

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

---

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Пензенский государственный университет  
архитектуры и строительства»

Н.И. Макридин, И.Н. Максимова

## **ИСКУССТВЕННЫЕ ПОРИСТЫЕ ЗАПОЛНИТЕЛИ И ЛЕГКИЕ БЕТОНЫ**

Рекомендовано Редсоветом университета  
в качестве учебного пособия для студентов,  
обучающихся по направлению подготовки 270800.62 «Строительство»,  
профиль «Производство строительных материалов,  
изделий и конструкций»

Пенза 2013

УДК 66.041.9.666.972.12

ББК 30.36+38.626.1я73

М17

Рецензенты: доктор технических наук, профессор,  
зав. кафедрой «Кадастр недвижимости и  
право» О.В. Тараканов (ПГУАС);  
кандидат технических наук, заместитель  
директора по качеству ООО «Строительные материалы» В.Ю. Нестеров

**Макридин Н.И.**

М17 Искусственные пористые заполнители и легкие бетоны:  
учеб. пособие / Н.И. Макридин, И.Н. Максимова. – Пенза:  
ПГУАС, 2013. – 324 с.

Рассмотрены основы материаловедения пористых заполнителей и легких бетонов – состав, структура, свойства материалов. На основе обобщения информации и результатов собственных исследований изложены технологии получения этих материалов с заданными свойствами.

Учебное пособие предназначено для бакалавров и магистрантов, обучающихся по направлению 270800.62 «Строительство», а также может быть полезно научным сотрудникам, аспирантам, преподавателям учебных заведений и инженерно-техническим работникам предприятий строительной индустрии.

© Пензенский государственный университет  
архитектуры и строительства, 2013

© Макридин Н.И., Максимова И.Н., 2013

## ВВЕДЕНИЕ

Развитие мирового строительства неразрывно связано с нарастающей тенденцией применения строительных материалов и конструкций, обеспечивающих значительное снижение массы зданий и сооружений. Одно из ведущих мест здесь принадлежит легким бетонам, которые, в свою очередь, могут успешно развиваться только при наличии достаточно развитой и совершенной сырьевой базы, включая пористые заполнители.

Традиционным пористым заполнителем для России является керамзитовый гравий. Несмотря на существенное уменьшение выпуска, он продолжает занимать в России ведущее место среди пористых заполнителей. Между тем в ведущих зарубежных странах уже с середины 70-х годов прошлого века строительство керамзитовых предприятий прекращено. Но продолжают строить предприятия пористых заполнителей, в качестве исходного сырья использующих различные отходы промышленности, в том числе доменные шлаки, золошлаковые отходы тепловых электростанций, отходы угледобычи и углеобогащения. Это позволяет не только улучшить экологическую обстановку путем утилизации отходов производства и сокращения земельных угодий на разработку карьеров и складирование отходов, но в ряде случаев существенно повысить эффективность производства пористого заполнителя за счет сокращения расхода топлива.

В табл. 1 приведен объем выпуска пористых заполнителей в последние годы существования Советского Союза по данным Госкомстата СССР и в России.

Т а б л и ц а 1

Выпуск пористых заполнителей в СССР и России

Заполнитель	Всего в СССР, тыс. м <sup>3</sup>			Всего в России, тыс. м <sup>3</sup>			
	1985 г.	1989 г.	1990 г.	1985 г.	1989 г.	1990 г.	2007 г.
Все пористые заполнители,	44103	52248	49610	22636	27768	26164	9020
в том числе:							
природные	7008	7145	7512	600	600	550	260
искусственные							
в том числе:	37006	45001	42000	22636	27768	26164	8760
керамзит	30945	394124	36763	19138	24019	22892	7700
шунгизит	791	951	867	791	951	867	–
аглопорит	801	883	870	227	240	233	–
перлит	2215	2414	2089	1509	1558	1303	450
шлаковая пемза	1987	1073	963	830	850	728	460
зольный гравий	43	24	24	43	24	24	30
зольный аглопоритовый гравий	102	173	193	–	–	–	–
термолит	36	24	17	36	24	17	20
Прочие	88	102	98	88	102	98	100

Максимальный выпуск пористых заполнителей достигнут в 1989 г. Всего в СССР в том году было произведено 52,25 млн м<sup>3</sup> заполнителей, в России – 27,7 млн м<sup>3</sup>, в том числе – 24 млн м<sup>3</sup> керамзита. С 1990 г. происходит снижение выпуска пористых заполнителей, вначале медленными темпами, начиная с 1996 г. – ускоренными. Примерная структура применения пористых заполнителей в различных сферах народного хозяйства в 80-х гг. и в настоящее время приведена в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Структура выпуска и применения пористых заполнителей в России

Область применения	Объем применения, %	
	80-е гг.	2000-е гг.
Теплоизоляционные засыпки	18-22	35-45
Легкие бетоны, в том числе:	78-80	40-60
стеновые панели	36-38	5-10
стеновые блоки	23-25	10-15
перегородочные плиты	8-10	10-15
монолитные конструкции	0,2-0,4	5-10
легкобетонные армированные изделия	11-13	10-15
Прочие сферы народного хозяйства	0,4-0,6	5-10

Почти 65-70 % выпуска заполнителей в 80-е годы уходило на изготовление однослойных ограждающих конструкций: панелей, блоков толщиной 40-60 см с термическим сопротивлением 0,9-1,5 (м<sup>2</sup>·°С)/Вт. После выхода Постановления Совета Министров России №18-81 от 11.08.1995 г. «Об изменении № 3 СНиП II-3-79 «Строительная теплотехника», направленного на повышение уровня тепловой защиты зданий, положение дел с использованием пористых заполнителей и легких бетонов в строительстве резко изменилось. С 1996 г. жилые и общественные здания строят с использованием в качестве ограждающих конструкций трехслойных стеновых панелей с так называемыми «эффективными» утеплителями и наружными слоями из армированного тяжелого или конструкционного легкого бетонов. Широко применяют сложные стеновые конструкции с применением кирпича и эффективных утеплителей. Потребность в легких бетонах и пористых заполнителях, как стеновых материалах, резко падает. В настоящее время их производят не более 30 % от выпуска 1989 г.

Авторы настоящего пособия полагают, что современный уровень развития легкобетонного строительства и связанный с ним уровень производства пористых заполнителей не отражают «строительные» и

прочие возможности этих материалов. Пористым заполнителям и легким бетонам на их основе уготована более весомая роль в строительном деле будущего.

Последние учебные пособия по легким бетонам и пористым заполнителям, которые могли использовать учащиеся и инженерно-технические работники, интересующиеся проблемами производства и применения этих материалов, были изданы в 70-80-х годах прошлого столетия. За последние 25-30 лет наука и техника пополнились новыми данными о легких бетонах и пористых заполнителях. Авторы настоящего пособия считают себя учениками и продолжателями основателей отечественной школы легкобетонного строительства, к которым, в первую очередь, нужно отнести Н.А. Попова, М.З. Симонова, И.А. Иванова, Г.А. Бужевича, В.Г. Довжика, С.П. Онацкого, М.И. Рогового и многих других, на монографиях, учебниках и учебных пособиях которых воспитывалось не одно поколение инженерно-технических работников. В настоящем учебном пособии авторы старались сохранить накопленный фундамент знаний о легких бетонах и пористых заполнителях, а также попытались дополнить его результатами собственных исследований и обобщениями исследований других авторов, выполненных в указанный период.

Учебное пособие состоит из введения и пяти глав.

Во введении обоснована актуальность применения строительных материалов и конструкций, обеспечивающих значительное снижение массы конструкций зданий и сооружений.

В первой главе представлены общие сведения о пористых заполнителях и легких бетонах; дана краткая история и перспективы развития пористых заполнителей и легких бетонов.

Во второй главе описана сырьевая база для пористых заполнителей и легких бетонов как из природного, так и техногенного сырья.

Третья глава посвящена технологии пористых заполнителей, в которой дана подробная технология переработки твердых сырьевых материалов, формования сырцовых гранул с рассмотрением элементов теории, сушка, обжиг и охлаждение гранул.

В четвертой главе рассматриваются структура кристаллической и аморфной фаз искусственных пористых заполнителей, дается представление о формировании пористой структуры и свойств пористых заполнителей как отдельных зерен, так и их совокупности.

Пятая глава посвящена формированию структуры цементного камня и легких бетонов как двух пористых взаимодействующих систем; приводятся физические, деформативные, теплотехнические и эксплуатационные свойства легкого бетона. Достаточно подробно рас-

сматривается структура легкого бетона конструкционного назначения с изучением напряженно-деформированного состояния структуры бетона и исследованием прочностных, деформативных и структурных изменений конструкционного легкого бетона на диаграмме его нагружения.

По мнению авторов, несмотря на спад объемов выпуска легкобетонных изделий, в перспективе отрасль будет развиваться. В пособии названы основные причины неизбежности данного процесса.

Материал пособия написан преимущественно по результатам исследований, выполненных авторами, с привлечением результатов исследований других авторов, монографии которых приведены в библиографическом списке.

# 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПОРИСТЫХ ЗАПОЛНИТЕЛЯХ И ЛЕГКИХ БЕТОНАХ

## 1.1. Классификация пористых заполнителей

Согласно действующим стандартам, наименование которых приведено в конце настоящего раздела, пористыми заполнителями называют сыпучие зернистые материалы с насыпной плотностью не более  $1200 \text{ кг/м}^3$  при крупности зерен до 5 мм и не более  $1000 \text{ кг/м}^3$  при крупности зерен 5-40 мм. Основное назначение пористых заполнителей – быть компонентами легких бетонов, в которых они занимают до 80 % объема. По происхождению заполнители подразделяют на природные (вулканические и осадочные) и искусственные (специально изготавливаемые и отходы промышленности).

К природным пористым заполнителям вулканического происхождения относятся: пемза – пористая сыпучая порода губчатого или волокнистого строения от серовато-белого до коричневого цвета, представленная в основном кислым вулканическим стеклом; вулканический шлак – сыпучая порода ноздреватого или губчатого строения от красного до черного цвета, состоящая из вулканического стекла основного состава; вулканический туф – мелкопористая порода, состоящая из сцементированного вулканического стекла и пепла.

К заполнителям из отходов промышленности относятся: пористые металлургические шлаки, образующиеся в результате естественного охлаждения в отвалах; топливные шлаки, получаемые при кусковом (слоевом) или пылевидном сжигании углей или при их газификации; грубодисперсные золы-уносы или золошлаковые смеси ТЭС; керамический бой – пористые кусковые материалы, получаемые дроблением боя кирпича и других пористых керамических изделий.

К искусственным, специально изготавливаемым, пористым заполнителям относятся:

*керамзит* (в виде гравия, щебня и песка) и его разновидности (шунгизит, зольный гравий, глинозольный керамзит, стеклозит, шлакозит, термолит), получаемые обжигом со вспучиванием во вращающейся печи гранул (зерен) из глин, глинистых сланцев, в том числе шунгитсодержащих, кремнеземистых опаловых пород, золы-уноса или золошлаковой смеси ТЭС, боя стекла и др.;

*аглопорит* – сыпучий пористый материал щебне- или гравиеподобной формы, продукт контактного спекания на решетках агломерационных машин подготовленных гранул (зерен) песчано-глинистых пород, трепелов и других алюмосиликатных материалов, а также

глинистых углесодержащих пород (отходы от обогащения углей) или золы-уноса ТЭС от пылевидного сжигания углей;

*шлаковая пемза* – пористый кусковой материал щебнеподобной или округлой формы, получаемая поризацией расплава шлака металлургического и химического производств;

*гранулированный шлак* – пористый мелкозернистый материал, производимый путем быстрого охлаждения расплава шлаков металлургического и химического производств;

*вспученный перлитовый щебень и песок* – пористый материал, получаемый обжигом со вспучиванием подготовленных зерен из вулканических водосодержащих пород (перлита, обсидиана и других водосодержащих вулканических стекол) во вращающейся печи или в печи кипящего слоя;

*вспученный вермикулит*, получаемый обжигом зерен, подготовленных из природных гидратированных слюд.

Пористые щебень и песок из горных пород, отходов промышленности и специально изготовленных заполнителей получают рассевом после предварительного дробления.

Пористые заполнители классифицируют по следующим физико-техническим свойствам. По форме и характеру зерен различают гравиеподобные (гравий) и щебнеподобные (щебень) крупные заполнители. Гравиеподобные характеризуются округлой формой и не подвергаются дроблению после термической обработки. Щебнеподобные получают главным образом дроблением исходного природного сырья или термически обработанного материала; они имеют угловатую (неправильную) форму и шероховатую (ноздреватую) поверхность.

По крупности зерен заполнители делят на фракции, мм:

Песок:

мелкий ..... до 1,2

крупный ..... от 1,2 до 5

нефракционированный ..... до 5

Щебень или гравий ..... от 5 до 10 мм

» 10 » 20 »

» 20 » 40 »

По насыпной плотности ( $\text{кг}/\text{м}^3$ ) щебень, гравий и песок, высушенные до постоянной массы, делят на марки – 50, 100, 150, 200, 250, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 1000, 1200, 1400.

По прочности крупные пористые заполнители делят на марки – П15, П25, П35, П50, П75, П100, П125, П150, П200, П250, П300, П350, П400. Под маркой по прочности понимается прочность при сжатии кубика, выпиленного из гранулы заполнителя (если это возможно). На



практике прочность при сжатии пористого заполнителя определяют испытанием его в бетонах, сущность которого состоит в сравнении прочности бетонов на испытуемом заполнителе с прочностью растворной составляющей бетонов. Существует несколько методов испытания заполнителя в бетоне. Опишем один из них, применяемый при определении марки пористого заполнителя по прочности фракции 5-10 или 10-20 мм.

По стандартным методикам определяют среднюю плотность зерен испытуемого заполнителя в цементном тесте,  $\rho_{\text{кз}}$ , его водопоглощение за один час,  $W_{\text{погл}}$ , и прочность заполнителя при сдавливании в металлическом стакане (цилиндре),  $R_{\text{ц}}$ . Готовят бетонную смесь следующего состава: расход цемента  $\text{Ц} = 4$  кг; расход кварцевого песка  $\text{П} = 6$  кг; расход крупного пористого заполнителя  $K = 3,5\rho_{\text{кз}}$  кг; расход воды  $V = 0,35\text{Ц} + W_{\text{погл}}K/100$ .

Высыпают высушенные до постоянной массы материалы на предварительно протертый влажной тканью противень и тщательно перемешивают вручную мастерком, приливают воду порциями и вновь тщательно перемешивают в течение 5 минут. Проверяют подвижность бетонной смеси, которая должна быть не меньше 2-4 см, в противном случае добавляют воду. Через 20 минут после приготовления бетонной смеси из части смеси формируют образцы – три образца размером 10×10×10 мм. Из оставшейся части отсеивают раствор на сите с ячейками 5 мм. Отсев производят на вибростоле, сетку предварительно протирают влажной тканью. Из отсеянного раствора также формируют три куба с ребром 10 мм. Формы, в которых формируют образцы, предварительно взвешивают. После вибрирования смеси формы с бетоном и раствором вновь взвешивают, вычисляют плотность бетонной и растворной смесей и уточняют фактические расходы материалов, в том числе фактическую концентрацию крупного заполнителя в бетоне,  $\varphi_{\text{к}}$ , которая не должна сильно отличаться от величины 0,35 – более чем на  $\pm 0,02$ .

Формы с образцами закрывают влажной тканью, выдерживают не менее 6 часов, затем пропаривают в лабораторной пропарочной камере при  $t = (85 \pm 2)$  °С по режиму 4 + 4 + 16 (подъем температуры, выдержка при  $t = (85 \pm 2)$  °С, остывание). После извлечения из камеры образцы выдерживают в течение 4 часов на воздухе и испытывают с определением прочности бетона и раствора. По результатам испытаний с помощью номограммы (рис. 1.1) определяют марку по прочности пористого заполнителя.

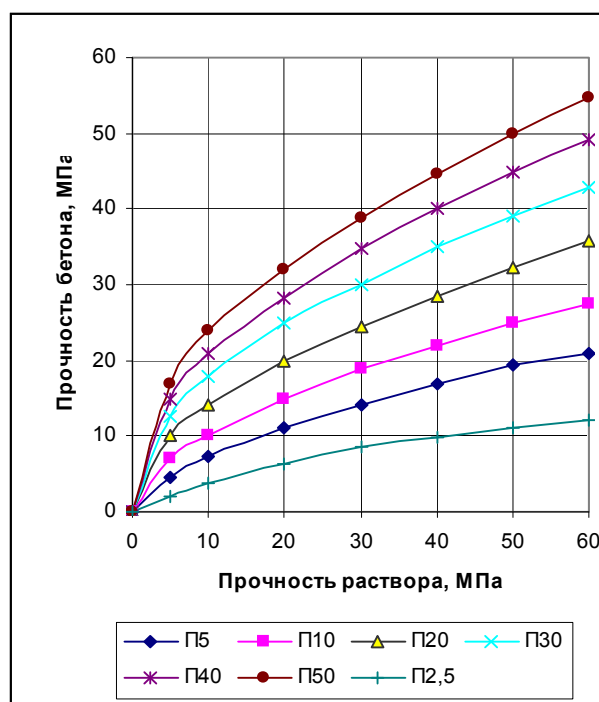


Рис. 1.1. Номограмма для определения марочной прочности заполнителя по прочности

В табл. 1.1 приведено соотношение между маркой заполнителя по прочности и прочностью заполнителя при сдавливании в цилиндре.

Т а б л и ц а 1.1

Соотношение между маркой пористого заполнителя по прочности и прочностью при сдавливании в цилиндре (ГОСТ 9757-90)

Марка по проч-ности	Прочность при сдавливании в цилиндре, МПа				
	керамзитового гравия и его аналогов	керамзитового щебня и его аналогов	аглопоритового и шлакового		шлако-пемзового щебня
			гравия	щебня	
П15	До 0,5	-	-	До 0,3	До 0,2
П25	Св.0,5 до 0,7	-	-	Св.0,3 до 0,4	Св.0,2 до 0,3
П35	Св.0,7 до 1,0	Св.0,5 до 0,6	-	Св.0,5 до 0,5	Св.0,3 до 0,4
П50	Св.1,0 до 1,5	Св.0,6 до 0,8	Св.0,7 до 1,0	Св.0,5 до 0,6	Св.0,4 до 0,5
П75	Св.1,5 до 2,0	Св.0,8 до 1,2	Св.1,0 до 1,2	Св.0,6 до 0,7	Св.0,5 до 0,6
П100	Св.2,0 до 2,5	Св.1,2 до 2,0	Св.1,2 до 1,2	Св.0,7 до 0,8	Св.0,6 до 0,8
П125	Св.2,5 до 3,3	Св.1,6 до 2,5	Св.1,5 до 1,7	Св.0,8 до 0,9	Св.0,8 до 1,1
П150	Св.3,3 до 4,5	Св.2,0 до 3,3	Св.1,7 до 2,0	Св.0,9 до 1,0	Св.1,1 до 1,4
П200	Св.4,5 до 5,5	Св.3,0 до 4,5	Св.2,0 до 2,5	Св.1,0 до 1,2	Св.1,4 до 1,8
П250	Св.5,5 до 6,5	Св.4,0 до 5,5	Св.2,5 до 3,0	Св.1,2 до 1,4	Св.1,8 до 2,2
П300	Св.6,5 до 8,0	Св.5,0 до 6,5	Св.3,0 до 3,5	Св.1,4 до 1,6	Св.2,2 до 2,7
П350	Св.8,0 до 10,0	Св.6,0 до 7,0	Св.3,5	Св.1,6	Св.2,7
П400	Св. 10,00	Св.6,0	-	-	-

Между маркой крупного заполнителя по насыпной плотности и маркой по прочности должно выдерживаться определенное соотношение, которое служит одним из признаков хорошего качества заполнителя, одним из признаков того, что в заполнителе отсутствуют аморфизованные, не перешедшие в расплав частицы. Это соотношение должно быть не ниже значений, указанных в табл. 1.2.

Т а б л и ц а 1.2

Соотношение между маркой пористого заполнителя по прочности и маркой по насыпной плотности

Марка по насыпной плотности	Марка по прочности, не менее				
	керамзитового гравия и его аналогов	шунгизитового гравия	аглопоритового		шлакопемзового щебня
			гравия	щебня	
250	П25	–	–	–	–
300	П35	–	–	–	–
350	П50	–	–	–	–
400	П50	–	П25	П25	П35
450	П75	–	П35	П35	П50
500	П100	П50	П50	П50	П50
600	П125	П75	П100	П75	П75
700	П150	П100	П150	П100	П100
800	П200	П150	П250	П150	–
900	П250	П200	П300	–	–

Пористые заполнители должны выдерживать испытание на морозостойкость, кипячение и силикатный распад. Потеря массы при прокаливании у аглопорита не должна превышать 3 %; содержание водорастворимых сернистых и сернокислых соединений в заполнителях, применяемых в армированных бетонах, не должно превышать 1 %. В керамзитовом песке и аглопорите плохо обожженные частицы могут присутствовать лишь в небольшом количестве – не более 3 и 5 % соответственно.

Для пористых заполнителей характерна высокая неоднородность состава и свойств. В одной пробе заполнителя могут содержаться зерна, значительно отличающиеся друг от друга плотностью и прочностью. Для керамзитового гравия и аглопорита типично повышение плотности и прочности зерен с уменьшением их размера. Поэтому пористые заполнители необходимо рассеивать на фракции еще и по этой причине.

При постановке на производство, а также периодически в процессе производства, должна проводиться радиационно-гигиеническая оценка

производимой продукции с определением содержания в заполнителе естественных радионуклидов  $A_{\text{эфф}}$ . Эта величина не должна превышать предельных значений для данных условий применения бетонов в строительстве (см. ГОСТ 30108-94).

Требования к пористым заполнителям изложены в следующих стандартах:

ГОСТ 9757-90 – керамзитовые гравий, щебень и песок дробленый и обжиговый, шунгизитовые гравий и песок, аглопоритовые гравий, щебень и песок, пористые щебень и песок из металлургического шлака (шлаковая пемза);

ГОСТ 3476-76 – шлаки доменные и электротермофосфорные гранулированные;

ГОСТ 10832-2009 – вспученные перлитовые щебень и песок;

ГОСТ 12865-67 – вспученный вермикулит;

ГОСТ 22263-76 – щебень и песок из пористых горных пород;

ГОСТ 25592-91 – смесь золошлаковая тепловых электростанций;

ГОСТ 26644-85 – щебень и песок шлаковые тепловых электростанций.

## 1.2. Классификация легких бетонов

*Легкими бетонами* называют искусственные каменные материалы, получаемые при затвердевании рационально подобранной шихты, состоящей из минерального или органического вяжущего, пористых заполнителей и воды (или специальных растворов). В необходимых случаях в указанную шихту вводят добавки, улучшающие те или иные свойства бетона. До затвердевания смесь вяжущего, пористых заполнителей и воды (растворов) называют бетонной смесью. Пористые заполнители применяют для снижения плотности и теплопроводности бетонов.

Легкие бетоны классифицируют по: основному назначению; виду крупного заполнителя и структуре.

**По основному назначению** различают следующие легкие бетоны: конструкционные, конструкционно-теплоизоляционные и специальные, к которым относят теплоизоляционные, жаростойкие, гидротехнические, химически стойкие и пр.

*Конструкционные легкие бетоны* выполняют, преимущественно, несущую функцию. Из них изготавливают несущие конструкции зданий и сооружений. Применение конструкционных легких бетонов особенно эффективно там, где большую долю в нагрузках на сооружение имеет собственный вес конструкций: в высотном строительстве,

возведении мостов, изготовлении оболочек для покрытия больших пролетов и пр. В ряде зарубежных стран высокопрочный керамзитобетон применяют для изготовления дорожных покрытий, особенно на наиболее ответственных участках дорог – на большепролетных мостах. При этом не только снижается нагрузка на несущие конструкции, но и повышается безопасность движения, поскольку увеличивается сцепления колес с дорожным покрытием.

*Конструкционно-теплоизоляционные легкие бетоны* применяют для изготовления ограждающих конструкций: стеновых панелей, блоков и камней, подвальных и чердачных перекрытий. Эти бетоны, помимо необходимой прочности, должны обладать хорошими теплоизолирующими свойствами.

*Теплоизоляционные легкие бетоны* выполняют преимущественно теплоизолирующую функцию в многослойных стеновых, чердачных и прочих конструкциях. Особенно высокой теплоизолирующей способностью отличаются крупнопористые легкие бетоны и получающий широкое развитие в последние годы полистиролбетон. При определенных условиях (при увеличении расхода цемента) полистиролбетон может применяться как конструкционно-теплоизоляционный материал.

*Жаростойкие легкие бетоны* – эффективный материал для изготовления конструктивных элементов тепловых агрегатов, работающих в условиях воздействия повышенных температур (200-1000 °С). Из жаростойких вермикулитобетона, керамзитобетона, аглопоритобетона, изготавливают ограждающие конструкции туннельных печей для обжига керамических материалов.

*Гидротехнический легкий бетон* применяется для возведения гидротехнических сооружений: плотин, водозаборных, водорегулирующих и прочих конструктивных элементов, работающих в условиях воздействия воды. Некоторые, построенные римлянами в начале нашей эры морские порталы из легких бетонов на природном туфе, эксплуатируются по настоящее время.

*Химически стойкими* называют бетоны, которые способны противостоять воздействию агрессивных сред.

**По виду крупного пористого заполнителя** бетоны подразделяют на керамзитобетон, шунгизитобетон, аглопоритобетон, шлакопемзобетон, перлитобетон, вермикулитобетон, термолитобетон, шлакозитобетон, стеклозитобетон, бетон на щебне из природных пористых пород, полистиролбетон.

В названии бетона присутствует название применяемого крупного заполнителя. Поскольку в России выпуск керамзита занимает львиную

долю, наибольшее применение в строительстве находит именно керамзитобетон.

**По характеру структуры** различают: плотные, поризованные и крупнопористые бетоны.

*Бетонами плотной (слитной) структуры* называют бетоны, в которых пространство между зернами заполнителя полностью занято затвердевшим вяжущим веществом. При этом пористость уплотненной бетонной смеси не должна превышать 3 %.

*Поризованными бетонами* называют бетоны, у которых пространство между крупными зернами заполнителя заполнено поризованным вяжущим веществом. Поризация вяжущего осуществляется специальными воздухововлекающими и пенообразующими добавками.

*Крупнопористыми бетонами* называют беспесчаные или малопесчаные бетоны, у которых пространство между зернами крупного заполнителя частично занято мелким заполнителем и затвердевшим вяжущим.

### 1.3. Краткая история развития

Природные пористые заполнители и легкие бетоны на их основе применяли в далекой древности. В Древнем Риме заполнители вулканического происхождения (пемза, туф, шлак) почти повсеместно использовали при возведении величественных зданий и акведуков. И хотя на морском побережье в изобилии можно было брать природные плотные песок и гравий, римляне охотно их игнорировали в пользу первых. Характерен пример строительства бетонной пристани в морском порту Коса в 273 г. до н.э. Для возведения этого сооружения, подвергающегося сильному воздействию морских волн, римские строители в 40 км от берега разрабатывали залежи вулканической породы и на мулах перевозили пористый заполнитель на стройку. Недалеко от Везувия (300 км от места строительства) римляне добывали и доставляли на кораблях вулканический пепел, который смешивали с известковым раствором, чтобы строить морские бетонные сооружения.

До нас дошел рецепт легкого бетона для гидротехнических сооружений, предложенный Плинием Старшим (23-79 гг. н.э.): 1 ч. извести, 2 ч. пуццолана, 1 ч. толченого туфа, 5 ч. туфа в виде щебня. Гидротехнические сооружения из легкого бетона указанного состава строили в Римской империи в течение нескольких столетий, как уже отмечалось, некоторые из этих сооружений сохранились до настоящего времени. Кусковую пемзу в сочетании с известковым вяжущим в Древней Армении, в Иране, в Греции и на о. Крит применяли для изготовления

стен храмов и больших зданий. Многие из этих зданий также сохранились до нашего времени.

Лёгкий бетон с природным пористым заполнителем (или, как называют его европейцы, бетон низкой плотности) сослужил хорошую службу древним, и продолжает использоваться по сей день на восточных средиземноморских островах, на восточном побережье России и в Австралии. В XIX в. для изготовления стен жилых зданий повсеместно начинают применять бетоны на топливных и доменных шлаках.

В 1997 г. Европейский комитет по бетону (СЕВ) и Международная Федерация по Преднапряженному Железобетону (FIP) выпустили обстоятельный обзор производства пористых заполнителей и лёгких бетонов, послуживший базой отсчета для прогнозирования будущего роста отрасли. Эта информация была обновлена через пять лет. Ниже представлен реферат обзорной информации производства и применения по странам мира пористых заполнителей и лёгких бетонов, составленный Т.У. Бремнером (Канада) и В.Н. Ярмаковским (Россия) по состоянию на 01.12.08 г. на основании анализа литературных источников, рекомендаций Европейского комитета по бетону, а также результатов опроса различных крупных строительных компаний.

### 1.3.1. Развитие отрасли за рубежом

В США информацию представил институт вспученного сланца, глины и кремнистого сланца (ESCSI).

Первые опыты по вспучиванию глинистых сланцев (1904 г.) выполнил американец Стефан Хайд. В 1916 г. он получил патент на производство пористых заполнителей путем обжига глинистых сланцев во вращающихся печах. В том же году в США под Бермингемом была пущена первая в мире установка по получению пористого заполнителя из глинистых сланцев. В честь изобретателя заполнитель был назван хайдитом. Детальные исследования хайдита и бетонов на его основе, выполненные Национальным бюро стандартов, послужили основанием для строительства судов из легкого железобетона. В 1917 г. было спущено на воду судно из хайдитобетона под названием «Атланта». В течение 1918-1919 гг. в США построено 12 судов общей грузоподъемностью около 60000 т. Некоторые из судов в качестве барж для перевозки грузов ходили до второй мировой войны. Одно судно простояло на причале до конца 70-х годов. На конференции советских и американских специалистов по легким бетонам на пористых заполнителях, состоявшейся в 1982 г. в Москве, американские ученые демонстри-

ровали образцы-керны, выпиленные из тела оставшейся баржи. По заявлениям американских ученых, прочность бетона превышала 40 МПа.

Дальнейшее развитие производства керамзита в США сдерживалось действием патента, наступившим кризисом экономики, началом второй мировой войны. Только после 1946 г., когда закончился срок действия патента, началось интенсивное строительство заводов керамзита. Фирмы выпускают заполнители под разным названием: солит, роклит, эглайт, фатерлит и пр. В качестве сырья использовали преимущественно глинистые сланцы, а также некоторые отходы горнодобывающей промышленности, характеризующиеся сравнительно хорошей однородностью свойств. В 1973 г. в США насчитывалось около 200 предприятий, выпускающих пористые заполнители, в том числе 66 заводов, изготавливающих заполнитель во вращающихся печах. Всего в 1973 г. было произведено около 17 млн т заполнителей, в том числе типа керамзита – 12 млн т.

В 1974-1976 гг. энергетический кризис и возросшие требования к охране окружающей среды привели к закрытию ряда заводов (в основном мелких) и резкому уменьшению объемов выпуска пористых заполнителей. В 1980 г. оставшиеся 40 (из 200) предприятий изготовили 8 млн т заполнителей. В последующие годы в США и Канаде строят заводы пористых заполнители из отходов промышленности: зол и шлаков тепловых электростанций, отходов угледобычи и углеобогащения и пр. В 1994 г. на тепловой станции, расположенной на озере Мичиган недалеко от города Милуоки, пущена и работала несколько лет установка по получению пористого заполнителя из зол тепловой электростанции. Установка смонтирована непосредственно на территории электростанции. Заполнитель получали с насыпной плотностью 600-700 кг/м<sup>3</sup> и прочностью, достаточной для изготовления бетонов марок 400-500. Бетоны использовали в строительстве высотных домов для изготовления несущего каркаса и междуэтажных перекрытий.

В 2003 г. в США и Канаде пористых заполнителей на базе переработки вспученных глин и глинистых сланцев производилось 5,6 млн м<sup>3</sup>. 36 % продукции использовалось в производстве штучного стенового материала, 16 % – товарного бетона, 23 % – сборного и преднапряженного железобетона, 7 % – асфальтобетона, 3 % – в геотехническом строительстве и 15 % – на другие нужды. Это соотношение оставалось практически неизменным последние десятилетия, что указывает на важность области производства стеновых элементов из лёгких бетонов для строительства в США и Канаде. В то же время следует отметить, что крупный пористый заполнитель имеет довольно высокую



насыпную плотность –  $\rho_n = 500-700 \text{ кг/м}^3$ , что определяет его предназначение, в основном, для конструкционных лёгких бетонов.

На установках нескольких металлургических предприятий в США и Канаде производят заполнитель из вспученных и диспергированных доменных шлаков по технологии, разработанной фирмой «National Slag» (г. Хамилтон, пров. Онтарио). Объем производства такого заполнителя, называемого «pelletized slag», в США и Канаде составляет около 1 млн  $\text{м}^3$ . При этом большая часть продукции используется для производства штучных стеновых материалов. Кроме того, бетон на основе этого вида заполнителя используется последние два десятилетия в несущих стенах и преднапряжённых перекрытиях при строительстве высотных зданий, а также в пролётных строениях мостов.

В США несколько заводов производят заполнитель на основе холодно-связанной золы-уноса (безобжиговый зольный гравий).

В Западной Европе выпуск пористых заполнителей, подобных керамзиту, первой освоила Дания. В 1939 г. в Копенгагене была построена установка по производству пористого заполнителя из пластичных глин по способу, который был разработан и запатентован фирмой «Лека Франдинг и К°». Способ предусматривает тщательную переработку глин и обжиг сформованных гранул во вращающихся двухбарабанных печах. Первый барабан меньшего диаметра и большей длины частично входит во второй большего диаметра и меньшей длины. Гранулы в первом барабане высушиваются и подогреваются до температуры 300-500 °С, во втором барабане происходит их обжиг при температуре 1150-1250 °С в зависимости от свойств исходного сырья и применяемых добавок. В Дании построено несколько заводов; самый крупный находится в г. Хинге. Он оснащен пятью двухбарабанными печами. Общая мощность завода – 1,5 млн  $\text{м}^3/\text{год}$ .

Способ «Лека» получил широкую известность; в 50-60-х годах в Великобритании, Германии, Швеции, Финляндии и Нидерландах строят заводы по этому способу.

В 50-х годах прошлого столетия значительное внимание развитию промышленности пористых заполнителей уделяют в Германии. Первый завод керамзита по способу «Лека» здесь был построен в 1955 г. В 60-х гг. в Германии строят заводы по способу, запатентованному Германской фирмой «Лианор». По этому способу исходное сырье высушивают и измельчают до тонины, которой соответствует удельная поверхность порошка 2500-3500  $\text{см}^2/\text{г}$ . Далее порошок замачивают и гранулируют. Сушку и обжиг гранул ведут во вращающихся барабанах. С энергетической точки зрения порошковая технология приемлема только в случае использования сырья с небольшой влажностью.

Поэтому данный способ нашел применение при использовании сухарных глин, аргиллитов, глинистых сланцев и только в том случае, если исходное сырье отличается невысокой однородностью свойств. По способу фирмы «Лианор» построен завод в Испании. В северных провинциях Германии получил распространение пластический способ переработки сырья.

В 70-80-х гг. в Германии выдано большое количество патентов, защищающих различные способы обжига сырцовых гранул: обжиг на вибрирующей лотке, в фонтанирующем слое в вертикальных шахтных печах, в прямоточных вращающихся печах с большим диаметром барабана и т.д. Все эти способы предусматривают создание высокой скорости нагрева гранул, что, по мнению многих исследователей, в том числе и в нашей стране, увеличивает вспучиваемость гранул. Однако эти способы не получили развития. Практика показала, что для обжига заполнителей из алюмосиликатного сырья лучшим обжиговым агрегатом является вращающаяся печь, а самым экономичным, с теплотехнической точки зрения, – противоточный режим обжига заполнителей.

С 60-х гг. в странах Западной Европы все большее внимание начинают уделять вопросам получения пористых заполнителей из отходов промышленности. Основные причины – возрастающий дефицит энергетических и земельных ресурсов. В ряде случаев использование отходов позволяет повышать качество пористых заполнителей.

Первые заводы пористых заполнителей из отходов промышленности были построены в Великобритании в конце 50-х и начале 60-х гг. В Денби исходным сырьем служит углесодержащая сланцевая порода, в пригороде Лондона (фирма «Литаг») в качестве сырья используют золы тепловых электростанций. Обжиг подготовленной сырьевой шихты на указанных предприятиях производится на агломерационных ленточных машинах непрерывного действия. Заполнитель, получаемый спеканием на агломерационной решетке, принято называть аглопоритом.

В 60-х гг. установки аглопорита строят в Польше, где в качестве сырья применяют отходы углеобогатительных фабрик, в Чехословакии и в США, где используют золы тепловой электростанции. Очевидным достоинством технологии аглопорита является возможность использования практически любого алюмосиликатного сырья, с высоким начальным содержанием углерода.

Однако большинство специалистов признает, что качество аглопорита уступает качеству гранулированного заполнителя. Поэтому в 70-х гг. во Франции и Бельгии строят заводы пористых заполнителей из отходов углеобогатительных фабрик, где обжиг гранул ведут во вращающихся

печах. Способ запатентован фирмой «Сурикс». По данным разработчика технологии – Научно-исследовательского центра г. Эссена (Франция), способ «Сурикс» по сравнению с обычной технологией керамзита из глинистого сырья позволяет экономить топливо – до 50 %. Первый завод фирмой «Сурикс» построен во Франции в 1970 г. Производительность завода – 1000 м<sup>3</sup> заполнителя в сутки. Завод полностью автоматизирован, обжиг ведут два оператора. В зависимости от спроса выпускают заполнитель с насыпной плотностью от 300 до 1000 кг/м<sup>3</sup>. Второй завод по способу «Сурикс» построен во второй половине 70-х гг. фирмой «Аграл» в Бельгии.

В 70-80-х гг. в ряде стран Европы, в том числе и в СССР, а также в США и Японии возникла проблема утилизации боя стекла, преимущественно строительного и тарного. Научная общественность и промышленность откликнулись на эту проблему созданием на основе стекольного боя ультра легкого пористого заполнителя, имеющего прекрасные показатели прочности, теплопроводности и водопоглощения. В конце 70-х гг. во Франции строится завод пористого заполнителя, в качестве основного сырья использующего бой строительного и тарного стекла. Заполнитель имеет фирменное название «Expanver» – название фирмы, владельца установки. Обладатель патента – фирма «BFG GLASSGROUP», которая разработанную технологию запатентовала во многих странах, в том числе и в СССР.

В странах Европы производят пористые заполнители с довольно значительным диапазоном насыпной плотности ( $\rho_n = 300-800$  кг/м<sup>3</sup>). На заполнителе с плотностью, близкой к нижней границе этого диапазона, получают и применяют бетон для наружных стен с требуемыми для данных климатических условий теплозащитными свойствами; на заполнителе с плотностью, близкой к верхнему диапазону, получают конструкционные лёгкие бетоны.

Первая коммерческая фирма по производству заполнителя из вспученной глины была основана в Германии в 1935 г. (г. Рудерсдорф, близ Берлина). С 1967 г. крупная немецкая фирма «Rhobach Technologies» производит заполнитель этого вида с  $\rho_n = 325-800$  кг/м<sup>3</sup>. Этот продукт продается под торговой маркой LIAPOR.

К 1975 г. шесть заводов в Европе по производству заполнителя LIAPOR имели производительность более 1,5 млн м<sup>3</sup>. Для полного использования плотности заполнителя в нижней части спектра фирма «Rhobach Technologies» разработала специальные бетонные блоки и сборные строительные элементы более крупного размера. В 2004 г. мощности заводов фирмы в Германии, Австрии и Чешской Республике составили 1,5 млн м<sup>3</sup> пористого заполнителя в год. В плане конечного

использования различной продукции этой фирмы в 2004 г. 55 % пошло на штучные стеновые материалы, 20 % – на производство сборных армированных элементов, 5 % – на производство товарного бетона, 15 % – на гидротехническое строительство и 5 % – на прочие нужды, например, на устройство озеленения на крышах домов и гидропонику.

В последние десятилетия отрасль лёгкого бетона активно развивается в странах Скандинавии, особенно в Норвегии. Стартовало крупномасштабное промышленное производство пористых заполнителей из вспученных глин и сланцев в 1983-86 гг. Использовались они первоначально главным образом в бетоне мелких стеновых блоков. Последние два десятилетия такие заполнители, выпускаемые фирмой «Norsk Leca», успешно используются в высокопрочных лёгких бетонах классов по прочности на сжатие В50–В60, применяемых в строительстве мостов и морских гидротехнических сооружений (нефтяных платформ).

В настоящее время в Швеции, Норвегии, Финляндии резко возрос спрос на высококачественный мелкофракционный (фракции 4-8 мм) керамзит для производства щелевых стеновых блоков методом полусухого вибропрессования. Объёмы производства таких блоков составляют соответственно 800, 600 и 400 тыс. м<sup>3</sup> год, что довольно значительно для населения этих стран (8 млн, 5 млн и 5 млн чел.). В перспективе планируется увеличить объёмы производства блоков данного вида. Недостаток в заполнителях эти страны намерены покрывать экспортом керамзита из Белоруссии и России. Ранее керамзит в Скандинавию экспортировался только из США.

Следует отметить явно обозначившуюся тенденцию в странах Западной Европы к увеличению доли производства пористых заполнителей на базе переработки техногенных отходов. Она составляет в настоящее время по приближённым данным не менее 15 %, достигая в отдельных странах 25-50 %.

Так, в отличие от США, в странах Европы изготавливается обжиговый зольный гравий. При относительно высоких значениях  $\rho_n = 700-800 \text{ кг/м}^3$  он используется, в основном, для конструкционного лёгкого бетона. Начало производства зольного гравия – в Англии (1960 г.), в Германии (1973 г.) и в Нидерландах (1973 г.).

В Англии несколько фирм пытались организовать производство пористых заполнителей из глины, глинистого и кремнистого сланцев по технологии, близкой к той, что используется фирмами «Leca», «Ag-lite» в Европе. Однако в финансовом плане фирмы потерпели неудачу. Лишь зольный гравий (торговая марка – LITAG), получаемый

из летучей золы, производится уже длительное время в объёме более 550 тыс. м<sup>3</sup> в год.

Лёгкий бетон на основе «LITAG» классов по прочности на сжатие В15–В60 и даже выше при плотности от 1600 до 2000 кг/м<sup>3</sup> применяется высокоэффективно в обычных железобетонных и предварительно напряжённых конструкциях различных видов. Результаты испытаний бетонов показывают существенно более высокую водо- и газонепроницаемость, стойкость к проникновению хлоридов в сравнении с равнопрочным тяжёлым бетоном. В последнее время на основе LITAG получены и исследуются лёгкие бетоны прочностью на сжатие до 100 МПа.

На рис. 1.2-1.5 представлены фотографии нефтяной платформы, мостов и высотного здания, в которых основные несущие конструкции изготовлены из конструкционных легких бетонов классов В40-В60.



Рис. 1.2. Нефтяная платформа Heidrun Tension (Norway, 1995 г.).  
(Конструкция платформы из высокопрочного легкого бетона на заполнителях из вспученной глины (Liarog) при плотности  $\rho_0 = 1950$  кг/м<sup>3</sup> и прочности на сжатие в возрасте 28-и суток  $R_{28} = 70$  МПа)



Рис. 1.3. Мост “Stolmen”, Норвегия, построен в 1998 г. ( $L=94+301+72=467$  м).  
(Конструкции главного пролета длиной 301 м выполнены из легкого бетона  $R_{28} = 70,4$  МПа при  $\rho_0 = 1940$  кг/м<sup>3</sup> на пористом заполнителе HF Леса 800 из вспученных глинистых сланцев)



Рис. 1.4. Мост Coronado (California, USA, 1969 г.)  
из конструкционного легкого бетона прочностью  $R_{28} = 42$  МПа  
при  $\rho_0 = 1840$  кг/м<sup>3</sup> на заполнителе из вспученных глинистых сланцев



Рис. 1.5. Здание Scotia Plaza Tower (69 этажей, 276 м) в финансовом районе г. Торонто (Канада). Перекрытия высокой огнестойкости (класс К0 при  $\tau_{огн} = 2$  час) выполнены из монолитного лёгкого бетона класса по прочности В20 – В30 марки по плотности D1800 – D1900 на основе пористого шлакового гравия (pelletized slag), 1990 г.

На основании успешного опыта применения лёгких бетонов на ЛИТАГ в пролётных строениях мостов, в строительстве высотных зданий, различного рода инженерных сооружений специалисты делают выводы о перспективах существенного расширения производства заполнителя и бетонов.

Предприятия по переработке золы-уноса в заполнители типа ЛИТАГ действуют в настоящее время в Германии, Польше, Болгарии, Чешской Республике.

Последнее время в странах континентальной Европы расширяется производство пористого заполнителя из вспученного стекла. Считается, что это самая рациональная утилизация стеклобоя. Так, в Германии в 2004 г. создана так называемая система стеновой кладки с высокими теплозащитными свойствами («Poraform wall system») с использованием в блоках лёгкого бетона на основе гранулированного пористого стекла.

Плотность бетона в блоках –  $\rho_0 \approx 500 \text{ кг/м}^3$  при  $\lambda_0 = 0,11 \text{ Вт/м}\cdot\text{°С}$  и очень низком водопоглощении (всего 2 % по объёму). При таких характеристиках стеновая кладка толщиной 37,5 см вполне удовлетворяет теплотехническим требованиям Германии и обеспечивает комфортность жилища.

Применение лёгких бетонов в Японии относится к началу 50-х гг. прошлого века. Сначала использовали заполнители из вулканических пород. В 60-х гг. начали применяться заполнители из вспученных глин и сланцев.

В настоящее время действуют несколько заводов пористых заполнителей, аналогичных тем, что имеются в Северной Америке. Общая производительность – около 1 млн  $\text{м}^3$  в год. Применяются они, главным образом, в конструкционных лёгких бетонах, которые успешно используются при строительстве:

- зданий, особенно высотных;
- пролётных строений мостов;
- морских платформ для добычи нефти;
- других морских гидротехнических сооружений.

### 1.3.2. Развитие отрасли в России

Первые опыты по вспучиванию глин в СССР выполнил Ф.Ф. Собесский в 1902-1906 гг. Основные усилия его были направлены на создание технологии пористого керамического кирпича. Первые пористые кирпичи Ф.Ф. Собесский продемонстрировал в 1906 г. в Ташкенте на сельскохозяйственной выставке. Свои попытки создать технологию пористых блоков и кирпичей он продолжал до 1922 г.

Систематические исследования вопросов технологии получения пористых заполнителей из глин в СССР были начаты в 1925 году проф. Е.В. Костырко. Заполнитель получали дроблением вспученных обжигом крупных кусков глины. Заполнитель Е.В. Костырко предложил называть керамзитом. Первая в стране опытно-промышленная установка получения керамзитового щебня была построена в пос. Воронцово (Московская область) в 1937 г. Обжиг глинистых комков производился в туннельной печи. Вспученный материал затем дробили на щебень. В последующем туннельная печь была заменена вращающейся.

В 30-х гг. в США, в ряде стран Западной Европы, а также в СССР начинается освоение производства шлаковой пемзы из доменных шлаков. Первые установки предусматривали получение заполнителя простым «ямным» способом. Огненно-жидкий шлак из шлаковозов



выливали в ямы, дно которых предварительно выкладывали кусками шлаковой пемзы и увлажняли водой. Вода, превращаясь в пар, остужает расплав и принимает участие в его поризации.

В конце 30-х гг. появились первые сообщения о возможности вспучивания перлитовых горных пород (П.П. Будников, М.П. Воларович, А.А. Леонтьев). В США работа П.П. Будникова была прореферирована, и были начаты обширные исследования по технологии вспученного перлита. Первые установки для получения перлита были построены в США в середине 40-х гг. Установки в основном строили рядом с месторождениями перлитовой породы.

Освоение производства пористых заполнителей в СССР было прервано войной. Лишь в конце 40-х гг. оно было продолжено в Москве, Киеве, Волгограде, Челябинске. В июне 1955 г. в Волгограде запустили в эксплуатацию опытно-промышленную установку для получения керамзита производительностью 1 м<sup>3</sup>/ч, а в 1956 г. в г. Волжском (Волгоградская область) был построен первый завод керамзита производительностью 110 тыс. м<sup>3</sup>/год. Видимо, 1956 г. можно считать началом массового освоения производства искусственных пористых заполнителей в СССР. В Москве и Московской области, в Куйбышеве (ныне Самара), Ленинграде, Ташкенте и Ростове-на-Дону строятся заводы, которые в 1958 г. выпустили 175 тыс. кубических метров керамзита.

Помимо керамзита, шлаковой пемзы и вспученного перлита в разных регионах СССР строятся вначале опытно-промышленные, а затем промышленные установки других разновидностей пористых заполнителей: аглопорита, глинозольного керамзита, зольного гравия, зольного аглопоритового гравия, гранулированного пеностекла, шлакозита, термолита, шунгизита. Название заполнителей обусловлено названием исходного сырья и особенностью технологии их получения. Так, глинозольный керамзит – это пористый заполнитель, получаемый из сырьевой шихты, основу которой составляют глина и зола; зольный гравий – заполнитель, получаемый из золы ТЭС; зольный аглопоритовый гравий – это тоже заполнитель, получаемый из золы ТЭС, но по технологии аглопорита; шлакозит – заполнитель, получаемый из шлаков ТЭС. Название «термолит» определено технологией производства – тепловой обработкой кремнистых горных пород: опоки, диатомита, трепела, после которой эти породы приобретают прочность и стойкость к агрессивным средам. При определенных условиях кремнистые породы способны вспучиваться.

Наконец, «гранулированное пеностекло» – название, которое указывает на близость данного пористого заполнителя к пеностеклу, но

технология и свойства материала отличаются от пеностекла. Сырьевая шихта гранулируется, гранулы обжигаются во вращающихся печах. В ряде литературных источников вместо термина «гранулированное пеностекло» для обозначения заполнителя применяют термин «стеклозит» или «пеностеклогранулят».

В 1954 г. на территории ТЭЦ-9 Мосэнерго строится опытная установка аглопорита, на которой обрабатываются режимы обжига различных материалов, но главным образом, из отходов промышленности: зол и шлаков тепловых электростанций, отходов угледобычи и углеобогащения и пр. Первая опытная установка по утилизации котельных зол и шлаков была построена в 1957 году в г. Электросталь. Установка предусматривала получение аглопорита из золошлаковых отходов путем их спекания на ленточной агломерационной машине непрерывного действия. Совместное использование шлака и золы оказалось не совсем удачным решением. Во-первых, значительная часть неокомкованной золы просыпалась через решетку палет непрерывной ленты, а, во-вторых, и это главное, неоднородность состава шихты породила нестабильность качества материала, поступающего на агломерационную машину. Очень трудно следить за процессом, в который поступает сырье с постоянно изменяющимся качеством. Более совершенная агломерационная установка получения пористого заполнителя из зол тепловых электростанций была построена в 1972 г. в г. Люберцы. С вводом Люберецкой установки началось освоение производства зольного аглопоритового гравия. На этой установке зола перед подачей на спекание усреднялась и окомковывалась. Люберецкая установка имела невысокую производительность, порядка 50 тыс. м<sup>3</sup> заполнителя в год, ее считали опытно-промышленной. Поэтому в конце 70-х гг. в Молдавии (Днестровск) строится промышленная установка зольного аглопоритового гравия мощностью 150 тыс. м<sup>3</sup>/год.

Параллельно с освоением технологии получения зольного аглопоритового гравия в Советском Союзе проводятся исследования по созданию технологии пористого заполнителя из зол тепловых электростанций путем обжига сгранулированных зол во вращающейся печи. Первая установка зольного гравия построена в Кашире (Московская область). Мощность установки – 50 тыс. м<sup>3</sup>/год. Установка работает на золах Каширской ГРЭС-4, содержащих незначительное количество несгоревших угольных частиц – до 3 %. Попытка получить зольный гравий из зол с высоким, более 3 %, содержанием несгоревших частиц, оказалась неудачной. Так, не были пущены в эксплуатацию установки зольного гравия в Николаеве (Украина) и Дзержинске (Горьковская область), на которых в качестве сырья пытались использовать золы

местных тепловых станций, содержавших несгоревшие угольные частицы в количестве 8-10 %.

В 80-х гг. некоторые заводы Европейской части СССР вместо керамзитового гравия стали производить шунгизит – пористый заполнитель, получаемый из глинистых сланцев Нигозерского месторождения (Карелия), называемых шунгитами. В шунгите содержится углерод в виде тонкодисперсного графита в количестве от 0,5 до 10 %. Разновидности шунгита, содержащие графит в количестве 0,5-1,5 %, прекрасно вспучиваются, а получаемый заполнитель по своим свойствам аналогичен керамзитовому гравия. В начале 80-х гг. в Карелии была построена дробильно-сортировочная фабрика мощностью 400 тыс. м<sup>3</sup>/год дробленого, фракционированного шунгита, который железнодорожным транспортом поставлялся на заводы шунгизита. Технология получения шунгизита чрезвычайно проста. Поступившая на завод крошка определенной фракции складывается в бункер и затем дозаторами подается на обжиг во вращающуюся печь. Отсутствуют переделы подготовки сырья и сушки сырцовых гранул. Благодаря простоте технологии и существенно меньшим затратам на единицу продукции производство шунгизита достаточно интенсивно развивалось в 80-х гг.

В конце 80-х гг. начинают производить гранулированное пеностекло (п. Лузино Омской области), шлакозит (п. Залесье, Украина) и строится установка шлакозита в Тольятти (Россия). В табл. 1.3 приведены свойства наиболее легких пористых заполнителей, выпускавшихся в Советском Союзе.

По мнению комиссии C8 fib Международной Федерации по бетону и железобетону CEB-FIP (fib), наиболее важным и перспективным направлением развития легких бетонов на пористых заполнителях является применение их в конструкционных материалах. Проблемной группой TG 8.1 fib в 2000 г. разработаны рекомендации по проектированию и применению несущих конструкций из легких бетонов классов по прочности до LC88 или марки M1000.

Легкие бетоны классов до B50 включительно, *высокой морозостойкости* (до F1500 вкл.) и *особо низкой проницаемости* (до W20 вкл.) разработаны НИИЖБом при использовании пористых шлаковых заполнителей различных видов. Из бетона на шлакопемзовом щебне на предприятиях стройиндустрии г. Липецка изготовлены и более 15 лет успешно эксплуатируются панели безрулонной кровли жилых зданий, бордюрные камни. В 2002-2003 гг. из легких бетонов классов по прочности B30-B40 марок по плотности D1850-D1900 на пористом шлаковом гравии Ново-Липецкого меткомбината при высокоподвижных смесях были возведены монолитные несущие каркасы жилых зданий

одного из микрорайонов г. Воронеж (застройщик – фирма ОАО «Воронежстроймонолит»).

Т а б л и ц а 1.3

Свойства особо легких пористых заполнителей,  
выпускавшихся на предприятиях или полученных  
на опытно-промышленных установках СССР

Местонахождение установки, наименование заполнителя	Наименование сырья	Свойства заполнителя			
		Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	Прочность, МПа	Структурный фактор, МПа·см <sup>6</sup> /г <sup>2*</sup>	Коэффициент теплопроводности засыпки, Вт/м·К
Омская область, п.Лузино, гранулированное пеностекло	Бой стекла + жидкое стекло	200-220	0,5-1,1	5,0-9,0	0,06-0,068
Ереван, НИИСМ, пеностеклогранулят	Перлит + NaOH + HNO <sub>3</sub>	200-250	1,3-2,0	10-12	0,06-0,07
ЗАО «Легкий керамзит», г. Самара, керамзит (10-20 мм)	Бентонит Смышляевский; данные за 2003 г.	200-250	0,6-1,3	5,4-7,5	0,07-0,09
ТЭЦ г. Тольятти, шлакозит (10-20 мм)	Шлак + бентонит+ЩСПК	250-300	1,1-1,7	6,0-7,0	0,06-0,07

\*П р и м е ч а н и е . Структурный фактор – константа уравнения  $R = K\rho^2$ .

В Самарском ГАСУ и в МГСУ разработан керамзитобетон класса по прочности на сжатие В40 для применения в высоконапорных виброгидропрессованных трубах. В НИИЖБе совместно с НИИСФом в 2004-2005 гг. разработан легкий бетон классов по прочности до В60 вкл. при марке по плотности D1800-D1850 на высокопрочном (марок П300-П350) керамзитовом гравии Новочебоксарского ДСК. При использовании в качестве химико-минеральной добавки модификатора МБ-10 (микрокремнезем + пластификатор С-3) бетонные смеси изготавливаются для керамзитобетонов классов В40-В60 вкл. высокоподвижными (ОК = 25-26 см) и не требующими при укладке виброуплотнения. Такие бетонные смеси при классе бетона по прочности В45 (марки М650) и марке по плотности D1800 были применены практически во всех конструкциях возведенного в 2006г. в г. Москве 24-этажного здания фирмы Gaz-Oil-Trade (дочернего предприятия ОАО «Газпром»).

### 1.3.3. Развитие отрасли в странах СНГ

В целом объёмы легкобетонного строительства в странах СНГ существенно сократились. Ведётся строительство практически только в столицах и нескольких крупных областных центрах. Особенно это относится к Казахстану.

Пересмотр норм строительной теплотехники в сторону существенного ужесточения вслед за Россией произошёл в 1995-1998 гг. и в этих странах. И это привело, по-существу, к развалу панельного домостроения, и, как следствие, – к закрытию большинства предприятий по производству керамзитового гравия.

Так, в Украине, по информации НИИСМИ (Киев), панельное домостроение сохранилось только в некоторых регионах с крупными ДСК и соотношение панельного домостроения к каркасному сократилось до 1:5. Из стеновых конструкций производятся, как правило, только трёхслойные наружные стеновые панели с пенополистирольным утеплителем.

Объёмы производства керамзита сократились почти на порядок (с 4,47 млн м<sup>3</sup> до 550 тыс. м<sup>3</sup>/год). Керамзит применяется, в основном, только для изготовления стеновых блоков и в небольших объёмах – в конструкционном лёгком бетоне наружных слоёв трёхслойных стеновых панелей. Сохранилось производство блоков из мелкозернистого бетона на доменном гранулированном шлаке.

В то же время строительный рынок Украины начинают завоёвывать изготавливаемые вибропрессованием стеновые блоки из модифицированного перлитобетона. Страна имеет значительное собственное действующее месторождение перлита. Работают пять перлитоперерабатывающих предприятий. В НИИСМИ (г. Киев) разработана новая технология 2-стадийной термообработки перлитового сырья, позволившая получить перлитовый песок, имеющий существенные достоинства по сравнению с уровнем мировых аналогов – практически в 2 раза меньшее водопоглощение за счёт оплавленной оболочки зерен заполнителя. Плотность модифицированного перлитобетона в блоках (марка D500–D600) в среднем на 25 % меньше, чем приведенная плотность керамзитобетона в производимых вибропрессованием щелевых стеновых камнях. Отсюда значительные преимущества в снижении массы стены, уменьшенной её толщине за счёт лучших теплофизических свойств.

После преодоления трудностей переходного периода наблюдается подъём производства и применения легкобетонных стеновых изделий в Белоруссии и странах Балтии. Так, в 1996 г. в Эстонии построен завод по производству керамзита мощностью 400 тыс. м<sup>3</sup>/год и завод по

производству стеновых блоков из керамзитобетона. Заводы работают в настоящее время на полную мощность. В Литве построен завод-автомат по производству стеновых блоков из керамзитобетона мощностью 120 тыс. м<sup>3</sup>/год. Обслуживающий персонал – 18 человек. Блоки, получаемые методом полусухого вибропрессования при приведенной плотности 600–700 кг/м<sup>3</sup>, активно вытесняют пенобетонные блоки со строительного рынка этих стран.

Обусловлено это следующими преимуществами в сравнении с блоками из пенобетона: высокой степенью автоматизации, существенно лучшими теплофизическими характеристиками керамзитобетона, большей однородностью и обеспеченностью строительными-техническими свойствами во время эксплуатации.

Керамзитобетонные блоки, производимые по вышеуказанным технологиям, широко используются в настоящее время в Белоруссии и странах Балтии при строительстве как жилых зданий каркасного типа (12–14 этажей), так и малоэтажных.

В последние 2-3 года серьёзную конкуренцию мелким керамзитобетонным блокам в применении для каркасных зданий начинают составлять укрупнённые (почти в 2 раза) стеновые блоки из полистиролбетона: их плотность и теплопроводность меньше практически в 2 раза, соответственно меньше масса стены, меньше (в среднем на 25 %) трудоёмкость возведения кладки.

В Казахстане строительство ведётся, в основном, в северных регионах и притом в относительно небольших объёмах. Заводы по производству керамзитового гравия практически все закрыты. При производстве стеновых блоков применяется или неавтоклавный пенобетон, или мелкозернистый конструкционно-теплоизоляционный лёгкий бетон на основе доменного гранулированного шлака. В Казахстане имеются крупные резервы по использованию крупнотоннажных техногенных отходов следующих видов: доменные шлаки, шлаки электротермофосфорного производства, бокситовые шламы, отходы глинозёмного производства, которые могут быть использованы для получения высокопрочных пористых заполнителей.

#### **1.4. Перспективы развития пористых заполнителей и легких бетонов**

Перспективы развития легкогобетонной промышленности в целом увязаны с действием следующих факторов.

1. Наличие мощной сырьевой базы. В табл. 1.4 приведены данные о химическом составе земной коры и некоторых строительных мате-

риалов, наиболее широко применяющихся в строительстве (о состоянии сырьевой базы пористых заполнителей более подробно будет сказано во второй главе).

Т а б л и ц а 1 . 4

Химический состав земной коры  
и некоторых строительных материалов

Наименование материала	Химический состав, % масс.							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Σ
Земная кора	60,30	15,21	7,37	4,66	3,30	3,63	4,43	98,90
Керамзит, ОАО «Керамзит», г. Самара	59,55	19,24	10,47	2,17	2,11	1,99	2,93	98,46
Вспученный перлит	75,0	13,0	2,0	1,0	1,0	4,5	3,0	99,5
Шлакозит, Тольяттинская ТЭЦ	58,0	22,0	8,0	4,0	2,0	3,0	2,0	99,0
Портландцемент, Жигулевский комбинат	22,5	6,0	3,0	64,5	2,5	0,5	0,5	100,0
Керамзитобетон D600	47,0	15,0	6,6	24,0	3,5	1,7	2,2	100,0

Для получения пористых заполнителей можно и нужно использовать в первую очередь многотоннажные отходы промышленности и продукты их переработки. По данным ООН, в мире ежегодно добывается и перемещается около 120 млрд т горных пород, из которых извлекаются продукты, необходимые для нужд человечества, в том числе около 11 млрд т сырья – для изготовления строительных материалов, 3-4 млрд т каменных материалов – для дорожного строительства.

Кроме того, из недр земли ежегодно извлекается 3-5 млрд т твердого топлива, после сжигания которого образуется 15-25 % отходов в виде зол и шлаков. Из остальной части горных пород в процессе добычи и обогащения на горно-обогатительных комбинатах извлекаются так называемые полезные ископаемые: железная, медная и пр. руды, которые также подвергаются переработке в доменных и мартеновских печах и других агрегатах. Доля необходимых человеку продуктов составляет 1-5 % от добытой массы горных пород, остальное – это отходы, химический состав которых близок к среднему химическому составу земной коры. Из таблицы видно, что средний химический состав пористых заполнителей и строительного кирпича практически соответствует среднему химическому составу земной коры.

2. Пористые заполнители, а также легкие бетоны обладают высокой стойкостью к воздействию агрессивных сред; их принято относить к долговечным материалам. Мировая практика имеет многочисленные

примеры применения легких бетонов на пористых заполнителях в строительстве уникальных сооружений, в том числе гидротехнических, некоторые из них построены не 10-20 и даже не 100-200, а 2000 лет назад. Это, например, гидротехнические сооружения в Анконе и Чевитавикки (Италия), построенные в начале нашей эры и эксплуатируемые по настоящее время. Сотни лет человек живет в домах, возведенных из туфов и других природных пористых материалов, свойства которых аналогичны свойствам легких бетонов, что подтверждает экологическую чистоту пористых керамических материалов вообще и легких бетонов в частности.

3. Технологичность пористых заполнителей и легких бетонов в широком смысле. Технология получения их чрезвычайно проста, отличается высокой механизацией и автоматизацией. Например, на американских и западноевропейских заводах пористых заполнителей технологический процесс в смену обслуживают 3-4 человека. Оператор с помощью промышленного телевидения и компьютеров управляет не только технологическим процессом, но и отпуском продукции.

Также просты технологии перевозки и применения заполнителей и легкобетонных конструкций на стройках и заводах строительной индустрии.

4. Широкая сфера применения пористых заполнителей и легких бетонов в строительстве и других отраслях народного хозяйства.

Несмотря на существенное уменьшение объемов ограждающих конструкций из легких бетонов авторы считают, что в ряде регионов страны имеется возможность и даже настоятельная необходимость возврата к производству и применению однослойных стеновых конструкций из легкого бетона, но на принципиально новой технической основе – использовании бетонов плотностью 600-700 кг/м<sup>3</sup> классов В1,5-5,0, которые, по мнению ведущих специалистов России, можно изготовить на основе пористых заполнителей с насыпной плотностью 250–450 кг/м<sup>3</sup> и прочностью 1,0-2,5 МПа.

Мировая практика свидетельствует о принципиальной возможности получения заполнителей с такими характеристиками, если, например, в качестве сырья использовать натрий-, калий-, кальциевое силикатное стекло, некоторые разновидности топливных шлаков, а также бентонитовые глины. Заполнители, получаемые размолотом стеклом в порошок, грануляцией порошка и обжигом сырцовых гранул во вращающихся печах, производят во Франции (местечко Аниш), Германии, Польше и в России (п. Лузино Омской обл.).

Перспективным сырьем для изготовления пористых заполнителей с указанным выше качеством являются шлаки тепловых электростан-



ций. Шлаки ГЭС состоят в основном из алюмосиликатных стекол с различным соотношением между стеклообразующими оксидами алюминия и кремния и разным содержанием модификаторов. Количество алюмосиликатного стекла в топливных шлаках, как правило, превышает 96 %.

В настоящее время в Самаре два завода керамзитового гравия получают заполнитель со свойствами, обозначенными выше. В качестве сырья они применяют бентонитовые глины Смышляевского месторождения.

Давно доказана высокая эффективность изготовления несущих изделий из легкого бетона, особенно тех, где высокую долю нагрузки составляет собственный вес конструкций. Это высотные здания и сооружения, мосты, путепроводы, нефтяные платформы и пр. Большой опыт применения высокопрочных легких бетонов накоплен в США, где его применяют не только в строительстве высотных зданий и мостов, но и в совершенно неожиданных для России областях, например, в изготовлении дорожных покрытий, поскольку здесь принято считать, что они дольше служат без ремонта, чем бетонное на граните.

В Финляндии в зонах вечной мерзлоты керамзитовый гравий засыпают под здания и под дорожное покрытие в качестве балласта-утеплителя, предотвращающего оттаивание мерзлой земли. В нашей стране больше половины территории находится в зоне вечной мерзлоты. И там давно следует делать зернистое утепление (лучше на основе пористых заполнителей) и под дорожное полотно, и под здания и сооружения.

Пористые заполнители, особенно мелкие, являются прекрасным адсорбентом. Их можно использовать в качестве зернистых засыпок в фильтры очистных сооружений.

5. Пористые заполнители и легкие бетоны могут служить экологической нишей для захоронения особо токсичных вредных отходов, например, таких как отходы гальванических производств, содержащих гели тяжелых металлов.

Отходы природопользования в настоящее время являются основными загрязнителями окружающей среды, их воздействие на природу не только сравнялось с воздействием природных загрязнителей (извержений вулканов и продуктов других стихийных бедствий), но, по мнению ряда ученых, уже превосходят их. Основными источниками загрязнения природы сегодня признано считать промышленное и сельскохозяйственное производства, непромышленную деятельность (бытовые отходы), транспорт. Из производственных предприятий наибольшее количество загрязнений в биосферу вносят энергетика,

горнодобывающая промышленность, металлургия, нефтехимическая промышленность и военно-промышленный комплекс. К опасным относят отходы, содержащие канцерогенные, мутагенные вещества, а также отходы, в состав которых входят ядохимикаты, лекарственные вещества, водорастворимые соли тяжелых металлов, радиоактивные вещества и пр.

По некоторым данным (отчетам территориальных органов Мин-природы) объем особо опасных отходов составляет 5 %. В США к особо опасным относят примерно 40 %, во Франции и Англии – 3-6 % от общего объема отходов. Видимо, цифра 5 % более точно отражает объем отходов 1 класса, которые необходимо размещать в специальных приемниках на полигонах муниципального и федерального подчинения.

Как известно, наиболее надежный способ нейтрализации таких токсичных материалов, как тяжелые металлы – это остеклование, а нейтрализацию токсичности веществ, содержащих канцерогенные и мутагенные компоненты, лучше всего производить высокотемпературной обработкой материала. Имеется много предложений по термической обработке и остеклованию материалов, содержащих токсичные вещества, но самым простым и экономичным является превращение этих материалов в пористые заполнители: шлакозит, стеклозит, керамзит, шлаковую пемзу и пр. Твердая фаза этих заполнителей состоит из силикатного или алюмосиликатного стекла с небольшим содержанием кристаллической фазы (не более 10-20 %). Обжиг гранул производится при температурах 900-1200 °С, при которых исчезают канцерогенные и мутагенные вещества. При определенных условиях большую часть твердой фазы можно перевести в стеклообразное состояние и тем самым остекловать токсичные вещества, например, тяжелые металлы, с одной стороны, и повысить качество пористых заполнителей (прочность, плотность, термическое сопротивление, химическую стойкость, долговечность) и расширить сферу применения их в народном хозяйстве – с другой.

6. Возможность обеспечения требуемой современными нормами строительной теплотехники высокой энергетической эффективности здания за счёт комплексного (и в ограждающих, и в несущих конструкциях) применения лёгких бетонов нового поколения, повышения, таким образом, теплотехнической однородности оболочечной системы здания и снижения его теплоотдачи.

7. Явно прослеживаемая тенденция развития высотного строительства в мире и связанная с этим необходимость снижения массы здания. Очевидно преимущество легкогобетонного строительства в сей-

смически активных регионах, оно доказано теоретически и практически.

8. Коммерческая перспективность лёгкого бетона на современном строительном рынке. Возможные дополнительные затраты, связанные с организацией производства пористого заполнителя обычно компенсируются, при условии, что транспортные расходы не являются чрезмерными. Экономический эффект может обеспечиваться, в основном, как возможностями снижения расхода стальной арматуры в нижележащих конструкциях зданий благодаря более низкой плотности материала, расходов на устройство фундаментов, так и возможностями уменьшения затрат на отопление зданий, благодаря преимуществу в теплозащитных функциях.

При активном использовании огромного объёма имеющейся информации будущий рост и прибыльность отрасли лёгких бетонов гарантированы, особенно, если она будет готова освоить новые перспективные области их применения.

Сегодня можно назвать следующие наиболее *перспективные области применения легких бетонов*:

а) *Штучные стеновые и теплоизоляционные элементы для ограждающих конструкций*. Основная область применения лёгких бетонов в большинстве стран – это производство стеновых элементов. Так, например, в США и Канаде они наиболее предпочтительны для строителей, так как использование в них лёгких бетонов обеспечивает уменьшение единичной массы на 20-30 %. В большинстве регионов США и Канады стеновая кладка выполняется исключительно из легкобетонных элементов, причем заводы по производству пористых заполнителей могут находиться в сотнях километрах от стройплощадок.

В Англии и Северной Америке отрасли производства стеновых элементов во многом сходны. В то же время в Германии производятся блоки больших размеров. Они изготавливаются с использованием более легкого заполнителя. Применение укрупнённых блоков обеспечивает повышенную производительность при стеновой кладке. Благодаря высоким показателям теплотехнического качества обеспечивается требуемый уровень теплозащиты зданий при относительно небольшой толщине стен.

В странах континентальной Европы, а также в России, Белоруссии, странах Балтии и Скандинавии штучные стеновые элементы изготавливаются также из лёгких бетонов типа керамзитобетона с плотностью –  $\rho_0 = 700-900 \text{ кг/м}^3$  при классе по прочности на сжатие В2,5–В3,5.

Пример двухэтажного жилого дома из стеновых керамзитобетонных камней показан на рис. 1.6.



Рис. 1.6. Коттедж со стеновыми блоками и перемычками из беспесчаного поризованного керамзито-бетона марки D700 класса B2,5

Для северных стран, как показывает опыт последних лет, наиболее эффективен по комплексу строительно-технических, прежде всего теплофизических, и технико-экономических показателей в стеновых элементах – полистиролбетон. Особенно это относится к модифицированному полистиролбетону на низкотеплопроводных и низкосорбционноактивных композиционных вяжущих (МПБ).

Высокая эффективность полистиролбетона подтверждается расширением за последние пять лет географии его применения: ускоренно возрастают объёмы его производства как в стеновых элементах, так и в трёхслойных ограждающих конструкциях в странах Скандинавии, Италии, Франции, Испании, Японии, Индии, Китае и Тайване.

*б) Сборный железобетон.* Использование легкого сборного железобетона достигло высокого уровня в бывшем СССР. Была создана производственная база, обеспечивающая почти в полном объёме строительство зданий и инженерных сооружений с комплексным применением лёгких бетонов (в основном керамзитобетона и шлакопемзобетона).

Так, в 80-х гг. были разработаны проекты жилых зданий высотой 5–16 этажей, в которых не только однослойные стеновые панели, но и несущие конструкции выполнялись из лёгких бетонов различных видов. Такие здания были построены в городах Череповец, Липецк, Челябинск. В Донецкой области широкое применение нашли конструкции из шлакопемзобетона, в городах Ульяновск, Куйбышев, Новокуйбышевск – из керамзитобетона, в Минске – из аглопоритобетона.

Анализ опыта комплексного применения лёгких бетонов показал следующие основные преимущества как технологического, так и конструктивного характера:

- упрощение технологии производства железобетонных конструкций и изделий на предприятиях стройиндустрии, что обусловлено использованием крупного заполнителя одного вида; снижением трудозатрат и транспортных расходов;

- уменьшение массы здания, что даёт возможность снизить расход арматуры в нижележащих конструкциях и фундаментах и снизить расходы на строительство зданий в целом.

Весьма эффективно применение лёгкого бетона в сборных большепролётных несущих конструкциях зданий различного назначения, где существенную долю от расчётной нагрузки имеет их собственная масса. Об этом свидетельствует опыт применения в России в 70–80-х гг. следующих видов конструкций промышленных и общественных зданий:

- предварительно напряжённые тонкостенные ребристые плиты «на пролёт» (3×18 м), панели-оболочки типа «КЖС» пролётом 18, 24 и 36 м из шлакопемзобетона кл. В30 для промзданий;

- «динакоры» – тонкостенные элементы покрытий коробчатого сечения пролётом до 40 м из керамзитобетона кл. В30 для общественных зданий.

В материалах fib имеется информация об эффективном использовании лёгких бетонов в достаточно больших объёмах в США, странах континентальной Европы, Австралии и др. в сборных конструкциях следующих видов: ненапряжённые кровельные плиты, конструкции рам, преднапряжённые стропильные фермы, консольные элементы кровли пролётом до 30 м, балки, перекрытия, плиты покрытий, крупно-размерные оболочки покрытий различной конфигурации, пролётные строения мостов.

В многочисленных работах, посвящённых анализу применения лёгкого бетона в сборных крупноразмерных армированных конструкциях, отмечается как достоинство возможность уменьшения площади сечения и расхода арматуры в сравнении с аналогичными конструкциями из тяжёлых бетонов.

В Северной Америке упор делался не столько на комплектные строительные системы (полностью из лёгких бетонов), сколько на производство сборных элементов для перекрытий и наружных стен. Мало внимания уделялось и уделяется теплофизическим свойствам, присущим лёгким бетонам низкой плотности или ячеистым бетонам. При определении эффективности от применения лёгкого бетона в сборных большепролётных конструкциях значительное внимание уделяется снижению транспортных расходов, которые являются

важным фактором при принятии решения об использовании того или иного вида бетона.

Следует в завершение отметить такие уникальные примеры применения керамзитобетона в сборных конструкциях, как:

– забивные сваи, высоконапорные трубы больших диаметров в России, цилиндрические трубы малых диаметров в транспортном строительстве в США;

– сборные элементы морских гидротехнических сооружений, в частности, сваи-оболочки причальных сооружений и платформы для добычи нефти в северных приливных морях.

в) *Монолитный бетон и железобетон.* Строительство монолитных зданий из лёгких бетонов преимущественно высотой до 8-и этажей получило развитие в СССР с 1927 г. К 80-м гг. в России из монолитного лёгкого бетона выполнялись и отдельные конструкции, и полностью здания и сооружения практически во всех видах строительства. Выполнялись в монолитном варианте даже такие конструкции, как кессонные, безбалочные, цилиндрические оболочки и диафрагмы-арки, различные типы перекрытий, покрытий и монолитные рамные конструкции, колонны зданий и лифтовые шахты.

В гражданском строительстве бывшего СССР из монолитного лёгкого бетона в скользящей или объёмно-переставной опалубках возведены 9-16-этажные дома в более чем 30 крупных городах России, Украины, Казахстана, Узбекистана, Таджикистана, Туркмении и Латвии; методом подъёма монолитных перекрытий, выполненных из лёгкого бетона, возведены здания в Армении, Узбекистане и Таджикистане. Использовался, в основном, керамзитобетон, шлакопемзобетон, бетон на природных пористых заполнителях классов В3,5–В25.

Монолитный лёгкий бетон наиболее широко применялся и применяется в США, Австралии, Японии, Германии, Австрии, Венгрии, Румынии и др. европейских странах. Особенно эффективно монолитный лёгкий бетон используется при возведении *высотных зданий* (например, «Australian Square» – в Сиднее, «Like Point Tower» – в Чикаго, административные здания высотой 218, 222 и 310 м – в Хьюстоне, здание страховой компании «Yasuda Fire and Marine» высотой 200 м – в Токио).

Следует особо отметить применение монолитного лёгкого бетона высокой прочности в следующих примерах уникальных конструкций и сооружений гражданского назначения (информационные обзоры fib 1999-2000 гг.):

– складчатое оболочечное покрытие здания «Assembly Hall» Иллинойского университета; здесь 24 изогнутых сегментных пластины связаны предварительно напряжённой кольцевой балкой (внешним диаметром 122 м, внутренним – 6,5 м);

– покрытия из сводов-оболочек, опирающихся на четыре контрфорса, пролётом 18-28 м для терминала аэропорта Кеннеди (Нью-Йорк).

При оценке в этих странах *эффективности применения монолитного лёгкого бетона* в зданиях, особенно высотных, принимается во внимание не только эффект снижения их массы на 20-30 % с соответствующим снижением нагрузки на основания и возможным существенным сокращением расхода арматуры и расходов на возведение фундаментов. Большое значение для фирм, которые производят и транспортируют легкобетонные смеси, имеет фактор уменьшения их массы на 20-50 %.

Немаловажно отметить, что проектировщики при выборе лёгкого бетона во многом руководствуются обеспечением безопасности эксплуатации здания, а именно требованием его пожаростойкости: исследования, выполненные во многих странах, установили значительное преимущество лёгкобетонных конструкций в огнестойкости не только в сравнении с металлоконструкциями, но и в сравнении с аналогичными конструкциями из тяжёлых бетонов. Это обусловлено существенно меньшей разницей в коэффициентах линейного температурного расширения (КЛТР) компонентов бетона (заполнителя и цементного камня), особенно при водонасыщении, в сравнении с разницей в КЛТР компонентов тяжёлого бетона, а также существенно меньшей теплопроводностью лёгкого бетона.

Монолитные лёгкие бетоны эффективны и в *промышленном строительстве*. Это доказано примерами успешного возведения в скользящей опалубке, например, в России, конструкций силосов, элеваторов диаметром более 20 м и высотой более 60 м. Следует особо отметить эффективность использования монолитных лёгких бетонов для изготовления конструкций с высокой температурой службы (от 900 до 1200 °С): фундаменты коксовых батарей, боров нагревательных печей на коксохимических и металлургических комбинатах и т.д. Применялись жаростойкие бетоны, в основном, на гидравлическом вяжущем с использованием в качестве заполнителей керамзита, шлаковой пемзы, вспученного вермикулита, перлита.

В транспортном строительстве из монолитного лёгкого бетона выполняют конструкции мостов, покрытия дорог и аэродромов. Эффективность применения лёгкого бетона в пролётных строениях мостов определяется, прежде всего, отношением собственного веса этих конструкций к общей расчётной постоянной и временной нагрузкам. Так, собственный вес пролётных строений моста из предварительно напряжённого железобетона через реку Рейн (Германия) составлял 80 % от общей расчётной нагрузки. Последние 20-30 лет в мировой практике строительства мостов в большинстве стран применяются исключительно лёгкие бетоны.

## 2. СЫРЬЕВАЯ БАЗА ДЛЯ ПОРИСТЫХ ЗАПОЛНИТЕЛЕЙ И ЛЕГКИХ БЕТОНОВ

### 2.1. Природное сырье

#### 2.1.1. Генетическая классификация месторождений сырья

Месторождения природного сырья для получения пористых заполнителей П.П. Сенаторов делит на четыре генетических типа: осадочные, магматические, метаморфические и кора выветривания, и семь продуктивных комплексов (табл. 2.1).

Т а б л и ц а 2 . 1

Генетическая классификация месторождений природного сырья для производства пористых заполнителей (по Сенаторову П.П.)

Генетические подразделения				Продуктивный комплекс	Полезные ископаемые
Группа	Подгруппа	Тип	Класс		
Экзогенный	Гипергенная	Кора выветривания	Гидратационный	Гидро-слюдистый	Вермикулит
	Седиментационный	Осадочный	Хемогенно-биогенный	Опал-кристаллитовый	Трепелы, опоки, диатомиты
				Карбонатный	Пористые породы
				Алевритоглинистый	Алеврит-глина, Алевролит-аргиллит
Эндогенный	Магматогенный	Магматический	Кластогенный	Вулкано-кластический	Туфы, шлаки, пески, пеплы
			Вулканический	Лавовый	Перлиты, обсидианы, витрофиры, пористые лавы
	Метаморфогенная	Метарморфический	Метамрфизованный	Сланцевый	Глинистые, шунгитсодержащие, углисто-глинистые

#### 2.1.2. Генетический тип – кора выветривания

В настоящее время сырье месторождений этого типа широко не применяется, однако в перспективе его роль в производстве пористых заполнителей может существенно вырасти.

*Гидро-слюдистый продуктивный комплекс.* Комплекс включает месторождения вермикулита. Исторически сложилось, что термином

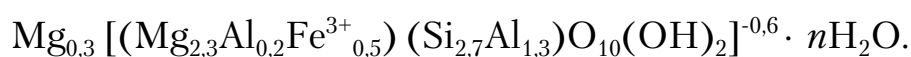


«вермикулит» обозначают минерал и получаемый из него путем нагрева пористый наполнитель. В геологической практике под вермикулитом часто понимается не только сам минерал, но и не полностью вермикулизированные слюды: гидрофлогопид, гидробиотит и их разновидности, которые в природе распространены существенно шире, чем чистый вермикулит.

В настоящее время вермикулит как сырье для получения пористых наполнителей применяется чрезвычайно редко. Вермикулиты вспучиваются при температурах 300-800 °С, хотя остатки кристаллизационной воды из минералов удаляются при температуре около 1000 °С. Вода, превращаясь в пар, раздвигает отдельные листы минерала и увеличивает объем гранул в 15-25 раз. Насыпная плотность вспученного вермикулита не превышает 200 кг/м<sup>3</sup>.

По определению И.А. Львовой, «вермикулитовые руды представляют собой сложные образования, обязанные своим происхождением благоприятному сочетанию эндогенных факторов, обуславливающих формирование крупных скоплений магнезиально-железистых слюд и экзогенных процессов, приводящих их к гидратации и превращению в вермикулит». Другими словами, все месторождения вермикулита связаны генетически с корами выветривания обогащенных слюдой пород.

Вермикулиты во многих отношениях подобны монтмориллонитам. Они разбухают в воде и во многих органических жидкостях, но существенно меньше, чем монтмориллониты. Существуют в виде макрокристаллических слюдоподобных пластинок, а также минералов, имеющих размер глинистых частиц. Это преимущественно триоктаэдрические минералы со следующей типовой формулой:



### 2.1.3. Осадочный генетический тип

Обладает наибольшей практической значимостью. Месторождения этого типа распространены чрезвычайно широко и приурочены к трем продуктивным комплексам: алеврито-глинистому, опал-кристобалитовому и карбонатному.

#### Алеврито-глинистый продуктивный комплекс

К данному комплексу принято относить разнообразные горные породы, занимающие промежуточное положение между алевритами и глинами (соответственно между алевритами и аргиллитами).

Глины не имеют единственного общепринятого определения. Данным термином обозначают порообразующий минерал почв, а также всю или часть почвы. При этом основное внимание уделяют размеру частиц: к глинистым относят частицы размером менее 2 мкм. Частицы размером от 0,5 до 2 мкм являются крупно-, размером от 0,2 до 0,5 мкм – средне-, а размером менее 0,2 мкм – мелкозернистыми глинами. Для керамического производства важным является такое свойство, как пластичность смеси глины с водой. Наибольшей пластичностью обладают глинистые частицы пластинчатого строения.

В практике керамической промышленности глинами называют горные породы, состоящие из глинистых минералов и различного рода примесей и способные при затворении водой образовывать вязкое, пластичное тесто. Глины являются наиболее распространенными осадочными горными породами; вместе с другими осадками они прерывистым чехлом покрывают практически всю поверхность Земли.

Аргиллитами называются камнеподобные глинистые породы, не размокающие в воде, образовавшиеся в результате уплотнения, дегидратации и цементации глин в процессе диа- и эпигениза.

Образование и изменение осадочных пород представляет собой ряд последовательных закономерных процессов, происходящих в различных термодинамических и физико-химических условиях на поверхности Земли. В самом общем виде эти процессы можно представить в виде следующей стадийной схемы: возникновение исходных продуктов за счет разрушения материнских пород (процессы выветривания), перенос этого материала с частичным осаждением его на путях переноса, химическое осаждение растворенных веществ в водных бассейнах или накопление осадка в результате жизнедеятельности организмов и, наконец, переход осадков в осадочные горные породы.

Первую стадию возникновения исходного материала для образования осадочных горных пород преимущественно в результате процессов выветривания называют стадией г и п е р г е н е з а ; вторую, включающую перенос и осаждение вещества, – стадией с е д и м е н т о г е н е з а (накопление осадков). Третья стадия – превращение осадков в осадочные горные породы – проходит в несколько этапов, и называется д и а г е н е з о м .

Изменение пород в верхних слоях литосферы на глубине от 100 до 5000 м при больших давлениях и температуре от 3 °С до 200 °С именуется стадией к а т а г е н е з а . Образующиеся при этом кристаллы минералов имеют значительные размеры, правильную форму. Кристаллы заполняют поры, капиллярные трещины, пустоты и образуют конкреции (шаровидные стяжения) и секреции (округлые пустоты,

выполненные кристалликами минералов, растущими от периферии к центру).

Стадии образования горных пород – гипергенез, седиментогенез и диагенез – называются стадиями литогенеза.

Характер осадконакопления определяется климатом, рельефом и геотектоническим режимом местности. Особо важное значение имеет климат, в связи с чем выделены отдельные типы литогенеза по климатическим зонам – аридный, гумидный и нивальный (снеговой).

В соответствии с условиями образования осадочные горные породы принято делить на четыре основные генетические группы: обломочные, глинистые, химические и органогенные. Между породами этих групп существуют многочисленные переходы, создающие разновидности пород смешанного состава. По величине зерен различают: грубо-обломочную (псефитовую), песчаную (псаммитовую), пылеватую (алевритовую) и глинистую (пелитовую) структуры. К псефитам относятся валуны (скатанные обломки размером более 100 мм в диаметре), галька (от 40 до 100 мм), гравий (2-40 мм).

Глинистые породы и аргиллиты могут включать:

1) минералы первичного генезиса, возникающие в момент формирования осадка (гипс, ангидрит, кальцит, кварц и др.);

2) вторичные продукты химического разложения минералов первичных пород (каолинит, монтмориллонит, иллит и т.д.);

3) минералы, образующиеся за счет концентрации отдельных продуктов разложения магматических и метаморфических горных пород (фосфорит, глауконит, марказит и др.);

4) минеральные останки скелетных частей организмов;

5) обломочные породы различной величины, которые образовались из обломков и частиц прежде существовавших пород, и могут быть как полиминеральными, так и мономинеральными. Основным классификационным признаком этой группы пород является величина слагающих их частиц. По этому признаку выделяют псефиты, псаммиты и алевриты. Алевриты – пылеватые тонкообломочные породы, занимающие промежуточное положение между песками и глинами. Сюда относятся лёсс и лессовидные суглинки. Алевролит – сцементированный алеврит – плотная монолитная порода, в зависимости от степени уплотнения размокающая или не размокающая в воде. Алевриты и алевролиты как таковые не обладают способностью вспучиваться. Этой способностью обладают породы, достаточно далеко сдвинутые в сторону глин.

По способу образования различают следующие глинистые породы:

1) элювиальные (или остаточные) глины, представляющие собой продукты химического и физического выветривания горных пород на месте их залегания и состоящие из минералов групп каолинита, монтмориллонита и гидрослюд, а также зерен неизмененных первичных минералов – кварца, полевых шпатов и слюд;

2) глины водно-осадочные (или переотложенные), образовавшиеся в результате размыва первичных глин, их переноса и отложения из водных сред; они состоят из глинистых и неглинистых минералов. Последние возникли на месте первоначального залегания одновременно с глинистым осадком или же в процессе превращения его в глину. Такими минералами являются кварц, халцедон, опал, кальцит, сидерит и др.

Ничтожно малый размер частиц глинистых минералов (в одном кубическом сантиметре глины заключено более 25 млрд. зерен этих «невидимых» минералов) способствует образованию у глин огромной удельной поверхности, повышающей активность вещества, что сказывается в усилении способности к адсорбции воды и других веществ и молекулярных сил сцепления. Тонкая дисперсность обуславливает пластичность и жирность (гладкость) глин. Особо сильной поглотительной способностью отличаются монтмориллонитовые глины, которые имеют наименьшие размеры частиц.

Для получения керамзита применяют исключительно глины монтмориллонитового или иллитового (гидрослюдистого) составов. В последние годы для получения высокопрочного заполнителя применяют каолины и их смеси с иллитами и монтмориллонитами.

Рассмотрим структуру минералов этих глин более подробно.

*Каолинитовые минералы.* К этой группе минералов относят каолинит, накрит и диккит с общей структурной формулой  $Al_4(OH)_8[Si_2O_5]$ , чему соответствует теоретический состав (%): 46,6 SiO<sub>2</sub>, 39,48 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 13,92 H<sub>2</sub>O. Сюда относят также галлуазит, хотя химический состав его отличается от приведенной формулы.

*Гидрослюды (иллиты).* Группа гидрослюды или иллитов включает мусковитовые минералы со структурной формулой  $(K, H_3O)Al_2(OH)_2 \times [AlSi_3O_{10}] \cdot nH_2O$ , гидробиотитовые  $(K, H_3O)(MgFe)(OH)_3 [AlSi_3O_{10}] \cdot nH_2O$ .

*Группа монтмориллонита.* Сюда входит ряд сходных по структуре набухающих минералов: монтмориллонит  $Al_2(OH)_2[Si_4O_{10}] \cdot nH_2O$ , бейделлит  $(R_2H_3O) \cdot Al_2(OH)_2 [AlSi_3O_{10}] \cdot nH_2O$ , а также разновидности монтмориллонита – нонтронит, сапонит, медемонтит, гекторит, креолит. Среди минералов группы монтмориллонита известно около двадцати различных названий.

Кристаллические решетки глинистых минералов имеют сложный характер. Их структура строится двумя единицами. Одна структурная единица состоит из двух слоев плотноупакованных атомов кислорода или гидроксидов с катионом алюминия в центре, находящимся на равном расстоянии от шести атомов кислорода или гидроксидов. Нормальное расстояние между атомами кислорода составляет около 2,6 Å, а между гидроксидными группами – обычно 3 Å. Пространство, доступное для атома в октаэдрической координации, составляет около 0,61 Å. Толщина этой структурной единицы в структурах глинистых минералов равна 5,05 Å.

Вторая структурная единица образована кремнекислородными тетраэдрами. В центре каждого тетраэдра расположен атом кремния, одинаково удаленный от четырех атомов кислорода или гидроксидов. Кремнекислородные тетраэдры сгруппированы таким образом, что создают гексагональную сетку, которая бесконечно повторяется и образует лист  $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_4$ . Тетраэдры расположены так, что все их вершины обращены в одну сторону, а основания лежат в одной и той же плоскости. Расстояние между атомами кислорода в кремнекислородном тетраэдре составляет 2,55 Å, а пространство, доступное для атома тетраэдрической координации, – 0,55 Å. Толщина этой структурной единицы в структуре глинистых минералов равна 4,93 Å.

**Каолинит.** Структура каолинита в общих чертах была разработана Паулингом. Как и все глинистые минералы, каолинит – слоистый силикат, построенный из наложенных один на другой слоев. Каждый структурный слой каолинита состоит из двух элементарных слоев – кремнекислородного тетраэдрического и алюмокислородного октаэдрического, сочлененных в один слой так, что вершины октаэдров примыкают к вершинам тетраэдров. Каолинит характеризуется правильным чередованием слоев с периодом около 7 Å. На диаграммах дифракции рентгеновских лучей присутствуют сильные рефлексы 7,1 и 3,5 Å, исчезающие при температуре нагрева образца 450 °С.

Экспериментально установлено, что для каолинита характерны незначительные изоморфные замещения. Ион кремния может частично замещаться ионом алюминия, реже – ионом железа. Наблюдается также небольшая степень замещения алюминия железом или титаном. Кристалличность каолинита хорошо выражена в его габитусе в виде шестиугольных пластинок заметной толщины с углом между гранями 106-140°. У плохо окристаллизованного каолинита межплоскостное расстояние несколько больше – 7,15-7,2 Å, и соответствующий ему рефлекс хуже выражен по сравнению с хорошо окристаллизованным минералом, что позволяет предполагать существование некоторого

количества межслоевой воды между силикатными слоями. Данные дегидратации подтверждают присутствие такой воды.

В литературе имеются указания на то, что в глинах каолинит может присутствовать в различных модификациях, начиная от каолинита, в котором почти все элементарные слои обнаруживают беспорядочное смещение по оси  $b$ , до каолинита, в котором смещены только отдельные элементарные слои.

**Иллиты (гидрослюды).** Гидролиз слюд, непрерывно происходящий в почвах и глинах, приводит к образованию различных гидрослюд. В связи с широким распространением слюдopodobных минералов было предложено назвать эти глинистые минералы иллитом. Это название предлагали не для какого-либо определенного минерала, а как общий термин для обозначения глинистого минерала, принадлежащего группе слюд.

Структурная единица слюды представляет собой сочетание двух наружных тетраэдрических кремнекислородных слоев и одного октаэдрического, заключенного между ними. Вершины тетраэдров наружных кремнекислородных слоев этой структурной единицы повернуты к центру ее и связаны с октаэдрическим слоем в элементарный слой путем соответствующего замещения гидроксидов атомами водорода. В слюдах некоторая часть атомов кремния всегда замещена алюминием, в результате чего возникает отрицательный заряд, который уравнивается ионами калия, располагающимися между элементарными слоями в гексагональных пустотах поверхности кислородного слоя. Соседние слои накладываются один на другой таким образом, что ион калия отстоит на равном расстоянии от 12 атомов кислорода по шести в каждом слое. Межплоскостное расстояние слюд составляет приблизительно 10 Å.

В результате гидролиза слюда постепенно переходит в гидрослюду, которая, выветриваясь, превращается, в конечном счете, в каолинит или монтмориллонит. Вследствие этих превращений образуется ряд гидрослюд: гидромусковит, гидропарагонит, вермикулит, глоуконит и гидробиотит. Гидрослюды по своим структурным и физико-химическим свойствам как слоистые силикаты из трехэтажных слоев занимают промежуточное положение между слюдами и монтмориллонитом. Важным фактором, определяющим это промежуточное положение, является содержание в них калия и воды. Катионы калия располагаются между силикатными слоями.

**Монтмориллонитовые минералы.** Среди минералов, принадлежащих к группе монтмориллонита, известно много разновидностей. Наиболее важные представители этой группы – монтмориллонит, бейделлит и нонтронит.

Согласно существующим представлениям, структура монтмориллонита складывается двумя тетраэдрическими кремнекислородными слоями, разделенными в центре октаэдрическим алюмокислородным слоем. Все вершины тетраэдров повернуты в одном направлении к центру слоя. Тетраэдрические и октаэдрические листы связаны так, что вершины тетраэдров каждого кремнекислородного слоя и один из гидроксильных слоев октаэдрического листа образуют общий слой. Общими для тетраэдрического и октаэдрического слоев являются атомы кислорода вместо гидроксильных. Эти слои бесконечны в направлениях  $a$  и  $b$  и накладываются один на другой в направлении  $c$ . В межслоевых промежутках монтмориллонитов содержится непостоянное количество воды. Этим обусловлен нестрогий период повторяемости слоев, близкий к 14 Å. Замещение обменных ионов, термическая обработка и насыщение многоатомными спиртами изменяют период повторяемости слоев от 10 до 28,4 Å.

Среди минералов монтмориллонитовой группы особое место занимает бейделлит. Бейделлиту свойственно максимальное изоморфное замещение кремния тетраэдрических слоев алюминием. На основании результатов рентгеновских исследований считают, что бейделлит состоит из двухэтажных каолинитовых и трехэтажных монтмориллонитовых слоев, связанных между собой водородными или молекулярными силами.

Нонтронит по составу изменяется от железосодержащего монтмориллонита до минерала, в котором  $Fe^{3+}$  является преобладающим компонентом в октаэдрической позиции кристаллической решетки. В монтмориллоните алюминий гидраргиллитового слоя может замещаться  $Fe^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Li^+$ , в результате чего образуется ряд разновидностей монтмориллонита.

**С м е ш а н о с л о й н ы е м и н е р а л ы .** Многие глины сложены несколькими глинистыми минералами, образуя смеси, которые могут иметь различную природу. Такая смесь может состоять из отдельных глинистых минералов без какой-либо преимущественной геометрической ориентировки частиц по отношению друг к другу. Иной тип смеси – тесное переслаивание слоистых глинистых минералов, причем отдельные слои имеют толщину в один или несколько слоев. Возникновение этих смешанослойных структур вызвано сходством элементарных слоев различных глинистых минералов, причем каждый элементарный слой состоит из листов кремнекислородных тетраэдров и плотно упакованных октаэдрических листов, построенных из атомов кислорода и гидроксильных групп. Поэтому возможно существование смешанослойных структур столь же стабильных, как и структур, сложенных слоями одного типа.

В зависимости от количественного преобладания того или иного глинистого минерала различают глины каолинитовые, монтмориллоновые, иллитовые (гидрослюдистые) и т.п.

*Гранулометрическим составом* глины называют распределение зерен в глинистой породе по их величине, выраженное в процентах по массе. Гранулометрический состав глин, используемых в производстве изделий тонкой керамики (фарфор, фаянс), характеризуют чаще всего шестичленной классификацией с частицами следующих размеров, мкм: 1000-250; 250-50; 50-10; 10-5; 5-1 и менее 1.

По содержанию крупнозернистых включений (размером более 0,5 мм) различают группы глинистого сырья, %: с низким содержанием включений – не более 1, со средним – от 1 до 5 и с высоким – более 5 %.

К кварцевым включениям относят кварцевый песок, кварц, кварциты, сланцы, обломочные силикатные горные породы; к железистым – сидерит, пирит, лимонит, гидроокислы железа; к карбонатным – кальцит и доломит; к гипсовым – гипс; к органическим – растительные остатки, торф, уголь.

*Химический состав* является важнейшей характеристикой глин и в значительной мере определяет их пригодность для производства пористых заполнителей определенных видов. Химический состав глин представлен следующими основными окислами.

Кремнезем ( $\text{SiO}_2$ ) находится в глинах в связанном и свободном состояниях. Связанный кремнезем входит в состав глинообразующих минералов, а свободный – представлен примесями кварцевого песка. Выделение в результатах химического анализа содержания свободного кремнезема является особо важным при оценке пригодности глин для производства керамзита. Общее содержание кремнезема в глинах составляет 55-65 %, в запесоченных достигает 80-85 %.

Глинозем ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) находится в глинах в связанном состоянии, участвуя в составе глинообразующих минералов и слюдистых примесей. Он является наиболее тугоплавким окислом. С повышением его содержания в глинах их огнеупорность возрастает. Так как количество слюдистых примесей в глине обычно невелико, то содержание в ней глинозема косвенно отражает относительную величину глинистой фракции в глинистой породе. Глинозема содержится от 15-19 % в керамзитовых глинах и до 32-35 % – в глинах для получения аглопорита и жаростойкого керамзита.

Оксиды щелочноземельных металлов ( $\text{CaO}$ ) и ( $\text{MgO}$ ) входят обычно в состав карбонатов – кальцита и доломита. В небольших количествах они участвуют также в составе некоторых глинистых минералов. При относительно высоких температурах обжига  $\text{CaO}$  вступает в



реакцию с глиноземом и кремнеземом и, образуя эвтектические расплавы в виде алюмо-кальций-силикатных стекол, резко понижает температуру плавления глины. Содержание СаО в глинах составляет несколько процентов и лишь в отдельных разновидностях достигает 20-25 %. Содержание MgO не превышает 2-3 %.

Оксиды железа ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) могут входить в состав глинистых минералов (см. выше), но основное их количество сосредоточено в составе примесей. Температуру плавления глины железистые оксиды заметно понижают лишь при обжиге в восстановительной среде. Содержание железистых оксидов в глинах (в пересчете на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) колеблется от долей процента в наиболее чистых беложгущихся глинах до 8-10 % – в кирпичных.

Диоксид титана ( $\text{TiO}_2$ ) участвует в примесях, и содержание его не превышает 1,5 %.

Щелочные окислы ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ) входят в состав некоторых глинообразующих минералов, но в большинстве случаев участвуют в примесях в виде растворимых солей и в полевошпатовых песках. Их содержание достигает иногда 5-6 %. Они понижают температуру плавления глины.

#### Опал-кристобалитовый и карбонатный продуктивные комплексы

Химические и органогенные породы являются наиболее растворимыми продуктами химического разрушения материнских минералов, переносимых как в истинных, так и в коллоидных растворах, и выпадающих в осадок чисто химическим путем или при участии организмов. К группе собственно химических осадков относятся минеральные соли: галит (поваренная соль), гипс, мирабилит и другие, а также карбонатные, фосфатные и кремнистые породы, железистые и марганцевистые руды химического происхождения. В образовании последней группы пород, как правило, принимают участие организмы. Поэтому их бывает трудно отделить от пород чисто органогенного генезиса и, следовательно, провести между ними резкое разделение (возникают породы смешанного биохимического генезиса).

К группе органогенных пород (биолитов) следует отнести скопления твердых скелетных остатков различных организмов. Скелетные образования по химическому составу можно подразделить на четыре группы:

- 1) карбонатные породы, состоящие из минеральных остатков различных кораллов, плеченогих, иглокожих, моллюсков, водорослей и других – это известняки, мел, доломитизированные известняки, ракушечник и т.д.;

2) кремнистые осадки, представленные скоплениями радиолярий, скорлупками диатомовых водорослей, кремнистыми губками с их спикулами, слагающими такие породы, как диатомит, трепел, опока, яшмы и пр.;

3) фосфатные породы, образованные останками позвоночных животных и некоторыми раковинами плеченогих;

4) горючие породы, образованные в основном углеродом в свободном состоянии и в форме более или менее сложных органических соединений с примесью разных количеств азота, водорода, кислорода и всевозможных минеральных веществ; среди горючих выделяют породы угольного ряда – торф, бурый уголь, сапропель, антрацит, горючие сланцы, и породы битумного ряда – нефть, озокерит, асфальт, природные горючие газы.

Для производства пористых заполнителей применяют опал-кристаллитовый и карбонатный продуктивные комплексы.

Наиболее распространенными петрографическими разновидностями кремнистых пород являются опоки, диатомиты и трепелы. Из этих пород изготавливают пористые заполнители, называемые термолитом.

Опоками называют микропористые горные породы, сложенные аморфным кремнеземом (опалом) с примесью глинистых веществ, остатков скелетов диатомий, радиолярий, спикул и кремнистых губок. Плотность опок равна примерно  $1000 \text{ кг/м}^3$ .

Диатомиты представляют собой землистые, рыхлые или сцементированные кремнистые (опаловые) породы, содержащие до 70-95 % кремнезема. Характеризуются высокой пористостью (80-90 %) и низкой плотностью ( $400-950 \text{ кг/м}^3$ ).

Термин «трепел» – типичен для России, употребляется для обозначения рыхлых или слабосцементированных, пористых опаловых пород, почти не содержащих органических остатков, но имеющих в своем составе глинистые материалы.

Из опок и части диатомита получают плотный прочный заполнитель – термолит, а из трепела и диатомита, содержащих легкоплавкие глины, – керамзит.

Карбонатный продуктивный комплекс включает пористые породы, из которых по сухому способу можно получать природные пористые заполнители насыпной плотностью  $500-800 \text{ кг/м}^3$ .

#### 2.1.4. Магматический генетический тип

Месторождения этого типа приурочены к районам кайнозойского и мезозойского вулканизма. В России эти месторождения располагаются в Забайкалье и на Дальнем Востоке.

## Лавовый продуктивный комплекс

Для производства пористых заполнителей используются главным образом весьма специфичные горные породы, состоящие целиком или преимущественно из водосодержащего вулканического стекла. Месторождения вулканических стекол пространственно и генетически связаны с эффузивными, субинтрузивными и экструзивными телами кислого состава.

Все многообразие разновидностей кислых водосодержащих стекол целесообразно разделить на три группы: пемзы, перлиты и обсидиан, которые связаны между собой постепенными переходами.

Пемзы представляют собой крупнопузыристое или длиноволокнистое волосоподобное, очень пористое вулканическое стекло, в значительном количестве содержащее воду, большей частью гигроскопическую. Природные пемзовые пески и пеплы, не подвергшиеся перетолжению, с размером частиц от сотых долей миллиметра до 5 мм и называют пумицитом.

Многие разновидности пемзы используются для производства природных пористых заполнителей после соответствующей механической обработки.

В группу перлита в настоящее время включают стекла, содержащие от 1 до 6 % воды, с характерной перлитовой отдельностью или без нее. По структурным признакам различают пемзовидные, пористые и массивные перлиты. Кроме того, к перлитам относятся также целитизированные и монтмориллонитизированные стекла, сваренные туфы и витрокластические пеплы.

Все охарактеризованные разновидности перлитов делятся на первичные и вторичные.

Первичные перлиты, в свою очередь, могут быть разделены на собственно вулканические и дайковые или субинтрузивные.

Вулканические перлиты, как правило, залегают в верхних частях вулканических тел-потоков и экструзивных куполов. Они могут быть связаны постепенными переходами с обсидианами. В большинстве случаев первичные перлиты имеют кусковатую и глыбовую отдельности, однако встречаются и рыхлые перлиты, а также перлиты смешанного состава: кусковой перлит, неравномерно распределенный в рыхлом.

Собственно вулканические перлиты образуют наиболее крупные тела. Мощность перлитовой зоны в потоке достигает 40-60 м, в экструзивных куполах – до 100-200 м.

Субинтрузивные перлиты образуют дайки, реже краевые части штоков и куполовидных тел. Мощность даек варьирует от 5 до 50 м. Они протягиваются на 100-1000 м.

Вторичные перлиты обычно связаны с зонами гидротермального изменения вулканических пород и образуются при гидратации стекла, залегающего в краевых частях потоков, куполов, пластообразных залежей пирокластов, а также субинтрузивных тел. Вторичные перлиты, как правило, не образуют крупных толщ.

Все разновидности перлита вспучиваются при температуре 1100-1200 °С, увеличиваясь в объеме от 2 до 20 раз. Процесс вспучивания протекает в течение нескольких секунд. Пемзовидные и пористые перлиты могут использоваться в качестве природных пористых заполнителей. Однако более целесообразно получать из них вспученный ультра легкий перлит.

К обсидианам относят неизмененное стекло, количество воды в котором не превышает 1 %. Целесообразно выделить собственно обсидиан (содержание воды менее 0,5 %) и гидратированный обсидиан (содержание воды 0,5-1 %). Гидратированный обсидиан по свойствам располагается между собственно обсидианом и перлитом и обладает способностью к вспучиванию.

В первичных перлитах могут встречаться включения обсидиана и гидратированного обсидиана. Эти разновидности смешанного состава называют иногда мареказитом.

Для получения вспученного перлита могут быть использованы порфировые эффузивные породы, имеющие состав липарита, кварцевого порфира со стекловидной основной массой и незначительным количеством фенокристаллов – витрофиры.

### **Вулканокластический продуктивный комплекс**

В качестве сырья для производства пористых природных заполнителей из этого комплекса применяют вулканические туфы, шлаки, пески и пеплы.

Вулканические туфы представляют собой горные породы, образовавшиеся из твердых продуктов вулканического извержения, впоследствии уплотненных и цементированных. По характеру обломков различают туфы литокластические – из обломков горных пород, кристаллокластические – из обломков кристаллов, витрокластические – из обломков вулканических стекол и смешанные. По размеру обломков вулканические туфы подразделяют на агломератовые, псефитовые, псаммитовые, алевроитовые и пелитовые. Цементом туфов является вулканический пепел – глинистое или кремнистое вещество, иногда с примесью продуктов разложения пепла. У спекшихся туфов отдельные обломки могут быть соединены между собой и без цемента. Хими-

ческий состав туфов может соответствовать любым породам от основных до кислых.

Туфы, содержащие значительные количества глинистых веществ, применяются для изготовления керамзита. Вулканические шлаки, пески и пеплы являются природными легкими заполнителями, которые подчас не нужно обрабатывать механически. Эти породы представляют собой застывшие в полете частицы вспученных лав, выброшенные взрывом из кратеров вулканов и скопившиеся, как правило, поблизости от центров извержений.

### 2.1.5. Метаморфический генетический тип

Месторождения этого типа имеют заметное практическое значение для ряда районов страны и, хотя встречаются довольно редко, могут характеризоваться значительным объемом полезной толщи и высоким качеством сырья.

#### Сланцевый продуктивный комплекс

Способностью вспучиваться при обжиге обладают сланцы, являющиеся продуктами регионального метаморфизма низких и средних ступеней развития, в составе которых в значительном количестве присутствуют минералы, содержащие гидратную и конституционную воду (гидрослюды, хлорид, серицит, цоизит, реликты монтмориллонита и др.).

Наиболее широко распространены глинистые сланцы, нередко содержащие значительное количество рассеянного углистого вещества. В этом случае их называют углисто-глинистыми сланцами.

В пределах Карелии, Мурманской области и в некоторых других районах России распространены шунгитсодержащие сланцы плагио-глаз-хлоритового состава. Минерал шунгит занимает промежуточное положение между аморфным углеродом и графитом, представляет собой продукт метаморфизма битумов и содержит от 93 до 98 % углерода.

Являясь природными органическими добавками, углистое вещество, шунгит и др. оказывают благоприятное влияние на вспучиваемость сланцев. Особенно широко сланцевые породы для получения пористых заполнителей применяют в США.

## 2.2. Техногенное сырье

Наиболее важную роль для производства пористых заполнителей играют огненно-жидкие доменные, сталеплавильные, ваграночные и электротермофосфорные шлаки, а также топливные отходы углеобогащения и энергетики. В настоящее время для получения заполнителей используют только доменные шлаковые расплавы, золы и шлаки тепловых электростанций.

Из шлаковых расплавов получают заполнитель, называемый шлаковой пемзой, из зол и шлаков ТЭС – пористые заполнители, по свойствам близкие керамзитовому гравию и аглопориту. Существует несколько разновидностей заполнителей, изготавливаемых из золошлаковых отходов: зольный гравий, зольный аглопоритовый гравий, шлакозит, глинозольный керамзит.

### 2.2.1. Шлаковые расплавы

**Состав шлаковых расплавов.** Различают несколько видов шлаковых расплавов: доменные, сталеплавильные (мартеновские и конверторные) и ваграночные. Для изготовления шлаковой пемзы используют пока только доменные шлаковые расплавы.

Основными компонентами доменных шлаковых расплавов являются окислы  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и сульфиды металлов. В небольших количествах содержатся закиси железа и марганца и фосфорный ангидрид. Примерное содержание отдельных компонентов в шлаковых расплавах составляет (%):  $\text{CaO}$  35-50;  $\text{SiO}_2$  30-38;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  11-18;  $\text{MgO}$  2-8;  $\text{MnO}$  1-5;  $\text{FeO}$  меньше 1; сульфидов до 2,5 % и больше.

Основной химической характеристикой шлаковых расплавов является модуль основности:

$$M_0 = (\text{CaO} + \text{MgO}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3).$$

При  $M_0$  больше 1,25 шлаки считают основными; при  $M_0 = 1-1.25$  – нейтральными и при  $M_0$  меньше 1 – кислыми. Для производства шлаковой пемзы используют преимущественно нейтральные и кислые шлаки, так как основные склонны к силикатному распаду.

Состав окислов группы  $\text{RO}$  оказывает большое влияние на вспучиваемость расплавов. При содержании  $\text{FeO} > 1$  % шлаки вообще не вспучиваются, а при  $\text{FeO} = 0,6-1$  % вспучиваются плохо. Содержание  $\text{CaO}$  также не должно превышать определенного предела. Хорошей вспучиваемостью обладают расплавы, содержащие не более 43 %  $\text{CaO}$ , если одновременно содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  находится в пределах 12-13 % и  $\text{MnO} - 0,8-1,5$  %.

Сульфиды улучшают вспучиваемость расплавов. Вспучивающиеся расплавы содержат более 1,5 % серы. Соединения фосфора стабилизируют шлаки, предотвращая силикатный распад. Их содержание в расплаве должно быть не менее 0,1 %.

**Газотворная способность шлаковых расплавов.** Различают три понятия, связанные с наличием газов в шлаковых расплавах.

*Газонасыщенность* – общее количество газов, находящихся в расплаве при данных давлении и температуре. В доменных шлаках газонасыщенность коррелирует с температурой расплава: чем выше температура расплава, тем больше его газонасыщенность.

*Газорастворимость* – количество газов, которое может удерживаться в расплаве в растворенном состоянии при определенных температуре и давлении. Растворимость газов в расплаве зависит от его температуры. Эта зависимость имеет экспоненциальный характер и описывается уравнением

$$\Gamma_p = A \exp(-B/T),$$

где  $T$  – абсолютная температура в К;

$A$  и  $B$  – постоянные, зависящие от состава шлака и режима работы доменных печей (порядок их величин равен:  $A = 4 - 9,75$ ;  $B = 10350 - 31500$ ).

Коэффициент  $A$  представляет собой газорастворимость шлакового расплава при бесконечно большой его температуре, коэффициент  $B$  отражает энергию связи молекул растворенного (данного) газа с расплавом.

*Газотворность* (имеющая наиболее важное значение для процесса вспучивания расплава) – это количество газов, принимающее участие во вспучивании расплава. Она равна разнице между растворимостью газа в расплаве в момент его слива из шлаковозного ковша в поризующий аппарат и кристаллизацией шлака.

Величина газотворности некоторых шлаковых расплавов составляет (см<sup>3</sup>/кг): Челябинского завода при выплавке литейных чугунов – 131-250; Магнитогорского завода при плавке передельного чугуна – 111-332, а при плавке литейного чугуна – 318-390; Орско-Халиловского комбината – 57-163.

**Вязкость шлаковых расплавов.** При выпуске шлаковых расплавов из летки доменной печи их температура достигает 1400-1500 °С, а вязкость составляет всего лишь 0,3-0,5 Па·с. Они являются перегретыми и на диаграмме фазового состояния располагаются выше линии ликвидуса.

По мере охлаждения расплава вязкость его возрастает и в «точке перегиба», находящейся в интервале температур 1280-1300 °С (иногда 1180-1220 °С), достигает 4-7 Па·с. Температурная зависимость вязкости шлаковых расплавов имеет экспоненциальный характер и описывается уравнением

$$\eta = B \exp(E/RT),$$

где  $E$  – энергия активации.

Точка перегиба вискозиметрической кривой в координатах  $\eta-T$  характеризует начало кристаллизации расплава. С понижением температуры расплава вязкость сначала возрастает сравнительно медленно, а после начала кристаллизации – увеличивается очень быстро.

Интенсивность нарастания вязкости расплава зависит от его состава. СаО понижает температуру начала кристаллизации, а MgO повышает ее. В то же время MnO, а также оксиды серы и фосфора понижают вязкость шлаковых расплавов и облегчают процесс их поризации.

Шлаковые расплавы являются микрогетерогенными структурированными жидкостями, и единицами их течения могут быть ионы отдельных химических элементов или их комплексы. По-видимому, в расплавах, содержащих меньше 50 % SiO<sub>2</sub>, единицами течения являются одноатомные ионы. Добавка SiO<sub>2</sub>, и в особенности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, укрупняет комплексные анионы, становящиеся единицами течения, что повышает вязкость расплава.

Характер интенсивности изменения вязкости расплава определяет еще одно важное его свойство – температурный интервал плавкости, под которым понимают разность между температурами начала затвердевания (начала кристаллизации) и потерей расплавом пиропластического состояния. Шлаковые расплавы с узким интервалом плавкости называют «короткими», а с широким – «длинными». Кислые шлаки являются длинными, а основные – короткими. Короткие шлаковые расплавы быстро переходят из жидкого в пиропластическое состояние и затем быстро твердеют. В длинных шлаковых расплавах происходит плавный и постепенный переход из вязкотекучего в пиропластическое состояние, допускающее деформацию затвердевающего расплава без разрушения его структуры. Это и обуславливает лучшую вспучиваемость длинных шлаковых расплавов.

Интенсивность нарастания вязкости расплавов зависит от их склонности к кристаллизации, которая характеризуется в свою очередь двумя показателями – скоростью образования центров кристаллизации (СОЦК) и линейной скоростью кристаллизации (ЛСК). Зависи-



мость ЛСК от температуры носит экстремальный характер. При охлаждении расплава ЛСК сначала начинает очень быстро расти, и, достигнув своего максимума, начинает столь же быстро падать, так как резкое снижение подвижности ионов и других единиц течения расплава при значительном повышении его вязкости затрудняет их группировку в системы, соответствующие структурам кристаллических решеток возникающих минералов.

Расположение температуры максимума ЛСК относительно температурного интервала вспучивания оказывает большое влияние на процесс поризации расплава. Если температурный интервал вспучивания при охлаждении расплава предшествует максимуму ЛСК, то расплав будет хорошо вспучиваться, так как кристаллический каркас будет закреплять уже образовавшуюся высокопористую структуру пемзы. Если же максимум ЛСК будет накладываться или опережать температурный интервал вспучивания, то преждевременное возникновение жесткого кристаллического каркаса будет препятствовать наиболее полному развитию процессов вспучивания.

Опытами установлено, что кислые шлаки, содержащие более 44 %  $\text{SiO}_2$ , имеют ЛСК порядка несколько десятков мкм/мин и могут вспучиваться даже безводными способами. У более основных шлаков ЛСК возрастает до нескольких сотен мкм/мин, и для их поризации нужны водные способы.

**Поверхностное натяжение** шлаковых расплавов влияет на их вспучиваемость, главным образом, в первой стадии этого процесса – в момент образования газовых пузырьков и собственно определяет возможность их возникновения. Для того чтобы растворенные в расплаве газы образовали газовые пузырьки, им необходимо преодолеть силу поверхностного натяжения, образующую энергетический барьер, который препятствует созданию новой поверхности раздела газ – расплав.

Вероятность возникновения газового пузырька в расплаве тем больше, чем меньше поверхностное натяжение на границе раздела жидкость-газ и чем больше падение давления и температуры в системе. С другой стороны, высокое поверхностное натяжение препятствует прорыву перегородок и слиянию образовавшихся мельчайших пузырьков в крупные газовые раковины.

С повышением температуры поверхностное натяжение линейно убывает.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{RS}$  уменьшают поверхностное натяжение.  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$  и  $\text{MnO}$  увеличивают поверхностное натяжение.  $\text{FeO}$  имеет наиболее высокое поверхностное натяжение 58,5 Н/м при 1420 °С. Некоторые растворимые добавки повышают поверхностное

натяжение за счет увеличения прочности оболочки, окаймляющей газовый пузырек, а нерастворимые – за счет ее бронирования.

По мнению М.П. Элинзона, пригодность расплава для производства шлаковой пемзы определяется следующими критериями: температура перед сливом не ниже 1250 °С, температура кристаллизации не ниже 1100 °С, вязкость при температуре 1250 °С выше 5 Па·с.

### 2.2.2. Зола и шлаки тепловых электростанций

По данным института ВНИИТеплопроект, от сжигания твердого топлива на электростанциях России ежегодно образуется более 50 млн т золошлаковых отходов. В отвалах их накоплено около 1200 млн т. Общий выход золошлаковых материалов зависит от зольности топлива и количества недожога.

Доля шлаков в золошлаковых отходах составляет 10-40 % и зависит от способа сжигания угля и от вида сжигаемого топлива (табл. 2.2).

Т а б л и ц а 2 . 2

Доля шлака от общего выхода золошлаковых материалов

Способ сжигания топлива	Вид топлива			
	антрацит	полуантрацит	каменный уголь	бурый уголь
С твердым шлакоудалением и фронтальными горелками	0,15	0,15	0,15	0,15
С твердым шлакоудалением и угловыми горелками	-	-	0,07	0,07
С жидким шлакоудалением, открытые	0,20	0,20	0,20	0,20
С жидким шлакоудалением: полуоткрытые двухкамерные	0,20	0,25	0,25	0,35
	—	—	0,40	0,40

Зола из топки котла уносится дымовыми газами и улавливается циклонами, электрофильтрами или мокрыми золоуловителями разной конструкции. Шлак из топочной камеры удаляют через зольную воронку. Для удаления и охлаждения шлака применяют шлакоудаляющие устройства со шнековой или скребковой подачей материала, а также смывные устройства с периодическим или непрерывным смывом с помощью высоконапорных насадок. В отдельных случаях (при жидком шлакоудалении) применяются дробилки разной конструкции с целью создания благоприятных условий для гидравлического транспорта золошлаковой смеси.

В пределах котельного помещения до багерной насосной станции золу и шлак перемещают отдельно. Смешение материалов происходит

в зумпфе багерной станции. Багерные насосы по напорным пульпопроводам перекачивают золошлаковую пульпу на золошлаковый отвал.

Современные золошлаковые отвалы представляют собой ответственные гидротехнические сооружения, в состав которых входят дамбы, намываемые из золошлаковых материалов; надводные откосы, создаваемые сливаемым твердым компонентом пульпы; отстойный пруд для осветления воды; водосборные колодцы; насосная станция для обратного водоснабжения и водовод очищенной воды. Размер золошлаковых отвалов устанавливают из расчета 40 гектаров земли на каждые сто тысяч тонн выхода золошлаковых отходов в год.

Химический и фазово-минералогический состав золы и шлака определяются минеральным составом твердого топлива и теми изменениями, которые претерпевают частицы топлива при высокотемпературной обработке в котлах ТЭС. Минеральная часть золошлаковых материалов практически всех видов топлива на 98-99 % состоит из свободных и связанных в химические соединений оксидов кремния, алюминия, титана, железа, кальция, магния, натрия, калия и серы. Помимо указанных, в ней могут находиться почти все элементы периодической системы Д.И. Менделеева. Химический и фазово-минералогический составы зол и шлаков, получаемых на одной и той же ТЭС при сжигании угля одного и того же бассейна, могут изменяться в определенных пределах, которыми обычно пренебрегают, и считают эти свойства стабильными при практическом применении.

Необходимо отметить, что шлаки отличаются более стабильными свойствами, чем золы. Химический состав и температура плавкости минеральной части углей основных угольных бассейнов России, по данным Всероссийского теплотехнического института (ВТИ), приведены в табл. 2.3.

Многообразие энергетических топлив приводит к образованию зол и шлаков самого разнообразного химического состава. В зависимости от соотношения между основными и кислыми оксидами золы и шлаки относят:

– к кислым, если

$$[\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3] / [\text{FeO} + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3] > 1;$$

– к основным, если

$$[\text{FeO} + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}] / [\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3] < 1;$$

– к нейтральным, если первый и второй модули равны единице.

Помимо химического состава при оценке качества золошлаковых материалов учитывают их фазово-минералогический состав. Обычно выделяют три группы веществ: стекловидные, кристаллические и органические.

Таблица 2.3

Средние значения и пределы колебаний химического состава и температур плавкости минеральной части углей, сжигаемых на электростанциях России, по данным ВТИ

Наименование месторождения угля	Химический состав, %										Температура плавкости, °С		
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +FeO	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	t <sub>1</sub>	t <sub>2</sub>	t <sub>3</sub>		
Кузнецкий	54,0	0,9	22,2	7,5	10,6	2,5	2,1	1,5	1200	1350	1230>1500		
	41 -69	0,7-1,1	18,5-26,0	5,0-10,0	1,5-20,0	1,0-4,0	0,6-3,5	0,2-2,8	1150-1250	1200-1500			
Печорский	59,3	0,8	23,8	10,75	4,3	2,3	1,8	40	1060	1230	1350		
	54,5-64	0,5-1,3	18,4-29,2	6,7-14,8	1,1-7,5	0,5-4,2	1,1-2,6	0,5-1,5	1010-1120	1050-1360	1230-1400		
Подмосковный	42,2	0,8	35,6	9,6	4,1	0,7	0,7	0,3	1350	1500	>1500		
	40,5-53	0,5-1,3	30,2-39,8	6,7-21,9	1,8-5,2	0,1-1,2	0,4-1,3	0,1-0,3	1000-1500	1100-1500	1250-1500		
Кизеловский	54,5	0,9	20,0	16,0	5,0	1,5	1,3	0,8	1090	1280	1320		
	53,5	1,2	23,5	11,0	3,9	3,0	2,2	1,2	1170	1280	1350		
Челябинский	51-56,5	1,0-1,4	21,3-28,5	6,9-13,3	2,0-5,8	2,5-3,5	1,7-2,8	0,6-1,4	1130-1150	1210-1460	1300-1500		
	32,5	-	21,5	14,9	24,3	6,8	1,0	2,2	1160	1300	1320		
Канско-Ачинский													
Ирша-Бородинский	47,0	-	13,0	8,0	26,0	5,0	0,5	0,5	1100	1210	1230		
	31,0	-	13,0	18,0	22,0	5,0	0,5	0,5	1200	>1500	>1500		

*Стекловидные* вещества, содержащиеся в золах, представляют собой продукты термохимического и фазового превращения минеральной части топлива, главным образом тугоплавких глин. Большинство стекловидных частиц имеет сферическую форму, и они бывают либо сплошными, либо полыми. Встречаются чешуйчатые и губчатые частицы, а также представленные вспученной массой. Стекло – наиболее активная составляющая зол и шлаков.

Ивановым И.А. установлено, что стекловидная фаза золы представлена преимущественно частицами шарообразной формы разного состава. По показателю светопреломления он разделяет частицы на четыре вида.

1. Стекло А – бесцветные частицы с показателем светопреломления  $N=1,525-1,635$  (преобладает  $N = 1,628-1,634$ ). Гипотетически его можно отнести к мелилиту ( $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 + 2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ ) или гелениту ( $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ) в стекловидной форме.

2. Стекло В – желтоватого цвета с  $N = 1,635-1,7$  преобладает  $N = (1,635-1,660)$  следует отнести к системе  $CaO - FeO - SiO_2$ .

3. Стекло С – бурое и темно-бурое с  $N = 1,7-1,734$ , содержится в золе в небольших количествах.

4. Стекло Д – черного цвета с металлическим блеском, содержит в основном магнетит в стекловидной форме, обладает магнитными свойствами.

*Кристаллическую* часть золы составляют первичные минералы топлива и минералы, образовавшиеся в результате превращений в топочном процессе. Основу золы большинства каменных углей, антрацитов, а также бурых углей с малым содержанием кальция составляют, главным образом, кварц  $SiO_2$ , муллит  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ , магнетит  $Fe_3O_4$ , гематит  $Fe_2O_3$  и в меньшей степени ортоклаз  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$  и ряд других минералов.

Особую роль в формировании свойств золошлаковых отложений играют гипс  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , кальцит  $CaCO_3$  и доломит  $CaMg(CO_3)_2$ , а также продукты их частичного термического разложения – ангидрид  $CaSO_4$  и свободный оксид кальция  $CaO$ .

Из новообразованных минералов следует отметить так называемые клинкерные минералы – силикаты, алюминаты и ферриты кальция различной основности, определяющие способность намываемых золошлаковых материалов к самопроизвольной цементации. Промежуточное положение между кристаллическими и стекловидными группами веществ занимают продукты термообработки глинистых минералов с высокой температурой плавления.

Практически во всех золах содержатся *органические включения* (несгоревшие угольные частицы) в виде кокса и полукокса либо в форме самостоятельных частиц, либо в форме включений в крупные фракции золы.

В зависимости от типа топочной камеры (с твердым или жидким шлакоудалением) при сжигании топлива образуются две разновидности шлака: шлак жидкого и шлак твердого удаления. Шлаки жидкого удаления практически все представлены стеклом, шлаки твердого удаления – в основном стеклом, а кристаллическая часть этих шлаков образована преимущественно кварцем, магнетитом, гематитом, муллитом, волластонитом и пр.

Минералогический состав золошлаковых материалов различных видов твердых топлив изучен пока недостаточно, поэтому отсутствует единый подход к их классификации, основанный на химико-минералогических критериях. Характер классификации определяется кругом задач, которые она помогает решать.

Для оценки возможности образования карбонатных отложений в каналах и трубах при гидротранспорте золошлаковых материалов, для оценки качества золы и шлака при использовании их для возведения дамб золоотвалов и как сырья для производства строительных материалов получила распространение предложенная ВТИ классификация зол по химическому составу минеральной части, представленному в оксидной форме. При этом в качестве основного показателя принято содержание кальция в золошлаковых минералах.

Согласно этой классификации, зола и шлак разделены на три основные группы. К первой отнесены золошлаковые материалы канско-ачинского угля. Эта группа характеризуется большим содержанием общего и свободного кальция, максимальное содержание которого может достигать 60 %. Зола и шлак указанных топлив обладают свойством самостоятельного твердения и могут применяться в качестве вяжущего при возведении дамб золоотвалов и изготовлении строительных изделий, преимущественно, методом автоклавного твердения.

Ко второй группе отнесены золошлаковые материалы челябинского, райчихинского, печерского и некоторых других углей. Отличительная черта этой группы – общее содержание оксидов кальция составляет 5-20 %, а свободный оксид кальция не превышает 2 %. Основное направление использования золошлаковых материалов этой группы, по мнению ВТИ, – производство изделий, твердеющих при тепловой обработке с активатором.

К третьей группе отнесены золошлаковые материалы экибастузского, кузнецкого, донецкого, карагандинского, подмосковного и других углей. Для золы и шлака этой группы характерно высокое содержание кислых оксидов ( $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и низкое содержание оксидов кальция. Максимальное содержание свободного оксида кальция, который является активатором процесса твердения, не превышает 1 %, а в некоторых золошлаковых материалах совсем отсутствует. Золу и шлак этой группы предлагается использовать в дорожном строительстве, в производстве кирпича и пористых заполнителей.

В зависимости от места осаждения в топочном пространстве котлов ТЭС золы отличаются существенными особенностями. Так, фракции с крупными размерами частиц, выпадающие из турбулентных потоков газов в бункер подтопочного пространства, называют золой-провалом. Высокодисперсные частички золы, выносимые из зоны сгорания топлива и осаждающиеся в аппаратах очистки отходящих газов, называют золой-уносом.

На место осаждения частиц золы кроме крупности влияет также их истинная плотность, изменяющаяся в пределах 2,2-3,0 г/см<sup>3</sup>. Поэтому в золе провала оказываются частицы не только самые крупные, но и с наибольшей плотностью вещества.

К недостаткам золошлаковых отходов принято относить присутствие в них несгоревших угольных частиц (НУЧ). Согласно И.А. Иванову, в результате метаморфизма при высоких температурах не полностью сгоревшие частицы топлива превращаются в коксовые или полукоксовые остатки. Их стойкость против окисления и долговечность при воздействии влаги достаточно высокие. Коксовые остатки, извлеченные из золы флотацией, резко отличаются от исходного каменного угля. Это отличие выражается как в снижении более чем на порядок гигроскопической влаги, так и в уменьшении количества летучих.

Энергетические угли, применяемые в качестве топлива на электростанциях, спекаются слабо. Поэтому И.А. Иванов справедливо подчеркивает, что термин «кокс» применяется условно. Остатки топлива в золе не могут иметь структуры, образующейся в коксе в результате пиропластического процесса размягчения с последующим затвердением при понижении температуры. Важно то, что угля как такового в золах электростанций не содержится – он переходит в более стойкую против окисления модификацию – коксовый остаток.

*Агрегированные частицы.* Частицы золы разнообразны не только по размеру, но и по форме. Петрографические исследования показывают, что независимо от формы строение частиц золы может быть двух видов: однородное с шарообразными или остроугольными частицами и разнородное с агрегатами, состоящими из нескольких различных видов частиц. Наличие значительного числа подобных частиц отмечается в ряде исследований зол отечественных и зарубежных авторов. Агрегированные частицы содержатся преимущественно в крупных фракциях золы. С этой точки зрения дисперсные золы лучше, они однороднее и обеспечивают получение более однородного продукта.

*Микросферы.* Многие золы ТЭС имеют полые шарики – микросферы, размер которых не превышает 1 мм. На золоотвалах некоторых станций производят отбор микросфер для последующего использования в различных отраслях народного хозяйства.

*Сернистые соединения.* В пустой породе, сопутствующей исходному каменному углю, обычно содержатся гипс, пирит и марказит. При сжигании топлива гипс дегидратируется, в результате чего образуется ангидрит. Он содержится в золе в сильно диспергированном состоянии, чаще в стекловидных частицах или в виде тонких пленок на поверхности частиц оксида кальция (в золах горючих сланцев). Обычно содержание сернистых и сернокислых соединений в каменноугольных золах в пересчете на  $SO_3$  не превышает 1,5-2 %. Исключение составляют золы канско-ачинских углей и горючих сланцев, в которых содержание подобных соединений достигает 9-10 %.

Нормативные документы ограничивают содержание сернистых и сернокислых соединений в золах ТЭС. Так, при изготовлении керамзитозолобетонных панелей содержание сернистых и сернокислых соединений в пересчете на  $SO_3$  не должно превышать 3 % по массе.

*Гранулометрический состав.* Предложен ряд классификаций зол по гранулометрическому составу. Общим между ними является принцип трех фракций. Он выражается в том, что по результатам седиментометрического или ситового анализа устанавливается количество крупной, средней и мелкой фракции. Исходя из их соотношения, предлагаются различать грубо-, средне- и тонко-дисперсные золы.

Применительно к производству пористых заполнителей пока нет законченной классификации зол и шлаков. В табл. 2.4 приведены некоторые требования к золам и шлакам, используемым для получения аглопоритовых гравия и щебня, зольного гравия и шлакозита.



Таблица 2.4

Технически требования к золам и шлакам,  
используемым для получения пористых заполнителей

Наименование пористого заполнителя и нормативного документа	Вид используемого золошлакового материала	Технические требования
Аглопоритовый гравий. ТУ 21-31-2-83	Зола в сухом состоянии	SiO <sub>2</sub> должно быть в пределах 50±10 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> должно быть в пределах 25±10 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> должно быть в пределах 10±8 % CaO+MgO должно быть не более 12 % Содержание несгоревших угольных частиц – не более 15 %
Зольный гравий. ТУ 21-33-1-78	Зола из отвалов или сухая	SO <sub>3</sub> < 3 % ППП < 5 % CaO <sub>св</sub> < 1 % Содержание зерен размером более 140 мкм < 10 %
Шлакозит. ТУ 5712-001-00102539-94	Шлак	CaO+MgO – в пределах 2-8 % Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O – в пределах 2-6 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ≥ 10 % SiO <sub>2</sub> ≤ 70 % SO <sub>3</sub> < 2 % nnn < 2 %

### 2.2.3. Характеристика углеотходов

По вещественному составу отходы угледобычи и углеобогащения представляют собой смесь из различных минеральных веществ и угля. Минеральные вещества, сопутствующие добываемым углям, образуют, главным образом, три класса пород: алюмосиликаты, в основном метаморфизованные глинистые породы, сульфиды (преимущественно сульфид железа), карбонаты кальция, магния и отчасти железа. Глинистое вещество в виде аргиллитов и углистых аргиллитов составляет основу минеральной части пород. Среднее содержание глин в углеотходах равно 65-70 %. При этом содержание собственно глинистых минералов, преимущественно иллита и каолинита, реже – хлорита и монтмориллонита, составляет в среднем 66 %. Глинистые минералы частично входят в состав алевролитов и песчаников.

Помимо глинистых минералов, в состав углеотходов входят различного рода примеси: кварц – в виде кварцевого песка и тонкодисперсной кварцевой пыли; полевошпатовые пески; карбонатные включения – в виде тонкодисперсных равномерно распределенных пылеватых частиц, рыхлых примазок и мучнистых стяжений и плот-

ных каменистых конкреций; железистые соединения – в виде тонкодисперсных равномерно распределенных минералов лимонита, гидроксида железа и включений пирита.

Особенностью отходов угледобычи и углеобогащения является наличие в них тонкодисперсного равномерно распределенного угля. В зависимости от свойств обогащаемого угля и технологии обогащения, содержание углерода в породах колеблется от 2,9 до 28,8 % (данные обследования 124 углеобогажительных фабрик, выполненные институтами Горючих ископаемых и ВНИИстромом).

Среднее содержание  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO})$  обычно превышает 80 %, а щелочных и щелочноземельных оксидов, в редких случаях, – 12-14 %. Содержание серы в пересчете на  $\text{SO}_3$  – от 0,03 до 7,0 % (табл. 2.5).

Т а б л и ц а 2 . 5

Химический состав углеотходов основных обогатительных фабрик России, Украины и Казахстана, по данным института горючих ископаемых и ВНИИстром

Оксид	Содержание химических элементов (масс. %) в отходах, образуемых при обогащении углей следующих угольных бассейнов			
	Донецкий (Украина)	Кузнецкий (Россия)	Карагандинский (Казахстан)	Печорский (Россия)
$\text{SiO}_2$	50,2-61,4	57,7-79,0	48,0-63,6	61,7-65,3
$\text{Al}_2\text{O}_3$	12,2-31,0	13,7-22,6	21,8-36,0	20,7-23,6
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$	5,8-6,16	2,1-11,4	1,1-6,2	6,0-8,3
RO	0,3-10,9	1,2-14,5	2,0-8,1	1,1-2,1
$\text{R}_2\text{O}$	0,8-5,2	0,7-2,9	0,4-2,1	1,9-3,6
$\text{SO}_3$	0,2-7,1	0,0-1,35	0,2-1,2	0,1-1,28
C	3,1-23,0	2,9-28,3	9,8-24,8	2,0-15,0

Как видно, колебания основных химических элементов в отходах обогатительных фабрик достаточно существенны, что, безусловно, должно учитываться при разработке технологии получения любых строительных материалов, в том числе, и пористых заполнителей.

## 2.3. Материалы для легких бетонов

### 2.3.1. Вяжущие вещества

**Вяжущими веществами** называют материалы, способные в определенных условиях (при смешивании с водой, нагревании и др.) образовывать пластично-вязкое тесто, которое самопроизвольно или под действием определенных факторов со временем затвердевает.

Переходя из пластично-вязкого состояния в камневидное, вяжущие вещества могут скреплять между собой камни (например, кирпич) или зерна песка, гравия и щебня. Это свойство вяжущих используется для получения бетонов, строительных растворов различного назначения, силикатного кирпича, асбестоцемента и других безобжиговых искусственных каменных материалов.

Современные вяжущие вещества в зависимости от состава подразделяются на:

- *неорганические* (известь, цемент, гипсовые вяжущие и др.), которые для перевода в рабочее состояние затворяют водой (реже водными растворами солей);

- *органические* (битумы, дегти, синтетические полимеры и олигомеры), которые переводят в рабочее состояние нагревом либо с помощью органических растворителей, либо сами они представляют собой вязкопластичные жидкости.

В строительстве в основном используют неорганические (минеральные) вяжущие вещества.

Далее для краткости неорганические вяжущие вещества будем называть просто вяжущим. Подавляющее число неорганических вяжущих способно твердеть *самопроизвольно*, без создания каких-либо условий. Однако находят применение и вяжущие, которые твердеют при определенных условиях и при введении специальных добавок, например вяжущие *автоклавного твердения*, способные твердеть только в среде насыщенного водяного пара при температуре 150...200 °С и при повышенном давлении (в автоклаве). К последним относятся известково-кремнеземистые, известково-зольные, известково-шлаковые и другие вяжущие.

По отношению к воздействию воды вяжущие делят на воздушные и гидравлические.

*Воздушные вяжущие* способны затвердевать и длительно сохранять прочность только на воздухе. По химическому составу можно выделить четыре группы воздушных вяжущих:

- известковые, состоящие, в основном, из гидрооксида кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ;

- гипсовые, состоящие из сульфата кальция ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{CaSO}_4$ );

- магнезиальные, главным компонентом которых служит  $\text{MgO}$ ;

- жидкое стекло – раствор силиката натрия или калия. Последнее из-за способности сохранять прочность в кислых средах называют *кислотоупорным вяжущим*.

*Гидравлические вяжущие* способны твердеть и длительное время сохранять прочность не только на воздухе, но и в воде. Причем, находясь в воде, они могут повышать свою прочность. По химическому составу гидравлические вяжущие представляют собой сложные системы, состоящие в основном из соединений четырех оксидов:  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Главнейшие показатели качества вяжущих как воздушных, так и гидравлических, – *прочность и скорость твердения*.

**Прочность** вяжущих изменяется во времени, поэтому ее оценивают по прочности (обычно на сжатие и изгиб) *стандартных образцов*, твердевших определенное время в условиях, установленных стандартом. По этим показателям устанавливают *марку* вяжущего. Например, марка гипсовых вяжущих определяется по прочности образцов из гипсового теста спустя 2 часа после их изготовления, а портландцемента – по прочности образцов из цементно-песчаного раствора через 28 суток твердения во влажных условиях при температуре  $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ .

**Скорость твердения** – другая не менее важная характеристика вяжущих. Очень высокой скоростью твердения обладают гипсовые вяжущие: они полностью затвердевают за несколько часов; очень медленно твердеет воздушная известь: процесс ее твердения длится сотни лет.

В процессе твердения строители различают две стадии: схватывание и набор прочности (собственно твердение). Такое членение процесса имеет весьма условный характер, но оно удобно для практических целей.

**Схватывание** – потеря тестом вяжущего пластично-вязких свойств и формирование структуры с молекулярными, ван-дер-ваальсовыми связями. Момент, когда появляются признаки загустевания теста, т. е. оно начинает терять пластичность, говорит о *начале схватывания*. Момент, когда тесто превращается в твердое тело, окончательно теряя пластичность, но не приобретая еще практически значимой прочности, называют *концом схватывания*. Сроки схватывания гипса 4...30 мин, портландцемента – несколько часов. Схватывание – явление, характерное для вяжущих, твердеющих по физико-химическому механизму (гипс, цементы). У простейших вяжущих (глина, известь), твердеющих в результате испарения воды, этап схватывания растягивается на очень длительный период времени, поэтому принято считать, что он просто отсутствует.

### 2.3.2. Воздушные вяжущие вещества

**Гипсовые вяжущие** – группа воздушных вяжущих веществ, в затвердевшем состоянии состоящих из двухводного сульфата кальция ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), включает в себя собственно гипсовые вяжущие (далее для краткости – гипс) и ангидритовые вяжущие (ангидритовый цемент и эстрихгипс).

Гипс (в строительной практике иногда используют устаревший термин *алебастр* от гр. *albastros* – белый) – быстротвердеющее воздушное вяжущее, состоящее из полуводного сульфата кальция  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , получаемого низкотемпературной (менее 200 °С) обработкой гипсового сырья.

Сырьем для гипса служит в основном природный гипсовый камень, состоящий из двухводного сульфата кальция ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) и различных механических примесей (глины и др.). В качестве сырья могут использоваться также гипсодержащие промышленные отходы, например, фосфогипс, а также сульфат кальция, образующийся при химической очистке дымовых газов от оксидов серы с помощью известняка.

**Химизм твердения гипса** заключается в переходе полуводного сульфата кальция при затворении его водой в двухводный:



Внешне это выражается в превращении пластичного теста в твердую камнеподобную массу.

При увлажнении затвердевший гипс не только существенно (в 2...3 раза) снижает прочность, но и проявляет нежелательное свойство – *ползучесть*, медленное необратимое изменение размеров и формы под нагрузкой. Характер водной среды во влажном гипсе – нейтральный ( $\text{pH} = 6,5 \dots 7,5$ ), и она содержит ионы  $\text{Ca}^{+2}$  и  $\text{SO}_4^{-2}$ , поэтому стальная арматура в гипсе корродирует. Увлажнению гипса способствует его *гигроскопичность* – способность поглощать влагу из воздуха.

**Области применения.** Главнейшая область применения гипса – устройство перегородок. Они могут быть заводского изготовления в виде панелей «на комнату», из гипсовых камней или из гипсокартонных листов.

Профессором А.В. Волженским были предложены гипсоцементно-пуццолановые вяжущие, которые получают, смешивая полуводный гипс (50...70 %), портландцемент (10...25 %) и активную минеральную добавку (10...25 %) – трепел, диатомит и др. Эти вяжущие относятся к гидравлическим, и имеют более высокую водостойкость (80...90 %), чем строительный гипс.

В обычных условиях гипс нельзя смешивать с цементом, так как при их взаимодействии получается неустойчивый материал, деформирующийся и разрушающийся вследствие образования высокосульфатной формы гидросульфо-алюмината кальция, кристаллизующегося с присоединением 31-32 молекул воды и значительным увеличением объема. Активная минеральная добавка связывает  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и уменьшает ее содержание в жидкой фазе, в результате получают низкоосновный гидросульфоалюминат кальция без заметного увеличения объема, уплотняющий и упрочняющий структуру гипсового камня и обеспечивающий стабильность затвердевшего вяжущего. На ЦПВ можно получать бетон марок М150...М200.

Высокообжиговый гипс (эстрих-гипс) получают обжигом природного гипсового камня  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  до высоких температур (800...950 °С). При этом происходит его частичная диссоциация с образованием  $\text{CaO}$ . Последний служит активизатором твердения ангидрита. Окончательным продуктом твердения такого вяжущего является двухводный гипс, определяющий эксплуатационные свойства материала.

Сроки схватывания эстрих-гипса: начало не ранее 2 ч, конец – не нормируется. Благодаря пониженной водопотребности (у эстрих-гипса она составляет 30...35 % против 50...60 % у обычного гипса) эстрих-гипс после затвердевания образует более плотный и прочный материал. Прочность образцов-кубов из раствора жесткой консистенции состава вяжущее: песок = 1:3 через 28 суток твердения во влажных условиях – 10...20 МПа. По этому показателю устанавливают марку эстрих-гипса: 100; 150 или 200 (кгс/см<sup>2</sup>).

Гипсовые вяжущие являются экологически чистыми, готовятся по сравнительно простой энергосберегающей технологии и следует ожидать значительное расширение их применения в строительстве.

**Воздушная известь.** Известь известна человечеству не одно тысячелетие, и все время она активно используется им в строительстве и многих других отраслях, что объясняется доступностью сырья, простотой технологии и достаточно хорошими свойствами извести.

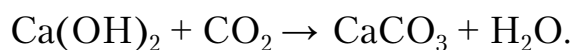
Сырьем для получения извести служат широко распространенные осадочные горные породы: известняки, мел, доломиты, состоящие преимущественно из карбоната кальция ( $\text{CaCO}_3$ ). Если куски таких пород прокалить на огне, то карбонат кальция перейдет в оксид кальция:



После прокаливания куски, теряя с углекислым газом 44 % своей массы, становятся легкими и пористыми. При смачивании водой  $\text{CaO}$  бурно реагирует с ней, превращаясь в тонкий порошок, а при избытке

воды – в пластичное тесто. Этот процесс, сопровождающийся сильным выделением теплоты и разогревом воды вплоть до кипения, называют *гашением извести*. Образующееся при избытке взятой воды пластичное тесто используют в качестве вяжущего. При испарении воды тесто загустевает и переходит в камневидное состояние. Недостаток извести – медленное твердение: процесс набора прочности твердеющей известью растягивается на годы и десятилетия. В реальные сроки строительства прочность затвердевшей извести, как правило, не превышает 0,5...2 МПа.

При длительном твердении (десятилетия) известь приобретает довольно высокую прочность и относительную водостойкость (например, в кладке старых зданий). Это объясняется тем, что на воздухе известь реагирует с углекислым газом, образуя нерастворимый в воде и довольно прочный карбонат кальция, т.е. как бы обратно переходит в известняк:



Процесс этот очень длительный, и полной карбонизации извести практически не происходит.

**Применение.** Воздушную известь применяют для приготовления кладочных и штукатурных растворов как самостоятельное вяжущее, так и в смеси с цементом; при производстве силикатного кирпича и силикатобетонных изделий; для получения смешанных вяжущих (известково-шлаковых, известково-золевых и др.) и для красок.

### 2.3.3. Гидравлические вяжущие. Портландцемент

*Портландцемент – гидравлическое вяжущее, получаемое тонким измельчением портландцементного клинкера и небольшого количества гипса (1,5...3 %). Клинкер получают обжигом до спекания сырьевой смеси, обеспечивающей в портландцементе преобладание силикатов кальция. К клинкеру для замедления схватывания цемента добавляют гипс.*

Для улучшения некоторых свойств и снижения стоимости портландцемента допускается введение минеральных добавок.

Кроме портландцемента на основе портландцементного клинкера выпускают много других видов цемента.

**Производство.** Основные операции при получении портландцемента: приготовление сырьевой смеси, обжиг ее до получения цементного клинкера и помол клинкера совместно с добавками.

Соотношение компонентов сырьевой смеси выбирают с таким расчетом, чтобы полученный при обжиге клинкер имел следующий химический состав (%): CaO – 62...68, SiO<sub>2</sub> – 18..26, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 4...9, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2...6. В природе есть горная порода, обеспечивающая получение

клинкера такого состава, – *мергель*, который представляет собой тесную смесь известняка с глиной. Но чаще используют известняк и глину (добываемые отдельно) в соотношении 3 : 1 (по массе). Кроме основных компонентов в сырьевую смесь вводят корректирующие добавки и промышленные отходы, обеспечивающие требуемый состав клинкера.

Тщательно подготовленную сырьевую смесь обжигают во вращающейся печи, которая представляет собой стальную трубу диаметром до 7 м и длиной до 185 м. Изнутри труба выложена огнеупорным кирпичом. Печь установлена под небольшим (3...4°) углом к горизонту и вращается (0,8...1,3 об·мин<sup>-1</sup>), благодаря чему сырьевая смесь перемещается в ней от верхнего конца к нижнему, куда подается топливо. Максимальная температура обжига 1450 °С. При таких высоких температурах оксид кальция СаО, образовавшийся в результате разложения известняка, взаимодействует с кислотными оксидами SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, образующимися при разложении глины.

Продукты взаимодействия, частично плавясь и спекаясь друг с другом, образуют так называемый портландцементный клинкер – плотные твердые куски серого цвета. В состав портландцементного клинкера входят четыре основных минерала (табл. 2.6) и небольшое количество стеклообразного вещества.

Т а б л и ц а 2 . 6

Минеральный состав портландцементного клинкера

Минерал	Формула	Количество, %
Трехкальциевый силикат (алит)	3СаО·SiO <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> S)	42...65
Двухкальциевый силикат (белит)	2СаО·SiO <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> S)	12...35
Трехкальциевый алюминат	3СаО·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (C <sub>3</sub> A)	4...14
Четырехкальциевый алюмоферрит	4СаО·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (C <sub>4</sub> AF)	10...18

Как видно из таблицы, портландцементный клинкер в основном (на 60...80 %) состоит из силикатов кальция, из-за чего портландцемент также называют силикатным цементом.

Для получения портландцемента клинкер размалывают в трубных или шаровых мельницах с гипсом и другими добавками. Свойства портландцемента зависят от его минерального состава и тонкости помола клинкера.

**Твердение.** При смешивании с водой частицы портландцемента начинают растворяться, причем одновременно может происходить гидролиз (разложение водой) и гидратация (присоединение воды) продуктов растворения с образованием гидратных соединений.



**Технические характеристики портландцемента.** К основным характеристикам портландцемента относятся истинная и насыпная плотность, тонкость помола, сроки схватывания, равномерность изменения объема при твердении и прочность затвердевшего цементного камня.

*Плотность* портландцемента в зависимости от вида и количества добавок составляет 2900...3200 кг/м<sup>3</sup>, насыпная плотность в рыхлом состоянии 1000... 1100 кг/м<sup>3</sup>, в уплотненном – до 1700 кг/м<sup>3</sup>.

*Тонкость помола* характеризуется количеством цемента, проходящим через сито с сеткой № 008 (размер отверстий 0,08 мм) и его удельной поверхностью. Согласно ГОСТу через сито с сеткой № 008 должно проходить не менее 95 % цемента, при этом удельная поверхность у обычного портландцемента должна быть в пределах 2900...3000 см<sup>2</sup>/г и у быстротвердеющего портландцемента 3500...5000 см<sup>2</sup>/г.

*Сроки схватывания* портландцемента, рассчитываемые от момента затворения, должны быть: начало – не ранее 45 мин; конец – не позднее 10 ч. Эти показатели определяют при температуре 20 °С. Если цемент затворяют горячей водой (более 40 °С), может произойти очень быстрое схватывание.

*Прочность* портландцемента характеризуется его маркой. Марку портландцемента определяют по пределу прочности при сжатии и изгибе образцов-балочек размером 40×40×160 мм, изготовленных из цементно-песчаного раствора (состава 1:3) стандартной консистенции и твердевших 28 суток: первые сутки в формах на влажном воздухе и 27 суток в воде при 20 °С.

Промышленность выпускает портландцемент четырех марок: 400; 500; 550 и 600 (цифра соответствует округленной в сторону уменьшения средней прочности образцов при сжатии, выраженной в кгс/см<sup>2</sup>).

*Тепловыделение при твердении.* Твердение портландцемента сопровождается выделением большого количества теплоты. Так как эта теплота выделяется в течение длительного времени (дни, недели), заметного разогрева цементного бетона или раствора не происходит. Однако, если объем бетона велик (например, при бетонировании плотин, массивных фундаментов), то потери теплоты в окружающее пространство будут незначительны по сравнению с общим количеством выделяющейся теплоты и возможен разогрев бетона до температуры 70...80 °С, что приведет к его растрескиванию.

**Специальные виды цемента.** Для удовлетворения требований современного строительства к цементам промышленность на основе портландцементного клинкера выпускает различные виды портландцемента.

*Быстротвердеющий портландцемент* (БТЦ) отличается быстрым ростом прочности в первые дни твердения. Выпускают БТЦ двух марок: 400 и 500, которые в трехсуточном возрасте должны иметь предел прочности при сжатии соответственно не ниже 25 и 28 МПа.

*Пластифицированный портландцемент* получают, добавляя к клинкеру при помоле гидрофильные поверхностно-активные вещества (например, сульфитно-спиртовую барду ССБ) в количестве 0,15...0,25 %. Такой цемент повышает пластичность бетонных и растворных смесей по сравнению с обычным портландцементом при одинаковом расходе воды.

*Гидрофобный портландцемент* получают, добавляя к клинкеру при помоле гидрофобные поверхностно-активные вещества ПАВ (0,05...0,5 % от массы цемента), образующие на зернах цемента водоотталкивающие пленки. В качестве таких добавок используют, главным образом, отходы переработки нефти (мылонафт, асидол).

*Сульфатостойкий портландцемент* изготавливают из клинкера с пониженным содержанием трехкальциевого силиката  $C_3S$  (не более 50 %) и трехкальциевого алюмината  $C_3A$  (не более 5 %). При таком составе цемента уменьшается возможность образования в цементном камне гидросульфоалюмината кальция («цементной бациллы») и тем самым повышается стойкость бетона к сульфатной коррозии.

*Белый портландцемент* получают из белых каолиновых глин и чистых известняков или мела с минимальным содержанием окислов железа, марганца и хрома. В таком цементе практически нет алюмоферрита кальция  $C_4AF$ , имеющего серо-зеленый цвет. На основе белого цемента и щелочестойких пигментов (сурика, ультрамарина и др.) получают *цветные цементы*.

*Портландцементы с минеральными добавками*. Цементный клинкер – энергоемкий в производстве и дорогостоящий продукт. Поэтому во всех случаях, когда это допустимо, его заменяют более дешевыми природными продуктами или промышленными отходами. К таким смешанным цементам относятся шлакопортландцемент, пуццолоновый цемент и кладочные цементы.

*Цементы для строительных растворов (кладочные цементы)* – это как бы разбавленный портландцемент. Содержание клинкера в таких цементах 20...30 %, а остальная часть цемента состоит из молотых активных и инертных (известняк, песок) добавок. Марка кладочных цементов 200. Такие цементы применяют для кладочных и штукатурных растворов и неармированных бетонов классов В12,5 и ниже. Использование кладочных цементов дает экономию цементного клинкера – наиболее дорогой части цементов.

*Напрягающий цемент* получают совместным помолом портландцементного клинкера и напрягающего компонента, который включает глиноземистый шлак или другие алюмосодержащие вещества, гипс и известь. Среднее соотношение между компонентами 65:20:10:5. Вследствие перекристаллизации низкосульфатной формы гидросульфата алюмината кальция в высокосульфатную форму напрягающий цемент обладает способностью значительно расширяться в объеме (до 4 %) после достижения цементным камнем сравнительно большой прочности 15... 20 МПа, что позволяет применять этот цемент для изготовления самонапряженного железобетона, в котором арматура получает предварительное напряжение вследствие расширения бетона. Этот напрягающий цемент отличается от других расширяющихся цементов, которые увеличиваются в объеме лишь в ранние сроки твердения. Напрягающий цемент и бетоны на его основе обладают высокой прочностью, водо- и газонепроницаемостью. Напрягающий цемент целесообразно применять для изготовления самонапряженных железобетонных труб, покрытий дорог и аэродромов, тоннелей и водопроводов большого диаметра и других подобных конструкций. При этом следует учитывать быстрое схватывание напрягающего цемента (начало схватывания 2 мин, конец схватывания 6 мин), а также необходимость применения специальных режимов твердения, обеспечивающих расширение цемента лишь после достижения бетоном прочности, необходимой для заанкеривания арматуры.

*Расширяющиеся или безусадочные* цементы применяют для приготовления водонепроницаемых бетонов. Особенностью этих цементов является наличие составляющих, увеличивающихся в объеме в результате физико-химических процессов, происходящих при твердении цемента. Известно большое количество рецептур таких цементов, которые выпускались отдельными партиями для специальных целей. В последние годы для регулирования изменения объема бетона в процессе его твердения вместо расширяющихся цементов применяют комплексные добавки, вводимые в растворы и бетоны на обычном портландцементе.

**Композиционные вяжущие вещества.** Для получения высококачественных бетонов и повышения эффективности использования цемента в бетоне применяют композиционные вяжущие вещества. В этих материалах к основному вяжущему компоненту добавляют специальные добавки и активные минеральные компоненты, в том числе обладающие вяжущими свойствами. При этом добиваются как существенного улучшения реологических свойств цементного теста, так и прочности и других свойств вяжущего и бетонов на его основе.

Реологические свойства цементного теста, оцениваемые по его нормальной густоте, оказывают существенное влияние не только на по-

движность бетонной смеси, но и на прочность бетона, приготовленного на этом цементе. Цементы с меньшей нормальной плотностью позволяют получать изопластичные бетонные смеси при пониженном водоцементном отношении, что обеспечивает большую плотность структуры бетона и его прочность.

Для снижения нормальной плотности цемента в него вводят пластифицирующие добавки. Наиболее эффективно применение так называемых суперпластификаторов, уменьшающих нормальную плотность цемента на 30... 50 %. Суперпластификаторы вводят при совместном помоле цемента с сухой добавкой, что обеспечивает как бы капсулирование зерен цемента суперпластификатором и позволяет эффективно вводить в цемент большее количество суперпластификатора, чем при его введении в бетонную смесь, когда молекулы воды, занимая часть поверхности зерен цемента, уменьшают дозу суперпластификатора на их поверхности. Увеличению оптимального содержания суперпластификатора в цементе способствует повышение тонкости помола цемента, обычно до 4500–6000 см<sup>2</sup>/г, с учетом минимизации энергозатрат на помол, хотя для специальных целей возможен и более тонкий помол. Содержание суперпластификатора в композиционном вяжущем веществе составляет 1-3 %. В свою очередь суперпластификатор препятствует агрегированию мельчайших частиц цемента, что обычно ведет к повышению прочности, тем самым повышая эффективность тонкомолотых цементов.

В результате при применении таких вяжущих достигают большего эффекта при воздействии на бетонную смесь и бетон, чем при обычном введении суперпластификатора при приготовлении бетонной смеси.

Для регулирования свойств композиционных вяжущих в них помимо суперпластификатора вводят другие добавки и активные минеральные компоненты. С их помощью регулируют сроки схватывания, воздухововлечение при перемешивании и уплотнении смеси, собственные деформации цемента и бетона при твердении, плотность и прочность бетона и улучшают его другие свойства. Это позволяет в широком диапазоне варьировать свойства композиционного вяжущего вещества в зависимости от его назначения. Композиционные вяжущие вещества изготавливают на цементных заводах или специальных установках, например, по технологии сухих смесей.

Отечественными учеными были разработаны вяжущие низкой водопотребности (ВНВ), положившие начало развитию технологии композиционных вяжущих веществ. Совместный помол портландцемента с повышенной дозировкой суперпластификатора и в ряде случаев с активной минеральной добавкой позволил получить ВНВ с самыми различными свойствами (табл. 2.7).

Т а б л и ц а 2.7

## Свойства ВНВ

Вид вяжущего	Состав вяжущего		Нормальная густота, %	Прочность при сжатии, МПа
	Портландцемент	Минеральный компонент		
Портландцемент	100	-	28	50
ВНВ-100	100	-	14	95
ВНВ-50	50	50	17	60
ВНВ-30	30	70	21	45

Прочность ВНВ оказалась приблизительно в два раза выше прочности исходного цемента, а разбавленные ВНВ с 50-70 % молотого шлака или кварцевого песка в их составе обеспечивали ту же прочность, что и исходный портландцемент. Приблизительно 70-80 % общего вклада в повышение прочности достигалось за счет снижения водопотребности смеси и изготовления цементного камня и раствора при низких значениях водоцементного отношения и соответственно повышения их плотности, а 20-30 % – за счет увеличения тонкости помола и удельной поверхности цемента и создания более прочной и монолитной тонкозернистой структуры материала.

ВНВ-100 используют для высокопрочных бетонных и железобетонных конструкций, ВНВ-50 – для конструкций средней прочности, ВНВ-30 – бетонных и пенобетонных блоков, так как при значительном снижении клинкера в вяжущем уменьшается выделение диоксида кальция при твердении и возможно более быстрое уменьшение щелочности среды и снижение ее защитных свойств по отношению к стальной арматуре.

Дальнейшим развитием технологии ВНВ стало создание особо тонкодисперсных вяжущих веществ и композиционных материалов.

#### 2.3.4. Добавки для улучшения свойств бетонов

Различают следующие добавки.

**Минеральные активные**, которые применяют с целью экономии цемента; к ним относятся доменные гранулированные шлаки, золы ТЭС, отходы агломерации и др. Минеральные активные (гидравлические) добавки представляют собой тонко измельченные природные или искусственные материалы, вводимые в известковые вяжущие или цементы. Хотя они не обладают вяжущими свойствами, но в смеси с известью способны твердеть во влажных условиях при повышенной температуре.

Большинство искусственных пористых заполнителей (керамзит, аглопорит, шлаковая пемза) в тонкоизмельченном состоянии обладают

гидравлическими свойствами. Такими же свойствами обладают золы ТЭС. В результате химического взаимодействия пылевидных фракций заполнителя с гидроксидом кальция, выделяющейся при твердении цемента, прочность и плотность цементного камня возрастает. Этот эффект тем больше, чем выше температура твердения, и в наибольшей степени он проявляется при автоклавной обработке.

**Регулирующие свойства бетонных смесей.** К ним относят пластифицирующие, стабилизирующие, водоудерживающие и прочие добавки, увеличивающие подвижность (или уменьшающие жесткость) и стабильность свойств бетонной смеси во времени без снижения прочности бетона.

*Пластифицирующие добавки* представляют собой поверхностно-активные вещества. По характеру действия различают *гидрофильно-пластифицирующие* и *гидрофобно-пластифицирующие добавки*. Из числа *гидрофильно-пластифицирующих* наиболее часто применяют разжижитель С-3 и лигносульфонаты технические ЛСТ.

К *гидрофобно-пластифицирующим* добавкам относят мылонафт (натриевая соль нафтеновых кислот), асидол-мылонафт, гидрофобизирующие кремнийорганические жидкости ГКЖ-10 и ГКЖ-11. Эти добавки рекомендуется применять в бетонах и растворах с малым расходом цемента. После укладки и затвердевания бетона такие добавки, осаждаясь в порах, придают бетону водоотталкивающие свойства (гидрофобизируют бетон). В результате сильно уменьшается водопоглощение бетона, одновременно возрастает морозостойкость и сопротивляемость бетона коррозии. Применение таких добавок – эффективный способ повышения долговечности бетонных и железобетонных конструкций.

*Добавки, регулирующие схватывание бетонных смесей и твердение бетонов:* ускоряющие либо замедляющие схватывание и твердение. На практике чаще используют следующие *ускорители твердения бетона:* хлорид кальция (ХК), сульфат натрия (СН), нитраты кальция (НК) и натрия (НН), а также многокомпонентные добавки: нитрит-нитрат кальция (ННК), нитрит-нитрат-хлорид кальция (ННХК).

Из *замедлителей схватывания* чаще применяют добавки, уменьшающие одновременно водопотребность и расход цемента, а также пластифицирующие бетонные смеси и раствор. В этом отношении хорошие результаты дают органические вещества (ЛСТ) и кремнийорганические жидкости ГКЖ-10 и ГКЖ-11. Кроме того, употребляют добавку двуводного гипса, слабый раствор серной кислоты. Концентрация добавок колеблется от 0,2 до 2 % от массы цемента и устанавливается в лаборатории.

**Поризующие:** воздухововлекающие, пенообразующие, газообразующие – главные добавки для конструкционно-теплоизоляционных легких бетонов. На практике чаще применяют смолу воздухововлекающую пековую (СВП), смолу древесную омыленную (СДО), щелочной сток производства капролактама (ЩСПК) – воздухововлекающие; сульфол (С), пожарную пену (ПО-6) – пенообразующие; алюминиевую пудру (ПАП) – газообразующие.

Поризующие добавки позволяют вовлечь в бетонную смесь до 15-25 % воздушных пор, уменьшить содержание пористого песка или вообще от него отказаться и, в итоге, получить бетон слитной структуры с пониженной плотностью. Применение поризующих добавок дает возможность не только снизить плотность, но и пластифицировать бетонную смесь.

**Противоморозные добавки** вводят для того, чтобы обеспечить твердение бетона зимой. При отрицательной температуре вода замерзает, и гидратация цемента прекращается. Образовавшийся лед разрушает еще слабую структуру цементного камня, что вызывает большую потерю прочности бетона. Противоморозные добавки, вводимые в бетонную смесь, понижают температуру замерзания воды. Вода остается в жидком состоянии даже при температуре -15...-20 °С, и процесс гидратации цемента продолжается. В качестве *противоморозных добавок* применяют хлорид натрия в сочетании с хлоридом кальция, нитрит натрия, комплексное соединение нитрата кальция с мочевиной, поташ.

В заводских условиях для ускорения твердения бетона часто используют хлористый кальций. Нужно помнить, что при введении в количестве более 2 % массы цемента он вызывает повышенную усадку твердеющего бетона и коррозию стальной арматуры. Усадка цементного камня увеличивается примерно пропорционально квадрату содержания хлоридов. В этой связи количество хлористого кальция в изделиях из легкого бетона не следует применять более 1 % от массы цемента. Комплексные добавки, например смесь (в равной доле) нитрита и нитрата кальция, не вызывают коррозию арматуры; наряду с ускорением твердения бетона они повышают и его непроницаемость.

Добавки должны соответствовать требованиям ГОСТ 24211-2008; перед использованием их нужно проверить на эффективность по правилам, изложенным в ГОСТ 30459-2008.

### 2.3.5. Вода для приготовления бетонов

Для затворения бетонной смеси и поливки твердеющего бетона можно без предварительной проверки применять питьевую воду, а также речную, озерную или воду из искусственных водоемов, не загрязненную сточными выбросами, солями и маслами. Вода должна отвечать требованиям ГОСТ 23732-2011.

### 3. ТЕХНОЛОГИЯ ПОРИСТЫХ ЗАПОЛНИТЕЛЕЙ

Технология производства пористых заполнителей включает тщательные лабораторные и производственные испытания сырьевых материалов, переработку исходных компонентов сырья, включая измельчение, смешение и превращение их в однородные порошки или керамические пасты, формование из порошков и паст сырцовых гранул, сушку, обжиг и охлаждение гранул. Именно в такой последовательности далее излагаются общие основы получения пористых заполнителей из твердых природного и техногенного сырья.

#### 3.1. Переработка твердых сырьевых материалов

Процесс переработки исходных твердых сырьевых материалов зависит от свойств этих материалов и, в общем случае, включает следующие операции: добычу сырья, машинную переработку его до требуемой кондиции (получения порошков заданной гранулометрии или керамической пасты с заданными структурно-механическими свойствами). В зависимости от свойств исходного сырья применяют следующие способы переработки: сухой, пластический и порошковый. В недалеком прошлом применяли еще один способ переработки – шликерный, сущность которого состояла в получении из исходных материалов шлама (смеси твердых компонентов с водой), обладающего высокой подвижностью и способностью транспортироваться по трубопроводам. Способ очень энергозатратный и поэтому не нашел широкого применения. В настоящее время нет предприятий, работающих по данному способу, и в настоящем пособии он не рассматривается.

Самый простой – сухой способ переработки исходного сырья. Он применяется для переработки камнеподобных глинистых, опал-кристаллитовых, перлитовых и вермикулитовых пород. Плотную породу добывают нередко взрывным методом, затем подвергают экскавации, дроблению и рассеиванию с выделением рабочих фракций 3-7; 7-15 мм, которые при необходимости подсушивают до или после рассеивания. Готовый материал – полуфабрикат – обжигают в обжиговом агрегате по заданному режиму.

Схема переработки достаточно проста. В настоящей главе рассматриваются вопросы переработки по пластическому и порошковому способам природного рыхлого глинистого и опал-кристаллитового и техногенного сырья: углеотходов, зол и шлаков ТЭС.

По порошковому способу исходное сырье дробят и измельчают в порошок, затем гранулируют, например, на тарельчатом грануляторе



или смешивают с добавками и водой, переминают и перетирают до получения однородной керамической пасты. Порошковым способом перерабатывают, преимущественно, техногенные сырьевые материалы (шлаки, золы, бой тарного стекла, углеотходы и пр.).

Пластическим способом перерабатывают природное рыхлое глинистое и некоторые разновидности опал-кristобалитового сырья. В этой технологии отсутствуют этапы дробления и измельчения; остальные этапы переработки совпадают с этапами переработки сырья порошковым способом.

Итак, переработка исходных материалов – это превращение их в продукт, пригодный для формования сырцовых гранул, подвергаемых последующей термической обработке.

В силу ряда причин – присутствия значительного количества органических включений, алевролитов, песчаников, высокой неоднородности состава, а также повышенной, подчас очень высокой прочности отдельных компонентов – технологии переработки различных видов сырья все же отличаются друг от друга и требуют применения различного оборудования или различного набора типовых механизмов и машин.

В целях упорядочения терминологии будем называть: переработкой – процесс получения в машинах различного типа полупродукта в виде паст с разрушенной структурой; перерабатываемостью – способность исходной композиции приобретать в данных условиях (на данном типе машин) требуемую структуру и свойства; формованием – процесс получения из любого не имеющего формы полупродукта (порошка, суспензии или пасты) гранул определенной формы с организацией одновременно заданной их структуры; формуемостью – способность материала (порошка или керамической пасты) принимать определенную структуру по всему объему гранул.

Смеси, состоящие из дисперсной твердой фазы (зола, размолотые шлаки ТЭС, глина, твердая фаза углеотходов и пр.), жидкой дисперсионной среды (вода) и газообразной фазы, мы будем называть керамическими пастами.

Золы, размолотые шлаки и измельченные аргиллиты, глинистые сланцы и углеотходы (углистые аргиллиты), из которых можно получать пористые заполнители, будем называть порошками. В качестве связующего и упрочняющего компонента к порошкам добавляется глина монтмориллонитового или иллитового составов. По оценкам ряда специалистов первые имеют удельную поверхность порядка 60-100 м<sup>2</sup>/г (средний размер частицы приведенной сферической формы  $d = 0,024-0,04$  мкм), вторые – 20-30 м<sup>2</sup>/г (средний размер частиц приведенной сферической формы  $d = 0,08-0,12$  мкм). В то же время в ряде

источников отмечается, что удельная поверхность отделенных друг от друга частичек монтмориллонита значительно выше благодаря их пластинчатому строению. По данным Ф.Д. Овчаренко, удельная поверхность черкасского монтмориллонита равна  $640 \text{ м}^2/\text{г}$ , пыжовского –  $760 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Коллоидная химия разделяет дисперсные системы на грубодисперсные с частицами более  $1 \text{ мкм}$  и выше, удельной поверхностью менее  $1 \text{ м}^2/\text{г}$ ; высокодисперсные с частицами менее  $1 \text{ мкм}$  и удельной поверхностью  $1-100 \text{ м}^2/\text{г}$  и ультрамикроретерогенные с частицами, имеющими размер около  $1 \text{ нм}$  и удельную поверхность около  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ . Такое деление учитывает существенное различие свойств указанных систем. Применительно к названным материалам, порошки следует отнести к грубодисперсным системам, а глины – к высокодисперсным.

### 3.1.1. Измельчение камнеподобных материалов

Современная технология получения заполнителей из зол и шлаков ТЭС предусматривает измельчение шлаков, но исключает диспергирование зол. Принято считать, что золы имеют высокую дисперсность (удельная поверхность – более  $1500 \text{ см}^2/\text{г}$ ), достаточную для получения из них качественных строительных материалов. В то же время отмечается, что золы отличаются высокой неоднородностью состава, высоким содержанием органических включений, часть которых закапсулована в стеклянную оболочку, что побуждает ряд авторов рекомендовать проведение операций по их предварительному тщательному усреднению и измельчению. Чем мельче частицы шлака, золы и других твердых составляющих шихты, тем быстрее идут процессы спекания частиц друг с другом, образования жидкой фазы, усреднения расплава. Только в расплаве может быть достигнут достаточно однородный химический состав соединяемых компонентов исходной шихты. Именно однородность химического состава определяет качество конечного продукта. Исследуя влияние дисперсности стеклянного порошка на свойства пеностекла и гранулированного пеностекла, Б.К. Демидович убедился в том, что с увеличением дисперсности стеклянного порошка растет вспенивание пеностекла и вспучивание гранулированного пеностекла. Получение высококачественного акустического пеностекла возможно только на стеклянном порошке с удельной поверхностью выше  $4500 \text{ см}^2/\text{г}$ .

В процессе диспергирования изменяются основные физико-механические свойства порошков, изменяется их влияние на процессы формирования структуры и качество пористых заполнителей, а также на динамические характеристики, определяющие условия их транспортирования и складирования. К основным физико-механическим свой-

ствам порошков, которые определяют их динамические характеристики, способность к формированию керамической пасты, гранулированию, вспучиваемости, отнесены дисперсность, насыпная плотность, текучесть, внутреннее трение, прочность сформованных гранул.

С учетом высказанных замечаний в качестве факторов были приняты:

$X_1$  – вид измельчаемого материала. Данный фактор варьировали на четырех уровнях: 1-й уровень – зола ТоТЭЦ; 2-й – шлак ТоТЭЦ; 3-й – отход угледобычи шахты «Западная»; 4-й – отход обогащения угля на Интинской ОФ;

$X_2$  – время измельчения, мин;

$X_3$  – количество органики, содержащейся в исследуемом материале, % от массы исследуемого материала;

$X_4$  – количество хлористого натрия;

$X_5$  – количество воды.

Органика, вода и раствор NaCl являются поверхностно-активными веществами.

Фиксировали следующие параметры:

$Y_1$  – удельную поверхность порошка,  $\text{см}^2/\text{г}$ ;

$Y_2$  – насыпную плотность порошка,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;

$Y_3$  – энергию, затрачиваемую на измельчение 1 г материала при получении поверхности в  $1\text{ см}^2$ ,  $\text{Дж}/\text{см}^2$ ;

$Y_4$  – плотность вспученных гранул, обожженных при оптимальном режиме нагрева,  $\text{г}/\text{см}^3$ ;

$Y_5$  – угол естественного откоса, град;

$Y_6$  – угол внутреннего трения, град;

$Y_7$  – коэффициент внутреннего трения.

Эксперименты проводили в следующей последовательности. Исходные материалы высушивали в сушильном шкафу при температуре  $100\text{ }^\circ\text{C}$  до постоянной массы. Помол материалов производили в двухкамерной шаровой мельнице периодического действия с объемом одной камеры 10 л. Масса металлических шаров, загружаемых в одну камеру – 10 кг, диспергируемого материала (шлака, золы или углеотходов) – 5 кг. Исходный размер частиц шлаков и углеотходов – 2-3 мм. Золы загружали в мельницу с естественным зерновым составом. Воду, если предусматривалось условиями экспериментов, вводили в мельницу в последнюю очередь. После измельчения в течение заданного времени порошок выгружали и проводили его испытание.

По результатам испытаний строили графики зависимости сопротивления порошка сдвигу от нормальной нагрузки, с помощью которых устанавливали коэффициент и угол внутреннего трения, а также силу сцепления (слипания) порошков. На рис. 3.1 в качестве примера показаны диаграммы сопротивления сдвигу порошков из золы и шлака ТoТЭЦ, углеотходов шахты «Западная» и фабрики «Интинская» одинаковой дисперсности, примерно 3800 см<sup>2</sup>/г.

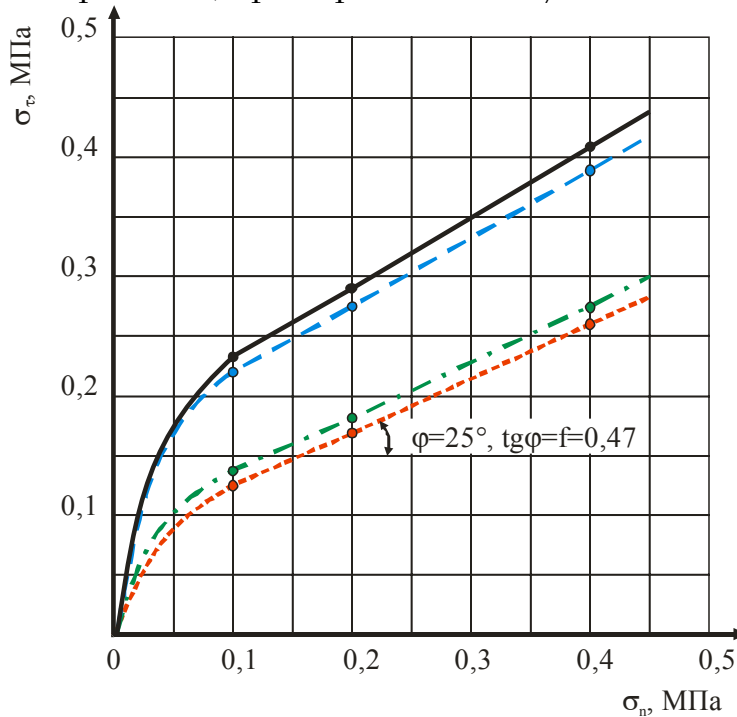


Рис. 3.1. Диаграммы сопротивления сдвигу порошка, состоящего из:  
 ———— — отхода шахты “Западная” (удельная поверхность порошка – 3850 см<sup>2</sup>/г);  
 - - - - - отход фабрики “Интинская” (удельная поверхность порошка – 3620 см<sup>2</sup>/г);  
 - - - - - шлака – 88,2 %, смышляевской глины – 10 % и НУЧ – 1,8 %  
 (удельная поверхность порошка – 3820 см<sup>2</sup>/г);  
 ..... — золы ТoТЭЦ – 90 % и смышляевской глины – 10 % (удельная  
 поверхность порошка – 3800 см<sup>2</sup>/г)

Представленные на диаграмме зависимости сопротивления сдвигу  $\sigma_\tau$  от нормальной уплотняющей нагрузки  $\sigma_n$  могут быть выражены следующим уравнением:

$$\sigma_\tau = c + \operatorname{tg} \varphi \cdot \sigma_n, \quad (3.1)$$

где  $\sigma_\tau$  – сдвигающее усилие, МПа;

$c$  – общее сцепление (слипаемость), МПа;

$\operatorname{tg} \varphi = f$  – коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом внутреннего трения;

$\sigma_n$  – нормальное уплотняющее давление, МПа.

На рисунке показан пример определения силы сцепления, угла и коэффициента внутреннего трения для смеси, состоящей из золы ТоТЭЦ и смышляевской глины. Напомним, что зола ТоТЭЦ содержит 15 % НУЧ.

Ориентировочное представление об угле внутреннего трения дает величина угла естественного откоса, под которым принято понимать предельный угол наклона откоса, когда он все еще находится в устойчивом состоянии. Угол естественного откоса определяется достаточно просто, часто эта величина для ряда порошков фигурирует в справочных пособиях. В настоящей работе угол естественного откоса порошков определялся по методике, изложенной в работе: Ломтадзе В.Д. Методы лабораторных исследований физико-механических свойств горных пород / В.Д. Ломтадзе – Л: Недра, Ленинградское отд., 1972. – 312 с.

Общие затраты энергии на измельчение определяли умножением силы тока на напряжение и время, в течение которого происходило измельчение. Из полученного результата отнимали затраты энергии на вращение мельницы с шарами, но без материала в течение того же периода времени и получали, таким образом, «чистую» энергию, расходуемую на измельчение анализируемого материала.

Поиск оптимального режима обжига гранул (цилиндриков) и их обжиг производили по методике, изложенной в ТУ 21-0284739-12-90 «Сырье глинистое для производства керамзитовых гравия, щебня и песка», Самара: 1991.

Результаты экспериментов сведены в табл. 3.1-3.4. В табл. 3.1 и на рис. 3.2 приведены данные о взаимосвязи количества энергии на измельчение рассматриваемых материалов и дисперсности порошка.

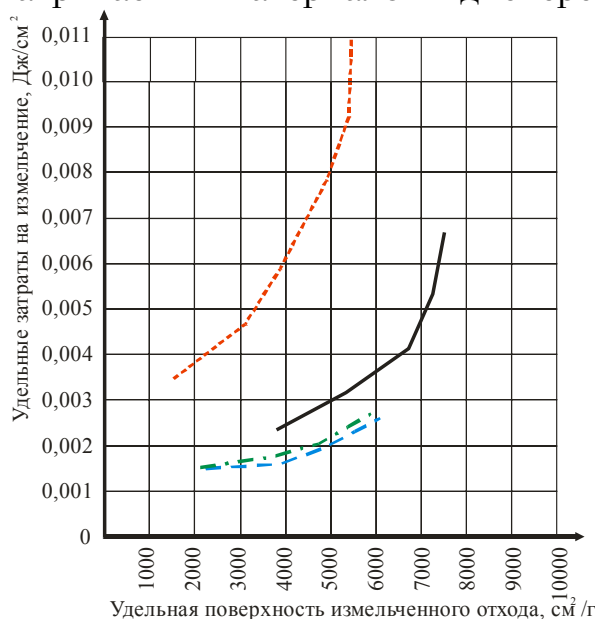


Рис. 3.2. Удельные затраты энергии на измельчение отходов:  
 — зола ТоТЭЦ; ..... — шлак ТоТЭЦ;  
 - - - - отход шахты "Западная"; - . - . - отход Интинской ОФ

Т а б л и ц а 3.1

Влияние вида материала на величину удельных затрат энергии  
при измельчении

Материал (содержание органики)	Время измель- чения мате- риала, мин	Удельная поверхность порошка, см <sup>2</sup> /г	Удельные затраты энергии, [Дж/см <sup>2</sup> ] $\cdot 10^3$	Насыпная плотность по- рошка, кг/м <sup>3</sup>
Зола ТoТЭЦ (НУЧ = 15 %)	40	3800	2,34	1070
	80	5330	3,13	980
	120	6730	4,12	950
	160	7250	5,32	900
	200	7510	6,68	840
Шлак ТoТЭЦ (содержание органики 0)	40	1520	3,45	1180
	80	3100	4,66	1075
	120	3870	5,87	1060
	160	4600	8,00	1030
	200	5390	9,24	987
	240	5460	10,99	959
Отход шахты «Западная» (содержание органики 8,4 %)	20	2220	1,49	930
	40	3850	1,58	905
	60	4870	1,95	860
	80	5520	2,30	806
	100	6100	2,60	750
Отход Ин- тинской ОФ (содержание органики 16,8 %)	20	2100	1,52	880
	40	3640	1,73	840
	60	4730	2,03	800
	80	5370	2,40	785
	100	5960	2,73	730

Т а б л и ц а 3.2

Влияние ПАВ на диспергируемость шлаков

Материал (шлак + ПАВ)	Количество ПАВ, %	Время измельчения материала, мин	Удельная поверхность порошка, см <sup>2</sup> /г	Удельные за- траты энергии, [Дж/см <sup>2</sup> ] $\cdot 10^3$
1	2	3	4	5
Шлак + тех- ническая са- жа	0,3	40	2520	3,13
		80	3950	3,85
		120	4810	4,51
	0,6	40	2870	2,98
		80	4250	3,63
		120	5390	4,49
Шлак + НУЧ	0,3	40	1830	3,46
		80	2450	4,33
		120	4070	5,18
	1,3	40	2500	3,29
		80	3790	3,99
		120	4740	5,07

Окончание табл. 3.2

1	2	3	4	5
Шлак + вода	0,3	40	1960	3,50
		80	2390	4,60
		120	4050	5,20
	0,6	40	2180	3,36
		80	3090	4,09
		120	4340	5,10
Шлак + NaCl	0,2	40	2180	3,24
		80	3590	4,72
		120	5040	5,22
	0,4	40	2670	3,28
		60	3620	3,77
		120	5150	4,52

Результаты исследования влияния ПАВ на диспергируемость шлаков приведены в табл. 3.2 и на рис. 3.3. Исследование проводили на шлаках Тольяттинской ТЭЦ. Исследовали влияние следующих ПАВ: технической сажи, несгоревших угольных частиц (НУЧ), воды и раствора поваренной соли 5 %-й концентрации.

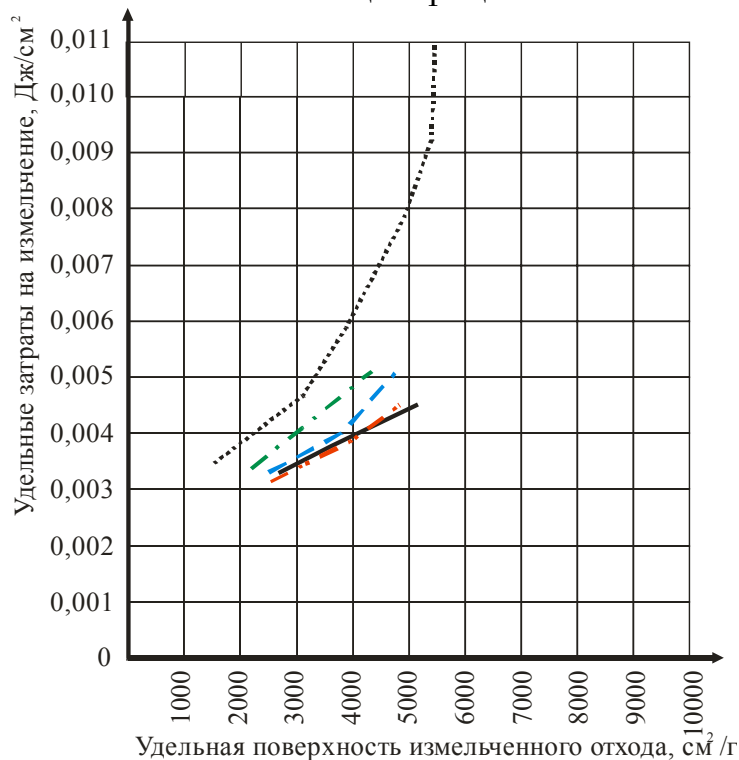


Рис. 3.3. Влияние ПАВ на энергозатраты при измельчении отходов:  
 ———— — шлак+раствор NaCl (0,4 %); - · - · - — шлак+сажа (0,3 %);  
 - - - - — шлак+НУЧ (1,3 %); - · - · - — шлак+вода (0,4 %);  
 ······ — шлак Тольяттинской ТЭЦ

В табл. 3.3 приведены величины углов естественного откоса и внутреннего трения, а также значения коэффициентов внутреннего трения и сил сцепления исследуемых порошков.

Т а б л и ц а 3.3

Углы естественного откоса и внутреннего трения, коэффициенты внутреннего трения, силы сцепления порошков

Материал	Удельная поверхность порошка, см <sup>2</sup> /г	Угол естественного откоса, град	Угол внутреннего трения, град	Коэффициент внутреннего трения	Сила сцепления, МПа
Зола + смывляевская глина (10 %)	3800	45	25	0,47	0,07
	5330	56	26	0,50	0,11
Шлак + НУЧ (1,8 %) + смывляевская глина (10 %)	2870	35	25	0,47	0,05
	3820	43	26	0,50	0,08
Отход шахты «Западная»	2220	43	28	0,53	0,13
	3850	50	31	0,60	0,17
Отход Интинской ОФ	2100	40	27	0,52	0,11
	3640	47	30	0,58	0,16
Портландцемент	3000	41-42	30-32	0,58	-
Гидрофобный портландцемент*	3000	34-36	29-31	0,57	-
Сырьевая смесь для портландцемента*	2600	48-50	31-33	0,64	-
Размолотый шлак*	2550	50-52	27-29	0,52	-
Вольский нормальный песок*	-	35	28	0,53	-
Зола от сжигания Подмосквовного угля*	2000	50-52	27-29	0,52-0,54	-
Несгоревшие угольные частицы	2200	46	22	0,40	0,04

\* Звездочкой помечены результаты, полученные институтами Гипроцемент и НИИОГАЗ

Наконец, в табл. 3.4 приведены результаты, демонстрирующие влияние дисперсности порошков на качество сформованных гранул: прочность и вспучиваемость.



Таблица 3.4

Влияние дисперсности исходных материалов на показатели качества сырьевых гранул и гранул пористых заполнителей

Материал	Удельная поверхность порошка, см <sup>2</sup> /г	Прочность сырьевых гранул при сдвиге $\sigma_{сд}$ , кПа	Содержание углерода во вспученных гранулах, %	Плотность вспученных гранул, г/см <sup>3</sup>
Зола + 15 % НУЧ + 10 % смышляевской глины	3800	2,5	0,93	1,33
			0,72	1,04
	5330	6,2	0,33	0,44
			0,83	0,97
			0,54	0,53
0,31	0,41			
Шлак + 1,3 % НУЧ + 10 % смышляевской глины	2870	1,0	0,25	0,36
	3820	1,3	0,14	0,21
Отход шахты «Западная»	2220	7,1	0,87	0,48
			0,56	0,46
	3850	8,2	0,31	0,44
			0,62	0,45
			0,34	0,42
0,22	0,40			
Отход Интинской ОФ	2100	6,8	0,95	0,76
			0,52	0,64
	3640	7,5	0,33	0,55
			0,64	0,68
			0,35	0,56
0,23	0,52			

Наибольшее количество энергии для прироста единицы поверхности порошка расходуется при измельчении шлаков. Меньше тратится энергии на измельчение зол, еще меньше – на измельчение углеотходов. Количество затрачиваемой на измельчение материала энергии с удельной поверхностью получаемого порошка связано параболическим законом. На прирост новой поверхности порошка требуется тратить все большее количество энергии (см. рис. 3.2 и табл. 3.1).

Меньшая энергоемкость измельчения зол по сравнению с энергоемкостью измельчения шлаков обусловлена рядом причин: присутствием в золах сравнительно большого количества слабых несгоревших угольных частиц и аморфизованных частиц глины. Кроме того, измельченные НУЧ, обладая гидрофобными свойствами, играют роль пептизаторов, препятствующих агрегированию размолотых частиц друг с другом.

С увеличением удельной поверхности порошков наблюдается снижение скорости диспергирования, которое можно объяснить начинающимся агрегированием частиц стекла, а также уменьшением удельной энергии помола. Уменьшению затрат энергии на измельчение способствуют частицы графита, которые, равномерно распределяясь по поверхности стекловидных частиц золы и шлака, препятствуют контакту частиц стекла между собой. Сами же углеродсодержащие вещества в силу своих гидрофобных свойств обладают слабой силой сцепления с частицами стекла, в результате чего образующиеся из мелких частиц стекла и графита агрегаты легко распадаются при помоле.

Как видно из результатов, помещенных в табл. 3.2 (см. рис. 3.3), все опробованные ПАВ оказывают положительное влияние на ускорение процесса диспергирования шлаков. Применение ПАВ снижает затраты энергии на измельчение шлаков примерно на 15-35 %.

Наиболее эффективное влияние на снижение энергоемкости диспергирования оказывает техническая сажа благодаря своей высокой удельной поверхности (порядка  $100 \text{ м}^2/\text{г}$ ). С экономической точки зрения целесообразнее применять НУЧ, которые всегда содержатся в золах ТЭС.

Специальные опыты показали, что при совместном измельчении шлаков и зол частицы НУЧ, содержащиеся в золах, измельчаются быстрее, чем частицы шлака, примерно в 6-10 раз. При измельчении шлаков в течение 60 минут их дисперсность (по удельной поверхности) достигает величины  $2500-4000 \text{ см}^2/\text{г}$ , дисперсность НУЧ (при совместном помоле со шлаком) достигает  $8000-20000 \text{ см}^2/\text{г}$ . Оптимальным, с точки зрения повышения диспергируемости шлаков, можно признать количество НУЧ, равное 1,0-1,3 %.

Совместное измельчение стекловидных веществ и графита ускоряет их диспергирование за счет сил электростатического отталкивания, но при этом повышается сыпучесть и пыление смеси, что крайне нежелательно, поскольку обе составляющие смеси являются вредными для здоровья человека, особенно в дисперсном состоянии.

Ходаков Г.С. и Демидович Б.К. в ряде работ предлагают для уменьшения пыления смеси в процессе диспергирования и при ее транспортировке измельчение производить в присутствии небольшого количества воды (0,3-0,6 %). Результаты наших исследований влияния воды на измельчение шлаков приведены в табл. 3.2. Они подтверждают выводы Ходакова и Демидовича о положительном влиянии небольших количеств воды на уменьшение затрат энергии при диспергировании кварца и силикатного стекла. Количество воды, вводимой в шихту, не

должно превышать 0,6 %. Дальнейшее увеличение содержание воды способствует агрегации частиц, прилипанию их к стенкам мельницы.

В качестве ПАВ можно применять раствор NaCl 5 %-й концентрации. Оптимальная величина добавки составляет 0,4 %. Однако эффект от применения NaCl невелик.

Данные табл. 3.4 говорят о том, что измельчение материалов способствует интенсивному удалению органики в процессе обжига гранул.

Рассмотрим некоторые свойства полученных порошков, которые оказывают влияние не только на процессы превращение их в пасты, но также на их транспортирование и хранение в промежуточных бункерах.

Важнейшей характеристикой порошкообразных материалов является дисперсность, которая, как видно из представленных результатов, оказывает значительное влияние на насыпную плотность порошков, их динамические характеристики, прочность сформованных из порошков сырцовых гранул, качество пористого заполнителя.

Прочность сырцовых гранул в значительной степени зависит от плотности укладки зерен порошка. Известно, что самая высокая плотность шаров одинакового размера обеспечивается при пирамидальной и тетрагональной упаковках, а самая высокая пустотность – при кубической упаковке.

Для получения плотной структуры используют двух- или многофракционные смеси. При этом пустоты, образующиеся при любом типе упаковки, заполняются зернами меньших размеров.

Можно считать доказанными следующие правила получения плотной упаковки зерен порошка:

- сферические зерна одинакового размера можно уложить с условной плотностью структуры 74 % (пустотность 26 %);

- если составить набор зерен из двух размеров при условии, что меньшие помещаются в пустотах крупных в строго определенном количественном соотношении, то теоретическая плотность укладки составит 81 %;

- набор из трех различных фракций дает плотность упаковки порядка 82 %; из четырех и более увеличивает плотность только до 84 %.

Учитывая изложенное и основные положения гранулометрии, можно сформулировать следующие правила получения плотной структуры сырцовых гранул:

- размер зерен порошка следующей фракции должен быть значительно меньше, чем размер пустот, образованных зернами предыдущей фракции;

– для смеси из двух фракций эффект повышения плотности упаковки растёт с увеличением соотношения  $n$  между максимальным и минимальным диаметрами  $n = d_{\max}/d_{\min}$  :

3...5 .....незначительный;

8...10 .....заметный;

более 10 .....явный,

т.е., применительно к нашим условиям, средний размер зерен глины должен быть как минимум в 10 раз меньше среднего размера стекловидного порошка. Если применяется порошок с удельной поверхностью  $4500 \text{ см}^2/\text{г}$  ( $450 \text{ м}^2/\text{кг}$  или  $0,45 \text{ м}^2/\text{г}$ ), у которого зерна имеют средний диаметр  $5,1 \text{ мкм}$ , то для получения наибольшей упаковки следует применять глины со средним диаметром зерен не более  $0,51 \text{ мкм}$  ( $510 \text{ нм}$ ). Если это так, то для получения сырцовых гранул с плотной упаковкой зерен твердой фазы пригодны глины как монтмориллонитового, так и гидрослюдистого составов. Удельный объем глины не должен превышать  $0,81 \cdot 0,74 = 0,07$  (или  $0,84 \cdot 0,74 = 0,1$ ). В расчетах не учтен адсорбционный слой воды, окружающий частицы глины и порошка, а также присутствие в глинах грубодисперсных включений. Но, в принципе, они отражают сложившуюся практику получения прочного гранулята из зол и молотых шлаков. Именно добавка 10-15 % глины к шлаковому порошку обеспечивает наибольшую прочность свежесформованных гранул. Поскольку размер частиц монтмориллонита меньше частиц иллита и других глинистых минералов, предпочтение как связующему и уплотняющему компоненту шихты следует отдавать глинам монтмориллонитового состава.

Несколько иначе обстоят дела при использовании в качестве сырья углеотходов. В первой главе было показано, что углеотходы помимо грубодисперсных компонентов (алевролитов и песчаников), не размокаемых в воде и мало растворимых в расплаве, содержат значительное количество глинистой фракции – от 40 до 70 %. С точки зрения получения плотных, прочных сырцовых гранул, введение дополнительной глины необязательно.

Динамические характеристики порошков. Важнейшими динамическими характеристиками порошков являются текучесть (сыпучесть), сопротивление сдвиговым усилиям, трение порошкообразного материала по поверхности и скольжение его по наклонной плоскости. Определяются они соответственно углом естественного откоса, внутреннего трения, трения по поверхности и углом скольжения.

В табл. 3.3 приведены величины углов трения и коэффициента внутреннего трения по данным автора и институтов Гипроцемент и

НИИОГАЗ. Углы естественного откоса и внутреннего трения, а также коэффициент внутреннего трения и сила сцепления увеличиваются при увеличении дисперсности порошка. Между частицами реальных порошков всегда действуют силы сцепления, которые в теории адгезии называются аутогезионными. Возникновение этих сил объясняется межмолекулярными взаимодействиями, электростатическими силами, действием адсорбционных пленок, поверхностно-активных и капиллярных сил (для влажных частиц). Частицы порошка могут быть просто зацепленными своими выступами друг за друга. Величина зацепления возрастает с увеличением прочности порошка. Сила сцепления принимается равномерно распределенной по всему объему порошка, т.е.  $c = \text{const}$ . Большим сцеплением обладают мелкодисперсные влажные порошки, частицы которых имеют неправильную форму. С силой сцепления тесно связано понятие «слипаемость порошков», которое используют при выборе аппаратов для улавливания пыли. В табл. 3.5 приведена классификация различных порошков по слипаемости по данным института НИИОГАЗ. Звездочкой помечены предложения авторов, которые основаны на результатах экспериментов, приведенных в табл. 3.3, а также наблюдений за поведением порошков при эксплуатации промышленной установки шлакозита на ТóТЭЦ.

Т а б л и ц а 3.5

Классификация порошков по слипаемости  
(предложения института НИИОГАЗ)

<p>I группа <i>Неслипающиеся порошки</i></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Глиноземная пыль</li> <li>2. Шлаковая пыль, размолотая с НУЧ*</li> </ol> <p>II группа <i>Слабо слипающиеся порошки</i></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Летучая зола с недожогом более 20 % при пылевидном сжигании каменных углей*</li> <li>2. Летучая зола при слоевом сжигании любых углей</li> <li>3. Сланцевая зола</li> <li>5. Зола антрацитового штыба с недожогом более 25 %</li> </ol>	<p>III группа <i>Среднеслипающиеся порошки</i></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Летучая зола без недожога (зола подмосковных углей)*</li> <li>2. Марганцитовая пыль (сорбирующая влагу)</li> <li>3. Пыль концентратов цветной металлургии и железного колчедана</li> </ol> <p>IV группа <i>Сильно слипающиеся порошки</i></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Цементная пыль, выпавшая из воздуха с большим влагосодержанием</li> <li>2. Гипсовая пыль</li> <li>3. Пыль глины, каолина и мергелей</li> </ol>
---	---

Несгоревшие угольные частицы уменьшают слипаемость частиц, что имеет положительное значение при организации хранения порошка.

Насыпная плотность применяется при расчетах грануляторов, ее величина является основанием для выбора размеров аппарата с целью обеспечения определенной производительности.

Насыпная плотность зависит от размера частиц, их формы, шероховатости, плотности материала частиц, а также от способа укладки частиц и характера воздействия на материал. Свеженасыпанный порошок имеет одну величину насыпной плотности, подвергнутый вибрационным воздействиям или слежавшийся – иную.

При уменьшении размера частиц насыпная плотность растет до некоторых пределов, а затем вновь уменьшается. Это объясняется следующим образом. Первоначально при уменьшении частиц достигается более плотная укладка их за счет уменьшения зазоров между частицами. При дальнейшем уменьшении частиц большую роль играют силы отталкивания между частицами, которые приводят к увеличению общей доли объемов зазоров (пористости), что снижает величину насыпной плотности.

Даже небольшое количество влаги, создающее сольватные оболочки вокруг частиц порошка, уменьшают силы отталкивания между частицами и тем самым создают более плотные упаковки порошков, увеличивают их насыпную плотность, которая изменяется и при встряхивании, и при уплотнении порошка.

По величине насыпной плотности исследуемые порошки можно разделить на легкие ( $\rho_n < 1000 \text{ кг/м}^3$ ) и тяжелые ( $\rho_n > 1000 \text{ кг/м}^3$ ).

### 3.1.2. Переработка порошков и пластичного сырья в керамические пасты

Согласно коллоидной химии, пасты представляют собой коагуляционные структуры – пространственные сетки с различной прочностью. Коллоидные капиллярно-пористые дисперсные системы являются сложными реологическими телами, не подчиняющимися закону Ньютона. Для них скорость деформации не пропорциональна напряжению и вязкость не является постоянной величиной.

Согласно современным представлениям о деформационном поведении подобных дисперсных систем, при любых напряжениях сдвига итоговой характеристикой является вязкость системы. Механические свойства таких структур и их тиксотропия определяются наличием дисперсионной среды, ослабляющей ван-дер-ваальсово взаимодействие частиц и обеспечивающей структуре относительную подвиж-

ность отдельных элементов. Эти особенности определяют пластичность коагуляционных структур, ползучесть даже при самых малых напряжениях сдвига, а также их своеобразные высокоэластичные свойства, напоминающие свойства полимеров. Медленно развивающиеся и медленно спадающие после разгрузки обратимые по величине деформации сдвига характерны не для частиц дисперсной фазы, а для образованной ими пространственной сетки с тонкими прослойками жидкой среды по участкам контакта.

Деформационное поведение таких систем достаточно надежно описывается следующими реологическими показателями: начальным условно-мгновенным модулем сдвига  $E_1$ ; модулем эластичности  $E_2$ ; истинной вязкостью (наибольшей пластической вязкостью)  $\eta_1$ ; условной вязкостью упругого последействия  $\eta_2$ ; предельным напряжением сдвига (пластической прочностью)  $P_m$ . Все эти величины инвариантны, т.е. не зависят от вида и размеров прибора и приложенного напряжения в области напряжений или скоростей деформаций, не вызывающих разрушения структуры и заметной ориентации в потоке в широком интервале напряжений.

Исследования реологических характеристик керамических паст дают возможность проследить изменения их структуры в различных технологических процессах, в частности в процессах переработки исходного сырья, превращения его в пасту, формования и сушки гранул; повлиять на них в нужном направлении при помощи различных факторов с целью получения гранул с заданной структурой и механическими свойствами.

Большая часть технологических процессов, в которых используются керамические пасты, сопровождается деформациями трех типов: быстрой и медленной эластическими ( $\epsilon_0$  и  $\epsilon_2$ ) и пластической ( $\epsilon_\tau$ ). В зависимости от соотношения этих деформаций керамические пасты делят на шесть структурно-механических типов (рис. 3.4).

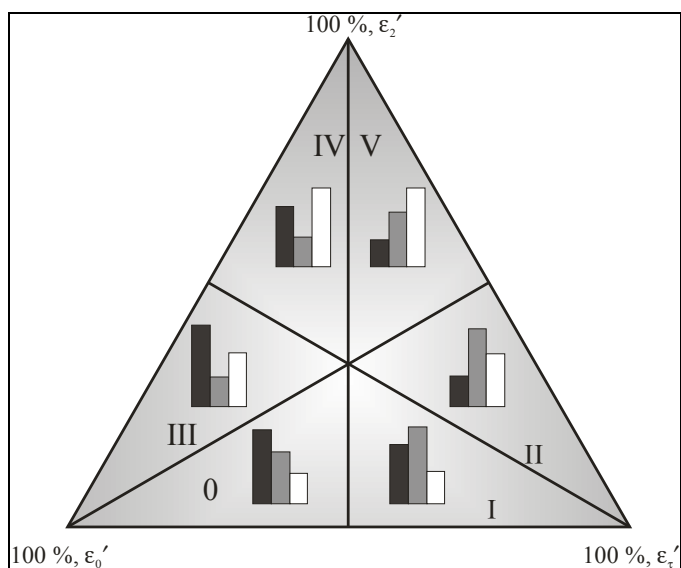


Рис. 3.4. Диаграмма развития деформаций:  
(0 – V – структурно-механические типы):  
■ –  $\epsilon_0'$ ; ■ –  $\epsilon_2'$ ; □ –  $\epsilon_\tau'$

Принадлежность к тому или иному типу определяет формовочные свойства паст.

Ниже излагаются результаты исследований влияния свойств и количества составляющих керамических паст на структурно-реологические характеристики керамических паст.

В качестве факторов, влияющих на структурно-реологические свойства керамических паст, были приняты:

$X_1$  – вид глинистого сырья;

$X_2$  – содержание шлакового порошка;

$X_3$  – содержание НУЧ;

$X_4$  – содержание лигносульфонатов технических (ЛСТ);

$X_5$  – удельная поверхность шлакового порошка.

Фиксировали следующие параметры системы:

$E_1$  – модуль быстрой эластической деформации;

$E_2$  – модуль медленной эластической деформации;

$\eta_1$  – наибольшую пластическую вязкость;

$\eta_2$  – эластическую вязкость;

$\sigma$  – напряжение на сдвиг в системе;

$P_{k1}$  – условный статический предел текучести;

$P_m$  – пластическую прочность по методике П.А. Ребиндера;

$\epsilon'_0$  – упругую деформацию;

$\epsilon'_2$  – эластическую деформацию;

$\epsilon'_\tau$  – пластическую деформацию;

$\tau$  – время.

С помощью этих констант вычисляли основные структурно-механические характеристики коагуляционных структур:

$$\text{эластичность} \quad \lambda = E_1 / (E_1 + E_2);$$

$$\text{период истинной релаксации} \quad \Theta = \eta_1 / E_{\text{усл}},$$

где  $1/E_{\text{усл}} = 1/E_1 + 1/E_2$ ;

$n$  – пластичность, безразмерная величина, характеризующая пластические свойства керамической пасты (введена С.П. Ничипоренко);

$\sigma_p$  – прочность керамической массы на сдвиг, кПа.

Определяли также показатели, характеризующие энергоемкость системы при пластическом способе переработки керамической массы:

$N$  – условная мощность, которую требуется затратить на переработку 1 кг керамической пасты в Вт;



$A$  – условные энергозатраты на переработку 1 кг керамической пасты по пластическому способу в Дж.

Условную мощность и удельные энергозатраты определяли при помощи капиллярного вискозиметра. Глину и смоченный с отмеренным количеством воды шлаковый порошок загружали в цилиндр прибора и продавливали смесь поршнем через фильеру диаметром 10 мм. Одновременно следили за показаниями манометра, фиксирующего усилие давления прессования. От продавленного материала отбирали пробу и на пластометре Ребиндера определяли пластическую прочность: среднее значение и коэффициент вариации. Продавливание массы повторяли по 10-15 раз, пока величина коэффициента вариации пластической прочности исследуемой керамической массы не принимала значения  $V = 5-7\%$  – рекомендация П.А. Ребиндера. Помимо качества керамической пасты фиксировали давление, при котором происходит ее экструзия через фильеру, время и длину прохождения поршня. Умножением длины прохождения поршня на среднее давление вычисляли условную работу « $A$ », которую необходимо затратить на переработку 1 кг керамической массы, а после деления полученной величины на время, в течение которого выполнялась работа по продавливанию массы через перфорированную решетку, определяли условную мощность агрегатов « $N$ », необходимую для переработки данной керамической массы.

Эксперименты проводили по плану дробной реплики вида  $2^{5-2}$ . Каждый опыт повторяли дважды в прямом и обратном порядке. Поскольку процесс выполнения каждого опыта занимал длительное время, примерно 4-5 часов, такой прием в какой-то мере позволял нивелировать влияние временного дрейфа (неизбежных колебаний температуры и влажности в помещении и пр.).

Результаты опытов были обработаны методами регрессионного анализа. После отбрасывания незначимых членов были получены следующие уравнения регрессии (приводятся только наиболее интересные, с точки зрения авторов):

$$P_{k1} = (974 - 51 x_1 - 21 x_4) \text{ Па}; \quad (3.2)$$

$$P_m = (103,3 + 4,2 x_1 - 1,6 x_2 - 4,6 x_4) \text{ кПа}; \quad (3.3)$$

$$\eta_1 = (672,5 - 12,0 x_1 - 99,0 x_2 - 6,0 x_3 - 17,0 x_4 + 9,5 x_5) \text{ Па} \cdot \text{с} \cdot 10^8; \quad (3.4)$$

$$E_{\text{усл}} = (27,54 + 0,14 x_1 - 2,44 x_2 + 0,79 x_3 - 0,99 x_4) \text{ МПа}; \quad (3.5)$$

$$\lambda = 0,36 + 0,02 x_2 + 0,671 x_4; \quad (3.6)$$

$$\Theta = (2683 - 74,1 x_1 - 102,3 x_2 - 104,9 x_3 + 44,6 x_4) \text{ с}; \quad (3.7)$$

$$\sigma_p = (2,934 + 1,656 x_1 + 1,826 x_2) \text{ кПа}; \quad (3.8)$$

$$N = (37,2 - 0,9 x_1 - 5,6 x_2 - 3,3 x_3 - 1,4 x_4) \text{ Вт}; \quad (3.9)$$

$$A = (5421 - 293,1 x_1 - 567,1 x_2 - 495 x_3 - 313,9 x_4) \text{ Дж}; \quad (3.10)$$

$$W_\phi = 20,8 + 1,0 x_1 + 0,88 x_2 - 0,4 x_4 + 0,65 x_5; \quad (3.11)$$

$$n = 38,8 - 2,4 x_1 - 6,1 x_2; \quad (3.12)$$

$$\varepsilon'_0 = 47,91 - 4,19 x_1 - 9,39 x_2 + 0,81 x_3 - 3,24 x_4 + 1,06 x_5; \quad (3.13)$$

$$\varepsilon'_2 = 27,56 - 0,45 x_1 + 0,20 x_2 - 0,75 x_3 + 1,60 x_4 - 1,55 x_5; \quad (3.14)$$

$$\varepsilon'_\tau = 24,53 + 4,64 x_1 + 9,11 x_2 + 1,5 x_4 + 0,36 x_5. \quad (3.15)$$

Анализ уравнений (3.2)-(3.14) показывает, что наибольшее влияние на изменение структурно-реологических свойств керамических паст оказывают первые два фактора:  $x_1$  – вид применяемого пластификатора (глины) и  $x_2$  – количество пластификатора. На рис. 3.5 и 3.6 показаны графики зависимости величины деформаций от содержания смышляевской и кряжской глин в керамических пастах. Графики построены по уравнениям 3.13-3.15 для значений  $x_3 = -1$ ;  $x_4 = 0$  и  $x_5 = +1$ .

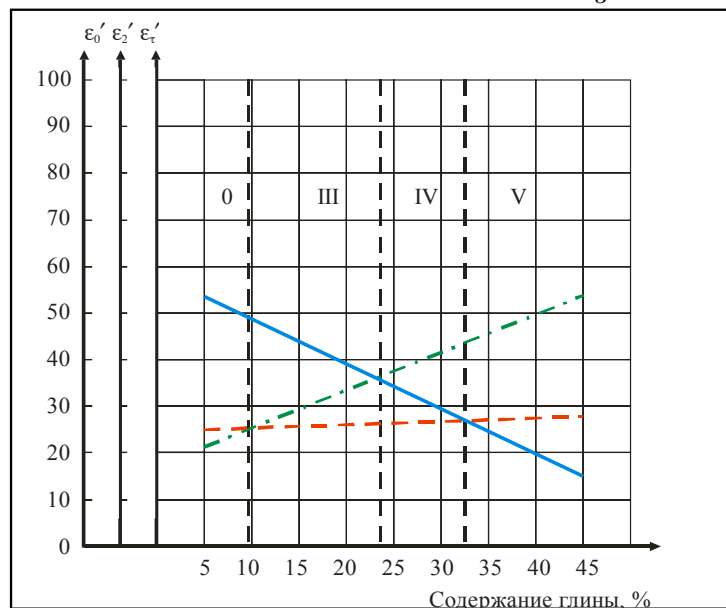


Рис. 3.5. Зависимость быстрой ( $\varepsilon'_0$ ), медленной ( $\varepsilon'_2$ ), эластических и пластической ( $\varepsilon'_\tau$ ) деформаций от содержания в пасте смышляевской глины: — — — — — быстрые эластичные деформации; - - - - - медленные эластичные деформации; - . - . - . пластические деформации

Керамические пасты на среднепластичной кряжской глине, при ее содержании менее 33 %, как и керамические пасты на высокопластичной смышляевской глине при содержании более 25 % относятся к третьему и нулевому механическому типу структур. При содержании кряжской глины более 33 % и смышляевской глины более 23 % пасты переходят в четвертый (или пятый) структурно-механический тип.

Введение ЛСТ несколько улучшает пластические свойства керамических паст, а также уменьшает количество энергии на переработку пасты. По мере увеличения содержания в шихте глины и ЛСТ растут предел прочности при сдвиге, пластические и относительные деформации. Механизм действия ПАВ гидрофильного типа заключается в образовании на поверхности дисперсной фазы тонкого адсорбционного слоя, усиливающего их адсорбционную связь с молекулами воды и увеличивающего величину гидратных оболочек вокруг частиц.

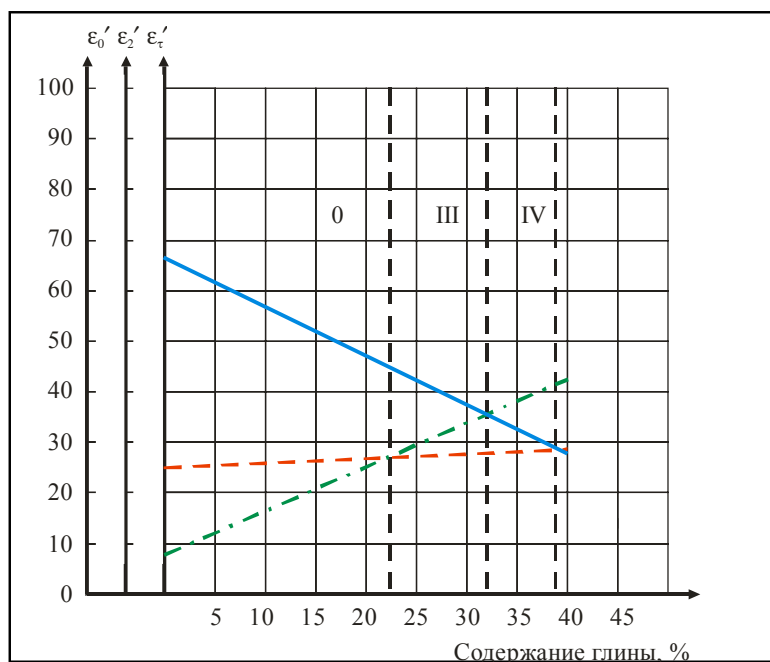


Рис. 3.6. Зависимость быстрой ( $\epsilon_0'$ ), медленной ( $\epsilon_2'$ ), эластических и пластической ( $\epsilon_\tau'$ ) деформаций от содержания в пасте кряжской глины: — — — — быстрая эластичные деформации; - - - - медленные эластичные деформации; - . - . - . пластические деформации

По мере увеличения содержания глины в шихте предел прочности при растяжении и доля пластических деформаций при растяжении керамических паст возрастают. Растет пластичность паст. На рис. 3.7 показана зависимость показателя пластичности керамических паст « $n$ » от содержания глины в пасте. График построен по уравнению (3.12).

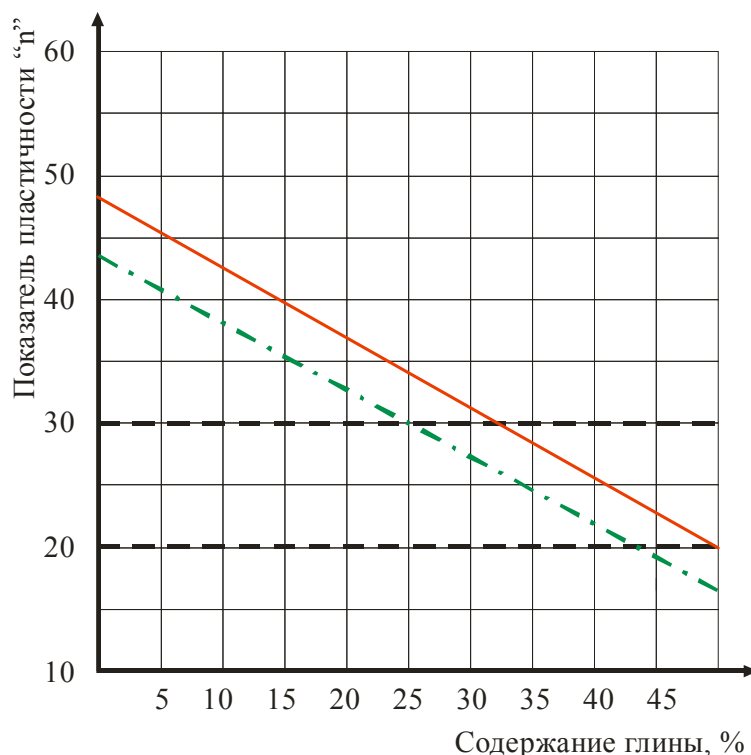


Рис. 3.7. Зависимость показателя пластичности « $n$ » от содержания в пасте глины:  
 - - - - - смышляевской; — — — — — кряжской

По показателю « $n$ » керамические пасты предлагается делить на три группы: высокопластичные с показателем  $n < 20$ ; среднепластичные с показателем  $20 < n < 30$  и малопластичные с показателем  $30 < n < 50$ . Методом экструзии можно формировать изделия из паст с показателем пластичности менее 30.

Пасты из порошков в смеси с высокопластичной глиной становятся среднепластичными, если содержание глины превышает 25%. Применение среднепластичных глин требует доводить их количество до 33%. Полученный результат коррелирует изложенному выше.

Значительное влияние на структурно-реологические свойства керамических паст оказывает влажность. Установлено, что с увеличением влажности паст на 1% (по сравнению с формовочной влажностью) пластическая вязкость, условные модуль деформации и статический предел текучести закономерно снижаются соответственно на 8-10%.

Это объясняется уменьшением ван-дер-ваальсовых сил межмолекулярного притяжения вследствие развития сольватных слоев и появления в системе значительных количеств свободной воды.

Этому способствует также уменьшение капиллярных сил вследствие увеличения расстояний между частицами. Кривые изменения пластической прочности от влажности массы показаны на рис. 3.8 и 3.9.

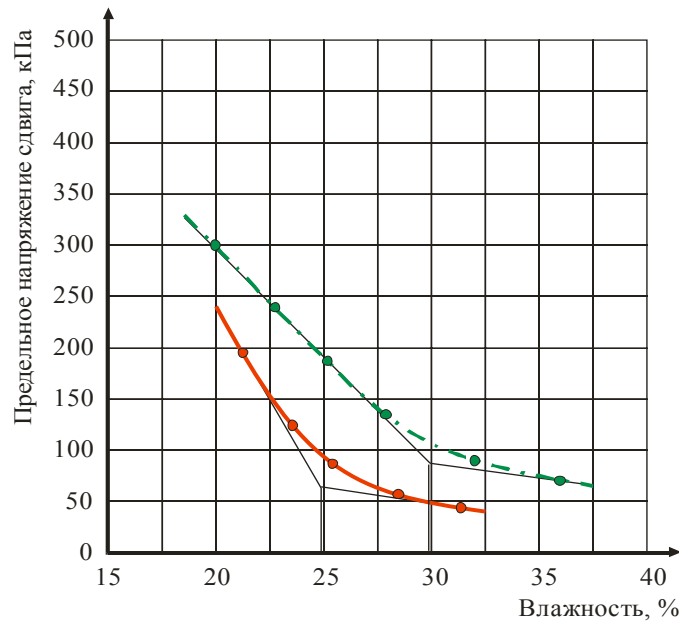


Рис. 3.8. Зависимость предельного напряжения сдвига от влажности:  
 - - - - - смышляевской глины; — — — — — кряжской глины

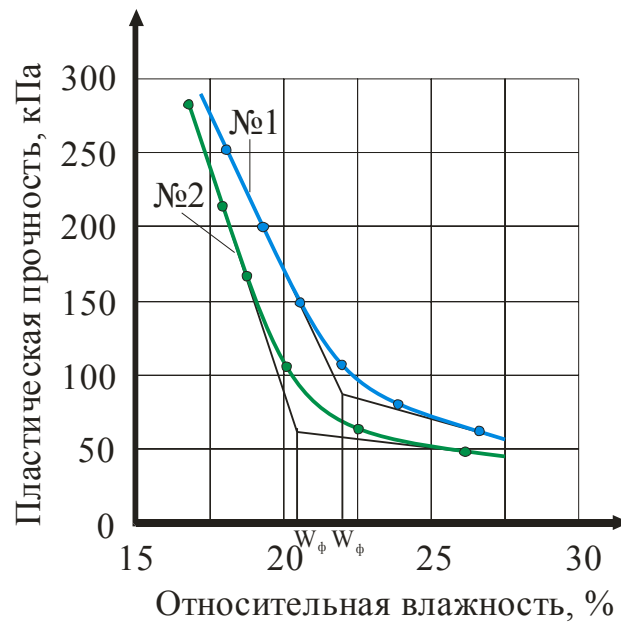


Рис. 3.9. Влияние влажности на пластическую прочность керамических масс в опытах №1 и №2

При увеличении влажности пасты из порошка со смышляевской глиной (в количестве 25 %) от 23,5 до 24,0 % пластическая прочность изменяется от 100 до 70 кПа. Предел прочности при сдвиге пасты уменьшается от 7,05 до 5,0 кПа, что может привести к нарушению процесса формования и искажению структуры гранул.

### 3.1.3. Исследование перерабатываемости углеотходов

Углеотходы (отходы угледобычи и углеобогачительных фабрик) отличаются крайней неоднородностью вещественного и химического составов. Поэтому плотность вспученных гранул из отдельных твердых составляющих углеотходов отличается друг от друга весьма значительно. В первую очередь именно поэтому переработку углеотходов следует производить только порошковым способом, т.е. исходный материал после усреднения в промежуточном складе следует измельчать до определенной тонины. А затем, если это необходимо, смешивать с добавками, в том числе с водой, и гранулировать.

Во всех исследованных образцах углеотходов содержание глины составляло более 40 %; в соответствии с изложенными в настоящей главе положениями, для данного вида сырья наиболее подходящим методом формования является экструзия. Приготовление керамической пасты из углеотходов включает измельчение исходной породы и смешение полученного порошка с водой и корректирующими добавками. Вопросы измельчения углеотходов изложены выше. Показано, что достаточным для практических целей является получение из них порошка с удельной поверхностью на уровне 2100-2500 см<sup>2</sup>/г.

Ниже излагаются наши эксперименты по определению структурно-реологических свойств керамических паст из углеотходов и энергозатрат на формование из них гранул.

В исследованиях применяли порошки из отходов шахты «Западная» и «Интинской ОФ» с удельной поверхностью соответственно 2220 и 2100 см<sup>2</sup>/г. Для каждого порошка определяли формовочную влажность, а затем готовили керамические пасты и определяли их структурно-механические характеристики и энергозатраты на перемешивание составляющих шихты. Некоторые результаты исследований представлены в табл. 3.8 и 3.9

Т а б л и ц а 3 . 8

Прочностные свойства керамических паст из углеотходов

Углеотход предприятия	$W_{\phi}$ , %	$W_{пл}$ , %	$P_{k1} \cdot 10^{-2}$ , Па	$\eta_1 \cdot 10^{-8}$ , Па·с	$\sigma_{сд} \cdot 10^{-3}$ , Па	$N$ , Вт	$A$ , Дж	$P_m \cdot 10^{-3}$ , Па
Шахта «Западная»	20	15	8,9	289	3,4	9,2	4780	100,2
«Интинской ОФ»	22	14	9,1	307	2,9	9,8	4975	103,6

Прочностные и деформативные свойства керамических паст, полученных из измельченных углеотходов, близки к аналогичным свойствам паст из суглинков, для которых характерно примерное

равенство быстрых и медленных эластических деформаций. Близки к ним пластические деформации. Пасты относятся к первой и второй группам механических типов структур. Такие пасты хорошо формируются методом экструзии. Затраты энергии на перемешивание порошка с водой и формование из пасты гранул сравнительно невелики.

Т а б л и ц а 3.9

Деформативные свойства керамических паст из углеотходов

Углеотход предприятия	$E_1$ , МПа	$E_2$ , МПа	$E_{усл}$ , МПа	$\lambda = E_1 / (E_1 + E_2)$	$\Theta$ , с	$\epsilon'_0$ , %	$\epsilon'_2$ , %	$\epsilon'_\tau$ , %
Шахты «Западная»	25,6	46,3	17,36	0,356	1665	31,7	35,4	32,9
«Интинской ОФ»	23,8	47,3	15,85	0,335	1937	27,5	38,3	34,2

Прочностные свойства гранул, сформованных из этих паст, ниже, чем у гранул из смышляевской и кряжской глин, но выше, чем у гранул из смесей глин и шлаковых порошков, если содержание последних в смесях не превышает 80 и 70 % соответственно.

#### 3.1.4. Смешивание компонентов шихты

Смешивание составляющих шихты является одной из наиболее важных технологических операций. Только при условии применения однородной шихты можно обеспечить стабильный ход процесса гранулирования, получить гранулы заданной крупности и прочности, обеспечить высокое качество вспученных гранул.

В состав шихты могут входить три и большее количество компонентов. Часть компонентов можно смешать при совместном помоле в шаровой мельнице, например, шлак и антрацит, а часть (вода, корректирующие и упрочняющие жидкие добавки) – в специальных агрегатах. В технологии керамики смешивание глинистого сырья с добавками производят в глиномешалках, представляющих собой корыто с двумя валами, на которые по спирали насажены лопаточки. Одновременно с перемешиванием лопаточки передвигают материал от места загрузки к месту разгрузки материалов. Опыты, выполненные в 70-х годах, показали низкую эффективность этого агрегата как смесителя для смешивания компонентов, содержание одного из которых составляет от 1 до 10 %.

На фабриках окомкования железорудных концентратов смешение составляющих шихты производят в барабанных, роторных и корытных смесителях. На некоторых фабриках для повышения однородности шихты перемешивание производят в несколько стадий в агрегатах,

установленных последовательно друг за другом. Лучшие результаты достигаются при перемешивании шихты в роторных смесителях.

В США, в Милуоках, смешивание зол ТЭС с другими компонентами шихты производят в роторных смесителях фирмы Zittleford. Агрегат имеет один центральный ротор и четыре боковых. Центральный ротор вращается со скоростью 300 об/мин, боковые – 800.

В России выпускают роторные смесители высокой производительности для нужд металлургической промышленности. Видимо, перемешивание составляющих шихты в технологии, например, шлакозита следует производить в роторных смесителях, возможно, и не в одном.

Исследование влияния качества перемешивания глины с добавками в глинообрабатывающих машинах на свойства керамических паст проводили на экспериментальной базе НИИКерамзита по двум технологическим схемам: 1 – упрощенная, включающая в себя стандартный набор оборудования (глинорыхлитель, вальцы грубого помола, глиномешалку и ленточный шнековый пресс с формующей головкой); 2 – усиленная, которая дополнительно включала вальцы тонкого помола и глиноочиститель. Глиноочиститель представляет собой обычный шнековый пресс, оборудованный специальной приставкой с узкими прорезями для улавливания твердых включений размером более 8 мм. Качество переработки пасты оценивали коэффициентом вариации пластической прочности.

Исследования проводили на керамических пастах, состоящих из золы ТоТЭЦ и смышляевской глины. Составы шихт по массе: 1) зола – 80 %, глина 20 %; 2) зола – 70 %, глина – 30 %; 3) зола 60 %, глина – 40 %. Дозировку материалов производили грейфером мостового крана. Воду в глиномешалку вводили в зависимости от датчиков, фиксирующих величину давления пасты на лобовую решетку формующего пресса и величину силы тока в обмотке статора электромотора пресса.

Добивались такого состояния, чтобы и давление на лобовую решетку, и сила тока были бы минимальными. Результаты экспериментов приведены в табл. 3.10.

С увеличением содержания высокопластичной глины повышается связующая способность золокерамической массы, увеличиваются пластическая прочность и прочность при сдвиге. Зологлиняная смесь при введении смышляевской глины в размере 40 % после усиленной переработки практически полностью становится гомогенной. Коэффициент вариации пластической прочности составляет всего 6,4 %. Благодаря этому насыпная плотность заполнителя при прочих равных условиях составляет всего 226 кг/м<sup>3</sup> и мало отличается от насыпной плотности



керамзитового гравия, производимого на заводе из чистой смышляевской глины.

Таблица 3.10

Влияние переработки сырьевой шихты на качество керамической пасты и пористого заполнителя

Состав шихты, %	Схема переработки пасты	Характеристики пасты				Насыпная плотность пористого заполнителя, кг/м <sup>3</sup>
		$W_{\text{отн}}, \%$	$\rho_m \cdot 10^{-3}, \text{Па}$	$V, \%$	$\sigma_{\text{сд}} \cdot 10^{-3}, \text{Па}$	
Глина 20 + зола 80	Упрощенная	18,2	99,4	20,8	3,81	356
	Усиленная	18,2	101,2	10,9	4,22	315
Глина 30 + зола 70	Упрощенная	20,4	106,3	19,4	4,48	340
	Усиленная	20,4	110,0	9,8	5,89	280
Глина 40 + зола 60	Упрощенная	22,5	114,0	18,0	5,56	324
	Усиленная	22,5	117,3	6,4	6,78	226

Отметим, что улучшению формовочных свойств и, следовательно, повышению прочности коагуляционной структуры пасты способствует вылеживание смеси в течение не менее 24 часов. В течение 3 суток пластическая прочность повышается от  $19 \cdot 10^3$  до  $22 \cdot 10^3$  Па, прочность на сдвиг от  $1,9 \cdot 10^3$  до  $8,4 \cdot 10^3$  Па.

## 3.2. Формование сырцовых гранул

### 3.2.1. Элементы теории

Формование гранул из порошков можно производить двумя разными способами: окатыванием порошков на вращающихся поверхностях или превращением порошков в керамические пасты с последующей экструзией в специальных экструдерах.

Ввиду сложности, многообразия и малой изученности процессов единая теория гранулирования отдельных классов порошков и керамических паст пока не разработана. В работах крупнейших исследователей освещены только отдельные, хотя и весьма важные стороны процессов гранулирования. Гранулирование объединяет широкую гамму процессов, происходящих как под влиянием сил молекулярного взаимодействия, которые являются как бы внутренне присущими исходным частицам, так и под влиянием сил, обусловленных введением жидкости: адсорбционных, поверхностно-активных, капиллярных.

При гранулировании порошков мелкодисперсные частицы под влиянием различных сил соединяются в более крупные образования

(гранулы) различными способами, среди которых, согласно теории адгезии Б.В. Дерягина, можно выделить три основные группы:

1. Сухое гранулирование, которое осуществляется при отсутствии в зоне контакта частиц абсорбционных слоев и капиллярной конденсации. В этом случае частицы соединяются в гранулы под воздействием молекулярных и электростатических сил.

2. Граничное гранулирование, осуществляемое при зазорах между частицами такой малой величины, что находящиеся в них абсорбционные слои жидкости по своим свойствам существенно отличаются от нее и являются основной причиной образования гранул.

3. Жидкостное (влажное) гранулирование, соответствующее соединению сухих частиц посредством жидкости в таких условиях, когда решающим фактором гранулообразования становится гидродинамика вязкой жидкости без учета природы и молекулярных взаимодействий частиц порошка.

Рассмотрим более подробно каждую группу.

**Сухое гранулирование.** Согласно Ван-дер-Ваальсу, энергия взаимодействия между двумя молекулами, находящимися на расстоянии  $l$ , равна

$$E_{ij} = -\lambda_i / l^6, \quad (3.16)$$

где  $\lambda_i$  – константа, характеризующая взаимодействие, знак «минус» условно обозначает притяжение.

Характерной особенностью ван-дер-ваальсовых сил является их аддитивность, т.е. энергия взаимодействия двух тел может рассматриваться как сумма энергий притяжения молекул, из которых состоит тела. Направление, развитое рядом ученых, позволяет объяснить взаимодействие макроскопических тел следующим образом. При взаимодействии двух атомов возникает корреляция флуктуации плотности их электронных облаков. В результате этого среднее значение флуктуационного дипольного момента, прежде равное нулю (для изолированного атома), становится отличным от нуля, т.е. в каждом атоме появился новый диполь.

Таким образом, исходя из положений квантовой механики, ван-дер-ваальсовые силы по своей сути представляют взаимодействие дипольных моментов. Развитие этих идей привело к обоснованию макроскопической теории ван-дер-ваальсовых взаимодействий в конденсированных фазах, в которой ван-дер-ваальсовые силы рассматриваются как результат взаимодействий флуктуации электромагнитного поля. На основе этих общих положений предложен ряд зависимостей для расчета энергии и силы взаимодействия макроскопических тел. В част-

ности, академиком Е.Д. Щукиным дан переход от энергии взаимодействия молекул к энергии взаимодействия конденсированных систем. Было определено сопротивление гранул диаметром  $d$  разрывающим усилиям:

при  $l < 0,1$  мкм

$$\sigma_z = 2E/d^2 \approx (8,23 \cdot 10^{-15}/l^2 d), \text{ Па}, \quad (3.17)$$

где  $E$  – энергия взаимодействия элементарных объемов двух сфер, содержащих в  $1 \text{ м}^3$   $n$  молекул;

$d$  – диаметр сферы;

$l$  – расстояние между сферами;

при  $l > 0,2$  мкм

$$\sigma_z = 7,64 \cdot 10^{-23}/l^2 d, \text{ Па}. \quad (3.18)$$

Вычисления по формуле (3.17) дают следующее значение прочности гранулы диаметром 1 см:

$$\sigma_z = (8,23 \cdot 10^{-15}/l^2 d) = 8,23 \cdot 10^{-15} / (0,1^{-2} \cdot 10^{-12} \cdot 0,01) = 82,3 \text{ Па}.$$

При вычислении прочности по формуле (3.18)  $\sigma_z = 7,64 \cdot 10^{-7}$  Па – весьма ничтожная величина, при которой зерна порошка невозможно объединить в гранулы. В обычных условиях сблизить зерна порошка на расстояние меньшее 0,1 мкм можно только под большим давлением, что неэкономично и поэтому нецелесообразно для производства пористых наполнителей.

**Граничное гранулирование.** Этот термин определяет группу процессов гранулирования, состоящих в связывании сухих частиц адсорбированными на их поверхностях тонкими слоями жидкости.

Процесс образования гранул в этом случае можно объяснить особыми свойствами граничных слоев: значительным отличием концентрации молекул или ионов в слое и иной молекулярной структурой слоя на расстоянии порядка 0,01 мкм от поверхности. При этом силы ионоэлектростатического характера подчиняются законам, отличающимся от законов притяжения Ван-дер-Ваальса, и обеспечивают гораздо более прочную связь частиц.

Механические свойства, в том числе и вязкость жидкости, в объеме и тонком граничном слое различны. Для каждой жидкости характерна своя величина предельной толщины слоя, при уменьшении которой жидкость переходит в квазитвердое или квазикристаллическое состояние. Адсорбционные слои жидкости, образующиеся на поверхности контактирующих тел, обладают свойствами, отличающимися от

свойств жидкости в объеме: большей прочностью на сдвиг, повышенной вязкостью. Вязкость граничного слоя в несколько раз превышает объемную.

Приравняв адсорбционную прослойку  $a_k$  к твердому веществу, можно рассчитать прочность адсорбционной связи. Область, для которой наиболее существенным фактором, определяющим прочность гранул, являются адсорбционные силы, занимает промежуточное положение между сухим гранулированием, где определяющими являются силы Ван-дер-Ваальса, и влажным, где гранулообразование определяется капиллярными силами.

Толщина слоя жидкости на поверхности частиц, для которого существенны адсорбционные силы, составляет от 0,3 до 3 нм, поскольку выше этого значения жидкостный слой становится подвижным. Для граничного условия  $a_k = 3$  нм выведена формула максимального теоретического значения напряжения  $\sigma_{zk}$ , которое достигается сцеплением сорбционных слоев шарообразных частиц, касающихся друг друга при влажности  $W < W_{кв}$ :

$$\sigma_{zk} \approx 2F/d^2 \approx \sigma_{когез} \pi a_k / d, \quad (3.19)$$

где  $F = (1/2)\pi\sigma_{когез}da_k$  – сила притяжения частиц адсорбционными слоями;

$a_k$  – толщина адсорбционного слоя;

$W_{кв}$  – максимальная капиллярная влагоемкость;

$\sigma_{когез}$  – напряжение, обусловленное силами когезионного сцепления, максимальное значение которых равно  $\sigma_{когез} = 9,8$  Па.

Для гранул диаметром 1 см, изготовленных из порошков размером, равным 0,01; 0,1; 1; 10 мкм, когезионная прочность  $\sigma_{zk}$  составит 9,8; 0,98; 0,098; 0,0098 Па соответственно. Поскольку средний размер зерен исследуемых порошков превышает 1 мкм (см. выше), граничное гранулирование исследуемых систем невозможно, так же как и сухое.

**Влажное гранулирование.** В зависимости от количественного соотношения твердой и жидкой фаз и условий проведения процесса возможны разнообразные варианты связывания частиц в гранулы при влажном гранулировании. Принято различать два главных: жидкостными мостиками (манжетами) и капиллярным давлением. Рассмотрим их.

Известно, что в точке контакта с частицами жидкость имеет вид двояковогнутой линзы (частицы приняты равновеликими сферическими). Боковая поверхность линзы также является вогнутой, поскольку

ку жидкость смачивает частицы полностью, т.е.  $\theta < 90^\circ$ . Кривизна поверхности линзы измеряется радиусами  $r_1$  и  $r_2$ , которые при полном смачивании зависят от радиуса частицы  $R$  и угла  $\theta$ .

Если воды мало, она распределена дискретными разобщенными линзами (или мостиками) в точках соприкосновения частиц. Это состояние называется капиллярно разобщенным или состоянием зацепленной жидкости. При увеличении количества жидкости она втягивается порами вследствие их капиллярности, и мостики сливаются между собой. При наиболее плотной укладке зерен в момент слияния капиллярное давление равно  $p_0 = 4,1\sigma/R$ , а содержание жидкости составляет 22,6 % от объема пор. Данное состояние влаги именуется канатным. При слиянии жидкостных мостиков создаются условия для непрерывного перехода от одной точки жидкой фазы к другой. При дальнейшем увеличении количества жидкости она полностью заполняет поры, наступает так называемое капиллярное состояние, при котором капиллярное давление  $p_a = 6,9\sigma/R$ .

Если жидкость полностью обволакивает сухие частицы и ее участки сливаются на поверхности гранулы, то сила связывания частиц в этом случае определяется силой поверхностного натяжения жидкости на границе с воздухом. Такое состояние является предельным. Однако если в гранулу поступают новые сухие частицы (что имеет место при гранулировании окатыванием), то жидкость будет смачивать поступающие частицы, и система вернется в канатное или капиллярно-разобщенное состояние.

При связывании частиц жидкостными мостиками прочность гранул на разрыв описывается уравнением:

$$\sigma_{zg} \approx 2,2\sigma k(1-\varepsilon)/\pi d, \quad (3.20)$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение, Н/м. Поверхностное натяжение воды при нормальных условиях равно 0,072 Н/м;

$d$  – средний размер гранул, м;

$\varepsilon$  – пустотность гранулы, доли единицы;

$k$  – количество контактов зерен друг с другом.

Принимая максимально возможные значения  $k = 9$  и  $\varepsilon = 0,35$ , получим:

$$\sigma_{zg} \approx 4,4\sigma/d. \quad (3.21)$$

Для  $\sigma = 0,072$  Н/м и  $d = 1$  см получим  $\sigma_{zg} = 4,4 \cdot 0,072 / 0,01 = 32$  Па.

Если промежутки между частицами заполняются жидкостью, то во всем объеме действует капиллярное разрежение (давление), обуслов-

ленное вогнутыми поверхностями менисков жидкости в порах. То есть при влажном гранулировании одновременно действуют оба механизма связывания частиц в гранулы: посредством жидкостных мостиков и капиллярного давления. Независимо от формы поперечного сечения в цилиндрических порах капиллярное разрежение при краевом угле  $\theta = 0$  равно:

$$p_k = \sigma/r, \quad (3.22)$$

где  $r$  – гидравлический радиус (отношение поперечного сечения к периметру или объема к поверхности цилиндрической поры).

Напряжение на разрыв, зависящее от капиллярного давления, можно вычислить по уравнению

$$\sigma_{zk} = \epsilon p_k = \sigma S_V (1 - \epsilon), \quad (3.23)$$

где  $S_V$  – удельная поверхность гранулы, приходящаяся на объем.

Учитывая, что  $S_V = 6/d$ , для гранул шаровидной формы получим

$$\sigma_{zk} = \epsilon p_k = 6\sigma(1 - \epsilon)/d. \quad (3.24)$$

При  $\epsilon = 0,3$   $\sigma_{zk} = 30$  Па.

Сопоставим оба теоретических механизма связи частиц при влажном гранулировании и оценим их на основании опытных данных. Отношение напряжений на разрыв для обоих механизмов связи равно

$$\sigma_{zk}/\sigma_{z\theta} = [\sigma S_V (1 - \epsilon) \pi d / 2, 2k\sigma(1 - \epsilon)] = S_V \pi d / 2, 2k. \quad (3.25)$$

Для шаров любых радиусов  $k\epsilon = 3,1$ , тогда

$$\sigma_{zk}/\sigma_{z\theta} = 6\pi\epsilon/3, 2 \cdot 2, 2 = 2, 75\epsilon. \quad (3.26)$$

Для значений  $\epsilon = 0,25; 0,30; 0,40$  отношение  $\sigma_{zk}/\sigma_{z\theta}$  соответственно составляет 0,69; 0,82; 1,10. Таким образом, при более плотной упаковке зерен (т.е. при меньших значениях  $\epsilon$ ) прочность гранул с жидкостными мостиками превосходит прочность гранул, обусловленную капиллярным давлением. Это объясняется возрастанием координационного числа  $k$  при уплотнении упаковки, от которого в значительной мере зависит прочность жидкостных мостиков. При пористости  $\epsilon = 0,35$  и выше прочность гранул, обусловленная капиллярным давлением, больше прочности гранул с водными мостиками.

Выведенные отношения справедливы также в случае полидисперсных частиц. При этом взамен  $d$  появляется  $d_n$  – размер частиц, обеспечивающих оптимальную прочность.

Итак, изложенный анализ показал, что при современном уровне развития техники формирование сырцовых гранул из порошков с удельной поверхностью порядка 3000-5000 см<sup>2</sup>/г возможно только по способу влажного гранулирования. Влажное гранулирование можно производить как методом окатывания, так и методом экструзии.

В силу специфики способа при гранулировании окатыванием поры в пастах гранулы заполняются водой не более чем на 80-90 %. При гранулировании методом экструзии пористость пасты практически равна нулю. Отсюда следует важный вывод: при гранулировании окатыванием связь частиц осуществляется преимущественно жидкостными мостиками; при гранулировании методом экструзии – капиллярным давлением. Прочность гранул, сформованных методом окатывания, зависит не только от среднего размера зерен порошка, но, не в меньшей степени, от плотности упаковки зерен, а это определяется выбором глины и ее количеством.

### 3.2.2. Формование сырцовых гранул окатыванием порошков

Окатывание объединяет группу процессов, которые характеризуются перемещением гранулируемого порошка по поверхности аппарата. При гранулировании окатыванием совмещаются процессы формирования керамической пасты из порошков и формирования сырцовых гранул.

Агломерация порошков при окатывании была замечена давно и использовалась для практического осуществления процесса гранулирования. При окатывании из многих возможностей сцепления частиц осуществляются только те, которые обеспечивают относительно большую прочность. Следовательно, происходит выбор самых благоприятных возможностей сцепления, чему способствуют увеличение точек соприкосновения при возможно более плотной укладке частиц.

Непрерывное движение гранулируемого материала приводит как к образованию и росту гранул, так и к деструкции наименее прочных из них. При одновременном протекании этих противодействующих процессов должны образовываться и сохраняться прочные и примерно одинаковые гранулы.

При окатывании возможны все основные процессы гранулирования: сухое, граничное и влажное. Физико-химическая сущность этих процессов на микроуровне рассмотрена выше. Рассмотрим кинетику и механизм гранулообразования на макроуровне, который действует при осуществлении любого процесса окатывания.

В производстве пористых заполнителей наибольшее распространение получили тарельчатые (чашевые) грануляторы. Попробуем описать характерные элементы процесса гранулирования окатыванием.

Типичная схема гранулирования окатыванием выглядит следующим образом. Во вращающийся аппарат (барабанный, тарельчатый, конический), установленный горизонтально или с небольшим наклоном, поступает порошок, обычно орошаемый на входе связующей жидкостью. Смоченные частички агломерируются и, окатываясь, приобретают необходимые плотности и размеры. Но возможны отклонения от нормального роста гранул в результате соединения отдельных гранул друг с другом, а также деструкции их. Эти отклонения ухудшают качество гранул.

При вращении чаши часть порошка захватывается ее стенкой и дном и поднимается на некоторую высоту, а затем скатывается вниз. Высота подъема и количество захваченного порошка зависят от нескольких факторов: отношения величин внутреннего и внешнего трения, скорости вращения, степени заполнения агрегата. При подъеме гранулы движутся совместно с дном, не перемещаясь друг относительно друга до определенной точки, где начинается скатывание, в процессе которого гранулы увеличивают размеры, формуются и уплотняются. Для гранулируемого материала процесс окатывания, осуществляется ли он по периодической или непрерывной схеме, всегда является циклическим в смысле роста частиц.

Для успешного окомкования шихты необходимо наличие в увлажненном материале зародышей гранул. В пересыпающемся окатываемом материале зародыши подвергаются воздействию при ударе о неподвижный слой материала или о гарнисаж, имеющийся на стенке гранулятора. В дальнейшем зародыши в грануляторе в результате многократных ссыпания и ударов о неподвижный слой материала уплотняются. При этом более мелкие частицы в окатыше располагаются между более крупными, и избыточная влага выдавливается на поверхность окатыша, в результате чего становится возможным налипание на нее неокомкованных частичек. По мере сближения частичек толщина пленки воды уменьшается, и прочность сцепления увеличивается. Для данного режима работы гранулятора существует минимальная толщина водных пленок внутри гранулы. Как только этот предел достигается, гранула перестает увеличиваться в размере, и прочность ее достигает максимальной величины.

Формирование гранулы начинается с переувлажненного комочка-зародыша. Уплотнение гранулы происходит постепенно под действием большого количества ударов различного направления, в результате



чего взаимное перемещение частичек происходит только на тех участках, где сила сцепления минимальная.

По мере продвижения гранулируемого материала от места загрузки к разгрузочному концу рост гранул замедляется и практически прекращается при достижении определенного размера, равного размеру гранул, выходящих из гранулятора. Конечная величина гранул зависит от свойств гранулируемых порошков и количества связующего.

Траекторию движения окатышей в тарельчатом грануляторе можно представить как неправильную спираль, в которой витки удаляются от днища и длина витков постепенно уменьшается. Вершина этой суживающейся спирали находится у борта в четвертом или первом квадрате при вращении чаши соответственно по часовой стрелке или против нее. Вращающийся в агрегате материал ограничен поверхностями цилиндрического борта и плоского (ступенчатого или сферического) днища и по форме похож на цилиндрическую «подкову», секущая поверхность которой вогнута в сторону днища в соответствии с изменением коэффициента трения в материале от шихты до готовых гранул.

В восходящей ветви траектории материал прижат к борту и днищу и поэтому движется по окружности и поднимается с такой же угловой скоростью, с какой вращается гранулятор. Время пребывания материала в обеих ветвях должно быть одинаковым на основании условия неразрывности потока:

$$mg \sin \alpha \cos \beta = mv_0/R + mgf \cos \alpha \cos \beta, \quad (3.27)$$

где  $m$  – масса окатыша, кг;

$g$  – ускорение силы тяжести, м/с<sup>2</sup>;

$\alpha$  – угол наклона днища к горизонту, град;

$\beta$  – угол отрыва окатыша от борта, град;

$v_0$  – линейная скорость вращения чаши, м/с;

$R$  – радиус чаши, м;

$f$  – коэффициент трения материала о поверхность гарнисажа днища.

После преобразования уравнение (3.27) имеет вид

$$Rn^2/900 = (\sin \alpha - f \cos \beta) \cos \beta, \quad (3.28)$$

где  $n$  – скорость вращения гранулятора, об/мин.

Из формулы, впервые полученной С.В. Базилевичем, следует, что гранулы разных размеров, обладающие различной величиной коэффициента трения, имеют разную величину угла отрыва  $\beta$ . Чем крупнее гранулы, тем больше угол их отрыва от борта чаши и тем меньше они

поднимаются вверх, а нисходящая ветвь траектории приближается к борту.

Общее время пребывания материала в любом агрегате, в том числе в тарельчатом грануляторе, можно определить по следующей очевидной формуле:

$$\tau = V/\Pi, \quad (3.29)$$

где  $V$  – объем материала в агрегате,  $\text{м}^3$ ;

$\Pi$  – производительность агрегата,  $\text{м}^3/\text{мин}$ .

Объем материала в тарельчатом грануляторе при заданном угле наклона зависит от высоты борта в прямой пропорции, однако высота борта не может превышать максимального значения, при котором площадь сегмента, занятого материалом, будет больше половины площади днища, так как во время вращения в нисходящей ветви траектории будет ухудшаться классификация материала по крупности.

Авторы исследовали работу промышленного тарельчатого гранулятора с диаметром тарелки 2,8 м; высотой борта тарелки – 0,4 м; наклоном тарелки –  $45^\circ$ ; производительность гранулятора – 3 т/час. Гранулятор установлен в технологической линии шлакозита на Тольяттинской ТЭЦ. Окомкованию подвергали смесь, состоящую из шлакового порошка (90 %), размолотого до удельной поверхности  $3000 \text{ см}^2/\text{г}$ , и смышляевской глины (10 %). Смешение компонентов производили в шаровой мельнице одновременно с помолем шлака. Результаты исследований помещены в табл. 3.11.

Т а б л и ц а 3 . 1 1

Влияние скорости вращения гранулятора на размер гранул, степень заполнения тарелки материалом и длину пути окомкования

Скорость вращения гранулятора $n$ , об/мин	Окружная скорость вращения тарелки $\omega$ , м/мин	Степень заполнения гранулятора материалом, %	Длина пути окомкования $L$ , м	Средний диаметр гранул $d$ , мм	Время окомкования $\tau_{\text{ок}}$ , мин
9	12,6	9,2	113,4	10,2	18,0
11	15,4	9,5	143,2	11,8	18,6
13	18,2	9,8	174,8	12,3	19,2
15	21,0	9,9	203,8	12,5	19,4
17	23,8	10,0	233,2	11,5	19,6

Средний объем материала в грануляторе составлял  $0,95 \text{ м}^3$ . Время пребывания материала в тарельчатом грануляторе определяли по

формуле (3.29) и после этого рассчитывали время и длину пути окомкования по следующим, также очевидным, формулам

$$\tau_{\text{ок}} = \frac{1}{2} \tau_{\text{пр}}, \quad (3.30)$$

$$L = \omega \tau_{\text{ок}}, \quad (3.31)$$

где  $\tau_{\text{ок}}$  – время собственно окомкования, мин;

$\tau_{\text{пр}}$  – время пребывания материала в грануляторе, мин;

$\omega$  – окружная скорость вращения тарелки, м/мин;

$L$  – длина пути окомкования, м.

Наиболее интенсивное формирование гранулы происходит тогда, когда центр тяжести ее отклоняется от прежнего равномерного движения не благодаря перекатке через частицы, а в результате неравномерности самой гранулы. В этом случае возникают как усилия, направленные к центру гранулы, уплотняющие ее, так и срезающие усилия, способствующие получению гранулой шарообразной формы.

При расчетах гранулирующих агрегатов, как и при расчетах шаровых мельниц, применяют понятие критической скорости вращения

$$W_{\text{крит}} = D\pi n_{\text{крит}}/60, \quad (3.32)$$

т.е. такой скорости вращения, при которой частицы материала начинают вращаться вместе со стенкой агрегата. При этом критическая частота вращения агрегата равна

$$n_{\text{крит}} = 42,4/D^{0.5}. \quad (3.33)$$

Для шаровых мельниц оптимальная скорость вращения барабана составляет 75 % от критической, т.е.  $n_{\text{крит}} = 32/D^{0.5}$ . По мнению Н.Н. Бережного, это выражение пригодно и для определения критической скорости вращения грануляторов. Для гранулирующих агрегатов рекомендуются различные скорости – от 10 до 80 % от  $n_{\text{крит}}$ . Применительно к исследованному агрегату критическая скорость вращения равна  $n_{\text{крит}} = 32/2,8^{0.5} = 19,3$  об/мин. По результатам экспериментов для производительности агрегата 3 т/час оптимальной оказалась скорость  $n_{\text{опт}} = 15$  об/мин (78 % от критической). Время нахождения гранул в агрегате при такой скорости вращения тарелки составляет 19,4 мин; длина пути, пройденная гранулой за это время, равна 204 м.

Свойства сформованных гранул будут даны ниже в сопоставлении со свойствами гранул, сформованных методом экструзии.

### 3.2.3. Формование сырцовых гранул методом экструзии

Формование гранул методом экструзии производят дырчатыми вальцами и шнековыми прессами, оборудованными специальной формующей головкой. Наибольшее распространение получила формующая головка конструкции НИИКерамзита (рис. 3.10). Практика показала, что на дырчатых вальцах практически невозможно получать сырцовые гранулы размером менее 12 мм, поэтому далее излагаются исследования условий формования экструзией на ленточных шнековых прессах.



Рис. 3.10. Гранулирующая приставка к ленточному прессу

Рассмотрим механизм деформации керамической пасты в шнековом прессе при формовании сырцовых гранул. На рис. 3.11 представлена схема шнекового пресса с разделением на зоны, выполняющие следующие функции.

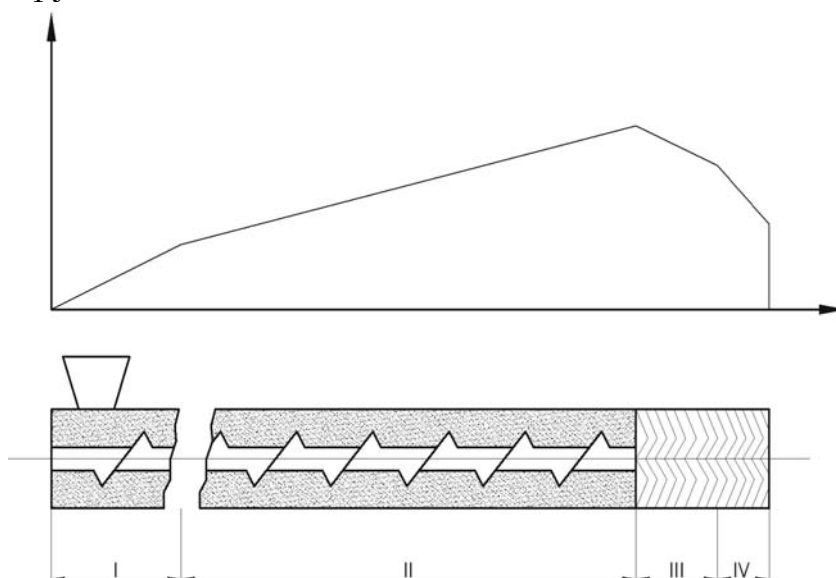


Рис. 3.11. Схема напряженного состояния пасты в цилиндре и формующем канале ленточного шнекового пресса

В зоне I превалирует процесс продвижения материала шнеком в направлении формующего канала при частичном заполнении цилиндра пресса по сечению, сопровождающийся сжатием и размягчением материала.

В зоне II, где, вследствие увеличения давления больше определенного предела, материал переходит либо в состояние пластического течения, либо в пасту высокой пластичности. Вследствие этого понижается значение коэффициента его внешнего трения о поверхность винта и стенок цилиндра машины и появляется заметное проскальзывание размягченного материала (пасты) относительно поверхности винта.

Это обстоятельство (когда коэффициент внешнего трения уплотненной пасты станет меньше или близок коэффициенту ее внутреннего трения  $f$ ) вызывает обратное движение пасты в зазоре между винтом и стенкой цилиндра пресса, что нежелательно.

Весь участок цилиндра пресса, на котором происходит пластикация и уплотнение материала, является зоной II – уплотнения и пластикации. Наибольшее уплотнение структуры пасты достигается в области наибольших давлений зоны – на стыке зон II и III, далее давление в прессе с разной интенсивностью уменьшается в зависимости от сопротивления каждого последующего звена формующего канала (зона III).

Деление пресса на три зоны является условным, особенно для цилиндрической части пресса, так как в действительности здесь одна зона переходит в другую и протяженность каждой из них в известных пределах может изменяться в зависимости от свойств обрабатываемого материала, режима работы машины и вида получаемой продукции.

На схеме показана условная эпюра изменения давления в прессе на элементарный объем пасты, продвигающийся от загрузочного отверстия до выхода из машины. Важно понять, что в формующей головке, особенно в боковой ее части, керамическая паста испытывает различное давление, и поэтому экструдирование пасты из отверстий решетки происходит с различной скоростью. Несомненно, разная скорость истечения пасты из головки пресса формирует разную структуру гранул, что влечет за собой разное качество пористого заполнителя. Для проверки данного обстоятельства были выполнены специальные эксперименты в лабораторных и промышленных условиях.

В лабораторных условиях опыт проводили на шихте, состоящей из порошка шлака и смышляевской глины. В шихту вводили кузнецкий уголь в количестве 1 % от массы шлака.

В качестве факторов были приняты:

$X_1$  – содержание смышляевской глины в шихте, %. Данный фактор варьировали на трех уровнях: 15; 20 и 25 % (при выполнении исследований в лабораторных условиях) и 20; 25 и 100 % (при выполнении заводских экспериментов);

$X_2$  – толщина пластины перфорированной части формирующей головки, мм (высота фильеры). Применяли фильеры высотой 10 и 16 мм;

$X_3$  – диаметр фильеры (сырцовой гранулы), мм. Применяли фильеры диаметром 8; 10 и 12 мм;

$X_4$  – давление прессования пасты, МПа. При выполнении заводских экспериментов давление прессования не являлось независимой величиной, оно являлось функцией содержания глины.

Фиксировали следующие параметры процесса:

$Y_1$  – скорость истечения жгута пасты диаметром  $X_1$  из фильеры, м/с;

$Y_2$  – плотность вспученных гранул (при проведении исследований в лабораторных условиях), г/см<sup>3</sup>;

$Y_3$  – насыпная плотность пористого заполнителя (при проведении исследований на промышленной установке), кг/м<sup>3</sup>;

$Y_4$  – прочность пористого заполнителя при сдавливании в цилиндре, МПа.

Эксперименты выполняли на капиллярном вискозиметре, общий вид которого показан на рис. 3.12. На рис. 3.13 показан разрез рабочей части вискозиметра.

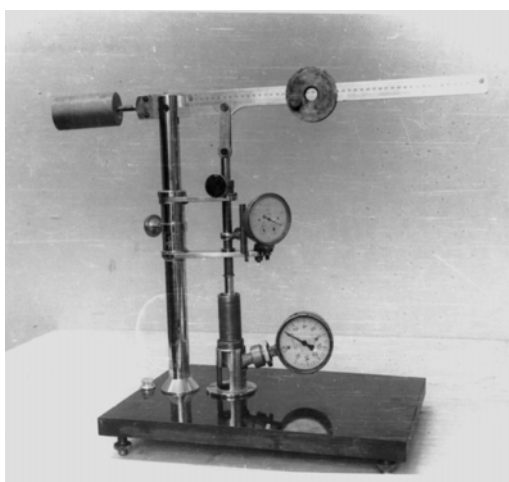


Рис. 3.12. Лабораторный капиллярный вискозиметр

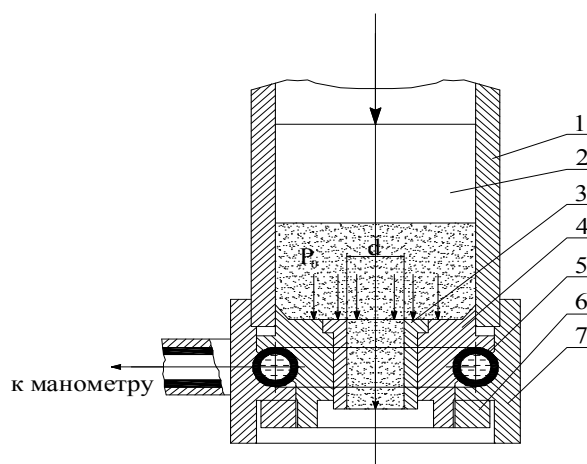


Рис. 3.13. Рабочая часть капиллярного вискозиметра:  
1 – цилиндр; 2 – плунжер; 3 – фильера;  
4 – упор подвижный; 5 – резиновый датчик с гидравлической жидкостью (вода);  
6 – установочная гайка; 7 – упор неподвижный

Отличительной особенностью примененного вискозиметра является то, что давление  $P$  одновременно передается на керамическую пасту и кольцевой резиновый датчик 5, заполненный водой. Под действием давления подвижный упор 4 перемещается вниз, сжимает кольцевой резиновый датчик и выжимает часть жидкости в манометр. Таким образом, манометр фиксирует истинное давление на пасту; при использовании данного капилляра отпадает необходимость учитывать силы трения пасты о стенки капилляра при ее движении. В капилляр можно вставлять фильтры разной высоты и диаметра.

Опыты выполняли в следующей последовательности. Высушенный и измельченный до предельной крупности (2 мм) шлак смешивали на бойке с сухим порошком глины и затем измельчали совместно в лабораторной шаровой мельнице. В смесь вводили воду в количестве, равном формовочной влажности, и тщательно перемешивали. Полученную керамическую пасту в количестве 200 г помещали в вискозиметр и уплотняли давлением в 0,1 МПа до появления из фильеры небольшой порции пасты в виде жгута. Фиксировали показания манометра и производили сжатие пасты с заданным давлением. Давление контролировали и регулировали по показаниям манометра. Опыты повторяли несколько раз, добиваясь поддержания давления в пасте на заданном уровне.

Скорость истечения жгута из фильеры определяли делением его длины на время истечения, которое фиксировали секундомером. Из жгутов острым смоченным ножом нарезали цилиндрики высотой, равной диаметру жгута, которые затем сушили при температуре 200 °С до постоянной массы (10-20 минут в зависимости от диаметра гранулы). Для данного состава шихты и размера гранулы подбирали оптимальные значения температуры, времени обжига и охлаждения.

В промышленных условиях опыты выполняли на Безымянском опытном керамзитовом заводе – экспериментальной базе института НИИКерамзит. Использовали шлак жидкого удаления Тольяттинской ТЭЦ следующего зернового состава: фракция 0-5 мм – 57,3 %; фракция 5-10 мм – 12,8 %; фракция 10-20 мм – 7,7 %, и смышляевскую глину в виде гранул влажностью 10 %, отобранных из действующей линии производства керамзита. Глину и шлак подавали дозаторами в линию помола твердых пород, уголь подавали вручную. Помол составляющих шихты производили в шаровой мельнице СМ-6004. Полученную шихту замачивали на заводской площадке вручную и вылеживали в течение 7 суток. В течение этого времени шихту постоянно опрыскивали водой. Общий объем шихты равнялся 10 т. Смоченную и выдержанную шихту подавали на действующую линию керамзита и получали пористый наполнитель. Формовочную влажность для данного состава шихты определяли лабораторными испытаниями по

стандартной методике. Шихту раз в сутки после опрыскивания перелопачивали автомобильным ковшовым погрузчиком, добиваясь по возможности однородного состава (по влажности). После перелопачивания и вылеживания на заводской площадке влажность шихты составляла 80-90 % от формовочной. Оставшуюся часть воды вводили в глиномешалку. Влажность подготавливаемой и готовой шихты контролировали ускоренными методами.

Давление формования измеряли при помощи датчика, аналогичного тому, который был использован в капиллярном вискозиметре. Датчик устанавливался в различных точках формирующей головки, что, в принципе, позволило установить тенденции распределения напряжений в керамической пасте при формовании из нее гранул (см. рис. 3.10).

Результаты опытов сведены в табл. 3.12. В последних шести строках помещены результаты промышленных экспериментов. В таблице приведены средние результаты большого количества замеров давления и скоростей истечения жгутов пасты.

Т а б л и ц а 3.12

Влияние условий формования сырцовых гранул  
на качество пористого заполнителя

Содержание глины /в шихте	Параметры формования			Плотность гранул заполнителя, г/см <sup>3</sup>	Промышленные испытания	
	Диаметр фильеры, мм	Давление на пасту, МПа	Скорость истечения жгута, см/с		Насыпная плотность заполнителя, кг/м <sup>3</sup>	Прочность заполнителя, МПа
1	2	3	4	5	6	7
25	8	0,5	0,5	0,345	-	-
		1,0	1,1	0,334	-	-
		1,5	3,8	0,337	-	-
	10	0,5	1,2	0,325	-	-
		1,0	3,6	0,326	-	-
		1,5	9,1	0,432	-	-
	12	0,5	3,7	0,319	-	-
		1,0	9,3	0,407	-	-
		1,5	12,8	0,445	-	-
	8	0,5	0,9	0,331	-	-
		1,0	4,1	0,336	-	-
		1,5	15,4	0,465	-	-
	10	0,5	4,7	0,330	-	-
		1,0	13,5	0,389	-	-
		1,5	24,5	0,443	-	-
	12	0,5	9,1	0,375	-	-
		1,0	16,9	0,465	-	-
		1,5	29,3	0,566	-	-



Окончание табл. 3.12

1	2	3	4	5	6	7
20	10	1,0	3,9	0,325	-	-
		1,5	10,9	0,341	-	-
10	10	1,0	0,3	0,323	-	-
		1,5	3,8	0,328	-	-
100	10	1,0	7,5	-	346	1,4
100	10	0,3	4,3	-	217	1,2
25	10	1,0	3,8	-	343	1,4
25	10	0,3	1,4	-	232	1,2
20	10	1,0	1,7	-	220	1,3
20	10	0,3	0,5	-	218	1,3

В последних столбцах таблицы представлены результаты определения насыпной плотности и прочности гранул, сформованных на заводском прессе, но обожженных в лабораторных условиях.

Полученные результаты позволяют сделать следующее заключение. Давление на керамическую пасту и скорость истечения жгута пасты из фильеры оказывают существенное влияние на качество пористого заполнителя. Если говорить более точно, то давление на керамическую пасту, которое в промышленных условиях определяется мощностью формующего агрегата, условиями формования и местом истечения жгута, влияет на скорость истечения жгута пасты, которая, в свою очередь, определяет качество пористого заполнителя.

Лучшее качество заполнителя достигнуто в тех случаях, когда скорость истечения жгута не превышает 4 см/с. При более высоких скоростях истечения пасты из фильеры – уменьшаются вспучиваемость гранул и относительная прочность (коэффициент конструктивного качества) заполнителя. Причину такого явления мы видим в изменении структуры сырцовых гранул под влиянием разных режимов формования.

На рис. 3.14 показана текстура жгутов, сформованных из пасты при разных скоростях течения. Методика получения текстуры жгутов достаточно проста. Сформованные на вискозиметре или шнековым прессом жгуты разрезали вдоль образующей на две части и оставляли подсыхать в помещении на 2-3 дня. Затем плоскую часть жгутов с помощью кисточки протравливали водой, вымывая наиболее дисперсную часть твердой фазы. Оставшиеся более крупные частицы и дают рисунок сложившейся структуры жгута, видимую часть которой мы называем текстурой.

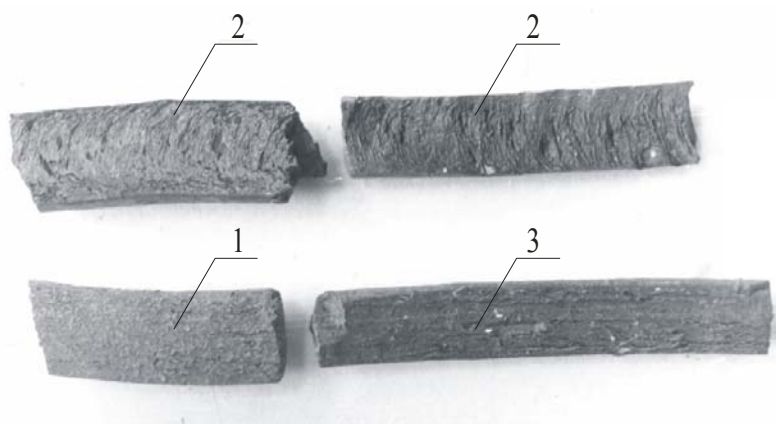


Рис. 3.14. Текстура жгутов при скорости истечения:  
1 – 1 см/с; 2 – 3 см/с; 3 – 5 см/с

На рисунке показаны типичные текстуры: а) образцов I типа (сформованы при скоростях течения пасты менее 1 см/с), б) – образцов II типа (сформованы при скоростях течения пасты 1-4 см/с), и в) – образцов III типа (сформованы при скоростях течения пасты более 4 см/с). Отмеченные границы достаточно условны, поскольку окончательная структура гранул перед обжигом может несколько отличаться от структуры свежесформованных гранул, благодаря, например, окатыванию гранул в сушильном барабане и во вращающейся печи. И, тем не менее, полученные результаты заслуживают внимательного рассмотрения.

Заполнители лучшего качества получаются из сырцовых гранул I типа. Заполнители, полученные из жгутов III типа, сформованных при высокой скорости течения пасты, имеют самые низкие показатели качества: высокую плотность и низкую прочность. Причины данного явления очевидны. При высоких скоростях движения пасты четко видны продольные трещины. По-существу, через эти трещины удаляются газы; они не всегда закрываются расплавом и поэтому снижают не только вспучиваемость сырцовых гранул, но и прочность заполнителя.

Увеличение содержания шлакового порошка до 80 % снижает скорость течения пасты, благодаря чему повышается качество заполнителя. Однако при этом резко снижается производительность формующего агрегата, почти в 2-2,5 раза, что является неприемлемым для технологической линии производительностью 100 тыс. м<sup>3</sup> заполнителя в год, поскольку в этом случае придется в линию ставить два ленточных пресса для получения сырцовых гранул, а это и материалоемко, и энергоемко, и капиталоемко.

Гранулы, сформованные из жгутов II типа, после окатывания в сушильном барабане приобретают структуру, близкую к структуре I типа, и поэтому хорошо вспучиваются.

### 3.2.4. Сравнение способов гранулирования керамической пасты

Некоторые результаты сравнительных испытаний различных способов формования сырцовых гранул из дисперсной системы шлак-зола-глина приведены в табл. 3.13.

Т а б л и ц а 3 . 1 3

Сравнительные данные способов гранулирования

Состав шихты, %	Наименование показателя. Единица измерения	Величина показателя при гранулировании	
		окатыванием	экструзией
Шлак ТоТЭЦ= 80 Зола ТоТЭЦ = 10 Глина смышляевская = 10	1. Затраты энергии на переработку и формование, кДж/кг	21,7	25,7
	2. Прочность керамической пасты на срез, кПа	8,1	12,2
	3. Влажность сырцовых гранул (пасты), %	16	20
	4. Плотность вспученных гранул, обожженных по оптимальному режиму, г/см <sup>3</sup>	0,22	0,45
Шлак ТоТЭЦ= 67 Зола ТоТЭЦ = 8 Глина смышляевская = 25	1. Затраты энергии на переработку и формование, кДж/кг	16,6	20,5
	2. Прочность керамической пасты на срез, кПа	15,4	25,1
	3. Влажность сырцовых гранул (пасты), %	18	22
	4. Плотность вспученных гранул, обожженных по оптимальному режиму, г/см <sup>3</sup>	0,39	0,22

Опыты выполняли в следующей последовательности. Зола и шлак высушивали при температуре 100 °С до нулевой влажности, глину – до влажности 5 %. Затем смесь золы, шлака и глины в заданной пропорции загружали в лабораторную шаровую мельницу и измельчали в ней в течение одного часа. Полученный порошок по ПСХ-2 имел удельную поверхность порядка 3000-3500 см<sup>2</sup>/г. Из одной части порошка готовили гранулы методом окатывания на лабораторном тарельчатом грануляторе, из второй части – керамическую пасту стандартной формовочной влажности, из которой затем методом экструзии (при помощи капиллярного вискозиметра) формовали гранулы-цилиндры. Сформованные гранулы сушили при температуре 200 °С, а затем обжигали в лабораторной печи по оптимальному режиму.

Из части пасты формовали цилиндрики и определяли прочность на срез. Как и следовало ожидать, структуры типа плохо формируются методом экструзии. Несмотря на большую влажность, гранулы, сформо-

ванные на вискозиметре из пасты первого состава, имели ноздреватую внешнюю поверхность, обусловленную повышенным сцеплением поверхности жгута с фильерой. Поврежденная поверхность гранул, полученных из этой пасты экструзией, явилась причиной плохой их вспучиваемости (плотность вспученной гранулы – 0,45 г/см<sup>3</sup>). Значительно лучшим качеством отличаются гранулы, сформованные из порошка первого состава методом окатывания (плотность гранул 0,22 г/см<sup>3</sup>). Из порошка второго состава лучшие результаты по вспучиванию получены при формировании гранул методом экструзии (плотность вспученных гранул – 0,22 г/см<sup>3</sup>).

К недостаткам метода окатывания следует отнести большую нестабильность процесса, обусловленную колебаниями свойств порошка и влажности пасты. Большое влияние на процесс гранулирования окатыванием оказывает квалификация оператора машины. Анализ литературы и результаты собственных наблюдений показывают, что методом окатывания невозможно получить гранулы одного размера. Максимальный выход гранул заданного размера не превышает 60-70 %.

К положительным особенностям метода окатывания по сравнению с экструзией относятся: значительно меньшие энергоемкость и капиталоемкость процесса. Окатывание требует меньших количеств пластификаторов, что не только упрощает и удешевляет процесс, но и повышает его утилизационную емкость. Положительной особенностью метода экструзии является высокая степень стабильности процесса, которая является гарантом высокого качества пористого заполнителя.

### 3.3. Сушка сырцовых гранул

Сушка сырцовых гранул – первый этап тепловой обработки. Основное назначение сушки – повысить прочность гранул, что позволяет их складировать в промежуточном бункере и организовать дозированную подачу во вращающуюся печь. Сырые свежесформованные гранулы имеют невысокую прочность, они прилипают друг к другу, сминаются и разрушаются при перевалках в процессе транспортирования и под давлением вышележащих слоев в бункере. Как показывают опыты, подсушка на 2-4 % гранул, сформованных из обычных глин, повышает их прочность в 1,5-2 раза. В технологии керамзита сушку гранул на технологической линии мощностью 100 тыс. м<sup>3</sup> заполнителя в год выполняют в сушильных барабанах размером 2,2×14 м. По мере движения по сушильному барабану гранулы частично разрушаются, особенно сильно в тех случаях, когда они изготовлены из малоластич-

ных материалов, каковыми являются керамические пасты, включающие помимо глин стекловидные порошки.

Первые же опыты получения пористого заполнителя из шлаков, золы и боя стекла показали, что сырцовые гранулы, изготовленные из этих материалов, обладают невысокой прочностью. Даже при использовании в качестве пластификатора высокопластичной глины (в количестве 5-10 %) в сушильном барабане разрушается, как правило, до 10 % гранул. Можно полагать, что разрушение гранул происходит как под действием механических сил, так и предельных напряжений, возникающих в гранулах благодаря неравномерному распределению влаги в теле и недопущенной усадке.

Разработке теории и практики процессов сушки керамических изделий и материалов посвящено достаточно большое количество работ как отечественных, так и зарубежных ученых и исследователей. Среди них, в первую очередь, необходимо отметить исследования П.А. Ребиндера, А.В. Лыкова, А.Ф. Чижского, М.С. Белопольского, И.М. Пиевского, и др., а также работы зарубежных ученых: В. Льюиса, Т.К. Шервуда, Р. Фишера.

Однако вопросы сушки сырцовых гранул при производстве пористых заполнителей освещены в литературе недостаточно полно. Считается, что, ввиду малости размеров, в гранулах не возникают опасные напряжения, которые способны привести к значительным разрушениям. И, если все же это происходит, то, по мнению ряда специалистов, не является серьезным нарушением технологии, поскольку образовавшиеся мелкие кусочки также вспучиваются. По мнению О.Ю. Якшарова, такое утверждение не совсем правильно. Разрушение гранул, образование большого количества мелочи дестабилизирует процесс обжига, вынуждает снижать температуру вспучивания, что в конечном итоге ведет к повышению плотности заполнителей. Трещины, возникающие в гранулах по той же причине, снижают прочность гранул.

В настоящем разделе на основе обобщения результатов фундаментальных исследований процесса сушки керамических изделий (плиток, кирпича) и небольшого объема собственных исследований делается попытка оценить влияние параметров сушки на тепломассоперенос, происходящий в сырцовых гранулах при нагреве, динамику изменения прочности этих гранул под влиянием температуры и продолжительности нагрева. В совокупности все это позволяет определить оптимальные условия сушки, при которых не будут образовываться трещины в гранулах, и не будет происходить их разрушение.

### 3.3.1. Элементы теории сушки

Процесс сушки влажных материалов зависит в первую очередь от форм связи влаги с материалом. По классификации, предложенной акад. П.А. Ребиндером, в основу которой положен принцип интенсивности энергии связи влаги с телом, все формы связи влаги с материалом делятся на три большие группы: химическую, физико-химическую и физико-механическую.

Химически связанная влага, входящая в состав молекул глинистых минералов, наиболее прочно удерживается в материале. Наибольшее количество химически связанной влаги из глинистых минералов удаляется при 450-600 °С. Физико-химически или адсорбционно и осмотически связанная влага удаляется при температурах 100-250 °С. При температурах ниже 100 °С удаляется только механически связанная влага.

В зависимости от того, какие из видов связи преобладают в теле, влажные керамические материалы делят на группы: капиллярно-пористые, коллоидные и капиллярно-пористые коллоидные. Когда влага в теле в основном связана капиллярными силами, то тело называют капиллярно-пористым. Капиллярно-пористые тела впитывают любую смачивающую их жидкость независимо от ее полярности. К ним, в частности, можно отнести кварцевый песок и некоторые керамические массы с небольшим содержанием глины. При удалении влаги эти тела не изменяются в объеме, и при небольшом воздействии они превращаются в порошок.

Коллоидными телами называются такие, у которых сохраняются эластичные свойства после удаления влаги. Эти тела значительно изменяют свой объем при поглощении влаги (набухают) и уменьшают его при удалении влаги. Коллоидные тела (эластичные гели) поглощают наиболее близкие по полярности жидкости. К коллоидным телам относят желатин, прессованное мучное тесто.

Капиллярно-пористые коллоидные тела обладают свойствами первых двух. У них в равной степени присутствует и влияет на их свойства адсорбционная и капиллярная влага. К ним относятся глины, керамические пасты, торф, древесина и др. Эти тела изменяют свой объем при поглощении и удалении влаги, но до определенного момента. Уменьшение объема большинства материалов происходит в периоды удаления различных видов влаги, т.е. в различные периоды сушки. Так, удаление из глины свободной влаги (удерживаемой, в основном, в макрокапиллярах) в начале периода сушки приводит к уменьшению объема тела, т.е. к усадке. Свободную влагу часто на-

зывают усадочной, так как при ее удалении заканчивается усадка. Характер связи влаги с материалом предопределяет его режим сушки.

Важным параметром процесса сушки является конечное влагосодержание изделия, которое можно установить из условий равновесия его с окружающим воздухом. Гидротермическое равновесие влажного материала с окружающим воздухом (газовой средой) зависит от влажности и температуры воздуха и способа достижения равновесия; характеризуется оно изотермами сорбции и десорбции. При достижении равновесия температура материала равна температуре окружающего воздуха, а давление пара внутри изделия равно давлению пара в воздухе (окружающей газовой среде).

*Примечание.* Под влажностью материалов (в том числе и газов) понимают отношение вида  $W = B/(B+G)$ , выраженное либо в долях единицы, либо в процентах. Под влагосодержанием понимают отношение вида  $U = B/G$ , также выраженное либо в долях единицы, либо в процентах. Здесь  $B$  – количество (масса) воды в пасте;  $G$  – масса твердой фазы. Влажность воздуха принято обозначать символом  $\phi$ , содержание воды в воздухе – символом  $d$ .

Величина равновесной влажности зависит от свойств материала и параметров окружающей среды. С увеличением влажности воздуха и уменьшением температуры значение равновесной влажности материала возрастает.

Основной формой сорбированной жидкости является влага адсорбционная и микрокапилляров. Максимальное гигроскопическое (сорбционное) влагосодержание при данной температуре приобретает тело, находящееся в равновесии с атмосферой, полностью насыщенное водяными парами ( $\phi = 100\%$ ). В связи с этим различают области гигроскопического и влажного состояния материала. Если влагосодержание материала больше максимального гигроскопического, т.е. когда дальнейшее поглощение жидкости происходит путем непосредственного соприкосновения ее с телом, говорят об области влажного состояния материала. При этом парциальное давление водяных паров над поверхностью материала равно давлению насыщенных паров свободной жидкости при температуре материала и не зависит от влагосодержания материала.

Если же влагосодержание материала меньше максимального гигроскопического, то различают область гигроскопического состояния материала. При этом давление паров жидкости в материале меньше давления насыщенных паров свободной жидкости и является функцией влагосодержания и температуры материала.

При сушке удаляется влага, по величине соответствующая разности между начальной влажностью и равновесной влажностью материала. Как известно, процесс испарения влаги с поверхности материала определяется внешней диффузией, которая связана только с параметрами внешней среды. В процессе сушки изменяются масса, температура и влажность материала, а также скорость сушки. Весь процесс принято делить на периоды: I – прогрев; II – постоянная скорость сушки; III – падающая скорость сушки; IV – равновесное состояние.

**Период прогрева.** В этом периоде материал, будучи помещен в пространство с повышенной температурой, прогревается, а испарения влаги практически не происходит. При значительном размере гранулы и «жестком» режиме возникает перепад температур между поверхностью и центром. При «мягком» режиме перепад незначителен. В конце периода устанавливается постоянная температура поверхности, а также тепловое равновесие между количеством тепла, воспринимаемым изделием, и расходом тепла на испарение влаги. После этого наступает период постоянной скорости сушки.

**Период постоянной скорости сушки** характеризуется постоянством скорости сушки, которая численно равна скорости испарения влаги с открытой поверхности жидкости. В этом периоде происходит испарение свободной влаги с поверхности изделия, и поверхность остается влажной за счет поступления влаги из внутренних слоев. Температура поверхности изделия  $t_{\text{п}}$ , равная приблизительно температуре мокрого термометра  $t_{\text{М}}$ , остается постоянной. Давление паров над поверхностью равно парциальному давлению насыщенных паров воды при температуре поверхности  $t_{\text{п}}$  и не зависит от влажности материала. Этот период является наиболее ответственным и опасным при сушке керамических изделий (в том числе и гранул), так как в течение его происходит их усадка, неравномерность которой вызывает усадочные напряжения и деформации. Заканчивается период тогда, когда средняя влажность понизится до критического  $W_{\text{кр}}$ , а на поверхности изделия станет равной максимальной гигроскопической влажности  $W_{\text{г}}$ . Критическая влажность  $W_{\text{кр}}$  представляет собой среднюю по всему сечению влажность, которая зависит от режима сушки, диаметра и коэффициента диффузии. При достижении критической влажности усадка поверхностных слоев прекращается, и дальнейшая сушка вызывает лишь увеличение пористости гранул. С этого момента начинается период падающей скорости сушки.

**Период падающей скорости сушки** характеризуется тем, что с уменьшением влажности (ниже максимальной гигроскопи-



ческой) скорость сушки непрерывно замедляется. Это объясняется уменьшением внешней диффузии влаги вследствие понижения парциального давления водяных паров у поверхности материала по мере уменьшения влажности последнего. При этом вследствие уменьшения расхода тепла на испарение влаги температура материала непрерывно растет, а температурный перепад между сушильным агентом и поверхностью изделия уменьшается. Заканчивается период при достижении поверхностью изделия равновесной влажности  $W_p$ , когда скорость сушки становится равной нулю и удаление влаги из материала прекращается. Если температура гранул повышается до 100 °С и выше, то происходит полное удаление механически связанной влаги.

**Тепло- и массоперенос в процессе сушки.** При сушке влажных материалов происходят одновременно два процесса: испарение влаги (массоперенос) и перенос тепла (теплообмен). Теплообмен, осложненный массообменом, имеет специфические особенности по сравнению с чистым теплообменом.

Проблема сушки влажных материалов включает вопросы переноса тепла и массы внутри тела (внутренняя задача) и в пограничном слое на границе раздела фаз (внешняя задача). Результирующая интенсивность сушки зависит от условий переноса тепла и массы внутри тела и на границе раздела фаз. Интенсивность сушки максимальна, когда возможность переноса тепла и массы в пограничном слое соответствует возможности перемещения влаги и тепла внутри тела.

На интенсивность сушки влияют как внешние условия переноса тепла и массы, так и внутренние – перенос тепла и влаги внутри тела.

**Внешний тепло- и массоперенос.** Передача тепла к высушиваемому телу может осуществляться тремя путями: конвекцией, лучеиспусканием и теплопроводностью (кондукцией).

Конвективный теплообмен наблюдается при омывании тела газом (или жидкостью), имеющим температуру, отличную от температуры тела.

Уравнение теплообмена в стационарных условиях имеет вид

$$Q = \alpha(t_c - t_{\text{п}})F, \quad (3.34)$$

где  $\alpha$  – коэффициент теплообмена, кДж/(м<sup>2</sup>·ч·град);

$t_c$  и  $t_{\text{п}}$  – температура, соответственно, среды и поверхности тела, °С;

$F$  – поверхность испарения, м<sup>2</sup>.

Коэффициент теплообмена зависит от гидродинамических условий обтекания тела жидкостью, газом, от свойств газа и т.д.

Условия переноса тепла от газа к телу описываются системами дифференциальных уравнений, которые не всегда могут быть решены

применительно к конкретным условиям теплообмена. В этом случае экспериментально изучают условия теплообмена между телом и средой в зависимости от различных переменных факторов.

В практике сушки керамических материалов широкое применение нашли расчетные формулы Н.Н. Доброхотова, А.В. Лыкова и А.Ф. Чижского. Скорость испарения воды с поверхности влажного материала, согласно Чижскому, можно вычислить по следующей формуле:

$$M = 1,1\beta_n (P_{\text{п}} - P_{\text{с}}), \text{ кг/м}^2 \cdot \text{ч}, \quad (3.35)$$

где  $\beta_n$  – коэффициент массопереноса; по данным ВТИ,  $\beta_n = 0,00168 + 0,00128v$ ;

$P_{\text{п}}$  и  $P_{\text{с}}$  – парциальные давления насыщенного пара при температуре поверхности материала ( $t_{\text{п}}$ ) и среды ( $t_{\text{с}}$ ), Н/м<sup>2</sup>.

**Внутренний тепло- и массоперенос.** Перенос массы внутри влажного тела может происходить в виде жидкости или пара, если фазовый переход осуществляется внутри капиллярного тела. Перенос газообразного вещества (пара и инертного газа) может происходить различными способами: молекулярным (в результате диффузии и эффузии) или молярным (в результате фильтрационного движения парогазовой смеси внутри пористого тела под действием перепада общего давления). Молекулярный перенос наблюдается в том случае, если величина свободного пробега молекул соизмерима с величиной капилляров.

Перенос жидкости может происходить путем диффузии, капиллярного впитывания и фильтрационного движения в пористой среде, вызванного градиентом гидростатического давления.

Коэффициент диффузии  $a_m$  зависит от влажности и температуры вещества. Для капиллярно-пористых тел с повышением влажности коэффициент диффузии увеличивается. Непрерывное увеличение  $a_m$  характерно для переноса влаги в виде пара; если же влага переносится в виде жидкости, значение  $a_m$  может оставаться постоянным. Для капиллярно-пористого коллоидного тела при наличии осмотической влаги изменение коэффициента  $a_m$  в зависимости от влажности происходит по сложной зависимости вследствие переноса влаги в виде пара и жидкости. По А.В. Лыкову, коэффициент диффузии равен

$$a_m = \left[ C / (1 - A\rho\omega^c) \right] \cdot (T/1000)^n, \quad (3.36)$$

где  $A$ ,  $C$  и  $n$  – константы уравнения.

Для капиллярно-пористых тел (кварцевого песка и керамических паст, содержащих глину в количестве меньше 10 %)  $A = 0,0032$ ,  $n = 20$ ,

$C = (0,7 - 50) \cdot 10^5$ ; для капиллярно-пористых коллоидных тел (глин и керамических паст, содержащих глину в количестве более 10 %)  $A = 0,0019$ ,  $n = 10$ ,  $C = 0,6 - 13$ ; для коллоидных тел  $A = 0,0008$ ,  $n = 7$ .

**Кинетика процесса сушки влажных материалов.** При рассмотрении процесса сушки для удобства анализа влагу материалов принято делить на удаляемую и остаточную – равновесную. Различают область влажного состояния материала, когда его влажность больше гигроскопической (влажность намокания), и область гигроскопического состояния материала. В первом случае давление пара жидкости над материалом равно давлению насыщенного пара свободной жидкости при температуре материала и не зависит от его влажности.

Если влажность материала меньше гигроскопической, то давление пара в материале меньше давления насыщенного пара свободной жидкости и является функцией влажности и температуры материала.

Описанное протекание процесса сушки характерно для квазистационарных условий при конвективном подводе тепла. В реальных условиях период падающей скорости сушки начинается, когда на поверхности испарения влажность равна или меньше гигроскопической ( $W_{\text{п}} \leq W_{\text{г}}$ ), в то время как в центре она значительно превышает гигроскопическую влажность, – или средняя влажность материала больше гигроскопической. Средняя интегральная влажность материала в условиях, когда на поверхности тела достигается гигроскопическая влажность и начинается период падающей скорости сушки, называется критической влажностью  $W_{\text{кр}}$ .

Значение критической влажности зависит от интенсивности сушки (скорости и температуры потока воздуха), размера тела и его начальной влажности. С увеличением скорости потока воздуха критическая влажность возрастает; также она зависит и от температуры среды при конвективной сушке. С увеличением влажности воздуха критическая влажность снижается, поскольку в этом случае интенсивность испарения уменьшается, а коэффициент диффузии влаги значительно возрастает из-за повышения температуры тела в период постоянной скорости сушки. Для материалов с малой удельной поверхностью критическая влажность может быть выше начальной. В этом случае процесс сушки с самого начала протекает в периоде падающей скорости. Критическую влажность, по А.В. Лыкову, можно определить из следующего выражения:

$$W_{\text{кр}} = W_{\text{г}} + 100Md/Aa_m\rho_0, \quad (3.37)$$

где  $W_{\text{кр}}$  – критическая влажность на поверхности тела, %;

- $W_r$  – гигроскопическая влажность, %;  
 $M$  – скорость сушки, кг/м<sup>2</sup>·ч;  
 $d$  – диаметр гранулы, м;  
 $A$  – коэффициент формы; для шара  $A = 10$ .

Тогда критическую влажность пасты в грануле можно определить по формуле

$$W_{кр} = W_r + 10Md/a_m\rho_0. \quad (3.38)$$

Если начальная температура материала меньше температуры мокрого термометра ( $t_0 < t_M$ ), то на участке прогрева она будет повышаться. Если же перед сушкой температура  $t_0 > t_M$ , то она будет снижаться до температуры мокрого термометра. Температура материала резко повышается в период падающей скорости сушки. Интенсивность сушки характеризуется количеством влаги, удаленной с 1 м<sup>2</sup> поверхности в единицу времени. Скорость сушки выражается количеством влаги, удаляемой в единицу времени (%/ч или 1/ч). Скорость сушки находят путем графического дифференцирования кривой сушки. Согласно А.В. Лыкову, механизм переноса влаги не зависит от метода сушки.

***Усадочные напряжения и деформации, возникающие при сушке.***

В процессе сушки происходит усадка изделий, вызываемая удалением влаги. Неравномерность усадки может вызвать опасные напряжения, деформации и трещины. Остановимся на этом вопросе более подробно.

Усадка сырцовых гранул происходит в период постоянной скорости сушки и заканчивается после достижения гранулой критической влажности. Процесс усадки гранул можно представить в следующем виде. Влага, заполняя поры во влажном образце, образует на границе раздела гранула – воздух вогнутые мениски в капиллярах. В процессе сушки происходит испарение жидкости, и поверхностное натяжение ее в капиллярах увеличивается, что приводит к сжатию гранул. Размеры гранул сокращаются до тех пор, пока частички глины (порошка) не придут во взаимное соприкосновение, сопровождающееся трением между ними. Когда трение достигнет величины, превосходящей силы поверхностного натяжения влаги в капиллярах, дальнейшее уменьшение размеров прекращается. Это соответствует моменту, когда средняя влажность гранул достигнет значения критической влажности  $W_{кр}$ . После этого усадка прекращается, а дальнейшее удаление влаги сопровождается лишь увеличением пористости гранул, так как капилляры освобождаются от находящейся в них влаги. Высушенные ранее наружные слои стремятся уменьшить свои размеры, а

внутренние слои, сохраняющие первоначальный (или большой) размер, препятствуют усадке наружных. Происходит «недопущенная» усадка наружных слоев, и вследствие этого на поверхности гранул возникают растягивающие, а внутри – сжимающие усилия. Растягивающие напряжения по мере углубления внутрь гранулы постепенно уменьшаются и в нейтральных поверхностях становятся равными нулю (нейтральной условно можно назвать такую поверхность, в которой напряжения равны нулю, а влажность равна средней влажности тела). Затем знаки меняются, и начинают действовать сжимающие напряжения, которые достигают максимума в центре гранулы.

Несмотря на некоторую условность приведенной схемы напряжений, пользуясь законами теории упругости, А.В. Лыков показал, что величина возникающих напряжений в керамических изделиях пропорциональна разности влагосодержаний в центре и на поверхности изделия ( $\Delta w = U_{\text{ц}} - U_{\text{пов}}$ ) и коэффициенту линейной усадки  $\delta$ .

Таким образом, для данного конкретного материала критерием трещинообразования, определяющим допустимый режим сушки и возможность появления опасных напряжений и трещин, например, во влажных гранулах, является максимально допустимый перепад влажности между средней (интегральной) влажностью гранулы  $W_T$  и влажностью на ее поверхности  $W_{\text{пов}}$ , т.е.

$$\Delta w_{T.\text{макс}} = (W_T - W_{\text{пов}})_{\text{макс}}, \% \quad (3.39)$$

При условии параболического распределения влаги по сечению гранулы в период постоянной скорости сушки в качестве критерия трещинообразования можно и удобнее использовать максимально допустимый перепад влажности в центре гранулы  $W_{\text{ц}}$  и на ее поверхности  $W_{\text{пов}}$ .

Для шара численное значение максимально допустимого перепада влажности между центром и поверхностью равно:

$$\Delta w_{\text{макс}} = 1,67 (W_{\text{ц}} - W_{\text{пов}})_{\text{макс}}, \% \quad (3.40)$$

Для каждого материала и типа изделия существует своя максимально допустимая и безопасная в отношении образования трещин интенсивность (скорость) сушки гранул  $M_{\text{макс}}$ . В период постоянной скорости сушки (при условии, что перепад температур в грануле  $\Delta t = 0$  и влага распределяется по закону параболы) максимально допустимую скорость сушки гранул диаметром  $d$  можно определить по следующему уравнению:

$$M_{\text{макс}} = a_m \Delta w_{\text{макс}} \rho_0 / 100d, \text{ кг/м}^2 \cdot \text{ч}, \quad (3.41)$$

где  $\rho_0$  – плотность сухой керамической массы, кг/м<sup>3</sup>;

$d$  – диаметр гранулы, м.

Минимально допустимую длительность обезвоживания сырца керамических тел сферической формы, безопасную в отношении возникновения трещин, в период постоянной скорости сушки  $z_{1\text{мин}}$  можно вычислить по уравнению

$$z_{1\text{мин}} = d^2 (W_{\text{нач}} - W_{\text{кр}}) / 24a_m \Delta w_{\text{макс}}. \quad (3.42)$$

То есть минимальная безопасная скорость сушки в период усадки (период постоянной скорости сушки) пропорциональна квадрату диаметра гранулы.

$$D_1^2 / z_{1\text{мин}} = D_2^2 / z_{2\text{мин}} = D_3^2 / z_{3\text{мин}} = \dots = D_n^2 / z_{n\text{мин}} = \text{idem}.$$

С увеличением температуры гранулы значение  $D_n^2 / z_{n\text{мин}}$  возрастает.

Согласно И.М. Пиевскому, свойства дисперсных материалов определяются величиной и качеством удельной поверхности, которая обуславливает такие характеристики материала, как пористость, формы связи влаги с материалом, т.е. характеристики, которые определяют внутренний массоперенос и процесс сушки. В свою очередь, удельная поверхность материала определяется величиной мономолекулярной адсорбции « $m$ ». И.М. Пиевским и его учениками на основе значительного объема экспериментов и теоретических исследований доказано, что степень влияния интенсивности процесса сушки на внутренний массоперенос определяется гидрофильными свойствами материала (величиной  $m$ ). Интенсивность испарения влаги с рабочей поверхности образца приводит к росту интенсивности внутреннего массопереноса, но с увеличением гидрофильности материала влияние интенсивности сушки на внутренний массоперенос уменьшается. Уменьшение коэффициента диффузии влаги с увеличением гидрофильных свойств материала объясняется увеличением в системе влаги более прочных форм связи. Этот эффект подтверждает тот факт, что процесс дегидратации коллоидных капиллярно-пористых материалов представляет собой не последовательное удаление влаги разных форм связи с материалом, а сложный процесс, в котором происходит перестройка структуры с параллельным перераспределением влаги. Очевидно, поэтому в первый период сушки коллоидные свойства материала влияют на внутренний массоперенос. Пористость и дисперсность отличных по гидрофильности материалов различна, и это также сказывается на влагопроводных свойствах материала.

Получена следующая эмпирическая зависимость между коэффициентом диффузии влаги в материале и величиной мономолекулярной адсорбции:

$$a_m = 1 \cdot 10^{-4} / (0,054 + 0,612m), \text{ м}^2/\text{ч}. \quad (3.43)$$

Количество связанной воды мономолекулярного слоя можно вычислить по формуле Лэнгмюра:

$$m = 100S_1 h \rho \left[ \frac{c(P/P_s)}{(1 + cP/P_s)} \right], \quad (3.44)$$

где  $S_1$  – поверхность дисперсной фазы;

$h$  – толщина слоя воды мономолекулярного слоя, которую можно принять равной диаметру молекулы воды  $h = 2,76 \cdot 10^{-8}$  см;

$\rho$  – плотность воды, равная единице;

$c$  – константа, характеризующая энергию адсорбции в первом слое;

$P/P_s$  – равновесное относительное давление.

Обработывая результаты многочисленных экспериментов разных авторов, удалось установить, что между величиной мономолекулярной адсорбции и удельной поверхностью дисперсных материалов существует тесная корреляционная связь, которая с высокой вероятностью описывается следующим линейным уравнением

$$m = 0,225S, \%, \quad (3.45)$$

где  $S$  измеряется в  $\text{м}^2/\text{г}$ .

Например,  $S = 100 \text{ м}^2/\text{г}$ , тогда  $m = 0,225 \cdot 100 = 2,25 \%$ ; или  $S = 4000 \text{ см}^2/\text{г} = 0,4 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $m = 0,225 \cdot 0,4 = 0,009 \%$ .

Для описания деформационного поведения керамических материалов И.М. Пиевским использована реологическая модель, аналогичная модели Бюргерса. Такая модель хорошо описывает упруго-вязкопластические свойства керамических паст во всем диапазоне напряжений как выше, так и ниже предела текучести. Дифференциальное реологическое уравнение, описывающее такую модель, получается при складывании скоростей деформаций для моделей Максвелла – Шведова и Кельвина. Данное уравнение Пиевским было использовано для оценки напряженного состояния керамической пластины толщиной 1,8 см в процессе сушки. При выполнении расчетов он принял следующие допущения. Испарение влаги происходит с двух противоположных сторон, остальные поверхности влагоизолированы, поле влагосодержания, устанавливаемое в процессе сушки, одномерно, пластина находится в изотермических условиях (рассматривается первый период сушки, наиболее опасный с точки зрения возникновения трещин). В процессе усадки изделия каждый из слоев, на которые условно разбивается пластина, претерпевает недопущенную усадку:  $\epsilon_{\text{нед}} = \epsilon_{\text{сл}}(t) - \epsilon_{\text{ср}}(t)$ , где  $\epsilon_{\text{ср}}$  – средняя усадка изделия;  $\epsilon_{\text{сл}}$  – усадка каждого слоя, которая вызывает нормальные напряжения в слоях

изделия. Принимается также, что деформация слоев пластины численно равна недопущенной усадке  $\epsilon_{\text{нед}}$ . Предполагается, что растрескивание материала, происходящее в первом периоде сушки в поверхностном слое, вызвано возникающими в нем нормальными напряжениями  $\sigma_{xx}$ , превышающими предел прочности материала. При этом в поверхностном слое  $\sigma_{xy} = \sigma_{xz} = \sigma_{yz} = \sigma_{zz} = 0$ , т.е. рассматривалась одномерная задача.

При указанных допущениях расчет напряжений существенно упрощается, поскольку компонента деформации  $\epsilon_{xx}$  может быть принята равной величине недопущенной усадки  $\sigma_{xy} = \sigma_{xz} = \sigma_{yz} = \sigma_{zz} = 0$ , а компоненты  $\epsilon_{xy} = \epsilon_{xz} = \epsilon_{yz} = \epsilon_{zz} = 0$ . Расчеты выполнены для пластины из золотглиняной шихты с известными значениями влажности и усадки.

После достаточно сложных преобразований И.М. Пиевский получил дифференциальные уравнения, анализ которых показал, что напряжения, возникающие в поверхностном слое пластины в процессе сушки, существенно зависят от коэффициента диффузии влаги, реологических характеристик, коэффициента усадки и плотности сухого вещества. Эти характеристики, в свою очередь, отражают структурные изменения, происходящие в материале в процессе сушки, т.е. связанные с изменением влажности и температуры. Существенное влияние на развитие напряжений оказывает интенсивность сушки. Анализируя кинетику напряженного состояния пластины в поверхностном слое в процессе сушки и сопоставляя возникающие напряжения с прочностью материала, авторами определена максимально допустимая интенсивность сушки в первом периоде для керамической массы, состоящей из глины и золы.

Расчетным путем были получены зависимости поверхностных напряжений керамической пластины толщиной  $2R = 1,8$  см от влажности и времени при интенсивности сушки  $M = 1$  кг/(м<sup>2</sup>·ч) в интервале влажности, соответствующем пластическому состоянию материала. Установлено, что значительное влияние на поверхностные напряжения оказывает гидрофильность системы, которая, по мнению Пиевского, однозначно оценивается величиной мономолекулярной адсорбции  $m$ . Зависимость поверхностных напряжений от гидрофильности имеет максимум, который соответствует гидрофильности, примерно 1,1-1,2 %.

Для золокерамической пластины толщиной 1,8 см максимально допустимая интенсивность сушки в первом периоде не должна превышать величины  $M = 1,72$  кг/(м<sup>2</sup>·ч). В этом случае в конце первого периода поверхностные напряжения равны  $\sigma_{\text{II}} = 49$  кПа. Таким образом, комплексные исследования структурно-реологических и мас-



сообменных характеристик, а также напряженного состояния изделий при сушке, позволили Пиевскому и его ученикам установить, что основной характеристикой, определяющей свойства керамической пасты и ее поведение в сушке, является удельная поверхность материала, которая может характеризоваться величиной мономолекулярной адсорбции. Величину мономолекулярной адсорбции можно использовать в качестве критерия для сопоставления и оценки сушильных свойств сырья и расчетов состава шихты. В зависимости от величины мономолекулярной адсорбции керамические пасты предлагается делить на высокочувствительные  $m \geq (1,15-1,3 \%)$  и малочувствительные  $m \leq 0,35 \%$ .

Результаты проанализированных исследований, по нашему мнению, могут быть использованы для оценки напряженного состояния поверхностных слоев сырцовых гранул. При интенсивности сушки  $M = 1,72 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$  в поверхностных слоях гранул размером 20 мм возникают напряжения  $\sigma_{\Pi} = 49 \text{ кПа}$ . То есть интенсивность сушки сырцовых гранул размером менее 20 мм не должна превышать  $M = 1,72 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$  и прочность на разрыв керамической пасты при такой интенсивности сушки на конечном этапе не должна быть ниже величины  $\sigma_{\Pi} = 49 \text{ кПа}$ . Принимая, что показатель прочности при сдвиге в два раза выше показателя прочности при растяжении, получим  $\sigma_{\text{ср}} = 98 \text{ кПа}$ .

Состав шихты, с позиций безопасной сушки гранул, может быть рассчитан по следующему уравнению:

$$m_{\text{Ш}} = c_1 m_1 + c_2 m_2 + \dots + c_i m_i, \quad (3.46)$$

где  $c_1, c_2, \dots, c_i$  – доля компонентов в шихте;

$m_1, m_2, \dots, m_i$  – величины мономолекулярной адсорбции компонентов шихты;

или

$$m_{\text{Ш}} = 0,0225(c_1 S_1 + c_2 S_2 + \dots + c_i S_i), \quad (3.47)$$

где  $S_1, S_2, \dots, S_i$  – удельная поверхность компонентов шихты.

Пиевским доказано, что рациональному составу шихты отвечает следующий оптимальный интервал величины мономолекулярной адсорбции:  $m_{\text{опт}} = 0,35-0,80 \%$ .

### 3.3.2. Оптимальные параметры сушки сырцовых гранул

В табл. 3.14 приведены результаты экспериментов, реализованных с целью выявления влияния состава керамической пасты на параметры сушки сырцовых гранул и прочность высушенных образцов. Режим

сушки во всех экспериментах был одинаковым и заключался в выдерживании сформованных образцов в помещении при температуре  $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$  в течение 48 часов.

Т а б л и ц а 3.14

Влияние состава шихты на параметры сушки  
и прочность сырцовых гранул при сдвиге

№ опыта	План опытов	$m, \%$	$a_m \cdot 10^4, \text{ м}^2/\text{ч}$	$M_{\text{макс}}, \text{ кг}/\text{ м}^2\text{ч}$	$z_{\text{мин}}, \text{ мин}$	$S, \text{ м}^2/\text{Г}$	$\sigma_{\text{ср}}, \text{ кПа}$	$W_{\text{р}}, \%$
1	abcde	0,549	2,58	11,10	4,02	24,4	126,0	13,0
2	bce	0,390	3,44	14,84	3,31	17,3	73,0	12,1
3	ac	0,120	7,85	45,22	0,67	5,3	50,6	11,4
4	cd	0,063	8,55	55,40	0,37	2,8	38,8	11,2
5	ab	0,540	2,59	10,89	3,87	24,0	114,0	12,8
6	bd	0,382	3,46	14,12	3,20	17,0	75,6	12,0
7	ade	0,111	7,88	43,65	0,59	4,9	44,2	11,2
8	e	0,055	8,62	54,06	0,32	2,4	27,8	11,0
9	Глина смышляевская	2,138	0,736	3,97	18,0	95,0	512,0	14,2
10	Глина кряжская	1,013	1,38	6,93	8,32	45,0	206,6	13,8

П р и м е ч а н и е . В столбце 2 латинскими буквами обозначены верхние уровни факторов. Если буква отсутствует, значит, данный фактор находится на нижнем уровне. Буквой а обозначен 1-й фактор, b – 2-й, с – 3-й, d – 4-й, e – 5-й.

Опыты, по существу, являлись продолжением экспериментов, методика проведения и часть результатов которых изложены в подразд. 3.1.2. Т.е. факторами, влияние которых на сушильные свойства керамических паст изучалось, являлись:

$X_1$  – вид глинистого сырья;

$X_2$  – содержание шлакового порошка;

$X_3$  – содержание НУЧ;

$X_4$  – содержание лигносульфонатов технических (ЛСТ);

$X_5$  – удельная поверхность шлакового порошка.

Условия кодирования факторов представлены в табл. 3.15. Опыты проводили по плану дробной реплики вида  $2^{5-2}$ . План экспериментов приведен в графе 2 табл. 3.14.

Таблица 3.15

## Условия кодирования факторов

Факторы	Верхний уровень, $x_i = +1$	Основной уровень, $x_i = 0$	Нижний уровень, $x_i = -1$	Интервал варьирования, $\Delta$
$X_1$ – вид глины	Смышляевская		Кряжская	
$X_2$ – содержание глины, %	25	15	5	10
$X_3$ – содержание НУЧ, %	8,5	5,0	1,5	3,5
$X_4$ – содержание ЛСТ, % сверх 100	0,65	0,5	0,35	0,15
$X_5$ – удельная поверхность шлакового порошка, $\text{см}^2/\text{г}$	4500	3500	2500	1000

В графах 3-7 табл. 3.14 приведены параметры сушки гранул, состав шихты которых определен матрицей планирования (вторая графа). Эти параметры вычисляли по следующим формулам:  $m$  (%) – (3.45);  $a_m$  ( $\text{м}^2/\text{ч}$ ) – (3.43);  $M_{\text{макс}}$  ( $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ ) – (3.41);  $z_{\text{мин}}$  (мин) – (3.42). Суммарную поверхность компонентов шихт  $\sum S$ , ( $\text{м}^2/\text{г}$ ), вычисляли простым сложением поверхностей составляющих шихт.

В 8-й графе приведена прочность высушенных гранул на сдвиг, кПа.

В последней графе табл. 3.14 приведены значения влажности образцов в момент их испытания. Эту влажность можно считать равновесной.

После высушивания прочность гранул на сдвиг увеличилась в среднем в 13 раз (от 6 до 20 раз). Только в четырех случаях, в 1-м, 5-м, 9-м и 10-м опытах прочность на срез оказалась выше контрольной величины  $\sigma_{\text{ср}} = 98$  кПа. Отметим, что эта величина получена для оптимальных значений  $m = 0,4 - 0,5$  %. При значениях  $m \leq 0,4$  повышается влагопроводность материала и, как следствие, уменьшаются усадка и напряжения в гранулах, т.е. целостность гранул сохраняется и при более низкой прочности на сдвиг.

Обработкой результатов опытов методами регрессионного анализа установлены следующие линейные уравнения между некоторыми параметрами системы:

$$\sigma_{\text{ср}} = 68,8 + 15,0 x_1 + 28,4 x_2; \quad (3.48)$$

$$z_{\text{мин}} = 2,044 + 0,248 x_1 + 1,556 x_2; \quad (3.49)$$

$$m = 0,246 + 0,054 x_1 + 0,189 x_2. \quad (3.50)$$

В уравнениях значения факторов даны в кодовом масштабе.

Основное влияние на сушильные свойства гранул оказывают дисперсность и количество вводимой глины. Более дисперсная смышляевская глина оказывает и наибольшее влияние на прочность сырых и высушенных гранул.

Между прочностью на сдвиг высушенной до равновесной влажности керамической пасты и удельной поверхностью дисперсной фазы просматривается тесная корреляционная связь, коэффициент корреляции равен  $r = 0,9$ . Зависимость прочности пасты на срез от удельной поверхности дисперсной фазы достаточно надежно описывается линейным уравнением

$$\sigma_{\text{ср}} = 5,45 S \text{ кПа.} \quad (3.51)$$

Эту формулу и уравнения (3.36)–(3.50) можно применять при выполнении предварительных расчетов режимов сушки сырцовых гранул до равновесной влажности и предварительной оценки сушильных свойств разрабатываемых составов.

#### Складирование и хранение гранул в промежуточном накопительном бункере

Высушенные до определенной влажности гранулы с температурой 40-50 °С складировать и хранить в течение нескольких часов (по типовому проекту 7 часов) в расходном бункере для последующей нормируемой подачи их в печь обжига. Вместе с тем, практика показала, что по разным причинам хранение в бункере продолжается значительно большее время. Гранулы успевают остыть, выделяя влагу. Благодаря этому повышается влажность воздушной среды в бункере, и вновь поступившие гранулы с высокой температурой интенсивно поглощают влагу среды. Конденсация влаги на гранулах приводит к увеличению влажности и уменьшению связности глины и снижению прочности гранул. Как показали исследования А.И. Августиника, температура оказывает существенное влияние на механическую прочность глинистых паст. С повышением температуры глина как бы разжижается, что особенно заметно при конденсации на ней влаги. Падение прочности (связности) влажной глины, находящейся в пластическом состоянии, наблюдается при  $t = 40-60$  °С. Резкое снижение прочности влажных глин под влиянием нагревания А.И. Августиник объясняет движением молекул воды под влиянием электрического поля. Связность сырца имеет свой температурный оптимум (25-30 °С), зависящий от природы глины, после достижения которого начинается ослаб-

ление прочности глины, нарастающее весьма интенсивно, если нет высыхания материала.

Сушка гранул в период падающей скорости сушки, как правило, совмещается с обжигом гранул в одном агрегате. Учитывая, что в этом периоде скорость сушки не лимитируется усадочными напряжениями, можно допускать более жесткий режим, т.е. применять сушильный агент с повышенной температурой. Таким образом, в этом периоде можно создавать скорость сушки большую, чем в предыдущем периоде.

Рассмотрим некоторые аспекты возникновения трещин в гранулах. Полное разрушение гранулы в процессе сушки может произойти тогда, когда по всему ее объему возникают критические напряжения, вызываемые неравномерностью усадки, когда между центром и поверхностью возникает критический перепад влажности, вызываемый большой интенсивностью сушки или малым коэффициентом теплопроводности массы. Обусловленные этим объемные напряжения приводят к появлению трещины на поверхности гранулы. Они возникают обычно в начале сушки, когда не установилось еще параболическое распределение влажности по сечению, соответствующее заданному регулярному режиму, и происходит ее прогрев с постепенным нарастанием скорости сушки до критического значения. Так, при сушке гранул размером от 1,5-2,0 см из смышляевской глины такие трещины возникали при интенсивном удалении первых 4-6 % влаги.

Возникновение адсорбционных микротрещин в гранулах можно предотвратить следующими мерами:

- процесс сушки вести до равновесной влажности так, чтобы гранулы не пересыхали;
- создавать такие условия сушки, которые сводили бы к минимуму объемные напряжения в гранулах;
- не допускать увлажнения высушенных гранул перед обжигом;
- совмещать процессы сушки и обжига в одном агрегате без промежуточного охлаждения и складирования.

Сушку гранул ведут в различных агрегатах в зависимости от свойств сырца и задач технологии. Применяют барабанные, слоевые, шахтные агрегаты, сушилки псевдоожиженного слоя.

### 3.4. Обжиг гранул

Обжиг сырцовых высушенных или подсушенных гранул является наиболее ответственным этапом технологии искусственных пористых заполнителей. Именно в этот период происходит основное формирование пористой структуры: завершаются процессы разложения

глинистых и других низкотемпературных минералов, происходит плавление легкоплавких составляющих шихты, охлаждается шлаковый расплав с 1400 до 1250 °С, возникают кристаллические новообразования, вспучивается пиропластическая масса с большим содержанием расплава или происходит спекание составляющих шихты при малом содержании жидкой фазы. Специфика процессов весьма многообразна и зависит преимущественно от свойств применяемого сырья и задач получения заполнителей с требуемым комплексом свойств.

Гравиеподобные материалы обжигают, как правило, во вращающихся печах, заполнители с ноздреватой щелковидной формой зерен получают дроблением спеков, коржей, полученных обжигом на спекательных решетках (аглопорит) или поризацией доменных, сталеплавильных шлаковых расплавов путем их быстрого охлаждения водой.

### 3.5. Охлаждение заполнителей

Режим охлаждения существенно влияет на свойства пористого заполнителя и, в первую очередь, на его прочность. Влиянию скорости охлаждения на свойства керамзитового гравия и его аналогов посвящено значительное количество работ. Однако единого мнения, а, следовательно, и единой теории о процессах, происходящих при охлаждении пористых гранул, твердая фаза которых при определенных условиях способна кристаллизоваться, пока не существует.

Выше отмечалось, что противоречивыми являются мнения по вопросу влияния кристаллизации стенок пор на прочность заполнителя. Многие исследователи сходятся во взглядах об отрицательном влиянии остаточного кварца на прочность заполнителя, но, в то же время, многие убеждены, что катализируемая кристаллизация упрочняет стенки пор и тем самым повышает прочность гравия. Отсюда противоречие в рекомендациях по режимам охлаждения. Приверженцы кристаллизации стенок пор предлагают вспученные гранулы выдерживать при высоких температурах в течение достаточно длительного времени.

Исследователи иного направления считают, что после вспучивания гранулы следует быстро охлаждать до температуры, при которой невозможна кристаллизация стекломассы, а затем производить изотермическую выдержку для снятия напряжений, возникших в гранулах в период охлаждения и «замороженных» в них благодаря снижению вязкости расплава. А.П. Найденов справедливо полагает, что вспученные пористые заполнители состоят в основном из стеклофазы, и

поэтому вопросы их охлаждения должны решаться с использованием теории стекла, опыта производства изделий из него.

Границы между различными состояниями стекла в технологии стекла принято связывать с вязкостью. Так, при вязкости  $10^8$  Па·с, стекло находится в размягченном состоянии; в области вязкости  $10^8$ - $10^{10}$  Па·с стекло хорошо сохраняет свою форму, но все же в нем могут возникать небольшие пластические деформации под действием внешних и внутренних напряжений. Поэтому в этом интервале вязкостей не могут долго сохраняться внутренние напряжения: они быстро релаксируют вследствие перераспределения частиц.

При вязкости  $10^{12}$  Па·с и выше в стекле начинают проявляться упругие свойства. При таких вязкостях стекло ведет себя как упруго-вязкое тело. Чем ниже температура и чем выше вязкость, тем в большей степени стекло ведет себя как упругое тело. Когда вязкость достигнет приблизительно  $10^{14}$ - $10^{15}$  Па·с, стекло становится упругим телом, в нем практически прекращаются релаксационные процессы. В технологии стекла приняты следующие обозначения температур, характеризующие свойства стекол в области размягчения (табл. 3.16).

Т а б л и ц а 3 . 1 6

Температуры, характеризующие свойства стекла  
в области размягчения

Наименование температуры	Обозначение	Вязкость, Па·с	Примечание
Температура «начала исчезновения хрупкости» или нижняя температура отжига	$T_h$	от $10^{13,5}$ до $10^{16}$	Ниже $T_h$ стекло может быть быстро охлаждено без возникновения постоянных внутренних напряжений
Температура трансформации или верхняя температура отжига	$T_g$	от $10^{11}$ до $10^{13}$	Начало быстрого изменения физических свойств стекла
Дилатометрическая температура размягчения или температура «начала деформации»	$T_w$	от $10^{9,5}$ до $10^{11}$	Начало пластической деформации образца под действием стандартизированного устройства дилатометра
Унифицированная температура текучести или нижняя температура выработочного интервала	$T_f$	От $10^8$ до $10^9$	Приблизительное начало перехода от упруго-вязкого к вязко-жидкому состоянию, начало вспучивания пористых заполнителей.
Размягчение под собственным весом, интенсивное вспучивание гранул	$T_y$	$10^6$ - $10^7$	Температура Литлтона. Интенсивное вспучивание пористых заполнителей.

При охлаждении гранул между поверхностью, непосредственно контактирующей с окружающей средой, и внутренней частью возникает разность температур, величина которой зависит от скорости распространения тепла в грануле, от ее размера и скорости изменения температуры поверхности.

Перепад температур вызывает напряженное состояние в грануле: во внешних слоях – напряжения растяжения, а во внутренних – напряжения сжатия.

Если охлаждение гранул идет в области температур, в которой стекло находится в упруго-хрупком состоянии, т.е. ниже  $T_h$ , то возникшие при этом напряжения исчезают с устранением в нем перепадов температуры. Иначе говоря, в упруго-хрупком состоянии стекла процесс образования напряжений обратим. Такие напряжения называются временными.

В том случае, когда охлаждение происходит в области размягчения, когда стекло находится в упруго-вязком или пластичном состоянии, напряжения в грануле частично или полностью релаксируют благодаря пластичным деформациям. С возникновением перепада температур напряжения вновь возникают. Если перепад температур исчезает после того, как гранула охладилась ниже  $T_h$ , то напряжения в ее теле остаются. Эти напряжения, обратные по величине, могут релаксировать лишь при повторном нагреве стекла выше  $T_h$ . Такие напряжения называются остаточными или постоянными.

Практически при любой температуре в области размягчения стекла можно привести стекло к такому состоянию, чтобы в нем отсутствовали напряжения, более точно – были бы минимальными, не превышающими некоторую допустимую для данных условий применения материала. Интервал, в котором можно производить отжиг стекла, называется областью температур отжига. Определение этого интервала – важная технологическая задача. А.П. Найденов за верхнюю границу отжига гранул предлагает принять температуру  $T_w$ , определяемую по кривой термического расширения стекла с помощью дилатометра.

Перепад температур на поверхности и в центре гранулы сохраняется даже при отжиге, поскольку и в этом интервале происходит снижение температуры, пусть и с небольшой скоростью. Поэтому в гранулах, даже после отжига, сохраняются остаточные напряжения, величина которых зависит от скорости понижения температуры в интервале отжига и от размера зерен наполнителей. Устранение остаточных напряжений – один из основных резервов повышения



прочности пористых заполнителей. Очевидно, цена затрат на осуществление мер по снижению величины остаточных напряжений в пористом заполнителе должна быть сопоставима с эффектом, который дает увеличение прочности заполнителя в строительстве, в частности, в стеновых конструкциях.

Охлаждение заполнителей производят в барабанных, слоевых холодильниках, холодильниках с псевдооживленным и кипящим слоем, в циклонах. Выбор конкретного агрегата для охлаждения того или иного заполнителя зависит, прежде всего, от размера зерен и требований получения заполнителя с заданной прочностью и стойкостью.

## 4. ПОРИСТЫЕ ЗАПОЛНИТЕЛИ. СТРУКТУРА, СВОЙСТВА

### 4.1. Структура зерен пористых заполнителей

В классическом материаловедении различают понятия *строение* и *структура* материала. Под **строением материала** понимается совокупность устойчивых связей вещества, обеспечивающих его целостность и тождественность самому себе, под **структурой материала** – форма, размеры, характер взаимного расположения образующих его компонентов. Эти определения являются достаточно общими. Поэтому их стараются конкретизировать, например, путем введения дополнительных понятий: строение однородных и неоднородных веществ, кристаллическая структура, стеклообразная структура, аморфно-кристаллическая структура. Различают микро- и макроструктуру; в металловедении дополнительно выделяют субструктуру (тонкую структуру), которую можно наблюдать только при очень больших увеличениях.

В строительном материаловедении понятия *строение* и *структура* отождествляют, приписывая им одно и то же значение, что, собственно, и предлагает энциклопедический словарь, в котором записано: «Структура (строение, расположение, порядок) – совокупность устойчивых связей объекта, обеспечивающих его целостность и тождественность самому себе, то есть сохранение основных свойств при различных внешних и внутренних изменениях». Такая трактовка одного из основополагающих понятий материаловедения принята и в настоящем пособии.

Пористые заполнители относятся к аморфно-кристаллическим веществам и являются достаточно сложными неравновесными системами, состоящими из газообразной, аморфной и кристаллической фаз. Каждая из составляющих оказывает существенное влияние на свойства заполнителей.

#### 4.1.1. Пористость заполнителей

В общем случае, пористость зерен заполнителей состоит из ячеек крупного размера (0,1 мм и более – видимых невооруженным глазом) – макропористость и ячеек мелкого размера (менее 0,1 мм – видимых под микроскопом) – микропористость, которую часто называют пористостью межпоровых перегородок. На рис. 4.1 показана структура легкого заполнителя марки 250.

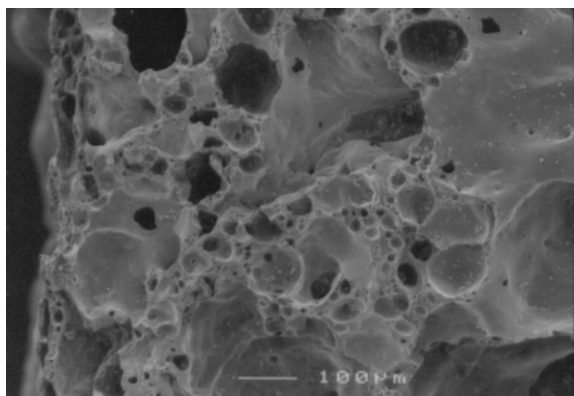


Рис. 4.1. Структура и распределение пор в шлакозите (плотность зерен  $\rho_z \approx 400$ ; насыпная плотность  $\rho_n \approx 250$  кг/м<sup>3</sup>).  
Длина белой черты – 100 мкм

Реально достижимые пределы пористости и плотности при недеформированных порах (по данным Ю.П. Горлова) приведены в табл. 4.1. Эти данные рассчитаны для пор диаметром 3 мм. При меньшем размере пор объем пористости снижается, а плотность возрастает. Увеличение диаметра пор приводит к повышению объема пористости, однако теплопроводность реальных материалов при этом почти не уменьшается, так как в порах большего размера заметно возрастает конвективный теплообмен, а прочность материала при этом снижается и достаточно резко.

Т а б л и ц а 4 . 1

Пределные значения ячеистой пористости и плотности материалов при сферической недеформированной пористости

Вид упаковки	Вид решетки	Максимальное значение пористости, %		Минимальное значение плотности зерен при наличии перегородок, кг/м <sup>3</sup>	
		при соприкасающихся порах	при наличии перегородок	при соприкасающихся порах	при наличии перегородок
Кубическая	Одномерная	52,4	47,5/49,3	570	1290
	<i>n</i> -мерная	80,9	73,7/76,1	260	600
Гексагональная	Одномерная	74,05	67,3/69,6	330	735
	<i>n</i> -мерная	81,2	73,8/76,3	250	590

П р и м е ч а н и е . Слева от косой черты – для материалов на минеральных вяжущих, справа – на полимерных.

Принципиально можно увеличить объем пористости, изменив характер ячеистой структуры и толщину межпоровых перегородок  $\delta$ . Поры должны иметь разный размер и несферическую форму. Поли-

дисперсный характер распределения пор по размерам при определенных условиях обеспечивает высокую вероятность равномерного размещения пор меньших размеров между порами больших диаметров (см. рис. 4.1) При этом меняются вид решетки (характер упаковки пор) и общая пористость системы.

Для материала с последовательно убывающим размером пор от  $D$  до  $d$  при определенном отношении  $d/D$  решетки постепенно переходят из одинарных в бинарные, затем в тройные и  $n$ -мерные с постепенным возрастанием предела пористости.

При четырехмерной решетке удельный объем шаровых пор равен

$$\Pi = 0,812 \left[ D / (D + \delta) \right]^3. \quad (4.1)$$

Дальнейшее уменьшение  $d/D < 0,225$  и переход от четырехмерных к  $n$ -мерным решеткам дают ничтожно малый прирост пористости. Таким образом, пористость 81,2 % можно считать пределом плотной упаковки шаровых пор при их соприкосновении. Получение более высоких значений пористости возможно лишь в условиях деформации пор. Если бы поры одинакового размера были идеально деформированы в форму правильных многогранников, то величина пористости определялась бы выражением

$$\Pi = \left[ D / (D + \delta) \right]^3. \quad (4.2)$$

Минимально достижимая толщина межпоровой перегородки зависит от среднего размера частиц твердой фазы, плотности упаковки частиц в расплаве и текучести расплава, определяемой его вязкостью и поверхностным натяжением. Наименьшая толщина межпоровой перегородки характерна для полимерных композиций, промежуточная – для керамических материалов и наибольшая – для цементно-песчаных бетонов. К этому необходимо добавить, что образование перегородки толщиной в одно зерно маловероятно, а если она образуется, то прочность и устойчивость ее минимальны. Попытки снизить плотность гранул за счет уменьшения вязкости и поверхностного натяжения расплава ведут к росту размера пор и резкому снижению прочности. Если предположить, что в межпоровых перегородках пористого заполнителя имеются зерна кварцевого песка, то минимально возможная толщина перегородок может достигнуть величин, приведенных в табл. 4.2.

Т а б л и ц а 4.2

Минимально достижимые толщины межпоровых перегородок  
в пористых заполнителях в зависимости от размера зерен  
кристаллической фазы

Характеристика кристаллической фазы		Минимальная толщина межпоровой перегородки, мкм
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /кг	Средний диаметр зерен, мкм	
50	46,15	150
100	23,08	70
200	11,54	30
400	5,7	15

При отсутствии кристаллических включений (например, в гранулированном пеностекле плотностью зерен  $\rho_3 \leq 250$  кг/м<sup>3</sup>) и максимальном диаметре поры 1 мм средняя толщина межпоровой перегородки, вычисленная по формуле (4.2), составит 30-35 мкм. На рис. 4.1 видно, что даже у зерен более тяжелых заполнителей толщина межпоровой перегородки достигает 2-3 мкм.

Деформация пор у заполнителей наблюдается при пористости свыше 75-80 %, т.е. в заполнителях с плотностью зерен меньше 500 кг/м<sup>3</sup> (насыпная плотность меньше 300 кг/м<sup>3</sup>). Состояние поризованной массы с шарообразными ячейками близко к равновесному, поэтому оно характеризуется повышенной устойчивостью. Отметим также, что деформация пор, как правило, приводит к снижению прочностных показателей заполнителей. Однако при деформации мелких пор в правильные многогранники влияние этого фактора невелико.

Высокая пористость и рациональное строение гранул обеспечиваются оптимальными значениями следующих характеристик ячеистой структуры: однородностью распределения пор по сечению гранул, минимальной толщиной межпоровых перегородок,

*Однородность распределения пористости в объеме материала.* Этот параметр структуры может быть оценен средним квадратическим отклонением (дисперсией) от среднего значения пористости  $\sigma(\Pi)$  или коэффициентом вариации  $V$ . Экспериментально установлено, что  $\sigma(\Pi)$  изменяется от 3 до 11 %, причем с повышением пористости дисперсия, как правило, увеличивается. Равномерность распределения пор подчиняется статистическим законам. Она зависит от однородности исходной смеси и, прежде всего, от равномерности распределения порообразователя; однородности температурного поля и реологических характеристик по объему материала; кинетики изменения пластично-

вязких свойств массы во времени и ряда других технологических факторов.

*Толщина межпоровых перегородок.* Этот показатель объединяет три параметра: толщину перегородки (величину сечения в наиболее тонкой части), равномерность сечения перегородки по периметру поры (неоднородность сечения в пределах одной поры) и неоднородность толщин перегородок в объеме материала. Толщина перегородок зависит от величины пористости, формы поры, плотности упаковки твердых частиц и среднего размера частиц компонентов теплоизоляционного материала. В конечном счете, исходные компоненты и способ поризации – технология производства – определяют среднюю толщину межпоровой перегородки.

*Равномерность сечения перегородки по периметру пор* зависит от характера упаковки пор в объеме материала, степени и вида деформации пор, полидисперсности распределения пор по размерам. Этот параметр не поддается прямому регулированию. С увеличением объема пористости равномерность сечения перегородок повышается.

На неоднородность толщины перегородок в объеме материала влияют в первую очередь равномерность распределения порообразователя в исходной смеси, однородность температурного поля и реологических свойств во всем объеме материала. Неоднородность целесообразно оценивать средним квадратическим отклонением толщины перегородки в наиболее тонком сечении от среднего значения толщины  $\sigma(\delta)$  всех перегородок. У пористых заполнителей  $\sigma(\delta)$  колеблется от 10 до 20 мкм.

*Форма пор* – параметр, характеризующий степень деформирования сферических пор в правильные многогранники. Повышение ячеистой пористости системы, снижение поверхностного натяжения, повышение устойчивости массы, быстрая фиксация структуры путем отверждения приводят к формированию пор многогранников. О степени деформирования пор можно судить по объему ячеистой пористости: если значение  $\Pi_3$  превышает 75-80 % – это четко указывает на переход сферических пор в многогранники. Чем выше пористость, тем более правильной формы должны быть многогранники.

*Замкнутость ячеистой структуры.* Идеальной является структура с замкнутыми ячейками. Такая структура характерна для керамзита, шлакозита, гранулированного пеностекла. «Контактные дырки» и трещины в перегородках, возникающие из-за несоответствия скорости газообразования и темпа нарастания предельного напряжения сдвига и пластической вязкости массы являются трудно устранимыми дефектами ячеистой структуры, получаемой способом газообразования.

Связано это с тем, что количество газообразователя при газообразовании в различных микрообъемах массы и порах неодинаковое, в результате чего в соседних порах возникает неравное давление. По мере роста перепада давления и уменьшения толщины перегородок создаются условия, при которых происходит прорыв стенки и выравнивание давления, в результате чего и образуется контактная дырка.

Анализ показывает, что дефекты ячеистой структуры теплоизоляционных материалов в подавляющем большинстве можно ликвидировать оптимизацией технологии, и получение пористой структуры, близкой к идеальной, – задача технологически выполнимая. Для получения такой структуры необходимо реализовать в промышленных условиях следующий комплекс технологических мероприятий:

- увеличить однородность распределения порообразователя в массе и оптимизировать его концентрацию в материале;
- выбрать рациональные режимы тепловой обработки, чтобы достичь соответствия кинетики изменения реологических свойств и газовыделения в массе, а также омоноличивания компонентов смеси и уменьшения остаточных напряжений в поризованном материале.

Общая пористость зернистых заполнителей складывается из межзерновой  $P_{мз}$  и внутризерновой пустотности  $P_{вз}$  (табл. 4.3). Внутризерновая пористость в большинстве случаев характеризуется ячеистой структурой. Она может быть замкнутой (гранулированное пеностекло, керамзит, шлакозит) и открытой (перлит, аглопорит). Первая предпочтительнее второй. В материалах с замкнутой пористостью она распределена по объему зерна (гранулы) неравномерно. Наибольший объем пористости и размер пор характерны для центральной зоны зерна, наименьший – для наружной зоны.

Объем межзерновой пористости (пустотности) зависит от гранулометрического состава и формы зерен и не зависит от их размера. Чем однороднее по размерам зерна, тем выше пористость; полифракционные составы характеризуются более плотной упаковкой, в результате чего пустотность уменьшается, а насыпная плотность увеличивается. Непрерывная гранулометрия зерен мало изменяет пустотность, прерывистый гранулометрический состав может существенно ее понизить.

Межзерновая пустотность – величина непостоянная и зависит от характера уплотнения, которое может иметь различную природу: внешняя нагрузка, гравитационное давление лежащего выше столба, электростатическое притяжение, силы поверхностного натяжения. Однако в грубодисперсных системах (размер зерен более 0,1 мм) два последних фактора малозначительны.

Таблица 4.3

## Характеристика пористости некоторых заполнителей

Заполнитель	Плотность зерен $\rho_z$ , кг/м <sup>3</sup>	Пористость зерен $P_z$ , %	Межзерновая пустотность, $P_{мз}$ , %	Насыпная плотность $\rho_n$ , кг/м <sup>3</sup>
Перлитовый щебень	700–1000	77–72	47–48	360–520
Перлитовый песок	140–500	95–80	48–53	80–300
Гранулированное пеностекло	150–300	98–90	40–46	100–200
Керамзитовый гравий	300–900	95–67	40–47	200–600
Пенополистирол (гранулы)	32–38	97–96	40–45	15–20
Шлаковая пемза	700–1200	55–70	48–53	450–900

В процессе механического (подпрессовка) или динамического (вибрация) воздействия зерна смещаются в направлении более плотной упаковки. У малопрочных хрупких зерен при этом сминаются или скалываются выступы, препятствующие уплотнению; у пластичных материалов (пенополистирольные гранулы) происходит деформация, способствующая плотной укладке. В результате подпрессовки или вибрационного уплотнения межзерновая пустотность снижается с 45-50 до 25-32 % у перлитов, до 39-42 % у керамзита, 33-37 % у гранулированного пеностекла.

Влияние формы зерен на межзерновую пустотность сложно оценить однозначно. Принципиально наибольшую пустотность должны давать зерна сферической формы; отклонение от сферы должно приводить к более плотной упаковке. Однако в силу зацепления зерен при укладке и неровности их поверхности пустотность зерен неопределенной формы (перлит, вермикулит и т.д.) такая же, как у шарообразных гранул (гранулированное пеностекло, керамзит), или даже несколько больше.

И, тем не менее, округлая сфероидная форма зерен, близкая к шаровидной, является наиболее предпочтительной с точки зрения использования заполнителя в бетоне. Такие заполнители требуют меньшего расхода вяжущего. Зерна вытянутой – лещадной, формы требуют повышенного расхода цемента, и поэтому их количество ограничивается 15 %.

Максимальная межзерновая пустотность сферических тел одного диаметра при плотных формах упаковки может достигать 48 %. С учетом отклонения от плотной упаковки эта цифра может несколько увеличиваться, полифракционный состав зерен снижает ее. В результате межзерновая пустотность гранул сферической формы достигает 40-45, щебня – 43-48 %.



Из формулы (4.1) следует, что и диаметр наибольшей поры, и толщина межпоровой перегородки влияют на общую пористость материала. Пористость увеличивается при увеличении  $D$  и уменьшается при увеличении толщины перегородки. Если среднюю толщину межпоровой перегородки принять равной  $D = 0,05$  мм, а наибольший диаметр поры  $D = 1$  мм, то плотность зерен заполнителя при сотовой структуре пор будет равна  $\rho_k = 345$  кг/м<sup>3</sup>, а насыпная плотность  $\rho_k^n = 200$  кг/м<sup>3</sup>. Увеличение диаметра пор, согласно теории упругости, увеличивает концентрацию напряжений в стенках пор по квадратичному закону, т.е. прочность пористого заполнителя, у которого максимальный размер пор  $D = 0,8$  мм, будет выше прочности заполнителя с максимальным размером пор  $D = 1$  мм в  $(1/0,8)^2 = 1,56$  раз. Поэтому снижение плотности пористых материалов необходимо обеспечивать за счет уменьшения толщины межпоровой перегородки (повышения количества пор), а не увеличения размера (диаметра) поры.

Толщина межпоровой перегородки зависит от размера зерен твердой фазы, входящих в ее состав в момент вспучивания. По Горлову и Меркину, наименьший размер твердых частиц имеют полимерные композиции, промежуточный – глинистые растворы и наибольший – цементно-песчаные растворы. Алюмосиликатные расплавы в момент вспучивания могут содержать твердые включения в виде первичных кристаллов кварца, полевых шпатов, а также кристаллов, образовавшихся в процессе разложения глинистых минералов, спекания и последующего нагрева и охлаждения расплава. Первичные кристаллы (кварц и пр.) могут иметь размер до 100 мкм, кристаллы новообразований – (муллит, шпинель, волластонит и пр.) – до 10-20 мкм. Силикатный расплав при получении пеностекла или гранулированного пеностекла не имеет кристаллических включений неорганического происхождения. Стабилизация пор в пеностекле осуществляется зернами графита, входящими в состав технической сажи, антрацита, кокса, размер которых на порядок (и более) меньше, чем размеры упомянутых кристаллов. Средняя толщина межпоровой перегородки в пеностекле плотностью 200 кг/м<sup>3</sup> и гранулированном пеностекле аналогичной плотностью не превышает 1 мкм (толщина отдельных стенок, наименьшего размера, составляет 100-300 нм). Поэтому кристаллы исходных пород и новообразований не вписываются в перегородку пеностекла. Их появление крайне нежелательно, поскольку они являются одной из причин разрушения перегородок. Это основная причина более высокой прочности гранулированного пеностекла с насыпной плотностью менее 200 кг/м<sup>3</sup> по сравнению с керамзитовым гравием такой же плотности.

Для пористых материалов предложено большое количество всевозможных формул, выражающих зависимость их прочности от пористости.

Для материалов с общей пористостью более 70 % наиболее подходящей является формула, предложенная С.М. Ицковичем:

$$R = (\rho)^2 R_0 / (\rho_0)^2 = K(\rho)^2, \quad (4.3)$$

где  $R$  и  $\rho$  – прочность и плотность пористого материала;

$R_0$  и  $\rho_0$  – прочность и плотность твердой фазы без пор;

$K = R_0 / (\rho_0)^2$  – коэффициент, который характеризует структурные особенности твердой фазы (влияние структуры на взаимосвязь между прочностью и плотностью материала). Данный коэффициент предлагается называть структурным фактором пористого материала.

Примем прочность силикатного стекла равной 500 МПа, а плотность – 2400 кг/м<sup>3</sup>, тогда прочность пеностекла плотностью 250 кг/м<sup>3</sup>, вычисленная по формуле (4.3), будет 5,43 МПа, что примерно соответствует прочности влагозащитного пеностекла. По данным В.Г. Довжика, показатель прочности пористого заполнителя, полученный испытанием путем сдавливания в цилиндре по ГОСТ 9758-86, в 4,5 раза меньше показателя прочности, полученного испытанием на сжатие кубика из этого материала. Поэтому прочность гранулированного пеностекла аналогичной структуры будет равна  $R_k^н = R/4,5 = 5,43/4,5 = 1,2$  МПа. Насыпная плотность заполнителя не превысит:  $0,58 \cdot 250 \approx 150$  кг/м<sup>3</sup>.

Для материалов с меньшей плотностью (пористость меньше 60 %) многие исследователи рекомендуют применять формулу Кингери – Рышкевича:

$$R = R_0 \exp(-K_1 \Pi), \quad (4.4)$$

где  $K_1$  – эмпирический коэффициент, определяемый для данного материала, отличающегося конкретным фазовым составом и конкретной структурой. Например, для фарфора  $K_1 = 3,8$ ; для керамики, изготавливаемой из иллитовой глины,  $K_1 \approx 2,0$ .

Для материалов с пористостью меньше 25 %, по данным А.И. Августиника, можно пользоваться следующей формулой:

$$R = R_0 (1 - 1,5 \Pi). \quad (4.5)$$

В формулах (4.4); (4.5) пористость « $\Pi$ » дана в долях единицы.

Рассчитаем прочность пористого заполнителя, изготовленного из шихты, аналогичной шихте, применяемой в производстве фарфора. Допустим, что соблюдены все условия изготовления материала, которые требуются для получения качественного фарфора. Тогда прочность материала при пористости 25 % по формуле (4.5) равна:  $R = R_0(1 - 1,5\Pi) = 500(1 - 1,5 \cdot 0,1) = 312$  МПа. Прочность заполнителя при сдавливании в цилиндре  $R_k^н = 312/4,5 \approx 70$  МПа. Насыпная плотность заполнителя при пористости 25 % будет равна 1050 кг/м<sup>3</sup>.

Несколько худшие показатели будет иметь пористый заполнитель, если его получать из материалов, применяемых для изготовления изделий грубой керамики. Керамический черепок из гидрослюдистых глин, при нулевой пористости, согласно данным В.С. Павлова, имеет прочность  $R_0 = 100$  МПа. При пористости 25 % по формуле (4.5) получим прочность черепка  $R = R_0(1 - 1,5\Pi) = 100(1 - 1,5 \cdot 0,25) = 63$  МПа. Прочность заполнителя (при сдавливании в цилиндре), изготавливаемого из данного черепка, составит  $R_k^н = 63/4,5 = 14$  МПа. Насыпная плотность заполнителя будет примерно такой же (чуть меньше), как и в вышеприведенном примере.

Заполнители первого типа (под названием пропант) применяют в буровой технике для увеличения дебита нефтяных скважин; заполнители второго типа (керамдор) – в дорожном строительстве для изготовления бетонного или асфальтобетонного покрытия (полотна).

#### 4.1.2. Кристаллическая фаза

Кристаллами называют вещества, которым свойственно упорядоченное расположение частиц в строго определенных точках пространства, образующих кристаллическую решетку. Эта упорядоченность позволяет экспериментально и теоретически полностью изучить структуру твердого состояния и явления, связанные с природой сил взаимодействия в кристаллических телах.

Для каждого кристалла характерна *анизотропность* и резко выраженная температура перехода в жидкое состояние. Кристаллы характеризуются внешней симметрией в расположении частиц, которая выражается наличием трех элементов симметрии: центра, оси и плоскости симметрии. *Центр симметрии* – точка, делящая пополам все соединительные между внешними поверхностями кристалла прямые линии, проведенные через нее по любому направлению. *Ось симметрии* – это такая линия, при повороте вокруг которой на определенный угол получается полное совпадение нового положения с прежним. *Пло-*

*скость симметрии* делит кристалл на две части, относящиеся друг к другу, как предмет к своему зеркальному отражению. Чем больше элементов симметрии, тем выше внешняя симметрия кристалла. Идеально симметричной фигурой является шар.

В настоящее время все многообразие кристаллических форм по сочетанию элементов симметрии (сингонии) сводится к семи типам: правильная (кубическая), тетрагональная, гексагональная, тригональная, ромбическая, моноклинная и триклинная. Кристаллы низшей сингонии характеризуются меньшей симметрией; кристаллы более высокой категории сингонии имеют более совершенную форму кристаллической решетки и, следовательно, являются более устойчивыми в определенных условиях существования.

Для многих веществ в кристаллическом состоянии характерен *полиморфизм*, т.е. способность вещества существовать в виде нескольких кристаллических структур с различными свойствами. Полиморфизм простых веществ называется *аллотропией*. Известны полиморфные модификации углерода (алмаз, графит), кварца ( $\alpha$ -кварц,  $\beta$ -кварц), железа, вольфрама и др.

*Реальные кристаллы.* В своей практической деятельности мы имеем дело с реальными кристаллами, которые отличаются от идеальных нарушениями (дефектами) кристаллической решетки, образующимися в результате изменения равновесных условий роста кристаллов, захвата примесей при кристаллизации, а также под влиянием различного рода внешних воздействий.

Различают следующие дефекты:

- точечные или нульмерные – это вакансии, междуузельные атомы и пр;
- линейные или одномерные – это дислокации (краевые, винтовые);
- поверхностные или двумерные – это границы зерен и двойников, межфазные границы, дефекты упаковки частиц, трещины на поверхности (трещины Гриффитса);
- объемные или трехмерные – это пустоты, включения второй фазы и пр.

*Точечные дефекты* подразделяются на энергетические, электронные и атомные.

К энергетическим дефектам относят фононы – кванты тепловых колебаний, которые заполняют кристаллы и распределяются в них соответственно условиям теплового равновесия. К этому же типу дефектов относят возбуждения решетки в результате облучения кристаллов световыми, рентгеновскими и прочими лучами.

К электронным дефектам относят наличие избыточных электронов или их недостаток.

К атомным дефектам относят нарушения в виде вакансий (дефекты по Шотки), внедрения избытка ионов (дефекты по Френкелю).

*Дислокациями* называют линейные дефекты, возникшие в процессе роста или пластической деформации кристалла. Различают краевые и винтовые дислокации.

Образование дислокаций в процессе роста кристаллов происходит в тех случаях, когда растущие навстречу блоки и зерна повернуты друг относительно друга. При срастании таких блоков образуются избыточные атомные плоскости – дислокации. Количество дислокаций в твердых кристаллических телах очень велико. Число дислокаций, пересекающих 1 см<sup>2</sup> площади внутри кристалла, может достигать 10<sup>4</sup> – 10<sup>6</sup> и более. Наличие дислокаций значительно снижает прочность кристаллов: на несколько порядков. Дислокации влияют на электрические, оптические, магнитные и другие свойства материалов.

В табл. 4.4 показан средний фазовый состав некоторых пористых заполнителей, который позволяет более ощутимо представить структуру их твердой составляющей.

Т а б л и ц а 4 . 4

Фазовый состав некоторых пористых заполнителей  
(по Б.Н. Виноградову)

Заполнитель	Преобладающая фаза	Второстепенная фаза	Редкая фаза
Керамзит	Кислое алюмосиликатное стекло, аморфизованное глинистое вещество, кристаллы гематита в поверхностном слое гранул	Кварц, гематит, мелилит, шпинель, магнетит, полевые шпаты, муллит	Пироксены, амфиболы, слюды
Аглопорит, зольный гравий	Кислое алюмосиликатное стекло, аморфизованное глинистое вещество, кварц	Муллит, магнетит, гематит, кристобалит, псевдоволластонит, полевые шпаты	Пироксены, шпинель, геленит, кордиерит, карборунд
Вспученный вермикулит	Флогодит, биотит, обезвоженные гидрослюды, аморфизованный вермикулит	Форстерит, шпинели, лейцит, энстатит	Кордиерит, магнетит, гематит
Вспученный перлит	Кислое алюмосиликатное стекло	Кварц, кристобалит, тридимит, полевые шпаты, пироксены, магнетит	Шпинели, слюды, амфиболы
Шлаковая пемза	Мелилит, псевдоволластонит, ранкинит, пироксены	Анортит, основное силикатное стекло, сульфиды железа и марганца, мервинит, монтичеллит, магнетит	Кальцит, гипс, РО-фаза, амфиболы, гематит, апатит, флюорит, силикокарнит

В общем случае кристаллическая фаза пористых заполнителей складывается из разрозненных кристаллов, часть которых относится к природным – первичным кристаллам, а часть – к новообразованиям, возникшим в период формирования пиропластической массы – сложного образования, состоящего из расплава и твердых включений (первичных кристаллов – кварца, некоторых полевых шпатов и вторичных – муллита, шпинелей и пр.), а также при охлаждении гранул (магнетита, гематита, волластонита и пр.).

Некоторые важные свойства минералов (кристаллов), входящих в состав пористых заполнителей, представлены в табл. 4.5 (данные Б.Н. Виноградова).

Т а б л и ц а 4 . 5

Характеристика минералов искусственных пористых заполнителей

Название и состав минерала	Сингония	Габитус, оптическая ориентировка	Окраска в шлифе	Твердость по Моосу
1	2	3	4	5
<b>Элементы, карбиды, сульфиды</b>				
Графит С	Гексагональная	Листочки, зерна	Черная, серая	1-2
Карборунд $\beta$ -SiC	Кубическая	Кубы, октаэдры	Бесцветная	9
Ольдгамит CaS	Кубическая	Кубы, дендриты	Бесцветная	4
Троилит FeS	Гексагональная	Зерна	Желтая	4
Алабандин MnS	Кубическая	Кубы, октаэдры	Бурая, черная	4
<b>Оксиды</b>				
Вюстит FeO	Кубическая	Зерна	Серая	5-6
Периклаз MgO	Кубическая	Кубы, октаэдры	Бесцветная	5,5
Известь CaO	Кубическая	Кубы, октаэдры	Бесцветная	6
Гематит Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Тригональная	Пластинки	Желтая	5-6
Кварц ( $\beta$ ) SiO <sub>2</sub>	Тригональная	Зерна	Красный → коричневый	6
Кристобалит ( $\beta$ ) SiO <sub>2</sub>	Тетрагональная	Сферолиты, дендриты	Дендритные кристаллы	7
Тридимит ( $\beta$ ) SiO <sub>2</sub>	Ромбическая	Сферолиты	Сферолиты	6,5
<b>Шпинели (группа)</b>				
Магнезиальная MgO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Кубическая	Октаэдры	Бесцветная	8
Герцинит FeO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Кубическая	Зерна	Зеленый	7,5 – 8
Магнезиоферрит MeO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Кубическая	Октаэдры	Коричневато-черный	6-6,5

Продолжение табл. 4.5

1	2	3	4	5
Магнетит $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	Кубическая	Октаэдры	Серо-стальной	6
<b>Соли – не силикаты</b>				
Флюорит $\text{CaF}_2$	Кубическая	Зерна	Бесцветный	4
Кальцит $\text{CaCO}_3$	Тригональная	Ромбоэдры	Бесцветный	3
Ангидрит $\text{CaSO}_4$	Ромбическая	Призмы	Бесцветный	3
Гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Моноклинная	Призмы, таблички	Бесцветный	1,5
Апатит $3\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$	Гексагональная	Шестигранные призмы	Бесцветный	5
<b>Силикаты островные и кольцевые 5-8</b>				
Белит $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Моноклинная	Копьевидные кристаллы	Бесцветный	5-6
$\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Ромбическая	Призмы	Бесцветный	5-6
Мервинит $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$	Моноклинная	Таблички	Бесцветный	6
Монтичеллит $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	Ромбическая	Призмы, таблички	Бесцветный	5-5,5
Железистый монтичеллит $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$	Ромбическая	Иглы и призмы	Желтый	5
<b>Оливины (группа)</b>				
Форстерит $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	Ромбическая	Зерна	Бесцветный	6,5-7
Ранкинит $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Моноклинная	Зерна, призмы	Бесцветный	5-6
Куспидин $\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}$	Моноклинная	Зерна	Бесцветный	5-6
Силикокарнотит $5\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$	Ромбическая	Призмы, пластинки	Бесцветный	4-5
Кордиерит $2\text{MeO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	Гексогональные	Шестигранные призмы	Бесцветный	7
<b>Мелилиты (группа)</b>				
Геленит $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	Тетрагональные	Призмы, пластинки	Бесцветный	5,5
Окерманит $2\text{CaO} \cdot \text{MeO} \cdot 2\text{SiO}_2$	Тетрагональные	Призмы и таблички	Бесцветный	5,5
Муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	Ромбическая	Иглы, зерна	Бесцветный	6
<b>Силикаты цепочечные</b>				
Волластонит $\beta\text{-}\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$	Триклинные	Призмы, иглы	Бесцветный	5
Псевдоволластонит $\alpha\text{-}\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$	Триклинные	Призмы, иглы	Бесцветный	5

Окончание табл. 4.5

1	2	3	4	5
<b>Пироксены ромбические (группа)</b>				
Энстатит $MgO \cdot SiO_2$	Ромбическая	Таблички, призмы	Бесцветный	5-6
Гиперстен $MeO \cdot FeO \cdot 2SiO_2$	Ромбическая	Призмы, зерна	Светло- зеленый	5
<b>Пироксены моноклинные</b>				
Клинноэнстатит $MeO \cdot SiO_2$	Ромбическая	Таблички, призмы	Бесцветный	6
Диопсид $CaO \cdot MgO \cdot 2 SiO_2$	Ромбическая	Призмы	Бесцветный	6-7
Геденбергит $CaO \cdot FeO \cdot 2 SiO_2$	Ромбическая	Призмы	Светло- зеленый	5-6
Эгирин $Na_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 4 SiO_2$	Ромбическая	Призмы, иглы	Зеленый	6,5
Авгит $CaO \cdot 2 (Mg, Fe)O$	Ромбическая	Призмы и таблички	Зеленый	5,5
<b>Силикаты листовые</b>				
Мусковит $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O$	Моноклинная	Пластинки и листочки	Бесцветный	2-2,5
Гидромусковит (состав непостоянный)	Моноклинная	Пластинки и листочки	Бесцветный	2-2,5
Флогопит $K_2O \cdot 6MgO \cdot$ $\cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$	Моноклинная	Пластинки и листочки	Бесцветный	2-2,5
Гидрофлогопит (состав непостоян- ный)	Моноклинная	Пластинки и листочки	Бесцветный	2-2,5
Биотит $K_2O \cdot 6FeO \cdot$ $\cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$	Моноклинная	Пластинки и листочки	Зеленый	2-2,5
Гидробиотит (состав непостоянный)	Моноклинная	Пластинки и листочки	Коричневый	2 – 2,5
<b>Силикаты каркасные</b>				
Лейцит $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$	Триклинная	Зерна	Бесцветный	5,5 – 6
Ортоглаз $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	Моноклинная	Зерна	Бесцветный	6
<b>Плагиоглазы</b>				
Альбит $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	Триклинная	Зерна	Бесцветный	6,5
Анортит $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	Триклинная	Призмы	Бесцветный	6



**Влияние кристаллической фазы на свойства заполнителей с насыпной плотностью менее 300 кг/м<sup>3</sup>.** Легкие пористые заполнители с насыпной плотностью менее 300 кг/м<sup>3</sup> получают из силикатного стекла (бой строительного и тарного стекла); топливных шлаков жидкого удаления определенного химического состава, при котором не происходит кристаллизация расплава и стекловидной фазы; из некоторых глин, преимущественно монтмориллонитового состава с небольшим содержанием кварцевых включений.

При обжиге монтмориллонитовых и иллитовых глин глинистая фракция практически полностью переходит в расплав.

Тонкодисперсные примеси (до 1 мкм) таких минералов как слюды, продукты диссоциации карбонатов, кварц, полевошпат также переходят в расплав; более крупные частицы лишь частично растворяются в расплаве. У пылеватых зерен многих минералов размером от 10 до 50 мкм поверхностная зона расплавляется в силикатном расплаве. Некоторые остатки зерен, не перешедшие в расплав, вписываются в перегородки между порами без ухудшения микроструктуры керамзита. Большая часть крупных зерен, более 10 мкм, либо разрывает стенки пор, делая структуру заполнителя с крупными, сообщающимися порами, либо способствует увеличению толщины межпоровой перегородки, благодаря чему они способны вписаться в нее.

Вспученная гранула пористого заполнителя плотностью менее 0,5 кг/дм<sup>3</sup> при температурах вспучивания подобна пене, являющейся, по существу, коллоидной системой, дисперсной фазой которой являются пузырьки газа, а дисперсионной средой – жидкость, в нашем случае – силикатный расплав. Пузырьки в пене прижаты друг к другу и разделены тонкими прослойками дисперсионной среды. Стенки, разделяющие поры, соединяются, образуя утолщения, называемые треугольниками Плато. Крупные зерна размером более 10 мкм, представленные обычно кварцем, при небольшом количестве могут располагаться в углах соприкосновения пор. Плато установил, что в одном месте соединяются всегда три пенные пленки (3 стенки пузырьков), которые образуют углы около 120°. Вследствие этого возникает капиллярное давление, вызывающее отсос жидкости из пленок к утолщенным местам соединений, и пенные пленки постепенно утончаются. Поэтому через некоторое время, различное для жидкостей разной вязкости, пенные пленки достигают очень малой толщины. Пузырьки приобретают форму многостенных клеток-сот. В таком состоянии пена долго находиться не может. Наружные, наиболее тонкие, пленки через некоторое время начинают рваться одна за другой, и пена постепенно разрушается.

Для образования и стабилизации пены в жидкость вводят поверхностно-активные вещества. Адсорбционные слои, образуемые поверхностно-активными веществами, стабилизируют пенную пленку и замедляют вытекание из нее жидкости. Вещества, стабилизирующие пены, называют пенообразователями или пеностабилизаторами. Они бывают двух типов: те, которые дают малоустойчивые пены со временем жизни до нескольких десятков секунд, и те, которые образуют стабильные пены, – их называют детергентами, со временем жизни порядка минут и часов. По данным Б.К.Демидовича, наилучшими пенообразователями для силикатного расплава являются (в порядке возрастания положительного эффекта): тонко измельченные антрацит, кокс, сажа.

Главный фактор, влияющий на устойчивость пены, – это концентрация стабилизатора на поверхности пленок. При очень малых концентрациях стабилизатора устойчивость пены невелика. С повышением концентрации стабилизатора устойчивость пены растет, достигая максимума при некоторой величине, специфической для каждого детергента. Последующее увеличение концентрации детергентов не ведет к повышению устойчивости пены.

Высказанные соображения помогают более четко понять механизм взаимодействия твердых включений разного качества с силикатным расплавом. Очевидно, что размер (диаметр) твердого включения не должен быть больше половины толщины разделительной стенки в наиболее тонком месте. Только в этом случае возможно беспрепятственное перемещение внутрипластинчатого расплава в пластинке. В том случае, когда диаметры твердых включений, внесенных в расплав, имеют большую величину, чем толщина стенки, они тормозят развитие элементов ячеек (уменьшают их вспучивание), поскольку возрастает необходимость дополнительных порций расплава на залечивание дефектов в стенках пузырей. Чем больше размер кристаллов и выше их концентрация, тем выше вероятность разрыва пленок, слияния пор. Структура пористого заполнителя получается рваной с сообщающимися порами. Заполнитель с такой структурой отличается высоким водопоглощением и низкой прочностью. При затвердевании расплава кристаллы, зафиксированные в стенках пор, являются концентраторами напряжений, и это также снижает прочность заполнителя.

Кристаллы кварца, муллита, шпинели, магнетита и пр. хорошо смачиваются расплавом, и поэтому они располагаются в стенках пузырей.

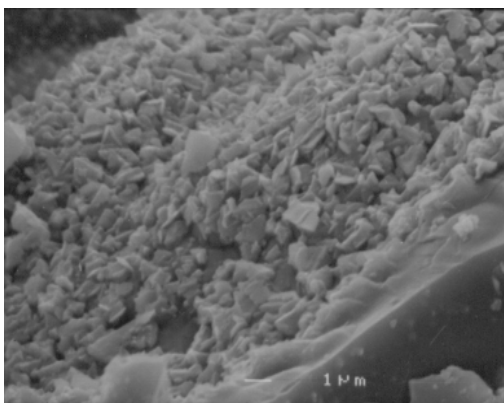


Рис. 4.2. Поверхность шлакозита, покрытая зернами гематита

Частицы сажи, молотых антрацита и кокса плохо смачиваются и выдавливаются расплавом на внутреннюю поверхность газовых пузырьков, и, как было сказано выше, являясь детергентами, стабилизируют пену. Углерод, в виде сажи, кокса или антрацита, является главным пенообразователем (газообразователем) таких материалов как стеклозит, шлакозит, керамзит.

Кристаллизация гематита на поверхности гранул, безусловно, увеличивает и толщину корочки, и плотность гранул, но образующаяся корочка предотвращает слипание гранул друг с другом. С этой точки зрения, данное явление следует считать положительным, поскольку отпадает необходимость в применении специальных мер по предотвращению слипания гранул в процессе обжига, например, метода «опудривания» гранул огнеупорным порошком.

Многочисленные исследования показывают, что устойчивая пленка из кристаллов гематита на поверхности гранул образуется при содержании оксидов железа в алюмосиликатном расплаве более 5 %.

**Влияние кристаллической фазы на свойства заполнителей с насыпной плотностью более 500 кг/м<sup>3</sup>.** Средняя толщина межпоровых стенок заполнителей с насыпной плотностью 700-800 кг/м<sup>3</sup> превышает 150 мкм. Поэтому в стенках пор этих заполнителей размещаются, практически, все зерна кристаллических новообразований и кварца, которые могут находиться в глинах, отходах угледобычи и углеобогащения, шлаках и золах ТЭС.

Общее содержание кристаллической фазы зависит от состава керамической массы, количества и химической активности плавней, газовой среды, температуры, длительности обжига и выдержки материала при максимальной температуре. Достигая 40-70 % (оптимальное содержание 50-60 %) от общего объема твердой фазы, кристаллическая фаза оказывает существенное влияние на физико-технические свойства заполнителей.

Весьма активной составляющей кристаллической фазы является остаточный кварц. Содержание кварца в твердой фазе заполнителя высокой прочности изменяется от 20 до 26 %. Размер зерен кварца колеблется в среднем от 2-3 до 120-150 мкм, средний размер зерен кварца не превышает 10-25 мкм. Обычно поверхность зерен кварца оплавлена и разъедена полевошпатовым расплавом. При наличии активного полевошпатового расплава и достаточной температуре обжига ширина (толщина) каймы оплавления зерен остаточного кварца составляет 2-5 мкм. Зерна размером менее 2 мкм, как правило, переходят в расплав.

Установлено, что кварцевые зерна и стекловидная составляющая испытывают равномерное во всех направлениях растяжение: радиальные напряжения во всей области являются растягивающими; тангенциальные напряжения в стеклофазе на границе с кварцевым зерном являются сжимающими. Специальными исследованиями и обработкой результатов с помощью уравнений, характеризующих напряженное состояние и радиальные деформации, определены величина и распределение напряжений в кварцевой составляющей и окружающей стеклофазе. По мере удаления от кварца они уменьшаются, проходят через нуль и на границе области становятся растягивающими. Образующиеся микронапряжения прямо пропорциональны содержанию остаточного кварца. Эти напряжения пропорциональны общей поверхности всех зерен кварца в единице объема черепка и проявляются в наибольшей мере, когда радиус зерен кварца в три раза больше толщины растворенного слоя. Поэтому наиболее опасным местом является межфазная граница соприкосновения зерен кварца со стеклофазой.

Выше отмечалась способность кварца к модификационным превращениям в зависимости от температурных условий. При переходе из одной модификации в другую, например,  $\beta$ -кварца в  $\alpha$ -кварц,  $\alpha$ -кварца в  $\alpha$ -кристаболит, объемные изменения составляют 0,6-19,8 %.

Влияние остаточного кварца на показатели физико-технических свойств изделий велико и разносторонне. Оно зависит от количества кварца и размера его зерен. При содержании кварца 22-28 % он способствует повышению прочности заполнителей. В больших количествах кварц снижает прочность и особенно термическую стойкость, так как обладает более высоким коэффициентом термического расширения, чем стекловидная фаза.

Не только количество, но и размер зерен кварца оказывает влияние на свойства изделий. Так, при размере зерен кварца до 10 мкм напряжения между ними и стекловидной фазой составляют 10 МПа. С уве-

личением зерен кварца до 20 мкм за счет разности коэффициентов термического расширения стеклофазы и кварца напряжения между стекловидной фазой и кварцем возрастают до 30 МПа. Для сравнения отметим, что напряжения между стеклофазой и муллитом составляют всего 0,5-1,2 МПа. Зерна кварца размером более 10-30 мкм теряют частично прочность вследствие температурных превращений и растрескивания под действием напряжений, что уменьшает прочность заполнителей.

Отрицательное влияние на прочность заполнителя оказывают кристобалит и гематит. Образование кристобалита и гематита в процессе обжига снижает прочность заполнителя. При образовании кристобалита из аморфного кремнезема возникают крупные канальные проницаемые поры, значительно ослабляющие структуру керамических изделий. Согласно Павлову, превращение аморфного кремнезема, равно как и ввод в массу искусственно приготовленного кристобалита, уменьшает прочность керамических изделий. Микроскопические исследования обожженных при различных температурах образцов с добавкой аморфного кремнезема показали, что последний замещается кристобалитом, а между кристаллами образуются поры. С повышением температуры содержание кристобалита увеличивается, при этом увеличиваются и размеры пор. При вводе предварительно полученного кристобалита плотность и прочность изделий также снижаются. Особенность структуры образцов с добавкой кристобалита – наличие трещин. Зерна искусственно введенного кристобалита в керамическом материале окружены концентрическими трещинами, образовавшимися в результате его превращений, что обуславливает разрыхление структуры материала, снижение его плотности и прочности.

#### 4.1.3. Аморфная фаза

Аморфная фаза является одним из физических состояний твердых тел, и характеризуется двумя особенностями. Во-первых, свойства таких веществ при обычных условиях не зависят от выбранного направления, т.е. они *изотропны*. Во-вторых, при повышении температуры происходит размягчение аморфного вещества и постепенный переход его в жидкое состояние. Точное значение температуры плавления отсутствует.

Общим для кристаллического и аморфного состояний веществ является отсутствие поступательного перемещения частиц и сохранение только их колебательного движения около положения равновесия. Различие между ними состоит в наличии геометрически правильной

решетки у кристаллов и отсутствии дальнего порядка в расположении атомов у аморфных веществ.

Аморфное состояние вещества, по сравнению с кристаллическим, всегда менее устойчиво и обладает избыточным запасом внутренней энергии. В связи с этим, при определенных условиях самопроизвольно осуществляется переход из аморфного состояния в кристаллическое.

Твердые тела в аморфном состоянии можно получить двумя путями. Первый путь – быстрое охлаждение расплавов кристаллических веществ, преимущественно ионного и ковалентного строения. Типичные представители таких аморфных тел – силикатные стекла, битумы, смолы и пр.

Второй путь – диспергация кристаллических структур. В результате диспергации кристаллических тел образуются аморфизованные дисперсии в виде коллоидов и растворов. Разрушаясь или конденсируясь, дисперсии изменяют свое агрегатное состояние. Пересыщенные растворы, например, могут превратиться в гель и образовать полимер или кристаллизоваться.

Основной разновидностью аморфного состояния вещества является стеклообразное, которое занимает как бы промежуточное положение между кристаллическим и жидким. Упругость формы делает стекло сходным с кристаллическими телами; отсутствие симметрии в структуре, изотропность – с жидкостью.

Многие природные и искусственные каменные материалы в своем составе содержат и кристаллическую, и стекловидную фазы. Соотношение между объемами кристаллической и стекловидной фазами, а также их взаимное расположение оказывают огромное влияние на свойства материалов, имеющих такую структуру. Типичными представителями подобных материалов являются пористые заполнители, ситаллы, фарфор и другие керамические материалы.

В легких пористых заполнителях (насыпной плотностью менее  $300 \text{ кг/м}^3$ ) содержание стекловидной фазы составляет 85-98 %. Выше было показано, что получить легкие заполнители с меньшим содержанием стеклофазы невозможно. В заполнителях с насыпной плотностью  $500 \text{ кг/м}^3$  и более стекловидная фаза также присутствует, но ее роль в формировании требуемой структуры заполнителя несколько иная. Остановимся на этом более подробно.

**Влияние стекловидной фазы на свойства заполнителей с плотностью зерен более  $500 \text{ кг/м}^3$ .** Соотношение кристаллической и стекловидной фаз оказывает большое влияние на физико-технические свойства заполнителей. Распределяясь между кристаллами и зернами минералов в виде тончайших пленок, она обеспечивает их прочную

связь и высокие физико-технические свойства. Количество стекловидной фазы у заполнителей указанной плотности изменяется в широких пределах: от 40-60 % до 15-20 %. Излишек стекловидной фазы, как и ее недостаток, снижают прочность и термостойкость заполнителей. Оптимальным, с точки зрения получения заполнителей высокой прочности, по объему можно считать содержание стекловидной фазы порядка 35-45 %.

Стекловидная фаза не только является связующей для остальных не стекловидных компонентов черепка, она участвует в процессах образования новых кристаллических фаз при обжиге и охлаждении заполнителей. Различают два вида кристаллизации стекла: *неравномерную*, происходящую только на поверхности, либо в отдельных случайных точках объема, и *равномерную*, — происходящую одновременно во всем объеме при наличии громадного числа предзародышевых центров (порядка  $10^{12}$  центров и более в каждом случае). Второй вид кристаллизации ведет к постепенному перерождению однородного стекла в поликристаллическое микрогетерогенное тело. Такие поликристаллические тела резко отличаются по свойствам и по структуре от исходных стекол. Они получили в настоящее время большое практическое значение и названы ситаллами или пирокерамами. Ситаллы в несколько раз прочнее стекол и имеют высокую устойчивость к температурным перепадам.

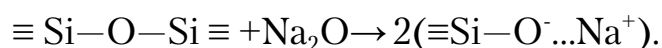
Появление кристалликов в стеклообразующем расплаве чувствительно отражается на вязкости. Как правило, вязкость при этом резко возрастает с течением времени. В результате развития процесса кристаллизации вязкость размягченных стекол может возрастать и с повышением температуры. Каждой температуре, лежащей между линиями ликвидуса и солидуса, отвечает своя равновесная структурная вязкость. В общем случае кристаллизационные способности стекол зависят от следующих факторов: степени связности кремнекислородного каркаса, координационного состояния и валентности катионов. Рассмотрим влияние этих факторов более подробно.

*Степень связности кремнекислородного каркаса.* Как известно, оксид  $\text{SiO}_2$  в расплаве и стекле существует в форме тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$ , которые в зависимости от того, в каком количестве находятся в стекле компоненты  $\text{Me}_2\text{O}$  и  $\text{MeO}$ , обладают разными свойствами, поскольку мостиковый («двусвязный») кислород отличается по свойствам от не мостикового («односвязного») кислорода. Другими словами, свойства  $[\text{SiO}_4]$  тетраэдров зависят, в первую очередь, от степени связности кремнекислородного каркаса. Мерой степени связности служит коэффициент  $f_{\text{Si}}$ , равный отношению числа атомов кремния к числу

атомов кислорода  $f_{\text{Si}} = \text{Si}/\text{O}$ , или обратная величина – кислородное число  $R = \text{O}/\text{Si}$ .

Чистое кварцевое стекло нацело состоит из тетраэдров, у которых каждая из кислородных вершин является общей для двух соседних тетраэдров. Внутри тетраэдра располагается «молекула»  $\text{SiO}_2$ . Каждая «молекула»  $\text{SiO}_2$  состоит из одного иона кремния и четырех равноотстоящих от  $\text{Si}^{4+}$  половинок двусвязных ионов кислорода. При введении в кварцевое стекло первых порций окислов  $\text{Me}_2\text{O}$  или  $\text{MeO}$  одна вершина у части  $[\text{SiO}_4]$  тетраэдров «ослабляется», так как по соседству с некоторыми ионами кислорода с одной стороны оказываются ионы  $\text{Me}^{2+,1+}$ , обладающие более слабым силовым полем, чем  $\text{Si}^{4+}$ . Количество таких тетраэдров возрастает по мере увеличения содержания в стекле окислов  $\text{Me}_2\text{O} + \text{MeO}$ . Скелет стекла, имеющего состав  $(\text{Me}_2\text{O} + \text{MeO}) \cdot 2\text{SiO}_2$ , т.е. содержащего округленно 67 % мол.  $\text{SiO}_2$ , в среднем, нацело строится из тетраэдров с одной «ослабленной» вершиной. Этот процесс изменения характера кремнекислородного скелета стекла и находит свое отражение в свойствах  $\text{SiO}_2$  в стекле. Введение в кварцевое стекло окислов  $\text{Me}_2\text{O}$  и  $\text{MeO}$  приводит к легкому искажению  $[\text{SiO}_4]$  тетраэдров в сторону их уплотнения. Благодаря «ослаблению» одной вершины резко возрастает способность  $[\text{SiO}_4]$  к колебательным движениям.

При дальнейшем добавлении окислов  $\text{Me}_2\text{O}$  и  $\text{MeO}$  к стеклу – сверх 33 % – «ослабляется» вторая вершина тетраэдров, потом третья и, наконец, четвертая. Описанная картина изменения структуры кремнекислородного каркаса и самого  $[\text{SiO}_4]$  – тетраэдра при введении в кварцевое стекло окислов одно- и двухвалентных элементов выражает идеализированное, среднее состояние системы, взятой в целом. Изменение степени связности Si–O каркаса особенно резко сказывается на вязкости стекол и на других зависящих от вязкости свойствах. В системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  вязкость падает на 8 порядков с уменьшением  $f_{\text{Si}}$  от 0,5 до 0,4. Вязкость кремнезема при  $1400^\circ\text{C}$  равна  $10^9$  Па·с, а бисиликата  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  – всего лишь  $2,8 \cdot 10^2$  Па·с. Флюсующее действие окислов объясняется разрывом мостиков Si–O–Si:



*Примечание.* Символ « $\equiv$ » означает связь Si с тремя атомами кислорода.

От степени связности кремнекислородного каркаса зависит состояние структурного кислорода в стекле, его активность. Повышение активности кислорода при добавлении к стеклу окислов  $\text{Me}_2\text{O}$  и  $\text{MeO}$



сверх 33 % достаточно резко уменьшает химическую стойкость стекла, резко повышает его растворимость в основаниях и даже в воде.

*Координационное состояние катионов.* Понятие о координации катионов принимается в кристаллохимии как главнейший и руководящий принцип, лежащий в основе теории строения кристаллических силикатов и других ионных соединений. Зависимость свойств кристаллических ионных соединений от их структуры обуславливается, в первую очередь, координационными числами катионов относительно ионов кислорода.

Координационные полиэдры, образованные катионами с интенсивным электрическим полем (малый радиус, высокий заряд) являются настолько прочными, что и в стекле они сохраняют свою определенность. Таковы полиэдры  $[MeO_k]$ , где  $Me = Si^{4+}, Ti^{4+}, Al^{3+}, Fe^{3+}$  и др. Одним из условий образования прочного стеклообразного каркаса является наличие сильных направленных связей (больше 330 кДж), следовательно, координационное число стеклообразующих катионов должно быть возможно малым.

Вызванное теми или иными причинами изменение координационных чисел катионов, входящих в определенные структурные группы  $[MeO_k]$ , резко сказывается на свойствах стекла. Один и тот же элемент по-разному окрашивает стекло, придает ему разные химические и другие свойства в зависимости от того, в каком координационном состоянии относительно кислорода он находится.

Экспериментальные данные и результаты структурных исследований дают основание утверждать, что учение о координации и взаимозамещаемости ионов в кристаллических силикатах может быть перенесено в общей форме, но с некоторыми особенностями, и на стеклообразное состояние силикатов.

*Координационный эффект алюминия и железа.* Природа окиси алюминия при вхождении последней в щелочное силикатное стекло претерпевает глубокое изменение. Координационное число алюминия в корунде равно 6, а при вхождении в щелочное стекло координационное число катиона  $Al^{3+}$ , как правило, снижается с 6 до 4. В присутствии крупных катионов  $K^+, Na^+, Ca^{2+}$  создаются благоприятные возможности для изоморфного замещения в решетке кристаллических силикатов ионов  $Si^{4+}$  на ионы  $Al^{3+}$ . Катионы малого радиуса ( $Mg^{2+}, Fe^{2+}$  и др.), напротив, препятствуют этому процессу.

Способность алюминия к переходу в стекле из одной координации в другую определяется не только природой компонентов  $MeO$ , но и соотношением  $(MeO + Me_2O)/Al_2O_3 = \psi_{Al}$ . Недостающее в системе  $Al_2O_3 - SiO_2$  количество кислорода, необходимое для построения

[AlO<sub>4</sub>], изоморфных [SiO<sub>4</sub>] – тетраэдрам, компенсируются активными окислами MeO и Me<sub>2</sub>O. К активным MeO и Me<sub>2</sub>O относятся K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O и CaO. Окислы BeO, MgO, FeO не способны переводить алюминий в четверную координацию.

Согласно современным представлениям, ионы железа могут:

– замещать группы [SiO<sub>4</sub>], т.е. выступать в роли стеклообразователей с координационным числом 4;

– выступать в роли модификаторов, замещая активные K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O и CaO;

– образовывать окислы или щелочные ферриты в коллоидно-дисперсном состоянии, и выполнять роль катализаторов кристаллизации.

Большинство исследователей считают, что четверная координация ионов железа и замещение [SiO<sub>4</sub>] на [FeO<sub>4</sub>] возможны до тех пор, пока недостающее в системе Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> количество кислорода, необходимое для построения [FeO<sub>4</sub>], компенсируется активными окислами K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O и CaO. В случае недостатка K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O и CaO ион железа приобретает шестерную координацию.

Таким образом, строение силикатных алюминий железосодержащих стекол в связи с двойственным положением в них как ионов Fe<sup>3+</sup> и Fe<sup>2+</sup>, так и ионов Al<sup>3+</sup>, представляется достаточно сложным. Согласно А.П. Найденову, координационное состояние ионов железа и алюминия зависит от содержания в стекле оксидов щелочей. При отношении (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/(K<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>O + CaO) < 1, ионы железа связываются в тетраэдрические комплексы, которые равноценны алюминий тетраэдрическим комплексам, и поэтому могут «соосаждаться» вместе. Если (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/(K<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>O + CaO) ≥ 1 и ионы алюминия прочно связывают немостиковые ионы кислорода, ионы железа переходят в положение модификаторов. Этот переход сопровождается изменением некоторых свойств железосодержащих стекол: повышается электропроводность, появляется электромагнетизм. В тех случаях, когда Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(K<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>O + CaO) >> 1, не только ионы железа, но и ионы алюминия переходят в шестерную координацию, и в стекле возникают смешанные группировки Al<sup>3+</sup> и Fe<sup>3+</sup> в октаэдрическом положении, которые при последующей термической обработке дают начало различным кристаллическим соединениям.

Вопросам кристаллизации железосодержащих стекол посвящено достаточно большое количество исследований. Несмотря на имеющиеся противоречия относительно влияния концентрации двух- и трехвалентного железа на характер кристаллизации стекол, большинство авторов отмечают ведущую роль ионов Fe<sup>3+</sup> в формировании кристаллической структуры стекла. В частности, отмечается, что

характер кристаллизации железосодержащих стекол зависит от отношения  $\text{FeO}/\text{F}_2\text{O}_3$ . Например, в стеклах, содержащих оксиды кремния, алюминия, железа, кальция, магния, калия и натрия, объемная кристаллизация стекол происходит тогда, когда  $\text{F}_2\text{O}_3/\text{FeO} > 3$ . При  $3 > \text{F}_2\text{O}_3/\text{FeO} \geq 2,22$  происходит только поверхностная кристаллизация.

Значительное влияние на характер кристаллизации оказывает и общая концентрация окислов железа. В стеклах системы  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{F}_2\text{O}_3 - \text{R}_2\text{O}$ , содержащих 9-12 % окислов железа, кристаллизация имеет крупнозернистый поверхностный характер, а наибольшую склонность к объемной кристаллизации обнаруживают стекла с содержанием окислов железа более 12 %.

По поводу вопроса механизма кристаллизации железосодержащих стекол, – наиболее распространенным в настоящее время является представление о расслаивающем действии ионов железа на стекла. Образование двух жидкостей, у которых одна обогащена кремнеземом, а другая – оксидом железа, облегчает протекание процесса кристаллизации. При этом железосодержащая фаза, выделяющаяся либо в виде капель, либо в виде непрерывной фазы, является менее устойчивой по сравнению с силикатной, и образует в стекле зародыши в виде герценита, маггелита, магнетита, магнезиоферрита.

В восстановительной среде ионы железа находятся в двухвалентной форме. Поэтому в центральных частях структуры пористых заполнителей, формировавшейся в восстановительной среде, они имеют шестерную координацию. Кристаллизационная способность силикатных стекол резко возрастает, если суммарное содержание молей  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  превышает  $0,25 \text{SiO}_2$ .

*Координационный эффект титана.* В большинстве природных силикатов титан находится в октаэдрической координации. Однако в щелочных минералах – в гранатах и пироксенах, амфиболах и слюдах – титан может изоморфно замещать кремний в тетраэдрической координации; изоморфная замещаемость  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Ti}^{4+}$  увеличивается с повышением температуры и увеличением щелочности среды.

*Координационный эффект калия, натрия и кальция.* Неопределенным является понятие о координационных числах в стекле в отношении катионов со слабым силовым полем –  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  [2]. Даже в кристаллических силикатах наблюдается сильное искажение образованных ими координационных полиэдров. В стеклообразных системах существование более или менее правильных структурных групп, имеющих в центре названные ионы, вообще следует признать весьма маловероятным. Поэтому можно считать, что «кислородное окружение» этих катионов в стеклах не претерпевает принципиального

(скачкообразного) изменения. Здесь возможно лишь постепенное малоэффективное изменение «кислородного окружения» с изменением состава и свойств.

Кристаллизационная способность алюмосиликатных систем, помимо отмеченных факторов, зависит от «теплового прошлого стекла», которое принято разделять на три стадии: «историю плавления» (температурно-временные условия образования силикатного расплава), режим охлаждения расплава, включая состояние газовой среды (окислительное или восстановительное), в которой охлаждается система, и «вторичную тепловую историю», связанную с повторной тепловой обработкой.

#### 4.1.4. Формирование пористой структуры заполнителей

Получение заполнителей с пористой структурой может происходить разными способами: созданием пор в гранулах на стадии их формования, вспучиванием сформованных гранул, спеканием рационально подобранной шихты с последующим дроблением охлажденной массы, дроблением пористой горной породы. Технология получения заполнителей путем создания пористой структуры на стадии формования гранул с последующим их обжигом не получила промышленного развития. Поэтому в настоящем разделе рассматриваются только вопросы создания пористой структуры вспучиванием сырцовых гранул и спеканием шихты.

#### Вспучивание гранул

В литературе по вопросам получения пеностекла и гранулированного пеностекла вместо термина **вспучивание** применяется термин **вспенивание**. Отметим, что этот вопрос обсуждался на страницах печати при рассмотрении механизма вспучивания шлаковых расплавов. Общий итог рассуждений следующий: эти процессы родственны, так как и в том, и другом случае протекает процесс насыщения силикатного расплава газами, образующими самостоятельную фазу. Основная и характерная особенность пен заключается в том, что в них всегда имеется предельно высокая концентрация газов, нередко достигающая 95-98 %. В процессах вспучивания участвует значительно меньшее количество газов, редко превышающее 65 % общего объема системы «жидкость–газ». В пенных процессах минимальное количество жидкости обволакивает многочисленные газовые пузырьки тончайшими пленками. В процессах вспучивания значительно большее количество жидкости обволакивает значительно меньшее количество газо-

вых пузырьков более толстыми, следовательно, более прочными пленками. Пенные процессы легко осуществимы в маловязких жидкостях, например, в воде и близких ей по вязкости. Пиропластические системы вспучиваются. Их вязкость в сотни раз выше вязкости воды. И при вспенивании, и при вспучивании расплав насыщается второй «газовой» фазой. При вспенивании это насыщение предельно большое, а при вспучивании – несколько меньшее.

Согласно М.И. Роговому, пористые заполнители вспучиваются при соблюдении следующих условий: 1) керамическая масса приведена в состояние определенного размягчения, при котором под действием газовой фазы она способна расширяться, т.е. часть или весь силикатный материал переведен в расплав определенной вязкости с определенным поверхностным напряжением, которое способно удерживать газы; 2) в расплаве образуются газы, которые производят работу по вспучиванию гранул; 3) первое и второе условия должны соблюдаться, практически, одновременно, в небольшом температурном интервале. По нашему мнению, к перечисленным условиям следует добавить еще два: 4) силикатный расплав имеет поры или имеет условия для возникновения пор, где могут скапливаться газы; 5) объем силикатного расплава должен превышать некоторую минимальную величину, достаточную для образования пор заданного объема.

**Условия размягчения керамических масс.** Механизм перехода глины в пиропластическое состояние большинство исследователей представляет следующим образом. В первый период нагрева от 20 до 200 °С происходит удаление свободной и физически связанной воды. При температурах 400-600 °С начинается и при температурах 800-900 °С заканчивается дегидратация глинистых минералов. Структура безводных глинистых минералов сохраняется до температур 800-1000 °С. При дальнейшем нагреве образуются разнообразные кристаллические фазы (шпинель, муллит и пр.). Ряд исследователей приводят данные, согласно которым при обжиге монтмориллонитов, богатых оксидами железа, натрия и калия, кристаллизация муллита и шпинели не происходит. В таких системах уже при температурах 700-800 °С появляется жидкая фаза за счет наиболее легкоплавких эвтектик и соединений. Количество жидкой фазы непрерывно увеличивается как за счет появления при более высоких температурах все новых и новых эвтектик, так и взаимодействия уже образовавшейся жидкой фазы с кристаллическими составляющими. Система при этом обогащается расплавом переменного состава. С появлением определенного количества жидкой фазы материал приобретает способность пластически деформироваться. Пиропластическая масса, в состав которой входят, в том

числе, твердые нерастворившиеся компоненты, приобретает подвижность, а затем и текучесть. Такая масса при возникновении газовой фазы с определенным давлением способна вспучиваться.

Исследуя кинетику вспучивания образцов-цилиндров размером 16×16 мм, Б.Н. Виноградов пришел к следующему заключению. Удаление конституционной воды из глинистых минералов монтмориллонового и каолинового состава завершается до температуры 800-900 °С. Причем, по его мнению, дегидратация более крупных частиц гидрослюд (иллита) заканчивается позднее при более высоких температурах. Аморфизация монтмориллонита и каолинита в восстановительной среде при температуре обжига 900 °С происходит за 6 мин, при температуре обжига 1000 °С – за 4 мин, при 1100 °С – за 3 мин и при 1200 °С – за 2 мин. В окислительной среде аморфизация монтмориллонита и каолинита не идет даже в условиях 10 минутного обжига при 1200 °С. Соответственно нет и признаков плавления глинистого вещества. Во внутренней части гранул, где господствует восстановительная среда, расплав появляется при 1000 °С. Он формируется за счет дегидратированного и аморфизованного глинистого вещества и вюститита. Однако при данной температуре расплав еще не вспучивается. При повышении температуры до 1100 °С вязкость пиропластического расплава снижается до  $1 \cdot 10^7 - 1 \cdot 10^8$  Па·с и начинается его вспучивание. Поры в образце в этот момент мелкие (0,03-0,05 мм), лишь изредка наблюдаются более крупные поры – до 0,15 мм в поперечнике. Гранула окаймлена уплотненной оболочкой, образовавшейся за счет вторичного окисления стеклофазы. Тонкий поверхностный слой, находившийся во время обжига в окислительной среде печного пространства, расплав не содержит.

Кристаллическая фаза, по Виноградову, состоит из нерастворившихся зерен кварца, незначительного количества новообразований и частичек графита. Количество кристаллической фазы в процессе вспучивания непрерывно уменьшается и составляет около 50-70 % в начале (при температурах 700-900 °С) и 2-20 % в конце вспучивания. При использовании каолиновых, каолинит-иллитовых и каолинит-монтмориллоновых глин при малых количествах щелочей могут образовываться кристобалит и гематит.

Жидкая фаза состоит из оксидов кремния и алюминия и перешедших в расплав легкоплавких компонентов, израсходованных на образование легкоплавких соединений и эвтектик. Количество жидкой фазы к концу процесса вспучивания гранул керамзита плотностью менее 500 кг/м<sup>3</sup> (насыпная плотность менее 300 кг/м<sup>3</sup>) достигает 80 % и выше. Газообразная фаза меняется по составу и количеству и зависит

как от свойств исходного материала, так и от принятых условий термической обработки данного материала.

Реологические свойства пиропластической массы в период вспучивания в большой степени определяются свойствами жидкой фазы, поскольку ее содержание в этот период превышает 70 %.

Глины и углеотходы, представляющие собой сложную механическую смесь различных минералов, а также стеклосодержащие материалы (золы и шлаки ТЭС и пр.) не имеют определенной температуры плавления. Кристаллическая решетка минералов, содержащихся в глине (в особенности наиболее стойких алюмосиликатов), разрушается относительно медленно и постепенно, в некотором интервале температур, внутри которого происходит уменьшение кристаллической и нарастание жидкой фазы и переход материала из твердого в жидкое состояние. Этот интервал принято называть интервалом размягчения или интервалом вспучивания. Верхний его предел – температура, при которой пиропластическая масса из-за низкой вязкости не способна удерживать в своем составе газообразную фазу. Нижний предел – температура, при которой определенная часть твердой фазы перешла в жидкоподвижное состояние, в котором возможно образование пор под давлением газовой фазы. Чем шире интервал вспучивания, тем благоприятнее условия для формирования пористой структуры. Наоборот, при коротком интервале технические трудности вспучивания могут оказаться непреодолимыми.

Для того чтобы в диапазоне температур 1100-1200 °С образовывался расплав необходимой вязкости и достаточного объема, в сырье должно содержаться, наряду с кислотными компонентами  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , определенное количество основных составляющих  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{FeO}$  (в технологии керамики их называют плавнями, в технологии стекла – модификаторами).

Процесс накопления жидкой фазы при нагревании легкоплавких глин С.П. Онацкий представляет следующим образом. Уже при относительно низких температурах (700-800 °С) за счет наиболее легкоплавких эвтектических смесей, в состав которых входят, преимущественно, щелочные оксиды, образуется жидкая фаза. При этом более сложные смеси дают и более легкоплавкие эвтектики. Например, трехкомпонентная система  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$  дает эвтектику уже при 725 °С. Двойная система  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  образует эвтектику при 793 °С. Оксид калия также образует ряд эвтектик, начиная с 742 °С.

При температуре выше 1000 °С количество жидкой фазы продолжает увеличиваться как за счет растворения кристаллической фазы, так и за счет образования новых сложных эвтектик, температура плав-

ления которых находится в пределах 1000-1200 °С. В этом интервале особенно большое значение имеют эвтектики с участием закиси железа и оксида кальция. К ним относятся эвтектики и растворы переменного состава, образуемые системами FeO – CaO – SiO<sub>2</sub> (с температурой плавления 1030, 1093 и 1117 °С), FeO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> (с температурой плавления 1072-1148 °С) и др. При температуре 1170 °С образуется эвтектика трехкомпонентной системы SiO<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – CaO.

Учитывая изложенную схему формирования алюмосиликатного расплава, А.А. Новопашин и Н.Г. Чумаченко разработали сравнительно простой метод расчета его количества, которое может быть образовано из данной керамической массы в заданном температурном интервале. Способ может быть рекомендован для предварительной оценки качества керамической массы, предназначенной для получения пористых заполнителей или кирпича. Для удобства расчетов авторы вводят следующие допущения:

1) в керамической массе имеется несколько тройных соединений, дающих эвтектики с постоянной температурой плавления Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → 1050 °С, K<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → 985 °С, FeO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → 1070 °С, CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → 1170 °С, MgO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → 1345 °С;

2) плавление керамической массы начинается с появления расплава эвтектики с наименьшей температурой, последующее накопление расплава идет за счет образования следующих эвтектик по принципу аддитивности;

3) конечная температура рассчитанного количества расплава равняется сумме условных долей температур, которую вносят эвтектики. Условные доли температур равны произведению молярного объема эвтектического расплава (в долях единицы) на температуру его образования;

4) некоторая часть вещества, не вошедшая в эвтектический расплав, может быть растворена в нем.

Расчет количества образующегося расплава и его температуры ведут в следующей последовательности. Вычисляют молярные объемы эвтектик в долях единицы конденсированной фазы и их условные температуры, равные произведению температуры эвтектики на ее удельный объем. Складывая объемы эвтектик, получают количество расплава, а складывая условные температуры – температуру расплава. Рассчитывается количество твердой фазы, не вошедшей в расчетный состав расплава эвтектик (в основном это оксиды кремнезема – S и глинозема – А), но которое может раствориться в расплаве. Расчет ведут по следующей формуле:

$$AS = \sum_{\text{э}} (t_x - t_1) / (t_2 - t_x), \quad (4.6)$$

где  $\sum_{\text{э}}$  – сумма удельных объемов эвтектик;



- $t_1$  – сумма условных температур эвтектик;
- $t_2$  – температура плавления нерастворившегося остатка;
- $t_x$  – температура обжига (вспучивания) гранул.

Температуру плавления нерастворившегося остатка авторы предлагают вычислять по следующей формуле:

$$t_2 = 1600 + 35(A - 3,75)^{0,5}. \quad (4.7)$$

Важнейшими характеристиками алюмосиликатного расплава являются вязкость и поверхностное натяжение. Остановимся на них более подробно.

**Вязкость силикатных расплавов.** Для перевода кристаллического вещества в стеклообразное состояние необходимо его расплавить, а полученный расплав затем переохладить. Отвердевают в виде стекол при понижении температуры лишь те переохлажденные жидкости, вязкость которых быстро и непрерывно возрастает на много порядков, например, от нескольких Па·с до  $10^{14}$  Па·с. Вязкость расплавов – главный фактор, характеризующий их способность переходить в стеклообразное состояние. Именно высокая вязкость в интервале температур кристаллизации является основной, хотя и не единственной, причиной, предопределяющей склонность расплавов застывать в виде стекла.

Согласно Ньютону, сила  $F$ , преодолевающая вязкое сопротивление при движении двух слоев жидкости, имеющих площадь соприкосновения  $S$ , равна

$$F = \eta [dv/dz] S, \quad (4.8)$$

где  $F$  – сила внутреннего трения;

$\eta$  – коэффициент внутреннего трения или вязкость;

$v$  – скорость движения слоев жидкости;

$z$  – расстояние между слоями жидкости;

$dv/dz$  – градиент скорости;

$S$  – поверхность соприкосновения слоев, между которыми действует сила внутреннего трения.

Из формулы (4.8) следует, что

$$\eta = F / ([dv/dz] S), \quad (4.9)$$

где  $F/S$  – напряжение сдвига.

Характерная черта веществ, описываемых уравнением Ньютона («ньютоновские жидкости»), состоит в том, что как бы ни мала была

сила  $F$  и как бы ни была велика вязкость  $\eta$ , движение слоев (течение) жидкости будет происходить, хотя бы медленно, и только при  $F = 0$  течение прекращается. К таким веществам относятся истинные жидкости, гомогенные растворы и др.

Иные закономерности деформации и течения имеют вещества, находящиеся в пластическом состоянии и представляющие собой гетерогенные, анизотропные, в большинстве случаев многофазные, системы. К ним относятся и пиропластические массы, где в различных соотношениях присутствуют жидкая, кристаллическая (твердая) и газообразная фазы, в том числе алюмосиликатный расплав при формировании структуры пористых заполнителей. Если при течении гомогенных жидкостей наблюдается трение между частицами только жидкости, то при деформации и течении гетерогенных размягченных веществ трение наблюдается как между частицами одноименных, так и разноименных фаз.

Реологическое поведение веществ, находящихся в пиропластическом состоянии, описывается уравнением

$$F = Q + \eta_{\text{пл}} [dV/dz] S, \quad (4.10)$$

откуда 
$$\eta_{\text{пл}} = [(F - Q)/S] \cdot [dz/dV], \quad (4.11)$$

где  $Q$  – предельное напряжение сдвига, при котором начинается течение раслава.

Физический смысл этого уравнения состоит в том, что вещества, для которых оно закономерно, обладают свойством подвергаться деформации от действия приложенной силы только в том случае, когда эта сила превысит некоторое, так называемое предельное напряжение сдвига.

При получении пористых заполнителей алюмосиликатные расплавы в зависимости от температуры, химического состава и кристаллизационных свойств могут находиться как в истинно жидком, так и в структурированном состоянии.

*Зависимость вязкости от температуры.* Большинство авторов отмечают, что зависимость вязкости от температуры имеет экспоненциальный характер. Исходя из теплового характера движения частиц в жидкости, расчетным путем И.Я. Френкелем выведена следующая зависимость между вязкостью и температурой:

$$\eta = A \exp(E_{\eta}/RT), \quad (4.12)$$

где  $A$  – постоянная;

$E_{\eta}$  – энергия активации вязкого течения;

$R$  – универсальная газовая постоянная;

$T$  – абсолютная температура.

Эта зависимость получила широкое распространение применительно к простым одноатомным жидкостям и металлам. Для стекол, шлаков и подобных им сложных силикатных и алюмосиликатных расплавов она справедлива в узком интервале малых вязкостей при высоких температурах, когда расплавы представляют собой слабоассоциированные жидкости.

Под энергией активации вязкого течения  $E_{\eta}$  понимается энергия, которую необходимо запастись частице жидкости за счет напряжения сдвига, чтобы переместиться в новое положение равновесия, преодолев потенциальный барьер соседних частиц. Значение  $E_{\eta}$  в этой зависимости принято постоянным, однако в ряде работ было показано, что это допущение справедливо для ограниченных областей либо очень высоких, либо очень низких температур. Было предложено рассматривать механизм вязкого течения силикатных стеклообразующих материалов в предположении, что энергия активации является функцией температуры. В этом случае связь вязкости с температурой должна выражаться уравнениями Френкеля-Андраде:

$$1/\eta = C \exp\{E_{\eta}(T)/(RT)\} \quad (4.13)$$

или

$$\eta = A \exp(B/T), \quad (4.14)$$

где  $B$  и  $C$  – постоянные.

Последнее уравнение утверждает существование прямолинейной зависимости между  $\lg \eta$  и  $1/T$ . Применимость (4.14) к высоковязким жидкостям ограничена узким интервалом температур. Более приемлемо уравнение

$$\lg \eta = A' + B'/T^2, \quad (4.15)$$

но и оно применимо лишь в области надликвидусных температур. Начиная от температуры ликвидуса и ниже, обнаруживаются постепенно нарастающие отступления от прямолинейной зависимости, что, возможно, связано с появлением кристаллических частиц в расплаве. В более широком температурном интервале вязкость стеклообразующих расплавов выражается прямолинейно уравнением типа

$$\lg \eta = A'' + B''/T^n, \quad (4.16)$$

где  $n > 2$ .

Константы  $A''$  и  $B''$ , а также  $n$  для каждого из расплавов находят экспериментально.

Высокую вязкость стеклообразующих жидкостей обычно объясняют природой сил, действующих между атомами. Величина энергии активации вязкого течения отражает силу взаимодействия между атомами и определяется работой, которую должен затратить атом, чтобы перейти из одного положения в другое, соседнее. Вязкость находится в обратной связи со средним числом атомов (молекул), обладающих достаточной энергией, чтобы совершить эту работу. Чем слабее силы взаимодействия между атомами (ионами, молекулами), тем вязкость меньше. У жидкостей с резко выраженными направленными междуатомными силами переход атомов из одного положения в другое весьма затруднен. В соответствии с этим такие жидкости обладают высокой вязкостью и склонностью к стеклообразованию. Величина  $E_\eta$  у них велика и находится в сложной зависимости от температуры. Одновременно с  $E_\eta$  изменяется также и предэкспоненциальный множитель  $A$ .

*Влияние химического состава на вязкость силикатного расплава.* Предложен ряд как теоретических, так и эмпирических формул, выражающих зависимость вязкости силикатных расплавов от химического состава, однако ни одна из них не может считаться удовлетворительной для широкой области температур и составов.

В связи со сложностью непосредственного определения вязкости предложен ряд приближенных методов для установления количественной зависимости между вязкостью и химическим составом расплава. Например, по методу Горного бюро США, вязкость полностью расплавленного шлака зависит от отношения оксидов основного и кислотного характера  $P$ :

$$P = (\text{FeO} + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Сульфиды}) / (\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3). \quad (4.17)$$

С возрастанием значения  $P$  вязкость шлаков уменьшается.

Широко известна формула для вычисления вязкости силикатного расплава при температуре  $1400^\circ\text{C}$ , которую часто применяют на практике:

$$\eta = 0,49 / (P - 0,45). \quad (4.18)$$

Анализ имеющихся экспериментальных данных о влиянии химического состава на вязкость расплава показывает следующее. Кремнезем и глинозем повышают вязкость. Оксиды натрия и калия, наоборот, ее понижают, действие  $\text{K}_2\text{O}$ , однако, значительно слабее. Влияние  $\text{CaO}$  сложно: при температуре ниже линии ликвидуса  $\text{CaO}$  повышает, а при

более высоких температурах понижает вязкость расплава. Оксиды магния и железа понижают вязкость расплавов. Согласно Онацкому, вязкость расплава повышается в следующей последовательности:  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2 \rightarrow \text{FeO}\cdot\text{SiO}_2 \rightarrow \text{MnO}\cdot\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2 \rightarrow \text{MgO}\cdot\text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ . Вязкость силиката натрия  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$  последовательно возрастает при добавке силикатов диоксидов железа  $\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ , марганца  $\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ , кальция  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ . Вязкость сплава  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2$  понижают  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ , и  $\text{MgO}$  (каждый член этого порядка действует сильнее, чем последующие). Оксиды натрия и калия удлиняют интервал размягчения. Оксид кальция, наоборот, делает расплав быстро затвердевающим при понижении температуры, а при повышении – разжижает его.

Вязкость значительно снижается в восстановительной среде, а также при распаде ассоциированных комплексов или их диссоциации. Большое влияние на вязкость оказывает смачивающая способность компонентов.

Большинство исследователей вязкость легкоплавких вспучивающихся и не вспучивающихся глин, зол и шлаков, как правило, определяло на вискозиметре «ОРГРЕСС». Исследования, выполненные в НИИКерамзита, показали, что на вискозиметре «ОРГРЕСС» можно зафиксировать вязкость пиропластического материала только в том случае, если она не превышает величины  $1\cdot 10^8$  Па·с. Более низкие значения вязкости получены экстраполяцией кривых вида  $\eta = A \exp(B/T)$  в область более высоких температур. Анализ экстраполированных данных позволил В.В. Еременко, С.П. Онацкому, Л.Л. Волчеку и ряду других исследователей утверждать, что вспучивание гранул керамзита и его аналогов происходит в интервале температур, которому соответствует интервал вязкости расплава от  $1\cdot 10^6$  до  $1\cdot 10^8$  Па·с.

Согласно Б.К. Демидовичу, вспучивание пеностекла происходит при вязкости пеносиликатного расплава порядка  $1\cdot 10^5$  Па·с. Измерения вязкости он проводил на ротационном вискозиметре. Вязкость силикатного расплава при температуре вспучивания составляла  $1\cdot 10^6$  Па·с.

По М.П. Элинзону, вспучивание доменных шлаков происходит при вязкости расплавов порядка 20-1000 Па·с.

**Поверхностное натяжение.** Важную роль при образовании ячеистой структуры вспученных материалов играют развивающиеся на границах твердой, жидкой и газообразной фаз поверхностные явления, характеристикой которых служит поверхностное натяжение, выражающее работу, необходимую для создания  $1 \text{ см}^2$  новой поверхности расплава.

Поверхностное натяжение зависит от вида и соотношения основных фаз, а также от примеси поверхностно-активных веществ, например,  $C$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $MO_3$ ,  $WO_3$  и др. Наличие в глинах поверхностно-активных веществ или специальная их добавка снижают поверхностное натяжение на десятки процентов. Появление и расширение пузырьков газа при вспучивании глин связано с образованием огромного количества новых поверхностей.

Возникшие в расплаве зародыши пузырьков газа способны увеличиваться в размерах только после достижения определенного критического радиуса. При этом их существование в расплаве определяется выражением:

$$P = P_0 + 2\gamma/r, \quad (4.19)$$

где  $P$  – давление газа внутри пузырьков, Па,  
 $P_0$  – давление в окружающей атмосфере, Па;  
 $r$  – радиус пузырька, м;  
 $\gamma$  – поверхностное натяжение, Н/м.

Таким образом, в пузырьке действует дополнительное давление, которое равно

$$\Delta P = 2\gamma/r. \quad (4.20)$$

Согласно С.П. Онацкому, поверхностное натяжение алюмосиликатного расплава при температурах 1100-1200 °С для различных глин равно:  $\sigma = (0,337-0,365)$  Н/м. По Аппену, поверхностное натяжение силикатных расплавов находится в пределах от 0,22 до 0,42 Н/м.

Экспериментальное определение поверхностного натяжения пиропластической массы методом сидячей капли при различных температурах выполнил В.В. Еременко. Результаты экспериментов показали, что в интервале вспучивания поверхностное натяжение расплава изменяется от 1,65 до 0,514 Н/м.

**Образование газовой фазы при вспучивании гравиеподобных материалов во вращающихся печах.** Экспериментальное изучение состава газовой фазы во вновь вспученных гранулах керамзита проводили С.П. Онацкий, А.Н. Рязанцев, В.В. Еременко, Б.В. Шаль, А.В. Жуков, Г.И. Книгина и многие другие исследователи.

Результаты определения состава газов в порах керамзита, полученные С.П. Онацким и А.Н. Рязанцевым, приведены в табл. 4.6.

Т а б л и ц а 4.6

Состав газовой фазы пор керамзита, % от массы газа

Порода	СО	СО <sub>2</sub>	Н <sub>2</sub> О	Ν <sub>2</sub>	О <sub>2</sub>	Н <sub>2</sub>	СН <sub>4</sub>
Глины:							
парсуковская	80,23	—	19,76	—	—	—	—
волгоградская	53,2	3,53	10,32	24,67	8,21	—	0,11
Суглинки:							
лосиноостровские	70,2	4,42	15,71	4,72	1,26	3,79	—
красноярские	34,28	7,92	3,39	41,21	13,2	—	—

В табл. 4.7 представлены результаты исследования газовой фазы нескольких типичных глин на разных этапах обжига, в том числе и при температуре вспучивания, полученные А.В. Жуковым. Согласно его данным, основными газами, выделяющимися при 1000-1200 °С, являются СО<sub>2</sub> и Н<sub>2</sub>О при постоянном содержании небольших количеств SO<sub>2</sub>.

Аналогичные результаты получены В.В. Еременко и Б.В. Шаль. В составе газовой фазы в порах керамзита они зафиксировали присутствие СО<sub>2</sub>, Н<sub>2</sub>О, СО и О<sub>2</sub>.

Т а б л и ц а 4.7

Состав газовой фазы, выделяющейся из глин при обжиге,  
% от массы гранулы

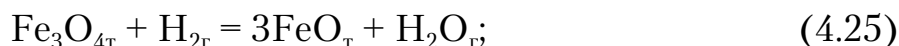
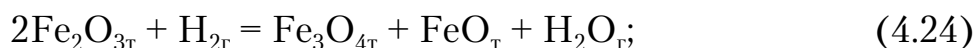
Температура, °С	Романинская глина				Пироговская глина			
	СО <sub>2</sub>	О <sub>2</sub>	Н <sub>2</sub> О	Сумма	СО <sub>2</sub>	О <sub>2</sub>	Н <sub>2</sub> О	Сумма
440	-	-	-	-	0,83	0,14	0,48	1,16
600	1,09	0,04	2,04	3,17	2,22	0,31	1,34	3,87
800	1,75	0,07	2,30	1,12	2,32	0,49	1,16	4,97
1000	1,8	0,29	2,84	4,93	4,01	1,21	1,09	6,31
1100	1,83	0,43	2,82	5,08	4,03	1,21	1,15	6,29
1200	3,81	0,45	3,17	7,43	7,88	1,2	1,26	10,34

Анализируя результаты собственных экспериментов и экспериментов других авторов, С.П. Онацкий отмечает, что зафиксированные объемы выделенных газов при обжиге могут служить лишь условной качественной характеристикой вспучивания данного материала. Используемые методики исследований страдают большой неточностью оценок количественных показателей по отдельным составляющим. Их величины существенно меняются при малейшем видоизменении условий опыта (температуры и времени вспучивания, быстроты перемещения образцов в нейтральную среду при извлечении газов, частичной

конденсации на внутренних стенках прибора паров воды, трудно улавливаемых поглотителем, и т.п.).

По мнению С.П. Онацкого, легкоплавкие глины, как правило, содержат следующие компоненты, которые участвуют во вспучивании керамзитового гравия: карбонаты кальция и магния, реже – железа и марганца. Диссоциация карбонатов начинается тогда, когда упругость диссоциации превышает парциальное давление углекислоты, находящейся в газовой среде. Практически карбонат кальция интенсивно разлагается при 850-950 °С, карбонат магния – при 500-600 °С и карбонат железа – при 400-500 °С. Так как диссоциация карбонатов зависит от скорости нагревания, а также от количества и физического состояния минералов, то реакции их разложения при быстром обжиге, по мнению Онацкого, могут перемещаться в область более высоких температур, т.е. продукты диссоциации карбонатов могут явиться одним из источников газообразования фазы, участвующей в процессе порообразования массы.

В.В. Еременко и Б.В. Шаль главными поставщиками газовой фазы в поры расплава считают газообразные продукты окислительно-восстановительных реакций. Они указывают следующий, по их мнению, наиболее вероятный ход окислительно-восстановительных процессов взаимодействия углерода, водяных паров и оксидов железа:



Термодинамическая вероятность протекания реакций (4.21)-(4.26) подробно исследована применительно к доменным процессам и изложена, например, в работах профессоров Есина и Гельда. Согласно расчетам, вероятность реакций (4.23) и (4.24) ограничена областью температур 572 °С, с одной стороны, и температурой образования эвтектического расплава – с другой. То есть газы, возникающие в указанном интервале температур, не могут участвовать во вспучивании гранул.

В присутствии углерода реакции (4.23) и (4.25) интенсивно идут при температурах существенно ниже температуры появления расплава. Присутствие  $Fe_2O_{3T}$  при температурах выше 100 °С весьма проблема-

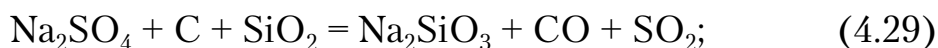


тично. При температурах вспучивания гранул образование газовой фазы, по нашему мнению, возможно только за счет прямого взаимодействия  $\text{Fe}_3\text{O}_{4\text{ж}}$  и  $\text{FeO}_{\text{ж}}$  с твердым углеродом по реакциям:



$\text{Fe}_3\text{O}_{4\text{ж}}$  и  $\text{FeO}_{\text{ж}}$  входят в силикатный расплав в виде катионов  $\text{Fe}^{2+}$ , связь этих катионов с кислородом носит гетерополярный характер. Величина энергии этой связи существенно ниже ковалентной связи катионов  $\text{Si}^{4+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  с кислородом. По данным Онацкого, в силикатном расплаве железо находится преимущественно в форме  $\text{FeO}$ .

Термодинамический анализ взаимодействия углерода с сернокислым натрием и растворенной в расплаве  $\text{SO}_3$  выполнил Б.К. Демидович. Расчеты изобарно-изотермического потенциала позволили автору установить следующие наиболее вероятные реакции газообразования при вспучивании пеностекла:



в присутствии водорода:



в присутствии паров воды:



Существенное влияние на химические реакции с выделением газов оказывает атмосфера окружающей среды. Газообразование повышается в восстановительной среде в присутствии паров воды или водорода. Согласно А.А. Аппену и Б.К. Демидовичу, в присутствии воды вязкость расплава существенно снижается.

**Образование газов при вспучивании шлаковых расплавов.** Различают три понятия, связанные с наличием газов в шлаковых расплавах.

*Газонасыщенность* ( $\Gamma_{\text{н}}$ ) – общее количество газов, находящихся в расплаве при данных давлении и температуре. В металлургическом шлаке обычно, чем выше температура расплава, тем больше его газонасыщенность.

*Газорастворимость* ( $\Gamma_{\text{р}}$ ) – количество газов, которое может удерживаться в расплаве в растворенном состоянии при определенных температуре и давлении.

$$\Gamma_{\text{р}} = A e^{-B/T}, \quad (4.32)$$

где  $T$  – температура расплава,

$A$  и  $B$  – постоянные, зависящие от состава шлака и режима работы металлургических печей, например, доменных.

*Газотворность* ( $\Gamma_T$ ) – количество газов, выделяемое расплавом при переходе его из жидкого состояния в твердое, или, иначе говоря, количество газов, принимающее участие во вспучивании расплава.

$$\Gamma_T = \Gamma_{\text{рсл}} - \Gamma_{\text{ркр}}, \quad (4.33)$$

где  $\Gamma_{\text{рсл}}$  и  $\Gamma_{\text{ркр}}$  – растворимости газов в расплаве при температурах, соответственно, его слива из ковша в поризующий аппарат и кристаллизации.

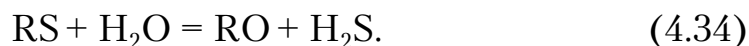
Из формул (4.32) и (4.33) следует, что с ростом перегрева расплава, т.е. с повышением температуры его слива, газотворная способность расплава увеличивается, и более полно проходят процессы его вспучивания.

*Факторы, влияющие на газотворную (газоудерживающую) способность шлаковых расплавов.* Газотворная способность шлаковых расплавов обусловлена тремя факторами: изменением растворимости газов в расплаве, разложением сульфидов и испарением воды, вводимой в расплав.

*Газы, растворенные в расплаве.* В огненно-жидких шлаковых расплавах находятся в растворенном состоянии различные газообразные продукты доменной плавки чугуна: азот (0,3-0,8 %), водород, окись углерода (10-30 %) и др. При охлаждении расплава растворимость в нем газов (газоудерживающая способность расплава) понижается, вследствие чего часть газов оказывается в расплаве в свободном состоянии, в виде рассеянных газовых пузырьков, размеры которых по мере охлаждения расплава продолжают возрастать, вспучивая его при этом. Экспериментальные замеры, выполненные при охлаждении шлакового расплава, показали, что в первоначальном расплаве содержание растворенных газов составляет 200-500 см<sup>3</sup>/кг, а в переплавленном шлаке – только 10-40 см<sup>3</sup>/кг.

Шлаковые расплавы способны самопроизвольно вспучиваться за счет освобождения растворенных в них газов при выделении последних в количестве, превышающем 160 см<sup>3</sup>/кг, а также в результате взаимодействия сульфидов с кислородом воздуха. Выделяющиеся из шлакового расплава при его охлаждении газы образуют в зерне заполнителя преимущественно мелкие поры. Это благоприятный фактор с позиций конструктивного структурообразования в заполнителе, но неблагоприятный – с позиций необходимости нейтрализации газов, выделяющихся в окружающую среду.

Разложение сульфидов расплава. Шлаковые расплавы представляют собой структурированные жидкости и содержат в своем составе сульфиды Fe, Mn, Ca и других металлов. При взаимодействии шлакового расплава с водой сульфиды разлагаются по следующему уравнению:



Сероводород при высокой температуре существовать не может и при взаимодействии с кислородом, растворенным в расплаве, окисляется по реакции



Образующийся при этой реакции сернистый ангидрид вспучивает расплав и выделяется в окружающую среду.

Испарение воды, вводимой в расплав. По мнению большинства исследователей, вода, вводимая в расплав при его поризации, помимо участия в разложении сульфидов, является самостоятельным источником образования газообразной фазы. Капли воды, проникая внутрь расплава или в промежутки между его охлаждающимися слипшимися каплями, испаряются, образуя водяные пары, объем которых более чем в 1000 раз превышает объем жидкой воды. При этом следует заметить, что в расплав могут проникнуть только относительно крупные капли воды, так как мелкие ее капли успевают испариться при соприкосновении с поверхностью расплава. Поэтому за счет испарения воды при поверхностном ее контактировании в кристаллизующемся шлаковом расплаве и затем в зерне заполнителя (шлаковой пемзе) образуются преимущественно крупные поры. Для получения мелких пор необходимо осуществить объемное контактирование воды и расплава, что достигается высокой степенью диспергирования как воды, так и расплава.

В работах Л.Д. Розовского и Я.П. Гиндиса показано, что зависимость дифференциальной и общей пористости шлаковой пемзы от расхода воды имеет экстремальный характер. При средних удельных расходах воды пемза получается легкой, низкотеплопроводной с преобладающим размером пор 2-5 мм. При вспучивании с меньшими удельными расходами воды плотность пемзы возрастает, прочность повышается, структура ее улучшается: становится мелкопористой и более однородной. Уменьшается и объем газовой выделения. При больших расходах воды шлаковая пемза в большей степени аморфизируется, увеличивается ее пористость, уменьшается плотность и теплопроводность. Однако размер пор увеличивается, и прочность может снизиться

ниже допустимого предела. Кроме того, при увеличении расхода воды возрастает объем выделения сернистых газов в окружающую среду.

### Механизм вспучивания гранул керамзита и гранулированного пеностекла

Возникшие в расплаве зародыши пузырьков газа способны увеличиваться в размерах только после достижения определенного критического радиуса. При этом их существование в расплаве определяется выражением

$$P = P_0 + 2\gamma/r, \quad (4.36)$$

где  $P$  – давление газа внутри пузырьков, Па,  
 $P_0$  – давление в окружающей атмосфере, Па;  
 $r$  – радиус пузырька, м;  
 $\gamma$  – поверхностное натяжение, Н/м.

Таким образом, в пузырьке действует дополнительное давление, которое равно

$$\Delta P = 2\gamma/r. \quad (4.37)$$

Поверхностное натяжение силикатного расплава можно рассчитать по формуле А.А. Аппена

$$\gamma = \sum k_i \gamma_i, \quad (4.38)$$

где  $k_i$  – содержание  $i$ -го оксида в расплаве в молярных долях;  
 $\gamma_i$  – парциальная молярная величина, характеризующая поверхностное натяжение  $i$ -го оксида в расплаве, Н/м.

Поверхностное натяжение при температуре 1200 °С, рассчитанное по формуле (4.38), составляет 0,375 Н/м, что близко к значениям, полученным различными исследователями для аналогичных материалов (стекло, шлаков).

Для того, чтобы пузырек не «захлопнулся», давление в нем должно быть не меньше  $P = P_{\text{ат}} + \Delta P$ , где  $P_{\text{ат}}$  – атмосферное давление. Увеличение пузырька начинается после поступления в него новых порций газов, образующихся в результате химических реакций взаимодействия газообразователей с расплавом. При неизменном поверхностном натяжении возникающие в расплаве пузырьки газа с радиусом меньше критического не могут расширяться и производить эффект вспучивания. Если же поверхностное натяжение будет уменьшено, то эти пузырьки начнут быстро увеличиваться в размерах, которые превысят критический радиус и окажутся эффективными для вспучивания. На

образование пузырьков газа во вспучивающихся массах существенное влияние оказывают фазовый состав среды и смачиваемость кристалликов графита. Известно, что внутри гомогенных жидкостей пузырьки газа не образуются. Содержащиеся в них газы растворяются или полностью удаляются в процессе нагревания. Чтобы при бесконечно малом радиусе в момент зарождения мог образоваться пузырек газа, начальное его давление должно быть бесконечно большим. Поэтому в расплавах газы скапливаются и задерживаются только в закрытых порах или на поверхности частиц твердых фаз, каковыми могут быть, например, гидрофобные частицы графита. Чем слабее эти частицы смачиваются, тем лучше будут условия для образования и накопления пузырьков. При совершенной смачиваемости твердых частиц расплавом размер пор сокращается и активными окажутся лишь те из них, радиус которых выше критического.

Специальными экспериментами В.Т. Титовская установила, что у вспученных гранул керамзита поры минимального размера имели радиус  $1 \cdot 10^{-7}$  м. Можно допустить, что пузырьки меньшего размера «захлопнулись», а большего – увеличились под влиянием дополнительного давления. Диаметр пузырька ( $d = 1 \cdot 10^{-7}$  м = 0,1 мкм) можно принять за минимально возможный (критический). Тогда критическое давление газов в пузырьке  $d = 1 \cdot 10^{-7}$  м по формуле (4.34) будет равно

$$P_{кр} = 101\,325 + 2 \cdot 0,375 / 1 \cdot 10^{-7} = 7\,601\,325 \text{ Па.}$$

Это давление примерно в семь раз больше атмосферного. По данным Титовской, в керамзите объем пор с критическим радиусом составляет 0,5-3,0 %. Как было показано выше, желательно, чтобы наибольший диаметр пор у гранул пористого заполнителя не превышал 1 мм ( $r = 0,5$  мм). Давление газов в порах диаметром 1 мм равно

$$P_{кр} = 101\,325 + 2 \cdot 0,375 / 0,5 \cdot 10^{-3} = 102\,825 \text{ Па,}$$

т.е. оно не очень отличается от атмосферного.

Среднее расчетное давление газов в порах в момент вспучивания составляет примерно  $550\,000 \div 650\,000$  Па (5,5-6,5 ат). После охлаждения гранул давление в порах уменьшится, и, считая, что размер пор не изменяется, согласно закону Шарля, при температуре 25 °С оно будет равно

$$P_{298} = P_{1473} \cdot (T_{298} / T_{1473}) = 600\,000 \cdot (298 / 1473) = 121\,385 \text{ Па,}$$

где  $P_{298}$  и  $P_{1473}$  – давление газов, соответственно, при температурах 298К (25 °С) и 1473К (1200 °С);

$T_{298}$  и  $T_{1473}$  – температура, соответственно, после охлаждения гранулы и в момент ее вспучивания, К.

Это давление превышает атмосферное (при нормальных условиях) в  $121385/102325 \approx 1,2$  раза.

Наши опыты подтверждают, что гранулы керамзита и других пористых заполнителей находятся в напряженном состоянии. Видимо, главная причина этого явления – остаточное давление газов внутри пор. Безусловно, часть газов растворяется в расплаве, часть подвержена диссипации, и остаточное давление в порах затвердевших гранул (в керамзите) может быть меньше расчетных, однако и по расчетам оно не очень высокое.

Количественную оценку процессов, происходящих в гранулах керамзита при вспучивании, попытался дать Я.Н.Черняк.

Согласно его взглядам, работа по расширению объема газов в замкнутых ячейках гранулы равна

$$W = p(dV/d\tau) = 4\pi r^2 p(dr/d\tau).$$

Эта работа затрачивается на образование свободной поверхности и на сопротивление сил внутреннего трения:

$$dW = dW_\sigma + dW_\eta.$$

По Я.И.Френкелю,

$$dW_\sigma = -8\pi r\sigma(d_2/d\tau).$$

Здесь  $P$ ;  $V$ ;  $r$  – соответственно, давление газов в элементарном пузырьке (ЭП), объем ЭП, радиус ЭП;

$\tau$  – время процесса порообразования;

$\sigma$  и  $\eta$  – поверхностное натяжение и вязкость расплава, соответственно.

Подставляя значения  $dW_\sigma$  и  $dW_\eta$  из приведенных выражений в (4.38), после преобразований Я.Н.Черняк получил следующее дифференциальное уравнение, выражающее кинетику роста газового пузырька во времени:

$$dr/d\tau = 3Pd\tau/8\eta. \quad (4.39)$$

Проинтегрируем уравнение и подставим в него значения  $P = 101363$  Па и  $\eta = 10^7$  Па·с, которые отвечают условиям вспучивания гранул при оптимальных условиях. Получим

$$\tau = 440 \ln(r_1/r_2), \quad (4.40)$$

где  $r_1$  и  $r_2$  – начальное и конечное значение радиуса поры, м.

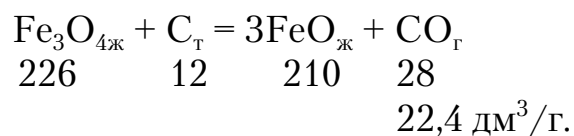
Уравнение (4.40) выражает кинетику вспучивания пузырька, находящегося в расплаве при изотермических условиях. Вычислим время вспучивания гранулы при увеличении радиуса пузырька в 2 раза. Оно составляет 77 с. При увеличении радиуса пузырька в 3 раза – 120 с. Эти

величины практически совпадают с экспериментальными значениями времени вспучивания гранулы размером 10 мм при изотермическом нагреве. Поэтому можно признать, что уравнение (4.39) в целом удовлетворительно описывает кинетику вспучивания в изотермических условиях гранулы, состоящей из гомогенного алюмосиликатного расплава. Свои коррективы в этот процесс вносят различного рода включения: кристаллические новообразования, остатки твердых включений первичных минералов (кварц, некоторые полевые шпаты).

Подытоживая изложенное, можно резюмировать следующее:

- основными источниками газов, участвующих во вспучивании пористых заполнителей типа керамзита, являются реакции взаимодействия графита с ионами железа и серы, входящими в состав алюмосиликатного расплава.

- $\text{Fe}_3\text{O}_{4\text{ж}}$  и  $\text{FeO}_{\text{ж}}$  входят в силикатный расплав в виде катионов, связь которых с кислородом носит гетерополярный характер. Величина энергии этой связи существенно ниже ковалентной связи катионов  $\text{Si}^{4+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  с кислородом. Если принять, что единственным источником образования газов являются реакции (4.27), можно рассчитать начальное количество углерода и оксида железа, потребное для вспучивания гранулы, например, шлакозита:



Во втором ряду приведены молярные массы, а в третьем – молярный объем  $2\text{CO}_2$ , который, собственно, и производит работу вспучивания.

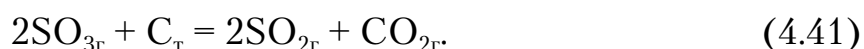
Плотность расплава примем равной  $2,5 \text{ г/см}^3$ , а плотность вспученной гранулы шлакозита  $\rho_{\text{ш}} = 0,333 \text{ г/см}^3$ . Пористость такой гранулы равна  $\Pi = 87,7 \%$ . Гранула шлакозита диаметром 2 см имеет объем  $V_{\text{гр}} = 4,19 \text{ см}^3$ , массу  $m_{\text{гр}} = 1,4 \text{ г}$ , объем пор  $V_{\text{пор}} = 3,67 \text{ см}^3$ .

Примем, что после спекания объем пор в грануле равен нулю, тогда потребное количество газа для вспучивания равно  $3,67 \cdot 1,2 = 4,41 \text{ см}^3$ . Отсюда нетрудно подсчитать количество углерода и оксидов железа, необходимое для получения пористого заполнителя марки 250:  $\text{C} = 0,002 \text{ г}$ , или  $0,14 \%$ ;  $\text{Fe}_3\text{O}_4 = 0,041 \text{ г}$ , или  $3 \%$ .

Безусловно, часть газов удаляется из гранул, особенно в период, предшествующий спеканию зерен в гранулах. Кроме того, часть зерен углерода, особенно переосажденного – сажистого, адсорбируется на стенках пор и не удаляется даже при очень высоких температурах. Эту часть сажистого углерода можно вычислить. Для среднего размера поры в грануле, равного 1 мм, и удельной поверхности сажистого

углерода  $S_y = 100000 \text{ см}^2/\text{г}$  при условии, что зерна графита располагаются на поверхности поры в один ряд, количество графита в грануле равно 0,12 % от массы гранулы. Если размер зерен графита больше размера частиц технической сажи, то количество остаточного углерода будет бóльшим. По нашим данным, совпадающим с результатами экспериментов С.П. Онацкого и В.В. Еременко, содержание остаточного углерода в гранулах керамзита составляет 0,2-0,3 %.

Наряду с реакциями взаимодействия углерода с оксидами железа во вспучивании участвуют газы от реакций взаимодействия графита с оксидами серы, растворенными в алюмосиликатном сырье. Схема реакции взаимодействия оксида серы с графитом, согласно Ф. Шилу, выглядит следующим образом:



Термодинамическая вероятность этой реакции велика на всем рассматриваемом температурном интервале. Поскольку растворимость  $\text{SO}_{2г}$  существенно ниже растворимости  $\text{SO}_{3г}$ , эти газы наряду с  $\text{CO}_2$  участвуют во вспучивании гранул.

#### Механизм вспучивания шлакового расплава

Огненно-жидкий шлаковый расплав является микрогетерогенной структурированной жидкостью, вязкой, но довольно текучей при высоких температурах. Процесс вспучивания шлаковых расплавов протекает в три стадии: возникновение в шлаковом расплаве зародышей газовых пузырьков, их рост и, наконец, фиксация их размеров и положения при кристаллизации шлака.

Элементарная капля расплавленного шлака может начать вспучиваться только в том случае, если внутри нее будут выделяться газообразные продукты, способные создать избыточное давление по сравнению с давлением среды, окружающей рассматриваемую каплю расплава. При этом одним из решающих моментов при вспучивании охлаждаемых расплавов является процесс образования газовых пузырьков. Условием, повышающим вероятность образования пузырька, является гетерогенизация расплава, т.е. возникновение поверхностей раздела фаз, которое осуществляется в результате кристаллизации расплава. Получение пористой структуры возможно при условии, что расплав во всей массе охвачен газоотделением.

*Роль зародышевых центров при образовании пузырьков газов могут выполнять грани растущих кристалликов.*



Кроме гетерогенизации расплава, выделение растворенных в нем газов может также наблюдаться при наличии в шлаках взвешенных трудноплавких примесей.

Для получения мелкопористой структуры необходимо быстро охлаждать расплав до тех областей температуры, при которых превалирует процесс образования многочисленных мелких кристаллических агрегатов при малой скорости линейного роста кристаллов.

Таковыми примесями могут быть, например, частицы кокса (точнее графита), которые в расплаве не растворяются и не расплавляются (так как температура расплава для этого недостаточна). Эти частицы могут служить центрами образования пузырьков. Зародыши пузырьков могут появляться и на других искусственно введенных затравках.

Фиксация размеров и положения пузырьков происходит при «затвердении» расплава. При охлаждении в спокойном слое «затвердевание» начинается с поверхности. Образующаяся на поверхности кора является термоизолятором, сохраняющим в течение длительного времени высокую температуру середины слоя. При охлаждении капли воды проникают в толщу расплава. Непрерывный поток брызг воды, проникающий в расплав шлака, быстро охлаждает его во всей толще. При производстве шлаковой пемзы методом диспергирования расплав охлаждается при полете капель, и пемза получается мелкопористой.

Попов Н.А. и Владимирова Л.А. выдвинули и развили соображения об образовании шлаковой пемзы в бассейновых установках и устранении главного недостатка в пемзе – наличие открытых сообщающихся пор – путем введения в расплав тонко измельченных глин. Владимирова Л.А. в своих опытах исходила из следующих общих предпосылок. Шлаковый расплав находится в доменной печи под повышенным давлением, в момент выпуска расплава давление резко падает, растворимость газов уменьшается, и они начинают бурно выделяться. К бассейну расплав поступает, обедненный газовой фазой и содержащий в соответствии с температурой молекулярно растворенные газы и мельчайшие газовые пузырьки. Чтобы растворенные газы выделились из расплава в виде пузырьков, необходимо преодолеть энергетический барьер (силу поверхностного натяжения расплава), препятствующий созданию новой поверхности раздела фаз «газ-расплав». При введении в расплав воды в нем создаются зародыши в виде пузырьков пара. Газовые пузырьки, выделяясь из расплава у поверхностей раздела фаз «пар-жидкость», диффундируют к пузырькам водяного пара и сливаются с ними. В результате объем пузырьков увеличивается. Пузырьки газа могут выделяться и на других возникающих в расплаве поверхностях раздела фаз «кристаллы-расплав». Так как оптимальная темпе-

ратура для образования центров кристаллизации в расплаве лежит ниже оптимальной температуры для роста кристаллов, то немногочисленные в начальный момент зародыши кристаллизации быстро увеличиваются по числу. К моменту понижения температуры до оптимальной для создания многочисленных центров кристаллизации вязкость расплава настолько велика, что новые центры больше не возникают, а выросшие кристаллы покрываются стекловидной фазой. Так как газы не входят в кристаллическую решетку, то в периоды кристаллизации они выделяются у поверхности растущих кристаллов, а нарастающая вязкость удерживает образующиеся газовые пузырьки от движения к поверхности расплава.

Помимо полезной роли, которую выполняет вода, понижая температуру расплава и придавая материалу пористое строение, она играет и вредную роль в процессе вспучивания, создавая сообщающиеся поры – капилляры.

Избыточное давление газов совершает работу вспучивания. Если это давление будет уравниваться силами поверхностного натяжения и вязкого трения, то процесс вспучивания вообще не произойдет или приостановится, если он до этого протекал. При температуре выпуска шлаковых расплавов из летки печи, например, доменной (1400-1500 °С) поверхностное натяжение и силы вязкого трения относительно малы. Поэтому образующиеся газовые пузырьки легко прорывают оболочку капли и покидают ее, преодолевая тем самым энергетический барьер на поверхности раздела «расплав-газ». Для того чтобы газовый пузырек не покинул каплю расплава и зафиксировался в ней в виде элементарной поры, нужно каплю в момент образования в ней газового пузырька охладить до такой степени, чтобы сопротивление вязкого трения уравнивало внутреннее давление, созданное газовым пузырьком. Таким образом, сочетание внутреннего газовыделения в расплаве с одновременным его охлаждением обеспечивает появление в нем газовых пузырьков и фиксацию их в виде пор в шлаковом заполнителе.

На свойства шлакового расплава (вязкость и поверхностное натяжение) и свойства шлаковой пемзы значительное влияние оказывают химический и минералогический составы шлаковых расплавов. Так, CaO понижает температуру начала кристаллизации, а MgO повышает ее, что обусловлено возрастанием в шлаках количества минерала монтichelлита, имеющего относительно высокую температуру плавления (1500 °С). В то же время MgO, а также сера и фосфор понижают вязкость шлаковых расплавов и облегчают процесс их поризации.

Следует заметить, что вязкость шлакового расплава должна иметь определенные пределы: как чрезмерно большая, так и слишком малая вязкость расплава оказывают отрицательное действие на строительнотехнические свойства шлаковых заполнителей. В первом случае создается значительное сопротивление для выделения вспучивающих расплавов газов, а во втором – газообразные продукты выделяются свободно (как из расплава промышленного стекла), не производя вспучивания; шлак застывает при этом в плотную стекловидную массу. Слишком малая вязкость – отрицательный фактор и с позиций газовыделения.

Важно, чтобы вязкость шлакового расплава изменялась при его охлаждении на относительно длинном рабочем температурном участке. Шлаковые расплавы с узким интервалом плавкости называют «короткими», а с широким – «длинными». Кислые шлаки являются длинными, а основные – короткими. Короткие шлаковые расплавы быстро переходят из жидкого в пиропластическое состояние, и затем быстро твердеют. В длинных шлаковых расплавах происходит плавный и постепенный переход из вязкотекучего в пиропластическое состояние, допускающее деформацию затвердевающего расплава без разрушения его структуры. Это и обуславливает лучшую вспучиваемость длинных шлаковых расплавов. Для наиболее глубокого и полного протекания процесса вспучивания очень важно, чтобы максимально был сближен интервал пиропластического состояния расплава с периодом интенсивного газовыделения в нем.

#### Механизм вспучивания продуктов дробления горных пород

**Вспученный вермикулит.** Процесс формирования пористой структуры вермикулита при термической его обработке наиболее подробно изучен Б.С. Бобровым и М.Б. Эпельбаумом. Ими же определены оптимальные температурные интервалы обжига, которые составляют 300-800 °С для вермикулита и 800-1000 °С для гидрофлогопитов. Установлено, что при вспучивании в вермикулите формируются сообщающиеся поры и что этот процесс необратим (т.е. вспученный материал при охлаждении не сжимается). При нагревании до 800-900 °С листочки вспученного вермикулита сохраняют гибкость, при дальнейшем нагреве кристаллическая решетка вермикулита разрушается, что изменяет свойства вспученного заполнителя – он становится хрупким. Гидрофлогопиты (особенно малогидратированные) при нагревании также вспучиваются, но благодаря формированию преимущественно изолированных пор. Поэтому в ходе охлаждения, сопровождающегося уменьшением объема газообразных продуктов в

порах, наблюдается усадка заполнителя в направлении, перпендикулярном плоскостям срастания листочков гидрослюды. Величина усадки может достигать 40 % расширения при максимальной температуре вспучивания. В связи с более поздней аморфизацией флогопитовых пакетов листочки вспученной гидрослюды сохраняют гибкость и прочность до более высоких температур (1050-1100 °С).

В результате вспучивания объем зерен увеличился в 6-9 раз.

Во вспученных частицах преобладают сообщающиеся поры. Они имеют неправильную линзовидную форму, вытянутую по слоистости (рис. 4.3, а), и размеры от десятков до сотен микронов в поперечнике. Перегородки между порами представлены изогнутыми пластинками толщиной 5-25 мкм.

При увеличении температуры обжига до 900 °С фазовый состав и структура материала практически не изменяются. При 1000 °С относительно толстые перегородки заметно расщепляются на более тонкие (рис. 4.3, б), за счет чего снижается средний размер пор, но размеры вспученных частиц не изменяются или увеличиваются не более чем на 10 %. Заметно повышается хрупкость, поскольку в результате твердофазовых реакций в аморфизованных пакетах с начальной вермикулитовой структурой возникают силикаты магния (форстерит и энстатит), гематит и шпинель. Во флогопитовых пакетах полностью сохраняется исходная кристаллическая решетка.

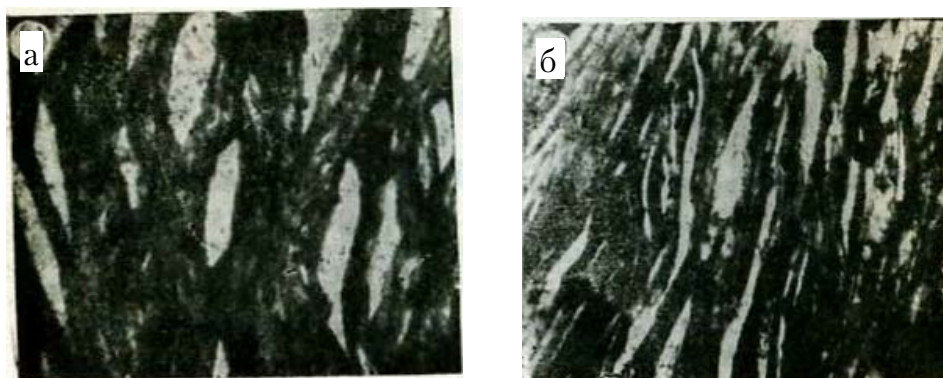


Рис. 4.3. Структура гидрофлогопита, вспученного при температуре 800 °С (а) и 1000°С (б)

Обжиг гидрофлогопита при 1100 °С способствует развитию твердофазовых реакций, в результате которых несколько увеличивается содержание форстерита, энстатита и шпинели. Количество гематита уменьшается благодаря связыванию в магнезиоферрит. При этой температуре начинается аморфизация кристаллической решетки в пакетах с первичной структурой флогопита, которая завершается при 1200 °С. За счет флогопита образуется лейцит, увеличивается содержа-

ние шпинелей и силикатов магния. В интервале 1100-1200 °С пластинки обожженного материала полностью теряют упругость и становятся очень хрупкими.

В результате вспучивания ковдорского гидрофлогопита в промышленных условиях при оптимальной температуре 800-1000 °С получают наполнитель насыпной плотностью от 120 до 200 кг/м<sup>3</sup>.

**Вспученный перлит.** В качестве основного промышленного сырья в России используют собственно перлиты – вулканические водосодержащие стекла, обладающие характерной концентрически-скорлуповатой текстурой и содержащие 2-6 % воды. Ценным сырьем являются также обсидианы – массивные вулканические стекла, почти не содержащие воды (менее 1 %). Меньший интерес представляют витрофиры – вулканические стекловатые породы, содержащие кристаллические вкрапленники; они значительно хуже вспучиваются и дают неоднородный наполнитель большого объемного веса. Относительно мало изучены и пока еще не используются измененные перлитовые породы, стекло которых подверглось более или менее сильной гидротермальной переработке в минералы групп цеолитов и монтмориллонита.

Технология вспучивания вулканических стекол определяется их составом. При вспучивании сильно гидратированных стекол необходима термическая подготовка дробленой породы при 400-500 °С для удаления большей части воды. Если избыточную воду не удалить, то бурное выделение паров во время обжига разрушит частицы стекла. Если же перлит обезвожен до остаточного содержания воды 1-3 %, то процесс вспучивания проходит нормально с формированием высокопористого наполнителя. Обсидианы и слабо гидратированные разновидности перлитов (до 3 % воды) можно обжигать без предварительной термоподготовки.

Структурообразование при вспучивании слабогидратированных вулканических стекол изучено на примере коричневого обсидиана Фонтанского месторождения. Зерна обсидиана размером 4-5 мм помещали в предварительно нагретую печь и выдерживали в ней в течение 2-3 мин при температуре от 800 до 1200 °С, вспученные зерна исследовали в шлифах.

Обжиг при 800-900 °С не приводит к заметным изменениям обсидиана. В нем сохраняются вытянутые линзовидные поры. При 1000 °С стекло обесцвечивается и начинает размягчаться, о чем свидетельствуют укрупнение первоначальных пор и появление многочисленных мелких пузырьков в массе стекла. Однако микролиты еще сохраняются. При 1050 °С фиксируется заметное увеличение размера обжигаемых образцов. Под микроскопом видна пористая структура с

преобладанием мелких круглых пор диаметром 0,05-0,15 мм, разделенных перегородками из прозрачного бесцветного стекла (рис. 4.4, а). При увеличении температуры до 1100-1150 °С размер пор растет (рис. 4.4, б), а при 1200 °С вязкость расплава снижается настолько, что он теряет газодерживающую способность. В результате поры объединяются, образуя неправильные крупные каверны.

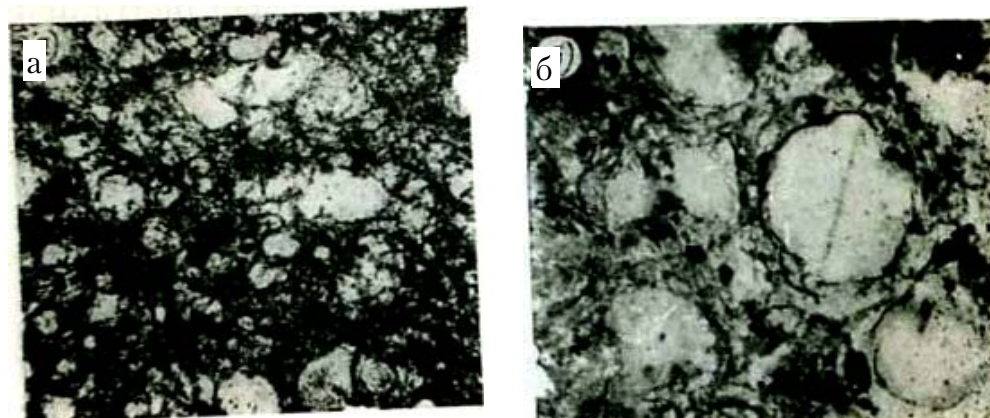


Рис. 4.4. Микроструктура обсидиана, вспученного при температуре 1050 °С (а) и 1150 °С (б)

Процесс вспучивания сильногидратированных вулканических стекол при скоростном обжиге изучен Н.С. Мануйловой на примере перлитов Богопольского и Мухор-Талинского месторождений. Материал обжигали как скоростным методом после термоподготовки при 350-500 °С в течение 10 минут, так и медленным без термоподготовки.

При медленном обжиге богопольского перлита до 500 °С его структура заметно не изменяется. При 600 °С фиксируется растрескивание породы, в перлитовых ячейках наблюдается зарождение газовых пузырьков. При 800 °С начинается оплавление перлитового стекла. В центрах перлитовых ячеек отчетливо наблюдаются мелкие круглые поры. Такой же характер пористости, но с большим размером пор типичен для образца, обожженного при 900 °С.

При повышении температуры до 1000 °С объем зерен значительно увеличивается. Основная часть стекла размягчается и превращается в пиропластический расплав, вспучивающийся газовой фазой, находящейся внутри пор под избыточным давлением. Крупные поры приурочены к центрам перлитовых ячеек (см. рис. 4.4, б), мелкие заключены в перегородках. Кристаллиты полностью растворяются в расплаве, более крупные вкрапленники слегка оплавляются. При дальнейшем повышении температуры медленного обжига объем частиц растет, благодаря значительному увеличению количества и размера пор. Начиная с 1250 °С, быстро укрупняются поры за счет прорыва перегородок газами.

При скоростном обжиге зерен перлита после термоподготовки при 350-500 °С трещины, являющиеся путями выхода вспучивающих газов в печную среду, развиваются меньше. Поэтому большая часть оставшейся после термоподготовки воды (2-2,5 %) усваивается расплавом и последний раньше приобретает оптимальную вязкость (в пределах  $10^5$ - $10^6$  Па·с), необходимую для нормального вспучивания перлита. Появление пор отмечено в образцах, обожженных при 800 °С. При 900 °С количество пор существенно возрастает, а после 1000 °С флюидально-перлитовая текстура породы разрушается, и порода превращается в равномерную пористую массу со средним размером пор от 500 до 100 мкм. При температурах обжига 1100 и 1200 °С средний размер пор увеличивается соответственно до 0,25 и 0,6 мм.

Поведение при скоростном обжиге вулканических стекол, подвергшихся действию горячих минерализованных подземных вод, изучено Б.Н. Виноградовым и Н.И. Сергеевым. Объектом исследования служил измененный Мухор-Талинский перлит, в котором наряду с вулканическим стеклом присутствовали минерал морденит (из группы цеолитов) и монтмориллонит. Скрытокристаллические выделения морденита замещают вулканическое стекло.

Образцы измененного перлита обжигали при температурах от 350 до 1200 °С в течение 2-15 мин, после чего изучали в прозрачных шлифах и иммерсионных препаратах. При термической подготовке (350 °С) из породы удаляется большая часть воды. При этом кристаллическая решетка гидратных фаз не изменяется. На рентгенограмме сохраняются все линии преобладающего морденита, а также линии ортоклаза и кристобалита. За счет удаления поверхностной и межслойной воды несколько улучшается степень скристаллизованности монтмориллонита.

Характерно, что при хранении образцов на воздухе начальное содержание воды почти полностью восстанавливается за счет регидратации морденита и монтмориллонита. Перлитовое же стекло, судя по данным Н.С. Мануйловой, не регидратируется.

Обжиг породы при 500-700 °С также не меняет ее состав. Полностью сохраняется обезвоженный морденит с неискаженной кристаллической решеткой, ортоклаз и кристобалит. Под микроскопом видно, что монтмориллонит сохраняет анизотропность и, следовательно, неискаженную кристаллическую решетку.

Обжиг при 900 °С даже в течение короткого времени (3 мин) значительно ослабляет линии морденита на рентгенограмме. В образцах длительного обжига при 900 °С цеолитизированная масса становится почти прозрачной. Таким образом, аморфизация морденита начинается

несколько раньше, чем монтмориллонита. В результате кратковременного обжига при 1000 °С (2 мин) порода значительно аморфизируется.

На рентгенограмме сохраняются линии кристобалита и ортоклаза, а также ослабленные реликтовые линии морденита. Увеличение продолжительности выдержки приводит к полной аморфизации морденита и частичной – монтмориллонита. Последний в наиболее крупных агрегатах сохраняет слабое двупреломление. Длительный обжиг при 1000 °С (15 мин) обуславливает начало плавления и вспучивания породы.

Под микроскопом видно (рис. 4.5), что газовые пузырьки (черные круглые) появляются в участках, занятых дегидратированным морденитом и вулканическим стеклом. Агрегаты же монтмориллонита спекаются и лишь частично оплавляются с поверхности. Это, вероятно, является следствием пониженного содержания плавней в составе монтмориллонита.

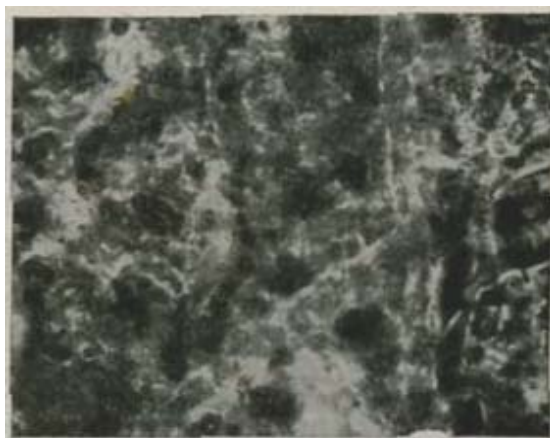


Рис. 4.5. Микроструктура вспученного перлита

При 1100 °С наблюдается интенсивное вспучивание, но опять-таки только в участках неизменного и цеолитизированного стекла. Монтмориллонит сохраняется в виде спекшихся оплавленных агрегатов. Наконец, при максимальной температуре (1200 °С) все кристаллические фазы полностью плавятся и пиропластический расплав вспучивается. Результаты исследований показали, что измененные перлиты М-Т вспучиваются главным образом за счет вулканического стекла и цеолитизированных участков. Монтмориллонит же активного участия не принимает. Оптимальные условия вспучивания – термоподготовка при 700-800 °С в течение 5-8 мин и скоростной обжиг при 1200 °С в течение 1-2 мин. Получается перлитовый песок насыпной с плотностью 300-500 кг/м<sup>3</sup> и щебень – 450-600 кг/м<sup>3</sup>.



## Механизм образования пористой структуры при спекании сырьевых материалов

Спеканием сырьевых материалов получают аглопорит – искусственный пористый наполнитель, получаемый обжигом на агломерационных решетках при продувании воздуха через слой предварительно сгранулированной сырьевой шихты. В качестве исходных материалов могут применяться природные горные породы и отходы промышленности, преимущественно топливосодержащие.

**Спекание глинистого сырья.** При получении аглопорита в качестве сырья используют, главным образом, глинистые породы, как добываемые специально, так и являющиеся отходом многих технологических процессов (добыча и обогащение угля, обогащение руд и др.). Исходные глинистые породы могут быть пластичными, уплотненными (глинистые сланцы, аргиллиты, алевролиты), а также претерпевшими термическую обработку в недрах (глиежи) или терриконах (горелые шахтные породы).

**Спекание монтмориллоновой глины.** При скоростном обжиге и спекании температурный интервал удаления свободной и межслойной воды монтмориллонита сильно растягивается – до 300-400 °С. Процесс удаления конституционной воды также протекает с некоторым запозданием. К моменту достижения обжигаемой гранулой температуры 800 °С теряется не более 70-80 % конституционной воды. Остальное количество воды освобождается в интервале 800-1000 °С. Разрушение кристаллической структуры монтмориллонита совпадает с завершением его дегидратации.

При температуре 900 °С тонкодисперсный монтмориллонит аморфизуется. Полная аморфизация монтмориллонита достигается в условиях скоростного обжига при температуре 1000 °С за 5 мин в восстановительной среде и за 10 мин в окислительной среде. Одновременно начинается плавление аморфизованного глинистого вещества с появлением в последнем мелких пузырьков газовой фазы. При повышении температуры скоростного обжига до 1100 °С аморфизованное глинистое вещество полностью переходит в расплав, и гранулы интенсивно вспучиваются. При этом возникает ячеистая структура с круглыми изолированными порами и разделяющими их тонкими перегородками.

При дальнейшем увеличении температуры обжига заметно снижается вязкость расплава и соответственно уменьшается газодерживающая способность. Наблюдаются разрывы и сплавление перегородок между отдельными ячейками, формируются крупные соединяющиеся между собой поры. Все это существенно изменяет общий характер

структуры: при 1200-1300 °С пористость уменьшается, а объемный вес продукта спекания повышается.

При скоростной термической обработке искусственной смеси из 50 % монтмориллонита и 50 % кварцевого песка в интервале температур 20-1000 °С образуются те же продукты, что и в грануле из чистого монтмориллонита. Начиная с температуры 1100°С, фазовые превращения в искусственной суглинке отстают от соответствующих превращений в чистом монтмориллоните почти на 100°. Присутствие кварцевых частиц, обладающих довольно высокой удельной поверхностью, существенно замедляет процесс плавления аморфизованного глинистого вещества, завершающийся в такой шихте только при 1200 °С, и повышает температуру оптимального структурообразования до 1200-1300 °С.

Таким образом, спекание пластичных глинистых пород, способных к более или менее интенсивному вспучиванию, крайне затруднено, и поэтому оно нерационально. Вспученный пиропластический расплав закрывает каналы прососа воздуха через спекаемый слой и прекращает процесс агломерации. Пластичные глинистые породы не рекомендуется использовать в чистом виде – в них необходимо вводить отошающую добавку в виде супесей, песков, топливной золы или топливных шлаков.

**Спекание иллитовых (гидрослюдистых) глин.** При скоростном нагреве гранул из чистой глины в интервале 20-800 °С удаляется основная часть воды. Обжиг при 800 °С в течение 10 мин приводит к завершению дегидратации и полной аморфизации тонкодисперсной составляющей. Более крупные листочки гидрослюды, в основном мало-железистые, сохраняют частичную упорядоченность кристаллического строения до температуры 1100 °С.

Плавление аморфизованного глинистого вещества в восстановительной среде начинается при температуре 1100°С. Окислительная среда задерживает плавление примерно на 100°.

Первоначально расплав появляется в местах нахождения железистых гидрослюды, затем жидкая фаза распространяется в соседние участки, обогащенные мало-железистыми гидрослюдами. При 1200 °С в участках восстановительной среды возникают пузырьки газовой фазы, и расплав частично вспучивается, заметно меньше, чем монтмориллоновая глина. Скоростной обжиг гранул при температурах 1300-1400 °С сопровождается снижением вязкости расплава и прорывом газовой фазы, в результате чего наблюдается уменьшение пористости при росте размеров пор и сплавление продуктов обжига.

Введение в глину 50 % кварца также вызывает повышение температуры полного плавления глинистого вещества на 50-100 °С, в связи с чем оптимальная температура спекания искусственного суглинка увеличивается до 1300-1400 °С. Шихта сплавляется при 1500 °С.

**Спекание каолиновых глин.** В условиях скоростного обжига каолиновая глина дегидратируется наиболее быстро. Чешуйки каолинита полностью обезвоживаются уже при 800 °С. Одновременно они аморфизуются и теряют анизотропность. Завершается аморфизация глинистых минералов при 900 °С, после чего они медленно спекаются.

Плавление собственного аморфизованного глинистого вещества начинается при 1500 °С. Однако, появление жидкой фазы, обусловленное образованием легкоплавких эвтектик на границах примесей и включений, фиксируется при значительно более ранних температурах. Железистые включения (гидрослюды, гидроокислы железа) в восстановительной среде способствуют появлению расплава, начиная с 1200 °С. При 1300 °С на границах зерен кварца возникают тонкие пленки жидкой фазы, плавятся полевые шпаты. Благодаря наличию примесей заметное плавление каолиновой глины начинается при 1400 °С.

Оптимальные условия спекания искусственного суглинка на основе каолиновой глины характеризуются температурой 1400-1500 °С, обеспечивающей переход в сильно муллитизированное стекло полевых шпатов, большей части глинистого вещества и поверхностной зоны кристаллов кварца (при глубине растворения 1 и 3 мм). В этих условиях формируется сравнительно плотная мелкопористая структура продукта спекания, имеющего плотность 1-1,3 г/см<sup>3</sup> и высокие технические качества – прочность и огнеупорность, обусловленные преобладанием муллитизированного стекла.

Создание пористой структуры аглопорита при спекании песчано-глинистых пород включает несколько последовательных этапов. Первоначально при удалении свободной, межпакетной и конституционной воды глинистых минералов образуются неправильные мелкие сообщающиеся поры. Появление расплава сопровождается разьединением пор, изменением их размеров. По мере снижения вязкости расплава наблюдается последовательное укрупнение пор, обусловленное как явлениями частичного вспучивания, так и объединением мелких пор в результате прорыва недостаточно плотных и вязких перегородок газовой фазой. Одновременно за счет разрыва и сплавления указанных перегородок формируются толстые стенки крупных пор и каверн. При развитии указанного процесса аглопорит характеризуется крупнопористой структурой с преобладанием сообщающихся пор и каверн.

Промышленный аглопорит имеет неоднородную структуру, в нем чередуются участки с равномерной пористостью, малопористые и кавернозные участки. При дроблении аглопорита коржи разрушаются по кавернам и крупным порам. Поэтому при уменьшении размера зерен готового заполнителя пористость снижается, а объемный вес возрастает. В связи с этим оптимальная структура аглопорита характеризуется преобладанием мелких (до 1 мм) изолированных пор, окаймленных тонкими сплошными перегородками. Температурный интервал формирования оптимальной мелкопористой структуры аглопорита не превышает 150-300 °С. Поскольку для создания такой структуры необходимо максимальное количество жидкой фазы умеренной вязкости (не ниже  $10^6$  Па·с), температура начала структурообразования совпадает с температурой плавления основной части глинистого вещества.

**Спекание пылевидных зол ТЭС.** Золой можно использовать в качестве отошающей добавки к пластичным глинам при получении аглопоритового щебня по обычной технологии и в качестве тугоплавкой опудривающей добавки при производстве гравиеподобного аглопорита из песчано-глинистых пород. При этом закономерности формирования пористой структуры остаются такими же, как при изготовлении аглопорита спеканием песчано-глинистых пород. Однако указанные направления утилизации пылевидных топливных зол не обеспечивают переработки этих массовых промышленных отходов в достаточно большом масштабе.

Значительно перспективнее использовать золы ТЭС для получения *аглопоритового зольного гравия*. Технология получения аглопоритового зольного гравия разработана С.Г. Васильковым и М.П. Элинзоном. Спекание гранул, приготовленных из чистых пылевидных топливных зол, без добавок или с небольшим их количеством, ведут на агломерационных машинах. Исходные золы домалывают до удельной поверхности  $4000 \text{ см}^2/\text{г}$ , смешивают с углем (8 %) и гранулируют в тарельчатом грануляторе без добавок и с добавками с.с.б. (2 %), легкоплавкой глины (3-5 %) или жидкого стекла (2 %). Гранулы высушивают и обжигают на агломерационной машине. Максимальная температура обжига зависит от плавкости зольной шихты, которую подбирают специальными лабораторными испытаниями.

При этой температуре в вязкий алюмосиликатный расплав переходит большинство (50-70 %) частиц золы. За этот счет обеспечивается формирование плотных перегородок между порами, которые становятся в основном изолированными. Аглопоритовый гравий имеет относительно правильные поры с преобладающим размером 0,06-0,1 мм, разделенные плотными тонкими перегородками. Такая структура

является оптимальной. В последующем, при повышении температуры спекания до 1400-1450 °С, микроструктура несколько ухудшается из-за увеличения размеров пор.

Использование при грануляции вместо воды водного раствора с.с.б. (2 % от массы золы) позволяет уменьшить на 100-200 °С температуру начала контактного спекания золы. Основная масса золы быстро плавится и превращается в вязкий алюмосиликатный расплав. Это способствует разобщению пор, росту их размера и приобретению более правильной формы – формируется оптимальная микроструктура аглопоритового гравия с порами размером от 40 до 150 мкм, разделенными относительно тонкими (до 20 мкм) перегородками.

Аналогичный результат достигается при введении в шихту 5 % легкоплавкой глины в виде шликера или 2 % жидкого стекла.

Гранулы из золы без добавок, обожженные при минимальной температуре (900-1000 °С), имеют сравнительно малую прочность из-за недостаточного сцепления между частицами золы. Однако внутренние участки, находившиеся в условиях восстановительной среды, отличаются более высокой степенью спекания. В гранулах преобладает прозрачная или полупрозрачная стеклофаза, образовавшаяся при охлаждении силикатного расплава. Увеличение температуры спекания до 1100 °С способствует росту количества жидкой фазы в зоне восстановительной среды. Благодаря этому в гранулах начинается слияние мелких пор в крупные с уплотнением перегородок между ними. Возникают отдельные участки с крупнопористой структурой. В то же время микроструктура поверхностной окисленной зоны в интервале 1000-1100 °С практически не меняется.

Гранулы, обожженные при 1200 °С, характеризуются почти полным плавлением золы в участках восстановительной среды и формированием оптимальной высокопористой структуры аглопорита. Одновременно наблюдается интенсивная муллитизация, положительно влияющая на физико-механические свойства аглопорита. В поверхностной окисленной зоне при температуре 1200 °С сохраняется микропористая структура, образованная контактным спеканием шариков стекла и частиц тугоплавкого глинистого вещества.

Оптимальная структура аглопоритового гравия из зол ТЭС, характеризующаяся преобладанием мелких и средних изолированных пор, создается при его спекании в окислительной среде при 1200-1300 °С (для золы от пылевидного сжигания донецких углей и антрацитов, каменного угля Черемховского бассейна) и 1350-1450 °С (для золы от пылевидного сжигания бурого подмосковного угля). В восстановительной среде благодаря сильному флюсующему действию закиси

железа оптимальная структура возникает при более низких температурах – соответственно 1150 и 1250-1300 °С.

Введение при грануляции небольших добавок шликера из легкоплавких глин (а также жидкого стекла или с.с.б.) снижает температуру появления жидкой фазы в окислительной среде на 50-150 °С и в восстановительной среде на 60-100 °С. Благодаря этому оптимальная температура спекания шихты с такими добавками может быть принята для зол от сжигания донецких углей и антрацитов, черемховских углей – 1200-1150 °С, а подмосковных бурых углей – 1200-1300 °С.

Технология аглопоритового гравия из пылевидных зол отличается от технологии спекания песчано-глинистых пород на аглопоритовый щебень необходимостью предотвращения сплавления отдельных гранул в монолит. При этом процесс формирования гранул оптимальной структуры с высокопористой сердцевиной и плотной спекшейся оболочкой может быть обеспечен регулированием характера газовой фазы в разных зонах гранул. Путем создания (и поддержания в течение всего периода спекания) внутри гранулы восстановительной среды за счет неполного сгорания топлива можно обеспечить переход в расплав основной массы зольных частиц, и получить в процессе слияния пор (мелких сообщающихся в более крупные изолированные) оптимальную высокопористую микроструктуру центральной части гранулы. На периферии же гранул в зоне действия избытка просасываемого сквозь слой шихты воздуха сохраняется окислительная среда, способствующая спеканию мелких частиц золы в однородную мелкопористую массу, но препятствующая расплавлению поверхностного слоя. При соблюдении указанных условий гранулы приобретают оптимальную структуру: пористую в центре с плотной спекшейся поверхностной оболочкой. Для этого необходимо иметь достаточное (но не чрезмерное) количество топлива в центре гранул и избыток просасываемого воздуха против необходимого для поддержания горения топлива в шихте, что позволяет в течение всего периода спекания сохранять в межзерновом пространстве агломерируемого слоя окислительную среду.

Следует подчеркнуть, что сохранение окислительной среды в межзерновом пространстве при производстве аглопоритового гравия совершенно необходимо, так как в противном случае отдельные гранулы сплавляются в корж.

## 4.2. Свойства пористых заполнителей

### 4.2.1 Свойства зерен

**Прочность на сжатие и модуль упругости.** Физико-механические характеристики зерен природных пористых заполнителей большинство исследователей определяло на образцах, выпиленных из пористых каменных пород или из специально изготовленных или отобранных крупных заполнителей, из которых изготовляли образцы.

Отметим, что крупные зерна по своим свойствам существенно отличаются от средних и мелких, и это обстоятельство существенно усложняло наше исследование. Характеристики зерен в куске зависят от свойств исходного сырья и технологии производства. Так, плотность зерен керамзита в наших опытах изменялась от 600 до 1200 кг/м<sup>3</sup>.

И тем не менее определение основных прочностных и деформативных свойств пористых заполнителей испытанием отдельных зерен, размером от 5×5×5 см до 4×4×6 см, получило достаточно широкое применение в практике исследовательской работы многих ученых России и стран СНГ. Еще в 30-х годах прошлого столетия Н.А. Попов определил ряд характеристик керамзита на основе результатов испытаний значительного количества кубиков 5×5×5 см, выпиленных из керамзита, полученного в лабораторных условиях. При плотности образцов от 725 до 1025 кг/м<sup>3</sup>, пределы прочности при сжатии изменялись от 10 до 200 кгс/см<sup>2</sup>.

Отметим, что физико-механические характеристики, устанавливаемые на кубических или цилиндрических образцах размером 5 см и более, выпиленных из крупных зерен (кусков) пористых заполнителей, имеют условное значение. В отличие от плотных заполнителей плотность и прочность зерен пористых заполнителей существенно увеличиваются с уменьшением их размеров. С уменьшением размера зерен пористых заполнителей уменьшается также их водопоглощение.

Нами были проведены исследования свойств совокупности зерен разных заполнителей. Ниже в сжатой форме приводятся основные результаты этих исследований.

В опытах использовали пензенский, пачелмский, октябрьский и никольский керамзитовый гравий насыпной плотностью от 0,4 до 1,4 г/см<sup>3</sup>, а также термолит, полученный из опок Кижеватовского месторождения. При изучении деформаций зерен керамзита результаты опытов в значительной степени определяются методикой подготовки образца и проведения испытания. В наших исследованиях для изготовления опытных образцов использовали как реальные гранулы керамзита, по торцам которых выполняли или опорную площадку из цементного

раствора, или подшлифовку торцов, так и образцы-призмы правильной геометрической формы, которые получали путем обтачивания на наждачном круге керамзитовых гранул. При этом призмы имели размер грани основания от 8 до 15 мм с соотношением размера основания и высоты от 1/1,5 до 1/2,5.

Испытание образцов обоих видов производили с применением динамометров сжатия типа ДОСМ. Нагружение осуществляли ступенями в 0,1 ожидаемого предела прочности при сжатии. Деформации гранул замеряли с помощью прибора АИД-1М, для чего на подготовленные соответствующим образом поверхности образцов наклеивали тензометрические датчики в продольном и поперечном направлениях. При этом на образцах из реальных гранул целостность обжиговой корки не нарушали. На каждой ступени нагружения давали пятиминутную выдержку. Часть образцов была подвергнута циклическому воздействию нагрузки до уровня напряжения 0,6...0,85R. После пяти-шести циклов нагружения и разгрузки гранулы нагружали до разрушения. Несколько гранул находились под воздействием длительной нагрузки в специальных пружинных установках для изучения деформаций ползучести при осевом сжатии.

Для изучения взаимосвязи между механическими свойствами и плотностью зерен керамзита было подготовлено и испытано 115 образцов-призм и более 100 гранул. Статистическую обработку экспериментальных данных проводили методами регрессионного и корреляционного анализов. С позиций регрессионного анализа рассматриваемые зависимости адекватно описываются линейными уравнениями. Получили следующие уравнения регрессии между прочностью, модулем деформации, с одной стороны, и плотностью керамзита ( $\text{г/см}^3$ ), с другой:

– для образцов правильной геометрической формы

$$R_1 = 23,79\rho_k - 6,6; \quad (4.42)$$

$$E_1 = 12800\rho_k - 2400; \quad (4.43)$$

– для образцов из реальных гранул

$$R_2 = 7,45\rho_k + 2,63; \quad (4.44)$$

$$E_2 = 7464\rho_k - 1536. \quad (4.45)$$

Отметим, что удаление плотной корки гранул при изготовлении образцов-призм не приводило к уменьшению прочности и константы упругости керамзита. Более того, если образцы реальных гранул имели неровную, дефектную обжиговую оболочку, как это имело место в



наших опытах, то они показывали меньшие значения и прочности, и модуля упругости, что обусловлено, прежде всего, большей неоднородностью поля напряжений по сечению этих образцов при их испытании.

Отметим также, что при пятиминутной выдержке на этапах нагружения зерна керамзита, практически, не проявляли пластических деформаций, а при циклических испытаниях керамзита с разгрузкой после загрузки до уровня  $0,6...0,85R$  – коэффициенты упругости оказались равными 1. Столь высокая упругость является специфическим свойством керамзита и характеризует микроструктуру его скелета как структуру достаточно высокой степени совершенства.

Замеренная в опытах предельная сжимаемость при уровне  $\sigma/R=0,9...0,95$  составляла  $0,66...2,39$  мм/м, что согласуется с данными других исследователей. Предельная поперечная деформация расширения образцов-призм находилась в пределах от  $0,2$  до  $0,53$  мм/м. Коэффициент Пуассона керамзита исследуемых объемных масс составлял  $0,17...0,29$ . С увеличением плотности керамзита наблюдается тенденция роста величины названного коэффициента. Применение образцов-призм позволило вычислить дифференциальный коэффициент поперечной деформации  $\Delta\nu$  керамзитового заполнителя и изучить тем самым процесс микроразрушений его структуры на всем диапазоне нагружения.

На всем диапазоне напряжений вплоть до уровня  $\sigma/R=0,9$ , коэффициент  $\Delta\nu$  остается практически постоянным или незначительно отклоняется от первоначального значения. Подобный характер изменения  $\Delta\nu$  позволяет говорить о том, что при сжатии образцов правильной геометрической формы до напряжений  $0,9R$  происходит только уменьшение их объема. Причем, уменьшение объема сопровождается накоплением упругой энергии, так как даже при столь высоком уровне напряжений не было обнаружено в образцах границы прогрессирующего развития микротрещинообразований –  $R_{Tз}/R_{пр}$ .

Разрушение керамзита при осевом сжатии проводили на гранулах из Никольского керамзита с плотностью  $0,96...0,97$  г/см<sup>3</sup>. Деформации ползучести измеряли индикаторами часового типа с ценой деления  $0,002$  мм на базе, равной высоте образца  $22...27$  мм. Наблюдение за образцами вели в течение  $84...90$  суток. Через  $60...65$  суток наблюдалась стабилизация деформаций ползучести. Опыты показали, что при уровне загрузки  $0,37...0,54R$  деформация ползучести зерен керамзита составляла  $0,5...0,66$  мм/м. При этом наибольшие удельные относительные деформации ползучести находились в пределах от  $6,7$  до  $8,6 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/кгс. Из этих данных следует, что при длительном

действии нагрузки керамзитовый гравий обладает упруго-вязко-пластическими свойствами.

Значительные работы по определению механических характеристик природных пористых керамических материалов выполнены в Армянском институте строительных материалов под руководством М.З. Симонова и в Ростовском инженерно-строительном институте под руководством Р.Л. Маиляна.

По данным М.З. Симонова, туфы арктического типа с пределами прочности при сжатии от 5,4 до 22,2 МПа имеют модули упругости при сжатии, соответственно, от 2060 до 4550 кгс/см<sup>2</sup>. Значения модулей упругости постоянны при напряжениях в интервале от 0,2 до 0,7. Предельная сжимаемость колеблется от 1,8 до 4,5 мм/м. Коэффициент Пуассона равен 0,21.

Маиляном Р.Л. были определены упругие характеристики известняка-ракушечника на образцах размером 40×40×160 мм. Значения модулей упругости изменялись в пределах от 37800 до 15000 МПа.

Значения модулей упругости для керамзита, установленные Н.А. Поповым, на выпиленных призмах 7×7×21 см при плотности 845, 945 и 1075 кг/м<sup>3</sup>, равны соответственно 9000, 10000 и 14000 МПа.

Модуль упругости шлаковой пемзы, установленный А.А. Васильковским, на призмах размером 4×4×12 см при плотности 1100 кг/м<sup>3</sup> и призмной прочности 7,6 МПа равен 12650 МПа.

Столь высокое различие между механическими свойствами пористых материалов разного происхождения и разной структуры обусловлено разной структурой материалов, различием состава и химических связей.

**Механические свойства при осевом растяжении.** Исследования показывают, что разрушение конструкционного керамзитобетона при сжатии происходит от разрыва в поперечном направлении. Подобный характер разрушения бетона вызывает необходимость рассматривать зависимость его прочности не только от прочности и деформативности при сжатии керамзитового гравия, но также и от его прочности и деформативности при растяжении.

В опытах мы использовали пензенский, октябрьский и никольский керамзитовый гравий плотностью зерен от 0,68 до 1,47 г/см<sup>3</sup>.

При подготовке гранул к испытанию по торцам большой оси гранулы с помощью эпоксидного клея закрепляли металлические кольца-захваты. Установку и приклеивание колец к грануле выполняли в специальных матрицах, изготовленных из пластилина или гипса. После отверждения эпоксидного клея производили необходимую подготовку поверхности гранул и наклеивали тензодатчики для замера

продольных и поперечных деформаций. При подготовке гранул целостность их обжиговой корки не нарушали. Замер деформаций гранул производили с помощью прибора АИД-1М.

Испытание гранул на осевое растяжение производили путем загрузки их мерными грузами ступенями в 0,1 ожидаемой прочности на растяжение вплоть до разрушения. На каждой ступени нагружения гранулы выдерживали в течении 5 мин. Часть образцов была подвергнута циклическому воздействию нагрузки до уровня напряжений  $0,4...0,7 R_p$ . Затем нагрузку полностью снимали и снова нагружали гранулы до разрушения. Несколько гранул находились под воздействием длительной нагрузки для изучения деформаций ползучести при осевом сжатии.

В результате испытаний установлено, что прочность и деформативность гранул керамзита на растяжение зависят не только от плотности, но также в значительной мере от их структуры. Визуальный осмотр гранул до испытания и осмотр поверхности разрушения после испытания показали, что обжиговая корка зерен пензенского и октябрьского керамзита обладает большей дефектностью по сравнению с николевским керамзитом.

Анализ поверхности разрушения гранул показал, что разрушение зерен керамзита происходит по сечениям, ослабленным неоднородностью строения. Так, поверхности разрыва гранул николевского керамзита отличались, как правило, однородным мелкопористым строением ядра гранулы с характерным однотонным темно-серым цветом. Поверхности же разрыва гранул пензенского и октябрьского керамзита чаще имели дефектный характер. Эти поверхности характеризуются наличием раковин и трещин, пронизывающих зерна.

При 5-и минутной выдержке на каждом этапе нагружения вплоть до уровня напряжения  $0,9 R_p$  зерна керамзита не проявляли пластических деформаций при растяжении. Циклическое нагружение образцов до уровня  $0,4...0,7 R_p$  и полная разгрузка показали, что гранулы керамзита обладают очень хорошей упругостью. Всего было проведено восемь циклов нагружения и разгрузки. При этом деформации гранул при разгрузке характеризовались полной упругой обратимостью, а модуль деформаций при разгрузке был равен модулю деформаций при загрузке.

С ростом уровня напряжения модуль деформации зерен керамзита изменяется скачкообразно и при этом в большинстве случаев (80,9 % испытанных гранул) константа упругости гранул повышается. Пони-

жение константы упругости отмечали на гранулах, имевших небольшую относительную прочность.

На рис. 4.6 приведена кривая 1, построенная по усредненным данным, характеризующая зависимость предельной растяжимости от плотности зерен керамзита. Абсолютные значения предельной растяжимости исследуемых гранул керамзита разной объемной массы находятся в пределах от 0,125 до 0,338 мм/м. Определение упругой характеристики керамзита при осевом растяжении, вычисляемой из отношения модуля упругости к пределу прочности показало, что лучшие значения упругой характеристики у зерен керамзита с меньшей плотностью (кривая 2 на рис. 4.6).

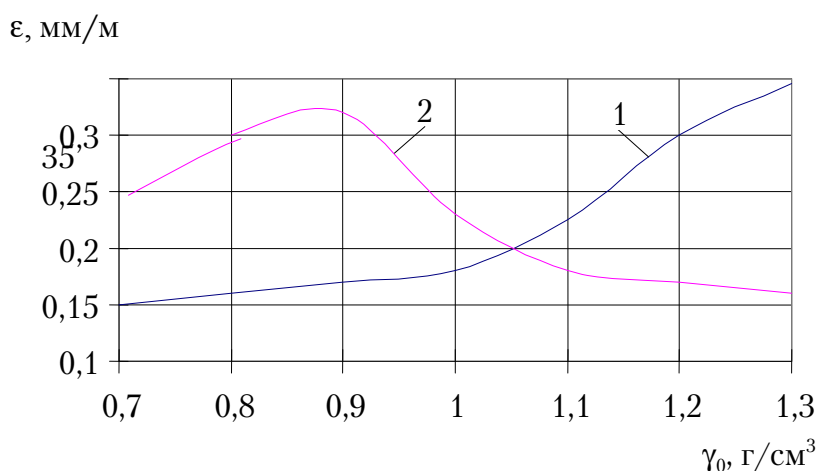


Рис. 4.6. Зависимость предельной растяжимости (1) и упругой характеристики (2) от плотности зерен керамзита:  
1 – предельная растяжимость; 2 – упругая характеристика

Одновременно с замером продольных деформаций измеряли и поперечные деформации. В пределах точности опыта гранулы керамзита при осевом растяжении не претерпевали поперечных деформаций, т.е. коэффициент Пуассона керамзита при осевом растяжении был равен нулю. опыты по изучению деформаций ползучести зерен керамзита при осевом растяжении показали, что николевский керамзитовый гравий с плотностью 1,15...1,27 г/см<sup>3</sup> при уровне загрузки 0,38...0,5  $R_p$  не проявляет деформаций ползучести. Наблюдение за образцами вели в течение 1 месяца. После разгрузки гранул мгновенные деформации загрузки упруго возвращались в исходное положение без проявления остаточных пластических деформаций.

Определение прочностных характеристик пористых материалов на осевое растяжение и растяжение при изгибе проводили и другие исследователи. Исследования М.З. Симонова показали, что прочность зерен керамзита на осевое растяжение составляет 1/7-1/10, а на

растяжение при изгибе –  $1/3-1/4$  предела прочности при сжатии. Прочность шлаковой пемзы на растяжение составляет: при плотности  $1300 \text{ кг/м}^3$  – от 8,5 до 18,7 кгс/см<sup>2</sup>, при плотности  $1240 \text{ кг/м}^3$  – от 5,3 до 19,8 кгс/см<sup>2</sup>.

Прочность на растяжение известняка-ракушечника Ростовского (Каменского) и Мангышлакского месторождений, по данным Р.Л. Маиляна, составляет от 20 до 40 % пределов их прочности при сжатии; прочность на растяжение при изгибе, установленная на выпиленных из этих же камней балочках размером  $40 \times 40 \times 160$  мм, – около 20 кгс/см<sup>2</sup>, что составляет 40-60 % прочности их на сжатие.

Как показывают приведенные данные, для многих видов пористых и плотных заполнителей прочность на растяжение составляет в среднем около 10 % их прочности на сжатие с отклонениями в большую сторону для низкопрочных и в меньшую сторону для высокопрочных разновидностей. Заметно более высокие значения имеет это отношение для пористых известняков и известняков-ракушечников.

**Усадка и набухание.** Изучением усадки и набухания каменных материалов, в том числе и пористых, занимались многие исследователи. Ю.А. Нилендер еще в начале 30-х гг., указывая на важность изучения внутренних напряжений бетона, отмечал, что для количественной их оценки необходимо располагать данными о физико-механических свойствах инертных, в том числе о модуле их упругости и деформациях в зависимости от температуры и влажности окружающего их раствора. По данным Я.В. Столярова, относительное удлинение базальта в воде составляет  $0,23-0,48 \cdot 10^{-3}$  и относительное укорочение на воздухе –  $0,27-0,57 \cdot 10^{-3}$ . Образцы  $5 \times 5 \times 20$  см из литоидной пемзы, по данным К.С. Карапетяна, при выдерживании в воде в течение 8 суток показали относительное удлинение  $0,35 \cdot 10^{-3}$ . Однако при последующем высыхании до исходного веса в течение 16 суток относительное укорочение составило всего  $0,18 \cdot 10^{-3}$ . При втором цикле выдерживания в воде относительное удлинение через 8 суток равнялось уже  $0,12 \cdot 10^{-3}$  и только при продолжительном хранении до 54 суток достигло  $0,4 \cdot 10^{-3}$ . Высказывается мнение, что увеличение циклов водонасыщения и высушивания приводит к постоянному снижению интенсивности развития объемных изменений литоидной пемзы и одновременно к увеличению остаточных деформаций набухания, т.е. к постепенному увеличению ее объема.

Симоновым М.З. изучались линейные деформации одиннадцати видов каменных материалов при длительном их хранении как в воде, так и на воздухе. Из каждого вида камня было выпилено по пять цилиндрических образцов диаметром 5 см и высотой 9 см, в торцы

которых для точности измерений были заделаны булавки со стеклянными головками. Длину образцов определяли при помощи вертикального оптического дальномера ИЗВ-1. Измерения производили при различной влажности образцов. Полученные результаты позволили сделать следующие выводы.

1. При высушивании каменных пород от естественно-сухого до полностью сухого состояния, т.е. до постоянного веса, все изученные каменные породы увеличили размеры. Наименьшие удлинения имели пористые известняки, и затем в порядке возрастания удлинения следуют: туфы, литоидная пемза, базальт, вулканический шлак.

2. При выдерживании в воде в течение 540 суток образцов, предварительно высушенных до постоянного веса, набухание наиболее заметно у туфа и мало заметно у вулканического шлака; не изменяется длина у базальта, у остальных видов пористых каменных пород наблюдается усадка.

3. После извлечения из воды и хранения на воздухе при комнатной температуре в течение 10 суток все каменные породы показывают усадку, причем в наименьшей степени пемза, туф и пористый известняк и в наибольшей степени – базальт и литоидная пемза.

Особенности набухания и усадки зерен из аглопорита и керамзита изучали И.А. Иванов и Н.И. Макридин, которые установили, что после длительного насыщения в воде набухание (расширение) аглопоритовых зерен достигает 0,5-0,7 мм/м. Расширение зерен керамзита при водонасыщении составляет 1,5-1,9 мм/м, а при высыхании их остаточная деформация оказывается еще более значительной. Опыты по водонасыщению в течение 3 суток и высушиванию при температуре 105 °С до постоянного веса показали, что в аглопоритовых зернах удаление влаги сопровождается не уменьшением, а увеличением их размеров. При последующих циклах водонасыщения наблюдается уменьшение, а при высушивании – дальнейшее увеличение образцов. Удлинение при этом достигает 5-7 мм/м. Изменение объема у заполнителей составляет величину порядка усадки и расширения цементного камня и даже превосходит их. Расчеты возникающих в керамзите напряжений (по величине деформаций и модуля упругости) показывают, что они значительно превышают его прочность на разрыв, хотя каких-либо признаков разрушения не наблюдалось.

На основании опытов авторы приходят к выводу, что лишь существование предварительно напряженного состояния гранул керамзита может объяснить описанные явления. Они обосновывают это двумя причинами: известным фактом незначительных объемных изменений естественных пористых заполнителей при увлажнении и

высыхании; установлением нестандартного температурного поля в зернах керамзита и аглопорита в процессе охлаждения, в результате чего объемные деформации, возникающие при этом, будут неодинаковыми – в наружных слоях гранул возникнут напряжения растяжения, в то время как внутренняя зона, напротив, окажется сжатой.

В целом проведенные исследования приводят к выводу о несостоятельности существующего мнения о том, что каменные материалы, и в том числе природные и искусственные заполнители, при увлажнении будут обязательно набухать и при высыхании уменьшаться в объеме. Можно предполагать, что для каждого вида пористого заполнителя существует свое критическое значение влажности, при изменении которого как в меньшую, так и в большую сторону зерна могут набухать. В таком случае исходное влажностное состояние заполнителей перед их применением в бетонной смеси может повлиять на объемные изменения бетона.

**Морозостойкость** пористых заполнителей зависит от их вида и строения. По данным М.З. Симонова, морозостойкость пемзы и вулканических туфов составляет от 25 до 75 и выше. Прочные и плотные известняки выдерживают сотни циклов попеременного замораживания и оттаивания, в то время как у пористых разновидностей морозостойкость намного ниже. Некоторые виды ракушечников выдерживают всего 10-25 циклов. Керамзит хорошего качества выдерживает 100 циклов и более, плохо обожженный – может разрушиться после 10 циклов.

Следует отметить, что на основе недостаточно морозостойких заполнителей можно получить вполне морозостойкие бетоны. Поэтому судить о морозостойкости данного пористого заполнителя следует лишь по результатам его испытания в бетоне.

**Водонепроницаемость** пористых заполнителей представляет интерес с точки зрения использования заполнителей в бетонах для гидротехнических сооружений. Водонепроницаемость пемз и вулканических туфов на образцах, выпиленных в виде усеченного конуса высотой 15 см и диаметром 20 см по низу и 15 см поверху, изучал А.Л. Аракелян. Испытание на водонепроницаемость проводилось под давлением 1 атм. Образцы из арктического туфа плотностью от 1200 до 1550 кг/м<sup>3</sup> пропустили воду через 25 мин. Образцы из ереванского туфа плотностью от 1475 до 1630 кг/м<sup>3</sup> пропустили воду через 30 мин. Следует, однако, отметить, что на заполнителях с малой водонепроницаемостью могут быть получены бетоны, удовлетворяющие весьма высоким требованиям в отношении водонепроницаемости, что подтверждается не только прямыми опытами на легких бетонах, но и практикой их применения в гидротехнических сооружениях.

**Коэффициенты теплопроводности** зерен пористых заполнителей зависят от их вида, плотности и строения пор. Значительные исследования теплофизических свойств природных пористых материалов выполнили М.З. Симонов и его сотрудники. По результатам исследований предложены значения коэффициентов теплопроводности зерен некоторых заполнителей для внесения в нормативные документы:

- для туфов арктического типа при  $\rho_{cp} = 1370 \text{ кг/л}^3$   $\lambda = 0,35 \text{ Вт/(м·К)}$ ;
- для туфов ани́йского типа при  $\rho_{cp} = 1380 \text{ кг/м}^3$   $\lambda = 0,36 \text{ Вт/(м·К)}$ ;
- для туфов ереванского типа при  $\rho_{cp} = 1590 \text{ кг/м}^3$   $\lambda = 0,47 \text{ Вт/(м·К)}$ ;
- для керамзитового гравия при  $\rho_{cp} = 400...600 \text{ кг/м}^3$   $\lambda = 0,095...0,15 \text{ Вт/(м·К)}$ ;
- для шлаковой пемзы при  $\rho_{cp} = 1000...2000 \text{ кг/м}^3$   $\lambda = 0,25...0,50 \text{ Вт/(м·К)}$ .

**Жаростойкость.** Практически все искусственные пористые заполнители в процессе изготовления подвергаются тепловой обработке, поэтому они достаточно широко применяются для изготовления жаростойких бетонов.

К заполнителям, применяемым в легких жаростойких бетонах, предъявляются дополнительные требования по термостойкости, огнеупорности и температурным коэффициентам линейного расширения  $\alpha'$ . Кроме того, в заполнителях не должно содержаться окисей кальция и магния, кварцевых и карбонатных включений. Заполнители должны удовлетворять требованиям ГОСТ 20910-90 «Бетоны жаростойкие. Технические условия».

Температурный коэффициент расширения заполнителя, применяемый в жаростойких бетонах, имеет большое значение потому, что одной из причин снижения прочности бетона при первом нагревании являются дополнительные напряжения, возникающие вследствие равнозначности деформаций цементного камня и заполнителя.

Цементный камень, как известно, обезвоживаясь, дает усадку, а гранулы заполнителя при нагревании расширяются. Для жаростойкого бетона желательно иметь заполнитель с наименьшим и наиболее равномерным в определенном температурном интервале температурным коэффициентом расширения. Повышенное расширение заполнителя вызывает большие внутренние напряжения и повреждения структуры в бетоне при первом нагреве, а также нарушения сцепления между цементным камнем и заполнителем.

Кроме того, высокий температурный коэффициент расширения заполнителя может привести к низкой термостойкости бетона, так как повысит его температурный коэффициент расширения, который, как известно, обуславливается в основном коэффициентом  $\alpha'$  заполни-



теля. А увеличение температурного коэффициента расширения бетона приводит к снижению и его термостойкости.

Наибольшее применение в жаростойких легких бетонах получил керамзит, отличительной положительной особенностью которого является его относительно высокая прочность при малой средней плотности и невысоком водопоглощении.

Температурные деформации керамзита, являющиеся важным показателем для заполнителя жаростойкого бетона, определяли многие исследователи: К.Д. Некрасов, М.Г. Масленникова, А.П. Найденов, М.К. Кабанова и многие другие.

Температурный коэффициент расширения керамзита при 800 °С колеблется от  $2,9 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  до  $8,0 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . Наибольшее значение этого коэффициента керамзит имеет в интервале температур 550-650 °С, при втором нагреве в интервале 500-550 °С.

Резкое расширение керамзита в интервале температур 550-650 °С указывает на наличие в нем включений кварца и объясняется модификационным превращением последнего при 573 °С, происходящим с увеличением объема. Такое же явление наблюдается и при повторном нагревании, так как процесс перехода  $\beta$ -формы кварца в  $\alpha$ -форму является обратимым.

Исследования показали, что кривые температурных деформаций при первом нагревании не совпадают с кривыми повторного нагревания, что указывает на то, что при первом нагревании в керамзите происходят усадочные явления. Последнее объясняется тем, что, по-видимому, в керамзите в процессе вспучивания усадочные явления полностью не заканчиваются

В НИИКерамзита М.К.Кабановой под руководством В.В.Еременко выполнены исследования по определению термических характеристик керамзита, выпускаемого на двадцати предприятиях разных районов страны. Полученные данные показали, что огнеупорность рядового керамзита в зависимости от химико-минералогического состава исходных глин колеблется в основном в интервале 1200-1250 °С, в редких случаях превышая 1300 °С. Жаропрочность (температура деформации под нагрузкой 0,1 МПа) изменяется от 730 до 900 °С.

Термостойкость для большинства видов керамзита составляет 9-30 теплосмен при нагревании до 800 °С и охлаждении в воде, что соответствует алюмосиликатным и магнезиальным огнеупорам с хорошей термостойкостью, несмотря на жесткие для пористого материала условия испытания.

Были выявлены также особенности расширения керамзита при нагревании в интервале от 20 до 800 °С, определенные на дилатометрах разных

типов. На основании полученных данных рассчитаны температурные коэффициенты расширения, имеющие у разных видов керамзита сравнительно небольшие по величине значения, равные  $(4,1-6,7) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ .

В ряде случаев Кабановой М.К. был зафиксирован эффект «довспучивания» гранул керамзита, выражающийся резким скачкообразным увеличением температурных деформаций. При использовании керамзита в жаростойких бетонах довспучивание нежелательно, так как является причиной резкого возрастания температурных напряжений в бетоне даже при мягком режиме первого нагревания. М.К. Кабановой проведены многочисленные исследования по получению керамзита с улучшенными термическими свойствами, специально предназначенного для использования его в жаростойких бетонах. При этом установлено, что достичь этого возможно путем направленного регулирования фазового состава заполнителя за счет введения специальных добавок в шихту и применения определенных технологических приемов.

Прекрасным заполнителем для легких жаростойких бетонов является вспученный вермикулит, отличительной особенностью которого являются не только низкая насыпная плотность ( $70-200 \text{ кг/м}^3$ ), но и высокая температуростойкость. Огнеупорность вермикулита составляет  $1270-1430 \text{ } ^\circ\text{C}$ . Коэффициент теплопроводности вспученного вермикулита фракций  $0-10 \text{ мм}$  при насыпной плотности  $100-200 \text{ кг/м}^3$  равен  $0,03-0,05 \text{ Вт/(м}\cdot^\circ\text{C)}$ .

В качестве заполнителя для легких жаростойких бетонов применяется также вспученный перлит, представляющий собой зерна белого или серого цвета с замкнутыми воздушными порами. Огнеупорность перлитов составляет  $1190-1250 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

Заполнителем для легких жаростойких бетонов может быть также аглопорит. Для получения жаростойкого аглопоритобетона более целесообразно выпускать специальный вид аглопорита (огнеупорный аглопорит) с минимальным содержанием плавней, что повышает температуру применения бетона на его основе.

Рентгеноструктурный анализ установил, что основной минерал специального аглопорита – муллит. Кроме муллита в его состав входит кристобаллит, анортит и свободный кварц. По своему химическому составу огнеупорный аглопорит не содержит вредных примесей, вызывающих коррозию портландцементного камня и арматуры, свободных окисей кальция и магния, а также карбонатных включений. Насыпная плотность огнеупорного аглопорита в зависимости от размера фракций колеблется от  $420$  до  $900 \text{ кг/м}^3$ , прочность при сдавливании в цилиндре

составляет для фракций 10-20 и 5-10 мм соответственно 0,5-1,8 и 0,7-1,9 МПа.

Температурный коэффициент расширения огнеупорного аглопоритового заполнителя невысок, при повторном нагревании в интервале температур 100-1000 °С составляет  $(0,5-3,3) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , а в интервале температур 1000-1500 °С –  $(3,6-6,0) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . Огнеупорность аглопорита колеблется в зависимости от содержания окиси железа. При содержании  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,8 % огнеупорность заполнителя составляет 1710-1730 °С, при содержании 5,6 и 9,6 % снижается, соответственно, до 1580 и 1300 °С.

Огнеупорный аглопорит обладает высокой термостойкостью. После 25 циклов попеременного нагревания средней пробы заполнителя до 800 °С и последующего охлаждения до 20 °С в воздушной среде (в струе холодного воздуха) разрушения огнеупорного аглопорита не наблюдалось. При охлаждении в водной среде испытание выдержало 95 % материала.

Для изготовления легких жаростойких бетонов применяется шлаковая пемза. По химическому составу шлаковая пемза может быть применена в жаростойком бетоне, однако, ее недостатком является повышенный температурный коэффициент расширения.

В интервале 20-800 °С, по данным С.А. Эпштейна, температурный коэффициент расширения шлаковой пемзы составляет  $(9-13) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , что почти в два раза больше, чем у керамзита. Благодаря этому шлакопемзобетон имеет более низкую термостойкость, чем жаростойкий керамзитобетон.

Помимо искусственных пористых заполнителей в легких жаростойких бетонах используются природные пористые заполнители: арктический туф и анильская пемза, представляющие собой излившиеся горные породы стекловидной структуры. Эти породы обладают весьма высокой жаростойкостью, характеризующейся температурой плавления 1300-1400 °С.

**Гигроскопичность** пористых заполнителей является важной характеристикой, поскольку она влияет на гигроскопичность бетонных изделий, т.е. на их влажность, сохраняющуюся в эксплуатационных условиях. Для керамзита при плотности зерен  $1100 \text{ кг/м}^3$ , по данным Н.А. Попова, гигроскопичность при относительной влажности воздуха 93 % составляет 0,1-0,5 % за 15 суток. По данным Г.А. Бужевича и Н.А. Корнева, гигроскопичность керамзита в комнатных условиях не превышает 0,3 %.

**Изменчивость свойств керамзитового гравия.** Современная технология пористых заполнителей не обеспечивает получение их с одинаковым строением и одинаковыми свойствами отдельных гранул. Чис-

ловые значения важнейших свойств керамзитового гравия обусловлены множеством не поддающихся строгому контролю причин и поэтому имеют статистический характер. В этой связи материально реализованную структуру бетона на основе керамзитового гравия можно рассматривать как твердое тело, включающее в себя стохастический ансамбль большого числа зерен керамзита, характеризующихся случайным характером физико-механических свойств.

В табл. 4.8 представлены статистические характеристики плотности зерен заполнителей разных заводов. Испытания зерен проводили по известным, общепринятым методикам. Для каждого вида заполнителя обследовано по 500...600 гранул. Обработку экспериментальных данных проводили на ЭВМ.

Т а б л и ц а 4.8

Средние и среднеквадратические значения плотности и объема зерен керамзитового гравия четырех заводов

Керамзит	Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	Средние арифметические и среднеквадратические значения плотности и объема гранул керамзита				
		$\gamma_{кв}$ г/см <sup>3</sup>	$S_{\gamma_{кв}}$ г/см <sup>3</sup>	$V$ , см <sup>3</sup>	$S_V$ , см <sup>3</sup>	
Пачелмский, фракции	10-20 мм	370	0,64	0,12	1,71	0,91
	10-15 мм	380	0,69	0,12	1,12	0,38
	15-20 мм	350	0,62	0,1	2,68	0,71
Октябрьский, фракции	10-20 мм	440	0,77	0,22	1,64	0,88
	10-15 мм	460	0,84	0,2	1,52	0,63
	15-20 мм	390	0,72	0,15	3,34	1,01
Ульяновский, фракции	10-20 мм	465	0,84	0,17	1,72	0,84
	10-15 мм	470	0,86	0,21	1,34	0,43
	15-20 мм	455	0,81	0,15	2,67	0,7
Пензенский, фракции	10-20 мм	670	1,3	0,27	1,13	0,59
	10-15 мм	675	1,29	0,22	0,91	0,39
	15-20 мм	625	1,1	0,21	2,25	0,75

Для определения прочности и деформативности по торцам большой оси гранул ульяновского, пензенского и кемеровского керамзита выполняли опорные площадки из цементного камня с использованием

металлических колец высотой 3-4 мм. Из крупных зерен никольского завода выпиливали образцы-призмы.

Применение образцов-призм позволило вести их нагружение по физической оси вплоть до разрушающей нагрузки, что дало возможность получать более надежные результаты и изучить тем самым статистический характер изменения упругих свойств керамзитового заполнителя на кривой его нагружения.

Динамический модуль упругости гранул определяли с помощью ультразвукового прибора УКБ-1М с использованием специальной приставки, а статический модуль деформации при уровне загрузки  $\eta = 0,1R_{сж}$  определяли тензометрическим методом с помощью прибора АИД-1М. Результаты испытаний помещены в табл. 4.9.

Т а б л и ц а 4 . 9

Результаты испытаний гранул керамзита четырех заводов

Средние значения и коэффициенты вариации свойств керамзита	Показатели для керамзита заводов			
	Никольского	Кемеровского	Ульяновского	Пачелмского
Средняя плотность, г/см <sup>3</sup>	0,81	0,86	0,81	0,52
Коэффициент вариации плотности, %	22,7	24,8	17,9	30,8
Среднее значение прочности гранул при сжатии, МПа	12,71	10,44	8,68	3,8
Коэффициент вариации прочности, %	45,14	58,1	51,8	45,7
Средний модуль деформации при $\eta = 0,1R$ , МПа	6170	5730	–	–
Коэффициент вариации модуля при $\eta = 0,1R$ , %	51	68,8	–	–
Средний модуль деформации при $\eta = 0,5R$ , МПа	8210	5942	–	–
Коэффициент вариации модуля при $\eta = 0,5R$ , %	39	66,5	–	–
Средний динамический модуль упругости, МПа	5803	–	–	–
Коэффициент вариации динамического модуля упругости, %	49,6	–	–	–
Коэффициент корреляции между плотностью и прочностью	0,851	0,803	0,84	0,45

Как следует из таблицы 4.9, средние значения модулей упругости при  $\eta = 0,1R$  и их коэффициенты вариации для никольского и кемеровского керамзита оказались практически одинаковыми. При  $\eta = 0,5R$  среднее значение модуля деформации керамзита Никольского завода существенно выше аналогичного показателя заполнителя Кемеровского завода, что, по мнению Н.И. Макридина, определяется структурными

особенностями этих заполнителей. В кемеровском керамзите кристаллическая фаза сложена преимущественно кристаллами кварца, в николевском керамзите – кристаллами новообразований: муллитом, шпинелью, анортитом.

**Физико-механические свойства термолита.** Термолит – сравнительно новый пористый заполнитель, который получают обжигом во вращающихся печах щебневидных зерен по сухому способу.

Ниже излагаются исследования свойств термолитового заполнителя из опоки Кижеватовского месторождения (вблизи г. Пензы), проведенные нами на кафедре «Технологии бетонов, керамики и вяжущих». Основное внимание было уделено изучению деформационных свойств опоки и термолита на ее основе.

Опока Кижеватовского месторождения характеризуется пятнистой окраской от светло-серой до темной с бурыми включениями лимонита. Порода плотная с раковистым изломом, слабопористая. Под микроскопом представлена желтоватой массой, на 85 % состоящей из зерен и спикул губок, замещенных опалом и кристобалитом, сцементированных глинистыми частицами. На термограмме опоки фиксируется четыре эндотермических (140, 540, 580 и 890 °С) эффекта, отражающих соответственно дегидратацию опала и гидрослюд, выделение конституционной воды и начало разрушения структуры гидрослюдистых минералов и монтмориллонита, полиморфное превращение кварца, разрушение структуры гидрослюд и монтмориллонита.

Результаты дифференциального термического анализа (ДТА) подтверждаются данными рентгенофазового анализа и электронномикроскопическими наблюдениями.

Для изучения структурно-фазовых превращений опоки в процессе ее нагревания применяли комплексный метод исследования, включающий определение фазового состава, проведение дилатометрического и рентгенофазового анализа, электронномикроскопических наблюдений, а также петрографических исследований в отраженном, поляризованном и люминисцентном свете. Опыты показали, что в процессе нагревания происходило смешанное твердожидкостное спекание опоки. Спекание сопровождалось кристаллизацией аморфной SiO<sub>2</sub> в кристобалит и оплавлением кристаллических новообразований (гематита), обеспечивающих формирование прочной структуры твердой фазы заполнителя. Химический состав опоки приведен в табл. 4.10.

Т а б л и ц а 4 . 1 0

Химический состав опоки, %

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> O	ППП	Органические вещества
84,88	4,6	3,12	0,12	0,38	1,05	0,53	0,24	1,87	2,98

Для определения физико-механических свойств опоки и термолита из породы были изготовлены с помощью алмазного диска образцы-призмы правильной геометрической формы в количестве 100 штук. Высота образцов была в пределах от 15 до 30 мм, а сечение от 8×8 до 16×16 мм.

Образцы обжигали при температуре 1190, 1200, 1240, 1250 и 1270 °С. Время обжига 7...8 мин. Термоподготовка при температуре 300-700 °С в течение 15...30 мин. Остывание образцов после обжига проходило как в естественных лабораторных условиях, так и в остывающей от 300 °С муфельной печи. Около 30 образцов, обожженных при температуре 1240 °С, остывали вместе с печью.

Независимо от режима термообработки, возникающие термические напряжения в материале приводили к возникновению в образцах более крупного сечения одной или нескольких поверхностных трещин, видимых невооруженным глазом и ориентированных, как правило, перпендикулярно продольной оси образца. В более мелких образцах трещины обжига заметны лишь под микроскопом. В целом термическая обработка не вызывала изменения геометрии и состояния поверхности образцов, полученных после их выпиливания из породы, и они были пригодны для наклейки тензодатчиков. Деформационные свойства термолита и опоки определяли тензометрическим методом с помощью прибора АИД-1М. При этом при наклейке тензорезисторов их базу располагали вне пределов видимых невооруженным глазом поверхностных трещин. Для замера продольных деформаций были использованы тензодатчики с базой 10 мм. Физико-механические свойства породы определяли на образцах, предварительно высушенных при 105 °С.

В табл. 4.11 приведены основные свойства опоки Кижеватовского месторождения и термолита. Определения прочностных и деформационных свойства термолита определяли по результатам испытания 30 образцов. Для определения других свойств опоки и термолита использовали данные результатов испытаний десяти образцов. Из таблицы видно, что плотность термолита несколько ниже, чем у породы. Лишь на незначительной части образцов, характеризовавшихся объемной огневой усадкой в пределах 9...13 %, наблюдали увеличение плотности. Обжиг опоки в интервале температур от 1190 до 1270 °С сопровождался уменьшением объемной огневой усадки.

В результате обжига прочность материала не претерпевала принципиальных изменений. Однако у термолита существенно выше коэффициент размягчения и морозостойкость. Как ни странно, но обжиг опоки ведет к существенному, примерно в два раза, уменьшению значения начального модуля упругости термолита. Предельная сжимаемость при

уровне загрузки, равном 0,9, составляла 4,434 и 6,593 мм/м соответственно для опоки и термолита. Значения предельной сжимаемости термолита значительно превосходят сжимаемость зерен керамзита. Упругая характеристика термолита при осевом сжатии, равная отношению модуля упругости к пределу прочности, примерно в 5-6 раз меньше упругой характеристики зерен керамзита с объемной плотностью зерен 1,0 г/см<sup>3</sup>.

Т а б л и ц а 4 . 1 1

Свойства зерен опоки и термолита

Свойство	Единица измерения	Опока	
		необож- женная	обожженная
Плотность зерен	г/см <sup>3</sup>	1,51±0,03	1,43±0,105
Пикнометрическая плотность	г/см <sup>3</sup>	2,02-2,4	2,32
Водопоглощение по массе	%	16,9±5,61	14,1±1,68
Водопоглощение по массе за 48 часов	%	23,9±5,03	-
Прочность при осевом сжатии	МПа	45,88±5,03	47,37±7,85
Коэффициент размягчения		0,63	0,80
Коэффициент размягчения за 48 часов водопоглощения		0,49	-
Начальный модуль упругости при $\eta = 0,2R$	МПа	11128±4544	4984±1201
Модуль деформации при $\eta = 0,9R$	МПа	9418±3188	5902±1034
Сжимаемость при $\eta = 0,9R$	мм/м	4,434±1,676	6,593±0,682
Объемная огневая усадка	%	-	5,02±0,82

Стойкость зерен пористых заполнителей во времени

Пористые заполнители используют как без связующих веществ (в теплоизоляционных засыпках), так и в составе композиционных материалов на различных связующих веществах.

В любом случае заполнитель подвергается воздействию внешней среды – воздуха и воды (в обычных условиях), щелочных растворов (в бетонах на портландцементе), агрессивных растворов и паров (в кислото- и щелочестойких бетонах), а также высоких температур в ограждениях тепловых установок.

**Стойкость заполнителей к известковому распаду.** Заполнители, изготовленные из сырья с крупными включениями карбонатов кальция (свыше 2 мм), разрушаются при хранении под действием влаги воздуха и прямого воздействия воды. Разрушение является следствием значи-



тельного увеличения объема зерен оксида кальция при взаимодействии их с водой.

Если таких включений мало (менее 0,5 %), то на гранулах появляются сколы, но полного их разрушения не происходит. Если же в глине таких включений много, то керамзит разрушается нацело (рис. 4.7).

Известковый распад керамзита проверяется пропариванием предварительно насыщенных водой зерен в течение не менее четырех часов.

Кроме известковых включений на стойкость керамзита и аглопорита отрицательное влияние оказывают:

– дегидратированное, но не аморфизованное глинистое вещество, способное к регидратации;

– невыгоревшие органические вещества – кокс и вторичный сажистый углерод.

При нарушении режимов технологии, например, в случае резкого снижения температуры спекания (за счет уменьшения дозировки топлива, снижения мощности дутья и других производственных причин), в аглопорите могут сохраниться участки, сложенные неизменным сильно набухающим глинистым веществом (недожог). Такой наполнитель нестойк, и его можно использовать только в качестве возврата. Отрицательное влияние на морозостойкость аглопорита оказывают частицы кокса и сажистого углерода, если их содержание превышает 0,5 %.

**Стойкость шлаковой пемзы.** У шлаковой пемзы возможны силикатный, сульфидный, магниезиальный и железистый распады.

С и л и к а т н ы й р а с п а д обусловлен полиморфным превращением  $\beta$ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  в  $\gamma$ -модификацию, которое приводит к увеличению объема кристаллов ортосиликата кальция на 10 %. Отсюда – возникновение растягивающих напряжений в структуре бетона и последующее его разрушение.

В интервале температур от 0 до 1500 °С существуют пять кристаллических форм  $\text{C}_2\text{S}$ . Распад шлака происходит при переходе  $\text{C}_2\text{S}$  из  $\beta$ -формы в  $\gamma$ -форму с увеличением объема примерно на 12 %. Время и температура перехода (630-680 °С) зависят от скорости охлаждения, размера зерен, давления, количества и вида примесей, механических нагрузок и степени стабилизации.



Рис. 4.7. Деструкция гранул керамзита за счет гидратации СаО при высоком ее содержании

Существуют различные химические и структурные критерии оценки устойчивости шлаков против силикатного распада.

*Химические критерии.* Неустойчивая  $\beta$ -форма  $C_2S$  получается при охлаждении доменного шлака, содержащего  $CaO > 43\%$ . По другим оксидам шлака также имеются ограничения. Это объясняется тем, что повышение содержания оксидов  $FeO$ ,  $MnO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$  и других уменьшает относительное содержание  $CaO$  в шлаке и возможность образования  $C_2S$  снижается. Ряд исследователей утверждает, что шлак практически не распадается при содержании  $Al_2O_3$  выше 11 % или  $MgO$  выше 12 %.

Шлаки большинства южных заводов бывшего СССР отличаются высоким содержанием  $CaO$  (до 49 %) и сравнительно невысокими концентрациями оксидов магния (до 3-5 %) и алюминия (6-10 %). Структура таких шлаков неустойчива.

Шлаки заводов Урала и Сибири с более низкой основностью ( $CaO:SiO_2=1,0-1,1$ ) при содержании 40-42 %  $CaO$  и с более высокими концентрациями алюминия (до 10-15 %) и магния (до 8-12 %) являются устойчивыми против силикатного распада.

*Структурные критерии.* Специальными испытаниями установлено, что шлаки распадаются, если из расплава выделяется белит  $\beta-C_2S$ , а безмагниевые шлаки ( $CaO - Al_2O_3 - C_2S$ ) распадаются тогда, когда после равновесной кристаллизации первоначально выделившийся  $\beta-C_2S$  исчезает по перитектической реакции с образованием ранкинита. При наличии  $\approx 10\%$   $MgO$  шлаки находятся преимущественно в области выделения мелилита и мервинита: однако это не исключает возможности выделения вторичного  $C_2S$ .

Установлено также, что шлак, содержащий первично выделившийся  $C_2S$ , распадается легче, чем шлак с  $C_2S$ , выделившимся из остаточного расплава. Это объясняется тем, что выделившийся из остаточного расплава  $C_2S$  стабилизируется содержанием примесей, которые появляются в шлаках несколько позднее первичного  $\beta-C_2S$ .

Критический размер зерен  $\beta$ -формы, стабильный при нормальной температуре, равен 5 мкм. Шлаки, содержащие мелкокристаллический  $\beta-C_2S$ , подвержены физической стабилизации и поэтому не распадаются. Стабилизировать шлак можно химическим способом, путем введения соответствующих добавок.

Сульфидный распад в доменных шлаках обусловлен окислением сульфидов железа и марганца в гидроокиси, которое также сопровождается ростом объема твердой фазы за счет образования ольдгамита ( $CaS$ ), троилита ( $FeS$ ) и алабандина ( $MnS$ ) и их после-

дующих гидролиза и гидратации, сопровождающихся увеличением объема системы.

Например, при взаимодействии с водой происходит гидролиз ольдгамита с образованием гидроксида кальция и выделением сероводорода:



Сульфиды марганца и железа также гидролизуются в нейтральной среде с образованием соответствующих гидратов, быстро переходящих в присутствии воздуха в гидраты оксидов указанных элементов.

Гидролиз  $\text{MnS}$  и  $\text{FeS}$  сопровождается увеличением объема на 24-38 %, что, как правило, ведет к распаду шлака.

Сульфидный распад не происходит, если содержание  $\text{FeO}$  или  $\text{MnO}$  не превышает 3 %, а серы – 0,5 %. По данным ряда исследователей допускается содержание  $\text{FeO}$  и  $\text{MnO}$  не более 1,5 %, сульфидной серы – не более 2 %.

Магнезиальный распад происходит при гидратации периклаза  $\text{MgO}$  и сопровождается значительным увеличением объема. Периклаз является постоянно присутствующим минералом основных мартеновских шлаков.

В последние годы в конвертерном процессе стали использовать материалы с высоким содержанием оксида магния: поэтому в конвертерном шлаке наблюдается свободный оксид магния, особенно при медленном охлаждении шлака.

Оксид магния гидратируется гораздо медленнее, чем негашеная известь, и способствует распаду шлаков через длительное время (в течение нескольких лет): поэтому магнезиальный распад наблюдается в шлаках даже при разработке старых отвалов.

Железистый распад происходит за счет гидролиза  $\text{FeS}$ . Устойчивость шлаков против железистого распада имеет место при содержании 1,5-3,0 %  $\text{FeO}$  при наличии серы не более 1 %.

Вспученные перлит и вермикулит вполне стабильны во времени, хотя водное хранение приводит к набуханию частиц перлита (в пределах 0,02 %) за счет гидратации стеклофазы.

**Стойкость заполнителей к действию жидкой фазы твердеющих цементов.** Эксперименты показывают, что искусственные пористые заполнители взаимодействуют только с теми вяжущими, при введении которых создается щелочная (известковая) или сульфатно-щелочная (гипсоизвестковая) среда. В связи с этим реакционную способность заполнителей следует учитывать при изготовлении легких бетонов на портландцементе разных видов, а также на смешанных

известковых вяжущих. Твердение легких бетонов на глиноземистом цементе, гипсовых вяжущих в растворимом стекле не сопровождается контактными реакциями заполнителя с цементным камнем.

В керамзите, аглопорите и вспученном перлите преобладают фазы с неупорядоченным строением – аморфизованное обжигом глинистое вещество и кислые стекла, имеющие повышенную гидравлическую активность. Для шлаковой пемзы и вспученного вермикулита, наоборот, характерно преобладание кристаллических фаз – низкоосновных силикатов и алюмосиликатов кальция и магния. Стеклофаза же присутствует в виде незначительной примеси, имеет повышенную основность и относительно низкую гидравлическую активность. Определения гидравлической активности фаз, слагающих пористые заполнители заводского производства, показали, что интенсивность связывания СаО из раствора возрастает в следующем порядке.

1. При нормальном твердении (30 суток при 20 °С): кварц → щелочные полевые шпаты → псевдоволластонит → ранкинит → кислое стекло → плагиоклазы → основное стекло → анортит → геленит → аморфизованное глинистое вещество.

2. При пропаривании (12 ч при 95 °С): щелочные полевые шпаты → кварц → псевдоволластонит → ранкинит → плагиоклазы → основное стекло → анортит → кислое стекло → геленит → аморфизованное глинистое вещество.

3. При автоклавной обработке (8 ч при 175 °С): псевдоволластонит → щелочные полевые шпаты → ранкинит → плагиоклазы → основное стекло → геленит → кислое стекло → анортит → кварц → аморфизованное глинистое вещество.

Введение кремнезема значительно интенсифицирует связывание СаО алюмосиликатными фазами, благодаря чему резко повышается активность кислых стекол, анортита, геленита и в меньшей степени основного стекла шлаковой пемзы. Из более редких компонентов заполнителей практически не взаимодействуют с СаО гематит, магнетит, муллит, пироксены и шпинель. Кристобалит и тридимит реагируют с СаО весьма активно, а сульфиды железа и марганца – слабо.

В ходе контактных реакций с известью и гипсом на поверхности гранул керамзита или аглопоритового щебня формируется контактная кайма оптимального состава из 60-70 % гелевидных гидросиликатов кальция и 30-40 % кристаллических новообразований – гидрогранатов. Первые обеспечивают хорошее сцепление заполнителя с цементным камнем и способствуют повышению прочностных показателей бетона. Вторые же, являясь микрозаполнителями, заметно снижают усадочные деформации контактного слоя и уменьшают ползучесть бетона, благо-

даря чему изделия из легких бетонов на керамзите и аглопорите имеют высокую трещиностойкость, их свойства и внешний вид практически не меняются в течение длительного времени.

Контактные реакции вспученного перлита с вяжущими веществами идут более интенсивно, перлитовое стекло изменяется на большую глубину. В ходе реакций возникают преимущественно гелевидные (субмикроструктурные) фазы – их количество достигает 85-95 % общего объема продуктов взаимодействия перлита с вяжущими, а содержание кристаллических фаз (гидрогранатов) уменьшается до 5-15 %. Изменяется и состав гелевидных фаз: среди них появляются сложные гидросиликаты (гидроалюмосиликаты) кальция и щелочных металлов, увеличивается количество водной аморфной кремнекислоты, возрастают удельная поверхность и содержание слабосвязанной воды. В результате таких изменений состава и толщины слоя продуктов контактного взаимодействия увеличиваются усадочные деформации при высыхании перлитобетона, и повышается его ползучесть, хотя прочность на сжатие может возрастать. Величина усадочных деформаций перлитобетона зависит от структуры вспученного перлитового заполнителя.

Зерна легкого вспученного перлитового песка ( $\rho = 100-250 \text{ кг/м}^3$ ) имеют тонкие перегородки между пора́ми (1-3 мкм) и почти такую же оболочку (2-5 мкм), которая практически нацело превращается в ходе реакций с вяжущим (особенно при автоклавной обработке бетона) в гелевидные гидросиликаты кальция, гидроалюмосиликаты кальция и аморфную водную кремнекислоту. В результате этого зерна перлитового заполнителя теряют способность воспринимать сжимающие усилия, обусловленные усадкой окружающего цементного камня, что приводит к появлению сетки мелких трещин в изделии. Указанные явления и обуславливают высокие усадочные деформации (до 1,7-2,4 мм/м изделия) и низкую трещиностойкость перлитобетона, изготовлявшегося в Киеве из мелкого и легкого перлитового песка закарпатских месторождений.

Зерна тяжелого перлитового песка ( $\rho = 280-400 \text{ кг/м}^3$ ) имеют оболочку из стеклофазы толщиной от 8 до 25 мкм, которая не гидратируется на всю глубину даже при автоклавном твердении и поэтому сохраняет жесткость. Такие зерна и после завершения автоклавной обработки продолжают выполнять функцию структурообразующего компонента бетона. Соответственно и усадочные деформации бетона на тяжелом перлитовом песке обычно не превышают 0,7-1,3 мм/м.

Поверхность заполнителей из шлаковой пемзы и вспученного вермикулита, сложенная кристаллическими фазами, почти не реаги-

рует с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и двухводным гипсом. Только в запаренных бетонах можно наблюдать появление кристаллических контактных новообразований в виде  $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$  и гидрогранатов, практически не влияющих на прочностные показатели бетона. Поэтому зерна пемзы и вспученного вермикулита имеют относительно слабое сцепление с цементным камнем (преимущественно за счет механической адгезии), но зато и усадка таких бетонов не увеличивается.

**Стойкость заполнителей к действию растворов щелочей.** Исследования, проведенные Б.Н. Виноградовым, И.А. Якуб, М.П. Элинзоном и В.П. Старостиной, показали, что вспученный перлит при стандартном испытании на щелочестойкость кипячением в концентрированном растворе  $\text{NaOH}$  растворяется почти полностью. В остатке от растворения присутствуют магнетит, кварц и кристаллическая фаза, относящаяся к сложному гидросиликату натрия и кальция. При снижении концентрации раствора щелочи и температуры обработки перлитовый песок разрушается меньше. Зерна корродируют, форма их сглаживается, размер несколько уменьшается. После 100 дней пребывания вспученного перлита в 5Н растворе  $\text{NaOH}$  хорошо сохранилась центральная часть зерен, представленная стеклофазой. В порах имеются выделения натрий-кальциевого гидросиликата. Одновременно с частичным растворением стекла ионы  $\text{Fe}^{2+}$ , входящие в стеклофазу, окисляются до гидроксида железа, что объясняет появление неравномерной желтоватой окраски поверхности зерен вспученного перлита.

Керамзит более устойчив к действию щелочей, чем вспученный перлит, он растворяется менее полно и только при кипячении. Хранение керамзита в 5Н растворе  $\text{NaOH}$  при комнатной температуре почти не сказывается на массе, размере и прочности гранул. Испытания и исследования образцов-гранул показали, что стойкость керамзита к действию щелочей повышается с увеличением содержания глинозема в стеклофазе. Характерно, что окисление ионов  $\text{Fe}^{2+}$  стеклофазы керамзита наблюдается только при кипячении в растворе  $\text{NaOH}$ , т.е. когда происходит растворение стекла. При нормальной же температуре поверхностное окисление не фиксируется. Известковые включения в керамзите гидратируются, но не растворяются.

Аглопорит, особенно полученный спеканием суглинков и супесей и содержащий кремнеземистую стеклофазу, недостаточно стоек к действию щелочей. При кипячении стекло растворяется, в результате чего остаток от испытания аглопорита на щелочестойкость представлен в основном несвязанными зернами кварца и гематитом, а также частицами муллитизированного (т.е. высокоглиноземистого) стекла.

Последнее подтверждает повышенную стойкость муллитизированного стекла к действию щелочей. Растворение стеклофазы аглопорита при обработке кипящей щелочью также сопутствует окислению ионов  $Fe^{2+}$  в гематит, благодаря чему остатки от испытания приобретают кирпично-красный цвет.

Обработка аглопорита 5Н раствором NaOH при комнатной температуре сопровождается поверхностным растворением зерен на глубину 1-2 мм за 100 суток, сглаживанием контуров, расширением трещин и крупных пор. Окисление в этих условиях почти незаметно.

Приведенные данные показывают, что основной фазой рассмотренных заполнителей, растворяющейся в щелочных средах, является стекло. Щелочестойкость стеклофазы, а следовательно, и заполнителя, повышается: а) при уменьшении поверхности и открытой пористости частиц заполнителя; б) при увеличении содержания  $Al_2O_3$ ,  $FeO + Fe_2O_3$ ,  $CaO$  и  $MgO$  в стеклофазе; в) при уменьшении содержания кремнезема (в том числе кварца) в исходном сырье, использованном для изготовления заполнителя. При увеличении температуры эксплуатации легкого бетона на рассмотренных пористых заполнителях ухудшается его щелочестойкость. Наиболее опасна температура 100 °С и выше.

*Шлаковая пемза* обладает достаточно хорошей стойкостью к действию растворов щелочей. Единственной фазой, растворяющейся в щелочной среде, является шлаковое стекло, входящее в состав промежуточного вещества, цементирующего крупные кристаллы. Поэтому щелочестойкость возрастает при уменьшении количества стеклофазы в шлаковой пемзе. Испытания на стойкость показали, что при высокой температуре частично растворяется стекло поверхностных участков зерен и раскрываются трещины спайности в крупных кристаллах мелилита. Последнее также отрицательно влияет на физико-механические свойства заполнителя. Однако шлаковая пемза, в общем, соответствует требованиям, предъявляемым к заполнителям для легких бетонов, эксплуатируемых в щелочной среде. Целесообразно использовать возможно более полно раскристаллизованную шлаковую пемзу из расплавов с модулем основности 1-1,1, обладающую мелкокристаллической структурой.

***Стойкость к действию растворов кислот.*** Согласно исследованиям Б.Н. Виноградова, при длительном хранении (100 суток) в концентрированных 10Н растворах HCl и  $H_2SO_4$  вспученный перлит почти не изменяется. Лишь на поверхности некоторых кусочков в участках, обогащенных магнетитом, перлит окисляется с образованием гидроксидов железа. Процесс окисления развивается довольно медленно и почти не заметен при кратковременном пребывании

образцов в кипящей концентрированной серной кислоте (методика ГОСТ 473.1-81). Длительные испытания в 5Н растворах  $H_2SO_4$  и  $HCl$  приводят к развитию этого процесса, особенно заметному в растворе соляной кислоты. На поверхности образцов появляется тонкий слой гидрооксидов железа, окрашивающих заполнитель в желто-коричневый цвет. Стеклофаза вспученного перлита в процессе испытаний сохраняется без изменений.

Керамзит также достаточно стоек к действию кислот. Стеклофаза керамзита почти не изменяется, лишь ионы двухвалентного железа, присутствующие в аморфизованном глинистом веществе и стекле, окисляются с образованием гидрооксидов трехвалентного железа. Толщина зоны окисления возрастает при увеличении времени пребывания гранул в кислоте и достигает максимума при длительном воздействии 5Н раствора соляной кислоты. Наблюдается также некоторое сглаживание контуров частиц дробленого керамзита, свидетельствующее об изменении их размеров, обусловленном поверхностным гидролизом стеклофазы. Последняя теряет ионы  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  и гидратируется (набухает).

*Аглопорит*, по мнению Виноградова, проявляет повышенную по сравнению с керамзитом стойкость к действию кислот, что объясняется меньшим содержанием  $CaO$  и  $MgO$  в стеклофазе, а также меньшей его пористостью. Особенно устойчив аглопорит, сложенный кремнеземистым стеклом, включающим оплавленные зерна кварца. Однако и для аглопорита характерно очаговое окисление ионов  $Fe^{2+}$  стеклофазы в гематит и гидроокислы железа преимущественно по поверхности частиц, длительное время хранившихся в 5Н растворе  $HCl$ . Толщина окисленного слоя участков кремнеземистого стекла в аглопорите невелика – не превышает 0,1-0,2 мм. Стеклофаза аглопорита из железистых суглинков, содержащая больше ионов  $Fe^{2+}$ , окисляется на значительно большую глубину (до 2 мм).

Приведенные данные показывают, что заполнители, состоящие из стеклофазы и устойчивых кристаллических фаз – кварца и др., обладают хорошей кислотостойкостью. Причем она возрастает: а) при уменьшении поверхности и открытой пористости частиц заполнителя; б) при снижении содержания  $FeO+Fe_2O_3$ ,  $CaO$  и  $MgO$  в стеклофазе; в) при исключении из состава заполнителя свободных окислов кальция и магния, а также продуктов их взаимодействия с расплавом – белита, псевдволастонита и анортита (что обеспечивается применением глин, не содержащих карбонатных включений); г) при увеличении содержания кварца в заполнителе.



Частичное окисление поверхностного слоя стекла, особенно заметное при совместном воздействии на заполнитель соляной кислоты и кислорода воздуха, является, по-видимому, неизбежным. Но отрицательное влияние этого процесса может быть значительно снижено за счет реализации приведенных выше рекомендаций.

*Шлаковая пемза* неустойчива в кислой среде, так как слагающие ее силикаты и алюмосиликаты кальция полностью разлагаются серной и соляной кислотами. При воздействии серной кислоты, особенно концентрированной, возникают два труднорастворимых продукта – гелевидная водная кремнекислота и сульфат кальция. Физико-механические свойства шлаковой пемзы полностью изменяются: пористый, но прочный образец превращается в студенистую массу, не способную воспринимать даже минимальные нагрузки. Действие соляной кислоты еще более разрушительно, так как хлористый кальций удаляется в растворенном состоянии, и зерно заполнителя замещается гелем водной кремнекислоты.

В связи с этим шлаковая пемза не может рассматриваться как заполнитель для легких бетонов, эксплуатируемых в условиях воздействия кислот (как минеральных, так и органических). Исключение составляют растворы слабых кислот (например, угольной), кальциевые соли которых нерастворимы.

Обобщая результаты многочисленных экспериментов, НИИЖБ и ВНИИЖелезобетон разработали следующие рекомендации по выбору пористых заполнителей для обеспечения заданной прочности бетонов (табл. 4.12).

Т а б л и ц а 4 . 1 2

Минимальная марка заполнителя по прочности, при которой обеспечивается данный класс бетона по прочности

Класс бетона по прочности на сжатие	Минимальная марка заполнителя по прочности
B2,5	П15
B3,5	П25
B5	П35
B7,5	П50
B10	П75
B12,5	П100
B15	П125
B20	П150
B22,5	П200
B25	П250
B27,5	П300
B30	П300
B35	П350
B40	П400

#### 4.2.2. Свойства совокупности зерен

В бетонах применяют не одно или два зерна, а некоторую совокупность зерен пористых заполнителей, свойства которой, в конечном счете, и определяют свойства бетона. Именно к свойствам совокупности зерен и предъявляются требования с точки зрения применения их в легких бетонах. Технический обзор этих требований изложен в первой главе. Между прочностью легких бетонов на сжатие и прочностью пористых заполнителей существует тесная корреляционная связь. Для конструкционных бетонов эта связь становится практически функциональной.

Для обеспечения требуемой плотности конструкционно-теплоизоляционных бетонов этими же организациями рекомендуется выбирать заполнители, руководствуясь данными табл. 4.13 и 4.14.

Т а б л и ц а 4 . 1 3

Рекомендуемые значения насыпной плотности пористых гравиеподобных заполнителей для конструкционно-теплоизоляционных бетонов

Класс бетона по прочности на сжатие	Марка бетона по средней плотности	Максимальная марка крупного заполнителя по насыпной плотности (в зависимости от вида песка)				
		песок дробленый из гравия или золы ТЭС	песок из щебня пористых пород и шлаков	песок вспученный перлитовый марок 200, 250	без песка	песок природный
В2,5	D600	-	-	350	300	-
	D700	300	-	400	400	-
	D800	400	350	450	500	300
	D900	500	450	500	600	350
В5	D800	300	-	400	350	-
	D900	450	300	500	500	-
	D1000	500	500	600	600	450
	D1100	600	600	-	-	500
	D1200	-	-	-	-	600
В7,5	D900	400	-	450	400	-
	D1000	500	350	500	500	-
	D1100	600	500	600	600	450
	D1200	-	600	-	-	500
	D1300	-	-	-	-	600
В10	D1000	400	-	450	-	-
	D1100	500	450	500	-	400
	D1200	600	500	600	-	450
	D1300	-	600	-	-	500
	D1400	-	-	-	-	600

Таблица 4.14

Рекомендуемое значение насыпной плотности крупных пористых щебневидных заполнителей для конструкционно-теплоизоляционных бетонов

Класс бетона по прочности на сжатие	Марка бетона по средней плотности	Максимальная марка крупного заполнителя по насыпной плотности (в зависимости от вида песка)		
		песок дробленый из гравия (кроме перлитового)	песок перлитовый вспученный марок по насыпной плотности 100 и 250	песок из щебня пористых пород и шлаков или золы ТЭС
В2.5	D700	-	400	300
	D800	300	500	400
	D900	400	600	500
	D1000	500	700	600
	D1100	600	800	700
	D1200	700	900	800
В5	D800	-	300	-
	D900	-	400	300
	D1000	300	500	400
	D1100	400	600	500
	D1200	500	700	600
	D1300	600	800	700
	D1400	700	900	800
D1500	800	-	900	
В7,5	D900	-	300	-
	D1000	-	400	300
	D1100	300	500	400
	D1200	400	600	500
	D1300	500	700	600
	D1400	600	800	700
	D1500	700	900	800
	D1600	800	-	900
В10	D1000	-	350	-
	D1100	-	400	350
	D1200	350	450	400
	D1300	400	500	450
	D1400	500	600	600
	D1500	600	-	700
	D1600	700	-	800

Насыпная плотность пористых заполнителей, предназначенных для изготовления конструкционных бетонов, должна соответствовать требованиям, приведенным в табл. 4.15.

Таблица 4.15

Рекомендуемая насыпная плотность крупных пористых заполнителей для конструкционных бетонов классов

Класс бетона по прочности на сжатие	Марка бетона по средней плотности	Максимальная марка крупного заполнителя по насыпной плотности (в зависимости от вида песка)			
		гравий		щебень	
		песок природный	песок пористый	песок природный	песок пористый
В12.5-В20	D1200	-	500	-	-
	D1300	-	600	-	400
	D1400	500	700	-	500
	D1500	600	800	400	600
	D1600	700	-	500	700
	D1700	800	-	600	800
	D1800	900	-	700	900
В22.5-В40	D1400	-	600	-	-
	D1500	-	700	-	-
	D1600	600	800	-	-
	D1700	700	-	-	700
	D1800	800	-	600	800
	D1900	900	-	700	900
	D2000	-	-	800	1000

При использовании заполнителей с прочностью ниже рекомендуемой табл. 4.12 получение требуемой прочности бетона крайне затруднительно или связано с большим (до 30-50 %) увеличением расхода цемента и повышением средней плотности бетона. Использование заполнителей с прочностью более высокой, чем максимально рекомендуемая, нерационально, так как такой прием не ведет к снижению расхода цемента, но приводит или к повышению плотности бетона, или к увеличению расхода пористого заполнителя.

Для конструкционных бетонов увеличение прочности пористых заполнителей вызывает снижение расхода цемента, а при неизменной средней плотности – уменьшение их расхода. Чем выше требуемая средняя плотность бетона и марка применяемого цемента, тем ниже требуемая его прочность для получения заданной прочности бетона.

## 5. ЛЕГКИЕ БЕТОНЫ. СТРУКТУРА. СВОЙСТВА

### 5.1. Структура легких бетонов

Легкий бетон является сложным многофункциональным материалом. Наряду с обеспечением несущей способности конструкции из легкого бетона должны выполнять защитные функции: защищать помещение от воздействия атмосферных осадков, ветра, холода и жары; защищать арматуру от коррозии. Поэтому легкий бетон (конструкционный и конструкционно-теплоизоляционный) должен иметь плотную, слитную структуру, минимальную плотность и достаточную прочность; должен отличаться устойчивостью против воздействия атмосферных осадков. При этом расход цемента по условию сохранности арматуры должен быть выше  $200 \text{ кг/м}^3$ . Все эти свойства бетона взаимосвязаны друг с другом. Поиск оптимальных условий получения легких бетонов с заданными или оптимальными свойствами для данных условий эксплуатации представляется достаточно сложной задачей.

Многие ученые предлагают рассматривать бетоны как сложные композиционные материалы с многоуровневым характером организации структуры. Бетон как композиционный материал обладает целой иерархией структурных уровней. Однако на практике при изучении свойств бетонов чаще выделяют два, максимум три структурных уровня: первый – цементный камень, состоящий из затвердевшего минерального вяжущего; второй – растворная часть, состоящая из цементного камня – матрицы и мелкого заполнителя; и, наконец, третий – бетон, состоящий из растворной части – матрицы и крупного заполнителя. Таким образом, цементный камень, раствор и бетон, как каждый в отдельности, так и в сочетании друг с другом, представляют собой композиты. К композитам относятся и заполнители бетонов, которые состоят из твердой и газообразной фаз, а твердая фаза, в свою очередь, включает в себя кристаллические и стекловидные компоненты.

Общим для композитов является наличие поверхностей раздела между отдельными компонентами или фазами. На поверхностях раздела происходит перераспределение деформаций и напряжений, перетекание тепловых потоков.

Теория композиционных материалов выделяет следующие типы взаимодействия на поверхностях раздела:

– взаимодействие между композитами с образованием новых соединений на поверхностях раздела;

- взаимодействие, влекущее за собой растворение одного из компонентов в другом;
- взаимодействие между компонентами без физико-химических процессов и растворения.

В бетоне и пористом заполнителе присутствуют все три вида взаимодействия на разных масштабных уровнях. Взаимодействие компонентов на поверхностях раздела происходит как в период их получения, так и в период эксплуатации. Поэтому, с позиции общей теории композитов, эти процессы и явления следует рассматривать на всем протяжении их существования.

### 5.1.1. Формирование структуры цементного камня

Структура цементного камня определяется видом и содержанием гидратных соединений и негидратированных зерен, объемом и размером пор, образующихся при гидратации исходных частиц цемента, взаимным расположением всех элементов структуры:

- цементного геля с размером частиц менее 0,1 мкм;
- субмикрочастиц гидратных новообразований размером 0,1-1 мкм;
- микрочастиц размером более 1 мкм;
- пор геля, микропор (капиллярных пор);
- негидратированных частиц цемента.

Структура цементного камня формируется в процессе гидратации, схватывания и твердения цементного теста.

### Гидратация минералов цемента

В общем случае гидратация представляет собой процесс взаимодействия вещества с водой с образованием гидратного соединения. В полной мере это применимо к гидратации известковых вяжущих, портландцемента, глиноземистого цемента и их разновидностей, полуводного гипса и растворимого ангидрита. При гидратации нерастворимого ангидрита и магнезиальных вяжущих помимо воды используются и другие соединения, повышающие растворимость исходных материалов. Реакции гидратации являются изотермическими и в большинстве случаев происходят при обычной температуре.

При гидратации минералов клинкера образуются различные по составу и структуре кристаллы гидросиликатов, гидроалюминатов и гидроалюмоферритов кальция, их твердых растворов, комплексных соединений; при этом часть из них выделяется в скрытокристаллическом (гелевидном) состоянии. Большое разнообразие кристаллогидратов в цементном камне сильно усложняет его изучение.

Гидросиликаты кальция. Состав и степень закристаллизованности образующихся при гидратации  $C_3S$  и  $C_2S$  в обычных условиях гидросиликатов кальция (ГСК) изменяются в широких пределах. Обычно это слабо закристаллизованные, т.е. мелкокристаллические продукты, идентификация которых затруднена. Большинство исследователей считают, что все ГСК цементного камня близки по структуре к природному минералу тобермориту, имеющему средний состав  $C_5S_6H_5$  и параметр  $c$  элементарной ячейки, равный 1,13 нм. Однако, поскольку состав и параметр  $c$  ГСК и природного тоберморита различны, все ГСК цементного камня называют тоберморитоподобными минералами. Исследователи разделяют ГСК цементного камня на плохо закристаллизованные тобермориты с отношениями  $CaO:SiO_2 < 1,5$  [CSH(I)] и  $CaO:SiO_2 > 1,5$  [CSH(II)] и тоберморитовый гель.

[CSH(I)] имеет отношение  $CaO:SiO_2 \approx 0,8-1,5$  и содержит 0,5-2,5 молекулы  $H_2O$ . ГСК кристаллизуются в виде тонких пластинок типа фольги, часто деформированных (скрученных). Базальное межплоскостное расстояние  $c$  изменяется от 0,9 до 1,4 нм, сокращаясь с уменьшением отношения  $CaO:SiO_2$  от 1,5 до 0,8. Удельная поверхность кристаллов 130-380  $m^2/g$ . При нагревании CSH(I) превращается в волластонит. Одной из причин широкого изменения химического состава и структуры является прораствание гидросиликатов кальция гидроксидом кальция, соединениями алюминия и др. CSH(II) имеет отношение  $CaO:SiO_2 = 1,5-2$ , содержит 2-4 молекулы  $H_2O$  ( $C_2SH_2$ ,  $C_3S_2H_3$  и др.). Кристаллизуется в виде отдельных волокон и пучков волокон. Редко образует волнистые (гофрированные) пластинки типа фольги. Базальное межплоскостное расстояние обычно 0,98-1,06 нм. При нагревании превращается в  $\beta$ - $C_2S$ .

Тоберморитовый гель имеет отношение  $CaO:SiO_2 > 1,5$ , т.е. является высокоизвестковым. Гель низкой основности возникает на первой стадии процесса гидратации, с повышением степени гидратации  $C_2S$  и  $C_3S$  основность его растет. Гель образует хлопья или агрегированные массы, состоящие из округлых частиц, тонких чешуек неправильной формы, частиц трубчатого строения и иголок, волокнистых образований размером 1,0-0,1 мкм и менее.

Гидроалюминаты кальция. При гидратации алюминатов кальция в зависимости от состава исходной, безводной фазы, температурных и других условий твердения образуются  $Al(OH)_3$ ,  $CAH_{10}$ ,  $C_2AH_3$ ,  $C_3AH_6$ ,  $C_4AH_{13-19}$ .

$Al(OH)_3$  выделяется при гидролизе минералов первоначально в виде геля, со временем кристаллизующегося с образованием кристаллов белита и гидраргиллита. Гидроксид алюминия в виде геля присут-

ствуется в определенном интервале pH среды. При pH 7-10,5 гель диспергируется и начинает растворяться, а при pH >10,5 он полностью растворяется с переходом в  $Al(OH)^4$ . При pH >13,2 ионы алюминия присутствуют в виде  $AlO^2$ .

$САН_{10}$  кристаллизуется в виде геля, вытянутых пластинок, способных образовывать дендриты и объединяться в устойчивые пространственные структуры. Устойчив – до 22 °С. В зависимости от влажности среды содержит от 2,5 до 10 молекул  $H_2O$ . Максимальное количество кристаллизационной воды гидроалюминат кальция содержит при контакте с маточным раствором, а при влажности воздуха 40 % теряет  $3H_2O$ .

Гидроалюмоферриты кальция. При гидратации  $С_2F$ ,  $С_4AF$  и других алюмоферритов кальция образуются гидроалюминаты кальция  $С_4АН_{13}$ ,  $С_3АН_6$  и гидроферриты кальция  $С_4FH_{13}$  и  $С_3FH_6$ , аналогичные по структуре соответствующим гидроалюминатам кальция. Однако в большем объеме выделяются их твердые растворы: гексагональные кристаллы  $4CaO \cdot (Al_{1-x}, Fe_x)_2O_3 \cdot 19H_2O$ , игольчатые кристаллы  $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3CaO_4 \cdot 3H_2O$ .

Соединения сложного состава. Гидратация полиминеральных смесей сопровождается взаимодействием продуктов реакций друг с другом с образованием соединений переменного и сложного составов, играющих важную роль в формировании свойств цементного камня.

При гидратации алюминатов и алюмоферритов кальция в присутствии гипса образуются гидросульфоалюминаты кальция. Известны две формы гидросульфоалюмината кальция:

трехсульфатная  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$  ( $С_3ACС_3H_{31}$ ),

моноссульфатная  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$  ( $С_3ACС_3H_{12}$ ).

Высокосульфатный гидросульфоалюминат кальция, называемый также эттрингитом, кристаллизуется в виде длинных игл или коротких призм. Соединение устойчиво, состав его стабилен.

Низкосульфатный гидросульфоалюминат кальция  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot xCaSO_4 \cdot 12H_2O$  также является стабильным соединением, он кристаллизуется в виде гексагональных пластин.

Образование гидросульфоалюминатов кальция возможно не только при взаимодействии алюминатов кальция с гипсом и водой, но и на основе низкоосновных гидроалюминатов кальция.

**Механизмы взаимодействия минералов с водой.** При соприкосновении с молекулами воды на поверхности кристаллов и вблизи нее могут происходить следующие процессы:

1) адсорбция молекул воды на поверхности кристаллов, при этом возможно электролитическое разложение части молекул воды на ионы  $H^+$  и  $OH^-$ ;



2) взаимодействие ионов  $H^+$ ,  $OH^-$  и полярных молекул воды с активными центрами в поверхностном слое кристаллов с образованием сначала слабых, а затем все более сильных хемосорбционных связей;

3) развитие ионного обмена типа  $Ca^{2+} \leftrightarrow 2H^+$ , приводящего к переходу части структурных единиц кристаллов ( $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $N^{3+}$ ,  $K^+$ ,  $SiO_4^{2-}$  и т.п.) в водный раствор и к присоединению  $H^+$ ,  $OH^-$  и полярных молекул воды к другим структурным единицам кристаллов с образованием первичных зародышей гидратированных соединений –  $Ca(OH)_2$ ,  $CaH_x$ ,  $C_xS_vH_z$  и др.;

4) интенсивный переход в раствор наряду с обмениваемыми ионами также и гидратированных ионов  $Ca(OH)^+$ ,  $H_2SiO_4^{2-}$  и т.п., приводящий к насыщению и перенасыщению водного раствора соответствующими ионами.

Глубина фронта реакции зависит от плотности кристалла и у идеального кристалла может соответствовать мономолекулярному слою воды, а у дефектных – десяткам слоев. Гидратированные на поверхности кристалла ионы немедленно переходят в раствор. В процессе разрушения поверхностного слоя кристалла может происходить отрыв не только отдельных ионов, но и групп («блоков»), насчитывающих сотни и тысячи структурных единиц. Гидратация таких блоков в растворе происходит подобно гидратации исходного кристалла. Возможно протекание реакции путем соединения поверхности исходных зерен с водой и последующим осаждением перешедших в раствор частиц.

В процессе гидратации исходных зерен играет большую роль их пористость. Зерна цемента представляют собой капиллярно-пористые тела, покрытые к тому же сетью мелких трещин. При соприкосновении с водой зерна цемента практически мгновенно всасывают ее, и реакция гидратации протекает на сильно развитой поверхности, значительная часть которой приходится на срединную часть частицы. Развитие реакции внутри зерен приводит к расширению последних и служит источником питательного вещества для кристаллов, растущих в направлении от поверхности вовнутрь частицы.

### Гидратация портландцемента

Кристаллы различных минералов, составляющие цемент, вступают с водой в типичные для них реакции взаимодействия. Поэтому механизм реакций гидратации отдельных минералов в составе цемента, по крайней мере, в начальный период, остается таким же, как и в индивидуальных системах. Однако, наличие в водном растворе гидратирующегося цемента наряду с ионами, входящими в состав данного минерала других ионов, приводит к наложению на первичные реакции

гидратации минералов вторичных реакций взаимодействия их продуктов. По истечении весьма короткого времени в гидратирующемся цементном тесте образуются комплексные соединения, что ведет к усложнению процесса гидратации индивидуальных минералов.

Процесс гидратации портландцемента так же, как и процесс гидратации  $C_3S$ , может быть разделен на ряд последовательных стадий, хотя различия между отдельными стадиями в этом случае гораздо менее отчетливы. Можно выделить следующие стадии: первая – начальный (или ранний) период протяженностью 1-3 ч, вторая – период завершения формирования этtringита, продолжающийся примерно до 24 ч, третья – конечный (до полной гидратации) период твердения.

В начальный период гидратации (*первая стадия*) при соприкосновении частиц цемента с водой на контактной поверхности сразу же начинают идти реакции растворения кристаллов безводных минералов, и результатом их протекания является насыщение воды затворения ионами  $Ca^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $OH^-$ ,  $K^+$ ,  $N^+$  и др. В течение первых нескольких минут вода, находящаяся в порах заформованного цементного теста, пересыщается ионами  $Ca^{2+}$  и насыщается ионами  $SO_4^{2-}$ ,  $OH^-$ ,  $K^+$ ,  $N^+$ , в раствор переходят и небольшие количества ионов алюминия, железа и кремния. Ионный состав воды, находящейся в порах твердеющего цементного теста, с увеличением времени и повышением степени гидратации цемента изменяется, причем характер этого изменения зависит от химико-минералогического состава вяжущего, его дисперсности и других факторов.

Быстрое насыщение водного раствора ионами  $Ca_4^{2+}$  обусловлено гидролизом  $C_3S$ , сопровождающимся выделением одной молекулы  $Ca(OH)_2$ . Высокое (экстремальное) пересыщение водного раствора гидроксидом кальция, по данным различных исследователей, сохраняется в течение первых 10-180 мин и даже более. Столь же быстрое насыщение раствора ионами  $SO_4^{2-}$  вызвано растворением ангидрита и полугидрата сульфата кальция, образовавшихся из двугидрата  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  при помолу клинкера. Концентрация ионов  $SO_4^{2-}$  изменяется во времени практически одинаково с изменением содержания в водном растворе  $Ca^{2+}$ , что обусловлено, в первую очередь, вхождением этих ионов в состав одного и того же кристаллогидрата – гидросульфатоалюмината кальция.

После достижения перенасыщения из раствора кристаллизуются  $Ca(OH)_2$  и этtringит. Гидроксид кальция выделяется в виде тонких гексагональных пластин, способных быстро вырастать до больших размеров. Этtringит из пересыщенного раствора кристаллизуется в виде коротких призм, при снижении концентрации раствора до

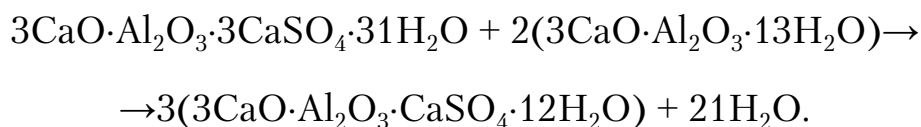
состояния насыщения — в виде удлиненных призматических и игольчатых кристаллов. Образующиеся в растворе кристаллы  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и этtringита образуют осадки в виде плотной корки на частичках цемента, обогащенных  $\text{C}_3\text{A}$  и  $\text{C}_4\text{AF}$ , которые затрудняют диффузию воды к негидратированной их части и замедляют тем самым процесс гидратации. Скорость процесса гидратации (выражаемая скоростью выделения теплоты) изменяется в зависимости от количества введенного сульфата кальция. При небольшом количестве  $\text{SO}_3$  скорость тепловыделения вначале высока, но на зернах цемента сразу же образуется оболочка из кристаллов этtringита, тормозящая дальнейшее протекание процесса гидратации.

Первичные кристаллы гидросиликатов кальция наблюдаются по истечении примерно одного часа гидратации цемента и достигают размера 0,1 мкм. Волокнистые кристаллы гидросиликатов кальция участвуют вместе с призматическими кристаллами этtringита и пластинками  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в формировании оболочек на зернах цемента.

На *второй стадии* процесса гидратации происходит выделение кристаллов большого числа гидратов.

Период заторможенных реакций (близкий к индукционному) продолжается 1-3 ч или даже более, затем в результате разрушения оболочек растущими под ними кристаллами этtringита и портландита  $\{\text{Ca}(\text{OH})_2\}$  процесс образования гидратов и в том числе этtringита вновь ускоряется.

По истечении четырех-шести часов от начала процесса гидратации наступает стадия ускоренной реакции. По мере накопления новых продуктов реакции разрушенный участок оболочки залечивается, и процесс гидратации вновь затормаживается до следующего разрыва оболочки кристаллами этtringита. Лишь после снижения концентрации ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  в растворе до равновесной возможности дальнейшей кристаллизации этtringита под оболочкой и ее разрыва устраняется. Полагают, что процесс связывания сульфатионов в этtringит завершается примерно по истечении одних суток гидратации. Если при этом все ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  вступили в реакцию, а  $\text{C}_3\text{AH}$  еще остался в свободном состоянии, то возможно протекание в небольшом объеме реакции взаимодействия этtringита с гидроалюминатом кальция с образованием гидросульфалюмината кальция (моносulfата кальция):



Кристаллы гидросиликатов кальция образуются на этой стадии преимущественно в виде длинных волокон, так как развитое поровое

пространство позволяет им свободно расти. При этом наиболее отчетливая форма кристаллов наблюдается во внешнем слое оболочки, а наименее отчетливая – в нижнем слое, прилегающем к негидратированному ядру частиц цемента. Одновременно с кристаллами образуется значительное количество тоберморитового геля.

На *третьей стадии* гидратации цемента скорость процесса лимитируется скоростью диффузии молекул воды через уплотняющиеся оболочки на негидратированных частицах цемента.

Существенно влияет на структуру прогидратированного цемента введение в его состав активных минеральных компонентов (золы, молотого шлака, кварцевого песка и др.), размеры частиц которого соизмеримы с размером частиц цемента (наполнитель-разбавитель). Объем, занимаемый частицами минерального компонента, при гидратации цемента практически не изменяется или изменяется незначительно, за исключением специальных расширяющихся компонентов, вводимых в бетон для компенсации его усадки. Мало изменяется и их дисперсность, т.е. их частицы практически сохраняют свои размеры, и поэтому мало изменяется объем физико-химической связанной воды, достигнутый к началу схватывания цемента.

Дополнительный объем пустот в смешанном цементе, который может заполняться новообразованиями, и дополнительная доля воды для гидратации за счет минерального компонента будут зависеть от содержания компонента и исходного В/Ц смешанного вяжущего. С увеличением содержания минерального компонента и В/Ц они будут возрастать, и наоборот. Варьируя содержание минерального компонента и В/Ц, можно получать цементный камень с разной максимальной достижимой степенью гидратации цемента.

При одинаковом В/Ц в цементном камне с минеральным наполнителем по сравнению с чисто клинкерным цементным камнем содержится меньше новообразований и выше пористость структуры. В результате, чем больше содержание минерального компонента, тем выше пористость структуры и ниже ее прочность и долговечность. Если минеральный компонент вступает в химические реакции с новообразованиями цемента в ходе его гидратации и при этом несколько увеличивает свой объем, то при небольшом объеме минерального наполнителя возможности вступления в реакцию с ним новообразований цементного камня ограничены, и изменение прочности цементного камня будет незначительным или даже не будет иметь места.

Снижение В/Ц, в первую очередь, за счет применения суперпластификаторов обеспечивает более эффективное использование активных минеральных наполнителей в бетоне.

При применении супертонких минеральных компонентов, например, микрокремнезема, структурообразование отличается от того, что имеет место при использовании минеральных наполнителей-разбавителей. В этом случае супертонкие частицы минерального компонента заполняют поры между частицами цемента, уменьшая пористость и повышая плотность цементного камня, однако при этом микрокремнезем увеличивает водопотребность цементного теста. Меняя В/Ц за счет введения суперпластификатора, можно активно управлять структурообразованием цементного камня и получать оптимальную структуру и свойства в соответствии с конкретными условиями эксплуатации.

При низких В/Ц возрастает роль условий выдерживания. При твердении в воде увеличивается степень гидратации цемента, уменьшается пористость цементного камня, что обеспечивает повышение его прочности. В обычных бетонах цемент редко гидратируется полностью. При обычных сроках твердения успевает прогидратироваться только часть цемента, поэтому даже при В/Ц = 0,5 и выше в цементе сохраняются негидратировавшие зерна и значительное количество капиллярных пор.

В бетоне цементный камень в результате введения заполнителя занимает только часть объема, поэтому, хотя общий характер зависимостей сохраняется, относительные их величины меньше. Если первоначальная капиллярная пористость для цементного камня при В/Ц=0,5 достигает 61 %, то в бетоне она уменьшается до 17 %. При изменении расхода цемента и воды пористость также изменяется; ориентировочно можно считать, что для понижения капиллярной пористости на 1 % необходимо уменьшить расход воды на 10 л/м<sup>3</sup> или на 20...35 кг/м<sup>3</sup> увеличить расход цемента. Понижение капиллярной пористости ведет к повышению прочности и стойкости бетона.

### Схватывание цемента

Зерна цемента при взаимодействии с водой образуют пересыщенный раствор, из которого выделяется гелеобразная масса кристаллов, которая совместно с непрореагировавшими частицами цемента, водным раствором электролита и единичными кристаллами Са(ОН)<sub>2</sub> и этtringита образует пластичное тесто, в котором, в свою очередь, продолжают появляться зародыши новой фазы. Их размеры и скорость роста кристаллов зависят от величины пересыщения жидкой фазы цементно-водной суспензии продуктами растворения клинкерных минералов.

Зародыши гидратов возникают вблизи поверхности цементных зерен, так как образование их в объеме раствора энергетически менее

выгодный процесс. На частицах цемента образуются оболочки, разрыв которых сопровождается образованием геля гидросиликатного состава, заполняющего межзерновое пространство. По мере гидратации оболочки на частицах цемента утолщаются. Во внешней части оболочки, обращенной в межзерновое пространство, растут хорошо оформленные мелкие кристаллы, а в остальной части оболочки продукты гидратации выделяются в субмикрочеталлическом состоянии. Межзерновое пространство постепенно заполняется частицами гидратов, и пластичное тесто начинает терять подвижность – наступает явление, которое называют схватыванием массы. При соприкосновении субмикрочеталлов образуются коагуляционные и четаллизационные контакты.

Отдельные зерна цемента через водные прослойки объединяются в рыхлую пространственную сетку с помощью ван-дер-ваальсовых сил молекулярного сцепления, образуя коагуляционную структуру цементного теста, особенностью которой является тиксотропность, т.е. способность обратимо разрушаться при перемешивании, встряхивании и т.д.

По мере взаимодействия вяжущих материалов с водой в системе «вяжущее – вода» происходят следующие изменения.

1. Увеличивается масса твердой фазы за счет образования гидратных соединений. Например, при полной гидратации 1 г  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  с образованием  $\text{CAH}_{10}$  в смеси, состоящей из 1 г твердого вещества и 1,14 г воды, образуется 2,14 г твердой фазы. При полной гидратации цементных минералов в среднем увеличение твердой фазы по массе составляет около 23 %.

2. Уменьшается количество жидкой фазы за счет связывания ее в гидратные соединения. В зависимости от вида гидратирующего минерала и гидратного соединения количество жидкости, необходимое для полной гидратации, изменяется в широких пределах: от 21 г (при гидратации  $\text{C}_2\text{S}$  до  $\text{C}_2\text{SH}_2$ ) до 1,14 г (при гидратации  $\text{CA}$  до  $\text{CAH}_{10}$ ).

3. Изменяются размеры частиц твердой фазы. Негидратированные зерна по мере гидратации уменьшаются в размере. Гидратные соединения по мере роста новообразований увеличиваются в размере. Поскольку размеры гидратных новообразований намного меньше, чем у негидратированных зерен, общее число частиц в системе значительно увеличивается.

Эти изменения отражаются и на физических свойствах системы: из подвижной, с высокой текучестью, массы она постепенно переходит в малоподвижную пастообразную, которая с течением времени теряет пластичность и превращается в плотное камневидное тело. Достаточно высокое пересыщение жидкой фазы обуславливает образование четаллизационных контактов срастания между частицами продуктов

гидратации, что приводит к созданию каркаса кристаллизационной структуры.

Момент, когда система теряет свою подвижность, условно называется окончанием схватывания. Величина периода схватывания при испытании зависит от многих факторов и различна для разных соединений.

После окончания процесса схватывания сформировавшийся кристаллический каркас препятствует уменьшению объема ставшего жестким цементного камня, хотя химические реакции в последнем продолжают, и объем продуктов реакций непрерывно растет. Образующийся при дальнейшем протекании реакции гидратации «цементный гель» заполняет поры в физической структуре затвердевшего камня, вызывая повышение его плотности.

Для практических целей требуется знать *сроки схватывания и цемента, и бетонной смеси*. Сроки схватывания цемента определяют с помощью прибора Вика по ГОСТ 310.3-76.

Период схватывания бетона определяют по изменению предельного напряжения сдвига (например, испытанием на выдергивание из бетонной смеси стержня с выступами), по скорости прохождения ультразвука или по кривым тепловыделения. Кривые нарастания структурной прочности, скорости ультразвука или тепловыделения имеют два характерных участка. Первый участок, по времени совпадающий со скрытым периодом гидратации, характеризуется незначительным повышением структурной прочности. Бетонная смесь сохраняет свойства структурированной жидкости. Затем наступает второй период гидратации, бетонная смесь схватывается, что вызывает резкое увеличение структурной прочности, скорости ультразвука и тепловыделения.

Время от начала затворения до момента резкого возрастания прочности называется *периодом формирования структуры*. Его продолжительность (сроки схватывания) зависит от концентрации цемента, т.е. от Ц/В теста – повышение концентрации сокращает сроки схватывания. Плотность и пористость образующейся к концу периода формирования твердой матрицы также зависят от В/Ц. Эта матрица, образованная из первичных продуктов гидратации цемента, представляет собой «первоначальный каркас», оказывающий заметное влияние на будущую структуру цементного камня.

Дальнейшее упрочнение структуры происходит за счет роста новообразований внутри сложившейся матрицы и соответствует третьей стадии гидратации. К концу периода формирования структуры цементное тесто превращается в камень – совершается довольно

резкий переход от пластической прочности цементного теста к хрупкой прочности затвердевшего цементного камня.

В бетонной смеси на сроки схватывания существенное влияние оказывает заполнитель. Введенный в цементное тесто заполнитель вследствие проявления поверхностных сил сокращает период формирования структуры, причем, чем выше содержание заполнителя и его удельная поверхность, тем больше его влияние. Это аналогично уменьшению В/Ц, поэтому для расчета условно можно принять, что свойства бетонной смеси определяются несколько меньшим В/Ц, чем В/Ц затворения цемента. Определить количество воды, как бы отвлекаемой заполнителем, можно путем сравнительного определения сроков схватывания цементного теста и бетонной смеси, например, по результатам ультразвуковых испытаний. Для того, чтобы достигнуть тех же сроков схватывания, какие имеет цементное тесто, необходимо увеличить количество воды в растворе или бетоне. Оказалось, что водопотребность песка или щебня, определенная из условия постоянства сроков схватывания, имеет те же значения, что водопотребность, определенная из условия равноподвижности бетонной смеси.

Бетонная смесь должна укладываться в дело до начала схватывания. Воздействие на нее после схватывания приводит к нарушению структуры и снижению прочности бетона.

По стандарту требуется, чтобы начало схватывания при температуре 20 °С, например портландцемента, наступало не ранее чем через 45 минут, а конец схватывания завершался не позднее чем через 10 часов с момента затворения цемента водой. Для регулирования сроков схватывания в цемент при его производстве вводят гипс и другие химические продукты. Сроки схватывания цемента можно регулировать путем добавления различных химических добавок в бетонную смесь при ее приготовлении.

Сроки схватывания зависят от размера частиц цемента. Средний размер частиц цемента составляет 35...40 мкм. Тонкость помола цемента характеризуют также удельной поверхностью зерен, содержащихся в 1 г цемента. Удельную поверхность цемента определяют специальным прибором. Цемент среднего качества имеет удельную поверхность около 2500 см<sup>2</sup>/г, высокого качества – 3500 см<sup>2</sup>/г и более.

Чем выше содержание глинозема в цементе, тем скорее наступает начало схватывания за счет более быстрого схватывания этого соединения. Сроки схватывания портландцемента и его разновидностей регулируются путем введения определенного количества гипса при помоле клинкера. В стандартах многих стран мира количество гипса ограничивается величинами 1,5-4 мас. % в пересчете на SO<sub>3</sub>. При



отсутствии в цементе гипса наступает быстрое схватывание цементного теста. Избыточное количество гипса может вызвать неравномерное изменение объема схватившегося цемента.

Одни разновидности  $\text{CaSO}_4$  уменьшают, другие увеличивают период схватывания цемента. Полуводный гипс ускоряет начало схватывания, но замедляет его конец. При повышенном его содержании цемент становится быстросхватывающимся. Ангидрит менее активен, поэтому его вводят в большем объеме.

Схватившийся цемент в течение длительного времени продолжает содержать негидратированные зерна. Согласно Ю.М. Бутту, гидратация цементных зерен в течение длительного времени происходит лишь на определенную глубину (табл. 5.1).

Т а б л и ц а 5 . 1

Зависимость глубины гидратации клинкерных минералов (мкм)  
от времени

Минерал	3 сут	7 сут	28 сут	3 мес.	6 мес.
$\text{C}_3\text{S}$	3,5	4,7	7,9	14,5	15,0
$\text{C}_2\text{S}$	0,6	0,9	1,0	2,6	2,7
$\text{C}_3\text{A}$	10,7	10,4	11,2	13,5	14,5
$\text{C}_4\text{AF}$	7,7	8,0	8,4	12,2	13,2

Между тем основная часть цемента представлена зернами размером 35-60 мкм. Поэтому хорошо известно, что затвердевший цемент при повторном измельчении и затворении с водой снова схватывается и твердеет, хотя прочность такого цементного камня ниже прочности, достигаемой при первом схватывании.

### Твердение цемента

Для объяснения процесса твердения цемента были выдвинуты различные теории. Кристаллизационная теория Ле Шателье объясняет процессы твердения вяжущих материалов растворением исходного вещества с образованием в системе пересыщенных растворов и последующей кристаллизацией из них гидратных соединений, срастанием и переплетением новообразований. Прочность кристаллической структуры зависит от сил взаимного сцепления кристаллов и их адгезии.

Согласно теории В. Михаэлиса, твердение является результатом выделения коллоидной студенистой массы, которая твердеет по мере того, как теряет воду вследствие внешнего высыхания, либо в результате «внутреннего отсасывания», вызываемого гидратацией непрореагировавших частиц.

Байков А.А. предложил теорию, согласно которой при твердении имеют значение оба процесса, причем вслед за растворением происходит коллоидация за счет топохимических реакций. Он выделил в процессе твердения три важнейшие стадии: *подготовительную*, которая начинается с химической реакции между вяжущим и водой, приводящую к образованию новых соединений и включающую растворение гидратов вплоть до насыщения раствора; *стадию коллоидации* – топохимический процесс образования гидрата коллоидных размеров; *стадию кристаллизации*, проходящую через растворение мелких частиц и возникновение кристаллического сростка.

Ребиндер П.А. разработал теорию твердения цемента с позиций физико-химической механики, рассматривая процессы схватывания и твердения как развивающуюся во времени совокупность процессов гидратации, самостоятельного диспергирования частиц вяжущего, образования тиксотропных коагуляционных структур и создания на их основе кристаллизационной структуры гидратных новообразований путем кристаллизации «через раствор». В дальнейшем самопроизвольное диспергирование в указанной схеме было заменено растворением до образования пересыщенного по отношению к новообразованиям раствора. Ребиндер объясняет упрочнение структуры развитием кристаллизационных контактов. При образовании контактов срастания кристаллических фаз прочность структуры увеличивается, причем необходимым условием является обязательное обрастание контактов достаточно толстым слоем новообразований. Сегалова Е.Е. показала, что обрастание кристаллов приводит к увеличению прочности и в то же время к развитию внутренних напряжений, обусловливаемых ростом кристаллических контактов. Поэтому конечная прочность структуры зависит от вклада каждого из этих факторов. Развивая эти положения, А.Ф. Полак пришел к выводу, что внутренние напряжения возникают не только за счет роста контактов срастания, но и в момент их образования и срастания. Поэтому хотя увеличение числа контактов срастания положительно отражается на прочности возникающей структуры, внутренние напряжения срастания оказывают большое влияние, и в целом прочность структуры снижается. В связи с этим он считает, что главным условием повышения прочности является обеспечение постоянной скорости процесса срастания кристаллов. Таким образом, прочность системы зависит от соотношения кристаллизационного давления и прочности монокристалла.

Прочность монокристаллов гидратных соединений, составляющих цементный камень, изучена В.В. Тимашевым с сотрудниками. Установлено, что большей прочностью (1300-2000 МПа) обладают кристаллы

низкоосновных гидросиликатов кальция. Кристаллы же высокоосновных гидросиликатов кальция имеют примерно в два раза меньшую прочность (770-830 МПа), чем кристаллы низкоосновных соединений. Причиной этого является уменьшение в них доли сильной ковалентной связи (Si–O) и возрастание влияния слабой ионной связи (Ca–O). Прочность кристаллов  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  при сжатии в направлении базиса равна 676 МПа, в направлении, перпендикулярном ему, – 325 МПа.

Прочность кристаллов при растяжении и сжатии изменяется не только от их строения, но и от размера: с уменьшением размера она возрастает. Увеличение прочности кристаллов с уменьшением их диаметра (поперечного сечения) обусловлено повышением степени совершенства их строения и снижением концентрации опасных дефектов: дислокаций, пор, трещин и т.п. Вместе с тем полученная при опытах прочность монокристаллов далека от их теоретической прочности, что свидетельствует о высокой степени дефектности их физической структуры. Дефекты кристалла (трещины, царапины, поры, включения) являются местом концентрации напряжений и зоной начала его разрушения при нагрузке.

При равной степени дефектности кристаллов прочнее из них оказываются те, у которых выше теоретическая прочность, обусловленная их химическим составом и строением кристаллической решетки. Поэтому во всех случаях наиболее прочными элементами кристаллической структуры цементного камня являются в первую очередь игольчатые кристаллы низкоосновных гидросиликатов кальция типа  $\text{CSH}$ . Увеличение их доли в твердеющей системе способствует упрочнению цементного камня.

Прочность крупных кристаллов растет, если их соединение в конгломерат совершается с помощью более пластичного материала – матрицы. В качестве пластичной матрицы в начальные сроки твердения цементного камня выступают тоберморитовый гель и тонкозернистые продукты гидратации другого состава. В возникающей гелекристаллической структуре затвердевшего цементного камня пластичная матрица выполняет следующие функции: создает физическую структуру камня как один из основных компонентов; в процессе непрерывного образования гель заполняет поры в камне, кольматирует трещины, залечивает дефекты, приводит к уменьшению капиллярной пористости, соединяет кристаллы и сростки, обеспечивая передачу на них прилагаемой нагрузки.

Прочность цементного камня не подчиняется закону аддитивности, т.е. не может быть рассчитана по показателям прочности индивидуальных минералов  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$ . Она функционально связана

с концентрацией гидратированной твердой фазы и пористостью. Связь прочности с пористостью может быть выражена формулой

$$R = AX^n, \quad (5.1)$$

где  $R$  – прочность при сжатии;

$A$  – коэффициент, характеризующий прочность цементного геля;

$X$  – отношение объема геля к сумме его объема и капиллярного пространства;

$n$  – коэффициент, равный 2,6-3 в зависимости от вида цемента.

Помимо общей пористости на прочностные свойства цемента в значительной степени влияет и характер порового пространства (табл. 5.2).

Т а б л и ц а 5.2

Классификация пор по Т.В. Кузнецовой

Размер пор, нм	Наименование пор
0,6	Ультрамалые, малые, небольшие внутренние, межкристаллитные
0,6 – 1,6	Микропоры, гель, адсорбционная вода, сверхмалые, большие внутренние, внутрикристаллитные
1,6 – 100	Мезопоры, капиллярные каверны, поры между частицами геля
более 100	Макропоры

Наиболее неблагоприятны макропоры и сквозные капилляры. Замкнутые поры в меньшей степени снижают прочность цементного камня. При одинаковой пористости прочность цементного камня снижается с увеличением числа неблагоприятных пор. Малые и микропоры в материале тормозят развитие и рост трещин, т.е. предотвращают снижение прочности цементного камня.

Размер пор и их количество зависят при прочих равных условиях от дисперсности цемента. Расчеты показывают, что при среднем размере частиц цемента ( $d_{cp}$ ), равном 30 мкм, в цементном тесте с В/Ц = 0,5 (в пересчете на 1 г цемента) содержится  $1,4 \cdot 10^8$  пор величиной 34,5 мкм (средняя), а при более высокой дисперсности ( $d=10$  мкм) – соответственно  $5,2 \cdot 10^{10}$  пор со средним размером, равным 11,5 мкм.

Среди факторов, обуславливающих величину пористости, одни зависят от технологического режима (водоцементное отношение, дисперсность цементного порошка, температурный режим твердения, обуславливающий степень гидратации  $\alpha$ ), другие связаны с видом минералов (плотность цемента  $\rho_{ц}$ , количество воды, необходимое для полной гидратации  $W$ , скорость гидратации). Для обеспечения гидра-

тации и подвижности цементного теста необходимо, чтобы каждое зерно находилось в контакте с водой. Как показывают расчеты, для полной гидратации портландцемента требуется количество воды, равное  $0,23В/Ц$ . Для гидратации алюминатных и сульфоалюминатных цементов требуется большее количество воды –  $В/Ц=0,4...1,14$ . Минимальная величина  $В/Ц$  определяется не только подвижностью цементного теста, но и необходимостью повышения степени гидратации при минимально возможной пористости.

Пористость цементного камня уменьшается с увеличением степени гидратации  $\alpha$ , количества химически связанной воды  $W$  и увеличивается с возрастанием водоцементного отношения  $В/Ц$ . При этом изменение пористости структуры при гидратации различных минералов с образованием одинаковых гидратных новообразований незначительно, в то время как при гидратации одного и того же минерала с образованием различных гидратных соединений оно весьма существенно.

Наряду с пористостью на прочность цементного камня оказывает большое влияние габитус кристаллов. Формирование кристаллического каркаса, состоящего из кубического гидроалюмината и обладающего многочисленными термодинамически неустойчивыми контактами срастания, придает структуре цементного камня сравнительно низкую прочность при высокой степени гидратации исходной фазы. Когда между кристаллами находится гелеобразная фаза, то сближение кристаллов в процессе их роста не вызывает снижения прочности, а наоборот – структура уплотняется и прочность увеличивается. В этом случае гелеобразные фазы играют роль «амортизаторов» и шарниров, обеспечивающих соединение кристаллов в единый каркас без жесткого закрепления элементов структуры, снижая напряжения, возникающие в твердеющем камне.

Увеличение содержания кристаллической фазы до определенного количества сопровождается ростом прочности. Экстремальное значение прочности характерно для цементного камня, содержащего 60-65 % кристаллической фазы. Повышение этого количества сопровождается снижением прочности как в ранние (1 сутки), так и в последующие (до 7 суток) сроки твердения. Сброс прочности вызывается деструктивными процессами, среди которых наиболее важными являются:

а) превращение первичных кристаллогидратов, обладающих лучшей армирующей способностью, во вторичные (превращение гексагональных гидроалюминатов кальция в кубическую форму, гидроалюминатов в карбоалюминаты кальция);

б) увеличение пористости цементного камня в результате фазовых превращений, сопровождающихся выделением воды, разрыхляющей его структуру;

в) возникновение внутренних напряжений, связанных с быстрым увеличением объема твердой фазы при ускоренной гидратации.

Формирование структуры цементного камня с минимальной пористостью и повышенной прочностью обеспечивается стабилизацией состава гидратных соединений, предотвращением их фазовых переходов, регулированием процесса гидратации, оптимальным соотношением кристаллической и гелеобразной фаз в продуктах гидратации. Упрочнение цементного камня в первый период твердения связано с появлением кристаллических гидратных новообразований, ростом их кристаллов, увеличением количества контактов срастания кристаллов друг с другом с образованием кристаллических агрегированных сростков, объединяющихся в дальнейшем в единый жесткий пространственный каркас. На этом этапе твердения кристаллические продукты гидратации оказывают положительное влияние на рост прочности. После образования пространственного каркаса дальнейший рост элементов, входящих в каркас, или образование новых контактов срастания между кристаллами вызывает появление внутренних напряжений, приводящих к появлению микро- и макротрещин, что снижает прочность структуры. На этом этапе твердения кристаллические фазы играют отрицательную роль, обуславливая протекание деструктивных процессов.

### Собственные деформации цементного камня как пористого тела

Причиной собственных деформаций цементного камня в бетоне являются силы, возникающие в твердых пористых телах при их взаимодействии с внешней средой. Для цементного камня круг явлений, охватываемых понятием о собственных деформациях, включает, в частности, его усадку и набухание при изменении влажности окружающей среды.

В основе собственной деформации цементного камня лежат некоторые элементарные деформации, связанные с физико-химическими процессами, происходящими внутри его структуры. Это могут быть деформации, вызванные капиллярными силами, а также изменением удельных объемов всех или некоторых частиц, составляющих структуру.

Если для внешних сил, действующих на твердое тело, обычно известны их значения, направление и точки приложения, то силы, вызванные физико-химическими процессами, рассредоточены внутри структуры. В этом случае говорят о существовании силовых полей и,

соответственно, напряженного состояния структуры. Для гидрофильных материалов, таких как цементный камень, угол смачивания при адсорбции воды обычно принимается равным нулю. Образующиеся в порах мениски имеют вогнутую поверхность и, следовательно, отрицательную кривизну. В соответствии со знаком кривизны менисков жидкость в капиллярах оказывается растянутой, а стенки пор и вся структура – сжатыми.

Таким образом, в процессе капиллярной конденсации наблюдаются два противоположно направленных эффекта. С одной стороны, это расширение частиц под влиянием адсорбции, что приводит к увеличению объема структуры, с другой – капиллярное давление, которое, напротив, вызывает ее сжатие.

Капиллярное давление, которое возникает при капиллярной конденсации адсорбируемого пара в тонких порах адсорбента, можно определить по формуле

$$P_k = 2\sigma/r_1 = -[RT/V_m] \ln(P/P_s), \quad (5.2)$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение;

$r_1$  – радиус кривизны мениска;

$V_m$  – молярный объем адсорбата.

Впервые на роль капиллярного давления в условиях усадки цементного бетона (камня) указал Е. Фрейсине. По его мнению, основной причиной усадки является капиллярное давление, которое вызывает всестороннее сжатие цементного камня при его высыхании. Объемную усадку цементного камня можно рассчитать по формуле

$$\delta = \{S_n/E_I\} \cdot 130 \ln(-P_s/P), \quad (5.3)$$

где  $E_I$  – модуль упругости цементного камня при всестороннем сжатии;

$S_n$  – площадь пор в единице сечения;

$P/P_s$  – относительное давление пара, находящегося в равновесии с жидкостью в капилляре радиусом  $r$ .

Федоров А.Е. показал, что в твердеющем цементном камне возникает объемное кристаллизационное давление, что и является одной из причин развития собственных деформаций и напряжений в его структуре.

Значение и характер собственных деформаций цементного камня зависят не только от напряжений, развивающихся в структуре, но и от реакции на них самой структуры, что и определяет ее основные реологические свойства: упругость, пластичность, вязкость.

Особенностью структурообразования легкого бетона является формирование структуры в условиях взаимодействия двух пористых

систем: пористого заполнителя и цементного камня как пористого тела. С одной стороны, данный факт обуславливает процесс миграции влаги в капиллярно-пористой системе и влажностные деформации пористого заполнителя, а с другой – особенности формирования собственных деформаций и напряжений в структуре бетона.

Собственные напряжения, появляющиеся в цементном камне и бетоне, оказывают существенное влияние на важнейшие технические свойства бетона. Складываясь с напряжениями от внешней нагрузки, они могут существенно изменять реальную прочность бетона и, прежде всего, важнейший параметр прочности – трещиностойкость (вязкость разрушения).

### 5.1.2. Формирование структуры легких бетонов

На структурообразование бетона после затвердения бетонной смеси заметное влияние оказывает заполнитель. Он создает жесткий каркас, упрочняющий структуру на первой стадии ее формирования; его наличие существенным образом влияет на условия твердения цементного камня. В бетоне взаимодействие цемента с водой и его твердение происходят в тонких прослойках между зернами заполнителя при полном взаимодействии с ним. Заполнитель повышает водоудерживающую способность цементного теста, ограничивает усадочные деформации, способствует образованию кристаллического каркаса цементного камня, влияет на изменение температуры и влажности в твердеющем цементном камне. Таким образом, заполнитель оказывает существенное влияние на формирование структуры цементного камня и бетона.

Для удобства расчетов и прогнозирования свойств бетона процесс формирования его структуры можно разбить на три периода: первоначальный, в течение которого бетонная смесь превращается в бетон; последующий, во время которого структура бетона постепенно упрочняется; и третий, когда структура стабилизируется и почти не изменяется со временем. Границей между первым и вторым периодами является точка, определяющая момент, когда первоначальная структура бетона уже возникла и в дальнейшем происходит лишь ее упрочнение. В этом случае изменение прочности бетона в последующем периоде подчиняется логарифмическому закону, что позволяет более точно прогнозировать изменение свойств бетона во времени. В общем виде прочность бетона можно описать следующим выражением:

$$R = R_0 + \Delta R, \quad (5.4)$$

где  $R_0$  – прочность первоначальной структуры бетона;



$\Delta R = f(t, T)$  – прочность бетона, приобретаемая в процессе последующего твердения и зависящая от времени и температуры твердения.

При очень слабой первоначальной структуре значением  $R_0$  можно пренебречь. Продолжительность первоначального твердения, составляющую несколько часов, обычно не учитывают, когда определяют прочность бетона при нормальном твердении. Но при прогнозировании прочности бетона при тепловой обработке, сроки которой соизмеримы с продолжительностью первоначального твердения, последнюю необходимо учитывать в расчетах.

В процессе формирования структуры бетона и ее последующего твердения изменяется не только прочность бетона, но и другие свойства: пористость, тепловыделение, электропроводность и т.д. Процессы формирования структуры сопровождаются объемными изменениями: в зависимости от условий твердения объем бетона может либо увеличиваться, либо уменьшаться; последнее происходит чаще и носит название усадки. Все эти изменения более значительны на первоначальном этапе формирования структуры и, особенно, в период превращения псевдожидкой структуры бетонной смеси в твердую структуру бетона. Они постепенно затухают с возрастом бетона.

Основным отличием легкого бетона от тяжелого, по мнению М.З. Симонова, является пористость применяемых заполнителей. Она, как правило, больше 10 %. Заполнители с меньшей пористостью относятся к тяжелым, и применяются в тяжелых бетонах. Указанное отличие, по Симонову, обуславливает возникновение в легком бетоне более сложных процессов, чем в тяжелом, хотя многие вопросы технологии для обоих видов и остаются общими. С точки зрения разнообразия явлений, происходящих в легком бетоне, тяжелый бетон следует рассматривать как частный случай легкого бетона, хотя он и применяется в более широких масштабах и в течение более длительного периода времени, чем легкий.

Большую часть объема любого бетона составляет заполнитель; меньшую – цемент, и вода, располагающиеся между зернами заполнителя. Тем не менее, целостность и монолитность бетона обуславливается цементным тестом, постепенно затвердевающим в цементный камень. Именно от степени заполнения цементным тестом пространства между зернами заполнителя и от концентрации цемента в цементном тесте зависят многие важные свойства бетона. В хорошо перемешанной бетонной смеси зерна цемента, независимо от его расхода, равномерно распределены между зернами заполнителя. Но для каждой комбинации смеси цемента с заполнителем существует определенный

расход цемента, уменьшение которого приводит к резкому уменьшению компактности укладки смеси. Поэтому для оценки строения бетона, по мнению Симонова, могут быть схематически рассмотрены два случая:

а) цементного теста достаточно для заполнения всего пространства между зернами заполнителя и даже для раздвижки этих зерен, и поэтому цементный камень связывает между собой зерна заполнителей по всей их поверхности;

б) цементного теста мало, его недостаточно для заполнения всего пространства между зернами заполнителя, и поэтому цементный камень связывает зерна заполнителя только в контактах между ними.

Большинство исследователей считает, что необходимо выделить третий случай – в), когда в межзерновом пространстве крупного заполнителя вообще отсутствует растворная составляющая, т.е. речь идет о крупнопористом бетоне. Бетон, в котором межзерновое пространство заполнено цементным тестом, наиболее часто применяется в конструкциях, и поэтому его предлагается именовать бетоном нормального строения. Схематически бетон нормального строения представляет собой непрерывную решетку из цементного камня, в которой разбросанно расположены зерна заполнителей. Бетон с малым расходом цементного раствора, с незаполненным межзерновым пространством является крупнопористым и применяется исключительно как теплоизоляционный материал.

Принято считать, что прочность бетона, изготовленного на плотных заполнителях (тяжелого), обуславливается двумя факторами: прочностью на отрыв склеиваемых поверхностей (адгезия) и прочностью цементного камня (когезия). Прочность плотного заполнителя, которая всегда выше прочности цементного камня, не учитывается, поскольку в стадии разрушения бетона прочность заполнителя не достигает своего предельного значения. Связующая (склеивающая) способность минеральных вяжущих тем выше, чем выше марка вяжущего, хотя установлено, что связующая способность вяжущего может изменяться от вида и химической природы заполнителей. Сцепление вяжущего с заполнителем обеспечивается как за счет чисто механического заземления затвердевшего цементного камня в неровностях и порах заполнителя, так и за счет химического взаимодействия контактирующих фаз – специфический вид адгезии.

Прочность бетона, изготовляемого на пористых заполнителях, помимо указанных двух факторов (адгезии и когезии цементного камня), зависит также от прочности пористого заполнителя, которая обычно ниже прочности цементного камня. Однако сама адгезия в

легком бетоне лучше, чем в тяжелом, – и это обуславливается рядом специфических свойств пористых заполнителей.

В легком бетоне цементный камень и зерна заполнителя в отношении прочности и деформативности различаются в меньшей степени, чем в тяжелом. Вследствие этого напряжения, вызываемые внешними механическими воздействиями, как и собственные, по мнению Симонова, будут распределяться в сечении легкого бетона более равномерно, чем в сечении тяжелого. Указанная особенность структуры легкого бетона, а также повышенная прочность сцепления цементного камня с зернами пористых заполнителей обуславливают в нем более позднее начало микротрещинообразования, менее интенсивное снижение модуля упругости при напряжениях, близких к пределу прочности, и лучшую сопротивляемость усталостным явлениям.

### Структурообразование бетона в начальной стадии

Как уже отмечалось, формирование структуры легкого бетона протекает в условиях взаимодействия двух капиллярных систем: цементного теста, постепенно затвердевающего в цементный камень, и пористых заполнителей. Это обстоятельство решающим образом отражается на характере процессов, протекающих в бетонной смеси и в затвердевавшем бетоне, начиная с момента контакта воды и твердых компонентов.

При затворении бетонной смеси сразу же после контакта цемента с водой начинаются химические реакции и, как следствие, появляются новые твердые вещества. По окончании затворения в бетонной смеси начинаются из-за разных удельных весов твердых частиц явления расслоения. Степень расслоения смеси зависит от ее вязкости. От цементного теста начинает отделяться вода, причем в бетонной смеси она выходит наружу только в случае большого избытка. Эта вода в основном задерживается в толще бетона вместе с воздухом, захваченным при изготовлении бетонной смеси и ее транспортировании. Одновременно начинается водоотсасывание как на поверхности цементных зерен, так и на поверхности зерен заполнителя. Отсасывание воды зернами заполнителя плотного строения, т.е. в обычных бетонах, имеет несущественное значение. Отсасывание же воды зернами пористого строения, т.е. в легких бетонах, оказывает значительное влияние на формирование строения бетона: оно вызывает постепенное уменьшение подвижности бетонной смеси, а в отформованном бетоне – уплотнение цементного теста.

В свежесформованном бетоне с началом схватывания цемента прекращаются процессы расслоения, и закрепляется достигнутое к

этому моменту строение бетона. Дальнейшее изменение плотности цементного теста и бетона в целом происходит только в процессе твердения цемента.

**Химическая и капиллярная контракции в бетонах.** При гидратации цемента в бетоне происходит сжатие системы «цемент-вода», без уменьшения его наружного объема, вследствие чего в бетоне возникает внутренний вакуум. Это явление, называемое контракцией, протекает в бетоне в процессе превращения цементного теста в камень. Наряду с этим явлением в бетонах на пористых заполнителях происходит также контракция, обусловленная капиллярными явлениями и начинающаяся с момента контакта пористого заполнителя и воды. Наиболее интенсивно эти процессы протекают в первые минуты и часы после затворения бетонной смеси и далее, ослабевая, продолжаются в течение длительного времени. Вода, проникая в капилляры пористых заполнителей, не полностью заполняет весь их объем, заземляя в них воздух. При этом заземленный воздух имеет давление выше атмосферного, так как объем воды, проникающий в капилляры, превышает объем вытесняемого из них воздуха.

В результате капиллярной контракции в свежееотформованном бетоне и в пористых заполнителях в контактном слое между зернами заполнителя и цементным тестом возникает градиент давления, обуславливающий повышение плотности цементного теста (камня) и улучшение его адгезии с заполнителем. Это явление, названное Симоновым самовакуумированием, частично происходит в бетонной смеси в период до ее укладки в дело, и это приводит к преждевременному загустеванию бетонной смеси, т.е. идет во вред, а не на пользу.

**Новообразования в бетонной смеси и бетоне на контакте цемента с пористым заполнителем.** Основные продукты в бетонной смеси образуются от взаимодействия цемента с водой. Их количественный и качественный состав описан выше. Здесь мы остановимся на вопросах взаимодействия цемента и воды с поверхностными слоями пористых заполнителей.

Виноградов Б.Н. отмечает, что на границе вспученного перлита и цементного теста благодаря их взаимодействию возникают гелевидные продукты, представляющие собой смесь низкоосновных гидросиликатов кальция с аморфной водной кремнекислотой. Эти продукты обладают повышенным водосодержанием и при высыхании в процессе эксплуатации перлитобетона вызывают значительные усадочные деформации, что может явиться причиной появления трещин и разрушения материала. На границах зерен перлита и аглопорита, включающих стеклофазу с увеличенным содержанием  $Al_2O_3$  и пониженным

количеством  $K_2O$ , при водотепловой обработке формируются низкоосновные гидросиликаты кальция и гидрогранаты. Реакционная кайма такого состава характеризуется значительно меньшими усадочными деформациями, в связи с чем изделия из легких бетонов на керамзите и аглопорите не меняют своих свойств и внешнего вида в течение длительного времени.

Дымченко В.Г. и Зеленкова А.Ф. изучали образцы шлакопемзобетона 28-суточного и годового твердения в условиях воздушно-сухого хранения после пропаривания. Как показали микроскопические и термические исследования шлакопемзобетона, заполнитель в бетоне является активным компонентом и вступает в химическое взаимодействие с составляющими цементирующего вещества. При этом если в бетоне 28-суточного возраста по контакту шлаковой пемзы с цементирующим веществом наряду с прочным коррозионным слоем наблюдается и резкая поверхность раздела, то в образцах годового возраста адгезионный слой почти всегда имеет коррозионный характер. Нередко в контактной зоне прослеживаются каемки кристаллических гидратных новообразований, свидетельствующие о химическом взаимодействии компонентов цементирующей массы и заполнителя. Наряду с упрочнением адгезионного слоя изменяются другие микроструктурные элементы. Так, с увеличением сроков твердения прослеживается некоторое увеличение количества кристаллических гидратных новообразований не только в зоне контакта с крупным заполнителем, но и в основной цементирующей массе, которая пронизана тонкодисперсными частицами шлакопемзового заполнителя. Количество и характер пор в бетоне с возрастом несколько изменяется. Поры частично или полностью заполнены кристаллическими гидратными новообразованиями. Наличие в шлаковом пемзовом песке пылевидной фракции способствует улучшению степени гидратации, более быстрому химическому взаимодействию  $SiO_2$  заполнителя с  $Ca(OH)_2$  цементирующего вещества, что приводит к получению более прочного скелета бетона.

***Роль седиментационных процессов в формировании структуры легкого бетона.*** Свежесформованный бетон в промежутке времени от момента его уплотнения до начала схватывания под влиянием седиментационных процессов претерпевает ряд структурных изменений. В цементном тесте происходит осаждение твердых частиц и отжатие воды. Эта вода перераспределяется в свежесформованном бетоне различным образом. В бетоне на плотных заполнителях часть воды, обуславливающая наружное водоотделение, устремляясь вверх, обтекает частицы заполнителя и создает в бетоне сеть сообщающихся капиллярных ходов. Кроме того, выступающая над поверхностью бето-

на вода ослабляет связь данного слоя с последующим. Другая часть воды, обуславливающая внутреннее водоотделение, скапливается разобщенно внутри самого бетона, образуя водяные поры («мешки»). Многие исследователи полагают, что некоторая часть воды скапливается под нижними поверхностями крупных зерен заполнителя, образуя под ними прослойки воды, ослабляя и уменьшая сцепление заполнителей с цементным камнем. Сообщающиеся капиллярные ходы в затвердевшем бетоне являются основными путями проникания в него внешней воды в условиях капиллярного подсоса или при напорной фильтрации. Эти же капилляры служат путями проникания в бетон агрессивных вод и, стало быть, очагами его разрушения от коррозии. Наконец, наличие в бетоне сообщающихся капиллярных ходов и ослабленных контактов обуславливает снижение его морозостойкости.

В бетонной смеси на легких (пористых) заполнителях отжавшаяся из цементного теста вода  $V_0$ , в зависимости от кинетики водоотдачи и кинетики водопоглощения пористых заполнителей, частично или полностью может быть отсосана капиллярами заполнителей, в результате чего внутреннее и наружное водоотделение в легких бетонах уменьшается. Соответственно при одинаковых составах структура легкого бетона отличается от структуры обычного бетона.

Водоотделение и водоудерживающая способность цементного теста, составляющие различные стороны одного и того же процесса седиментации, зависят от целого ряда факторов. Среди них, кроме вакуумирующей работы пористых заполнителей, прежде всего, необходимо отметить дисперсность цементов, а также наличие добавок неорганического и органического происхождения.

***Влияние воды на подвижность и уплотняемость бетонной смеси и на прочность бетона.*** В общем случае, прочность бетона определяется отношением абсолютного объема цемента к сумме объемов цемента, воды и воздушных пор. В обеспечении компактности упаковки заполнителей в отформованном бетоне, так же, как и требуемой подвижности и уплотняемости бетонной смеси, – важная роль принадлежит воде.

Вода в бетоне играет двоякую роль: среды, обеспечивающей подвижность и удобоукладываемость бетонной смеси, и химически активного элемента, без которого невозможно твердение бетона. Расход воды в бетоне определяют исходя из первого ее назначения, поскольку количество воды, вступающей в химическое взаимодействие с цементом, относительно невелико. В строительной практике введение в бетонную смесь воды в количестве большем, чем это требуется для химических реакций, рассматривается как вынужденная мера, необхо-

димая для придания смеси удобоукладываемости на стадии формирования изделий и конструкций.

В технологии бетона известны различные способы расчета водопотребности бетонной смеси, основанные на эмпирических зависимостях. Большинство этих предложений исходит из предпосылки, что количество воды, обеспечивающее получение бетонной смеси с данной подвижностью в основном зависит от поверхности зерен заполнителя. По способу Болоея, например, расход воды в бетонной смеси, изготавливаемой на обычных (плотных) заполнителях, определяется как сумма «водопотребностей» цемента и отдельных фракций, входящих в заполнитель. С увеличением содержания в заполнителе мелких фракций увеличивается и общее количество воды, расходуемое в бетонной смеси.

В работах ВНИИЖелезобетона (В.И. Сорокер и В.Г. Довжик) показано, что для тяжелых бетонов расчет требуемой подвижности бетонной смеси, основанный на учете пустотности крупного заполнителя, а не поверхности заполнителей, дает приемлемые для практики результаты. В частности было установлена закономерность о постоянстве расхода воды для получения бетонной смеси с заданной подвижностью, если расход цемента изменяется в интервале от 250 до 400 кг/м<sup>3</sup>. На оптимальность расхода воды в бетоне уже в 1895 году указывал И.Г. Малюга, который установил, что прочность бетона получается наибольшей при вполне определенном оптимальном содержании воды и что увеличение или уменьшение воды по сравнению с этим содержанием ведет к уменьшению прочности бетона. К такому же выводу в 30-х годах пришел Н.А. Попов, а в последующем он был подтвержден профессорами М.З. Симоновым и И.А. Рыбьевым.

#### **Влажностные деформации искусственных пористых заполнителей**

На свойства бетона и цементного теста, входящего в состав бетона, значительное влияние оказывает водопоглощающая способность заполнителя. В табл. 5.3 приводятся результаты измерения водопоглощения гранул октябрьского керамзита в воде и в цементном тесте с разным водоцементным отношением. Результаты опытов показывают, что керамзит способен длительно поглощать влагу при непосредственном контакте с водой. В цементном тесте гранулы насыщаются водой в гораздо меньшей степени, а сам процесс характеризуется достаточно коротким периодом аккумуляции влаги в зернах керамзита. Степень водопоглощения зависит от плотности заполнителя: чем выше плотность гранул, тем ниже их объемное водопоглощение.

Таблица 5.3

## Водопоглощение гранул керамзита Октябрьского завода

Время, мин	В цементном тесте				В воде
	В/Ц=0,3	В/Ц=0,4	В/Ц=0,6	В/Ц=0,8	
15	-	5,3	5,6	6,0	8,8
30	3,0	5,6	7,6	7,8	10,5
60	3,3	5,4	10,3	10,3	13,9
120	2,8	3,2	8,3	11,2	15,0
2 суток	-	-	-	-	19,8
20 суток	-	-	-	-	36,0

Характер обратной миграция влаги из гранул в цементное тесто зависит от водоцементного отношения. Миграция воды из гранул в цементное тесто начинается при В/Ц=0,4 – через 30...60 мин и при В/Ц=0,6 – через 60...120 мин.

Миграция воды из цементного теста в гранулы пористого заполнителя и обратно после превращения теста в камень вызывает деформации и цементного камня, и заполнителя. Исследование деформационных процессов, происходящих в цементном материале и заполнителе, проводилось на кафедре «ТБКиВ» под руководством И.А. Иванова.

В опытах использовали три вида пористого заполнителя: аглопорит Черепановского кирпичного завода Новосибирской области, керамзитовый гравий Никольского завода и керамзитовый гравий Октябрьского завода. Замер деформации зерен заполнителя осуществляли по установленным на них реперам с помощью оптического компаратора ИЗА-2, позволяющего брать отсчеты с точностью до 0,1 мкм. Кинетику насыщения образцов в воде и высушивания в воздушной среде до равновесной влажности наблюдали с одновременной фиксацией изменения влажностных деформаций.

Были выявлены следующие характерные особенности:

- аглопорит, особенностью которого является повышенная по сравнению с керамзитом открытая пористость, а главное, повышенный размер пор, в первые сутки значительно быстрее насыщается водой. Обратный процесс, т.е. высушивание, у аглопорита также происходит быстрее, чем у керамзита;

- влажностные деформации набухания заполнителей растут в течение 8...10 ч, а затем стабилизируются;

- после высушивания в заполнителях зафиксированы остаточные деформации расширения, хотя их величина несколько различна: у аглопорита они меньше, чем у керамзита; гранулы керамзита Октябрьского завода, имеющие более толстую обжиговую корку, имеют и



большую остаточную деформацию расширения, чем гранулы Никольского керамзита;

– скорость и время высушивания зерен заполнителей также различны. Так, зерна аглопорита высыхали в течение 4 суток, гранулы Октябрьского керамзита – в течение 7 суток, гранулы Никольского керамзита – в течение 11 суток. Это, бесспорно, обусловлено различным количественным соотношением свободной капиллярной и адсорбционной воды в поровой структуре сравниваемых заполнителей.

Характер остаточных деформаций расширения после воздействия воды и характер микро- и макроструктуры сравниваемых зерен заполнителей позволили авторам сделать вывод о том, что особенности влажностных деформаций пористых заполнителей обусловлены остаточными напряжениями в их структуре, которые возникли в заполнителях в процессе тепловой обработки.

Влияние циклического насыщения и высушивания зерен заполнителей на остаточные деформации. Опыты проводили в следующей последовательности. В течение трех суток гранулы Ульяновского керамзита выдерживали в воде, делали измерения их линейных размеров, высушивали в сушильном шкафу при температуре 100...105 °С до постоянной массы материала, охлаждали до комнатной температуры и вновь производили измерения.

Опыты показали, что при циклическом насыщении и высушивании зерен керамзита фиксируется расширение и усадка гранул с накоплением остаточных деформаций расширения в течение первых пяти циклов на реальных гранулах и в течение трех циклов на гранулах со снятой оболочкой. После этого остаточные деформации расширения стабилизируются и при последующих циклах насыщения и высушивания фиксируются лишь деформации набухания и усадки с постепенным уменьшением амплитуды их значений.

По мнению авторов, зафиксированный характер деформаций является суммарным эффектом действия на гранулы капиллярных сил, поверхностной энергии и термических напряжений. Он, несомненно, оказывает влияние на процесс структурообразования легких бетонов.

Собственные структурные напряжения в легком бетоне. Структурные напряжения, возникающие в бетоне, обуславливаются различным отношением составляющих бетона к воздействию влажности, температуры и других факторов.

В развитие исследований деформационных особенностей пористых заполнителей были также рассчитаны структурные напряжения, возникающие в бетоне вследствие усадки цементного камня при следующих допущениях:

– моделью бетона является полый цилиндр, в центре которого размещено зерно в оболочке из цементного камня;

- материалы изотропны;
- модули упругости и коэффициент температурного расширения постоянны;
- пористый заполнитель имеет следующие характеристики:  $E_1=0,07 \cdot 10^5$  МПа;  $\mu_1=0,28$ ;  $\delta=0,15$ ; 0,4 и 1,0;
- плотный заполнитель имеет следующие характеристики:  $E_1=0,5 \cdot 10^5$  МПа;  $\mu_1=0,11$ ;  $\delta=0,15$ ; 0,4 и 1,0;
- цементный камень имеет следующие характеристики:  $E_2=0,3 \cdot 10^5$  МПа;  $\mu_2=0,18$ ;  $\alpha_2 \varepsilon_2^0=1,5 \cdot 10^{-3}$ ;
- модель отдельной ячейки бетона представляет собой круглый тонкий диск, состоящий, в свою очередь, из двух тел: заполнителя и цементного камня;
- усадка цементного камня происходит равномерно.

Расчеты показали:

1) распределение напряжений предопределяется модулем упругости заполнителя и степенью насыщения бетона заполнителем;

2) заполнитель находится в однородном напряженном состоянии всестороннего сжатия, а цементная обойма в сложном напряженном состоянии как растяжения, так и сжатия;

3) концентрация напряжений в контактном слое резко повышается с повышением содержания заполнителя в бетоне, что равносильно уменьшению толщины обоймы цементного камня;

4) результаты расчетов позволяют выдвинуть гипотезу об эффекте предварительного обжата пористого заполнителя цементным камнем, претерпевающим усадку в процессе схватывания и твердения.

Для подтверждения выдвинутой гипотезы были выполнены специальные эксперименты, которые проводили с применением заполнителей трех заводов: аглопорита Черепановского завода, керамзита Саратовского ДСК и керамзита Октябрьского завода, и цементов шести заводов, характеристики которых приведены в табл. 5.4.

Т а б л и ц а 5 . 4

Свойства использованных цементов

Цементный завод	Марка цемента	НГ, %	Минералогический состав клинкера, %			
			C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
Жигулевский	500	27	50...53	18...22	7...8	12...13
Вольский	500	28	61	17	5	14
Вольский	400	25,7	60	17	3	16
Волховский	400	27,2	58	19	6	13
Катав-Ивановский	300	29	43	30	11	13
Днепродзержинский	300	25	57	24	7	21

Деформации усадки замеряли на образцах-призмах размером 4×4×16 см, а деформации обжатия – на плоских моделях размером 5×5×2 см, в центре которых размещали зерно пористого заполнителя размером 2×2×2 см. Для замера деформаций использовали оптический компаратор ИЗА-2.

Во всех случаях было использовано цементное тесто одного замеса, приготовленного при  $V/C = 1,65 K_{\text{НГ}}$ .

Эксперименты показали, что практическое действие эффекта обжатия пористого заполнителя находится в прямой связи с прочностью обоймы цементного камня на растяжение. Монолитность ее обычно нарушается в результате появления усадочных микротрещин, появление которых во времени обусловлено гигрометрическими условиями и кинетикой твердения,  $V/C$  отношением, минералогическим составом вяжущего.

При появлении усадочных микротрещин эффект обжатия заполнителя теряется и цементный камень (раствор) “упрочняет” заполнитель лишь в результате стесненных деформаций последнего. Закономерно, что обжатие заполнителя может сохраняться при повышении прочности цементной обоймы или уменьшении интенсивности усадки. Тот и другой результат достигаются снижением водоцементного отношения.

Установлено также, что на монолитность цементной обоймы, а, следовательно, и на величину и кинетику обжатия заполнителя сильное влияние оказывают минералогический состав цемента и его марка. Несмотря на то, что начальная усадка цементного камня на шлакопортландцементе и превышает усадку цементного камня на вольском портландцементе, усадочные микротрещины в цементной обойме из шлакопортландцемента возникали в более поздние сроки. По-видимому, это можно объяснить более пластичной структурой цементного камня, характеризующейся повышенным содержанием  $C_2S$  и  $C_4AF$  и, в связи с этим, благоприятными условиями для релаксации возникающих задержанных деформаций усадки-обжатия.

Таким образом, можно утверждать, что растяжимость как растворной части легкого бетона, так и пористого заполнителя существенно изменяется в бетонах, приближаясь друг к другу.

Проведенные опыты позволили одному из авторов пособия выдвинуть гипотезу об обжатии пористого заполнителя цементной матрицей. Величина обжатия при нормальных условиях твердения достигает 0,3...0,7 мм/м.

Помимо структурных моделей, обжатие заполнителей изучалось на образцах бетона с максимальным содержанием крупного заполнителя. В качестве заполнителя применялись аглопорит окатанной формы

диаметром 8...10 мм и металлические шарики такого же размера. Образцы-балочки размером 4×4×16 см бетонировались отдельным способом, т.е. сначала формы-троечки полностью заполняли аглопоритовым гравием, а затем цементным тестом при В/Ц = 0,5 с вибрацией. Цементное тесто подавали через пригрузочную металлическую сетку. Чтобы не изменить В/Ц отношение, аглопорит предварительно в течение 5...6 мин увлажняли. Аналогично изготавливались балочки, в которых наполнителем служили металлические шарики. В качестве вяжущего в данном опыте был использован портландцемент марки 500 Жигулевского завода.

Через сутки балочки распалубливались и помещались в эксикатор для твердения в условиях 100 %-й влажности, а через 28 суток образцы помещали на хранение в обычных лабораторных условиях, в которых и наблюдали за ними еще в течение 100 суток.

Деформации усадки-обжата измеряли в контрольные сроки на компараторе ИЗА-2. Контрольный размер образцов определяли в возрасте бетона одни сутки. После этого образцы помещали в эксикатор с водой.

Первоначальное хранение 28 суток в эксикаторе над водой приводило к увеличению размеров образцов как с аглопоритом – 0,25 мм/м, так и с металлическими шариками – 0,12 мм/м. После 28-суточного влажного хранения режим был изменен на воздушно-сухие условия с влажностью 55 %. Уже за первые сутки балочки как на аглопоритовом, так и на металлическом наполнителе показали деформации усадки-обжата. При этом балочки из металобетона, достигнув начального контрольного размера, из-за высокого модуля упругости наполнителя не проявляли деформаций усадки, а аглопоритобетон показал деформации обжата-усадки в среднем 0,15 мм/м.

Дальнейшее наблюдение за образцами в течение 100 суток показало, что развитие усадочных напряжений в цементном камне приводило на образцах металобетона к интенсивному развитию и раскрытию поверхностных усадочных трещин, что сопровождалось увеличением линейных размеров образца относительно контрольных размеров. На образцах же из аглопоритобетона развитие усадочных напряжений приводило к дальнейшему обжатию пористого наполнителя, достигая стабильной величины порядка 1,0 мм/м. При этом интенсивность развития и раскрытия поверхностных усадочных трещин на образцах аглопоритобетона была существенно меньше, чем на образцах из металобетона.

Таким образом, теоретические исследования и проведенные опыты убедительно доказывают наличие эффекта обжата пористого запол-

нителя под воздействием усадочных напряжений цементной матрицы. По нашему мнению, это обстоятельство способствует повышению усадочной трещиностойкости легких бетонов на пористых заполнителях и повышенной растяжимости пористых заполнителей в конструкционных бетонах. Эффект предварительного обжата пористого заполнителя повышает его предельные деформации растяжения на стадии разрушения бетона, делают их равными деформациям растяжения цементного камня.

## 5.2. Свойства легкого бетона

### 5.2.1. Физические свойства

#### Прочность бетона

Важнейшим свойством легкого бетона является прочность. Лучше всего он сопротивляется сжатию. Поэтому конструкции проектируют таким образом, чтобы бетон воспринимал сжимающие нагрузки. И только в отдельных конструкциях учитывается прочность на растяжение или на растяжение при изгибе.

**Прочность при сжатии.** Прочность бетона при сжатии характеризуется классом или маркой, которые определяют чаще всего в возрасте 28 суток. В зависимости от времени нагружения конструкций прочность бетона может назначаться и в другом возрасте, например, 3; 7; 60; 90; 180 суток. В целях экономии цемента полученные значения предела прочности не должны превышать предел прочности, соответствующей классу или марке, более чем на 15 %.

Класс бетона представляет собой гарантированную прочность бетона в МПа с обеспеченностью 0,95. Для легких бетонов установлены следующие классы:

теплоизоляционные – В0,35, В0,5, В0,75, В1, В1,5, В2;

конструкционно-теплоизоляционные – В2,5, В3,5, В5, В7,5, В10;

конструкционные бетоны – В12,5, В15, В20, В25, В30, В35, В40.

Допускается применение бетона промежуточных классов В22,5 и В27,5.

*Примечание:* для изделий и конструкций, запроектированных без учета требований обеспеченности 0,95, показатель прочности бетона на сжатие характеризуют марками:

теплоизоляционные – М5, М10, М15, М25;

конструкционно-теплоизоляционные – М35, М50, М75, М100, М150.

При проектировании конструкций чаще всего назначают класс бетона, в отдельных случаях – марку. Соотношение классов и марок для легкого бетона по прочности на сжатие приведены в табл. 5.5.

Т а б л и ц а 5.5

Соотношение между классом и маркой легкого бетона

Класс бетона по прочности	Средняя прочность бетона, кг/см <sup>2</sup>	Марка бетона по прочности	Класс бетона по прочности	Средняя прочность бетона, кг/см <sup>2</sup>	Марка бетона по прочности
B0,35	5,01	M5	B10	130,97	M150
B0,5	7,23	M5	B12,5	163,71	M150
B0,75	10,85	M10	B15	196,45	M200
B1	14,47	M15	B20	261,93	M250
B1,5	20,85	M25	B22,5	294,68	M300
B2	28,94	M25	B25	327,42	M350
B2,5	32,74	M35	B27,5	360,16	M350
B3,5	45,84	M50	B30	392,90	M400
B5	65,48	M75	B35	458,39	M450
B7,5	98,23	M100	B40	523,87	M500

Между классом бетона и его средней прочностью при коэффициенте вариации прочности бетона  $n=0,135$  и коэффициенте обеспеченности  $t=0,95$  существуют зависимости:  $B = R_b \cdot 0,778$ , или  $R_b = B/0,778$ .

Разработано достаточно большое количество формул, выражающих зависимость прочности легких бетонов от прочности пористого заполнителя  $R_k$ , прочности раствора  $R_p$  и концентрации заполнителя в бетоне  $\phi$ . Широко известны формулы прочности, выведенные Ю.Е. Кониловичем, Б.Г. Скрамтаевым и С.Е. Фрайфельдом, В.Г. Довжиком из предположения, что бетон является композиционным материалом, и нагрузки на заполнитель и раствор распределяются пропорционально их модулям упругости.

Считая, что разрушение бетона происходит одновременно по пористому заполнителю и раствору, т.е. что предельные деформации сжатия (растяжения) в момент разрушения у керамзита и раствора равны, Ю.Е. Конилович получил достаточно простое выражение для прочности бетона:

$$R_6 = R_p \cdot (1 - \phi) + R_k \cdot \phi, \quad (5.5)$$

где  $R_6$  – прочность керамзитобетона на сжатие;

$R_p$  – прочность растворной составляющей бетона на сжатие;

$R_k$  – прочность керамзитового гравия на сжатие;

$\varphi$  – объемная концентрация пористого заполнителя в бетоне.

Скрамтаев Б.Г. вывел формулу бетона для случая, когда разрушение бетона происходит по раствору, т.е. деформации раствора достигли предельной величины, а деформации заполнителя нет:

$$R_6 = \varepsilon_p [E_p \cdot (1 - \varphi) + E_k \cdot \varphi], \quad (5.6)$$

где  $E_p$  – модуль деформаций раствора;

$E_k$  – модуль деформаций керамзита;

$\varepsilon_p$  – предельные деформации раствора.

Формула Скрамтаева описывает деформационное поведение тяжелого бетона, в котором прочность заполнителя существенно превышает прочность цементного раствора.

Фрайфельдом С.Е. формула бетона выведена из условия, что разрушение бетона начинается с керамзита, т.е. достигнута предельная растяжимость заполнителя. Деформации раствора не достигли предельной величины, т.е. прочность раствора недоиспользуется:

$$R_6 = \varepsilon_k [E_p \cdot (1 - \varphi) + E_k \cdot \varphi], \quad (5.7)$$

где  $\varepsilon_k$  – предельные деформации керамзита.

Как показано выше, предельные деформации пористых заполнителей в момент разрушения равны предельным деформациям цементного раствора. Поэтому формулу (5.7), предложенную С.Е. Фрайфельдом, следует признать несостоятельной.

Если легкий бетон представить как композиционный материала, состоящий из крупного заполнителя и затвердевшего цементного раствора, то его структуру можно выразить в виде модели из чередующихся слоев с различными свойствами, расположенных параллельно или перпендикулярно друг к другу. В этом случае общий модуль упругости  $E_6$ , в зависимости от модуля упругости раствора (матрицы)  $E_p$ , модуля упругости заполнителя  $E_k$  и его объемной доли  $\varphi$ , можно выразить следующими зависимостями:

для случая, когда напряжение параллельно слоям:

$$E_{61} = (1 - \varphi)E_p + \varphi E_k; \quad (5.8)$$

для случая, когда напряжение направлено перпендикулярно слоям:

$$E_{62} = \left\{ (1 - \varphi)/E_p + \varphi/E_k \right\}^{-1}. \quad (5.9)$$

Из формул следует, что  $E_{\delta 1} > E_{\delta 2}$ , поэтому первая модель в теории композиционных материалов получила название «твердой», а вторая – «мягкой». В соответствии с этим уравнение (5.8) дает верхний, а уравнение (5.9) – нижний возможный предел модуля упругости двухфазного композиционного материала. В действительности модули упругости реальных легких бетонов имеют промежуточное значение.

Выше было показано, что деформации легкого бетона, раствора и пористого заполнителя равны. Перемножив правые и левые части уравнений (5.8) и (5.9) на удельные деформации, можно получить формулы зависимости средних напряжений в бетоне от напряжений, возникающих в растворе и заполнителе в упругой стадии, при условии, что между заполнителем и раствором нет проскальзывания:

$$\varepsilon E_{\delta 1} = (1 - \varphi) \varepsilon E_p + \kappa \varepsilon E_3 \quad (5.10)$$

или 
$$\sigma_{\delta 1} = \sigma_p (1 - \varphi) + \sigma_3 \cdot \varphi; \quad (5.11)$$

$$\varepsilon E_{\delta 2} = \left\{ (1 - \varphi) / \varepsilon E_p + \varphi / \varepsilon E_3 \right\}^{-1} \quad (5.12)$$

или 
$$\sigma_{\delta 2} = \sigma_p \sigma_3 / \left\{ \sigma_p (1 - \varphi) + \sigma_3 \cdot \varphi \right\}. \quad (5.13)$$

Формулы (5.8) и (5.11) могут использоваться при вычислениях деформативных и прочностных свойств легких бетонов, если  $R_3^H / R_p > 1/6$ . Формулы (5.9) и (5.13) применимы для вычислений, если  $R_3^H / R_p < 1/6$ . Здесь  $R_3^H$  – прочность заполнителя при испытании его сдавливанием в цилиндре по ГОСТ 9758-86.

**Прочность при растяжении.** С прочностью бетона на растяжение приходится иметь дело при проектировании конструкций и сооружений, в которых не допускается образование трещин. В качестве примера можно привести резервуары для воды, плотины гидротехнических сооружений и др. Бетон на растяжение подразделяют на классы:  $B_t 0,8$ ;  $B_t 1,2$ ;  $B_t 1,6$ ;  $B_t 2$ ;  $B_t 2,4$ ;  $B_t 2,8$ ;  $B_t 3,2$  или марки:  $P_t 10$ ;  $P_t 15$ ;  $P_t 20$ ;  $P_t 25$ ;  $P_t 30$ ;  $P_t 35$ ;  $P_t 40$ .

**Прочность на растяжение при изгибе.** При устройстве бетонных покрытий дорог, аэродромов назначают классы или марки бетонов на растяжение при изгибе.

Классы:  $B_{bt} 0,4$ ;  $B_{bt} 0,8$ ;  $B_{bt} 1,2$ ;  $B_{bt} 1,6$ ;  $B_{bt} 2,0$ ;  $B_{bt} 2,4$ ;  $B_{bt} 2,8$ ;  $B_{bt} 3,2$ ;  $B_{bt} 3,6$ ;  $B_{bt} 4,0$ ;  $B_{bt} 4,4$ ;  $B_{bt} 4,8$ ;  $B_{bt} 5,2$ ;  $B_{bt} 5,6$ ;  $B_{bt} 6,0$ ;  $B_{bt} 6,4$ ;  $B_{bt} 6,8$ ;  $B_{bt} 7,2$ ;  $B_{bt} 8$ .

Марки:  $P_{bt} 5$ ;  $P_{bt} 10$ ;  $P_{bt} 15$ ;  $P_{bt} 20$ ;  $P_{bt} 25$ ;  $P_{bt} 30$ ;  $P_{bt} 35$ ;  $P_{bt} 40$ ;  $P_{bt} 45$ ;  $P_{bt} 50$ ;  $P_{bt} 55$ ;  $P_{bt} 60$ ;  $P_{bt} 65$ ;  $P_{bt} 70$ ;  $P_{bt} 75$ ;  $P_{bt} 80$ ;  $P_{bt} 90$ ;  $P_{bt} 100$ .



Прочность на растяжение легких бетонов зависит, прежде всего, от прочности на сжатие. Предел прочности на растяжение при изгибе примерно на 60-80 % выше прочности при осевом растяжении. Чем ниже марка бетона при сжатии, тем более высокую относительную прочность на растяжение он показывает при изгибе. В табл. 5.6 представлены данные по соотношению между прочностными показателями легких бетонов, составленные И.А. Ивановым для использования при проектировании легкобетонных конструкций.

Таблица 5.6

Соотношение между прочностными показателями легких бетонов

Напряженное состояние	Прочностные характеристики, МПа, при марке легкого бетона на сжатие										
	25	35	50	75	100	150	200	250	300	400	500
Сжатие осевое	20	28	40	60	80	115	145	175	210	280	350
Сжатие при изгибе	25	35	50	75	100	140	180	215	260	350	440
Растяжение осевое	3,5	5	6	8	10	13	16	18	21	25	28
Растяжение при изгибе в кгс/см <sup>2</sup>	5	8	10	13	17	22	27	30	35	42	45

**Примечание.** Нормативные и расчетные значения прочности на растяжение для плотных легких бетонов, приготовленных на вспученном перлитовом песке, а также для беспесчаных поризованных легких бетонов умножают на коэффициент 0,7, а для бетонов на известняках-ракушечниках – на коэффициент 0,9. При использовании песков с объемной насыпной массой менее 600 кг/м<sup>3</sup> и перлитового песка с объемной насыпной массой менее 400 кг/м<sup>3</sup> нормативное и расчетное сопротивление принимают по опытным данным.

**Прочность при срезе** легкого бетона  $R_{cp}$  может быть ориентировочно вычислена по эмпирическим формулам. Рекомендуется пользоваться формулой  $R_{cp} = 2(R_0)^{0,5}$ , исходя из известной марки бетона по прочности на сжатие, или формулой  $R_{cp} = 1,57 R_p$ , если известна прочность бетона при осевом растяжении.

**Сцепление с арматурой.** Прочность сцепления легкого бетона с арматурой так же, как и тяжелого, колеблется в пределах от 25 до 40 кгс/см<sup>2</sup>. По мере увеличения расхода цемента отношение  $R_{сц}/R_0$ , а, следовательно, и прочность сцепления снижается. Это объясняется большими деформациями бетона, вызванными повышенным расходом цемента, при изменении влажности окружающей среды.

## Плотность бетона

По средней плотности в сухом состоянии бетоны подразделяют на следующие марки: D200, D300, D400, D500, D600, D700, D800, D900, D1000, D1100, D1200, D1300, D1400, D1500, D1600, D1700, D1800, D1900, D2000.

В табл. 5.7 приводится соотношение между классом легкого бетона и его маркой по плотности, которое может быть достигнуто при использовании конкретного пористого заполнителя. Эти данные рекомендуется использовать при проектировании железобетонных конструкций.

Таблица 5.7

Соотношение между классом бетона и его маркой по плотности  
(СНиП 2.03.01-84)

Класс легкого бетона по прочности на сжатие	Марки по средней плотности для				
	керамзитобетона, шунгизитобетона	шлакопемзобетона, шлакобетона	перлитобетона	бетона на природных пористых заполнителях	аглопоритобетона
B2,5	D800-D1000	D1000-D1400	D800-D900	D800-D1200	D1000-D1200
B3,5	D800-D1100	D1100-D1500	D800-D1000	D900-D1300	D1100-D1300
B5	D800-D1200	D1200-D1600	D800-D1100	D1000-D1400	D1200-D1400
B7,5	D900-D1300	D1300-D1700	D900-D1200	D1100-D1500	D1300-D1500
B10	D1000-D1400	D1400-D1800	D1000-D1300	D1200-D1600	D1400-D1600
B12,5	D1000-D1400	D1400-D1800	D1000-D1400	D1200-D1600	D1400-D1600
B15	D1200-D1700	D1600-D1800	D1300-D1600	D1500-D1700	D1600-D1800
B20	D1300-D1800	D1700-D1900	—	D1600-D1800	D1700-D1900
B25	D1300-D1800	D1800-D1900	—	D1700-D1900	D1700-D1900
B27,5*	D1400-D1800	D1900-D2000	—	D1800-D2000	D1800-D2000
B30	D1500-D1800	—	—	D1900-D2000	D1900-D2000
B35	D1600-D1900	—	—	—	—
B40	D1700-D1900	—	—	—	—

### 5.2.2. Деформативные свойства

Характеристиками упругих свойств бетона под нагрузкой являются модуль упругости, модуль деформации, коэффициент Пуассона, растяжимость, сжимаемость, ползучесть и т.п. Легкие бетоны при одинаковой с тяжелыми прочностью имеют относительно низкий модуль упругости вследствие повышенной деформативности пористых заполнителей. Это одна из наиболее существенных особенностей легких бетонов, которая в зависимости от области их применения и условий работы в конструкциях и сооружениях может играть отрицательную или положительную роль.

При статически приложенной нагрузке и использовании бетона в несущих конструкциях, которые рассчитаны на действие продольного изгиба (колонны, стойки), пониженный модуль упругости ухудшает качество бетона. Так, при равных напряжениях деформативность конструкций из легких бетонов, например, прогиб плиты перекрытия, может превышать деформации той же конструкции из тяжелого бетона в 1,5-2 раза. При действии динамически приложенной нагрузки, испытываемой конструкциями, эксплуатирующимися в сейсмических районах, а также аэродромными и дорожными покрытиями, надежность которых в значительной степени определяется скоростью затухания динамического импульса, пониженный модуль упругости легких бетонов оказывает положительное влияние на работу сооружений.

**Начальный модуль упругости** бетонов на плотных заполнителях равен в зависимости от марки бетона 200 000–400 000 кгс/см<sup>2</sup>, а бетонов на пористых заполнителях 50 000–200 000 кгс/см<sup>2</sup>. На величину модуля упругости легкого бетона, кроме прочности, существенное влияние оказывают свойства пористого заполнителя.

Ахвердов И.Н., Симонов М.З., Улицкий И.И., Цискрели Г.Д., Хансен Т. и другие исследователи установили, что модуль упругости легких бетонов зависит от упругих характеристик заполнителя, растворной части и их относительного количества в объеме бетона.

подавляющее большинство заполнителей для легкого бетона имеет более пористое строение и меньший модуль упругости, чем окружающий их цементный раствор, вследствие этого в них развиваются и большие относительные деформации. Вместе с тем в зоне контакта из-за хорошего сцепления заполнителя с раствором величины их деформаций равны. Однако это не означает, что и развивающиеся напряжения в заполнителе и цементном камне равны. Поскольку напряжения пропорциональны модулям упругости материалов, то они должны быть различны, концентрация же их наблюдается в более упругой растворной части. По мере удаления от поверхности сцепления напряжения в заполнителе и растворе не остаются первоначальными, а изменяются в соответствии с криволинейным очертанием их эпюр. В связи с этим неравномерность распределения напряжений по сечению бетона еще более возрастает.

Таким образом, деформативные свойства легких бетонов и деформации цементного камня и пористого заполнителя определяются в значительной степени соотношением модулей упругости этих двух его компонентов. В легких бетонах модуль упругости заполнителя значительно меньше, чем у цементного камня. Поэтому заполнитель деформируется сильнее, чем цементный камень. Однако, учитывая

высокую степень срастания цементного камня с заполнителем, растворная часть будет играть роль обоймы, в которой неизбежно возникнут растягивающие напряжения.

По мере возрастания сжимающей нагрузки деформации пористого заполнителя в бетоне интенсивно увеличиваются. Однако его разрушение от действия растягивающих напряжений в поперечном направлении происходит постепенно, поскольку деформации в окружающем цементном растворе в этот момент значительно меньше, чем в самом зерне заполнителя.

При начальных, весьма малых (0,1 от разрушающих), напряжениях у пористого заполнителя и цементного камня деформации примерно одинаковы. По мере увеличения растягивающего напряжения заполнитель деформируется значительно больше, чем цементный камень. При напряжениях, близких к разрушающим, величина деформаций в поперечном направлении может различаться в 2-3 раза.

По данным Р.К. Житкевич, Л.С. Пивень, И.А. Иванова, Н.И. Макридина, В.Г. Довжика и др., при действии на легкий бетон сжимающей осевой нагрузки в контактной зоне возникают только сжимающие радиальные напряжения, при которых зерно заполнителя работает как всесторонне обжатое тело повышенной прочности. Наиболее однородное распределение напряжений в объеме бетона достигается в идеальном случае, когда модули упругости заполнителя и цементного камня равны. При таком оптимальном варианте в максимальной степени используются деформативные свойства отдельных компонентов бетона.

Легкий бетон не является вполне упругим материалом, и поэтому отношение между  $E$  (модулем деформации) и напряжением  $\sigma$ , а также отношение между  $\sigma$  и соответствующей ему относительной деформацией  $\epsilon$  является переменной величиной.

В нормах характеристикой упругости легкого бетона при кратковременной нагрузке принимается начальный модуль упругости  $E_0$ , который представляет собой отношение  $\sigma/\epsilon$  при величине напряжений  $\sigma < 0,2/R_{np}$ , где  $\sigma$  – нормальные напряжения,  $\epsilon$  – относительные деформации, а  $R_{np}$  – нормативная призмная прочность бетона. Условно считается, что при нагрузке менее 20 %  $R_{np}$  пластические деформации легкого бетона очень малы и поэтому до этого предела наблюдается линейная зависимость между напряжениями и деформациями.

Начальный модуль упругости находят по таблице в зависимости от проектной марки бетона и его плотности (табл. 5.8). Величины начального модуля упругости для промежуточных значениях марок

принимают по линейной интерполяции. Для легкого и поризованного бетонов значения  $E_6$  даны при эксплуатационной весовой влажности  $w$ , составляющей для бетона класса В12,5 не выше 5 %, класса В10 – не выше 10 %.

Т а б л и ц а 5.8

Извлечение из СНиП 2.03.01-84

Плотный и поризованный легкие бетоны марки по средней плотности D	Начальные модули упругости бетона $E_6 \cdot 10^{-3}$ , МПа, при классе бетона по прочности на сжатие											
	В2,5	В3,5	В5	В7,5	В10	В12,5	В15	В20	В25	В30	В35	В40
800	4,0	4,5	5,0	5,5	-	-	-	-	-	-	-	-
1000	5,0	5,5	6,3	7,2	8,0	8,4	-	-	-	-	-	-
1200	6,0	6,7	7,6	8,7	9,5	10,0	10,5	-	-	-	-	-
1400	7,0	7,8	8,8	10,0	11,0	11,7	12,5	13,5	14,5	15,5	-	-
1600	-	9,0	10,0	11,5	12,5	13,2	14,0	15,5	16,5	17,5	18,0	-
1800	-	-	11,2	13,0	14,0	14,7	15,5	17,0	18,5	19,5	20,5	21,0
2000	-	-	-	14,5	16,0	17,0	18,0	19,5	21,0	22,0	23,0	23,5

При составлении табл. 5.8 использована формула, выведенная В.Г. Довжиком на основе обобщения результатов отечественных и зарубежных исследований и статистической обработки собственных данных многочисленных испытаний легких бетонов разных марок, приготовленных на различных заполнителях и характеризующихся различной структурой:

$$E_6 = 25000 + 4000(R_6 \cdot \rho_6^3)^{0,5},$$

где  $E_6$  – начальный модуль упругости, кгс/см<sup>2</sup>;

$R_6$  – предел прочности бетона при сжатии, кгс/см<sup>2</sup>;

$\rho_6$  – плотность бетона, т/м<sup>3</sup>.

**Начальный коэффициент поперечной деформации бетона  $\nu$**  (коэффициент Пуассона) существующими нормативными документами рекомендуется принимать равным 0,2 для всех видов бетона.

**Предельная растяжимость и сжимаемость.** Чем выше величина предельных деформаций бетона под действием соответственно растягивающих или сжимающих напряжений (предельная растяжимость или сжимаемость), тем в большей степени может деформироваться бетон без образования трещин. Предельная растяжимость легких бетонов примерно в 2 раза больше, чем тяжелых, и колеблется от 1,1 до 0,3 мм/м. Она предопределяет повышенную трещиностойкость легких бетонов. Предельная растяжимость тем выше, чем выше марка бетона и больше деформативность заполнителя. Последняя в значи-

тельной степени определяется дефектами, которые возникают в процессе производства.

Микротрещины, появляющиеся при обжиге и, особенно, при резком охлаждении, дефекты в оболочке зерна снижают предельную растяжимость керамзита. Это является причиной того, что между объемной массой зерна заполнителя и прочностью его на разрыв не наблюдается четкой зависимости.

В работах Г.И. Горчакова показано, что предельная растяжимость керамзитобетона зависит от расхода цемента и гранулометрического состава заполнителей. Максимальная растяжимость пропаренного керамзитобетона наблюдается при расходе цемента 400-500 кг/м<sup>3</sup>. По мере дальнейшего увеличения количества цемента предельная растяжимость снижается, хотя прочность бетона на растяжение продолжает незначительно возрастать.

При нахождении затвердевшего бетона в воде предельная растяжимость его возрастает в 2 раза. При этом прочностные свойства существенно улучшаются, что позволяет эффективно использовать легкие бетоны в производстве напорных труб.

Предельная сжимаемость легких бетонов колеблется от 1,2 до 2,1 мм/м. По данным АИСМ, с повышением марки бетона предельная сжимаемость меняется в небольших пределах. Предельная сжимаемость зависит также от характера структуры бетона и от соотношения модулей упругости цементного камня и заполнителя. Армирование значительно увеличивает предельную сжимаемость легких бетонов.

**Границы образования микротрещин.** Согласно теории трещинообразования бетона О.Я. Берга, критические моменты разрушения бетона характеризуют две параметрические точки:  $R_T^0$  – нижняя граница микроразрушений;  $R_T^v$  – верхняя граница микроразрушений.

По мере нагружения бетона и увеличения действующих напряжений продольные и поперечные деформации изменяются по-разному. На первом этапе продольные деформации возрастают быстрее, чем поперечные, поэтому объем бетона несколько уменьшается – бетон как бы уплотняется. Окончание этого этапа характеризуется достижением параметрической точки  $R_T^0$ .

На втором этапе процесс микроразрушения резко интенсифицируется, поперечные деформации возрастают быстрее, чем продольные, и объем бетона начинает увеличиваться. Наступает период разуплотнения. Вскоре после достижения параметрической точки  $R_T^v$  происходит разрушение материала.

В легких бетонах процесс микроразрушения начинается, как правило, при более высоких относительных напряжениях, чем в тяжелых. Так, М.М. Израелит отмечает, что в аглопоритобетоне параметрической точке  $R_T^0$  соответствуют относительные напряжения 0,58 от разрушающих, а в бетоне на гранитном щебне – соответственно, 0,47 от разрушающих.

**Коэффициент линейной температурной деформации** при изменении температуры от минус 40 до плюс 50 °С для легкого бетона на кварцевом песке равен  $1 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ; для легкого бетона на мелком пористом заполнителе –  $0,7 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ; для поризованного бетона –  $0,8 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ .

**Усадка.** Усадка бетонов вызывается в основном уменьшением количества свободной и полусвязанной воды в цементном камне. При смешивании цемента с водой образуются сольватные оболочки вокруг зерен вяжущего, прочно удерживаемые на их поверхности. По мере твердения характер оболочек видоизменяется в связи с образованием гидратов. Первоначальный объем зерна увеличивается, поскольку он дополняется объемом новообразований. В то же время с учетом объема сольватных оболочек общий объем уменьшается. Разница в объемах указанных элементов предопределяет обратимую часть усадки цементного камня. Эта деформация обратима, поскольку при увлажнении бетона реакционные каемки вокруг ядер цементных частиц интенсивно набухают.

В бетоне усадка снижается за счет «армирующего эффекта» заполнителя, и тем значительнее, чем ближе взаиморасположение зерен. В цементном камне в местах их наибольшего сближения растягивающие напряжения повышаются и возможно образование микротрещин. В заполнителе при этом возникают сжимающие напряжения.

В бетоне на пористых заполнителях наблюдаются аналогичные явления. Однако поскольку пористый заполнитель имеет большую деформативность, чем плотный, он в меньшей степени уменьшает и усадку цементного камня. Это обстоятельство приводит к повышенной усадке легких бетонов.

Полная усадка легких бетонов плотного строения обычно на 15-25 % больше, чем тяжелых, и может достигать 1,5 мм/м. Однако, благодаря тому, что зерна пористого заполнителя при увлажнении увеличиваются в объеме, легкие бетоны первые семь суток после изготовления набухают в пределах 0,01 %. Усадка же развивается в последующий период и достигает предельной величины в сроки более длительные, чем у тяжелых бетонов.

Большая деформативность пористого заполнителя создает более благоприятные условия для усадки цементного камня без образования в нем микроразрывов и трещин.

На конечную величину усадки легких бетонов влияет ряд факторов: вид цемента и его минералогический состав, коэффициент насыщения крупным заполнителем, соотношение упругих характеристик пористого заполнителя и цементного камня, предельная крупность заполнителя, условия твердения бетона. Нередко действие этих факторов носит противоречивый характер, поэтому многие вопросы, относящиеся к уменьшению усадки легких бетонов, до конца еще не решены. Конечная усадка большинства бетонов на искусственных пористых заполнителях находится в пределах 0,3-0,8 мм/м – она тем больше, чем больше объем цементного камня. Исключение составляют перлитобетон и вермикулитобетон, у которых усадка может достигать соответственно 2,5 и 4,5 мм/м.

Значительное влияние на величину усадки оказывают вид мелкого заполнителя и условия твердения легких бетонов. При использовании плотного кварцевого песка усадка снижается до 40 %.

Тепловлажностная обработка легких бетонов способствует снижению усадки. Так, пропаривание при температуре 95 °С уменьшает усадку по сравнению с естественными условиями твердения на 20-25 %, при автоклавной обработке усадка может быть уменьшена почти в два раза.

**Ползучесть** характеризуется нарастающей пластической деформацией бетона при длительном нагружении его постоянной по величине нагрузкой. Величину ползучести принято оценивать двумя показателями: характеристикой и мерой ползучести. Характеристика ползучести  $\varphi_t = \varepsilon_{\text{п}}(t)/\varepsilon_{\text{упр}}$  представляет собой отношение относительной деформации ползучести в момент времени  $t$  к относительной упругой деформации в момент загрузки. Мера ползучести  $C_t = \varepsilon_{\text{п}}(t)/\sigma_0$  представляет собой отношение относительной деформации ползучести к напряжению в бетоне  $\sigma_0$ .

Деформация ползучести зависит от величины достигнутого в бетоне напряжения. Если оно составляет небольшую долю от разрушающего (0,2-0,3  $R_{\text{пр}}$ ), то деформация ползучести практически пропорциональна напряжению. При значительно больших напряжениях наблюдается нелинейная ползучесть.

Имеется ряд гипотез, объясняющих явление ползучести. Согласно одной из них, в кристаллической фазе цементного камня наблюдается не только сорбция паров воды на внешней поверхности кристаллов гидросиликатов кальция, но и проникание их в межплоскостном



направлении. Под влиянием напряжений сдвига, действующих в нагруженном бетоне, возникает своеобразное «течение» тонких слоев межкристаллической воды и расстояние между кристалликами изменяется. В этот период на стадии линейной ползучести происходит деформация бетона.

При более высоких напряжениях, наряду с псевдовязким «течением», наблюдается разрыв связей между микрокристаллическими составляющими цементного камня. В бетоне возникают микротрещины, и наступает стадия нелинейной ползучести.

Ползучесть с течением времени постепенно затухает. Объясняется это тем, что под нагрузкой наряду с ползучестью происходит перестройка кристаллогидратной структуры цементного камня: расстояние между микрокристалликами уменьшается и одновременно происходит релаксация напряжений, приводящая к уменьшению фактически действующего напряжения в бетоне.

Все сказанное о ползучести в равной мере относится к бетонам на плотных и пористых заполнителях, однако между ними имеются и существенные различия. Они заключаются в величине деформации ползучести и характере ее изменения во времени.

Мера ползучести легкого бетона колеблется в пределах от 2 до  $7 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/кгс, увеличиваясь с понижением марки бетона. Обычно она в 1,4-1,6 раза больше, чем у равнопрочного тяжелого бетона. Величина ползучести в значительной степени зависит от режима твердения бетона. Большую ползучесть имеет пропаренный керамзитобетон. Повышенная деформативность отмечается не только у пропаренных легких бетонов, но и у прошедших автоклавную обработку.

Наши исследования деформативных свойств легких бетонов изложены в подразд. 5.3.

### 5.2.3. Теплотехнические свойства

В табл. 5.9 приведены теплотехнические свойства легких бетонов в зависимости от структуры и марки по плотности. Таблица заимствована из стандарта предприятия СТО 00044807-001-2006, составленного Российским обществом инженеров строительства (РОИС).

Важнейшей характеристикой легких бетонов является теплопроводность. В таблице приведены значения коэффициентов теплопроводности для сухих бетонов и для бетонов, работающих при двух стандартных условиях эксплуатации конструкций: А и Б. Даны расчетные значения влажности бетонов для этих условий.

Таблица 5.9

Расчетные теплотехнические показатели бетонов

Материал	Характеристика материала в сухом состоянии		Расчетное массовое отношение влаги в материале $W, \%$		Расчетные коэффициенты при условиях эксплуатации		
	плотность $\rho, \text{кг/м}^3$	коэффициент теплопроводности, $\text{Вт}/(\text{м}\cdot^\circ\text{C})$			теплопроводности $\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot^\circ\text{C})$		паропроницаемости $\mu, \text{мг}/(\text{м}\cdot\text{ч}\cdot\text{Па})$
			А	Б	А	Б	
<i>Бетоны на природных пористых заполнителях</i>							
Туфобетон	1400	0,41	7	10	0,52	0,58	0,11
»	1200	0,29	7	10	0,41	0,47	0,12
Пемзобетон	1400	0,42	4	6	0,49	0,54	0,083
»	1200	0,34	4	6	0,40	0,43	0,098
»	1000	0,26	4	6	0,30	0,34	0,11
»	800	0,19	4	6	0,22	0,26	0,12
<i>Бетоны на искусственных пористых заполнителях</i>							
Керамзитобетон на керамзитовом песке и керамзитопенобетон	1400	0,47	5	10	0,56	0,65	0,098
То же	1200	0,36	5	10	0,44	0,52	0,11
То же	1000	0,27	5	10	0,33	0,41	0,14
То же	800	0,21	5	10	0,24	0,31	0,19
То же	600	0,16	5	10	0,20	0,26	0,26
То же	500	0,14	5	10	0,17	0,23	0,30
Керамзитобетон на перлитовом песке	1000	0,28	9	13	0,35	0,41	0,15
То же	800	0,22	9	13	0,29	0,35	0,17
Перлитобетон	800	0,16	10	15	0,27	0,33	0,26
То же	600	0,12	10	15	0,19	0,23	0,30
Шлакопемзобетон	1400	0,35	5	8	0,44	0,52	0,098
То же	1200	0,29	5	8	0,37	0,44	0,11
То же	1000	0,23	5	8	0,31	0,37	0,11
То же	800	0,17	8	11	0,29	0,35	0,13
Аглопоритобетон	1400	0,47	5	8	0,59	0,65	0,09
То же	1200	0,35	5	8	0,48	0,54	0,11
Вермикулитобетон	800	0,21	8	13	0,23	0,26	—
То же	600	0,14	8	13	0,16	0,17	0,15
То же	400	0,09	8	13	0,11	0,13	0,19
То же	300	0,08	8	13	0,09	0,11	0,23

Приводятся значения теплоемкости для сухих бетонов и коэффициенты паропроницаемости,  $\mu$ , для конструкций с равновесной влажностью.

Влага, находящаяся в порах, существенно повышает теплопроводность и ухудшает теплозащитные свойства бетона в ограждающих конструкциях. Это объясняется тем, что коэффициент теплопроводности воды почти в 25 раз больше, чем воздуха.

Единой зависимости между коэффициентом теплопроводности и влажностью легких бетонов разного состава и структуры не существует. Однако, для отдельных видов легкого бетона и пористого заполнителя зависимость между указанными величинами может быть принята линейной.

С увеличением влажности легких бетонов коэффициент температуропроводности возрастает до 20 %.

Естественно, что такое значительное повышение теплопроводности ухудшает качество ограждающих конструкций. Излишнее увлажнение в большей степени ухудшает теплотехнические свойства изделий, чем возможное превышение требуемой для них плотности.

Чтобы обеспечить заданные теплотехнические свойства, необходимо иметь такую структуру легкого бетона, при которой влага не сосредоточивается в порах, а лишь равномерно распределяется в виде тонких пленок и поэтому имеет достаточно прочную физико-химическую связь с материалом. Подобным условиям в первую очередь отвечают легкие бетоны плотной структуры, твердевшие в условиях, наиболее благоприятных для полной гидратации цемента. Помимо коэффициента теплопроводности, при теплотехнических расчетах легкобетонных конструкций пользуются общеизвестными в теплотехнике характеристиками – удельной теплоемкостью и коэффициентом температуропроводности.

Удельную теплоемкость легких бетонов принимают в расчетах равной 0,84 Вт/(м·град). Коэффициент температуропроводности вычисляют по формуле

$$\alpha = \lambda / c \cdot \rho, \quad (5.13)$$

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

$c$  – удельная теплоемкость, кДж/(кг·град);

$\rho$  – плотность, кг/м<sup>3</sup>.

#### 5.2.4. Эксплуатационные свойства

*Эксплуатационными принято считать такие особенности материалов, которые проявляются во взаимодействии с агрессивной окружающей средой.*

К агрессивным средам можно отнести:

– переменные температурные воздействия;

– атмосферные условия с переменными тепловлажностными воздействиями;

– агрессивные жидкостные и газовые среды.

К материалам, работающим в агрессивных условиях, предъявляют повышенные требования, связанные с сохранением специально созданной структуры. Они должны обладать стойкостью к тем или иным воздействиям. Для легких бетонов наиболее важными следует считать: водостойкость; морозостойкость; огнестойкость; коррозионную стойкость и др.

### Водостойкость

Водостойкость – способность бетона сопротивляться агрессивному воздействию на него воды. Результатом такого воздействия может быть снижение прочности бетона, связанное с частичным разрушением структуры вследствие разрыва наиболее слабых химических связей.

Все виды бетона имеют пористо-капиллярную структуру и сравнительно легко поглощают и отдают влагу. Цементный камень с изменением влажности претерпевает значительную усадку или набухание, вызывая самопроизвольные деформации бетона. Набухание бетона на плотном заполнителе достигает величины 0,2 мм/м, усадка – 0,6 мм/м. Для керамзитобетона при использовании кварцевого песка набухание в воде составляет 0,25-0,35 мм/м; если же песок заменяется золой ТЭС, набухание возрастает до 0,5-0,7 мм/м и соответственно увеличивается усадка – в среднем за год она для бетона на кварцевом песке доходит до 0,65 мм/м, на золе – до 1 мм/м.

В легких бетонах зерна пористого заполнителя при насыщении водой и высушивании деформируются. При этом, как было показано выше, характер этого процесса зависит от вида пористого заполнителя. По мере возрастания числа циклов «смачивание-высушивание» остаточные деформации заполнителей, приводящие к изменению их объема, увеличиваются в наибольшей степени у зерен керамзита, что объясняется напряженным состоянием зерен керамзита вследствие разной скорости охлаждения их плотной оболочки и более пористого ядра. В наименьшей степени остаточные деформации увеличиваются у зерен аглопорита.

Деформация пористых заполнителей и, как правило, повышенная водопотребность легкогобетонных смесей приводят к большим деформациям легкого бетона при попеременном насыщении и высушивании. При этом существенное значение имеют структура легкого бетона и водопотребность мелкого заполнителя. Долговечность легких бетонов при попеременном насыщении-высушивании достаточно высокая, за

исключением тех случаев, когда искусственные пористые заполнители (в частности, аглопорит) содержат недостаточно обожженное глинистое вещество или несгоревшие органические остатки. Золо ТЭС, применяемые в качестве мелкого заполнителя, содержат значительное количество несгоревших частиц топлива. Слабообоженное глинистое вещество, равно как и несгоревшие остатки топлива, при увлажнении набухают, а при высыхании резко уменьшаются в объеме. В результате в бетоне накапливаются дополнительные деформации, неблагоприятно влияющие на его долговечность (водостойкость, морозостойкость).

Второй источник деструкции возникает в результате химического взаимодействия некоторых заполнителей или содержащихся в них примесей с продуктами гидратации цемента или водой.

Особую опасность в этом отношении представляют опаловидный кремнезем и стеклофаза вспученного перлита. В процессе твердения бетона вокруг зерен перлита откладываются аморфизованные новообразования, имеющие повышенное водосодержание. При увлажнении и последующем высыхании перлитобетона они могут вызвать значительные усадочные деформации и явиться причиной его разрушения.

Критерием водостойкости принято считать 20 %-е снижение прочности в результате водонасыщения материала. Количественно водостойкость характеризуется коэффициентом размягчения  $K_{\text{разм}}$ , который определяется по формуле

$$K_{\text{разм}} = R_{\text{нас}} / R_{\text{сух}}, \quad (5.14)$$

где  $R_{\text{сух}}$  и  $R_{\text{нас}}$  – пределы прочности при сжатии соответственно сухих и водонасыщенных образцов материала, МПа.

Бетоны, имеющие коэффициент размягчения меньше 0,8, т.е. потеря прочности которых составляет более 20 %, принято считать неводостойкими. Исследования НИИЖБ, Самарского инженерно-строительного института показали, что коэффициент водостойкости легких конструктивных и поризованных бетонов, как правило, превышает величину 0,9. У бетонов на шлаковом заполнителе и даже на аглопорите, в которых могут находиться несгоревшие угольные частицы, коэффициент размягчения бывает меньше 0,8.

### Морозостойкость

В строительном материаловедении понятие «морозостойкость» связывают с воздействием на материал двух основных факторов:

– влиянием низких температур – для абсолютно плотных материалов (стекло, металлы, полимерные изделия и др.);

– совокупным влиянием низких температур и воды – для материалов мелкопористой структуры (природные и искусственные каменные материалы, в том числе строительная керамика, бетоны, растворы и др.).

*Морозостойкость легких бетонов* характеризуется способностью материала выдерживать многократное попеременное замораживание и оттаивание в насыщенном водой состоянии (без видимых признаков разрушения и допустимого понижения прочности). В соответствии со СНиП 2.03.01-84\* по морозостойкости бетоны делятся на следующие марки: F25, F35, F50, F75, F100, F150, F200, F300, F400, F500.

При понижении температуры окружающей среды наружные слои конструкции постепенно охлаждаются, фронт низких температур распространяется внутрь конструкции. Водяной пар, находящийся в противоположной зоне конструкции, перемещается от тепла к холоду, поскольку давление влажного воздуха при отрицательной температуре ниже, чем при положительной. Попадая в зону низких температур, водяной пар конденсируется в порах, вблизи наружной поверхности ограждающей конструкции. При наступлении даже небольших морозов (минус 5...8 °С) вода, находящаяся в крупных порах, замерзает и, превращаясь в лед, увеличивается в объеме (примерно на 9-10 %) и создает напряженное состояние в материале.

Морозостойкость пористых легких бетонов связана в основном с двумя характеристиками структуры: водопоглощением и способностью сопротивляться растягивающим напряжениям.

Водопоглощение – косвенная характеристика пористости, которая показывает способность материалов впитывать и удерживать влагу в период эксплуатации. Водопоглощение характеризуется коэффициентом насыщения пор водой, который определяется по формуле:

$$K_n = W/P, \quad (5.15)$$

где  $K_n$  – коэффициент насыщения, ед.;

$W$  – водопоглощение по объему, %;

$P$  – общая пористость материала, %.

Коэффициент насыщения может изменяться от 0 (все поры в материале замкнутые) до 1 (все поры открытые), и тогда  $W = P$ . Уменьшение коэффициента насыщения при неизменной пористости свидетельствует о сокращении открытой пористости, что значительно повышает морозостойкость структуры.

Предел прочности при растяжении зависит от природы химических связей и наступает при нарушении равновесия между силами притяжения и отталкивания с последующим нарушением связности

структуры. Главной проблемой повышения морозостойкости легких бетонов является снижение растягивающих напряжений при замораживании, которое может быть достигнуто:

- при уменьшении водопоглощения за счет создания микропористой структуры с преимущественно замкнутыми порами;
- путем воздухововлечения, когда в материале образуются воздушные резервуары, гасящие избыточное давление мигрирующей воды.

В табл. 5.10 представлены показатели морозостойкости легкого бетона и некоторых строительных материалов для сравнения.

Анализ таблицы позволяет сделать следующие выводы:

- с увеличением водопоглощения и уменьшением сопротивления растяжению морозостойкость материалов уменьшается;
- мера влияния водопоглощения и сопротивления растяжению на морозостойкость зависит от вида материала и особенностей его структуры:
  - *керамические материалы*: оба фактора имеют примерно равное значение;
  - *тяжелые бетоны*: главным является водопоглощение;
  - *легкие бетоны*: главный фактор – особенность структуры, связанная с наличием резервной пористости заполнителя, а также с существенно меньшей разницей в величине коэффициентов линейного термического расширения (КЛТР) цементно-песчаного камня и крупного пористого заполнителя; водопоглощение и сопротивление растяжению здесь, практически, влияния не оказывают;
  - *ячеистые бетоны*: наличие преимущественно крупных и сообщающихся пор-капилляров (до 200 мкм); влияние водопоглощения и сопротивления растяжению равнозначно;
  - *асбестоцементные материалы*: высокое сопротивление растяжению и снижение напряжения расширения благодаря увеличению доли пластических деформаций при разрушении; водопоглощение – второстепенный фактор.

Т а б л и ц а 5 . 1 0

Морозостойкость строительных материалов в зависимости от водопоглощения и предела прочности при растяжении

Материал	Водопоглощение, %	Плотность, г/см <sup>3</sup>	$R_{разр}$ , МПа	Морозостойкость, циклы
Керамический кирпич	8...15	1,6...1,9	0,9..3,5	15...50
Ячеистый бетон	40...60	0,5...1,2	0,078... 1	15...75
Легкий бетон	3...15	0,8...1,8	0,8..3,2	25...1000
Тяжелый бетон	3...10	2,0...2,5	0,8..3,2	50...500
Асбестоцемент	20...25	1,6...1,8	10..15	50...100

Морозостойкость бетона зависит от количества макропор в его структуре, характера пористости, минерального и вещественного состава цементов, прочности бетона на растяжение. Уменьшение макропористости бетона повышает его морозостойкость. Это достигается снижением водоцементного отношения, введением в бетонную смесь химических добавок, позволяющих уменьшить ее водопотребность и снизить расход воды, применением незагрязненных заполнителей оптимального состава с минимальной водопотребностью, созданием благоприятных температурно-влажностных условий твердения, качественным уплотнением бетонной смеси, а также замораживанием бетона в более позднем возрасте, когда за счет образования повышенного количества гидратных веществ увеличивается его плотность.

Изменение характера пористости достигается введением в бетонную смесь воздухововлекающих добавок. Необходимо создать 4-6 % очень мелких воздушных резервных пор, не заполняемых водой при обычном насыщении, но заполняемых под давлением замерзающей воды.

Эффективны гидрофобные воздухововлекающие добавки ГКЖ-10, ГКЖ-11, которые уменьшают водопоглощение бетона.

Существенное влияние на морозостойкость бетона оказывает вид применяемого цемента. Наибольшую морозостойкость имеют бетоны на портландцементе без минеральных добавок с содержанием минерала  $C_3A$  до 5 %. Их применяют для гидротехнических сооружений зоны переменного уровня воды в суровых климатических условиях. Еще более высокую морозостойкость имеют бетоны на глиноземистом цементе. Бетоны на цементах сложного вещественного состава имеют пониженную морозостойкость. Особенно пуццолановый портландцемент с активными добавками осадочного происхождения.

При давлении льда на стенки пор бетона при замораживании возникают напряжения растяжения. Поэтому все мероприятия, увеличивающие предел прочности бетона на растяжение, повышают его морозостойкость.

Морозостойкость легких бетонов, по результатам исследований ряда специалистов, не только равноценна морозостойкости тяжелых бетонов, но в большинстве случаев даже превосходит ее. При этом морозостойкость легкого бетона зависит не столько от морозостойкости пористого заполнителя, сколько от морозостойкости цементного камня.

Благодаря отсосу заполнителем воды цементный камень в легком бетоне отличается более плотным строением, чем цементный камень в тяжелом бетоне. Поэтому он характеризуется повышенной морозо-



стойкостью. Более того, недостаточно морозостойкий пористый заполнитель оказывается как бы защищенным цементным камнем. Контактная зона между поверхностью пористого заполнителя с прилегающим цементным камнем в легких бетонах является не границей раздела между плотной и капиллярно-пористой структурой, а плотной и прочной переходной зоной между двумя видами пористых структур. Наличие подобной переходной зоны создает более однородное распределение пористости между цементным камнем и заполнителем. Поэтому при замораживании и последующем оттаивании в контактной зоне легкого бетона не возникает значительных внутренних напряжений. Это во многом определяет существенное (до 2-х раз) преимущество легких бетонов в морозостойкости и, как будет показано ниже, в водонепроницаемости, в сравнении с равнопрочными тяжелыми бетонами. Вот почему в северных приливных морях все конструкции платформ для добычи нефти выполняют только из легких бетонов. То же относится и к конструкциям морских гидротехнических сооружений, эксплуатируемых на побережье Северной Америки, Канады, Норвегии, к опорам мостов в заливах и фьордах Скандинавии.

По Г.И. Горчакову, морозостойкость бетонов, в том числе и легких, определяется объемом капиллярных пор в бетоне. С увеличением объема капиллярных пор морозостойкость бетона значительно понижается.

Повышение марки легкого бетона (снижение величины В/Ц) увеличивает его морозостойкость.

### Водонепроницаемость

Водонепроницаемостью бетона называют его способность не пропускать воду под давлением. Она важна для гидротехнических сооружений, резервуаров для хранения воды.

По водонепроницаемости выделены следующие марки легких бетонов: W2, W4, W6, W8, W10, W12. Цифры 2-12 обозначают давление в кгс/см<sup>2</sup>, при котором стандартные бетонные образцы диаметром и высотой 15 см не пропускают через себя воду.

Марки бетона по морозостойкости и водонепроницаемости бетонных и железобетонных конструкций в зависимости от режима их эксплуатации и значений расчетных зимних температур наружного воздуха в районе строительства принимаются по СНиП 2.03.01-84.

Водонепроницаемость зависит от строения бетона и корреляционно связана с водопоглощением бетона, его сорбционной влажностью и паропроницаемостью. Эти влажностные характеристики, в свою очередь, влияют на теплопроводность бетона, способность защищать арматуру от коррозии, а также на долговечность бетона в агрессивной

среде. Бетоны на пористых заполнителях имеют такую же водонепроницаемость, как и бетоны на плотных заполнителях. Из-за высокой плотности зоны контакта цементного камня с заполнителем и отсутствия седиментационных полостей фильтрация воды может не происходить через легкие бетоны при давлении до 20 ат.

### Водопоглощение

Водопоглощение легких бетонов зависит, прежде всего, от их структуры, а также от структурной плотности и объема цементного камня в бетоне. При правильном приготовлении легкобетонной смеси и ее надлежащем уплотнении все зерна пористого заполнителя находятся в цементном растворе. Следовательно, вода не имеет с ними непосредственного контакта и может попасть в капиллярные поры заполнителя только через слой цементного камня. В результате этого водопоглощение легких бетонов уменьшается по мере повышения плотности цементного камня, а также с увеличением доли растворной части и толщины обмазки цементным раствором (или тестом) зерен заполнителя. Оба эти фактора обычно приводят к увеличению объемной массы бетона. Как правило, водопоглощение керамзитобетона минимальное по сравнению с бетоном на других пористых заполнителях. Это объясняется меньшей водопотребностью гравиеподобного керамзита и связанной с этим повышенной плотностью цементного камня.

Примерные значения водопоглощения легких бетонов на различных заполнителях (пористом песке при марках 25-75 и плотном песке при марке 100), по данным Г.А. Бужевича, приведены в табл. 5.11. При переходе от пористого песка к плотному кварцевому водопоглощение керамзитобетона уменьшается в среднем на 19-28 %.

Насыщение керамзитобетона влагой протекает относительно медленно, и равновесная влажность при непосредственном контакте его с водой устанавливается только через семь суток. Бетон плотного строения имеет значительно большую влажность, чем крупнопористый. Для высыхания бетона после увлажнения требуется более длительный период, который продолжается около 3 месяцев.

В цементном камне вода проникает лишь через капиллярные поры, поскольку субмикроскопические размеры гелевых и контракционных пор исключают возможность вязкого течения через них воды.

*Сорбционное увлажнение* легких бетонов в результате конденсации водяных паров имеет практическое значение при влажности окружающего воздуха более 60 %. Находясь во влажных условиях, изделия и конструкции, если они предварительно были высушены, вновь поглощают влагу.

Таблица 5.11

Водопоглощение плотного легкого бетона на пористых заполнителях после выдерживания в воде в течение 24 ч

Пористый заполнитель	Водопоглощение ( %) по массе (над чертой) и плотность сухого легкого бетона (под чертой), кг/м <sup>3</sup> , при марке по прочности на сжатие			
	25-35	50-75	100-150	200-300
Керамзит из вспученной глины	<u>22,5-18</u> 800-900	<u>16,8-13,5</u> 1050-1200	<u>10,3-8</u> 1400-1500	–
Керамзит из вспученной сланцевой глины	<u>19-15</u> 1000-1100	<u>17-14</u> 1100-1230	<u>11-9</u> 1410-1510	<u>8-7,5</u> 1600-1700
Зольный гравий	<u>20-21</u> 1100-1150	<u>20-19</u> 1200-1250	<u>17-16,5</u> 1350-1380	<u>13,5-11,5</u> 1480-1520
Шлаковая пемза	<u>21-18</u> 1150-1250	<u>15,5-14</u> 1420-1470	<u>12,5-11,5</u> 1540-1620	–
Вспученный перлит	<u>60-45</u> 450-560	<u>30-25</u> 900-1100	–	–
Вспученный вермикулит	<u>86-52</u> 465-575	–	–	–
Котельный шлак	<u>23-22</u> 1100-1270	<u>20,5-19</u> 1310-1350	<u>17-16,5</u> 1400-1490	–
Туф	<u>28,5-25</u> 1250-1280	<u>23,5-22</u> 1330-1360	<u>20-19</u> 1420-1500	–
Вулканическая лава	<u>21-18</u> 1150-1250	<u>15,5-13,5</u> 1400-1450	<u>11-10</u> 1510-1600	–

Равновесная влажность, установившаяся в конструкциях в результате их длительной эксплуатации в воздушно-сухих условиях, ориентировочно принимается за сорбционное увлажнение. Его величина для керамзитобетона, по данным Г.А. Бужевича, приведена в табл. 5.12.

Таблица 5.12

Средние значения сорбционной влажности керамзитобетона плотного строения

Насыпная плотность бетона в сухом состоянии, кг/м <sup>3</sup>	Сорбционная влажность бетона ( % по массе) при температуре +20 °С и относительной влажности воздуха, (%)			
	40	60	80	100
1400	2,2	3	3,8	8,8
1100	2,9	3,7	5	11
900	3	4	5,5	12

Сорбционная влажность керамзитобетонных панелей в 2-3 раза меньше той влажности, которая допускается при отправке их с завода на строительную площадку. Окончательное высыхание панелей происходит, таким образом, в зданиях и сооружениях.

## Паропроницаемость

Паропроницаемость легких бетонов вследствие их меньшей объемной массы и большей пористости значительно больше, чем у тяжелых. Для бетонов с объемной массой 800-1400 кг/м<sup>3</sup> расчетный коэффициент паропроницаемости легких бетонов составляет от 0,08 до 0,3 мг/(м·ч·Па), см. табл. 5.9.

Для надежной защиты арматуры от агрессивной газовой среды следует применять бетоны, которые характеризуются высокой степенью межзерновой плотности и низкой паропроницаемостью.

## Огнестойкость

Свойство бетона сохранять прочность при кратковременном воздействии высоких температур при пожаре называется огнестойкостью. Она зависит от вида применяемых материалов. Разрушение портландцемента происходит при температуре 500-550 °С в результате разложения гидроксида кальция по схеме  $\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$ . Уже нагревание при температуре от 100 до 250 °С снижает прочность бетона на портландцементе на 25 %. Растрескивание бетона на заполнителях, содержащих кварц, происходит при температуре 600 °С в результате перехода его в другую модификацию. Продолжительность сопротивления конструктивного элемента действию огня называется пределом огнестойкости. Огнестойкость измеряется в часах от начала пожара до потери конструкциями несущей способности, устойчивости или до возрастания на противоположной от огня стороне конструкции температуры, способной вызвать дальнейшее распространение пожара.

Огнестойкость легких бетонов по сравнению с тяжелыми выше на 30 % и более, что обуславливается в первую очередь их меньшей теплопроводностью, а также меньшей разницей в величинах КЛТР компонентов бетона. Поскольку конструкции из легких бетонов прогреваются более медленно, чем из тяжелых бетонов, их толщину можно уменьшить примерно на 20 %.

Более медленное повышение температуры легких бетонов при пожаре не вызывает интенсивной концентрации внутренних напряжений в конструкциях. Происходящее при нагревании бетона частичное обезвоживание цементного камня сопровождается интенсивным парообразованием. Имеющиеся многочисленные поры в зернах заполнителя способствуют снижению вредного действия паров воды, и в конструкциях из легких бетонов напряжения в начальной стадии нагревания вызывают меньшие деструктивные явления, чем в аналогичных конструкциях из тяжелых бетонов.

Особо высокие показатели огнестойкости имеют легкие бетоны на вермикулите и перлите, поэтому они рекомендуются для устройства огнезащитных слоев и покрытий.

### Жаростойкость

Жаростойкость – способность бетона выдерживать длительное воздействие высоких температур, не размягчаясь и не деформируясь. Исследования, проведенные в НИИЖБ под руководством К.Д. Некрасова, позволили широко применять в качестве жароупорных материалов специальные бетоны различного вида, в том числе и легкие бетоны. Жаростойкие легкие бетоны могут применяться при температуре от 500 до 1200 °С.

Для лучшей теплоизоляции стен и сводов тепловых агрегатов и предотвращения потерь тепла рационально применять возможно более легкие материалы. Это ведет к экономии как самого материала (за счет сокращения толщины ограждающих конструкций), так и в ряде случаев расхода топлива; одновременно уменьшается и масса монтажных элементов. Снижение объемной массы с 2000 до 1000 кг/м<sup>3</sup> позволяет экономить до 50 % жаростойкого бетона при сохранении тех же теплотехнических свойств конструкций. Применение сборных элементов из жаростойких легких бетонов позволяет возводить тепловые агрегаты в 3-4 раза быстрее, чем при кладке из огнеупорного кирпича. Производительность труда повышается в 1,5-2 раза, стоимость строительства снижается на 20-30 %.

Предельная температура для легкого бетона, используемого в качестве жаростойкого материала, устанавливается в зависимости от вида вяжущего и огнеупорности пористого заполнителя. Огнеупорность большинства пористых заполнителей (керамзита, шлаковой пемзы, аглопорита, перлита) находится в пределах от 1000 до 1200 °С.

Для повышения стойкости легких бетонов при действии высоких температур подбирают такие вяжущие и пористые заполнители, которые имеют близкие по величине показатели температурно-усадочных деформаций, с тем, чтобы при нагреве бетона до высоких температур, а также в возможных случаях охлаждения между зернами заполнителя и связующим их веществом не было концентрации напряжений. Кроме того, заполнитель должен обладать равномерным температурным расширением, т.е. при нагревании у него не должно быть скачкообразного изменения объема.

В качестве вяжущего для легких жаростойких бетонов используют портландцемент, глиноземистый цемент и жидкое стекло с добавкой кремнефтористого натрия.

Лучшими заполнителями для легких жаропрочных бетонов являются заполнители, имеющие наибольшую прочность при наименьшей насыпной плотности, не содержащие вредных для вяжущих и арматуры примесей. Технология изготовления заполнителей должна обеспечивать возможность придания им оптимальных свойств, в том числе высокой огнеупорности. К заполнителям, применяемым в легких жаростойких бетонах, предъявляются дополнительные требования по термостойкости, огнеупорности и температурным коэффициентам линейного расширения  $\alpha$ . В заполнителях не должно содержаться окисей кальция и магния, кварцевых и карбонатных включений. Заполнители должны удовлетворять требованиям ГОСТ 20910-90 Бетоны жаростойкие. Технические условия. Хорошими свойствами обладают искусственные пористые заполнители (шлаковая пемза, керамзит).

Температурный коэффициент расширения заполнителя, применяемый в жаростойких бетонах, имеет большое значение потому, что одной из причин снижения прочности бетона при первом нагревании являются дополнительные напряжения, возникающие вследствие равнозначности деформаций цементного камня и заполнителя.

Цементный камень, как известно, обезвоживаясь, дает усадку, а гранулы заполнителя при нагревании расширяются. Для жаростойкого бетона желательнее иметь заполнитель с наименьшим и наиболее равномерным в определенном температурном интервале температурным коэффициентом расширения. Повышенное расширение заполнителя вызывает большие внутренние напряжения и повреждения структуры в бетоне при первом нагреве, а также нарушения сцепления между цементным камнем и заполнителем.

Кроме того, высокий температурный коэффициент расширения заполнителя может привести к низкой термостойкости бетона, так как повысит его температурный коэффициент расширения, который, как известно, обуславливается в основном коэффициентом  $\alpha$  заполнителя. А увеличение температурного коэффициента расширения бетона приводит к снижению и его термостойкости.

Термостойкость бетона определяется также термостойкостью заполнителя, вследствие чего к заполнителям предъявляются также высокие требования и по термостойкости.

Наибольшее применение как в обычных легких бетонах, так и в жаростойких легких бетонах на искусственных пористых заполнителях, получил керамзит, отличительной положительной особенностью которого является его относительно высокая прочность при малой средней плотности и невысоком водопоглощении.

Как материал минерального происхождения, прошедший температурную обработку при 1100-1250 °С, керамзит не имеет вредных для бетона примесей, является жаростойким материалом и, обладая высококоразвитой системой закрытых пор, отличается высокими теплозащитными свойствами.

Значительные исследования по определению температурных деформаций керамзита и керамзитобетона, разработке составов бетонов были выполнены в НИИЖБе, НИИКерамзита и в ряде других организаций.

Температурные деформации определяли на кварцевом dilatометре при нагревании до 800 °С со скоростью подъема температуры 200 °С/ч на образцах-призмах сечением 14×14 мм, длиной 30 мм, которые были выточены на карборундовом круге из отдельных крупных гранул керамзита. Испытывали керамзит Волгоградского, Безымянского (Куйбышев) и Бескудниковского (Москва) заводов. Температурный коэффициент расширения керамзита при 800 °С колеблется от  $2,9 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  до  $5,2 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . Наибольшее значение этого коэффициента безымянский керамзит имеет в интервале температур 550-650 °С, при втором нагреве в интервале 500-550 °С, что, по мнению В.В. Еременко и М.К. Кабановой, обусловлено наличием включений кварца и вызвано модификационным превращением последнего при 573 °С, происходящим с увеличением объема. Такое же явление наблюдается и при повторном нагревании, так как процесс перехода  $\beta$ -формы кварца в  $\alpha$ -форму является обратимым. При температуре 800 °С температурный коэффициент расширения бескудниковского керамзита колеблется от  $4,7 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  до  $6,8 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , т.е. он несколько меньше, чем у шамота.

Исследования показали, что кривые температурных деформаций при первом нагревании не совпадают с кривыми повторного нагревания, что указывает на то, что при первом нагревании в керамзите происходят усадочные явления. Последнее объясняется тем, что, по видимому, в керамзите данной партии в процессе вспучивания усадочные явления полностью не прошли.

Образцы бескудниковского керамзита имеют незначительные усадочные явления при первом нагревании до 700 °С. Температурный коэффициент расширения несколько ниже, чем аналогичные величины у волгоградского и безымянского керамзита, и составляет в интервале температур 20-900 °С от  $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  до  $5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . Резкого увеличения данного коэффициента в интервале температур 550-650 °С не наблюдается, что указывает на отсутствие включений кварца в керамзите данной партии.

В НИИКерамзита М.К.Кабановой и В.В.Еременко были исследованы термические характеристики керамзита, выпускаемого предприятиями разных районов страны из сырья двадцати месторождений. Полученные данные показали, что огнеупорность рядового керамзита в зависимости от химико-минералогического состава исходных глин колеблется в основном в интервале 1200-1250 °С, в редких случаях превышая 1300 °С. Термостойкость для большинства видов керамзита составляет 9-30 теплосмен при нагревании до 800 °С и охлаждении в воде, что соответствует алюмосиликатным и магнезиальным огнеупорам с хорошей термостойкостью, несмотря на жесткие для пористого материала условия испытания.

Были выявлены также особенности расширения керамзита при нагревании в интервале от 20 до 800 °С, определенные на dilatометрах разных типов. На основании полученных данных рассчитаны температурные коэффициенты расширения, имеющие у разных видов керамзита сравнительно небольшие по величине значения, равные  $(4,1-6,7) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . Из двадцати изученных три вида керамзита – омский, ачинский и пелгусовский – показали в интервале температур 750-1000 °С эффект «довспучивания», выражающийся резким скачкообразным увеличением температурных деформаций. При использовании керамзита в жаростойких бетонах довспучивание нежелательно, так как является причиной резкого возрастания температурных напряжений в бетоне даже при мягком режиме первого нагревания. В.В. Еременко и М.К. Кabanовой разработаны меры по ликвидации довспучивания и предложены технологические приемы для их осуществления.

Высокая жаростойкость легких шлакопемзовых бетонов доказана исследованиями В.В. Жукова (НИИЖБ) и Г.М. Васильевой (Липецкий политехнический институт). Результаты исследований подтверждены длительной эксплуатацией боровов нагревательных печей, изготовленных из жаростойкого шлакопемзобетона.

### Коррозионная стойкость

Коррозионная стойкость – способность материала противостоять действию агрессивных сред (коррозии). Коррозия – разрушение материалов вследствие химического или электрохимического взаимодействия со средой.

**Виды коррозии легких бетонов** различаются по виду коррозионной среды, характеру разрушения и процессам, происходящим в них.

*Коррозионная среда:*

– газовая (инертный газ; химически активный газ);



– жидкостная (кислотная; соленая; щелочная, морская; речная; в расплаве металлов, силикатов).

*Характер разрушения:*

- равномерное;
- неравномерное;
- избирательное;
- поверхностное растрескивание (местное, межкристаллитное).

*Виды воздействий (процессов):*

- химические;
- электрохимические;
- биологические.

*Газовая коррозия* представляет собой коррозию в газовой среде при полном отсутствии конденсации влаги на поверхности материала. Этому виду коррозии подвержены бетоны, работающие в условиях высоких температур в среде осушенного газа (жаростойкие бетоны). Газовая коррозия относится к химическим процессам разрушения. Скорость ее зависит от состава бетона, его структуры и свойств компонентов.

*Жидкостная коррозия* бетона, происходящая под действием растворов электролитов и не электролитов, а также различных расплавов, носит, в основном, химический характер, хотя в зависимости от вида и свойств жидкости отличается рядом особенностей. Важнейшей особенностью жидкостей является наличие в них сил межмолекулярного взаимодействия. Этим обусловлены два свойства жидкого состояния: молекулярное давление и связанное с ним поверхностное натяжение. Поверхностное натяжение жидкости оказывает большое влияние на интенсивность разрушения материала, которое определяется также смачивающими свойствами жидкости.

*Равномерная коррозия* возникает в результате действия агрессивной среды при достаточной толщине изделия и равномерном распределении напряжений сжатия, изгиба или растяжения. Коррозия этого вида в отличие от других в значительно меньшей степени влияет на прочностные свойства материала.

*Неравномерная, или местная, коррозия* (пятна, язвы, разводы) происходит при различной концентрации агрессивной среды на отдельных участках или неоднородности самого материала (его состава и структуры). Так, в результате неравномерного распределения пористости коррозионное разрушение на отдельных участках бетона протекает с разной скоростью. При этом в цементном камне процесс развивается значительно быстрее, чем в заполнителе.

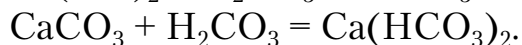
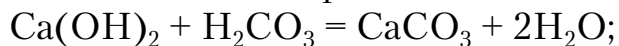
*Избирательная коррозия* характерна для бетонов, в которых один из компонентов при формировании структуры образует легко растворимые соединения. В период эксплуатации эти соединения могут переходить в раствор, образуя на поверхности материала так называемые «высолы».

В соответствии с классификацией, предложенной В.М. Москвиным, химическую коррозию цементного бетона разделяют на три вида.

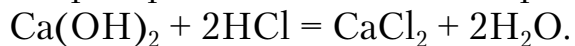
*Коррозия первого вида* происходит в результате растворения составляющих цементного камня водами с малой временной жесткостью. Эта вода горных рек, дождевая, болотная, конденсат. Уменьшает агрессивность воды содержание в ней  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  и  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ . И только вода с бикарбонатной щелочью менее 1,4-0,7 мг·экв/л является агрессивной. Разрушение цементного камня начинается вымыванием  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , растворимость которой составляет 1,2 г/л в расчете на  $\text{CaO}$ , а затем идет разрушение клинкерных минералов. Выщелачивание 15-30 %  $\text{CaO}$  из цементного камня приводит к уменьшению прочности на 40-50 %.

*Коррозия второго вида* происходит в результате взаимодействия составляющих цементного камня с кислотами и некоторыми солями. При обменных реакциях образуются не имеющие прочности легко растворимые соединения. К этому виду коррозии относят углекислотную и магниальную коррозию.

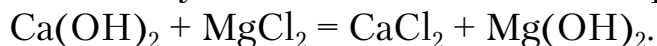
**Углекислотная коррозия.** Углекислый газ  $\text{CO}_2$ , находящийся в воздухе, растворяется в воде, образуя угольную кислоту  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . При наличии в воде достаточного количества карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$ , чтобы нейтрализовать угольную кислоту,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  и  $\text{CaCO}_3$  должны находиться в равновесном состоянии:  $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ . Эта угольная кислота не является агрессивной по отношению к цементному камню. Если количество углекислоты больше, чем равновесное, она становится агрессивной, и способна разрушить цементный камень по реакциям:



Гидрокарбонат кальция легко растворяется и вымывается водой:

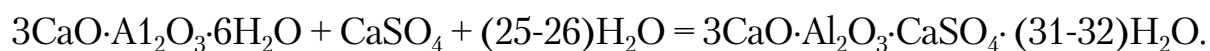


**Магниальная коррозия.** Чисто магниальная коррозия происходит при действии магниальных солей, кроме  $\text{MgSO}_4$ . Например, в морской воде содержится хлорид магния  $\text{MgCl}_2$ , который взаимодействует с цементным камнем по реакции



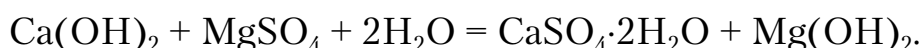
Образуется растворимый хлорид кальция и бесвязный гидроксид магния. Коррозия становится заметной при содержании в воде  $MgCl_2$  более 1,5-2 %.

*Коррозия третьего вида* возникает при действии на цементный камень веществ, способных образовывать кристаллические соединения увеличенного объема. Они оказывают давление на стенки пор и разрушают цементный камень. Коррозия происходит при действии вод, содержащих сульфат кальция  $CaSO_4$ , сульфат натрия  $Na_2SO_4$  и др.  $Na_2SO_4$  вначале реагирует с  $Ca(OH)_2$  по схеме  $Ca(OH)_2 + Na_2SO_4 \leftrightarrow CaSO_4 + 2NaOH$ , а затем  $CaSO_4$  с минералом  $C_3A$ . Сульфат кальция  $CaSO_4$  сразу реагирует с минералом  $C_3A$ :



В результате взаимодействия образуется кристаллический трехсульфатный гидроалюминат (эtringит) с объемом в 2,8 раза больше, чем объем исходных веществ.

К коррозии третьего вида относится *сульфатно-магнезиальная коррозия*, которая возникает при действии на цементный камень сульфата магния  $MgSO_4$ . Реакция идет по схеме:



Образуется рыхлая масса  $Mg(OH)_2$  и кристаллы  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , которые растворяются в воде. Влияние на цемент сказывается при концентрации  $MgSO_4$  более 0,5-0,75 %. Происходит совмещение двух видов коррозии – магнезиальной и сульфатной.

### 5.3. Деформирование структуры легкого конструкционного бетона при одноосном сжатии

#### 5.3.1. Деформативность и прочность растворной составляющей бетона

В исследовании были использованы вольский и сурский речные и константиновский карьерный пески. Основные свойства песков приведены в табл. 5.13.

Т а б л и ц а 5 . 1 3

Свойства кварцевых песков

Кварцевый песок	$\rho_n$ , кг/м <sup>3</sup>	$M_{кр}$	Полные остатки на ситах, %					
			Размеры отверстий, мм					
			2,5	1,25	0,63	0,315	0,14	< 0,14
Сурский	1540	1,45	0,8	1,8	8,5	35,5	95,0	100
Константиновский	1480	1,67	0,5	0,7	4,7	61,7	96,7	100
Вольский	1550	2,7	0	6,0	66,5	97,5	100	-

Дисперсность песков (по величине удельной поверхности) составляла: сурского – 10,86; константиновского – 8,72 и вольского – 5,67 м<sup>2</sup>/кг. Форма и рельеф поверхности песков характеризовались следующим образом: вольский и сурский пески имели окатанную, гладкую поверхность и практически шарообразную форму, константиновский песок характеризовался менее окатанной формой, а поверхность его имела определенную микрошероховатость. Количество пылевидных и глинистых частиц составляло 2,0 и 7,9 % соответственно в сурском и константиновском песках.

В качестве вяжущего применяли себряковский портландцемент активностью 41,5 МПа.

Было изготовлено и испытано четыре группы образцов размером 4×4×16 см: три – из песчаного бетона на трех разновидностях песка и одна – из цементного камня. Составы смесей опытных образцов приведены в табл. 5.14.

Таблица 5.14

Составы цементно-песчаных растворов

Группа образцов	Вид песка	Серия образцов	В/Ц	Водопотребность песка по массе, В <sub>п</sub> , %	Соотношение Ц:П по массе
I	нет нет	ЦК-1	0,25	-	1:0
		ЦК-2	0,31	-	1:0
II	вольский	ЦРВ-1	0,263	1,3	1:1
		ЦРВ-1,5	0,31	4,0	1:1,5
		ЦРВ-2	0,36	5,5	1:2
		ЦРВ-3	0,47	7,3	1:3
III	сурский	ЦРС-1	0,31	6,0	1:1
		ЦРС-1,5	0,365	7,7	1:1,5
		ЦРС-2	0,435	9,2	1:2
		ЦРС-3	0,575	10,8	1:3
IV	константиновский	ЦРК-1	0,315	6,5	1:1
		ЦРК-1,5	0,37	8,0	1:1,5
		ЦРК-2	0,442	9,6	1:2
		ЦРК-3	0,59	11,3	1:3

Основные характеристики структуры образцов приведены в табл. 5.15.

Толщину цементного теста ( $\delta_{\text{ЦТ}}$ ) на развернутой поверхности дисперсной фазы рассчитывали по формуле

$$\delta_{\text{ЦТ}} = (V - П) / S', \text{ м}, \quad (5.16)$$

где  $V$  – объем матричного материала, м<sup>3</sup>;

$П$  – объем пустот уплотненного заполнителя (наполнителя), м<sup>3</sup>;

$S'$  – поверхность заполнителя, м<sup>2</sup>.

Таблица 5.15

## Характеристики структуры цементно-песчаных растворов

Серия образцов	Объемное содержание песка, %	Толщина цементного теста, $\delta_{\text{ЦТ}}$ , мкм	Расстояние между зернами песка, $d$ , мкм	Коэффициент раздвижки зерен песка, $a_{\text{ТП}}$
ЦК-1	–	–	–	–
ЦК-2	–	–	–	–
ЦРВ-1	39,5	58,4	116,8	2,27
ЦРВ-1,5	49,7	29,0	58,0	1,68
ЦРВ-2	53,0	14,6	29,2	1,34
ЦРВ-3	59,0	1,6	3,2	1,05
ЦРС-1	37,6	35,0	70,0	2,29
ЦРС-1,5	45,4	19,0	38,0	1,66
ЦРС-2	50,2	11,3	22,6	1,37
ЦРС-3	56,0	4,3	8,6	1,09
ЦРК-1	37,4	44,0	88,0	2,12
ЦРК-1,5	45,2	24,0	48,0	1,54
ЦРК-2	50,0	15,0	30,0	1,27
ЦРК-3	55,6	5,6	11,2	1,01

Расстояние между соседними зернами дисперсной фазы ( $d$ ) определяли как удвоенную толщину  $\delta_{\text{ЦТ}}$ . Коэффициент раздвижки зерен песка ( $a_{\text{ТП}}$ ) определяли из отношения объема заполняющего материала к объему пустот в заполняемом сыпучем материале по формуле

$$a_{\text{ТП}} = V_{\text{ЦТ}}/V_{\text{П}}, \quad (5.17)$$

где  $V_{\text{ЦТ}}$  – объем цементного теста, м<sup>3</sup>;

$V_{\text{П}}$  – объем межзерновых пустот дисперсной фазы, м<sup>3</sup>.

Консистенция смесей всех серий образцов, за исключением серии ЦК-2, была нормальной густоты и характеризовалась расплывом конуса на встряхивающем столике в пределах 168...172 мм. При одинаковой удобоукладываемости цементных композиций их В/Ц были существенно различными. Водопотребность песков в сравниваемых сериях образцов определяли по методике Ю.М. Баженова.

После суточного хранения в формах над водой образцы расплывали и помещали на 27 суток в ванну с водой при температуре воды 20...22 °С. Затем образцы в течение 30 суток хранили в естественных лабораторных условиях (температура (20±2) °С, влажность воздуха (60±2) %).

Испытание образцов проводили в возрасте 59...60 суток. При этом прочностные и структурные характеристики растворов определяли как при одноосном кратковременном статическом сжатии, так и при нерав-

новесных механических испытаниях. На основании обработки тензометрических измерений определяли значения коэффициентов поперечной деформации  $\nu$  и  $\Delta\nu$ , объемных относительных изменений  $\theta$  и  $\Delta\theta$ , а по ним находили уровни расположения параметрических точек  $R_T^0$  и  $R_T^\nu$  (по О.Я. Бергу).

Важнейшие прочностные, деформативные и структурные характеристики образцов, полученные в результате обработки экспериментальных данных по известной методике, приведены в табл. 5.16 и 5.17.

Т а б л и ц а 5.16

Прочностные и деформативные свойства раствора при сжатии

Серия образцов	Призменная прочность, МПа	Модуль упругости при сжатии, $E \cdot 10^{-3}$ , МПа	Сжимаемость при уровне $0,95R_{пр}$ , мм/м	Поперечная растяжимость при уровне $0,95 R_{пр}$ , мм/м	Уровень расположения точки $R_T^\nu$
ЦК-1	129,0	24,4	5,82	1,51	не обнаруживается
ЦК-2	105,0	21,3	6,24	1,84	
ЦРВ-1	94,4	35,2	3,24	1,14	0,92
ЦРВ-1,5	75,0	33,9	3,03	0,83	0,89
ЦРВ-2	65,1	32,0	2,26	0,90	0,77
ЦРВ-3	26,2	23,8	1,45	0,36	0,73
ЦРС-1	91,2	33,7	3,67	0,73	0,96
ЦРС-1,5	78,8	33,2	3,53	0,87	0,93
ЦРС-2	63,2	28,6	3,15	0,90	0,90
ЦРС-3	31,7	20,0	2,33	0,74	0,78
ЦРК-1	88,5	28,5	4,54	0,93	0,96
ЦРК-1,5	74,8	25,5	4,44	1,08	0,93
ЦРК-2	57,4	23,9	3,29	0,90	0,91
ЦРК-3	29,4	17,2	2,56	0,66	0,87

Т а б л и ц а 5.17

Прочностные и деформативные свойства растворов при растяжении

Серия образцов	Прочность на растяжение при изгибе $R_{пр}$ , МПа	Модуль деформации на растяжение при изгибе, $E \cdot 10^{-3}$ , при $0,95 R_{пр}$ , МПа	Растяжимость растянутой зоны, $\epsilon$ , при $0,95 R_{пр}$ , мм/м
1	2	3	4
ЦК-1	3,16	16,7	0,17
ЦК-2	3,1	9,4	0,25
ЦРВ-1	7,94	34,2	0,21
ЦРВ-1,5	8,21	46,7	0,17
ЦРВ-2	7,64	38,4	0,20
ЦРВ-3	6,36	26,8	0,22

Окончание табл. 5.17

1	2	3	4
ЦРС-1	9,11	34,9	0,24
ЦРС-1,5	9,21	33,7	0,26
ЦРС-2	8,63	31,2	0,27
ЦРС-3	5,89	26,6	0,20
ЦРК-1	9,95	46,2	0,21
ЦРК-1,5	9,68	41,0	0,23
ЦРК-2	9,56	34,7	0,27
ЦРК-3	6,03	19,9	0,29

Анализ данных, помещенных в табл. 5.14-5.17, позволяет сделать следующие выводы.

По мере увеличения содержания песка в составе цементного раствора толщина цементного теста между соседними частицами дисперсной фазы уменьшается, что вызывает повышение неоднородности материала, следствием чего является увеличение интенсивности трещинообразования в структуре материала при его одноосном нагружении.

Изменение структуры материала как за счет В/Ц отношения для цементного камня, так и соотношения Ц:П для цементного раствора, при постоянной удобоукладываемости приводит к значительным изменениям контролируемых свойств цементного раствора. Так, изменение В/Ц отношения цементного теста от значения 0,25 (нормальная густота теста) до 0,31 приводит, с одной стороны, к уменьшению призмочной прочности и модуля упругости соответственно на 22,8 и 12,7 %, а с другой – к увеличению сжимаемости цементного камня на 9,2 %.

При переходе от однокомпонентной структуры цементного камня к двухкомпонентной, например, к цементному раствору различного состава и разной структуры, – прочностные, деформативные и структурные свойства композитов претерпевают существенные и принципиальные изменения.

Увеличение содержания песка в композитных составах всех серий образцов вызывает снижение значений призмочной прочности, модуля упругости, сжимаемости, поперечной растяжимости и уровня расположения параметрической точки  $R_T^v$ , характеризующей уровень прогрессирующего развития микротрещинообразования, а также принципиально изменяет характер разрушения образцов при осевом сжатии.

Значения модуля упругости цементных композитов на каждом виде песка однозначно определяются его призмочной прочностью, чего нельзя сказать о значениях уровней расположения границ параметри-

ческой точки  $R_T^v$ . На величину абсолютных значений рассматриваемых механических параметров вид песка оказывает значительное влияние.

Характер разрушения образцов при осевом сжатии по мере увеличения доли песка становится все более пластичным, несмотря на то, что при этом предельная сжимаемость и поперечная растяжимость материала уменьшаются.

Модули деформаций по растянутой и сжатой зонам при уровне нагружения  $0,95 R_{\text{пр}}$  оказались практически равными для всех растворов. Опыты показали, что модули упругости при изгибе примерно в два раза превышают значения модулей деформации при уровне нагружения  $0,95 R_{\text{пр}}$ .

Микроскопический анализ поверхностей разрушения образцов при изгибе показал, что адгезионное сцепление между кварцевым песком и цементным камнем отсутствует. На поверхности разрушения четко просматриваются лунки из-под песчинок, а характер поверхности лунок гладкий, лощеный. Превышение прочности при изгибе цементных композитов на сурском и константиновском песках обусловлено тем, что эти пески имели менее окатанную форму по сравнению со стандартным вольским песком.

### 5.3.2. Исследование напряженно-деформированного состояния структуры бетона на моделях

Модель бетона была принята в виде растворной матрицы с утопленными пластинами – включениями различной формы и разными модулями упругости. Сравнивали следующие модели:  $E_B = 0$ ;  $E_B \gg E_M$  и  $E_B \leq E_M$ , где  $E_B$  и  $E_M$  – соответственно, модули упругости включений и матрицы. Все модели имели одинаковые геометрические размеры – плоские прямоугольные пластинки размером  $100 \times 50 \times 15$  мм. Было изготовлено пять серий образцов моделей бетона, различавшихся видом и объемным содержанием включений. Матричная основа всех моделей была одинаковой и состояла из цементно-песчаного раствора состава 1:1 по массе; водоцементное отношение было равно 0,4. Использовали портландцемент Вольского завода марки 400 и сурский речной песок с модулем крупности 1,57. Для оценки механических свойств матричной основы моделей из одного замеса цементно-песчаного раствора одновременно изготавливали как модели бетона, так и образцы тех же размеров ( $100 \times 50 \times 15$  мм) из одного матричного материала. В качестве включений были приняты металлические диски диаметром 20 мм и толщиной 15 мм, металлические диски, обернутые



калькой для предотвращения сцепления с цементным раствором и керамзитовый гравий с различной формой и поверхностью. Кроме того, была испытана модель с пустотами диаметром 20 мм.

После формования образцы твердели в течение 28 суток в нормальных условиях в эксикаторе над водой, и затем их подвергли механическим испытаниям.

Предварительно на плоскостях двух противоположных сторон каждой модели наклеивали крестом от десяти до девятнадцати тензодатчиков с базой 5 и 10 мм для замера продольных и поперечных деформаций.

Сжимающая нагрузка передавалась на короткие торцевые поверхности образцов. Нагружение осуществляли ступенями в 0,1 ожидаемой прочности на сжатие вплоть до разрушения. На каждой ступени нагружения давали пятиминутную выдержку с целью снятия показаний тензодатчиков – сопротивления с помощью измерителя деформаций АИД-1м.

Анализ напряженно-деформированного состояния модели бетона с тремя пустотами показал, что наиболее опасными зонами по концентрации напряжений растяжения являются перемычки между пустотами. Уже при интенсивности напряжения  $0,23 R_{сж}$  растяжение в перемычке составляло 4,2 мм/м. Модуль упругости матричного материала этой модели составил  $21,8 \cdot 10^3$  МПа, следовательно, напряжения растяжения в перемычке равнялись 91,5 МПа, что в 19,5 раз превысило среднее напряжение сжатия в модели. В целом эта модель бетона показала относительно матричного материала снижение прочности на осевое сжатие с 62,5 до 20,5 МПа и уменьшение предельной сжимаемости с 4,18 до 1,43 мм/м.

Существенно отличается напряженно-деформированное состояние модели бетона с тремя металлическими бобышками. Эта модель бетона имела прочность при сжатии примерно равную прочности матрицы – 57,9 и 58,9 МПа соответственно. Предельная сжимаемость модели оказалась меньше предельной сжимаемости матрицы – 3,02 и 3,54 мм/м соответственно. Существенная разница между  $E_B$  и  $E_M$ , а также хорошее сцепление включений с матрицы приводили к увеличению деформаций сжатия в перемычках примерно в 1,8 раза и к увеличению деформаций растяжения в этих зонах – примерно в 12 раз.

Разрушение модели начиналось с зарождения и развития макротрещины в перемычке между металлическими дисками.

Ликвидация адгезии с помощью кальки между составляющими модели усугубила напряженное состояние в перемычках. Уже при уровне напряжения  $0,29 R_{сж}$  в этих зонах деформации растяжения

составляли соответственно 1,86 и 1,63 мм/м. При дальнейшем нагружении тензодатчики фиксировали резкое увеличение деформаций, которое заканчивалось раскрытием трещин и разрушением образцов.

Исключение адгезии между металлическими бобышками и матрицей приводило к снижению прочности модели на сжатие относительно матричного материала с 47,4 до 18,0 МПа, а также к уменьшению деформаций сжатия с 3,63 до 1,7 мм/м.

Несколько слов о моделях бетона, в которых в качестве включений использовали зерна керамзита. У зерен предварительно определяли прочностные и деформативные характеристики. Всего было использовано три вида керамзита, модуль упругости которых составлял соответственно  $13,57 \cdot 10^3$ ;  $20,28 \cdot 10^3$  и  $25,12 \cdot 10^3$  МПа. Матрицы этих моделей были одинаковыми и имели модуль упругости  $21,9 \cdot 10^3$  МПа. Таким образом, было испытано три варианта моделей керамзитобетона, отличающихся соотношением  $E_B$  и  $E_M$ , а именно: 1-й –  $E_B < E_M$ ; 2-й –  $E_B = E_M$  и 3-й –  $E_B > E_M$ .

Исследования показали, что гранула керамзита с  $E_0 = 13570$  МПа начала участвовать в перераспределении напряжений в модели бетона с напряжения 23 МПа, показала наибольшую деформацию в модели (1,78 мм/м) и при уровне напряжения 36 МПа утратила свою несущую способность. Гранула с  $E_0 = 20280$  МПа начала участвовать в распределении перенапряжений в модели бетона с напряжения 13,8 МПа, показала наименьшую деформацию в модели (1,14 мм/м), начала терять несущую способность при 36 МПа, утратив ее полностью при напряжении 40 МПа. Гранула с  $E_0 = 25120$  МПа, т.е. с самым большим значением модуля упругости, большим, чем у матрицы, начала участвовать в перераспределении напряжений в модели бетона с уровня напряжений в 8,8 МПа и свою несущую способность начала терять с уровня напряжения 40 МПа.

Анализ напряженно-деформированного состояния показал, что поле деформаций керамзитобетонной модели на всех уровнях нагружения было более однородным, чем в моделях, рассмотренных выше, что, по мнению авторов, связано с перераспределением деформаций в структурной модели на этапах нагружения. Независимо от деформационных свойств зерен керамзита они вплоть до разрушения оказывают непосредственное влияние на поле напряжений (деформаций) матричной составляющей модели и способствуют повышению однородности деформационного поля модели бетона.

### 5.3.3. Влияние возраста и условий длительного нагружения на деформативность и прочность керамзитобетона

Исследования проводили на керамзитобетоне марки 300, приготовленном на основе никольского керамзита. Состав бетона был следующим: цемент – 450 кг, керамзит фракции 5...20 мм марки 700 – 530 кг, кварцевый речной песок ( $M_{кр} = 1,7$ ) – 650 кг и вода – 170 л. После суточной выдержки в нормальных условиях образцы-кубики и призмы пропаривали по режиму 12+2+8 при максимальной температуре 80-85 °С. После остывания их помещали в эксикатор, где хранили 28 суток.

В возрасте 28 суток часть образцов была подвергнута механическому испытанию. Кубиковая прочность оказалась равной в среднем 31,5 МПа при плотности бетона 1750 кг/м<sup>3</sup>. Призменная прочность в среднем составляла 27,8 МПа. Отношение призмной прочности  $R_{пр}$  к кубиковой  $R_k$  оказалось равным 0,85. Начальный модуль упругости был равен 17200 МПа.

Далее оставшиеся образцы были разделены на две группы. Образцы первой группы подвергали длительному испытанию в обычных температурно-влажностных условиях окружающей среды, образцы второй группы – в условиях их непосредственного контакта с водой. В свою очередь, образцы каждой группы были разделены на две подгруппы: контрольные и рабочие.

Рабочие образцы-призмы в возрасте бетона 38...40 суток загружали длительной нагрузкой осевого сжатия с помощью пружинных установок с использованием гидродомкрата. Величина обжатия бетона рабочих образцов обеих групп была принята в 12 и 18 МПа, т.е. было принято два уровня длительного нагружения 0,4 и 0,6  $R_{пр}$ . Фактическая же степень обжатия призм уточнялась на разгруженных образцах после испытания их на длительное действие нагрузки (см. табл. 5.18). Испытание призм на ползучесть в естественных условиях и при постоянном контакте с водой проводили на неизолированных образцах. Для изучения влияния воды на свойства длительно нагруженного керамзитобетона образцы-призмы непосредственно в пружинных установках помещали в специальные металлические емкости, в которые заливали воду на высоту 30 см. Исследуемая часть призмы по замеру деформаций ползучести (на базе 200 мм) находилась полностью в жидкости. Через каждые 30...35 суток воду заменяли свежей.

Контрольные образцы-кубы и призмы находились в аналогичных условиях окружающей среды, соответствующих рабочим образцам, но не в нагруженном состоянии.

Деформации ползучести рабочих образцов измеряли стационарно установленными на призмах индикаторами часового типа с ценой деления 0,01 мм на базе 200 мм. Наблюдения за образцами осуществляли постоянно до полной стабилизации ползучести (600 суток). После этого образцы-призмы разгружали, измеряли обратимые упруго-мгновенные деформации последействия  $\epsilon_{o,y}$  и определяли массу образцов. Затем рабочие образцы наблюдали еще 30 суток в тех же условиях окружающей среды с целью определения обратимой деформации ползучести  $\epsilon_{o,п}$  до ее стабилизации. Затем и контрольные, и рабочие образцы были подвергнуты механическому испытанию с целью определения прочностных и деформативных характеристик бетонов при кратковременном нагружении в соответствии с методическими рекомендациями.

Наблюдение за массой образцов в течение 30 суток после их разгрузки показало, что масса образцов не изменялась, т.е. деформации последействия не сопровождались водопоглощением и деформациями набухания призм.

Результаты исследований деформационных и прочностных характеристик представлены в табл. 5.18 и 5.19.

Т а б л и ц а 5 . 1 8

Влияние условий твердения на деформативные и прочностные свойства керамзитобетона

Шифр образцов	$R_{пр}$ , МПа	$\sigma/R_{пр}$	$E_o$ перед загрузением, МПа	$E_o$ после разгрузки, МПа	$\epsilon_y \cdot 10^5$	$\epsilon_{п} \cdot 10^5$	$\epsilon_{o,y} \cdot 10^5$	$\epsilon_{o,п} \cdot 10^5$
Естественные условия								
1-11	37,0	0,32	16500	12200	72	83	82	12
2-12	32,9	0,38	15700	12000	74	90	104	17
3-13	33,0	0,55	18700	10900	99	167	153	13
4-10	31,6	0,58	18700	10000	119	169	143	–
5-14	29,5	0,62	20000	10200	105	160	150	16
6-9	28,0	0,64	19300	11900	98	136	132	–
Водная среда								
1-1	27,0	0,43	17900	22000	66	36	62	19
2-3	30,0	0,52	15300	15500	98	37	87	18,5
3-4	30,0	0,64	15300	15700	116	72	102	37
О б о з н а ч е н и я :								
$\epsilon_y$ – упруго-мгновенные деформации в момент загрузки образцов на длительное обжатие;								
$\epsilon_{п}$ – конечные значения деформации ползучести;								
$\epsilon_{o,y}$ – обратимые упруго-мгновенные деформации;								
$\epsilon_{o,п}$ – обратимые деформации ползучести.								

Они показали следующее:

а) (по результатам испытания контрольных образцов, находившихся в естественных условиях в течение 658 суток) средняя кубиковая прочность бетона уменьшилась на 5 %; призмная прочность бетона примерно на столько же процентов возросла; начальный модуль упругости бетона снизился на 20 %; влажность бетона уменьшилась с 5,1 до 3,7 %; предельная деформативность бетона при уровне обжатия  $0,9 R_{пр}$  в возрасте 658 суток составила 1,91 мм/м;

б) (по результатам испытания контрольных образцов, находившихся в воде в течение 658 суток) и кубиковая, и призмная прочность бетона практически не изменились, модуль упругости бетона увеличился примерно на 19 %, водопоглощение увеличилось с 5,1 до 9,6 %; предельная деформативность бетона при уровне обжатия  $0,9 R_{пр}$  составила 1,35 мм/м.

Т а б л и ц а 5 . 1 9

Характеристики ползучести керамзитобетона

Шифр образцов	$\mu_y$	$\varepsilon_1 \cdot 10^5$	$\Phi_{(t \rightarrow \infty)}$	$\xi$	$\nu_y$	$C \cdot 10^4, \text{ МПа}^{-1}$
Естественные условия						
1-11	330	250	1,15	0,54	0,46	0,7
2-12	365	224	1,22	0,55	0,45	0,72
3-13	330	237	1,69	0,63	0,37	0,92
4-10	316	219	1,42	0,59	0,41	0,92
5-14	346	218	1,52	0,6	0,4	0,87
6-9	425	194	1,39	0,58	0,42	0,76
Водная среда						
1-1	815	130	0,54	0,35	0,65	0,3
2-3	510	166	0,38	0,27	0,73	0,24
3-4	543	180	0,62	0,38	0,62	0,38
<p>О б о з н а ч е н и я :</p> <p><math>\mu_y = E_0/R_{пр}</math> – упругая характеристика;</p> <p><math>\varepsilon_1</math> – предельная сжимаемость при уровне обжатия <math>0,9R_{пр}</math>;</p> <p><math>\Phi_{(t \rightarrow \infty)} = \varepsilon_n/\varepsilon_y</math> – величина ползучести;</p> <p><math>\xi = \varepsilon_n/\varepsilon_\delta</math> – коэффициент ползучести;</p> <p><math>\nu_y = \varepsilon_y/\varepsilon_\delta</math> – коэффициент упругости;</p> <p><math>C = \varepsilon_n/\sigma</math> – мера ползучести;</p> <p><math>\varepsilon_\delta = \varepsilon_n + \varepsilon_y</math> – полные деформации бетона;</p> <p><math>\sigma</math> – напряжение обжатия бетона при загрузке образцов.</p>						

Из анализа данных табл. 5.18 следует, что обжатие бетона в естественных условиях приводило к значительному повышению призмной

ной прочности при низких уровнях обжатия, практически оставаясь неизменной при уровне обжатия в пределах  $0,62...0,64 R_{np}$ . Модуль же упругости рабочих образцов в естественных условиях после разгрузки при всех уровнях обжатия показал снижение численных значений в пределах от 24 до 49 %. При этом большее снижение модуля соответствует более высокому уровню обжатия бетона.

Длительное обжатие бетона в условиях водной среды с последующей разгрузкой образцов практически не приводило к изменению призмочной прочности и модуля упругости керамзитобетона. Сравнение приведенных данных с результатами других исследователей показывает, что степень обратимости мгновенных деформаций керамзитобетона намного выше, чем у тяжелого бетона и цементного раствора. Повышенная обратимость деформаций керамзитобетона обусловлена особенностями упругопластических свойств керамзита.

Из анализа данных табл. 5.19 следует, что длительное обжатие и последующая разгрузка образцов в обеих средах приводит к повышению предельной сжимаемости керамзитобетона относительно контрольных образцов. Как мера ползучести, так и величина ползучести керамзитобетона зависят от окружающей среды, а численные значения этих величин возрастают с ростом интенсивности напряжений обжатия. Коэффициент упругости керамзитобетона больше, чем у тяжелых бетонов тех же марок.

Таким образом, керамзитовый гравий в бетоне до уровня напряжений  $0,5 R_{np}$  может работать упруго без нарушений структуры. Повышение его концентрации приводит к повышению упругости бетона. Для улучшения качества керамзитобетона в этом направлении целесообразно повышать не только прочность заполнителя, но и степень насыщения бетона керамзитом.

#### 5.3.4. Изменение структурных и прочностных характеристик керамзитобетона при циклическом воздействии повышенных температур

В исследованиях использовали следующие материалы: портландцемент Вольского завода “Большевик” активностью 40 МПа, сурский речной песок с модулем крупности 1,7, керамзитовый гравий Пензенского завода КПД фракции 5...20 мм с прочностью в цилиндре 2,2 МПа и насыпной плотностью  $690 \text{ кг/м}^3$ .

На этих материалах были подобраны составы бетонов марок 250 и 300. Состав бетонной смеси по массе (цемент: песок: керамзит: вода) для бетона марки 250 был 437: 819: 520: 229 и для бетона марки 300 – 620: 539: 520: 258.

Коэффициент насыщения керамзитом составлял 0,44. Подвижность бетонной смеси в обоих составах составляла – 10...15 с.

Опытные образцы (кубы размером 10×10×10 см и призмы 10×10×40 см) формовали на лабораторной виброплощадке со стандартными параметрами вибрации с пригрузом 0,005 МПа. После термовлажностной обработки образцы хранили в нормальных условиях. В возрасте 28 суток определили прочностные, деформативные и структурные характеристики бетонов обеих марок. Затем образцы разделили на контрольные и рабочие. Контрольные образцы хранили в нормальных условиях, а рабочие – подвергали ежесуточному воздействию повышенных температур (8...9 часов нагревания при 65...70 °С) с последующим остыванием в сушильном шкафу. Интенсивность подъема температуры в шкафу – 60 °С в час. Всего было осуществлено 480 циклов теплосмен. В контрольные сроки (28 и 745 суток) на каждом составе бетона испытывали по 6 призм и 10 кубов. Осредненные результаты исследований приведены в табл. 5.20.

Т а б л и ц а 5 . 2 0

Влияние тепловых воздействий на свойства керамзитобетона

Физико-механические характеристики керамзитобетона	Бетон марки 250			Бетон марки 300		
	Контрольные образцы		Рабочие	Контрольные образцы		Рабочие
	Возраст образцов, сут			Возраст образцов, сут		
	28	745	745	28	745	745
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1845	1810	1740	1830	1780	1745
Влажность по массе, %	-	3,2	1,1	-	4,1	0,8
Прочность при сжатии, МПа	25	25,3	24,6	29,4	27,1	28,8
Коэффициент термостойкости по кубиковой прочности	-	1	0,97	-	1	1,06
Прочность на растяжение при раскалывании, МПа	1,95	2,19	2,15	1,95	2,15	2,42
Коэффициент термостойкости по прочности на раскалывание	-	1	0,98	-	1	1,12
Призменная прочность, МПа	21	21,2	24,2	24,8	27	22,2
Начальный модуль упругости, МПа	17110	14720	11410	15390	11930	7430
Коэффициент Пуассона	0,18	0,27	0,28	0,23	0,27	0,23
Коэффициент Пуассона по остаточным деформациям	-	0,87	1,29	-	1,4	1,8
Уровень параметрической точки $R_T^v$	0,82	0,75	0,67	0,92	0,7	0,67
Скорость ультразвукового импульса, м/с	-	2958	2551	-	2960	2569
Удельная работа разрушения ( $1/2R_{пр} \cdot \epsilon_{сж}$ ), Дж/м <sup>3</sup>	17220	18020	28314	23560	32132	28860
Удельная работа разрушения на 1 кг цемента	39,4	41,2	64,8	34,6	47,2	42,4

Стойкость керамзитобетона к циклическому воздействию положительных температур оценивали по коэффициенту термостойкости (отношение прочности рабочего образца к прочности контрольного), изменению прочностных, деформационных и структурных характеристик, а также по удельной работе разрушения образцов с применением тензометрического и ультразвукового методов исследования.

Из табл. 5.20 видно, что коэффициент термостойкости по кубиковой прочности и по прочности на растяжение для керамзитобетона марки 250 практически равен единице, а для бетона марки 300 оказался даже больше единицы.

Увеличение возраста и циклическое воздействие теплосмен привело к уменьшению абсолютных значений модуля деформаций керамзитобетона обеих марок. Увеличился разброс абсолютных значений модуля сравниваемых образцов на уровне обжата  $0,2...0,3 R_{пр}$ .

Отметим, что негативное изменение упругих характеристик керамзитобетона при циклическом воздействии теплосмен, обусловленное возникновением трещин на микроуровне, имеет и позитивное значение. Возникающие микротрещины обеспечивают большую пластичность керамзитобетона на указанном уровне, что является важнейшим условием создания надежной конструкции для восприятия ударного и внезапного действия нагрузки или сейсмических воздействий.

#### **5.4. Влияние неоднородности пористого заполнителя на свойства легкого бетона**

Выше уже говорилось о том, что отдельно взятая проба пористого заполнителя состоит из зерен разного качества: разной плотности, прочности, теплопроводности, деформативности и т.д. Кроме того, средние показатели свойств заполнителей отдельных проб, отобранных из технологической линии через некоторые промежутки времени, также отличаются друг от друга.

Неоднородность состава данной конкретной пробы заполнителя обусловлена главным образом неоднородностью исходного сырья, плохим перемешиванием шихты, смешением зерен разной крупности и разной плотности в процессе транспортирования и складирования готовой продукции и пр.

Изменение средних свойств заполнителей во времени (от пробы к пробе, от партии к партии) происходит, преимущественно, из-за неконтролируемых колебаний параметров технологического процесса: подачи топлива, воздуха и сырцовых гранул во вращающуюся печь и пр. Большое влияние на изменчивость свойств пористых заполнителей



оказывают человеческий фактор (обжигальщики, заливщики, формовщики), изменения погоды и времени года.

Безусловно, неоднородность состава отдельных проб также оказывает влияние на величину изменчивости средних показателей свойств заполнителей во времени. При складировании заполнителей происходит их сегрегация по крупности и плотности. Более крупные и легкие зерна откатываются к внешним стенкам силоса и транспортного средства, а более мелкие и тяжелые зерна сосредотачиваются в центре. При последующей выгрузке заполнителей из силоса и транспортного средства вначале удаляется более тяжелая и мелкая фракция, затем более легкая и крупная. Нередко по этой причине показатели свойств заполнителей, зафиксированные поставщиком при отгрузке партии, отличаются от показателей свойств, определенных потребителем при приемке этой партии.

Итак, следует различать однородность состава отдельно взятой пробы и изменчивость свойств заполнителей во времени (от пробы к пробе).

Были установлены статистические параметры распределения показателей свойств: прочности и плотности керамзитовых зерен отдельных проб, отобранных случайным образом из технологических линий девяти заводов. Часть этих исследований изложена выше. С вероятностью 90 % можно допустить, что распределения плотности и прочности зерен описываются кривой нормального распределения. Коэффициент вариации прочности зерен составил 11-30 %, коэффициент вариации плотности зерен – 3-12 %.

Были выполнены исследования влияния неоднородности состава заполнителя на прочность и плотность бетона. Для этой цели на специальной установке кипящего слоя из анализируемых проб были выделены легкая и тяжелая фракции заполнителей, свойства которых существенно отличались от средних значений свойств заполнителей данной пробы. По специальным планам (применялись ортогональные планы второго порядка) составляли смеси заполнителей и изготавливали бетоны. Факторами являлись расход цемента и соотношение между объемами легкой и тяжелой фракций. Расход крупного заполнителя принимали постоянным и равным  $800 \text{ л/м}^3$ . Подвижность бетонной смеси принималась постоянной и равной 3-4 см по осадке конуса. Расход воды устанавливался для каждого опыта из условия обеспечения данной подвижности смеси. Обработка результатов опытов выполнялась методами регрессионного анализа, которая показала следующее. Насыпная плотность заполнителей и плотность бетона линейно зависят от соотношения между легкой и тяжелой фракций.

Так же линейно зависит прочность смеси заполнителей и прочность бетона от этого фактора. То есть, прочность бетона является линейной функцией прочности заполнителя. Между прочностью бетона и прочностью керамзита существует тесная корреляционная связь линейного характера. Отсюда следует, что прочность керамзитобетона зависит только от средней прочности керамзитового гравия данной пробы и практически не зависит от степени однородности состава этой пробы.

Иной результат трудно было ожидать, если исходить из предположения, что мы имеем дело с композиционным материалом, в котором нагрузки на составляющие распределяются пропорционально их модулям упругости и отсутствует проскальзывание между составляющими композита.

Исследованиями установлено, что одной из причин неоднородности состава отдельно взятой пробы гравия является наличие в ней зерен разного размера, которые, как правило, имеют различные физико-механические свойства. При разделении гравия на фракции по размерам однородность состава этих частей возрастает в 1,1-1,9 раза.

Изменчивость прочности керамзитового гравия является одной из причин изменчивости прочности керамзитобетона. Данное обстоятельство проверялось постановкой экспериментов непосредственно на предприятиях строительной индустрии и анализом известной из теории вероятностей зависимости числовых характеристик функции случайных аргументов от числовых характеристик этих аргументов.

Эксперименты проводили на Элистинском заводе железобетонных изделий, Новокуйбышевском заводе железобетонных изделий и Сызранском заводе железобетонных изделий № 9. От бетонных смесей, поступивших на пост формования, в течение 20-25 дней отбирали пробы бетона объемом по 20-30 литров. Из части пробы формовали бетонные образцы-кубы, из другой части отсевали раствор, из которого также формовали образцы-кубы; третью часть бетонной смеси обследовали с целью установления величины объемной концентрации гравия в бетоне. Последние определения выполнялись гидростатическим взвешиванием; при этом фиксировали объем бетона и объем керамзитового гравия. Высушенный до постоянной массы керамзитовый гравий испытывали с определением насыпной плотности и прочности при сжатии. Бетонные и растворные образцы пропаривали по режимам, принятым на заводе. После термообработки образцы испытывали на сжатие.

Полученную информацию обрабатывали методами трехфакторного дисперсионного анализа. Вычисляли суммарную и случайную дисперсии, а также факториальные дисперсии, соответствующие линейным

эффектам, обусловленным действиями прочности раствора, прочности и объемной концентрации керамзитового гравия, и эффектам взаимодействия, вплоть до тройного.

Эффекты взаимодействия во всех случаях оказались незначимыми.

Наибольшее влияние на прочность бетона оказывает прочность растворной составляющей. В общей дисперсии, характеризующей изменчивость прочности бетона, доля, обусловленная изменчивостью прочности раствора, составляла 40-60 % и более. Доля, обусловленная изменчивостью прочности керамзитового гравия, не превышала 30-35 %. В зафиксированных пределах изменения факторов наименьшее влияние на изменчивость прочности и плотности бетона оказывает изменчивость объемной концентрации керамзитового гравия.

Доля дисперсии, обусловленная изменчивостью прочности керамзитового гравия, зависит также от величины отношения прочности бетона к прочности керамзитового гравия ( $R_6/R^u$ ). С уменьшением данного отношения доля дисперсии, обусловленная изменчивостью  $R_6$ , уменьшается. Однако при малых значениях величины ( $R_6/R^u \ll 5$ ) общая изменчивость прочности бетона практически не отличается от изменчивости прочности бетона при значениях  $R_6/R^u = 5-6$ , поскольку в этом случае прочность бетона может рассматриваться как функция только прочности раствора, изменчивость которого выше изменчивости прочности и объемной концентрации керамзитового гравия.

Прочность керамзитобетона подвержена наименьшей изменчивости при значении  $R_6/R^u = 5-6$ . При таком соотношении получают наиболее экономичные по составу бетоны: с наименьшими расходами цемента, плотностью бетона и стоимостью кубометра бетона. При увеличении объемной концентрации керамзитового гравия общая изменчивость прочности керамзитобетона несколько уменьшается.

Причины, вызывающие колебания свойств керамзитового гравия от пробы к пробе, можно подразделить на две основные группы: систематические и случайные. Систематические причины действуют на качество заполнителя в определенном направлении, вызывая его направленное изменение. В большинстве случаев зависимость изменения прочности или плотности гравия от подобной причины можно легко обнаружить и даже предупредить. Например, износ футеровки перевального порога в обжиговой печи приводит к уменьшению времени пребывания гравия в зоне подогрева и тем самым приводит к увеличению насыпной плотности заполнителя.

По устранению систематических причин колебания показателей качества остаются. Эти колебания обусловлены действием неконт-

ролируемых случайных причин, устранение которых при данной технологии производства невозможно. Случайные причины приводят к случайным колебаниям показателей качества керамзитового гравия. К этим причинам следует отнести колебания температуры в зонах подогрева, обжига и охлаждения гравия, колебания химического, вещественного и минералогического составов исходного сырья в пределах разрабатываемого забоя и пр.

Следует отметить, что деление причин, вызывающих колебания прочности и плотности гравия, – на систематические и случайные, является в какой-то степени условным. Те же колебания температуры могут рассматриваться в определенный момент как систематические причины, устраняемые в процессе отладки режима обжига.

Более точная классификация причин, вызывающих колебания свойств керамзитового гравия, может быть получена, если их связать с понятием «партия» керамзитового гравия. Обычно за партию принимают контролируемый объем продукции, поступивший на завод (отправленный с завода-изготовителя).

Колебания свойств гравия внутри партии, поскольку они не могли быть устранены в ходе его производства, следует классифицировать как колебания, обусловленные случайными причинами. Колебания средних показателей от партии к партии должны классифицироваться как колебания, обусловленные систематическими причинами. Часто за партию принимают объем продукции, выпущенной в течение смены, поскольку именно в течение смены производство характеризуется наиболее стабильным режимом работы.

Рассмотрим влияние изменчивости прочности пористого заполнителя на изменчивость прочности бетона с общих позиций теории вероятностей. Проанализируем формулу прочности (5.5), полученную Ю.Е. Корниловичем.

Из теории вероятностей известно, что дисперсия функции случайных аргументов равна сумме дисперсий этих аргументов, помноженных на частные производные функции по каждому аргументу, т.е.

$$\sigma_0^2 = (1 - \varphi)\sigma_R^2 + \varphi\sigma_3^2 - (R_p - R_3)\sigma_\varphi^2. \quad (5.15)$$

Здесь  $\sigma_0^2$  – дисперсия прочности бетона;

$\sigma_R^2$  – дисперсия, характеризующая изменчивость прочности раствора;

$\sigma_3^2$  – дисперсия, характеризующая изменчивость прочности заполнителя;

$\sigma_\varphi^2$  – дисперсия, характеризующая изменчивость колебаний концентрации крупного заполнителя в бетоне.

Из формулы следует, что изменчивость прочности бетона тем больше, чем больше изменчивость прочности заполнителя и прочности раствора, но она уменьшается при увеличении разности между прочностью раствора и прочностью заполнителя, и, как это ни парадоксально, – она уменьшается при увеличении изменчивости содержания заполнителя в бетоне.

Аналогичным образом можно проанализировать влияние изменчивости свойств составляющих бетона на изменчивость его свойств. За аналог прочности бетона примем ту же формулу (5.15) и примем, что прочность раствора равна прочности заполнителя, тогда легко получить, что  $R_6 = R_p$ . Отсюда следует, что изменчивость прочности тяжелого бетона равна изменчивости прочности раствора, что, в общем, очевидно. Из сопоставления вывода этого абзаца с выводами двух предыдущих следует, что изменчивость прочности легких бетонов, при прочих равных условиях, меньше изменчивости прочности тяжелых бетонов, во всяком случае – не выше.

Поскольку изменчивость прочности легкого бетона зависит от изменчивости прочности пористого заполнителя, а величина изменчивости прочности бетона существенно влияет на экономику бетона, безусловно, следует искать методы по снижению и изменчивости пористых заполнителей, и иных технологических приемов по повышению однородности бетона. Одним из таких методов, например, является устройство по разделению потока керамзитового гравия на два потока, отличающиеся друг от друга насыпной плотностью. Устройство разработано в НИИКерамзита (автор Ратновский В.Я.).

Устройство автоматически измеряет насыпную плотность керамзита путем отбора его из потока и последующего взвешивания в мерном бункере объемом 25-35 литров. Периодичность взвешивания 2-3 минуты. Система монтируется на складе готовой продукции и позволяет делить керамзитовый гравий на две составляющие по насыпной плотности: легкую и тяжелую. Каждая из составляющих направляется в соответствующий бункер.

В качестве примера приведем опыт работы устройства на Самарском керамзитовом заводе «Легкий керамзит». Устройство смонтировано на складе готовой продукции. После деления потока керамзитового гравия на две части по насыпной плотности получают тяжелую и легкую составляющие. Легкая составляющая имеет насыпную плотность на 30 кг меньше, а тяжелая на 30 кг больше, чем насыпная плотность исходного заполнителя. Значимо уменьшается вариация насыпной плотности и прочности заполнителя – в 1,5-2 раза.

Еще одним важным достоинством предлагаемого устройства является получение абсолютно достоверной и, главное, оперативной информации о качестве поставляемого на склад заполнителя, что позволяет путем статистического контроля (используя полученные диаграммы) проконтролировать появление систематических случайных величин, дестабилизирующих процесс, и, за счет их устранения, дополнительно повысить однородность керамзита.

Заполнители с разными характеристиками могут найти более широкую сферу применения в народном хозяйстве страны. Например, более тяжелый и прочный заполнитель может применяться для изготовления конструкционных бетонов, легкий – для теплоизоляции и теплоизоляционных бетонов.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Баженов, Ю.М. Технология бетона [Текст]: учебник / Ю.М. Баженов. – М.: Высшая школа, 2007. – 528 с.
2. Бужевич, Г.А. Легкие бетоны на пористых заполнителях [Текст]: монография / Г.А. Бужевич. – М.: СИ, 1970. – 272 с.
3. Баулин, Д.К. Междуэтажные перекрытия из легких бетонов [Текст]: монография / Д.К. Баулин. – М.: СИ, 1974. – 216 с.
4. Ваганов, А.И. Керамзитобетон [Текст]: монография / А.И. Ваганов. – Л.-М.: СИ, 1954. – 72 с.
5. Ваганов, А.И. Исследование свойств керамзитобетона [Текст]: монография / А.И. Ваганов. – М.: СИ, 1960. – 67 с.
6. Виноградов, Б.Н. Петрография искусственных пористых заполнителей [Текст]: монография / Б.Н. Виноградов. – М.: СИ, 1972. – 135 с.
7. Вальц, К. Конструктивный высокопрочный легкий бетон [Текст]: монография / К. Вальц, Г. Вишерс. Пер. с нем. – М.: СИ, 1969. – 81 с.
8. Горчаков, Г.И. Состав, структура и свойства цементных бетонов [Текст]: монография / Г.И. Горчаков [и др.]; под ред. В.И. Горчакова. – М.: СИ, 1976. – 145 с.
9. Довжик, В.Г. Технология высокопрочного керамзитобетона [Текст]: монография / В.Г. Довжик, В.А. Дорф, В.П. Петров. – М.: СИ, 1976. – 136 с.
10. Иванов, И.А. Легкие бетоны на основе зол электростанций [Текст]: монография / И.А. Иванов. – М.: СИ, 1972. – 128 с.
11. Иванов, И.А. Технология легких бетонов на искусственных пористых заполнителях [Текст]: учебное пособие / И.А. Иванов. – М.: СИ, 1974. – 288 с.
12. Иванов, И.А. Легкие бетоны на искусственных пористых заполнителях [Текст]: монография / И.А. Иванов. – М.: СИ, 1993. – 183 с.
13. Ицкович, С.М. Крупнопористый бетон [Текст]: монография / С.М. Ицкович. – М.: СИ, 1977. – 120 с.
14. Искусственные пористые заполнители и легкие бетоны на их основе [Текст]: справочное пособие / под ред. Ю.П. Горлова. – М.: СИ, 1987. – 303 с.
15. Калниньш, Г.А. Керамзитобетон для несущих конструкций зданий [Текст]: монография / Г.А. Калниньш, И.А. Калис. – Рига: Зинатне, 1976. – 128 с.
16. Киселев, Д.П. Поризованные легкие бетоны [Текст]: монография / Д.П. Киселев, А.А. Кудрявцев. – М.: СИ, 1966. – 84 с.

17. Комохов, П.Г. Структурная механика и теплофизика легкого бетона [Текст]: монография / П.Г. Комохов, В.С. Грызлов. – Вологодский научный центр, 1992. – 320 с.
18. Комиссаренко, Б.С. Керамзитобетон для эффективных ограждающих конструкций [Текст]: монография / Б.С. Комиссаренко, А.Г. Чикноварьян. – Самара: СамГАСА, 2003. – 292 с.
19. Комиссаренко, Б.С. Производство конструкций из легких бетонов [Текст]: учебное пособие / Б.С. Комиссаренко, А.Г. Чикноварьян. – Самара: СамГАСА, 2003. – 240 с.
20. Кудрявцев, А.А. Предварительно напряженный керамзитобетон [Текст]: монография / А.А. Кудрявцев. – М.: СИ, 1974. – 94 с.
21. Макридин, Н.И. Структура, деформативность, прочность и критерии разрушения цементных композитов [Текст]: монография / Н.И. Макридин [и др.]; под ред. В.И. Соломатова. – Саратов: Изд-во Саратовского университета, 2001. – 278 с.
22. Нациевский, Ю.Д. Легкий бетон [Текст]: монография / Ю.Д. Нациевский. – Киев: Будивельник, 1977. – 117 с.
23. Онацкий, С.П. Производство керамзита [Текст]: монография. / С.П. Онацкий. – М.: СИ, 1987. – 333 с.
24. Ориентлихер, Л.П. Бетоны на пористых заполнителях в сборных железобетонных конструкциях [Текст]: монография / Л.П. Ориентлихер. – М.: СИ, 1983. – 144 с.
25. Петров, В.П. Пористые заполнители из отходов промышленности: монография / В.П. Петров. – Самара: СГАСУ, 2005. – 152 с.
26. Петров, В.П. Пористые заполнители и легкие бетоны. Материаловедение. Технология производства [Текст]: учебное пособие / В.П. Петров, Н.И. Макридин, В.Н. Ярмаковский; под ред. В.П. Петрова. – Самара: СГАСУ, 2009. – 436 с.
27. Пирадов, А.Б. Конструктивные свойства легкого бетона и железобетона [Текст]: монография / А.Б. Пирадов. – М.: СИ, 1973. – 136 с.
28. Роговой, М.И. Технология искусственных пористых заполнителей и керамики [Текст]: монография / М.И. Роговой. – М.: СИ, 1974. – 320 с.
29. Симонов, М.З. Основы технологии легких бетонов [Текст]: монография / М.З. Симонов. – М.: СИ. 1973. – 584 с.



## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПОРИСТЫХ ЗАПОЛНИТЕЛЯХ И ЛЕГКИХ БЕТОНАХ.....	7
1.1. Классификация пористых заполнителей .....	7
1.2. Классификация легких бетонов.....	12
1.3. Краткая история развития.....	14
1.3.1. Развитие отрасли за рубежом .....	15
1.3.2. Развитие отрасли в России .....	24
1.3.3. Развитие отрасли в странах СНГ.....	29
1.4. Перспективы развития пористых заполнителей и легких бетонов.....	30
2. СЫРЬЕВАЯ БАЗА ДЛЯ ПОРИСТЫХ ЗАПОЛНИТЕЛЕЙ И ЛЕГКИХ БЕТОНОВ .....	40
2.1. Природное сырье.....	40
2.1.1. Генетическая классификация месторождений сырья .....	40
2.1.2. Генетический тип – кора выветривания .....	40
2.1.3. Осадочный генетический тип .....	41
2.1.4. Магматический генетический тип .....	50
2.1.5. Метаморфический генетический тип .....	53
2.2. Техногенное сырье.....	54
2.2.1. Шлаковые расплавы.....	54
2.2.2. Зола и шлаки тепловых электростанций .....	58
2.2.3. Характеристика углеотходов .....	65
2.3. Материалы для легких бетонов.....	66
2.3.1. Вяжущие вещества.....	66
2.3.2. Воздушные вяжущие вещества .....	69
2.3.3. Гидравлические вяжущие. Портландцемент.....	71
2.3.4. Добавки для улучшения свойств бетонов .....	77
2.3.5. Вода для приготовления бетонов .....	79
3. ТЕХНОЛОГИЯ ПОРИСТЫХ ЗАПОЛНИТЕЛЕЙ .....	80
3.1. Переработка твердых сырьевых материалов.....	80
3.1.1. Измельчение камнеподобных материалов.....	82
3.1.2. Переработка порошков и пластичного сырья в керамические пасты .....	94
3.1.3. Исследование перерабатываемости углеотходов .....	102
3.1.4. Смешивание компонентов шихты.....	103
3.2. Формование сырцовых гранул.....	105
3.2.1. Элементы теории.....	105
3.2.2. Формование сырцовых гранул окатыванием порошков.....	111

3.2.3. Формование сырцовых гранул методом экструзии .....	116
3.2.4. Сравнение способов гранулирования керамической пасты.....	123
3.3. Сушка сырцовых гранул .....	124
3.3.1. Элементы теории сушки .....	126
3.3.2. Оптимальные параметры сушки сырцовых гранул.....	137
3.4. Обжиг гранул.....	141
3.5. Охлаждение заполнителей.....	142
4. ПОРИСТЫЕ ЗАПОЛНИТЕЛИ. СТРУКТУРА, СВОЙСТВА .....	146
4.1. Структура зерен пористых заполнителей.....	146
4.1.1. Пористость заполнителей.....	146
4.1.2. Кристаллическая фаза .....	155
4.1.3. Аморфная фаза .....	165
4.1.4. Формирование пористой структуры заполнителей.....	172
4.2. Свойства пористых заполнителей.....	207
4.2.1 Свойства зерен.....	207
4.2.2. Свойства совокупности зерен .....	234
5. ЛЕГКИЕ БЕТОНЫ. СТРУКТУРА. СВОЙСТВА .....	237
5.1. Структура легких бетонов.....	237
5.1.1. Формирование структуры цементного камня.....	238
5.1.2. Формирование структуры легких бетонов.....	256
5.2. Свойства легкого бетона .....	269
5.2.1. Физические свойства .....	269
5.2.2. Деформативные свойства .....	274
5.2.3. Теплотехнические свойства .....	281
5.2.4. Эксплуатационные свойства .....	283
5.3. Деформирование структуры легкого конструкционного бетона при одноосном сжатии.....	299
5.3.1. Деформативность и прочность растворной составляющей бетона .....	299
5.3.2. Исследование напряженно-деформированного состояния структуры бетона на моделях .....	304
5.3.3. Влияние возраста и условий длительного нагружения на деформативность и прочность керамзитобетона.....	307
5.3.4. Изменение структурных и прочностных характеристик керамзитобетона при циклическом воздействии повышенных температур .....	310
5.4. Влияние неоднородности пористого заполнителя на свойства легкого бетона .....	312
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	319



Учебное издание

Макридин Николай Иванович  
Максимова Ирина Николаевна

**ИСКУССТВЕННЫЕ ПОРИСТЫЕ ЗАПОЛНИТЕЛИ  
И ЛЕГКИЕ БЕТОНЫ**  
Учебное пособие

В авторской редакции  
Верстка Н.А. Сазонова

---

Подписано в печать 16.08.13. Формат 60×84/16.  
Бумага офсетная. Печать на ризографе.  
Усл. печ. л. 18,83. Уч.-изд. л. 20,25. Тираж 80 экз.  
Заказ №171.



---

Издательство ПГУАС.  
440028, г.Пенза, ул. Германа Титова, 28.