенностями от описанных выше /60,6I/.

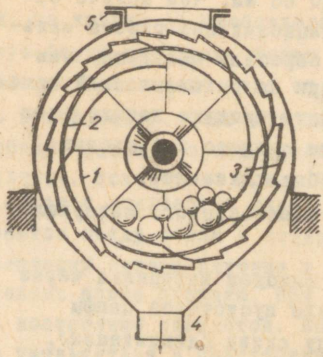


Рис.IO.
Ситовая паровая мельница.

I- броня;
2- сита;
3- сита;
4- выгрузочное отверстие;
5- кожух.

Процессы помола, происходящие в паровой мельнице, глубоко и много изучались. Найдено, что между продолжительностью помола и удельной поверхностью размалываемого материала имеется линейная зависимость, сохраняющаяся до определенного момента, после которого дальнейший помол не повышает тонины помола /62/. Лучшая размалываемость достигается при соотношениях поверхностей мелющих тел и размалываемого материала от I:I00 до I:500 /63/. Разработаны формулы расчетов энергопотребности паровой мельницы /60,63/. Вопросы помола материалов в паровой мельнице широко освещены в литературе, поэтому работа паровых мельниц более детально здесь не рассматривается.

2/ Вибрационная мельница.

Первая вибропомольная машина была запатентована в Германии около 50-ти лет назад Фастингом /64 /. Все типы вибромельниц представляют собой закрытый, установленный на пружинах металлический

цилиндр, с мелющими телами относительно небольшого размера. На верхней части цилиндра имеется люк для загрузки мельницы размалываемым материалом. Нижняя часть цилиндра снабжена ситом и люком для разгрузки. Корпус мельницы вибрируется при помощи соединенного с электромотором дебалансного вала. На рис.II показана схема двухступенчатой вибромельницы "Вибратом" фирмы "Зибтехник".

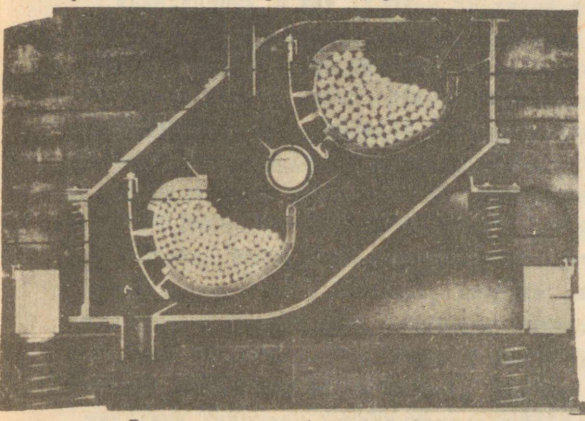


Рис.II. Двухступенчатая вибромельница "Вибратом" фирмы "Зибтехник"

В процессе работы мельницы мелющие тела и измалываемый материал приходят во вращательное движение в сторону, противоположную вращению дебалансного вала /рис.I2/.

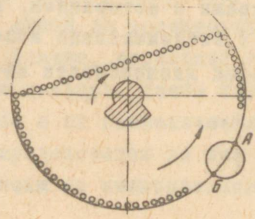


Рис.I2. Схема работы вибромельницы.

Предположим, что мелющие тела находятся в точке А на боковой стенке корпуса мельницы. При движении точки А по

TRÜ Raamatukogu

круговой или близкой к кругу траектории с ускорением, в несколько раз превосходящим ускорение силы тяжести, мелющие тела отрываются от стенки корпуса. Это происходит на участке А-Б траектории, т.е. при опускании точки А. При движении же по участку Б-А стенка движется навстречу падающему мелющему телу. При их встрече происходит удар, вызывающий движение мелющих тел в направлении, обратном вращению дебалансного вала.

Интенсивность движения мелющих тел повышается с увеличением коэффициента трения между мелющим телом и стенкой корпуса. Опыт показывает, что при смазанных мелющих телах движение практически прекращается, и наоборот, при резиновой футеровке внутренних стенок корпуса циркуляция мелющих тел увеличивается вследствие увеличения сил трения /64/.

Амплитуда колебаний вибромельницы составляет от I до 3 мм, а частота - от I500 до 3000 кол/мин. Так как диаметр шаров небольшой, то и сила удара их о размалываемый материал незначительная. Например, в мельницу во время ее работы можно опустить руку вглубь шаров и не чувствовать боли от их ударов. В силу этого можно полагать, что помол песка в вибромельнице производится, в основном, слабыми ударами и истиранием, поэтому помол песка и цемента в вибромельнице может производиться до очень большой дисперсности материала.

3/ Дезинтегратор.

Схема дезинтегратора изображена на рис.I3.

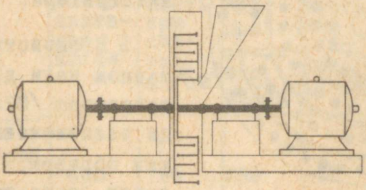


Рис.I3. Схема опытного дезинтегратора.

Дезинтегратор представляет собой две вращающихся в противоположных направлениях корзины с несколькими кругами пальцев. Ряды пальцев одной корзины располагаются между рядами пальцев другой. Размалываемый материал поступает в центр дезинтегратора через течку. Песчинка, попадая на пальцы первого от центра круга, получает соответствующую этому ряду пальцев скорость и под действием центробежной силы отбрасивается к периферии. Песчинка, имея направление, совпадающее с вектором скорости пальца, от которого она отскочила, пересекает траекторию движения второго ряда пальцев, движущегося в противоположном направлении. Получив удар от пальца второго ряда, песчинка отскакивает от него, меняя вектор скорости, и отбрасивается центробежной силой по траектории движения второго ряда пальцев дальше, пересекая траекторию движения третьего ряда пальцев. Такое зигзагообразное движение зерен песка и их размельчение в результате ударов о пальцы продолжается до тех пор, пока они не будут выброшены из межкорзинного пространства дезинтеграто-

ра /рис.I4/.

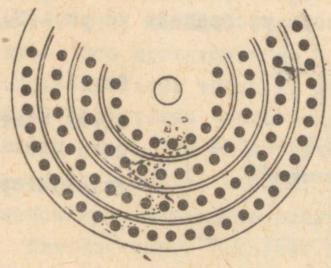


Рис.I4.
Схема работы дезинтегратора.

В сконструированном нами дезинтеграторе /52/пальцы расположены таким образом, что зерна песка не могут проскочить /теоретически/ мимо траектории движения ряда пальцев, не ударившись о какой-нибудь палец этого ряда.

Степень размельчения зерен песка зависит от размеров дезинтегратора и числа оборотов корзин. Вращающиеся в противоположных направлениях корзины создают интенсивные воздушные течения и вихри, которые способствуют гомогенизации смесей, если через дезинтегратор пропускаются одновременно все компоненты смеси.

О положительном влиянии смешения в дезинтеграторе можно судить по данным табл.6, в которой приведены прочности на сжатие образцов, изготовленных из смесей извести и песка карьера завода "Кварц", обработанных в дезинтеграторе, и образцов, изготовленных из природного песка того же карьера, смешанного с известью вручную. Образцы формовались до равного объемного веса - I,8 г/см^3, при 7% влажности, и запаривались в течение 8 часов под давлением I0 ати.

Прочность образцов с активностью дезинтегрированной смеси 8% CaO возросла в 3,8 раза /табл.6/, против прочности образцов из недезинтегрированной смеси. Образцы из смешанных в дезинтеграторе смесей

Таблица 6

Смесь	Активность смеси, % CaO					
	3		8		I7	
	Формовочное давление, кг/см^2	Прочность при сжатии, кг/см^2	Формовочное давление, кг/см^2	Прочность при сжатии, кг/см^2	Формовочное давление, кг/см^2	Прочность при сжатии, кг/см^2
Природный песок, удельная поверхность 90 см^2/г, смешанный с известью вручную	450	64	280	72	I70	4I
Песок, дезинтегрированный вместе с известью; удельная поверхность песка 265 см^2/г	I80	I25	I33	274	I40	27I

формовались при значительно меньшем давлении. Данные таблицы позволяют утверждать, что известково-песчаные смеси, обработанные в дезинтеграторе, получают новое качество.

В I95I году нами было указано о том, что прочность известково-песчаных изделий из обработанных в дезинтеграторе смесей можно предсказывать по величине удельной поверхности песка в смеси, активности смеси / % CaO /, плотности изделий и автоклавному режиму /65/. Ранее не придавалось значе-

ния тому, в каком помольном агрегате производится помол песка; считалось, что этот фактор на прочность изделий не влияет. Обращалось лишь внимание на величину удельной поверхности. Однако, для проверки этого был произведен следующий опыт /66/.

Пробы песка из карьера завода "Кварц" размалывались до равной удельной поверхности, одна в дезинтеграторе и другая в паровой мельнице. Затем молотые пески смешивались с известью вручную, при строгом сохранении равенства условий смешения. Активность и влажность смеси, объемный вес образцов, запаривание были такие равными. Показатели испытаний этих образцов приведены в табл.7.

Ручное перемешивание песков с известью, молотых до удельной поверхности 2400 $см^2/г$, оказалось очень трудным, и даже при тщательном перемешивании в смеси оставались небольшие кусочки извести. Этим можно объяснить одинаковую прочность образцов, изготовленных из тонкомолотого и грубомолотого песка /см.табл.7/.

Прочность на сжатие у образцов, изготовленных из песков, молотых в дезинтеграторе, оказалась на 50% выше прочности образцов, изготовленных из песков, молотых в паровой мельнице.

Кроме того были произведены испытания образцов, изготовленных из смесей с песками, молотыми в дезинтеграторе, паровой мельнице и вибромельнице /67,68/ до различной удельной поверхности песка и отформованных до различной плотности. Получение разных удельных поверхностей достигалось для дезинтегратора путем изменения числа оборотов вращения корзин и увеличением продолжительности помола в паровой мельнице и вибромельнице. Точное соблюдение заданной удельной поверхности при составле-

Таблица 7.

Помольный механизм	Удельная поверхность песка, $см^2/г$	Активность смеси, % CaO	Формовочная влажность, %	Формовочное давление, $кг/см^2$	Объемный вес сухого вещества образца, $г/см^3$	Прочность при сжатии, $кг/см^2$	Относительная прочность на сжатие в % от прочности при помоле в шаровой мельнице
Дезинтегратор	2360	32	I2	418	I,64	577	I44
Шаровая мельница	2400	32	I2	4II	I,64	402	I00
Дезинтегратор	I330	23	I0	213	I,66	604	I50
Шаровая мельница	I330	23	I0	224	I,66	402	I00

нии смеси достигалось смешением в соответствующих пропорциях двух молотых песков, из которых один имел удельную поверхность больше, а другой меньше заданной. Все пески, молотые в различных агрегатах, перемешивались вручную с определенным количеством гашеной извести. Образцы формовались до равного объемного веса и одновременно запаривались в автоклаве в течение 8 часов при давлении пара I0 ати. Результаты этих опытов приведены в табл.8.

Таблица 8.

Помольный агрегат	Характеристика смесей		Формовочная влажность, %	Формовочное давление, кг/см^2	Прочность при сжатии, кг/см^2	Относительная прочность на сжатие в % от прочности при помоле в шаровой мельнице
	удельная поверхность песка, см^2/г	активность, % CaO				
I	2	3	4	5	6	7
Объемный вес образца I,5 г/см^3						
Дезинтегратор	3200	38	I3	256	766	I80
Шаровая мельница	3200	38	I3	252	426	I00
Вибромельница	3200	38	I3	238	4I8	98
Объемный вес образца I,7 г/см^3						
Дезинтегратор	400	8,5	7	47	27I	I42
Шаровая мельница	400	8,5	7	7I	I90	I00
Вибромельница	400	8,5	7	36	235	I24
Дезинтегратор	800	I6,0	9	II2	478	I09
Шаровая мельница	800	I6,0	9	I38	438	I00

Продолжение таблицы 8

I	2	3	4	5	6	7
Вибромельница	800	I6,0	9	99	386	88
Дезинтегратор	I600	26,0	I2	272	909	II4
Шаровая мельница	I600	26,0	I2	288	795	I00
Вибромельница	I600	26,0	I2	27I	547	69
Дезинтегратор	3200	38,0	I3	630	943	I69
Шаровая мельница	3200	38,0	I3	605	559	I00
Вибромельница	3200	38,0	I3	567	579	I04
	Объемный вес образца I,9 г/см^3					
Дезинтегратор	400	8,5	7	286	434	I82
Шаровая мельница	400	8,5	7	300	239	I00
Вибромельница	400	8,5	7	I75	376	I57
Дезинтегратор	800	I6,0	9	285	652	II2
Шаровая мельница	800	I6,0	9	455	583	I00
Вибромельница	800	I6,0	9	348	478	82
Дезинтегратор	I600	26,0	I2	897	I09I	II3
Шаровая мельнице	I600	26,0	I2	93I	966	I00
Вибромельница	I600	26,0	I2	929	7I8	74

Прочность на сжатие образцов с дезинтегрированным песком оказалась во всех случаях выше, чем у образцов, изготовленных с песками, молотыми в шаровой мельнице и вибромельнице /см.табл.8/. Максимальная разница в прочности образцов составляет 80%. Прочности образцов, изготовленных из песков, молотых в вибромельнице и шаровой мельнице, в большинстве случаев близки друг к другу.

Приведенные данные подтверждают большое значение помола песка, как средства повышения его активности, при этом качество помола зависит от конструкции и характеристики помольного агрегата.

5. Зависимость свойств песка от типа помольного механизма.

Различная прочность образцов, изготовленных на песках, молотых в разных механизмах, позволяет предположить возможность различия и в других характеристиках и свойствах песков.

I/ Геометрическая форма зерен.

Наблюдения над геометрической формой зерен песков, указанных в табл.8, производились в оптическом микроскопе с увеличением в I8-I20 раз, в зависимости от крупности фракции песка. Пески с удельной поверхностью 400 и 800 $см^2/г$ распределились по фракциям путем просеивания через сита, пески с удельной поверхностью I600 и 3200 $см^2/г$ были подвергнуты седиментационному анализу пипеточным методом. Фракции песков помещались в сухом виде на предметные стекла, для наблюдения и фотографирования отдельных зерен.

У песков, молотых в различных агрегатах, можно было зафиксировать ряд признаков, различающих их

друг от друга /67/. При грубом помоле в вибромельнице крупные зерна песка приобретают более округленную,- мелкие зерна более угловатую форму. При помоле песка в паровой мельнице и небольшой тонине помола в фракциях 0,I5-0,60 мм наблюдается преобладание круглых зерен. При помоле в дезинтеграторе угловатость зерен песка наибольшая по сравнению с песком, молотым в паровой и вибромельнице при небольшой тонине помола. Пески, молотые в паровой и вибромельнице, содержат больше продолговатых зерен, чем молотые в дезинтеграторе. У песка, молотого в дезинтеграторе, внешний вид зерен всех фракций почти одинаковый. У песков, молотых в вибромельнице и в паровой мельнице, крупные частицы более округленные, чем мелкие, и имеют шероховатую поверхность.

Результаты этих наблюдений соответствуют происходящим в помольных агрегатах процессам помола. В дезинтеграторе каждое зерно песка измельчается независимо от других ударами о пальцы дезинтегратора. При таком помоле песка частицы получаются одинаковой формы при любой тонине помола. В паровой мельнице в первую очередь размалываются крупные зерна. В вибромельнице, вследствие малой силы ударов, происходит истирание крупных зерен.

Было установлено, что при ссыпании сухого песка на предметное стекло песчинки малого размера, распределяясь плашмя на стекле, не дают возможности установить преобладающую форму зерен. Для более точного определения формы зерен песка производились измерения по следующей методике.

Из полистирола, растворенного в ксилоле, приготовлялся лак требуемой вязкости, которым покрывались предметные стекла. Через несколько минут, когда лак начал сохнуть и приобрел определенную

вязкость, песок просеивался через сито с отверстиями 0,3 мм с высоты ~ 20 см на предметное стекло. Таким путем были получены образцы, равномерно покрытые песком, на которых мелкие частицы песка не располагались плашмя. После затвердевания лака производились наблюдения над образцами с помощью микроскопа.

Для измерения силуэтных изображений зерен песка производились зарисовки на бумаге обыкновенным рисовальным аппаратом, используемым в технике микроскопического исследования. Измерялись два размера силуэта зерна - самый большой и взаимно к нему перпендикулярный, так, чтобы контур зерна помещался в прямоугольнике с измеренными сторонами. Отношение большего размера к меньшему принималось за показатель формы зерен.

Затем по проекции изображения зерна курвиметром производились измерения периметра зерна, и планиметром его поверхности. Отношение квадрата периметра зерна к площади его поверхности служило показателем, характеризующим контур зерна. Эти же показатели для круга принимались условно за единицу / см.табл.9/. Эти показатели определялись на 20-70 зернах каждой фракции всех песков и среднее арифметическое из этих величин принималось за показатель контура данной фракции. Показатель контура для песков определялся умножением показателей контура отдельной фракции на ее процентное содержание в песке, последующего суммирования и деления на сто /67/.

На рис.15 по оси абсцисс отложена удельная поверхность песка в $см^2/г$, по оси ординат - средний показатель формы зерна.

За начальную точку у всех кривых принята точка, отвечающая показателям исходного песка карье-

ра завода "Кварц".



Рис.I5 Зависимость показателя формы зерен песка от удельной поверхности, молотого в различных агрегатах.

Песок, молотый:

———————— - в дезинтеграторе,
- - - - - - - - - - - - - - - - - в паровой мельнице,
-·-·-·-·-·-·-·-·-·-·-·-·-·-·-·- - в вибромельнице.

Из рис.I5 видно, что наименьшими являются средние показатели формы зерен песка, измельченного в дезинтеграторе. При увеличении тонины помола песка показатель формы зерен повышается. Показатели формы зерна при самом грубом помоле песка в дезинтеграторе значительно ниже, чем у исходного песка. Это объясняется тем, что показатели формы зерен крупных фракций дезинтегрированного песка ниже соответствующих показателей для песка в природном состоянии. Это явление связано видимо со значительным раздроблением продолговатых частиц природного песка ударами о пальцы дезинтегратора. На рис.I6 показаны средние величины показателей формы зерен различных фракций. Отдельно изображены показатели формы для песков с удельной поверхностью < 600 см^2/г, > 600 см^2/г и средние показатели формы для всех исследованных песков. На рисунке приведены также значения показателей формы исходного природного песка.

При получении в дезинтеграторе удельной поверхности < 600 см^2/г показатель формы у крупных

фракций / > 0,3 мм/ наименьший - I,30. У мелких фракций /0,05-0,0I мм/ он возрастает до I,66. Это указывает на то, что образующиеся в результате помола мелкие частицы при ударах размельчаются в меньшей степени, чем крупные, и сохранят свою продолговатую форму. Необходимо отметить, что у всех фракций песка дезинтеграторного помола показатель формы зерен меньше, чем у песков, молотых в шаровой мельнице и вибромельнице. Лишь у фракции 0,I-0,05 мм и 0,05-0,0I мм песка, молотого в вибромельнице / удельная поверхность < 600/ показатель формы зерен ниже. Это объясняется способностью шаров вибромельницы слабыми ударами дробить мелкие продолговатые частицы песка. При помоле в дезинтеграторе такие частицы вследствие воздушных вихрей не получают сильных ударов, а при помоле в шаровой мельнице они сохранят свою продолговатую форму, находясь в общей массе молотого материала. На рис.I6 видно, что с уменьшением размеров зерен природного песка их округленность возрастает.

Таблица 9

Фигура	Периметр в квадрате, деленный на площадь поверхности	Показатель контура
Круг	I2,57	I,000
Правильный восьмиугольник	I3,25	I,054
Эллипс, отношение осей I:I,5	I3,36	I,063
Правильный шестиугольник	I3,86	I,I03
Правильный пятиугольник	I4,53	I,I56
Эллипс, отношение осей I:2	I4,94	I,I89
Квадрат	I6,00	I,273
Прямоугольник, отношение сторон I:2	I8,00	I,432
Эллипс, отношение осей I:3	I8,93	I,506
Равносторонний треугольник	20,78	I,653
Прямоугольник, отношение сторон I:3	2I,33	I,697

В табл.9 приведены значения показателя контура некоторых геометрических фигур.

Как было сказано, значение этого показателя для круга принято за единицу /см.табл.9/.

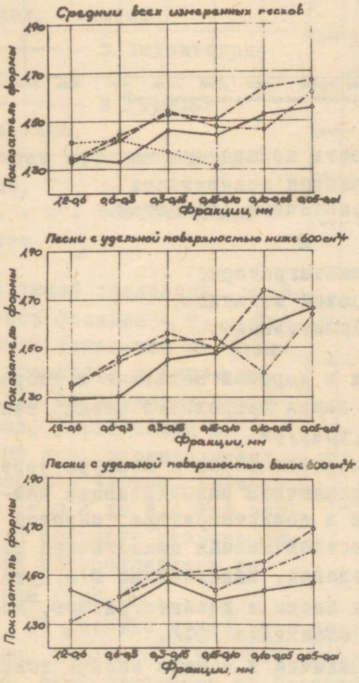


Рис.16.
Значение показателей формы зерен по отдельным фракциям песка, молотого в различных агрегатах.
Песок, молотый
_____ в дезинтеграторе,
---------- в шаровой мельнице,
-.-.-.-.- в вибромельнице,
. . . . . естественный песок.

Показатель контура зерен песка /при всех значениях удельной поверхности/ наименьший у песка, молотого в дезинтеграторе и наибольший у молотого в вибромельнице /рис.17/.

Средние величины показателей контура для зерен отдельных фракций показаны на рис.18.

Как видно из рисунка, у дезинтегрированных песков показатель контура зерен значительно ниже,

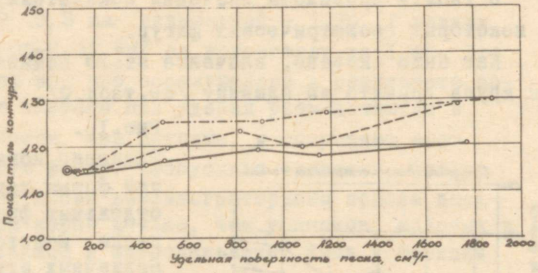


Рис.17. Зависимость показателя контура зерен песка от удельной поверхности молотого в различных агрегатах.

Песок, молотый

———— в дезинтеграторе,
---------- в паровой мельнице,
-·-·-·-·- в вибромельнице.

чем у песков, молотых в паровой мельнице и вибромельнице. Чем мельче зерна природного песка, тем более округленные их контуры.

Приведенные показатели формы и контура зерен песков указывают на различное размалывающее действие помола на песок в дезинтеграторе, паровой и вибромельнице. В известном смысле аналогичные результаты дали исследования, выполненные Ю.М.Бутт"ом и А.А.Майер"ом помола песка в дезинтеграторе, паровой мельнице и вибромельнице /69/.

Для выяснения различий в помоле весьма тонко измельченного материала были произведены электронномикроскопические наблюдения /70/.

Из различных проб песка карьера завода "Кварц" молотого в паровой мельнице, вибромельнице и дезинтеграторе до удельной поверхности 3200 см^2/г, путе

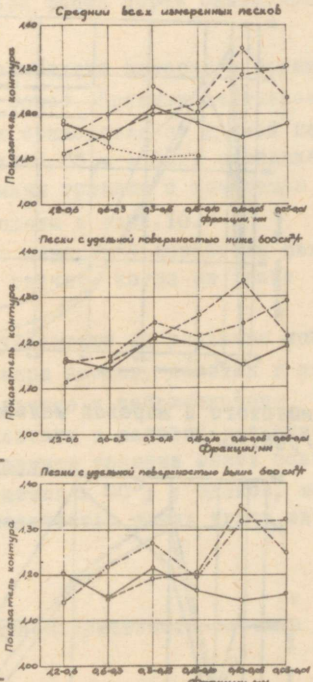


Рис.I8.
Значение показателя контура зерен по отдельным фракциям песка, молотого в различных агрегатах.
Песок, молотый:
———— в дезинтеграторе,
– – – – – – в шаровой мельнице,
– · – · – · – в вибромельнице,
. . . . . естественный песок.

воздушной сепарации, выделялись фракции $< 8\mu$. Материал наносился на пленку препарата в сухом виде. На фотоснимках препаратов, увеличенных в II200 раз, производились измерения частиц, величиной от 0,2 до 8μ. Все зерна по большему размеру силуэта распределялись на группы /рис.I9/.

Из рисунка видно, что зерна малого размера песка, молотого в шаровой мельнице и вибромельнице, распределяются по фракциям почти одинаково; зерна малого размера дезинтегрированного песка имеют иное распределение по фракциям.

Показатели форм частиц песка малого размера, молотого в дезинтеграторе, также отличаются от показателей формы частиц малого размера песка,

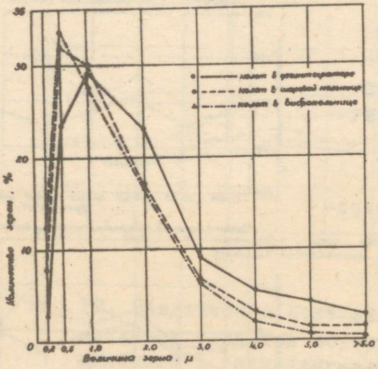


Рис.19. Распределение по величине тонких зерен песка, молотого в различных агрегатах.

молотого в паровой мельнице и вибромельнице /рис.20/.

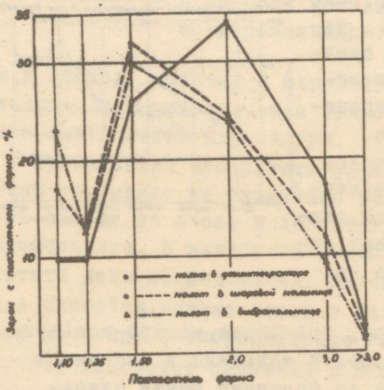


Рис.20. Распределение тонких зерен песка по показателям формы, молотого в различных агрегатах.

Для песков, молотых в разных механизмах, были определены также показатели контура зерен размером I-8 μ . Средние значения этих величин для песков, молотых в паровой мельнице и вибромельнице, совпали, для песков, молотых в дезинтегра-

торе, значения показателей формы зерен оказались на 5 % выше.

Кроме того были произведены измерения прямых граней и углов силуэтов зерен. Прямыми считались грани силуэта, у которых отклонения от прямой на длине в I μ не превышали 0,05 μ. Были определены также углы между прямыми гранями с точностью до 10^0. Результаты приведены в табл.10.

Точность оптических измерений позволяла фиксировать прямую грань в случае, когда ее длина превышала 0,3 μ.

Полученные данные указывают на различие между частицами малого размера песков, молотых в дезинтеграторе, паровой мельнице и вибромельнице.

У частиц песка, молотого в паровой мельнице, измеренные углы между прямыми гранями имеют большой процент значений близких к 90^0; у песков, молотых в дезинтеграторе, количество таких углов вдвое меньше /рис.21/.

2. О различии гранулометрического состава песков.

Для выяснения влияния помола на гранулометрический состав песков, молотых в различных агрегатах, нами были проведены широкие исследования /71/.

Помол эталонного песка /имеющего однородный состав/ карьера завода "Кварц" сравнивался с песком, молотым в лабораторном дезинтеграторе, паровой мельнице и вибромельнице. В дезинтеграторе заданная тонина помола достигалась изменением числа оборотов корзин, в остальных агрегатах - продолжительностью помола. Песок в количестве 200 г просеивался

Таблица I0

Помольный агрегат	К-во зерен разме-рами ≥ 1μ	К-во при-мых гра-ней	К-во прямых граней на зер-не /сред-нее/	Общая длина граней прямых на зер-не, μ	Средняя длина граней прямых на зер-не, μ	% пря-мых граней по все-му пе-риметру зерна	Средняя длина граней прямых по все-граней на 1 зерне, μ	К-во углов на 1 зерне	К-во углов на 1 зерне
Дезинтегратор	22I	455	2,06	305,4	0,67	I8,7	I,38	I57	0,7I
Паровая мельница	287	397	I,38	I99,6	0,50	I0,4	0,69	I33	0,46
Вибромельница	29I	459	I,58	2I0,2	0,46	I2,2	0,72	I5I	0,52

через комплект сит с отверстиями 0,6, 0,3, 0,I5 и 0,I мм в течение I5 минут на специальной виброраме /52/, после чего производился седиментационный анализ методом отмучивания по инструкции Васильева /72/. Удельная поверхность песков определялась при помощи пневматического поверхностемера /73/, с помощью расчетной таблицы /52/, и по специальной, разработанной нами формуле /74/. Помол в дезинтеграторе производился при 24-х различных комбинациях оборотов корзин, в паровой мельнице при I8-ти и в вибромельнице при I5-ти различных периодах помола. Помол производился до дисперсности I30, 500, 900, II00 и I700 $см^2/г$. Результаты этих опытов приведены в табл.II.

Изменение содержания в песке мелкой фракции /< 0,I мм/ в зависимости от тонины помола показано на

Рис.21.

Распределение величин углов между прямыми гранями у зерен песка, молотого в различных агрегатах.

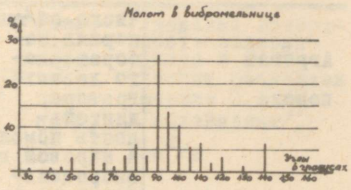
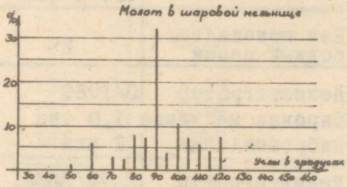
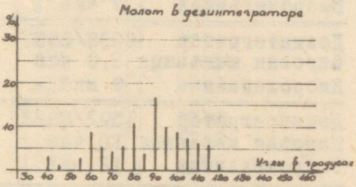


рис.22.





Как видно из рис. 22, для песков, молотых в шаровой мельнице и вибромельнице, увеличение содержаний фракции < 0,1 мм с ростом удельной поверхности песка происходит почти линейно. Для песков, молотых в дезинтеграторе, увеличение содержания фракции < 0,1 мм с ростом удельной поверхности песка до 700 см^2/г происходит также линейно, а в дальнейшем рост содержания фракции < 0,1 мм уменьшается. Анализ изменения других фракций показал следующее. С ростом удельной поверхности песка содержание фракции 1,2 - 0,6 мм уменьшается примерно одинаково при помоле песка во всех агрегатах. При грубых помолах количество этой фракции быстрее уменьшается при помоле в дезинтеграторе, при помолах песка до удельной поверхности в пределах 400-900 см^2/г - в шаровой мельнице.

Максимальное количество частиц фракции 0,6 -

Агрегат помола	Число об/мин корзин лабораторного дезинтегратора, длительность помола в шаровой и вибромельницах в час и мин	Условное обозначение песка	Содержание фракции песка,		
			I,2-0,6	0,6-0,3	0,3-0,I5
Без помола/природный песок	-	A	4I,6	52,I	5,7
Дезинтегратор	0/I988	D_1	26,6	55,2	II,8
Шаровая мельница	I,0 час	KV_1	28,9	54,6	9,3
Вибромельница	2 мин	VV_1	3I,6	49,8	II,0
Дезинтегратор	2870/3550	D_2	5,0	32,I	24,6
Шаровая мельница	4,0 час	KV_2	6,9	48,I	20,4
Вибромельница	7 мин	VV_2	I8,2	34,I	22,6
Дезинтегратор	6888/3550	D_3	I,I	I5,3	2I,2
Шаровая мельница	7,0 час	KV_3	0,I	29,8	28,3
Вибромельница	9 мин	VV_3	I0,6	22,3	22,3
Дезинтегратор	4592/5822	D_4	0,8	9,6	I6,0
Шаровая мельница	I0 час	KV_4	-	7,I	32,0
Вибромельница	I2 мин	VV_4	4,3	II,9	23,8
Дезинтегратор	I0906/3550	D_5	0,I	3,0	8,8
Шаровая мельница	20 час	KV_5	-	0,2	I0,8
Вибромельница	20 мин	VV_5	0,7	I,9	II,0

0,3 мм содержится в песке с удельной поверхностью 200-300 $см^2/г$ при помоле во всех агрегатах. При грубых помолах уменьшение количества этой фракции быстрее происходит в дезинтеграторе. При помоле песка в шаровой мельнице вначале содержание этой фракции уменьшается медленно и резко падает лишь при удельной поверхности, близкой к

Таблица II

фракций в песке, % мм				Удельная поверхность песка, $см^2/г$	Удельная поверхность содержащихся в песке частиц размерами меньше 0,I мм /пылевидных/, $см^2/г$
0,I5-0,I0	0,I0-0,05	0,05-0,0I	0,0I-0		
0,5	0,I	0,0	0,0	85	460
2,8	2,5	I,0	0,I	I36	II00
3,3	I,7	I,9	0,3	I6I	I649
4,3	2,0	I,I	0,2	I5I	I395
I0,6	I4,0	II,9	I,8	4I8	I250
6,7	7,4	8,2	2,3	396	I845
7,8	6,4	8,7	2,2	466	2I50
II,2	2I,0	26,I	4,I	934	I544
I2,7	I0,I	I4,I	4,9	865	2292
I0,5	I0,6	I7,7	6,0	823	2330
I0,2	I8,5	38,I	6,8	II65	I9I5
I6,7	I8,2	20,0	6,0	II56	2343
I4,0	I3,2	24,6	8,2	I2I0	2340
7,I	I9,5	48,I	I3,4	2030	2359
I5,I	26,7	35,0	I2,2	I802	2264
I2,7	20,8	36,6	I6,3	I935	2450

800 $см^2/г$. В вибромельнице уменьшение количества этой фракции проходит медленнее, чем в дезинтеграторе, но при высокой тонине помола, превышающей I200 $см^2/г$, содержание этой фракции резко падает.

Содержание фракции 0,3-0,I5 мм при помоле в дезинтеграторе возрастает быстрее в сравнении с помолом в других агрегатах, достигая максимума при удельной поверхности песка 300-400 $см^2/г$

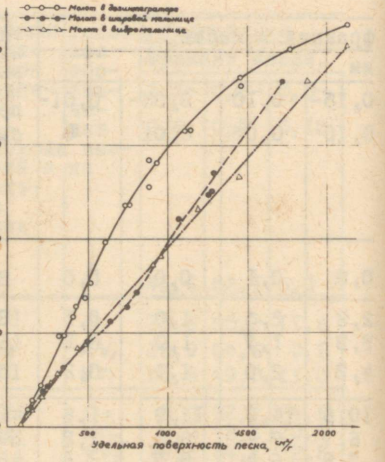


Рис.22.
Содержание в песке фракции <0,1 мм в зависимости от удельной поверхности песка.

/25% /, после чего количество зерен этой фракции начинает постепенно убывать. При помоле в шаровой мельнице максимум /32% /достигается лишь при удельной поверхности 1200 $см^2$/г. При помоле в вибромельнице количество зерен этой фракции с увеличением удельной поверхности от 400 $см^2$/г до 1200 $см^2$/г почти не изменяется /22-24 % /.

Содержание частиц фракции 0,15-0,10 мм у песков, молотых в дезинтеграторе, не превышает 12 %, и при удельной поверхности песка от 400 до 1200 $см^2$/г содержание этих частиц почти не изменяется. При помоле в шаровой мельнице максимум /17 %/ достигается при удельной поверхности ~ 1200 $см^2$/г, при помоле в вибромельнице лишь при удельной поверхности 1500 $см^2$/г.

Рассмотрим распределение песка по фракциям в зависимости от его удельной поверхности. При помоле в дезинтеграторе кривые отдельных фракций песка имеют одинаковую форму. Это получается в результате раздробления дезинтегратором всех фракций песка независимо от зернового состава.

При помоле песка в дезинтеграторе содержание частиц фракции 0,05-0,01 мм в пылевидной части песка / < 0,1 мм/ при грубых помолах минимальное, затем оно быстро возрастает и при удельной поверхности песка ~ 1200 $см^2/г$ достигает максимума ~ 60%. Наименьшее изменение содержания зерен песка этой фракции наблюдается при помоле в шаровой мельнице.

С ростом тонины помола во всех агрегатах количество частиц фракции < 0,01 мм увеличивается. Помол в дезинтеграторе дает наименьшее количество таких частиц, а с увеличением тонкости помола их рост проходит почти линейно. При помоле песка в шаровой мельнице и вибромельнице до удельной поверхности ~ 800 $см^2/г$ количество частиц этой фракции быстро возрастает, а при дальнейшем увеличении тонины песка их рост снижается, причем снижение в шаровой мельнице происходит в большем размере. Явление резкого снижения образования мелких частиц в шаровой мельнице при высокой тонине помола можно объяснить образованием новых более крупных частиц из размельченных мелких частиц, на что указывалось выше.

Указанные результаты находятся в полном соответствии с результатами определений удельной поверхности частиц размерами < 0,1 мм /пыли/. Как видно из данных табл.II, при помоле в дезинтеграторе с ростом удельной поверхности песка возрастает и удельная поверхность пыли. При помоле в шаровой мельнице и вибромельнице удельная поверхность пыли, начиная с тонины помола песка 900 $см^2/г$, практически не увеличивается. Это сохранится до тех пор, пока весь песок не будет размолот до размера частиц < 0,1 мм.

Процессы помола в различных агрегатах можно

исследовать при помощи функций помола. Нами составлены аналогично Г.Ф.Хюттигу /62/ такие функции помола для песков, приведенных в табл.II. Хюттиг определяет функции помола, рассматривая изменение зернового состава в зависимости от продолжительности помола в шаровой мельнице. Как будет показано ниже, зерна песка находятся в дезинтеграторе лишь доли секунды, причем и эти доли секунды зависят от числа оборотов корзин. Чем больше число оборотов корзин, тем быстрее производится обработка зерен песка в дезинтеграторе и тем выше тонкость помола. Поэтому нельзя помол в дезинтеграторе оценивать по его продолжительности. Учитывая это, нами произведено составление функций помола в зависимости от величины удельной поверхности песка по всем трем агрегатам. Таким путем мы получили легко сравниваемые результаты. Как видно из данных табл.II, при помоле в шаровой мельнице и вибромельнице между удельной поверхностью молотого материала и продолжительностью помола существует линейная зависимость. При помоле в дезинтеграторе между удельной поверхностью молотого материала и количеством электроэнергии, расходуемой на единицу веса молотого материала, также действует закон линейной зависимости. Ниже рассматриваются результаты помола, определяемые помольными функциями песков табл.II.

а/ Функция D, характеризующая распределение зерен песка по диаметрам,

$$D = F(d) \qquad /I/$$

где D - весовой процент фракции песка, прошедшей через сито с отв. d

d - отверстие сита в мм.

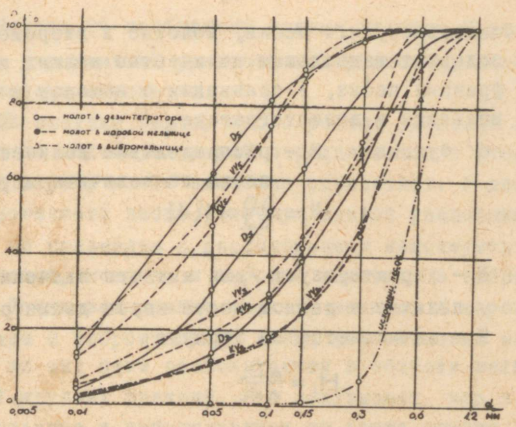


Рис.23. Функция D песков, молотых в различных агрегатах.

На рис.23 показан характер изменения функции D для песка молотого в разных агрегатах до удельной поверхности 500, 900 и 1700 см^2/г.

На оси абсцисс отложены диаметры зерен песка d в мм, и во избежание слияния кривых для мелких фракций /0,01-0,1 мм/ использована логарифмическая шкала. На оси ординат приведены весовые значения функции D в процентах.

Сравнение кривых функции D показывает, что при помоле в одном и том же агрегате функция D представляет собой пучок кривых, соответствующих различной тонкости помола песка, не пересекающихся между собой. Кривые функции D песков, молотых в различных агрегатах до одной тонкости помола, пересекаются между собой. Анализ изменения функции

D показывает, что пески, молотые в вибромельнице, содержат наибольшее количество мелких и крупных фракций песка, в сравнении с помолом в шаровой мельнице и дезинтеграторе.

б/ Функция H - распределение количества песка по величине зерен

$$H = \frac{\partial D}{\partial d} = f(d) \qquad /2/$$

где: H - характеризует /для каждого значения d / наличие в данном месте зерен диаметром d.

H - вычисляется по формуле

$$H_i = \frac{\Delta D_i}{\Delta d_i}$$

За единицу диаметра зерна принят I мм. Так как диаметры почти всех песчинок находятся в пределах от 0 до I мм, то при вычислениях значений H малые величины являются знаменателем и значения H приобретают большие величины.

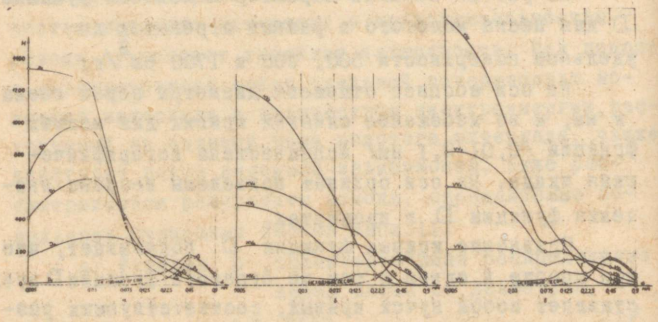


Рис.24. Функция H песков, молотых в:
а/- дезинтеграторе, б/ шаровой мельнице,
в/- вибромельнице.

На рис.24 изображены кривые функции H для песков с различной удельной поверхностью, молотых в различных агрегатах.

Из рисунка видно, что с ростом удельной поверхности максимум кривой передвигается в сторону тонких зерен, и его значение возрастает. У дезинтегрированного песка максимум кривой расположен иначе по сравнению с расположением максимумов кривых песков, молотых в шаровой мельнице и вибромельнице. Почти все кривые песков, молотых в шаровой мельнице и вибромельнице имеют два значения максимума, из них один располагается в области мелких, другой крупных фракций. Это показывает, что в шаровой мельнице и вибромельнице во время помола непрерывно образуются частицы самого малого диаметра, частицы же диаметром 0,1-0,05 мм получаются в незначительном количестве. Такое образование мельчайших частиц при помоле в шаровой мельнице и вибромельнице происходит при истирании поверхности грубых зерен.

в/ Функция M, - характеризующая процесс помола.

Если функции D и H характеризуют одну тонину помола песка, то функция M характеризует переход одной тонины помола к другой.

У Хюттига /62/ эта функция M определяется

$$M = \frac{\partial D}{\partial t}$$

где t означает длительность помола,

d -берут постоянной при вычислении отдельных значений функции M.

Считая, что рост удельной поверхности песка находится в линейной зависимости от времени помола и расходуемой электроэнергии,

$$M = \frac{\partial D}{\partial e} \qquad /3/$$

$$M_i = \frac{\Delta D_i}{\Delta e_i}$$ при d постоянной, где:

ΔD_i показывает рост функции D, а Δe_i - увеличение удельной поверхности песка, при переходе от меньшей тонины помола к большей. Функция M численно равна весовому проценту песка, зерна которого при увеличении суммарной удельной поверхности песка на I $см^2/г$ изменились от величины зерна $>d$ до величины $<d$.

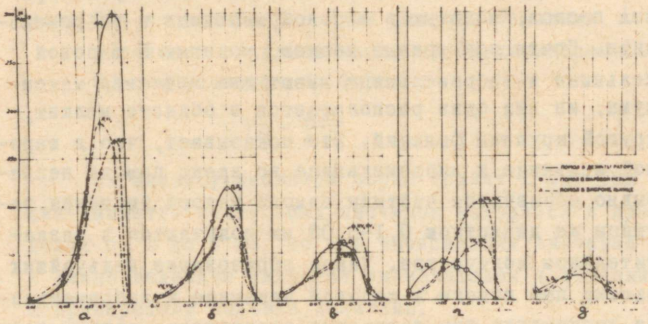


Рис.25. Функция M песков, молотых в различных агрегатах.

На рис.25 изображена функция M перехода одной тонины помола к другой: а - переход природного песка к пескам обработанным в агрегатах /см.табл.II/, D_1, KV_1, VV_1; б - переход песка D_1 к песку D_2; KV_1 соответственно к KV_2; VV_1 к VV_2; в - переход песка D_2 к песку D_3; KV_2 к KV_3; VV_2 к VV_3; г - переход песка D_3 к песку D_4; KV_3 к KV_4; VV_3 к VV_4; д - переход песка D_4 к песку D_5; KV_4 к KV_5; VV_4 к VV_5.

Из рис.25 видно, что максимум функции M при грубых помолах находится в области крупных зерен песка, при высокой тонине - в области мелких зерен. С ростом тонины помола величина максимума

уменьшается. При переходе от природного песка к первой тонине помола /рис.25-а/ максимум функции M у песка, молотого в вибромельнице, находится у частиц диаметром 0,3 мм, при помоле в шаровой мельнице и дезинтеграторе этот максимум находится у зерен песка размером > 0,6 мм.

При грубом помоле в дезинтеграторе происходит интенсивный помол зерен песка фракции 0,3 мм, с увеличением удельной поверхности песка кривые функции M становятся более пологими в сравнении с кривыми помола в других агрегатах. Кривые функции M еще раз показывают, что в дезинтеграторе размельчаются зерна всех фракций. Естественно, что в начале помола, когда в песке преобладает фракция зерен > 0,3 мм, при дезинтеграторном помоле имеется резкий максимум функции M.

Если кривая функции M при определенной величине зерен была бы отрицательной, это означало бы, что в этом промежутке размеров зерен происходит не размельчение крупных зерен, а агрегация мелких частиц песка в крупные; в нашем случае все значения функции M имели положительное значение.

г/ Функция ϑ ,- характеризующая изменения в распределении зерен.

$$\vartheta = \frac{\partial H}{\partial e} \qquad /4/$$

или $\vartheta_i = \frac{\Delta H_i}{\Delta e_i}$, / d - постоянная/, где ϑ - увеличение весового процента фракции при увеличении удельной поверхности песка на I $см^2/г$. В качестве примера изменения функции ϑ на рис.26 показано распределение зерен песка при переходе необработанного песка к тонине помола песка от 1000 до 1500 $см^2/г$.

В процессе помола количество крупных фракции уменьшается, поэтому функция ϑ в области крупных зерен является отрицательной.

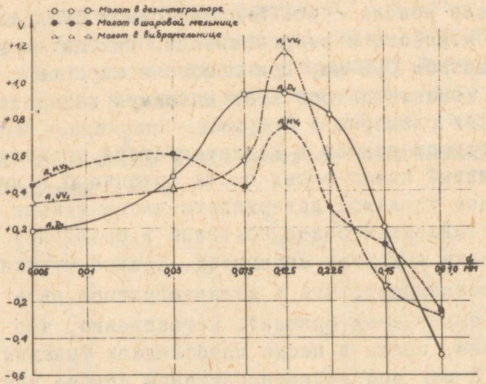


Рис.26. Функция υ песков, молотых в различных агрегатах.

Увеличение значений функции υ при помоле в дезинтеграторе происходит в области относительно более крупных зерен по сравнению с помолом в шаровой мельнице и вибромельнице. Это означает, что при помоле песка в дезинтеграторе получаются зерна большего размера, чем при помоле в других агрегатах. Эта функция также, как и другие, показывает, что в дезинтеграторе происходит помол всех размеров зерен значительно равномернее, чем в других агрегатах.

д/ Функция распределения удельной поверхности $Э(d)$

Для исследования характеристики песков в дополнение к функциям, составленным по методу Хюттига, нами составлена функция Э распределения удельной поверхности.

Если обозначить поверхности зерен, содержащихся в I г песка, по отдельным фракциям через $e_1, e_2, \ldots e_n$ /см^2/, то удельная поверхность песка выразится формулой:

$$e = \sum_{i=1}^{n} e_i \qquad / \text{см}^2/\text{г} /$$

Приняв за 100% удельную поверхность всего песка e и вычислив в каждой фракции поверхность зерен в процентах, получим процентное содержание удельной поверхности в каждой фракции песка:

$$\frac{e_1 \cdot 100}{e}, \frac{e_2 \cdot 100}{e}, \ldots, \frac{e_n \cdot 100}{e}$$

Аналогично функции D составим суммы

$$\left.\begin{aligned} \Theta_1 &= \frac{e_1 \cdot 100}{e} \\ \Theta_2 &= \frac{e_1 \cdot 100}{e} + \frac{e_2 \cdot 100}{e} \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \Theta_n &= \sum_{i=1}^{n} \frac{e_i \cdot 100}{e} = 100 \end{aligned}\right\} \qquad /5/$$

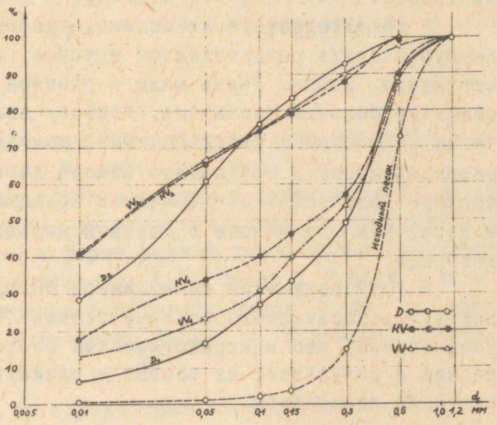


Рис.27. Функция Э(d) песков, молотых: ——— – в дезинтеграторе; – – – – – – в шаровой мельнице; –.–.–.– в вибромельнице.

На рис.27 изображены кривые функции $Э(d)$ природного песка и песков, молотых в трех различных агрегатах, до двух значений тонины песка.

При помоле песка в дезинтеграторе величина части удельной поверхности, приходящейся на мелкие фракции, меньше, чем у песков, молотых в шаровой мельнице и вибромельнице.

Изучение различных функций помола песка показало, что в шаровой мельнице размалываются преимущественно крупные зерна и поэтому в молотом песке содержание крупных фракций значительно меньшее, чем при помоле песка до равной удельной поверхности в других установках. Мелких фракций в шаровой мельнице получается много.

В вибромельнице размалываются преимущественно зерна песка малого размера. Крупные зерна сохраняются даже при помоле песка до высокой удельной поверхности.

В дезинтеграторе от сильных ударов пальцев в первую очередь раздробляются крупные, непрочные по структуре, зерна. Зерна малого размера имеют относительно большую прочность, поэтому даже при увеличении мощностей и интенсификации помола они мало раздробляются. В результате помола песка в дезинтеграторе количество очень мелких фракций получается меньше, чем при помоле в шаровой мельнице и вибромельнице.

В 1957 году нами проводились опыты по определению минералогического состава песков /75/. Было установлено, что минералогический состав фракций песков в результате их помола в различных агрегатах почти не изменяется.

3/ Структурная прочность песков.

Зерна песка одинакового химического и минералогического состава могут иметь в зависимости от

условий их образования различную структуру с наличием трещин. Зерна с большим количеством трещин легко расщепляются под механическим воздействием. С прочностью структуры песка непосредственно связана его размалываемость или величина прироста удельной поверхности при определенном режиме помола.

Структурную прочность песка можно определять по следующей методике /68,75/.

По ситовому анализу пробы песка определяют его зерновой состав и величину его удельной поверхности. Далее, часть пробы песка насыпают в металлическую цилиндрическую форму и при помощи поршня цилиндра давлением гидравлического пресса сжимают песок. Затем прессованный песок извлекают из формы и определяют его зерновой состав и удельную поверхность.

Процентное отношение удельной поверхности исходного песка к удельной поверхности, полученной после прессования, мы называем структурной прочностью песка,

$$П = \frac{e \cdot 100}{e_1} \qquad /6/$$

где e - удельная поверхность песка до прессования и e_1 - после прессования, в $см^2/г$.

Рекомендуется помещать в форму навеску песка такой величины, которая позволила бы получить высоту столба песка в форме, равной приблизительно диаметру цилиндра при объемном весе песка 1,7 $г/см^3$. Если диаметр цилиндра обозначить через d см, то помещаемое в него количество песка G в граммах составит:

$$G = 1{,}3\, d^3$$

Опыты по определению структурной прочности песка производились в цилиндрических формах диаметром 4,25 см. В форму засыпалось 100 г песка. Прессование производилось дважды при давлении 625 $кг/см^2$. Песок

после первого прессования высыпался из формы и после определения удельной поверхности тщательно перемешивался и прессовался вторично. После этого вторично определялась его удельная поверхность. Результаты испытаний приведены в табл.I2.

Таблица I2

В каком агрегате произведен помол песка	Удельная поверхность до прессования, $см^2/г$	Удельная поверхность после первого прессования, $см^2/г$	Структурная прочность, %	Удельная поверхность после вторичного прессования, $см^2/г$	Структурная прочность один раз прессованного песка, %
Природный карьера завода "Кварц" не молотый	I06	I49	7I	I87	80
в дезинтеграторе	352	420	84	452	93
в шаровой мельнице	286	450	63	534	84
в вибромельнице	255	470	54	653	72

Структурная прочность природного песка карьера завода "Кварц" составляет 7I%/табл.I2/. Помол песка в дезинтеграторе повышает его структурную прочность до 84%, помол в шаровой мельнице и вибромельнице снижает структурную прочность песка до 63% и 54%. Прессование песка в форме повышает структурную прочность всех песков. Структурная прочность дезинтегрированного песка после прессования достигает 93%.

Структурную прочность песка можно изучать и при помощи предложенного нами нового метода, который может быть применен при подборе заполнителей для бетонов и изготовлении известково-песчаных изделий /68, 76/.

В формы-кубы размером 7х7х7 см помещают равные весовые количества песка, молотого в различных агрегатах. Так как объемный вес песка в уплотненном и рыхлом состоянии различен, нетрудно заполнить кубы равного объема равными весовыми количествами песка, имеющего различный гранулометрический состав. Таким образом, в образцах-кубах различные пески имели равные объемные веса. Для образования монолита часть заполненных песком форм помещалась в воду, а другая часть - в нагретый до $\sim 200^{\circ}$ битум, где они выдерживались до полного заполнения пустот между зернами песка водой и битумом. Кубы песка, заполненные песком и водой, помещались в холодильный шкаф и замораживались, а пропитанные битумом остывали в помещении лаборатории. Замороженные кубы и кубы с загустевшим битумом освобождались от форм и испытывались на сжатие. Кубы, пропитанные битумом, испытывались в прохладном помещении, а замороженные - в помещении с температурой ниже 0°. В летний период замороженные кубы после освобождения от форм помещались в холодильный шкаф, откуда вынимались непосредственно перед испытанием на сжатие. Лед и загустевший битум в образцах нами рассматривались как вяжущее между зернами различных песков и мы предполагали, что при одинаковых температурных условиях лед и загустевший битум в образцах из песков различного качества обладают одинаковой прочностью. При этом показатели прочности на сжатие образцов характеризуют качество песков, как заполнителей. В табл.13 приведены результаты испытаний образцов в замороженном состоянии.

Из данных табл.13 видно, что все образцы-кубы, изготовленные из дезинтегрированных песков, имели большую прочность на сжатие, чем образцы-кубы, из-

Таблица I3

Песок	Удельная поверхность песка $см^2/г$	Объемный вес песка в кубах $г/см^3$	Температура при испытании на сжатие, °С	Образец №	Образец предел прочности на сжатие, $кг/см^2$	Средняя прочность на сжатие, $кг/см^2$
Дезинтегрированный	678	I,75	-II	I	I5I	I57
				2	I56	
				3	I64	
Молотый в вибромельнице	670	I,75	-II	I	I23	I2I
				2	II8	
				3	I23	
Природный	I05	I,75	-II	I	9I	93
				2	96	
				3	9I	

готовленные из песков, молотых в вибромельнице. Если учесть, что прочность таких образцов-кубов зависит не только от прочности зерен песка, а в большой мере также от геометрической формы зерен песка и его гранулометрического состава, то все же можно полагать, что бо́льшая прочность дезинтегрированных песков в определенной степени обусловливается прочностью самих зерен после помола.

Результаты следующих опытов также подтверждают наличие лучшей структуры у зерен дезинтегрированных песков в сравнении с песками, молотыми в шаровой мельнице и вибромельнице.

Для фракции песка малого размера, молотого в различных агрегатах, производилось определение гранулометрического состава при помощи седиментационного анализа, непосредственно после помола и после 7-дневного выдерживания песка в воде. Во время нахождения песков в воде тонина всех песков увеличилась, причем у дезинтегрированного песка прирост

удельной поверхности оказался меньше в сравнении с песками, молотыми в шаровой мельнице и вибромельнице. Можно предполагать, что распад частиц песка происходил под действием воды через поверхностные дефекты зерен. Результаты испытания приводятся в табл.I4.

Таблица I4

Помольный агрегат	Удельная поверхность песка, $см^2/г$		Прирост удельной поверхности, %
	до выдерживания в воде	после выдерживания в воде	
Дезинтегратор	208	222	7
	567	613	8
Шаровая мельница	254	342	35
	962	I323	38
Вибромельница	312	368	I8
	I052	I39I	32

Производилось определение морозостойкости песка карьера завода "Кварц", помещенного в жестяные ванночки, в природном состоянии и молотого в шаровой мельнице, вибромельнице и дезинтеграторе. Пески в ванночках насыщались водой и подвергались замораживанию в холодильном шкафу. После каждого замораживания пробы оттаивали в воде при $t = + I5^0$. Изменения удельной поверхности песка определялись после I0, I5 и 20 циклов замораживания-оттаивания. Результаты испытаний приведены в табл.I5.

Таблица I5

Песок	Природный песок		Молотый в шаровой мельнице		Молотый в вибромельнице		Молотый в дезинтеграторе	
	Удельная поверхность, $см^2/г$	Структурная прочность после замораживаний $\frac{e}{e_1} \cdot 100$, в %	Удельная поверхность, $см^2/г$	Структурная прочность после замораживаний $\frac{e}{e_1} \cdot 100$ в %	Удельная поверхность, $см^2/г$	Структурная прочность после замораживаний $\frac{e}{e_в} \cdot 100$, %	Удельная поверхность $см^2/г$	Структурная прочность после замораживаний $\frac{e}{e_1} \cdot 100$, в %
До замораживания	73	-	282	-	267	-	312	-
После 10-ти циклов замораживаний	84	87	338	83	322	83	312	100
После 15-ти циклов замораживаний	97	75	377	75	363	74	315	99
После 20-ти циклов замораживаний	106	69	478	59	454	59	328	95

4/ Теоретические представления о размельчении зерен песка в различных помольных механизмах

Измельчение материала - обнажение новых поверхностей - происходит в результате создаваемых в материале напряжений, превышающих предельные упругие деформации.

Известно, что твердые тела имеют слабые области в кристаллической решетке, имеют также трещины /дефекты/, образующиеся в результате предварительной обработки материала. Естественно, что материал разрушается в первую очередь в этих слабых областях. Состояние твердого тела в процессе размельчения зависит прежде всего от его "реальной структуры". Под "реальной структурой" подразумевается комплекс всех характерных свойств тонкой структуры твердого тела. Основой тонкой структуры является решетка идеального кристалла, например, в SiO_2, попеременно атомы Si и O.

Во всех трех модификациях SiO_2 все атомы кремния окружены 4-мя атомами кислорода, расположенными по отношению к первым в вершинах тетраэдра, атом кремния находится в центре тетраэдра. Каждый атом кислорода одновременно является и связывающим звеном с соседним тетраэдром, который в свою очередь таким же образом связан с атомами кислорода соседних тетраэдров. Так возникает структура пространственной решетки, закономерно и полностью заполняя все пространство. Все связи одинаковые и очень прочные. Три модификации SiO_2 отличаются между собой лишь величиной угла, образующего связи между Si-O-Si. /рис.28/.

Известно, что переход модификаций из одной в другую /рис.28/ затруднен необходимостью прекращений действий прочной главной валентностью и обра-

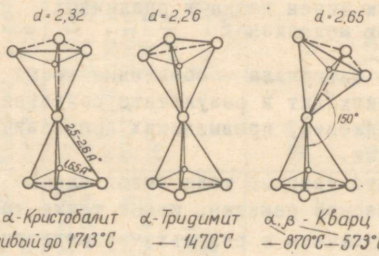


Рис.28.
Модификации SiO_2.

зования новых связей. В такой бездефектной пространственной решетке все связи между атомами и ионами равноценны, они имеют одинаковую прочность. Но практически каждая кристаллическая решетка имеет дефекты структуры. Ими являются пустоты в решетке, находящиеся без атомов или ионов, искажения геометрического строения решетки, неправильное размещение ионов и находящиеся в решетке чужие ионы и атомы. Такие дефекты снижают прочность и устойчивость связей между атомами и ионами. Кристаллические поверхности всех твердых тел, имеющие длину более I μ, составлены из т.н. "мозаичных блоков", расположенных кристаллографически невакономерно одна к другой, их величина может доходить до микрона. Пространство между блоками заполнено стекловидной структурой, ее закономерность менее четкая в сравнении с кристаллической структурой. Связи ионов и атомов этой структуры различные, менее прочные, чем прочность связей у идеального кристалла. Связи в местах соприкосновения единичных кристаллов, соединяющие их, в среднем тоже менее прочны, чем связи в неповрежденной кристаллической структуре. На рис.29 представлена схема реальной структуры твердого тела по Хюттигу /62/.

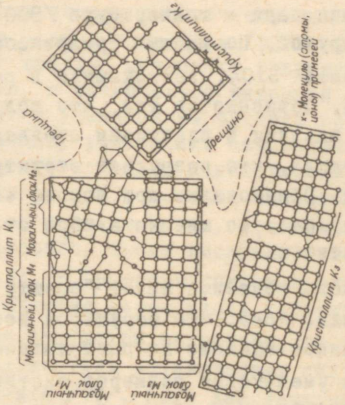


Рис.29.

Схема реальной структуры.

Наряду с прочными связями реальной структуры имеются слабые связи и даже трещины /см.рис.29/. Если нанести на ось абсцисс прочность связей и на ось ординат относительную частоту связей, соответствующих прочности связей, получим картину /рис.30/. которую Г.Ф.Хюттиг /62/ называет "спектром связей" данного вещества.

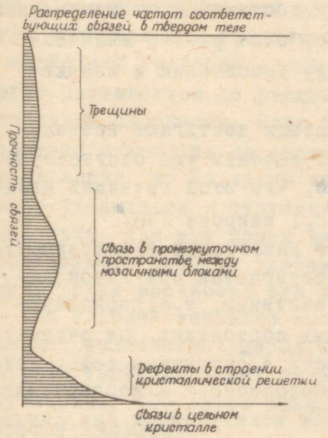


Рис.30.

Схема спектра связи.

А.Ф.Фредриксон,/77/ изучая мозаичную структуру кварца, нашел,что наименьшие размеры единицы мозаичной структуры природного кварца представляют собой тоненькие палочки. Эти палочки, соединяясь между собой, образуют пластинки, которые в дистиллированной воде

при высоком давлении пара и температуре /300°/ отделяются одна от другой. По мнению Фредриксона высокая растворимость SiO_2, возникающая в результате помола кварца, объясняется тем, что под действием ударов эти палочки и пластинки отбиваются от основного кристалла, что разрушает структуру поверхности кварца. Образование при помоле аморфного поверхностного слоя, по мнению автора этой теории, менее вероятно.

Пески различного генезиса имеют "спектр связей" различного вида. Ясно, что структура песка оказывает существенное влияние на размалываемость песка. Но, по мере уменьшения размеров частиц материала количество дефектных областей постепенно сокращается. Это приводит к упрочнению мелких частиц материала - явлению, известному под названием масштабного фактора /78/.

По данным акад.П.А.Ребиндера /78/ упрочнение материала начинается после достижения частицами размера I-2 мм. Следовательно, этот размер является естественной границей между дроблением и измельчением.

Достаточно мелкие частицы достигают предельной прочности, при которой дефекты уже отсутствуют. Исследованиями установлено, что этой границей является размер частиц около 0,I микрона /78/.

Ребиндер считает, что наибольшая эффективность дробления и измельчения достигается при высокочастотных механических воздействиях, т.е. периодически возникающих напряженных состояниях. Он считает доказанным, что слабые места в структуре деформируемого материала обладают способностью самозалечиваться, смыкаться под действием молекулярных сил сцепления после разгрузки. Этого смыкания можно избе-

жать применением высокочастотных воздействий.

По данным Ребиндера /78/ при высоких частотах все твердые материалы разрушаются, как хрупкие тела, с минимальной затратой энергии на разрушение. С увеличением частоты вибрации количество трещин, успевающих самозалечиваться, уменьшается, что приводит к разрушению тела в более короткий срок и с меньшей затратой энергии.

Одни и те же пески, размалываемые в различных аграгатах, имеют неодинаковую структурную прочность. В процессе помола происходит не только расщепление зерен вдоль имеющихся дефектов реальной структуры материала, но одновременно под воздействием механических сил возникают и новые дефекты /79/. Если действующие механические воздействия слабы и отдельные импульсы незначительны, то на поверхностном слое размалываемого песка образуются новые трещины и отщепление маленьких частичек материала. При этом имеющиеся дефекты внутри зерен развиваются дальше. В первую очередь углубляются трещины реальной структуры кристалла. В зависимости от величины и числа воздействий на зерно песка внутренние дефекты могут развиваться до расщепления зерна по самой непрочной плоскости. Если интенсивность воздействий оказалась не достаточной для раздробления зерен, то во время помола структура зерен может ухудшиться и структурная прочность песка снизиться. Так как помол песка в вибромельнице производится слабыми ударами и истиранием, то структурная прочность его ухудшается.

В шаровой мельнице материал получает небольшое количество ударов средней силы. При этом большое значение имеет истирание материала между шарами, что также вызывает увеличение поверхностных дефектов.

В дезинтеграторах зерно песка ударяется о твердую поверхность стального пальца со скоростью от 50 до 200 м/сек, получая при этом резкий, мощный удар. Такие удары следуют друг за другом в течение до 0,001 доли секунды, в результате чего зерна песка раздробляются, главным образом, вдоль внутренних дефектов зерна и молотый песок приобретает большую, чем у природного песка, структурную прочность.

Поэтому вполне естественно, что структурная прочность песков при помоле в дезинтеграторе повышается, при помоле в шаровой мельнице и вибромельнице снижается.

Объясняется ли приведенное выше /см.п.3/различие прочности образцов из песков, молотых в разных агрегатах, только различной геометрической формой зерен, гранулометрическим составом и различной структурной прочностью, или зерна песка приобретают еще и другие свойства, влияющие на прочность изделий? Для выяснения этого был произведен опыт с замораживанием образцов, а также дополнительное определение прочности запаренных образцов, изготовленных при равных условиях из извести и песка различных помолов, активности 10% CaO и режиме запаривания в течение 8 часов под давлением пара 8 ати. Результаты испытаний этих образцов приведены в табл.16.

Прочность на сжатие замороженных и запаренных образцов значительно выше у образцов, изготовленных из песка, молотого в дезинтеграторе.

Из данных табл.16 можно предположить, что все различия испытанных песков еще не объясняются большей прочностью зерен дезинтегрированного песка, лучшей их формой и гранулометрическим составом.

В производстве известково-песчаных изделий

Таблица I6

Помольный агрегат	Удельная поверхность песка, $см^2/г$	Замороженные кубы			Запаренные кубы			Отношение прочности на сжатие запаренных и замороженных кубов
		Объемный вес сухого вещества, $г/см^3$	Прочность на сжатие, $кг/см^2$	Относительная прочность на сжатие, %	Объемный вес, $г/см^3$	Прочность на сжатие, $кг/см^2$	Относительная прочность на сжатие, %	Абсолютные прочности	Относительные прочности
Дезинтегратор	500	I,8	259	I00	I,9	74I	I00	2,86	I,00
Шаровая мельница	500	I,8	226	87	I,9	537	72	2,38	0,83
Вибромельница	500	I,8	I92	74	I,9	479	65	2,50	0,88

песок является основным материалом и содержится в изделиях в количестве, превышающем содержание извести в 8-I0 раз, поэтому усовершенствование технологии известково-песчаных изделий должно быть направлено прежде всего на улучшение свойств песка.

При механической деформации твердого тела часть работы поглощается деформируемым веществом, точно так же и при помоле песка происходит кроме размельчения процесс поглощения части механической энер-

гии в размалываемом материале. Количество поглощаемой энергии зависит от вида деформации твердого тела, появляющейся при этом. При сжатии поглощение энергии значительно большее, чем при растяжении и изгибе./80/. Известно также, что изменение в кристаллической решетке вещества и количество аккумулированной энергии при динамической деформации больше, чем при статической.

Количество аккумулированной энергии возрастает с ростом скорости деформации.

Поглощение энергии вызывает изменения в деформируемом веществе и сопровождается образованием новой поверхности, появлением микротрещин и дефектов в кристаллической решетке; при этом химическая активность вещества, растворимость и свойства диффузии увеличиваются /80/. В образовании качественной структуры известково-песчаных изделий химическая активность песка, его растворимость и свойство диффузии играют существенную роль. Аккумуляция энергии, связанная с образованием дефектов решетки, особенно велика при деформации материала сжатием. Поэтому следует отдать предпочтение тем помольным агрегатам, которые вызывают наибольшую деформацию размалываемого материала сжатием.

Зависимость прочности и деформируемости материала от скорости деформации достаточно глубоко изучена в области металлов /80/. Материал при кратковременном воздействии выносит значительно большие нагрузки, чем при длительном, и при этом образуются большие местные остаточные деформации. Физическое объяснение этих явлений дает Г.И.Бартенев /81/ и др.

В известково-песчаном монолите зерно песка является одновременно и заполнителем и компонен-

том вяжущего, срастающимся при запаривании с известью и другими зернами песка в прочный монолит. В качестве вяжущего зерно песка должно обладать наиболее активным поверхностным слоем, в качестве заполнителя наибольшей прочностью.

В связи с этим агрегат для подготовки известково-песчаных смесей должен уменьшать дефектность структуры зерен песка и увеличивать их прочность путем раздробления зерен вдоль самых слабых мозаичных поверхностей. Это можно достигнуть, подвергая зерна песка отдельным сильным и частым ударам.

Частые, но слабые удары могут снизить прочность зерна, расширив и углубив находящиеся в зерне микротрещины. Интересные наблюдения в этом направлении были сделаны В.И.Классеном и Э.И.Поповой /79/. Размалывая кварцевый песок в шаровой мельнице фаянсовыми шариками диаметром 13,5 мм, они заметили, что увеличение помола проходит не равномерно в течение всего времени размельчения, а скачками. Периоды интенсивного размельчения чередуются с периодами, во время которых, по мнению авторов, происходит аккумуляция энергии и образование новых ослабленных поверхностей в кристаллах. Отдельные быстрые удары деформируют кристаллический материал зерен песка, главным образом, в точках соприкосновения и в непосредственной близости к ним.

В шаровой мельнице механическая обработка песка происходит трением зерен между шарами и их ударами по материалу. Деформация происходит в результате давления или падения шаров на попадающие между ними частицы материала. Возможные скорости удара здесь небольшие. Предположим, что высота свободного падения отдельных шаров в шаровой мельнице большого диаметра равна 1 метру. В таком

случае их максимальная скорость при ударе по формулам свободного падения составит:

$$v = \sqrt{2gh} = \sqrt{2 \cdot 9{,}8 \cdot 1} \approx 4{,}4 \text{ м/сек}, \text{ где}$$

h - высота падения в м,

g - ускорение силы тяжести в м/сек^2.

В мельницах ударного действия, например, молотковых, в дезинтеграторах и др., размалываемый материал подвергается ударам о твердую поверхность.

Минимальную скорость, необходимую для дробления зерна во время удара, мы ориентировочно вычислили на основе следующих упрощенных соображений /82/.

Как известно из теории упругости, деформация при сжатии тела в упругой области выражается формулой

$$A_1 = \frac{\sigma^2 V}{2E} \qquad /7/$$

где σ - напряжение от давления при деформации, в кг/см^2,

E - модуль упругости, в кг/см^2,

V - объем деформируемого тела, в см^3,

A_1 - количество работы, в кг/см.

Кинетическая энергия движущегося зерна песка равна

$$A_2 = \frac{mv^2}{2} \qquad /8/$$

где m - масса движущегося тела и v -его скорость.

Так как $m = \frac{G}{g}$, где

G - вес тела и g ускорение силы тяжести, а G в свою очередь является произведением удельного веса γ и объема V, то $A_2 = \frac{\gamma V v^2}{2g}$

Когда зерно песка, ударяясь о твердую поверхность, раздробляется, можно считать $A_2 \geqslant A_1$. Если принять $A_2 = A_1$, то

$$\frac{\sigma^2 V}{2E} = \frac{\gamma V v^2}{2g}, \qquad v = \sigma\sqrt{\frac{g}{\gamma E}}$$

где σ - напряжение зерна песка при дроблении, в кг/см^2.

Принимая по аналогии с гранитом прочность на сжатие зерен песка равной 2500 кг/см^2, /83/, модуль упругости E = 450 000 кг/см^2 /84/ и удельный вес γ = 2,6 г/см^3, находим минимальную скорость зерна, необходимую для его раздробления.

$$v = 2300 \text{ см/сек} = 23 \text{ м/сек}.$$

Об энергетических соотношениях при обработке песка в дезинтеграторе можно получить ориентировочное представление при помощи следующих, обычно применяемых в технической механике расчетных схем /85/.

При упругом ударе сферических поверхностей силы деформации P исчисляются по формуле:

$$P = \kappa \alpha^{3/2}, \qquad /9/$$

где α - величина деформации,

κ - коэффициент, характеризующий материал и поверхность.

При сферических поверхностях с радиусами кривизны R_1 и R_2, если эти поверхности из одного и того же материала,

$$\kappa = \frac{2}{3(1-\mu^2)} E\sqrt{\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}} \qquad /10/$$

где μ - коэффициент Пуассона.

При обработке зерен песка в дезинтеграторе радиус пальца дезинтегратора r во много раз превышает радиус зерна ρ, т.е. $r \gg \rho$. Поэтому,

принимая $\sqrt{\frac{r\rho}{r+\rho}} \approx \sqrt{\rho}$, возможно следующее упрощение $\kappa = \frac{2}{3(1-\mu^2)} E\sqrt{\rho}$ /10а/.

Используем формулы динамики /второго закона Ньютона/ для столкновения двух тел, имеющие вид:

$$m_1 \frac{d^2 z_1}{dt^2} = -P(\alpha)$$

$$m_2 \frac{d^2 z_2}{dt^2} = P(\alpha)$$

где

m_1 и m_2 – массы сталкивающихся тел, z_1 и z_2 – их расположение /координаты/ и $\alpha = z_1 - z_2$

Произведя преобразование и сложение этих формул, получим

$$\frac{d^2(z_1 - z_2)}{dt^2} = -P(\alpha)\left[\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right]$$

Так как масса m_2 пальца по сравнению с массой m_1 зерна песка очень велика, получим

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = -\frac{1}{m} P(\alpha) \qquad /11/$$

где $m_1 = m$

Интегрируя формулу /11/, получим

$$\frac{1}{2}\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)^2 = -\frac{1}{m}\int_0^{\alpha} P(\alpha)\,d\alpha + C$$

В начальный момент $t = 0$, $\alpha = 0$ и $\frac{d\alpha}{dt} = v$

где v – начальная скорость, с которой зерно песка ударяется о палец дезинтегратора. Из начальных условий находим

$$C = \frac{v^2}{2} \quad \text{и}$$

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)^2 - v^2 = -\frac{2}{m}\int_0^{\alpha} P(\alpha)\,d\alpha \qquad /12/$$

При максимальной деформации $\frac{d\alpha}{dt} = 0$

Формула /12/ примет следующий вид:

$$\frac{2}{m}\int_0^{\alpha_{max}} P(\alpha)\,d\alpha = v^2$$

Подставив $P(\alpha)$ из формулы /9/, получаем величину максимальной деформации

$$\alpha_{max} = \left[\frac{5}{4}\,\frac{mv^2}{\kappa}\right]^{2/5} \qquad /13/$$

и максимальную силу, вызывающую эту деформацию,

$$P_{max} = \kappa\alpha_{max}^{3/2} = \kappa^{2/5}\left[\frac{5}{4}mv^2\right]^{3/5} \qquad /14/$$

Для получения значения продолжительности удара зерен песка о пальцы дезинтегратора решаем дифференциальное уравнение /12/ при помощи разделения переменных

$$dt = \frac{d\alpha}{\sqrt{v^2 - \frac{2}{m}\int_0^{\alpha} P(\alpha)\,d\alpha}}$$

Во время удара α изменяется от 0 до α_{max} и обратно до 0. Следовательно, продолжительность удара:

$$T = 2\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{\sqrt{v^2 - \frac{2}{m}\int_0^{\alpha} P(\alpha)\,d\alpha}} \qquad /15/$$

Для интегрирования формулы /15/ произведем замену переменных

$$\xi = \frac{\alpha}{\alpha_{max}}\,, \text{ откуда } \alpha = \xi\alpha_{max} \qquad /16/$$

С учетом формулы /9/, получаем

$$\sqrt{v^2 - \frac{2}{m}\int_0^{\alpha} P(\alpha)\,d\alpha} = \sqrt{v^2 - \frac{4}{5}\frac{\kappa}{m}\alpha^{5/2}} = \sqrt{v^2 - \frac{4}{5}\frac{\kappa}{m}\xi^{5/2}\alpha_{max}^{5/2}}$$

Заменив α_{max} из формулы /13/, получаем:

$$v\sqrt{1 - \xi^{5/2}}$$

Так как по формуле /16/

$d\alpha = \alpha_{max}d\xi$, получаем формулу /15/ в следующем

виде $T = \frac{2 a_{max}}{v} \int_0^1 \frac{d\xi}{\sqrt{1-\xi^{5/2}}}$

Значение $\int_0^1 \frac{d\xi}{\sqrt{1-\xi^{5/2}}}$ по таблице равно I,47I6.

Следовательно, продолжительность удара

$$T = 2{,}9432 \frac{a_{max}}{v} = 2{,}9432 \left(\frac{5}{4} \frac{m}{\kappa}\right)^{2/5} v^{-1/5} \qquad /17/$$

Энергия движения зерна песка $\frac{mv^2}{2}$ превращается с течением времени $\frac{1}{2}T$ в потенциальную энергию деформации

$$\int_0^{a_{max}} P(a)\,da ,$$

откуда мощность удара

$$N = \frac{mv^2}{T} = \frac{1}{2{,}9432} \left(\frac{4\kappa}{5}\right)^{2/5} m^{3/5} v^{+1/5} \qquad /I8/$$

При шарообразной форме зерна песка и его плотности 2,6 г/см^3 масса равняется

$$m = \frac{4}{3}\pi\rho^3 \cdot 2{,}6 \approx 1{,}36\, d^3$$ где d - диаметр зерна песка.

Принимая модуль упругости $E = 4{,}5 \cdot 10^{11} \frac{дин}{см^2}$, и коэффициент Пуассона $\mu = 0{,}3$, получаем

$$\kappa = 3{,}3 \cdot 10^{11} \sqrt{\rho} = 2{,}3 \cdot 10^{11} \sqrt{d}$$ и

$$a_{max} = 3{,}5 \cdot 10^{-5} v^{4/5} d \qquad /I9/$$

$$P_{max} = 4{,}8 \cdot 10^{4} v^{6/5} d^2 \qquad /20/$$

$$T = 1{,}0 \cdot 10^{-4} v^{-1/5} d \qquad /21/$$

$$N = 1{,}4 \cdot 10^{4} v^{11/5} d^2 \qquad /22/$$

Средний диаметр зерен песка карьера завода "Кварц" равен около 0,2 мм /52/. Подставляя значение диаметра зерен песка 0,2 мм в формулы /I9/,

/20/, /21/ и /22/ и произведя расчет при различных скоростях ударов, получаем следующие данные /табл.I7/:

Таблица I7

Скорость удара, м/сек	d_{max}, μ	P_{max}, г	T, сек	N, кгм/сек	S, μ^2	σ, кг/см^2
I	0,3	4,9	$8{,}0.10^{-7}$	$1{,}4.10^{-3}$	I90	2600
5	I,0	34	$5{,}8.10^{-7}$	$5{,}0.10^{-2}$	630	5400
25	3,7	230	$4{,}2.10^{-7}$	I,7	2300	I0000
50	6,4	540	$3{,}6.10^{-7}$	7,8	3900	I4000
I00	I2	I200	$3{,}2.10^{-7}$	36	7I00	I7000
I50	I5	2000	$2{,}9.10^{-7}$	88	8700	23000

Шарообразное зерно деформируется при ударе таким образом, что центр его тяжести приближается к поверхности пальца на d_{max}.

В соответствии с этим поверхность соприкосновения зерна песка с пальцем дезинтегратора в момент максимальной деформации образует круг радиусом

$$\sqrt{\rho^2-(\rho-d_{max})^2},$$

где ρ - радиус зерна песка.

Соответственно этому в табл.I7 приведены поверхности соприкосновения зерна песка S при максимальной деформации.

Максимальное напряжение давления на зерна песка в момент удара составит

$$\sigma = \frac{P_{max}}{S} \qquad /23/$$

Значение P_{max} и S вычислены и приведены в табл.I7.

При небольших скоростях удара достигаются высокие местные напряжения /см.табл.I7/. Например, при

ударе зерна песка диаметром 200 μ со скоростью 5 м/сек о палец дезинтегратора возникает местное напряжение ~ 5000 кг/см^2. При этом глубина деформируемой области составляет всего около одной двухсотой диаметра зерна. Ясно, что при длительностях удара 5.10^{-7} сек направление в такой небольшой области не в состоянии оказать существенного влияния на прочность зерна в целом. Поэтому раздробление зерен песка ударом и активизация их в размерах, целесообразных для производства, начинается лишь при бо́льших скоростях.

Данные табл.I7 следует рассматривать как ориентировочные. В действительности удары между пальцами дезинтегратора и зернами песка не идеально упругие, и поверхности соприкосновения не сферические. Поэтому аналитические значения прочности и упругости зерен песка могут иметь разницу с фактическими. В промышленных дезинтеграторах пальцы движутся с линейной скоростью до I00 м/сек. При такой скорости расстояние, равное радиусу рассматриваемого зерна песка /0,I мм/, пальцы проходят в течении 10^{-6} секунд. Длительность фактических ударов зерен песка о пальцы дезинтегратора несколько выше приведенной в табл.I7.

Итак, в дезинтеграторе зерна песка, ударяясь с большой скоростью о пальцы, получают мощные удары. В результате они дробятся вдоль слабых плоскостей структуры. В точках соприкосновения возникают значительные местные напряжения, активизирующие зерна песка в поверхностном слое. Деформации зерен песка при скоростях I00 м/сек могут распространяться на глубину более I0 μ или на 5% от диаметра зерна. Величина площади деформированной поверхности от одного удара составляет более 5% начальной поверхности. В дезинтеграторе, где каждое зерно песка полу-

чает не менее 5 ударов, активизируются поверхности даже прочных, бездефектных зерен песка, не дробящиеся под ударами.

При совместном пропуске через дезинтегратор песка и гашеной извести происходит также их идеальное смешение. Образующиеся в дезинтеграторе воздушные течения и вихри носят тонкую мелкую известковую пыль во взвешенном состоянии до тех пор, пока она плотно не пристанет к поверхности зерен песка. Известь, таким образом, механически связывается с их поверхностью.

В дезинтеграторе при помоле песка и обработке известково-песчаных смесей зерна песка находятся в особых условиях по сравнению с условиями в шаровой мельнице и вибромельнице. В результате этого не только изменяются механические и геометрические показатели зерен песка, но и повышается их активность.

Относительно слабые удары, получаемые зернами песка, при помоле в вибромельнице не могут дробить крупные зерна песка. Интенсивный помол начинается с некоторой минимальной величины зерен. Слабые удары в крупных зернах песка углубляют трещины их структуры и снижают их структурную прочность.

В шаровой мельнице, где диаметр зерен песка по сравнению с диаметром шаров ничтожно мал, песок во время помола находится, главным образом, в междушаровом пространстве. Интенсивным ударам подвергаются более крупные зерна и при длительном помоле гранулометрический состав песка получается однородным. Сила ударов и здесь небольшая, и поэтому имеет место увеличение дефектов зерен песка и снижение их структурной прочности.

5/ Прочие физические и химические различия песков, молотых в различных агрегатах.

а/ Объемный вес песка.

Одним из показателей качества песка является его плотность /объемный вес/. Один и тот же песок после помола в различных агрегатах имеет различный объемный вес. Для более детального изучения этого вопроса были произведены определения объемных весов песка, молотого до различной степени дисперсности в рыхлом и уплотненном состоянии/75/. Удельные поверхности молотого песка имели значения от 100 до 2000 $см^2/г$. Определения производились аналогично методике, предложенной Васильевым /72/. Объемный вес в рыхлом состоянии определялся следующим образом. Песок насыпался равномерной струей по бумажному желобу в стальной цилиндрический сосуд диаметром 62 мм и высотой 100 мм. Поверхность песка выравнивалась металлической линейкой.

Объемный вес песка в уплотненном состоянии определялся в том же сосуде. Он заполнялся в 6 приемов, каждый слой уплотнялся постукиванием вокруг цилиндра /около 20 ударов/ до исчезновения движения песчинок на поверхности. Поверхность так же выравнивалась металлической линейкой.

Объемные веса песков, молотых в различных агрегатах, графически представлены на рис.31.

Объемный вес природного песка карьера завода "Кварц" до помола в рыхлом состоянии составлял 1,54 и в уплотненном 1,80 $г/см^3$.

Объемный вес песка, молотого в дезинтеграторе до удельной поверхности 900 $см^2/г$, в уплотненном и рыхлом состоянии значительно ниже, чем

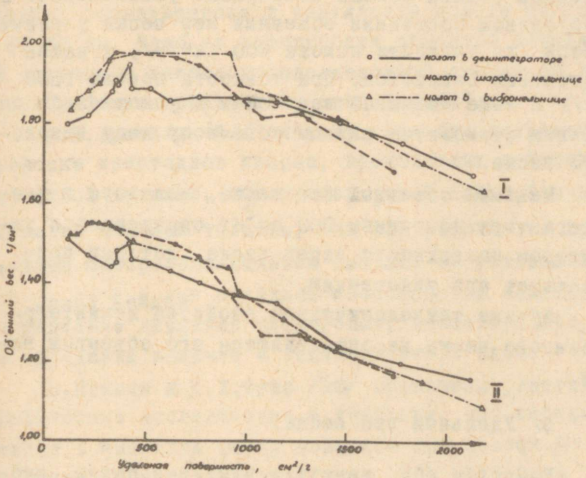


Рис.3I. Зависимость объемного веса песка от удельной поверхности, молотых в различных агрегатах:
I - в уплотненном состоянии;
II- в рыхлом состоянии.

у песка, молотого в шаровой мельнице и вибромельнице /рис.3I/. С повышением удельной поверхности песка кривые объемных весов пересекаются, и при тонкости помола свыше I000 $см^2/г$ объемный вес песка в рыхлом состоянии, молотого в дезинтеграторе, выше, чем у молотого в других агрегатах. В уплотненном состоянии при достаточно высокой тонине помола объемный вес наибольший у песка, молотого в вибромельнице. Это объясняется наличием более крупных зерен в песке, молотом в вибромельнице.

Объемный вес песка в рыхлом состоянии с увеличением тонины помола непрерывно уменьшается. В уплотненном состоянии объемный вес песка увеличивается /до тонкости помола 400 $см^2/г$/, а затем постепенно снижается. При тонкости помола 1500 $см^2/г$ и выше объемный вес песка в уплотненном состоянии становится равным объемному весу немолотого песка.

Меньший объемный вес песка, молотого в дезинтеграторе до тонины 900 $см^2/г$ определяется характером поверхности зерен песка, который препятствует его уплотнению.

Лучшие технологические свойства дезинтегрированного песка не определяются его объемным весом.

б/ Удельный вес песка.

Г.Бейлби /86/ заметил, что „при резке, рубке, помоле и полировке на поверхности твердого вещества возникает тонкий слой /фильм/, свойства которого в некоторой части значительно различны от свойств обрабатываемого материала. При помоле кристаллических веществ до порошкообразного состояния происходит не только их размельчение на все более и более мелкие частицы кристалла, но и переход по меньшей мере некоторой части вещества в стекловидное состояние". Р.С.Рей /87/ нашел, что увеличение продолжительности помола кварца повышает теплоту его растворения и выяснил, что в результате помола больше 30% кварца превращается в стекловидное вещество. Он установил, что помол в течении 15-ти часов дает снижение удельного веса кварца с 2,638 до 2,538 и высчитал, что 25,7% кварца перешло в стекловидное состояние. Р.Мелдау

и Х.С.Робертсон /88/ оценивают толщину „слоя Бейлби", образующегося в результате помола кварца, в 30-50 мμ. Даже на поверхности обычного стекла, не полностью лишенного определенной структуры, при его обработке образуется „слой Бейлби".

Г.В.Арнольд /89/ считает, что при медленной шлифовке кристаллов кварца, применяемых в высокочастотной технике, образуется „слой Бейлби" значительно меньшей толщины, чем при распиловке кристаллов быстровращающимися пилами. Он установил, что „слой Бейлби" обладает способностью изменять направление движения электронов, используя это, он определил наличие и величину этого слоя.

В.Примак и Л.Х.Фукс /90/ произвели рентгенографические исследования и доказали, что переход кварца в аморфную форму возможен при помощи β- и γ лучей. Чем дольше облучение, тем в большем объеме происходит разрушение кварцевой решетки. Это сопровождается перемещением атомов кремния и кислорода пространственной решетки под действием β и γ лучей.

При помоле песка в дезинтеграторе зерна подвергаются более мощным ударам, чем в шаровой мельнице и вибромельнице, поэтому изменение плотности вещества на поверхности зерен при дезинтегрировании происходит в большей мере. Это должно сказаться на удельных весах песка, молотого в различных агрегатах.

Для выяснения этого вопроса мы произвели определение удельных весов песка, молотого в различных агрегатах. При этом учитывалось вошедшее при помоле в песок железо от износа частей. На Опытном заводе были произведены необходимые исследо-

вания этого вопроса /75/. На рис.32 видно, что чем выше тонина помола, тем меньше становится удельный вес песка.

При помоле песка в дезинтеграторе удельный вес его подвергается большим изменениям, чем при помоле в шаровой мельнице и вибромельнице,/рис.32/.

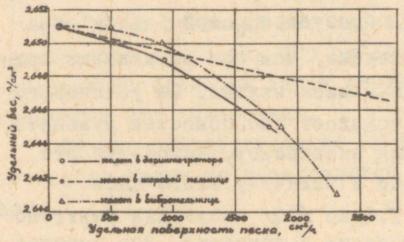


Рис.32. Зависимость удельного веса песка от удельной поверхности, молотого в различных агрегатах.

в/ Термограммы песка.

Термографические определения производились при помощи металлического блока, разработанного Н.Л. Дилакторским, имеющего три канала для загрузки исследуемых материалов /90/. Применялся песок карьера завода "Кварц", молотый до одной и той же удельной поверхности /900 $см^2/г$/. За эталон был принят Al_2O_3 . Детальное описание опитов приведено в специальной работе /92/. Повышение температуры производилось со скоростью $\sim 10^0$ в минуту. Температура регистрировалась ежеминутно.

У всех проб при температуре ниже 100^0 имеется по сравнению с эталоном разность температуры / Δt / с отрицательным знаком /рис.33/. Далее, в промежутке температур $120-220^0$ у всех песков следует резкое падение кривой. Затем па-

дение кривой замедляется. До изменения модификации кварца $\beta \rightarrow \alpha$ падение кривой вновь увеличивается. Скачок кривой, соответствующий поглощению теплоты и связанный с изменением модификации кварца, при температуре 573° самый глубокий у песка, молотого в дезинтеграторе.

Для песка, молотого в разных агрегатах, характер термограмм фракции зерен 3-30 μ, выделенных воздушной сепарацией, оказался различным. Результаты опытов изображены на рис.34.

Из рис.34 видно, что при температурах ниже 100° все кривые имеют резкое падение. В промежутке температур 120-220° кривые всех трех проб имеют аналогичный характер. При дальнейшем повышении температуры у песка, молотого в дезинтеграторе, кривая поднимается до температуры 470° и затем резко падает до скачка, соответствующего изменению модификации $\beta \rightarrow \alpha$. У песка же, молотого в шаровой мельнице и вибромельнице, такого подъема кривой не наблюдается. Резкое падение кривой у песка, молотого в вибромельнице, начинается при температуре 500°, а у песка, молотого в шаровой мельнице, при температуре 550°. Наибольший скачок кривой наблюдается у песка, молотого в дезинтеграторе.

В термограммах песка, молотого в разных агрегатах, имеется явное различие. Эти результаты совпадают с результатами, полученными при определении удельных весов песков. Для сравнения на рис.35 приведена термограмма того же песка карьера завода "Кварц" в природном состоянии.

Как видно из графика, поглощение теплоты происходит при температуре ниже 100° и при температуре в промежутке 170-270°. Около 550° наблюдается главный скачок, который соответствует изменению модификации

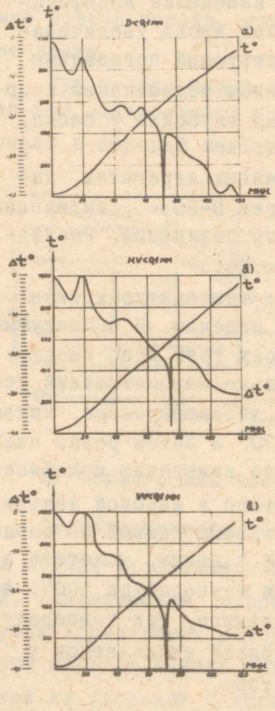


Рис.33.

Термограммы песков /фракция < 0,1 мм/, молотых в различных агрегатах:
а/ дезинтеграторе;
б/ шаровой мельнице;
в/ вибромельнице.

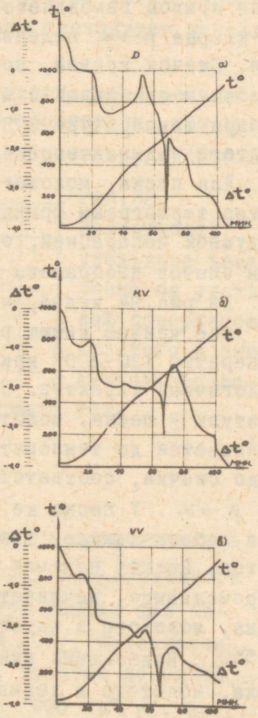


Рис.34.

Термограммы фракций 3-30μ песков, молотых в различных агрегатах:
а/ дезинтеграторе,
б/ шаровой мельнице,
в/ вибромельнице.

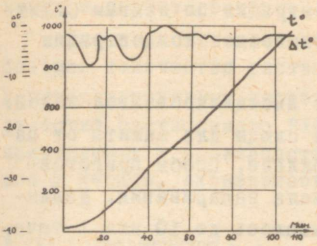


Рис.35.
Термограмма песка
карьера завода "Кварц".

кварца. Появление эндотермического эффекта до температуры 573^0 может быть объяснено большим различием теплопроводности природного песка и эталона. Природный крупнозернистый кварцевый песок проводит теплоту лучше и поэтому в этом случае температура была выше, чем у термопары, измерявшей температуру печи.

Пологость подъема кривой и малая его площадь объясняется большей теплопроводностью крупнозернистого песка.

г/ Растворимость.

Растворимость песков, молотых в различных агрегатах, разучалась ранее /93/.

В конические кварцевые колбы объемом I50 мл помещались навески по I г песка, молотых в шаровой мельнице, вибромельнице и дезинтеграторе до удельных поверхностей 400, I600, 3200 см^2/г и природного песка карьера завода "Кварц" с удельной поверхностью ~ I00 см^2/г. Песок в количестве I г брался с расчетом, чтобы концентрация водного раствора кремнезема не достигала равновесия при самой высокой дисперсности песка. Как показали предварительные опыты, растворимость песка при запаривании не превышала 0,2 г/л даже у песка наибольшей

дисперсности. Такая концентрация по данным С.Хитген /94/ не превышает равновесной концентрации раствора кремнезема.

Все пробы заливались дистиллированной водой. Колбы накрывались листами слюды для защиты от падающих капель воды в автоклаве. Пробы приготовлялись за IO минут до начала запаривания. Давление пара в автоклаве повышалось до IO ати в течение 45 минут и держалось в течение 4-х часов. Чтобы избежать слишком бурного кипения воды в колбе, выпуск пара производили равномерно в течение ~ 2 часов. После запаривания пробы фильтровались в горячем виде через фильтровальную бумагу „синяя лента". Оставшийся на бумаге песок промывался 4 раза небольшими количествами горячей дистиллированной воды. Количество кремнезема определялось по фильтрату и промывной воде общепринятым методом анализа. Песок, оставшийся на фильтровальной бумаге, кипятился /вместе с бумагой/ в стакане с 30 мл 2 N HCl и вновь фильтровался и промывался. Затем остаток вновь кипятился в течение IO минут в 30 мл 3%-го водного раствора NaOH и опять фильтровался и промывался. Во всех случаях вода от промывки сливалась с полученным до промывки песка фильтратом. В фильтратах, полученных кислотно-щелочной обработкой, также определялся растворимый SiO_2, по указанной выше методике. Результаты определения растворимого SiO_2 изображены на рис.36, то же - с кислотно-щелочной обработкой на рис.37.

Как видно из рисунка 36, количество растворимого SiO_2 у всех песков пропорционально величине удельной поверхности. Наибольшее количество растворимого SiO_2 в воде возникает у песков, молотых в вибромельнице, и наименьшее - у песков, мо-

лотых в дезинтеграторе.

При кислотно-щелочной обработке /рис.37/наибольшее количество растворимого SiO_2 возникает у дезинтегрированных песков. Также и суммарное количество растворимого SiO_2 /рис.38/ в пределах, применяемых в производстве дисперсностей, наибольшее у песков, активизированных в дезинтеграторе.

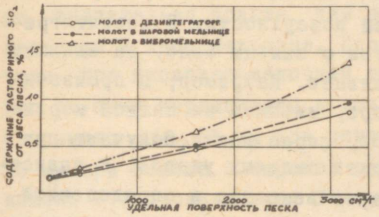


Рис.36. Относительное количество растворимого SiO_2 в воде в % от всего SiO_2, в зависимости от удельной поверхности песка и от помольного агрегата.

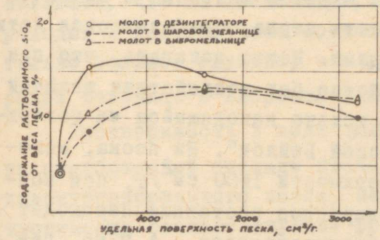


Рис.37. Относительное количество растворимого SiO_2 при кислотно-щелочной обработке в зависимости от удельной поверхности пески и от помольного агрегата.

На большую активизацию песка в дезинтеграторе указывает опыт, в котором образцы известково-песчаной смеси, приготовленные в дезинтеграторе тонкого помола, после 28 суток твердения во влажном воздухе при температуре $+20^0$ достигли прочности на сжатие 300 кг/см^2. При этом 3% кристаллического SiO_2 переходило в растворимое состояние /28/.

При растворении испытываемых песков опреде-

ленное количество SiO_2 вошло дополнительно в раствор за счет растворения материала кварцевой колбы. Но это количество было одинаковым во всех случаях, поэтому различные результаты бесспорно характеризуют неодинаковую растворимость песков при помоле в разных агрегатах.

Полученные результаты объясняются следующим. Зерно песка ударяется о палец дезинтегратора небольшой площадью своей поверхности. В дезинтеграторе число ударов зерен о пальцы мало, на единицу меньше числа рядов пальцев. Например, в производственном дезинтеграторе, имеющем на каждой корзине по три ряда пальцев, зерно песка получает при нормальных условиях пять сильных ударов. В зависимости от мощности ударов вещество в определенной степени активизируется в месте удара относительно глубоко. При помоле в шаровой мельнице и вибромельнице вся поверхность зерна обрабатывается истиранием и слабыми ударами. Можно полагать, что при водотермической обработке без воздействия щелочей в раствор выделяется только находящийся на поверхности зерна тонкий „слой Бейлби". Из песка, молотого до удельной поверхности I600 $см^2/г$, при водной обработке в растворенное состояние переходит SiO_2 : при помоле в дезинтеграторе - 4,7 мг, при помоле в шаровой мельнице - 5,2 и при помоле в вибромельнице - 6,6 мг /рис.36/. При удельном весе песка 2,65 $г/см^3$ с поверхности зерна растворился слой SiO_2, в среднем, толщиной в первом случае II, во втором - I2 и в третьем I6 мк.

Прирост удельной поверхности I600 $см^2/г$ в дезинтеграторе получается при скорости движения пальцев около I00 м/сек. Из табл.I7 видно, что при этой скорости поверхность соприкосновения пальца с

зерном песка диаметром 200 μ составляет 7I00 μ^2, а глубина деформации I2 μ. Поверхность зерна диаметром 200 μ равняется $I,26.IO^5.\mu^2$. При 5 ударах суммарная поверхность соприкосновения составит 5.7I00= 35500 μ^2 или около 28% всей поверхности зерна. Это позволяет полагать, что глубина слоя SiO_2, переходящего в водный раствор при помоле в дезинтеграторе, значительно больше, чем при помоле в шаровой мельнице и вибромельнице. Произведя аналогичные расчеты, при кислотно-щелочной обработке получим среднюю глубину перешедшего в водный раствор слоя растворимого SiO_2 34 мμ при помоле в дезинтеграторе, 30 мμ при помоле в шаровой мельнице и 3I мμ - при помоле в вибромельнице. Учитывая, что в дезинтеграторе активизируется лишь часть поверхности, можно полагать, что из дезинтегрированного песка SiO_2 переходит в растворенное состояние местами со значительно большей глубины, чем у песков, молотых в шаровой мельнице и вибромельнице.

Растворимость в воде SiO_2, зависящая от размера обработанной площади песка при мелкой фракции дезинтегрированного песка, не может быть ниже растворимости соответствующей фракции песка, молотого в шаровой мельнице и вибромельнице.

Для проверки этого положения из песков, молотых в различных агрегатах до удельной поверхности 3200 $см^2/г$, были выделены воздушной сепарацией фракции песка размером до 3 μ. Навески по I г выделенных фракций помещались в кварцевые колбы объемом I50 мл. Колбы заполнялись водой, закупоривались и запаривались по 2, 4 и 6 часов под давлением пара I0 ати. Подъем и спуск пара производились также с указанной выше скоростью. После определения растворимости

SiO_2 оказалось, что при запаривании в течение 2, 4 и 6 часов под давлением пара 10 ати растворимость тонких фракций песков, молотых в дезинтеграторе, наибольшая /рис.39/. Во всех случаях количество растворимой SiO_2 возрастает с увеличением длительности запаривания.

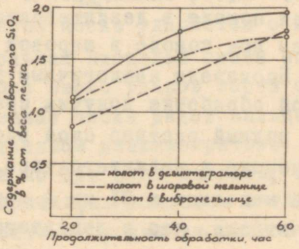


Рис.39.
Относительное количество SiO_2, переходящего при запаривании в водный раствор, в зависимости от продолжительности запаривания.

6. О термическом эффекте процессов, происходящих при автоклавном образовании известково-песчаных монолитов.

В 1953 году нами /95/ производились при помощи термопар непосредственные измерения температур, возникающих в процессе образования монолита. Известково-песчаные образцы, в которые закладывались термопары, помещались без форм в лабораторный автоклав. В качестве эталона для измерения температуры и разности температур образца /сырца/ и эталона использовался образец, предварительно запаренный в течение длительного времени. Опытами был определен наиболее целесообразный вывод проводов термопар из автоклава /рис.40/.

Как видно из рис.40, в стенке автоклава вырезалось отверстие, к которому приваривалась спе-

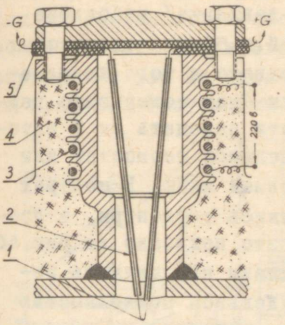


Рис.40.
Приспособление для вывода проводов термопар из автоклава:
I - термопара /константан-нихром/;
2 - керамическая изоляционная трубка;
3 - нагревательная спираль; 4 - теплоизолятор;
5 - паранитовая прокладка.

циальная трубка, имеющая фланец на конце. Отверстие фланца закрывалось крышкой на болтах. Крышка и фланец соединялись через двойную паранитовую прокладку, между слоями которой проводились сплющенные провода термопар. Чтобы избежать увлажнения вследствие конденсации пара в местах прохождения проводов, здесь был помещен электронагреватель, при помощи которого температура фланца и его крышки поддерживалась на более высоком уровне, чем температура пара в автоклаве.

В процессе опытов выяснилось, что в лабораторном автоклаве нельзя точно измерить термический эффект образования монолита, так как паропроводность сырца и образца-эталона различны и поэтому образование конденсата пара происходило не одинаково. Это оказывало влияние на температуру в центре сырца и в центре образца, где располагались термопары, и искажало действительную разность температур.

В дальнейших опытах для измерения термического эффекта образцы помещались в отдельные ме-

таллические сосуды высокого давления/ небольшие автоклавы диаметром и высотой в 50 мм/ одинаковых размеров, изготовленные из одного и того же материала. Поскольку такие сосуды были совершенно герметичны, не было необходимости помещать их в автоклав. Сосуды помещались в масляной термостат или в обычный лабораторный сушильный шкаф. В центрах таких автоклавов устанавливались термопары, а провода выводились наружу, как это показано на рис.40.

Одинаковые сосуды-автоклавы наполнялись известково-песчаной смесью с удельной поверхностью песка 2500 $см^2/г$, активностью 25% CaO и влажностью I0%, и уплотнялись до равного объемного веса - I,85 $г/см^3$. Затем они герметически закрывались, два автоклава нагревались в масляном термостате при температуре 220^0 в течение 24 часов, а третий находился в условиях комнатной температуры. После этого все они помещались в термостат, а концы термопар соединялись с измерительными приборами. Один из двух ранее нагретых сосудов использовался для измерения температуры образца. Провода термопар, выпущенные из двух сосудов, соединялись с зеркальным гальванометром. При этом, если температура в сырце была выше, чем в ранее нагретом образце, стрелка гальванометра отклонялась вправо. Температура повышалась со скоростью около 40^0 в час до $t = I82^0$ и выдерживалась выше $I80^0$ в течение 6-ти часов. В продолжение всего времени разность температур, показываемая термопарами, $/\Delta t^0/$, оставалась положительной. Если разность температур появилась в результате термического эффекта процесса монолитизации и не является результатом влияния различной теплопроводности сырца и запаренного образца, то при повторном нагревании температура образцов долж-

на была быть равной или их разница минимальной. Для выяснения этого вопроса на следующий день термостат нагревался вновь при том же расположении образцов и той же схеме подключения измерительного прибора. Результаты опытов показаны на рис.41.

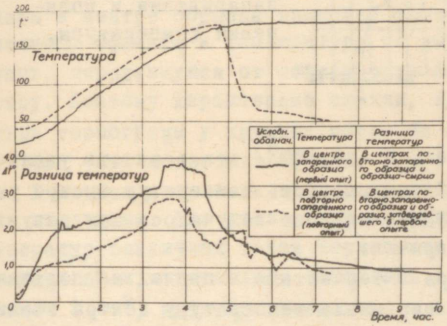


Рис.41. Температуры образцов и их разности при запаривании в герметически закрытом автоклавике.

Разность температур наблюдалась и при повторном опыте, но в значительно меньшей степени / рис.41/. Если предположить, что в последнем случае разность температур обусловлена конструкцией измерительного прибора и является его константой, то разница температур первого и второго опытов / $\Delta^2 t^\circ$ / должна характеризовать термический эффект процесса, или различную теплопроводность образцов, или суммарное воздействие обоих факторов.

Кривая разности температур / рис.42/, в зависимости от времени запаривания, недостаточно характерна, так как нагревание термостатов начиналось с различных температур. Кривая же разности температур в зависимости от повышения температуры запаривания показывает, что с начала запаривания имелась разность температур около 1°, которая удерживалась до $t = 110^\circ C$. По мере дальнейшего по-

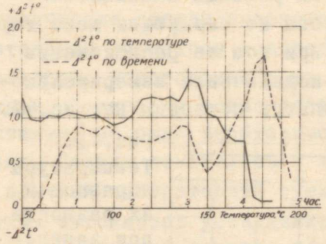


Рис.42.
Кривые разности температур образцов, запаренных дважды, в зависимости от времени запаривания и повышения температуры.

вышения температуры /до I55^0/ эта разность увеличилась до I,4^0. Затем разность температур быстро уменьшилась до 0^0. Такое явление получилось как результат следующих причин.

Температура в термостате в период ее подъема на 20 градусов превышала температуру центра образца. Начальная разность температур появилась, главным образом, вследствие различной теплопроводности однократно и повторно запаренных образцов. Поскольку разность температур была положительная, теплопроводность первого образца была выше второго. Это и логично, так как сырец содержал больше влаги в свободном состоянии / в виде жидкой воды/. Увеличение разности температур, отмеченное с температуры II0^0, очевидно было связано с термическим эффектом процесса твердения, так как увеличение теплопроводности сырца в этом промежутке температур мало вероятно. Скачкообразного изменения температуры, характерного при термическом эффекте химических реакций, в этих опытах замечено не было. В связи с этим были учтены следующие моменты.

В нашем опыте образцы имели объем почти в I00 раз больший объема образцов /~ 2 г/, применяемых для записи обычных термограмм. При нагревании круп-

ных образцов температура их поверхности всегда выше температуры их центра. Если термический эффект процесса проявляется в определенном узком промежутке температур, то на поверхности он должен начаться раньше, чем в центре. В таком случае термопара в центре образца измеряет температуру термического эффекта и температуру от нагревания образцов, передающуюся от поверхности образца к центру. Поэтому характерные скачки, наблюдаемые на кривых термограмм у крупных образцов могут отсутствовать или быть менее рельефными.

Учитывая это, были проведены опыты и с небольшими образцами. Для уменьшения влияния разности температур различных точек термостата на результаты опыта были изготовлены автоклавы с образцами объемом I $см^3$, которые помещались в массивный блок / рис.43/.

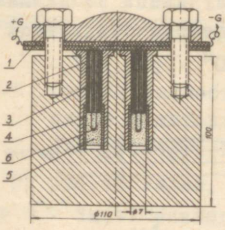


Рис.43.
Схема расположения в стальном блоке герметически закрытых автоклавов емкостью I $см^3$ и установки термопар:
I - двухслойная прокладка;
2 - металлическая гильза;
3 - двухканальный керамический стержень;
4 - стеклянная трубка;
5 - образец /эталон/; 6 - термопара.

При измерении температуры центра образца и разности температур, в качестве инертного эталона использовался высушенный песок, оставшийся из смеси после вымывания извести соляной кислотой, применявшейся для изготовления образца. Опыт производился следующим образом.

В навеску 1,25 г смеси активностью 25,4% CaO, с удельной поверхностью песка 1200 $см^2/г$ замешивалось 300 мг воды. Затем смесь утрамбовывалась тонкой стеклянной палочкой в стеклянной трубке, установленной в стальной гильзе, находящейся в соответствующем отверстии блока. Место спая термопары находилось в середине стеклянной трубки. Диаметр стеклянной трубки точно соответствовал внутреннему диаметру гильзы. Гильза была хорошо притерта в отверстии блока. В два других таких отверстия вставлялись термопары, и в них утрамбовывалось по 1,25 г сухого песка. Затем крышка блока закрывалась и температура в нем повышалась со скоростью 100° в час до достижения 228° в центре эталона. На следующий день при неизмененном положении блока и схемы включения измерительного прибора блок нагревался вновь.

При температуре ~ 70° получилась небольшая /0,05°/ разность температур, которая оставалась неизмененной до температуры 150° / рис.44/.

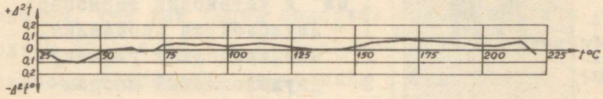


Рис.44. График разности температур $\Delta^2 t°$ двух измерений в автоклавиках, расположенных в блоке рис.43.

Затем она несколько увеличилась и удерживалась на одном и том же уровне до достижения максимальной температуры. При этом значения разности температур оказались близкими к пределу ошибки опыта /0,01°/ и в 10 раз меньше, чем в опыте с образцами круп-

ного размера. Для определения влияния взаимного расположения автоклавов в блоке на результаты опыта, их места расположения в блоке были изменены. Расположение же блока в термостате и проводка от термопар сохранились точно такими же, как при первом опыте.

Опыт показал, что взаимное расположение автоклавов в блоке оказывает большое влияние на разность температур в образцах. В обоих циклах запаривания разности температур имели даже отрицательное значение, но как и в предыдущем опыте, разность температур в образцах изменялась с повышением температуры. Во втором опыте абсолютное значение отрицательной разности температур было больше, чем в первом опыте.

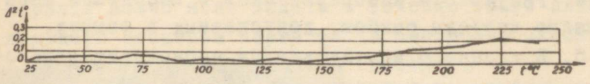


Рис.45. График разности температур $\Delta^2 t^\circ$ двух измерений в автоклавиках, после изменения их расположения в блоке.

Из рис.45 видно, что кривая разности температур $\Delta^2 t^\circ$ имеет аналогичный характер с такой же кривой предыдущего опыта /рис.44/. Однако, расположение автоклавов в блоке имеет большее влияние на изменение температур в образцах, чем термический эффект происходящих реакций.

Произведенные опыты позволили сделать следующие выводы:

I. При автоклавной обработке известково-песчаных смесей не были определены температуры, при которых процессы сопровождаются термическим эф-

фектом и размеры которого могли бы регистрироваться аппаратурой, применяемой обычно при записи термограмм.

Следовательно, для выяснения /фиксирования/ термических эффектов калориметрические и иные методы должны быть более точными, чем термографические.

2. У смесей большой дисперсности при медленном повышении температуры в автоклаве процессы, сопровождаемые экзотермическим эффектом, отмечаются и при температурах ниже 100° и успевают завершиться в течение периода повышения температуры.

3. Термический эффект процессов автоклавного твердения известково-песчаных смесей проявляется более четко в образцах больших размеров.

4. Результаты измерений лишь в небольшой мере превышают пределы ошибок, допускаемых в опытах.

5. В процессе монолитизации происходит некоторое уменьшение суммарной энергии твердеющих материалов.

Для измерения термического эффекта процессов автоклавного твердения мы избрали косвенный метод, исходя из следующих соображений. Если образец запаривать в автоклаве, его вес должен увеличиваться за счет конденсирующейся в нем воды до момента, при котором температура образца сравняется с температурой пара в автоклаве, или когда поры образца будут полностью насыщены водой. После достижения постоянной температуры изменение веса образца будет зависеть уже от термического эффекта процесса твердения. Если такой эффект отсутствует, вес образца должен оставаться постоянным до момента выпуска пара. При наличии эндотермического эффекта и при незаполненных

водой порах увеличение веса образца под действием конденсации воды в его порах должно продолжаться. При экзотермии часть воды будет испаряться из пор и вес образца должен уменьшиться.

В соответствии с этим была разработана методика исследований. Исследуемые образцы укладывались на специальные весы /рис.46/, которые устанавливались внутри лабораторного автоклава. Показания стрелки весов ясно читались на шкале весов через смотровое окошко, установленное в крышке автоклава. Чтобы избежать воздействия на показания весов конденсирующейся и стекающей с поверхности образца воды, поддерживающий поддон, соответствующий размерам образца, сделан из металлической решетки. По тем же соображениям противовес, уравновешивающий образец, имеет коническую форму. Состояние образца можно ясно видеть в течение всего автоклавного процесса через то же смотровое окошко /28/.

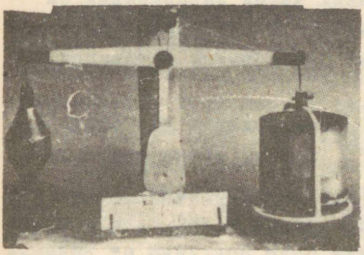


Рис.46.
Весы, применяемые для наблюдения за изменением веса образца в автоклаве.

В сконструированном нами паровом котле и автоклаве давление пара и температура поддерживаются при помощи соответствующего автоматического устройства на требуемом уровне с большой точностью.

Подготовка сырьевых материалов состояла в следующем. Известь предварительно гасилась в по-

рошок при давлении 4 ати и хранилась в герметически закрытых сосудах. Для определения ее качества были изготовлены образцы влажностью 15% и объемным весом 1,2 г/см^3. При таком объемном весе имелось достаточное количество свободных пор, необходимых для полной конденсации воды в образце. Для вычисления объема пор определялся удельный вес извести пикнометрическим способом, который в данном случае равнялся 2,25 г/см^3.

Весы с образцом помещались в автоклав, давление пара в нем повышалось равномерно до 10 ати в течение 1 часа при помощи автоматического регулятора. Образец выдерживали под этим давлением в течение 9 часов. Выпуск пара производили равномерно в течение 1 часа 15 минут. До поднятия давления образец в автоклаве весил 80,8 г и содержал 71,2 г сухого вещества - $Ca/OH/_2$ и 9,6 г воды. В период поднятия пара вес образца увеличился на 11,5 г, затем, в течение нескольких часов запаривания он дополнительно увеличился на 0,6 г и далее, до окончания режима запаривания, вес образца оставался постоянным.

Предполагая, что образец получил наибольший вес при температуре 182^0, равной температуре пара в автоклаве, и что для повышения температуры образца от начальной /16^0/ до конечной /182^0/ необходимое количество тепла было получено от водяного пара, конденсирующегося в образце, зная удельную теплоемкость воды /1 кал/г·град/ и среднюю теплоту конденсации воды в этом температурном промежутке /540 кал/г·град/, можно подсчитать, чему равняется удельная теплоемкость извести.

1/ Количество тепла, освобождающееся при конденсации 12,1 грамма воды, равно

$$12{,}1 \cdot 540 = 6534 \text{ кал;}$$

2/ расход тепла на нагревание воды, содержащейся в образце в начале запаривания, до 182^{0} равен:

$$9{,}6 \cdot 166 = 1594 \text{ кал;}$$

3/ количество тепла, израсходованное в период впуска пара на повышение температуры непрерывно конденсирующейся в образце воды до конечной температуры 182^{0}, равно:

$$12{,}1 \cdot \frac{1}{4} \cdot 166 = 502 \text{ кал;}$$

4/ количество тепла, израсходованное на повышение температуры извести, равно:

$$6534 - 1594 - 502 = 4438 \text{ кал;}$$

5/ удельная теплоемкость извести равна:

$$\frac{4438}{166 \cdot 71{,}2} = 0{,}375 \text{ кал/г.град.}$$

Аналогично этому была определена удельная теплоемкость других образцов извести и песка. Результаты этих исследований представлены в табл.18.

Пользуясь данными табл.18, в последующих вычислениях термического эффекта процессов твердения известково-песчаных изделий для всех песков удельная теплоемкость принималась равной 0,22 кал/г.град и для извести - 0,88 кал/г.град.

Показатели известково-песчаных смесей и образцов, изготовленных для определения термического эффекта процессов твердения образцов, приведены в табл.19.

Запаривание образцов производилось на весах в автоклаве по указанному выше режиму. Вес образцов и температура в автоклаве регистрировались в течение всего периода запаривания.

Термический эффект процессов твердения образцов вычислялся на основании показаний весов во время запаривания, при этом были допущены следующие упрощения.

Таблица I8

Материал	Удельная теплоемкость, кал/г. град
Техническая известь, гашеная в автоклаве	0,38
Техническая известь, гашеная в гасильном барабане Опытного завода	0,38
Чистая известь, без дополнительного гашения под давлением	0,32
Плохо гашеная известь, вызывающая в изделиях дефекты	0,24
Природный песок карьера завода "Кварц"	0,26
Дезинтегрированный песок с удельной поверхностью I450 $см^2/г$	0,20
Дезинтегрированный песок с удельной поверхностью 368 $см^2/г$	0,2I

I/ Температура образца повышается только за счет теплоты конденсирующегося в нем водяного пара. Передача теплоты через излучение и теплопроводность не учитывается.

2/ Теплотой конденсации водяного пара в периоды поднятия и снижения давления пара считалось среднее арифметическое от величин теплоты конденсации, соответствовавших начальной и конечной температурам тех же периодов.

3/ При изменении веса не учитывалось различие в объемах образца и уравновешивающего его груза, и изменение веса, зависящее от изменения плотности пара при запаривании. Вычисления показали, что влияние этого фактора находится вне пределов точности взвешивания.

Результаты опытов приведены в табл.20, где

Таблица 19.

Способ приготовления смеси	Удельная поверхность песка, $см^2/г$	Активность смеси, % CaO	Объемный вес образцов, $г/см^3$									
			1,5				1,8					
			Влажность, %	Содержание сухого вещества в образце, г			Влажность, %	Содержание сухого вещества в образце, г				
				песка	извести	всего		песка	извести	всего		
В дезинтеграторе	1108	15,0	9,8	54,3	15,7	70,0	4,6	59,8	17,4	77,2		
то же	939	16,0	9,9	53,1	16,8	69,9	3,6	59,6	18,9	78,5		
то же	387	7,7	10,7	61,5	7,9	69,4	3,5	69,8	9,1	78,9		
то же	324	8,7	9,9	60,8	9,1	69,9	3,6	68,5	10,3	78,8		

также приводятся данные прочности на сжатие образцов и относительное количество образовавшегося при запаривании растворимого SiO_2.

Термический эффект, проявляющийся при запаривании изделий, изготовленных из дезинтегрированных смесей, не зависит от дисперсности песка, активности смеси и от количества извести, приходящейся на единицу поверхности песка в смеси /табл. 20/. Термический эффект зависит от объемного веса образцов. У образцов, имеющих меньший объемный вес, термический эффект значительно больше, чем у образцов, имеющих больший объемный вес. Аналогичное положение имеет место и с обра-

Таблица 20

Удельная поверхность песка в смеси, $см^2/г$	Активность смеси, % CaO	Объемный вес образца, $г/см^3$						Количество CaO в смеси на I $м^2$ поверхности песка, г
		I,5			I,8			
		Термический эффект при поднятии и выдерживании давления пара, кал/г	Прочность образца на сжатие, $кг/см^2$	Растворимый SiO_2, %	Термический эффект при поднятии и выдерживании давления пара, кал/г	Прочность образца на сжатие, $кг/см^2$	Растворимый SiO_2, %	
II08	I5,0	3I	49I	23,0	20	892	I9,6	I,7
939	I6,0	50	463	23,9	I5	908	2I,4	2,3
387	7,7	38	I84	I0,2	20	367	9,0	2,2
324	8,7	34	222	I0,9	I5	4I2	I0,7	3,I
Природный песок, смешанный с известью вручную	6,9	-	-	-	I4	-	-	-
Среднее	-	38	-	-	I7	-	-	-

ванием растворимого SiO_2 . У образцов меньшей плотности растворимый SiO_2 образуется в большем количестве. Прочность изделий на сжатие при разной дисперсности песка и разной активности смеси с увеличением содержания растворимого SiO_2 не повышается, как это утверждают некоторые авторы /27, 29/.

В целях более детального изучения термического процесса в изделиях производились вычисления термического эффекта процессов твердения образцов по мере процесса запаривания. Результаты этих вычислений графически изображены на рис.47 и 48.

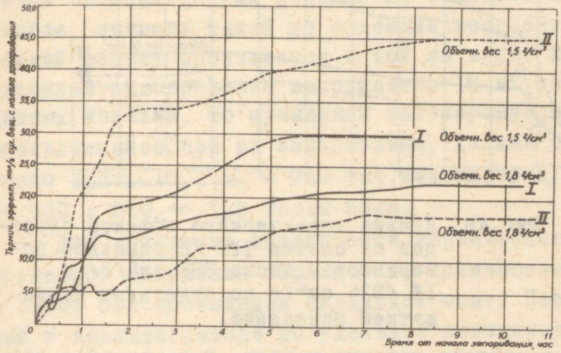


Рис.47. Кривые термического эффекта образцов из смесей I / с удельной поверхностью песка 1108 $см^2/г$ и II /939 $см^2/г$ по отдельным промежуткам измерений.

В период подъема давления пара кривые круто поднимаются, затем при постоянном давлении пара подъем кривых продолжается с меньшим наклоном, а через 6-8 часов после начала запаривания подъем кривых прекращается /рис.47 и 48/. Специальный опыт /рис.49/ показал, что при длительном запари-

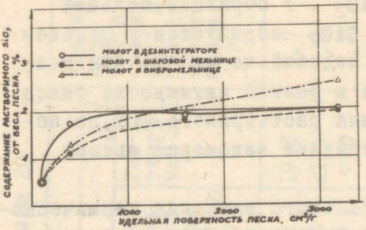


Рис.38. Относительное суммарное количество растворимого SiO_2 в зависимости от удельной поверхности песка и от помольного агрегата.

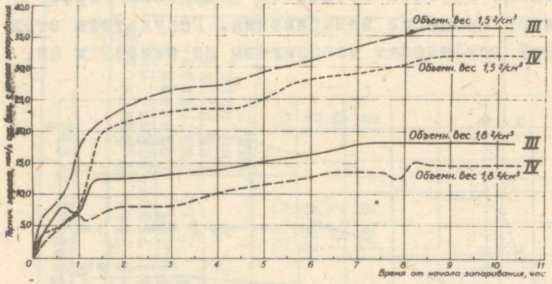


Рис.48. Кривые термического эффекта образцов из смесей III /с удельной поверхностью песка 382 $см^2/г$/ и IУ /324 $см^2/г$ по отдельным промежуткам измерений.

ваний наступает падение кривых. Неправильная форма кривых в начальный период поднятия давления пара объясняется отставанием роста температуры образца от температуры, регистрируемой в автоклаве. Кроме того, при быстром повышении температуры ошибки измерений температуры более значительны, чем при постоянной температуре.

Термический эффект процессов твердения образцов определяется разностью между количеством фактически конденсировавшейся в образце воды и расчетным количеством конденсата, необходимым для нагре-

вания образца до соответствующей температуры. Случаи, когда температура образца отстает от температуры пара в автоклаве, должны в наших вычислениях отражаться в виде экзотермического эффекта. Этим объясняется кажущийся большой экзотермический эффект, проявляющийся при температуре в пространстве автоклава ниже 100^{0}.

Экзотермический эффект образования силикальцитных образцов объемным весом I,5 г/см^3 составляет около 40 калорий на один грамм сухого вещества /табл.20/. Следует полагать, что при изготовлении литых силикальцитных изделий на таллинском Опытном заводе, имеющих такой же объемный вес, экзотермический эффект проявляется в той же мере. Если в автоклав одновременно загружается I5 м^3 силикальцитных изделий, то суммарный экзотермический эффект, проявляющийся при их запаривании, должен составить около I,6 . I5 . 40 = 960 тыс.килокалорий, или около 960 : 540 ≈ I,8 тонны пара.

Для выяснения зависимости термического эффекта процессов твердения образцов от количества извести в смеси был произведен следующий опыт. Песок, молотый в дезинтеграторе до удельной поверхности II08 см^2/г, тщательно перемешивался вручную с четырьмя различными количествами извести. Из подготовленных таким образом смесей изготовлялись образцы объемным весом I,8 г/см^3. Эти образцы запаривались и при этом регистрировалось изменение их веса. Данные опыта приведены в табл.2I.

При одном и том же песке и равной плотности образца экзотермический эффект монолитизации не зависит от активности смеси /табл.2I/. При этом прочность образцов значительно возрастает с ростом активности смеси.

Чтобы выяснить, как проявляется экзотермиче-

Таблица 21.

Удельная поверхность песка, $см^2/г$	Активность смеси, % CaO	Экзотермический эффект, кал/г	Предел прочности образца при сжатии, $кг/см^2$
1108	3,5	18	198
1108	10,0	19	477
1108	15,2	24	708
1108	25,0	24	673

ский эффект в затвердевших образцах, изготовленных из дезинтегрированной смеси с удельной поверхностью песка 1285 $см^2/г$ и активностью 23,8% CaO, был изготовлен образец объемным весом 1,6 $г/см^3$, экзотермический эффект при запаривании его составил 48 кал/г. На следующий день образец вновь запаривался при тех же условиях, и вычисления выявили экзотермический эффект, составляющий 8 кал/г.

Производились измерения веса образца и в течение более продолжительного времени /56 часов/. Образец был изготовлен из песка, который размалывался в дезинтеграторе вместе с гашеной известью; активность смеси составляла - 33% CaO, удельная поверхность песка в смеси - 2474 $см^2/г$, объемный вес образца - 1,6 $г/см^3$, формовочная влажность 8,9%.

Экзотермический эффект проявлялся в образце в течение первых 8 часов запаривания /рис.49/. Суммарная величина эффекта оказалась равной 36 кал/г. При дальнейшем запаривании протекал эндотермический процесс. Кривая эндотермического процесса вначале падала круто, при дальнейшем запаривании /через 20 часов/ кривая продолжала снижаться более полого. В конце опыта после 56 часов запаривания признаков окончания процесса установлено не было. Экзотермический

эффект уменьшился на 22 кал/г и в конце запаривания составил всего 14 кал/г.

Для проверки точности результатов взвешивания образцов в автоклаве было произведено несколько дополнительных опытов. При запаривании исследуемые пески и образцы помещались в равных условиях на обе стороны весов. Две различных пробы песка помещались на обе стороны весов в одинаковых по весу коробочках из одной и той же фильтровальной бумаги. Пески не увлажнялись, навески помещались в коробочки сухими. Образцы изготовлялись при равной влажности и объемном весе, одинаковой формы и одинакового размера. Запаривание и регистрация изменения разности весов песков или образцов производились аналогично описанному выше. Данные этих опытов также подтвердили точность взвешивания образцов.

Полученные результаты исследования трудно объяснить теорией образования известково-песчаных материалов, по которой образование монолита происходит под влиянием гидросиликата кальция, возникающего при реакции водных растворов $Ca/OH/_2$ и SiO_2.

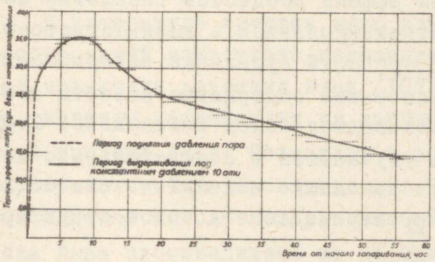


Рис.49. Термический эффект образца при длительном запаривании.

Рассматривая ранее изложенные нами точки зрения на процессы образования известково-песчаного монолита /28/ и предполагая, что термический эффект

связан с образованием водных растворов извести и кремнезема, и что структура материала и связанная с ней прочность изделий образуются, в основном, в процессах диффузии, типичных для реакций, происходящих в твердой фазе, результаты опытов получают более понятное объяснение.

У сырца меньшей плотности / меньшего объемного веса/ контакт между частицами извести и песка хуже, и жидкой воды в порах находится больше. Поэтому в таких условиях имеются лучшие предпосылки для образования водных растворов извести и кремнезема, чем при диффузионных процессах, и поэтому здесь термический эффект процессов твердения образцов больше. Аналогичное влияние на процессы образования известково-песчаного монолита оказывают меньшая гомогенность смеси и меньшая дисперсность песка. Увеличение количества извести не улучшает условия растворимости сырьевых материалов и не изменяет термический эффект процессов твердения образцов. Но при активизированном в дезинтеграторе песке высокой дисперсности /удельная поверхность 1108 $см^2/г$/ с увеличением содержания извести процессы диффузии развиваются более интенсивно. Структура силикальцита улучшается и соответственно повышается прочность на сжатие изделий и количество растворенного SiO_2, перешедшего в новое структурное состояние.

При образовании монолитов с более низкими строительно-техническими показателями /меньшая плотность изделий, худшее смешение и меньшая дисперсность смеси/ термический эффект более высокий. Это интересное явление, возможно, будет в будущем использовано при толковании образования структуры с низкой атмосферостойкостью и слабой стойкостью

против коррозии. В этой части следует произвести специальное исследование.

7. Прочность известково-песчаных монолитов во время запаривания.

Влияние величины давления пара и продолжительности запаривания на прочность известково-песчаных изделий сравнительно широко исследовано многими авторами /2, 95, 96-107/.

Во всех опытах за продолжительность запаривания принималось время с момента наступления в автоклаве максимального давления пара до начала выпуска пара. Продолжительность повышения давления пара, в зависимости от конструкции лабораторного автоклава и методики проведения опыта, была различная, от 20 минут /20/ до 2 часов 40 минут /102, 104/. С различной скоростью производился и выпуск пара: от 10 минут /2/ до 6 часов /20/.

В литературе имеется мало данных о прочности, приобретаемой известково-песчаными изделиями в период повышения давления пара /107/. Не исследовались вопросы воздействия на прочность изделий скорости выпуска пара. Поскольку в рассмотренных опытах, кроме опытов, проведенных в 1953 г. на таллинском Опытном заводе /95/, повышение давления и выпуска пара производились не по одному определенному режиму, возникает вопрос, в какой мере их результаты сравнимы между собой.

Многие авторы, как мы знаем, высказывали предположение, что решающую роль в образовании структуры монолита играет коллоидный гидросиликат кальция, образующийся во время запаривания при реакции между

растворами извести и SiO_2 /5, 10, 16, 18, 20, 31, 44, 100/. При этом предполагалось, что образование гидросиликатов кальция с прочной кристаллической структурой должно происходить в конечной стадии запаривания. Так как в период выпуска пара в изделиях, наряду с испарением из пор свободной воды, происходит также и дегидратация новообразования, высказывались предположения, что монолит приобретает большую часть прочности в период выпуска пара.

С нашей точки зрения процесс образования автоклавного известково-песчаного монолита имеет иной характер /2,28/. Во время запаривания зерна песка срастаются между собой в результате различных физико-химических процессов, близких по своему характеру к реакциям, происходящим в твердой фазе. В соответствии с этим в автоклаве рост прочности монолита должен происходить в течение всего процесса запаривания. В периоде же выпуска пара, когда новообразование содержит небольшое количество коллоидного вещества, может произойти не повышение, а даже падение прочности.

Для исследования этих вопросов нами была сконструирована установка /рис.50/, позволяющая определять прочность образцов во время запаривания непосредственно в автоклаве.

Для этого в лабораторном автоклаве установлен гидравлический пресс мощностью 3,5 тонны. Цилиндр и поршень пресса изготовлены из специальной стали и точной шлифовкой подогнаны так, что при самой высокой температуре запаривания утечка масла из цилиндра не происходит.

На одной из колонн пресса установлен вращающийся на подшипниках диск, на котором располагают-

ся по кругу I2 образцов. Диск одновременно является и шестерней, для чего на ребре диска нарезаны зубья, соприкасающиеся с шестерней меньшего размера. Вал малой шестерни выведен из корпуса автоклава и на нем насажен шкив для вращения диска. На вращающемся диске вделаны гнезда для точного размещения гильз с образцами. Подача образцов под поршень производится вращением шкива. Расположение образца в гильзе под поршнем пресса показано на рис. 5I.

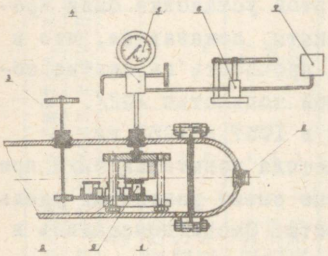


Рис.50.
Схема установки испытаний образцов на сжатие во время запаривания:
I- лабораторный автоклав; 2 - пресс; 3-приспособление для замены образцов под прессом;
4-масляный вентиль;
5- манометр; 6- насос;
7- бак для масла;
8- окошко; 9-образец.

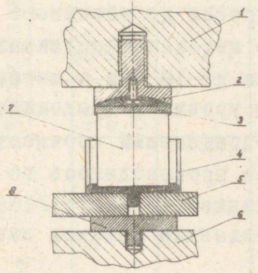


Рис.5I.
Расположение образца при испытании на сжатие;
I-поршень пресса;
2-направляющая пластинка на шарнире;
3-пластинка на образце;
4-гильза /с прорезями/;
5-вращающийся диск;
6-основание пресса;
7-образец /цилиндр диаметром и высотой 25 мм/;
8-опорный поддон.

Для стока воды конденсата из гильз в их стенках сделаны прорези. Насос, манометр, масля-

ный вентиль и шкив механизма подачи образцов расположены вне автоклава. Испытание образцов велось в следующем порядке.

Образец, помещенный под пресс, подвергался сжатию. Затем открывался масляный вентиль, и поршень пресса под давлением пара в автоклаве принимал первоначальное положение. Далее подавался следующий образец и т.д. Сжатие образцов под прессом наблюдалось через специальное смотровое окошко /28,53/ в крышке автоклава.

В конце 1956 года на этой установке были произведены предварительные опыты, показавшие, что в автоклаве можно определять прочность на сжатие образцов с достаточно большой точностью /92/.

Опыты были продолжены в 1957 и 1958 гг.

Для оценки точности метода испытаний были приготовлены дезинтегрированные смеси различных удельных поверхностей и активности. Смеси помещались в герметически закрытые сосуды. Для опытов из сосуда брали требуемое количество смеси и увлажняли до нужной формовочной влажности. Затем образцы формовались на гидравлическом прессе до объемного веса 1,8 г/см^3. Давление пара в автоклаве поднималось равномерно в течение 1 часа до 10 ати и автоматически поддерживалось на этом уровне в продолжение всего опыта. Большинство определений прочности на сжатие образцов в автоклаве производилось по 3 образца один за другим в течение 1-2 минут /108/, в промежутки времени, установленные режимом запаривания.

Испытания прочности на сжатие образцов во время запаривания, изготовленных из смеси с удельной поверхностью песка 400 см^2/г, активности -13% CaO, влажности -7% и объемного веса сухого вещества образца сырца 1,8 г/см^3, приведены в табл.22.

Таблица 22

Дата проведения опыта	Прочность образцов на сжатие, кг/см^2								
	Время запаривания от начала впуска пара в автоклав, час								
	I	2	3	5	6	7	8	9	I7
I6.03.57	45	84	97	I55	-	-	-	-	-
	45	84	I04	I36	-	-	-	-	-
	59	-	II0	I42	-	-	-	-	-
I0.05.57	-	-	-	I35	-	277	348	387	-
	-	-	-	I29	-	284	355	393	-
	-	-	-	I35	-	271	348	393	-
II.05.57	65	97	I4I	-	-	-	-	-	458
	52	84	I29	-	-	-	-	-	477
	58	84	I4I	-	-	-	-	-	490
22.05.57	-	-	I28	I54	I8I	264	-	-	-
	-	-	I23	I54	I87	252	-	-	-
	-	-	I23	-	I8I	-	-	-	-
Средняя прочность на сжатие, кг/см^2	54	86	I2I	I42	I83	270	350	392	475
Стандартное отклонение, кг/см^2	7,4	5,0	I4,6	9,7	2,8	II,0	3,3	3,0	I3,I
Стандартное отклонение, %	I4	6	I2	7	I,5	4	0,9	0,8	3

Таблица 23

Дата проведения опытов	Прочность образцов на сжатие, кг/см^2							
	Время запаривания от начала впуска пара в автоклав, час							
	I	2	3	5	7	8	9	I7
27.03.57	-	-	-	58	-	-	II6	I6I
	-	-	-	62	-	-	II0	I55
	-	-	-	58	-	-	II0	I55
6.05.57	-	35	45	64	-	-	-	-
	22и	29	45	-	-	-	-	-
	24	26	52	58	-	-	-	-
7.05.57	-	32	45	58	-	-	-	-
	26	32	45	58	-	-	-	-
	26	-	38	52	-	--	-	-
I8.05.57	-	-	-	65	65	84	II6	-
	-	-	-	58	65	84	II6	-
	-	-	-	58	-	87	-	-
Средняя прочность на сжатие, кг/см^2	24	3I	45	59	65	85	II4	I57
Стандартное отклонение, кг/см^2	I,7	3,I	4,I	3,4	-	I,4	3,0	2,8
Стандартное отклонение, %	7	I0	9	6	-	2	3	2

Испытание прочности на сжатие образцов во время запаривания, изготовленных из смеси с удельной поверхностью песка 164 см^2/г, активности -7% CaO, влажности -7% и объемного веса сухого вещества образца-сырца 1,8 г/см^3, приведены в табл.23.

Как видно по данным таблиц, прочности образцов, испытанных на сжатие в автоклаве почти в одно и то же время, отличаются между собой в пределах 15%. Несколько бо́льшую разницу прочности имеют образцы сравнительных опытов, испытанные на сжатие в разные сроки. Если учесть, что хранение смесей в течение трех месяцев между опытами даже в герметически закрытых сосудах в некоторой мере изменяет свойства смесей, то в результатах испытаний имеется приблизительное совпадение.

Для изучения изменения прочности силикальцита в период выпуска пара, были произведены специальные опыты с указанными выше смесями и аналогично изготовленными образцами. Давление пара в автоклаве поднималось в течение 1 часа до 10 ати. Перед выпуском пара из автоклава 3 образца испытывались на сжатие, а затем пар выпускался со скоростью, при которой давление в автоклаве снижалось до 0 ати в течение 1 часа. При падении давления до 7,0 ати испытывались следующие 3 образца, при давлении 4 ати - еще 3 и при давлении 2 ати - последние 3 образца. Кроме того в автоклаве оставались 3 образца, которые испытывались на сжатие на следующий день после запаривания.

Данные испытаний приведены на рис.52.

Прочность образцов, изготовленных из смеси с удельной поверхностью 164 см^2/г, в период выпуска пара остается практически неизменной, и на второй день после запаривания она изменилась незначитель-

но /рис.52/. Образцы, запаренные под давлением I0

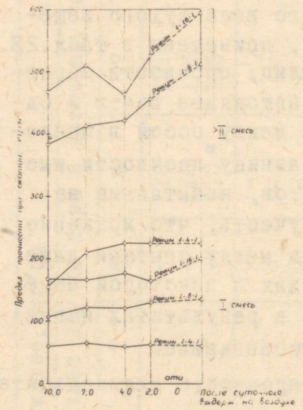


Рис.52.
Прочность на сжатие образцов в период выпуска пара, изготовленных из:
I смеси- удельной поверхности песка I64 см^2/г, активности смеси 7% CaO,
II смеси - удельной поверхности песка 400 см^2/г, активности смеси I3% CaO.
Объемный вес образцов I,8 г/см^3. Цифры у слова "режим" означают: первое число -продолжительность подъема давления пара, второе - продолжительность запаривания под максимальным давлением /I0 ати/, третье - продолжительность выпуска пара, в часах.

ати в течение 4 часов имеют наименьшее изменение прочности при выпуске пара. Прочность образцов, изготовленных из смеси с удельной поверхностью 400 см^2/г, во время выпуска пара повысилась.

Этим способом были определены изменения прочности серии образцов из дезинтегрированной известково-песчаной смеси непосредственно во время запаривания. При этом варьировались удельная поверхность песка, активность смеси, объемный вес образцов и давление пара в автоклаве.

Средние арифметические значения сравнительных опытов графически представлены на рис.53 и 54.

В табл.24 приведено нарастание прочности образцов на сжатие в сравнении с прочностью образцов сырца. Из таблицы видно, что при запаривании высокий прирост прочности начинается уже в период поднятия давления пара.

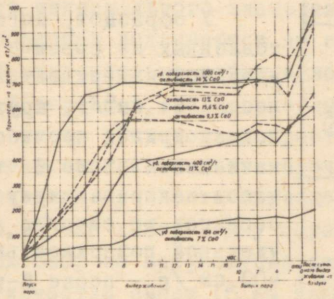


Рис.53.
Прочность образцов при запаривании и выпуске пара.
а/ Сплошными линиями обозначены прочности образцов, изготовленных с различной удельной поверхностью песка и различной активностью смеси.
б/ Пунктиром обозначены прочности образцов, изготовленных с различной активностью смеси, но одной удельной поверхностью песка в смеси, равной 466 $см^2/г$.
Все образцы имели объемный вес I,8 $г/см^3$, влажность сырца 7%. Максимальное давление пара I0 ати.

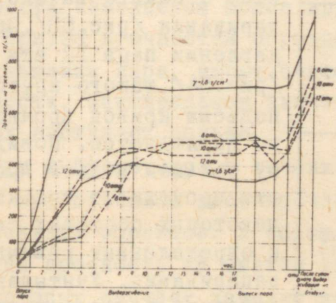


Рис.54.
Прочность образцов при запаривании и выпуске пара.
а/ Сплошными линиями обозначены прочности образцов, имеющих различный объемный вес / γ /. Удельная поверхность песка в смеси I000 $см^2/г$, активность смеси I4,0% CaO, влажность сырца-образца 7%. Максимальное давление пара I0 ати.

б/ Пунктиром обозначены: прочность образцов при различных режимах запаривания; удельная поверхность песка в смеси 500 $см^2/г$; активность смеси I2,5 % CaO; объемный вес образцов I,7 $г/см^3$; влажность сырца -образца 7%.

Эти результаты совпадают с результатами, полученными в опытах, поставленных для определения термического эффекта, в ходе которых заметный экзотермический эффект можно было наблюдать у образцов в

Таблица 24

Смесь		Прочность на сжатие образца-сырца, кг/см^2 при влажности 7%	Рост прочности на сжатие образца по сравнению с прочностью сырца, раз				
Удельная поверхность песка, см^2/г	Активность смеси, % CaO		По окончании подъема пара до 10 ати	После 8-часового запаривания при 10 ати	После 16-часового запаривания	При снижении давления до 2 ати	На следующий день после запаривания
I64	7	~ 2	I4	58	84	82	I00
400	I3	~20	I,7	I9	23	26	30
I000	I4	~30	4,9	23	23	24	32

период поднятия пара в автоклаве.

У образцов, изготовленных из смеси с удельной поверхностью песка I64 см^2/г, крутой подъем кривой прочности начинается после 6 -ти часов запаривания, у образцов из смеси с удельной поверхностью 400 см^2/г - после 5-ти часов запаривания, у образцов из смеси с удельной поверхностью песка I000 см^2/г кривая прочности круто поднимается с самого начала запаривания /рис.53/. При давлении пара I2 ати /рис.54/ такого крутого подъема кривой прочности не наблюдается. Повидимому большой подъем прочности происходит только при некоторых составах смесей и определенных режимах запаривания. Учитывая результаты ранее приведенных опытов /95/, можно полагать, что это явление отсутствует при высоких давлениях пара, высоких дисперсностях, активностях смеси и больших объемных весах. Поэтому следует отметить, чем выше дисперсность смеси, тем

круче подъем кривой, тем скорее кривая достигает своего максимального значения. Все кривые прочности образцов поднимаются до своих максимальных значений сравнительно равномерно.

У образцов, изготовленных с меньшей активностью смеси, прочность возрастает скорее, и раньше достигается максимальная прочность /рис.53/. При запаривании прочность образцов с активностью смеси 15,6% CaO ниже, чем у образцов с активностью смеси 13% CaO, но при выпуске пара прочность образцов с активностью смеси 15,6% CaO нарастает быстрее и становится больше.

Кривые прочностей образцов, изготовленных при различных объемных весах, имеют аналогичный вид /рис. 54/, но у образцов большей плотности рост кривой прочности изменяется более круто.

Кривые прочностей образцов, запаренных при большем давлении пара, имеют более крутое нарастание прочности. Максимальное значение прочности на этих кривых наступает раньше.

При выпуске пара в течение первого часа /рис.52 и 54/ существенный рост прочности наблюдается только у отдельных образцов. В общем же в этот период запаривания прочность на сжатие образцов не изменяется, и в некоторых случаях заметно даже небольшое ее снижение. В течение суточного выдерживания образцов на воздухе после запаривания их прочность заметно возрастает, что объясняется, главным образом, испарением воды из образцов.

Изменение прочности образцов, изготовленных до равной плотности из одной смеси, при выпуске пара с различной скоростью, представлено на рис.55. Одна кривая /рис.55/ соответствует равномерному снижению пара до 0 ати в течение 3 часов, другая кривая со-

ответствует выпуску пара в течение 14 минут. При быстром выпуске пара после открытия автоклава образцы имеют бо́льшую прочность, чем при медленном. Затем при выдерживании образцов на воздухе эта разница в прочности исчезает. Таким образом, скорость выпуска пара незначительно влияет на конечную прочность образцов.

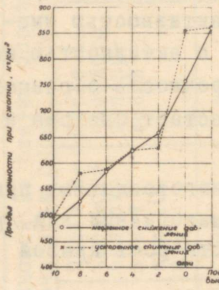


Рис.55.
Влияние скорости выпуска пара на прочность образцов. Удельная поверхность песка в смеси 466 см^2/г, активность смеси - 13% CaO, объемный вес образцов 1,8 г/см^3, формовочная влажность 7%.

Результаты этих опытов полностью соответствуют приведенной выше нашей точке зрения по вопросу образования в автоклаве структуры известково-песчаных изделий./28/. Падение прочности в период выпуска пара, наблюдавшееся при некоторых составах смесей, можно объяснить следующим образом.

У некоторых керамических изделий конгломератной структуры, например, у огнеупорных материалов, с повышением температуры наблюдается повышение прочности на сжатие изделий. Но у таких материалов при снижении их температуры уменьшается и прочность. Структура этих материалов, образующаяся при реакциях, проходящих в твердой фазе, с точки зрения внутренних напряжений находится в состоянии равновесия при температурах, близких к температурам образования структуры. С падением температуры в

этой гетерогенной структуре образуются внутренние напряжения, вызывающие падение прочности изделия. Поэтому вполне логично, что с ростом температуры прочность изделия может повышаться. На это явление наше внимание было обращено канд.техн.наук В.В.Товаровым в 1956 г.

8. О структуре известково-песчаных монолитов.

I/ Макробетонная структура.

При твердении цементо-бетонных изделий песок и щебень или гравий в процессе твердения принимают участие в очень небольшой мере, оставаясь в монолите лишь в качестве заполнителя. Твердеет только находящийся в бетоне цемент, химически соединяясь с водой. Получающаяся при этом структура цементного камня, в основном, предопределена образующимися при обжиге клинкера минералами. Поэтому строительно-технические свойства /прочность, морозостойкость и т.д./ цементного камня и бетона существенно зависят от качественных показателей цемента и его содержания в бетонной смеси.

Совершенно иное положение у монолитов, образующихся из известково-песчаных смесей при твердении в автоклаве. Здесь в образовании структуры монолита участвует не только известь, но и песок. Зерна щебня /крупные/ и песка /мелкие/ после твердения бетона не изменяют своей первоначальной формы. В силикальците же зерна песка уменьшаются в объеме и изменяют первоначальную форму / см.рис.56/. Как качество цемента зависит от тщательности размельчения и смешения сырьевых материалов определенного режима обжига клинкера, достаточной тонкости помо-

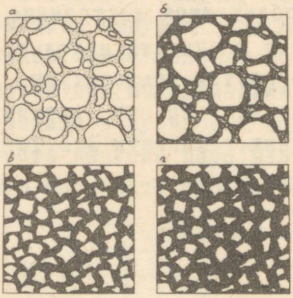


Рис.56.
Структура бетона и микроструктура силикальцита:
а- бетонная масса до твердения;
б- бетон после твердения;
в- силикальцитная смесь до твердения;
г- силикальцит после твердения.

ла цемента на цементных заводах, так и качество силикальцитных изделий определяется подготовкой известково-песчаных смесей: активизацией и степенью смешения сырьевых материалов. Последующее формование и запаривание известково-песчаных изделий имеют то же значение, что формование и твердение бетонных изделий.

Цементы и бетоны, твердеющие при обычной температуре, имеют так называемую конгломератную структуру. Как известно, при определении характера внутреннего строения материалов конгломератной структуры рассматриваются /109,110/:

1. макробетонная структура /цементобетон, цементные растворы/,
2. микробетонная структура /цементный камень/,
3. структура вяжущего /цементный клей/.

У макробетонной структуры /рис.56-б/ связывающими силами вяжущего и минерального заполнителя являются, главным образом, поверхностные - адгезионные и когезионные силы.

У структуры вяжущего связывающие силы зависят от внутреннего расположения атомов и ионов вещества. Как известно, эти внутренние силы действуют между ионами и создают притяжение кристаллов, характери-

зуемое энергией кристаллической решетки, выделяемой при образовании грамм-молекулярного количества кристаллов из свободных газообразных ионов.

В микробетонной структуре имеется непрерывный переход кристаллического вещества в структуру новообразования, и здесь действуют как поверхностные, так и внутренние молекулярные силы.

Зерна песка автоклавных известково-песчаных изделий в образовании монолита являются заполнителем и компонентом новообразования. Структура таких материалов является аналогичной структуре микробетонов, и для изучения ее внутреннего строения следует рассматривать микробетонную структуру /силикальцитные изделия/ и структуру вяжущего / новообразования/.

При разрушении бетонных монолитов наблюдается следующее /109/:

1. Если объем цементного раствора в бетоне равен объему пустот между щебнем бетона и сам раствор имеет значительную прочность, то при разрушении образцов-кубов трещины проходят по щебню, в котором возникают высокие местные напряжения. Такой же характер разрушения наблюдается и при испытании образцов-кубов, изготовленных из цементно-песчаного раствора, если прочность зерен песка незначительна.
2. Если количество цементного раствора в бетоне с избытком превышает объем пустот между щебнем и прочность самого раствора значительно ниже прочности щебня, то при разрушении образца-куба трещины проходят только по раствору, минуя щебень.
3. Очень часто при дроблении бетона гравий отделяется от раствора. Такое же отделение зерен песка от цементного камня наблюдается при дроблении затвердевшей цементно-песчаной смеси. При этом

оболочка гнезда, в котором находилось зерно песка или гравия, имеет стекловидное строение. Такая картина разрушения возникает, когда тангенциальные силы превышают силы, действующие между вяжущим и зерна зернами песка и гравия.

Отсюда следует, что прочность монолитов, имеющих макробетонную структуру, кроме прочности вяжущего и заполнителя зависит также от плотности монолита и однородности его структуры, а также от величины адгезионных сил, действующих между вяжущим и поверхностью заполнителя.

В зависимости от этого прочность монолита с макробетонной структурой составляет часто долю прочности самого вяжущего /цементный камень/. Прочность обычного бетона редко превышает 75% прочности на сжатие /марки/ цемента, применяемого при его изготовлении. По исследованиям И.А.Киреенко /109/ марка цемента составляет в свою очередь всего 45-50% прочности кубов, изготовленных из цемента и воды, и твердеющих на воздухе в течение 28 суток. У монолитов с макробетонной структурой другие основные строительно-технические показатели /водопроницаемость, морозостойкость и т.п./как правило ниже, чем у монолитов с микробетонной структурой, как например, у цементного камня и силикальцита.

На рис.57 приведена схема макробетонной структуры бетонов, данная Н.А.Мощанским /110/.

Относительно трех зон схемы указывается следующее /110/: ..."Первая зона I располагается под зернами крупного заполнителя, а внутри раствора - под крупными зернами 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/ Микробетонная структура.

Микробетонная структура бетона характеризуется следующим образом /110, 111/. "Как известно, реакция между цементом и водой начинается с поверхности зерен цемента и постепенно проникает вглубь. Даже при продолжительном процессе твердения до 30% зерен цемента остаются во влажном окружении незатронутыми гидратацией".

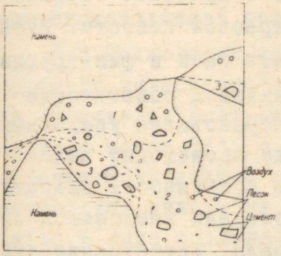
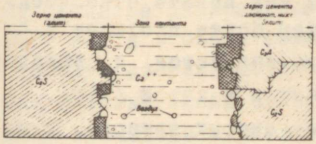


Рис.57
Схема макробетонной структуры цементбетонов.



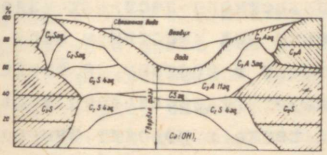


Рис.58. Предполагаемая схема контакта двух зерен цемента.

На рис.58 приведена предполагаемая схема контакта двух зерен цемента, данная Н.А.Мощанским /110/. Предполагается, что зерно цемента на левой стороне схемы представляет собой алит

в виде трехкальциевого силиката, а зерно с правой стороны состоит из трехкальциевого алюмината и двухкальциевого силиката-белита. Предполагается также, что зерна находятся на расстоянии 10-20μ друг от друга. Во время и после процессов соединения цемента с водой в структуре одновременно имеются кристаллогидраты различной степени гидратации. Н.А.Мощанский пишет далее: "Степень оводнения падает по направлению от центра межзерновой полости к центру зерен, так же как степень аэрации и количество отщепленной извести. Относительное количество твердой фазы в том же направлении возрастает от некоторой величины до единицы в негидратационных 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" /110/.

Выше указывалось мнение многих авторов, что при автоклавном твердении известково-песчаных изделий небольшая часть SiO_2 песка под действием пара и гидрата окиси кальция переходит в раствор, и соединяясь с окисью кальция образует гидросиликаты кальция, которые спаивают зерна песка в монолит. Многие исследователи стремились доказать наличие в сили-

катном кирпиче таких гидросиликатов, с этой целью ими производилось в лабораторных условиях длительное запаривание силикатного кирпича при высоком давлении пара и содержании извести в смеси, и было доказано возникновение гидросиликатов кальция.

В большинстве же опытов наличие гидросиликатов кальция признавалось на основе данных химических анализов, определяющих количество связанной CaO, растворимой SiO_2 и связанной воды, без доказательств наличия кристаллической структуры гидросиликатов.

Детальных исследований микробетонной структуры известково-песчаных изделий до настоящего времени производилось сравнительно мало.

А.В.Волженский предполагает, что образование структуры известково-песчаных изделий при запаривании происходит следующим образом /44/:..."Взаимодействие ионов Ca^{++} 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 окаймлений 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 растворимо-

сти соответствующих веществ в воде и длительности термической обработки. Надо полагать, что к концу запаривания силикаты кальция в зависимости от возраста будут иметь различную структуру: рбразовавшиеся в начале запаривания успеют в какой-то степени перекристаллизовываться, получившиеся же в последней стадии запаривания должны еще находиться в виде коллоидов"...

Ф.А.Хенглейн /112/ произвел исследования в области макромолекулярной органической химии и выдвинул гипотезу, по которой гидратизированные поверхности песка плотно соединяются между собой мостиками из многовалентных катионов /в известково-песчаных изделиях - Ca^{++} ионы/.

Еще в 1908 г.примерно то же самое выразил Бурхарц /113/,который считал, что известь и песок в силикатном кирпиче не образуют соединений определенного химического состава.

Имеются серьезные основания для предположения, что SiO_2 участвует в процессе образования структуры не в виде водного раствора /28/.

В твердых веществах при обычных температурах движение элементов решетки /молекулы, атомы, ионы твердых тел/ ограничивается колебаниями до 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.внутреннюю самодиффузию. Такие явления могут начинаться в твердых веществах уже при сравнительно низких температурах, если их частицы

... Растворимость различных видов кремнезема в воде доказана опытами ряда исследователей. Так Пфафф, Делесси наблюдали явственное растворение кварца в воде уже при температурах 18-100°. При более высоких температурах он еще в большей мере подвержен растворяющему действию воды /Специя, Кенигобергер и Мюллер/, 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 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 OH'.

Чем выше температура, чем мельче песчинки и, следовательно, больше реагирующая поверхность их, и чем легче разложима данная модификация кремнезема, тем скорее протекают процессы взаимодействия между SiO_2 и CaO при одной и той же концентрации OH'-ионов. Количество же последних определяется концентрацией $Ca(OH)_2$ 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 OH. Они гидратируют инертные молекулы SiO_2 и тем делают их способными к последующим

реакциям с ионом Ca^{++}..."

Положения, высказанные проф.А.В.Волженским, в основном совпадают с исследованиями М.Глазенапа. Оба автора полагают, что образование цементирующего вещества при запаривании в автоклаве известково-песчаных смесей протекает в жидкой фазе, где $Ca(OH)_2$ принимает участие в реакции в виде водного раствора. При этом считается, что свобода движения молекул компонентов в такой реакции равна свободе движения молекул в реакциях, протекающих в водных растворах.

Делались попытки объяснить процессы автоклавного твердения известково-песчаных материалов вне связи с образованием гидросиликатов кальция и их кристаллизацией. Михаэлис /45/ полагал, что при запаривании известь и песок частично диспергируются. После отдачи воды новообразование /дисперсоид/ твердеет. Б.Кригер /46/, изучая вяжущее силикатного кирпича, нашел его стекловидным. Серьезные сомнения в теории твердения известково-песчаных изделий, объясняющей процесс твердения за счет образования кристаллических гидросиликатов кальция, были высказаны автором /28/. Ф.А.Хэнглейн и Л.Рейтер /2/ считают, что автоклавное твердение известково-песчаных материалов может происходить в результате двух процессов:

I/ Образования вяжущего, состоящего из неорганических макромолекул / имеющих в смеси коллоидные глиноминералы и свежеобразованные полисиликаты кальция/;

2/ Возникновения ионных связей, в основном мостиков кальция между отдельными макромолекулярными элементами вяжущего и между вяжущим и заполнителем

/ силикаты и песок/.

Э.Мюллеру /47/ в своих исследованиях также не удалось доказать наличия в новообразованиях гидросиликатов кальция.

Имеющиеся на сегодня теоретические познания процессов автоклавного твердения известково-песчаных материалов и образующихся при этом новообразований еще не дают исчерпывающих ответов на многие вопросы, выводы же некоторых исследователей противоречат друг другу. Последнее в значительной мере объясняется применением в экспериментальных работах различных сырьевых материалов и смесей и различной методики опытов.

Внимание большинства исследователей обращено на поиски в составе новообразований гидросиликатов различных видов. Отыскиваются присущие им кристаллические поверхности и исследуется, не совпадает ли какая-нибудь линия рентгенограммы с линией синтезированного гидросиликата. Ни кристаллические поверхности, ни линии рентгенограмм не связываются с физико-химическими показателями материала. Изучая состав цементирующего вещества, не обращается должного внимания на динамику его образования и на анализ условий, в которых происходит слияние зерен песка в монолит.

Проф.А.В.Волженский /48,49/ одним из первых четко объяснил роль пара в процессах, из которых состоит "запаривание".

Еще мало изучена и зависимость сущности процессов монолитизации и возникающих при этом новообразований от различных технологических факторов. Ясно, например, что примеси, вводимые в смесь вместе с природным песком и известью, могут существенно изменять структуру новообразований по сравнению со

структурой, получаемой в опытах с компонентами не содержащими таких примесей.

2. Возможность движения компонентов в процессах, происходящих при образовании известково-песчаного монолита.

Известно, что при изготовлении силикатного кирпича и других известково-песчаных изделий даже при очень длительном запаривании в монолите остается известь в свободном состоянии, а песок переходит в растворимое состояние лишь в небольшом количестве. В зависимости от степени перемешивания извести и песка, в силикатном кирпиче остаются кусочки извести, достигающие размера в несколько миллиметров в диаметре. Можно легко убедиться, что эти кусочки извести не изменяют своего состояния в продолжении всего автоклавного процесса, не растворяются и не реагируют с песком. В силикатном кирпиче иногда содержатся скопления из мелкого песка, сцементировавшиеся в природных условиях и остающиеся после запаривания в прежнем виде.

Возникают следующие вопросы:

Если в изделиях известь до взаимодействия с песком переходит в водный раствор и молекулы извести получают при этом сравнительно широкую возможность передвижения, почему в таком случае после запаривания в изделиях имеются кусочки извести в неизмененном виде и также немалое количество свободной извести, тогда как другой компонент - песок - остается в большей степени непрореагировавшим? Почему раствор извести не проникает в скопления сцементировавшегося мелкого песка и не образует в них вяжущего ?

силикатного кирпича зависит от находящегося в нем количества кристаллического гидросиликата кальция. Однако этому положению противоречат исследования Ипаха /20/. Сравнить же результаты этих исследований нельзя, т.к. Ипах исследовал смеси, содержащие 50% CaO, а Бесси 5-8% CaO. В своих исследованиях Бесси приводит прочности на единицу растворимой SiO_2, Ипах же оперирует абсолютными прочностями.

Ю.М.Бутт и С.А.Крхеминский /27/ разделяют добавки к силикатным материалам на шесть групп: I-я группа - ускорители процесса образования гидросиликата кальция: NaOH, KOH, Na_2SO_4, K_2SO_4, KCl, NaCl, $CaCl_2$, Na_2CO_3, K_2CO_3, $NaNO_3$, Na_2SiO_3 и др. 2-я группа - активные тонкодисперсные добавки: трепел, диатомит, опока, вулканический пепел, туф, пемза, трасс, глинит, пылевидный кварц, глины, лесс, доменные шлаки, сланцевые золы и др. 3-я группа- кристаллические затравки: бой силикатного кирпича; силикальцит, кристаллический гидрат окиси кальция, кристаллический карбонат кальция, кристаллические гидросиликаты и др. 4-я группа- уплотняющие тонкодисперсные добавки: известняк, доломит и др. 5-я группа- поверхностно-активные добавки: сульфитно-спиртовая барда, соли лигно-сульфонатных кислот, омыленный древесный пек, мылонафт и др. 6-я группа- комплексные добавки. Как показали наши ранние исследования, благоприятное воздействие многих из перечисленных добавок выражается в улучшении свойств формуемости смесей /28/. Образцы, формуемые при равных формовочных давлениях с применением добавок, дают более высокие плотности и прочности. Образцы, полученные из гидрата окиси кальция и кристаллического кремнезема, обладают большей прочностью, чем об -

разцы из гидрата окиси кальция и аморфного кремнезема /29/. Оптимальное количество добавок рекомендуется устанавливать лабораторными опытами /30/. Имеются опыты, показывающие, что введение в состав известково-песчаных образцов добавок молотого силикатного кирпича или силикальцита по сравнению с таким же количеством молотого песка дает значительно более прочный материал /3I/. Эти опыты производились при одинаковом формовочном давлении /I60 кг/см^2/, однако плотности образцов не фиксировались, поэтому трудно установить, в какой мере полученные результаты связаны с улучшением формуемости смесей, и являются ли они следствием применения добавок. И.А.Фальков считает /32/, что в производстве силикатного кирпича в качестве добавок лучше всего использовать глины и трепелы, применение же молотого песка может оказаться целесообразным только при очень плохом качестве песков. Положительный эффект применения добавок объясняется увеличением количества гидросиликатов кальция /33-38/. Высказываются мнения, что добавки снижают расход извести /39/. Химические, петрографические, рентгенографические и термографические исследования Бутта и Парамбетова /40/ показали, что автоклавное твердение известково-глиняных образцов и образцов, изготовленных на основе лессовидного суглинка, связано с образованием гидросиликатов и гидроалюминатов кальция. По мнению авторов, наиболее вероятный состав этих новообразований - 3 CaO . 2 SiO_2 . 3 H_2O и 3 CaO . Al_2O_3 . 6 H_2O. Гидроалюминат кальция является менее прочным цементирующим компонентом, чем гидросиликат кальция. Авторы полагают, что образование гидроалюминатов кальция протекает и при сравнительно низких температурах

пара - I00-I20°.

Детальный обзор видов гидросиликатов кальция, полученных при различных температурах, дает Х.Ф.Тэйлор /4I/. Эти данные приведены на рис.I.

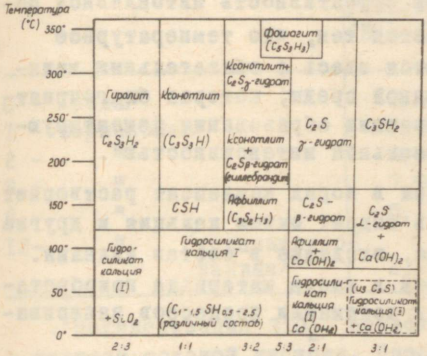


Рис.I. Продукты гидротермических реакций в одной системе CaO- SiO_2- H_2O (C = CaO; S = SiO_2; H = H_2O).

Рассмотрение реакций в системе CaO - SiO_2 H_2O приводится также Ю.М.Буттом и Л.Н.Рашковичем /42/. Ю.М.Бутт /43/ считает, что однокальциевые гидросиликаты образуются в том случае, когда $Ca/OH/_2$ практически прореагировало полностью, а соответственно двухкальциевые гидросиликаты - когда осталось значительное количество свободной, непрореагировавшей $Ca/OH/_2$. При этом новообразования представляют собой, в основном, гелеобразную массу, находящуюся в начальной стадии кристаллизации, ее показатель преломления увеличивается с увеличением размеров зерен кварца и с увеличением соотношения C/S (C-CaO; S- SiO_2) . При высоких соотношениях C/S /достигающих I,5-2,0/, наблюдается кристаллизация геля с появлением кристаллов в точечной форме, а также хорошо дифференцированных игольчато-пластинчатых кристаллов двухкальциевого гидросиликата 2 CaO . SiO_2 . H_2O (A).

На работы в области известково-песчаных материалов, проводившихся в СССР, заметное влияние оказали теоретические взгляды проф.А.В.Волженского, коротко приведенные ниже /44/:

...„Достаточная эффективность автоклавной обработки обусловливается тем, что температурное воздействие сочетается здесь с обязательным наличием в материале водной среды, которая благоприятствует протеканию реакции образования цементирующих 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 отсутствии пара происходило бы немедленное испарение воды, высыхание материала и полное прекращение реакций образований 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"...

Таблица 26

Концентрация соляной кислоты	Содержание растворимого SiO_2 после кипячения	
	в кислотном растворе /HCl /	в щелочном растворе/дополнительно 5 мин/
0 - /вода/	0,5	0,8
I - нормальная	9,5	I0,0
2 - "	9,0	I0,2
3 - "	7,9	I0,9
6 - "	5,I	I2,3
I2- " /концентрированная/	2,7	I6,7

Полимеризация SiO_2 происходит и при кипячении в крепкой соляной кислоте. Пробы кипятились также в течение 5-ти минут в 2N HCl и затем по 5 минут в NaOH, различных концентраций. Результаты приведены в таблице 27.

Таблица 27

Концентрация щелочи /NaOH/, г на I00 мл воды/	Содержание растворимого SiO_2 после кипячения, %	
	в кислотном растворе /HCl /	в щелочном растворе /дополнительно 5 мин./
0 /вода/	9,8	0,3
I	9,8	7,6
3	9,8	8,I
5	9,8	8,5
I0	9,8	9,6
20	9,8	I0,5
75	9,8	II,8
I00	9,8	I4,4

Приведенные результаты химических определений показывают, что растворимый SiO_2 в структуре силикальцитных изделий связан с кристаллическим SiO_2 неодинаково.

Содержащаяся в новообразовании известь связана неравномерно, это подтверждается результатами следующих опытов /52/.

При определении свободной извести в известково-песчаном образце способом, применяемым для определения активности известково-песчаной смеси, состоящем в титровании суспензии /анализируемая смесь вода или смесь +10% раствор сахара/ соляной кислотой в присутствии индикатора фенолфталеина, вследствие гидролиза новообразования получаются завышенные результаты.

Для более точного определения содержания свободной извести применялся метод Эмлей. При этом анализируемая смесь кипятилась в безводной смеси глицерина и алкоголя и титровалась раствором бензойной кислоты в абсолютном алкоголе, в присутствии фенолфталеина./52/.

В табл.28 приводятся результаты титрования известково-песчаных образцов в водном растворе I- N раствором HCl в присутствии фенолфталеина. Образцы изготовлялись с одинаковым содержанием извести при разных способах приготовления смеси. Смесь I - из песка и извести, совместно обработанных в дезинтеграторе, с числом оборотов корзин 1450 об/мин. Смесь II - из песка, обработанного в дезинтеграторе /1450 об/мин/ и перемешанного вручную с гашеной известью. Смесь III - из природного песка карьера завода "Кварц" и гашеной извести, перемешанных вручную.

На 10 г размельченного силикатного камня наливалось 250 $см^3$ воды и 2 капли индикатора ff . Титрование I- N раствором HCl производилось до полного

Таблица 28

№№ серий опытов	Номер смеси	Активность смеси /% CaO/	Из имеющейся в смеси извести /100% / реагировало при автоклавной обработке - % по данным титрования в течение		
			I дня	2 дней	5 дней
I	III	4,0	51	41	33
	II	4,0	88	85	81
	I	4,0	91	88	84
2	III	5,1	67	62	60
	II	5,1	87	82	80
	I	5,1	90	86	83
3	II	7,7	89	86	83
	I	7,7	93	90	87
			по данным титрования в течение		
			30 мин.	3 час.	5 дней
4	III	5,1	79	57	38
	II	5,1	76	70	54
	I	5,1	80	72	60

исчезновения розового цвета через каждые I5 минут. В начале титрования при взбалтывании цвет восстанавливался быстро, в дальнейшем восстановление цвета замедлялось. При титровании в течение пяти дней окрашивание раствора в розовый цвет хотя и медленно, но продолжалось. Можно полагать, что при дальнейшем титровании при достаточном количестве воды все содержащееся в образце новообразование может полностью разложиться.

Из данных табл.28 хорошо видно различие между известково-песчаными изделиями, изготовленными из дезинтегрированного и природного песков. Эти данные показывают также, что между значительной частью извести и кремнекислотой образовались такие соедине-

ния, которые при значении pH, находящемся в области перехода окраски индикатора ff, гидролизуются очень медленно. Часть же извести связана так, что гидролиз протекает сравнительно быстро, так как при титровании в первые 30 минут расходуется больше соляной кислоты, чем в действительности нужно для нейтрализации свободной извести /по Эмлей/.

В табл.29 приведены результаты опытов по определению содержания в запаренных образцах свободной извести / по Эмлей/. Обозначение смесей то же, что в таблиде 28.

Таблица 29.

Активность смеси, % CaO	Образцы, изготовленные из смеси					
	Содержание CaO в образце после запаривания,%	Содержание прореагировавшей извести, %	Содержание CaO в образце после запаривания,%	Содержание прореагировавшей извести, %	Содержание CaO в образце после запаривания,%	Содержание прореагировавшей извести, %
5	0,025	99,5	0,05	99	0,30	94
8	0,25	97,0	0,30	96	0,65	92

Опыты показали, что при титровании вместо фенолфталеина тимолфталеином / tf /, область перехода окраски которого находится в более щелочной области / при ff pH = 8,2 - I0,0; при tf pH =9,4 - I0,6/, получают больший процент прореагированной извести, чем при употреблении фенолфталеина.

При пятидневном титровании с индикатором ff процент прореагировавшей извести в образцах составлял 84, при tf - 9I, при титровании же по методу Эмлей-соответственно - 97%. При титровании индикатором метил-оранжем/область перехода окраски pH = 3,I - 4,4/ в течение двух часов титруется 90% от всей

связанной извести и в течение 8 часов - вся связанная известь. Отсюда видно, что скорость гидролиза образовавшихся новообразований зависит от значения pH раствора.

Дополнительные исследования гидролиза силикальцита при титровании в водных растворах производились по следующему методу /52/. Брали взвешенное количество / от I до 4 г/ порошка размельченного известково-песчаного образца и заливали его определенным количеством воды /200 $см^3$/ или I0%-ным раствором сахара. Раствор отстаивался и периодически взбалтывался. Затем суспензию фильтровали, из фильтрата брали пипеткой определенное количество раствора и титровали 0,I N раствором HCl . Индикатором служил фенолфталеин. При определении менялось количественное соотношение известково-песчаного порошка и растворителя /вода, раствор сахара/ и длительность отстаивания суспензии перед фильтрованием. Результаты исследований приведены в табл.30,3I,32. Содержание свободной извести /CaO по Эмлей/ в известково-песчаном порошке принималось: в опыте № I -0,44 % / табл.30/, в опыте № 2 - 0,8I% /табл.3I/ и в опыте № 3 - 0,30% /табл.32/.

Из данных таблиц 30,3I, 32 можно сделать следующие выводы:

а/ Количество извести, переходящее из известково-песчаного порошка в водный раствор, зависит от количественного соотношения известково-песчаного порошка и воды. При определенном соотношении количества известково-песчаного порошка и воды количество растворившейся извести почти равно количеству свободной извести, определяемому методом Эмлей. Ясно, что это возможно только при условии, пока раствор не насыщен известью. В данных опытах это условие было выполнено, так как растворимость извести /CaO/ в воде при ком-

Таблица 30

Обозначение химического процесса	На I00 см³ растворителя суспензия содержала известково-песчаного порошка в г			
	0,5	I,0	I,5	2,0
	Суспензия фильтровалась через 24 часа			
Полученная титрованием концентрация раствора /г CaO в I00 см³ раствора/	0,0038 / 0,0048	0,0065 / 0,0108	0,0087 / 0,0137	0,0086 / 0,0167
Перешедшее в раствор относительное количество CaO в % по отношению к количеству помещенного в раствор силикатного порошка	0,752 / 0,967	0,646 / I,075	0,576 / 0,912	0,430 / 0,832

Примечание: Растворитель-вода /числитель/
I0%-ный раствор сахара /знаменатель/.

натной температуре составляет 0,I2%, а в растворе сахара примерно в десять раз больше.

б/ С уменьшением отношения „известково-песчаный порошок и вода" увеличивается количество извести, перешедшей в раствор;

в/ С увеличением времени нахождения известково-песчаного порошка в воде количество извести, перешедшей в раствор, медленно увеличивается. Продолжительность нахождения известково-песчаного порошка в воде в течении нескольких часов не оказывает заметного влияния на количество растворенной извести.

г/ Определение в известково-песчаном порошке свободной извести т.н.сахаратным методом при отделении осадка до титрования кислотой, дает совпадающие результа-

Таблица 3I

Обозначение химического процесса	На I00 см³ растворителя суспензия содержала известково-песчаного порошка в г			
	I,2		2,0	
	Суспензия фильтровалась после:			
	2 часов	6 суток	2 часов	6 суток
Полученная титрованием концентрация раствора /г CaO в I00 см³ раствора/	0,0I02	0,0I49	0,0I55	0,0I99
Перешедшее в раствор относительное количество CaO в % по отношению к количеству помещенного в раствор силикатного порошка	0,850	I,24	0,775	0,996

Примечание: Растворитель вода

ты с методом Эмлей.

д/ Силикальцитные изделия, изготовленные дезинтеграторным методом, по всей вероятности, менее подвержены разрушению от растворения свободной извести и гидролиза новообразования, чем обычные силикатные изделия.

Многие ученые занимались определением глубины растворимости поверхности зерен песка. Волженский /44/ оценивает эту глубину при удельной поверхности песка 40 см²/г, в среднем, 5 μ. Бутт и Майер /43/, исследуя процессы монолитизации в зависимости от диаметра зерен песка, нашли, что глубина разъедания зерен кварца нарастает по мере повыше-

Таблица 32

Обозначение химического процесса	Суспензия взбалтывалась в течение		Суспензия кипятилась в течение I,0 часа	Сусрензия отстаивалась в течение 20 суток /временами взбалтывалась/
	0,5 часа	I,0 часа		
Полученная титрованием концентрация раствора /г CaO в I00 см^3 раствора/	0,0073	0,0073	0,00868	0,0I035
Перешедшее в раствор относительное количество CaO в % по отношению к количеству помещенного в раствор силикатного порошка	0,365	0,365	0,434	0,5I8

Примечание: Растворитель — вода

ния отношения CaO : SiO_2 в исходной смеси до 2-3μ, после чего увеличение глубины разъедания прекращается. Соответствующие вычисления произведены нами /52/ по формуле:

$$h = \frac{R \cdot 100}{e_c \gamma_n} \quad (\mu) \qquad /24/$$

где h - глубина разъедания поверхности зерен песка, μ ;

R - количество растворимого SiO_2 , образующегося в течение автоклавного процесса, %;

e_c - удельная поверхность песка в смеси, см^2/г;

γ_n - удельный вес песка, г/см^3.

В зависимости от состава смесей, их дисперсности и количества активной извести в смеси, результаты вычислений h равны 0,2-3 μ.

Эти значения h для областей А и В /рис.59/ не являются точными размерами глубины разъедания поверхностей зерен, так как в действительности растворимый SiO_2 не распределяется равномерным слоем на „новой поверхности", возникающей при запаривании на зернах песка. Однако, это предположение является основой всех приведенных ранее вычислений. В действительности, как мы видели, области зерен песка, куда проникают частицы извести, значительно глубже и не имеют ясно выраженных поверхностей. Поэтому эти расчеты можно принять лишь в качестве ориентировочных.

Некоторое представление о средней суммарной толщине других областей вяжущего /D, E, F/ /рис.59/ можно получить на основе следующих соображений.

Предположим, что в смеси песок не содержит примесей и что гидратная известь содержит активную CaO в размере 70%, а удельный вес песка - 2,6 г/см^3. Допустим, что объемный вес сухого вещества /вес сухого песка и сухой гидратной извести, деленный на объем изделия/ составляет γ, активность смеси а % CaO. Такая смесь содержит $\frac{a}{0,7}$ % извести и $\frac{100-a}{0,7}$ % песка. Предполагая, что скелет монолита состоит из песка и что при водотепловой обработке пространство между зернами песка заполняется областями вяжущего D, E, F, суммарный относительный объем этих областей будет равен относительному объему пор песка-скелета монолита, т.е.

$$n = \left[1 - \frac{\gamma}{2,6} \cdot \frac{(70-a)}{70}\right] \cdot 100 \quad (\%) \qquad /25/$$

При этом относительный объем содержащегося в

монолите песка:

$$m = \frac{\gamma}{2,6} \cdot \frac{(70-a)}{70} \cdot 100 \quad (\%) \qquad /26/$$

Если фактический объемный вес монолита /с учетом содержания в нем влаги и воздуха/ равен γ_1, то относительный обвемный вес γ_2 областей D, E и F выразится

$$\gamma_2 = \frac{\gamma_1 - \gamma \frac{70-a}{70}}{1 - \frac{\gamma}{2,6} \cdot \frac{(70-a)}{70}} \qquad /27/$$

Обозначив процент относительного объема новообразования в монолите буквой s , его плотность d выразится формулой /28/

$$d = \frac{s}{\frac{100}{\gamma_1} - \frac{100-s}{2,6}} \qquad /28/$$

где

γ_1 - объемный вес монолита;

2,6 - удельный вес песка, г/см^3;.

Разделив объем областей вяжущего D, E, F на удельную поверхность песка в смеси e_c получаем среднюю толщину этих слоев

$$h_1 = \frac{n}{\gamma e_c} \cdot 100 \quad (\mu) \qquad /29/$$

Принимая, например, удельную поверхность песка e = 300 см^2/г/ активность смеси - 10% CaO, объемный вес сухого вещества монолита - 1,8 г/см^3, находим $h_1 = 8,8\ \mu$.

При этом

$$e_c = \left(1 - \frac{a}{0,7 \cdot 100}\right) \cdot e \qquad /30/$$

h_1 - является некоторым средним значением толщины слоя, действительная толщина изменяется от нуля до некоторого значения h_{max} . Для получения некоторого представления о максимальном значении h можно

принять $h_{max} = 2h_1$

В приведенном примере $h_{max} \approx 18\mu$

Из приведенного видно, что максимальный объем более слабых областей не намного превышает объем прочных областей. Это предположение подтверждается в известной мере также и следующим опытом /28/.

Опыт производился с двумя образцами, запаренными в промышленном автоклаве под давлением 9-10 ати в течение 8 часов. Куски образцов, оставшиеся после определения прочности на сжатие, размельчались в фарфоровой ступке, при этом старались не раздробить зерна песка. Полученный порошок тщательно перемешивался с 8-процентным количеством воды, и из этой смеси формовались на гидравлическом прессе образцы такого же объемного веса, которые запаривались в промышленном автоклаве при том же режиме, а затем испытывались на сжатие /табл.33/.

Таблица 33

Известково-песчаная смесь		Образцы, изготовленные из известково-песчаной смеси			Образцы, изготовленные из порошка дробленых образцов		
Удельная поверхность песка, см²/г	Активность % CaO	Формовочное давление, кг/см²	Объемный вес г/см³	Прочность на сжатие, кг/см²	Формовочное давление кг/см²	Объемный вес г/см³	Прочность на сжатие кг/см²
150	6,2	200	1,80	172	742	1,80	63
310	10,0	200	1,79	242	1300	1,78	137

Как видно из данных табл.33, образцы, изготовленные из порошка дробленых образцов, восстановили в автоклаве первоначальную прочность в размере: первый образец - 37, второй -57%. Во вторично изготовленных образцах и у образцов, изготов-

ных из дезинтегрированных смесей небольшой активности, свободной извести практически не содержалось. Поэтому при их запаривании не могло быть дополнительного образования вяжущего. Образование прочности образцов, изготовленных из порошка дробленых образцов, произошло в результате процессов иного рода. Слои вяжущего с меньшим соотношением SiO_2:CaO оказались после смешения порошка и формования сырца ближе к поверхности зерен песка. В связи с этим при повторной водотепловой обработке происходили физико-химические процессы и, видимо, частично продолжались разъедание кристаллической решетки зерен песка и адсорбция, в результате чего была получена сравнительно прочная структура образца. В образце, изготовленном из известково-песчаной смеси, определялось количество свободной извести и количество образовавшегося растворимого SiO_2. Как после первой, так и после повторной автоклавной обработки, разница в содержании связанной извести, определенная по Эмлей, была незначительная: после первого запаривания она составляла 0,15%, после второго -0,00%. Следовательно, в обоих случаях вся известь, практически, оказалась связанной. Количество растворимой кремнекислоты составляло в первом случае 6,2, во втором - 7,5%. Так как сцепление между собой зерен песка прочными областями структуры было нарушено при дроблении образцов, то качество структуры образца вторичного запаривания должно было получиться ниже качества структуры, полученного после первого запаривания. Этим объясняется падение прочности на сжатие.

Медленный переход зерен песка от кристаллической структуры в бесструктурное состояние можно яснее видеть на снимках: рис.60 - фотографии тонкого шлифа силикальцитного образца.

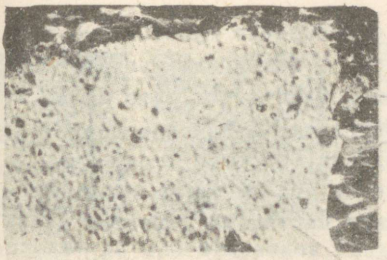


Рис.60-а.
Зерно кварца при 120-кратном увеличении без анализатора.

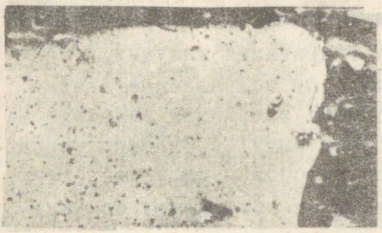


Рис.60-б.
Зерно кварца при 120-кратном увеличении с анализатором.

На рисунках виден переход вещества из одного состояния в другое на ребрах зерна песка, не изменившегося при запаривании.

Приведенные результаты опытов ясно показывают, что данные по связыванию свободной извести и возникновению растворимой кремнекислоты при водотепловой обработке известково-песчаных смесей не могут являться единственными данными, определяющими прочность монолита, как это считают некоторые авторы /34,35/.

3/ О структуре новообразования.

На структуру цемента, образующуюся при твердении, и характер новообразования, многими исследователями обращалось серьезное внимание /118,119,120/.

Р.Хайден /121/ показал, что цементные образцы-кубы после схватывания разрушаются, если их поместить в абсолютный алкоголь, отбирающий из них воду. Ес-

ли выпарить алкоголь, схватывание кубов будет продолжаться с той же силой, с какой оно происходит после изготовления кубов. Он считает, что схватывание является самостоятельным процессом, отличающимся от процесса твердения. Прочность образцов при схватывании образуется только через водяную пленку, находящуюся между частицами цемента, через т.н. адсорбцию воды.

Более широкие исследования произведены проф. В.Ф.Журавлевым /I22/ по гидратации вяжущих, твердеющих в обычных условиях. Он подразделяет химические и физические процессы твердения вяжущего на 6 основных видов. К первому виду он относит твердение портландцемента, при котором происходит "реакции гидратации и гидролиза, сопровождающиеся кристаллизацией продуктов гидратации и образованием полиминерального кристаллического сростка".

Для иллюстрации микроструктуры гидратированного цемента на рис.6I приведен электронномикроскопический снимок из книги Н.А.Мощанского /II0/. По мнению проф.В.Ф.Журавлева для твердения известково-пуццоланового цемента как второго вида химических и физических процессов, характерным является "реакция образования гидросиликата кальция и процесс медленной его перекристаллизации".

В последние годы нашла много сторонников мультимолекулярная адсорбционная теория, или так называемая теория БЭТ /Брунауэра-Эметта-Теллера/ /I20/. В теории БЭТ процессы твердения цемента объясняются интенсивным диспергированием части цемента под действием воды. Пауерс и Брауниард /I20/ при помощи специальных измерений давлений пара установили, что площадь поверхности частиц в I грамме цемента

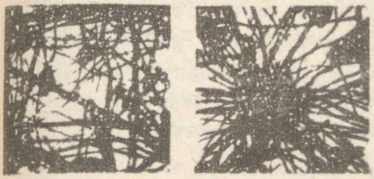


Рис.6I.
Микроструктура гидратированного силикатного цемента /электронномикроскопические снимки/ а- в возрасте 24 час., б- в возрасте 3 месяцев.

доходит до 2,5 миллионов квадратных сантиметров, причем размеры частиц равны 20-40 Å/ангстрем/. Предполагается, что водяная пленка, окружающая эти сверхтонкие частицы, обладает большей, чем обычная плотностью и отличающимися от обычной воды свойствами. Авторы приписывают этой псевдоплотной водяной пленке способность связывания между собой сверхтонких частиц цемента, а также схватывание и твердение. С углублением процесса твердения диспергирование частиц продолжается, толщина слоя водяной пленки уменьшается и прочность взаимного сцепления частиц увеличивается.

Структура новообразования, возникающая при твердении известково-песчаных изделий, пока еще мало изучена, больше произведено исследований и высказано мнений о его составе. Многие ученые полагают, что новообразование представляет собой гелевидный гидросиликат кальция при $CaO: SiO_2$ от 2,0 до 0,5. Хэнглейн и Рейтер /2/ считают, что при твердении известково-песчаных изделий в автоклаве возникают моносиликаты кальция, которые в ходе дальнейшего запаривания превращаются в полисиликаты. Они полагают, что между зернами песка могут образовываться ионные связи, главным образом, мостики кальция. В.Штебером /I23/ было установлено, что такие мостики возможны, вследствие высокой адсорбции измельченного кварца. В.Родт до-

казал следующим опытом, что процесс твердения гелевидного вяжущего существенно зависит от условий выдерживания образца /I24/. Он увлажнял нормальный песок раствором $3\,Na_2O \cdot 2\,SiO_2$ и добавлял в него такое количество раствора хлористого кальция, какое требовалось для перехода силиката натрия в трехкальциевый силикат /$3\,CaO \cdot 2\,SiO_2$/. После перемешивания смеси формовались образцы. При этом никакого процесса твердения у образцов не обнаруживалось. Затем незатвердевшие образцы из песка, увлажненного силикатом натрия, помещались в раствор хлористого кальция, и через несколько часов выдерживания можно было наблюдать затвердевание поверхностных слоев образцов. Представляет интерес и другой опыт, произведенный Родтом /I24/. Горячий формовочный песок перемешивался с горячим раствором столярного клея в соотношении I:5 и затрамбовывался в горячую металлическую форму. После нескольких дней выдерживания в форме образец показал сравнительно высокую прочность на сжатие.

В другом случае то же количество клея растворяли в 50% воды и после охлаждения мягкую клеевую массу размельчали, тщательно перемешивали с песком и остальными 50% воды и помещали в форму. После выдерживания в форме почти никакого твердения не происходило, масса разрушалась между пальцами.

Эти опыты Родта показывают, что при твердении имеет значение не только химический состав и количество вяжущего, но в большой степени его структура и размещение.

В.Давил /I25/ указывал, что у автоклавных известково-песчаных изделий на структуру новообразования и контакт его с зернами песка существенное влияние должен оказывать характер поверхности зе-

рен песка. На большое влияние качества поверхности кварца на характер и объем различных реакций обращали внимание и многие другие авторы /I26, I27, I28, I29/. Исследованиями сверхтонких частиц SiO_2 занимался А.Вейсс /I30/. Он нашел, что они имеют орторомбическую сингонию размерами а = 4,7 Å; в = 5,I Å; с = 8,3 Å. Э.Мюллер /47/, изучая тонкие шлифы, нашел, что структура новообразования сложена из угловатых и шаровидных частиц и частиц диаметром около 30 μ, более точно их разграничить ему не удалось.

Хундесхаген /I9/ изучая структуру силикатного кирпича нашел, что новообразование представляет собой пористую твердую гелевидную массу /см.стр.I4/. Проф.Н.Н.Смирнов /I6, I7/, занимавшийся изучением микроструктуры новообразований, образующихся при автоклавной обработке известково-песчаных смесей, установил, что вяжущим веществом химического соединения является гидросиликат кальция /см.стр.I3/, „который при стоянии /силикатного/ кирпича на воздухе медленно и постепенно переходит в карбонат, поглощая CO_2".

В последние годы нами проведены электронно-микроскопические исследования силикальцитных новообразований /I3I/. Для изготовления препаратов брали кусок исследуемого образца, с глубины 2-4 см от поверхности, и разбивали молотком на кусочки, которые затем размельчали в стальной ступке. Материал дробили небольшим нажимом пестика, при этом размельчалась менее прочная часть образца, а крупные частицы песка дробились лишь слегка. Размельченная проба просеивалась через сито с отверстиями 60 μ. Из просеянного материала изготовлялся препарат. На рис.62 изображен препарат сили-

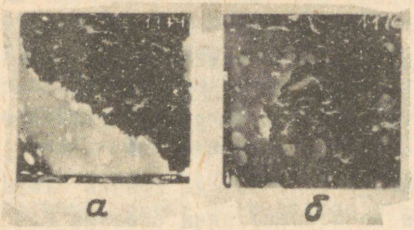


Рис.62. Электронномикроскопические снимки сухого препарата силикальцита.

кальцита, высушенного до постоянного веса при $t=110^{0}$. Проба силикальцита была взята на глубине 6 см от поверхности вибрированного блока, изготовленного Опытным заводом в г.Таллине. Блок изготовлялся из смеси с удельной поверхностью песка около 400 $см^2/г$, активностью I0-II% CaO и запаривался в автоклаве в течение 8 часов при давлении пара I0 ати.

При наблюдениях выяснилось, что на препаратах имеется много крупных частиц величиной больше I0μ. Такие частицы являются ядрами зерен песка, покрытыми слоем новообразований. По большому количеству пор на силуэтном изображении частицы можно делать вывод, что она сложена из мелких частиц размером до Iμ.

На препарате, изготовленном в абсолютном алкоголе из пробы, взятой из образца, запаренного из известково-песчаной смеси с удельной поверхностью песка I600 $см^2/г$, количество мелкопористого материала оказалось значительно больше./рис.63/.



Рис.63. Электронномикроскопические снимки препарата монолита, приготовленного из смеси высокой дисперсности.

Для выяснения влияния различных условий твердения образца на электронномикроскопическую картину структуры был изготовлен силикальцитный монолит из дезинтегрированной смеси с удельной поверхностью песка 400 $см^2/г$ и активностью 10% CaO. Формование смеси производилось на вибростоле, режим запаривания был принят 10 часов под давлением пара 10 ати, плотность монолита - 1,75 $г/см^3$. Для изготовления препаратов после запаривания из монолита были взяты 5 кусков пробы, которые хранились в различных условиях.

При рассмотрении снимков препаратов силикальцита было установлено, что новообразование является тонкопористым материалом /рис.64/. Длина отдель-



Рис.64.
Типичные электронномикроскопические снимки препаратов свежеизготовленного монолита.

ных прямых отрезков на краях частиц составляет приблизительно 0,2 μ . Поры в большинстве случаев угловатые, имеют продолговатую форму и средний размер около 70 $m\mu$. Мелкие поры иногда расположены одна за другой. Общая форма пор - угловатая с закругленными углами, кроме того наблюдаются также отдельные поры совершенно круглые.

Наблюдения выявили и частичное сращивание зерен песка в пористый агрегат с зазубренными гранями. Можно полагать, что его плотность возрастает с приближением к сердцевине зерен

песка, при этом количество пор уменьшается.

Типичная электронномикроскопическая картина препарата, приготовленного из искусственно карбонизированного образца, показана на рис.65.



Рис.65. Типичные электронномикроскопические снимки препаратов, искусственно карбонизированных монолитов.

Наблюдения показали, что при карбонизации наблюдается уменьшение количества тонкопористого вещества и увеличение прямых граней, характеризующих кристаллическое вещество /рис.65/.

Производилась искусственная карбонизация порошка силикальцитного образца в воде, для чего через эту суспензию пропускался углекислый газ в течение 90 мин.

При рассмотрении такого препарата /рис.66/ были зафиксированы кристаллические формы в значительно большем объеме, чем при карбонизации в газовой среде.

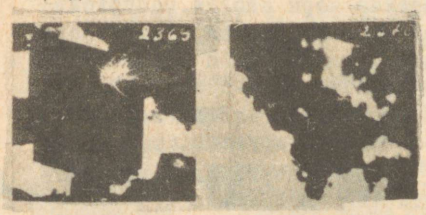


Рис.66. Электронномикроскопические снимки карбонизированного порошка монолита.

Исследования показали, что пористые силикальцитные изделия с рыхлой структурой под действием фильтрации дистиллированной воды теряют часть

CaO /132/. В связи с этим изделия подвержены коррозии, в зависимости от плотности в большем или меньшем объеме. Для выяснения, изменяется ли электронномикроскопическая картина препаратов, подготовленных из порошка силикальцита от выдерживания его в воде, был проделан следующий опыт.

Из порошка силикальцитного монолита приготовлялась суспензия в дистиллированной воде. Препараты готовились после выдерживания суспенции в стеклянном сосуде в течение 10 и 30 минут, 2-х часов и 1-х суток, после чего производились наблюдения. Оказалось, что уже через 10 минут после выдерживания происходят изменения - возникают компактные кристаллические формы и расплывчатые, полупрозрачные, продолговатые образования, причем тонкопористое вещество препарата, подготовленного из свежезапаренного силикальцитного монолита, сохраняет вид, показанный на рис.64.

Производилось повторное насыщение силикальцитного материала водой и его высушивание. Наблюдения велись над препаратами после 9, 23 и 74 циклов, причем одним циклом считалось полное насыщение водой материала и последующее его высушивание до постоянного веса при температуре 110^{0} /рис.67/.

Сравнение этих препаратов с препаратами, хранившимися герметически закрытыми, показало, что в препаратах, приготовленных из материала, выдержавшего 9 циклов, значительных отличий не наблюдалось. В препаратах, приготовленных из материала, выдержавшего 23 цикла, наблюдалось большое количество тонких компактных частиц преимущественно кристаллической формы. Попрежнему преобладало тонкопористое вещество. На препаратах, приготовленных из материала, выдержавшего 74 цикла, частицы были

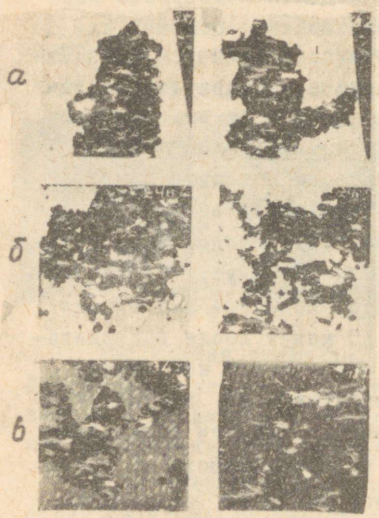


Рис.67.
Электронномикроскопические снимки препаратов силикальцита после многократных насыщений водой и высушиваний.
а - 9 циклов,
б - 23 "
в - 74 "

расположены более компактно в сравнении с предыдущими препаратами. Кристаллическая форма развита, кристаллы мелкие, размером до 1 μ . Вместо тонкопористого вещества преобладала кристаллическая форма с тупыми гранями.

Производились наблюдения над структурой монолитов, прошедших пять и двадцать пять стандартных циклов замораживания-оттаивания. Наблюдения не обнаружили существенного различия в сравнении с пробами, хранившимися в течение такого же срока в воде. Это понятно, если учесть, что силикальцитный монолит разрушается от замораживания на более крупные куски, чем наблюдаемые препараты. Очевидно, что что при замораживании в структуре новообразования также не возникает таких изменений, какие можно было заметить при электронномикроскопических наблюдениях порошкообразного материала.

В 1953 году производились опыты, которые установили зависимость прочности на сжатие силикальцитных монолитов от дисперсности и активности смеси, плотности образца и режима запаривания /95/.

Куски образцов, изготовленных в I953 г., хранились в лаборатории герметически закрытыми до электронно-микроскопических наблюдений структуры этих проб, произведенных в I957 г.

Для выяснения различий в структуре новообразований, зависящих от температуры автоклавной обработки, брались пробы /куски/ от образцов, запаренных в течение 50 часов. Образцы имели плотность I,9 г/см^3 и были изготовлены из смеси с удельной поверхностью песка I262 см^2/г, активностью 25,4% CaO. Пробы брались с глубины не менее 5 мм от поверхности.

У силикальцитного образца /пробы/, запаренного при t = 225^0/25 ати/, наблюдалась преимущественно тупо-игольчатая тонкопористая структура с размерами пор и игольчатых выступов примерно 0,07-0,I μ /рис.68/. В монолите, запаренном при температуре

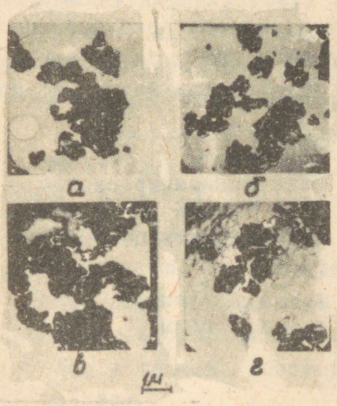


Рис.68.
Электронномикроскопические снимки препаратов силикальцита, запаренного при давлении пара:
а- 25 ати,
б- I0 ати,
в- 6 ати,
г- 0 ати.

I83^0 /I0 ати/ поры оказались большей величины. У монолита, запаренного при I64^0/6 ати/, наблюдались, главным образом, частицы размером I-2 μ, а у проб, пропаренных в камерах при t= 99^0, типичными являются частицы с тонкозазубренными гранями, неоднородной и угловатой

формы.

Сравнение препаратов образцов, запаренных при различной продолжительности времени и температуре, показало, что при равной температуре и меньшей длительности запаривания наблюдаются частицы большего размера. С ростом продолжительности запаривания размер частиц уменьшается. Эти различия значительны при более низкой температуре запаривания. Острая иглообразная зазубренность граней частиц возникает лишь при высокой температуре и длительном запаривании.

Производились также исследования структуры в зависимости от объемного веса изделий. Образцы, из которых делались препараты, готовились объемным весом I,6 и I,9 г/см^3 из смесей активностью 25,4% CaO и удельной поверхности песка I262 см^2/г, и запаривались в течение 8-ми и 50-ти часов под давлением пара I0 ати и в течение 50-ти часов под давлением пара 25 ати.

Наблюдениями было зафиксировано /рис.69/, что образцы меньшего объемного веса имеют более пористые новообразования, и в них имеется много частиц размером I-3μ.

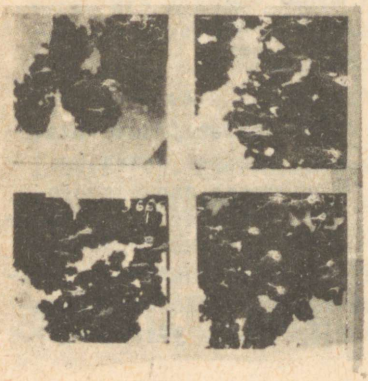


Рис.69.
Электронномикроскопические снимки препаратов силикальцита объемного веса:
а - I,6 г/см^3,
б - I,9 г/см^3.

Начатые на Опытном заводе электроннографические исследования силикальцитных монолитов /75/ дали результаты, совпадающие с электронномикроскопическими наблюдениями. Подтвердилось, что монолит, измельченный в тонкий порошок, быстро карбонизируется при обычной температуре. Нами были сделаны электронограммы препаратов из силикальцитных образцов, один из которых запаривался в автоклаве один раз, а другой - два раза. Соответствующие измерения показали, что в первом случае проба содержала $Ca/OH/_2$, во втором - гидрат окиси кальция обнаружен не был.

Производились также электронномикроскопические наблюдения суспензии мелкой фракции песка, активизированного в дезинтеграторе, после длительного выдерживания в воде /70/. При этом оказалось, что после 4-х суток выдерживания при комнатной температуре начинаются изменения, увеличивающиеся при дальнейшем выдерживании. Наступает уменьшение агрегатности и, вместе с тем, увеличение количества мелких частиц размерами 0,1 до 0,3 μ. У крупных зерен появляются прямые грани и закругления углов.

Производились наблюдения и запаренных проб песка без извести /70/. При этом оказалось, что формы частиц песка, возникающие при запаривании песка в в воде, почти не отличаются от форм, образующихся при предварительном продолжительном выдерживании проб в воде. Новые формы зерен у песков, активизированных в дезинтеграторе, появлялись раньше и в большем объеме, чем у песков, молотых в шаровой мельнице и вибромельнице.

Силикальцитные образцы, изготовленные из различных смесей и при различном автоклавном режиме, име-

ют различную структуру, что доказывается произведенными нами термографическими исследованиями.

Из рис.70 и 7I видно, что при температуре нагрева около 500° у образцов наблюдается процесс высокой эндотермии, причем большая активность смеси способствует повышению эндотермического эффекта. Эндотермический эффект зависит также от режима запаривания. У образцов, запаренных при давлении I0 ати, эндотермический эффект значительно ниже, чем у образцов, запаренных при давлении 8 ати.

Гашеная известь, использованная для изготовления образцов при температуре 550° имеет максимальный эндотермический эффект /рис.72/. Химиче-

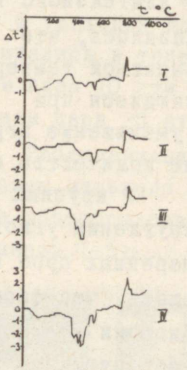


Рис.70.
Термограммы образцов, запаренных в течение I0 часов при давлении 8 ати.
Кривая I-а = II% CaO; γ =I,7 г/см^3;
" II-а = II% CaO, γ =I,9 г/см^3;
" III-а = I8% CaO, γ =I,7 г/см^3;
" IУ-а = I8% CaO, γ =I,9 г/см^3.

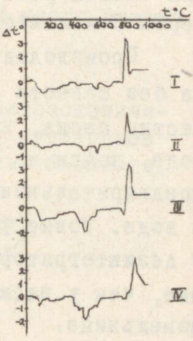


Рис.7I.
Термограммы образцов, запаренных в течение 8 часов при давлении I0 ати.
Обозначения I, II, III и IУ см.рис. 70.

ские определения содержания свободной извести подтвердили, что образцы после запаривания свободной извести не имели. Опыты показали, что образцы большей плотности при запаривании имеют более высокий эндотермический эффект. У всех образцов при

t = 8I0-850° появляется экзотермический эффект. У образцов, запаренных при давлении I0 ати, экзотермический эффект значительно выше, чем у запаренных при 8 ати. Эти результаты совпадают с результатами исследований, произведенных Буттом и Майером /43/.

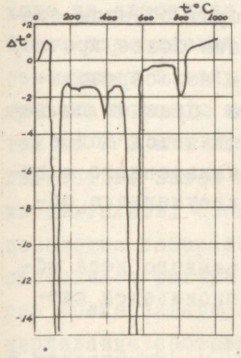


Рис.72.
Термограмма гашеной извести.

Наши опыты показывают, что прочность силикальцитного образца при температуре 800° резко падает. На это обстоятельство при силикальцитных изделиях обращалось внимание еще К.Г.Дементьевым /I4/. Выдерживая образцы из силикальцита при температуре 800° в течение 4 часов, было замечено, что они крошились и покрывались трещинами /65/. После выдерживания таких образцов с небольшими трещинами в течение 5 месяцев во влажном комнатном воздухе, их прочность на сжатие была равна прочности после запаривания.

Влага, содержащаяся в силикальците, связана со структурой новообразования, ее количество значительно влияет на ее структуру и прочность изделий. Обширные исследования, проведенные нами, показали целесообразность использования термина „объемный вес сухого вещества" /65/. За объемный вес сухого вещества образца принимается сумма весов песка, высушенного при t = I05° до постоянного веса, и высушенной таким же образом гашеной извести, деленная на объем образца. Определение объемных весов этим способом дает точные результаты, оно зависит только от точности взвешивания и измерений объема образца. Определение объемного веса по весу запаренных

образцов не дает правильных результатов, так как количество воды в образце, остающееся после запаривания, зависит от условий выпуска пара и от свойств смесей. Количество воды, оставшееся в образцах после их высушивания при температуре 105^{0}, зависит от свойств смесей, из которых образцы сделаны. Так как вода в $Ca/OH/_2$ связана более прочно, чем в образующемся при запаривании новообразовании, то определение объемного веса образцов по весам сухого песка и сухой $Ca/OH/_2$ является более точным, чем определение по весу, запаренного и высушенного или запаренного, но не высушенного, образца.

Для выяснения зависимости объемного веса образца от условий высушивания был произведен следующий опыт./28/.

Из пяти смесей различной тонины, активности и содержания влажности изготовлялись образцы по восьми штук из каждой смеси. Влажность образца-сырца выбиралась по показателям ее удобообрабатываемости /133/, на 25% ниже и на 25% выше оптимальной. Все образцы формовались на гидравлическом прессе под равным давлением 200 кг/см^2 с необходимой продолжительностью прессования. Содержание влажности смесей контролировалось их высушиванием при $t = 105^{0}$ до постоянного веса. Образцы запаривались в промышленном автоклаве в течение 8 часов под давлением пара 9-10 ати. Через 10 часов после извлечения из автоклава все образцы взвешивались. Один образец каждой смеси тут же подвергался испытанию прочности на сжатие. Другие образцы выдерживались в помещении лаборатории и в термостате при различных температурах до достижения постоянного веса. Когда два последовательных взвешивания давали одина-

ковый результат, образцы помещались в эксикатор, на дне которого находилась $CaCl_2$, где они остывали. Затем образцы вновь взвешивались, и этот вес считался окончательным. Разница между результатом последнего взвешивания и весом, определенным при выходе из автоклава, у всех образцов составляла 0,4 г. После определения окончательного веса все образцы помещались в воду. В течение первых суток вода покрывала образцы на I/3 высоты, в течение вторых суток на 2/3 и в течение третьих суток покрывала их полностью. Затем вода с образцов стряхивалась и они взвешивались. После этого образцы выдерживались в помещении лаборатории, пока их вес приблизительно становился равным весу, определяемому через IO часов после запаривания. Продолжительность этого выдерживания составляла во всех случаях около IO суток. Затем производились лабораторные испытания прочности образцов на сжатие. При обработке экспериментальных данных выяснилось, что образцы, прессованные из одной и той же смеси с различной влажностью до равного объемного веса сухого вещества, мало отличались от образцов, прессованных из смесей с оптимальной влажностью. Поэтому в табл.34 приводятся показатели образцов с оптимальной влажностью.

Данные табл.34 показывают, что объемный вес сухого вещества образцов, изготовленных из различных смесей, при высушивании получается одинаковым при различных температурах. У образцов, изготовленных из смеси I, средний объемный вес сухого вещества I,83 г/см^3 достигается при высушивании до $t = 155^0$, а у образцов, изготовленных из смеси II, объемный вес I,72 г/см^3 при $t = 190^0$. У образцов же,

Таблица 34

Смесь образца			Влажность, %	Температура при высушивании до постоянного веса, °С	Объемный вес сухого вещества образца, г/см³	Содержание воды в образце после высушивания до постоянного веса сухого вещества в % от веса
Обозначение	Удельная поверхность песка, см²/г	Активность, % CaO				
I	I057	I6,8	I0,I	24	I,83	+ 4,76
				I00	I,83	+ I,I7
				I05	I,84	+ 0,70
				II0	I,83	+ 0,73
				I20	I,83	+ 0,59
				I55	I,84	- 0,8I
				I90	I,83	- 0,88
II	628	I4,8	9,0	24	I,72	+ 5,09
				I00	I,72	+ I,97
				I05	I,72	+ I,60
				II0	I,73	+ I,35
				I20	I,73	+ 0,76
				I55	I,73	+ 0,95
				I90	I,7I	+ 0,40
III	396	I2,5	9,0	24	I,86	+ I,20
				I00	I,86	- I,20
				I05	I,86	- I,60
				II0	I,86	- I,09
				I20	I,87	- 2,II
				I55	I,87	- I,86
				I90	I,88	- I,3I
IУ	288	9,5	8,0	24	I,84	+ 0,97
				I00	I,84	- 0,50
				I05	I,84	- 0,68
				II0	I,84	- 0,58
				I20	I,84	- 0,79
				I55	I,84	- 0,72
				I90	I,84	- I,26
У	I23	7,0	6,0	24	I,77	+ 0,04
				I00	I,77	- 0,I0
				I05	I,77	- 0,67
				II0	I,78	- 0,63
				I20	I,79	- 0,70
				I55	I,79	- 0,78
				I90	I,78	- 0,49

Таблица 34

Содержание воды в образце после запаривания в % от сухого вещества	Объемный вес образца после высушивания, г/см³	Водопоглощение образца, в % от веса сухого вещества	Предел прочности при сжатии образца, кг/см²	Время, израсходованное на достижение постоянного веса образца при данной температуре, час
7,3	I,82	I0,4	946	240
7,4	I,86	I5,4	946	II2
8,3	I,86	I5,5	979	84
7,9	I,85	I5,8	9I5	70
8,4	I,84	I6,0	960	63
9,I	I,83	I6,2	784	63
9,6	I,82	I6,8	750	28
7,2	I,80	I0,I	645	I92
6,2	I,75	I9,I	554	56
8,2	I,75	I9,3	586	56
8,3	I,75	I9,4	586	49
7,9	I,75	I9,5	550	42
8,4	I,74	I9,5	5I0	35
9,I	I,72	I9,6	5I0	28
4,8	I,88	II,5	358	I92
5,2	I,83	I4,2	339	42
5,2	I,83	I4,5	337	42
5,I	I,83	I4,5	3I2	42
5,0	I,83	I4,5	398	35
4,0	I,83	I4,4	393	I4
4,3	I,84	I4,7	397	I4
3,I	I,86	I2,3	306	I92
3,2	I,83	I3,I	3I9	88
3,5	I,83	I3,4	273	2I
3,I	I,83	I3,2	285	2I
3,5	I,83	I3,2	293	2I
3,9	I,83	I3,6	280	I4
3,6	I,82	I3,2	306	I4
I,3	I,77	I4,0	94	I92
I,3	I,77	I4,8	9I	2I
I,3	I,76	I5,0	78	2I
I,I	I,77	I4,8	75	2I
I,2	I,77	I4,7	78	2I
I,4	I,77	I4,8	72	I4
I,4	I,77	I4,8	78	I4

изготовленных из смесей более грубого помола III и IУ, средний объемный вес сухого вещества I,86 и I,84 г/см^3 достигается высушиванием при температуре ниже I00^0, а у образцов, изготовленных из смеси с природным песком -У объемный вес сухого вещества достигает I,78 г/см^3 уже при обычной температуре /24^0/. Следует иметь в виду, что на вес образца влияет также карбонизация вяжущего под влиянием содержащегося в воздухе углекислого газа. Поэтому точное определение объемного веса сухого вещества образцов методом высушивания невозможно, если не принимаются в расчет показатели смеси и карбонизация вяжущего. Методика определения водопоглощения образцов /насыщение образцов водой после их высушивания/ дает при дисперсных силикальцитных смесях более точные результаты, чем при пррпитывании образцов водой до их высушивания; у II-ой смеси эта разница составила около I00% /табл.34/. Повидимому, нагревание образца до t=I00^0 изменяет структуру новообразрвания силикальцита, изготовленного из дисперсных смесей, и увеличивает его водопоглощение. У смеси У на природном песке эта разница ничтожна.

Определение объемного веса образцов методом взвешивания сухого вещества следует считать наиболее точным.

При определении влажности по объемному весу сухого вещества в некоторых случаях получаются результаты с отрицательным знаком. Это происходит в тех случаях, когда в формуле новообразования $x\,CaO \cdot y\,SiO_2 \cdot z\,H_2O$ множитель x больше множителя z и количество воды, вычисленное по разнице между x и z и по молекулярным весам CaO и H_2O, больше количества свободной H_2O, содержащейся в образце.

В изготовленных до настоящего веса сухого вещества образцах с изменением количества извести в смесях изменяется также пористость образцов. Это обусловливается различиями удельных весов сухого песка и сухой извести. Относительное количество пор в сухом образце определяется следующей формулой:

$$\delta = \left\{1 - \left[\frac{a}{A}\left(\frac{1}{\gamma_u} - \frac{1}{\gamma_n}\right) + \frac{1}{\gamma_n}\right]\gamma\right\} \cdot 100 \quad /31/$$

где

δ – относительное количество пор в сухом образце, %;

a – активность смеси, % CaO,

γ_u – удельный вес сухой гидратной извести, г/см^3,

γ_n – удельный вес сухого песка, г/см^3,

γ – объемный вес сухого вещества образца, г/см^3,

A – активность сухой гидратной извести, %.

У некоторых силикальцитных изделий в насыщенном водой состоянии степень заполнения пор, расчитанная по этой формуле, превышает 100%. Это указывает, что при запаривании определенных видов известково-песчаных изделий их пористость, определяемая насыщением водой, в сравнении с сырцом увеличивается. Для более детального изучения вопроса пористости структуры силикальцита нами были проведены опыты по определению удельных весов силикальцитных монолитов пикнометрическим методом /75/. При этом мы руководствовались материалами Бонштет-Куплетской /134/. К жидкости, прин, применяемой для определения удельного веса монолита, предъявляется требование, чтобы она не реагировала с монолитом и хорошо проникала в поры материала.. Такой жидкостью является ксилол. Так как силикальцит - материал пористый, то до определе-

ния удельного веса его размельчали в фарфоровой ступке, которая помещалась в камеру-изолятор во избежание карбонизации порошка. При размельчении истиралась и сама ступка, поэтому определялся также и удельный вес фарфора, при помощи ксилола /2,528 г/см^3/, и количество фарфора, вошедшее в силикальцитный порошок при каждом размельчении. При вычислениях удельных весов учитывались и эти данные. Для удаления воздуха из проб они выдерживались под вакуумом, и различное время в кипящей воде. Оказалось, что воздух лучше всего удаляется из проб после 8-часового их выдерживания в кипящей воде в пикнометре. При таком определении удельного веса расхождения в результатах парадлельных опытов не превышали $\pm$ 0,0015 г/см^3.

Удельные веса силикальцитных монолитов, определенные этим способом при температуре + 20^0, в зависимости от характера смесей имели значение 2,445 - 2,514 г/см^3. Произведя на основе этих результатов новый расчет степени заполнения пор при насыщенном водой состоянии, мы получили при некоторых композициях степень заполнения тоже свыше 100%. Такой результат заполнения пор водой /свыше 100%/ мы объясняем следующими причинами. Если при определении удельного веса ксилол заполнял все поры монолита, то вода в силикальците, кроме полного заполнения пор, содержится и в молекулярной структуре новообразования, она может прочно соединяться с поверхностью вещества новообразования; при этом плотность воды становится значительно больше 1,0 г/см^3. Ксилол не в состоянии проникнуть в поры новообразования даже при кипячении в воде в течение 8 часов, вода же проникает.

Для более детального изучения этого вопроса производились сравнительные определения удельных

весов различных силикальцитных образцов при помощи ксилола и воды. Удаление воздуха из пор производилось выдерживанием пробы в кипящей воде в течение 8 часов. Результаты опытов и другие необходимые данные испытаний образцов приведены в таблицах 35 и 36.

По данным табл.35 удельный вес образцов, определенный при помощи воды, оказался значительно выше, чем удельный вес образцов, определенный при помощи ксилола.

Как видно из данных табл.36, средние удельные веса образцов, определенных при помощи воды, при больших плотностях значительно выше, чем при меньших. При определении удельного веса с помощью ксилола эта закономерность отсутствует: у образцов меньшей плотности можно даже заметить повышение удельного веса.

Из данных табл.35 видно, что предел прочности образцов в насыщенном водой состоянии, изготовленных из некоторых составов смесей и при некоторых автоклавных режимах, больше предела прочности образцов, испытанных на сжатие непосредственно после выхода их из автоклава.

При определениях удельных весов с помощью ксилола, у большинства образцов степень заполнения пор водой оказалась больше 100%. При определениях удельных весов с помощью воды результаты вычислений показали также высокую степень заполнения пор водой, во многих случаях превышающую 90%. Интересно отметить, что несмотря на это образцы обладали относительно высокой морозостойкостью. При определениях удельных весов, произведенных с помощью ксилола, оказалось, что образцы большей плотности почти во всех случаях дают большую степень заполнения пор водой. У образцов большей плотности образуется более мелкопористая

№№ пп	Режим запаривания образца	Активность смеси, % CaO	Объемный вес образца, высушенного при t=105°, г/см³	Объемный вес сухого вещества образца, г/см³	Удельный вес образца, определенный при помощи	
					ксилола, г/см³	воды, г/см³
	I	2	3	4	5	6
I.	I.	II	I,73	I,7	2,498	2,642
2.			I,94	I,9	2,472	2,658
3.	I0 ати I+8+I час	I4	I,73	I,7	2,507	2,648
4.			I,95	I,9	2,482	2,671
5.		I8	I,75	I,7	2,470	2,665
6.			I,93	I,9	2,498	2,672
7.	II.	II	I,78	I,7	2,498	2,631
8.			I,96	I,9	2,475	2,650
9.	I0 ати I+8+4 часа	I4	I,79	I,7	2,483	2,620
I0.			I,94	I,9	2,447	2,653
II.		I8	I,77	I,7	2,455	2,646
I2.			I,93	I,9	2,465	2,666
I3.	III.	II	I,75	I,7	2,494	2,605
I4.			I,92	I,9	2,448	2,619
I5.	8 ати I+I0+4 часа	I4	I,73	I,7	2,469	2,612
I6.			I,92	I,9	2,455	2,630
I7.		I8	I,74	I,7	2,502	2,635
I8.			I,92	I,9	2,462	2,657
I9.	IУ.	II	I,75	I,7	2,463	2,648
20.			I,94	I,9	2,459	2,637
2I.	8 ати 2+I0+2 часа	I4	I,80	I,7	2,445	2,609
22.			I,94	I,9	2,464	2,663
23.		I8	I,76	I,7	2,497	2,648
24.			I,96	I,9	2,5I4	2,674

ПРИМЕЧАНИЕ: I/ В графе I сложение чисел показывает продолжительность цикла запаривания по периодам в часах первое - подъем давления пара, второе - выдержка при дав-

Таблица 35

Предел прочности образца на сжатие, кг/см²		Влажность образца при испытании на сжатие, %	Водопоглощение образца по объему, %	Морозостойкость образца, циклы замораживания-оттаивания
после запаривания	насыщенного водой			
7	8	9	I0	II
308	3I6	3,4	32,5	I2
548	470	3,8	25,5	>I00
365	348	4,4	29,5	54
604	579	4,3	23,6	>I00
366	37I	3,8	29,9	>I00
6I3	442	4,4	25,4	>I00
364	308	6,2	30,9	I8
540	5I6	6,5	2I,3	>I00
422	374	6,8	25,5	66
642	580	7,0	20,2	>I00
426	353	6,I	27,6	>I00
556	478	5,5	23,9	>I00
402	382	5,8	30,4	54
602	553	5,3	25,0	>I00
480	483	6,2	27,0	66
655	582	5,3	2I,8	>I00
432	342	7,8	29,6	>I00
492	426	4,9	27,2	>I00
396	388	3,2	20,0	80
6I6	524	5,2	23,6	96
456	5II	5,4	I9,7	>I00
646	4I0	5,2	23,2	>I00
300	295	5,4	20,2	96
382	4II	4,2	24,5	>I00

лении пара / указана в графе I/, третье - спуск давления пара до 0 ати.

2/ Удельная поверхность песка в смеси составила 725 см²/г.

Продолжение таблицы 35

№ пп	Степень заполнения пор водой при определении удельного веса с помощью:		Содержание в образце		Содержится новообразования в образце, %	Удельный вес новообразования, г/см³
	ксидола, %	воды, %	Свободной CaO, %	Растворимого SiO_2 %		
	I2	I3	I4	I5	I6	I7
I.	I05	94	0	I2,8	29,9	2,62
2.	II9	9I	0	I2,3	28,9	2,68
3.	96	86	0	I4,I	34,3	2,64
4.	II3	88	0	I2,5	33,6	2,7I
5.	I04	87	0	I5,5	42,2	2,69
6.	II2	9I	I,I	I3,3	38,7	2,7I
7.	I07	95	0	I3,9	32,9	2,59
8.	I04	82	0	I2,8	30,4	2,65
9.	96	80	0	I5,0	38,5	2,57
I0.	99	76	0	I2,8	33,4	2,66
II.	99	84	I,0	I6,0	43,8	2,64
I2.	III	87	2,2	I4,4	39,8	2,69
I3.	II5	94	0	I2,7	30,I	2,5I
I4.	II6	94	0	II,7	27,2	2,54
I5.	92	8I	0	I3,2	33,4	2,54
I6.	I02	82	0	I2,9	32,4	2,59
I7.	98	88	-	-	-	-
I8.	I23	97	3,0	I3,5	38,3	2,67
I9.	I0I	86	0	I3,2	30,6	2,64
20.	II3	90	0	I2,7	29,3	2,6I
2I.	I08	65	0	I2,9	37,0	2,54
22.	II0	9I	0	I2,7	33,3	2,69
23.	I06	93	0,I	I3,5	40,7	2,64
24.	II3	92	0,7	I3,2	40,I	2,7I

Таблица 36

Наименование	Режим запаривания образца							
	I		II		III		IУ	
Объемный вес сухого вещества образца, г/см^3	I,7	I,9	I,7	I,9	I,7	I,9	I,7	I,9
Средний удельный вес образца, определенный с помощью ксилола, г/см^3	2,492	2,484	2,479	2,462	2,488	2,455	2,468	2,479
Средний удельный вес образца, определенный с помощью воды, г/см^3	2,652	2,667	2,632	2,656	2,617	2,635	2,635	2,658
Средний удельный вес новообразований, г/см^3	2,65	2,70	2,60	2,67	2,52	2,60	2,61	2,67

структура новообразований и молекулы ксилола не в состоянии проникнуть во все ее поры. Вследствие этого удельные веса образцов большей плотности получают меньшие значения. Вода же проникает во все мелкие поры, а во время определений водопоглощения вода частично проникает и во внутрь вещества новообразования, увеличивая таким образом водопоглощение изделий. На это обстоятельство указывают и приведенные в табл.34 значения водопоглощения, по которым видно, что водопоглощение образцов до погружения их в воду значительно выше, чем у невысушенных образцов. Влияние оказывает и увеличение плотности воды в адсорбционных слоях.

Вода в силикальцитной структуре не является инертным веществом, этим объясняется следующее парадоксальное явление: силикальцитные монолиты с высоким водопоглощением обладают и высокой морозостойкостью.

При определении процентного содержания новообразования в образце /табл.35 гр.16/, считалось, что в состав новообразования входит содержащееся в образце, /высушенном при $t=105^{\circ}$ до постоянного веса/ количество воды растворимого SiO_2 и извести в пересчете на $Ca/OH/_2$.

Удельный вес новообразования /табл.35 гр.17/ вычислялся по формуле:

$$\gamma_{нов} = \frac{H\gamma_м}{1 - \frac{П\gamma_м}{2,65}} \qquad /32/$$

где

$\gamma_{нов}$ - удельный вес новообразования, г/см^3,

$\gamma_м$ - удельный вес образца /монолита/, определенный при помощи воды, г/см^3,

П - относительное количество нерастворимого SiO_2 в образце,

Н - относительное содержание новообразования в образце /I-П/.

Удельный вес новообразований образцов с объемным весом сухого вещества I,7 г/см^3 меньше, чем у образцов с объемным весом I,9 г/см^3. С увеличением активности смеси образцов при равных условиях возрастает и удельный вес новообразования. Кроме того, удельный вес новообразования зависит от режима запаривания /табл.36/; при высоком давлении пара и большей продолжительности запаривания удельный вес больше, чем при меньшем давлении пара и меньшей продолжительности запаривания.

В табл,37 приведены результаты испытаний образцов на сжатие, хранившихся после запаривания в различных условиях. Образцы первой серии опытов изготовлялись из дезинтегрированной смеси активности I4% CaO с удельной поверхностью песка 240 см^2/г. Запаривание образцов производилось в течение 8 часов под давлением пара 8 ати. Объемный вес сухого вещества составлял I,8 г/см^3.

Образцы второй серии опытов изготовлялись из дезинтегрированной смеси активностью I8% CaO с удельной поверхностью песка 466 см^2/г. Объемный вес сухого вещества составлял I,8 г/см^3. Запаривание производилось в течение 9 часов под давлением пара I0 ати.

Как видно из рис.73 и табл.37, при снижении влажности в образцах их прочность повышается. При высушивании образцов и увлажнении их до первоначальной влажности, образцы сохраняют первоначальную прочность. Лишь образцы из смесей высокой дисперсности и активности /т. 34 смесь IиII/ после высушивания и увлажнения снижают прочность. Прирост прочности образцов, полученный при высушивании, удерживается, пока влажность не повышается. Прочность образца при уменьшении в нем процентного содержания

Таблица 37

№ опыта	Условия хранения образца до испытания	Влажность образца в % от веса сухого вещества	Предел прочности при сжатии, кг/см²
I	2	3	4
	I серия опытов.		
I.	На воздухе 4 часа	4,9	373
2.	В герметически закрытой камере 57 суток	4,6	378
3.	Насыщался водой в вакуумном сосуде и выдерживался I час после извлечения из воды	I6,8	337
4.	Насыщался водой в вакуумном сосуде и выдерживался в воде 5 суток	I7,4	339
5.	Высушивался при $t=105^0$ в течение 24 часов	2,3	391
6.	Высушивался при $t=105^0$ в течение 48 часов	0,7	424
7.	Высушивался при $t=105^0$ в течение 24 часов	-I,9	564
8.	Высушивался при $t=150^0$ в течение 48 часов	-I,9	547
9.	Высушивался при $t=350^0$ в течение 24 часов	-3,0	738
I0.	Высушивался при $t=250^0$ в течение 48 часов, затем увлажнялся и выдерживался в герметически закрытом сосуде 57 суток	5,3	365
	II серия опытов.		
I.	Испытывался после запаривания	7,6	771
2.	В помещении лаборатории в течение 3I часа	6,2	806
3.	Высушивался при $t=100^0$ до постоянного веса	-0,6	969
4.	Высушивался при $t=150^0$ до постоянного веса	-I,2	I070
5.	Высушивался при $t=200^0$ до постоянного веса	-I,9	II55
6.	Высушивался при $t=250^0$ до постоянного веса	-2,3	II68

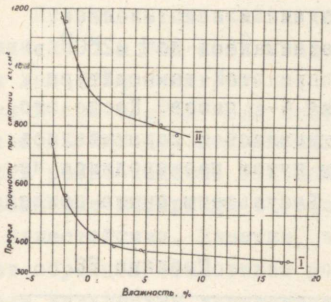


Рис.73.
Прочность образцов на сжатие в зависимости от их влажности по данным таблицы 37.

влажности до нуля /от сухих $Ca/OH/_2$ и песка/ изменяется незначительно. При дальнейшем снижении процента влажности прочность образца резко возрастает /рис.73/.

На таллинском Опытном заводе при испытании силикальцитных образцов в насыщенном водой состоянии были зафиксированы прочности на сжатие бо́льшие, чем при испытании таких же образцов после запаривания. Причина этого явления не исследовалась.

По данным Дементьева /I4/ падение прочности силикатного кирпича начинается при температуре нагревания выше 400°. Для более точного определения зависимости прочности силикальцитного образца от температуры высушивания был произведен следующий опыт. Из дезинтегрированной смеси с удельной поверхностью песка 598 $см^2/г$ и активности I2,4 % CaO готовились образцы с объемным весом I,8 $г/см^3$. Формовочная влажность смеси составляла 7%. Запаривание производилось 8 часов под давлением пара I0 ати, подъем и спуск давления пара производились по I часу. Три образца после 24-часового выдерживания в помещении лаборатории испытывались на сжатие. Остальные 24 образца были взвешены и в металлическом сосуде помещены в муфельную печь. Температура в печи поднималась до I50° в течение I0 минут и образцы выдерживались при этой температуре в течение 4-х часов. Затем 3 образца вынимались,

взвешивались в горячем состоянии и испытывались. Далее, температура в печи поднималась до $t=250^0$ в течение 10 минут, и образцы при этой температуре выдерживались также в течение 4-х часов. После этого не остывшие образцы взвешивались и испытывались на сжатие. Нагрев печи таким путем производился через каждые 100^0 до $t=850^0$. Результаты опыта приведены в табл.38.

Таблица 38

Температура нагревания образца, ^0C	Влажность образца в % от веса сухого вещества	Предел прочности при сжатии, кг/см^2	Относительная прочность на сжатие, %
20	3,27	485	100
150	- 1,93	895	185
250	- 2,61	1035	213
350	- 3,05	1113	230
450	- 3,26	935	193
550	- 3,55	910	188
650	- 3,70	790	163
750	- 4,46	788	162
850	- 4,48	146	30

При активности смеси 12,4 % CaO, содержание $Ca/OH/_2$ составляло 12,4 . /74,10 : 56,08/ = 16,4 %. Таким образом, в образцах, нагретых до $t=105^0$, находилось 4% H_2O, связанной с гашеной известью. При нагревании до $t= 750^0$ и 850^0 вес образца уменьшился более,чем на 4% /см.табл.38/. Это показывает, что содержащиеся в песке и извести примеси представляли вещества, которые не выделились при температуре высушивания образца $t=105^0$, а испарились лишь при более высоких температурах. Здесь можно предположить наличие CO_2, связанной с известью в виде карбоната или примеси песка и извести, содержащие прочно связанную воду, которая не выделялась при определении веса сухого вещества.

Прочность силикальцитного образца при нагревании до $t = 350-400^0$ возрастает более, чем на 200%. При дальнейшем нагревании прочность начинает падать и при $t = 750^0$ она составляет 162% от первоначальной. При дальнейшем нагревании до $t = 850^0$ прочность резко падает. Эти опыты показывают, что силикальцитные материалы с гомогенной структурой являются огнестойкими. Заметим, что при температуре 650^0 цвет образцов становился розовым и сохранялся таким и при дальнейшем нагревании до $t = 850^0$.

Процесс карбонизации извести, под действием CO_2 воздуха, происходящий в силикальцитных изделиях, вызывает изменения в структуре новообразования. На это обращалось внимание многих авторов. Бэсси /135/ приводит следующие данные /см.табл.39/, характеризующие влияние процесса карбонизации на прочность изделий.

Таблица 39.

Выдерживание образца при $t = 20^0$ и 50% относительной влажности воздуха	Предел прочности при сжатии, кг/см²	Предел прочности при растяжении, кг/см²	Количество CaO в образце, %	Количество карбониз. CaO в образце, %
28 суток в свободной от CO_2 атмосфере	395	39,9	6,3	0,4
28 суток в атмосфере CO_2	494	50,9	6,3	4,6
3 месяца в свободной от CO_2 атмосфере	398	48,4	6,3	0,4
3 месяца в атмосфере CO_2	501	72,6	6,3	6,3

По мнению Бесси при карбонизации известково-песчаных изделий в новообразовании возникает карбонат кальция и гидрогель кремния. Из данных табл.39 видно, что карбонизация особенно способствует повышению сопротивления при растяжении. Хэнглей /2/ отмечает,

что карбонизация силикатного кирпича сопровождается повышением его прочности на 10-20%. Хавкин /136/ указывает, что 15-суточное выдерживание силикатного кирпича на воздухе дает прирост прочности, в среднем, 10%. Это явление он объясняет процессом карбонизации и уменьшением содержания влажности в кирпиче. Б.Кригер /137/ находит, что если сырец-силикатный кирпич карбонизировался до запаривания, то его прочность и погодоустойчивость ниже, чем у кирпича, запаренного непосредстственно после формования.

Нами был произведен опыт искусственной карбонизации крупных цилиндрических образцов диаметром 80 мм. Образцы помещались в вакуумный эксикатор, в который из аппарата Киппа направлялась промытая водой и высушенная струя CO_2. До закрытия крышки эксикатора воздух выпускался и образцы оставались под воздействием CO_2, подаваемого аппаратом Киппа. На дне эксикатора находилась вода.

Способность образцов, выдержанных после запаривания в течение четырех часов в помещении лаборатории, абсорбировать CO_2, была высокая в первые 2 часа и прекратилась лишь на третьи сутки, после чего испытание было прервано. В начале опыта образцы впитывали CO_2 быстрее, чем они получали его из аппарата Киппа, вследствие чего в эксикаторе образовалось пониженное давление.

После 24-часового пребывания в эксикаторе совершенно высушенные образцы и образцы, насыщенные в вакууме водой, вообще не абсорбировали CO_2. Оба результата оказались неожиданными. Насыщенный водой образец соприкасается с CO_2 лишь по наружной поверхности. Как мы выше видели, мелкие порошки из силикальцита, имея значительную поверхность частиц, быстро карбонизируются под действием CO_2. Известь в высушенном состоянии

в отношении абсорбирования CO_2 инертна. Аналогично ведет себя натронная известь /реагент абсорбирования CO_2/, которая не реагирует с CO_2 в сухом виде. Результаты опытов приводятся в табл.40.

Таблица 40

Наименование данных образца и испытаний	№№ образца			
	I	II	III	IУ
Удельная поверхность песка в смеси, $см^2/г$	340	210	340	210
Активность смеси, % CaO	14	7	14	7
Объемный вес сухого вещества образца, $г/см^3$	1,8	1,8	1,8	1,8
Влажность образца до карбонизации/ %	4,5	1,4	4,5	1,4
Карбонизированный образец содержит % /от начального веса сухого вещества/: а/CaO	8,0	3,0	8,0	3,0
б/$CaCO_3$	10,7	7,1	10,7	7,1
Влажность образца при испытании, %	4,8	1,6	4,5	1,4
Предел прочности при сжатии образца до карбонизации, $кг/см^2$	373	266	373	266
Предел прочности при сжатии образца после карбонизации, $кг/см^2$	513	291	530	315
Прирост прочности на сжатие, %	38	9	42	18

Как видно из данных табл.40, искусственная карбонизация значительно повышает прочность образцов. При этом немного повышается и влажность. Если высушить образцы до первоначальной влажности, их прочность увеличится. Такое повышение прочности происхо-

дит вследствие уплотнения структуры новообразования под действием CO_2. В образце № I в результате карбонизации 6% CaO возникло 10,7 % $CaCO_3$, и вес образца увеличился на 4,7 %. У образца № II увеличение веса составило 3,1 %. Приняв содержание новообразования в образце № I приближенно за 30% и в образце № II за 25%, объемный вес новообразования должен соответственно увеличиться на 15,7 и на 12,4 %. Следовательно, при карбонизации происходит значительное уплотнение новообразования. При 100-процентной карбонизации образцов объемный вес новообразования увеличился бы соответственно на 36,6 и 22,0 %. Повышение прочности и других физико-технических показателей образцов показывает, что возникающие при карбонизации новые молекулярные связи более прочные, чем ранее существовавшие. При наблюдении за силикальцитными изделиями в эксплуатационных условиях было замечено, что морозостойкость изделий при длительном их выдерживании на воздухе заметно возрастает.

Наблюдения, произведенные сотрудником Опытного завода инженером К.К.Эскуссоном, показали, что после двух-трехлетней эксплуатации жилых силикальцитных домов карбонизация распространилась в пеносиликальцитный слой стен объемным весом 900-1000 кг/м^3 на глубину 5-7 см, а в вибрированный силикальцитный слой объемным весом 1650 кг/м^3 на глубину 1-3 см. В первом случае полностью карбонизированным оказался слой на глубине 1-3 см, а во втором случае на глубине 1-2 см от поверхности. Распространение карбонизации зависит от плотности изделий. Карбонизация силикальцитных образцов сопровождается увеличением влажности, что происходит в соответствии со следующей формулой

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$$

Влияние карбонизации на прочность сырца показано

следующим опытом.

Из дезинтегрированной известково-песчаной смеси с удельной поверхностью песка 747 $см^2/г$, активностью 12,2 % CaO и формовочной влажностью 7 % были изготовлены образцы объемного веса 1,7 и 1,9 $г/см^3$. Применяемая известь, замешиваемая в смесь, была свежегашеной. Содержание CO_2 в смеси составляло 0,3%.

Изготовленные незапаренные образцы помещались в эксикаторы, в которых поддерживалась относительная влажность 75 и 100 %. Эксикаторы заполнялись CO_2 из баллона 3 раза в сутки. Результаты опытов приведены в табл.41.

Таблица 41.

Длительность карбонизации, суток	Объемный вес образца	Влажность в эксикаторе, %	Предел прочности при сжатии образца-сырца непосредственно после изготовления, $кг/см^2$	Предел прочности при сжатии образца-сырца после карбонизации, $кг/см^2$	Предел прочности при сжатии образца после запаривания в течение 8 часов под 10 ати, $кг/см^2$	Содержится в образце CO_2 после карбонизации, %
6	1,7	75	5,3	85	540	6,9
		100	5,3	83	540	6,3
	1,9	75	13,4	130	830	6,9
		100	13,4	146	830	7,0
19	1,7	75	5,3	83	540	-
		100	5,3	84	540	7,4
	1,9	75	13,4	160	830	-
		100	13,4	167	830	6,9

Как видно из данных табл.41 , прочность образцов объемным весом 1,7 $г/см^3$ после 6-ти суточной карбонизации больше не повысилась. Различная влажность в эксикаторе не сказалась на прочности рбразцов с объемным весом 1,7 $г/см^3$. Образцы с объемным весом 1,9 $г/см^3$ при большей влажности достигли несколько большей проч-

ности. Рассматривая образцы посла испытания на сжатие, можно было видеть большое различие в структуре карбонизированных областей. Средняя часть образца дробилась легче, чем поверхностная. Прочность карбонизированных образцов при объемном весе I,7 г/см^3 составляет около I6% прочности запаренных образцов, а при объемном весе I,9 г/см^3 в среднем I8%. Можно полагать, что возникающие при карбонизации структурные связи усиливают связи, возникающие при запаривании. Следовательно, при карбонизации у образцов, запаренных при небольшим давлении и продолжительности, относительное повышение прочности больше, чем у образцов, запаренных при большом давлении и большой продолжительности.

9. Зависимость прочности силикальцитных изделий от состава смесей, плотности сырца, температуры и длительности запаривания.

Многие ученые отмечают зависимость предела прочности при сжатии силикатного кирпича от величины давления пара и длительности запаривания. Ледюк и де ла Рош /I38/ пытались доказать, что длительное запаривание придает силикатному кирпичу большую прочность. Ван Харденброк /96/ рекомендовал для повышения прочности силикатного кирпича увлажнять его по выходе из автоклава и вторично запаривать. Для определения, в какой степени повторное запаривание влияет на прочность кирпича, производились сравнительные опыты на разных заводах, результаты которых приведены в таблице 42 /96/.

Таблица 42

Режим запаривания	Силикатный кирпич завода А Средний предел прочности при сжатии, в кг/см²		Силикатный кирпич завода Б Средний предел прочности при сжатии, в кг/см²	
	не увлажненный	увлажненный	не увлажненный	увлажненный
Однократное запаривание:				
9 час при 8 ати	I78	-	I55	-
Двухкратное запаривание:				
9 час при 8 ати	200	2I0	I52	I49
Трехкратное запаривание:				
9 час при 8 ати	208	204	I84	I48

Из данных табл.42 видно, что повторное запаривание повышает прочность изделий в небольшой мере. Увлажнение кирпича перед повторным запариванием не повышает его прочности. Ледюк /I2/ прессовал обычную силикатную смесь при различной формовочной влажности и запаривал образцы при давлении пара 4, 6, 8, I0 ати в течение 4, 6, 8 и I0 часов /рис.74/.

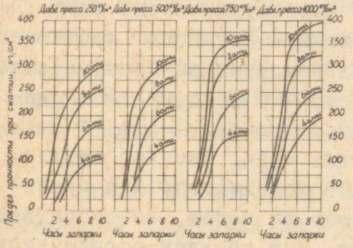


Рис.74.
Прочность образцов на сжатие, в зависимости от формовочного давления и режима запаривания /по Ледюк/.

Ипах /20/ исследовал зависимости прочности известково-песчаных образцов от величины давления пара и продолжитель-

тельности запаривания. Для этого образцы, изготовленные из 50 весовых частей молотого кварца, пропущенного через сито с 10000 отв/см^2, и 50-ти весовых частей гашеной извести, запаривались при режимах давления от одной до 16 ати и продолжительности запаривания от нескольких часов до 6 суток /рис.75/.

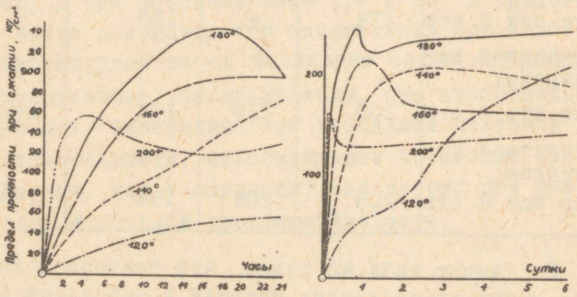


Рис.75. Прочность образцов на сжатие в зависимости от продолжительности и температуры запаривания.

Из рис.75 видно, что прочность образцов с увеличением продолжительности запаривания увеличивается и достигает своего максимума, после чего начинается ее падение. Максимум прочности достигается тем быстрее, чем выше температура запаривания. Р.Гунцельман /98/ считает, что максимальное значение прочности известково-песчаных изделий зависит не столько от давления пара, сколько от длительности запаривания. Он использовал для приготовления смесей один и тот же песок, но просеивал его через различные сита. Все образцы формовались под давлением 150 кг/см^2. И.Альберт /99/ находит, что запаривание образцов при давлении пара 15 ати дает меньшие прочности, чем при давлении 10 ати.

Примерно аналогичные результаты получились и у Г.Пола /105/, который производил запаривание при давлениях пара 8,16 и 21 ати. В СССР ряд исследователей занимались этим вопросом. Бутт /29, 100, 103, 139/ изучил влияние различных добавок в зависимости от режима запаривания и нашел, что с повышением давления пара прочность образцов, изготовленных из известково-песчаных смесей без добавок/, значительно возрастает. У образцов, содержащих добавки, прочность повышается меньше. С увеличением давления пара с 12 до 14 ати прочность образцов повышается незначительно. Примерно к тем же результатам пришел Кржеминский /101, 102, 104, 140, 141/. Хавкин /106/ находит, что прочность и морозостойкость глиняного автоклавного кирпича изменяется мало при изменении длительности твердения под давлением 8-12 ати в течение 2-8 часов.

Влияние температуры на физико-химические свойства известково-песчаных смесей исследовались П.П.Будниковым, М.А.Матвеевым и С.И.Юрчиком /33/. Образцы запаривались в течение 4 часов под давлением пара 1-15 ати. Было установлено, что увеличение давления пара до 15 ати при запаривании образцов, изготовленных из извести, не содержащей примеси, связано с ростом сопротивления образцов на растяжение. Аналогичные результаты были получены в опытах, произведенных в цехе завода силикатного кирпича "Кварц" /52, 65/.

Влияние дисперсности массы и температуры гидротермальной обработки на процесс формования и свойства силикатного материала изучались П.П.Будниковым и Н.В.Петровым /107/. Опыты производились с образцами размерами 1,41 x 1,41 x 1,41 см. Запаривание производилось при температурах 100, 125, 150, 175,

200 и 225°. Варьировались удельная поверхность песка в пределах 410-5000 см^2/г и активность смеси в пределах 4,7 - 39% CaO. Образцы формовались под давлением 200 и 400 кг/см^2. Результаты, в общем, совпали с результатами аналогичных произведенных нами ранее опытов /95/, детально описанных ниже.

Проведенные исследования в области образования структуры позволяют прочность известково-песчаных изделий выразить следующей функцией /28/:

$$R = f(\alpha, \beta, \gamma) \qquad /33/$$

где

R - прочность известково-песчаного изделия,

α - автоклавный режим /температура, продолжительность подъема, выдержки и спуска давления пара/,

β - свойства смеси /дисперсность извести и песка, активность их поверхностей, гомогенность смеси, взаимное соотношение количества извести и песка и т.п./,

γ - структура и плотность отформованного сырца.

При различных значениях аргументов α, β, γ значение функции R изменяется от 0 до определенного максимального значения. Для выяснения характера этой функции в 1953 г. нами была проведена серия опытов /95/.

Образцы изготовлялись из дезинтегрированных смесей, что позволило избежать влияния неравномерного перемешивания смесей на результат опытов. Для получения различной дисперсности смеси изменялось число оборотов корзин дезинтегратора. С целью изучения влияния плотности формованного сырца на предел прочности при сжатии все образцы изготовлялись объемным весом 1,6 и 1,9 г/см^3. Дисперсность смесей принималась от 150 до 2000 см^2/г, с ростом удельной по-

верхности отдельных смесей приближенно по геометрической прогрессии с знаменателем прогрессии, равным 2.

В результате проведенных опытов для прессованных силикальцитных изделий была установлена зависимость /I42/ между удельной поверхностью песка и оптимальным количеством извести, при которой изделия приобретают максимальную прочность. На основании этой зависимости выбиралось содержание извести для основных составов смесей. Такая зависимость определялась по результатам запаривания образцов в промышленном автоклаве в течение 8 часов под давлением пара 8-I0 ати. Но являлось ли найденное количество извести оптимальным и при других режимах запаривания? Для выяснения этого вопроса смеси готовились с содержанием извести на 25% больше и на 25% меньше установленного оптимального количества. Эти смеси формовались при оптимальном количестве влажности.

Образцы запаривались при режимах, охватывающих небольшим числом опытов широкий предел значений параметров. Продолжительность запаривания равнялась 2,4,8,I5 и 50 часам. Давления пара выбирались с расчетом выяснения мало изученных и применяемых в производстве значений: 0 ати /97-99°/, 2 ати /I33°/, 6 ати /I64°/, I0 ати /I83°/, I6 ати /203°/ и 25 ати /225°/. Продолжительностью запаривания считалось время, в течение которого изделия находились в автоклаве под максимальной температурой. Подъем и спуск давления пара производились с равной скоростью: повышение температуры со скоростью I° и снижение со скоростью 2°в минуту. Опыты показали, что при таких скоростях подъема и снижения давления пара даже образцы с объемным весом

I,9 г/см^3, изготовленные из смесей высокой дисперсности и активности, после автоклавной обработки дефектов не имели.

Образцы при запаривании под давлением пара I6 и 25 ати в течение двух часов достигали максимальной прочности, поэтому испытания таких образцов производились и после получасового запаривания.

Приготовление смеси заданной дисперсности зависело от числа оборотов корзин дезинтегратора, которое изменялось лишь по ступеням установленных электродвигателей. Некоторые отклонения имелись и в содержании CaO в смеси, зависящие от неточности дозирования извести пушонки. Заданные и фактические составы смесей-образцов приведены в табл.43. Приготовленные для формования смеси хранились в герметически закрытых сосудах при влажности 0,0%, с 30-ти процентным запасом смеси для производства дополнительных опытов.

Песок имел следующий химический состав: SiO_2 - 96,0 %, R_2O_3 -2,8%, CaO - 0,3%, MgO -0,I%. Потери при прокаливании -0,2%. Химический состав гидратной извести состоял из: CaO - 67%, R_2O_3 -2,8 %, MgO- 4,5 %, растворимого SiO_2 -I,0%, нерастворимого SiO_2 -I,I%, потери при прокаливании - 23,5%.

Для каждой смеси учетом химического состава песка и извести было подсчитано количество чистой SiO_2 и $Ca/OH/_2$, количество примесей, величина суммарной поверхности песка в Iг смеси и количество CaO на I м^2 поверхности песка в граммах / табл.43/.

Для формования образцов из герметически закрытых сосудов бралось требуемое количество смеси и увлажнялось предусмотренным количеством воды.

Увлажнение смесей производилось тщательным перемешиванием до равномерной влажности. Во избежание дробления зерен песка перемешивание производилось на резиновом основании при помощи металлической кельмы.

Образцы готовились цилиндрической формой, диаметр и высота цилиндра равнялась 42,2 мм. Для получения образцов разного объемного веса в форму закладывалось различное количество смеси /28/. Формование образцов из смесей с высокой удельной поверхностью производилось медленно и равномерно, что вызывалось необходимостью удаления из смеси воздуха; для некоторых смесей формование продолжалось до 5 минут. Если при формовании воздух не успевал выйти из пор смеси, то при выдавливании из формы на его поверхности образовывались трещины. Все смеси допускали формование образцов с объемным весом I,6 г/см^3 при максимальной скорости движения поршня гидравлического пресса 0,II см/сек. При формовании фиксировались также максимальные формовочные давления. Средние давления при формовании /из числа максимальных/ приведены в табл.43.

До запаривания образцы выдерживались в течение 24 часов в помещении с влажным воздухом, что позволяло производить накопление образцов одной партии и их одновременное запаривание. Запаривание образцов производилось в лабораторном автоклаве, который был оборудован автоматическим регулированием заданного процесса термообработки. Наши предыдущие опыты /65/ показали, что прочность образцов, хранившихся перед запариванием в течение нескольких суток в помещении с влажным воздухом, и прочность параллельных образцов, запаренных непосредственно после формования,

Условное обозначение смеси	Заданный состав смеси		Фактический состав смеси		В смеси содержится,%			
	Удельная поверхность, см²/г	Активность смеси, % CaO	Удельная поверхность, см²/г	Активность смеси, % CaO	извести	чистой $Ca(OH)_2$	песка	SiO_2
I	I50	4,5	I36	4,6	6,9	6,I	93,I	89,4
II	I50	6,0	I34	6,2	9,2	8,2	90,7	87,2
III	I50	7,5	I30	7,5	II,2	9,9	88,8	85,2
IУ	300	8,3	332	8,0	II,9	I0,6	88,I	84,6
У	300	II,0	348	II,4	I7,0	I5,I	83,0	79,7
УI	300	I3,8	35I	I2,2	I8,2	I6,2	8I,8	78,5
УII	600	I2,0	528	II,3	I6,8	I4,9	83,2	79,9
УIII	600	I6,0	668	I4,6	2I,8	I9,2	78,2	75,I
IX	600	20,0	665	I9,0	28,4	25,I	7I,6	68,7
X	I200	I5,8	II05	I4,I	2I,0	I8,6	79,0	75,8
XI	I200	2I,0	III6	I9,0	28,8	25,I	7I,7	68,8
XII	I200	26,3	I262	25,4	33,9	33,6	66,I	63,5
XIII	2000	I8,8	I7I2	I8,8	28,I	24,8	7I,9	69,0

равны. Именно это обстоятельство позволило образцы запаривать в одинаковых условиях. После снижения давления до 0 ати, образцы вынимались из автоклава и хранились 24 часа в помещении лаборатории, а затем взвешивались и испытывались на сжатие.

При использовании манометра для регистрации давления пресса допускается ошибка не более I0%. Предел прочности при сжатии вычислялся по данным испытаний трех одинаково изготовленных образцов одной партии следующим способом.

I/ Если отношение разности абсолютных значений отклонений /взятых относительно медианы/ к среднему

Таблица 43.

Примеси, %			Поверхность песка, в 1 г смеси, $см^2$	Содержание CaO на 1 $м^2$ поверхности песка, г	Среднее формовочное давление, $кг/см^2$	
в извести	в песке	итого			Объемный вес 1,6 $г/см^3$	Объемный вес 1,9 $г/см^3$
0,8	3,7	4,5	127	3,6	31	521
1,0	3,6	4,6	122	5,1	23	457
1,3	3,6	4,9	115	6,5	25	387
1,3	3,5	4,8	292	2,7	18	165
1,9	3,3	5,2	289	3,9	19	155
2,0	3,3	5,3	287	4,2	22	154
1,9	3,3	5,2	439	2,6	21	157
2,6	3,1	5,7	523	2,8	35	219
3,3	2,9	6,2	476	4,0	39	257
2,4	3,2	5,6	873	1,6	53	366
3,2	2,9	6,1	800	2,4	60	410
3,7	2,6	6,3	834	3,0	82	489
3,3	2,9	6,2	1230	1,5	55	415

значению абсолютных отклонений меньше 0,2 /20% / и если среднее значение отклонений меньше 10% от значения медианы, то пределом прочностей при сжатии считалось среднее арифметическое значение прочностей на сжатие трех образцов. Например: прочность на сжатие образцов: 400, 410 и 419 $кг/см^2$. Медиана 410, абсолютные значения отклонений 10 и 9, их среднее значение 9,5. Абсолютное значение их разницы 10-9 = 1; 1:9,5 < 0,2. Также: 9,5 < 0,1.410. Поэтому результат есть среднее арифметическое, т.е. 409,7 ≈ 410 $кг/см^2$.

2/ Если отношение разности абсолютных значений от-

клонений к среднему значению абсолютных отклонений больше 0,2, то за предел прочности при сжатии образцов принималось среднее арифметическое значение двух близких значений прочностей при условии, если разница значений прочности третьего образца и среднего арифметического не превышала 10%. Например, прочность на сжатие образцов: 400, 410 430 кг/см^3. Среднее абсолютное значение отклонений от медианы 15, разница -10. Отношение: 10:15 > 0,2. Прочность на сжатие принимается: /400 + 410/ : 2 = 405 кг/см^2, так как /430-405/: 405 < 10%.

3/ Если указанная в предыдущем пункте разница прочности превышала 10%, то выяснялась причина и при необходимости производился контрольный опыт.

Прочности образцов одной партии мало отличались друг от друга. Поэтому объем контрольных опытов составлял лишь 10%.

После испытаний каждых трех образцов одной партии на сжатие из кусков образцов брались пробы, которые взвешивались и высушивались в течение 24 часов в термостате при температуре 105°. По данным взвешивания вычисляли влажность образцов в момент испытания их на сжатие.

Высушенные куски образцов были обвернуты в крафтбумагу, регистрировались и помещались в герметически закрытый сосуд, в котором находилась смесь натронной извести и хлористого кальция, предохраняющая образцы от воздействия CO_2 и влажности.

Куски образцов использовались для химических анализов, оптических и электронномикроскопических наблюдений.

Прочность образцов на сжатие в зависимости от продолжительности запаривания и величины давления пара /температуры/ приведена в табл.44.

Зависимость прочности образцов от свойств смеси

и режима запаривания более детально рассматривается в следующих пунктах, там же приведены основные выводы.

IO. Расчет прочности изделий по показателям смесей, плотности сырца и режиму запаривания.

Производственная практика и данные исследований, проведенных таллинским Опытным заводом, показывают, что прочность на сжатие изделий, изготовленных из дезинтегрированных смесей, можно расчитать с достаточной степенью точности по формуле:

$$R = f(\gamma, a, e, t, \tau) \qquad /34/$$

где

R - прочность на сжатие /в кг/см^2/,
γ - объемный вес изделия / в г/см^3/
a - активность смеси /в весовых процентах CaO от сухой смеси/,
e - удельная поверхность песка / в см^2/г /,
t - температура запаривания / в ^{0}C/,
τ - продолжительность запаривания / в часах/.

Как известно, давление насыщенного водяного пара и температура находятся в определенной взаимной связи и поэтому в формуле /34/ можно температуру заменить давлением.

I/ Зависимость между прочностью на сжатие и объемным весом силикальцитных изделий.

Исследовательской работой /65/ было установлено, что между прочностью на сжатие и объемным

Условное обозначение смеси и образца	Режим					
	97°, /0 ати/, часы					
	2	4	8	I5	50	
I	I/2	I/3	I/3	2/5	4/I4	
II	I/3	I/4	I/4	2/5	4/I5	
III	2/4	2/4	2/5	3/7	4/I7	
IУ	2/7	2/8	2/8	3/I2	8/32	
У	3/8	3/II	3/I3	4/I7	I0/38	
УI	3/9	3/I2	4/I5	5/I8	I0/42	
УII	3/I0	4/I4	4/I6	6/2I	I6/66	
УIII	5/2I	5/23	6/24	9/34	24/84	
IX	6/26	7/27	8/32	I0/36	25/90	
X	7/34	8/34	I2/46	22/74	58/208	
XI	I0/37	I0/38	I3/52	26/80	60/235	
XII	I6/58	I7/62	20/72	28/I07	72/267	
XIII	--/-	I0/3I	--/-	25/I06	--/-	

Таблица 44

з а п а р и в а н и я .				
I33° /2 ати/, часы				
2	4	8	I5	50
2/6	3/I0	4/I4	7/20	26/84
2/7	4/II	5/I8	8/2I	29/58
2/7	4/I2	6/20	8/24	27/6I
4/I6	6/26	I2/45	I6/70	60/I3I
4/I8	8/32	I3/55	20/88	44/I63
5/23	9/37	I6/62	27/92	45/I69
7/30	I3/52	26/98	35/I28	86/2I8
II/40	22/72	42/I28	65/264	I03/296
I2/4I	22/8I	43/I89	76/277	II3/332
24/88	52/I95	90/248	I36/326	283/54I
27/93	59/202	I00/273	I50/37I	307/553
30/II4	62/2II	I02/300	I50/39I	I64/442
34/I24	-/222	I09/329	I56/408	430/608

Примечание: В числителе приводятся данные для образцов с объемным весом I,6 г/см^3, в знаменателе с объемным весом I,9 г/см^3.

Условное обозначение смеси и образца	Режим				
	164° / 6 ати /, часы				
	2	4	8	15	50
I	8/31	14/36	44/92	83/168	68/188
II	10/32	16/42	26/74	72/175	135/319
III	10/34	17/44	23/66	44/136	117/387
IУ	22/105	28/109	53/238	177/412	235/553
У	30/109	34/120	51/240	145/381	307/688
УI	30/113	32/127	50/246	121/393	356/811
УII	59/181	79/243	150/517	270/651	405/860
УIII	88/268	124/430	224/590	332/848	553/909
IX	94/295	134/467	221/614	332/700	602/1044
X	175/465	362/620	504/829	560/860	608/1020
XI	183/565	344/774	528/848	614/1020	762/1278
XII	228/602	295/786	470/848	558/921	676/1216
XIII	281/602	307/792	516/854	602/1050	657/1259

Продолжение таблицы 44

запаривания				
183° /10 ати/, часы				
2	4	8	15	50
15/56	21/106	52/184	53/197	56/184
9/52	15/90	68/233	92/283	84/233
5/44	10/79	63/233	118/307	99/307
49/258	98/405	184/467	233/491	179/504
36/265	123/448	307/553	311/614	319/688
72/319	184/491	313/657	356/737	381/768
111/467	258/645	356/733	369/749	393/774
197/620	344/799	491/909	541/921	559/958
258/565	369/774	614/995	663/1106	663/1210
418/870	518/920	538/995	577/1081	577/1057
381/927	602/1003	663/1167	737/1431	717/1394
510/946	682/1161	891/1210	1040/1290	1032/1382
491/1001	614/1057	614/1179	614/1204	676/1357

Примечание: В числителе приводятся данные для образцов с объемным весом 1,6 г/см^3, в знаменателе с объемным весом 1,9 г/см^3.

Условние обозначение смеси и образца	Режим					
	203°, /I6 ати/, часы					
	0,5	2	4	8	I5	50
I	20 / 8I	34 / I72	39 / 76	49 / I84	48 / I72	I8 / 54
II	I6 / 84	39 / I76	68 / 203	66 / 246	74 / 246	25 / 99
III	I2 / 88	22 / I84	7I / 246	9I / 270	84 / 295	42 / I60
IУ	8I / 3I9	I72 / 4I8	I84 / 387	I84 / 375	I72 / 479	56 / 233
У	I02 / 369	233 / 504	246 / 5I6	246 / 528	283 / 577	88 / 3I9
УI	II2 / 4I8	258 / 54I	307 / 627	3I9 / 639	369 / 73I	I60 / 467
УII	22I / 528	307 / 676	3I9 / 657	307 / 663	344 / 7I3	I47 / 504
УIII	307 / 663	430 / 805	442 / 799	504 / 848	504 / 940	246 / 848
IX	3I9 / 682	46I / 823	528 / 848	60 / 97I	6I4 / I032	356 / I032
X	455 / 934	455 / 954	467 / 9I5	49I / 995	528 / I020	246 / 835
XI	49I / I020	6I4 / II36	65I / II6I	688 / I339	577 / I339	448 / I284
XII	590 / I069	799 / I284	848 / I4I3	97I / I659	958 / I695	854 / I695
XIII	559 / II24	553 / III2	54I / I08I	565 / I35I	627 / I358	442 / I2I6

Окончание таблицы 44

запаривания					
225° /25 ати/, часы					
0,5	2	4	8	I5	50
20 / 90	32 / I65	46 / I9I	36 / I08	27 / 80	20 / 98
28 / I47	49 / I92	74 / 233	64 / I84	43 / II7	42 / I35
43 / I54	69 / 246	8I / 246	7I / 209	64 / I57	50 / I72
90 / 332	I23 / 436	I60 / 455	I23 / 38I	74 / 295	66 / 209
I09 / 369	233 / 448	246 / 553	22I / 467	II6 / 38I	I09 / 307
I60 / 4I8	264 / 577	307 / 627	283 / 596	22I / 442	I84 / 362
209 / 479	295 / 602	307 / 669	295 / 657	I72 / 504	I60 / 344
295 / 648	405 / 823	4I8 / 960	479 / 940	283 / 792	258 / 442
307 / 682	49I / 848	504 / I080	504 / I050	38I / 995	307 / 54I
393 / 745	442 / 89I	450 / 97I	446 / 940	258 / 786	22I / 393
448 / 8II	608 / I093	657 / II55	608 / I278	4I8 / I057	344 / 54I
547 / I026	749 / I462	835 / I490	786 / I468	676 / I394	4I8 / 602
467 / 897	54I / II43	647 / II79	602 / II98	393 / II06	270 / 49I

Примечание: В числителе приводятся данные для образцов с объемным весом I,6 г/см^3, в знаменателе с объемным весом I,9 г/см^3.

весом образцов, изготовленных из силикальцитной смеси, существует линейная зависимость. Примерно к тем же результатам привели исследования РОСНИИМС"а /I43, I44/. В соответствии с этим, имея прочность двух образцов, изготовленных из одной смеси, но различных объемных весов, можно найти прочность образцов, имеющих другие объемные веса, изготовленных из той же смеси и запаренных при том же автоклавном режиме. Нами /65/ было определено, что прямые линии, соответствующие росту прочности образцов, изготовленных из различных смесей, пересекаются примерно в одной точке, имеющей координаты $\gamma = 0{,}9$ и $R = -300$. И поэтому зависимость прочности /65/ можно выразить следующей формулой:

$$R = R_1 + \frac{(R_1 + 300)(\gamma - \gamma_1)}{\gamma_1 - 0{,}9} \qquad /35/$$

где

R - прочность образца при объемном весе γ /в кг/см^2/,

R_1 - прочность образца при объемном весе γ_1 /в кг/см^2/.

Зная прочность образца при одном объемном весе, по этой формуле можно вычислить прочность другого образца при любом другом объемном весе.

Сравнение данных прочности образцов табл.44 с прочностью, вычисленной по формуле /35/, показало недостаточное совпадение результатов. Поэтому была вычислена новая точка пересечения прямых /75/, по данным прочности и объемных весов таблицы, методом наименьших квадратов. Однако контрольные расчеты показали, что и в этом случае вычисленные по формуле прочности, при высоких давлениях пара, значительно отличались от фактических.

Зависимость между прочностью и объемным весом образцов, позволяющая производить расчеты с достаточной для практических целей точностью, была получена сле-

дующим образом.

Все прямые на плоскости $\gamma_1 R$ нами определялись через угловой коэффициент K, зависящий от R. Зная этот коэффициент K и прочность изделий при определенном объемном весе γ, можно вычислить прочность изделий при любом другом объемном весе. Средние арифметические значения углового коэффициента K вычисляли по следующим областям.

Первая область: $150 < R_{1,9} \leqslant 200$, $200 < R_{1,9} \leqslant 250$ и т.д. по 50 кг/см^2 до $R_2 = 500$ кг/см^2, и дальше каждая область по 100 кг/см^2.

Угловые коэффициенты для каждой прямой определялись по формуле:

$$K = \frac{R_{1,9} - R_{1,6}}{1,9 - 1,6} \qquad /36/$$

где

$R_{1,9}$ - прочность образца на сжатие при объемном весе 1,9 г/см^3,

$R_{1,6}$ - прочность образца на сжатие при объемном весе 1,6 г/см^3.

Выяснилось, что зависимость $K = f(R_{1,9})$, можно выразить с достаточной точностью линейной зависимостью

$$K = 200 + 1,5 R_{1,9} \qquad /37/$$

В общем виде применительно к формуле /36/

$$K = \frac{R_{\gamma_1} - R_{1,9}}{\gamma_1 - 1,9}$$

Заменив K найденным значением /37/, получим

$$R_{\gamma_1} = R_{1,9} + (200 + 1,5 R_{1,9})(\gamma_1 - 1,9) \qquad /38/$$

Отсюда

$$R_{1,9} = \frac{R_{\gamma_1} - 200(\gamma_1 - 1,9)}{1 + 1,5(\gamma_1 - 1,9)} \qquad /39/$$

Прочность образца, имеющего объемный вес γ,

на основании формулы /38/ будет равна

$$R_\gamma = R_{1,9} + (200 + 1,5\,R_{1,9})(\gamma - 1,9) \qquad /40/$$

Переставив значение $R_{1,9}$ из формулы /39/ в формулу /40/ после некоторых преобразований будем иметь:

$$R_\gamma = \left[R_{\gamma_1} - 200(\gamma_1 - 1,9)\right]\frac{[1+1,5(\gamma-1,9)]}{[1+1,5(\gamma_1-1,9)]} + 200(\gamma - 1,9) \qquad /41/$$

Все значения пределов прочности образцов на сжатие, приведенные в табл.44, были пересчитаны при помощи линейной интерполяции для объемного веса образцов I,8 г/см^3, по формуле

$$R_{1,8} = \frac{R_{1,6} + 2R_{1,9}}{3} \qquad /42/$$

При объемном весе γ_1 = I,8 г/см^3 формула /41/ принимает следующий вид:

$$R_\gamma = \left[R_{1,8} + 20\right]\frac{1+1,5(\gamma-1,9)}{0,85} + 200(\gamma - 1,9) \qquad /43/$$

Прочность силикальцитных изделий различных объемных весов, высчисленная по формуле /43/, представлена на рис.76 прямыми наклонными линиями. Прочность образцов / по данным табл.44/, пересчитанных на объемный вес I,8 г/см^3, по формуле /42/, на рис. 76 нанесены точками. Как видно из рисунка, эти точки располагаются сравнительно близко к прямым, соответствующим объемным весам I,6 и I,9 г/см^3.

Детальное изучение зависимости /43/ показало, что результаты $R_{1,8} < 100$ кг/см^2 получаются недостаточно точными и поэтому для этих значений формулой /43/ пользоваться не рекомендуется.

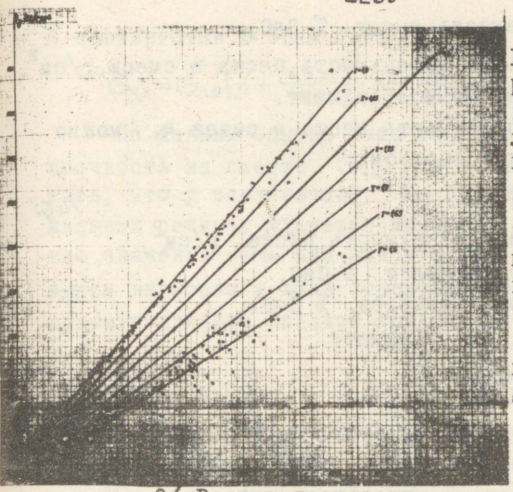


Рис.76.
Изменение прочности при различном объемном весе изделий:
на оси абсцисс - прочность образцов при объемном весе I,8 г/см^3;
на оси ординат - прочность образцов искомого объемного веса.

2/ Расчет прочности.

а/ Первый метод.

Вычислив прочность образцов по формуле /42/ для объемного веса I,8 г/см^3, производят расчет относительной прочности на сжатие по формуле

$$G_{1,8} = \frac{R_{1,8} \cdot 100}{R_{1,8\,max}} \qquad /44/$$

где

$G_{1,8}$ - относительная прочность на сжатие, %

$R_{1,8}$ - фактическая прочность на сжатие, кг/см^2,

$R_{1,8\,max}$ максимальная прочность для данной смеси и объемного веса I,8 г/см^3, при различных автоклавных режимах.

По данным максимальных пределов прочности образцов на сжатие, изготовленных из всех смесей, оказалось возможным $R_{1,8\,max}$ приближенно выразить эмпирической формулой

$$R_{1,8\,max} = K a^{3/4} (\ln e_c - 3) \qquad /45/$$

где a - активность смеси, % CaO,

e_c - удельная поверхность песка в смеси, г/см^3,

κ - численный коэффициент.

Удельную поверхность песка в смеси e_c можно выразить следующим образом:

$$e_c = \frac{A-a}{A} \cdot e \qquad /46/$$

где e - удельная поверхность песка, г/см^2,

a - активность смеси, % CaO,

A - активность извести, % CaO.

Из формулы /45/ следует:

$$\kappa = \frac{R_{1,8\,max}}{a^{3/4}(\ln e_c - 3)}$$

По этой формуле для всех смесей было найдено среднее значение $\kappa = 35,2$. Затем выяснилось, что относительная прочность на сжатие $G_{1,8}$, определяемая формулой /44/, при объемном весе 1,8 г, см^3 оказалась в значительной степени зависящей от удельной поверхности песка. Поэтому был введен дополнительный коэффициент κ', связанный с удельной поверхностью песка,

$$G'_{1,8} = \kappa' G_{1,8} \qquad /47/.$$

При этом коэффициент κ' следует выбирать так, чтобы величина $G'_{1,8}$ больше не зависела от показателей смеси. Такая формула для вычисления значения κ' получила вид

$$\kappa' = \frac{1}{1 + f(e)\left(1 - \frac{G_{1,8}}{100}\right)} \qquad /48/$$

Для функции $f(e)$ наиболее точной зависимостью оказалась

$$f(e) = \frac{1,5\, e^{4,1}}{1000}$$

В соответствии с этим имеем

$$\sigma'_{1,8} = \sigma_{1,8}\left[1 + \frac{1,5\,e^{1,1}}{1000}\left(1 - \frac{\sigma_{1,8}}{100}\right)\right]^{-1} \qquad /40/$$

По данным опытов была вычислена относительная прочность на сжатие $\sigma_{1,8}$, а затем $\sigma'_{1,8}$. Оказалось, что у всех смесей $\sigma'_{1,8}$ при одинаковых автоклавных режимах является примерно постоянной. Средние значения $\sigma'_{1,8}$ при одном и том же режиме запаривания нанесены в виде отдельных точек на график и затем соединены плавной кривой /рис.77/.

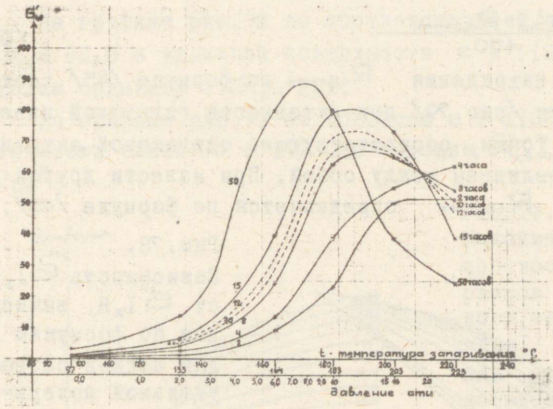


Рис.77. I,8 в зависимости от режима запаривания.

Для нахождения ожидаемой прочности на сжатие известково-песчаных изделий из дезинтегрированных смесей, если известны температура или давление и продолжительность запаривания, активность смеси, удельная поверхность песка и объемный вес сырца, можно составить график.

Из формулы /40/, решая ее относительно $\sigma_{1,8}$,

получим

$$G_{1,8}=\frac{G'_{1,8}\left(1+\frac{1,5\,e^{1,1}}{1000}\right)\cdot 100}{100+\frac{G'_{1,8}\cdot 1,5\,e^{1,1}}{1000}} \qquad /50/.$$

Зависимость $G_{1,8}$ от $G'_{1,8}$ изображена на рис.78, где точки одной удельной поверхности соединены плавной кривой. Пользуясь этим графиком, можно найти с достаточной точностью относительную прочность для дальнейшего нахождения значения прочности на сжатие.

Из формулы /44/ следует

$$R_{1,8}=\frac{G_{1,8}\cdot R_{1,8\,max}}{100} \qquad /51/$$

Для нахождения $R_{1,8\,max}$ по формуле /45/ составлен график /рис.79/ при активности гидратной извести 65% CaO. Точки, соответствующие одинаковой активности смеси, соединены между собой. При извести другой активности $R_{1,8\,max}$ определяется по формуле /45/.

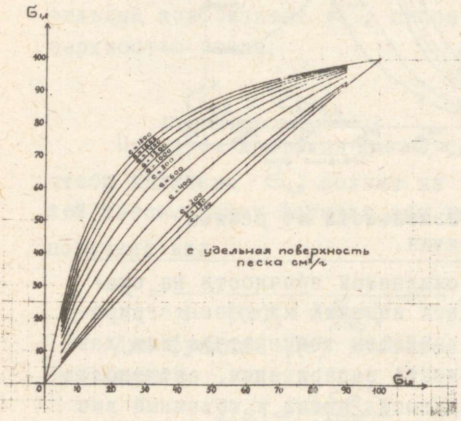


Рис.78. Зависимость $G_{I,8}$ от $G'_{I,8}$, вычисленные по формулам /53/ для песков разной удельной поверхности.

Прочность на сжатие образцов различных объемных весов определяется по формуле /43/. Для упрощения расчетов можно пользоваться графиком / см.рис.76/.

Произведем расчет прочности образцов на сжатие на конкретном примере:.

Нам известны: температура запаривания $t = 183^0$ /10 ати/, продолжительность запаривания $\tau = 8$ часов, активность смеси $a = 14\%$ CaO, удельная поверхность песка $e = 1100$ см^2/г, объемный вес сухого вещества сырца $\gamma = 1{,}9$ г/см^3.

На графике рис.77 находим, что температуре 183^0 и продолжительности запаривания 8 часов соответствует

$$G'_{1,8} = 62{,}5$$

На графике рис.78 по соответствующей абсциссе $G'_{1,8} = 62{,}5$ и удельной поверхности $e = 1100$ см^2/г, находим ординату $G_{1,8} = 88\%$.

На графике рис.79 по абсциссе $e = 1100$ см^2/г и активности смеси $a = 14\%$ CaO находим $R_{1,8\,max} = 960$ кг/см^2.

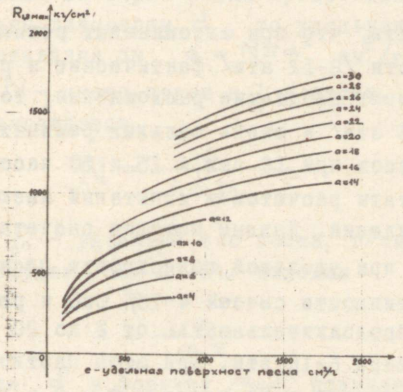


Рис.79. Максимальная прочность образцов объемного веса 1,8 г/см^3 / $R_{1,8\,max}$ / и зависимости от удельной поверхности песка для различной активности смеси /a/.

По формуле /51/ вычисляем

$$R_{1,8} = \frac{88 \cdot 960}{100} = 845 \text{ кг/см}^2$$

На графике рис.74 по $R_{1,8} = 845$ кг/см^2 и объемному весу $\gamma = 1{,}9$ г/см^3, находим прочность на сжатие $R_{1,9} \approx 1020$ кг/см^2. При таких же показателях опытным путем была получена прочность образца 995 кг/см^2 /табл.44/.

Для проверки точности приведенного метода расчета производились определения прочности образцов, приведенных в табл.44. Были сделаны сравнения расчетных прочностей с фактическими прочностями, полученными опытным путем. Для образцов, прочность которых при объемном весе 1,8 г/см^3 была < 100 кг/см^2, расчеты прочности не производились. Оказалось, что для всех смесей и режимов запаривания среднее абсолютных значений относительных отклонений при объемном весе 1,9 г/см^3 равнялось 13,8% и при 1,6 г/см^3 -22,1%.

Следует отметить, что при автоклавных режимах средней интенсивности /8-12 ати/ фактические и расчетные прочности имеют небольшие расхождения, тогда как при слабых /2-6 ати/ и очень сильных режимах запаривания / 50 часов при 16 ати и 15 и 50 часов при 25 ати/ результаты расчетов и испытаний имеют недопустимые расхождения. Данным методом расчета можно пользоваться при удельной поверхности песка 100-2000 см^2/г, активности смесей 4-25% CaO и режимах запаривания с продолжительностью от 2 до 20 часов при давлениях пара 6-16 ати. При этом плотность изделий должна находиться в пределах 1,5 - 2,0 г/см^3. Этот метод практически охватывает все виды плотных силикальцитных изделий . Для расчета прочности ячеи-

стых изделий существуют иные закономерности.

б/ Второй метод.

Первый метод расчета прочности образцов на сжатие основан на обработке опытных данных; выведенные формулы не отражают сущности процесса твердения и не способствуют его выяснению. Поэтому нами рассмотрен метод расчета прочности образца на сжатие в связи с установленными закономерностями образования структуры /28/.

Выше мы видели, что во время автоклавного процесса зерна песка склеиваются вдоль поверхности в монолит. Ниже / на рис.91 и 92/ изображена картина слияния двух шаров. Величина поверхности соединения зерен при толщине склеивающего слоя h выразится $S = \pi h(d-h)$ /52/

где d - диаметр шаров.

Если бы зерна песка представляли собой одинаковые шары диаметром d, то удельная поверхность песка составляла бы $e = N\pi d^2$ см^2/г /53/

где N - число зерен в 1 г песка. Оно в свою очередь выражается

$$N = \frac{6}{\pi d^3 \gamma_n} \qquad /54/$$

где γ_n - удельный вес песка, г/см^3.
По формулам /53/ и /54/ находим

$$d = \frac{6}{\gamma_n e} \qquad /55/$$

и введя d в формулу /54/, получаем

$$N = \frac{\gamma_n^2 e^3}{36\pi} \qquad /56/$$

Примем толщину склеивающего слоя зерен песка равной толщине слоя извести, образующегося на поверхности зерна при распределении извести равномерным слоем по поверхности зерен всего песка в смеси.

Отсюда

$$h \approx \frac{a}{100\,\gamma_u e} \qquad /57/$$

где

γ_u – удельный вес извести, г/см^3,

a – активность смеси, % CaO.

При гексагональной упаковке /табл.55/ каждое зерно песка имеет по 6 точек соприкосновения с другими зернами. Следовательно, величина всей площади соприкосновения зерен в I г песка составит

$$\sum S = 6 N \pi h (d - h) \qquad /58/$$

Введя в формулу /58/ указанные выше значения, находим

$$\sum S = \frac{\gamma_n^2 e a}{600\,\gamma_u} \left(\frac{6}{\gamma_n} - \frac{1}{100\,\gamma_u} \cdot a \right) \qquad /59/$$

При удельном весе песка $\gamma_n = 2{,}65$ г/см^3 и извести $\gamma_u = 2{,}2$ г/см^3, получаем

$$\sum S = 0{,}0053\, e \cdot a \cdot (2{,}3 - 0{,}0045\, a) \qquad /60/$$

или

$$\sum S = K_1 e a (K_2 - K_3 a) \qquad /61/$$

где K_1, K_2, K_3 – коэффициенты, приведенные в формуле /60/.

Практически активность силикальцитных смесей изменяется в размере до 10%, при этом K_2 почти в 100 раз больше, чем K_3. Поэтому площадь поверхности склеившегося слоя можно считать пропорциональной произведению удельной поверхности и активности,

$$\sum S \approx K e a \qquad /62/$$

С площадью склеившегося слоя связана и прочность известково-песчаного изделия. Деля произведение e.a на фактическую прочность изделий, получаем коэффициент качества склеившейся области, повидимому характеризующей прочность этой области, т.е.

$$M = \frac{ea}{R} \qquad /63/$$

M - коэффициент качества склеиваемости зерен песка в силикальцитных изделиях зависит от удельной поверхности песка в смеси /e/ и от активности смеси /a/; он несомненно зависит и от режима запаривания / t, τ /. Это можно выразить следующей функцией:

$$M = f(e, a, t, \tau) \qquad /64/$$

Из данных опытов получили произведение удельной поверхности и активности смеси, этот результат делили на прочность образцов, перечитанную на объемный вес I,8 г/см^3, найденные величины наносили точками на график, на оси абсцисс которого откладывали произведение $e \times a$, а на оси ординат $\frac{ea}{R_{1,2}}$

Оказалось, что при всех автоклавных режимах эти точки располагались достаточно точно по прямой линии. Лишь при пропаривании в пропарочной камере и запаривании при слабых режимах /- 2 ати в течение 2-х и 4-х часов/,- точки не лежали на одной прямой линии. Отклонение этих точек от прямой графика указывало, что типичной структуры силикальцита при данных режимах запаривания не образовалось.

Поэтому коэффициент качества выражаем формулой

$$M = A \cdot ea + B \qquad /65/$$

или

$$R = \frac{ea}{A \cdot ea + B} \qquad /66/$$

где A и B - параметры прямой линии на графике, на

котором по оси абсцисс отложены значения $e.a$ и по оси ординат $\frac{ea}{R}$

Если приведенные соображения отвечают действительности, то коэффициент, стоящий перед произведением ea, уточняющий объем новообразований, возникающих при запаривании известково-песчаных изделий, не должен особенно зависеть от автоклавного режима. Значение же B, характеризующее качество и прочность соединившихся областей, напротив, должно иметь различное значение при каждом режиме запаривания.

Данные подсчета значений A и B для прямых линий, соответствующих различным автоклавным режимам, полученные способом наименьших квадратов, приводим в табл.45.

Из табл.45 видно, что коэффициент A имеет примерно постоянное значение во всех случаях за исключением значений при режимах запаривания 2 ати в течение 8, 15 и 50 часов и 25 ати в течение 50 часов. Можно полагать, что при трех первых режимах запаривания своеобразная структура силикальцита еще не успевает развиться, а при режиме запаривания 50 часов под давлением пара 25 ати картина структуры вновь частично изменяется.

В общем значение A меньше 0,001. Поэтому при небольших удельных поверхностях и активностях смесей произведение $A.e.a$ значительно меньше, чем значение B. Соответствующие вычисления показывают, что при средних удельных поверхностях и активностях смесей произведение $A.e.a$ приблизительно равно значению B, а при высоких - превышает его. В производстве силикальцитных изделий небольшое изменение значения A не оказывает заметного влияния на прочность изделий, определяемую по формуле /66/. Поэтому в расчетах можно пользоваться средним значением $A = 0,000738$

Таблица 45

Продолжительность запаривания, час	Давление пара и температура запаривания									
	2 ати /I00°/		6 ати/I64°/		I0 ати/I83°/		I6 ати/203°/		25 ати/225°/	
	A.I0000	B	A.I0000	B	A.I0000	B	A.I0000	B	A.I0000	B
2	-	-	8,37	36,6	6,I0	I7,5	8,I0	6,00	7,55	6,43
4	-	-	5,75	20,0	7,28	9,56	8,I0	5,50	7,57	5,II
8	I8,3	69,0	8,66	I3,9	8,I5	4,62	6,6I	5,70	7,I0	6,34
I5	I5,4	46,0	9,70	6,75	7,80	3,87	6,7I	4,99	7,44	9,27
50	I6,2	20,3	8,46	3,3I	5,25	6,25	5,53	II,5	I9,I	7,78

за исключением четырех режимов запаривания, указанных выше.

При более точных расчетах прочности значение коэффициента А следует определять на графике /рис.80/.

Как видно из рис. 8I значения коэффициента В резко падают при средних температурах запаривания. Чем ниже температура запаривания, тем большая продолжительность запаривания требуется для получения минимального значения коэффициента В. При $t = I64^{0}$ и 50-часовом запаривании минимальное значение коэффициента В не получено. По формуле /66/ минимальному значению В соответствует максимальная прочность на сжатие. Это указывает на то, что существует оптимальное давление и продолжительность запаривания, при которых изделие приобретает максимальную

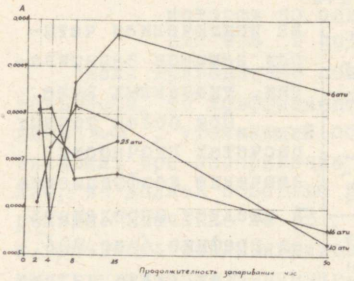


Рис.80.
Значение коэффициента А при разных режимах запаривания.

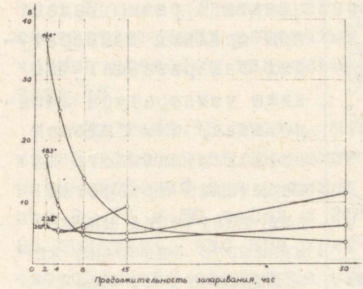


Рис.8I.
Значение коэффициента В при разных режимах запаривания.

прочность. Наименьшее значение В получено при более низких температурах запаривания. Поэтому можно полагать, что образующаяся при таких температурах структура новообразования прочнее соответствующей структуры, образующейся при высоких температурах. Значение минимума коэффициента В на кривых, соответствующих 25-и и I6-ти ати /см.рис.8I/, относится к 2-4 часовой продолжительности запаривания. При давлении I0 ати оно находится между 8-и - I5-тичасовой продолжительностью запаривания.

Значение коэффициента В, при температуре запаривания, отсутствующей на графике, следует находить интерполяцией данных кривых ближайших температур запаривания.

Пример: предположим, что активность смеси равна

a= 14,6 % CaO и удельная поверхность e = 670 $см^2/г$.
Режим запаривания -8 часов при давлении пара 10 ати, объемный вес образца γ = 1,9 $г/см^3$. По табл.45 или рисункам 80 и 81 находим значение коэффициентов B = 4,62 и A = 0,000815.
По формуле /66/ имеем:

$$R_{1,8} = \frac{670 \cdot 14,6}{0,000815 \cdot 670 \cdot 14,6 + 4,62} = 776 \text{ кг/см}^2$$

На рис.76 при $R_{1,8}$ = 776 $кг/см^2$ и γ = 1,9 $г/см^3$ находим $R_{1,9}$ = 945 $кг/см^2$.
Прочность опытного образца при таких же данных составила 909 $кг/см^2$.

Второй метод позволяет расчитывать прочность изделий на сжатие примерно с такой же точностью, что и первый метод.

II. Химические изменения в изделиях при запаривании.

В серии опытов /см.п.9 / производились определения связанной извести и растворимого SiO_2 .Определения были выполнены частично в 1953 г./95/, 1954 и 1956 гг. Для этого использовались образцы, хранившиеся в герметически закрытых сосудах. Результаты определений свободной извести, произведенные в 1953 и 1956 гг. , не совпали. Различные результаты в сравнительных опытах получились вследствие карбонизации образцов, т.к.условия хранения не обеспечили предотвращения проникновения CO_2 в образцы. Поэтому данные результатов определений свободной извести в образцах приводятся только по опытам 1953 года. Изменения содержания в пробах растворимого SiO_2 не превышали предела точности опыта. Обширный экспериментальный материал химических анализов образцов представлен

в специальных исследованиях /145/. Ниже приводятся наиболее важные данные опытов и общие выводы. Данные химических анализов образцов, изготовленных из смесей II, У, УIII, XI и XIII, запаренных в течение 8 часов, приводятся в табл. 46. Характеристика этих смесей и прочность образцов приведены в табл.43 и 44.

Результаты опытов показывают, что свободная известь оставалась лишь у образцов, запаренных при низких температурах и небольшой длительности запаривания. Во всех остальных случаях у большинства образцов известь оказалась полностью связанной.

Оказалось, что на объем связывания извести в большей степени влияет температура, чем продолжительность запаривания. При низких температурах запаривания у высокодисперсных смесей большой активности свободной извести остается значительно больше, чем у смесей меньших дисперсностей. Смеси высоких дисперсностей на I $м^2$ поверхности песка содержат извести значительно меньше /см.табл.43/. Если у первой группы смесей /I, II, III/ количество извести на I $м^2$ поверхности песка составляет, в среднем, 5,I, то у второй /IУ, У, УI/ оно равно 3,6, у третьей /УII, УIII, IX/ - 3,I и у четвертой группы X, XI, XII/ оно составляет 2,3 $г/м^2$. Экспериментальные данные показали, что при $t = 183^0$ и 8-часовом запаривании вся известь у всех смесей и образцов была полностью связана. При изменении температурного режима от 99^0 до 133^0 температура повышается на 34^0, а от 133^0 до 164^0 - на 31^0. В первом случае увеличение количества связанной извести относительно небольшое, во втором - значительно больше. Это видно из данных табл.46. Например, у смесей У, УIII, XI при переходе с температуры 99^0 до 133^0 количество

прореагированной извести повышается, в среднем, с 35,7 % до 53,3 %, и при 164° до 88,6 % в первом случае на 17,6 и во втором на 35,3 %. Это указывает, что процесс связывания извести более интенсивен при высоких температурах. При этом растворимость извести при высоких температурах меньше. Отсюда можно еще раз подтвердить ранее сделанный вывод, что процессы образования структуры монолитов мало связаны с растворимостью извести.

Рост образования растворимого SiO_2 при низких температурах запаривания протекает медленно, при температурах 133-203° интенсивно, и затем опять медленно,/рис.82/. Особенно интенсивное образование растворимого SiO_2 происходит в том же промежутке температуры, в котором наблюдается и интенсивное связывание извести. Образование растворимого SiO_2 продолжается и после полного связывания извести. Изменение количества растворимого SiO_2 у образцов, изготовленных из смеси с объемным весом 1,9 г/см^3 показано на рис.83.

Результаты анализов с различными смесями показали прямолинейный рост количества растворимого SiO_2. в зависимости от продолжительности запаривания при низких температурах /99°, 133°/, при высоких температурах запаривания рост растворимого SiO_2 в первые часы значительно больше, чем в последующие.

Количество растворимого SiO_2 возрастает с ростом дисперсности смесей /рис.84/. При низких температурах запаривания этот рост почти пропорционален дисперсности смеси. При более высоких температурах рост замедляется.

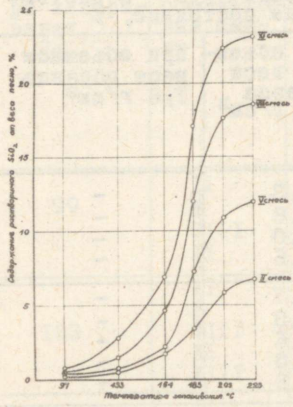
Рассматривая влияние активности смеси на образование растворимого SiO_2 можно видеть, что при равной дисперсности с ростом активности смеси возрастает и количество растворимого SiO_2 /рис.85/, но

Температура запаривания, °С	Условное обозначение смеси	Количество свободной CaO в образце, %	Количество прореагированной извести, %	Количество SiO_2, % при объемном весе образца 1,9 г/см³
99	II	2,1	65,9	0,3
	У	7,8	31,7	0,7
	УIII	9,9	31,9	0,8
	IX	10,7	43,6	1,2
133	II	0,1	97,7	0,6
	У	5,7	50,4	1,1
	УIII	7,5	48,8	2,1
	XI	7,4	60,8	3,3
	XIII	4,8	74,4	1,3
164	II	0,0	100	2,6
	У	1,2	89,7	4,9
	УIII	1,5	89,9	8,4
	XI	2,6	86,3	10,8
	XIII	2,4	87,2	8,9
183	II	0,0	100	5,6
	У	0,0	100	11,1
	УIII	0,0	100	16,0
	XI	0,0	100	18,7
	XIII	0,0	100	18,5
203	II	0,0	100	6,9
	У	0,0	100	12,5
	УIII	0,0	100	18,1
	XI	0,0	100	23,1
	XIII	0,0	100	21,2
225	II	0,0	100	7,8
	У	0,0	100	12,9
	УIII	0,0	100	19,8
	XI	0,0	100	25,5
	XIII	0,0	100	22,8

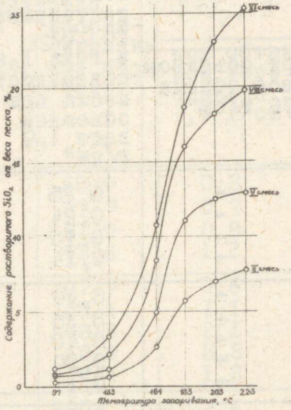
у некоторых смесей одной дисперсности имеется значение активности, т.н.оптимальное, при котором количество растворимого SiO_2 больше, чем при максимальной активности. Как видно из таблиц 43 и 44 и по

растворимого	Количество растворимого SiO_2 в г на I $м^2$ поверхности песка при объемном весе I,9 $г/см^3$	Перешло SiO_2 в растворимое состояние, %	
при объемном весе образца I,6 $г/см^3$		при объемном весе образца I,9 $г/см^3$	при объемном весе образца I,6 $г/см^3$
-	0,25	0,3	-
-	0,24	0,8	-
-	0,I5	I,0	-
-	0,I4	I,6	-
-	0,49	0,7	-
-	0,35	I,3	-
-	0,40	2,6	-
-	0,39	4,5	-
-	0,II	I,8	-
-	2,I3	2,8	-
-	I,70	5,8	-
-	I,6I	I0,I	-
-	I,30	I4,8	-
-	0,72	I2,I	-
5,6	4,6	6,I	6,I
II,9	3,84	I3,2	I4,I
I7,4	3,05	20,I	2I,9
2I,9	2,25	25,6	30,0
2I,2	I,50	25,2	28,9
-	5,7	7,5	-
-	4,33	I4,9	-
-	3,46	22,8	-
-	2,78	3I,7	-
-	I,72	28,9	-
8,5	6,4	8,5	9,3
I4,9	4,47	I5,4	I7,8
I9,9	3,80	24,8	25,0
25,6	3,06	35,0	35,I
24,5	I,85	3I,I	33,4

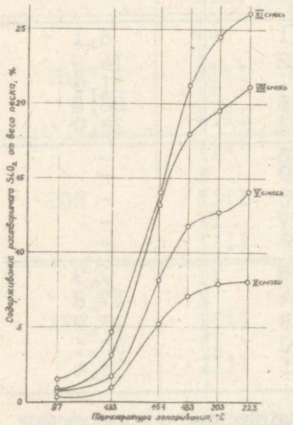
условиям прочности изделий выбранная оптимальная активность не оказалась в действительности оптимальной. При большей активности, примененной в одной и той же группе смесей одинаковой дисперсности,



а



б



в

Рис.82.
Образование растворимого SiO_2 в образцах, изготовленных из различных смесей объемным весом I,9 г/см^3, в зависимости от температуры запаривания.
Состав смесей II, У, УШ, XI, см.табл.43.
а/Продолжительность запаривания 4 часа
б/ тоже 8 часов
в/ тоже I5 часов.

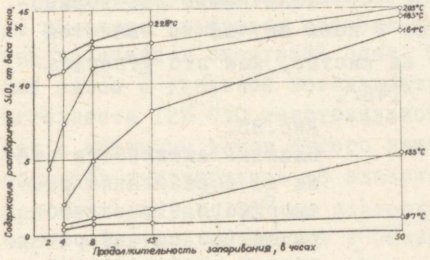


Рис.83.
Зависимость количества растворимого SiO_2 от продолжительности запаривания при различных температурах.

Смесь У - см. табл.43.

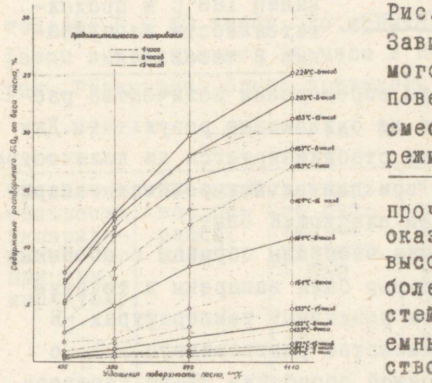


Рис.84.
Зависимость растворимого SiO_2 от удельной поверхности песка в смеси при различных режимах запаривания.

прочности на сжатие оказались тоже более высокими. У образцов более высоких прочностей при равных объемных весах количество растворимого SiO_2 в ряде случаев тоже выше. Но имеются и исключения из этого правила. Характерно, что при всех равных условиях количество растворимого SiO_2 при объемном весе I,6 г/см^3 больше, чем при объемном весе I,9 г/см^3. Эти результаты в известной мере аналогичны результатам, полученным при определениях термического эффекта процесса монолитизации /см.п.6/, в ходе которых выяснилось, что термический эффект меньше у образцов большей плотности. Прочности же во всех без исключения случаях больше у образцов объемно-

го веса I,9 г/см^3.

Опыты показывают, что количество растворимого SiO_2 в образцах ни в коем случае не является критерием прочности на сжатие, как это утверждают некоторые авторы /I46/.

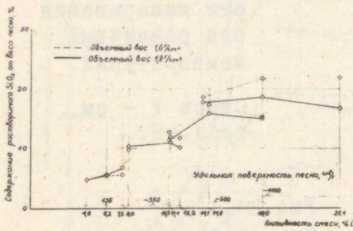


Рис.85.
Влияние активности смеси на образование растворимого SiO_2 в образцах из смесей различных дисперсностей при температуре запаривания I83°С и продолжительности запаривания 8 часов.

Различные методы определения количества растворимого SiO_2 дают не одинаковые результаты. Для выяснения вопроса, не стабилизируется ли количество растворимого SiO_2 при длительных режимах запаривания, был произведен следующий опыт.

Из смеси XII были отобраны образцы с объемным весом I,9 г/см^3, которые были запарены в течение 50-ти часов при шести различных температурах. В них определялось количество растворимого SiO_2 с применением при щелочной обработке 3%-го раствора NaOH и параллельно 5%-го водного раствора $NaHCO_3$ Результаты опыта приведены в табл.47.

Как видно из данных табл.47, разные щелочные реагенты действуют на образцы различно и при очень длительном запаривании. Это различие наблюдается, главным образом, у образцов, запаренных при высоких температурах, уже не содержащих свободной извести. Отсюда можно заключить, что изменения структуры SiO_2, которые происходят после связывания извести, имеют различный характер.

Для выяснения влияния на образование структуры монолита влажности образца-сырца при запаривании, был произведен следующий опыт. Из дезинтегрированной смеси с удельной поверхностью песка 747 $см^2/г$ и активности 12% CaO изготовлялись образцы 7% влажности с объемным весом сухого вещества 1,8 $г/см^3$. Часть образцов высушивались до запаривания в термостате при температуре 105° до постоянного веса. Другая часть образцов хранилась в эксикаторе, на дне которого находилась вода. Высушенные и влажные образцы запаривались совместно при давлении пара 10 ати в течение 8 и 50 часов. До испытания на сжатие образцы выдерживались 24 часа в помещении лаборатории. Результаты опыта приведены в табл.48.

Таблица 47

Продолжительность запаривания 50час при температуре, °С	Объемный вес образца, $г/см^3$	В образце свободной извести, % CaO	Количество растворимого SiO_2 от исходного песка, в %	
			Обработка в течение 5 мин. 2 N HCl и 5 мин 3% NaOH	Обработка в течение 5 мин 2 N HCl и в течение 5 мин 5 % $NaHCO_3$
99	1,9	10,3	3,5	3,2
133	1,9	2,9	13,4	14,0
164	1,9	0	15,8	12,2
183	1,9	0	24,8	10,8
203	1,9	0	29,5	8,8
183	1,6	0	30,5	11,3
225	1,6	0	37,5	9,1

Высушенные образцы после 8 часов запаривания достигают 74 %, а после 50 часов -88 % от прочности образцов, находившихся в эксикаторе и имеющих влажность 5,7 и 5,6 % /табл.48/. У образцов, запа-

Таблица 48

Образцы	Влажность образцов перед загрузкой в автоклав, %	Влажность образцов при испытании на сжатие, %	Предел прочности при сжатии, кг/см²	Количество растворимого SiO_2 %
Высушены до постоянного веса	0,0 0,0	5,7 0,7	460 387	I2,6 II,4
Хранились в эксикаторе	5,7 5,6	5,2 4,3	52I 524	I5,2 I3,I

Примечание: В числителе приводятся данные для образцов, запаренных по режиму I-50-I час, в знаменателе - по режиму I-8-I час. Числа показывают продолжительность запаривания в часах: первое - подъем давления, второе - выдержка давления, третье - спуск давления пара.

ренных в высушенном состоянии, содержание растворимого SiO_2 значительно меньше, чем у образцов, содержащих влагу до запаривания. Поэтому можно отметить, что влажность, содержащаяся в сырце, ускоряет процессы образования монолита. В пределах сроков запаривания 6-I5 часов, широко применяемых на практике, влажность сырца оказывает большое влияние на прочность изделия. При длительном запаривании влажность сырца мало влияет на прочность изделий.

I2. О свойствах известково-песчаных смесей, сырца и режимах запаривания, обеспечивающих образование прочных монолитов.

Для получения из сырца, запариваемого в автоклаве, изделий высокой прочности с лучшими строительно-техническими показателями, смеси и формуемый из них сырец должны удовлетворять определенным требованиям,

зависящим от количества извести в смеси, объемного веса изделия, удельной поверхности и гранулометрического состава песка, добавок, характера поверхности, минералогического и химического состава сырья, гомогенности смеси, а также автоклавного режима.

I/ Оптимальное количество извести в смеси.

Опыты и практика подтверждают, что известково-песчаные изделия, содержащие после запаривания свободную известь, имеют низкую прочность и низкие морозостойкость и коррозионостойкость. Низкого качества получаются и изделия, изготовленные с недостаточным количеством извести. Поэтому в смесях должно быть оптимальное количество извести, при котором изделия приобретают наилучшие технические свойства. Оптимальное количество извести в смеси зависит от свойств смесей и сырца и от автоклавного режима. Определяя оптимальное количество извести в смеси, следует учитывать три основных условия:

а/ в изделиях не должно оставаться свободной извести после запаривания;

б/ изделия должны достигать максимальной прочности при данной плотности и автоклавном режиме;

в/ смеси должны обладать хорошей формуемостью.

Рассмотрим эти вопросы детальнее.

а/ О количестве извести, связываемой при запаривании.

Наличие свободной извести в изделиях, прошедших запаривание, зависит от следующего:

- соотношения величины удельной поверхности песка и количества извести в смеси,
- продолжительности и температуры запаривания,

- степени активности поверхности зерен песка,
- гомогенности смеси /равномерности распределения извести на поверхности зерен песка/,
- влажности и плотности сырца.

Чем выше удельная поверхность песка в смеси, тем больше извести переходит в связанное состояние.

При смешении известково-песчаных смесей в обычных лопастных смесителях и смесительных барабанах в смеси остается значительное количество извести в виде отдельных комков.

Как мы видели, эта известь не участвует в процессе образования структуры монолита. Поэтому более правильное соотношение между количеством связываемой извести и удельной поверхностью песка может быть установлено только при идеально гомогенизированных, например, дезинтегрированных смесей.

Граф /I47/ определил, что при изготовлении ячеистых изделий из извести и порошка кварца с удельной поверхностью 5500 $см^2/г$ наибольшие прочности получаются, когда на I $м^2$ поверхности песка приходится I г CaO. При 0,6 г CaO на I $м^2$ поверхности песка прочность изделий получается на 37 % меньше. По этим данным нетрудно найти, что в первом случае активность смеси составляла $\frac{0,55}{I+0,55}\cdot I00=$ 35,5 % и во втором - 24,8 %. При удельной поверхности песка 2000 $см^2/г$ Граф получил наибольшую прочность /80 $кг/см^2$/, когда на I $м^2$ поверхности песка приходилось I,6 г CaO. При снижении CaO до 0,8 г на I $м^2$ поверхности песка прочность изделий составила всего лишь 30 $кг/см^2$. Активность смеси составляла соответственно 24,2 и I3,8 % CaO.

По Ипаху /I48/ наибольшая прочность изделий достигается при 2,2 г CaO на I $м^2$ поверхности песка, но им не приведены данные о количестве остаю-

щейся в изделии свободной извести.

Оптимальной активностью известково-песчаных смесей С.А.Кржеминский /141/ считает 12-14% CaO.

На рис.86 построена ориентировочная кривая зависимости температуры и продолжительности запаривания, координаты точек кривой дают режимы запаривания. При этих режимах запаривания в изделиях, изготовленных из силикальцитных смесей, свободной извести не остается. Кривая действительна для дезинтегрированных смесей с удельной поверхностью 250-1200 $см^2/г$, процент активности которых не превышает нижеследующего значения:

$$a \leqslant \frac{1400}{e} + 0{,}02e \text{ , где}$$

a - активность смеси, в % CaO,

e - удельная поверхность песка, в $см^2/г$.

При заводском изготовлении силикальцитных изделий, устанавливая по данным рис.86 минимальную продолжительность запаривания, следует учитывать, что в изделиях большой толщины при запаривании температура повышается значительно медленнее, чем в свободном пространстве автоклава и на поверхности изделий. При этом скорость повышения температуры внутри изделия зависит от способа формования изделия. Прессованные силикальцитные изделия, имеющие открытые для проникновения пара поры, нагреваются значительно скорее, чем, например, вибрируемые, поры которых полностью заполнены водой и в которые проникновение пара невозможно. Поэтому продолжительность запаривания, полученная по данным кривой рис.86, должна быть увеличена соответственно толщине и виду изделий.

Качество структуры известково-песчаных изделий и количество извести, связываемой в процессе

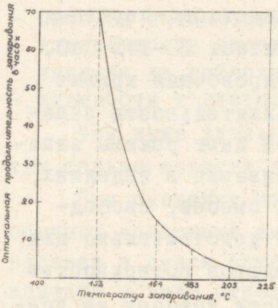


Рис.86.
Оптимальная кривая режимов запаривания.

образования структуры, зависят от степени активизации песка. В какой мере связывается известь в изделиях, изготовленных из смесей с песком, молотым в различных агрегатах, в сравнении с дезинтегрированной смесью, пока точных данных не имеется. Ориентировочно можно полагать, что в силикальцитных изделиях количество связанной извести больше, чем в силикатных изделиях, на I-2% активности смеси.

б/ Оптимальное количество извести в смесях в зависимости от прочности силикальцитных изделий.

Оптимальное количество извести в смеси, при котором изделия получают максимальную прочность, зависит от автоклавного режима / см.табл.43 и 44/. Из данных этих таблиц вытекает, что при запаривании под давлением 6 ати смеси средних активностей, т.е. смеси II, У, УIII, XI /см.табл.43/ почти во всех случаях дают максимальные прочности. Следовательно, при этом давлении пара в автоклаве почти при всех режимах запаривания в рассматриваемых смесях содержится оптимальное количество извести. При непродолжительных режимах запаривания под давлением I0 ати в некоторых случаях можно считать выбранные оптимальные активности по условиям прочности действительно оптимальными. Но при больших продолжительностях запаривания все без исключения смеси высокой

активности дали бо́льшие прочности. При запаривании под давлением I6 ати смеси одинаковой дисперсности, имеющие наибольшее содержание извести, дали наибольшие прочности. Поэтому при данных режимах запаривания оптимальная активность ни для одной из смесей не установлена.

На практике прочность изделий во многих случаях можно повысить добавлением извести, но это нередко ведет к повышению себестоимости. Поэтому в производстве расход извести стремятся сократить. Расход извести зависит от характера изделия, находясь в прямой зависимости от формуемости смеси и характеристики формовочного агрегата.

в/ Оптимальное количество извести в зависимости от уплотняемости смесей.

Для формования различных смесей до одинаковой плотности требуется различное формовочное давление / см.табл.43/.

Кривые давления при формовании образцов объемным весом I,6 и I,9 г/см^3 имеют примерно одинаковый вид /рис.87/. При числовом значении произведения

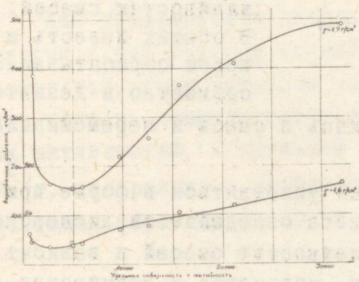


Рис.87. Формовочное давление в зависимости от произведения величины удельной поверхности песка на значение активности смеси для образцов объемным весом γ = I,6 г/см^3 и γ = I,9 г/см^3.

величин удельной поверхности и активности смеси,

равном 4000-6000, кривые давления при формовании имеют минимальные значения, при этих условиях прессуемость дезинтегрированных смесей наилучшая.

При равной дисперсности смесей их прессуемость в большой степени зависит от количества извести и влажности в смеси. Эти показатели, характеризующие формуемость, также имеют свои оптимальные значения.

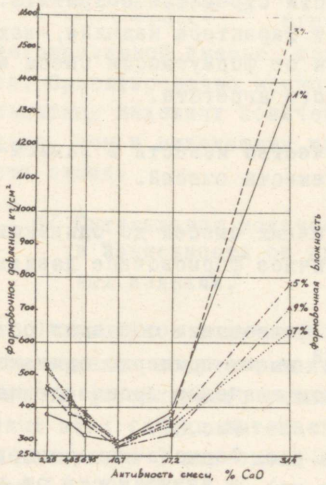


Рис. 88.
Зависимость формовочного давления от активности смеси, при различных формовочных влажностях.

На рис.88 показаны кривые давлений при формовании смесей для изготовления образцов объемным весом 1,9 г/см³ при различных активностях и формовочных влажностях смесей. В опытах известь и песок обрабатывались совместно в дезинтеграторе. Вода затворялась в смесь и перемешивалась вручную.

Способность смесей уплотняться в форме при минимальном давлении пресса определяется дисперсностью, активностью и влажностью смесей и зависит от режима обработки смеси, характера и количества содержащихся в смеси примесей и т.п. Во всех исследованиях / за исключением проведенных нами/ образцы

формовались под постоянным давлением 160-200 кг/см^2. При таком способе формования образцы получаются различной плотности. Но поскольку прочность образцов зависит больше всего от плотности, то выводы, сделанные по данным прочности о влиянии добавок, являются неправильными. Влияние добавок на формуемость смесей ошибочно приписывалось процессам образования структуры.

2/ Оптимальный объемный вес изделий.

Выше было показано, что при увеличении плотности изделий возрастает и их прочность. Рассмотрим, до какого значения плотности эта закономерность действительна. На рис.89 изображены теоретически возможные объемные веса сухого вещества известково-песчаного сырца при различных активностях и пористости.

Как видно из рис.89, теоретически можно получить известково-песчаные изделия высокого объемного веса при высокой активности смеси. Например, образцы, изготовленные из смеси активностью от 5 до 30% CaO, при содержании 20% пор должны иметь объемный вес сухого вещества сырца $\sim 2{,}0$ г/см^3.

Для установления оптимального объемного веса изделий / при котором изделия получают максимальную прочность/, были испытаны образцы различного объемного веса из дезинтегрированных смесей трех различных активностей, с удельной поверхностью песка 150 см^2/г, запаренные в заводском автоклаве. Данные испытания образцов на сжатие приведены в табл.49.

Таблица 49

Объемный вес сухого вещества образца, г/см³	Смесь I	Смесь II	Смесь III
	Активность смеси, % CaO		
	4,4	5,8	6,7
I,9	I72 / 480	I97 / 4I0	I97 / 260
2,0	I97 / 850	227 / 700	233 / 590
2,I	209 / I360	258 / I360	295 / I2I0
2,2	239 / 2470	258 / 2450	289 / 2II0
2,3	- / -	- / -	264 / 3340

Примечание: В числителе приводится предел прочности образцов на сжатие в кг/см², в знаменателе - давление при формовании в кг/см².

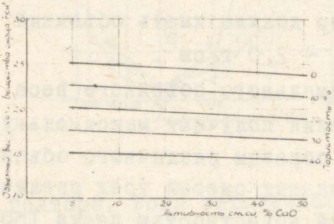


Рис.89.
Зависимость объемного веса сухого вещества сырца от содержания в нем извести при различной пористости. При вычислениях приняты активностью гашеной извести - 70% CaO, удельным весом $Ca(OH)_2$ 2,30 г/см³, удельным весом песка 2,65 г/см³.

Оптимальным объемным весом запаренных образцов, изготовленных из смесей II и III, является 2,I сг/см³.Для достижения таково объемного веса пришлось производить формование смесей под дав-

лением свыше 1200 кг/см^2. Из данных табл.49 видно, что смеси с равной удельной поверхностью песка тем более удобоуплотняемы, чем выше их активность. Например, объемный вес 1,9 г/см^3 смеси I был получен при давлении 480 кг/см^2, смеси же III-при давлении 260 кг/см^2.

Данные испытаний показывают, что существует оптимальный объемный вес, которому соответствует максимальная прочность. Можно с очевидностью полагать, что формовочные давления, превышающие 3000 кг/см^2, необходимые для получения высоких плотностей, при сжатии раздробляют зерна песка. При этом возникают новые поверхности песка, остающиеся частично не покрытыми известью, которые при запаривании совершенно не связываются с общей структурой монолита или связываются плохо.

Для того, чтобы могли возникнуть области новообразований прочной структуры В и С /см.рис.59/, зерна песка должны быть покрыты необходимым минимально тонким слоем извести. Это обусловливает минимальную активность смеси, необходимую для образования качественной структуры. Допустим, что поверхность зерен в I г песка равна 500 см^2. На ее покрытие равномерным слоем извести толщиной I μ при ее удельном весе 2,2 г/см^3 потребуется 500.0,0001. 2,2 = 0,11 г гидратной извести. Активность такой смеси при активности известей 70% CaO, составит

$$\frac{0,11 \cdot 0,7 \cdot 100}{1+0,11} = 6,9\ \%.$$

В табл.50 приведены данные активности смеси в % CaO в зависимости от удельной поверхности песка и толщины покрывающего слоя извести при удельном весе извести 2,2 г/см^3 и активности извести 70 % CaO.

Как видно из табл.50, при толщине слоя извести в 2 μ активность смеси при дисперсности песка, пре-

Таблица 50

Удельная поверхность песка, $см^2/г$	Активность смеси, % CaO, при которой поверхность песка покрывается равномерным слоем извести толщиной			
	0,5 μ	I,0 μ	2,0 μ	4,0 μ
I00	0,8	I,5	2,9	5,7
250	I,9	3,8	6,9	I2,6
500	3,6	6,9	I2,6	2I,4
750	5,3	9,9	I7,4	27,8
I000	6,9	I2,6	2I,4	32,8

вышающей 500 $см^2/г$, приблизительно совпадает с установленной на практике оптимальной активностью, имеющей место при запаривании в течение 8-I2 часов под давлением пара I0 ати /см.табл.50/. Поэтому эту толщину слоя /около 2 μ / извести, покрывающей зерна песка, при таком режиме запаривания можно считать оптимальной. При песке с меньшей дисперсностью требуется большая оптимальная толщина слоя, которая доходит до 4 μ . При удельной поверхности песка свыше I000 $см^2/г$ толщина этого слоя будет меньше 2 μ, а при дисперсности песка свыше 2000 $см^2/г$ слой извести может быть толщиной даже меньше I μ. То обстоятельство, что при употреблении песка с меньшей дисперсностью получают более высокие прочности тогда, когда в смеси на единицу поверхности песка содержится больше извести, объясняется следующим.

Из формул /54 и 58/ имеем, что величина склеивающейся поверхности зерен песка в I г смеси составляет в $см^2$

$$\sum S = \frac{36}{d^3 \gamma_n} \cdot h(d-h) \qquad /67/$$

где d - диаметр зерен песка /см/,

h - толщина склеивающегося слоя /см/,

γ_n - удельный вес песка /г/см^3/.

Из формулы 67 можно сделать вывод, что при увеличении крупности зерен песка и сохранении равной толщины склеивающегося слоя поверхность его в единице объема смеси резко уменьшается. Для увеличения склеивающейся поверхности следует увеличивать значения h. Выше было показано, что с увеличением количества извести в смеси увеличивается количество растворимого SiO_2, и в связи с этим возрастает и значение h. При рассмотрении структуры силикальцита отмечалось, что меньшее содержание извести в склеивающемся слое улучшает качество слоя. При крупнозернистых песках величина склеивающейся поверхности настолько незначительна, что ее качество не в состоянии оказать влияния на прочность структуры. Такое положение имеет место в структуре крупнопористого бетона.

Если у крупнопористого бетона зерна гравия склеиваются в отдельных точках даже высококачественным цементным клеем, все же при этом прочность бетона значительно уступает прочности монолитных составов бетона при том же количестве цемента, где вся поверхность зерен гравия склеивается с цементно-песчаной смесью, хотя прочность смеси меньше, чем у цементного клея.

На практике при изготовлении известково-песчаных изделий с точки зрения прочности никогда не достигается оптимальный объемный вес. Применяемые составы смеси и автоклавные режимы теоретически позволяют изготовлять изделия с оптимальным объемным весом в пределах 2,2 - 2,4 г/см^3. Но на практике получить такие плотности из мелкодисперс-

ных известково-песчаных смесей представляет большие трудности. При формовании прессованием для достижения таких плотностей требуется формовочное давление свыше 2000 кг/см^2. Другими способами формования, насколько нам известно, такие плотности не получены даже в лабораторных условиях. Проф. П.Н.Смирнов пришел к выводу, что оптимальная плотность известково-песчаных изделий достигается прессованием при 160 - 200 кг/см^2 /16/, но это противоречит приведенным данным исследований и не подтверждается практическим опытом.

3/ О значении удельной поверхности песка в смеси.

Чем ближе друг к другу расположены частицы, чем прочнее между ними контакт и чем больше в единице объема таких прочных контактов, тем выше прочность структуры монолита. Поэтому на практике бо́льшие прочности получают в большинстве случаев, применяя мелкозернистые пески. Хэнглейн и Рейтер /2/ полагают, что получение высоких прочностей на базе мелких песков объясняется также большей их способностью реагировать с известью. Ипах /148/ тоже отмечает, что чем мельче песок, тем большую прочность изделий можно получить, применяя достаточное количество извести. Хавкин и Левин /143/ считают, что известково-песчаные образцы, отформованные до одного и того же объемного веса, при большей удельной поверхности песка обладают большей прочностью.

Однако, мелкие природные пески, перемешиваемые в обычных смесительных агрегатах, дают низкие показатели прочности, что объясняется следующими обстоятельствами.

I. В природе зерна песка часто сцементированы между собой разными глинистыми и карбонатными соединениями, образующими комки большего или меньшего размера. При перемешивании известково-песчаных смесей в смесительном барабане и лопастном смесителе такие комки не разрушаются, оставаясь в изделиях в качестве ухудшающего монолит балласта.

2. Зерна мелкозернистого природного песка до образования отложений долгое время находились в движении, в результате которого получили округленную форму. В связи с этим поверхности зерен песка потеряли активность, возникшую при расщеплении горных пород.

3. Многие пески при отложении в течение тысячилетий подвергались воздействию воды и растворившихся в ней солей. Поверхность зерен таких песков бывает покрыта оболочкой, препятствующей соединению извести и песка, и поэтому эти пески не являются достаточно активными при образовании монолитов с высококачественной структурой. Вместе с тем в природе относительно редко встречаются мелкозернистые пески, которые при запаривании легко реагируют с известью, например, маршалитовые пески.

4. При обычном смешении известь не покрывает равномерным слоем поверхность зерен мелкозернистого песка. Поэтому в изделиях часть извести остается не связанной с общей структурой монолита и такие изделия имеют сравнительно низкие строительно-технические показатели.

На рис.87 видно, что дезинтегрированные известково-песчаные смеси обладают оптимальным значением

дисперсности, при котором они наиболее легко уплотняются. При равных формовочных давлениях образцы из смеси оптимальной дисперсности уплотняются до большей плотности и дают более высокие прочности, чем смеси больших дисперсностей.

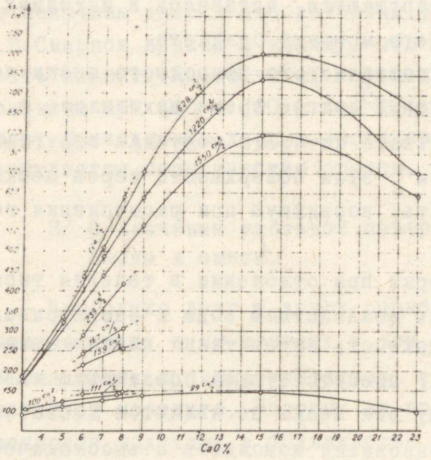


Рис.90. Прочность на сжатие образцов из дезинтегрированных смесей в зависимости от активности смеси при различных дисперсностях /формовочное давление 200 кг/см^2/.

Из рис.90 видно, будто оптимальная удельная поверхность песка в дезинтегрированной смеси ёоставляет около 600 см^2/г. Именно при этих значениях дисперсности /см.табл.43/ смеси обладают максимальной уплотняемостью. Ранее по этой причине нами был сделан ошибочный вывод об оптимальной величине дисперсности смеси. Отсюда видно, какое большое значение имеет сравнение прочности образцов, изготовленных с одинаковым объемным весом. Если смеси формовать до одинакового объемного веса, то до какой дисперсности следует производить помол /активизацию/ песка в дезинтеграторе для получения требуемой прочности? Для выяснения этого вопроса рассмотрим дополнительно принципиальные моменты образования

структуры монолита.

Прочное сцепление областей В и С достигается только в тех точках, где зерна песка находятся на очень близком расстоянии друг от друга / см.рис.59/. Мелкий песок имеет таких точек и областей в одной и той же объемной единице больше. У тщательно перемешанных известково-песчаных смесей с оптимальным содержанием извести при определенной тонкости песка наступает состояние, при котором в структуре монолита исчезают непрочные области вяжущего D и Е и области свободной извести F . Если повышать дисперсность песка до предела, когда наибольший диаметр зерен песка будет меньше удвоенной суммы толщин областей В и С, то в структуре изделий из гомогенных смесей с оптимальным содержанием извести должны пропасть и ядра песчинок, т.е.области А с неизменившейся кристаллической структурой SiO_2 . В таком случае структура монолита будет состоять только из областей новообразований. Обладают ли такие монолиты максимальной прочностью и другими высокими строительно-техническими показателями, это пока не выяснено. Некоторые исследователи /2,44,148/ полагают, что избыток новообразований в монолите приводит к падению прочности. Наши опыты, произведенные с образцами одинакового объемного веса и различной дисперсностью смеси не привели к оптимальному содержанию новообразований в силикальците. В табл.51 приводятся максимальные прочности образцов на сжатие, полученные в опытах /см.табл.43/.

Смеси XI и XII характеризуются удельной поверхностью 1200 $см^2/г$ и активностью, соответственно, 19,0 и 25,4% CaO. Смесь XIII имела более высокую удельную поверхность - 1712 $см^2/г$, но очень небольшую для этой удельной поверхности активность -

Таблица 51

Температура запаривания, °С	Объемный вес 1,9 г/см³			Объемный вес 1,6 г/см³		
	Максимальная прочность на сжатие, кг/см²,	Смесь, условное обозначение	Продолжительность запаривания, час	Максимальная прочность на сжатие, кг/см²	Смесь, условное обозначение	Продолжительность запаривания, час
99	267	XII	50	72	XII	50
133	608	XIII	50	430	XIII	50
164	1278	XI	50	762	XI	50
183	1431	XI	15	1040	XII	15
203	1695	XII	15	971	XII	8
225	1490	XII	4	835	XII	4

18,8 % CaO. При оптимальной активности аналогичные смеси с более высокой дисперсностью дали бы еще большие прочности. Это подтверждают недавно проведенные нами опыты, в результате которых из смеси с удельной поверхностью 1970 $см^2/г$ и активностью 28% CaO при запаривании в течение 16 часов под давлением пара 10 ати и объемном весе образца 1,9 $г/см^3$ была получена прочность на сжатие свыше 1900 $кг/см^2$.

В табл.52 приведены прочности на сжатие образцов из смесей различной активности при объемном весе 1,8 $г/см^3$ и 8-часовом запаривании под давлением пара 10 ати. Во всех случаях удельная поверхность песка составляла 1670 $см^2/г$, формовочная влажность - 8%. До запаривания образцы выдерживались 24 часа в помещении лаборатории.

Графическое изображение зависимости прочности от активности смеси по данным табл.52 показало, что максимальная прочность на сжатие составляет 1600 $кг/см^2$ при активности смеси ~ 28% CaO. При этом со-

Таблица 52

Активность смеси, % CaO	Формовочное давление, кг/см^2	Влажность образца при испытании на прочность, кг/см^2	Предел прочности при сжатии, кг/см^2	Примечание
4,4	283	0,0	II7	Образцы покрылись трещинами
8,8	425	8,7	400	
I4,3	354	8,7	763	
24,5	4I2	7,2	I505	
33,4	595	4,6	I267	

держание в смеси $Ca/OH/_2$ составляет ~ 37%, а на I м^2 поверхности песка приходится ~ 2,8 г CaO. При слишком малом количестве извести образец покрывается трещинами. Малое количество извести не связывает частицы песка достаточно прочно и в образце-сырце при запаривании от образующегося в нем давления пара и воздуха появляются трещины. Отметим, что образцы с наименьшей и наибольшей активностью имели влажность значительно ниже, чем другие образцы. В первом случае влага легко испаряется через трещины, образующиеся на образцах, а во втором случае при образовании структуры возникает большой экзотермический эффект.

В наших опытах дисперсность песка была сравнительно невысокой /до 2000 см^2/г/, поэтому еще нет достаточных данных, позволяющих отрицать наличие оптимальной дисперсности дезинтегрированных известково-песчаных смесей.

На практике применяются дезинтегрированные смеси с удельной поверхностью не свыше I000 см^2/г. В этом пределе чем выше удельная поверхность песка в дезин-

тегрированной известково-песчаной смеси, тем лучшими техническими показателями обладают изготовляемые изделия.

4/ Гранулометрический состав песка в смеси.

В образовании качественной микробетонной структуры известково-песчаных изделий большое значение имеет гранулометрический состав песка. Каждое зерно песка своей поверхностью соприкасается с другими зернами в нескольких точках. При неоднородном гранулометрическом составе песка точек соприкосновения между песчинками несомненно больше, чем при однородном. Рассмотрим возможное расположение зерен песка на следующем примере. Предположим, что объем, размеры которого в направлении всех трех осей координат равны nd_1, заполнен шарами диаметром d_1. Если этот объем заполнить кубиками, размер ребер которых равен диаметру шара d_1, и в каждый кубик вложить шар, мы получим неплотное заполнение объема шарами. При плотном размещении шаров в объеме, координаты центра шаров, в сравнении с неплотным расположением шаров, сохраняются только относительно одной плоскости координат и изменяются параллельно двум другим плоскостям на расстояние, равное половине d_1. Известно еще одно плотное размещение шаров, когда центры шаров изменяют свои координаты во всех плоскостях, по сравнению с первым плотным видом размещения, на расстояние, равное половине d_1. Но это заполнение объема меньше, чем в первом случае, и поэтому оно здесь не рассматривается. В объеме между шарами с диаметром d_1 размещается известное число шаров с диаметром d_2. Между шарами с диаметром d_2 остаются пу-

стоты, в которых, в свою очередь, размещаются шары диаметром d_3 и т.д. Данные о числе и диаметре этих шаров приведены в табл.53.

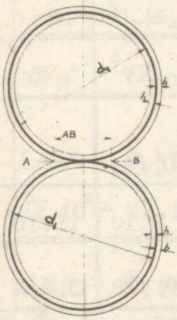


Рис.91.
Схема соприкосновения двух зерен песка с равными диаметрами.

Схемы соприкосновения шаров представлены на рис.91 и 92. Допустим, что эти шары представляют зерна песка в известково-песчаных смесях. На рисунках толстой линией очерчен первоначальный контур песчинки, тонкими линиями внутри его - очертания части зерна, оставшегося без изменения после водотепловой обработки, и тонкими линиями снаружи - контурная линия начала образования областей прочной структуры новообразований /например, начало области С, см.рис.59/. Эти наружные области соприкасаются между собой по плоскостям, диаметры которых на рис.91 и 92 обозначены соответственно буквами АВ и A_IB_I. Допустим, что расстояние между поверхностями шара, представляющими границы областей новообразований с прочной структурой и поверхностью шара, представляющей первоначальную поверхность песчинки, равно глубине изменения

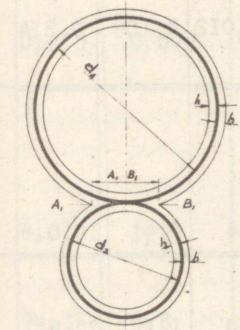


Рис.92.
Схема соприкосновения двух зерен песка с разными диаметрами.

Наименование	Неплотное размещение шаров диаметром				
	d_1	d_2	d_3	d_4	Всего
Число шаров в объеме	n^3	n^3	n^3	$8n^3$	—
Диаметр шаров в мм при d_1 = = I,00 мм	I,000	0,732	0,268	0,I38	-
Число шаров в $_3$ объеме I000см шт.	$I0^6$	$I0^6$	$I0^6$	$8.I0^6$	$II.I0^6$
Суммарная площадь поверхности шаров, м^2	3,I4I	I,678	0,226	0,478	5,523
Соприкосновение шаров	d_1 в6точ.	d_1 в8точ.	d_2 в2точ.	d_2в2точ. d_3в1точ. d_3р1точ.	-
Площадь поверхности соприкосновения шаров в м^2, вычисленная по формулам 52 и 68	0,094	0,I00	0,0I2	0,I08	0,3I4
Отношение площади поверхности соприкосновения к суммарной площади шаров d_1 в %	3,0	3,2	0,4	3,4	I0,0
Отношение объема шаров к объему I000 см^3, %	52,4	20,5	I,0	I,I	75,0

Таблица 53

Плотное размещение шаров диаметром					
d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	Всего
$\sqrt{2}\,n^3$	$\sqrt{2}\,n^3$	$\sqrt{2}\,n^3$	$8\cdot\sqrt{2}\,n^3$	$8\cdot\sqrt{2}\,n^3$	--
I,000	0,4I4	0,228	0,I75	0,I6I	—
$\sqrt{2}\cdot10^6$	$\sqrt{2}\cdot10^6$	$\sqrt{2}\cdot10^6$	$8\sqrt{2}\cdot10^6$	$8\sqrt{2}\cdot10^6$	$I9\cdot\sqrt{2}\cdot10^6$
4,432	0,756	0,230	I,I0I	0,9I9	7,438
d_1 в I2 точ.	d_1 в 6 точ.	в 4 точ. d_1	d_1 в 3 точ. d_1 в I точ.	d_1 в 3 точ. d_3 в I точ.	-
0,265	0,077	0,03I	0,I93	0,I47	0,7I3
6,0	I,7	0,7	4,4	3,3	I6,I
74,I	5,3	0,8	3,2	2,5	85,9

структуры в зерне песка. Обозначим это расстояние буквой h, а диаметры шаров буквами d_1 и d_2. Площадь круга S диаметром AB_2, равна

$$S = \pi h(d_1 - h) \qquad /52/$$

Аналогично площадь круга S_1 диаметром A_1B_2 равна

$$S_1 = \pi \frac{2h(d_2-2h)}{d_1+d_2-4h}\left[d_1 - \frac{2h(d_2-2h)}{d_1+d_2-4h}\right] \qquad /68/$$

Значения площади при d_1 = I мм и $h = 5\mu$ приведены в табл.53.

Из данных таблицы видно, что мелкие зерна дают значительно больше поверхностей плотного контакта, чем крупные. Например, при неплотном размещении шары диаметром d_1 заполняют пространство на 52,4%, и в соприкосновениях дают только 3% поверхностей плотного контакта.

Шары диаметром d_4 дают по сравнению с общей площадью своих поверхностей $\frac{0,108.100}{0,478}$ = 23% поверхностей плотного контакта, и заполняют пространство лишь на I,I %. При плотном размещении шары диаметром d_5 дают по сравнению с общей площадью своих поверхностей $\frac{0,147}{0,919}$. I00 = I6% поверхностей плотного контакта и 3,3% по сравнению с суммарной площадью шаров диаметром d_1 и заполняют пространство только на 2,5%. Шары диаметром d_1 заполняют 74,I% пространства, но дают лишь 6% поверхностей плотного контакта. Поэтому понятно, какое большое значение в образовании монолита имеет наличие зерен разного диаметра в общем зерновом составе песка. Из этих данных видно и большое значение пылевидных фракций в образовании прочной структуры известково-песчаных изделий. При автоклавной обработке из-

вестково-песчаных смесей мелкие зерна песка, расположенные между крупными, придают структуре прочный скелет, тогда как при изготовлении цементных изделий их значение сводится лишь к приданию монолиту плотности. Поэтому хорошо перемешанные с известью пылевидные 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 в производстве известково-песчаных изделий одним из показателей пригодности песка, кроме величины удельной поверхности, следует считать также и объемный вес в уплотненном состоянии.

Многие пески под влиянием природных условий были в некоторой мере рассортированы и приобрели поэтому весьма однородный гранулометрический состав. Изготовление высококачественных бетонных изделий из таких песков сопряжено с перерасходом цемента, который расходуется и на уплотнение структуры изделий. Известково-песчаные изделия, изготовленные из таких песков, не имеют достаточной прочности даже при высоком содержании вяжущего, так как излишнее количество извести / сверх оптимального/ приводит к снижению прочности изделий.

Кржеминский и Рогачева /30, 144/ рекомендуют определять оптимальные пропорции добавок и природного песка эмпирическим путем, прессуя сухие компоненты различных пропорций под давлением 160 кг/см^2. Они нашли совпадение максимума плотности сухих смесей песка и добавки /без извести/ с максимумом плотности сырца и готовых запаренных образцов. Ипах /148/ для определения

уплотняемости известково-песчаных смесей рекомендует объемный вес песка считать в уплотненном состоянии.

Специальных исследований по разработке кривой ситового анализа, соответствующей идеальному уплотнению песка, не производилось. Но исследований по изысканию природного гранулометрического состава песка для бетона, как известно, имеется много. Детальные исследования влияния зернового состава песка на известково-песчаные изделия произведены Хэнглейном /2/. Он нашел, что идеальная кривая Ротфукса /I49/, применяемая для подбора заполнителей бетона, пригодна и для песков, применяемых в известково-песчаных смесях.

$$P = 100 \cdot \frac{\sqrt{d} - \sqrt{d_{min}}}{\sqrt{D} - d_{min}} \qquad /69/$$

где

P - количество песка, проходящее через сито с отверстием d в %,

D - диаметр наибольших зерен в песке,

d - диаметр рассматриваемого зерна

d_{min} - диаметр наименьших зерен в песке

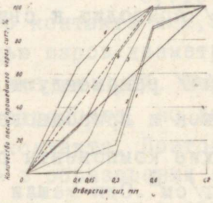


Рис.93.
Гранулометрические диаграммы различных песков:
I - природный песок, уд.поверхность 90 $см^2/г$;
2 - дезинтегрированный песок, уд.поверхность II2 $см^2/г$;
3 - тоже 30I $см^2/г$;
4 - тоже 444 $см^2/г$;
5 - тоже 875 $см^2/г$;
6 - тоже I265 $см^2/г$.

На графике /рис.93/ для различных песков показаны идеальные кривые Ротфукса; они оказываются прямыми, проходящими через точки, соответствующие наименьшим и наибольшим диаметрам зерен песка; на оси абсцисс графика нанесены квадратные корни значений отверстий сит, а на оси ординат - количество песка, проходящее через сито в процентах.

На рис.93 видно, что кривые 4 и 5 песков, дезинтегрированных до удельной поверхности 400-900 $см^2/г$, сравнительно хорошо совпадают с идеальной кривой / пунктирная линия/. Такие смеси, как было показано выше, сравнительно хорошо уплотняются.

Следовательно дезинтегрирование улучшает гранулометрический состав природных песков и облегчает их уплотняемость. Но если у природных песков зерновой состав соответствует идеальной кривой, то теоретически дезинтегрирование может даже ухудшить их гранулометрию.

Практика дезинтеграторной обработки песка и смесей основана на применении одного типа дезинтегратора, разработанного нами в 1949-50 г./52/. Теоретические соображения и опыт показывают что, изменяя в дезинтеграторе размеры корзин, расстояние между пальцами, диаметр пальцев на отдельных кругах, число оборотов корзин, можно создать новые дезинтеграторы, которые, обрабатывая любую смесь, придадут ей нужный для уплотнения гранулометрический состав, независимо от величины удельной поверхности песка, находящегося в смеси. Это можно видеть и на рис.93. Если считать, что в дезинтегрированных смесях практически не имеется зерен песка диаметром свыше 0,6 мм, то с точки зре-

ния уплотняемости идеальная кривая / на рисунке показана пунктиром/ находится очень близко к удельной поверхности песка, равной 444 и 875 см^2/г.

В какой мере дезинтегрирование улучшает гранулометрический состав однородного песка, показывает следующий опыт. Из песка карьера завода"Кварц" была отсеяна фракция 0,3-0,5 мм и обработана в опытном дезинтеграторе с оборотами корзин 950 и 1450 в минуту. После помола был произведен ситовый анализ. Результаты опыта приводятся в табл.54.

Дезинтегрирование песка при оборотах корзин 1450 об/мин перемещает гранулометрические кривые песка, составленные по данным табл.54, непосредственно к идеальной кривой /рис.94 /.

Таблица 54

Отверстия сита, мм	Остаток на сите, %	
	после обработки в опытном дезинтеграторе с 950 об/мин	после обработки в опытном дезинтеграторе с 1450 об/мин/
0,3	41,0	21,4
0,25	20,1	15,0
0,15	14,2	15,3
0,10	10,1	17,2
<0,10	14,6	31,1
Всего	100,0	100,0

5/ О добавках.

Вопросу добавок в производстве известково-песчаных изделий уделено много внимания. Но, как было указано, часто смешивают влияние добавок на прочность изделий с формуемостью смесей. В табл.55 приведены данные о добавках и их влиянии на прочность изделий и прессуемость смесей.

Таблица 55

№№ пп	Наименование добавки	Литература, содержащая данные о добавке	Выводы автора	Примечания
I.	2	3	4	5
I.	NaCl, 0,5-I%	29, 35, 36, 40	Повышает прочность при содержании извести в смеси более 38%	Опыты производились со смесями, не применяемыми в производстве
2.	$CaCl_2$ 0,5-2%	29, 36	Не вызывает повышения прочности	То же
3.	$AlCl_3$, 3%	29	Снижает прочность	То же
4.	а/Растворимое стекло Na_2SiO_3, 3%	29	Повышает прочность	Опыты производились со смесями, не применяемыми в производстве
	б/Растворимое стекло в гранулированном виде Na_2SiO_3 3 и 5 %	38	Повышает прочность	Данные анализа показывают, что улучшается прессуемость смеси, повышение же прочности лишь кажущееся
5.	а/Высушенная, молотая глина, I-20%	2, 30, 32, 36, 50, 65, I50	Превышает прочность при тщательном перемешивании	Повышение прочности достигается в основном за счет улучшения прессуемости
	б/Каолин 7,5-30%	2	При меньшей продолжительности запаривания повышает прочность, при продолжительном запаривании снижает ее	

Продолжение табл.55

I	2	3	4	5
6.	Порошок силикатного кирпича и силикальцитных изделий, I-I0 %	3I, 37, 40, I39	Значительно повышает прочность	
7.	а/Молотый известняк, 3-5 %	3I, 32, I50	Незначительно повышает прочность	Повышение прочности в основном достигается за счет улучшения прессуемости смеси
	б/Мел 2-I0%	65	Содержание до 5% не влияет на прочность, при большем содержании снижает ее.	
	в/Мрамор, I0-30%	65	При содержании I0% не влияет на прочность, при большем % снижает ее.	
8.	а/Трепел, 3-I5%	32, 36, 39, I50	Значительно повышает прочность	Повышение прочности отчасти происходит и за счет улучшения прессуемости смеси.
	б/Силикагель, I-5%	65	Снижает прочность	
	в/Трепел, I-20 %	65	Не оказывает значительного воздействия на прочность	
	г/Диатомит, I-I0%	65, I52	Добавка 5-7% при крупнозернистом песке повышает прочность, при дезинтегрированных смесях снижает	

Продолжение табл.55

I	2	3	4	5
9.	а/ Na_2SO_4, 0,5-I %	36, 39, 40	Повышает прочность, в особенности при низких давлениях запаривания	Повышение прочности частично происходит за счет удучшения прессуемости смеси
	б/ Na_2SO_4 0,75-2,5 %	65	При концентрации 0,75% значительно повышает прочность при крупнозернистом песке, меньше-при песке, обработанном в дезинтеграторе. При концентрации 2,5% в обоих случаях снижает прочность	
I0.	Na_2CO_3 0,5-I %	2, 36, 44	Повышает прочность только при слабых автоклавных режимах	Повышение прочности отчасти достигается за счет улучшения прессуемости смеси.
		I53	Вызывает появление в смеси NaOH, в результате чего реакция с песком протекает полнее	
II.	Молотый гранулированный доменный шлак, 3-5%	36 40	Повышает прочность изделия	Повышение прочности связано с повышением плотности изделий
I2.	а/Котельный шлак, I-8%	I54	Снижает прочность	
	б/Молотая зола горючего сланца /кукермит/, I-50%	65	При добавке до 20% повышает прочность	Повышение прочности происходит за счет по-

Продолжение табл.55

I.	2	3	4	5
				вышения плотности изделия
	в/Пылевидная зола каменного угля, 6,6% и выше	2	В малом количестве повышает прочность, в большом снижает	
I3.	Молотый порошок кирпича /цемянка/, I-I0%	I54	Повышает прочность	
I4.	Охры, I-7%	I54	При I-2% заметно не снижает, в большем количестве снижает прочность	
I5.	а/Сульфитно-спиртовая барда, 0,025-0,5 %	37	Снижает прочность, особенно начиная с концентрации 0,3 %	
	б/Сульфитно-спиртовая барда, 0,5-5%	65	При крупнозернистых смесях снижает прочность, при дезинтегрированных смесях не снижает	
I6.	Мылонафт, 0,025- 5%	37т	Снижает прочность при концентрации 0,3% и большей	
I7.	Сырое сульфатное мыло, 0,25-5%	37	Значительно снижает прочность при концентрации 0,2% и большей	
I8.	а/Гипс, I-I0%	I55, I56	При I%-ном содержании прочность снижается на 9%, при I0%-ном- на 29%.	
	б/Гипс, I-8%	66	При 2,5%-ой концентрации повышает прочность, при большей сни-	

Продолжение табл.55

I	2	3	4	5
			жает прочность при дезинтегрированных смесях	
19.	Тростниковый и виноградный сахар, 0,1-0,6 %	157	Повышает прочность изделий на ~ 20%	
20.	а/NaOH, 0,5-2%	2, 44	Повышает прочность, позволяет применять перегретый пар	
	b/NaOH, 0,6-1,2 %	2	Влияние полностью зависит от качества применяемых сырьевых материалов	
21.	Столярный клей 0,5-1%	65	При дезинтегрированных смесях незначительно влияет на прочность	
22.	Торфяной экстракт 0,06 - 0,08 %	65	Незначительно повышает прочность	
23.	Слюда и тальк, 6,6 %	2	Значительно снижает прочность	
24.	Полевой шпат и ортоклаз 2-8%	2, 65	Повышает прочность, но в значительно меньшей мере, чем добавка молотого песка	
25.	Различные органические добавки /гумусные кислоты и т.п./	158, 159, 160	Значительно снижает прочность	

Приведенные в табл.55 данные о добавках не отражают результаты всех исследований. Нами произведены дополнительные опыты по определению влияния различных красящих добавок на прочность сили-

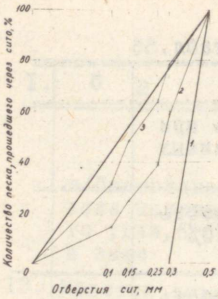


Рис.94.
Гранулометрические диаграммы песков:

I - исходный песок;
2 - дезинтегрированный песок, при оборотах корзин 950 об/мин.
3 - тоже при 1450 об/мин.

кальцитных изделий /161,162,163/. Было установлено, что большинство красящих веществ снижает прочность силикальцитных изделий. Однако, имеются и единичные исключения, например: свинцовый сурик, 10%-ая добавка которого повышает прочность почти на 20%. Добавка 1% золотой охры или цинковой зелени тоже повышает прочность на 10%.

Опыты показали, что влияние добавок на прочность изделий различно при неодинаковых составах смесей и режимах запаривания.

Были определены следующие основные принципиальные положения о влиянии добавок /28/.

Добавки в автоклаве взаимодействуют с известью легче, чем с песком, и это отрицательно сказывается на качестве изделий. Прочные области вяжущего В и С /рис.59/ образуются в процессе запаривания, когда известь соединяется с молекулами зерен песка. Если же известь соединяется с добавками до проникновения в зерно песка, то, аналогично бетонам, должна возникать макробетонная структура, где вяжущим является продукт взаимодействия извести и добавки. В зависимости от прочности этого вяжущего получается монолит различного качества.

У автоклавных изделий, изготовленных из правильно составленных и чистых известково-песчаных смесей,

положительное воздействие добавок сказывается лишь при условий сохранения и развития микробетонной структуры. Положительно действующие добавки в сравнительных опытах / см.табл.55/ дали большие прочности очевидно по следующим причинам: неполности процесса твердения неправильно составленных смесей, /после окончания процесса твердения изделий без добавок в них оставалось значительное количество свободной извести/ неполного автоклавного процесса /термовлажностная обработка не соответствовала содержанию в сырце количества извести и удельной поверхности песка/. Так как образцы формовались при одинаковом давлении, можно предположить, что добавки оказывали положительное влияние на прессуемость смеси, повышая объемный вес образцов, а следовательно и их прочность. В большинстве рассмотренных исследований не приведены величины удельной поверхности песка и объемного веса изделий, поэтому невозможно сделать сравнительный анализ результатов.

Для проверки правильности нашей точки зрения был произведен следующий опыт. Из дезинтегрированной смеси с удельной поверхностью песка 312 $см^2/г$ и активностью 10,2% CaO формовались образцы с различными добавками и без них объемным весом сухого вещества 1,7 и 1,9 $г/см^3$. По три образца каждой серии запаривались при давлении 10 ати в течение двух и восьми часов. Подъем и спуск давления пара производили по 1 часу. Добавки вводились в смесь в следующем виде: NaOH - 25%-ный раствор; Na_2CO_3 -25%-ный раствор; сульфитно-спиртовая барда -25%-ный концентрат, полученный непосредственно с завода; щавелевая кислота--50%-й раствор; силикагель - молотый в шаровой мель-

нице и высушенный при $t = 105^0$; сланцевая зола пылевидного сжигания, гашеная в автоклаве, активностью 19,4% CaO, влажностью 0,0%; размельченные известняк, трепел и красный кирпич, влажность 0,0%; размельченный силикальцитный монолит, высушенный при $t = 105^0$; гидрофобная ГКЖ-94-10%-ная водная эмульсия. Все размельченные материалы просеивались через сито с 900 отв/см^2. Количество добавки устанавливалось из расчета, чтобы активность смеси составляла 10,2%. Применяя добавки, не содержащие CaO, в смесь замешивалась в соответствующей пропорции и известь; если добавки содержали CaO, добавлялось необходимое количество песка, обработанного в дезинтеграторе до необходимой тонины. Все образцы после формования имели влажность 7%. Результаты испытаний показаны на рис.95.

Из рис.95 видно, что при автоклавном режиме 1 +8 +1 час и давления 10 ати ни один образец с объемным весом 1,9 г/см^3 не имел большей прочности, чем изготовленные в одинаковых условиях образцы, не содержавшие добавок. При этом же режиме запаривания и объемном весе 1,7 г/см^3 прочность на сжатие пяти типов образцов, содержащих разные добавки, была выше. Этими добавками являлись: силикагель 1%, ГКЖ 0,02%, зола горючего сланца 5%, силикагель 5% и NaOH 0,1%. При автоклавном режиме 1 +2 +1 час и объемном весе 1,9 г/см^3 в десяти случаях прочность образцов с добавками была выше, чем у образцов без добавок. При этом оказалось, что различные добавки влияют на прочность образцов не одинаково. У образцов с объемным весом 1,7 г/см^3, изготовленных при том же автоклавном режиме, прочность в 12-ти слу-

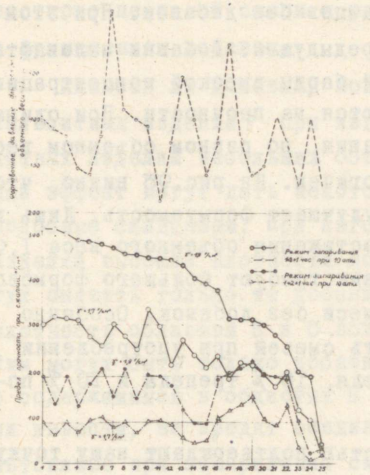


Рис.95.

Влияние различных добавок на формовочное давление /пунктир/ и на прочности на сжатие образцов. Номера 1-25 на оси абсцисс означают нижеследующие добавки в % от веса сухого вещества смеси:

1. Без добавок.
2. Силикагель 1%.
3. Кремнеорганическая жидкость ГКЖ-94 0,02%.
4. Зола горючего сланца 5%.
5. Известняк 5%.
6. Щавелевая кислота 0,06%.
7. Силикагель 5%.
8. Na_2CO_3 2%.
9. Силикальцитный порошок 5%.
10. NaOH 0,1%.
11. Известняк 10%.
12. Глиняный кирпич 3%.
13. Силикальцитный порошок 10%.
14. Сульфитно-спиртовая барда /ССБ/ 0,5%.
15. Зола горючего сланца 10%.
16. Щавелевая кислота 0,02%.
17. Трепел 10%.
18. Трепел 3%.
19. NaOH 1,0%.
20. ГКЖ-94 0,2%.
21. Глиняный кирпич 10%.
22. Na_2CO_3 0,5%.
23. Мылонафт 0,5%.
24. Сульфитно-спиртовая барда 3%.
25. Мылонафт 3%.

чаях выше, чем у образцов без добавок. При этом картина аналогична предыдущей. Добавки мылонафта и сульфитно-спиртовой барды высокой концентрации крайне вредно отражаются на прочности. При одинаковом режиме запаривания, но разном объемном весе характер кривых аналогичен. Из рис.95 видно, что большинство добавок улучшает формуемость. Лишь в восьми случаях для достижения объемного веса I,9 г/см^3 смеси с добавками требуют большего формовочного давления, чем смеси без добавок. Особенно ухудшается формуемость смесей при употреблении добавок: 5 % силикагеля, I0 % трепела и I0 % порошка силикальцита.

Эти опыты полностью подтверждают нашу точку зрения о влиянии добавок. Добавки оказывают эффективное действие лишь в тех случаях, когда применяемая технология не обеспечивает изготовления прочных изделий.

При автоклавных режимах с низкой температурой и недостаточной продолжительностью запаривания и наличии извести, не соответствующей данной дисперсности и активности песка и гомогенности смеси, кислотные добавки способствуют связыванию содержащейся в изделиях свободной извести и влияют на прочность положительно.

Изготовление силикальцитных изделий с прочной структурой, где зерна песка должны срастаться лишь с прочной структурой новообразований /богатой SiO_2 /, более рационально производить с соблюдением соответствующей технологии обработки из-

вестково-песчаной смеси и режима запаривания, чем с с применением добавок.

Имеются ли добавки, повышающие прочность силикальцитных изделий? При изготовлении пеносиликальцитных изделий небольших объемных весов положительный эффект могут дать некоторые тонкомолотые шлаки, подобные сланцевым. При изготовлении силикальцитных изделий высокой плотности положительное влияние могут оказать только те добавки, которые увеличивают плотность областей В и С новообразований /рис.59/. Ими могут быть только добавки, которые, соединяясь с содержащимся в областях В и С SiO_2 или молекулами извести, не вредят соединениям, возникающим в автоклаве при запаривании смеси без добавок. Одной такой "добавкой" является CO_2, который, уплотняя и упрочняя структуру новообразования, повышает прочность готового изделия.

Рассматривались и некоторые добавки красителей, входящие в соединение с SiO_2 и повышающие прочность силикальцита. Однако влияние добавок на силикальцит окончательно еще не выяснено.

6/ О химическом и минералогическом составах сырьевых материалов.

Химический и минералогический состав сырьевых материалов оказывает воздействие как на процессы твердения смесей, так и на прочность изделий. Проф. Волженский /44/ приводит результаты опытов Хирша, сущность которых заключалась в запаривании в течение 10 часов под давлением 8 атм различных известково-песчанных масс с содержанием извести во всех случаях в количестве 10% по весу. Искуственно приготовлялись пески измельчением различных миниралов, содержащих и не содержащих кремнезем. Испытания показали следующую прочность образцов на сжатие: из кристалического кварца -480 кг/см^2, кварцита соответственно - 570, кварцевого песка - 268, шамота - 200, мрамора -40, доломита - 81, киролита -68, пирита -51 кг/см^2. Такие же результаты были получены нами /65/. Опыты проводились из чистого ортоклаза Карельской АССР, размельченного до удельной поверхности 2170 см^2/г и смешанного с известью до активности смеси 8,3% CaO. Образцы из такой смеси прессовались под адвлением 200 кг/см^2 /объемный вес 1,75/ и запаривались в производственных условиях. Испытание таких образцов показало прочность на сжатие 145 кг/см^2. Образцы из известково-песчанной смеси с такой же удельной поверхностью и активностью при таком же объемном весе и режиме запаривания показали прочность на сжатие 400-500 кг/см^2. Образцы из мраморного порошка, изготовленные при тех же условиях, при объемном весе 1,9 г/см^3 имели прочность на сжатие всего лишь 34 кг/см^2.

Опыты Хенглейна и Рейтера /2/ с различными минералами показали следующие результаты. Образцы, изготовленные из смеси каолина и бентонита с известью развалились в автоклаве и не дали никакой прочности.

Образцы из смеси порошка слюды и извести имели очень незначительную прочность, до 10 кг/см^2. Молотый полевой шпат показал прочность 108 кг/см^2, порошок молотого красного кирпича соответственно - 228, различные золы каменного угля - 75-152, порошок молотого силикатного кирпича - 262, гидроокись алюминия - 198, окись алюминия - 15, гидроокись железа - 40, окись железа - 65 кг/см^2. Для всех образцов содержание извести составляло 6,6% CaO и формовочное давление 200 кг/см^2; запаривание производилось в течение 8 часов под давлением пара 8 атм.

Эти данные позволяют полагать, что новообразование, образующееся при запаривании между зернами песка и известью, имеет более прочную структуру, чем новообразование из извести и смесей минералов, содержащих непрочный SiO_2. Прочность известково-песчаных изделий зависит от процессов, обеспечивающих возникновение между компонентами новообразования. Прочность на сжатие образцов, изготовленных из смеси искусственно приготовленного песка из мрамора и извести /40 кг/см^2/, можно об'яснить такими же процессами, которые происходят при твердении известково-песчаных смесей при обычной температуре.

Влияние химического состава извести на образование прочности изделий можно рассматривать как результат суммарного воздействия активной CaO и примеси. Прочность изделий, изготовленных из смесей извести и песка, богатых примесями, складывается из прочности, расчитанной по данным активности смеси, удельной поверхности песка, плотности изделий и влияния примесей. При больших активностях смеси и невысокой удельной поверхности песка, а также при автоклавном режиме с низкой температурой и недостаточной продолжительностью запаривания, когда образование прочной

структуры изделий затруднено, извести, богатые гидравлическими примесями, дают большие прочности, чем извести без примесей. При оптимальной активности смеси, соответствующей удельной поверхности песка, известь без примесей, при прочих равных условиях, всегда дает большую прочность.

Результаты опытов показывают, что структура изделий, изготовленных из смеси песка с доломитовой известью и смеси песка с кальциевой известью должна иметь одинаковое строение. Например, в сравнительных опытах с известью, содержащей 27% MgO, была получена прочность 631 кг/см^2, при содержании 22,8% MgO соответственно - 591 кг/см^2 и при кальциевой извести без примесей - 567 кг/см^2. Кеннеди /164/ приводит следующие данные растворимости кремнезема и извести в чистой воде при позвышенных температурах /табл.56/:

Таблица 56.

Температура °С	Растворимость в чистой воде, ммоль/л			
	Аморфная кремнекислота	Кварц	$Ca/OH/_2$	$Mg/OH/_2$
100	6,66	-	9,34	-
110	-	-	-	0,10
120	-	-	4,17	-
130	8,33	-	-	0,08
150	-	-	4,41	-
160	11,66	1,16	-	-
180	-	2,83	-	0,05
190	-	-	1,50	-
200	15,00	4,00	0,89	0,04
220	-	6,00	-	-
240	19,16	7,16	-	-
250	21,66	-	0,68	0,01

Из данных табл. 56 видно, что растворимость $Mg(OH)_2$ примерно в 50 раз меньше растворимости $Ca(OH)_2$, прочность же известково-песчаных изделий из них практически не имеет большой разницы. Это еще раз подтверждает, что в образовании структуры известково-песчаных изделий растворимость извести не имеет большого значения и подтверждает вероятность представленной нами /28/ картины образования структуры.

Еще М.Глазенап /165/ пришел к выводу, что доломитовая известь в автоклаве действует на образование растворимого SiO_2 так же, как и кальциевая известь. Следовательно, независимо от химического состава извести, количество активной извести, определяемое титрованием соляной кислотой, при образовании монолита оказывает одинаковое действие, независимо от того, введена известь в смесь в чистом виде или с примесями. Однако, имеется основание предполагать, что вряд ли титрованием извести соляной кислотой можно точно установить количество извести, становящейся активной при запаривании.

В таблицах 28 - 32 было показано, что известь связана в структуре монолита не одинаково прочно. В табл. 33 приведены данные, показывающие, что раздробленный силикальцитный монолит, не содержащий свободной извести по Эмлей, может снова затвердевать в автоклаве. Очевидно и гидравлическая известь частично связана с кислотными компонентами и при запаривании она может дополнительно участвовать в возникновении новообразования. В каком количестве эта часть извести при титровании кислотой входит в общее количество определяемой извести, специальных исследований не производилось.

Ф.Мах и Х.Херман /166/ критически относятся к возможности полного определения титрованием соля-

ной кислотой активных частиц в извести, богатой примесями. С этим совпадают и наши результаты опытов по определению свободной CaO в сланцевой золе /167, 168, 169, 170/.

Было выяснено, что при запаривании изделий, изготовленных на базе сланцевой золы пылевидного сжигания, в образовании структуры принимают участие как свободная известь, так и связанная. Пылевидные золы горючего сланца с различным содержанием свободной извести, суммарное содержание в которых CaO /связанной с свободной/ примерно равное, показали после запаривания одинаковые прочности. Отсюда следует, что при образовании структуры силикальцитных изделий, употребляя извести, богатые примесями, не всегда возможно определить активность извести титрованием соляной кислотой. На практике лучшие результаты определения активности известей богатых примесями дают технологические испытания. Употребляя извести, не имеющие примесей или содержащие примеси в незначительном количестве, способ титрования соляной кислотой позволяет определить количество извести, активно участвующей при запаривании в образовании структуры, т.н. технологической активности извести с достаточной в практических целях точностью.

7/ О свойствах поверхности сырьевых материалов.

На процесс автоклавного твердения известково-песчаных смесей оказывает влияние характер поверхности зерен. И.А.Киреенко /109/ подразделяет зерна природного песка по характеру поверхности на восемь групп: г л а д к у ю м а т о в у ю - углубления на поверхности незаметны при среднем увеличении /до 50 раз/; г л а д к у ю п о л у м а т о в у ю - углубления на поверхности незаметны даже при большом увеличении; г л а д к у ю б л е с т я щ у ю -

совершенно гладкую; шероховатую матовую - вся поверхность 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 - поверхности зерна равномерно покрыты небольшими углублениями /бугристая поверхность/; каверноздную - на зернах наблюдается одно или несколько значительных углублений /каверн/. Ноздреватость и каверны можно рассматривать как из'ян поверхности зерен. В общем Киреенко характеризует природные пески следующим образом /109/:

"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 оболочки, 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 оболочки, покрывающей зерна песка, на качество цементобетонных монолитов, 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."

В ходе исследовательских работ в области известково-песчаных изделий нами первое время почти не обращалось внимания на форму зерен песка и характер их поверхности. При изучении качества изделий даже величина удельной поверхности песка принималась во внимание лишь в единичных случаях. По ОСТу 5789 НКТП, действовавшему до 1952 г., к пескам, пригодным для изготовления силикатного кирпича, пред'являлись требования только в части содержания глинистых частиц, органических веществ, химического и гранулометрического состава. Более подробных данных не было и в учебниках по изготовлению силикатного кирпича. По данному вопросу И.П.Гвоздарев /160/ отмечает 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".

Недостаточно подробно рассматривается этот вопрос и в других учебниках /111/.

Основываясь на приведенной выше схеме образования микробетонной структуры известково-песчаных

изделий, приведем некоторые принципиальные точки зрения о характере поверхности зерен природных песков.

а/ Для перемешивания извести с зернами песка, склеившимися глинистыми и карбонатными соединениями в комья различных размеров, необходимо обработку песка и извести производить в смесительных агрегатах, таких как дезинтегратор, который разрушает естественную цементацию и освобождает всю поверхность зерен от пленок.

б/ Оболочка на поверхности зерна всегда препятствует физико-химическому процессу между частицами извести и песка при запаривании. Иногда оболочка зерна может состоять из таких соединений, которые не будут оказывать вредного воздействия на процесс. Однако каков состав таких соединений и встречаются ли они в практике, этот вопрос пока не выяснен. Поэтому технология приготовления известково-песчаных смесей должна во всех случаях освобождать зерна песка от оболочек.

в/ При изготовлении известково-песчаных изделий зерна песка являются в процессе возникновения новообразований активными компонентами, поэтому форма зерен, с точки зрения качества изделий, имеет важное значение. Как известно, из круглозернистого песка не получаются такие прочные известково-песчаные монолиты, какие может дать песок с угловатыми зернами. Молекулярные силы твердого вещества на круглых поверхностях находятся в большем равновесии, чем те-же силы на острых гранях. Следовательно, шарообразная поверхность зерен песка является самой инертной, и изготовление из такого песка качественных силикальцитных стройматериалов является наиболее трудным.

Пески с острогранными и угловатыми зернами более пригодны для изготовления силикальцитных изделий, чем пески с полукруглыми и круглыми зернами. Шероховатые матовые поверхности зерен песка по тем же соображениям должны быть более пригодными, чем гладкие блестящие.

г/ От активности вещества поверхности зерен песка зависит скорость и полнота процессов образования прочной структуры монолита.

Если молекулы вещества зерен природного песка инертны /с точки зрения автоклавного процесса/, то после механического дробления зерен песка вещество новых поверхностей имеет молекулы активные.

Как было выше доказано, свойства поверхности зерен природного песка после обработки в дезинтеграторе, почти не влияют на качество смесей, так как в процессе дезинтегрирования поверхность зерен песка многократно возрастает. Если, например, при обработке в дезинтеграторе песка с удельной поверхностью 100 $см^2/г$ получается дополнительная поверхность 800 $см^2/г$, то удельная поверхность песка повышается в 9 раз, т.е. до 900 $см^2/г$; при этом начальная поверхность в обработанном песке составляет всего лишь 11%. Поэтому мало вероятно, чтобы после такой обработки природные свойства поверхности песка сохранились. Если природная поверхность песка составляла, например, 600 $см^2/г$, а обработка в дезинтеграторе дала прирост поверхности 300 $см^2/г$, то первоначальная поверхность песка составляет 67% от суммарной поверхности. Так как новая поверхность песка является более активной при запаривании, то вполне логично, что прочность образца должна быть ниже при большей площади природной поверхности. Эта разница в прочностях

образцов выражается разницей индексов качества. Индекс качества природных песков высокой удельной поверхности ниже индекса качества песков с небольшой удельной поверхностью /171/.

Об активности молекул поверхности частиц извести можно указать следующее.

При запаривании частицы гашеной извести и зерна песка образуют структуру известково-песчаных изделий независимо от того, формуются ли изделия с негашеной или гашеной известью, поэтому достаточно рассмотреть активность молекул поверхности частиц гашеной извести. Как было показано /171/, дисперсность извести, после гашения, зависит в значительно большей степени от химического и минералогического состава известняка, от режима его обжига и режима гашения извести, чем от того, размельчаются ли вообще и как размельчаются куски извести до гашения. Можно полагать, что размельчение извести до гашения не оказывает значительного влияния на качество гашеной извести. Поэтому замеченный прирост прочности силикатного кирпича при увеличении тонкости помола негашеной извести /172/ об'ясняется тем, что смеси после гашения извести перемешивались недостаточно. Гашение извести дает всегда большую дисперсность, чем помол извести в любой мельнице, поэтому гомогенность смеси после гашения извести при тщательном перемешивании должна быть выше, чем это можно достигнуть у смесей из песка и молотой негашеной извести. Мало проведено опытов и нет экспериментального материала, определяющего влияние различных способов гашения на поверхностную активность частиц гашеной извести. Нами установлено, что литые силикальцитные изделия, изготовленные с известью, гашеной в молоко, при интенсивном смеши-

вании с большим количеством воды, имели несколько большую прочность на сжатие, чем те же изделия, изготовленные с порошком извести, гашеной в гидраторе с небольшим количеством воды /142/. Влияет ли здесь на прочность иная структура поверхности частиц извести или большая дисперсность, получаемая при гашении извести в молоко, позволяющая иметь лучшее смешение сырьевых материалов, это не установлено. Но последнее более вероятно. Для выяснения изменений свойств дезинтегрированных смесей и дезинтегрированных песков при выдерживании нами был произведен следующий опыт.

В дезинтеграторе были размолоты две смеси различной активности и отдельно песок /без извести/. Полученная удельная поверхность песка составляла около 1050 $см^2/г$. Из обеих дезинтегрированных смесей различных активностей и из двух смесей, полученных ручным смешиванием дезинтегрированного песка с известью в количествах, равных количеству извести в дезинтегрированных смесях, были изготовлены по 3 образца. Кроме того, часть дезинтегрированных смесей и дезинтегрированного песка и гашеной извести помещалась в стеклянные сосуды с узким горлом и герметически закупоривались. Смеси и песок для изготовления образцов высушивались и помещались в сосуды, для других партий образцов смеси и песок помещались в сосуды с 5%-ной влажностью. Так было приготовлено 4 комплекта стеклянных сосудов. Один комплект сосудов был вскрыт через неделю и из хранившихся в них смесей и песка были изготовлены точно такие же образцы, как из свежедезинтегрированных смесей и песка. Другая партия образцов была изготовлена через месяц, третья - через два, четвертая через 6 месяцев. Все образцы изготовлялись с об'емным

весом 1,8 г/см^3 и запаривались в течение 8 часов при давлении пара 10 ати. Под'ем давления пара и его снижение производились в течение 1 часа. Через сутки после запаривания образцы испытывались на сжатие. Результаты испытаний приведены в табл. 57.

Из данных табл. 57 видно, что при выдерживании дезинтегрированного песка в герметическом сосуде в течение первого месяца его активность повышается, это происходит в большей мере у песуа, имеющего 5%-ную влажность.

Выдерживание дезинтегрированных смесей и песка до двух месяцев заметно не изменяет прочности образцов. После же шестимесячного хранения наблюдается значительное падение прочности, особенно у высокоактивных смесей, доходящее в этом случае примерно до 50% от начальной. При этом прочность образцов почти одинаковая, независимо от того, хранился ли дезинтегрированный песок вместе с известью или отдельно, во влажном или сухом состоянии. Поэтому можно полагать, что падение прочности вызвано главным образом падением активности дезинтегрированного песка при длительном хранении.

В литературе имеется много разных данных по вопросу гашения извести совместно с песком на образование структуры изделий. В.Косман /18,173/ считает, что в этом случае известь оказывает химическое действие на зерна песка и поэтому смеси при таком гашении дают большую прочность при изготовлении силикатного кирпича. Но имеются и другие доказательства, утверждающие, что при гашении извести с песком возникающие реакции настолько слабы в сравнении с реакцией, образующейся при запаривании, что они не

Способ приготовления смеси	Активность смеси % CaO	Смесь, известь и песок хранились в сосудах	Предел в кг/см^2
			0 суток
Дезинтегрированный песок и известь перемешаны вручную	6,6	В сухом виде	136
		При 5% влажности	136
	13,2	В сухом виде	485
		При 5% влажности	485
В дезинтеграторе	6,6	В сухом виде	350
		При 5% влажности	350
	13,2	В сухом виде	884
		При 5% влажности	884

оказывают никакого влияния на прочность изделия /174/. Для выяснения этого вопроса мы произвели следующий опыт /52/.

Хорошо перемешанный песок карьера завода "Кварц" в количестве 20 кг делили на две равные части. Одну часть песка смешивали с таким количеством извести, чтобы активность смеси была не больше 6% CaO /известь предварительно гасили в порошок и хранили в герметически закрытом сосуде в течение 15 дней/. Другую часть песка перемешивали с молотой негашеной известью /известь имела активность 93%, частицы извести после помола имели размеры не более 0,3 мм/, до того же процента активности CaO в смеси. Затем

Таблица 57.

прочности образцов при сжатии после выдерживания материалов в течении				Падение прочности образцов после 6-ти месячного хранения сырьевых материалов, %
7 суток	1 месяца	2-х месяцев	6-ти месяцев	
-	179	129	108	21
171	183	178	129	5
582	525	477	226	53
520	593	386	239	51
346	383	316	307	12
362	386	328	294	16
792	877	846	453	49
890	893	850	416	53

каждая смесь делилась еще на две части, из которых одна обрабатывалась через опытный дезинтегратор при 1450 об/мин обеих корзин. Смеси с негашеной известью помещались в жестяном сосуде в опытный автоклав, где они выдерживались 45 минут под давлением пара 5-6 ати. Затем все четыре смеси одинаково увлажнялись до 6%-ной влажности и вновь тщательно перемешивались. Из каждой смеси прессовалось по 5 образцов под давлением 200 кг/см^2. Все образцы запаривались в одном промышленном автоклаве в продолжение 8 часов под давлением 10 ати. После извлечения образцов из автоклава определялась их прочность на-сжатие. Результаты испытаний приведены в табл. 58.

Таблица 58.

Способ приготовления смеси	Смесь: Активность %	Смесь: Влажность %	№ образца	Предел прочности образцов при сжатии, кг/см²	
Природный песок перемешан с негашеной известью; известь вместе с песком погашена в опытном автоклаве	6	6	1 2 3 4 5	158 162 144 165 138	средний 153
Природный песок, перемешан с гашеной известью	6	6	1 2 3 4 5	168 169 158 155 179	средний 166
Природный песок, перемешан с гашеной известью; смесь обработана в опытном дезинтеграторе	6	6	1 2 3 4 5	351 358 365 347 347	средний 354
Природный песок перемешан с негашеной известью, смесь обработана в опытном дезинтеграторе, известь вместе с песком погашена в опытном автоклаве	6	6	1 2 3 4 5	272 327 344 306 341	средний 318

Опыт подтверждает /см.табл.58/, что гашение извести вместе с песком не повышает прочности образцов. Незначительное повышение прочности образцов, изготовленных из гашеной извести, по сравнению

с образцами, изготовленными из негашеной извести, об'ясняется тем, что гашеная в порошок известь значительно мельче молотой негашеной извести и поэтому она перемешивается с песком более равномерно.

Детально этот вопрос был исследован Г.Полом /175/. Он сравнил влияние разных способов гашения извести на изменение поверхности обычных зерен песка, шлифованных поверхностей крупных зерен песка и на изменение прочности изделий. Опыты Пола показали, что гашение извести в смеси с песком не изменяет прочности и не оказывает влияния на другие свойства изделий.

Эти данные позволяют сделать вывод, что гашение извести совместно с песком не влияет на процессы образования структуры изделий.

8/ Гомогенность смесей.

Изучая возможность движения молекул извести при запаривании известково-песчаных изделий, было показано, какое большое значение для обеспечения качества изделия имеет равномерность смешения или гомогенизации смесей. В течение последних 80 лет приготовление известково-песчаных смесей прошло большой путь развития. В.Дракебуш /176/ еще в 1911 г. писал о нескольких вариантах подготовки смесей. Старейший способ подготовки смесей для силикатного кирпича состоял в следующем. Известь и песок перемешивались с водой в барабане; здесь же известь гасилась. Затем смесь выпускалась из барабана и проталкивалась вручную в питатель пресса. Разгрузку смеси из барабана производили и в бункер, под которым находился тарельчатый питатель пресса. Применялся и другой способ, по которому известь гасилась

в барабане вместе с небольшой частью песка, а остальной песок замешивался в смесь вручную. Для лучшего перемешивания смеси перед прессом устанавливались бегуны. На некоторых заводах между барабаном и бегунами помещался крупный силос, в котором производилось дополнительное гашение извести. Но применение мешалок и бегунов не обеспечило равномерное перемешивание извести и песка и выпуск изделий хорошего качества. Т.Клее /177/ находит, что перемешивание компонентов различных удельных весов до требуемой в технологии степени достичь не удается. В производстве силикатного кирпича лопастные смесители, бегуны и смесительные барабаны не являются совершенными агрегатами /178, 179, 180/. Поэтому предлагаются новые конструкции мешалок /181/, в которых соединяется смесительный эффект бегунов, валков и шнековых механизмов. Вопрос смешения извести и песка в производстве силикатного кирпича детально изучал Эндел /182/. Он производил перемешивание тонкомолотой извести и природного песка в различных мешалках с различной продолжительностью перемешивания при 6-процентной влажности. Приготовленные таким образом смеси помещались в герметически закрытые сосуды на сутки, в течение которых известь гасилась в смеси. После этого из одной части смеси, взятой из каждого сосуда, формовались образцы под давлением 150 кг/см^2, без дополнительного перемешивания. Из другой части смеси образцы формовались после одной минуты перемешивания в скоростных противоточных мешалках и бегунах, и из третьей части смеси - после пятиминутного перемешивания в тех же мешалках. Опыты показали, что кроме бегунов даже скоростная противоточная мешалка не разрушала комки, находившиеся в смеси.

Хорошее перемешивание смесей до и после гашения извести имеет большое значение для прочности

изделий /рис. 96/.



Рис. 96. Влияние предварительного и дополнительного перемешивания известково-песчаной массы на прочность образцов.

Хавкин /183/ считает, что прочность известково-глиняных изделий зависит от длительности перемешивания смеси. Наши опыты /65/ показали, что если высушить песок и его комки тщательно размельчить кельмой на резиновой пластинке, то при хорошем ручном перемешивании с известью можно получить смесь лучшей гомогенности, чем при 30-минутном перемешивании в лабораторной мешалке или бегунах. Образцы, изготовленные из смесей, хорошо перемешанных вручную, имели прочность на 20% выше образцов, изготовленных из смесей, перемешанных в лабораторных мешалках. Лучше всех существующих типов мешалок, а также лучше тщательного ручного перемешивания смеси гомогенизирует дезинтегратор, реконструированный по предложению автора на Опытном заводе.

Нами производился помол песка карьера завода "Кварц" в дезинтеграторе при различном числе оборотов корзин до различной дисперсности с известью и без нее. Пески, молотые без извести, тщательно перемешивались вручную в течение 15 минут с известью в

количестве, позволяющем получить активность смеси, равную активности дезинтегрированной смеси той же дисперсности. Смеси формовались при оптимальной формовочной влажности. Образцы запаривались в промышленном автоклаве в течение 8 часов при давлении 9 ати /52/. Результаты испытаний прочности образцов на сжатие в кг/см^2 с об'емным весом 1,9 см^3/г приведены в табл. 59.

Таблица 59.

Активность смеси, % CaO	Удельная поверхность дезинтегрированного песка в смеси, см^2/г					
	412		628		1220	
	перемешано					
	вручную	в дезинтеграторе	вручную	в дезинтеграторе	вручную	в дезинтеграторе
3	126	163	231	282	215	403
5	200	245	323	451	408	612
7	275	407	376	581	470	720
9	-	-	458	640	542	813

Перемешивание в дезинтеграторе повышает прочность известково-песчаных образцов в 1,2 - 1,9 раз, по сравнению с прочностью, получаемой при перемешивании вручную /табл. 59/.

Необходимо отметить, что качество перемешивания компонентов зависит от количества воды, находящейся в смеси. У смесей влажностью выше 10% и у крупнозернистых песков хорошая гомогенность практически достигается сравнительно легко и быстро даже при смешении простой лопатой в ящике. Гомогенизация же полусухих известково-песчаных смесей при 4-10%-ной

влажности, применяемых в производстве силикатного кирпича и прессуемых силикальцитных изделий, достигается значительно труднее. Практика показывает, что такие смеси можно хорошо гомогенизировать только в дезинтеграторе, при совместной обработке песка и извести. В таком дезинтеграторе воздушные течения и вихри поддерживают тонкую легкую известковую пыль во взвешенном состоянии до тех пор, пока она плотно пристанет /механически/ к поверхности песчинок. Дезинтегрированные смеси при транспортировке не пылят, а составляющие их компоненты невозможно различить друг от друга невооруженным глазом.

На полноту перемешивания компонентов смеси оказывает влияние также величина зерен извести и песка и свойства их поверхности. Мелкие глинистые пески смешиваются с известью значительно труднее, чем крупные пески с однородными зернами. Чем мельче частицы и жирнее гашеная известь, тем легче она смешивается с песком. Известь-пушонка смешивается с песком легче и лучше, чем известь-кипелка, даже при весьма большой тонине помола после шаровой мельницы.

До 1957 года различные виды силикальцитных изделий изготовлялись по технологии, предусматривающей совместную обработку в дезинтеграторе природного песка естественной влажности и гашеной извести. Активизированная и гомогенизированная таким путем смесь для получения равномерной формовочной влажности дополнительно перемешивалась в лопастном смесителе, или в бетоно- или растворомешалке. Считалось, что с точки зрения прочности изделий равноценно, придают ли смесям требуемую для формования влажность в дезинтеграторе или в упомянутых мешалках. После того, как с песком и известью в дезинтегратор начали дозиро-

вать и третий компонент смеси - воду, прочность изделий на сжатие повысилась на 30%, по сравнению с увлажнением смеси в бетономешалках.

Производственная практика и данные исследования показывают, что хорошо гомогенизированные смеси обладают и хорошей уплотняемостью и хорошим показателем удобообрабатываемости.

9/ Об оптимальном режиме запаривания.

Структура монолита образуется в процессе термовлажностной обработки. При спуске давления пара из автоклава процесс образования структуры заканчивается. Изменяя время запаривания, можно получить при одном значении максимальной температуры запаривания монолиты с различной структурой. Однако существует такая продолжительность запаривания, после которой структура монолита больше не изменяется, и в ней наступает состояние молекулярного равновесия. Иными словами, при изменении продолжительности запаривания, структура монолита может измениться от структуры сырца до окончательной структуры равновесия. Равновесие в структуре следует рассматривать как состояние, при котором процессы возникновения структуры новообразований практически закончились, когда достигнуто физико-химическое равновесие этих процессов. Равновесие в структуре, достигаемое при достаточной продолжительности процесса твердения, может наступать и при структуре тождественной со структурой, при которой монолит в данных условиях получает максимальную прочность. В самом деле, если вяжущее, в котором отношение SiO_2 к CaO имеет максимальное значение, обладает также максимальной прочностью, то легко представить, что это отношение при дальнейшей продолжительности

запаривания может становиться меньшим именно в прочных областях структуры В и С /рис. 59/. Логичным является предположение, что в этих областях это отношение является минимальным именно при указанном выше состоянии равновесия. Если монолит содержит, главным образом, области В и С, то прочность монолита при положении равновесия может быть меньше прочности монолита при предшествующем положении. Следовательно, должна существовать известная оптимальная продолжительность запаривания, при которой изделия приобретают наибольшую прочность. Не вызывает сомнения, что продолжительность запаривания, оптимальная и соответствующая состоянию равновесия, зависит от свойств смеси и сырца. Чем больше дисперсность песка и смеси, чем равномернее смешаны компоненты, чем меньше в смеси извести и чем плотнее отформована смесь, тем легче и быстрее должно протекать образование структуры монолита при одной и той же температуре запаривания. Можно полагать, что оптимальная продолжительность запаривания проявляется тем отчетливее и быстрее, чем ниже активность смеси при той же дисперсности, и чем плотнее структура изделия, т.е. чем больше происходит связывание отдельных зерен в монолит через области вяжущего В и С.

Из данных таблицы 44 видно, что изменение прочности при давлениях пара в автоклаве 16 и 25 ати имеют ясно выраженный максимум прочности, соответствующий оптимальной продолжительности запаривания. Падение предела прочности на сжатие образцов, изготовленных из смесей с минимальной активностью, проходит более резко /см. табл. 44 смеси I, IV, VII и X, для давления пара 16 и 25 ати/. У изделий неболь-

шого об'емного веса, изготовленных из смесей с активностью, значительно превышающей оптимальную, оптимальная продолжительность запаривания может совпадать с продолжительностью запаривания, соответствующей состоянию равновесия в структуре.

Химический состав новообразований и концентрация молекул вяжущего во всех областях монолита с увеличением продолжительности запаривания должны все более и более уравниваться, поэтому надо полагать, что известково-песчаные изделия, запариваемые дольше оптимальной продолжительности, должны быть более устойчивы против коррозии, несмотря на то, что их прочность становится меньше прочности изделий, запариваемых при оптимальной продолжительности.

Прочность изделий, запаренных при различных температурах /постоянных/ и оптимальной продолжительности, различна /см. табл. 44/. Это и естественно, так как об'ем процессов, протекающих при образовании структуры, определяется максимальным и средним диапазонами молекулярного движения, связанного с температурой запаривания.

Учитывая указанные выше условия, при изменении температуры запаривания, структура не всегда достигает максимальной прочности при максимальной температуре, даже в тех случаях, когда запаривание производится при оптимальной продолжительности.

В табл. 60 приведены значения максимальной прочности образцов на сжатие при соответствующей температуре и продолжительности запаривания для образцов, изготовленных из различных смесей /по данным табл. 43 и 44/.

По данным табл. 60 видно, что температура запаривания, при которой изделия приобретают максимальную прочность, зависит от дисперсности и активности смесей и от плотности изделий. При об'емном весе 1,9 г/см^3 образцы, изготовленные из смесей с небольшой удельной поверхностью дают максимальную прочность при низких температурах запаривания /давление пара 6 ати/. Максимальная продолжительность запаривания в опытах составила 50 часов, при увеличении продолжительности запаривания некоторые образцы очевидно получили бы максимальную прочность при более низких температурах, что видно из рис. 44 /t = 99°, t = 133°, t = 164°/. Из этого следует, что аналогично понятию об оптимальной продолжительности запаривания следует отмечать и оптимальную температуру запаривания, которая может быть определена так: оптимальной температурой запаривания является такая температура, при которой известково-песчаный сырец данной структуры получает максимальную прочность при оптимальной продолжительности запаривания. Оптимальная температура запаривания зависит также от свойств сырьевых материалов и сырца, являясь их функцией. По нашему мнению, при тепловлажностной обработке изделий не существует минимальной температуры запаривания, при которой процесс монолитизации известково-песчаных смесей не происходит. Поэтому можно полагать, что прочность на сжатие известково-песчаного изделия /например: 250 кг/см^2/, при определенном об'емном весе /предположим 1,9 г/см^3/ может быть получена при самых низких температурах запаривания, если изменять

Условное обозначение смеси и образца	Удельная поверхность песка, $см^2/г$	Активность смеси, % CaO	Об'емный вес	
			Предел прочности при сжатии, $кг/см^2$	Температура запаривания, °С
I	136	4,6	197	183
II	134	6,2	319	164
III	130	7,5	387	164
IV	332	8,0	553	164
V	348	11,4	688	164
VI	351	12,2	811	164
VII	528	11,3	860	164
VIII	668	14,6	960	225
IX	665	19,0	1210	183
X	1105	14,1	1081	183
XI	1116	19,0	1431	183
XII	1262	25,4	1695	203
XIII	1712	18,8	1358	203

свойства смеси /дисперсность песка, количество извести, гомогенность смеси/ и плотность сырца. Как было показано выше, такая прочность достигается даже при обработке изделий в пропарочной камере без давления, но требует исключительно высокой дисперсности даже и при твердении во влажной среде при обычной температуре. Но высокопрочный силикальцит, в котором зерна песка через прочную структуру новообразований В и С /рис. 59/ превращаются в монолит, образуется только из дезинтегрированных смесей при автоклавных режимах.

Если мерилом качества изделия считать только его прочность, то с изобретением дезинтеграторного способа в производстве известково-песчаных смесей необходимость запаривания в автоклаве зави-

Таблица 60.

1,9 г/см^3	Об'емный вес 1,6 г/см^3		
Продолжительность запаривания, час	Предел прочности при сжатии кг/см^2	Температура запаривания, ^{0}C	Продолжительность запаривания, час
15	83	164	15
50	135	164	50
50	118	183	15
50	233	183	15
50	319	183	50
50	381	183	50
50	405	164	50
4	559	183	50
50	663	183	15
15	608	164	50
15	762	164	50
15	1040	183	15
15	676	183	50

сит от свойств обработанных в дезинтеграторе смесей и диктуется требованием максимальной экономичности производства, а не отсутствием возможности получения прочных изделий без автоклавной обработки. Например, если процесс образования структуры при обычной температуре в об'еме, удовлетворяющем строительно-технические требования, требует тонины помола дезинтегрированного песка, примерно 5000 см^2/г, в то же время автоклавная обработка обычных смесей будет гораздо дешевле, чем подучение песка такой дисперсности в существующих конструкциях дезинтеграторов.

Учитывая это, силикальцитными изделиями следует считать такие, которые изготовляются из специально обработанных в дезинтеграторе известково-

песчаных смесей, образование структуры которых требует запаривания при высоких температурах.

Приведенные в настоящей статье результаты экспериментальных и производственных работ теоретически были расчитаны автором еще в 1953 г./28/. Последующие исследования и производство силикальцитных изделий полностью подтвердили наши теоретические положения. Теоретические основы силикальцита помогли решить ряд сложных практических вопросов и привели к развитию новой отрасли промышленности строительных материалов - производству силикальцитных изделий. Пользуясь разработанными теоретическими положениями, при появлении дефектов в изделиях мы всегда быстро находили правильные решения для их устранения. Производственники, ознакомившись с приведенными соображениями, могут изготовлять без брака качественные силикальцитные изделия из имеющихся местных сырьевых материалов.

Литература

1. Michaelis nicht der Erfinder des Kalksandsteines? "Tonindustrie-Zeitung" 1934,Nr.36,S.441.
2. Henglein F.A.,Reitter L. Untersuchungen über kalkgebundene, dampfgehärtete Kunststeine. "Tonindustrie-Zeitung",1955,2.Beiheft,Verlag Goslar.
3. Курдюмов В.И. Искусственные песчано-известковые камни. СПб., 1900.
4. Glasenapp M. "Tonindustrie-Zeitung",1905, Nr.29, S.689.
5. Glasenapp M. Theoretische Erörterungen über Kalksandsteinfabrikation."Tonindustrie-Zeitung" 1900, Nr.121, S.1703.
6. Glasenapp M.,"Tonindustrie-Zeitung".1904,S.383, 406, 447.
7. Glasenapp M. Weitere Untersuchungen über Kalksandsteine. "Rigasche Industrie-Zeitung",1904, Nr.12, S.163.
8. Rinne F. "Tonindustrie-Zeitung",1903,Nr.27,S.192.
9. Hirsch H. "Tonindustrie-Zeitung" 1922, Nr.46, S.1185.
10. Ernest T.R. Zur Chemie des Kalksandsteins. "Tonindustrie-Zeitung" 1912,Nr.36; Nr.5,S.49; Nr.8,S.93, смотри также :"Trans.Amer.Ceram. Soc.,1911,XIII p.648-668.
11. Emley W.A., Klein A.A.,Sandborn E.M. Ceramic Bulletin 1915, Nr.17,p.471.
12. Leduc E. Conservatoire des Arts et Metiers.1908, Bull.Nr.13,p.1; смотри также: "Tonindustrie-Zeitung" 1909,Nr.33,S.1332.

13. Dawihl H. "Tonindustrie-Zeitung" 1933,Nr.57, S.226.

14. Дементьев К.Г. Технология строительных материалов. Киев, 1910.

15. Grime F.,Bessey G.E. Trans.Brit.Ceram.Soc.1932, Nr.32,p.14.

16. Смирнов Н.Н. Пески для силикатного кирпича. Промстройиздат, М., 1947.

17. Смирнов Н.Н. К микроструктуре силикатного кирпича. Труды Гос.Эксп.института силикатов.1926.

18. Kosmann B. Die Calciumsilikate der Kalksandsteine. "Tonindustrie-Zeitung" 1912,Nr.27, S.381; Nr.49,S.693.

19. Hundeshagen F, "Zement" 1937, Nr.26,S.628.

20. Ippach H., Der Einfluss der Härtetemperatur und der Härtezeit auf die Festigkeit von Kalksandsteinen. "Tonindustrie-Zeitung" 1935,Nr.8,S.59.

21. Flint B.E., Mc.Murdie H.F.,Wells L.S. Bur standards J.Res.1938, Nr.21, p.617.

22. de Senarmont H.(1851) Referat W.Eitel. Physikalische Chemie der Silikäte. 2.Auflage, 1941, Leipzig.

23. Nagai Sh. Zs.anorg.Chem.1932, Nr.206,S.177; Nr.207, S.321.

24. Schläpfer M.,Niggli P. Zs.anorg.Chem.1914,Nr.87, 52.

25. Köhler W. Über die Bildung kristallisierter Calciumsilicathydrate. "Tonindustrie-Zeitung" 1953, Nr.62.

26. Bessey G.E. National Building Studies. Special Report Nr.3, Sand-Lime-Bricks, London.

27. Бутт Ю.М., Кржеминский С.А. Пути интенсификации процессов автоклавного твердения известково-силикатных материалов и классификации применяемых для этого добавок. Сб.трудов РОСНИИМС"а, М., 1953, № 2.

28. Хинт И. О некоторых основных вопросах автоклавного изготовления известково-песчаных изделий. Госиздат, Таллин, 1954.

29. Бутт Ю.М., Кржеминский С.А. Исследование взаимодействия гидрата окиси кальция с кремнеземом и глиноземом при водотепловой обработке. Сб.трудов РОСНИИМС"а, 1953, № 2, стр.75.

30. Кржеминский С.А., Рогачева О.И. Подбор состава сырьевой смеси для силикатного кирпича и других известково-песчаных материалов. Сб.трудов РОСНИИМС"а 1953, № 2, стр.91.

31. Бутт Ю.М., Кржеминский С.А. Теоретические основы ускорения твердения и повышения прочности известково-силикатных материалов. Сб.РОСНИИМС"а, 1953, № 3, стр.3.

32. Фальков И.А. Влияние некоторых технологических факторов на свойства силикатного кирпича. Сб.трудов РОСНИИМС"а, 1953, № 3, стр.61.

33. Будников П.П., Матвеев М.А., Юрчик С.И. Влияние давления пара на физико-механические свойства силикатного кирпича с добавкой гранулированного силиката натрия. Докл.АН СССР, 1951, т.81, № 2, стр.255.

34. Кржеминский С.А. К теории интенсификации процесса автоклавного твердения силикатных материалов на основе извести. Сб.трудов РОСНИИМС"а, 1953, № 4, стр.127.

35. Будников П.П., Матвеев М.А., Юрчик С.И. К теории

интенсификации производства силикатных стройматериалов с помощью добавок кристаллогидратов. Докл.АН СССР, 1952, т.84, 15, стр.1021.

36. Кржеминский С.А., Рогачева О.И. Исследование влияния различных ускорителей твердения и активных тонкодисперсных добавок на скорость и прочность силикатных материалов на основе извести.
Сб.трудов РОСНИИМС"а, 1953, № 5, стр.139.

37. Бутт Ю.М., Влияние поверхностно-активных веществ и молотого боя на прочность известково-силикатных материалов.
Сб.трудов РОСНИИМС"а, 1954, № 7, стр.55.

38. Бутт Ю.М., Майер А.А. О влиянии кристаллических заправок на твердение вяжущих материалов при автоклавной обработке. Сб.трудов РОСНИИМС"а, № 18, стр.85.

39. Кржеминский С.А., Рогачева О.И. Сокращение расхода извести в производстве силикатного кирпича и других силикатных материалов и изделий на основе извести. Сб.трудов РОСНИИМС"а, 1953, № 4, стр.145.

40. Бутт Ю.М., Паримбетов Б. Исследование процесса взаимодействия основных глинообразующих минералов с известью при водотепловой обработке.
Сб.трудов РОСНИИМС"а, 1955, № 9, стр.95.

41. Taylor H.F. Hydrotermale Reaktionen im System $CaO-SiO_2-H_2O$. J.chem.soc.1950, Dezember. J.Chem. soc.1951, Dezember. J.chem.soc.1952, March; "Tonindustrie-Zeitung", 1952, Nr.17/18, S.279.

42. Бутт Ю.М., Рашкович Л.Н. Реакции в системе $CaO-SiO_2-H_2O$ и гидратация силикатов кальция.
Сб.трудов РОСНИИМС"а, 1956, № 10, стр.77.

43. Бутт Ю.М., Майер А.А. Изучение процесса взаимодействия кремнезема с гидроокисью кальция при автоклавной обработке. Сб.трудов РОСНИИМС"а, 1958, № II, стр.35.

44. Волженский А.В. Водотермическая обработка строительных материалов в автоклавах. Академия Архитектуры СССР, Сообщения, 15.вып., М., 1944.

45. Michaelis. Erhärtungsprozess der kalkhaltigen hydraulischen Bindemittel. Steinkopff.Dresden, 1909.

46. Krieger B., Hydraulischer Kalk für Kalksandsteine."Tonindustrie-Zeitung" 1912, Nr.55, S.773.

47. Müller E. Bindemittel und Festigkeit dampfgehärteter Kalk-Sandgemische. Universität Tübingen. Dissertation. Juli 1956.

48. Смотри 44.

49. Волженский А.В."Строительные материалы" 1930, № II-12, 1932, № 7.

50. Розенблит С.М. Добавка глины в сырьевую смесь для производства силикатного кирпича. "Местные строительные материалы", 1947, VIII.

51. Яковлев К.Ф. Автоклавные стеновые материалы из известково-глиняных масс. Сб.трудов РОСНИИМС"а, М., 1952, № I.

52. Хинт И. Дезинтеграторный способ изготовления силикатных и силикальцитных изделий. Таллин. 1952.

53. Хинт И.А. Измерение термического эффекта процессов, происходящих при автоклавном образовании известково-песчаных монолитов. Изв.АН Эст. ССР, том VI, сер.техн.и физ.-мат.наук.1957, 3.

54. Quarzmehl für Kalksandsteine. "Tonindustrie-Zeitung", 1932, Nr.63, S.800.

55. Выдревич А.М. Исследование пылевидного кварца с целью установления возможности получения силикальцитных материалов. Ленинград, ЛНИИКХ, 1949, отчет исследовательской работы.

56. Хинт И.А. Дезинтеграторный способ изготовления силикатных и силикальцитных изделий. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Рукопись. Таллин, 1950 / на эстонском языке/.

60. Левенсон Л.Б., Прейгерсон Г.И. Дробление и грохочение полезных ископаемых. Гостоптехиздат, М.-Л., 1940.

61. D I N 24101. Hartzerkleinerungsmaschinen. Entwurf. Dezember 1953.

62. Hüttig G.F. Wissenschaftliche Probleme des Zerkleinerns von Kalk. „Zement-Kalk-Gips". Sondernummer April 1954, S. 151.

63. Rose H.E. Eine Untersuchung des Kraftbedarfs von Kugelmühlen unter Verwendung von Kleinmodellen. "Tonindustrie-Zeitung" 1956, Nr.9/10, S.143.

64. Сапожников М.Я. Конструкция вибрационных мельниц и режим их эксплуатации. Труды совещания по применению вибропомола в промышленности строительных материалов. Промстройиздат, М., 1957, стр.30.

65. Хинт И.А., Киппер Х. Дополнительное исследование свойств прочности силикатной массы. Отчет исследовательской работы. Опытный цех завода "Кварц" МПСМ ЭССР - Институт строительства и архитектуры АН ЭССР, Таллин, 1951, Рукопись.

66. Ванаселья Л., Хинт И. Сравнение дезинтеграторного метода и барабанного способа, базирующегося на помоле сырьевых материалов в шаровой мельнице.

Отчет исследовательской работы. Институт строительства и строительных материалов АН ЭССР. Таллин, 1951. Рукопись.

67. Хинт И.А.,Тоомель Х. Изучение формы частью измельченного песка. Институт строительства и строительных материалов АН ЭССР. Отчет исследовательской работы. Таллин,1956.Рукопись.

68. Хинт А. К технологии производства известково-песчаных изделий. "Строительные материалы, изделия и конструкции", 1956, № 9.

69. Бутт Ю.М., Майер А.А. Влияние способа помола на форму и характер поверхности частиц песка. Сб.трудов РОСНИИМС"а,1956,№ 10 стр.51.

70. Хинт И.А.,Тоомель Х. Электронномикроскопическое исследование молотого песка. Институт строительства и строительных материалов АН ЭССР. Отчет исследовательской работы.Таллин, 1956. Рукопись.

71. Хинт И.,Тоомель Х. Выяснение вопросов гранулометрии. Институт строительства и строительных материалов АН ЭССР. Отчет исследовательской работы. Таллин, 1956. Рукопись.

72. Васильев А.М. Основы современной методики и техники лабораторных определений физических свойств грунтов. Гос.изд.-во лит.по строительству и архитектуре, М.,1953.

73. Товаров В.В. Прибор для измерения поверхности цемента методом воздухопроницаемости. "Цемент" 1947, № 3, стр.15.

74. Хинт И.А. Некоторые замечания и оценки о методах определения удельной поверхности песка в изготовлении известково-песчаных изделий.Институт С и СМ АН ЭССР, 1953. Рукопись.

75. Хинт И.,Тоомель Х.,Мокс Э., Кильксон А. Исследование образования силикальцитных монолитов и их структуры в зависимости от различных способов подготовки известково-песчаной массы. Институт строительства и строительных материалов АН ЭССР. Таллин, 1957. Отчет исследовательской работы. Рукопись.

76. Хинт И.А. Новый метод определения качества минеральных сыпучих материалов, применяемых в качестве заполнителей бетонов и в качестве кислотного компонента при изготовлении известково-песчаных изделий. УПСМ СНХ ЭССР. Бюллетень новой техники № 9. Таллин, 1958. /На эстонском языке/.

77. Frederiekson A.F. Mosaic structure of quartz. "Am.Mineral" 1955,Nr.1/2, p.1; "Tonindustrie-Zeitung" 1957, Nr.5/6, S,96.

78. Ребиндер П.А. Вибропомол - наиболее эффективный современный метод измельчения."Строительные материалы, изделия и конструкции",1956,№ 1, стр.8.

79. Классен В.И., Попова Э.И. К механизму измельчения мелких кварцевых зерен в шаровых мельницах. Докл.АН СССР,1952,т.85, № 1,стр.149.

80. Кузнецов В.Д. Физика твердого тела. Том II.Изд. Красное Знамя", Томск, 1941.

81. Бартенев Г.М. Зависимость прочности от времени действия нагрузки при хрупком разрыве. Докл.АН СССР, 1950, т.71, № 1, стр.23.

82. Хинт И.,Рюютель В. Выяснение возможности изготовления дезинтегратора тонкого помола. Институт строительства и архитектуры АН ЭССР,и завод

силикатного кирпича "Кварц". Отчет исследовательской работы. Таллин, 1951.

83. Kleine Enzyklopädie. Technik. Verlag Enziklopädie, Leipzig, 1957, S.230.

84. Большая советская энциклопедия. Том 28, стр.45.

85. Бидерман В.Л. Теория удара. Машгиз, М., 1952.

86. Beilby G. Aggregation and flow of, solids. London. Macmillan 1921.

87. Ray R.C. Proc.Roy soc. (A) 101.1922, p.509 u. 102; 1923, p.640.

88. Meldau R., Robertson H.S. Die Bruchflächen feingemahlener Mineralpulver. "Tonindustrie-Zeitung" 1952. Nr.23/24, S.365.

89. Arnold G.W. An electron-refraction investigation from the disturbed surface of quartz due to to abrasives. Naval Rescarch Laboratory Washington DC Report 4271. 1953. Смотри также "Tonindustrie-Zeitung, 1955, Nr.5/6, S.77.

90. Primak W., Fuchs L.H. Die Auswirkung der Kernreaktorenbestrahlung auf einige Eigenschaften von Kieselsäureglas und Quarz. "Tonindustrie-Zeitung" 1957, Nr.13/14.S.241.

91. Дилакторский Н.Л. К вопросу о методике термического анализа /Работа с блоками новой конструкции/. Труды четвертого совещания по экспериментальной минералогии и петрографии. Вып.II, 1953, стр.38.

92. Хинт И.А., Тоомель Х. Опыты рентгенографического и термографического анализа. Институт строительства и строительных материалов АН ЭССР. Отчет исследовательской работы, Таллин, 1956.

93. Хинт И., Тоомель Х., Эскуссон К. Изучение растворимости размолотых песков. Институт С и СМ АН

ЭССР. Отчет исследовательской работы.Таллин, 1956.

94. Hitchen C.S., A.method for the experimental investigation of hydrothermal solutions,with notes on its applications to the solubiliti of silica.Inst.Min.Met.Bull. 44-th Session 1936, p.255.

95. Хинт И.,Рюютель В. Изучение процессов, образующихся в известково-песчаных изделиях при запаривании. Отчет исследовательской работы Института строительства и строительных материалов АН Эст.ССР и Опытного завода, Таллин, 1953. Рукопись.

96. Mehrmaliges Härten von Kalksandsteinen. "Tonindustrie-Zeitung" 1912, Nr.66,S.911.

97. "Tonindustrie-Zeitung" 1934,Nr.6,S.68.

98. Gunzelmann R. Eine Untersuchung des Eiflusses von Härtedruck, Härtezeit und CaO Gehalt bei der Herstellung von Kalksandsteinen bei Drücken von 8 bis 40 atü. "Tonindustrie-Zeitung" 1956, Nr.1/2, S.1.

99. Albert J. Möglichkeiten zur Güteverbesserung von Kalksandsteinen. "Silikat-Technik" 1955, Nr.2,S.78.

100. Бутт Ю.М.,Кржеминский С.А., Рогачева О.И. Интенсификация процесса автоклавного твердения силикатных материалов на основе извести путем повышения давления насыщенного пара при водотепловой обработке. Сб.трудов "РОСНИИМС"а 1953, № 4, стр.139.

101. Кржеминский С.А. К вопросу о динамике процесса автоклавного твердения силикатных материалов на основе извести. Сборник трудов РОСНИИМС"а 1953, № 5, стр.125.

I02. Кржеминский С.А. Исследование динамики процесса автоклавного твердения силикатных материалов на основе извести.
Сб.трудов РОСНИИМС"а, I954,№ 7, стр.73.

I03. Бутт Ю.М.,Паримбетов Б. Исследование процесса автоклавного твердения известково-песчаных материалов. Сб.трудов РОСНИИМС"а, I954, № 8, стр.4I.

I04. Кржеминский С.А. Исследование процесса автоклавного твердения известково-кремнеземистых материалов. Сб.трудов РОСНИИМС"а I955,№ 9, стр.II7.

I05. Pohl G. Einige Untersuchungen über Härtedruck und Härtezeit in der Kalksandsteinindustrie. "Zement-Kalk-Gips" I957, Nr.9, S.354.

I06. Хавкин Л.И., Фурман Р.В. К динамике твердения известково-глиняных изделий в автоклавах. Сб.трудов РОСНИИМС"а I957, № I8, стр.23.

I07. Будников П.П., Петровых Н.В. Влияние дисперсности массы и температуры гидротермальной обработки на процесс формования и свойства силикатного строительного материала.
Труды Московского ордена Ленина Химико-Технологического Института им.Д.И.Менделеева. Вып.XXIУ. Промстройиздат, М., I957.

I08. Хинт И.А. Образование прочности известково-песчаного монолита во время запаривания. Изв.АН Эст. ССР, Сер.техн.и физ.-мат.наук № 4, I958.

I09. Киреенко И.А. Проектирование состава бетона без учета цементного отношения. Гос.изд.-во техн. лит.Украины. Киев, I950.

IIO. Мощанский И.А. Плотность и стойкость бетонов. Госстройиздат, М., I95I.

III. Скрамтаев Б.Г., Попов Н.А. и др. Строительные материалы. Промстройиздат, М., I952.

II2. Henglein F.A. Makromolekulare Chemie 1951, Nr.6, S.71.

II3. Burchartz. Die Prüfung und Eigenschaften der Kalksandsteine. Verlag J.Springer. Berlin, 1908.

II4. Куколев Г.В. Химия кремния и физическая химия силикатов. Промстройиздат, М., I95I.

II5. Backmann A. Über die Grundbedingungen der Geschmeidigkeit des Baukalkes. "Zement-Kalk-Gips", 1953, Nr.2, S.37.

II6. Юнг В.Н. Основы технологии вяжущих веществ. Государственное изд-во литературы по строительным материалам. М., I95I.

II7. Лебедева Д.А. Определение свободной окиси кальция в портланд-цементных клинкерах."Цемент" I948 № I, стр.I6.

II8. Sliepcewich C.M.,Gildart D.L.,Katz. Crystals from Portland Cement Hydration. Ind. Eng.Chem.1943, Nr.11, 1178.

II9. Будников П.П., Кравченко М.В. Информационные сообщения Научно-исследовательского института цемента. I950, № 5, стр.I.

I20. Kühl H. Die Erhärtungstheorie im Wandel der Zeiten. "Zement-Kalk-Gips",1958,Nr.12,S.525.

I2I. Hayden K. Das Erstarren des Portlandzementes. "Zement-Kalk-Gips" 1927, Nr.1,S.16.

I22. Журавлев В.Ф. Химия вяжущих веществ.Госхимиздат, I95I.

I23. Stöber W. Adsorbtioneigenschaften und Ober-

flächenstruktur von Quarzpulvern."Kolloidz." 1956, Nr.1, S.17; **смотри также:** "Tonindustrie-zeitung" 1957, Nr.9/10, S.174.

124. Rodt V. Zum Erhärtungsproblem der Silikatmörtel. "Tonindustrie-Zeitung" 1937, Nr.33,S.371.

125. Dawihl W. Über den Härtungsvorgang beim Kalksandstein. "Tonindustrie-Zeitung" 1933,Nr.22, S.266.

126. Seifert H., Buhl R.,Seifert K. Feinstrukturelle Überlegungen zum Adsorbtionsvorgange an Quarzgrenzflächen. "Kolloidz."1955,Nr.3,S.146. **смотри также:** "Tonindustrie-Zeitung" 1957, Nr.17/18, S.366.

127. Hedvall J.A. Sintering and Reactivity of Solids. "Ceramic Age"65, 1955, Nr.2, p.13. **смотри также:**"Tonindustrie-Zeitung" 1957, Nr.7/8, S.128.

128. Walker R.F. Mechanism of Material Transport during Sintering. "J.Amer.Ceram.Soc."38,1955; Nr.6,p.187; **смотри также:** "Tonindustrie-Zeitung" 1957, Nr.7/8, S.128.

129. Kalousek C.L., Logindice I.S., Dodson V.H. Studies on the limerich crystalline solid phase in the system lime-silica-water. "J.Amer.Ceram. Soc."37, 1954, Nr.1, p.7-13. **Смотри также:** "Tonindustrie-Zeitung" 1955, Nr.1/2, S.12.

130. Weiss A. Zur Kenntnis der faserigen Siliciumdioxyd-Modifikationen. Zs.anorg.Chem.1954, Nr.1/2,S.59; **смотри также:** "Tonindustrie-Zeitung" 1955, Nr.7/8, S.114.

131. **Хинт И.,Тоомель Х. Применение электронного микроскопа в исследовании компонентов известково-песчаных смесей и автоклавных изделий из них. Институт СиСМ АН ЭССР.Таллин, 1956.Отчет исследовательской работы.Рукопись.**

неорганических частей сланце-кукермита. ИССМ АН ЭССР. Эст.Госиздат, 1955.

168. Хинт И., Рейман В, Киппер Х. Выяснение возможности применения золы пылевидного горючего сланца в производстве строительных деталей при дезинтеграторном способе приготовления смеси. Отчет исслед.работы. Ин-т строительства и строительных материалов АН ЭССР и Опытного завода МПСМ ЭССР, Таллин, 1951.Рукопись.

169. Хинт И.А.,Киппер Х., Возможность применения золы пылевидного горючего сланца в качестве заменителя извести на заводах силикатного кирпича, работающих по силосному способу /Павловский завод силикатного кирпича/. Институт строительства и архитектуры АН ЭССР, завод силикатного кирпича "Кварц". Отчет исследовательской работы . Таллин, 1951.

170. Хинт И., Киппер Х. Применение золы пылевидного горючего сланца в качестве вяжущего при гидротермической обработке. Отчеты исследовательских работ №№ 1,2,3 и 4. Институт строительства и архитектуры АН ЭССР, завод силикатного кирпича "Кварц". Рукопись. Отчет № 1 с 1950 г, остальные с 1951 г.

171. Хинт И. О песках, пригодных для производства силикальцитных изделий.-Бюллетень научно-технической информации Силикальцит № 1/2, Гос.научно-техн.комитет Совета Министров ЭССР. Опытный завод УПСМ Совнархоза ЭССР. Таллин,1959.

172. Кржеминский С.А.,Рогачева О.И. Исследования тонкодисперсных добавок и тонкости помола извести на свойства силикатного кирпича, изготовленного на основе чистой кальциевой и высокомагнезиальной извести. Сб.трудов РОСНИИМС"а, 1953,№ 3, стр.91.

173. Kosmann B. Kalk für Kalksandsteine. "Tonindustrie-Zeitung", 1914, Nr.63,S.1069.

174. Noch etwas vom Kalksandstein."Tonindustrie-Zeitung", 1900, Nr.139, S.1922.

175. Pohl G. Wird Quarz beim Löschen in der Kalksandsteinindustrie von Kalk angegriffen? "Tonindustrie-Zeitung" 1956, Nr.21/22,S.374.

176. Drakebusch W. Der Massensilo in der Kalksandsteinfabrik. "Tonindustrie-Zeitung"1911. Nr.97, S.1163.

177. Klehe Th. Die Homogenisierung der Zementrohmasse auf trockenem Wege. "Tonindustrie-Zeitung" 1920, Nr.70, S.1240.

178. Eine neue Kalklösch- und Mischtrommel, "Tonindustrie-Zeitung" 1928, S.1446.

179. Endell J. Über die Herstellung von Kalksandsteinen. "Zement-Kalk-Gips" 1953, 6, Nr.11, S.406.

180. Reich H.F. Über die Mischung fester Komponenten. "Tonindustrie-Zeitung" 1957, Nr.1/2,S.6.

181. Ein neues Aufbereitungsverfahren. "Tonindustrie-Zeitung" 1954, Nr.7/8, S.120.

182. Endell J. Mischen in der Kalksandsteinindustrie, "Tonindustrie-Zeitung" 1955, Nr.11/12. S.167.

183. Хавкин Л.М. Свойства известково-глиняных смесей в зависимости от начальной влажности глины и длительности смешивания. Сб.трудов РОСНИИМС"а, 1954, № 7, стр.63.

149. Rothfuchs G. "Zement", Nr.24,1935, S.8.

150. Кржеминский С.А., Рогачева О.И. Сравнительная эффективность различных тонкодисперсных добавок и степени уплотнения известково-кремнеземистых материалов автоклавного твердения. Сб.трудов РОСНИИМС"а, 1956, № 10.

151. Донской В.Э. Получение силикатных изделий из прибрежного песка. Сб.трудов РОСНИИМС"а, 1956, № 12.

152. Хинт И.А. Влияние диатомита на прочность силикальцитной массы. Центральная научно-исследовательская лаборатория МНСМ Эст.ССР. Отчет исследовательской работы. Рукопись. Таллин, 1951. На эстонском языке.

153. Herstellung von Kalksandsteinen. "Tonindustrie-Zeitung" 1901, Nr.106, S.1712.

154. Фурман Р.В., Хавкин Л.М. Влияние различных добавок и местных красителей на качество силикатного кирпича. Сб.трудов РОСНИИМС"а 1953, № 5, стр.165.

155. Kalksandsteine aus gipshaltigem Sand. Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium für Tonindustrie (Berlin) "Tonindustrie-Zeitung",1912, Nr.126, S.1686.

156. Бутт Ю.М.,Паримбетов Б. Влияние двухводного гипса на свойства известково-глиняных материалов гидротермального твердения. Сб.трудов РОСНИИМС"а, 1955 № 10, стр.69.

157. Zucker als Zusatz für Kalksandsteine."Tonindustrie-Zeitung", 1933, Nr.57, S.664.

158. Verein der Kalksandsteinfabriken. Vorbericht über die erste Generalversammlung am 1.März 1901. "Tonindustrie-Zeitung" 1901,Nr.32,S.458.

159. Розенблит С.М. Производство силикатного кир-

пича. Изд.НКМП РСФСР. М.,-Л., 1938.

160.Гвоздарев И.П. Производство силикатного кирпича. Промстройиздат, М., 1951.

161.Хинт И.А., Киппер Х.,Рейманн В., Кэстнер И., Рюютель В. Изготовление силикатной массы дезинтеграторным способом и исследования свойств силикатных изделий. Институт С и А АН ЭССР, завод силикатного кирпича "Кварц". Отчет исследовательской работы. Рукопись. Таллин, 1951.

162.Хинт И.А., Лийв Л., Вопросы технологии изготовления из дезинтегрированной известково-песчаной смеси облицовочных плит, плиток для полов и архитектурных деталей и возможности улучшения свойств поверхности силикальцитных изделий. Опытный цех завода силикатного кирпича "Кварц", Институт СиСМ АН ЭССР. Отчет исследовательской работы.Рукопись. Таллин, 1952.

163.Хинт И.А., Ванаселья Л., Райдна В.,Нымкюла Э., Рейман В. Исследование вопроса усовершенствования технологии производства силикальцитных изделий / на эстонском языке/. Опытный цех завода силикатного кирпича "Кварц", Институт СиСМ АН ЭССР. Отчет исследовательскрй работы.Рукопись. Таллин, 1953.

164.Kennedy G.C. "Economic Geology" 1950,Nr.54,p.629.

165.Glasenapp M. Dolomitkalk für die Herstellung von Kalksandsteinen. "Tonindustrie-Zeitung" 1901, Nr.49, S.761.

166. Mach F.,Herrmann H. Zs.analyt.Chem.1931,Nr.84, S.1.

167 Хинт И.А. Производство строительного камня из сланцевой золы и песка. Труды 2-го совещания по расширению использования в строительстве

I32. Отт Р. Исследование коррозии силикальцита. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Таллин,1955. Рукопись / на эстонском языке/.

I33. Хинт И.А. О методе определения удобообрабатываемости известково-песчаных смесей. Журнал "Строительные материалы" I958, № 7.

I34. Бонштедт-Куплецкая Э.Н. Определение удельного веса минералов. Изд.АН СССР, М.,I95I.

I35. Kalksandsteine und Kohlensäure. "Tonindustrie-Zeitung" 1934, Nr.56, S.676.

I36. Хавкин Л.М. Исследование изменения прочности силикатного кирпича после запаривания и методика ускоренного повышения прочности кирпича до I5-дневной. Сб.трудов РОСНИИМС"а I954,№ 8, стр.9I.

I37. Krieger B. Kalksandstein-Formlinge."Tonindustrie-Zeitung" 1931, Nr.83, S.1162.

I38. "Tonindustrie-Zeitung" 1907,Nr.87; 1909,Nr.121.

I39. Бутт Ю.М. Влияние кристаллических затравок на скорость твердения и прочность известково-силикатных материалов при различных режимах автоклавной обработки. Сб.трудов РОСНИИМС"а I954,№ 6, стр.89.

I40. Кржеминский С.А. Оптимальные режимы автоклавной обработки известково-кремнеземистых материалов при минимальном расходе извести. Сб.трудов РОСНИИМС"а I954, № 7, стр.I03.

I4I. Кржеминский С.А. Исследование влияния содержания извести в сырьевой смеси и дисперсности песка на прочность известково-кремнеземистых материалов автоклавного твердения. Сб.трудов РОСНИИМС"а I955, № 9, стр.225.

I42. Рейман В., Хинт И. Разработка технологии и определение техно-экономических показателей армированных перемычек, плит междуэтажных перекрытий, балок и лестничных ступеней из известково-песчаных смесей, приготовленных в дезинтеграторе. Институт строительства и архитектуры АН Эст.ССР, Опытный цех завода "Кварц". Отчет исследовательской работы. Рукопись. Таллин, I952.

I43. Хавкин Л.М., Левин С.Н. Влияние удельной поверхности компонентов шихты и объемного веса прессованных силикатных изделий на их прочность. Сб.трудов РОСНИИМС"а I954, № 8, стр.6I.

I44. Кржеминский С.А., Рогачева О.И. Исследование зависимости прочности известково-кремнеземистых материалов от их объемного веса и уточнение методики подбора состава смеси. Сб.трудов РОСНИИМС"а I955, № 9, стр.I59.

I45. Хинт И., Эскуссон К.,Тоомель Х. Продолжение исследования по выяснению зависимости изменения количества растворимого кремнезема и связанной окиси кальция от различных факторов, определяющих прочность монолита. Отчет исследовательской работы Института СиСМ АН ЭССР. Рукопись. Таллин, I956.

I46. Кржеминский С.А., Рогачева О.И., Ускорение твердения и повышение прочности силикатных материалов на основе извести. Сб:трудов РОСНИИМС"а,М., I952, № I.

I47. Graf O., Gasbeton, Schaumbeton, Leichtbeton. Stuttgart, K.Wittwer. 1949.

148. Ippach H. Studien zur Frage der Kalksandleichtsteine "Tonindustrie-Zeitung" 1936,Nr.97,S.1198; Nr.94, S.1157.

Ротапринт БТИ СНХ ЭССР. МВ-00383. У 1962. 1321. 1000.

XI A
A-9595