

ГРИГОРЬЕВА Э.Н. ВЕРШИНИНА Л.В. ТАЦКИ

**ЛАБОРАТОРНЫЕ  
РАБОТЫ  
ПО ТЕХНОЛОГИИ  
СТРОИТЕЛЬНОЙ  
КЕРАМИКИ  
И ИСКУССТВЕННЫХ  
ПОРИСТЫХ  
ЗАПОЛНИТЕЛЕЙ**

*учебное пособие  
для вузов*



691  
К-53

Г. И. КНИГИНА, Э. Н. ВЕРШИНИНА,  
Л. Н. ТАЦКИ

## ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

ПО ТЕХНОЛОГИИ  
СТРОИТЕЛЬНОЙ  
КЕРАМИКИ  
И ИСКУССТВЕННЫХ  
ПОРИСТЫХ  
ЗАПОЛНИТЕЛЕЙ

ИЗДАНИЕ ТРЕТЬЕ,  
ДОПОЛНЕННОЕ И ПЕРЕРАБОТАННОЕ

Допущено Министерством  
высшего и среднего  
специального образования СССР  
в качестве учебного пособия  
для студентов высших учебных заведений,  
обучающихся по специальности  
«Производство строительных изделий  
и конструкций»



МОСКВА «ВЫСШАЯ ШКОЛА» 1985

ББК 35.41  
К 53  
УДК 691.4

Рецензент

кафедра технологии теплоизоляционных материалов Московского инженерно-строительного института им. В. В. Куйбышева (зав. кафедрой — д-р техн. наук, проф. Ю. П. Горлов)

К 53 Книгина Г. И., Вершинина Э. Н., Тацки Л. Н.  
Лабораторные работы по технологии строительной керамики и искусственных пористых заполнителей. Учеб. пособие для студентов вузов по спец. «Производство строительных изделий и конструкций». — 3-е изд., перераб. и доп. — М.: Высш. шк., 1985. 223 с., ил.

40 к.

В книге даны рабочие методики лабораторных исследований глинистого сырья, испытания образцов керамических изделий и искусственных пористых заполнителей. В отличие от 2-го издания (1977) в пособии включены микрокалориметрическая методика, математическое планирование эксперимента для поиска оптимальных составов шихт и параметров их переработки в изделия, учтены изменения в стандартизации и нормировании свойств сырья и готовой продукции.

К  $\frac{3203000000-194}{001(01)-85}$  162 — 85

ББК 35.41  
6СЗ

© Издательство «Высшая школа», 1977  
© Издательство «Высшая школа», 1985, с изменениями

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебное пособие для студентов технологических факультетов инженерно-строительных институтов, а также строительно-технологических специальностей политехнических институтов разработано на основе многолетнего опыта методических и научно-исследовательских работ кафедры и Проблемной лаборатории строительных материалов Новосибирского ордена Трудового Красного Знамени инженерно-строительного института им. В. В. Куйбышева под научным руководством докт. техн. наук, проф. Г. И. Книгиной.

Данное издание является третьим, значительно переработанным и дополненным по сравнению со вторым, выпущенным в 1977 г.

В пособие включено описание приборов, установок и методик, разработанных за последнее десятилетие. Это адсорбционные прецизионные методы — фотоколориметрия, диэлькометрия, микрокалориметрия. Показано, как с помощью прецизионного метода микрокалориметрии решаются в кратчайший срок такие важные вопросы, как, например, оценка стабильности фазового состава керамических изделий, определение оптимальной температуры обжига и др. В пособие введен раздел по применению математического планирования эксперимента для поиска оптимальных составов шихт и технологических параметров. Учтены изменения, которые произошли в стандартизации и нормировании свойств глинистого сырья и готовой продукции, методах их исследования и испытания.

В пособии освещаются вопросы исследования глинистого сырья для производства керамических изделий и искусственных пористых заполнителей, исследования дообжиговых и обжиговых свойств глинистого сырья и др.

Назначение учебного пособия — научить студентов самостоятельно испытывать и оценивать керамическое сырье и изделия. Наиболее способным студентам предлагается работать по индивидуальным планам, образцы которых приведены в пособии. Результаты исследований, как правило, ложатся в основу курсового или дипломного проекта.

Авторы выражают глубокую признательность сотрудникам кафедры теплоизоляционных материалов МИСН им. В. В. Куйбышева за ценные рекомендации, сделанные в процессе рецензирования.

*Авторы*

но характерного хруста и на месте разреза получается гладкая поверхность. При рассмотрении в лупу глина имеет однородную массу; излом — чешуйчатый или очень ровный, для уплотненных глин — иногда раковистый.



Рис. 1. Аппаратура, используемая при составлении макроскопической характеристики глинистого сырья:

1 — проба; 2 — лупа; 3 — раствор 10%-ной HCl; 4 — стеклянная пластинка

Таблица 1. Макроскопическое описание глинистого сырья

Наименование сырья	Цвет и оттенок	Структура, текстура, запесоченность	Наличие известняка и его распределение (проба на 10%-ную HCl) *	Содержание других примесей
1	2	3	4	5

\* В гр. 4 отмечают реакцию сырья на HCl следующим образом: +++ — бурное вскипание; ++ — интенсивное вскипание; + — слабое вскипание; — — глина не вскипает.

*Крупнодисперсные глины* при скатывании дают более толстые и короткие шнуры. При растирании влажной глины в руках, а также при разрезании ножом чувствуется примесь частиц более крупных, чем глинистые (говорят, что глина «хрустит»). В лупу иногда видны отдельные мелкие зерна минеральных примесей. Излом породы слабошероховатый.

*Алевритовые глины* при скатывании во влажном состоянии дают короткие шнуры. При разрезании ножом глина сильно хрустит. В лупу видны отдельные крупные частицы минералов, которые можно легко отделить, если на ладони слегка отмыть глину, удалив глинистые и пылеватые частицы. Излом породы неровный, шероховатый.

*Песчаные глины* дают при скатывании еще более короткие и толстые, быстро рвущиеся шнуры. Резко ощущается присутствие частиц более 0,01 мм. Излом породы неровный, зернистый.

Текстура глинистых пород бывает трех основных типов: беспорядочная (неориентированная) — комковатая, плотная; микрослоистая (ориентированная); флюидальная (спутанная) — типа сланцеватой. При *беспорядочной текстуре* частицы расположены без какой-либо ориентировки. Эта текстура характерна для грубозернистых и реже тонкозернистых пород. Она может быть рыхлой, комковатой и т. п. При *микрослоистой текстуре* частицы породы располагаются ориентированно, как бы слоями. По характеру и расположению слоев различают текстуры горизонтально-слоистые, косослоистые, линзовидно-слоистые и сложные, определяемые сочетанием трех первых разновидностей слоистой текстуры. *Флюидальная текстура* распространена мало и представляет результат вторичного нарушения слоистой текстуры.

**Примеси и включения.** Минеральные примеси и включения обычно определяют визуально. Наиболее распространены в глинах, особенно низкого качества, карбонаты кальция и магния. В глине карбонаты встречаются в тонкодисперсном состоянии или в виде грубых включений. Тонкодисперсные карбонаты безвредны. Грубые включения последних (более 0,5 мм — «дутики») приводят к образованию в процессе обжига кусочков СаО, которые гидратируются в готовых изделиях, поглощая влагу из воздуха по реакции гашения извести, идущей со значительным увеличением объема:



При наличии «дутиков» возникает необходимость в шликерном обогащении глины для гарантированного выделения включений. Примеси СаСО<sub>3</sub> в глине легко обнаружить по выделению углекислого газа при действии на влажную глину 10%-ной НСl (вскипание), примеси MgСО<sub>3</sub> — при действии горячей 10%-ной НСl.

Кварц (SiO<sub>2</sub>) обычно присутствует в глинах в виде окатанных бесцветных или окрашенных зерен, которые можно увидеть невооруженным глазом или с помощью лупы. Нередко в глине можно обнаружить зерна полевого шпата (ортоклаза и микроклина), пирит или серный колчедан и гипс. Пирит (FeS<sub>2</sub>) встречается в глинах в виде стяжений, иногда значительных размеров. Он отличается металлическим светло-желтым блеском; при достаточных размерах он может быть выделен в результате сортировки глины. Гипсовый камень, или двуводный гипс (СаSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O), часто содержится в глинах, образуя иногда скопления и двойниковые кристаллы. Пирит

и гипс являются сильными плавнями. При обжиге пирит сплавляется в черный железистый легкоплавкий шлак и вытекает из изделия, образуя на поверхности пустоты или черные пятна, так называемые «мушки». Гипс сплавляется с глиной в прозрачное стекло в виде выплавок. Примесью иногда являются органические вещества (мелкие частицы гумуса и угля) в количестве до 15...20%, которые увеличивают пористость, а при неравномерном распределении снижают прочность керамического черепка.

От правильности выбора средней пробы в значительной мере зависит точность оценки качества сырья.

**Отбор средней пробы** для физико-механических и керамических исследований производят квартованием. Для этого глину расстилают тонким слоем на площади в 1 м<sup>2</sup>, крупные комья разбивают деревянным молотком, после чего глину делят двумя диагоналями на четыре равных треугольника. Отбирают пробу из двух противоположных треугольников, тщательно перемешивают, расстилают тонким слоем и снова делят диагоналями на четыре треугольника. Операцию квартования повторяют несколько раз до получения средней пробы сырья в количестве, требуемом для исследований (200...350 г). Оставшаяся глина считается также усредненной.

## **§ 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КРУПНОЗЕРНИСТЫХ ВКЛЮЧЕНИИ И ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА**

Количественное определение крупнозернистых включений (более 0,5 мм) в соответствии с требованиями ГОСТ 21216.4—81 производят мокрым способом с помощью сита с диаметром отверстий 0,5 мм. Отбирают 0,5 кг глины с ненарушенной текстурой, замачивают 3...4-кратным объемом воды и оставляют не менее чем на 1 ч, затем суспензию осторожно отмывают на сите под струей воды. Промытый и высушенный остаток взвешивают, подвергают осмотру и обмеру зерен. Визуально устанавливают наличие примесей и включений (полевого шпата, кварца, известняка, пирита, гипса, корней растений и т. д.), результаты записывают по форме табл. 2.

Глины по содержанию включений согласно требованиям ГОСТ 9169—75 делят следующим образом: в зависимости от размера преобладающих включений — на мелкие, содержащие зерна менее 1 мм, средние — 1...5 мм, крупные — более 5 мм; в зависимости от содержания включений размером более 0,5 мм — с низким содержа-

Таблица 2. Определение наличия крупнозернистых включений (более 0,5 мм)

Наименование сырья	Количество включений		Характер и размеры включений	Примечания
	г	% по массе		

нием — менее 1%, со средним — 1...5%, с высоким — более 5%. В зависимости от вида преобладающих примесей (более 50%) различают глины с включениями кварца, гипса, карбонатов, обломков горных пород (сланца, кварцитов, гранитов и др.), железистых минералов (пирита, сидерита, оксидов и гидроксидов железа), органических остатков (торфа, угля и др.).

Глинистые породы состоят из отдельных составных частей различной величины, формы и состава. Основная задача анализа — определить количественное содержание частиц разных размеров, что характеризует гранулометрический (зерновой) состав глинистой породы. От него зависят такие важные характеристики свойств глинистого сырья, как пластичность, сопротивление сдвигу, усадка, набухание и т. д.

Анализ гранулометрического состава основан на определении размеров зерен под микроскопом, разделении на ситах, набухании, оседании в спокойной и движущейся воде под действием силы тяжести или центробежной силы. Все известные методы анализа гранулометрического состава разделены на две группы: прямые и косвенные.

**Прямые методы** позволяют непосредственно установить размер и содержание частиц, слагающих породу. К ним относятся: ситовой метод, где используется набор сит с диаметрами отверстий 3; 2; 1; 0,5; 0,25; 0,1 мм; метод подсчета частиц различных размеров под микроскопом и электронномикроскопический с обработкой микрофотографий.

Согласно действующему в СССР ГОСТ 3584—73\* «Сетки проволоочные тканые с квадратными ячейками контрольные и повышенной точности», номера сит нормированы и соответствуют размеру стороны ячейки в свету (мм) и таким образом характеризуют максимальный размер просеянных частиц. Если размер ячейки менее 1 мм, то в обозначении номера запятая после нуля не ставится (табл. 3).

Таблица 3. Характеристика шкалы сит по ГОСТ 3584—73 \*

Номер сита	Количество отверстий на 1 см <sup>2</sup>	Размер отверстий, мм	Номер сита	Количество отверстий на 1 см <sup>2</sup>	Размер отверстий, мм
2,5	11,2	2,5	025	729	0,25
2	16	2	0224	847	0,224
1,6	22,6	1,6	02	980	0,2
1,25	37,2	1,25	018	1109	0,18
1	51	1	016	1482	0,16
09	59,1	0,9	014	1829	0,14
08	83	0,8	0125	2381	0,125
07	100	0,7	0112	2714	0,112
063	116	0,63	01	3906	0,1
056	151	0,56	009	4435	0,09
05	177	0,5	008	5914	0,08
045	237	0,45	0071	6823	0,071
04	320	0,4	0063	9428	0,063
0355	376	0,355	0056	10858	0,056
0315	445	0,315	005	13526	0,05
028	566	0,28	0045	15252	0,045
			004	20420	0,04

При исследовании керамического сырья приходится иметь дело с размерами и обозначениями сит различных иностранных систем; некоторые из них приведены в табл. 4.

Ситовая ткань натягивается на круглую (диаметром 10...20 см и высотой 5 см) или квадратную обечайку. Набор сит снабжен поддоном и крышкой. Ситовой анализ можно проводить двумя способами — сухим и мокрым, с помощью ручного просева или механического отсева.

По разработанной классификации ручной просев, начиная с наиболее крупных сит, осуществляется: тряской и поколачиванием (наиболее часто применяемый); при помощи кисточек (рекомендуется для глины); промывкой (для материалов, склонных к истиранию или слипанию под воздействием электростатических зарядов). Механический просев пробы через сита, собранные в колонку с крышкой и поддоном, выполняют с использованием лабораторных машин, создающих вращательные и колебательные движения сит в горизонтальной плоскости; качение плоскости сит; вибрацию; постукивание сит; движение сит по сложной траектории в результате двух или нескольких из перечисленных механических воздействий.

Анализируемая проба глины должна быть высушена до постоянной массы и в случае слипания растерта в фарфоровой ступке резиновым пестиком. Величина пробы

Таблица 4. Размеры отверстий (мм)  
в наиболее часто применяемых контрольных тканых ситах

Международный стандарт ISO-TS 24R 20/3	ГОСТ 3581-73 ° R=20 (СССР)	DIN 4188 D=20, R=20/2 (ГДР)	AFNOR X11-501 R=10 (Франция)	ASTM (США)	Великобритания
0,045	0,04	0,04	0,04	0,037	0,044
0,069	0,045	0,045	0,05	0,044	
0,09	0,05	0,05	0,063		0,064
0,125	0,056	0,056	0,08	0,062	
0,18	0,063	0,063	0,10		0,089
0,25	0,071	0,071	0,125	0,088	
0,355	0,08	0,08	0,16		0,124
0,50	0,09	0,09	0,20	0,125	
0,71	0,10	0,10	0,25		
1	0,112	0,125	0,315		
1,4	0,125	0,16	0,4		0,251
2	0,14	0,20	0,50	0,25	
2,8	0,16	0,25	0,63		
	0,18	0,315	0,8		0,422
	0,20	0,40	1	0,42	0,50
	0,224	0,50	1,25	0,50	0,599
	0,25	0,63	1,6	0,59	
	0,28	0,8	2	0,71	
	0,315	1	2,5	0,84	0,853
	0,355	1,25		1	1,003
	0,40	1,6		1,19	1,204
	0,45				
	0,50			1,41	
	0,56			1,68	1,405
	0,63	2,5		2	
	0,7				1,671
	0,8			2,83	2,057
	0,9				
	1				2,812
	1,25				
	1,6				
	2				
	2,5				

зависит от площади сита, которую нельзя перегружать, причем определяющим является объем порошка. При ситах с диаметром 200 мм рекомендуется брать пробу объемом около 100 см<sup>3</sup> и взвешивать с точностью до 0,01 г. Кисточки для протирания порошка на ситах применяют плоские, мягкие, с длинным волосом. При выполнении анализа глин мокрым способом (промыванием) обычно используют воду, освобожденную фильтрованием от механических примесей и химических осадков. До промыва-

ния пробу рекомендуется смочить во избежание потерь пыли. После промывания сита с остатками просушивают и остатки взвешивают.

В качестве механических ситовых анализаторов в СССР применяют прибор 028М для определения зернового состава формовочных материалов (рис. 2). Набор сит 2 устанавливают на столике 3, накрывают крышкой 1 и закрепляют винтами. Электродвигатель приводит во вращение эксцентриковый вал 4. Кроме вращательного столик 3 получает возвратно-поступательное движение при помощи кулисы 5. Для стряхивания сит в вертикальном направлении по крышке 1 периодически ударяет рычаг 6.

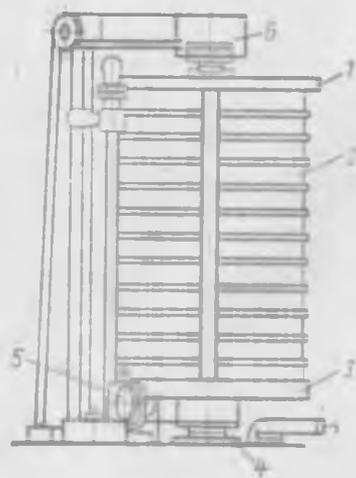


Рис. 2. Прибор 028М для определения зернового состава:

1 — крышка; 2 — набор сит; 3 — столик; 4 — эксцентриковый вал; 5 — кулиса; 6 — рычаг

Механический рассев требует значительно меньше времени, материала и исключает индивидуальные ошибки, но затрудняет условия отсева на тонких ситах, имеющих для глины особо важное значение. Поэтому машинный рассев следует применять для текущих

анализов, контролируемых более точными методами.

#### Техническая характеристика прибора 028М

Количество сит . . . . .	11
Размеры ячеек сит, мм . . . . .	2,5; 1,6; 1; 0,63; 0,4; 0,315; 0,2; 0,16; 0,1; 0,063; 0,05
Число оборотов эксцентрикового вала, об/мин . . . . .	300
Число ударов рычага в минуту . . . . .	180
Мощность электродвигателя типа ДПТ-22/4, кВт . . . . .	0,5
Габаритные размеры, мм . . . . .	635×335×645
Масса прибора, кг . . . . .	90

В практике применяют различные шкалы набора сит. Часто встречаются совершенно случайные наборы сит и отдельные сита, величина отверстий на сетке которых не стоит в какой-либо связи с одной из распространен-

ных систем. Поэтому при работе с ситами (особенно с немаркированными) производят предварительное микроскопическое определение величины отверстий при помощи окулярного микроскопа. Такое определение позволяет точно установить размеры отверстий сит, найти величины их отклонений, а также установить дефекты ткани, которые особенно часто встречаются у сит с размерами отверстий меньше 0,063 мм.

**Косвенные методы** позволяют установить размер частиц по какому-либо косвенному признаку: массе, скорости падения частиц в воде или в другой жидкости, способности к набуханию, отражению света и т. д. Косвенные методы можно разделить на две группы: методы определения частиц различных размеров с полным выделением фракций (методы отмучивания Рутковского, Сабанина) и без выделения фракций (метод Робинзона, основанный на различной скорости падения частиц разных размеров; метод Фигуровского и метод с применением торсионных весов, основанные на непрерывном взвешивании осадка, выпадающего из суспензии; метод нефелометрии, связанный с измерением степени мутности глинистой суспензии, когда по номограмме определяют количество частиц в суспензии; метод ареометрический с измерением плотности суспензии ареометром через определенные промежутки времени и др.).

В пособии подробно рассматриваются два наиболее простых метода определения зернового состава глинистой породы — полевой метод Рутковского и пипеточный метод Робинзона.

**Определение гранулометрического состава глин по методу Б. И. Рутковского** основано на способности глинистых частиц набухать в воде и на различной скорости падения частиц в воде в зависимости от их размера (седиментометрии, или скорости осаждения).

Вещественный состав глин представлен собственно глинистой частью (каолинитом, монтмориллонитом, гидрослюдой и др.) и примесями (кварцем, полевым шпатом, карбонатами, гипсом, пиритом, растворимыми солями, органическими включениями и др.). При взаимодействии с водой способны набухать только минералы глинистой части. Физический смысл набухания заключается в следующем: кристаллическая решетка глинистых минералов относится к типу слонстых, причем некоторые минералы (типа каолинита) имеют асимметричное строение пакета, т. е. на одной стороне пакета расположены водородные ионы, на другой — ионы кислорода. Примыкая

разными слоями, такие пакеты связываются друг с другом достаточно прочно, поэтому вода очень слабо проникает между слоями монокристалла каолинита, не увеличивая межплоскостные расстояния, и в основном адсорбируется на поверхности слоев. Другие минералы (типа монтмориллонита) имеют симметричное строение пакета, т. е. на обеих поверхностях его расположены ионы кислорода, поэтому между пакетами имеется очень слабая связь, и вода, проникая туда, расширяет кристаллическую решетку минерала. Наибольшая величина набухания характерна для монтмориллонитовых глин, наименьшая — для каолинитовых.

Скорость падения или осаждения глинистых и мелких алевритовых частиц (песчанистых, полевошпатовых и т. д.) зависит от ряда факторов и пропорциональна квадрату их радиуса. По скорости падения можно определить размер частиц.

Наиболее простой зависимостью является формула Стокса

$$v = 2r^2g(\rho_{\text{ч}} - \rho_{\text{ж}})/(g\eta), \quad (1)$$

где  $v$  — скорость падения частиц в жидкости, м/с;  $r$  — радиус частиц, м;  $g$  — ускорение силы тяжести, м/с<sup>2</sup>;  $\rho_{\text{ч}}$  — плотность частиц, кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{ж}}$  — плотность жидкости, кг/м<sup>3</sup>;  $\eta$  — вязкость жидкости, Н·с/м<sup>2</sup>.

Для ориентировочных расчетов формулу можно упростить, приняв:  $\rho_{\text{ж}} = 1000$  кг/м<sup>3</sup> и  $\eta = 0,00114$  Н·с/м<sup>2</sup> (для воды при  $t = 15^\circ\text{C}$ );  $\rho_{\text{ч}} = 2650$  кг/м<sup>3</sup>. Тогда диаметр частиц ( $d = 2r$ ) (мм, м/с) выразится равенством:

$$d = 0,1127\sqrt{v} \text{ или } \sqrt{v} = cr^2, \quad (2)$$

где  $c$  — постоянная уравнения Стокса.

В результате экспериментальных работ установлена зависимость между диаметром частиц и скоростью их падения в воде (табл. 5).

Таблица 5. Зависимость диаметра частиц от скорости их падения в воде

Диаметр частиц, мм	Скорость падения частиц в воде, 1 см за время	Диаметр частиц, мм	Скорость падения частиц в воде, 1 см за время
0,05 ... 0,2	5 с	0,005 ... 0,0046	36 мин
0,01 ... 0,02	50 с	0,001 ... 0,00012	2 ч 24 мин

С помощью метода Рутковского можно выделить три основные фракции: глинистую с размером частиц менее 5 мкм (0,005 мм); пылеватую с размером частиц 5...50 мкм (0,005...0,05 мм); песчаную с размером частиц от 50 мкм и более (0,05...2 мм).

*Определение содержания глинистых частиц:*

1. Анализируемое сырье в воздушно-сухом состоянии растирают резиновым пестиком в порошок и просеивают через сито с диаметром отверстия 2 мм.

2. Приготовленную пробу всыпают в цилиндр вместимостью 100 см<sup>3</sup> в таком количестве, чтобы после уплотнения постукиванием 15—16 раз о мягкое основание (ладонь, книгу, тетрадь) в цилиндре получился постоянный объем пробы  $V_0 = 10 \text{ см}^3$  (рис. 3).

3. Разрыхляют пробу в цилиндре, после чего доливают 50...60 см<sup>3</sup> воды и мешают стеклянной палочкой с резиновым наконечником до тех пор, пока на стенках цилиндра при растирании пробы не исчезнут мазки глины.

4. Прибавляют к полученной суспензии 2,5...3 см<sup>3</sup> раствора CaCl<sub>2</sub> (5,5 г на 100 см<sup>3</sup> воды) в качестве коагулятора. Суспензию размешивают, затем добавляют воды до 100 см<sup>3</sup> и оставляют на 24...48 ч до полного отстаивания.

5. Через указанный промежуток времени определяют объем набухшего грунта  $V_1$  и вычисляют полученный прирост объема (см<sup>3</sup>) на 1 см<sup>3</sup> первоначального объема

$$k_V = (V_1 - V_0) / V_0, \quad (3)$$

где  $V_0$  — первоначальный объем ( $V_0 = 10 \text{ см}^3$ );  $V_1$  — объем набухшего грунта, см<sup>3</sup>.

Зависимость между объемом анализируемого грунта

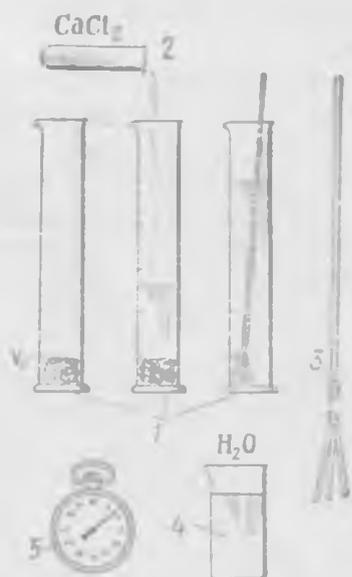


Рис. 3. Аппаратура, необходимая для определения гранулометрического состава глин по методу Б. П. Рутковского:

- 1 — мерные цилиндры ( $V = 100 \text{ см}^3$ ); 2 — раствор CaCl<sub>2</sub>; 3 — стеклянная палочка с резиновым наконечником; 4 — емкость для слива суспензии; 5 — секундомер

и величиной набухания выражается эмпирической формулой

$$x = 22,7k_v, \quad (4)$$

где  $x$  — содержание глинистых частиц, %;  $k_v$  — прирост объема на 1 см<sup>3</sup> первоначального взятого объема грунта, см<sup>3</sup>.

Содержание в сырье глинистой фракции (%) может быть определено по табл. 6, минуя расчет по эмпирической формуле.

Таблица 6. Зависимость набухания грунта от количества глинистых частиц

Прирост объема на 1 см <sup>3</sup> , см <sup>3</sup>	Содержание глинистых частиц, %	Прирост объема на 1 см <sup>3</sup> , см <sup>3</sup>	Содержание глинистых частиц, %	Прирост объема на 1 см <sup>3</sup> , см <sup>3</sup>	Содержание глинистых частиц, %
4,00	90,70	2,70	61,21	1,40	31,74
3,95	89,55	2,65	60,07	1,35	30,61
3,90	88,42	2,60	58,94	1,30	29,48
3,85	87,29	2,55	57,81	1,25	28,34
3,80	86,16	2,5	56,68	1,20	27,70
3,75	85,03	2,45	55,54	1,15	26,07
3,70	83,88	2,40	54,41	1,10	24,93
3,65	82,75	2,35	53,28	1,05	23,80
3,60	81,62	2,30	52,14	1,00	22,67
3,55	80,49	2,25	51,07	0,95	21,52
3,50	79,36	2,20	49,88	0,90	20,41
3,45	78,23	2,15	48,74	0,85	19,26
3,40	77,09	2,10	47,61	0,80	18,13
3,35	75,95	2,05	46,48	0,75	17,00
3,30	74,81	2,00	45,34	0,70	15,86
3,25	73,67	1,95	44,20	0,65	14,73
3,20	72,54	1,90	43,07	0,60	13,60
3,15	71,40	1,85	41,94	0,55	12,46
3,10	70,27	1,80	40,80	0,50	11,32
3,05	69,14	1,75	39,68	0,45	11,19
3,00	68,01	1,70	38,53	0,40	9,06
2,95	66,88	1,65	37,39	0,35	7,93
2,90	65,75	1,60	36,26	0,30	6,79
2,85	64,62	1,55	35,13	0,25	5,66
2,80	63,49	1,50	34,00	0,20	4,53
2,75	62,35	1,45	32,87	0,15	3,40

Недостатком метода Рутковского является прямо пропорциональная зависимость между величиной набухания и содержанием глинистых частиц в породе. В действительности эта зависимость значительно сложнее, так как объем набухшей в воде породы определяется не только

количеством глинистых частиц, но также их минеральным составом (содержанием каолинита, монтмориллонита, гидрослюда и т. д.). Анализ по методу Рутковского является достаточно объективным при выявлении литологических разностей одного месторождения с единым минеральным составом.

#### Определение содержания песчаных частиц:

1. Берут тот же цилиндр, в котором определялось набухание глинистого сырья. Содержимое тщательно размешивают стеклянной палочкой и далее отстаивают в течение 90 с (из расчета, что частицы песка более 0,05 мм проходят 1 см пути за 5 с). По истечении указанного времени суспензию в объеме 70...75 см<sup>3</sup> выливают в стеклянную банку, причем необходимо следить за тем, чтобы уже осевшие на дно частицы не поднимались и не оказались слитыми.

2. Оставшуюся суспензию снова доливают водой до 100 см<sup>3</sup>, взмучивают и сливают через 90 с то же количество в ту же банку. Отмучивание производят до тех пор, пока жидкость не станет прозрачной. После этого доливают воду до 30 см<sup>3</sup>, взмучивают и через 30 с вновь сливают в цилиндр всю жидкость над осадком песчаной фракции и так далее до полного осветления жидкости.

3. По окончании отмучивания цилиндр доливают водой до 100 см<sup>3</sup>, дают песку отстояться и определяют его объем (см<sup>3</sup>).

4. Принимая, что 1 см<sup>3</sup> осевших частиц равен 10% пробы, вычисляют количество песка умножением объема осадка на 10.

Определение содержания пылеватых частиц производят по разности между 100% и количеством (%) глинистых и песчаных частиц. Результаты анализа заносят в табл. 7 и сравнивают с данными по молекулярной влагоемкости.

Таблица 7. Определение гранулометрического состава глины по Б. И. Рутковскому

Наименование сырья	Содержание фракций, % по объему			Максимальная молекулярная влагоемкость
	песчаных частиц 1...0,05 мм	пылеватых частиц 0,05... ...0,005 мм	глинистых частиц менее 0,005 мч	

Нужно вести два параллельных анализа одной и той же пробы и при расчете брать среднее из двух

определений. Если расхождение более 5%, анализ повторяют.

Данные анализа гранулометрического состава наносят на тройную диаграмму В. В. Охотина (рис. 4), по которой устанавливают тип суглинка или глины. Построение диаграммы основано на известном свойстве равнове-

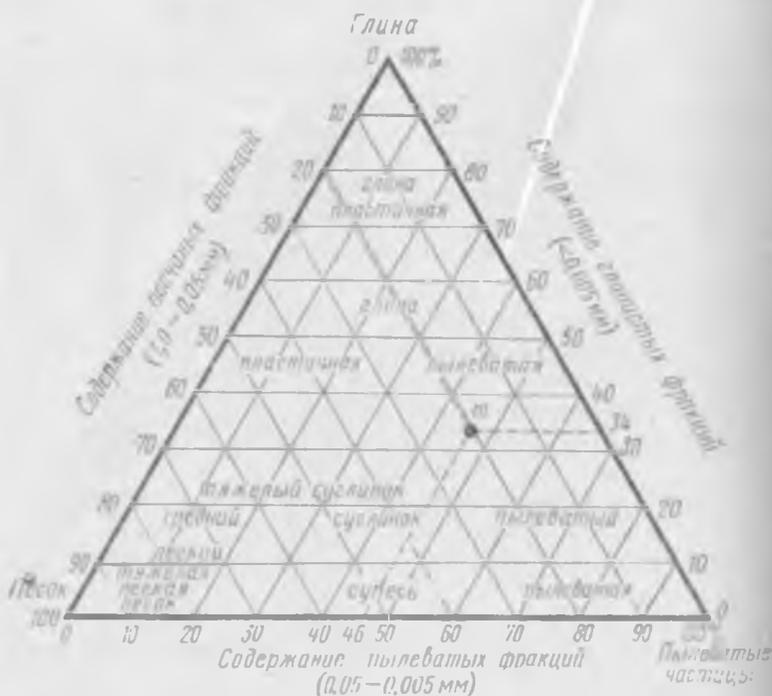


Рис. 4. Тройная диаграмма распределений фракций «глина — пылеватые — песок»

рного треугольника: перпендикуляр, опущенный из любой вершины треугольника на противоположную сторону, равен высоте треугольника. Следовательно, состав любой системы, состоящей из трех компонентов, можно изобразить точкой  $m$ , лежащей внутри треугольника. Для нахождения положения, соответствующего данной породе, состоящей из песчаных, глинистых и пылеватых частиц, из точек, лежащих на сторонах треугольника и соответствующих процентному содержанию этих компонентов, проводят линии, параллельные основаниям треугольника.

Например, порода характеризуется следующим составом (% по объему): глинистых частиц — 34, песчаных —

20, пылеватых — 46. На сторонах треугольника находят точки, соответствующие процентному содержанию компонентов, из них проводят линии, параллельные основанию. Все три линии пересекаются в точке  $m$ , определяющей тип глинистой породы. По данным анализа делают вывод: исследуемая глинистая порода относится к пылеватым глинам.

**Определение гранулометрического состава глин пипеточным методом**, как и по методу Б. И. Рутковского, основано на различной скорости падения в воде частиц разных размеров. Но пипеточный метод отличается от вышеупомянутого тем, что взмучивание суспензии производится всего один раз, а затем через определенные сроки с известной глубины специальной пипеткой отбирают пробы.

Если размешать исследуемую глинистую породу в цилиндре с водой и поставить отстаиваться, то концентрация суспензии на некоторой глубине первоначально после взмучивания будет оставаться постоянной, так как оседающие частицы будут заменяться такими же частицами сверху. Однако через промежуток времени  $t$  вследствие различной скорости падения частиц разного диаметра концентрация на глубине  $h$  уменьшается, так как частицы, скорость падения которых больше  $h/t$ , уже опустятся ниже глубины  $h$ . Следовательно, если через время  $t$  взять пипеткой пробу суспензии с глубины  $h$ , то последняя будет содержать частицы, скорость падения которых будет меньше  $h/t$ . Беря пробы с определенной глубины через различные промежутки времени и зная скорость падения частиц (по формуле Стокса), можно определить содержание в породе частиц разных диаметров. Для определения гранулометрического состава применяют пипеточный прибор (рис. 5).

*Выполнение пипеточного анализа (по ГОСТ 21216.2—81):*

1. Пробу в количестве 10...15 г в высушенном до постоянной массы состоянии растирают в ступке резиновым пестиком (во избежание измельчения частиц) и просеивают до полного прохождения через сито с диаметром отверстия 1 мм.

2. Подготовленную навеску (10 г с точностью до 0,01 г) помещают в колбу емкостью 0,5 л, добавляют 150 мл дистиллированной воды и для диспергации 11 мл 4%-ного  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (пирофосфата натрия). Содержимое колбы кипятят в течение 1 ч, применяя обратный холодильник.

3. Анализируемую суспензию охлаждают и переносят на сито с сеткой № 0063. Сито помещают в стеклянную воронку, а последнюю — в стеклянный цилиндр вместимостью 1000 мл. Глину промывают струей воды, слегка растирая, пока вода, проходящая через сито, не станет

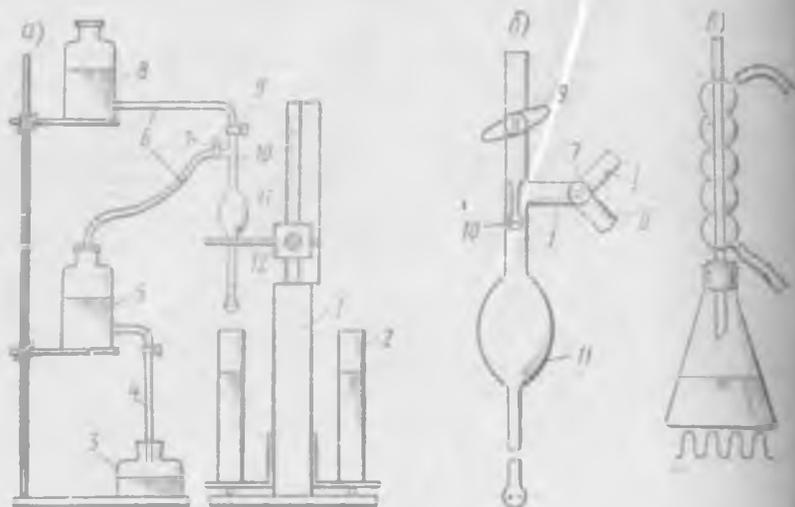


Рис. 5. Прибор для седиментометрического анализа глин методом пипетки:

*a* — общий вид установки; *b* — пипетка; *в* — колба с обратным холодильником для подготовки пробы; *1* — вращающийся столик со штангой; *2* — цилиндры; *3* — емкость; *4* — сливная трубка; *5* — аспиратор; *6* — соединительные трубки; *7* — трехходовой кран; *8* — емкость с дистиллированной водой для промывания пипетки; *9* — кран; *10* — капельница; *11* — пипетка; *12* — держатель

прозрачной. Объем суспензии в цилиндре доводят водой до 1000 мл. Рекомендуется вести два параллельных анализа.

4. Остаток на сите № 0063 переносят в предварительно высушенную до постоянной массы фарфоровую чашку, сушат в сушильном шкафу при 105...110°C до постоянной массы и взвешивают.

5. Цилиндры с суспензией устанавливают на столике прибора (рис. 5). Подводя поочередно каждый из цилиндров под пипетку *11*, проверяют нулевое положение пипетки, для чего последнюю опускают в цилиндр так, чтобы ее всасывающие отверстия находились точно на уровне суспензии.

6. Для постоянного контроля температуры в процессе анализа термометр помещают в литровый цилиндр с водой, который устанавливают рядом с пипеточным прибором.

7. Суспензию перемешивают мешалкой с частотой качания 60 кач/мин в течение 1 мин или взбалтывают в течение 3... 5 мин стеклянной палочкой с резиновым наконечником. В момент прекращения взбалтывания суспензии в цилиндре включается секундомер.

8. Время отбора пробы приведено в табл. 8.

9. Для отбора пробы пипетку 11 с закрытым краном осторожно, чтобы не взмутить суспензию, опускают в цилиндр 2 до соответствующей метки (7... 10 см).

10. В момент, когда надо брать пробу, открывают у сливной трубки 4 аспиратора 5 зажим, а у трубки 6, соединяющей пипетку с аспиратором, — трехходовой кран 7.

11. Набрав суспензию в пипетку до метки (25 см<sup>3</sup>), закрывают зажим на трубке 6 и трехходовой кран 7, вынимают пипетку из цилиндра.

12. Далее открывают трехходовой кран 7, соединяющий пипетку с внешней средой, и выливают пробу во взвешенную сухую фарфоровую чашку. Пипетку промывают дистиллированной водой, открывая кран 9. Промывную воду сливают в ту же чашку.

13. Собранную пробу выпаривают на водяной бане, а остаток высушивают до постоянной массы.

*Расчет результатов пипеточного анализа.*

Содержание частиц определенной крупности материала ( $x$ ), %, вычисляют по формуле

$$x = [(m_1 - 0,006)V \times 1000] / 100(V_1 m), \quad (5)$$

Таблица 8. Время отбора проб глинистой суспензии пипеткой

Диаметр частиц, мм	Глубина взятия пробы, см	Интервалы времени взятия проб суспензии в зависимости от температуры, °С			
		15	17,5	20	22,5
0,01	10	21 мин 6 с	19 мин 48 с	18 мин 39 с	17 мин 33 с
0,005	10	1 ч 24 мин 21 с	1 ч 19 мин 08 с	1 ч 14 мин 34 с	1 ч 10 мин 12 с
0,001	7	21 ч 36 мин 25 с	21 ч 05 мин 26 с	21 ч 45 мин 09 с	20 ч 28 мин 59 с
					16 мин 35 с
					1 ч 06 мин 21 с
					19 ч 21 мин 13 с

Таблица 9. Определение гранулометрического состава глин

Размер фракция, мм	Содержание частиц, рассчитанное по формуле (5), %	Содержание фракций, %
1 ... 0,063	$x_1$	$x_2 = 100 - (x_1 + x_3 + x_4 + x_5)$
0,063 ... 0,01	$x_2$	
0,01 ... 0,005	$x_3$	$x_4 = x_3 - x_5$
0,005 ... 0,001	$x_4$	
Менее 0,001	$x_5$	

x - Содержание частиц, %	Размер, мм					
	0,001	0,001-0,005	0,005-0,01	0,01-0,063	0,063-1	
1	60	31	8,3	0,6	0,1	
2	2	10	4,8	2,5	1,5	

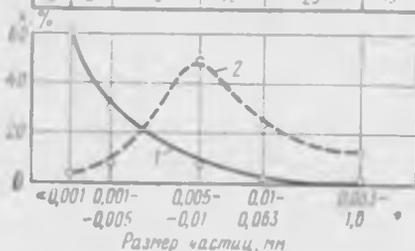


Рис. 6. Кривые распределений фракций при гранулометрическом анализе глин:

1 — тонкодисперсной; 2 — грубодисперсной

где  $m_1$  — масса исследуемой фракции суспензии, г; 0,006 — масса диспергатора, г;  $V$  — объем суспензии в цилиндре, мл;  $V_1$  — объем суспензии в пипетке, мл;  $m$  — масса навески пробы, г.

Содержание фракций в определенных границах размера частиц вычисляют по формулам табл. 9. Результаты обрабатывают графически (рис. 6) и записы-

Таблица 10. Определение гранулометрического состава глин пипеточным методом

Наименование сырья	Условия опыта			Идентификация пробы	Номер фарфоровой палочки	Масса, г		
	температура, °C	время отбора пробы	глубина взятия пробы			пипеточной пробы	сыпья с высушенной пробой	сухой пробы
				$x_1$				
				$x_2$				

вают по форме табл. 10. Расхождение между результатами двух параллельных определений не должно превы-

шать 3%. Данные гранулометрического состава позволяют судить о степени дисперсности глинистого сырья.

В зависимости от содержания тонкодисперсных фракций глины классифицируют на группы (табл. 11).

Таблица 11. Классификация глин по содержанию тонкодисперсных фракций (ГОСТ 9169—75)

Наименование групп	Содержание частиц, %, размером, мм, менее	
	0,01	0,001
Высокодисперсные	Свыше 85	Свыше 60
Среднедисперсные	Свыше 60 до 85	Свыше 40 до 60
Низкодисперсные	Свыше 30 до 60	Свыше 15 до 40
Грубодисперсные	30 и менее	15 и менее

### § 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛИНИСТОЙ ФРАКЦИИ МИНЕРАЛЬНОГО ТИПА

Как отмечалось ранее, глинистые породы представлены глинистой частью и примесями. Глинистую часть составляет особая группа минералов — тонкозернистые водные алюмосиликаты, которые и определяют основные свойства глин. Этим минералам присущи слоистые структуры — они состоят как бы из множества слоев особого строения и обладают самой совершенной спайностью, во много раз превосходящей спайность, например, слюд.

В зависимости от строения слоев основные глинистые минералы подразделяют на группы: 1) минералы из двухэтажных слоев — одного тетраэдрического и одного октаэдрического; слои образуют структуры минералов каолиновой группы (каолинит, диккит, накрит, галлуазит); 2) минералы из трехэтажных слоев — двух тетраэдрических и заключенного между ними одного октаэдрического слоя; к ним относятся минералы следующих групп: монтмориллонитовой (монтмориллонит, ноитронит), вермикулитовой (вермикулит) и гидрослюдистой (гидромусковит, иллит, глауконит и др.); 3) минералы из пакетов, сложенных из одного одноэтажного (октаэдрического) и одного трехэтажного слоев; к ним относятся минералы хлоритовой группы (хлорит); 4) особую группу глинистых минералов образуют минералы-сростки, представляющие собой сочетание структур из двух- и трехэтажных слоев (монотермит, бейделлит). Предполагается, что монотер-

мит является более глубокой стадией разложения слюд, близкой к каолиниту, а бейделлит — переходной формой слюд к монтмориллониту. В природе реже встречаются мономинеральные глины, т. е. такие (каолинитовые, гидрослюдистые и т. д.), в основе которых находится один минерал. Чаще всего глины имеют смешанный минералогический состав (гидрослюдисто-каолинитовые, гидрослюдисто-бейделлитовые и т. д.), но обязательно с преобладанием одного из минералов.

Знать минералогический состав глины очень важно, так как это позволяет предварительно судить о свойствах и поведении глинистого сырья при технологической обработке. Каолинитовые и монотермитовые глины слагают тугоплавкие и огнеупорные разности белых и светлых тонов, плохо разбухающие в воде, обычно неслонистые и имеющие сплошную текстуру. Каолинитовые глины малопластичны, монотермитовые мало и умеренно пластичны. Применяют каолинитовые и монотермитовые глины в огнеупорной промышленности, в производстве фарфора, фаянса, для изготовления фасадной керамики и т. д.

Монтмориллонитовые, гидрослюдистые, бейделлитовые глины являются составной частью легкоплавких глин; гидрослюды и бейделлиты как примесь встречаются в огнеупорных и тугоплавких глинах. Монтмориллонитовые глины по сравнению с остальными имеют наиболее высокую степень дисперсности, наибольшую набухаемость, пластичность, высокие связующую способность и чувствительность к сушке и обжигу. Гидрослюдистые и бейделлитовые глины (комковатые и рыхлые текстуры) имеют среднюю пластичность и низкую чувствительность к сушке и обжигу. Применяют их в производстве строительного кирпича, конструктивных камней, дренажных труб и т. д.

Для изучения минерального состава глин применяют комплекс методов исследования, в том числе петрографический, рентгеноструктурный, электронномикроскопический, термографический и целый ряд других, требующих специального, порой сложного оборудования. Наиболее простыми исследованиями типа полевых экспресс-методов являются качественный метод определения минерального типа глин путем избирательного окрашивания органическими красителями и количественный метод определения обменного комплекса по поглощению из раствора метиленового голубого красителя.

**Метод избирательного окрашивания глин.** Благодаря слоистой структуре кристаллы большинства глинистых

минералов имеют вид очень тонких пластинок, боковая поверхность которых составляет ничтожную долю всей поверхности кристалла в целом, что очень важно при применении красителей. В противном случае разобраться в оттенках, даваемых красителями при окрашивании, было бы трудно, так как условия закрепления молекул красителя различны на разных гранях.

Как показали исследования, поверхность октаэдрической сетки практически не проявляет себя при адсорбции катионов красителей, поэтому считается, что речь идет всегда о тетраэдрической сетке. Таким образом, адсорбция красителей на глинистых минералах протекает при всех прочих равных условиях неодинаково в силу разницы в строении их кристаллических решеток.

В методе избирательного окрашивания используют три основных красителя — метиленовый голубой (Мг), хризоидин (Хр) и солянокислый бензидин (Бн). Метиленовый голубой  $C_6H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$  (тригидрат хлорида тетраметилентионина) — основной тиозиновый краситель, хорошо растворим в горячей и холодной воде, в этиловом спирте; дает синий цвет раствора. Хризоидин  $C_6H_5N=NC_6H_3(NH)_2$  — 2,4(2,4-диаминоазобензол) — органическое соединение группы основных аминоазокрасителей. Слабо растворим в воде, хорошо — в спирте и органических растворителях; дает желтый цвет раствора. Бензидин  $H_2NC_6H_4 - C_6H_4NH_2$  — 4,4(4,4-диаминодифенил) хорошо растворим в разбавленной соляной кислоте с образованием солянокислого бензидина  $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2HCl$  (дихлоргидрат); последний, в свою очередь, хорошо растворим в воде и этиловом спирте; дает бесцветные растворы.

Катионы красителей в данном случае выступают как индикаторы прочности связи. Наличие их в растворе, а также в адсорбированном состоянии на глине легко обнаружить визуально даже при незначительных концентрациях. Особенно важным свойством перечисленных красителей является их способность менять свой цвет в зависимости от условий, в которых они адсорбированы.

Цвет исследуемого объекта зависит от того, к какой длине волны видимого спектра относятся те лучи, которые этот объект поглощает. Эта длина волны меняется в зависимости от минерального типа глин, поэтому метод избирательного окрашивания называют иногда хроматографическим.

*Приготовление реактивов для избирательного окрашивания глин:*

1. Раствор метиленовый голубой 0,001%-ной концентрации получают путем растворения 1 мг Мг в 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Раствор чувствителен к действию солнечных лучей, поэтому его необходимо держать в темном помещении.

2. Хризоидин 0,01%-ной концентрации получают растворением 10 мг Хр в 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

3. Раствор бензидина готовят следующим образом: 0,05 г солянокислого бензидина Бн помещают в колбу емкостью 100 или 200 см<sup>3</sup>, в которую вливают 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды; через 2...3 ч раствор отфильтровывают и разбавляют до 100 см<sup>3</sup>. Раствор солянокислого бензидина со временем желтеет, поэтому его следует хранить в темной посуде и готовить в небольших количествах.

Необходимо также приготовить насыщенный раствор хлористого калия (KCl) и 5%-ный раствор соляной кислоты (HCl). Принято считать, что добавка KCl и HCl к красителям разрушает связи атома N с поверхностью некоторых глинистых минералов и тем самым изменяет окраску раствора и осадка. Так, добавка KCl к окрашенной Мг монтмориллонитовой суспензии меняет синий цвет на голубовато-зеленый.

*Подготовка глины к анализу и проведение исследования:*

1. Пробу глины в воздушно-сухом состоянии, измельченную и пропущенную через сито с диаметром отверстия 1 мм, отвешивают в количестве 0,5 г и помещают в фарфоровую чашку (рис. 7), куда добавляют небольшое количество воды. Пробу растирают резиновым пестиком и смывают в цилиндр вместимостью 50 см<sup>3</sup> (с помощью промывки). Цилиндр доливают дистиллированной водой до метки, содержимое тщательно перемешивают и отстаивают 3,5 ч (из расчета скорости падения частиц размером менее 0,001 мм 1 см в течение 35 мин).

2. После отстаивания пробы в верхнем столбе жидкости (на уровне 7 см) присутствуют в основном глинистые частицы, которые необходимо слить во второй цилиндр и разбавить дистиллированной водой до плотности 1,004...1,005. Это рабочая суспензия.

3. Если глинистая суспензия в цилиндре оседает сразу, это свидетельствует о том, что в глинах присутствуют растворимые соли; последние необходимо предварительно отмыть. Для этого столб жидкости над осадком сливают, не затрагивая при этом осадка, заливают дистиллированной водой, взмучивают и снова отстаивают. Так

повторяют до тех пор, пока не будет получена нужная плотность суспензии. Плотность проверяют ареометром.

4. В пять пробирок наливают по 2 см<sup>3</sup> рабочей суспензии и приливают органические красители: 1-я пробирка — 1 см<sup>3</sup> Mg; 2-я пробирка — 1 см<sup>3</sup> Mg+KCl (1...2 капли); 3-я пробирка — 1 см<sup>3</sup> Хр; 4-я пробирка — 1 см<sup>3</sup> Хр+HCl (1...2 капли); 5-я пробирка — 1 см<sup>3</sup> Бн.

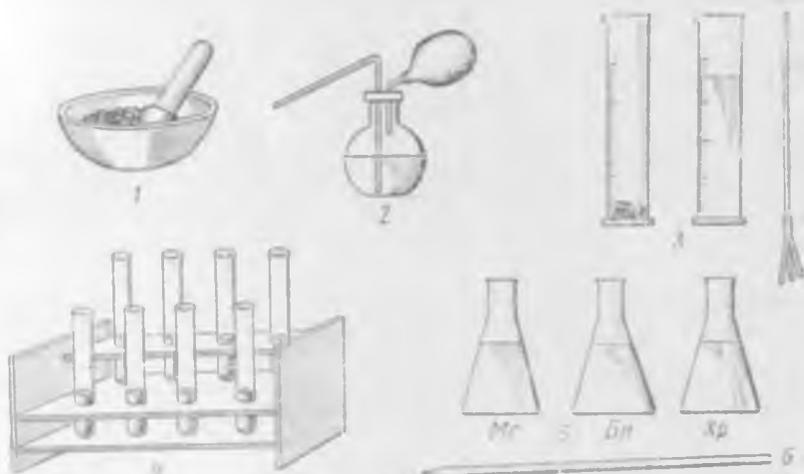


Рис. 7. Аппаратура, используемая при определении минералогического типа глин избирательным окрашиванием:

1 — фарфоровая чашка с пробой; 2 — промывалка; 3 — мерные цилиндры емкостью 50 см<sup>3</sup>; 4 — штатив с рабочими пробирками; 5 — рабочие растворы красителей Mg, Бн и Хр; 6 — мерная пипетка на 10 см<sup>3</sup>

5. Содержимое пробирок тщательно взбалтывают и выдерживают в течение 12...24 ч. Затем ведут наблюдение и с помощью табл. 12—14 определяют минеральный тип исследуемого глинистого сырья.

Результаты записывают по форме табл. 15—17.

Определение емкости катионного поглощения глин адсорбционным фотоэлектроколориметрическим методом. Емкость поглощения разных глинистых минералов и глин различна и колеблется в некоторых пределах, что определяется целым рядом факторов, и прежде всего структурой минералов, наличием замещенных атомов в решетке, степенью дисперсности глинистых минералов, присутствием тонкодисперсного органического вещества и т. д. (табл. 18). В процессе ионного обмена глин участвуют главным образом катионы Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>. Существует ряд методов определения емкости катионного поглощения глин: весовой — по десорбции обменных ка-

Таблица 12. Зависимость суспензии от преобладающего минерала при действии Mg и Mg + KCl

Цвет раствора (осадка) при действии Mg	Вид осадка	Цвет раствора (осадка) при действии Mg + KCl		Предполагаемый минерал
		раствора	осадка	
Зеленый до травяно-ононэгэе	Гелевидный	Слабо-зеленый или не изменяется	Гелевидный	Бейделлит
Синий	Плотный	Зеленый	То же	Бейделлит с примесью гидрослюда
Блеклый, синий или фиолетово-синий	Плотный	Сине-фиолетовый	Плотный	Гидрослюда
Фиолетово-Синий	Плотный Сильно гелевидный	Фиолетовый Голубовато-зеленый, зеленовато-голубой	Плотный Сильно гелевидный	Каолинит Монтмориллонит
Фиолетово-синий	Гелевидный	Голубой или фиолетово-синий	Гелевидный	Ферригаллуазит

Таблица 13. Зависимость цвета от преобладающего минерала при действии Cr и Cr + HCl

Цвет при действии Cr		Цвет при действии Cr + HCl		Предполагаемый минерал
раствора	осадка	раствора	осадка	
Коричнево-желтый	Коричнево-красный до ярко-красного	Бесцветный	Не изменяется	Монтмориллонит
То же Желтый	Коричневый Желтый	То же Светло-желтый	То же Густо-желтый	Бейделлит Каолинит
Бледный терракот	Терракот	Бесцветный	Теплый терракот	Гидрослюда, близкие к слюдам
Почти бесцветный	Желтый	Коричнево-красный	Коричнево-красный	Гидрослюда, близкие к бейделлиту

Т а б л и ц а 14. Зависимость цвета суспензии от преобладающего минерала при действии солянокислого Би

Цвет суспензии при действии Би		Предполагаемый минерал
раствора	осадка	
Бесцветный Грязно-синий, серо-синий Сине-зеленый, голубой Бесцветный	Интенсивно синий Грязно-синий, серо-синий Сине-зеленый, голубой Бесцветный	Монтмориллонит Гидрослюда  Бейделлит  Каолинит

Т а б л и ц а 15. Определение минерального типа глин при действии Mg и Mg + KCl

Наименование сырья	Действие Mg			Действие Mg + KCl			Предполагаемый минерал
	Цвет		Вид осадка	Цвет		Вид осадка	
	раствора	осадка		раствора	осадка		

Т а б л и ц а 16. Определение минерального типа глин при действии Хр и Хр + HCl

Наименование сырья	Цвет при действии Хр		Цвет при действии Хр + HCl		Предполагаемый минерал
	раствора	осадка	раствора	осадка	

Т а б л и ц а 17. Определение минерального типа глин при действии Би

Наименование сырья	Цвет при действии Би		Предполагаемый минерал
	раствора	осадка	

тионов с помощью растворов хлористого бария, соляной кислоты, хлористого алюминия и др.; объемный (ускоренный) — путем титрования глинистых суспензий водно-спиртовым раствором олеата калия; адсорбционный, основанный на адсорбции органического красителя (обыч-

Таблица 18. Величины емкости катионного поглощения различных типов глин

Минеральный тип глины	Емкость катионного поглощения, мг-экв на 100 г глины	Минеральный тип глины	Емкость катионного поглощения, мг экв на 100 г глины
Каолинитовые Монотермитовые Гидрослюдистые	7,16 ... 14,3 15,8 ... 21,6 19,7 ... 21	Бейделлитовые Монтмориллонитовые	26,6 ... 58,3 38,5 ... ... 129,6

но метиленового голубого) поверхностью кристалликов глинистого минерала. Адсорбционный метод менее трудоемкий, требует для своего выполнения около 1 ч времени, так что может считаться тоже ускоренным.

*Подготовка пробы и проведение исследования:*

1. Готовят 0,3%-ный раствор Mg (3 г кристаллического метиленового голубого Mg растворяют в 1 л дистиллированной воды) и выдерживают в течение 3 сут. Ввиду того что Mg чувствителен к действию ультрафиолетовых лучей, рекомендуют держать раствор в темной посуде и темном месте.

2. От предварительно усредненной пробы отбирают 10 г глины, высушивают при температуре 105—110°C, измельчают до полного прохождения через сито с 2500 отв/см<sup>2</sup> (или 4900 отв/см<sup>2</sup>).

3. В три мерные колбы (рис. 8) вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают по 0,3 г подготовленной глины.

4. При помощи пипетки или бюретки в колбы заливают по 50 см<sup>3</sup> 0,3%-ного водного раствора органического красителя Mg.

5. Содержимое колб встряхивают в течение 20 мин на механическом столике и быстро отфильтровывают через плотный фильтр (синюю ленту). Так как часть концентрации Mg теряется на фильтре, первые капли профильтрованного раствора отбрасывают или рабочий раствор Mg (0,3%-ной концентрации) в количестве 50 см<sup>3</sup> профильтровывают через плотный фильтр, чтобы создать равные условия эксперимента.

6. Измерение концентрации раствора Mg после обработки им сорбента (пробы глины) производят на фотоэлектроколориметре ФЭК-М (рис. 9, а). Для облегчения работы на приборе рабочий раствор Mg и фильтраты (т. е. растворы Mg после обработки ими проб глин) пред-

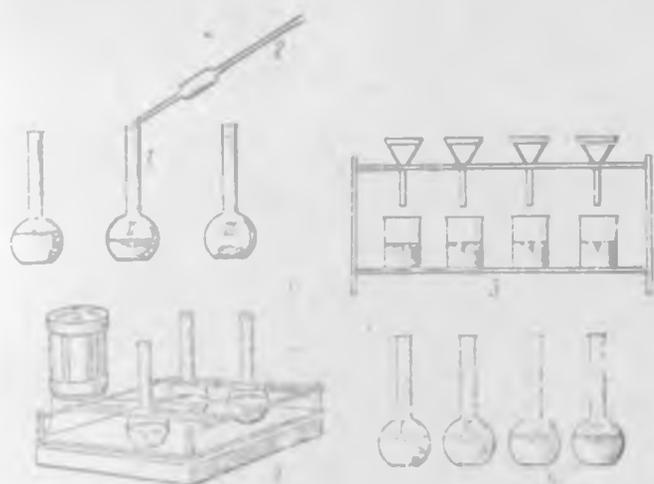


Рис. 8. Аппаратура, используемая при определении емкости катионного поглощения глин адсорбционным методом:

1 — мерные колбы с пробой и раствором Mg; 2 — мерная пипетка на 50 см<sup>3</sup>; 3 — штатив с воронками для фильтрования проб, 4 — рабочий раствор Mg весовой концентрации 0,3%; 5 — механический встряхивающий столик

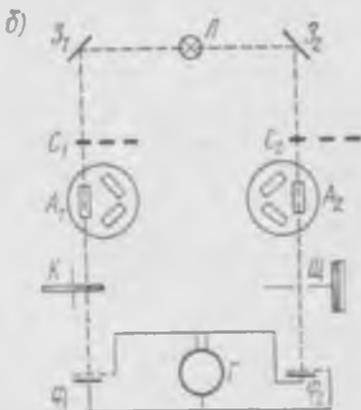
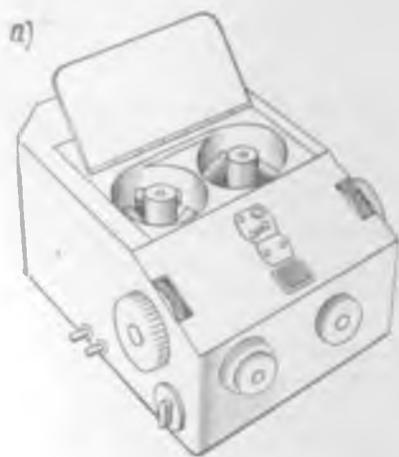


Рис. 9. Фотоэлектроколориметрический прибор ФЭК-М:

а — общий вид; б — электрооптическая схема; Л — источник света; З<sub>1</sub> и З<sub>2</sub> — отражающие зеркала; С<sub>1</sub> и С<sub>2</sub> — светофильтры (для работы рекомендуются монохроматические); А<sub>1</sub> и А<sub>2</sub> — рабочие кюветы длиной 30 мм; К — фотометрический нейтральный клин; Щ — щелевая диафрагма; Ф<sub>1</sub> и Ф<sub>2</sub> — фотоэлементы; Г — гальванометр (нулевой прибор)

варительно разбавляют, для чего пипеткой отбирают 1 см<sup>3</sup> раствора, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и доливают дистиллированной водой до метки (т. е. до 100 см<sup>3</sup>).

7. Подготовленные растворы в колбах с резиновыми или притертыми пробками для выравнивания концентрации рекомендуется тщательно перемешать или выдерживать в течение 10...12 ч в темном помещении.

Фотоэлектроколориметр ФЭК-М предназначен для определения оптических плотностей и светопропускания окрашенных растворов, в данном случае раствора Mg. Фотоэлектроколориметр относится к типу объективных приборов, в основу которых положен принцип уравнивания интенсивности двух световых пучков при помощи переменной световой диафрагмы (рис. 9, б). Световые пучки от лампы Л, отразившись от зеркал З<sub>1</sub> и З<sub>2</sub>, проходят через светофильтры С<sub>1</sub> и С<sub>2</sub>, кюветы с растворами А<sub>1</sub> и А<sub>2</sub> и попадают на фотоэлементы Ф<sub>1</sub> и Ф<sub>2</sub>. Последние включены на гальванометр по дифференциальной схеме, т. е. так, что при равенстве интенсивностей падающих на фотоэлемент световых пучков стрелка гальванометра стоит на нуле. Щелевая диафрагма Щ при вращении связанного с ней барабана меняет свою ширину и тем самым меняет величину светового потока, падающего на правый фотоэлемент Ф<sub>2</sub>. Фотометрический нейтральный клин К служит для ослабления светового потока, падающего на левый фотоэлемент Ф<sub>1</sub>.

*Принцип работы прибора.* В оба световых пучка помещают кюветы с одинаковым по концентрации раствором Mg. Щелевая диафрагма Щ при этом полностью открыта. Барабан установлен на нуле. Вследствие возможных незначительных колебаний длины кювет интенсивности световых пучков, попадающих на фотоэлементы Ф<sub>1</sub> и Ф<sub>2</sub>, будут различны и стрелка нулевого прибора — гальванометра Г отклоняется. Чтобы уравнивать интенсивности световых пучков, в левый пучок вводят фотометрический нейтральный клин К, пользуясь грубой и точной настройкой. Затем в правый пучок помещают кювету с раствором меньшей концентрации — фильтрат (при обработке сорбента раствором Mg в результате адсорбции снижается концентрация последнего). При этом фотометрическое равновесие нарушается, так как увеличивается величина светового потока на правый фотоэлемент Ф<sub>2</sub>. Ослабление светового потока производится уменьшением ширины щелевой диафрагмы Щ. Величину ослабления показывает связанный с ней барабан со значениями ве-

личины светопропускания и оптической плотности исследуемого раствора. В данном случае на приборе снимают разность  $\Delta D$  оптических плотностей первоначального раствора  $D_1$  и раствора после обработки им сорбента  $D_2$  (рис. 9, б).

Работу на ФЭК-М ведут с монохроматическим светофильтром и кюветами длиной 30 мм. Измерения необходимо начинать через 15...20 мин после включения прибора, при этом гальванометр должен быть включен на малую чувствительность. В правый и левый пучки света помещают кюветы с рабочим раствором; барабан при этом установлен на нуль по шкале оптической плотности (щелевая диафрагма при этом открыта максимально).

Вращением клиньев грубой настройки (наружное большое кольцо) и тонкой настройки (внутреннее малое кольцо) устанавливают стрелку гальванометра на нуль. В правый пучок света вводят кювету с фильтратом, стрелка гальванометра при этом отклоняется, уменьшается ширина щели вращения барабана, выравниваются световые пучки и снимаются показания  $\Delta D$  (разности оптических плотностей) на левом барабане.

Расчет емкости (мг-экв на 100 г вещества) катионного поглощения материала производят по формуле

$$E = abd \cdot 100 / (c \cdot 100e), \quad (6)$$

где  $a$  — разность процентных содержаний Мг в растворе до и после обработки сорбента;  $b$  — количество Мг, взятого для анализа,  $b = 50$  мл;  $d$  — процентное содержание красителя,  $d = 0,3\%$ ;  $c$  — навеска исследуемого вещества с учетом гигроскопической воды,  $c = 0,3$  г;  $e$  — эквивалентная масса красителя Мг,  $e = 319,9$ .

Зависимость между величинами  $\Delta D$ , полученными на приборе, и  $E$  дана в табл. 20. Данные расчета записывают по форме табл. 19.

Таблица 19. Определение емкости катионного поглощения

Наименование сырья	Номер колбы	Фотоэлектродетектор ФЭК-М	
		оптическая плотность Мг	$E$ , мг-экв на 100 г глины

По данным табл. 20 построена номограмма (рис. 10), с помощью которой можно определить  $E$ .

Дифференциальный термический анализ (ДТА) относится к точным физическим методам лабораторного

Таблица 20. Зависимость емкости катионного поглощения глины  $E$  от значения  $\Delta D$

$\Delta D$	$E$						
0,020	5,06	0,062	14,18	0,104	23,30	0,147	31,42
0,023	5,72	0,065	14,84	0,107	23,96	0,150	32,10
0,026	6,38	0,068	15,48	0,110	24,59	0,153	32,58
0,029	6,82	0,071	16,13	0,113	25,24	0,156	33,06
0,032	7,67	0,074	16,78	0,116	25,90	0,159	33,54
0,035	8,33	0,077	17,44	0,119	26,55	0,162	34,02
0,038	8,97	0,080	18,08	0,122	27,18	0,165	34,50
0,041	9,62	0,083	18,74	0,125	27,82	0,168	34,98
0,044	10,28	0,086	19,40	0,128	28,45	0,171	35,46
0,047	10,93	0,089	20,04	0,131	29,06	0,174	35,94
0,050	11,57	0,092	20,69	0,134	29,54	0,177	36,42
0,053	12,22	0,095	21,34	0,137	30,02	0,180	36,90
0,056	12,88	0,098	22,00	0,140	30,50	0,183	37,38
0,059	13,52	0,101	22,64	0,143	30,98	0,186	37,86

исследования и позволяет проследить ход физико-химических превращений веществ при изменении их температуры. Он предложен и разработан академиком Н. С. Курнаковым и его школой. Анализ применяется для изучения фазовых превращений минералов, в частности глинообразующих. При помощи кривых дифференциальной автоматической записи, отмечающих температурные интервалы, происходят превращения вещества, сопровождаемые выделением и поглощением тепла. Эндотермические эффекты (соответствуют изломам или пикам, направленным вниз на кривых ДТА) при нагревании веществ обуславливаются: термическим разрушением (диссоциацией) с выделением газообразных продуктов, особенно  $H_2O$  и  $CO_2$ ; то же, с образованием нового вещества (минерала); то же, с плавлением и идущими необратимо полиморфными превращениями. Экзотермические эффекты (соответствующие изломам или пикам, направленным вверх на кривых ДТА) связаны с поглощением газов (обычно окислением), с полиморфными превращениями неустойчивых модификаций и переходом вещества из аморфного или гелеобразного состояния в кристаллическое, с процессами перекристаллизации и т. д.

Простейшей установкой для ДТА является саморегистрирующий пирометр системы Н. С. Курнакова (рис. 11). Два огнеупорных тигля 1 с нетеплопроводной асбестовой прокладкой 2 между ними помещаются в электрическую печь, нагреваемую со скоростью 3...5°C в минуту. В тигли закладывают испытуемый материал и инерт-

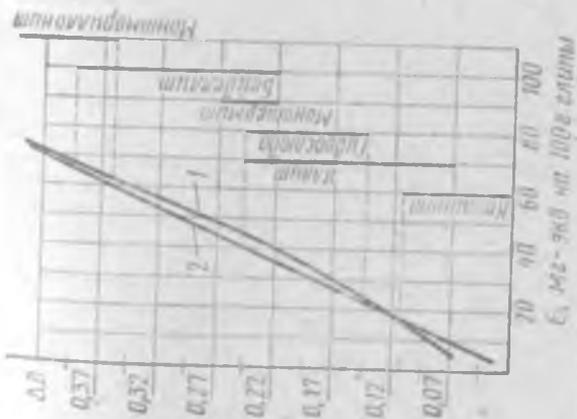


Рис. 10. Номограмма для определения емкости катодного поглощения глин по величине  $\Delta D$ .

1 — экспериментально-расчетная кривая;  
2 — спроектированная по методу математического статистического

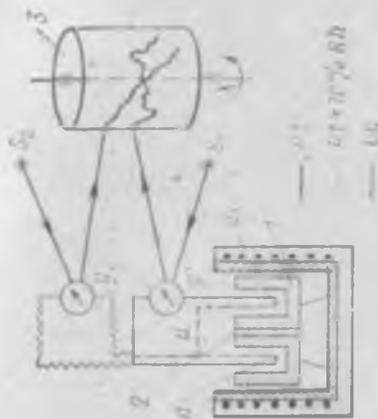


Рис. 11. Схема саморегистрирующего dilatометра Н. С. Курякова.

1 — объективная линза; 2 — асбестовый прокладочный материал; 3 — вращающийся барабан со светочувствительной бумагой;  $a$  и  $b$  — шкала и перо;  $S_1$  и  $S_2$  — зеркальные гальванометры;  $S_1$  и  $S_2$  — источники света.

ный — эталон (обычно корунд  $Al_2O_3$ ), не дающий при нагревании превращений. Спаи двух платино-платинородиевых термопар  $d$  и  $d_1$  погружают в тигли с испытуемым материалом и с эталоном, соединенными друг с другом платинородиевыми проволоками через перемычку  $a$ . Платиновыми проволоками термопары соединены с зеркальным гальванометром. При равенстве температур образца и эталона возникают ЭДС противоположного направления и ток в цепи дифференциальных термопар не образуется. Незначительный термический эффект вызывает разницу температур спаев образца и эталона, показываемую гальванометром  $q$ . Второй зеркальный гальванометр  $q_1$  включен в цепь так, что показывает кривую нагревания испытуемого материала. Автоматическая запись кривых осуществляется с помощью световых лучей, посылаемых источниками света  $S_1$  и  $S_2$ , отбрасываемых зеркалами гальванометров на поверхность светочувствительной бумаги, натянутой на барабан, вращающийся с равномерной скоростью от моторчика Доррена.

Таким образом, в печи находятся одновременно исследуемый образец и эталон, не претерпевающий в заданном участке температур никаких фазовых или полиморфных превращений. В тигли с образцом и эталоном опускают две термопары, одна из которых в соответствии с вышеприведенным описанием и схемой показывает разницу между температурами образца и эталона (дифференциальная), а другая — температуру инертного материала. Если превращения в исследуемом образце отсутствуют, то и тока в дифференциальной термопаре нет. Несмотря на повышение температуры, на светочувствительной бумаге барабана вычерчивается в этом случае горизонтальная линия.

Глины и глинистые материалы содержат гидратную, или конституционную, воду, и температура ее удаления, соответствующая эндотермическому пику на кривой ДТА, а также форма кривой с характерным расположением пиков служат одним из способов определения минералогического типа глин. Например, для ДТА минерала каолинита  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$  характерен эндотермический эффект в области температур  $500...600^\circ C$ , соответствующий удалению гидратной воды, и экзотермический эффект при температурах около  $1000^\circ C$ , связанный с перекристаллизацией метакаолинита  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  в другие соединения. На рис. 12 представлена группа кривых ДТА глинистых минералов, причем первые 6 кривых сверху относятся к минералам каолиновой группы — каолиниту,

диккиту и галлуазиту. Примеси в глинах — железистые, карбонатные — также с большой четкостью фиксируются при ДТА, причем относительная глубина пиков характеризует их количество. Ввиду часто встречающейся засоренности глин различными примесями для объективного суждения о природе глинообразующего минерала принято делать ДТА не только для валовой пробы, но и для выделенной отмучиванием по одному из общепринятых способов глинистой фракции.

Методика ДТА непрерывно совершенствуется. В современных установках по методу термогравиметрии одновременно фиксируются изменение массы, нагревание, термические эффекты. Существуют установки для термического анализа, регистрирующие изменение массы, размеров, электропроводности, вязкости, газовой выделения и т. д.

Методами ДТА и термогравиметрии невозможно разделить налагающиеся друг на друга термические эффекты и установить истинную температуру реакции. В качестве современной установки для измерения температурных и весовых эффектов применяют дериватограф (рис. 13, а). На одном плече коромысла аналитических весов дериватографа жестко укреплен фарфоровая трубка 5, внутри которой находится платино-платинородиевая термопара 4, на спай которой надевают тигель 3 с исследуемым веществом. Рядом расположена другая такая же трубка с дифференциальной термопарой, на спай которой надет тигель с инертным веществом 2. Тигли накрывают кварцевым колпаком, на который устанавливают печь 1 с платиновой нагревательной спиралью. Печь герметически закрывается, что позволяет проводить

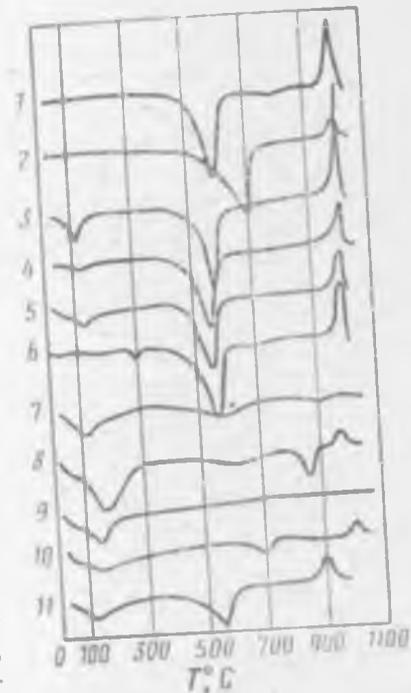


Рис. 12. Кривые ДТА глинистых минералов:  
1 — каолинит; 2 — диккит; 3, 4, 5, 6 — галлуазит; 7 — иллит; 8, 9, 10 — монтмориллонит; 11 — бейделлит

исследования в газовой среде при разрежении. Скорость нагрева печи обычно не более 10 град/мин. На другом плече коромысла подвешена двойная индукционная катушка 10, которая может перемещаться в поле постоянных магнитов. При изменении массы образца коромысло весов поворачивается и катушка изменяет свое поло-

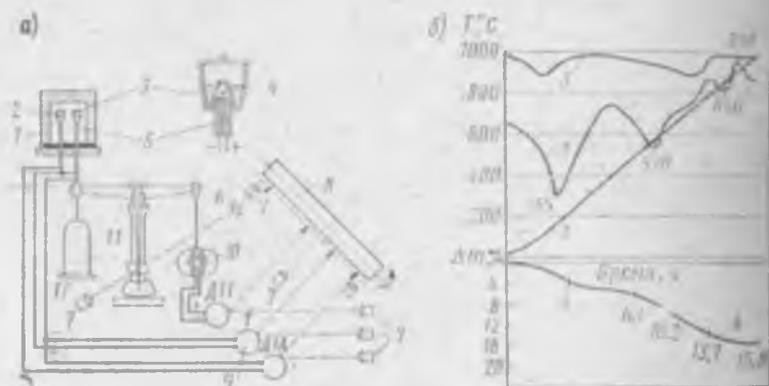


Рис. 13. Дериватограф — установка для дифференциального термического (ДТА) и дифференциального термогравиметрического (ДТГ) анализов:

а — схема; б — дериватограммы: 1 — кривая нагрева (Т); 2 — дифференциально термическая кривая (ДТА); 3 — дифференциально термогравиметрическая кривая (ДТГ); 4 — кривая потери массы (ТГ)

жение. Напряжение, индуцируемое в катушке, пропорционально скорости изменения массы и подводится к клеммам одного из зеркальных гальванометров 9, записывающего термогравиметрическую кривую. На стрелке весов укреплена пластинка со специальной оптической щелью 11, через которую световой луч от осветителя 7 проходит на систему увеличительных линз 6, а затем на фотобумагу в барабане 8. Таким образом, при отклонении стрелки весов записывается кривая изменения массы ( $\Delta m$ ).

При помощи дериватографа получают комплексную термограмму-дериватограмму, содержащую четыре кривых (рис. 13, б), причем кривая 4 представляет собой дифференциальную термогравиметрическую кривую (ДТГ). Незначительное изменение массы, почти не наблюдаемое на термогравиметрических кривых (рис. 13, б), легко обнаруживается по пикам на дифференциальных кривых. Дериватограф является комплексной установкой, и запись его показаний в виде дериватограммы позволяет получить обширную прецизионную информацию.

## ГЛАВА 2

# МИКРОКАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ГЛИН

**Гидрофильность глин.** Гидрофильностью определяют многие физико-химические и технологические свойства глин. О гидрофильности глин судят по отношению к воде и по количеству связанной воды, определяемому различными методами, из которых наиболее показательным является метод теплоты смачивания. Теплота смачивания служит количественной характеристикой перехода свободной воды в связанную. Частицы глинистого минерала (их поверхность) своими активными центрами связывают молекулы воды по водородным связям, как некоторые атомы, заряженные отрицательно, покрываясь при этом мономолекулярным слоем воды и выделяя теплоту, называемую теплотой смачивания. Таким образом, теплота смачивания глин — результат изменения поверхностной энергии твердого тела. Так же как и емкость катионного поглощения, теплота смачивания выше у дисперсных глинистых минералов с большой удельной поверхностью, например у монтмориллонита и бейделлита, и ниже у каолинита и пиррофиллита.

**Калориметрия и ее применение.** Калориметрией называют раздел технической физики, включающий в себя исследования тепловых явлений методами измерений количества теплоты, тепловой мощности и теплоемкости, а также других физических, функционально связанных с ними величин. Калориметрические измерения играют большую роль при проведении исследований в различных областях физики, химии, энергетики, металлургии, промышленности строительных материалов, биологии, катализа и т. д.

Несмотря на то что калориметрия является сложившимся отделом метрологии, развитие новых областей науки и техники выдвигает новые требования к приборам и методикам калориметрических определений. За последние 30 лет наиболее интенсивно начали развиваться методы измерений для стационарных и нестационарных тепловых процессов, так как они чаще всего имеют место в природе и технике. Эти процессы, широко представленные в глиноведении, исследуются при помощи различного типа калориметров с использованием особенностей различных методов измерения количества теплоты.

К общим методам измерения количества теплоты, выделением или поглощением которого сопровождается какой-либо процесс, относятся смещение, ввод тепла и проток. Несмотря на то что рациональной и общепринятой классификации калориметров нет, большое разнообразие их условно сводится к трем типам: I — изотермические, II — адиабатические и III — теплопроводящие. Наиболее рациональным типом, имеющим перспективы для исследования тепловых процессов, отвечающим особенностям сырья и технологии силикатных материалов, в частности глины и керамики, служит теплопроводящий калориметр типа Э. Кальве. Преимуществами этого калориметра являются: высокая чувствительность (около 0,2 мкВт) и надежность, позволяющие применять его для измерений процессов практически неограниченной продолжительности во времени; возможность исполнения по нулевому методу при компенсации тепловым эффектом Пельтье или Джоуля, и в этом случае калориметр будет совершенно изотермичен. Прибор удобен в обращении и позволяет вести непрерывную запись выделяемой и поглощаемой в калориметре теплоты. Наконец, он является одновременно калориметром-интегратором и калориметром-осциллографом, позволяющим записывать как быстро, так и медленно протекающие тепловые процессы.

Прибор был изготовлен в Томском политехническом институте, смонтирован и начал работать в НИСИ с 1969 г. При помощи микрокалориметра можно исследовать все тепловые процессы, вести разнообразные физико-химические исследования и получать информацию о превращениях в системе «твердое тело — жидкость». Ввиду того что в процессе монтажа и методического освоения прибора в НИСИ разработаны специальные оригинальные приспособления, установка названа «микрокалориметр ТПИ-НИСИ».

### § 1. МИКРОКАЛОРИМЕТРИЧЕСКАЯ УСТАНОВКА ТПИ-НИСИ И НЕКОТОРЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КОНСТРУКЦИИ

При определении количества теплоты посредством измерения температуры любым измерительным прибором проявляется термическая инертность. Если температура измеряемой системы меняется, то при увеличении ее показания прибора всегда ниже измеряемой температуры, а при падении — выше. Выравнивание температуры в системе также связано со временем. Самопроиз-

вольный переход теплоты из одного места пространства в другое происходит при условии неравенства температур в различных местах:

$$Q = \lambda(\theta_e - \theta_i)st/(\Delta l). \quad (7)$$

Из уравнения (7) видно, что значение передаваемой теплоты  $Q$  (кДж) зависит от температурного градиента  $(\theta_e - \theta_i)/(\Delta l)$  ( $^{\circ}\text{C}/\text{м}$ ), поперечного сечения  $s$  ( $\text{м}^2$ ) и времени  $t$  (ч), а также от природы вещества, определяемого значением коэффициента теплопроводности  $\lambda$  (кВт/м $\cdot^{\circ}\text{C}$ ). В теплопроводящем микрокалориметре материалы для внутренних оболочек подбирают из металлов с наибольшей величиной  $\lambda$ , а для внешних оболочек, наоборот, с наименьшей. Теплопроводность зависит от температуры преимущественно линейно

$$\lambda_{\theta} = \lambda_0(1 + \alpha\theta), \quad (8)$$

где  $\lambda_0$  — коэффициент теплопроводности, соответствующий температуре  $\theta_0$ ;  $\alpha$  — температурный коэффициент, имеющий для большинства металлов отрицательную величину.

В микрокалориметрической установке ТПИ-НИСИ измерение величины теплоты, выделенной или поглощенной во время термопроцесса, основано на использовании эффектов Зеебека, Пельтье, Томсона и Джоуля.

Система из разнородных проводников представляет собой термопару, а явление возникновения в ней термо-ЭДС ( $E$ ), В, при наличии разности температур  $\theta_2 - \theta_1$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) называется *эффектом Зеебека*. Величина  $x = dE/d\theta$  является термосилой. Лучшими являются те термопары, в которых эта величина больше. Так, для термопары «медь — константан», примененной в калориметре,  $x = 5,2 \cdot 10^{-5}$  В/ $^{\circ}\text{C}$ . Эта термопара пригодна для температурного интервала 190...350 $^{\circ}\text{C}$ , так как при более высокой температуре металлы начинают окисляться.

Если составить цепь из разнородных металлов А и В с источником тока, то в одном спае теплота будет выделяться, а в другом поглощаться. Как известно, это явление называется *эффектом Пельтье*. При перемене направления тока знак эффекта меняется. Тепловой поток  $\Phi$  (Вт), возникающий в каждом спае, пропорционален силе тока  $I$ , т. е.

$$\Phi = p_{\theta} I, \quad (9)$$

где  $p_{\theta}$  — коэффициент эффекта Пельтье для термопары А—В при температуре  $\theta$ , (Дж/с $\cdot\text{A}$ );  $I$  — сила тока, А.

Когда спай  $A-B$  поддерживается при температуре  $\Theta$ , °С,  $p_{\Theta} = \Phi$  при  $I = 1$  А. Знак эффекта Пельтье зависит от направления тока через спай.

Кроме эффекта Пельтье, при прохождении тока в цепи возникает всегда положительный эффект Джоуля-Ленца, мощность которого определяется формулой  $I^2 R$ . Учитывая оба эффекта, тепловой поток

$$\Phi = \pm p_{\Theta} I + I^2 R, \quad (10)$$

где  $R$  — кажущееся сопротивление спая, Ом.

При соответствующем выборе силы тока и его направления можно получить

$$p_{\Theta} I_0 + R I_0^2 = 0, \quad (11)$$

откуда

$$I_0 = -p_{\Theta}/R, \quad (12)$$

где  $I_0$  — сила тока, А, которая в поле, охлаждаемом эффектом Пельтье, производит нулевой тепловой эффект.

Принимая во внимание выражение (10) для случая охлаждения эффектом Пельтье, имеем

$$\Phi = p_{\Theta} I (1 - I/I_0). \quad (13)$$

Таким образом, достаточно подобрать силу тока и его надлежащее направление, которое в спаях, охлаждаемом эффектом Пельтье, производит нулевой тепловой эффект.

**Измерение тепловых потоков при помощи термопар.** Так как проволоки термопар обладают теплопроводностью, определить с высокой точностью температуру системы не удается. На результаты измерения температуры влияют также различные побочные явления, происходящие в калориметре. Учитывая это, Кальве и Прат предложили при расчете количества теплоты отказаться от измерения температуры и перейти к измерению теплового потока, возникающего в калориметрическом сосуде. Для более точного измерения его и быстрого отвода стенкам калориметрической камеры придают форму цилиндра с вертикальной осью и малым диаметром по отношению к высоте. Стенки калориметрической камеры служат внутренней оболочкой. Боковые стенки камеры покрыты металлическими пластинками прямоугольной формы, под которыми расположены спай термопар.

По Кальве, связь между термоэлектродвижущей силой ( $\mathcal{E}$ ) термобатарей, имеющей  $n$  спаев, и общим потоком теплоты  $\Phi$  (Вт) выражается формулой

$$E = \varepsilon \delta \Phi / \lambda, \quad (14)$$

где  $\varepsilon$  — термо-ЭДС на  $1^\circ\text{C}$  одного термоэлемента, В/ $^\circ\text{C}$ ;  $\delta$  — доля теплового потока, проходящего через 1 м открытой контактами части поверхности,  $\text{м}^{-1}$ ;  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности, Вт/ $\text{м}\cdot^\circ\text{C}$ .

Таким образом, термо-ЭДС термобатарей прямо пропорциональна тепловому потоку, исходящему из камеры при любом распределении температур на поверхности камеры или внутри ее. Этот вывод имеет очень большое значение: он позволяет располагать объект исследования в любой части камеры, так как термобатарей суммируют все элементарные тепловые потоки, а запись тока (или термо-ЭДС) регистрирующим прибором соответствует с точностью до постоянного значения теплового потока, исходящего из камеры. Верхняя часть камеры, не покрытая спаями, должна быть термически изолирована посредством пробки и составляет в приборе 3% от боковой поверхности. Если камера закрыта корковой пробкой, то поток теплоты почти целиком пойдет через боковую область, где находятся термодары.

Калориметр установки ТПИ-НИСИ сконструирован по типу Кальве и является теплопроводящим микрокалориметром с автоматической записью теплового процесса. В НИСИ с помощью калориметра исследовались теплота смачивания глин и керамики полярными и неполярными жидкостями, адсорбция минерального сырья, гидрофильность и удельная поверхность.

Установка ТПИ-НИСИ (рис. 14, а) состоит из следующих основных узлов: собственно калориметра 3, термостата 1, фотокомпенсационного усилителя 2, потенциометра ЭПП-09 4 и пульта управления 5. Ниже описывается устройство и назначение основных микрокалориметрических узлов установки ТПИ-НИСИ. Калориметр представляет собой латунный блок 10 (рис. 14, б), в котором симметрично относительно центра высверлены четыре конических гнезда. В гнезда вставлены латунные стаканчики, предназначенные для монтажа термобатарей и крепления серебряных стаканчиков. В каждом стакане собрано по две термобатарей: одна измерительная на 144 спая, другая, предназначенная для компенсации эффекта Пельтье, на 30 спаев. Термодары крепятся в текстолитовых дисках и изолированы от

патрона и стакана полиэтиленовой пленкой. Соответствующие детали двух микрокалориметрических элементов отличаются друг от друга по массе не более чем на  $5 \dots 6 \cdot 10^{-4}$ .

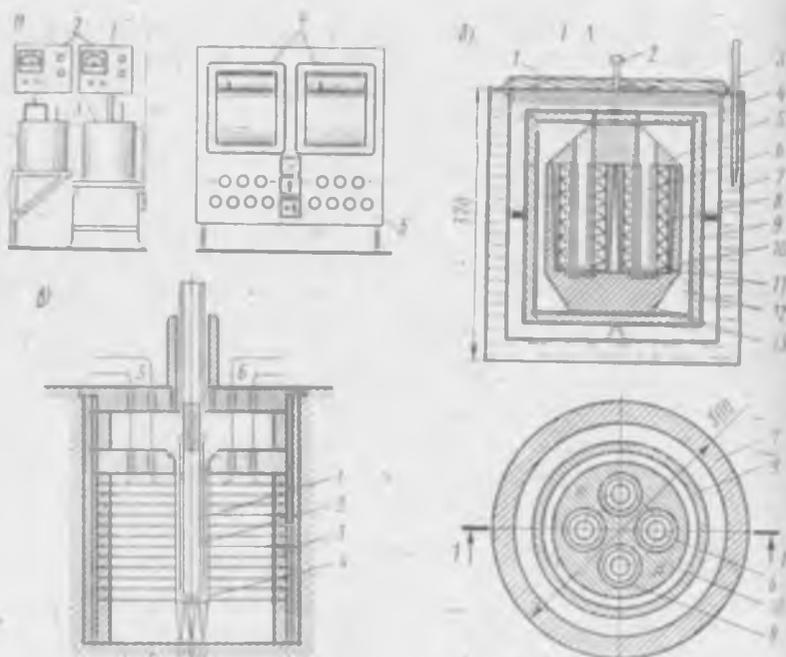


Рис. 14. Микрокалориметрическая установка ТПИ НИСИ

Микрокалориметрический элемент (рис. 14, в) состоит из реакционной цилиндрической камеры 1, где происходит изучаемое тепловое явление, и неподвижного патрона, поверхность которого называется внутренней оболочкой 2. Патрон расположен в металлической плоскости. Стенки ее, называемые внешней оболочкой 3, находятся при постоянной температуре.

Микрокалориметрические элементы, сгруппированные по два дифференциально (рис. 15), помещены в одном общем медном блоке такой формы и размеров, чтобы в каждый момент была обеспечена идентичность в распределении температур сгруппированных элементов, а блок помещен в термостат. Подвижность реакционной камеры позволяет готовить ее для опыта вне калориметра, а затем к началу опыта помещать в неподвижный патрон, в который камера входит с небольшим трением.

Реакционные камеры могут быть изготовлены из оргстекла, фторопласта, нержавеющей стали и дюралю. Для уменьшения термического сопротивления, препятствующего прохождению тепла через цилиндр с малым по сравнению с высотой диаметром и тонкими стенками, внутреннюю и внешнюю оболочки соединяют две термоэлектрические батареи. Одна из термоэлектрических батарей (детекторная из 144 спаев) присоединена к фотокомпенсационному усилителю Ф116/1, а через последний связана с потенциометром ЭПП-09, записывающим тепловой процесс, протекающий в камере. Другая батарея (из 30 спаев) присоединена к аккумулятору через реостат и миллиамперметр. В эту цепь подается ток для компенсации эффектом Пельтье той теплоты, которая выделяется в рабочей камере калориметра. На пульте управления 5 (см. рис. 14, а) расположены регистрирующие приборы и ручки управления работой микрокалориметра. Автоматическая запись процесса тепловыделения осуществляется через два потенциометра ЭПП-09. Для градуировки в пульт управления вмонтированы потенциометр Р-306, два магазина сопротивлений, секундомер, аккумулятор и образцовое сопротивление. Тумблеры и переключатели служат для включения градуировки «калибровки», а также для включения термоэлектрических батарей на «эффект Пельтье». Термостат 1 (см. рис. 14, а) позволяет посредством подогрева воды производить термостатирование калориметрической камеры до 100° С.

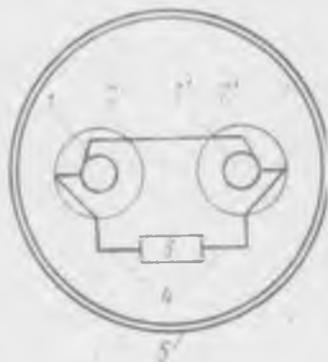


Рис. 15. Схема дифференциального калориметра: 1, 1' — калориметрические камеры; 2, 2' — внешние оболочки (железные); 3 — регистрирующий прибор; 4 — константан; 5 — медный блок

Если исследование ведется при комнатной температуре, то термостат не включают.

Усилитель Ф116/1 служит для усиления величины термо-ЭДС в первом каскаде. Усилитель 2 позволяет работать (см. рис. 14, а) на нескольких пределах чувствительности, так как на нем можно задавать большой диапазон рабочих напряжений (1,5... 750 мкВ). С целью устранения влияния посторонних электрических и магнитных полей этот прибор (рис. 14, а) соединен посредством экранированных проводов с термоэлектрическими батареями через

клеммник. Соединение с потенциометром ЭПП-09 также экранированное.

*Принцип работы микрокалориметра.* Если появление термо-ЭДС отмечают при помощи регистрирующих потенциометров с электронным усилением, следует использовать детекторные термобатареи, заключающие по возможности наибольшее число термоспаев. Это видно из соотношения (7). Поток теплоты  $\Phi$  тем лучше отводится данным количеством проводников термопар, чем больше  $\delta/\lambda$ , а для этого надо увеличить число термопар. Как уже отмечалось, исследуемый тепловой процесс происходит в подвижной реакционной камере, боковые стенки которой обладают весьма малым термическим сопротивлением (толщина стенок около 0,2 мм). Тепловой поток быстро передается к внутренней оболочке калориметрического элемента, т. е. к серебряному патрону, а от него по проводникам термобатарей — к внешней оболочке. Температура серебряного патрона практически однородна, так как серебро обладает хорошей теплопроводностью. Температура внутренней оболочки  $\Theta_1$  называется *средней кажущейся*.

Электродвижущая сила ( $E$ ) детекторной термобатареи

$$E = \varepsilon \sum (\Theta_1 - \Theta_e) = n\varepsilon(\Theta_1 - \Theta_e), \quad (15)$$

где  $\Theta_e$  — температура внешней оболочки, °С;  $n$  — число спаев батарей;  $\varepsilon$  — термо-ЭДС одного элемента при нагревании его на 1°, В/°С.

Полагаем, что тепловой поток

$$\Phi = \kappa_n(\Theta_1 - \Theta_e), \quad (16)$$

где  $\kappa_n$  — коэффициент потерь, являющийся наиболее важной характеристикой прибора, Дж/с·°С; он представляет собой общий поток тепла, теряемого калориметрической камерой при разности температур между внутренней и внешней оболочками, равной 1°.

Из уравнения (15) и (16) имеем

$$E = \kappa_n(\Theta_1 - \Theta_e)\varepsilon\delta/\lambda. \quad (17)$$

При использовании уравнений (15) и (17) получим коэффициент потерь (Дж/с·°С)

$$\kappa_n = n\lambda/\delta. \quad (18)$$

Измерение  $\kappa_n$  производят калибровкой. Зная коэффициент потерь  $\kappa_n$  и число спаев  $n$ , можно определить отношение  $\delta/\lambda$ . В дифференциальном методе два микро-

калориметрических элемента располагают в одинаковых условиях теплообмена с внешней оболочкой. При термостатировании достаточно, чтобы в каждый момент было обеспечено равенство температур в обоих сдвоенных микрокалориметрических элементах, причем сама температура в ходе опыта может измениться.

Термобатарей каждой ячейки калориметра суммируют все термо-ЭДС пар. При этом запись тока или термо-ЭДС соответствует с точностью до постоянной величины тепловому потоку, исходящему из внутренней камеры. С этой целью поверхность камеры равномерно покрыта спаями термопар.

Вторым необходимым условием дифференциального метода является равенство констант времени  $\tau$  сдвоенных калориметрических элементов. Физический смысл константы времени виден из дифференциального уравнения

$$\Theta_e = \Theta_i + \tau d\Theta_i/dt \quad (19)$$

$$\text{и} \quad \tau = c/p, \quad (20)$$

где  $c$  — теплоемкость внутренней оболочки калориметра, Дж/°С.

Константа времени  $\tau$  определяет способность прибора быстро приходить в температурное равновесие, т. е. возможность его использования в качестве осциллографа. ЭДС термобатарей должна зависеть только от тепловых мощностей, выделяемых в реакционных камерах, но не от изменений температуры внешней оболочки. Другими словами, экспериментальный нуль прибора должен оставаться абсолютно постоянным в течение эксперимента. Чтобы два сдвоенных калориметра обладали одной и той же константой времени  $\tau$ , необходимо обеспечить в отдельности равенство как кажущихся теплоемкостей  $c$ , так и их коэффициентов потерь  $\kappa_n$ . Коэффициент потерь определяется конструкцией прибора, а теплоемкость зависит как от содержимого, введенного во внутреннюю оболочку калориметра, так и от массы и материала подвижной камеры.

Рассмотрим теплообмен, относящийся к одному микрокалориметрическому элементу. Тепловая мощность  $\Phi$  (Вт), выделяющаяся в калориметрической камере в момент времени  $t$ , частично теряется в форме потока теплоты, исходящей из камеры, и эта часть равна

$$\Phi_1 = \kappa_n(\Theta_i - \Theta_e) = \kappa_n \Theta, \quad (21)$$

поэтому полагаем, что  $\Theta = \Theta_i - \Theta_e$ .

Другая часть тепла, сохранившаяся в камере, вызывает повышение температуры внутренней оболочки на  $d\Theta$  градусов в течение времени  $dt$ . Если обозначим через  $c$  «кажущуюся» теплоемкость содержимого внутренней оболочки, то эта часть теплового потока (Вт) составит

$$\Phi_2 = cd\Theta/(dt), \quad (22)$$

тогда

$$\Phi = \kappa_n \Theta + cd\Theta/(dt). \quad (23)$$

Последнее равенство известно под названием *уравнения Тиана*. Отклонение регистрирующего прибора  $\Delta$  (мм) в каждый момент времени составит

$$\Delta = g\Theta, \quad (24)$$

где  $g$  — постоянная, зависящая от чувствительности фотокомпенсационного усилителя Ф116/1, мм/°С.

Подставив выражение (24) в уравнение Тиана (23), получим

$$\Phi = \frac{\kappa_n \Delta}{g} + \frac{c}{g} \frac{d\Delta}{dt}. \quad (25)$$

Уравнение (25) справедливо для случая, когда компенсация в микрокалориметрической камере неприменима. В случае частичной компенсации уравнение имеет вид

$$\Phi = \Phi' + \frac{\kappa_n \Delta}{g} + \frac{c}{g} \frac{d\Delta}{dt}, \quad (26)$$

где  $\Phi'$  — мощность, скомпенсированная эффектом Джоуля или Пельтье в рабочей камере, Вт.

Для исследования эндотермических процессов рекомендуется использовать эффект Джоуля, а для экзотермических процессов — эффект Пельтье.

В камере-свидетеле не выделяется тепловой мощности, и она служит для обеспечения постоянства экспериментального нуля при изменении температуры внешней оболочки. Такой метод (нулевой), применяемый в двоянных калориметрах, дает хорошие результаты даже тогда, когда калориметры обнаруживают различие коэффициентов тепловых потерь.

Измерение общего количества теплоты с помощью прибора-интегратора. Из уравнения (26) определяют количество теплоты  $Q_i'$ , Дж, выделившейся в интервале времени между моментами  $t$  и  $t_1$ :

$$Q_i' = \int_t^{t_1} \Phi dt = \int_t^{t_1} \Phi' dt + \frac{\kappa_n}{g} \int_t^{t_1} \Delta dt + \frac{c}{g} \int_t^{t_1} d\Delta, \quad (27)$$

где  $\int_t^{t_1} \Phi' dt$  — скомпенсированная теплота, которую обозначим через  $Q$ .

Если компенсируемая мощность  $\Phi'$  постоянна в течение всего интервала времени от  $t$  до  $t_1$ , то имеем

$$Q = \Phi'(t_1 - t). \quad (28)$$

Изменяя  $\Phi'$  (давая ей значения  $\Phi'_1, \Phi'_2, \Phi'_3, \dots, \Phi'_i$  в течение промежутков времени  $t_1, t_2, t_3, \dots, t_i$ ), получим значение

$$Q = \sum \Phi'_i t_i. \quad (29)$$

В выражении (27) интеграл  $\int_t^{t_1} \Delta dt$  представляет площадь  $A$  между записанной кривой и осью времени от  $t$  до  $t_1$ . Эта площадь равна алгебраической сумме участков, расположенных по обе стороны от оси времени. Площадь считается положительной, когда она соответствует нагреванию, и отрицательной — в случае охлаждения.

Интеграл  $\int_t^{t_1} d\Delta$  из уравнения (27) можно заменить разностью отклонений регистрирующего прибора  $\Delta' - \Delta$  (мм) между моментами  $t$  и  $t_1$ .

Окончательно имеем

$$Q'_i = Q + \frac{\kappa_n}{g} A + \frac{c}{g} (\Delta' - \Delta). \quad (30)$$

Все три члена, входящие в выражение (30), не могут быть определены с одной и той же точностью. Скомпенсированная теплота  $Q$  поддается наиболее точной оценке, отвечающей точности потенциометрических измерений и измерений электрических сопротивлений, а оба последних члена рассматриваются как поправки:  $\kappa_n A/g$  — поправка на площадь и  $c(\Delta' - \Delta)/g$  — поправка на теплоемкость. Второй член  $\kappa_n A/g$  может быть получен в большинстве случаев с наименьшей точностью 1%. В данном случае требуется использовать предварительную калибровку по отклонению, которую легко выполнить с точностью до нескольких тысячных. Затем следует отметить время и измерить площадь  $A$  по записанной кривой. Часто для определения  $Q$  требуется точ-

ность около 1%, и в этом случае нет смысла применять компенсирующие эффекты «антагонисты». Достаточно просто зарегистрировать один изучаемый тепловой процесс, протекающий в рабочей камере калориметра.

Поправку на теплоемкость  $c(\Delta' - \Delta)/g$  очень легко сделать пренебрежимо малой и даже равной нулю, если отклонение регистрирующего прибора в момент  $t_1$  привести к его начальной точке в момент  $t$  таким образом, чтобы  $\Delta' - \Delta = 0$ . Этот поправочный член не зависит от продолжительности опыта, и его значение становится все меньше и меньше по отношению к  $Q$ , когда опыт распространяется на все большие и большие интервалы времени  $t_1 - t$ .

Измерение тепловой мощности с помощью калориметра-осциллографа. В том случае, когда не производится компенсация эффектом Джоуля или Пельтье, кривая, соответствующая выделению теплоты в рабочей камере, с точностью до постоянного фактора изображает разность температур  $\Theta$  между двумя оболочками в функции времени  $t$ . Принимаем

$$\Delta = g\Theta = f(t). \quad (31)$$

Если в течение времени  $t_i$  применять постоянный компенсирующий эффект, то из соответствующей записанной кривой простым перемещением координат можно получить такую кривую, которая была бы записана в течение интервала времени  $t_i$ , если бы компенсации не было. Эта термодинамическая кривая дает представление о тепловой мощности  $\Phi$  (Вт) в зависимости от времени  $t$  и выражается уравнением

$$\Phi = f(t) = \frac{\kappa_n}{g} \Delta + \frac{c}{g} \frac{d\Delta}{dt} = \frac{\kappa_n}{g} \left( \Delta + \frac{cd\Delta}{\kappa_n dt} \right). \quad (32)$$

Из равенства (32) видно, что термокинетическая кривая выводится с точностью до постоянной при добавлении к каждой ординате произведения  $\tau = c/\kappa_n$  на наклон кривой в рассматриваемой точке. Константа времени  $\tau$  легко определяется, и записанные кривые  $(\Delta - t)$  можно превратить в термокинетические кривые  $(\Phi - t)$ .

Для медленно идущих процессов эти поправки малы, и записанная кривая часто сливается с той, которая выражает термокинетическую явления. Для относительно быстро идущих процессов поправки тем меньше, чем меньше константа времени прибора. Расчет наклона кривой в каждой точке может быть проведен при помощи простого приблизительного изображения касательной или,

что предпочтительнее, при помощи приборов-дериватографов.

Таким образом, чем меньше константа времени  $\tau$ , тем больше записанная кривая приближается к действительной термокинетической кривой. Уменьшение константы времени, необходимое для улучшения осциллографических качеств калориметра, соответствует уменьшению чувствительности прибора. Наиболее точно (с точностью 5...7%) можно определить выделившуюся теплоту (Дж/см<sup>2</sup>), умножая площадь под кривой на цену единицы площади  $N$ , т. е.

$$Q_t' = N \int_0^{t_1} \Delta dt. \quad (33)$$

Экспериментальное определение констант микрокалориметра. При использовании микрокалориметра как интегратора или осциллографа необходимо знать основные характеристики  $\Phi'$ ,  $\kappa_n/g$  и  $c/g$ , входящие в основное уравнение (26).

При измерении отношения  $\kappa_n/g$  в рабочую камеру калориметра вводят постоянную тепловую мощность без применения компенсирующего эффекта Пельтье ( $\Phi' = 0$ ). При установившемся тепловом режиме (т. е. когда  $d\Delta/dt = 0$ ) наблюдается постоянное и довольно устойчивое отклонение самопишущего прибора  $\Delta$ . Основное уравнение тогда принимает следующий вид:

$$\Phi = \kappa_n \Delta / g, \quad (34)$$

откуда

$$\kappa_n / g = \Phi / \Delta. \quad (35)$$

Отношение  $\kappa_n/g$  представляет собой тепловую мощность, которую следует вводить для поддержания отклонения самописца или стрелки усилителя Ф116/1, равного одному делению (Вт/мм). Чтобы определить  $\kappa_n/g$ , необходимо записывать величину отклонения в зависимости от времени. Сначала находят линию экспериментального нуля  $OA$  (рис. 16), затем, вводя в рабочую камеру при помощи эффекта Джоуля постоянную тепловую мощность  $\Phi$ , производят запись кривой  $ABC$ , которая стремится стать параллельной оси времени, представляющей одновременно продолжение записи экспериментального нуля. Достигается постоянное отклонение  $\Delta = Aa$ . По истечении определенного времени, когда положение самописца существенно не изменяется,

получаем вторичное значение со стороны избытка  $Ee$ , которое сравнивается с первым значением, полученным со стороны недостатка.

Значение введенной в калориметрическую камеру тепловой мощности  $\Phi$  легко определить по эффекту

Джоуля. Зная  $\Phi$  и  $\Delta$ , определяем  $\kappa_n/g = \Phi/\Delta$ . В микрокалориметре ТПИ-НИСИ величина  $\kappa_n/g$  найдена равной  $5,02 \cdot 10^{-5}$  Вт/мм.

Константу времени  $\tau = c/g$  можно определить при изучении кривой возврата к экспериментальному нулю после выключения тепловой мощности  $\Phi$ , которая подавалась в калориметрическую камеру

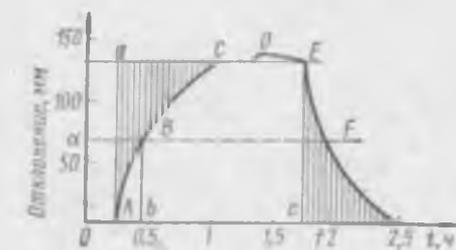


Рис. 16. Графическое изображение отношения  $p/g = \Phi/\Delta$  (калибровка по отклонению):

$OA$  — экспериментальный нуль;  $Ab-ef$  — время полуотклонения,  $Oa-Aa/2$  — предельное полуотклонение

и вызывала постоянное отклонение  $\Delta_0$ . Этот участок кривой имеет вид экспоненты (рис. 16), аналитическое выражение которой можно записать в виде

$$\Delta = \Delta_0 e^{-t/\tau} \text{ или } \ln \Delta/\Delta_0 = -(t/\tau). \quad (36)$$

Время  $T_{1/2}$ , необходимое для того, чтобы стрелка усилителя Ф116/1 или самописца потенциометра достигла полуотклонения  $\Delta = \Delta_0/2$ , входит в уравнение

$$T_{1/2}/\tau = \ln 2 = 0,693; \tau = T_{1/2}/0,693 = ef/0,693, \quad (37)$$

где  $ef$  — время полуотклонения (см. рис. 16).

При тех же условиях экспериментально найденное значение константы времени в нашем случае оказалось равным  $\tau = 304$  с.

Для определения отношения  $c/g$  используют уравнение константы времени  $\tau = c/\kappa_n$ . Разделим числитель и знаменатель правой части уравнения на  $g$ , тогда  $\tau = (c/g)/(\kappa_n/g)$ , откуда

$$c/g = \tau p/g, \quad (38)$$

где  $\tau$  и  $\kappa_n/g$  известны.

При тех же условиях найденное значение  $c/g$  равно  $15,49 \times 10^{-4}$  Дж/мм.

Определение постоянной прибора по эффекту Джоуля. Прежде чем приступить к работе на микрокалори-

метре, необходимо сначала отградуировать калориметр, т. е. определить цену единицы площади, заключенной между осью времени и экспериментальной кривой. Для этого приборы собирают по монтажной схеме и производят градуировку сразу обоих калориметров.

В каждую внутреннюю ячейку микрокалориметра вводят реакционные подвижные камеры и идентичные нагреватели, сопротивления которых определены с высокой точностью. В подвижные камеры должна быть налита дистиллированная вода до уровня, полностью закрывающего введенные сопротивления. Прибор термостатируется до выхода самописца потенциометров на экспериментальный нуль (рис. 17).

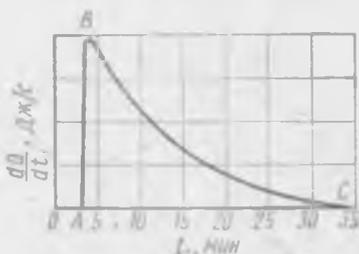


Рис. 17. Градуировочная кривая, записанная по эффекту Джоуля—Ленца:

OA — экспериментальный нуль;  
AB — кривая тепловыделения; BC — кривая рассеивания тепла

Затем через нагреватель одного калориметра пропускают ток в течение времени, определяемого секундомером. Самописцем записывают кривую ABC, площадь под которой будет прямо пропорциональна количеству теплоты  $Q$ , введенной в калориметр (рис. 17).

Силу тока, пропускаемого через нагреватель, определяют с помощью образцовых сопротивлений  $R_1$  и  $R_2$  потенциометром Р-306. Зная силу тока, сопротивление нагревателя, введенного в калориметрическую ячейку, и время пропускания тока, количество теплоты (Дж) определяют по закону Джоуля — Ленца:

$$Q = I^2 R t. \quad (39)$$

После выхода кривой на экспериментальный нуль аналогичным образом тепловой импульс посылается в камеру-свидетель. Площадь  $A$  под кривой ABC определяют различными методами. Наиболее простыми являются способы, основанные на взвешивании кальки и измерении площади планиметром.

Зная  $Q$  и  $A$ , определяют цену единицы площади (Дж/см<sup>2</sup>)

$$N = Q/A. \quad (40)$$

#### Порядок градуировки:

1. Изготавливают два идентичных нагревателя и опре-

Таблица 21. Пример калбровки микрокалориметра для различных напряжений на Ф116/1

Номер камеры	$\epsilon \cdot 10^{-3}$ , А	R, напряже- ние, Ом	t, °C	Q, ед.к.	Масса кальци- на, мг	Площадь кальци- на, см <sup>2</sup>	Q/A, кДж/см <sup>2</sup>	Q/A (среднее), кДж/см <sup>2</sup>
<b>U = 30 мкВ</b>								
2	3,77	465,1	60	39,77 · 10 <sup>-5</sup>	103,55	26,13	1,52 · 10 <sup>-5</sup>	1,53 · 10 <sup>-5</sup>
	3,77	465,1	60	39,77 · 10 <sup>-5</sup>	99,45	25,1	1,58 · 10 <sup>-5</sup>	
	3,63	463,8	60	36,79 · 10 <sup>-5</sup>	128,25	32,37	1,14 · 10 <sup>-5</sup>	
4	3,63	463,8	60	36,79 · 10 <sup>-5</sup>	129,2	32,1	1,15 · 10 <sup>-5</sup>	1,145 · 10 <sup>-5</sup>
<b>U = 15 мкВ</b>								
	3,44	465,1	60	33,14 · 10 <sup>-5</sup>	164,65	41,61	0,79 · 10 <sup>-5</sup>	
	3,31	465,1	60	30,70 · 10 <sup>-5</sup>	149,0	37,6	0,82 · 10 <sup>-5</sup>	0,805 · 10 <sup>-5</sup>
2	3,33	463,8	60	30,71 · 10 <sup>-5</sup>	217,45	54,9	0,56 · 10 <sup>-5</sup>	
4	3,19	463,8	60	28,43 · 10 <sup>-5</sup>	193,0	48,7	0,58 · 10 <sup>-5</sup>	0,57 · 10 <sup>-5</sup>
<b>U = 7,5 мкВ</b>								
	2,65	465,1	60	19,66 · 10 <sup>-5</sup>	185,65	46,85	0,43 · 10 <sup>-5</sup>	0,43 · 10 <sup>-5</sup>
4	2,67	463,8	60	18,44 · 10 <sup>-5</sup>	252,50	63,70	0,29 · 10 <sup>-5</sup>	0,29 · 10 <sup>-5</sup>

деляют с возможной точностью их сопротивления (в нашей установке 465,1; 463,8; 465,1 и 463,8 Ом).

2. Помещают нагреватели в воду камер, и последние вводят в ячейки калориметра.

3. Собирают монтажную схему по специальной инструкции.

4. Включают термостаты.

5. Включают в сеть на 220 В усилитель Ф116/1 и потенциометр ЭПП-09.

6. После термостатирования калориметра, о чем свидетельствует прямая экспериментального нуля, приступают к градуировке.

7. Включают потенциометр Р-306 и гальванометр М195/2.

8. Переключатель рода работы ставят в положение «Калибровка, Т62, Т63». Одновременно подводят напряжение в нагреватели и включают секундомер.

9. По Р-306 измеряют силу тока в нагревателях.

10. Через время  $t$  переключатель рода работы ставят в положение «Выключено».

11. Берут отсчет времени  $t$  по секундомеру.

12. После выхода самописца на линию экспериментального нуля переключатель рода работы ставят в положение «Калибровка, Т61,4» и повторяют пункты 9, 10, 11.

13. В каждую ячейку при калибровке теплоту вводят не менее трех раз.

14. Определяют площадь между осью абсцисс и кривой.

15. Фиксируют в каждом случае количество теплоты, поданной в камеру.

16. Усредняют цену деления самописца из нескольких значений.

В табл. 21 приведены результаты калибровки микрокалориметра при скорости ленты 360 мм/ч для различных рабочих напряжений фотокомпенсационного усилителя.

На рис. 18 представлена линейная зависимость между ценой деления (Дж/см<sup>2</sup>), рабочим напряжением  $U$  (мкВ), задаваемым на усилителе Ф116/1, и скоростью ленты потенциометра.

**Измерение масс изучаемых веществ.** Для исследования силикатных веществ работают с массами порядка 0,1 г. Аналитические весы 1-го класса точности позволяют произвести взвешивание с точностью до 0,00001 г,

что дает относительную ошибку при определении порядка 0,01%.

**Измерение площади под кривой и количества выделенной теплоты.** Кривые, полученные при помощи самописца, дают величину тепловой мощности процесса во времени. Площадь  $A$ , заключенная между кривой и осью времени, соответствует количеству теплоты, выделившейся (поглощенной) за время протекания процесса, поэтому важно как можно точнее определить эту площадь. Измерение площади производят методом взвешивания. Для этого на кальке тщательно обводят контур поверхности, площадь которой надо измерить. Вырезав этот контур, взвешивают кальку и сравнивают найденную массу с массой вырезанного из этой же кальки квадрата площадью в  $100 \text{ см}^2$ . Калька должна быть предварительно высушена до постоянной массы при температуре  $60 \dots 70^\circ \text{C}$ . В сырое

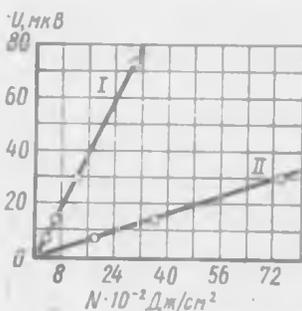


Рис. 18. Зависимость цены деления  $N$  от рабочего напряжения  $U$  на усилителе Ф116/1 и скорости ленты потенциометра:

I — для камер 2, 4 скорость ленты 360 мм/ч; II — для камер 1, 3 скорость ленты 60 мм/ч

время года образец и эталон необходимо выдерживать некоторое время (5..10 мин) в эксикаторе для устранения влияния колебаний гигроскопической влажности.

**Надежность показаний микрокалориметра.** Признаком надежности показаний установки является одинаковость записи прибора, если опыты произведены в аналогичных условиях при одинаковой тепловой мощности, выделяемой в калориметрической камере. Под одинаковыми условиями опыта понимают равенство температур термостата и содержимого камер. Тепловые потери через верхнюю часть камер также должны происходить в одних и тех же условиях. Надежность работы прибора обеспечивается при соблюдении следующих условий:

1. Если тепловая мощность в камере равна нулю, то экспериментальный нуль на графике соответствует прямой линии без отклонений, т. е. параллельной оси времени. В нашей установке дрейф нуля выражается в  $1 \dots 2 \text{ мм}$  за 48 ч, что является лучшим признаком надежности прибора.

2. Для проверки надежности показаний установки после ее калибровки применяют метод растворения монокристаллов  $\text{NaCl}$  и  $\text{KBr}$ , теплота растворения которых

многokратно проверена и имеется в технико-химических справочниках. При учете концентрации этих солей и температурных условий опыта получены данные, совпадающие с данными калибровки по эффекту Джоуля.

3. Недостатком в работе многих калориметров является зависимость показаний регистрирующего прибора от расположения в камере объекта исследования. В калориметре ТПИ-НИСИ форма записи кривой потенциометром ЭПП-09 не зависит от положения объекта исследования внутри камеры. Это является существенным положительным качеством данной установки.

4. Необходимо принимать меры для устранения случайных причин, могущих повлиять на надежность работы прибора. К этим причинам относятся: а) испарение жидкости, содержащейся в калориметрической камере; если камера плохо закрыта, то испарение вызывает охлаждение и смещение экспериментального нуля; с внешней стороны камера должна быть также сухой; б) механическое воздействие на камеру, которое вызывает выделение теплоты; в) плохие электрические контакты; г) влажность, пагубно действующая на термобатареи, изменяет электрическое сопротивление. В установке ТПИ-НИСИ для понижения влажности в калориметре успешно применяют силикагель.

## § 2. МЕТОДИКА

### МИКРОКАЛОРИМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОТЫ СМАЧИВАНИЯ ГЛИН И ПОРОШКОВ

Смачивание есть адсорбция жидкости твердым телом, обусловленная силами электрического притяжения. Теплота смачивания прямо пропорциональна реагирующей поверхности, поэтому с уменьшением размеров частиц дисперсных веществ, например глин, теплота смачивания увеличивается. Глинистые минералы классифицируют по двум основным типам: тип 1:1 и тип 1:2.

В первом типе основной строящий структуру пакет образован сочетанием одной октаэдрической и одной тетраэдрической сеток (каолинит, галлуазит и т. п.). Структурные пакеты минералов каолининовой группы в основном электрически нейтральны. Они располагаются относительно друг друга так, что гидроксиды поверхности одного пакета примыкают к кислородам оснований тетраэдров соседнего пакета и между ними возникают водородные связи (рис. 19). Во втором типе минералов основной структурный пакет образован сочленением двух

тетраэдрических сеток и одной октаэдрической, находящейся между ними. К этому типу относят многочисленные представители монтмориллонитов. Минералы характеризуются также нейтральностью пакетов и чисто межмолекулярным (ван-дер-ваальсовским) взаимодействием друг с другом. Вследствие различия структур глинистых минералов — каолинита и монтмориллонита естественно

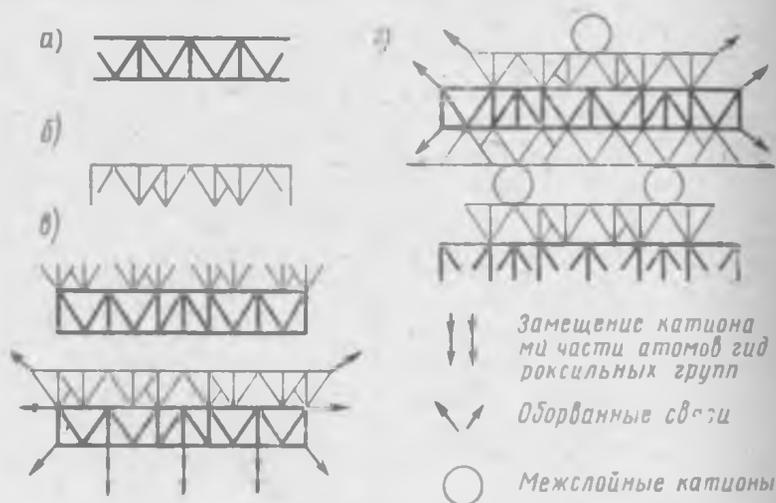


Рис. 19. Модели структурных пакетов глинистых минералов: а — октаэдрический и б — тетраэдрический слой; в — каолинит; г — монтмориллонит

ожидать разницу взаимодействия этих минералов с молекулами ряда веществ и воды. Действительно, у минералов группы каолинита наблюдается слабая способность к гидратации и адсорбции, тогда как монтмориллониты характеризуются высокой адсорбционной способностью. Слабая связь, существующая между структурными элементами (пакетами) монтмориллонитов, легко нарушается при внедрении в межпакетное пространство полярных молекул воды, вызывая значительное расширение структуры. У этих минералов межпакетная вода присутствует даже в воздушно-сухих образцах, например на инфракрасных спектрах.

Смачивание природных сорбентов всегда сопровождается тепловыделением, количественное значение которого зависит от разнообразия активных центров поверхности минералов, их пористости и природы жидкости. Теплотой смачивания  $Q$  принято считать физическую величину, численно равную количеству теплоты,

которая выделяется при полном смачивании единицы массы вещества жидкостью, например водой. Определим теплоту смачивания адсорбентов — глины и порошков на описанном в данной главе микрокалориметре ТПИ-НИСИ.

Методика работы излагается в порядке выполнения операций.

Проверка результатов калибровки калориметра осуществляется по эффекту Джоуля — Ленца. Для этого используют специально выращенные кристаллы  $KBr$  и  $NaCl$ , теплота растворения которых для различных концентраций хорошо проверена, вошла в таблицы справочников и может считаться эталонной. Навески этих кристаллов подбирают так, чтобы при их растворении в 5 мл воды соблюдалась указанная в справочной таблице концентрация, а кривая термокинетики процесса была близка к кривым калибровки установки ТПИ-НИСИ по эффекту Джоуля. Теплота растворения указанных солей, определенная на теплопроводящем калориметре, оказалась близкой к табличным данным (табл. 22).

Таблица 22 Интегральная (справочная) теплота растворения кристаллических солей в воде при 25°C

Соль	Количество соли на 1 кг воды	Молекулярная масса	Выделилось теплоты по табличным данным		Выделилось теплоты по калориметрическим измерениям, кДж/кг	Отклонение от табличных значений, %
			кДж/моль	кДж/кг		
$KBr$	0,01	119,01	20,2	170,1	$172,28 \pm 5,75$	1,28
$NaCl$	0,1	58,448	4,263	72,94	$70,01 \pm 2,11$	3,8

Это свидетельствует о том, что постоянная калориметра ( $N$ ), определенная при градуировке, не изменилась и близка к истинной ее величине, т. е. надежность определения обеспечена.

Описание дополнительных устройств к установке. При исследовании теплоты смачивания на установке ТПИ-НИСИ используется предложенное нами сбрасывающее устройство, устанавливаемое над камерами (рис. 20, а). Это приспособление изготовлено из оргстекла в виде цилиндрического блока, в котором симметрично относительно центра высверлены четыре сквозных

отверстия. В последние поставлены фотозатворы со съёмными втулками из фторопласта. Для устранения распыления взвешенные образцы порошка помещают в цилиндрические стаканчики, которые изготовляют из бу-

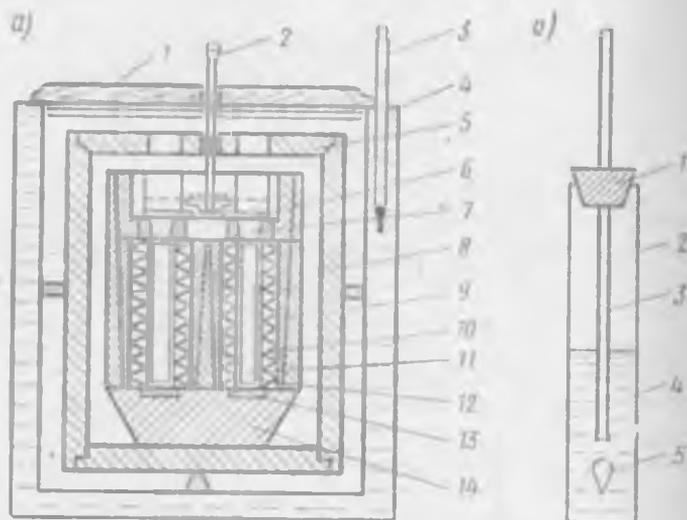


Рис. 20. Микрокалориметр со сбрасывающим устройством и приспособления к нему:

*a* — разрез микрокалориметра: 1 — крышка термостата; 2 — рычаг сбрасывающего устройства; 3 — термометр; 4 — водяная рубашка; 5 — крышка экрана; 6 — сбрасывающее устройство; 7 — направляющие втулки; 8 — экран металлический; 9 — латунный блок; 10 — термобатарея; 11 — реакционная камера; 12 — серебряный патрон; 13 — изоляционная подставка; 14 — коническая латунная подставка; *б* — реакционная камера в рабочем состоянии: 1 — корковая пробка; 2 — стенка камеры; 3 — стержень-рычаг; 4 — вода; 5 — бумажный фильтр-стаканчик.

мажных фильтров без использования клея. Размеры этих стаканчиков соответствуют объему дисперсной массы образцов. Для камеры-свидетеля изготовляют также бумажный стаканчик той же массы, что и с образцом. Реакционные цилиндрические камеры, выполненные из дюралюминия или нержавеющей стали размером  $90 \times 13$  мм, подбирают совершенно одинаковой массы для каждой пары калориметрических ячеек (рис. 20, б). Открывание двух противоположных затворов фотосбрасывающего устройства производится при помощи специального рычага, ручка которого пропущена через крышку калориметра.

**Порядок работы на установке.** Необходимо правильно и всегда одинаково подготавливать образцы глин. Для получения более или менее однородного материала

воздушно-сухие пробы измельчают в агатовой или фарфоровой ступке, просеивают через сито № 009 и просушивают при температуре 105...110°C до постоянной массы для удаления гигроскопической влаги. Охлаждение материала производят в эксикаторе над хлористым кальцием в просушенных фарфоровых тиглях или стеклянных бюксах с притертыми крышками.

**Измерение времени** процесса. При исследовании термокинетики процессов на теплопроводящем микрокалориметре в расчетные формулы при подсчете теплоты фактор времени не входит. Однако точное измерение времени необходимо для определения продолжительности протекания тех или

иных процессов, а также для определения мощности тепловыделения в отдельные промежутки времени. Установка ТПИ-НИСИ позволяет с большой точностью измерять время протекания процессов по скорости движения ленточной диаграммы, так как в термограммах ось времени совпадает с линией экспериментального нуля. Время (с) находят по формуле

$$t = l/v, \quad (41)$$

где  $l$  — длина диаграммы, мм;  $v$  — скорость движения ленточной диаграммы, мм/с.

В наших потенциометрах для исследования медленно протекающих процессов задается скорость ленты 60 мм/ч, а для быстро протекающих — 360 мм/ч. Ленточная диаграмма с кривой термокинетики процесса представлена на рис. 21.

**Проведение анализа.** До подготовки проб к анализу необходимо стабилизировать установку путем ее прогрева, для чего через стабилизатор напряжения усилитель Ф116/1 включают в сеть на 220 В, поставив указатель напряжения на нуль; поворачивают выключатель прибора на «Вкл», при этом на панели прибора должна загореться сигнальная лампочка; затем включают в сеть потенциометр ЭПП-09, выключатель прибора устанавливают в положение «Вкл». В реакционные камеры наливают по 5 мл дистиллированной воды, для устранения испарения поверхность воды покрывают двумя кап-



Рис. 21. Ленточная диаграмма с записью термодинамики процесса:  
 $v$  — скорость движения ленты;  $l$  — длина диаграммы

лямн силиконового или вазелинового масла (камеры можно также закрыть корковой пробкой). Камеры вводят в соответствующие ячейки калориметра так, чтобы масса двух вводимых камер была одинаковой. Над камерой устанавливают сбрасывающее устройство.

Исследуемые глины готовят для проверки на активность. Под этим термином в наших работах имеются в виду пределы, в которых изменяется значение теплоты смачивания. Для этого из эксикатора вынимают бюкс и из него на аналитических весах берут пробу массой около 0,1 г и взвешивают в стаканчике цилиндрической формы, изготовленном из бумажного фильтра. Для камеры-свидетеля изготавливают также бумажный стаканчик строго той же массы, какой был взят для образца. Оба стаканчика помещают в сбрасывающее устройство так, чтобы над рабочей камерой был стаканчик с анализируемым образцом, а над камерой-свидетелем — пустой бумажный стаканчик. Калориметр закрывают теплоизолирующей крышкой, в течение 25...30 мин до окончания процесса термостатирования переводят указатель рукоятки усилителя Ф116/1 на заданное рабочее напряжение и включают лентопротяжный механизм ЭПП-09.

После выхода каретки самописца на экспериментальный нуль поворачивают рычаг сбрасывающего устройства, при этом одновременно в обе парные камеры вводят: в рабочую камеру — стаканчик с исследуемым образцом, а в камеру-свидетель — пустой бумажный стаканчик, который играет роль балласта и служит для тепловой компенсации «тары», в которую помещен образец. Тем же рычагом во вторые парные камеры вводят другие подобные материалы. Этот прием позволяет без распыления вводить тонкодисперсные вещества в калориметрические камеры и изучать адсорбционные процессы в более или менее чистом виде, не применяя поправки.

Если при записи начавшегося термопроцесса отклонение самописца слишком мало или он вышел за пределы измерения прибора, через 1...2 мин после сбрасывания необходимо выключить лентопротяжный механизм потенциометра, открыть крышку термостата, вынуть сбрасывающее устройство и реакционные камеры и повторить все этапы подготовки проб к анализу. При этом навеску глины надо увеличить, если отклонение самописца было слишком мало, или уменьшить, если слишком велико. Нормой навески образца можно считать отклонение самописца, равное примерно  $\frac{1}{3}$  ширины

ленточной диаграммы, т. е. 6...8 см. После того как будет экспериментально установлена «норма» массы образца, можно приступить к анализу глины. В наших опытах в зависимости от активности исследуемого продукта навески брались в пределах 0,04...0,3 г.

При микрокалориметрических исследованиях необходимо придерживаться следующих правил: навески образцов одной и той же глины при параллельных определениях по возможности должны быть близкими; подготовленный для исследования материал вынимается из эксикатора только в момент взвешивания на 50...60 с; вводимые в калориметр реакционные камеры с водой с внешней стороны должны быть абсолютно сухими; при изготовлении бумажных цилиндров нельзя применять клей; для осушения в калориметре постоянно должен находиться силикагель.

**Расчет теплоты смачивания.** Сразу после введения образца глины в реакционную камеру калориметра начинается термопроцесс. Выделяющаяся теплота, пройдя весьма тонкие стенки этой камеры, действует на спай термобатареи, размещенные на внутренней металлической оболочке. Возникшая в цепи термо-ЭДС подается через фотокомпенсационный усилитель Ф116/1 на потенциометр ЭПП-09, который записывает термокинетику процесса.

Отклонение самописца потенциометра в любой момент времени отражает значение возникающей термо-ЭДС, а последняя пропорциональна тепловому потоку, проходящему через хорошо теплопроводящие стенки металлической камеры от ее внутренней оболочки к внешней. Таким образом, форма записываемой кривой является отражением происходящего теплового процесса внутри камеры калориметра в системе «глина — вода».

Как уже отмечалось, если не применяется компенсирующий эффект и требуется точность в определении выделенной теплоты 1%, то в уравнении (27) первым и последним членом можно пренебречь и воспользоваться интегралом:

$$Q = \frac{p}{g} \int_i^{i_2} \Delta dt = N \int_i^{i_2} \Delta dt, \quad (42)$$

где  $N$  — цена единицы площади, Дж/см<sup>2</sup>;  $\int_i^{i_2} \Delta dt$  — площадь под кривой термокинетики процесса, см<sup>2</sup>.

Процесс считается законченным после выхода кривой на экспериментальный нуль, совпадающий с осью времени. Длительность определения составляет 20... 25 мин. Значение выделенной теплоты (Дж) при смачивании  $m$  сорбента определяют по формуле

$$Q = NA, \quad (43)$$

где  $A$  — площадь под кривой тепловыделения, которую находят методом взвешивания или при помощи планиметра,  $\text{см}^2$ .

Теплота смачивания (Дж/г)

$$Q_c = Q/m. \quad (44)$$

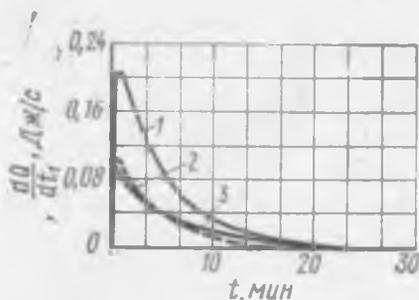


Рис. 22. Кривые термокинетики смачивания глин:

1 — монтмориллонита; 2 — каолиновой глины; 3 — суглинка клещихинского

В данном случае определяют абсолютную величину теплоты смачивания, отнесенную к 1 г. Установка ТПИ-НИСИ позволяет находить и относительные теплоты смачивания, так как термобатареи камер калориметра включены по дифференциальной схеме.

На рис. 22 приведены характерные кривые термокинетики процесса смачивания водой различных глин.

Они отличаются величиной тепловой мощности, которая для высокодисперсного монтмориллонита значительно выше, чем для отощенного кварцевыми примесями лёссовидного клещихинского суглинка.

Таблица 23. Протокол записей калориметрических исследований

Номер опыта	Характеристики материала		Условия смачивания в камере калориметра		Масса, г		Количество теплоты $Q$ , выделенной в камере, кДж	Теплота смачивания $Q_c$ , кДж/кг		Постоянная прибора $K$ , кДж/с <sup>2</sup>
	наименование	состояние	температура, °С	продолжительность, мин	навески $m$	сухой калории $m_0$		отдельного определения	средняя	

Данные экспериментальных определений заносят в протокол исследования по форме табл. 23.

**Результаты калориметрических определений.** Для получения точных и воспроизводимых определений теплоты смачивания глин и порошков необходимо обеспечить возможно более полное удаление адсорбированной (гигроскопической) воды. Для этого образцы должны быть высушены до постоянной массы при 105...110°C, желательно под вакуумом, и немедленно помещены в калориметр, где определение начинается после термостатирования в бюксах с притертыми крышками в течение 30...40 мин (табл. 24).

Таблица 24. Теплота смачивания глин и порошков водой

Наименование материала	Число определений	Теплота смачивания, кДж/кг, для порошка		Среднее отклонение, кДж/кг, для порошка	
		в абсолютно-сухого	воздушно-сухого	абсолютно-сухого	воздушно-сухого
<i>Монтмориллонитовые глины</i>					
Кил крымский	6	66,56	21,04	0,4	1,06
Гумбрин	7	11,76	9,43	0,3	0,4
Бентонит	6	12,89	8,3	0,4	0,43
Нонтронит магнито-горский	5	17,89	8,91	0,4	0,6
<i>Каолинитовые глины</i>					
Каолин еленинский	6	5,86	1,80	0,07	0,06
Обская белая глина	4	6,32	5,75	0,3	0,24
Евсинская белая глина	7	6,29	1,84	0,4	0,07
<i>Суглинки новосибирские</i>					
Клещихинский	3	5,8	2,68	0,1	0,04
Каменский	4	7,24	5,46	0,1	0,02
<i>Непластичные материалы</i>					
Горелая порода	5	3,62	0,84	0,05	0,04
Песок кварцевый	4	0,62	0,54	0,05	0,03
Керамзит	4	1,04	0,67	0,05	0,04

Данные определений теплоты смачивания различных глин, начиная от высокопластичных (монтмориллонитовых) и кончая кремнеземистыми клещихинскими суглин-

ками, вполне увязываются с их минералогическими особенностями и достаточно резко отличаются для отдельных групп. В табл. 24 даны максимальные значения теплоты смачивания для адсорбентов, у которых полностью эвакуирована гигроскопическая влага. Однако в лабораторной практике не всегда возможно применение вакуум-сушки и экспрессных микрокалориметрических определений. Часто после обычной сушки пробы глины и других адсорбентов стоят некоторое время и адсорбируют гигроскопическую влагу. Определение теплоты смачивания водой в этом случае дает значительно более низкие значения, не являющиеся абсолютными, но также более или менее постоянные. Их называют теплотой смачивания воздушно-сухих глины и порошков. Разница между этими значениями велика (в 2...4 раза), и она тем больше, чем выше гидрофильность и природная дисперсность глины и других адсорбентов (табл. 24).

### § 3. МЕТОДИКА МИКРОКАЛОРИМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ФИЛЬНОСТИ

Для сравнительной оценки лиофильных свойств различных твердых тел в 1929 г. П. А. Ребиндер предложил пользоваться отношением теплоты смачивания полярной жидкостью (водой) к теплоте смачивания неполярной жидкостью (толуолом, бензолом, гексаном и т. п.). Это отношение названо коэффициентом фильности  $\beta$ :

$$\beta = Q_v / Q_t, \quad (45)$$

где  $Q_v$  — теплота смачивания сорбента водой, кДж/кг;  
 $Q_t$  — теплота смачивания толуолом, кДж/кг.

Гидрофильные порошки обладают наименьшей поверхностной энергией на границе с водой, поэтому при смачивании они выделяют больше теплоты. Для гидрофобной поверхности  $\beta < 1$ , для гидрофильной  $\beta > 1$ .

Техника определения теплоты смачивания неполярными жидкостями на микрокалориметрической установке ТПИ-НИСИ аналогична определению теплоты смачивания водой. При работе с толуолом и бензолом на калориметре принимают специальные меры: камеры с этими жидкостями из фторопласта, а исследуемые образцы глины и других материалов термостатируются в бюксах с притертými крышками.

Теплота смачивания в полярных и неполярных жидкостях, определенная методом микрокалориметрии, дает возможность получить значение коэффициентафильности, найденное для воздушно-сухих адсорбентов (табл. 25).

Таблица 25. Теплота смачивания и коэффициент гидрофильности воздушно-сухих глин и порошков

Наименование материалов	Теплота смачивания, кДж/кг		Коэффициент гидрофильности $\beta = Q_{\text{в}}/Q_{\text{т}}$
	водой ( $Q_{\text{в}}$ )	толуолом ( $Q_{\text{т}}$ )	
<i>Монтмориллонитовые глины</i>			
Гил крымский	21,04	5,29	3,9
Гумбрин	9,43	2,68	3,6
Нонтронит магнитогорский	8,91	3,57	2,5
<i>Каолиновые глины</i>			
Каолин еленинский	1,80	0,84	2,2
Глина обская белая	5,75	2,39	2,41
Глина свинская белая	1,84	1,38	1,34
<i>Суглинки новосибирские</i>			
Клещихинский	2,68	1,3	2
Каменский	5,46	2,77	1,95
<i>Непластичные материалы</i>			
Горелая порода	0,84	0,63	1,3
Песок кварцевый	0,54	0,46	1,1
Керамзит	0,67	0,54	1,2

#### § 4. МЕТОДИКА И РАСЧЕТНАЯ ФОРМУЛА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПО ТЕПЛОТЕ СМАЧИВАНИЯ НА МИКРОКАЛОРИМЕТРЕ ТПИ-НИСИ

Известно, что полимолекулярной адсорбции и капиллярной конденсации обязательно предшествует мономолекулярная адсорбция, которая сопровождается наибольшим тепловым эффектом и зависит от природы сорбента. Плотность первого адсорбированного слоя является также наибольшей. Структура адсорбированной фазы согласно теории «сжатой пленки» похожа на структуру земной атмосферы. Молекулы адсорбированного вещества в первом слое находятся в соприкосновении с адсорбентом, а начиная со второго слоя — только

с молекулами адсорбированного вещества. Так как силы Ван-дер-Ваальса имеют очень малые сферы действия, то влияние адсорбента во втором слое очень мало. Поэтому структура второго слоя сходна со структурой жидкости.

При адсорбции образование «жидкой» поверхности практически уже завершено после адсорбции первого слоя, так что при образовании следующих слоев свободная поверхностная энергия почти не возрастает, т. е.

$$E_2 = E_3 = E_4 = E_5 = E_6 = E_7 = \dots = E_1, \quad (46)$$

где  $E_2, E_3, \dots, E_1$  — энергия слоев, Дж.

Развитость поверхности адсорбента в значительной мере зависит от размеров пор и их общего объема.

По методу (докт. техн. наук Г. И. Книгиной и соавторов) определения удельной поверхности различных по дисперсности и пористости сорбентов при помощи прецизионного теплопроводящего микрокалориметра, величина удельной поверхности не зависит от величины посадочной площадки адсорбированных молекул и их взаимодействия с поверхностью адсорбента, поэтому этот метод может быть назван *абсолютным*. Сущность метода заключается в определении теплоты смачивания любого дисперсного вещества, частицы которого предварительно уже покрыты пленкой адсорбированных молекул пара жидкости, этой жидкостью. Количество теплоты, выделяющейся при погружении порошка в жидкость, в этом случае не зависит от свойств поверхности адсорбента, а определяется только поверхностной энергией жидкости, покрывающей суммарную поверхность частиц порошка.

Если смачивание полное, то теплота смачивания (Дж/см<sup>2</sup>) единицы поверхности

$$Q_0 = \left( \sigma_{ж} - T \frac{d\sigma_{ж}}{dT} \right), \quad (47)$$

где  $\sigma_{ж}$  — удельная энергия жидкости (дистиллированной воды), Дж/см<sup>2</sup>. Ее значение, как и  $d\sigma_{ж}/dT$ , берут из таблиц. Выражение  $\sigma_{ж} - T(d\sigma_{ж}/dT)$  называется *полной удельной теплотой смачивания поверхности жидкости*. Численное значение зависит от температуры и может быть рассчитано по формуле

$$\sigma_{ж} = \sigma_{0,15} - 0,15(t - 15), \quad (48)$$

где  $\sigma_{0,15} = 73,48 \cdot 10^{-7}$  Дж/см<sup>2</sup> при 16°C.

Предполагая, что плотность жидкости и энергия полимолекулярных слоев одинакова, при расчете не учитывают изменение поверхностного натяжения адсорбированной жидкости по сравнению со свободной. Если исследуемый адсорбент в течение определенного времени выдерживать в состоянии давления насыщенного пара жидкости, все частицы вещества всегда окажутся покрытыми как минимум одним мономолекулярным слоем. Если навеску адсорбента после этого поместить в калориметр для термостатирования на 30 мин при температуре 13...24°C и относительной влажности 40...50%, то десорбции первого слоя не произойдет. Погрузив после термостатирования исследуемый материал в рабочую камеру с жидкостью и найдя количество выделенной теплоты  $Q$ , получим удельную поверхность ( $\text{см}^2/\text{г}$ ) адсорбента

$$a = \kappa Q / (Q_0 m), \quad (49)$$

где  $m$  — масса исследуемого образца;  $\kappa$  — переводной коэффициент.

Тепловыделение  $Q$  (Дж) находим по экзотермической кривой процесса смачивания из выражения (43):

$$Q = NA',$$

где  $N$  — постоянная прибора ( $\text{Дж}/\text{см}^2$ ), найденная при градуировке калориметра;  $A'$  — общая площадь под кривой тепловыделения,  $\text{см}^2$ ;

$$A' = m_1 \cdot 100 / m_2, \quad (50)$$

где  $m_1$  — масса кальки, соответствующая площади под кривой термограммы, г;  $m_2$  — масса 100  $\text{см}^2$  той же кальки, г.

Подставляя выражения (43) и (50) в (49), получим

$$a = \kappa Q / (Q_0 m) = \kappa N m_1 \cdot 100 / (Q_0 m m_2). \quad (51)$$

При учете выражения (47) имеем

$$a = \kappa N m_1 \cdot 100 / \left[ m m_2 \left( \sigma_{ж} - T \frac{d\sigma_{ж}}{dT} \right) \right]. \quad (52)$$

Коэффициент  $\kappa$  определяют выбором системы единиц. Например если удельную поверхность  $a$  выражать в  $\text{м}^2/\text{г}$ , то  $\kappa = 10^{-4}$  и формула (52) примет вид

$$a = 10^{-4} m_1 N \cdot 10^2 / \left[ m m_2 \left( \sigma_{ж} - T \frac{d\sigma_{ж}}{dT} \right) \right].$$

Если калориметр термостатирован при 20°C, то

$$Q_0 = \sigma_x - T \frac{d\sigma_x}{dT} = 116 \cdot 10^{-7} \text{ Дж/см}^2.$$

Зная  $N$  и  $m_2$ , предыдущую формулу упростим и получим рабочую в виде

$$a = \kappa m_1 / m_2, \quad (53)$$

$$\text{где } \kappa = 10^{-4} N \cdot 10^2 / \left[ \left( \sigma_x - T \frac{d\sigma_x}{dT} \right) m_2 \right] = 10^{-4} N \cdot 10^2 / (10^{-7} \times \\ \times 116 m_2) = 10^5 N / (116 m_2).$$

В уравнении (53) изменяющимися параметрами являются масса кальки  $m_1$  и масса образца  $m$ . В уравнение (52) входит множитель  $m_2$  (масса 100 см<sup>2</sup> кальки) как эталон, который также подлежит проверке. Наши опыты показывают, что масса 100 см<sup>2</sup> отечественной кальки изменяется от 0,36 до 0,41 г. Чаше эта масса составляет 0,37... 0,38 г, что дает относительную погрешность массы  $\pm 3\%$ . Для более широкого диапазона эталонных образцов кальки (100 см<sup>2</sup>) ниже приведены значения коэффициента  $\kappa$ , на который делят значения  $Q_c$  или  $a$  в случае изменения массы эталонного образца кальки.

Масса										
100 см <sup>2</sup> ,										
кальки $m_2$ ,										
мг . . . . .	350	360	370	380	390	400	410	420	430	
Коэффици-										
ент $\kappa$ . . .	0,95	0,97	1	1,03	1,05	1,08	1,11	1,14	1,16	

Этот прием устраняет ошибку на массу кальки и даст значительные преимущества перед математическим методом нахождения площади под кривой из-за сложности вычисления неопределенных интегралов.

«Метод кальки» по точности выше метода планиметра, дающего ошибку в нахождении площади не менее чем на 1,5%.

Для определения *удельной поверхности* порошков была использована калориметрическая камера со сбрасывающим устройством, которую применяют для определения теплоты смачивания глин. Процесс смачивания проводят в реакционных камерах из нержавеющей стали и дюрала. Порошки вводят в цилиндриках из фильтровальной бумаги. Покрытие анализируемых образцов адсорбционной пленкой паров воды производят в эксикаторе, на дне которого находится слой воды.

**Проведение эксперимента.** Глины и другие материалы, подлежащие исследованию, просушивают до постоянной массы при температуре 105...110°C. Затем отбирают нужную фракцию для анализа. Навеску глины в пределах 0,03...0,6 г засыпают в открытый бюкс и ставят в эксикатор, на дне которого имеется слой дистиллированной воды. В течение 2...3 ч происходит адсорбция насыщенных водяных паров и частицы глины или других материалов покрываются, как указывалось выше, слоем адсорбционной водяной пленки. Затем навеску пересыпают в бумажный цилиндр, переносят в камеру калориметра и помещают в сбрасывающее устройство над ячейкой, в которой расположена реакционная камера с водой. В камере-свидетеле должна находиться точно такая же навеска воды. Калориметр закрывают теплоизоляционной крышкой, и в течение 30 мин происходит процесс термостатирования. С выходом самописца потенциометра на экспериментальный нуль открывают затворы сбрасывающего устройства и в рабочую камеру вводят анализируемый образец, а в камеру-свидетель — пустой бумажный цилиндр для компенсации «тары» образца. Тотчас начинается процесс смачивания, кинетика которого записывается на ленте-диаграмме потенциометра.

Процесс с наибольшим тепловыделением занимает, как и при определении теплоты смачивания глин, 1...2 мин, процесс рассеяния теплоты до выхода самописца на экспериментальный нуль — 20...25 мин. Крутизна нисходящей экспоненты свидетельствует о том, как быстро заканчивается экзотермический процесс оводнения материала и насколько преобладает процесс отвода теплового потока через стенки камеры калориметра от внутренней его оболочки к внешней.

Так как обе камеры калориметра обладают обратимостью в смысле их роли в тепловом процессе, то теперь можно, не производя нового взвешивания воды и не вынимая реакционных камер из калориметра, камеру-свидетель сделать рабочей камерой и направить экзотермический процесс в другую сторону. Поэтому сразу же по окончании первого опыта в сбрасывающий механизм ставят аналогичные навески и эксперимент повторяют. Так как теперь термостатируется только один материал, теплоемкость которого весьма мала, а температуры навески и внутреннего пространства калориметра почти одинаковы, время повторного термостатирования можно сократить до 12...15 мин. Учитывая, что в калориметре

четыре ячейки, позволяющие осуществить два независимых опыта, на установке за 50...60 мин можно произвести два эксперимента с записью результатов и со всеми расчетами.

После повторного опыта необходимо выключить лентопротяжный механизм потенциометра ЭПП-09, вынуть из ячеек реакционные камеры и начать очередной эксперимент. С целью получения более объективных данных опыты с одним и тем же материалом повторяют 4...6 раз.

**Пример.** Для определения удельной поверхности порошковых материалов необходимо располагать данными прямых и косвенных измерений, которые заносят в протокол исследования по форме табл. 26.

Таблица 26. Протокол записей при микрокалориметрическом определении удельной поверхности

Наименование сырья	Условия смачивания в калориметре		Масса, г		Количество выделенной теплоты Q, Дж	Теплота смачивания Q <sub>0</sub> , кДж/кг	Удельная поверхность a, м <sup>2</sup> /г	Постоянная прибора, Дж/см <sup>2</sup>
	температура, °С	продолжительность, мин	навески м	кальки м				
Глина евсинская	20	30	0,1948	0,028	0,51765	2,657	23,7	7,12 · 10 <sup>-4</sup>

Если определена теплота смачивания порошка по формуле (44), то удельную поверхность легко найти из уравнения (51). Так, для евсинской белой глины удельная поверхность, м<sup>2</sup>/г, будет найдена из соотношения

$$a = \kappa Q / Q_0 = 10^{-4} \cdot 2,657 / (116 \cdot 10^{-7}) = 23,7$$

или

$$a = 10^5 N A' / \left[ m \left( \varepsilon_{\kappa} - T \frac{d\varepsilon_{\kappa}}{dT} \right) \right] =$$

$$= 10^5 \cdot 7,12 \cdot 10^2 \cdot 0,028 / (0,1948 \cdot 116 \cdot 0,3722) = 23,7,$$

где A' — общая площадь под кривой кинетики процесса, A' = 0,028/0,3722 (0,3722 соответствует массе 100 см<sup>2</sup> кальки).

**Упрощенный расчет.** Если камера термостатирована и эксперимент проводится длительно при вполне опре-

деленной температуре, то применяют формулу (53). По отношению  $m_1/m$  (см. с. 70) находят удельную поверхность  $a$ . Численную величину удельной поверхности для одного и того же материала находят 4...5 раз, затем вычисляют ее среднее значение. Воспроизводимость опытов оценена как  $\pm 6\%$ . В табл. 26 представлены средние значения удельной поверхности сорбентов, найденные при помощи калориметра ТПИ-НИСИ в сравнении с данными, полученными по методу БЭТ в институте катализа СО АН СССР.

## § 5. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ МИКРОКАЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Микрокалориметрические характеристики, определенные для трех групп глинистого сырья (см. табл. 24 и 25), увязывают с их минералогическими особенностями.

Наиболее высокой теплотой смачивания водой обладают монтмориллонитовые глины (8,3...21,04 кДж/кг — для воздушно-сухих и 11,76...66,56 кДж/кг — для абсолютно-сухих проб), что связано с их структурой. Поглощающей поверхностью у этой группы минералов являются не только «разорванные» связи и внешние базисные грани, но и внутренняя поверхность межслоевого пространства, где активная часть представлена кислородными базисными сетками всех структурных слоев. Сетки этих слоев удерживаются ван-дер-ваальсовыми силами. В межслоевом пространстве создается емкость, способная в течение процесса адсорбции вмещать молекулы больших размеров. У монтмориллонита вследствие такой подвижности решетки может иметь место и полимолекулярная адсорбция, т. е. образование многослойных комплексов.

Глины каолинитовой группы имеют значительно меньшую теплоту смачивания водой (1,8...5,75 кДж/кг — для воздушно-сухих и 5,86...6,32 кДж/кг — для абсолютно-сухих проб), что также согласуется с их структурными особенностями. Каолинит характеризуется прочным сочленением смежных структурных слоев, что служит препятствием для проникновения воды в межслоевое пространство. Ввиду того что элементарные слои кристаллической структуры каолинита имеют разнородные наружные базисные анионные сетки, соединенные водородными связями, с дисперсной средой (водой) могут взаимодействовать

только наружные базисные грани кристаллов и боковые разорванные связи на их торцевых гранях. Вследствие этого теплота смачивания каолинистых глин водой ниже, чем монтмориллонитовых.

Гидрослюды, входящие в состав всех суглинков новосибирских месторождений, при более высокой, чем у каолинита, дисперсности за счет пылевидного кремнезема (табл. 27), имеют более низкую сорбционную способность. Это объясняется тем, что повышенный потен-

Таблица 27. Удельная поверхность глинистых пород и других порошков

Наименование материалов	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г		Сравнение методов $\pm \frac{a_6 - a_k}{a_6} 100\%$
	по методу БЭТ (a <sub>6</sub> )	по теплоте смачивания (a <sub>к</sub> )	
<i>Монтмориллонитовые глины</i>			
Кил крымский	50	52	-4
Гумбрин	32	35	-9
Нонtronит магнитогорский	52.7	54.9	-4.1
<i>Каолинистые глины</i>			
Каолин еленинский	9,4	9,3	+1
Глина обская белая	27	29	-8
Глина евсинская белая	13,5	13,7	-1,4
<i>Суглинки новосибирские</i>			
Клещихинский	40,86	39,7	+2,8
Каменский	34	33	+3
<i>Непластичные материалы</i>			
Горелая порода	2,3	2,25	+2,2
Песок кварцевый	1,53	1,5	+2

циал поверхности дефектных смежных тетраэдрических сеток компенсируется одним общим для них межслоевым катионом, препятствующим образованию изменяющегося межслоевого пространства. Суглинки являются особой разновидностью глинистого сырья, тепловые характеристики которых близки к каолинистым глинам.

Известно, что величина удельной поверхности сорбентов связана с их дисперсностью и пористой структурой. В глинистых минералах и глинах разграничивают внешнее адсорбционное пространство (внешняя поверх-

ность частиц) и внутреннее (внутренняя поверхность между слоями частиц). Вода адсорбируется как во внешнем, так и во внутреннем пространстве, т. е. в микропорах. Высокая удельная поверхность монтмориллонитов обусловлена, например, дефектами кристаллической структуры, а также вторичной пористой структурой с переходными порами и микропорами. Глины каолининовой группы имеют меньшую внутреннюю поверхность, но в ряде случаев большую дисперсность за счет высокого содержания фракций менее 0,005 мм. В группе суглинков под действием воды происходит сильное диспергирование частиц, что, вероятно, является главной причиной высокой удельной поверхности. Кварцевый песок имеет малопористую, плотную структуру, его удельная поверхность невысокая — до 1,5 м<sup>2</sup>/г. Для горелых пород характерна крупнопористая структура, их удельная поверхность несколько выше — до 2,25 м<sup>2</sup>/г.

#### § 6. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГИДРОФИЛЬНОСТИ ГЛИНИСТЫХ ПОРОД И СВЯЗЬ ЭТОГО ПОКАЗАТЕЛЯ С ДООБЖИГОВЫМИ СВОЙСТВАМИ

Ранее указывалось, что оценка гидрофильности материалов может быть дана по коэффициенту гидрофильности (по П. А. Ребиндеру). На кафедре строительных материалов НИСИ им. В. В. Куйбышева разработан новый микрокалориметрический метод определения гидрофильности глинистых пород.

Теплота смачивания водой есть результат изменения поверхностной энергии глинистой породы, представляющей собой гетерогенную систему, состоящую из различных по дисперсности и минеральному составу компонентов. Сложность взаимодействия отдельных составляющих предопределяет тепловой эффект в системе «твердое — вода». Это взаимодействие проявляется в несовпадении теплоты смачивания глинистых пород и их составляющих.

Метод определения гидрофильности заключается в следующем. Производят разделение глинистой породы на фракции по методу Б. И. Рутковского и определяют содержание в % по массе глинистых ( $M_{гг}$ ), пылеватых ( $M_{пыл}$ ) и песчаных ( $M_{песч}$ ) частиц. Затем производят определение теплоты смачивания водой валовой пробы породы ( $Q_{вал}$ ) и ее минеральных составляющих ( $Q_{гг}$ ,  $Q_{пыл}$ ,  $Q_{песч}$ ).

Таблица 30. Снижение теплоты смачивания водой при длительном хранении проб

Наименование материала	Срок хранения, годы	Теплота смачивания водой, кДж/кг		
		свежей пробы	после хранения	снижение, %
<i>Глины</i>				
Обского месторождения Новосибирской области	10	1,377	0,449	67,3
Подсиневского месторождения Красноярского края	2	2,545	1,646	35,8
Ильменского совхоза Новосибирской области	2	1,772	0,999	47,2
<i>Горелые породы (глиежи)</i>				
Читинского месторождения	5	3,322	1,045	69,1
Новометелкинского месторождения (Восточная Сибирь)	5	4,074	1,583	61,1
<i>Керамзитовый гравий</i>				
Омского завода	4	1,134	0,726	36,8
Новосибирского завода	4	1,696	0,751	55,6

ственные сетки и гроздья. Это явление, установленное электронной микроскопией, подтверждается микрокалориметрическими исследованиями. В табл. 30 приведены результаты повторного определения теплоты смачивания водой после 2—10-летнего хранения.

Снижение теплоты смачивания водой после хранения составляет 36...69%, хотя никаких химических процессов при этом не происходит. Во избежание искажения результатов и связанных с этим ошибок глины и керамические материалы необходимо подвергать микрокалориметрическим исследованиям в свежеприготовленном состоянии.

## ГЛАВА 3

# ИССЛЕДОВАНИЕ ДООБЖИГОВЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ

Способ подготовки и переработки масс для технологических испытаний определяется свойствами глин. Глины средней пластичности и суглинки, хорошо размокающие в воде, поступают на ручную сортировку для отделения каменистых включений, которые в заводских условиях удаляют из сырья на камневыделительных вальцах, затем увлажняют водой до формовочной влажности. Глины высокопластичные, в особенности сланцевые и слюдистого типа, набухающие в воде и вследствие этого трудно размокающие, предварительно высушивают до влажности, при которой возможно их измельчение. Высушивание производят при температуре 70...80°C, после чего глину следует измельчить и просеять без остатка через сито с диаметром отверстий 1...3 мм. Подготовленную таким образом глину замачивают водой до формовочной влажности.

Т а б л и ц а 31. Количество  
и характеристика лабораторных образцов

Форма образца	Назначение образца	Размеры, мм	Масса г	Количество (минимальное)
Плитки	Определение коэффициента чувствительности глин к сушке по методу А. Ф. Чижского	100×100×10	250	3
То же	То же, ускоренным методом	55×55×10	70	3
Восьмерки	Определение связности	Стандартные	200	3
Балочки	То же	135×30×15	150	3
Кубики	»	50×50×50	200	3
Кирпичики	Определение линейной усадки, водопоглощения и средней плотности	67×30×15	75	По 3 на каждую температуру обжига
Кубики	Определение физико-механических свойств и характера черепка после обжига	50×50×50	200	То же
Балочки	То же	135×30×15	150	»

Для исследования технологических свойств необходимо приготовить глиняное тесто нормальной густоты.

По данным табл. 31 подсчитывают общее количество образцов, их массу и определяют с запасом 20...30% количество глиняного теста, которое необходимо приготовить. После формовки образцы маркируют, пишут на них условный шифр сырья, номер рабочей бригады или исполнителя и порядковый номер образца.

### § 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМОВОЧНОЙ ВЛАЖНОСТИ

Под формовочной влажностью или водой затворения понимают количество воды, необходимое для придания керамической массе или глине нормальной рабочей консистенции, при которой глиняное тесто, проявляя пластические и формовочные свойства, сохраняет без деформации приданную форму и при раскатывании не прилипает к рукам и металлу.

Числовое значение показателя влажности различно для каждого вида глинистого сырья и зависит от количества глинистой фракции и природы минерала в глинистом веществе. Так, для затворения монтмориллонитовых глин требуется наибольшее количество воды, для каолиновых — наименьшее и т. д.

**Подготовка пластического теста.** Высушенную и измельченную до величины частиц 1...3 мм глину кладут в емкость (например, в сферическую чашу) и замачивают водой, прибавляя ее постепенно в 2...3 приема при непрерывном перемешивании, пока глина не приобретет нормальную рабочую консистенцию. Перемешивание глины и приготовление теста ведется в лаборатории обычно вручную. Замоченную и перемешанную глину сбивают в брикет и оставляют для вылеживания в полиэтиленовых мешочках или во влажной ткани в течение 24...48 ч. Необходимое количество задельной воды (%) можно подсчитать, зная величину максимальной молекулярной влагоемкости (см. § 3 гл. 3)

$$w_{\phi} = 1,7\varphi_2. \quad (55)$$

Для контроля нормальной формовочной влажности глиняного теста можно пользоваться прибором Вика (ГОСТ 310.3—76) (рис. 23). Образец для контроля нормальной формовочной влажности глиняного теста изготовляют в металлической форме в виде усеченного конуса высотой 40 и верхним диаметром 65 мм. Для работы используют иглы диаметром  $1,1 \pm 0,04$  мм и длиной

50 мм. Нормальная рабочая влажность глиняного теста соответствует опусканию иглы прибора на глубину 4 см в течение 5 мин. Средний результат из трех определений характеризует консистенцию глиняного теста.

Величину формовочной влажности можно определить по общепринятому способу взвешивания. Для этого навеску материала помещают в металлический бюкс, взвешивают и высушивают до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 105 ... 110°С. Высушенную пробу охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Расчет влажности (%) производят по формуле:

$$w_a = (m_1 - m_2)100/m_2, \quad (56)$$

относительной

$$w_o = (m_1 - m_2)100/m_1, \quad (57)$$

где  $m_1$  — масса влажной навески (без массы бюкса), г;  $m_2$  — масса абсолютно сухой навески (без массы бюкса), г.

Результаты определений записывают по форме табл. 32.

Зависимость между абсолютной и относительной влажностью материала выражают формулами:

$$w_a = (w_o \cdot 100)/(100 - w_o); \quad (58)$$

$$w_o = (w_a \cdot 100)/(100 + w_a). \quad (59)$$

Таблица 32. Определение формовочной влажности

Наименование сырья	Номер бюкса	Масса, г				Влажность, %		
		сухого бюкса	бюкса с навеской		навески		абсолютная	относительная
			влаж-ной	сухой	влаж-ной	сухой		

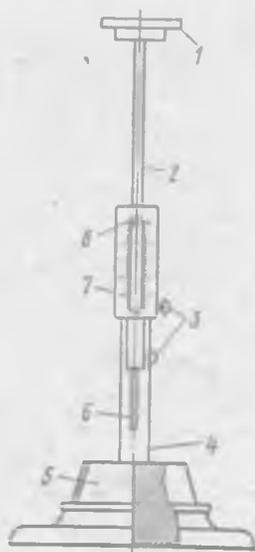


Рис. 23. Прибор Вика определения нормальной формовочной влажности глины:

1 — груз; 2 — стержень; 3 — стопорный винт; 4 — кронштейн; 5 — форма; 6 — игла; 7 — шкала; 8 — стрелка-указатель

Следует отметить, что определение формовочной влажности методом взвешивания занимает много времени и по точности результатов мало превосходит ускоренные методы: спиртовой метод; радиационный метод сушки, где пробе передается большое количество теплоты, излучаемой раскаленной спиралью, инфракрасной лампой; карбидный метод сушки, основанный на быстрой протекающей реакции между карбидом кальция и водой, содержащейся в глиняном тесте, и др.

Спиртовой метод определения влажности длится 10...15 мин, точность эксперимента  $\pm 0,5\%$ . Во взвешенную до постоянной массы плоскодонную формовочную чашку или металлический бюкс помещают 10 г раздробленного глиняного теста, взвешенного с точностью до 0,01 г. Затем пробу заливают 15 см<sup>3</sup> этилового спирта 90...96%-ной концентрации, тщательно перемешивают стеклянной палочкой, зажигают. После сгорания спирта пробу охлаждают и заливают вторично 10 см<sup>3</sup> спирта, снова перемешивают и зажигают. При влажности глиняного теста 20...25% сжигание спирта производят в три приема, два раза глину смачивают спиртом по 15 см<sup>3</sup> и третий раз — 10 см<sup>3</sup>. После сжигания спирта пробу охлаждают и взвешивают с точностью до 0,01 г. Расчет ведут по вышеприведенным формулам (56), (57). Для пород, содержащих большое количество органических примесей, спиртовой метод применять не рекомендуется из-за неточностей, достигающих более 5%.

## § 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАСТИЧНОСТИ ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ

*Пластичностью глины* называют способность глиняного теста под давлением изменять форму (деформироваться) без образования трещин и разрывов и сохранять эту форму после снятия нагрузки. Пластичные свойства глины характеризуются влажностью и изменяются для одной и той же глины в зависимости от количества воды. Переход глины от одной консистенции к другой совершается при определенных значениях влажности, которые получили название пределов пластичности. Влажность (% по массе), при которой глина переходит из пластичного состояния в текучее, называется верхним пределом пластичности, или нижней границей текучести  $\varphi_1$ . Влажность (% по массе), при которой глина переходит из пластичного состояния в хрупкое, называется нижним пределом пластичности, или границей раскатывания  $\varphi_2$ .

Разность между верхним и нижним пределами пла-

стичности является характеристикой пластичности глины и называется числом пластичности.

$$P = \varphi_1 - \varphi_2. \quad (60)$$

В лаборатории определение пластичности глинистого сырья производят двумя методами.



Рис. 24. Аппаратура, используемая для определения пластичности глинистого сырья по методу А. М. Васильева:

1 — опорная плита штатива; 2 — винт; 3 — станина прибора с цилиндрическим стержнем; 4 — диск-площадка; 5 — чашка; 6 — весы; 7 — ступка фарфоровая; 8 — сито; 9 — электрический сушильный шкаф; 10 — шпатель-трезубец; 11 — боксы

**I. Определение верхнего предела пластичности на приборе Васильева и нижнего предела пластичности — по границе раскатывания (ГОСТ 21216.1—81).** Прибор А. М. Васильева состоит из металлического штатива, в котором свободно перемещается стержень с укрепленной на верхнем конце фарфоровой чашкой диаметром 95 мм, массой 58...60 г (рис. 24). Берут 50 г высушенной до воздушно-сухого состояния глины, измельченной в фарфоровой ступке и просеянной через сито с диаметром отверстия 0,5 мм, помещают в чашку, куда при непрерывном перемешивания добавляют дистиллированную воду до образования однородного теста (более жидкого, чем в нормальном рабочем состоянии).

Тесто равномерно распределяют по дну чашки слоем толщиной 10 мм и шпателем-трезубцем разрезают на равные части так, чтобы зазор между ними имел в

Следует отметить, что определение формовочной влажности методом взвешивания занимает много времени и по точности результатов мало превосходит ускоренные методы: спиртовой метод; радиационный метод сушки, где пробе передается большое количество теплоты, излучаемой раскаленной спиралью, инфракрасной лампой; карбидный метод сушки, основанный на быстрой протекающей реакции между карбидом кальция и водой, содержащейся в глиняном тесте, и др.

Спиртовой метод определения влажности длится 10...15 мин, точность эксперимента  $\pm 0,5\%$ . Во взвешенную до постоянной массы плоскодонную формовочную чашку или металлический бюкс помещают 10 г раздробленного глиняного теста, взвешенного с точностью до 0,01 г. Затем пробу заливают 15 см<sup>3</sup> этилового спирта 90...96%-ной концентрации, тщательно перемешивают стеклянной палочкой, зажигают. После сгорания спирта пробу охлаждают и заливают вторично 10 см<sup>3</sup> спирта, снова перемешивают и зажигают. При влажности глиняного теста 20...25% сжигание спирта производят в три приема, два раза глину смачивают спиртом по 15 см<sup>3</sup> и третий раз — 10 см<sup>3</sup>. После сжигания спирта пробу охлаждают и взвешивают с точностью до 0,01 г. Расчет ведут по вышеприведенным формулам (56), (57). Для пород, содержащих большое количество органических примесей, спиртовой метод применять не рекомендуется из-за неточностей, достигающих более 5%.

## § 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАСТИЧНОСТИ ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ

*Пластичностью глины* называют способность глиняного теста под давлением изменять форму (деформироваться) без образования трещин и разрывов и сохранять эту форму после снятия нагрузки. Пластичные свойства глины характеризуются влажностью и изменяются для одной и той же глины в зависимости от количества воды. Переход глины от одной консистенции к другой совершается при определенных значениях влажности, которые получили название пределов пластичности. Влажность (% по массе), при которой глина переходит из пластичного состояния в текучее, называется верхним пределом пластичности, или нижней границей текучести  $\varphi_1$ . Влажность (% по массе), при которой глина переходит из пластичного состояния в хрупкое, называется нижним пределом пластичности, или границей раскатывания  $\varphi_2$ .

Разность между верхним и нижним пределами пла-

стичности является характеристикой пластичности глины и называется числом пластичности.

$$P = \varphi_1 - \varphi_2. \quad (60)$$

В лаборатории определение пластичности глинистого сырья производят двумя методами.



Рис. 24. Аппаратура, используемая для определения пластичности глинистого сырья по методу А. М. Васильева:

1 — опорная плита штатива; 2 — винт; 3 — станина прибора с цилиндрическим стержнем; 4 — диск-площадка; 5 — чашка; 6 — весы; 7 — ступка фарфоровая; 8 — сито; 9 — электрический сушильный шкаф; 10 — шпатель-трезубец; 11 — бюксы

1. Определение верхнего предела пластичности на приборе Васильева и нижнего предела пластичности — по границе раскатывания (ГОСТ 21216.1—81). Прибор А. М. Васильева состоит из металлического штатива, в котором свободно перемещается стержень с укрепленной на верхнем конце фарфоровой чашкой диаметром 95 мм, массой 58..60 г (рис. 24). Берут 50 г высушенной до воздушно-сухого состояния глины, измельченной в фарфоровой ступке и просеянной через сито с диаметром отверстия 0,5 мм, помещают в чашку, куда при непрерывном перемешивании добавляют дистиллированную воду до образования однородного теста (более жидкого, чем в нормальном рабочем состоянии).

Тесто равномерно распределяют по дну чашки слоем толщиной 10 мм и шпателем-трезубцем разрезают на равные части так, чтобы зазор между ними имел в

верхней части ширину 2,5...3 мм, а по дну чашки — 1 мм (рис. 25). Чашку устанавливают на диске, а стержень закрепляют винтом в таком положении, чтобы он находился на расстоянии 75 мм от опорной плиты прибора. После этого стержню с чашкой дают свободно падать и ударяться об опорную плиту. Масса в чашке встряхивается, при этом зазор между двумя ее частями

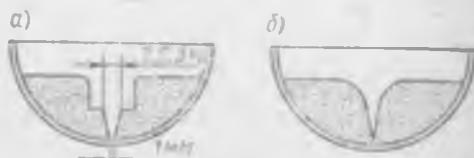


Рис. 25. Характер распределения глиняного теста в чашке при определении верхнего предела пластичности:

а — в первоначальный момент; б — после испытания

уменьшается. Встряхивание производят трижды. Предел текучести считается достигнутым, если обе половины массы после третьего удара на дне чашки соединяются на протяжении 10...15 мм. Если после третьего встряхивания части массы на дне чашки не соединяются, следует добавить воды (0,5...1 см<sup>3</sup>), тщательно перемешать всю смесь и провести повторное определение нижней границы текучести. Если части массы соединяются после первого или второго встряхивания, влажность массы выше предела текучести и к массе следует прибавить 0,5...1 г воздушно-сухой просеянной глины, тщательно перемешать и повторить опыт.

Определение производят до тех пор, пока не будет достигнута требуемая консистенция массы. После этого из чашки отбирают пробу массой около 25 г для определения влажности глины в состоянии верхнего предела пластичности  $\varphi_1$ . Влажность (%) находят стандартным весовым методом:

$$\varphi_1 = (m_1 - m_2) 100 / m_2,$$

где  $m_1$  — масса влажной пробы, г;  $m_2$  — масса пробы, высушенной при температуре 105...110°C, г.

При определении нижнего предела пластичности по границе раскатывания массу, которая осталась после определения верхнего предела пластичности, переносят на плоское стекло или глянцевый лист бумаги и вручную раскатывают в жгуты диаметром около 3 мм. Если при

той толщине жгут сохраняет пластичность, его собирают в комок и вновь раскатывают. Раскатывание ведут с тех пор, пока жгут диаметром около 3 мм начнет делиться поперечными трещинами на кусочки длиной 10 мм. Образовавшиеся при этом комочки глины не менее 10 г) собирают в бюкс для определения влажности (%) в состоянии нижнего предела пластичности  $\varphi_2$ :

$$\varphi_2 = (m_3 - m_4)100/m_4,$$

где  $m_3$  — масса влажной пробы, г;  $m_4$  — масса пробы, высушенной при температуре 105... 110°C, г.

Число пластичности выражается разностью между верхним и нижним пределами [см. формулу (60)].

Все результаты определений записывают по форме табл. 33.

Таблица 33. Определение пластичности глинистого сырья

Имя исследуемого сырья	Номер бюкса	Масса, г				Влажность, %		Число пластичности $P = \varphi_1 - \varphi_2$	
		сухого бюкса	бюкса с навеской		навески		$\varphi_1$		$\varphi_2$
			влаж-ной	сухой	влаж-ной	сухой			

I метод (по ГОСТ 21216.1—81)

--	--	--	--	--	--	--	--	--

II метод (по ГОСТ 5183—77 и акад. А. Ф. Лебедеву)

--	--	--	--	--	--	--	--	--

Расхождение между результатами двух параллельных определений не должно превышать 2% при значении числа пластичности до 25 и 4% — при числе пластичности более 25.

II. Определение верхнего предела пластичности осуществляют при помощи балансирного конуса в соответствии с ГОСТ 5183—77 (рис. 26). Прибор состоит из небольшого металлического конуса с углом 30°, общей высотой 25 мм. Поверхность конуса отшлифована и зеркально отполирована. На расстоянии 10 мм от острия на конусе нанесена (врезана) тонкая круговая метка. Для того чтобы конус погружался строго вертикально, он имеет коромысло с балансирным приспособлением.

Для определения верхнего предела пластичности из испытуемой глины готовят тесто с несколько большей влажностью, чем нормальная формовочная влажность. Тесто накладывают в круглую цилиндрическую форму диаметром 4 см и высотой не менее 2 см. Поверхность массы заглаживают шпателем вровень с краями. После этого форму устанавливают на подставку. Конус, пред-

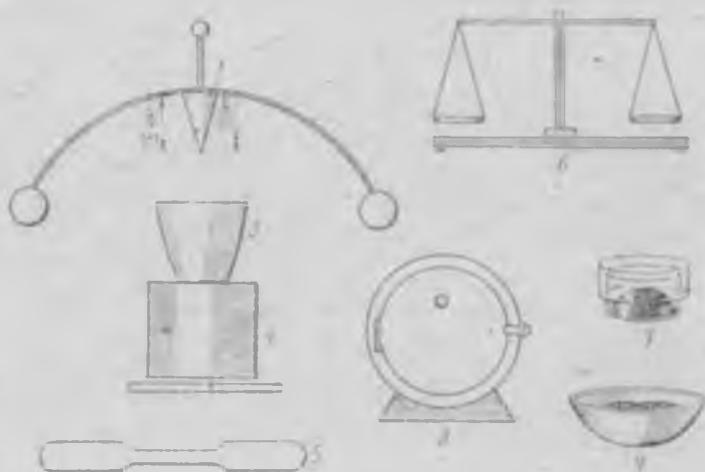


Рис. 26. Аппаратура, используемая при определении верхнего предела пластичности по ГОСТ 5183—77:

1 — конус; 2 — коромысло с балансируемыми шариками; 3 — форма с глиняным тестом; 4 — подставка; 5 — шпатель; 6 — весы; 7 — бюкс с крышкой для навески глиняного теста; 8 — сушильный электрический шкаф; 9 — фарфоровая чашка для замачивания теста

варительно слегка смазанный вазелином, подносят к поверхности теста, и он под влиянием собственной массы погружается в него. Если конус погрузится в течение 5 с на глубину менее 10 мм, что видно по метке, то консистенция глиняного теста не достигла искомой величины. В этом случае к массе добавляют немного воды, тщательно перемешивают и опыт снова повторяют. Когда консистенция массы достигает искомой границы, обычным путем определяют влажность  $\phi_1$  (%), соответствующую пределу текучести данной глины (см. с. 84).

Определение нижнего предела пластичности по значению максимальной молекулярной влагоемкости (метод акад. А. Ф. Лебедева) основано на свойстве связанной воды прочно удерживаться на поверхности частиц даже при давлениях, развиваемых мощной центрифугой. Такая вода называется молекулярной. Максимальная молекулярная влагоемкость отражает свойства связанной

воды, является достаточно постоянной характеристикой глин и не зависит от их агрегированности.

Для определения максимальной молекулярной влагоемкости берут оставшуюся глиняную массу после определения верхнего предела пластичности методом балансирующего конуса. Форма для определения молекулярной влагоемкости представля-

ет собой металлическую пластинку — шаблон толщиной 2 мм с отверстием в центре диаметром 50 мм (рис. 27). Форму укладывают на кусочек ткани (батиста). Отверстие шаблона наполняют глиняной массой, избыток которой, выступающий из отверстия шаблона, удаляют ножом или шпателем.

После этого снимают шаблон, а образец покрывают вторым кусочком ткани и помещают между листами фильтровальной бумаги диаметром 9 см (по 20 листов сверху и снизу). В таком виде образец устанавливают под гидравлический пресс и подвергают сжатию до 6,5...7 МПа. Можно одновременно испытывать несколько образцов, положив между ними металлические прокладки.

Требуемое показание на манометре  $M$  при сжатии

$$M = R_{сж} A_{обр} / A_{пор}, \quad (61)$$

где  $R_{сж}$  — заданное давление, равное 6,5 или 7 МПа;  $A_{обр}$  — площадь образца,  $см^2$  ( $A_{обр} = 19,63 \text{ см}^2$ );  $A_{пор}$  — площадь поршня пресса,  $см^2$ .

Образец на прессе выдерживают под давлением в течение 10 мин. При этом необходимо следить, чтобы давление на манометре пресса в процессе уплотнения оставалось постоянным. По окончании испытания проверяют качество отжатой лепешки. Ломкость (хрупкость) лепешки указывает на завершение процесса водоотдачи. Мягкость лепешки, напротив, говорит о незавершенной водоотдаче. В этом случае испытание повторяют вновь, причем увеличивают длительность пребывания образца под давлением до 30 мин и более, пока не

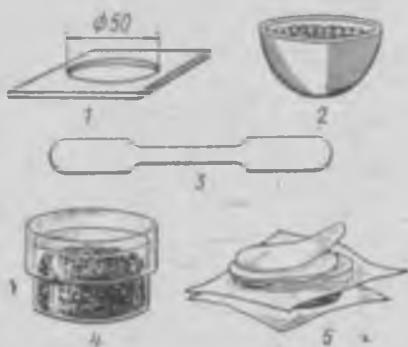


Рис. 27. Аппаратура, используемая при определении максимальной молекулярной влагоемкости глин:

1 — металлическая форма-шаблон; 2 — чашка с глиняной массой; 3 — шпатель; 4 — бокс с крышкой для навески глиняной массы; 5 — набор плотных фильтров (синяя лента)

наступит полная водоотдача. После этого определяют влажность  $\varphi_2$  (%) стандартным методом. Число пластичности вычисляют по формуле (60) и результаты записывают по форме табл. 33. По полученным данным берут значение числа пластичности как среднее из двух определений.

В зависимости от величины числа пластичности глины классифицируют на группы (табл. 34).

Таблица 34. Классификация глин по числу пластичности (ГОСТ 9169—75)

Наименование группы глинистого сырья	Число пластичности	Наименование группы глинистого сырья	Число пластичности
Высокопластичные	Свыше 25	Мало-пластичные Непластичные	Свыше 3 до 7
Среднепластичные	Свыше 15 до 25		Не дают пластичного теста
Умереннопластичные	Свыше 7 до 15		

Таблица 35. Классификация глинистого сырья по максимальной молекулярной влагоемкости

Наименование разновидностей глинистого материала	Максимальная молекулярная влагоемкость, % по массе	Наименование разновидностей глинистого материала	Максимальная молекулярная влагоемкость, % по массе
Легкая супесь	9	Тяжелый суглинок	20... 23
Средняя супесь	10... 11		
Тяжелая супесь	12... 13	Переходный вид от суглинков к глинам (опесчаненная глина)	24
Переходный вид от супесей к суглинкам (суглиносупесь)	14		
Легкий суглинок	15... 16		
Средний суглинок	17... 19	Легкая глина	25... 28
		Средняя глина	29... 30
		Тяжелая глина	31... 33
		Жирная глина	34... 35

Работами А. М. Васильева показана тесная связь максимальной молекулярной влагоемкости с рядом других физических и даже физико-химических свойств глинистых пород. По данным экспериментальных работ А. Ф. Лебедева и С. А. Слуцкой установлена близость максимальной молекулярной влагоемкости и числа пластичности. Это дает возможность во всех сомнительных

случаях осуществлять контроль числа пластичности по величине максимальной молекулярной влагоемкости. Кроме того, по величине максимальной молекулярной влагоемкости в результате ряда экспериментальных работ проведена самостоятельная классификация глинистого сырья (табл. 35).

### § 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВЯЗНОСТИ ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ

Связность глинистого сырья имеет существенное значение для определения прочности сырца, необходимой при садке изделий на печные вагонетки и при транспортировке в печи. Связность оценивается по пределам прочности при сжатии, растяжении и изгибе образцов, отформованных пластическим способом из теста нормальной влажности и высушенных при температуре 105...110°С. Испытанию подвергают по три образца в виде кубиков 50×50×50 мм, стандартных восьмерок и балочек 135×30×15 мм.

Для определения предела прочности при сжатии (МПа) на гидравлическом прессе (рис. 28, а) испытывают кубики:

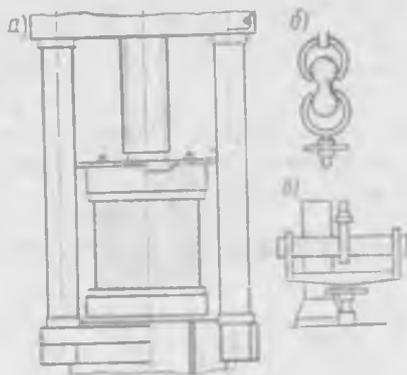


Рис. 28. Узел гидравлического пресса для испытания образцов-кубиков (а) и узел прибора для испытания стандартных восьмерок на растяжение (б) и балок на изгиб (в)

$$R_{сж} = M A_{пор} / (A_{обр} \cdot 10^{-1}), \quad (62)$$

где  $M$  — показания манометра пресса, кгс/см<sup>2</sup>;  $A_{пор}$  — площадь поршня пресса, см<sup>2</sup>;  $A_{обр}$  — площадь образца, см<sup>2</sup>;  $10^{-1}$  — переводной коэффициент в МПа.

Определение предела прочности при растяжении  $R_p$  производят на приборе Михаэлиса (рис. 28, б). Прибор состоит из системы рычагов с соотношением длины плеч 1 : 50. Для определения предела прочности при растяжении у образцов в виде восьмерок стандартных размеров после высушивания замеряют площадь шейки. Предел прочности при растяжении (МПа)

$$R_p = Pa / (A_{ш} \cdot 10^{-6}), \quad (63)$$

где  $P$  — нагрузка, создаваемая дробью с ведром в момент разрушения образца, Н;  $A_{ш}$  — площадь поперечного сечения шейки образца,  $\text{м}^2$ ;  $a$  — соотношение плеч рычагов прибора, равное 50;  $10^{-6}$  — переводной коэффициент в МПа.

Определение предела прочности при изгибе также осуществляют испытанием на приборе Михаэлиса (рис. 28, в). Предел прочности при изгибе (МПа)

$$R_{изг} = 3Pl_a / (2bt^2 \cdot 10^{-6}), \quad (64)$$

где  $a$  — соотношение длины плеч рычагов прибора, равное 50;  $P$  — нагрузка, создаваемая дробью с ведром в момент разрушения образца, Н;  $l$  — расстояние между опорными призмами, м;  $b$  — ширина образца, м;  $t$  — толщина образца, м;  $10^{-6}$  — коэффициент перевода в МПа.

Пределы прочности при сжатии, растяжении и изгибе принимают как среднее арифметическое значение результатов для трех образцов. Результаты записывают по форме табл. 36.

Т а б л и ц а 36. Определение связности глинистого сырья

Наименование сырья	Номер образца	Площадь образца, $\text{см}^2$	Показания манометра, кгс/см <sup>2</sup>	Предел прочности при сжатии, МПа	Нагрузка (вес дроби), Н	Предел прочности при растяжении, МПа	Нагрузка (вес дроби), Н	Предел прочности при изгибе, МПа

#### § 4. ИССЛЕДОВАНИЕ СУШИЛЬНЫХ СВОЙСТВ ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ

Чувствительность глин к сушке определяет способность сырца, отформованного из глины, противостоять без трещин и деформаций внутренним напряжениям, развивающимся в результате удаления усадочной воды. Эта способность численно выражается коэффициентом чувствительности.

В процессе сушки изделия из глины дают усадку. Механизм этого явления — сжатие частичек капиллярными силами. Влага, заполняя поры образца из глиняного теста, образует на границе «изделие — воздух» во-

гнутые мениски. По мере испарения влаги поверхностное натяжение в капиллярах увеличивается и сжимает изделие. Усадка изделия происходит до определенного предела — пока частицы не придут во взаимное соприкосновение, которое сопровождается трением между ними. Когда трение достигает такой величины, которая превосходит силы поверхностного натяжения влаги, дальнейшее уменьшение размеров изделия прекращается, хотя в глине удерживается определенное количество воды (вода пор), условно соответствующее критической влажности материалов. После этого испарение влаги продолжается за счет отступления менисков по капиллярам в глубь материала.

Исследование сушильных свойств глины включает методы определения чувствительности глины к сушке, причем прямых и точных методов этих определений до настоящего времени не разработано. Можно пользоваться методами А. Ф. Чижского, М. С. Белопольского и методом диэлькометрии, разработанным в НИСИ.

**Определение коэффициента чувствительности глин к сушке по методу А. Ф. Чижского.** Из теста нормальной густоты, хорошо перемешанного после вылеживания, формируют три плитки размером  $100 \times 100 \times 10$  мм. Для измерения воздушной усадки на свежесформованные плитки острыми ножками штангенциркуля наносят метки по диагоналям через 100 мм. Узкие грани смазывают машинным маслом для предотвращения появления краевых и срединных трещин в период сушки.

Образцы взвешивают на технических весах с точностью до 0,5 г и укладывают на стекло, смазанное маслом. В процессе сушки на воздухе при  $20^{\circ}\text{C}$  через 3...4 ч плитки взвешивают и штангенциркулем измеряют расстояние между метками с точностью до 0,1 мм. Значение усадки (мм) берут как среднее из двух измерений. Сушка образцов сопровождается изменением линейных размеров — усадкой, происходящей до определенного момента, соответствующей потере воды при усадке. На изменение размеров и объема дальнейшая потеря воды не влияет.

Влажность образца, при которой прекращается усадка, по А. Ф. Чижскому, является критической влажностью. В современной теории сушки под критической влажностью понимают влажность, при которой заканчивается постоянная и начинается падающая скорость сушки. В частном случае критическая влажность может совпасть со скоростью конца усадки, так что вышепри-

веденное определение понятия критической влажности по Чижевскому является допущением, иногда отражающимся на точности определения коэффициента чувствительности. После прекращения усадки, т. е. после перехода образцов через состояние критической влажности образцы досушивают в сушильном шкафу при 110°C до постоянной массы. Затем определяют начальную абсолютную влажность, соответствующую рабочему состоянию теста, и подсчитывают влажность (%) и усадку (мм) для каждого момента измерения в процессе работы. Полученные результаты записывают по форме табл. 37.

Таблица 37. Определение чувствительности глин к сушке по методу А. Ф. Чижевского

Порядок измерения (дата, часы)	Наименование сырья	Номер плитки	Масса плитки, г	Расстояние между метками, мм		Средняя усадка, %	Абсолютная влажность,		Коэффициент чувствительности к сушке $k_c$
				на двух диагоналях	среднее		в каждый момент	критическая	

Вычисление  $k_c$  по методу А. Ф. Чижевского производят двумя способами — графическим и методом математической статистики.

*Графический способ определения критической влажности образца.* Зная массы образцов  $m_1, m_2, m_3, \dots, m_n$ , предварительно определяемые через 3...4 ч, рассчитывают величины абсолютных влажностей (%):

$$w_1 = (m_1 - m_n)100/m_n,$$

где  $w_1$  — влажность свежесформованного образца, равная начальной влажности ( $w_1 = w_n$ ), %;  $w_2, w_3, \dots$  — влажности образцов каждого последующего периода измерения (%).

$$w_2 = (m_2 - m_n)100/m_n \text{ и т. д.,}$$

где  $m_n$  — масса абсолютно сухого образца, г;  $n$  — количество определений (желательно 6...8).

Затем определяют усадку (мм):

$$d_1 = 100 \text{ мм; } \Delta l_1 = 0; d_2 = 98 \text{ мм;}$$

$$\Delta l_2 = 100 - 98 = 2 \text{ мм и т. д.}$$

лицо

$$l_1=0; l_2=(d_1-d_2)100\%/d_1; l_3= \\ = (d_1-d_3)100\%/d_1 \text{ и т.д.,} \quad (65)$$

где  $d_1, d_2, \dots$  — расстояние между метками на образце в каждый измеряемый момент, мм;  $\Delta l_1, \Delta l_2, \dots$  — усадка образца, мм или % от  $l_1, l_2, l_3, \dots$

По полученным данным в системе прямоугольных координат строят график «усадка — влажность» (рис. 29). Графическая зависимость имеет два участка: наклонную кривую, выражающую увеличение усадки с потерей воды, и прямую, параллельную горизонтали, показывающую потерю влаги после прекращения усадки. Пересечение этих линий дает значение критической влажности образца  $w_k$  при которой усадка прекращается.

Рис. 29. Графический способ определения критической влажности глины по методу А. Ф. Чижского



Коэффициент чувствительности вычисляют по формуле

$$k_ч = (w_n - w_k) / w_k, \quad (66)$$

где  $w_n, w_k$  — начальная и критическая абсолютная влажность, %.

Числитель этой формулы представляет объем усадки, так как соответствует количеству воды, потерянного образцом при высыхании до прекращения усадки; знаменатель — критическую влажность, соответствующую количеству воды, потерянного образцом при высыхании после прекращения усадки. Можно сказать, что представляет собой отношение объемной усадки к объему пор. По величине коэффициента чувствительности глины к сушке, определенной по методу А. Ф. Чижского, глинистое сырье делят на три класса:

- |                            |                       |
|----------------------------|-----------------------|
| Малочувствительное . . .   | $k_ч < 1,2$           |
| Среднечувствительное . . . | $k_ч = 1,2 \dots 1,8$ |
| Высокочувствительное . . . | $k_ч > 1,8$           |

Расчет коэффициента чувствительности глины к сушке по методу математической статистики:

$x$	$l_1$	$l_2$	$l_3$	$l_4$	$l_5$	$l_6$
$y$	$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_4$	$w_5$	$w_6$
	$i = 3$			$i = 3$		

где  $x$  — значения усадки (%) в процессе измерений;  $l_1=0$ ;  $l_2=(d_1-d_2)100/d_1$ ;  $l_3=(d_1-d_3)100/d_1$  и т. д.;  $y$  — значения величин влажности (%) в процессе измерений;  $w_1=(m_1-m_n)100/m_n$ ;  $w_2=(m_2-m_n)100/m_n$  и т. д.;  $m_n$  — масса абсолютно сухого образца, г;  $n$  — число членов в группе:

$$\sum_1^6 y = \sum_1^6 xa + mb. \quad (67)$$

Решаем два уравнения:

$$\left. \begin{aligned} \sum_1^3 y_1(w_1 + w_2 + w_3) &= \sum_1^3 x_1(l_1 + l_2 + l_3)a + 3b & +1 \\ \sum_4^6 y_2(w_4 + w_5 + w_6) &= \sum_4^6 x_2(l_4 + l_5 + l_6)a + 3b & -1 \end{aligned} \right\}$$

откуда

$$\begin{aligned} \sum_1^3 y_1 - \sum_4^6 y_2 &= a \left( \sum_1^3 x_1 - \sum_4^6 x_2 \right); \\ a &= - \left( \sum_1^3 y_1 - \sum_4^6 y_2 \right) / \left( \sum_1^3 x_1 - \sum_4^6 x_2 \right). \end{aligned}$$

Подставляя в одно из уравнений значение  $a$ , находим

$$b = \left( \sum_1^3 y_1 - \sum_1^3 x_1 \right) / 3.$$

Определяем значения  $w_n$  и  $w_k$  по уравнению  $y = ax + b$  (при  $x=0$   $y=b=w_n$ ; при  $x=l_6$   $y=al_6 + b=w_k$ ).

По полученным значениям  $w_n$  и  $w_k$  рассчитываем по формуле (66) коэффициент чувствительности к сушке.

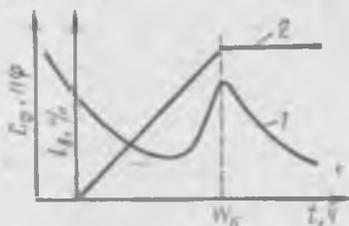
Основными недостатками метода А. Ф. Чижского являются трудоемкость и длительность исполнения (2...3 суток).

Диэлькометрический метод определения критической влажности глиняного теста. Метод А. Ф. Чижского нуж-

дается в модернизации с точки зрения устранения длительных и с течением времени все менее точных измерений размеров и массы сохнувших образцов-плиток. В проблемной лаборатории строительных материалов НИСИ им. В. В. Куйбышева авторами в содружестве с

Рис 30. Изменение электрической емкости образца из глиняного теста в процессе сушки:

1 — кривая изменения электрической емкости; 2 — кривая изменения воздушной усадки



Новосибирским институтом связи разработан и проверен метод определения критической влажности путем диэлькометрических измерений. В основе диэлькометрического метода лежит особенность поляризации керамического сырья, приводящая к резкому увеличению электрической емкости датчика с образцом (рис. 30) в момент достижения критической влажности  $W_k$ .

Физическая природа этого явления заключается в следующем. В начале опыта, когда глиняное тесто является пластичным, жидкая фаза в нем имеет вид непрерывающейся матрицы (рис. 31).

При этом фактическая емкость (пФ) выражается формулой

$$C_{\Phi} = \bar{\epsilon} A / (4\pi d), \quad (68)$$

где  $\bar{\epsilon}$  — комплексная диэлектрическая проницаемость глиняного теста

$$\bar{\epsilon} = \epsilon' - j\epsilon'', \quad (69)$$

$\epsilon'$  — вещественная часть диэлектрической проницаемости;  $\epsilon''$  — мнимая часть диэлектрической проницаемости;  $j$  — коэффициент при мнимой единице;  $A$  — эффективная площадь электрода,  $m^2$ ;  $d$  — расстояние между электродами,  $m$ .

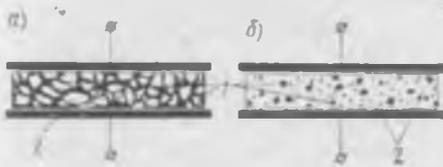


Рис. 31. Схема распределения жидкой фазы в керамическом образце:

а — в свежесформованном; б — в момент критической влажности; 1 — жидкая фаза (вода); 2 — твердая фаза (глина)

Вещественная часть глиняного теста определяется диэлектрическими свойствами глины с  $\epsilon'_{\text{гл}} = 132,75$  пФ/м и воды с  $\epsilon'_{\text{в}} = 716,85$  пФ/м и зависит главным образом от их объемного соотношения.

В процессе сушки происходит уменьшение объемной доли воды и тем самым уменьшение вещественной части  $\epsilon'$  комплексной диэлектрической проницаемости. Одновременно происходит увеличение электрического сопротивления в образце, благодаря чему уменьшается и мнимая часть  $\epsilon''$  диэлектрической проницаемости. Значение емкости при этом монотонно убывает. Это продолжается до тех пор, пока не начинают происходить качественные изменения в жидкой фазе, сопровождающиеся увеличением ее дисперсности в момент критической влажности, т. е. в момент, когда влага заполняет поры в образце. В общей системе вода перестает быть матричной фазой, ее сплошность прерывается, и она превращается в дисперсную фазу.

Поэтому в процессе измерения емкости при наложении поля происходит поляризация уже отдельных капелек воды, причем каждая из них начинает вести себя как самостоятельная дипольная молекула с гигантским дипольным моментом, что резко увеличивает диэлектрическую проницаемость, чем можно было ожидать по правилу аддитивности. Явление это детально исследовал советский физик Я. И. Френкель. Можно привести такой пример: кожа человека, состоящая из непроводящей оболочки клеток и проводящей жидкой фазы, в тонкодисперсном состоянии имеет комплексную диэлектрическую проницаемость  $\bar{\epsilon} = 106200 \dots 132750$ , хотя наибольшее значение вещественной части  $\epsilon'$  у одной из составляющих, т. е. у воды  $\epsilon'_{\text{в}} = 716,85$  пФ/м. Аналогичное явление имеет место и в данном случае. Диспергация воды в глиняном образце в процессе сушки в момент  $\omega_k$  приводит к появлению в нем эффекта Френкеля. В дальнейшем в процессе сушки уменьшается количество дисперсной фазы и соответственно величина электрической емкости постепенно убывает.

Для экспериментального определения критической влажности глиняного теста экспрессным диэлькометрическим методом сконструирована, изготовлена и проверена специальная установка, получившая наименование диэлькометра системы НИСИ (рис. 32).

Методика работы на диэлькометре. Из глиняного теста формовочной влажности изготавливают образец — диск диаметром 50 мм и толщиной 4 мм. Параллельно

отбирают пробу для определения формовочной влажности по формуле (56). Образец помещают между электродами емкостного датчика (рис. 33, а, б). Для обеспечения равномерной сушки глиняного образца электроды имеют перфорированную поверхность. Сушку образца ведут в сушильном шкафу при 40° С. Время испытания в зависимости от типа глин составляет 1,5... 4 ч. Установка для диэлькометрического и термовесового исследова-

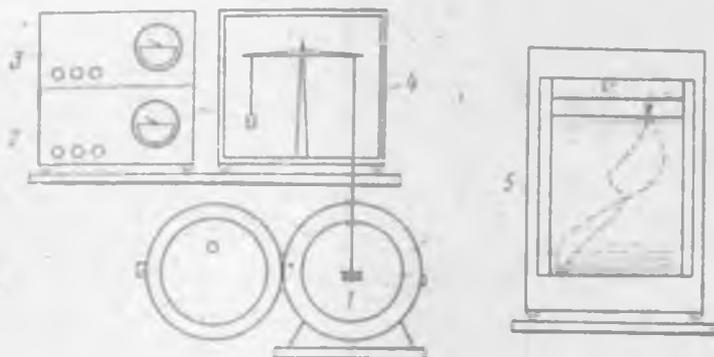


Рис. 32. Установка НИСИ для диэлькометрического и термовесового исследования глин в процессе сушки:

- 1 — сушильный шкаф с установленным в нем емкостным датчиком;
- 2 — электронный блок измерения электрической емкости датчика;
- 3 — электронный блок измерения массы емкостного датчика;
- 4 — весы с индуктивным датчиком массы; 5 — самопишущий милливольтметр

дования процесса сушки глиняного образца позволяет вести автоматическую запись изменения массы образца до 2 г (от первоначального значения) и относительного изменения его электрической емкости. Обе кривые записывают на одну ленту. Блок-схема диэлькометра НИСИ показана на рис. 34.

*Принцип действия блока I.* Основу электронного блока составляет индуктивный мост, работающий в неравновесном режиме. Мост питается переменным током частотой 50 Гц. Разбаланс мостовой схемы происходит в результате изменения индуктивного сопротивления катушки датчика, включенной в одно из плеч мостовой схемы электронного блока I. Сердечник того же индуктивного датчика механически связан с основным коромыслом весов и поэтому перемещается в момент нарушения равновесия весов, вызывая изменение индуктивности катушки. Последнее приводит к разбалансу мостовой схемы, отчего указатель микроамперметра пере-

мещается по шкале. Таким образом, каждому изменению массы образца соответствует определенный ток разбаланса, регистрируемый на шкале микроамперметра блока I и на ленте самопишущего потенциометра.

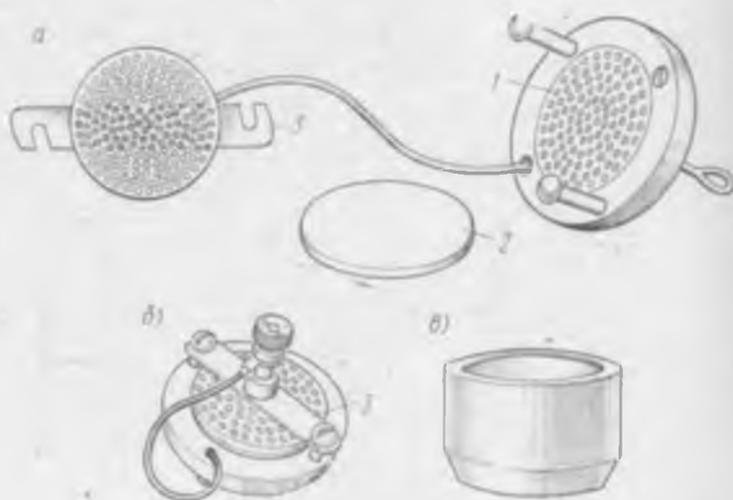


Рис. 33. Конструкция емкостного датчика:

*a* — датчик в разобранном виде; *б* — датчик в собранном виде; *в* — форма для изготовления образцов; 1 — электроды; 2 — образец; 3 — зажимная пружина

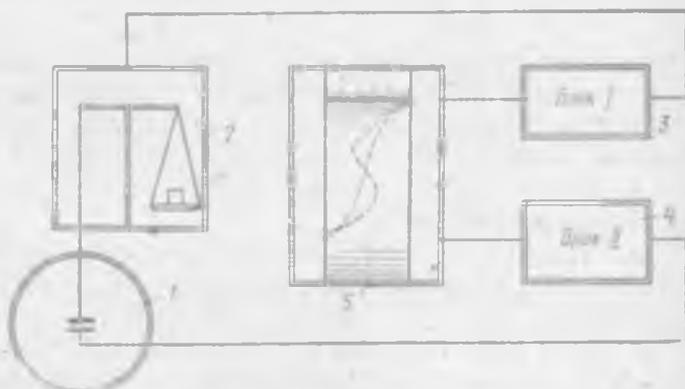


Рис. 34. Блок-схема диэлектриметра НИСН (поз. см. на рис. 32)

**Настройка блока I.** 1. Основной переключатель (рис. 35), который имеет три положения: «П», «Раб.», «Кал.», устанавливают тумблером в положение «П» (прогрев) и включают прибор «Вкл.».

2. После 15 мин прогрева переключатель переводят в положение «Кал.» (калибровка), а тумблер — в положение «Бал. I». После этого массу датчика со свеже-сформованным образцом уравнивают, добавив на чашку весов разновесы, соответствующие максимальной потере массы образца в процессе сушки (по экспериментальным данным эта величина равна 2 г), и выводят калибровочный стержень «К» до тех пор, пока указа-

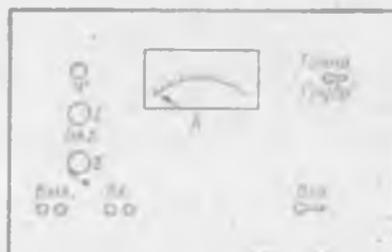
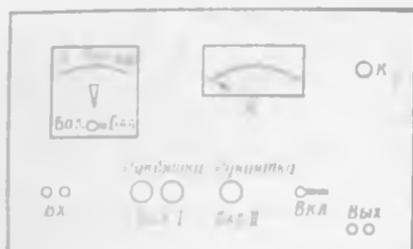


Рис. 35. Панель электронного блока I

Рис. 36. Панель электронного блока II

тель микроамперметра «А» не установится по шкале на делении 40, затем разновесы снимают.

3. Переключатель переводят в положение «Раб.»; тумблер оставляют в положении «Бал. I». Поочередно двумя рукоятками «Бал. I» добиваются положения стрелки амперметра, соответствующего минимальному значению по шкале, т. е. находят момент баланса мостовой схемы.

4. Тумблер балансировки переводят в положение «Бал. II» и рукояткой «Бал. II» очень осторожным движением переводят стрелку амперметра на «0». После этого приступают к настройке блока II.

*Принцип действия блока II.* Основу электронного блока II (рис. 36), предназначенного для измерения электрической емкости датчика со свежесформованным образцом, представляет мост переменного тока, работающий в неравновесном режиме. В одно из плеч моста включен емкостный датчик с образцом. Мост работает от генератора с частотой 20 кГц. В начальный момент опыта измерительный мост балансируется. В процессе сушки образца напряжение на выходе моста изменяется пропорционально изменению емкости. Данные записываются на ленте потенциометра.

*Настройка блока II. 1.* Тумблером (рис. 36) включают прибор (обязательно вместе с потенциометром!).

2. Тумблер балансировки\* устанавливают в положение «Грубо».

3. Перемещением обеих рукояток «Бал.» (I и II) добиваются минимального значения по шкале микроамперметра; при этом необходимо изменять и настраивать чувствительность прибора рукояткой «Ч».

4. Переключают переключатель балансировки в положение «Точно»; не изменяя чувствительности, рукоятками «Бал.» переводят очень осторожным движением указатель микроамперметра на минимальное значение шкалы.

5. Балансировку можно считать законченной после нескольких повторений грубой и точной настройки. Стрелка прибора может остаться в пределах  $\frac{1}{3}$  части шкалы; нулевого положения указателя можно не добиваться.

6. После настройки блоков I и II включают сушильный шкаф и приступают к эксперименту.

Результаты испытаний записывают по форме табл. 38.

Таблица 38. Определение чувствительности глины к сушке по методу дизелькометрии

Наименование сырья	Масса образца, г			Абсолютная влажность, %		Коэффициент чувствительности к сушке $K_c$
	влажного	высушенного	в момент критической влажности	начальная	критическая	

Определение чувствительности глины к сушке по методу М. С. Белополюского. Отличительными особенностями этого метода является то, что работа ведется на цилиндрических образцах малых размеров, что позволяет несколько сократить время испытаний. Образцы-цилиндры диаметром 1,5 см и высотой 3,75 см в количестве трех штук вырезают обоймой из глиняного теста и выталкивают стержнем (рис. 37). После изготовления образцы взвешивают и измеряют по длине и диаметру микрометром с точностью до 0,01 см. Через сутки, а затем периодически через 3...4 ч образцы взвешивают до тех пор, пока не будет достигнута постоянная масса. Затем измеряют окончательную длину и диаметр образцов.

Расчет коэффициента чувствительности к сушке ведут по формуле

$$K_v = \frac{l_2 \left( \frac{d_2}{d_1} \right)^2}{l_1 \left( \frac{d_1}{d_2} \right)^2} \left[ \left( \frac{1,275 \Delta m}{l_1 d_1^2 - l_2 d_2^2} \right) - 1 \right], \quad (70)$$

где  $l_1$  и  $l_2$  — начальная и конечная длины образца, см;  $d_1$  и  $d_2$  — начальный и конечный диаметры образца, см;  $\Delta m = m_1 - m_2$ ;  $m_1$ ,  $m_2$  — начальная и конечная массы образца, г. Результаты испытаний записывают по форме табл. 39.

Определение чувствительности к сушке ускоренным методом А. Ф. Чижского. За критерий чувствительности глины к сушке принята длительность периода облучения свежеформованного образца мощным лучистым тепловым потоком до момента возникновения в нем трещин.

Источником излучения служит электроплитка мощностью 600 Вт или плитка со спиралью, закрытой металлическим экраном, мощностью 800 Вт (рис. 38). Излучатель подключается в сеть через регулятор напряжения. Под облучателем, на расстоянии 60 мм от



Рис. 37. Аппаратура, используемая при определении коэффициента чувствительности глины к сушке по методу М. С. Белопольского:

1 — форма; 2 — образец; 3 — микрометр; 4 — техническое весы

Таблица 39. Определение чувствительности глины к сушке по методу М. С. Белопольского

Идентификация сырья	Номер образца	Масса образца, г		Длина образца, см		Диаметр образца, см		Коэффициент чувствительности $K_v$	
		влажного	сухого	влажного	сухого	влажного	сухого	для влажного образца	средний

него, устанавливают откидной столик с фиксатором для образца. При таком расстоянии от излучателя тепловой поток на образец должен соответствовать 9000... ..10 000 Вт/(м<sup>2</sup>·ч) (при напряжении в сети 220 В). Для

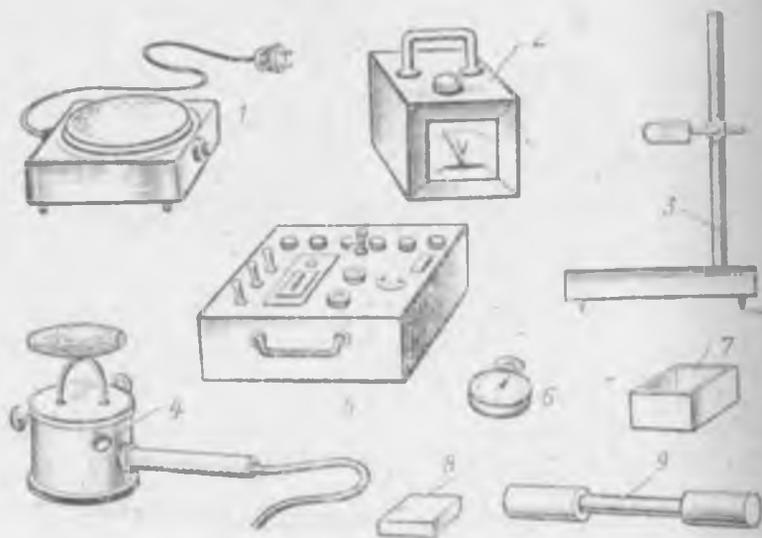


Рис. 38. Аппаратура, используемая при определении коэффициента чувствительности к сушке ускоренным методом А. Ф. Чижевского:

1 — источник излучения; 2 — регулятор напряжения; 3 — штатив со столиком; 4 — тепломер; 5 — потенциометр; 6 — микроамперметр; 7 — форма-шаблон для вырезания образца; 8 — образец размером 55×55×10 мм; 9 — скалка для формовки образцов

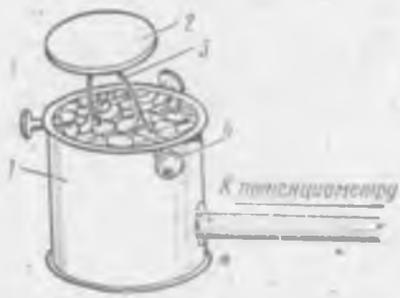


Рис. 39. Тепломер:

1 — кожух; 2 — теплоприемник; 3 — медь-константановая термопара; 4 — упорные винты

замера величины теплового потока применяют тепломер (рис. 39). Он состоит из кожуха и теплоприемника, к которому припаяна медь-константановая термопара. Теплоприемник представляет собой круглую пластинку из красной меди диаметром 25 мм и толщиной 2,7 мм, которая установлена в кожухе с помощью трех опорных винтов так, что

между ним и кожухом создается зазор 1,5 мм. Снизу теплоприемник изолирован асбестом, сверху покрыт тонким слоем сажи.

Первоначально тепломер прогревают до  $40^{\circ}\text{C}$ , что соответствует для медь-константановой термопары показанию на потенциометре ПП-63 0,73 мВ. После прогрева пластины до  $40^{\circ}\text{C}$  включают секундомер и через 12 с замеряют температуру. При достижении за указанный период  $60^{\circ}\text{C}$  на потенциометре должно быть показание 1,58 мВ. При этом тепломер, подвергаясь воздействию теплового потока  $10\,000\text{ Вт}/(\text{м}^2\cdot\text{ч})$ , нагреется на  $\Delta t = 60 - 40 = 20^{\circ}\text{C}$ . На регуляторе напряжения в этот момент фиксируется показатель напряжения, который поддерживают постоянным в течение опыта. Если температура тепломера отличается от  $60^{\circ}\text{C}$ , то с помощью регулятора изменяют напряжение и определение повторяют. При отсутствии тепломера допускается величину теплового потока контролировать по температуре на уровне образца, которая должна быть равна  $200^{\circ}\text{C}$ .

Включение прибора производят за 1...2 ч до начала испытания с целью стабилизации теплового потока. По истечении этого времени проверяют показания регулятора напряжения, а также определяют величину теплового потока при помощи тепломера или температуру на уровне образца. Образец — свежесформованную из теста нормальной формовочной влажности плитку размером  $55 \times 55 \times 10$  мм укладывают на асбестовую пластинку, покрытую фольгой, и переносят на столик. Столик подводят под облучатель, одновременно включая секундомер. Производят тщательное визуальное наблюдение за образцом. При появлении на образце трещины или посечки секундомер выключают. Период облучения ( $t$ ) до появления трещин определяют как среднее арифметическое из результатов испытания трех образцов и оценивают чувствительность глинистого сырья к сушке:

Высокочувствительное	. . . $t < 100$ с
Среднечувствительное	. . . $t = 101 \dots 180$ с
Малочувствительное	. . . $t > 180$ с

## § 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЗДУШНОЙ УСАДКИ

При сушке керамических изделий их объем сокращается в результате усадки. Воздушную линейную усадку определяют по изменениям линейных размеров образцов-кирпичиков размером  $67 \times 30 \times 15$  мм при сушке. Для производства замера на отформованных образцах по двум диагоналям штангенциркулем наносят метки на расстоянии 50 мм (рис. 40).

Вычисляют линейную усадку (%)

$$l_n = (d_1 - d_2)100/d_1,$$

где  $d_1$  — расстояние между метками на отформованных образцах, мм;  $d_2$  — расстояние между метками на образцах после сушки, мм.

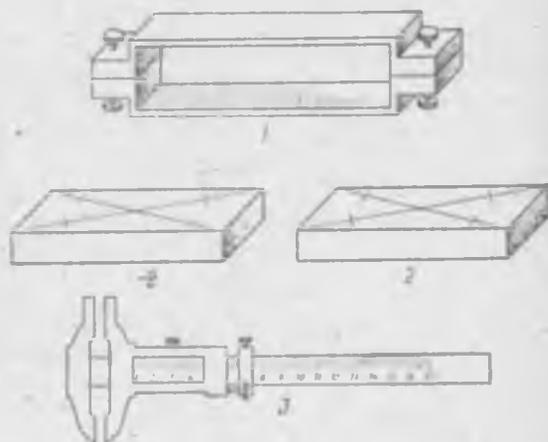


Рис. 40. Аппаратура, используемая при определении усадки на образцах-кирпичиках:

1 — форма балочки ( $l_{\text{бал}} = 2l$  кирпича); 2 — образцы-кирпичики размером  $67 \times 30 \times 15$  мм; 3 — штангенциркуль

Результаты испытаний записывают по форме табл. 40.

Таблица 40. Определение воздушной линейной усадки

Наименование сырья	Номер образца	Расстояние между метками образца, мм		Воздушная линейная усадка, %	
		свеже-сформованного	сухого	для каждого образца	средняя

Иногда определяют объемную усадку. Если объем изделия в начальной стадии процесса (в момент формовки)  $V_1$ , а в конечной его стадии после сушки  $V_2$ , то объемная усадка (%) выражается формулой

$$V_n = (V_1 - V_2)100/V_1. \quad (71)$$

При малых значениях  $l_n$  по всем трем направлениям (высота  $h$ ; ширина  $b$ ; длина  $l$ )  $V_n \approx h + b + l$ .

Если  $h=b=l$ , то  $V_v=3l_v$ . При больших значениях  $l_v$  и условии  $h=b=l$  следует пользоваться более точной формулой (%)

$$l_v = (1 - \sqrt[3]{1 + V_v/100}) 100. \quad (72)$$

Данные испытаний записывают по форме табл. 41.

Таблица 41. Определение воздушной объемной усадки

Номер образца	Наименование сырья	Свеже-сформованный образец		Высушенный образец		Воздушная объемная усадка, %	
		Размеры, см	Объем, см <sup>3</sup>	Размеры, см	Объем, см <sup>3</sup>	для каждого образца	средняя

Воздушная усадка прямо пропорциональна пластичности глин, и косвенно по ее значениям можно судить о сушильных свойствах глинистого сырья. Чем больше усадка, тем чувствительнее глина к сушке. Для глин средней пластичности значение воздушной линейной усадки близко к 6...7%; при более высоких значениях в глину необходимо добавлять отощители, снижающие величину усадки. Определение усадки необходимо для расчетов размеров мундштуков и форм в заводской технологии.

## ГЛАВА 4

### ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЖИГОВЫХ СВОЙСТВ ГЛИНИСТЫХ ПОРОД

Обжиг является завершающей операцией в технологии производства керамических изделий и осуществляется в окислительной или нейтральной среде при температуре 900...1000°C — для легкоплавких глин и 1000...1250°C — для тугоплавких и огнеупорных.

При обжиге происходит ряд физико-химических превращений, обуславливающих получение из глин искусственного камня. При нагревании высушенных керамических изделий до температуры 100...200°C удаляется свободная (формовочная) вода. В этот период быстрый

перегрев поверхности сырца вызывает одновременно перегрев паров воды, находящихся внутри изделия, и повышение давления этих паров. Последнее может явиться причиной образования трещин и посечек, поэтому температура от 100 до 200°C должна подниматься очень медленно; в этом случае большое значение имеют остаточная влажность сырца и толщина изделия.

При температуре 200...400°C выгорают имеющиеся в глинах органические примеси. Химически связанная вода, находящаяся в соединениях (например,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и т. д.), наиболее интенсивно удаляется в интервале от 500 до 800°C (процесс дегидратации глин), и керамическая масса необратимо теряет свои пластические свойства. В этот температурный период происходят модификационные превращения кристаллического кварца (при температуре 573°C). Кроме того, происходит диссоциация железосодержащих минералов, например сидерита  $\text{FeCO}_3$  с выделением  $\text{CO}_2$  и группы карбонатов ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ). В восстановительной среде наблюдается переход оксида железа в закись с образованием жидкой фазы и диссоциация сульфидов и сульфатов с выделением  $\text{SO}_3$ .

Начиная с 700°C щелочные оксиды ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ), находящиеся в глине, вступают во взаимодействие с другими компонентами, образуя расплав, количество которого возрастает с повышением температуры. В рассматриваемом периоде обжига керамических изделий кристаллическая решетка глинообразующих минералов не разрушается, поэтому такие физико-механические показатели, как усадка, прочность, пластические деформации, модуль упругости, изменяются незначительно. В этом периоде нагрева возможен более быстрый подъем температуры, чем в подготовительный.

В интервале температур от 800 до 1050°C наблюдается распад продуктов дегидратации на отдельные оксиды ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и др.) с образованием жидкой фазы. Получившиеся легкоплавкие соединения растворяют частицы минералов, выделяя из растворов новые, более устойчивые минералообразования, например фаялит  $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$  (900°C), шпинель  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  (1000°C), возможно образование силлиманита  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  (1050°C). Последний при температуре 1150...1300°C переходит в муллит  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  и т. д.

Минералы, расплавляясь и образуя первичные эвтектические смеси, заполняют поры и, стягивая частицы основного вещества, вызывают их сближение и уплотне-

ние. Этот температурный период обжига, связанный с разрушением кристаллической решетки минералов глины и значительными структурными изменениями, с пластическими деформациями, следует вести медленно и осторожно. После кратковременной выдержки изделий при максимальной температуре обжига начинается процесс охлаждения, который характеризуется медленным понижением температуры до 500°C. Это необходимо, чтобы избежать возникновения внутренних напряжений и растрескивания изделий. Дальнейшее охлаждение до 40... 50°C можно осуществлять быстро.

### § 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОГНЕУПОРНОСТИ ГЛИН ПО ГОСТ 21216.11—81

Огнеупорность — свойство керамических материалов противостоять, не расплавляясь, длительному воздействию высоких температур. Огнеупорность характеризуется температурой, при которой образец-пироскоп стандартных размеров, размягчаясь и оседая, коснется своей вершиной подставки, на которой он стоит. Образец из глинистого сырья представляет собой трехгранную усеченную пирамиду высотой 60 мм со стороны нижнего основания 15 мм и верхнего 5 мм, обычно называемую пироскопом. Под влиянием высоких температур материал испытуемого образца постепенно размягчается и по мере уменьшения вязкости образуемого расплава деформируется под действием собственной массы.

Для определения огнеупорности 0,3 кг испытуемого глинистого сырья растирают, просеивают без остатка через сито № 02 по ГОСТ 6613—73\* и затворяют водой для получения формовочной массы. Тощие материалы затворяют 10%-ным раствором декстрина или крахмала. Образцы формуют в специальной металлической форме, смазанной вазелином или маслом, для чего массу плотно набивают в форму, избыток срезают, поверхность заглаживают. Для определения огнеупорности из высокоогнеупорной массы (или каолина) в смеси с шамотом (1:1 по массе) формуют подставку для образцов. Огнеупорность массы для подставки должна быть выше огнеупорности испытуемого материала.

На свежесформованную подставку устанавливают по два высушенных пироскопа из испытуемого материала. Пироскопы располагают равномерно по всему периметру подставки так, чтобы испытуемые образцы стояли друг против друга (рис. 41). Подставку с образцами

высушивают при 110...135° С и вводят в печь с температурой не выше 1000° С. Контроль температуры осуществляют с помощью термопары ПП (платина-платинородиевой). Скорость подъема температуры в печи 3...5° С/мин. Наблюдают за состоянием пироскопов, записывая по форме табл. 42 результаты вначале каждые 10 мин, а с момента начала размягчения конусов — через каждые 5 мин (рис. 42).



Рис. 41. Схема размещения пироскопов на подставке

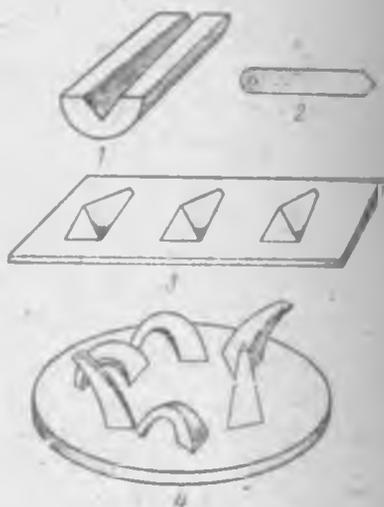


Рис. 42. Определение огнеупорности глины:

1 — форма; 2 — выталкиватель; 3 — сформованные испытуемые конусы (КИ); 4 — внешний вид конусов после испытания

Начало плавления соответствует температуре, при которой грани испытуемого образца начинают оплавляться и клониться верхней частью к подставке. Огнеупорность материала соответствует температуре, при которой вершины обоих испытуемых пироскопов, опускаясь, коснутся подставки.

Если пироскоп падает неправильно или по какой-либо причине испытание приостановлено, определение следует повторить на новых образцах. Возобновление испытания с теми же образцами не допускается. На основании результатов испытания и классификации по ГОСТ

Таблица 42. Определение огнеупорности сырья

Время		Продолжительность испытания от начала		Температура, °С		Описание характера и последовательности падения испытуемых пироскопов
ч	мин	ч	мин	в процессе испытания	в момент падения пироскопа	

9169—75 делают вывод об огнеупорности исследуемого сырья:

Огнеупорные глины . . . . .	$T \geq 1580^\circ \text{C}$ и более
Тугоплавкие $\xi$ . . . . .	$T = 1580 \dots 1350^\circ \text{C}$
Легкоплавкие $\epsilon$ . . . . .	$T < 1350^\circ \text{C}$

## § 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИНЕЙНОГО И ОБЪЕМНОГО КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ ГЛИН

В процессе обжига в результате физико-химических процессов глины претерпевают различные объемные и линейные изменения (усадку, расширение). Изучение теплового изменения образцов из глин производят на кварцевом дилатометре (рис. 43).

В основу работы прибора положена большая разница расширения керамического черепка и плавного кварца (коэффициент расширения кварца в 10 раз меньше коэффициента расширения керамического черепка).

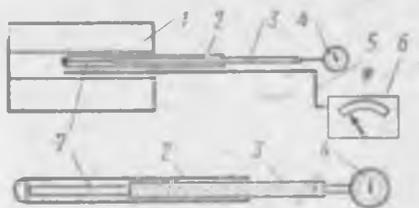


Рис. 43. Схема кварцевого дилатометра:

1 — трубчатая печь; 2 — кварцевая трубка; 3 — кварцевый стержень; 4 — индикатор с ценой деления 0,002 мм; 5 — термопара ПП; 6 — гальванометр; 7 — образец

Коэффициент линейного термического расширения  $\alpha$  определяют по формуле

$$\alpha = (l_2 - l_1) / [l_1(T_2 - T_1)], \quad (73)$$

где  $l_1$  и  $l_2$  — начальный и конечный линейные размеры образца в температурном диапазоне определения, мм;  $T_1$  и  $T_2$  — начальная и конечная температуры в диапазоне определения, °С.

Расширение черепка графически выражается прямолинейным участком на кривой, а коэффициент линейно-

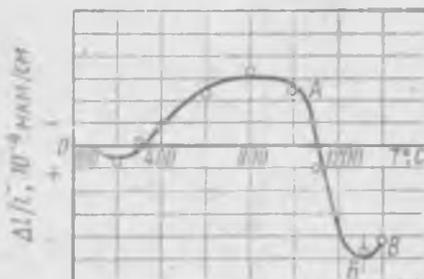
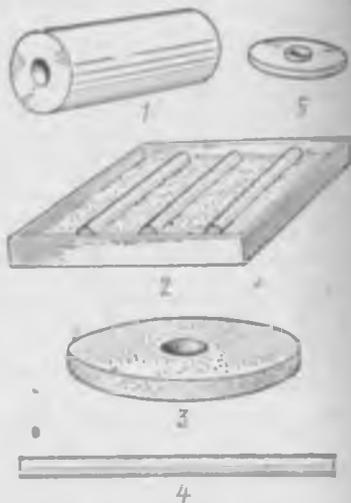


Рис. 44. Общий вид dilatометрической кривой:

А — начало спекания; Б — резкое размягчение; В — вспучивание

Рис. 45. Подготовка образцов для dilatометрического анализа:

1 — форма; 2 — емкость с песком и свежесформованными образцами-жгутами; 3 — наждачный круг для выравнивания торцевых поверхностей образцов; 4 — формующий и выталкивающий стержень; 5 — донышко формы



го расширения составляет тангенс угла наклона этого участка к оси абсцисс (рис. 44).

**Методика работы на dilatометре.** Из глиняной массы с нормальной влажностью формуют три образца-жгута диаметром 5 мм и длиной 35... 50 мм. Форма для изготовления образцов имеет длину 80 мм и внутренний диаметр 5 мм, формующий и выталкивающий стержень длиной 100 мм (рис. 45).

Чтобы избежать искривления и деформаций, образцы-жгуты после формовки укладывают на песчаное основание и сушат в нормальных условиях. После сушки жгутов торцы выравнивают на наждачном круге и измеряют их с точностью до 0,01 мм. Подготовленный образец помещают в кварцевую трубку, запаянный конец которой отшлифован с внутренней стороны, и обеспечивают плотное соприкосновение с образцом. В открытый конец кварцевой трубки вставляют кварцевый стержень, также имеющий отшлифованный конец для обеспе-

чения плотного прилегания его к образцу. Другой конец стержня соединен с индикаторной головкой (см. рис. 43).

Расширение образца при его нагревании передается через малый кварцевый стержень на индикатор, который фиксирует абсолютное уменьшение образца. Для создания плотного контакта между образцом, кварцевой трубкой и кварцевым стержнем необходимо приложить усилие, которое вызовет вращение стрелки индикатора на 3...4 оборота. Это позволит учесть возможную усадку образца в начальный период подъема температур. Затем вращением шкалы стрелку устанавливают в нулевое положение. Далее включают электрическую трубчатую печь. Рекомендуемая скорость подъема температуры — 20°C в 1 мин; регулирование подъема температуры осуществляют реостатом; замер температуры производят термопарой ПП с выводом на милливольтметр. Показания индикатора снимают через каждые 50°C. Испытание ведут до температуры 1000°C в течение 45...60 мин. По окончании работы печь отключают, кварцевую трубку с образцом и стержнем вынимают из печи, а печь для проведения последующих испытаний охлаждают с помощью вентилятора до 20°C.

Результаты опыта записывают по форме табл. 43, по полученным данным строят графическую зависимость (см. рис. 44) и делают предварительное заключение о поведении глин в процессе обжига.

Т а б л и ц а 43. Определение коэффициента термического расширения

Наименование сырья	Время начала эксперимента	Длина образца, мм		Температура в процессе эксперимента, °С	Показания индикатора, мкм	Расширение усадка, 10 <sup>-4</sup> мкм/см	Коэффициент термического расширения	
		сухого	обожженного				линейный	объемный
				25				
				100				
				150				
				200				
				и т. д.				

Дилатометрическая кривая используется в качестве исходного материала при разработке и проектировании режима обжига керамических изделий. Так, выявлен-

ные при dilatометрическом исследовании значительные или резкие объемные и линейные изменения керамического образца необходимо учесть, корректируя при этом скорость подъема температуры на кривой обжига. Кроме того, dilatометрическая кривая дает возможность фиксировать температуру начала спекания керамических изделий, до некоторой степени характеризуя интервал спекания.

В процессе обжига керамических изделий кроме коэффициента линейного расширения  $\alpha$  важной характеристикой является коэффициент объемного термического расширения  $\beta$ , который вычисляют по формуле

$$\beta = (V_1 - V_2) / [V_2(T_2 - T_1)], \quad (74)$$

где  $V_1$  и  $V_2$  — начальный и конечный объемы образцов в температурном диапазоне определения, см<sup>3</sup>.

Линейный и объемный коэффициенты термического расширения с достаточной для практических целей точностью связаны соотношением

$$\beta = 3\alpha. \quad (75)$$

Если коэффициент объемного расширения керамического черепка определяют опытным путем на dilatометре, то кубический коэффициент линейного расширения  $3\alpha$  для покрытий (особенно для глазурных слоев) может быть определен расчетным путем. При подборе коэффициенты термического расширения черепка и глазури должны совпадать (допустимы расхождения  $\pm 4\%$ ).

Расчетный способ определения объемного коэффициента термического расширения глазури. Глазури и эмали — легкоплавкие стекловидные массы, наносимые тонким слоем на пористый керамический черепок и увеличивающие его механическую прочность, химическую стойкость и украшающие его блеском и окраской. Глазурь, наносимая на керамическую основу, претерпевает в результате обжига ряд изменений в химическом составе и строении, особенно в плоскостях контакта с черепком; наружный же слой глазури сохраняет строение стекла, отличаясь от промышленных стекол меньшей однородностью. Большинство физических свойств стекла и стеклообразных материалов — глазури и эмалей подчиняется правилу аддитивности, согласно которому то или иное свойство (плотность, механическая прочность, теплопроводность, коэффициент расширения и т. д.) является линейной функцией содержания отдельных его компонентов (оксидов) и выражается суммой произве-

денной содержаний отдельных компонентов (в % по массе) на его константу, т. е. на значение того или иного свойства для этого компонента.

Правило аддитивности для глазурей выражается равенством

$$3a_r = a_1\kappa_1 + a_2\kappa_2 + \dots + a_n\kappa_n, \quad (76)$$

где  $a_1, a_2, \dots, a_n$  — содержание оксидов, % по массе (данные химического анализа);  $\kappa_1, \kappa_2, \dots, \kappa_n$  — коэффициенты расширения оксидов.

Компонентами глазури, как и керамического черепка, являются оксиды отдельных элементов, причем для глазури они называются стеклообразующими оксидами. Для них заранее определены значения  $3a$  при температурах от 0 до 100°C (табл. 44). Пользуясь данными табл. 44, можно вычислить объемный коэффициент термического расширения для глазури известного химического состава. Запись результатов определений производят по форме табл. 45.

Таблица 44. Коэффициенты объемного расширения стеклообразующих оксидов

Оксид	$\kappa$	Оксид	$\kappa$
Na <sub>2</sub> O	10 · 10 <sup>-7</sup>	Li <sub>2</sub> O	2 · 10 <sup>-7</sup>
K <sub>2</sub> O	8,5 · 10 <sup>-7</sup>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2 · 10 <sup>-7</sup>
CaO	4,4 · 10 <sup>-7</sup>	ZnO	1,8 · 10 <sup>-7</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5 · 10 <sup>-7</sup>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1 · 10 <sup>-7</sup>
BaO	3 · 10 <sup>-7</sup>	SiO <sub>2</sub>	0,8 · 10 <sup>-7</sup>
PbO	4,2 · 10 <sup>-7</sup>	MgO	0,1 · 10 <sup>-7</sup>
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,2 · 10 <sup>-7</sup>	NaF	7,4 · 10 <sup>-7</sup>

Продолжение табл. 44

Оксид	$\kappa$	Оксид	$\kappa$
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,1 · 10 <sup>-7</sup>	CuO	2,2 · 10 <sup>-7</sup>
AlF <sub>3</sub>	4,5 · 10 <sup>-7</sup>	ZrO <sub>2</sub>	2,1 · 10 <sup>-7</sup>
CoO	4,4 · 10 <sup>-7</sup>	SnO <sub>2</sub>	2,2 · 10 <sup>-7</sup>
TiO <sub>2</sub>	4,1 · 10 <sup>-7</sup>	NiO	4,1 · 10 <sup>-7</sup>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4 · 10 <sup>-7</sup>	CeO <sub>2</sub>	4,4 · 10 <sup>-7</sup>
FeO	4,1 · 10 <sup>-7</sup>	CaF <sub>2</sub>	2,5 · 10 <sup>-7</sup>
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,5 · 10 <sup>-7</sup>	MnO	2,2 · 10 <sup>-7</sup>

Т а б л и ц а 45. Определение кубического коэффициента расширения черепка и глазури

Наименование сырья	Химический состав черепка		Коэффициент линейного расширения		Кубический коэффициент линейного расширения черепка ( $\beta_{\text{ч}}$ )	Химический состав глазури		Коэффициент линейного расширения		Кубический коэффициент линейного расширения глазури ( $\beta_{\text{г}}$ )
	оскода	содержание оскода в, %	оскода, $10^{-7}$ (к)	черепка (лх)		оскода	содержание оскода в, %	оскода, $10^{-7}$ (к)	глазури (лг)	

### § 3. ПРОЕКТИРОВАНИЕ РЕЖИМА ОБЖИГА КЕРАМИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ

Режим обжига и оптимальную температуру обжига керамических изделий в лабораторных электрических муфельных печах устанавливают в зависимости от требуемых свойств изделий. Образцы из легкоплавких глин обычно обжигают при температуре 900...1000°C, из тугоплавких — 1000...1250°C в окислительной или нейтральной среде.

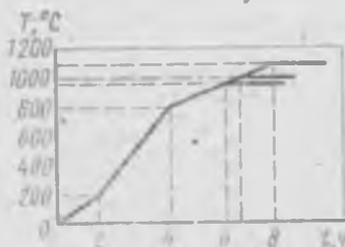


Рис. 46. Ориентировочная кривая обжига лабораторных образцов

Процесс обжига керамических материалов можно разделить на несколько периодов: 1) досушка сырца (20...200°C) — удаление механически примешанной влаги; 2) прогрев изделий до максимальной температуры; 3) выдержка при максимальной температуре; 4) охлаждение изделий.

Режим обжига для керамических изделий проектируется с учетом минералогического характера сырья и данных dilatометрического исследования. В лабораторных условиях обжиг обычно ведут в течение 8...10 ч. В первый период подъем температуры до 200°C для всех глин независимо от минералогического типа сырья должен быть одинаково осторожным — не более 2°C в минуту, так как этот период является наиболее опасным. Во второй период, начиная с температуры 200 до 800°C, скорость подъема температуры колеблется с учетом дан-

ных дилатометрической кривой от 4 до 60°C в минуту, а с 800°C до максимальной температуры скорость подъема температуры должна быть не более 1,5°C в минуту. Выдержка при конечной температуре рекомендуется не менее 2 ч. Прежде чем начинать обжиг, необходимо построить заданную кривую обжига в прямоугольной системе координат «время — температура» (рис. 46). Обжиг ведут при обязательном контроле температуры с помощью термодпары группы ПП в комплекте с потенциометром или милливольтметром.

При обжиге лабораторных образцов следует учитывать способ их изготовления. При формовке пластическим способом из легкоплавких глин обжиг заканчивают при температуре 950...1000°C; в случае полусухого прессования эти температуры должны быть на 50...100°C выше, т. е. 1000...1100°C. Это относится и к тугоплавким глинам. Разница в максимальных температурах объясняется тем, что изделия пластического формования имеют более однородное мелкозернистое строение. При повышении температуры физико-механические свойства их в процессе обжига изменяются равномерно. Изделия полусухого прессования имеют грубозернистое строение, более крупные поры, большую неоднородность и поэтому требуют несколько повышенной температуры обжига.

#### § 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ И ОГНЕВОЙ УСАДОК

Обожженные лабораторные образцы подвергают следующим испытаниям: определению огневой и общей усадок, средней плотности, водопоглощения, интервала спекания, качества обжига, морозостойкости, пределов прочности и т. д.

Общую и огневую линейные усадки определяют по изменениям линейных размеров образцов-кирпичиков размерами 67×30×15 мм после обжига (на тех же, что и для воздушной усадки). Общую и огневую усадки (%) рассчитывают по формулам:

$$l_{\text{общ}} = (d_1 - d_3)100/d_1; \quad (77)$$

$$l_{\text{огн}} = (d_2 - d_3)100/d_1, \quad (78)$$

где  $d_1$  — расстояние между метками на свежесформованных образцах, мм;  $d_2$  — расстояние между метками на образцах после сушки при температуре 105...110°C, мм;  $d_3$  — расстояние между метками на образцах после обжига, мм.

Возможно вычисление огневой усадки (%) как разности значений общей и воздушной усадок:

$$l_{\text{огн}} = l_{\text{общ}} - l_{\text{возд}} \quad (79)$$

При этом  $l_{\text{огн}}$  для суглинков и тощих заварцованных глин может иметь отрицательное значение за счет увеличения размеров при полиморфных превращениях кварца. Результаты испытаний записывают по форме табл. 46.

Таблица 46. Определение общей и огневой линейных усадок

Наименование сырья	Номер образца	Расстояние между метками образца, мм		Общая линейная усадка, %		Огневая усадка, %		Температура обжига, °С
		свежесформованного	обожженного	образца	средняя	образца	средняя	

Для вычисления значений объемных изменений изделий после обжига применяют формулы, аналогичные тем, которые приведены для расчетов объемных изменений при сушке. Величины общей и огневой объемных усадок (%) рассчитывают по формулам:

$$V_{\text{общ}} = (V_1 - V_3)100/V_1; \quad (80)$$

$$V_{\text{огн}} = (V_2 - V_3)100/V_1, \quad (81)$$

где  $V_1$  — объем изделий в свежесформованном состоянии, см<sup>3</sup>;  $V_2$  — то же, в воздушно-сухом состоянии, см<sup>3</sup>;  $V_3$  — то же, после обжига, см<sup>3</sup>.

Общую объемную и линейную усадки можно также подсчитать по формулам:

$$V_{\text{общ}} = V_{\text{н}} - V_{\text{н}} V_{\text{огн}} / 100 + V_{\text{огн}}; \quad (82)$$

$$l_{\text{общ}} = l_{\text{н}} - l_{\text{н}} l_{\text{огн}} / 100 + l_{\text{огн}}. \quad (83)$$

Результаты испытаний записывают по форме табл. 47.

Таблица 47. Определение общей и огневой объемных усадок

Наименование сырья	Номер образца	Сырец				Обожженный образец		Объемная усадка, %				
		влажный		сухой		Размеры, см	Объем, см <sup>3</sup>	общая		огневая		
		Размеры, см	Объем, см <sup>3</sup>	Размеры, см	Объем, см <sup>3</sup>			образца	средняя	образца	средняя	

### § 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОПОГЛОЩЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ

Водопоглощение обожженных образцов может служить как самостоятельной характеристикой керамического черепка, определяющей его пористость, прочность, так и характеристикой процесса спекания масс. Водопоглощение (%) изделий характеризуется отношением массы воды, поглощенной в установленный срок полностью погруженным в воду обожженным образцом при атмосферном давлении, к массе того же обожженного образца до насыщения водой. Работу проводят на кирпичиках размером 67×30×15 мм, обожженных при заданной температуре. Насыщение водой происходит в течение 48 ч при уровне воды выше верха образцов не менее чем на 2 см. Образец, насыщенный водой, перед взвешиванием протирают влажной тканью.

Водопоглощение образца (% по массе)

$$W_w = (m_2 - m_1)100/m_1, \quad (84)$$

где  $m_1$  — масса обожженного образца, г;  $m_2$  — масса насыщенного водой образца, г.

Водопоглощение вычисляют как среднее арифметическое значение результатов определений для трех образцов. Результаты записывают по форме табл. 48.

Таблица 48. Определение водопоглощения

Наименование сырья	Номер образца	Температура обжига, °С	Масса образца, г		Водопоглощение, %	
			обожженного	насыщенного водой	образца	среднее

Величина водопоглощения по действующим ГОСТам должна быть для кирпича глиняного обыкновенного не менее 8%; лицевых изделий из беложгущихся глин — 6...12%; из глин, содержащих более 10% карбонатов — не более 20%, из остальных глин — не более 14%; плиток для полов — не более 4%.

#### § 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИНТЕРВАЛА СПЕКАНИЯ

Температуру спекания устанавливают по водопоглощению обожженного черепка. Черепок считают спекшимся, если его водопоглощение не выше 5%.

Для определения температуры спекания (ГОСТ 21216.9—81) образцы-плиточки размером 60×30×10 мм, высушенные при температуре 105...110°C, обжигают в электрических печах при трех-четырех температурах, причем температура каждого последующего обжига на 50°C выше предыдущего. Последний обжиг соответствует появлению признаков пережога (блеск, вспучивание, деформация). При каждой температуре обжигают по три образца. Для легкоплавких глин рекомендуются температуры 900, 950, 1000, 1050°C; для тугоплавких — 1000, 1050, 1100, 1150°C. Выдержка при каждой температуре составляет 30 мин. После обжига определяют водопоглощение плиток стандартным способом.

За температуру спекания принимают температуру, при которой водопоглощение черепка не превышает 5%, а за температуру деформации — при которой происходит деформация — вздутие, искривление и другие изменения формы. Результаты испытаний записывают по форме табл. 49. По полученным данным строят кривую спекания в координатах «температура — водопоглощение» (рис. 47). Температурный интервал между точками *A* и *B* характеризует величину интервала спекания, а между точками *B* и *B* — спекшееся состояние материала. Согласно ГОСТ 9169—75, глины классифицируют по степени спекаемости на: *сильноспекающиеся* — способные при обжиге давать черепок без признаков пережога с водопоглощением менее 2% не менее чем в двух температурных точках с интервалом 50°C; *среднеспекающиеся* — обеспечивающие возможность получения черепка в этом же температурном интервале без признаков пережога с водопоглощением от 2 до 5%; *неспекающиеся* — не способные давать спекшийся черепок (с водопоглощением

Т а б л и ц а 49. Определение температуры спекания

Наименование сырья	Номер образца	Температура, °С	Макроописание черепка	Масса образца, г		Водопоглощение, %		Средняя плотность, г/см <sup>3</sup>
				обожженного	насыщенного водой	для каждого образца	среднее для каждой температуры	

не более 5%) в указанном выше интервале температур. Обычно легкоплавкие глины имеют малый интервал спекания в пределах от 30 до 90° С. Практически интервал спекшегося состояния у них отсутствует, что и определяет их использование для получения пористых изделий. У тугоплавких и огнеупорных глин интервал спекания составляет 150...200° С и более.

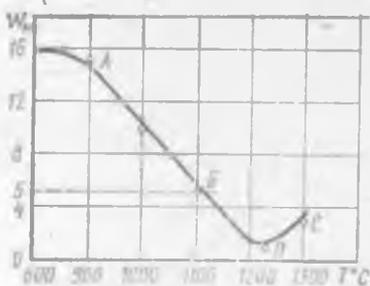


Рис. 47. Зависимость изменения водопоглощения материала от температуры обжига (кривая спекания)

## § 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРЕДНЕЙ И ИСТИННОЙ ПЛОТНОСТИ И ПОРИСТОСТИ КЕРАМИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ

Средняя плотность  $\rho_m$  (г/см<sup>3</sup>, кг/м<sup>3</sup>, т/м<sup>3</sup>) — масса единицы объема материала в естественном состоянии (с порами и пустотами):

$$\rho_m = m/V_e, \quad (85)$$

где  $m$  — масса обожженного и высушенного образца, г;  $V_e$  — объем обожженного образца в естественном состоянии, см<sup>3</sup>.

Определение средней плотности производят на образцах-кирпичиках размером 67×30×15 мм или на кубиках. Средняя плотность керамических образцов должна составлять 1,5...1,85 г/см<sup>3</sup>. Величина 2 г/см<sup>3</sup> свидетельствует о спекшемся состоянии черепка. Данные определения записывают по форме табл. 50.

Истинная плотность  $\rho$  (г/см<sup>3</sup>, кг/м<sup>3</sup>) — масса единицы объема в абсолютно плотном состоянии (без пор и пустот)

$$\rho = m/V_n, \quad (86)$$

где  $V_2$  — объем обожженного образца в абсолютно плотном состоянии,  $\text{см}^3$ .

Т а б л и ц а 50. Определение средней плотности

Наименование сырья	Номер образца	Температура обжига, °С	Размеры образца, см			Объем образца, $\text{см}^3$	Масса образца, г	Средняя плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	
			Длина	Ширина	Высота			образца	теоретическая

Учитывая, что керамические материалы обладают пористостью, при определении истинной плотности необходимо материал очень тонко измельчить до полного прохождения через сито № 009. Пробу для работы отбирают после определения прочности кубиков. Наиболее точным следует считать пикнометрический метод определения истинной плотности, который сводится к нахождению объема жидкости с известной истинной плотностью, вытесняемого навеской испытуемого материала из пикнометра. Точность определения в значительной степени зависит от тщательности удаления воздуха из порошка материала, помещенного в пикнометр. Работа по определению истинной плотности с помощью пикнометра требует большой аккуратности и ведется обычно в двух параллелях (рис. 48).



Рис. 48. Аппаратура, используемая при определении плотности материала:

1 — пикнометр вместимостью 100  $\text{см}^3$ ; 2 — фарфоровая ступка; 3 — аналитические весы; 4 — песчаная баня; 5 — сито № 009

1. Абсолютно высушенный пикнометр взвешивают ( $m_1$ ) на аналитических весах с точностью до 0,001 г.

2. Помещают в пикнометр 5...10 г предварительно измельченного и высушенного при температуре 105...110°C материала и вновь взвешивают ( $m_2$ ).

3. Заливают в пикнометр с пробой воду до половины объема, кипятят на песчаной бане 20...30 мин для удаления воздуха, находящегося на поверхности зерен порошка. Затем пикнометр охлаждают до температуры окружающей среды, доливают водой до метки и снова взвешивают ( $m_3$ ).

4. Вымытый пикнометр, заполненный водой до метки, также взвешивают ( $m_4$ ).

Объем ( $\text{см}^3$ ) порошка в плотном состоянии

$$V_a = [(m_2 - m_1) + (m_4 - m_3)] / \rho_{ж}, \quad (87)$$

где  $m_2 - m_1$  — масса абсолютно сухого порошка, г;  $\rho_{ж}$  — истинная плотность воды или другой жидкости (например, безводного керосина),  $\text{г}/\text{см}^3$ .

Зная массу порошка в пикнометре ( $m_2 - m_1$ ) и занимаемый им объем в плотном состоянии ( $V_a$ ), вычисляют истинную плотность ( $\text{г}/\text{см}^3$ ) исследуемого материала:

$$\rho = (m_2 - m_1) / V_a.$$

Результаты определений записывают по форме табл. 51.

Таблица 51. Определение истинной плотности

Наименование материала	Масса пикнометра, г				Масса пробы, г	Абсолютный объем пробы, $\text{см}^3$	Истинная плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	
	пустого	с пробой	с пробой и с водой	с водой			образца	средняя

Примечание. Истинную плотность определяют для образцов, обожженных при оптимальной температуре.

Значения истинной плотности черепка керамических изделий обычно составляют 2,45...2,71  $\text{г}/\text{см}^3$ .

Все определения следует вести при одной и той же температуре или пользоваться данными табл. 52.

Таблица 52. Зависимость истинной плотности дистиллированной воды от температуры

Температура воды, °С	Истинная плотность, г/см <sup>3</sup>	Температура воды, °С	Истинная плотность, г/см <sup>3</sup>
13 ... 17	0,999	24 ... 27	0,997
18 ... 23	0,998	28 ... 31	0,996

Для большинства строительных материалов истинная плотность имеет вспомогательное значение — ею пользуются при вычислении пористости материалов.

Истинная пористость (%)

$$П_{и} = (1 - \rho_m / \rho) 100. \quad (88)$$

Открытую пористость (%) часто выражают через водопоглощение и среднюю плотность

$$П_{о} = W_m \rho_m, \quad (89)$$

где  $W_m$  — водопоглощение, %;  $\rho_m$  — средняя плотность, г/см<sup>3</sup>.

При этом закрытую пористость (%) определяют по формуле

$$П_{з} = П_{и} - П_{о}. \quad (90)$$

Данные записывают по форме табл. 53.

Таблица 53. Определение пористости керамических образцов

Наименование пробы	Оптимальная температура обжига, °С	Водопоглощение, %	Истинная плотность, г/см <sup>3</sup>	Средняя плотность, г/см <sup>3</sup>	Пористость, %		
					истинная	открытая	закрытая

## § 8. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ

Способность материалов, обожженных при оптимальных температурах, сопротивляться разрушающему действию внутренних напряжений, возникающих под влиянием внешних сил, определяет прочность. Оптимальную

температуру обжига устанавливают на основании результатов испытания образцов, обожженных при двух-трех температурах, исходя из условия получения максимальных прочностных показателей и стабильной объемной массы при допустимой величине водопоглощения.

Пределы прочности при сжатии и изгибе являются одними из основных технических характеристик керамических изделий. Для определения предела прочности при сжатии предварительно высушенные и обожженные образцы в виде кубиков с размером ребер 50 мм испытывают на гидравлических прессах мощностью 5...10 т. Предел прочности при сжатии (МПа) находят по формуле (63). Длину соответствующих ребер измеряют штангенциркулем с точностью до 0,01 см. В целях выравнивания поверхности и достижения параллельности две противоположные грани кубиков шлифуют. Предел прочности образцов принимают как среднее арифметическое значение результатов испытаний трех кубиков. Для определения предела прочности при изгибе образцы в виде балочек размером 135×30×15 мм высушивают и обжигают. Для испытания применяют рычажный прибор типа Михаэлиса (см. рис. 28, в). Предел прочности при изгибе (МПа) определяют по формуле (64).

Предел прочности при изгибе образцов принимают как среднее арифметическое значение результатов испытаний трех балочек. Результаты определений  $R_{сж}$  и  $R_{изг}$  записывают по форме табл. 54.

Таблица 54. Определение пределов прочности при сжатии и изгибе керамических образцов

Наименование пробы	Номер образца	Размеры обожженного образца, см	Показание манометра, кгс/см <sup>2</sup>	Предел прочности при сжатии, МПа	Номер образца	Размеры обожженного образца, см	Нагрузка, Н	Предел прочности при изгибе, МПа

#### § 9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЧЕСТВА ОБЖИГА КЕРАМИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ АДСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Определять качество обжига керамических изделий необходимо, так как оно косвенно характеризует их долговечность (для изделий без трещин). Надежный способ

определения качества обжига — это испытание керамического черепка (кирпича, черепицы) на содержание в нем поверхностно-активных частиц, способных образовывать сольватные водные оболочки. Наличие частиц, сохраняющих поверхностную активность вследствие недостаточного обжига (низкой температуры, малого времени выдержки и т. д.), определяют по адсорбции метиленовой сини (Мг) из водного раствора.

Метод качественного определения адсорбционной активности черепка разработан и предложен в 1948 г. А. А. Новопашиным. В пробирку к 1 г порошка, измельченного до полного прохождения через сито № 008, добавляют 10 см<sup>3</sup> водного раствора метиленовой сини 0,03%-ной концентрации. Смесь взбалтывают 30 с и оставляют в покое до оседания порошка. Окраску раствора над порошком сравнивают с эталоном — раствором Мг. Если цвет раствора над порошком темно-синий, изделие считают хорошо обожженным и предположительно морозостойким; если цвет изменился до голубого, изделие в той или иной степени недожжено и неморозостойко. Данные испытаний записывают по форме табл. 55.

Таблица 55. Адсорбционный метод определения качества обжига

Наименование сырья	Номер образца	Температура, °С	Цвет раствора над порошком	Степень обжига

Метод количественного определения адсорбционной активности черепка предложен и разработан авторами с использованием точных оптических приборов типа ФЭК-М (см. рис. 9), позволяющих улавливать незначительные колебания температуры обжига по величине адсорбционной активности черепка.

Порядок проведения работы для определения адсорбционной активности обожженного глиняного черепка:

1. После определения механической прочности обожженных при разных температурах образцов отбирают по 10 г пробы (для каждой температуры).

2. Высушенную при температуре 105...110°C пробу измельчают до полного прохождения через сито № 0125.

3. Заранее готовят раствор красителя Мг (метиленового голубого) 0,1%-ной концентрации (0,1 г на 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды) и выдерживают в течение 48 ч

для полного растворения Mg и выравнивания концентрации раствора.

4. В мерную колбу вместимостью 100 мл помещают 0,3 г измельченной пробы (работы ведут одновременно с тремя параллелями).

5. При помощи мерной пипетки в колбу с пробой заливают 50 мл 0,1%-ного водного раствора Mg.

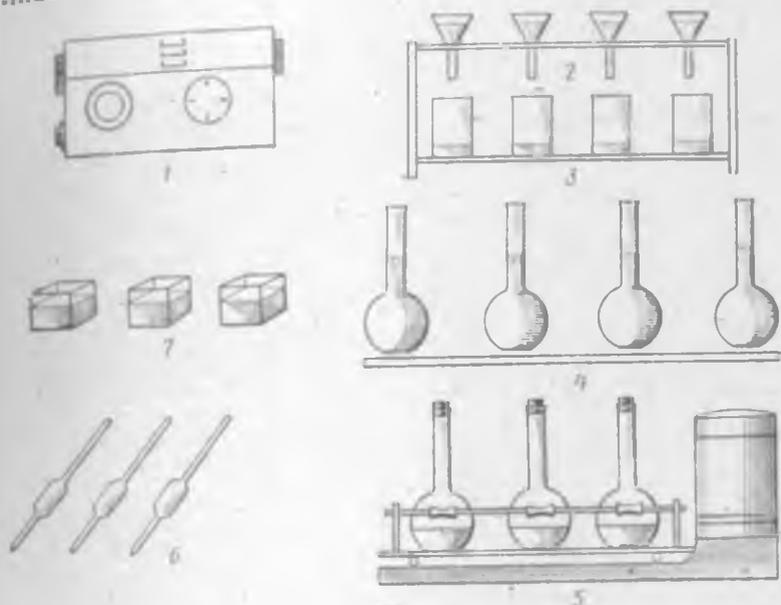


Рис. 49. Аппаратура, используемая при определении адсорбционной активности черепка фотоколориметрическим методом:

1 — ФЭК-М; 2 — воронки с плотным фильтром; 3 — стаканы с фильтром; 4 — мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup>; 5 — встряхивающий столик; 6 — мерные пипетки на 50 см<sup>3</sup> и 5 см<sup>3</sup>; 7 — кюветы длиной 30 мм

6. Содержимое колб взбалтывают на встряхивающем столике в течение 20 мин и отфильтровывают через плотный фильтр (синюю ленту); для прочих равных условий 50 мл рабочего раствора Mg также фильтруют, так как на плотном фильтре частично задерживается Mg.

7. Для облегчения работы на ФЭК-М оба раствора — рабочий (0,1%-ной концентрации) и фильтрат — предварительно разбавляют дистиллированной водой, для чего пипеткой отбирают 3 мл раствора, помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл и доливают дистиллированной водой до 100 мл.

8. Для выравнивания концентраций полученных растворов рекомендуется выдержать их в колбах с притер-

тыми пробками в течение 8...12 ч или тщательно перемешать в течение 5...10 мин. Рабочее место для фотоэлектроколориметрического анализа представлено на рис. 49.

На основании экспериментальных работ установлена графическая зависимость между  $E_{адс}$  и  $\Delta D$ , а по последней составлена табл. 56. Значение  $\Delta D$  снимается непосредственно на приборе ФЭК-М. Описание, общий вид и электрооптическая схема прибора ФЭК-М даны в § 5 гл. I.

Таблица 56. Зависимость разности оптических плотностей  $M$  от адсорбционной активности обожженного керамического черепка

$\Delta D$	$E_{адс}$	$\Delta D$	$E_{адс}$	$\Delta D$	$E_{адс}$
0,020	1,67	0,060	4,56	0,100	7,50
0,022	1,83	0,062	4,72	0,102	7,62
0,024	1,96	0,064	4,84	0,104	7,77
0,026	2,12	0,066	5,02	0,106	7,91
0,028	2,27	0,068	5,16	0,108	8,06
0,030	2,41	0,070	5,30	0,110	8,20
0,032	2,56	0,072	5,45	0,112	8,34
0,034	2,70	0,074	5,59	0,114	8,48
0,036	2,85	0,076	5,74	0,116	8,64
0,038	2,99	0,078	5,88	0,118	8,78
0,040	3,13	0,080	6,02	0,120	8,92
0,042	3,28	0,082	6,17	0,122	9,06
0,044	3,42	0,084	6,32	0,124	9,20
0,046	3,57	0,086	6,47	0,126	9,34
0,048	3,71	0,088	6,60	0,128	9,48
0,050	3,85	0,090	6,75	0,130	9,62
0,052	4,00	0,092	6,89	0,132	9,73
0,054	4,15	0,094	7,04	0,134	9,84
0,056	4,29	0,096	7,18	0,136	9,95
0,058	4,44	0,098	7,39	0,138	10,06

и т. д.

Примечание. В таблице даны значения  $\Delta D$ , наиболее часто встречающиеся при работе с обожженными керамическими материалами.

Результаты определений записывают по форме табл. 57.

Значение адсорбционной активности  $E_{адс}$ , по многочисленным экспериментальным данным авторов, может приблизительно характеризовать температуру обжига керамических изделий (табл. 58).

Для нормально обожженных изделий с пористым черепком (водопоглощение 15...18%) значение  $E_{адс}$  должно находиться в строго определенных пределах —

Таблица 57. Определение адсорбционной активности черепка

Наименование сырья	Номер колбы	ФЭК-М		
		Оптическая плотность		Адсорбционная активность черепка $E_{\text{адс}}$ мг-экв на 100 г вещества
		$D$ раствора Мг	$\Delta D$	

Таблица 58. Адсорбционная активность черепка в зависимости от температуры обжига

Наименование	Температура обжига, °С		
	800	900	1000
Адсорбционная активность черепка, мг-экв на 100 г вещества	3,5	2...2,9	1,2...1,9

Примечание. Минералогический тип сырья в интервале температур 800...1000°С существенного влияния на  $E_{\text{адс}}$  не оказывает.

2...1,9 мг-экв на 100 г вещества; для изделий фасадной керамики, изделий с полуспекшимся черепком (водопоглощение 8...12%) — 1,2...1,9 мг-экв на 100 г вещества. По результатам кривой спекания и излагаемых адсорбционных испытаний качества обжига выбирают оптимальную температуру обжига керамических изделий для исследуемого сырья. В связи с тем что в производственных печах имеются значительные перепады температур по высоте обжигательного канала печи, необходимо устанавливать кроме оптимальной температуры максимальную и минимальную, в интервале которых обеспечивается получение изделий требуемых свойств.

#### § 10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОРОЗОСТОЯКОСТИ КЕРАМИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ

Морозостойкость керамических изделий определяют как способность насыщенных водой образцов противостоять разрушающему действию замерзающей в порах и трещинах воды. Напряжения, возникающие при этом в материале, вызываются как односторонним давлением растущих кристаллов льда, так и всесторонним гидроста-

тическим давлением, которое обусловлено увеличением объема воды (приблизительно на 9%) при превращении ее в лед, и может достигать при температуре  $-20^{\circ}\text{C}$  в полужамкнутых системах 1,5...250 МПа. К таким системам отнесены пористые керамические изделия.

Морозостойкость зависит прежде всего от качества обжига керамических изделий, величины и характера пористости, степени насыщения пор водой и скорости промерзания изделий. Следует отметить, что существенное влияние на морозостойкость керамического черепка оказывает масштабный фактор. Поэтому испытание на морозостойкость образцов малых размеров (кубики, плиточки) может служить лишь для сравнительной характеристики различных составов шихт. Испытание на морозостойкость обязательно для всех стеновых, фасадных и дорожных керамических материалов. Для определения морозостойкости существует прямой стандартный метод попеременного замораживания и оттаивания образцов в специальных холодильных установках (ГОСТ 7025—78) и целый ряд косвенных методов.

**Определение морозостойкости по ГОСТ 7025—78.** Метод оценки морозостойкости в холодильных установках был предложен в 1886 г. русским ученым профессором Н. А. Белелюбским на Дрезденской международной конференции по испытанию строительных материалов. Этот метод до настоящего времени является стандартным в СССР и во многих странах мира. В качестве лабораторных образцов для испытания на морозостойкость используют обожженные кубики размером  $50 \times 50 \times 50$  мм в количестве 3...5 шт. Предварительно образцы насыщают водой комнатной температуры, затем на 4 ч помещают в холодильную установку с температурой  $(-15) \dots (-20)^{\circ}\text{C}$ . Для оттаивания образцы погружают на 2...2,5 ч в воду с температурой  $(+15) \dots (+20)^{\circ}\text{C}$ . После прохождения каждого пяти циклов испытания образцы осматривают и признаки разрушения (выкрашивание углов и граней, отслаивание поверхности, трещины) записывают.

Изделия считаются морозостойкими, если подвергавшиеся испытанию образцы выдержали определенное количество циклов попеременного замораживания и оттаивания без признаков разрушения и значительной потери прочности и массы. Оценку морозостойкости по потере прочности при сжатии (%) производят путем сравнения этого показателя для испытуемых и контрольных (не подвергавшихся замораживанию) образцов в на-

сыщенном водой состоянии. Потерю прочности определяют по формуле

$$\Delta R_{\text{мр1}} = (R_{\text{к}} - R_{\text{исп}})100/R_{\text{к}}, \quad (91)$$

где  $R_{\text{к}}$  — предел прочности при сжатии контрольных образцов в насыщенном водой состоянии, МПа;  $R_{\text{исп}}$  — предел прочности при сжатии образцов после испытания на морозостойкость, МПа.

Потерю массы образцов вычисляют по формуле

$$\Delta m_{\text{мр2}} = (m_1 - m_2)100/m_1, \quad (92)$$

где  $m_1$  — масса образца, высушенного до постоянной массы перед испытанием, г;  $m_2$  — масса образца, высушенного до постоянной массы после испытания на морозостойкость, г.

Результаты испытания записывают по форме табл. 59.

Таблица 59. Определение морозостойкости по ГОСТ 7025—78

Наименование сырья	Номер образца	Внешний вид образцов после количества циклов			Предел прочности при сжатии (МПа) образцов		Потеря прочности при сжатии, %	Масса образцов, г		Потеря массы, %	Заключение о морозостойкости
		пяти	десяти	пятнадцати	контрольных	после испытаний на морозостойкость		перед испытанием	после испытания		

Количество циклов замораживания и оттаивания, которое должны выдержать образцы, и допускаемые потери прочности и массы определяют стандартами на различные виды изделий. Например, для строительного кирпича предусматривается 15 циклов с потерей прочности не более 25% и массы — не более 5% (ГОСТ 530—80).

Косвенные методы определения морозостойкости. Ввиду того что прямой метод определения морозостойкости объемным замораживанием очень трудоемкий и длительный по времени (17...30 сут), возникла необходимость применения экспрессных методов оценки морозостойкости по снижению прочности изделий одной и той же объемной массы до и после замораживания; изме-

нению длины изделий после замораживания; воздействию сернокислых солей на черепок при их кристаллизации; по изменению характера распределения пор и т. д.

Наиболее распространенные методы определения морозостойкости основаны на исследованиях свойств структуры, обуславливающих напряжения, возникающие при замораживании образца. Эти методы разделены на три группы, в зависимости от того, какими показателями характеризуется структура: 1) соотношение объема открытой и общей пористости; 2) скорость или высота капиллярного подъема воды; 3) распределение пор по размерам. Однако они не всегда дают сопоставимые результаты, так как не учитывают во взаимосвязи многочисленные факторы, влияющие на морозостойкость. Во ВНИИ теплоизоляции разработан ускоренный метод определения морозостойкости стеновой керамики, основанный на ее зависимости от количества образовавшегося льда (которое, в свою очередь, зависит от структуры пор и может быть выражено скоростью капиллярного подъема воды), предела прочности материала при изгибе и работы разрушения при ударе, характеризующей трещиноватость изделий. Морозостойкость (циклы) рассчитывают по формуле

$$M_{pз} = e^{1,34} R_{изг}^{0,46} W^{0,44} / [(q/v^2)^{0,78} 10^4], \quad (93)$$

где  $e$  — основание натурального логарифма;  $R_{изг}$  — предел прочности при изгибе после 24 ч водонасыщения, МПа;  $W$  — работа, необходимая для разрушения 1 см<sup>2</sup> насыщенного водой материала ударной нагрузкой, Дж;  $q$  — количество льда, вытесненного на поверхность образца при замораживании, г/см<sup>2</sup>;  $v$  — скорость капиллярного подъема воды в материале, см/ч.

Указанный метод позволяет сократить длительность испытания на морозостойкость до 2 сут, но пока не получил широкого распространения.

Представляет интерес оценка морозостойкости керамических материалов по изменению соотношения фаз в материале после его влажностной и тепловлажностной обработки.

#### § 11. ОЦЕНКА ФАЗОВОЙ СТОЙКОСТИ И ДОЛГОВЕЧНОСТИ КЕРАМИКИ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ МИКРОКАЛОРИМЕТРИИ

Традиционные методы определения стойкости материалов в определенных условиях, например при попере-

менном замораживании и оттаивании, в агрессивных средах и т. д., предполагают проведение длительных циклических испытаний.

На кафедре строительных материалов НИСИ им. В. В. Куйбышева разработан защищенный авторским свидетельством на изобретение оригинальный ускоренный микрокалориметрический способ определения стойкости силикатных строительных материалов (в том числе керамических).

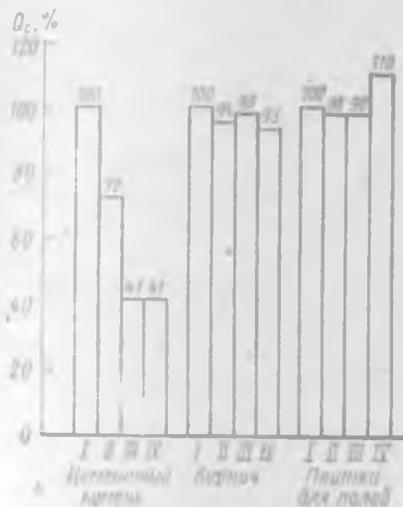


Рис. 50. Диаграмма стойкости силикатных строительных материалов:

I — без обработки; II — обработка в течение 48 ч в парах холодной воды; III — то же, 6 ч в парах кипящей воды; IV — то же, 4 ч в автоклаве при давлении 0,8 МПа



Рис. 51. Диаграмма теплоты смачивания водой кирпича при разных температурах обжига

Стойкость и стабильность фазового состава керамических изделий зависит в значительной степени от наличия соединений, способных под влиянием влаги гидратироваться, образовывать коллоидные водонасыщенные студни (гели). По мере высыхания последние уплотняются и агрегируются, а иногда диспергируются.

На рис. 50 приведены результаты микрокалориметрических исследований керамических материалов и для сравнения — цементного камня в возрасте 30 сут. Последний не является стойким материалом. Абсолютные значения теплоты смачивания в воде достаточно велики (11,3...15,1 кДж/кг), их уменьшение после влажностной обработки составляет 28...59%. Для керамики теплота

смачивания почти на порядок ниже (0,85...1,72 кДж/кг) и изменяется всего на 2...10%, что говорит о стабильности ее фазового состава. Микрокалориметрический метод позволяет оценить морозостойкость керамики, не прибегая к длительным циклическим испытаниям (табл. 60).

Таблица 60. Оценка морозостойкости микрокалориметрическим методом

Температура обжига, °С	Теплота смачивания водой				Морозостойкость по ГОСТ 7025-78
	до испытания		после испытания		
	кДж/кг	%	кДж/кг	%	
800	1,23	100	1,74	140	Неморозостоек Морозостоек
950	0,25	100	0,28	112	

По результатам микрокалориметрических исследований может быть определена оптимальная температура обжига керамических изделий (рис. 51). Стабилизация значений тепловыделения в воде свидетельствует о достижении оптимальной температуры обжига (в данном случае 950...1000°C). Дальнейшее уменьшение этого показателя при температуре 1050°C характеризует пережог. Черепок, обожженный при 950...1000°C, изменяет незначительно свои микрокалориметрические характеристики после всех видов влажностной обработки, проявляя стойкость и стабильность фазового состава. Методика определения стойкости микрокалориметрическим методом заключается в том, что пробу материала измельчают в агатовой ступке до полного прохождения через сито № 008 и делят на четыре части массой примерно по 2 г. Первую навеску сохраняют в естественном состоянии при 20°C, вторую выдерживают 24 ч в эксикаторе над водой (влажность 100%) и температуре 20°C, третью пропаривают 6 ч при 85°C, четвертую подвергают автоклавной обработке в течение 4 ч при температуре 175°C и давлении 0,8 МПа. После обработки все пробы высушивают при 65°C. Затем определяют их микрокалориметрические характеристики — теплоту смачивания в неполярной жидкости (толуоле) и тепловыделение в полярной жидкости (воде) по методикам, изложенным в гл. 2. Для всех проб подсчитывают изменения тепловыделения (%), принимая за 100% данные для контрольной пробы, сохраненной в естественном состоянии.

Оценку стойкости и долговечности керамического черепка производят по изменению в соотношении фаз после влажностной и тепловлажностной его обработки. Если показатели тепловыделения в воде изменяются в пределах  $\pm 15\%$ , а теплота смачивания в толуоле увеличивается не более чем на  $7\%$ , материал считают стойким по признаку стабильности фазового состава.

Данные экспериментальных определений теплоты смачивания в полярной и неполярной жидкости записывают по форме табл. 23, а конечные результаты — по форме табл. 61.

Таблица 61. Определение стойкости микрокалориметрическим методом

Наименование материала	Температура обжига, °С	Тепловыделение при смачивании после испытания							
		20°С (контрольная проба)		24 ч над водой		Пропаривание 6 ч при 85°С		Автоклавирование 4 ч при 0,8 МПа	
		кДж/кг	%	кДж/кг	%	кДж/кг	%	кДж/кг	%

*Смачивание в воде*

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

*Смачивание в толуоле*

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Составление заключения о керамических испытаниях глинистого сырья. По результатам физико-механических исследований (см. гл. 1, 3, 4) глины составляют подробное заключение о свойствах сырья и поведении его при основных процессах технологической обработки. Отмечают тип глины, приводят цифровые результаты, характеризующие поведение сырья при формовании, сушке и обжиге. Цель заключения — обобщить результаты лабораторных испытаний и дать техническую оценку глинистому сырью, указав предварительно, для каких видов изделий строительной керамики его можно применять и какие особенности технологического процесса должны быть предусмотрены при его использовании. К последним относят, например, необходимость добавки отошителей, вид формовки, характер сушки и обжига (режимы, оптимальная температура и т. д.).

## ГЛАВА 5

### ИСПЫТАНИЕ ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОРИСТЫХ ЗАПОЛНИТЕЛЕЙ

К искусственным пористым заполнителям относят получаемые скоростной термической обработкой глинистого сырья керамзит и аглопорит. Они имеют ячеистое строение с различным соотношением закрытых и открытых пор.

Согласно ГОСТ 9757—83 пористые заполнители классифицируют на крупные с зернами размером 5...40 мм и пески с зернами менее 5 мм. В свою очередь первые подразделяют на фракции 5...10, 10...20, 20...40 мм, а вторые — на рядовые размером 0...5 мм, крупные 1,25...5 мм и мелкие — менее 1,25 мм. По форме зерен крупные пористые заполнители делят на: а) гравиеподобные (гравий), имеющие округлую форму и не подвергающиеся дроблению после термической обработки; б) щебнеподобные (щебень), имеющие угловатую форму и получаемые дроблением исходного сырья или термически обработанного материала. Пористые пески по форме зерен разделяют на окатанные и дробленые. Керамзит выпускают в виде гравия, щебня и песка (окатанного и дробленого), аглопорит — в виде щебня, гравиеподобного заполнителя и дробленого песка. Аглопорит гравиеподобной формы, получаемый из рыхлого глинистого сырья, состоит из смеси окатанных с шероховатой спекшейся поверхностной коркой и щебеночных зерен размером 5...20 мм.

#### § 1. СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОРИСТЫХ ЗАПОЛНИТЕЛЕЙ

Керамзит получают из легкоплавких глинистых пород (глин, суглинков, глинистых сланцев, аргиллитов), обладающих способностью вспучиваться при обжиге в естественном составе или с добавками. Процесс вспучивания ведут при быстром подъеме температуры до 1050...1200°C с выдержкой в зоне максимального нагрева в течение 5...10 мин. Особенностью вспучивания является возможность свободного увеличения частиц сырья в объеме. Вспучивающими агентами являются газы, образующиеся в период пиропластического состояния глинистого сырья, т. е. в период появления жидкой фазы. Газы выделяются

органическими веществами, водосодержащими минералами, карбонатами, сернистыми соединениями; большую роль в процессе вспучивания играет закись железа, образующаяся из оксида при обжиге.

Основным критерием при оценке пригодности сырья для производства керамзита является его способность вспучиваться при обжиге, образуя материал со средней плотностью гранул 0,2...1,3 г/см<sup>3</sup>. Способность к вспучиванию оценивают по коэффициенту вспучивания

$$k_z = V_2/V_1, \quad (94)$$

где  $V_1$  — объем абсолютно сухой сырцово́й гранулы, см<sup>3</sup>;  
 $V_2$  — объем зерна керамзита, см<sup>3</sup>.

По степени вспучивания различают слабо-, средне- и хороше́вспучивающиеся глинистые породы с коэффициентом вспучивания соответственно менее 2,5, от 2,5 до 4,5 и свыше 4,5. Сырье с коэффициентом вспучивания менее 2 целесообразно использовать для производства аглопорита. Лучшей способностью к вспучиванию обладают глинистые породы с преимущественным содержанием глинистых минералов группы монтмориллонита, гидрослюд и их сочетаний.

В сырье для производства керамзита не должно содержаться включений известняка размером 0,5...1 мм более 3%, 1...5 мм — более 2% и размером более 5 мм — 1%, интервал вспучивания — не менее 30° С. Последний представляет собой разность между температурой начала слипания гранул при обжиге между собой, когда после остывания они при постукивании начинают отделяться друг от друга с обнажением пористой структуры в местах контакта, и температурой, которой соответствует получение керамзитового гравия со средней плотностью гранул 1 г/см<sup>3</sup>. Химический и гранулометрический составы сырья регламентируют ГОСТ 25264—82. Желательным компонентом в керамзитовых глинах является тонкодисперсное органическое вещество (гумусовые, микрофлора) в количестве не более 3%, способствующее восстановлению при обжиге оксидов железа с образованием в период пропластического состояния массы газообразных продуктов. Вредными примесями являются известняковые, доломитовые и гипсовые включения, которые могут привести к разрушению гранул заполнителя, а также кварц в количестве более 30%, снижающий вспучиваемость.

Аглопорит получают из слабовспучивающихся и не-вспучивающихся глин, суглинков, супесей, лёссов, гли-

нистых сланцев, глинистых углесодержащих (пустых шахтных) пород. Сущность процесса агломерации в том, что через слой зажженной топливосодержащей минеральной шихты просасывают сверху вниз воздух в смеси с дымовыми газами. Процесс спекания характеризуется подъемом температуры в слое до 1300...1500°C за 3...4 мин и кратковременным (1...3 мин) пребыванием материала в зоне максимальных температур. Пористая структура заполнителя образуется в результате выгорания топлива и органических веществ, испарения влаги, контактного спекания отдельных зерен шихты и их частичного вспучивания.

Отличительной особенностью технологии производства гравнеподобного аглопорита из рыхлого глинистого сырья является опудривание сырцовых гранул огнеупорными добавками: тугоплавкой или огнеупорной глиной, низшими сортами асбеста, золой ТЭЦ и т. д. Присутствие на поверхности гранул слоя тугоплавкого материала, не переходящего в расплав, в значительной степени предотвращает спекание гранул.

## § 2. ИСПЫТАНИЕ СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМЗИТА

Общие свойства рыхлого глинистого сырья для производства керамзита определяют по методикам, описанным в гл. 1. Проводят макроскопическое описание глины, определяют содержание крупнозернистых включений, гранулометрический и химический составы, пластичность и огнеупорность. Для камнеподобного сырья производят макроописание, определяют огнеупорность (§ 1 гл. 4) и химический состав.

Подготовку сырья к обжигу осуществляют в зависимости от его структурно-механических свойств. Глинистое сырье высушивают при температуре 105...110°C. Глину в количестве 4...5 кг измельчают деревянным пестиком и просеивают через сито с размером отверстий 1 мм. Из подготовленной пробы отбирают 300 г глины и готовят тесто нормальной формовочной влажности. Влажность контролируют на приборе Вика и определяют весовым способом (см. § 2 гл. 3). Из массы формируют гранулы-цилиндрики с диаметром и высотой 16 мм. Конструкция формы позволяет при вдавливании формирующей детали излишкам глиняного теста выходить через отверстия (рис. 52). Камнеподобное сырье дробят и рассеивают на фракции 5...10 и 10...20 мм.

Подбор оптимального режима термической обработки гранул перед обжигом осуществляют следующим образом. Приготовленные гранулы-цилиндрики (или кусочки камневидного сырья) в количестве 12 шт. после подвялки высушивают до постоянной массы при температуре 105...110°C. В муфельную печь, разогретую до одной из температур: 200, 300, 400 или 500°C, на шамотной под-

ставке, посыпанной песком, одновременно помещают по три образца. Продолжительность термopодготовки при указанных температурах — 20 мин. После этого гранулы вместе с подставкой переносят для вспучивания в силитовую печь, разогретую до 1140, 1170 или 1200°C, и выдерживают по 7 мин при всех сочетаниях указанных темпера-

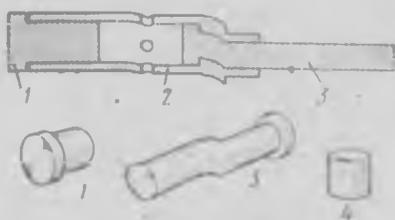


Рис. 52. Форма для изготовления гранул-цилиндров:  
1 — доншник, 2 — форма; 3 — формирующая деталь, 4 — образец

тур термopодготовки и вспучивания. Если в печи термopодготовки или при перенесении из нее в печь обжига гранулы разрушаются, необходимо опробовать следующие приемы: 1) обжигать подвяленные гранулы с влажностью на 2...4% ниже формовочной без предварительной термopодготовки; 2) постепенно нагревать гранулы со скоростью 10...20°C в 1 мин до конечной температуры термopодготовки. По окончании обжига шамотную подставку вместе с образцами вынимают из печи, охлаждают до комнатной температуры, визуально определяют степень оплавления поверхности гранул, замеряют их объем, затем взвешивают и рассчитывают среднюю плотность заполнителя и коэффициент вспучивания по формуле (94). Результаты определений записывают по форме табл. 62.

Оптимальные условия термopодготовки и ориентировочную температуру вспучивания определяют по наименьшей средней плотности керамзита и наибольшему коэффициенту вспучивания. При этом гранулы не должны быть деформированы, а их поверхность — оплавлена.

Для расчета средней плотности керамзита необходимо знать объем его гранул. Последний рекомендуется устанавливать на приборе, в основу которого положена конструкция, разработанная сотрудниками Сибирского автотодорожного института (г. Омск). Прибор (рис. 53) со-

Т а б л и ц а 62. Определение оптимальных параметров обжига гранул

Наименование сырья	Номер образца	Температура, °С		Сухие гранулы		Вспученные образцы				Средняя плотность, т/см <sup>3</sup>		Коэффициент испучивания	
		термо-обжиг	обжиг	Размеры, см	Объем, см <sup>3</sup>	Макро-описание	Масса, г	Размеры, см	Объем, см <sup>3</sup>	образца	средний	образца	средний

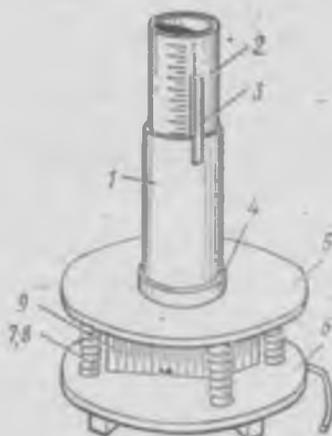


Рис. 53. Прибор для определения объема гранул:

1 — внешний стакан; 2 — внутренний стакан; 3 — нониус; 4 — гнездо; 5 — верхняя плита; 6 — нижняя плита основания; 7 — стержни; 8 — пружины; 9 — вибратор

стоит из двух стаканов: внешнего 1 и внутреннего 2. Последний легко скользит по стенкам внешнего стакана. На наружной поверхности стакана 2 через 1 мм нанесены деления. Точность отсчетов до 0,1 мм обеспечивается нониусом — добавочной шкалой 3, укрепленной на внешнем стакане. Стакан 1 плотно входит в гнездо 4 на верхней плите 5 основания, соединенной с нижней 6 стержнями 7, на которые одеты пружины-амортизаторы 8. Между верхней и нижней частью основания установлен электромагнитный вибратор 9 с частотой колебаний 50 Гц и регулируемой амплитудой. Внешний стакан примерно на 0,5 объема заполняют прокаленным песком,

вставляют в него внутренний стакан и вибрируют 30 с, отмечая глубину погружения внутреннего стакана  $h_1$ . Затем примерно  $2/3$  объема песка высыпают на лист бумаги, закладывают в стакан образец, засыпают отсыпанным песком, вставляют внутренний стакан, вибрируют 30 с и отмечают глубину погружения внутреннего стакана  $h_2$ .

Объем гранулы (см<sup>3</sup>)

$$V = \frac{\pi D^2}{4} (h_2 - h_1), \quad (95)$$

где  $D$  — внутренний диаметр внешнего стакана, см;  $h_1$  — погружение внутреннего стакана в цилиндр с песком при отсутствии гранулы, см;  $h_2$  — то же, с гранулой керамзита, см.

Для обеспечения достаточной точности измерений объем стакана должен быть в 5...6 раз, а диаметр примерно в 2 раза больше измеряемого образца. Для стакана диаметром 3,9 см объем гранулы может быть определен по данным табл. 63.

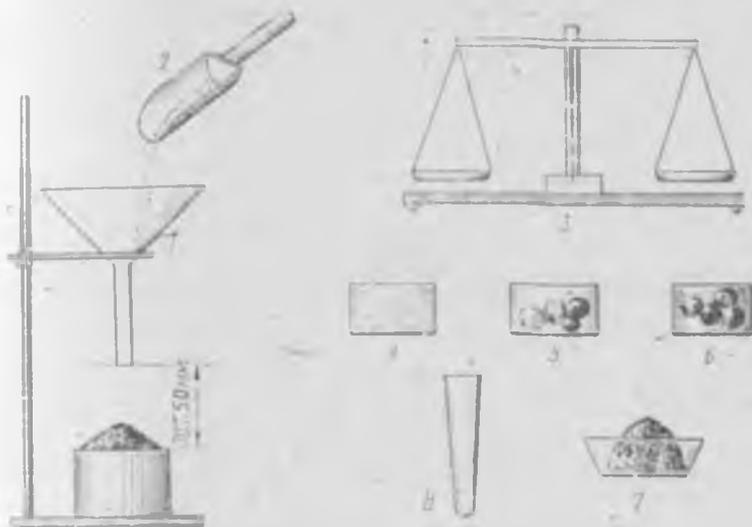


Рис. 54. Аппаратура, используемая для определения объема керамзитовых гранул с помощью песочного объемомера:

1 — штатив с воронкой и бьюком; 2 — совок; 3 — технические весы; 4 — бьюк вместимостью 50...100 см<sup>3</sup>, залитый песком; 5 — то же, с частью песка и гранулами; 6 — то же, с гранулами и песком; 7 — песок, характеризующий объем гранул; 8 — мерная пробирка (10 см<sup>3</sup>)

При отсутствии указанного прибора объем гранул керамзита допускается определять с помощью простейшего песочного объемомера (рис. 54). Однако ошибка опыта в этом случае возрастает с 0,1...0,5% до 5...10%. Песочный объемомер состоит из штатива, на котором укреплена воронка на высоте 3...5 см от края бьюкса вместимостью в 3...4 раза больше возможного объема гранулы керамзита. Предварительно прокаленный кварцевый песок фракции 0,315...0,63 мм через воронку засыпают в бьюкс до образования над поверхностью конуса; последний срезают ножом и поверхность песка в бьюксе выравнивают. Затем примерно  $\frac{3}{4}$  песка из бьюкса высыпают в совок, а в бьюкс закладывают заранее взвешенные

Таблица 63. Таблицата за определяне на обема на грануларния керамзит

$h_1-h_2$ , см	$V_1$ , см <sup>3</sup>	$h_1-h_2$ , см	$V_2$ , см <sup>3</sup>	$h_1-h_2$ , см	$V_3$ , см <sup>3</sup>	$h_1-h_2$ , см	$V_4$ , см <sup>3</sup>	$h_1-h_2$ , см	$V_5$ , см <sup>3</sup>	$h_1-h_2$ , см	$V_6$ , см <sup>3</sup>
0,25	2,947	0,40	4,715	0,55	6,484	0,70	8,252	0,85	10,021	1,00	11,789
0,26	3,064	0,41	4,833	0,56	6,601	0,71	8,370	0,86	10,138		
0,27	3,182	0,42	4,951	0,57	6,719	0,72	8,488	0,87	10,256		
0,28	3,300	0,43	5,069	0,58	6,837	0,73	8,606	0,88	10,374		
0,29	3,418	0,44	5,187	0,59	6,955	0,74	8,724	0,89	10,492		
0,30	3,536	0,45	5,304	0,60	7,073	0,75	8,842	0,90	10,610		
0,31	3,654	0,46	5,422	0,61	7,191	0,76	8,959	0,91	10,728		
0,32	3,772	0,47	5,540	0,62	7,309	0,77	9,078	0,92	10,846		
0,33	3,890	0,48	5,658	0,63	7,427	0,78	9,193	0,93	10,964		
0,34	4,008	0,49	5,776	0,64	7,545	0,79	9,313	0,94	11,082		
0,35	4,126	0,50	5,894	0,65	7,663	0,80	9,431	0,95	11,200		
0,36	4,243	0,51	6,012	0,66	7,780	0,81	9,549	0,96	11,317		
0,37	4,361	0,52	6,130	0,67	7,898	0,82	9,668	0,97	11,435		
0,38	4,479	0,53	6,248	0,68	8,016	0,83	9,784	0,98	11,553		
0,39	4,597	0,54	6,366	0,69	8,134	0,84	9,901	0,99	11,671		

1-3 гранулы. Из совка через воронку песок засыпают в бюкс до образования конуса. Излишек последнего срезают. Оставшийся песок помещают в мерную пробирку и измеряют объем, который соответствует объему гранул керамзита. Определение повторяют дважды, вычисляя средний результат. По полученным данным производят расчет средней плотности зерен заполнителя. Результаты испытаний записывают по форме табл. 64.

Таблица 64. Определение средней плотности зерен заполнителя в куске в песочном объемомере

Наименование сырья и добавки	Масса гранулы, г	Объем оставшегося песка, см <sup>3</sup>	Средняя плотность зерен, г/см <sup>3</sup>

Определение оптимальной температуры и интервала вспучивания производят следующим образом. Четыре гранулы-цилиндрика устанавливают на посыпанную песком шамотную подставку так, чтобы три из них располагались в нижнем слое плотно друг к другу, а одна — сверху. Термоподготовка осуществляется по ранее выбранному режиму, а вспучивание — при температурах от 990 до 1250°C с интервалом 30°C и выдержкой в обжиге 7 мин. При выборе вариантов температурных режимов учитывают результаты предыдущих испытаний. За оптимальную температуру вспучивания принимают температуру начала слипания гранул, когда после остывания они при постукивании начинают отделяться друг от друга с обнажением пористой структуры в местах контакта. При температурах, близких к температуре начала слипания, ступени конечных температур обжига уменьшают до 10°C. Результаты записывают по форме табл. 62. Полученные данные используют для определения интервала вспучивания. Строят график в координатах «Средняя плотность керамзита — температура вспучивания». За интервал вспучивания принимают разницу между оптимальной температурой вспучивания и температурой, при которой получен керамзитовый гравий со средней плотностью 1 г/см<sup>3</sup>. Если при оптимальном режиме термоподготовки и вспучивания получен керамзит со средней плотностью 0,4 г/см<sup>3</sup> и менее, то данное сырье рекомендуется применять в естественном составе. В противном случае следует провести испытания шихт с добавками (см. гл. 7, тема IV).

### § 3. ИСПЫТАНИЕ СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АГЛОПОРИТОВОГО ЩЕБНЯ

Для проведения технологических испытаний глинисто-сырье дробят и просеивают через сито 5 мм, топливо — через сито 3 мм.

При подготовке шихты к спеканию отвешивают глину и топливо в заданном соотношении (общее количество



Рис. 55. Тарельчатый гранулятор:

1 — чаша гранулятора; 2 — проба

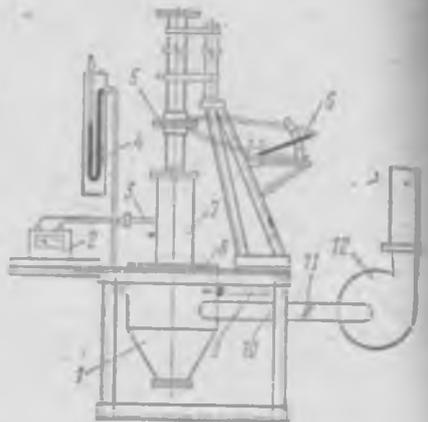


Рис. 56. Агломерационная установка:

1 — вакуум-камера; 2 — гальванометр; 3 — терморпара; 4 — U-образный вакуумметр; 5 — измерительная диаграмма; 6 — микроанометр; 7 — агломерационная чаша; 8 — колосниковая решетка; 9 — ртутный термометр; 10 — труба для отсоса газов; 11 — дроссельное и 12 — воздуходувное устройство

смеси 3...3,5 кг). Компоненты смешивают в лабораторной мешалке вначале всухую, затем при помощи распылителя подают воду. Шихту, увлажненную до 4...8% для камневидного сырья и 8...12% для глины и суглинков, гранулируют в тарельчатом грануляторе до образования зерен размером 3...10 мм (рис. 55). В период грануляции распылителем подают небольшое количество воды. Определяют насыпную плотность шихты и ее абсолютную влажность (см. § 2 гл. 3).

Спекание шихты осуществляют на агломерационной установке, снабженной чашей площадью не менее 100 см<sup>2</sup> (рис. 56). В чашу загружают подстилающий слой (аглопорит или керамзит) толщиной 2...3 см, чтобы исключить конденсацию влаги. На него рыхло насыпают взвешенную шихту слоем определенной высоты. Поверх-

ностный слой шихты зажигают от газовой горелки или розжигом опилок ( $\sim 3/4$  л). В период розжига поддерживают газопроницаемость в пределах  $0,15...0,2 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ , что соответствует обычно разрежению  $3...5 \text{ Па}$ . Продолжительность розжига —  $2...3$  мин. После этого разрежение поднимают до рабочего  $15...30 \text{ Па}$ , что соответствует газопроницаемости  $0,3...0,6 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ . Изменением разрежения под колосниковой решеткой регулируют скорость прососа воздуха через слой шихты, а следовательно, его газопроницаемость. В период спекания каждую минуту замеряют разрежение под колосниковой решеткой (вакуумметром), температуру отходящих газов (ртутным термометром) и в слое (термопарой ПП), а также расход воздуха (дифференциальным манометром в комплекте с диафрагмой). Свойства шихты и результаты замера параметров в процессе спекания записывают по форме табл. 65.

Таблица 65. Характеристика шихты и параметры спекания

Шихта				Параметры спекания						
Состав, по сухой массе		Насыпная плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$	Влажность, % по массе	Масса в объеме агломерационной чаши, $\text{кг}$	Высота спекаемого слоя, мм	Время, час-мин	Разрежение, Па	Газопроницаемость, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$	Температура, $^{\circ}\text{C}$	
глинистого сырья	топлива								отходящих газов	в слое

Спекание считают законченным, когда температура отходящих газов достигнет максимума. Охлаждение аглопорита осуществляют в чаше под рабочим разрежением. После этого снимают агломерационную чашу, вынимают спекшийся продукт, визуально отделяют недожог и приставшие зерна подстилающего слоя и определяют массу спекшегося образца. Готовый продукт дробят в лабораторной щековой дробилке и определяют насыпную плотность отдельно для фракций  $5...10$  и  $10...20$  мм и их смеси, а также прочность аглопорита (см. § 3, 9 гл. 6). Далее по приведенным ниже формулам рассчитывают показатели процесса агломерации. Вертикальную скорость спекания определяют из отношения (мм/мин):

$$v = h t, \quad (96)$$

где  $h$  — высота спекаемого слоя, мм;  $t$  — продолжительность спекания, мин.

За продолжительность спекания принимают время от начала зажигания шихты до момента, когда температура отходящих газов достигнет максимума.

Условная производительность установки [ $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ ]

$$Q = 0,06vk, \quad (97)$$

где  $v$  — вертикальная скорость спекания, мм/мин;  $k$  — выход аглопорита

$$k = m_a \rho_{н.ш} / (m_{ш} \rho_{н.а}), \quad (98)$$

где  $m_a$  — масса спекшегося образца, кг;  $\rho_{н.ш}$  — насыпная плотность шихты,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $m_{ш}$  — масса загруженной в чашу шихты, кг;  $\rho_{н.а}$  — насыпная плотность смеси фракций аглопорита,  $\text{кг}/\text{м}^3$ . Результаты записывают по форме табл. 66. Методика определения насыпной плотности и прочности аглопорита описана в § 3, 9 гл. 6.

Таблица 66. Определение параметров спекания и свойств аглопорита

Наименование сырья	Продолжительность спекания, мин	Вертикальная скорость спекания, мм/мин	Масса, кг		Содержание недожога, % по массе	Насыпная плотность аглопорита, $\text{кг}/\text{м}^3$	Условная производительность, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	Прочность аглопорита, МПа
			аглопорита	недожога				

Оптимальный состав шихты и параметры процесса спекания определяют по результатам опытных спеканий, которые проводят по схеме, изложенной в табл. 67.

В лабораторных условиях устанавливают оптимальные значения влажности шихты, содержания в ней топлива, крупности зерен исходного сырья, газопроницаемости шихты в период спекания и высоты спекаемого слоя. Методика подбора параметров заключается в том, что в каждой серии опытов переменным является один показатель, все остальные поддерживаются постоянными. Для первого спекания серии I сначала определяют исходную влажность шихты по ее наименьшей насыпной плотности. Для этого 3 л сухой шихты (содержание топлива принимают 10% от массы шихты) укладывают тонким слоем на противень, увлажняют до влажности 5%, перемешивают, гранулируют и определяют насыпную плотность шихты в цилиндре вместимостью 2 л. При

Таблица 67. Последовательность опытных спеканий

		Характеристика шихты и параметры спекания									
№ серии	№ опытных спеканий	Определяемый показатель	Влажность	Крупность сырья, мм	Содержание топлива, %	Высота спека, мм	Газопроницаемость в период спекания, м <sup>2</sup> /м <sup>2</sup> ·с				
I	1	Оптимальная влажность	Должна соответствовать наименьшей насыпной плотности шихты На 2% больше На 2% меньше Оптимальная по серии I То же Оптимальная по серии I	0...5	10	200	0,35...0,4				
	2	Оптимальное содержание топлива в шихте То же Оптимальная крупность исходного сырья						0...5	10	200	0,35...0,4
	3							0...5	10	200	0,35...0,4
II	1	Оптимальная влажность	То же	0...5	12	200	0,35...0,4				
	2							Оптимальная по серии II То же	10	200	0,35...0,4
III	1	Оптимальная газопроницаемость шихты в период спекания То же	То же	1,2...5 1,2...10	Оптимальное по серии II То же	200 200 200	0,35...0,4 0,35...0,4 0,3				
	2							Оптимальная по серии III То же	180	0,5 0,6	
	3										Оптимальная по серии III То же
IV	2	Оптимальная влажность	То же	0...5	10	200	0,35...0,4				
	3							То же	300	То же	

последующих увлажнениях количество воды увеличивают каждый раз на 2% до получения шихты с наименьшей насыпной плотностью.

Проводят три опытных спекания (серия I): первое — с влажностью шихты, соответствующей ее минимальной насыпной плотности, второе и третье — с влажностью на 2% меньшей и большей.

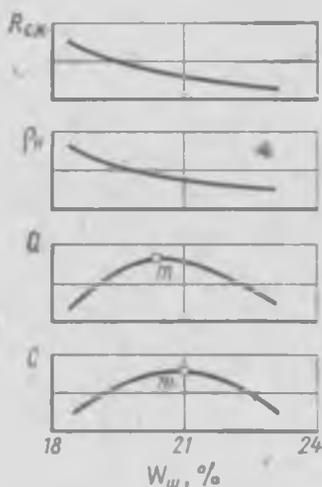


Рис. 57. Графическая зависимость параметров процесса спекания и свойств аглопорита от влажности шихты

По полученным данным, т. е. по вертикальной скорости спекания, условной производительности, насыпной плотности и прочности заполнителя, строят графические зависимости этих величин от влажности шихты (рис. 57). По экстремальным точкам определяют оптимальную влажность шихты. Для шихт с оптимальной влажностью подбирают остальные параметры (эту часть работы могут выполнять другие бригады студентов). Порядок выполнения экспериментов тот же. Газопроницаемость спекаемого слоя шихты регулируют изменением разрежения под колосниковой решеткой. Если по результатам опытных спеканий, предусмотренным в табл. 67,

не удастся установить оптимальное значение искомого показателя, проводят дополнительные спекания, увеличивая или уменьшая (в зависимости от необходимости) значение переменного фактора.

После подбора оптимального состава шихты и параметров ее агломерации проводят несколько контрольных спеканий и полное испытание аглопорита. Определяют насыпную плотность аглопорита, среднюю и истинную плотность зерен, объем межзерновых пустот, водопоглощение, зерновой состав, прочность при сдавливании в цилиндре, коэффициент размягчения, потери массы при прокаливании, стойкость против известкового и железистого распада и в растворе сернокислого натрия, а также коэффициент формы зерен крупного заполнителя. Методики испытания описаны в гл. 6.

#### § 4. ИСПЫТАНИЕ СЫРЬЯ для ПОЛУЧЕНИЯ ГРАВИЕПОДОБНОГО АГЛОПОРИТА

Суглинок или глину готовят так же, как для щебеночного аглопорита. Топливную и тугоплавкую добавки наносят на поверхность гранул, поэтому необходимо более тонкое их дробление (полное прохождение через сито 1,25 мм). В качестве тугоплавкой добавки используют низшие сорта асбеста, огнеупорную и тугоплавкую глины, золу ТЭЦ, речной песок и т. д. Суглинок увлажняют равномерно водой до влажности 8...12%, затем гранулируют на тарельчатом грануляторе при равномерном увлажнении с помощью пульверизатора до образования гранул размером 5...10 мм. После этого в гранулятор засыпают уголь в смеси с тугоплавкой добавкой и при дополнительном увлажнении массы ведут грануляцию до полного обволакивания гранул опудривающим порошком. Оптимальный состав шихты и параметры ее спекания устанавливают по вышеописанной схеме, как щебеночного аглопорита; дополнительно определяют оптимальный расход тугоплавкой добавки.

Методика испытания гравиеподобного аглопорита ничем не отличается от щебеночного. Дополнительно определяют выход гранул окатанной формы. Для этого после дробления спека на щековой дробилке отбирают среднюю пробу фракций 5...10 и 10...20 мм в количестве по 100 г. Вручную выбирают окатанные зерна, взвешивают и выражают в процентах от взятой навески:

$$\begin{aligned} B_r &= m_2 \cdot 100 / m_1, \text{ т. е. } B_r = m_2 \cdot 100 / 100, \\ B_r &= m_2, \end{aligned} \quad (99)$$

где  $m_1 = 100$  г — масса пробы;  $m_2$  — масса гранул окатанной формы, г.

Результаты определений записывают по форме табл. 68.

Составление заключения о пригодности сырья для получения пористых заполнителей. По результатам лабораторных исследований составляют заключение о свойствах сырья и особенностях его поведения при основных процессах технологической переработки. Целью заключения является обобщение результатов лабораторных испытаний, предварительное заключение о пригодности сырья для получения керамзита и аглопорита и об особенностях технологического процесса, которые должны быть предусмотрены при его использовании. К последним относят, например, необходимость введения вспучиваю-

Таблица 68. Определение содержания зерен окатанной формы

Наименование сырья	Опудривающая добавка тугоплавкая			Масса заполнителя, г	Содержание гранул окатанной формы	
	Вид добавки	Соотношение добавки и топлива по массе	Содержание добавки, % от массы суглинка		г	g по массе

щих, опудривающих или других добавок, необходимость предварительной термopодготовки, оптимальные режимы обжига и т. д.

## ГЛАВА 6

### ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ИСКУССТВЕННЫХ ПОРИСТЫХ ЗАПОЛНИТЕЛЕЙ

К искусственным пористым заполнителям предъявляются ряд требований.

1. Одно из основных — насыпная плотность. В зависимости от величины этого показателя (табл. 69) керамзит делят на марки 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, а аглопорит — на марки 400, 500, 600, 700, 800 и 900. Максимальная допускаемая насыпная плотность керамзитового песка составляет  $900 \text{ кг/м}^3$ , а аглопоритового —  $1100 \text{ кг/м}^3$ .

2. Прочность характеризуется условной величиной — пределом прочности при сдавливании зерен заполнителя в стандартном цилиндре на глубине 20 мм. Для сопоставительной оценки различных видов заполнителя с целью рационального использования в легких бетонах они могут подразделяться на марки в соответствии с ГОСТ 9757—83 (табл. 70). Требования к прочности регламентируются в ГОСТах на отдельные виды заполнителей в зависимости от их насыпной плотности (табл. 71).

Таблица 69. Требования к заполнителям по насыпной плотности (ГОСТ 11991—83 и ГОСТ 9759—83)

Марка заполнителя	Допускаемая насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup> , для	
	керамзитового гравия	аглопоритового щебня
250	До 250	До 400
300	251...300	401...500
350	301...350	501...600
400	351...400	601...700
450	401...450	701...800
500	451...500	801...900
550	501...550	
600	551...600	
700		
800		
900		

Таблица 70. Классификация пористых заполнителей по прочности

Марка заполнителя по прочности	Прочность заполнителя при сдавливании в цилиндре, МПа	
	гравиеподобного (керамзита и его разновидности)	аглопоритового щебня
П-25	Свыше 0,5...0,7	Свыше 0,3...0,4
П-35	0,7...1,0	0,4...0,5
П-50	1...1,5	0,5...0,59
П-75	1,5...2,0	0,6...0,7
П-100	2,0...2,5	0,7...0,8
П-125	2,5...3,3	0,8...0,9
П-150	3,3...4,5	0,9...1,0
П-200	4,5...5,5	1...1,2
П-250	5,5...6,5	1,2...1,4
П-300	6,5...8,00	1,4...1,6
П-350	8...10	1,6
П-400	10	

3. Пористые заполнители должны обеспечивать получение на их основе долговечных легких бетонов. Поэтому к ним предъявляют определенные требования по морозостойкости, а также ограничивают содержание вредных примесей, вызывающих при определенных условиях разрушение (распад) зерен заполнителя. Количественной мерой морозостойкости является потеря массы после 15 циклов попеременного замораживания и оттаивания на-

Таблица 71.  
Требования к пористым заполнителям по прочности  
(ГОСТ 9759—83 и ГОСТ 11991—83)

Марка заполнителя по насыпной плотности	Прочность заполнителя при сдавливании в цилиндре, МПа, не менее			
	Керамзит категории		Аглопоритовый щебень категории	
	высшей	первой	высшей	первой
250	0,8	0,6	—	—
300	1	0,8	—	—
350	1,5	1	—	—
400	1,8	1,2	0,4	0,3
450	2,1	1,5	—	—
500	2,5	1,8	0,6	0,5
550	3,3	2,1	—	—
600	3,5	2,5	0,8	0,7
700	4,5	3,3	1	0,9
800	5,5	4,5	1,4	1,2
900	—	—	>1,6	>1,4

сыщенного водой материала. После испытания на морозостойкость аглопорита и керамзита допускается потеря массы не более 8%.

В пористых заполнителях могут содержаться вещества, которые при определенных условиях (в процессе изготовления заполнителя или его хранения) способны увеличиваться в объеме. Это может привести к разрушению (распаду) материала. Если в заполнителе, например керамзите или аглопорите, имеются включения зерен извести, то при взаимодействии с водой, подвергаясь гашению, они могут увеличиваться в объеме до 4 раз. В связи с этим для заполнителей предусмотрены специальные испытания на стойкость против силикатного, известкового и других видов распадов. Мерой стойкости является потеря заполнителем массы (в %) после соответствующего испытания. Например, для керамзита потеря массы после испытания на известковый распад составляет не более 5%, для аглопорита на силикатный распад — не более 8%.

В заполнителях, предназначенных для армированных легких бетонов, содержание водорастворимых сернистых и сернокислых соединений в пересчете на  $SO_3$  не должно превышать 1% по массе.

Потеря массы аглопоритового щебня при прокаливании, характеризующая с определенной степенью прибли-

жения содержание невыгоревшего топлива, ограничивается 3%.

4. На прочность легкого бетона большое влияние оказывает форма зерен пористого заполнителя. Например, по данным НИИ керамзита, при коэффициенте формы  $D_{\max}/D_{\min}=2,5$  прочность керамзитобетона снижается на 34%. С другой стороны, чем ближе к единице коэффициент формы зерен заполнителя, тем меньше будет объем межзерновых пустот. Бетон на заполнителе с округлой формой зерен при прочих равных условиях обладает меньшей средней плотностью, чем на заполнителе с коэффициентом формы больше 1.

Для керамзита коэффициент формы должен быть не более 1,5. Количество зерен с коэффициентом формы более 2,5 не должно превосходить 15%. Для гравия высшей категории качества содержание зерен с коэффициентом формы более 2,5 не допускается. Коэффициент формы зерен аглопоритового щебня не должен быть более 2,5, а для заполнителя высшей категории качества — более 2.

5. Водопоглощение (% по массе) керамзитового гравия в течение 1 ч для марок до 400 включительно должно быть не более 30, М450...600 — не более 25, для марок свыше 600 — не более 20. Требования по водопоглощению к аглопоритовому щебню не предъявляются.

## § 1. ОБЪЕМ ПРОБ ЗАПОЛНИТЕЛЯ ДЛЯ ИСПЫТАНИЙ

Испытанию подвергают среднюю пробу заполнителя, получаемую путем объединения и усреднения частичных проб. Объем средней пробы должен не менее чем в два раза превышать суммарный объем проб, предназначенных для определения отдельных свойств заполнителя (табл. 72).

Ввиду того что в процессе лабораторных технологических испытаний практически трудно получить количество заполнителя, особенно керамзита, соответствующее объему от 1 до 20 л, как этого требует ГОСТ 9758—77, возможно параллельное применение индивидуальных методов, проверенных на малых пробах.

При испытании керамзита готовят 25...30 гранул, для определения свойств аглопорита используют весь заполнитель, полученный в процессе опытного спекания при оптимальных параметрах.

Т а б л и ц а 72. Необходимый объем проб для испытания  
заполнителей (по ГОСТ 9758—77)

Наименование определяемых свойств	Объем пробы, дм <sup>3</sup> , при размерах фракции заполнителя, мм		
	5...10	10...20	20...40
Плотность	1	1	1
Насыпная плотность	10	20	40
Средняя плотность зерен	3	3	3
Объем межзерновых пустот	10	20	40
Водопоглощение	2	3	5
Зерновой состав	5	10	20
Прочность сдавливанием в цилинд- ре	6	6	6
Потери массы при прокаливании	2	2	2
Морозостойкость	2	2	4
Потери массы при кипячении	2	2	4
Стойкость против железистого рас- пада	2	2	4
Стойкость испытанием в растворе сернистого натрия	2	2	4
Коэффициент формы зерен	1	2	3

## § 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАСЫПНОЙ И СРЕДНЕЙ ПЛОТНОСТИ

Насыпную плотность определяют для всей партии заполнителя, подготовленной для испытания. Высушенный заполнитель высыпают с высоты 10 см в предварительно взвешенную мерную емкость до образования над верхом сосуда конуса, который снимают металлической линейкой вровень с краями сосуда (без уплотнения) и взвешивают. Результаты записывают по форме табл. 73.

Насыпную плотность заполнителя (кг/м<sup>3</sup>) вычисляют по формуле

$$\rho_{з.н} = (m_2 - m_1) / V, \quad (100)$$

где  $m_1$  — масса мерного сосуда, кг;  $m_2$  — масса мерного сосуда с заполнителем, кг;  $V$  — объем мерного сосуда, м<sup>3</sup>.

Марку заполнителя устанавливают по насыпной плотности (§ гл. 6).

Среднюю плотность зерен крупного заполнителя согласно ГОСТ 9758—77 определяют методом гидростатического взвешивания в специальном контейнере — сферическом сосуде с перфорированным дном и крышкой (рис. 58, а, б). Пробу заполнителя объемом 2...3 дм<sup>3</sup>

Таблица 73. Определение насыпной плотности заполнителя

Наименование сырья и добавки	Мерный сосуд		Масса сосуда с материалом, кг	Масса материала в сосуде, кг	Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	
	Масса, кг	Объем, м <sup>3</sup>			отдельного определения	средней

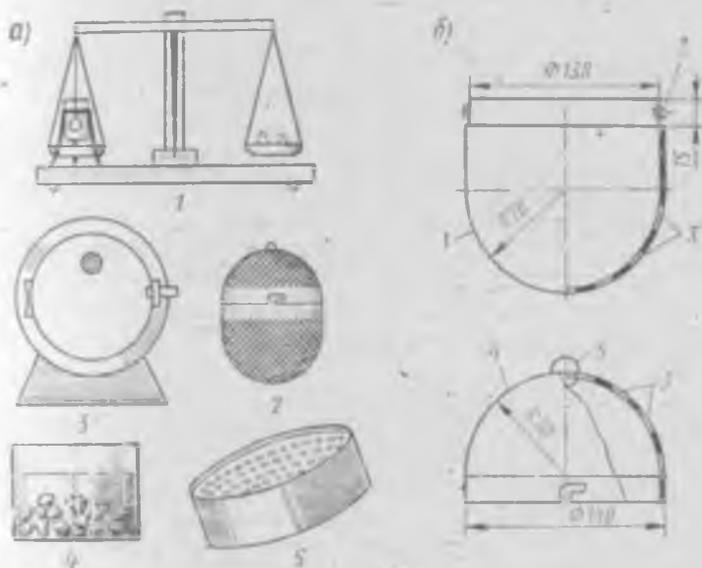


Рис. 58. Аппаратура, используемая для определения насыпной плотности зерен заполнителя по методу ГОСТ 9758—77:

*a* — рабочее место; *1* — весы технические, приспособленные для гидростатического взвешивания; *2* — контейнер; *3* — сушильный шкаф; *4* — сосуд для насыщения заполнителя водой; *5* — сито с диаметром отверстий 5 мм; *б* — контейнер для гидростатического взвешивания пробы зерна заполнителя; *1* — контейнер; *2* — шпильки; *3* — отверстия на сферической части контейнера и крышки; *4* — крышка; *5* — кольцо

встряхивают на сите с отверстиями диаметром 5 мм для удаления пылевидных частиц и высушивают при 105...110°C до постоянства массы. Контейнер с крышкой взвешивают на воздухе, а затем в воде на гидростати-

Водопоглощение по массе (%) вычисляют по формуле (84). Полученные результаты сравнивают с требованиями, предъявляемыми к заполнителю (§ 1, гл. 6)

#### § 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗЕРНОВОГО СОСТАВА

Зерновой состав смеси фракций крупного заполнителя или песка определяют путем отсева их на отдельные фракции на наборе стандартных сит с отверстиями 0,14; 0,315; 0,63; 1,25; 2,5; 5; 10; 20 и 40 мм. Пробу заполнителя объемом 2...20 дм<sup>3</sup> (по ГОСТ 9758—77) предварительно взвешивают и просеивают последовательно через сита, начиная с сита с большим размером отверстий. Остатки заполнителя на каждом сите взвешивают и тем самым определяют частные остатки на всех ситах (г):  $m_{0,14}$ ,  $m_{0,315}$ ,  $m_{0,63}$ ,  $m_{1,25}$ ,  $m_{2,5}$  и т. д. Результаты определений записывают по форме табл. 76.

Таблица 76. Определение зернового состава заполнителя

Остатки на ситах	Диаметр отверстий сита, мм								
	Щебень (гравий)				Песок				
	40	20	10	5	2,5	1,25	0,315	0,14	менее 0,14
Частные, г									
Частные, %									
Полные, %									

Зерновой состав заполнителя по массе находят путем расчета частных и полных остатков на ситах с точностью до 0,1%. Если принять общую навеску пробы за  $\Sigma m$ , то сумма частных остатков (г) на ситах составит

$$\Sigma m = m_{0,14} + m_{0,315} + m_{0,63} + \dots + m_{40}$$

Частные остатки (%) на ситах рассчитывают по формулам

$$a_{0,14} = m_{0,14} \cdot 100 / \Sigma m; \quad a_{0,315} = m_{0,315} \cdot 100 / \Sigma m;$$

$$a_{40} = m_{40} \cdot 100 / \Sigma m \text{ и т. д.} \quad (104)$$

Полные остатки (%) равны сумме частных остатков на данном и всех вышележащих ситах:

$$A_{40} = a_{40}; \quad A_{20} = (a_{40} + a_{20}), \quad (105)$$

$$\text{или } A_{20} = (A_{40} + a_{20}); \quad A_{0,14} = (A_{0,315} + a_{0,14}) \text{ и т. д.} \quad (106)$$

Результаты ситового анализа (по ГОСТ 9758—77) выражают кривыми просеивания, которые строят в прямоугольной системе координат отдельно для щебня (гравия) и песка. По оси абсцисс откладывают размеры отверстий (мм) сит, а по оси ординат — полные остатки (% по массе) на ситах.

## § 5. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОЧНОСТИ

Прочность гравия (щебня) по ГОСТ 9758—77 определяют сдавливанием зерен в стальном цилиндре с внутренним диаметром и высотой 150 мм (рис. 59) путем погружения пуансона на глубину 20 мм при высоте слоя сдавливаемого заполнителя 100 мм.

На высушенной пробе заполнителя отвешивают навеску, равную по объему 2 дм<sup>3</sup>, и насыпают ее с высоты 100 мм в стальной цилиндр с поддоном так, чтобы после разравнивания металлической линейкой верхний уровень заполнителя доходил до верхнего края цилиндра. На цилиндр надевают приставку и в нее вставляют пуансон. При этом нижняя риска на пуансоне должна совпадать с верхним краем приставки. Остаток заполнителя, не вошедший в цилиндр, взвешивают и по разности масс взятой навески и этого остатка определяют массу заполнителя в цилиндре. Разделив полученную массу на объем заполнителя в цилиндре (1770 см<sup>3</sup>), определяют насыпную плотность заполнителя в цилиндре.

Если отклонения показателей насыпной плотности в цилиндре от таковой, определенной по ранее приведенной методике (§ 3 гл. 6), превышают —4 — +2% для фракции 5...10 и 10...20 мм и —6 — +1% для фракции 20...40 мм, то проводят повторное определение насыпной плотности в цилиндре на другой навеске заполнителя, меняя величину притирания пуансона. После получения совпадения величин насыпной плотности (в пределах допустимого разброса) проводят испытание заполнителя на прочность. Цилиндр с пуансоном помещают на по-



Рис. 59. Прибор для определения прочности заполнителей:

1 — цилиндр; 2 — приставка; 3 — пуансон; 4 — риска (положение пуансона по окончании сдавливания); 5 — поддон

душку гидравлического пресса и наполнитель сдавливают до погружения пуансона на 20 мм — до верхней риски; отмечают показание манометра в этот момент. Скорость нарастания нагрузки должна быть такой, чтобы пуансон погружался в секунду на 0,5...1 мм. Прочность при сдавливании (МПа) наполнителя в цилиндре

$$R_{с.ц} = MA_{пор}/A_{ц}, \quad (107)$$

где  $M$  — показания манометра, кгс/см<sup>2</sup>;  $A_{пор}$  — площадь поршня пресса, см<sup>2</sup>;  $A_{ц}$  — площадь поперечного сечения цилиндра ( $A_{ц} = 177$  см<sup>2</sup>), см<sup>2</sup>.

Запись определений ведут по форме табл. 77.

Таблица 77. Определение прочности пористого наполнителя в стандартном цилиндре

Наименование наполнителя	Показание манометра, кгс/см <sup>2</sup>	Площадь поршня пресса, см <sup>2</sup>	Прочность при сжатии, МПа

По полученным результатам устанавливают марку и категорию наполнителя (§ 1, гл. 6).

Для сравнительной оценки эффективности различных добавок при выборе оптимальных условий обжига, а также при возможном отсутствии достаточного для испытания по ГОСТ 9758—77 количества наполнителя рекомендуется определять прочность отдельных зерен гравия методом раскалывания или объемного сжатия в масле или гидропластмассе.

Раскалывание гранулы производят на гидравлическом прессе между двумя цилиндрическими опорами (рис. 60). Прочность (МПа) подсчитывают по формуле:

$$R_{рас.з} = MA_{пор}/A_p, \quad (108)$$

где  $M$  — показание манометра, кгс/см<sup>2</sup>;  $A_{пор}$  — площадь поршня пресса, см<sup>2</sup>;  $A_p$  — площадь раскола, см<sup>2</sup>.

Площадь раскола определяют замером площади сечения гранулы, нанесенной на миллиметровую бумагу. За прочность при раскалывании принимают среднее значение 10 параллельных испытаний.

Для определения прочности зерна гравия сдавливанием в масле используют ручной пресс с максимальным усилием 50 кН, имеющий неподвижно закрепленную верхнюю плиту. Гранулу керамзита помещают в стакан

пресса, куда затем нагнетают масло. Создаваемое давление фиксируют по манометру с установленной на его шкале контрольной стрелкой. После испытания строят график изменения напряжения в грануле в зависимости от количества поданного в стакан пресса масла (рис. 61). Первое отклонение на графике вправо соответствует

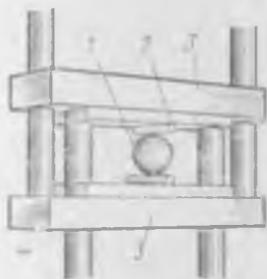


Рис. 60. Приспособление к гидравлическому прессу для определения прочности гранул на раскалывание:

1 — гранула; 2 — цилиндрические опоры; 3 — плиты пресса

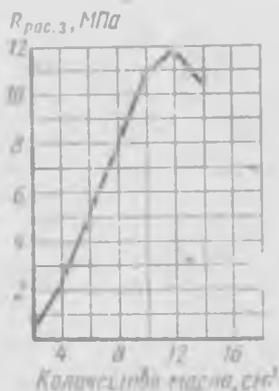


Рис. 61. Характер изменения напряжения в грануле при сжатии в масле

образованию внутренних трещин в грануле. Напряжение в этот момент принимают за предел прочности при сжатии зерна заполнителя.

Определение прочности керамзитового гравия объемным сжатием в гидропластмассе осуществляют на прессе, разработанном сотрудниками НИИ керамзита. Гранулу помещают внутрь пресса между вкладышами из гидропластмассы и вращением шпинделя постепенно поднимают давление, наблюдая при этом за показаниями манометра. О разрушении образца свидетельствуют резкий звук — щелчок и снижение давления по шкале манометра. Поскольку показание манометра совпадает с главным напряжением в сечении гранулы, его величину в момент разрушения заполнителя принимают за показатель прочности.

Описание конструкции прибора и подробная методика работы на нем приведены в «Указаниях по испытанию глинистого сырья для производства керамзитового гравия и песка» (Куйбышев, 1980).

## § 6. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ МИКРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ

Изучение пористой макроструктуры заполнителей представляет большой интерес, так как последняя решающим образом влияет на такие важные свойства, как средняя плотность и прочность заполнителя.

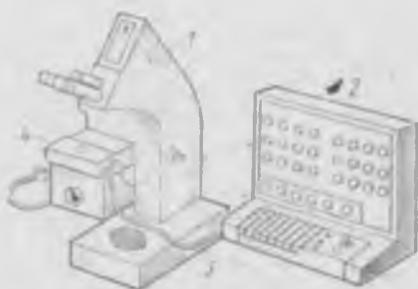


Рис. 62. Аппаратура, используемая при изучении пористой макроструктуры заполнителей оптическим методом:

1 — микроскоп МБИ-6; 2 — пульт; 3 — электрокабель; 4 — препаратоводитель интеграционного устройства МИУ-1

Основными характеристиками макроструктуры пористого тела являются средние: диаметр пор, толщина перегородок, коэффициент формы пор, их количество и равномерность распределения по сечению. Для изучения структуры заполнителей применяют метод ртутной порометрии и метод микроскопического анализа по шлифам (ГОСТ 22023—76). Последний, отличающийся простотой, основан

на измерении линейных размеров сечений частиц и пор в плоскости среза зерна заполнителя и вычислении на основании полученных результатов параметров структуры.

Оптический метод (рис. 62) охватывает диапазон размеров пор от 0,05 до нескольких миллиметров. Просмотр прозрачных или полированных шлифов осуществляют под микроскопом МБИ-6. В комплекте с микроскопом 1 используют интеграционное устройство МИУ-1. Оно состоит из препаратоводителя 2, служащего для перемещения препарата в двух взаимно перпендикулярных направлениях, и пульта 3. Электрическая связь препаратоводителя с пультом осуществляется посредством кабеля 4. Интеграционное устройство МИУ-1 предназначено для проведения количественного минералогического анализа и может одновременно измерять восемь компонентов. В данном случае измеряются всего два компонента: поры (хорды пор) и стекловидное вещество (перегородки между порами). Шлиф устанавливают в препаратоводителе, закрепленном на столике микроскопа МБИ-6, объективы которого подбирают в соответствии с

разрешающей способностью МИУ-1. Автоматическое перемещение препарата по оси  $X$  осуществляют с помощью электродвигателя, по оси  $Y$  регистрируют счетчиками и также осуществляют автоматически. Три скорости движения по оси  $X$  позволяют обеспечить четкое фиксирование границ измеряемых компонентов. Каждому компоненту отводят на пульте прибора свою клавишу. Клавишу нажимают и держат до тех пор, пока компонент (пора или стенка поры) не пройдет через перекрестие нитей окуляра. Каждой клавише соответствует свой четырехразрядный счетчик, на который поступает электрический сигнал при нажатии клавиши. Длину хорды (в условных единицах) записывают, после этого нажимают клавишу, соответствующую другому компоненту. Таким образом просчитывают всю линию. Результаты замеров записывают по форме табл. 78.

Т а б л и ц а 78. Результаты замеров длин хорд

Номер замера	Длина хорды, условные единицы		Цена условной единицы, мм	Суммарная длина хорд, мм	
	стекломассы	поры		пор	стекломассы

После того как препаратоводитель дойдет до конца строки, происходит автоматическое перемещение по оси  $Y$  на 0,5 мм. Все последующие строки просчитывают аналогичным образом. Замеры производят до получения не менее 300 результатов.

Вычисляют параметры структуры материала:

- истинную пористость  $P_и$  (%) — по формуле (88);
- пористость (%), определенную оптическим методом, — по формуле

$$P_1 = (\sum l_n) 100 / L, \quad (109)$$

где  $l_n$  — линейные размеры сечений (хорд) пор на секущей, в условных единицах измерительного прибора;  $L$  — общая длина секущей, равная сумме длин пор и межпоровых перегородок, в условных единицах измерительного прибора;

в) пористость (%), не учтенную оптическим методом (поры мельче разрешающей способности измерительного

устройства)

$$П_2 = П_u - П_1; \quad (110)$$

г) количество пор (шт./мм<sup>2</sup>) на единицу плоскости шлифа

$$n_u = 0,785 \sum l_n^{-1} / (L\kappa^2), \quad (111)$$

где  $\kappa$  — цена условной единицы измерения, мм;

д) количество пор (шт./мм<sup>3</sup>) в единице объема материала (при условии шарообразной формы пор)

$$n_o = 0,5 \sum l_n^{-2} / (L\kappa^3); \quad (112)$$

е) условный среднеарифметический диаметр пор (мм)

$$\bar{l}_n = \kappa \sum l_n / m, \quad (113)$$

где  $m$  — количество замеров пор на плоскости шлифа.

## § 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕРИ МАССЫ ПРИ ПРОКАЛИВАНИИ

Потери массы при прокаливании определяют для щебеночного и гравиеподобного аглопоритов, контролируя по их значениям полноту выгорания топлива.

Среднюю пробу предварительно измельченного материала (диаметр отверстия сита 2,5 мм) в количестве около 200 г рассыпают на листе бумаги слоем 4...5 мм, делят на 20 квадратов и из каждого отбирают шпателем около 2 г. Полученную пробу растирают в фарфоровой ступке до полного прохождения через сито 0,14 мм, высушивают до постоянной массы и делят на две части. Каждую из них помещают в предварительно взвешенный тигель, взвешивают с точностью до 0,01 г и прокаливают 2 ч в муфельной печи при  $900 \pm 50^\circ\text{C}$ . После этого тигель охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Прокаливание повторяют до достижения постоянства массы. Результаты определения записывают по форме табл. 79.

Потери массы при прокаливании (%) вычисляют по формуле

$$\text{П.п.п} = (m_1 - m_2)100 / (m_1 - m), \quad (114)$$

где  $m$  — масса прокаленного фарфорового тигля, г;  $m_1$  — масса тигля с материалом, высушенным до постоянной

Т а б л и ц а 79. Определение потери массы при прокаливании

Наименование материала	Размер фракции, мм	Масса, г				П л о т., %
		тигля			высушенной пробы	
		пустого прокаленного	с высушенной пробой	с прокаленной пробой		

массы (до прокаливании), г;  $m_2$  — масса тигля с прокаленным остатком, г.

#### § 8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОРОЗОСТОЙКОСТИ

Морозостойкость заполнителя по ГОСТ 9758—77 определяют путем попеременного замораживания и оттаивания пробы в количестве 2...4 дм<sup>3</sup> в морозильной установке или в естественных условиях при температуре —15...20°C. В случае недостатка заполнителя берут 10...15 гранул керамзита и около 1 дм<sup>3</sup> аглопорита. Однако определенная таким образом морозостойкость не может быть паспортной.

Предварительно взвешенную пробу заполнителя в сетчатой корзинке или контейнере (по ГОСТ 9758—77) помещают на 48 ч в ванну с водой, имеющей температуру  $20 \pm 3^\circ\text{C}$ . Затем корзинку вынимают из воды и устанавливают на 4 ч в морозильную камеру. После этого пробу возвращают не менее чем на 4 ч в ванну с водой. (ГОСТ 9759—83 и ГОСТ 11991—83 на искусственные заполнители предусматривают 15 циклов попеременного замораживания и оттаивания). По окончании испытания пробу заполнителя высушивают до постоянства массы и просеивают на сите, соответствующем минимальному размеру данной фракции. Остаток на сите взвешивают и вычисляют потерю массы при испытании заполнителя на морозостойкость

$$\Delta M_{\text{мрз}} = (m_1 - m_2)100/m_1, \quad (115)$$

где  $m_1$  — масса навески заполнителя до испытания, г;  $m_2$  — масса остатка на сите после испытания на морозостойкость, г.

Запись определений производят по форме табл. 80

Т а б л и ц а 80. Определение потерь массы при испытании заполнителя на морозостойкость

Наименование за-полнителя	Масса заполнителя, г		Потери массы, %
	до испытания	остаток на сите после испытания	

Полученные результаты сравнивают с требованиями соответствующих ГОСТов на заполнители (§ 1 гл. 6).

#### § 9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТОЙКОСТИ ПРОТИВ РАСПАДА

Стойкость заполнителя против распада характеризует его долговечность в различных условиях. Разрушение заполнителя может быть следствием использования некондиционного сырья или нарушения технологического процесса производства. Причиной распада керамических заполнителей может быть наличие в сырье крупных включений карбонатов, содержание неизменного глинистого вещества (недожога).

Стойкость при кипячении характеризует содержание в заполнителе включений извести. Пробу заполнителя объемом 2...4 дм<sup>3</sup> (по ГОСТ 9758—77) взвешивают, помещают в контейнере (см. рис. 58, б) в ванну с водой на 48 ч, а затем кипятят в ней в течение 4 ч. Уровень воды в ванне должен быть выше зерен заполнителя не менее чем на 20 мм. В случае недостатка заполнителя испытанию подвергают пробу меньшего объема. После 4 ч кипячения навеску вынимают, высушивают до постоянства массы и просеивают сквозь сито, на котором она осталась до испытания. Остаток на сите взвешивают и вычисляют (%) потерю массы

$$\Delta M_{\kappa} = (m_1 - m_2)100/m_1, \quad (116)$$

где  $m_1$  — масса навески до испытания, г;  $m_2$  — масса остатка на сите после испытания, г.

Результаты испытания записывают по форме табл. 80 и сравнивают их с требованиями ГОСТов на соответствующие виды заполнителей.

**Стойкость заполнителя испытанием в растворе сернокислого натрия.** Этому испытанию подвергают аглопоритовый щебень и гравий. В растворе сернокислого натрия разрушаются в основном частицы недожога. Навеску заполнителя насыпают в сосуд с сетчатым дном и крышкой и погружают полностью в раствор сернокислого натрия плотностью 1150...1170 кг/м<sup>3</sup>. Пробу выдерживают в растворе 18 ч. Затем сосуд с заполнителем помещают на 4 ч в сушильный шкаф, разогретый до температуры 105...110°С. Охлаждают материал до комнатной температуры. Операцию насыщения раствором и высушивания повторяют 3 раза. Затем заполнитель промывают горячей водой (для удаления сернокислого натрия), высушивают и просеивают через сито с отверстиями, соответствующими минимальному размеру испытываемой фракции. Остаток на сите взвешивают и по формуле (116) вычисляют (%) потерю массы  $\Delta M_{с.н.}$ . Результаты испытания записывают по форме табл. 80.

#### § 10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ФОРМЫ ЗЕРЕН КРУПНОГО ЗАПОЛНИТЕЛЯ

Коэффициент формы определяют с помощью штангенциркуля для каждого из 50 отобранных для испытания зерен. Для этого с точностью до 1 мм измеряют наибольший ( $D_{наиб}$ ) и наименьший ( $D_{наим}$ ) размеры каждого зерна. Коэффициент формы каждого зерна вычисляют по формуле

$$k_{\phi} = D_{наиб} / D_{наим}. \quad (117)$$

Коэффициент формы зерен крупного заполнителя ( $k_{\phi,з}$ ) вычисляют как среднее арифметическое значение

$$k_{\phi,з} = \sum_{i=1}^n k_{\phi i} / n, \quad (118)$$

где  $k_{\phi i}$  — коэффициент формы  $i$ -го зерна;  $n$  — количество измеренных зерен.

Подсчитывают (%) количество зерен с коэффициентом формы более 2,5. Результаты записывают по форме табл. 81 и сравнивают с требованиями, приведенными в § 1 гл. 6.

Таблица 81. Определение коэффициента формы зерен заполнителя

Наименование заполнителя	Номер зерна заполнителя	Размеры зерен		Коэффициент формы каждого зерна $K_f$	Коэффициент формы зерен $K_{ф.з}$	Содержание зерен с коэффициентом формы более 2,5, %
		наибольший	наименьший			

## ГЛАВА 7

### ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ И КЕРАМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ

После обязательного выполнения стандартных определений качества глинистого сырья студенты переходят к выполнению учебных научно-исследовательских работ. Перечень некоторых из них дан в табл. 82.

Таблица 82. Тематика студенческих научно-исследовательских лабораторных работ

Раздел	Индивидуальное задание
--------	------------------------

*Тема 1. Улучшение керамических свойств глин и суглинков для производства стеновой керамики методом пластического формования*

1. Отощение твердыми измельченными добавками: а) органическими (опилками, углем); б) шлаками топливными и золоуносом; в) дегидратированными глинами и шамотом; г) аглопоритовой и керамзитовой мелочью

2. Улучшение сушильных свойств добавками поверхностно-активных веществ: а) сульфитно-дрожжевой бражкой; б) гидролизным сульфитным шелоком; в) прочими добавками

1. Подобрать оптимальный состав шихт: а) гранулометрический состав добавки; б) количество добавки, контролируя при этом пластичность, связующую способность, чувствительность к сушке, усадку, спекаемость, прочность, морозостойкость, среднюю плотность

2. Определить оптимальное количество добавок, контролируя: а) изменение числа пластичности; б) связность; в) удельную воздушную усадку; г) скорость влаготдачи; д) внешний вид (отсутствие высолов) и физико-механические свойства обожженных образцов

Раздел	Индивидуальное задание
--------	------------------------

*Тема II. Получение стеновой и фасадной керамики методом полусухого прессования*

1. Подбор оптимальных параметров изготовления конструкционной фасадной керамики из светложгущихся глин

2. Подбор оптимальных параметров изготовления облицовочных фасадных плиток: а) из светложгущихся глин; б) двухслойных; в) порфирированных; г) глазурованных; д) ангобированных

1. Подобрать зерновой состав пресс-порошка

2. Подобрать оптимальную влажность пресс-порошка

3. Подобрать удельное давление прессования,  $p_m$  и  $R_{сж}$

4. Построить кривую обжига изделий

5. Испытать изделия

1. Подобрать зерновой состав, влажность пресс-порошка и удельное давление прессования

2. Подобрать зерновой состав лицевого слоя для порфирированной плитки

3. Подобрать массы основного и лицевого слоя для двухслойной плитки по величине усадки (воздушной и огневой) и  $3\alpha$

4. Подобрать зерновой состав лицевого и основного слоев для двухслойной плитки

5. Подобрать толщину лицевого слоя для двухслойной плитки

6. Подобрать по величине  $3\alpha$  и методу тигельков или пластинок глазурь, используя и корректируя имеющиеся стандартные фритты, глазури, эмали

7. Подобрать метод и способ нанесения глазури

8. Подобрать режим обжига для глазурованных плиток

9. Испытать изделия

*Тема III. Получение конструкционной фасадной керамики методом пластического формования*

1. Подбор оптимальных параметров для керамики: а) ангобированной; б) торкретированной;

1. Подобрать лицевую массу по величине  $3\alpha$  для ангобированной и торкретированной керамики с введением корректирующих добавок

2. Подобрать плотность шликера для ангобирования и торкретирования

3. Подобрать тонкость помола шликера

Раздел	Индивидуальное задание
в) глазурированной	4. Подобрать метод и способ нанесения ангобного шликера 5. Испытать изделия
	1. Подобрать глазурь по индивидуальному заданию темы II, п. 6
г) двухслойной	1. Подобрать шихту для лицевой массы двухслойной керамики по величине усадки (воздушной, огневой, общей) и пластическому течению масс 2. Использовать светложущиеся глины для лицевого слоя 3. Осветлить бурую, красножущуюся глину добавкой тонкомолотого $\text{CaCO}_3$ (известняка, мела) 4. Подобрать количество $\text{CaCO}_3$ (5, 10, 15, 20, 25, 30%) и тонкость помола $\text{CaCO}_3$ , контролируя связность, усадку, чувствительность к сушке, среднюю плотность, водопоглощение, прочность, качество обжига и др. 5. Подобрать температуру обжига и определить интервал спекания по дилатометрическим кривым 6. Ввести пигменты в белые и светлые глины, подобрать количество пигмента, проверить светостойкость изделий 7. Испытать изделия

*Тема IV. Улучшение свойств керамзита и производственных факторов вспучивания*

1. Снижение средней плотности керамзита корректированием шихт добавками: а) органическими (отходы нефтепереработки, СДБ, отработанные масла и т. д.); б) минеральными железосодержащими (пиритные огарки, колошниковая пыль, отходы обогащения железных руд и др.); в) комбинированными (отходы металлургии, гумбри и др.)

2. Снижение средней плотности керамзита и расширение температурного интервала

1. Подобрать оптимальное содержание добавки, контролируя при этом среднюю плотность зерен керамзита, состояние поверхности гранул после обжига, формовочные и сушильные свойства глиномасс

2. Подобрать оптимальную температуру обжига, контролируя среднюю плотность зерен керамзита и состояние поверхности гранул после обжига

1. Подобрать оптимальную температуру вспучивания, контролируя среднюю плотность зерен ке-

Раздел	Индивидуальное задание
<p>вспучивания опудриванием гранул тугоплавкими или огнеупорными порошками</p> <p>3. Повышение прочности керамзита</p>	<p>рамзита и состояние поверхности гранул</p> <p>2. Выбрать опудривающую добавку (из 2...3 имеющихся), сравнивая эффективность и экономическую целесообразность использования</p> <p>1. Подобрать оптимальное содержание добавки в шихте, контролируя прочность и среднюю плотность зерен керамзита, формовочные и сушильные свойства глиномасс</p> <p>2. Выбрать добавку (из 2...3 имеющихся), сравнивая прочность керамзита и экономическую целесообразность применения добавки</p> <p>3. Подобрать режим обжига и охлаждения керамзита</p>

*Тема V. Оптимизация состава шихты и параметров производства керамической продукции методом математического планирования эксперимента*

1. Повышение марочности кирпича пластического формования

2. Снижение средней плотности зерен керамзита

1. Методом полного факторного эксперимента подобрать оптимальное содержание в шихте топлива и СДБ, а также температуру обжига

1. Методом рационального планирования эксперимента подобрать оптимальное содержание в шихте вспучивающей добавки; температуру термоподготовки и вспучивания

**ТЕМА I УЛУЧШЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЛИН И СУГЛИНКОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СТЕНОВОЙ КЕРАМИКИ МЕТОДОМ ПЛАСТИЧЕСКОГО ФОРМОВАНИЯ**

В производстве керамического строительного кирпича используют легкоплавкие глины и суглинки с хорошими и средними керамическими свойствами при содержании песчаных частиц 10...30%; глинистых — не менее 12...14%. Сырье должно быть средне- и умереннопластичным с удовлетворительной формовочной способностью, иметь достаточно высокую связность, быть средне- и ма-

лочувствительным к сушке. После обжига из исследуемого сырья необходимо получить кирпич М100, 125, 150, морозостойкий, с водопоглощением не менее 8% и т. д. Исследуемое сырье редко отвечает этим требованиям. Оно может обладать хорошей формовочной способностью, высокой прочностью сырца, но иметь высокий коэффициент чувствительности к сушке и дефекты после обжига или иметь средние показатели всех свойств, а величину связности очень низкую и т. д. В тех случаях, когда глины в естественном состоянии не удовлетворяют всем предъявленным к ним требованиям, некоторые их свойства изменяют искусственным путем, применяя ряд технологических приемов. К последним относится, в частности, усиленная переработка сырья на различных механизмах.

**Способы увеличения пластичности глин.** В производственных условиях пластичность сырья можно увеличить путем естественной обработки (летования, вылеживания, дождевания и т. д.), обогащения глинистого сырья (удаления грубозернистых фракций), вакуумирования, паропрогрева, а также усиленной механической обработки. В последнем случае в технологической схеме завода предусматривается установка 2...3 пар вальцев, бегунов мокрого помола, глинорастирателя и т. д. Увеличить пластичность можно путем добавки высокопластичных глин в количестве 10...30% в виде шликера или измельченных в виде порошка. При введении высококачественной глины необходимо контролировать и сравнивать для глин и шихт такие параметры, как связность, коэффициент чувствительности к сушке, качество обжига, пористость черепка, морозостойкость, прочностные характеристики готовых изделий.

**Способы снижения пластичности глин.** Снижения пластичности исследуемого сырья (отошения) достигают при добавках песка, шамота, дегидратированной глины, опилок, шлака, золы и т. д.

При использовании в качестве отощителя *песка* в количестве 5...30% необходимо учитывать, что лучшим является горный кварцевый песок с размером зерен 0,25...1 мм; очень мелкий песок, особенно слюдястый, ухудшает сушильные свойства изделий и вызывает расслаивание сырца; крупный песок придает изделию грубую шероховатую поверхность и в процессе обжига способствует более быстрому появлению микротрещин в черепке, что снижает механическую прочность изделий. Известняковые и доломитовые пески вообще непригодны

как отошители для обжиговых изделий, так как способствуют появлению «дутяка».

*Шамот* — обожженная и измельченная глина, иногда измельченный бой и брак изделий, применяемый в порядке его утилизации. Величина зерен шамота не должна превышать 2...3 мм; мелких пылеватых частиц (размерами менее 0,15 мм) не должно быть более 5...10% по массе. Количество шамота в массе в зависимости от используемого сырья и методов формовки может быть 10...50%.

*Дегидратированная глина* — это глина, обожженная при температуре 500...600°C, когда часть химически связанной воды из глин удаляется, при этом снижаются пластичность, связующая способность, чувствительность к сушке. В шихту для производства кирпича можно вводить до 50% измельченной аналогично шамоту дегидратированной глины.

*Опилки* в количестве 10...15% по объему шихты (насыпная плотность опилок 200...250 кг/м<sup>3</sup>) в смеси с молотым углем часто применяют как отошитель. Желательно применять опилки продольного пиления, служащие рассеянной арматурой и увеличивающие растяжимость глин. Перед использованием опилки просеивают через сито с диаметром отверстия 5 мм. Кроме функции отошителя, опилки, особенно в смеси с углем, способствуют внутреннему спеканию черепка при обжиге и дают возможность получать облегченные пористо-пустотелые изделия повышенной прочности и равномерно обожженные. Кроме угля и опилок в состав шихты можно вводить *шлаковое топливо* (котельные шлаки, золу-унос и т. д.).

При экспериментальных работах по пробным замесам определяют оптимальное количество и гранулометрический состав твердых добавок. Если о пластичности, связности и чувствительности к сушке можно судить при испытании сырца, то окончательные рекомендации о качестве шихт с отошителями делают после испытания образцов, обожженных при нескольких температурах, причем выбирают оптимальную температуру обжига. При этом необходимо тщательно наблюдать за кривой спекания шихт с различными добавками выгорающих материалов.

**Улучшение сушильных свойств глинистого сырья добавками поверхностно-активных веществ.** Сушильные свойства глин контролируют величиной линейной или удельной воздушной усадки, коэффициентом чувствительности к сушке, величиной влагоотдачи и т. д. Улучшить сушильные свойства можно введением для пластич-

ных глин отошающих и выгорающих добавок в количестве 10...40%, а для малопластичных суглинков и суглиносупесей — гидрофильных поверхностно-активных добавок (сульфитно-дрожжевой бражки, сульфитного щелока, щелочно-алюминатной добавки и т. д.) в количестве 0,1...1%.

**Определение удельной воздушной усадки.** Для шихт с различным количеством добавок чувствительность сырья к сушке и воздушную усадку определяют кроме ранее рассмотренных методов по величине воздушной удельной усадки, численно равной отношению объемной усадки (%) к количеству влаги (%) по отношению к заделной воде), испарившейся к моменту определения усадки. Удельную воздушную усадку для каждой шихты определяют на образцах-кубиках с длиной ребра 20 мм, изготовленных из масс с нормальной формовочной влажностью (%):

$$l_{y,1} = V_{в} \cdot 100 / [(m_1 - m_2) / (m_2 w_{в})],$$

$$V_{в} = (V_1 - V_2) 100 / V_1, \quad (119)$$

где  $V_{в}$  — количество воды, соответствующее формовочной влажности, г;  $m_1$  — масса свежесформованного образца, г;  $m_2$  — масса сухого образца, г;  $w_{в}$  — формовочная влажность, %;  $V_1$  — объем свежесформованного образца, см<sup>3</sup>;  $V_2$  — объем сухого образца, см<sup>3</sup>.

Удельная воздушная усадка глин при затворении растворами с поверхностно-активными добавками снижается, что свидетельствует об уменьшении до определенного предельного значения  $k_{ч}$ . Для каждого типа глин существует предельная концентрация добавок, которую необходимо в каждом конкретном случае подобрать экспериментально. В качестве сухого реактива для приготовления водных растворов сульфитно-дрожжевой бражки берут порошкообразный продукт товарной марки КБП (концентрат бражки порошок). В случае использования сульфитного щелока определяют путем выпаривания на водяной бане содержание твердого остатка и по нему рассчитывают концентрацию добавки щелока. Рекомендуемые концентрации добавок ПАВ — от 0,1 до 1% с интервалом 0,05 или 0,1%.

Для выполнения исследований необходимо проверить влияние добавок на воздушную удельную усадку глины или суглинка при нескольких сушильных режимах, которые заранее назначают в зависимости от характера сырья и отношения его к сушке. Так, для среднечувстви-

тельных умереннопластичных глин и суглинков можно принять следующие сушильные режимы: температуру сушки 60, 80, 100°С при выдержке соответственно 1, 2 и 3 ч для каждой температуры. Запись результатов исследований производят по формам табл. 83 и 84. Кроме того, для выбора оптимальной концентрации раствора добавки (0,1; 0,2; 0,3% и т. д.) строят в прямоугольных координатах для каждого сушильного режима графическую зависимость воздушной усадки (%) от концентрации растворов (рис. 63). Подобранные концентрации растворов используют в качестве задельной воды для приготвления глиняного теста (СДБ, например, от 0,1 до 1% от массы сухой глины). При этом необходимо учитывать (замерять) количество раствора, пошедшего

Таблица 83. Определение удельной воздушной усадки (для одного режима сушки)

Наименование сырья	Концентрация раствора добавки, % по массе	Формовочная влажность теста, % по массе	Масса образца, г		Объем образца, см <sup>3</sup>		Количество воды, соответствующее формовочной влажности, г	Удельная воздушная усадка, %
			сформованного	сулого	сформованного	сулого		
	Без добавки							
	0,1							
	0,2							
	0,3							
	и т. д.							

Таблица 84. Изменение воздушной усадки (температура сушки, °С)

Наименование сырья	Концентрация раствора добавки, % по массе	Формовочная влажность теста, % по массе	Количество добавки, г на 100 г теста с влажностью	Воздушная усадка, % при выдержке			
				1 ч		3 ч	
				объемная	удельная	объемная	удельная

на увлажнение глины до придания ей формовочной влажности, с тем чтобы в последующем определить удельный расход раствора СДБ и сухого концентрата на 1000 шт. кирпича.

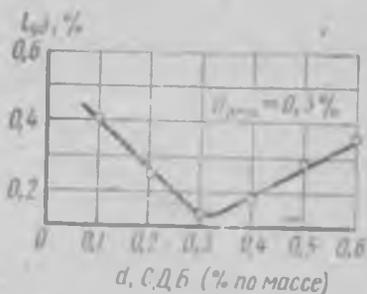


Рис. 63. Графическая зависимость удельной воздушной усадки глины от концентрации водных растворов СДБ

**Определение скорости влагоотдачи.** Добавка СДБ или гидролизного щелока в глиняное тесто увеличивает способность материала при сушке отдавать влагу, регулирует процесс влагоотдачи. Для определения скорости влагоотдачи собирают специальную установку для так называемого динамического

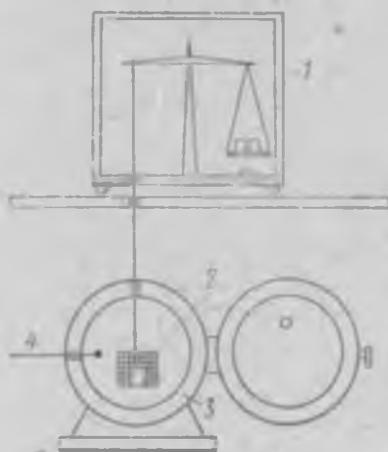


Рис. 64. Схема установки для определения скорости влагоотдачи весовым способом:

1 — аналитические весы; 2 — проволочная корзиночка с образцом; 3 — электрический сушильный шкаф; 4 — термометр

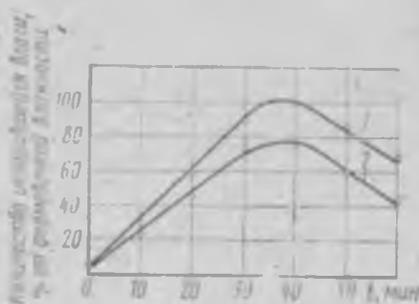


Рис. 65. Скорость влагоотдачи: 1 — для глиняного теста на водном растворе СДБ (0,1%-ной концентрации); 2 — для глиняного теста на воде

взвешивания, убывающего при сушке в массе глиняного образца в виде кубика с ребром 20 мм (рис. 64). Она состоит из аналитических весов, одна чашка которых заменена подвешенной на тонкой проволоке корзиночкой, в которую помещен образец. Корзиночка с образцом на-

ходится в электрическом сушильном шкафу, где поддерживается температура до 100° С. По мере удаления влаги из образца последний взвешивают. Запись результатов ведут по форме табл. 85.

Таблица 85. Определение скорости влагоотдачи при сушке

Наименование сырья	Концентрация добавки, % по массе	Номер образца	Порядок измерений										Общая влагоотдача, % от формовочной влажности
			1		2		3		4		5		
			масса образца $m_1$ , г	влагоотдача $W_1$ , %	$m_2$	$W_2$	$m_3$	$W_3$	$m_4$	$W_4$	$m_5$	$W_5$	
Без добав- ки	1 2 3 Сред- нее												
0,1  и т. д.	1 2 3 Сред- нее												

Для характеристики скорости влагоотдачи в прямоугольной системе координат для каждой испытанной концентрации добавки строят график, где по оси абсцисс откладывают время сушки, а по оси ординат — количество испарившейся влаги. Режимы сушки берут те же, что и при определении воздушной удельной усадки. Эти кривые могут быть построены (рис. 65) по данным исследований на диэлькометре системы НИСИ (см. § 5 гл. 3).

## ТЕМА II. ПОЛУЧЕНИЕ СТЕНОВОЙ И ФАСАДНОЙ КЕРАМИКИ МЕТОДОМ ПОЛУСУХОГО ПРЕССОВАНИЯ

Для производства стеновых и фасадных керамических изделий полусухим прессованием, так же как и для

изделий пластического формования, сырьем являются легкоплавкие глины и суглинки. Все методы и приемы, а также оценка технологических свойств глин аналогичны (кроме определения сушильных свойств, которое в данном случае не производится). Однако если для получения керамических изделий пластическим способом пригодны абсолютное большинство разновидностей сырья с теми или другими корректирующими добавками, то для полусухого прессования годятся далеко не все глины, и поэтому лабораторному опробованию глин придается очень большое значение. Физическая сущность процесса полусухого прессования (при влажности пресс-порошка 8...9% по массе) связана с необходимостью преодоления значительных сил трения, возникающих при уплотнении малосвязного сыпучего глиняного порошка. Такой порошок не обладает пластичностью, и для получения из него плотного и прочного изделия (сырца) необходимо приложить большие механические усилия (до 40 МПа). Пресс-порошок при этом сжимается настолько, что сила механического сцепления частиц, несмотря на небольшое количество связующей воды, обеспечивает после прессования сохранение формы сырца и его транспортабельность.

**Основные технологические параметры полусухого прессования и их подбор.** Для изготовления бездефектного глиняного сырца из пресс-порошка необходимо правильно подобрать для него несколько основных технологических параметров — гранулометрический (зерновой) состав, влажность (среднюю и пофракционную), величину удельного давления и способ его приложения. От этих величин зависит процесс прессования, всегда сопровождающийся упругими последствиями за счет сжатия заключенного между зернами порошка воздуха с его последующим расширением.

**Гранулометрический состав пресс-порошка.** Глиняный порошок состоит из частиц глины, имеющих неправильную форму и разные размеры. Если представить себе порошок, состоящий из одинаковых шарообразных частиц, уложенных строгими рядами, объем пустот независимо от диаметра частиц будет равен 27%, а пористость — 47,6%. Но на практике гранулометрический состав пресс-порошка определяет и пористость, и среднюю плотность, связанные между собой определенными зависимостями. Подобрать состав пресс-порошка по величине частиц можно двумя способами.

*Первый способ.* Имея набор частиц разной величины, задаются гранулометрическим составом или рассчитывают содержание их, затем смешивают. В этом случае расчет количества фракций производят по формуле Фуллера, согласно которой сыпучее тело обладает наиболее плотной упаковкой частиц:

$$A = 100\sqrt{\bar{d}/D}, \quad (120)$$

где  $A$  — содержание искомой фракции, % по массе;  $d$  — диаметр искомой фракции, мм;  $D$  — диаметр наиболее крупных частиц, мм.

На основании этих расчетов, задаваясь наибольшим размером частиц, строят кривые, показывающие влияние содержания каждой фракции на насыпную плотность пресс-порошка.

*Второй способ.* В производстве керамических изделий рассев глины на фракции с последующим составлением шихты с заданным гранулометрическим составом не применяют. Обычно всю высушенную и размолотую глину пропускают через сито с отверстиями 3 мм и для характеристики гранулометрического состава определяют содержание четырех фракций: 3...2; 2...1; 1...0,5 и менее 0,5 мм. Наибольшая насыпная плотность порошка обеспечивается при оптимальном гранулометрическом составе (табл. 86).

Таблица 86. Оптимальный гранулометрический состав глиняного пресс-порошка

Размер частиц, мм	Содержание частиц, % по массе		Размер частиц, мм	Содержание частиц, % по массе	
	рассчитанное по формуле Фуллера	по практическим данным		рассчитанное по формуле Фуллера	по практическим данным
3...2	18	20...25	1...0,5	15	15...20
2...1	24	25...30	Менее 0,5	43	35...40

Для определения рабочего гранулометрического состава 100 г высушенного пресс-порошка последовательно просеивают через сито с отверстиями 3, 2, 1, 0,5 мм, остатки взвешивают и результаты записывают по форме табл. 87, а затем сравнивают с данными табл. 86. Пресс-порошки, приготовленные в распылительных сушилках,

Таблица 87. Определение рабочего гранулометрического состава глиняного пресс-порошка

Наименование сырья	Размер отверстия сита, мм	Частные остатки		Оптимальное содержание частиц, % по массе
		г	%	
	3			
	2			
	1			
	0,5			

являются более дисперсными, чем указано в табл. 86. Рассев таких порошков производят на ситах 1, 0,5 и 0,25 мм.

Кроме гранулометрического состава определяют насыпную плотность порошка (табл. 88). В случае резкого отклонения полученного состава от оптимального подбор следует повторить, изменяя в нужную сторону время измельчения высушенной глины.

Таблица 88. Определение насыпной плотности глиняного пресс-порошка

Наименование сырья	Номер пробы или фракции	Масса пробы, г	Объем пробы, см	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Средняя насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>

**Влажность пресс-порошка.** Значение влажности при полусухом прессовании исключительно велико. При оптимальном значении средней влажности массы при прочих равных условиях можно получить наибольшую прочность сырьесованного сырья. Кроме средней влажности массы, подбираемой опытным путем, изменяя, например, влажность от 6 до 10% по массе и определяя предел прочности при сжатии кубиков с ребром 50 мм, необходимо проверить пофракционную влажность. Для этого увлажненный до рабочего состояния пресс-порошок средней влажности 8...9% рассеивают на три фракции: 3...2; 2...1 и менее 1 мм; для каждой из этих фракций, а также для средней пробы нерассеянного порошка определяют

относительную влажность весовым способом (см. § 2 гл. 3). Результаты определений записывают по формам табл. 89, 90.

Т а б л и ц а 89. Подбор оптимальной средней влажности глиняного пресс-порошка

Наименование сырья	Порядок определений			Влажность пресс-порошка, % по массе	Площадь образца, см <sup>2</sup>	Давление по манометру, кг/см <sup>2</sup>	Предел прочности при сжатии образца, МПа	Размеры сформованного образца, см			Масса образца, г	Объем образца, см <sup>3</sup>	Средняя плотность сырья, г/см <sup>3</sup>
	с влажной навеской	с сухой навеской	пустого					длина	ширина	высота			

Т а б л и ц а 90. Определение оптимальной пофракционной влажности глиняного пресс-порошка

Наименование сырья	Размер фракции пресс-порошка, мм	Номер бюкса	Масса бюкса, г			Влажность пресс-порошка, % по массе
			пустого	с влажной навеской пресс-порошка	с сухой навеской пресс-порошка	
	3...2					
	2...1					
	Менее 1					

Примечание. Пофракционную влажность определяют для пресс-порошка с подобранной оптимальной средней влажностью (см. табл. 89).

Значения пофракционной и средней влажности пресс-порошка будут отличаться друг от друга, причем влажность крупных фракций может быть несколько ниже средней. Влажность мелких фракций не должна быть ниже средней, и, если разница между ними велика, пресс-порошок нужно доувлажнить, распыляя воду пульверизатором, тщательно перемешивая шпателем или лопаточкой, и вновь проверить влажность средней пробы и тонкой фракции. При полусухом прессовании тонкая фракция пресс-порошка служит связующим для получения прочного сырья и не должна быть пересушена.

Удельное давление при прессовании. При выборе этого основного технологического параметра полусухого прессования учитывают не только его величину, но и направление усилия, длительность и характер нагружения, толщину прессуемого слоя. Степень уплотнения пресс-порошка выражают величиной коэффициента сжатия, представляющего собой отношение толщины слоя порошка до прессования к толщине спрессованного изделия и имеющего обычно значения 1,6...1,8:

$$\kappa_{сж} = h_1/h_2, \quad (121)$$

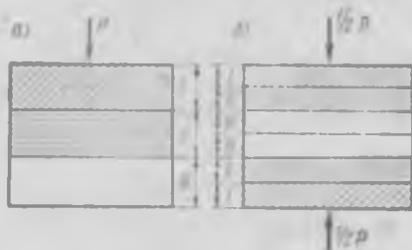


Рис. 66. Различное уплотнение слоев сырья при полусухом прессовании:

а — одностороннем; б — двустороннем;  
I — плотный слой; II — менее плотный;  
III — малоплотный

где  $h_1$  и  $h_2$  — толщина слоя пресс-порошка в форме до и после прессования, см.

Коэффициент сжатия зависит в основном от пластичности глины и формовочной влажности. С целью более равномерного распределения затрачиваемой на прессование работы и увеличения плотности сырья давление прилагают с двух сторон, т. е. применяют прессы двустороннего давления

(рис. 66). Во время прессования воздух, находящийся в порах пресс-порошка, после снятия прессовой нагрузки сразу упруго расширяется. Свежеформованное изделие вследствие этого расширения не удается вложить в форму, откуда его извлекают по окончании прессования. Иногда упругое расширение вызывает расслоение сырья и снижение прочности изделий. Для уменьшения влияния этого вредного фактора применяют различные конструктивные и технологические приемы. Так, прессующая нагрузка в прессах современных типов прилагается не мгновенно (ударом), а возможно более длительно, в течение нескольких секунд; прессование производится в две ступени — нарастание давлений первой степени от 0 до 3 МПа ведется очень быстро, затем давление на несколько секунд снимается, а вторая ступень с ростом давлений от 3 до 10...25 МПа осуществляется в 5...6 раз медленнее, чем первая.

Таким образом, сжатый воздух после приложения нагрузок первой ступени может частично удалиться из

прессуемого изделия и не окажет вредного влияния при последующем упругом расширении. При высоком содержании воздуха в пресс-порошке и значительных влияниях упругих деформаций можно осуществлять прессование не в две, а в несколько ступеней, соответственно увеличивая нарастающее давление после коротких остановок. Необходимую степень уплотнения пресс-порошка и требуемое для этого давление обычно подбирают опытным путем. Рекомендации по выбору параметров делают по результатам физико-механических испытаний и внешнего осмотра обожженных изделий. Выбор того или иного параметра может служить подтемой научно-исследовательской лабораторной работы (табл. 91 и 92).

Таблица 91. Выбор оптимального коэффициента сжатия

Наименование сырь	Номер образца	Масса образца, г		Влажность, % по массе	Давление прессования, МПа	Высота пресс-порошка, см		Коэффициент сжатия	Средняя плотность, г/см <sup>3</sup>
		свеже-сформованного	сухого			до прессования	после прессования		
					10 15 20 25 и т. д.				

Таблица 92. Выбор рабочего давления

Номер образца	Наименование сырь	Физико-механические свойства сырь			Параметры прессования			Физико-механические свойства обожженных изделий			
		влажность, %	средняя плотность, г/см <sup>3</sup>	прочность при сжатии, МПа	высота образца, см	до прессования	после прессования	давление прессования, МПа	средняя плотность, г/см <sup>3</sup>	волокнистость, % по массе	прочность при сжатии, МПа
1											
2											
3											
Среднее											

При выполнении лабораторных работ по изготовлению образцов из глин методом полусухого прессования необходимо учитывать, что обжиг этих изделий следует проводить при температуре на 50...100°C выше, чем для изделий из этих же глин при пластическом формовании.

### ТЕМА III. ПОЛУЧЕНИЕ КОНСТРУКЦИОННОЙ ФАСАДНОЙ КЕРАМИКИ МЕТОДОМ ПЛАСТИЧЕСКОГО ФОРМОВАНИЯ

Для изготовления лицевых камней и кирпича используют легко- и тугоплавкие светложгущиеся глины средней и умеренной пластичности, с хорошими формовочными свойствами, высокой связностью, низкой чувствительностью к сушке и после обжига при оптимальной температуре дающие черепок с водопоглощением 6...12%. Если исследуемое сырье не отвечает данным требованиям, необходимо улучшать или изменять его свойства различными способами, изложенными ранее.

В соответствии с требованиями современной архитектуры основной тон фасадной керамики должен быть светлым, что связано с расходом дефицитного беложгущегося сырья. Учитывая, что свыше 90% керамических изделий используют в стене как конструктивный элемент, значительный интерес представляет возможность декорирования кирпича и камня из бурых глин различными методами. К ним относятся ангобирование и торкретирование кирпича, двухслойное формование и глазурирование изделий.

Во всех случаях лицевой слой из светлых глин наносят на тычковую и ложковую грани кирпича или камня. Основную массу изделия формируют из бурых легкоплавких глин и суглинков — распространенного повсеместно сырья. Расход массы для лицевого слоя в зависимости от метода декорирования не превышает 0,5...8% от общего расхода при толщине лицевого слоя 0,4...8 мм (0,1...0,15 м<sup>3</sup> на 1000 шт. условного кирпича). Это снижает стоимость 1 м<sup>2</sup> облицовки фасадов на 35...40% за счет сокращения применения светложгущихся глин, которые чаще всего приходится транспортировать издалека.

**Отделка керамики способом ангобирования.** Ангоб — слой светложгущейся глины толщиной 0,2...0,5 мм, нанесенный на сырое или высушенное изделие. Известно, что сцепление ангобного слоя с основным изделием зависит от целого ряда факторов, в том числе от тонкости помола ангобного шликера, его усадочных свойств, эла-

стичности, толщины нанесенного слоя, покровной способности и т. д. При подборе состава ангобного слоя необходимо учитывать все эти факторы, а также коэффициенты термического расширения основной и лицевой масс (см. § 2 гл. 4).

*Подготовка и испытание ангобного шликера.* По химическому составу исследуемых глин (бурой — для основного слоя и светлой — для лицевого) производят расчет объемного коэффициента термического расширения  $Z_a$ . При небольших расхождениях (до 4%) светлую глину можно без корректирующих добавок использовать в качестве лицевого слоя. Ангоб готовят в виде шликера с влажностью 45...50%. Шликер измельчают до полного прохождения через сито № 01 и высушивают до состояния формовочной влажности или абсолютно сухого состояния. В последнем случае из предварительно измельченного порошка замешивают тесто для формовки 9...12 плиточек размером 60×30×10 мм. Образцы готовят для определения усадки ангоба и температуры спекания (см. табл. 43, 50, 53). Обжиг плиток производят при 3...4 температурах соответственно, как и для основной массы, определяют водопоглощение и усадку ангоба и сравнивают показатели для основной и лицевой масс. Усадка у ангоба может быть выше, чем у основной массы: воздушная — на 0,8...1,2%, огневая — на 0,2...0,5%.

Водопоглощение для ангоба при оптимальной температуре должно быть 6...8%. При несоответствии усадки требованиям необходимо корректировать состав ангоба добавкой пластификатора или отощителя в виде пластичной глины или кварцевого песка, а при повышенном водопоглощении использовать добавки — плавни в виде пегматита, боя стекла, перлита и т. д. Тонкость помола плавней должна соответствовать полному прохождению через сито № 0063.

При корректировании шихты ангоба следят за изменением величины  $Z_a$ . Для ангобирования формуют из бурых глин образцы-кубики размером 50×50×50 мм или кирпичи размером 125×60×32 мм в количестве 10...12 шт. Ангоб наносят кистью на свежесформованное и высушенное изделие, для чего половину образцов высушивают при температуре 105...110°C. Для улучшения покровной способности рекомендуют в ангобный шликер вводить 1...2% декстрина (сверх 100%). В случае необходимости введения добавки экспериментально проверяют влияние на ангоб изменения ее количества. На-

пример, стекольный ббй вводят от 5 до 25% (с интервалом 5%). Параллельно для сравнения наносят ангоб без добавки. Особое значение имеет толщина ангобного слоя — чем тоньше пленка, тем она эластичнее. Объемные изменения при прочих равных условиях настолько уменьшаются, что силы прилипания приобретают главенствующую роль и обеспечивают высокую сцепляемость (адгезию) основной и лицевой масс. Рекомендуемая толщина ангобного слоя — 0,2...0,5 мм.

Для получения различных цветов в состав ангоба вводят пигменты (оксид хрома, марганца, кобальта и т. д.) в количестве 1...10%.

#### *Испытание ангобированных изделий:*

1. Осуществляют макрописание образцов, отмечая наличие трещин, посечек, отслоений, выцветов на лицевой поверхности, разнотонности.

2. Термическую стойкость против образования трещин и цека определяют по методике ГОСТ 6141—82 для глазурованных изделий. Ангобированные изделия помещают в сушильный шкаф, постепенно нагревая до 125°C и выдерживая при этой температуре 30 мин. Затем быстро погружают в воду с температурой 18...20°C до полного охлаждения. После этого изделия осматривают. Образцы должны выдержать 7-кратный цикл теплосмен без трещин, посечек, отколов, отслоений и т. д.

3. Адсорбционную активность  $E_{адс}$  ангоба и черепка изделия, которая свидетельствует о качестве обжига, определяют по методике НИСИ (см. § 10 гл. 4). Для анализа с изделия аккуратно снимают верхний ангобный слой.

Отделка керамики способом торкретирования характеризуется тем, что шликер с пониженной влажностью (30...35% вместо 45...50%) наносят на свежесформованное изделие пневматически под давлением 0,1...0,3 МПа толщиной 2...4 мм (0,5 вместо 0,2 мм для ангобированных изделий). В зависимости от давления и расстояния форсунки от поверхности образца фактура изделий может быть получена гладкой, зернистой, «под шубу». В производственных условиях ангоб на изделия наносят пистолетом-краскораспылителем С-677 в комплекте с компрессором С-728. В лаборатории можно пользоваться пылесосом или пульверизатором. Подготовку ангоба для торкретирования, испытание покрытия и материалов производят так же, как при ангобировании.

Отделка керамики глазурованием. Глазурь на керамических изделиях представляет собой тонкое, толщиной

0,1...0,2 мм, стекловидное покрытие, получаемое при нанесении на них минеральных композиций с последующим обжигом при высоких температурах. Глазури придает керамическим изделиям водонепроницаемость, предохраняет от загрязнений, действия кислот и щелочей, а также используется в декоративных целях.

По составу и характеру строения глазури представляет собой затвердевший раствор кремнезема, глиноземно-щелочных силикатов и оксидов металлов. Глазури могут быть тугоплавкие (1230...1400°C) и легкоплавкие (900...1200°C). Тугоплавкие глазури применяют для покрытия фарфора, полуфарфора, фаянса; легкоплавкие — для облицовочных и фасадных керамических материалов. Сырьем для легкоплавких глазурей служат кварц, полевой шпат, мрамор, сода, поташ, бура, углекислый барий, свинцовый сурик и т.д., причем соединения бария и свинца могут быть заменены соединениями стронция, лития, цинка. Так как многие компоненты легкоплавких глазурей растворимы в воде, то смесь материалов предварительно сплавляется (фриттуется), после чего расплав выливают в воду (гранулируют и охлаждают) и подвергают тонкому помолу в шаровых или вибромельницах мокрого помола. Для поддержания глазурного шликера во взвешенном состоянии в последний вводят до 5% высокопластичных глин или 0,1...0,15% калиевых квасцов.

Научно-исследовательским институтом НИИСтройкерамика разработано несколько составов фритт глазурей (табл. 93).

*Порядок проведения работы.* Рекомендуется работать с готовыми фриттами, доставленными с отечественных керамических заводов. Фритту предварительно измельчают, готовят глазурный шликер, наносят его на изделие, сушат, обжигают и глазурованные изделия испытывают. Помол фритты с 5% пластичной глины необходимо осуществлять мокрым способом в шаровой мельнице (рис. 67). В качестве мелющих тел следует применять уралитовые или фарфоровые шары, цилиндры (цельпесы).

При помоле необходимо соблюдать весовое отношение материала, воды, мелющих шаров (1:1:2). Время помола — 24 ч; тонкость помола должна соответствовать остатку на сите № 001 2...5%. Плотность глазурного шликера по ареометру — 1,4...1,5. Хранить готовый глазурный шликер рекомендуется в стеклянной посуде с притертыми пробками. Во избежание растрескивания и отслаивания глазури от основного черепка изделия необ-

Таблица 93. Состав фритт глазурей

Наименование компонентов фритты	Состав фритты, % по массе		
	Условное обозначение фритты		
	1	162	165
Полевой шпат	12	21	19
Технический карбонат стронция	12	—	—
Кварц	13	18	19
Сода кальцинированная	1	—	—
Борная кислота	30	26	34
Сподоуменный концентрат	21	14	19
Оксид цинка	7	—	—
Магнезит	4	—	—
Доломит	—	6	8
Мел	—	2	2
Диоксид титана	—	5	—
Каолинит	—	8	—

Примечание. Температура розлива глазури: на основе фритты 1 — 960°C, на основе фритт 162 и 165 — 940°C.

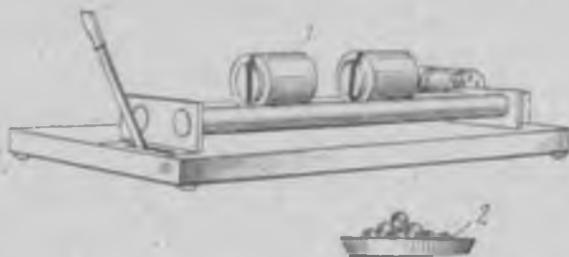


Рис. 67. Шаровая фарфоровая мельница (1) мокрого помола емкостью 3,5 л с набором мелющих неметаллических тел (2)

ходимо провести предварительный расчет их коэффициентов термического расширения  $\alpha_a$  (см. § 2 гл. 4). Разница в значениях коэффициентов  $\alpha_a$  для глазури и черепка допускается 2...4%. В случае несоответствия материала и глазури необходимо корректировать состав последней, зная, что, например,  $B_2O_3$  снижает коэффициент  $\alpha_a$ ,  $Al_2O_3$  — повышает и т. д. Контроль согласованности глазури и черепка можно производить по методу тигельков или пластинок.

Метод тигельков заключается в следующем: из основной массы, к которой подбирают глазурь формируют тигельков высотой 20 мм, внутренним диаметром 40 мм и

наружным 45..50 мм (рис. 68, а). Тигельки обжигают при оптимальной для данного сырья температуре, засыпают сухой глазурью на 1 см, после чего обжигают до температуры розлива глазури. Глазурь можно считать хорошо согласованной с черепком, если в результате обжига и охлаждения не появляются трещины, отслаивания, разрывы глазури.



Рис. 68. Тигли и пластинки для определения согласованности глазури с черепком:

а — тигли с засыпанным порошком глазури; б — общий вид пластинки; в — варианты деформации после обжига

При использовании метода пластинок из массы, к которой подбирают глазурь, формируют пластинки шириной 15 мм, длиной 175 мм (рис. 68, б, в). Средняя часть пластинки длиной 55 мм имеет толщину 3 мм, крайние участки пластинки — 6 мм. Обжигают пластинки при оптимальной температуре для исследуемого сырья. Среднюю часть обожженных пластинок покрывают толстым слоем глазури (3 мм), приготовленной в виде шликера, и снова обжигают. В зависимости от коэффициента термического расширения черепка и глазури пластинки могут деформироваться. Величина изгиба пластинок пропорциональна напряжению, возникающему от разницы между коэффициентом  $\alpha_d$  черепка и глазури.

Перед глазурованием сухие или обожженные (согласно заданию) образцы в виде балочек размером 135×30×15 мм в количестве 8..10 шт. нагревают в термостате или сушильном шкафу до 40°C. Лицевую поверхность образца протирают влажной губкой для удаления с образца пылевой фракции, исключая тем самым возможность отслаивания глазури по этой причине. Предварительное насыщение образца водой при этом замедлит процесс влагоотдачи из глазурного шликера. Глазурь наносят на изделие кистью в несколько слоев, каждый из которых необходимо накладывать перпендикулярно предыдущему.

Изделия с глазурью обжигают в электрических муфельных печах при температуре 920...980°C. Наибольшая скорость подъема температуры составляет 20°C, если глазурь нанесена на предварительно обожженные изделия. В случае нанесения глазурного шликера на сухое изделие обжиг ведут по разработанному режиму (см. § 3 гл. 4). Выдержка изделий при оптимальной температуре — 30...60 мин; охлаждение постепенное, по мере остывания печи. Готовые глазурованные изделия подвергают осмотру и испытаниям.

*Методы испытания глазурованных изделий.* Определение цекоустойчивости глазури проводят на двух образцах-балочках по ГОСТ 6141—82, описанному ранее для ангобированных изделий. Цекоустойчивость характеризуется отсутствием трещин, посечек, отслоений и т. д. при однократном испытании. Для более точного определения волосяных трещин на поверхность образцов наносят чернилу и протирают их тканью.

Согласованность глазури с черепком может быть определена по методу НИИстройкерамики. Он основан на обработке глазурованных образцов паром под давлением 0,35 МПа в течение 1 ч с последующим охлаждением их в воде при температуре 20°C. Работу обычно ведут с двумя образцами. Характеристикой согласованности глазури с черепком, а следовательно, и стойкости глазурованных изделий следует считать количество циклов, которое выдерживают образцы без появления каких-либо признаков повреждений, отслоений, цека глазури и т. д. Для определения химической стойкости глазури необходимы реактивы: серная кислота (с плотностью 1,8 г/см<sup>3</sup>) и едкий натр (35%-ный раствор). Два образца в виде балочек помещают на 1/2 длины в растворы серной кислоты и едкого натра и выдерживают в течение 48 ч в закрытых емкостях. Последние должны находиться под вытяжным шкафом или в помещении, которое оборудовано вытяжной вентиляцией. После извлечения из реактивов образцы промывают водой и тщательно осматривают. О химической стойкости глазури судят по изменениям внешнего вида глазурного покрытия, возникшим в результате испытания.

*Изготовление двухслойной керамики.* Декоративный слой при ангобировании, торкретировании глазурования наносят в виде шликера на кирпич или камень; при производстве двухслойного кирпича лицевую массу готовят по пластической схеме, а формование заключается в одновременной подаче двух пластичных масс перпен-

дикулярно установленными ленточными прессами в специально разработанную переходную головку пресса (рис. 69). Внутри головки находится формующая рамка, имеющая сквозной Г-образный паз, который обеспечивает равномерную подачу лицевой массы к двум поверхностям бруса (ложковой и тычковой). К порогу *a* масса основного слоя подходит в виде предварительно уплотненного бруса, размеры которого в поперечном сечении меньше выходного отверстия головки. Пройдя порог *a*, брус приходит в соприкосновение с лицевой массой, которая подается в головку специальным прессом в направлении, перпендикулярном движению бруса.

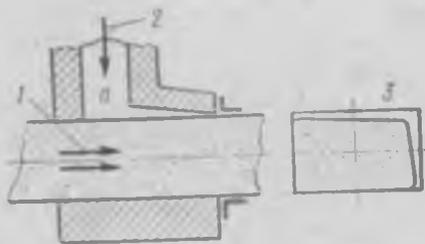


Рис. 69. Схема двухслойного формования:

1 — основная масса; 2 — лицевая масса; 3 — торцевой разрез двухслойного кирпича или камня

Лицевая масса при соприкосновении с брусом несколько диффундирует в него, причем обе массы вдавливаются одна в другую на глубину 0,25...0,3 мм. После офактуривания брус проходит через калибрующую рамку, по устройству аналогичную мундштуку и расположенную на расстоянии 1,3 м от него, но имеющую размеры на 0,5...1 мм меньше выходного отверстия. Калибрующая рамка обеспечивает лучшую форму изделий и лучшее сцепление лицевого слоя с основной массой бруса.

Основным условием в производстве двухслойной керамики является монолитность изделий, т. е. получение прочного соединения лицевого слоя с основной массой. Прочность сцепления двух слоев зависит от свойств масс и их согласованности.

*Сырье для производства двухслойной керамики.* Для основной массы двухслойных изделий можно применять легкоплавкие бурые глины и суглинки с различными добавками или без них. Для обеспечения хороших формовочных и сушильных свойств шихта должна иметь число пластичности 14...16, т. е. относиться к классу умеренно-и среднепластичных глин. При наличии более пластичного сырья следует применять отошающие и выгорающие добавки. Сырье, содержащее более 5% гипса, известняка и каменных включений, непригодно для изготовления двухслойной керамики. После переработки

массы размеры включений не должны превышать 0,5 мм для известняка и гипса и 1...2 мм — для каменистых примесей.

Для лицевого слоя можно использовать тугоплавкие и огнеупорные глины, спекающиеся при температуре ниже 1100°C, или же с добавками плавней в виде тонкого молотого пегматита, нефелинового сиенита, боя стекла и т. д., дающие после обжига красивый чистый тон без налетов и выцветов. Число пластичности глин для лицевой массы должно быть не выше 16, иначе следует вводить отошающие добавки (дегидратированную глину и шамот из той же глины или каолин и кварцевый песок).

*Требования к массам основного и лицевого слоев.*

1. Формовочная влажность лицевого слоя должна быть на 3...5% выше, чем у основной массы.

2. Оптимальная величина пластического течения массы ( $P_m$ ) должна составлять 0,15...0,2 МПа; расхождение между величиной  $P_m$  у лицевого и основного слоев не должно превышать  $\pm 0,03$  МПа. Подвижность массы корректируется изменением формовочной влажности, отощением и вводом поверхностно-активных веществ (ПАВ) типа СДБ (0,1...0,3%).

3. Усадка основной и лицевой масс должна быть одинакова; величина общей усадки не должна превышать 9%; допускаемые расхождения между размерами воздушной усадки основного и лицевого слоев — 1,0...1,5%, по огневой усадке — не более 0,5%. Желательно, чтобы у лицевой массы была повышенная усадка (в допустимых пределах). Усадка подбирается и выравнивается путем корректирования шихты лицевой массы.

4. Водопоглощение лицевого слоя, обожженного при температуре 950...1000°C, не должно превышать 11...12% и быть не менее 6%.

5. Морозостойкость двухслойной керамики согласно требованиям ГОСТ 7484—78 должна быть не менее 25 циклов замораживания и оттаивания при температуре  $\pm 15^\circ\text{C}$ .

*Подготовка шихт и испытание изделий.* После обязательного общего цикла испытаний исследуемого сырья (см. гл. 1, 3, 4) необходимо разработать подробную программу дальнейших исследований по подбору шихт основной и лицевой масс. При этом необходимо контролировать: формовочную влажность масс и шихт  $w_k$ ; давление пластического течения массы  $P_m$ ; связность по  $R_{сж}$ ,  $R_p$  и  $R_{изг}$ ; коэффициент чувствительности к сушке  $k_c$ ; усадки общую, огневую, воздушную  $l_{общ}$ ,  $l_{огп}$ ,  $l_{возд}$ ;

водопоглощение черепка из лицевой массы  $W_m$ ; качество обжига и механическую прочность изделий из основной и лицевой масс  $E_{адс}$ ,  $R_{сж}$ ,  $R_{взг}$ . Работа проводится по методикам, рассмотренным в гл. 3 и 4, за исключением определения величины пластического течения масс на приборе «Штамп», методика которой дается ниже.

*Методика определения критического давления течения масс на приборе «Штамп».* Для определения подвижности глиняных масс, отличающихся крупной дисперсностью, грубой переработкой массы и наличием посторонних включений, рекомендуется простой, доступный и дающий хорошую сходимость результатов метод «Штампа», применяющийся в грунтоведении (рис. 70). Давление течения определяют по глубине погружения штампа постоянного сечения



Рис. 70. Прибор «Штамп»:

1 — штатив; 2 — разновесы; 3 — штамп; 4 — обойма

(диаметром 2,36 см; площадью 4,39 см<sup>2</sup>).

Порядок работы на приборе «Штамп»:

1. Массу глины с нормальной формовочной влажностью закладывают в обойму, диаметр которой более чем в 5 раз превосходит диаметр усеченного конуса штампа, и уплотняют в течение 3 мин трамбованием.

2. Штамп в виде усеченного конуса, обращенный большим основанием вниз, слегка смазывают маслом, устанавливают на поверхности глины и под вертикальной нагрузкой 11,4 Н (масса штока со штампом 1,14 кг) опускают в глину.

3. В положении первоначального погружения шток со штампом закрепляют стопорным винтом, увеличивают вертикальную нагрузку на 5 Н и определяют глубину погружения штампа; снова закрепляют шток, увеличивают нагрузку на 5 Н и так продолжают до того момента, пока при очередном увеличении нагрузки глубина погружения штампа не будет равна 1 см. В этом случае давление на штамп считают равным давлению течения  $p_T$  (МПа):

$$p_T = (F + F_1) / (A_{ш} \cdot 10^6), \quad (122)$$

где  $F$  — нагрузка, при которой штамп погрузился в глиняную массу на 1 см, Н;  $F_1 = 11,4$  Н — нагрузка, созда-

ваемая штоком со штампом;  $A_m$  — площадь нижнего сечения, штампа,  $m^2$ ;  $10^{-6}$  — коэффициент перевода в МПа.

Формовочную влажность (%) определяют по формуле

$$w_s = (m_2 - m_1)100/m_1,$$

где  $m_2$  — масса пробы глиняного теста, г;  $m_1$  — масса высушенной пробы, г.

Результаты испытания записывают по форме табл. 94.

Таблица 94. Определение величины пластического течения массы

Наименование сырья	Состав шихты	Нагрузка на штамп, Н	Глубина погружения штампа, см	Давление течения массы, МПа
		5 10 15 и т. д.		

По полученным данным строят графическую зависимость «глубина погружения штампа — давление на глиняную массу», которая наглядно иллюстрирует характер пластических сдвигов глин до разрушения структуры.

*Формование двухслойных изделий.* Из подобранных масс, основной и лицевой, в лабораторных условиях сформовать кирпич по пластической схеме не представляется возможным. Поэтому рекомендуют изготавливать образцы-балочки размером  $135 \times 30 \times 15$  мм с мраморовидной текстурой. Для этого две различные по цвету массы (основную и лицевую) сбивают вместе в вальшук, из которой формуют образцы, сушат, обжигают при оптимальной температуре и визуально определяют качество сцепления двух подобранных масс.

#### ТЕМА IV. УЛУЧШЕНИЕ СВОЙСТВ КЕРАМЗИТА И ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ФАКТОРОВ ВСПУЧИВАНИЯ

Сырьем для производства керамзита служат легкоплавкие глинистые породы (глины, суглинки, глинистые сланцы и аргиллиты). Качество сырья можно улучшить подшихтовкой различных добавок, которые вводят с целью улучшения технологических свойств сырца; свойств заполнителя; производственных факторов вспучивания. Добавки первой группы предназначены для

улучшения формовочных свойств шихт, повышения трещиностойкости и прочности полуфабриката при сушке и транспортировании по технологической линии. Добавки второй группы призваны снижать среднюю плотность заполнителя или повышать его прочность, а третьей — расширять интервал и понижать температуру вспучивания. Некоторые добавки обладают комплексным действием, оказывая положительное влияние одновременно на свойства шихт, полуфабриката и готового продукта.

Выбор рациональной добавки осуществляют с учетом химического состава и технологических свойств глинистого сырья, наличия местных материалов и технико-экономической эффективности ее применения. Использование кондиционных топливных материалов всемерно ограничивается, предпочтение отдается отходам различных производств.

Для снижения средней плотности керамзита используют органические и железосодержащие добавки или их смеси (СДБ, пиролизная смола, отходы нефтепереработки, торф, древесные опилки, лигнит, гумбрин, золы ТЭС, пиритные огарки, болотная руда, отходы металлургической и металлообрабатывающей промышленности и др.). При содержании в исходном сырье менее 1% природных органических примесей вводят органическую добавку, при содержании железистых оксидов (в пересчете на  $Fe_2O_3$ ) менее 4...5% — железистые, при недостатке тех и других применяют комплексную органо-железистую добавку. Органические вещества, выгорающие в сравнительно узком температурном интервале — 300...600°C (например, соляровое масло), используют в случае содержания в сырье более 0,5% природных органических веществ; органические добавки с широким температурным интервалом выгорания 300...1200°C (например, мазут) — при содержании менее 0,5% органических примесей.

Твердые добавки размельчают до полного прохождения через сито с диаметром отверстий 0,5 мм. Низковязкие добавки не требуют специальной подготовки. Высоковязкие вещества перед употреблением разогревают до жидкотекучего состояния. Комбинированные добавки вводят в виде органо-минеральных суспензий. Тонкость помола твердого компонента в этом случае не более 0,15 мм. Жидкие органические добавки применяют в количестве 0,5...2% (от массы сухой глины) с интервалом 0,5%, а твердые — в пределах 1...3% с тем же интервалом.

Для повышения прочности керамзита используют в шихту зола ТЭС, тугоплавкие глины с повышенным содержанием  $Al_2O_3$ , богатые  $Al_2O_3$  отходы промышленности, железосодержащие компоненты (пиритные огарки, колошниковая пыль и др.), кремнийсодержащие материалы (опока, трепел, диатомит), катализаторы кристаллизации (рутил, пирит и др.). Содержание добавок подбирают экспериментально, оно колеблется в пределах 3...20% по массе.

Снижения температуры вспучивания достигают введением в шихты органических, железистых, органо-железистых добавок, солей и оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов. Для расширения интервала вспучивания используют органические и некоторые минеральные добавки, а также опудриватели.

*Снижение средней плотности керамзита корректированием шихт добавками.* Из подготовленной пробы глины отбирают 4...5 навесок по 50 г каждая. Добавку вводят в установленном количестве в сухую глину и перемешивают, готовят тесто нормальной формовочной влажности и после 5...6 ч вылеживания формируют по 4...6 образцов-цилиндров (см. § 2 гл. 5). Аналогичным образом готовят образцы с другими добавками. Вспучивание осуществляют по установленному при испытании глины без добавок режиму. В случае оплавления поверхности гранул температуру вспучивания несколько понижают. Зерна керамзита не должны быть деформированы под действием собственной массы, а их поверхность — оплавленной. Обожженные гранулы взвешивают, измеряют их объем, описывают поверхность, рассчитывают среднюю плотность заполнителя. Результаты определений записывают по форме табл. 66.

Если по заданию необходимо определить влияние добавки на формовочные и сушильные свойства глиномасс, то для шихты каждого состава определяют пластичность, нормальную формовочную влажность, связность по пределам прочности при сжатии, изгибе и растяжении высушенных образцов (см. гл. 3). Потребное количество сырья в этом случае возрастает до 1,3..1,4 кг на каждый состав.

*Снижение средней плотности керамзита и расширение интервала вспучивания опудриванием гранул тугоплавкими или огнеупорными порошками.* Этот метод используют, если при введении в состав шихты вспучивающих добавок не удалось получить достаточно легкий керамзит, а также для расширения интервала вспучивания.

Большая скорость нагревания при обжиге керамзита обычно обуславливает отставание процесса образования расплава внутри гранул по сравнению с поверхностью. Поэтому к моменту, когда материал внутри гранул начинает приобретать нужную для вспучивания вязкость, в поверхностном слое он уже переходит в жидкоплавкое состояние, что приводит к слипанию гранул и образованию спеков. Опудривание сырцовых гранул тугоплавким порошком позволяет одновременно получить расплав оптимальной вязкости во всем объеме гранулы, не опасаясь образования спеков.

Для опудривания используют огнеупорные и тугоплавкие порошкообразные материалы: тугоплавкие глины и каолины, пиритные огарки, золы сухого удаления, пыль электрофильтров шамотного и цементного производства, отходы металлургических, нефтехимических предприятий, агломерационных фабрик и т. д. Тонкость помола опудривателя должна соответствовать полному прохождению через сито с размером отверстий 0,315 мм. Отбирают около 0,3...0,4 кг пробы глины и готовят тесто нормальной формовочной влажности с корректирующими добавками или без них. После 5...6 ч вылеживания формуют образцы-цилиндры диаметром и высотой 16 мм. Гранулы вручную окатывают в опудривающем порошке. Расход опудривателя должен составлять 3...5% от массы влажных гранул. Образцы сушат, после чего осуществляют термоподготовку по оптимальному для неопудренных гранул режиму (см. § 2 гл. 5). Обжигают три образца одновременно. Температуру обжига, начиная с 1100°C, повышают с интервалом в 20°C. Обожженные образцы охлаждают на воздухе, взвешивают, замеряют объем, рассчитывают среднюю плотность, производят макрописание поверхности. Оптимальную температуру обжига и интервал вспучивания определяют так, как описано в § 2 гл. 5. Результаты записывают по форме табл. 66.

Эффективность опудривания определяют по разности средней плотности керамзита из неопудренных и опудренных гранул, обожженных при оптимальных температурах вспучивания. Если разница средних плотностей превышает 0,1 г/см<sup>3</sup>, опудривание считают эффективным. Выбор лучшей опудривающей добавки производят по минимальной средней плотности керамзита и максимальному интервалу вспучивания (см. § 2 гл. 5).

*Прогнозирование эффективности опудривающих добавок методом микроэлектрокалориметрии. Взаимодей-*

стве опудривающих добавок с гранулами керамзита происходит сначала в сырце до обжига, а затем в процессе нагревания и быстрого вспучивания. Для опудривания сырцовых гранул важна способность порошкообразной добавки удерживаться, не осыпаясь с криволинейной поверхности, при сушке и транспортировании. Эти процессы связаны с гидрофильностью и удельной поверхностью добавок и могут быть оценены методом дифференциальной микрокалориметрии. В табл. 95 представлены микрокалориметрические характеристики ряда опудривателей, использующихся в производстве керамзита. Указанные добавки разнообразны по химическому составу. Горелые породы — типичный алюмосиликатный продукт, пиритные огарки в основном состоят из железистых соединений, а отработанный катализатор содержит  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$  и относится к высокоглиноземистым огнеупорным материалам.

Т а б л и ц а 95. Микрокалориметрические характеристики опудривающих порошков

Опудриватель	Теплота смачивания, кДж/кг		Удельная поверхность, $m^2/g$	Коэффициент гидрофильности $\beta = Q_w/Q_t$
	водой $Q_w$	толуолом $Q_t$		
Кварцевый песок	0,84	0,56	3,72	1,6
Горелая порода	2,43	0,48	6,75	5,05
Пиритные огарки	4,75	1,3	19,1	3,66
Отработанный минеральный катализатор	3,76	1,57	7,45	2,38
Отходы асбеста	7,64	1,87	32,4	4,07

В табл. 96 приведены результаты, позволяющие оценить влияние опудривания на свойства заполнителя и факторы вспучивания. Добавки, обладающие высоким тепловыделением в воде, имеющие развитую удельную поверхность от 7 до 32  $m^2/g$  и высокую гидрофильность, отличаются хорошим сцеплением с сырцовыми гранулами и при обжиге и обеспечивают понижение средней плотности керамзита.

Таким образом, микрокалориметрические характеристики могут быть использованы для прогнозирования эффективности и целесообразности использования того или иного материала в качестве опудривателя. Для этого по изложенным в гл. 2 методикам определяют тепловы-

Таблица 96. Свойства опудренного добавками керамзита

Керамзит	Температура, °С		Средняя плотность зерна, г/см <sup>3</sup>	Прочность при сжатии в цилиндре, МПа	Поверхность гранул
	оптимальная вспучивания	интервал вспучивания			
Без опудривания	1190	15	0,95	28	Слабо-стеклованная, трещиноватая
Опудренный: кварцевым песком	1220	30	0,96	37	Слабо-стеклованная, слабо-трещиноватая
горелой породой	1230	35	0,74	40	Спекшаяся ровная
пиритными огарками	1200	20	0,78	29	То же
отработанным катализатором	1240	40	0,69	43	Спекшаяся плотная

деление добавок в воде, теплоту смачивания в толуоле, удельную поверхность и коэффициент гидрофильности. Порошки, обладающие тепловыделением в воде в пределах 2...5 кДж/кг и удельной поверхностью не менее 7 м<sup>2</sup>/г, достаточно прочно сцепляются с поверхностью гранул на всех стадиях переработки и обеспечивают снижение средней плотности керамзита.

Микрокалориметрические характеристики опудривающих порошков могут служить исходными данными для выбора двух-трех из них, эффективность которых проверяется технологическими испытаниями. Результаты экспериментов записывают по форме табл. 97, сравнивая среднюю плотность опудренных и неопудренных гранул.

Повышение прочности керамзита достигается тщательной переработкой сырья, обеспечивающей разрушение его природной структуры и гомогенизацию шихты, применением корректирующих добавок, грануляцией отформованных сырцовых гранул с целью улучшения коэффициента формы, подбором рационального режима термоподготовки, вспучивания и охлаждения.

Таблица 97. Выбор опудривающего порошка

Наименование опудривателя	Теплота смачивания, кДж/кг		Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Номер образца	Температура обжига, °С	Вспученные образцы			Средняя плотность, г/см <sup>3</sup>			
	вода	толуолом				Макро-описание	Масса, г	Объем, см <sup>3</sup>	образца	средняя	изменение средней плотности, г/см <sup>3</sup>	

Методика выполнения работы по подбору оптимального состава шихты аналогична описанной в разделе по снижению средней плотности корректированием шихт добавками. Основными контролируемыми параметрами являются прочность и средняя плотность керамзита. В случае необходимости определяют влияние добавок на формовочные и сушильные свойства шихт. Прочность определяют методами раскалывания или объемного сжатия (см. § 9 гл. 6) для десяти гранул, полученных при одинаковых условиях обжига и охлаждения. Прочностную эффективность керамзита оценивают по величине коэффициента конструктивного качества

$$k. k. k = R_k / \rho_m \quad (123)$$

где  $R_k$  — прочность гранул керамзита, МПа;  $\rho_m$  — средняя плотность керамзита, г/см<sup>3</sup>.

Результаты экспериментов записывают по форме табл. 98.

Таблица 98. Определение физико-технических свойств керамзита

Вид добавки	Содержание добавки, % по сухой массе	Температура обжига, °С	Номер образца	Вспученные образцы		Средняя плотность, г/см <sup>3</sup>		Прочность, МПа		Средний коэффициент конструктивного качества
				Масса, г	Объем, см <sup>3</sup>	образца	средняя	образца	средняя	

*Вспучивание гранул по заданным режимам.* При получении керамзита повышенной прочности и высокопрочного большое внимание уделяют режиму обжига. Рекомендуют постепенный подъем температур до макси-

мальной с выдержкой в зоне обжига до 15 мин. Лабораторная установка (рис. 71) для обжига образцов по заданным режимам включает: электрическую раздвижную печь с силовыми нагревателями, термопару (ТП), программный задающий прибор (ЗдП), электронный регулирующий прибор (РП), измерительный прибор (ИП), работающий в комплекте с термопарой, исполнительный механизм пропорционального действия (ИМ) и однофазный вариатор напряжения (ЛАТР). В качестве задающего прибора может также использоваться программный задатчик типа РУ5-02-М, принцип действия которого заключается в постоянном автоматическом слежении чувствительного элемента (фотосопротивления) за движущейся программой, нанесенной в виде кривой на диаграммную ленту. При этом заданное значение параметра (в данном случае температуры) преобразуется в пропорциональный ему электрический сигнал с помощью реостатного преобразователя. Действительное значение температуры печи контролируют термопарой градуировки «ПП» в комплекте с электронным автоматическим потенциометром типа ПСР1-14, снабженным реостатным преобразователем. С помощью последнего действительное значение температуры преобразуется в пропорциональный электрический сигнал. Оба сигнала — с потенциометра и задающего прибора — поступают на электронный регулятор типа РПИВ-Ш, в котором осуществляется сравнение сигналов, и в случае отклонения действительного значения от заданного сигнал разбаланса с регулятора поступает на реверсивный электродвигатель исполнительного механизма ИМ2/120.

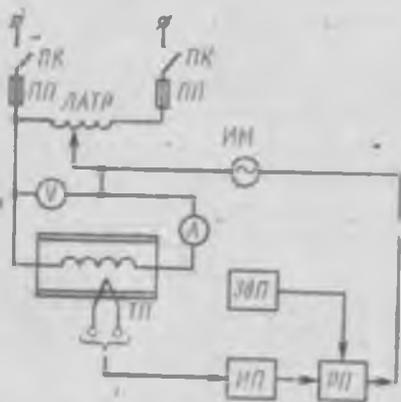


Рис. 71. Функциональная схема программного регулирования температуры в силовой печи:

ПК — пакетный выключатель; ПП — плавкий предохранитель; ИМ — исполнительный механизм с реверсивным электродвигателем переменного тока; ИП — измерительный прибор; V — вольтметр; А — амперметр; ТП — термопара; ЗдП — задающий прибор; РП — регулирующий прибор

В зависимости от знака сигнала разбаланса двигатель вращается в различных направлениях и при помощи клиноременной передачи вращает в ту или иную сторону



жим охлаждения устанавливают по максимальной прочности и прочностной эффективности. Результаты записывают по форме табл. 99.

#### ТЕМА V. ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ШИХТЫ И ПАРАМЕТРОВ ПРОИЗВОДСТВА КЕРАМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Целью технологического эксперимента зачастую является установление зависимости, связывающей исследуемое свойство (прочность, средняя плотность и т. д.) с рядом независимых переменных (содержание в шихте добавки, давление прессования, температура обжига и т. д.). В конечном счете по установленной зависимости оптимизируют процесс, т. е. находят оптимальные технологические параметры.

Для нахождения зависимости некоторой величины  $F$  от нескольких независимых факторов  $m$ , каждый из которых принимает по  $n$  значений или вариантов, требуется провести  $n^m$  экспериментов, каждый из которых для получения объективных результатов повторяется обычно не менее трех раз. Например, при  $n=5$  и  $m=4$  необходимо провести  $5^4=625$  опытов, не считая повторения каждого из них для получения средних значений. Проверить экспериментально все возможные сочетания этих переменных затруднительно, поэтому, если возникает необходимость в постановке многофакторного эксперимента, прибегают к его математическому планированию.

В технологических исследованиях используются различные методы математического планирования: полный факторный эксперимент ПФЭ- $2^n$ , латинские планы, симплексный метод, рациональное планирование и т. д. Одни из них требуют обработки результатов на ЭВМ, другие позволяют обойтись без нее. К реализации многофакторного эксперимента привлекаются 1...2 группы студентов (25...50 человек). Работа ведется бригадами по 2...3 человека, причем каждой бригаде поручается экспериментальная проверка двух-трех точек матрицы планирования.

На заключительном занятии осуществляется обобщение результатов и их обработка, делаются выводы. Эксперимент с незначительным числом переменных факторов, например трехфакторный, может быть осуществлен

1...2 бригадами. Для детального изучения принципов того или иного метода математического планирования эксперимента, рекомендуется пользоваться специальной литературой.

Ниже приведены примеры применения рационального и симплексного методов планирования.

**Пример 1.** Оптимизация состава шихты и параметров вспучивания керамзита.

Использован метод рационального планирования эксперимента. Рассматривается влияние на отклик (средняя плотность керамзита в зерне) трех переменных факторов: содержания в шихте органических веществ ( $x_1$ ), температуры вспучивания ( $x_2$ ) и температуры термopодготовки ( $x_3$ ). Время термopодготовки во всех опытах составляло 10 мин, вспучивания — 7 мин. В качестве вспучивающей органической добавки использован попутный продукт нефтепереработки — водорастворимый нейтрализованный гудрон. Выбранные интервалы варьирования: для содержания в шихте органической добавки — 0,5% по массе, температуры вспучивания — 20°C, температуры термopодготовки — 100°C (табл. 100).

Таблица 100. Факторы варьирования и их значения

Факторы варьирования	Обозначения факторов	Значения факторов варьирования на уровнях				
		1	2	3	4	5
Содержание органической добавки (в расчете на сухое вещество), %	$x_1$	0	0,5	1	1,5	2
Температура вспучивания, °C	$x_2$	1120	1140	1160	1180	1200
Температура термopодготовки, °C	$x_3$	200	300	400	—	—

Матрица планирования изображена на рис. 72. Основной принцип ее составления — отсутствие повторных сочетаний факторов по строкам и столбцам матрицы. Комбинаторный прямоугольник (рис. 72) состоит из 75 клеток, т. е. для перебора всех возможных сочетаний факторов требуется провести 75 экспериментов. Заштрихованных клеток в комбинаторном прямоугольнике 15, т. е. в данном случае рациональное планирование позволяет сократить объем эксперимента в 5 раз. Каждый

опыт повторялся трижды. В табл. 101 приведены средние арифметические значения плотности керамзита.

Обработку результатов осуществляют путем усреднения значений средней плотности вначале по факторам  $x_1$  и  $x_3$ , а затем  $x_2$  и  $x_3$  (табл. 102 и 103).

		1					2					3					4					5									
		$x_2$	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5				
1																															
2																															
3																															

Рис. 72. Матрица рационального планирования трехфакторного эксперимента

Таблица 101. Результаты экспериментов

Номера опытов	Факторы варьирования и их уровни			Средняя плотность керамзита, г/см <sup>3</sup>
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	
1	1	1	1	0,87
2	2	5	1	0,51
3	3	4	1	0,61
4	4	3	1	0,61
5	5	2	1	0,7
6	1	4	2	0,6
7	2	3	2	0,54
8	3	2	2	0,74
9	4	5	2	0,58
10	5	1	2	0,87
11	1	2	3	0,67
12	2	4	3	0,53
13	3	5	3	0,54
14	4	1	3	0,99
15	5	3	3	0,66

Таблица 102. Усреднение значений средней плотности по факторам  $x_1$  и  $x_3$

$x_3$	$x_1$					Среднее
	1	2	3	4	5	
1	0,87	0,51	0,61	0,61	0,7	0,66
2	0,6	0,54	0,74	0,58	0,87	0,66
3	0,67	0,53	0,54	0,99	0,69	0,68
Среднее	0,72	0,53	0,63	0,72	0,75	—

Таблица 103. Усреднение значений средней плотности по факторам  $x_2$  и  $x_3$

$x_1$	$x_2$				
	1	2	3	4	5
1	0,87	0,7	0,61	0,61	0,51
2	0,87	0,74	0,54	0,6	0,58
3	0,99	0,67	0,69	0,53	0,54
Среднее	0,91	0,71	0,61	0,58	0,54

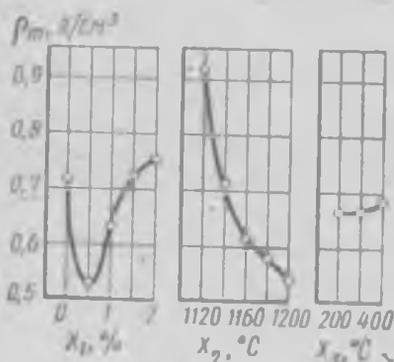


Рис. 73. Графическая обработка результатов трехфакторного эксперимента

По полученным усредненным величинам строят графические зависимости изменения средней плотности керамзита от каждого из переменных факторов в отдельности при усредненных значениях прочих факторов (рис. 73).

На основании проведенных экспериментов можно сделать следующие выводы.

На среднюю плотность керамзита оказывают значительное влияние содержание в шихте органики и температура вспучивания.

Температура термоподготовки гранул перед обжигом влияет на этот показатель в наименьшей степени. Корректирование состава шихты органической добавкой, при оптимальном ее содержании, способствует понижению средней плотности заполнителя. Избыток органики вреден и может свести на нет ее положительное влияние. Оптимальным является содержание в глиномассе 0,5% органической добавки.

С повышением температуры вспучивания от 1120 до 1200°C средняя плотность керамзита понижается. Оптимальной следует считать температуру обжига 1170... 1180°C, так как в дальнейшем наблюдается оплавление поверхности гранул. Оптимальной температурой термоподготовки является 300°C.

Известно, что в лабораторных условиях обычно получают более легкий заполнитель, чем в производственных песках. В табл. 104 приведены значения переводных

коэффициентов от средней плотности керамзита, получаемого в лаборатории, к насыпной плотности гравия в промышленных условиях.

Сравнение приведенных в табл. 104 данных с полученными экспериментально (рис. 73) показывает, что использование органической добавки позволяет перевести сырье из разряда плохо вспучивающегося в средневспучивающийся. В производственных условиях есть основания ожидать получение керамзита марок 450...500.

Таблица 104. Средняя плотность керамзита в куске и насыпная плотность в производственных условиях

Отношение сырья к вспучиванию	Средняя плотность керамзита, кг/м <sup>3</sup>	Коэффициент пересчета к	Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>
Хорошо вспучивающиеся	340...360	0,9	315...335
Средневспучивающиеся	520...540	0,86	450...470
Плохо вспучивающиеся	650...700	0,78	510...550
Очень плохо вспучивающиеся	730...760	0,73	530...555

**Пример 2.** Оптимизация состава шихты и температуры обжига кирпича. Эксперименты выполнены группой студентов под руководством канд. техн. наук, доц. Э. А. Кучеровой.

Использован симплексный метод планирования эксперимента. Рассматривается влияние на отклик (предел прочности при сжатии обожженных образцов) трех переменных факторов: содержания в шихте структурирующей добавки ( $x_1$ ), поверхностно-активной пластифицирующей добавки ( $x_2$ ) и температуры обжига ( $x_3$ ). В качестве структурирующей добавки использован гранитный отсев — отход щебеночного завода, пластифицирующим компонентом служила щелочно-алюминатная добавка, являющаяся отходом от травления алюминия щелочами. На первом этапе рассматривалось влияние на отклик первых двух факторов при постоянном значении третьего (950° С), а затем вводился переменный фактор  $x_3$ . При изучении влияния на отклик двух переменных факторов симплексом является правильный треугольник.

Сущность симплексного метода оптимизации иллюстрирует рис. 74. Начальная серия опытов соответствует вершинам исходного симплекса (точки 1, 2, 3). Условия этих опытов задаются на основе теоретических положений и имеющихся экспериментальных данных. Сравни-

вая результаты первых трех опытов, находят среди них самый «плохой» с точки зрения значения отклика. Допустим, таким оказался опыт в точке 1. Его исключают из рассмотрения, а вместо него в состав симплекса вводят опыт в точке 4, которая симметрична точке 1

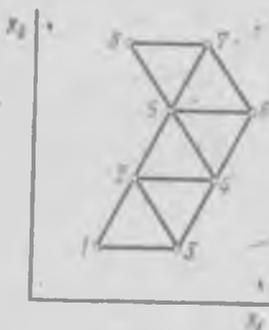


Рис. 74. Планирование эксперимента симплексным методом

относительно противоположной стороны треугольника, соединяющей точки 2 и 3. Рассматриваемая процедура повторяется в течение всего процесса оптимизации. На любом шаге оптимизации можно включить в программу исследованный новый фактор, который до тех пор не принимался во внимание, но оставался на постоянном уровне. Если достигнут экстремум значения отклика (критерия оптимальности), то новый шаг возвращает исследователя в предыдущую точку факторного прост-

ранства. Прежде всего выбирают основные уровни значений факторов и шаги варьирования (табл. 105).

Таблица 105. Основной уровень и шаг варьирования факторов

Факторы варьирования	Обозначение факторов	Основной уровень	Шаг варьирования
Содержание структурирующей добавки, % по сухой массе	$x_1$	5	5
Содержание пластифицирующей добавки, % по сухой массе	$x_2$	1	0,5

В табл. 106 представлена в общем виде матрица симплекса (в кодированных переменных). Символом «O» обозначены координаты центра плана, т. е. основной уровень.

Значения, входящие в эту таблицу, рассчитывают по формулам:

$$R_i = \sqrt{1/2i(i+1)}; \quad (124)$$

$$R_i = iR_1, \quad (125)$$

где  $i$  — номер фактора в матрице планирования.

Результаты расчетов, выполненных на основании табл. 106 и формул (124) и (125), приведены в табл. 107.

Таблица 106. Матрица симплекса

Номер опыта	$x_1$	$x_2$	...	$x_{n-1}$	$x_n$	Отклик
1	$R_1$	$R_2$	...	$R_{n-1}$	$R_n$	$y_1$
2	$-R_1$	$R_2$	...	$R_{n-1}$	$R_n$	$y_2$
3	$O$	$-R_2$	...	$R_{n-1}$	$R_n$	$y_3$
...	...	...	...	...	...	...
$n-1$	$O$	$O$	...	$R_{n-1}$	$R_n$	$y_{n-1}$
$n$	$O$	$O$	...	$-R_{n-1}$	$R_n$	$y_n$
$n+1$	$O$	$O$	...	$O$	$-R_n$	$y_{n+1}$

Приступая к оптимизации, необходимо с помощью табл. 107 рассчитать матрицу исходной серии опытов в физических переменных, пользуясь формулой

$$x_i = x_{oi} + \Delta x_i X_i, \quad (126)$$

где  $i$  — номер фактора;  $x_{oi}$  — значение фактора на основном уровне;  $\Delta x_i$  — шаг варьирования;  $X_i$  — кодированное значение фактора.

Таблица 107. Условия начальной серии опытов в кодированных переменных

Номер опыта	Переменные факторы	
	$x_1$	$x_2$
1	0,5	0,289
2	-0,5	0,289
3	0	-0,578

В табл. 108 представлены условия первой серии опытов и полученные результаты.

Таблица 108. Условия и результаты начальной серии экспериментов

Номер опыта	Переменные факторы		Предел прочности при сжатии, МПа
	$x_1$	$x_2$	
1	7,5	1,1445	30,1
2	2,5	1,1445	43,2
3	5	0,711	50,8

Худший результат получен в первом опыте. Он исключается из дальнейшего рассмотрения и заменяется опытом № 4, условия проведения которого рассчитывают по формуле

$$x_i = \frac{2}{n} \left( \sum_{j=1}^{n+1} x_{ji} - x_i^* \right) - x_i^*, \quad (127)$$

где  $n$  — число факторов в матрице планирования;  $j$  — номер опыта;  $i$  — номер фактора;  $x_i^*$  — значение  $i$ -го фактора в самом неудачном опыте предыдущего симплекса.

Условия проведения опыта № 4:

$$x_1 = \frac{2}{2} (7,5 + 5 + 2,5 - 7,5) - 7,5 = 0; \quad x_2 = \frac{2}{2} (1,1445 + 1,1445 + 0,711 - 1,1445) - 1,1445 = 0,711.$$

Далее процедура может быть продолжена аналогично.

Чтобы из предыдущего симплекса получить новый из трех переменных факторов, необходимо ввести дополнительно опыт № 5. Фактором  $x_3$  является в данном случае температура обжига. Значения всех ранее рассмотренных факторов для этого опыта определяют по формуле

$$x_i = 1 \sum_{j=1}^{n+1} x_{ji} / (n+1). \quad (128)$$

Значение вновь вводимого фактора

$$x_{n+1} = x_{o(n+1)} + \Delta x_{n+1} (R_{n+1} + R_{n-1}), \quad (129)$$

где  $x_{o(n+1)}$  — основной уровень данного фактора;  $\Delta x_{n+1}$  — выбранный шаг варьирования данного фактора;  $R_{n+1}^*$ ,  $R_{n+1}$  — значения, рассчитываемые по формулам (124) и (125).

Условия проведения опыта № 5:

$$x_1 = \frac{1}{3} (2,5 + 5 + 0) = 2,5; \quad x_2 = \frac{1}{3} (1,1445 + 0,711 + 0,711) = 0,8555; \quad x_3 = 950 + 20(0,204 + 0,612) = 966 \approx 970.$$

Далее оптимизацию можно продолжить с учетом трех факторов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методическое пособие «Лабораторные работы по технологии строительной керамики и искусственных пористых заполнителей», как отмечалось ранее, служит дополнением к теоретическому курсу «Технология строительной керамики и искусственных пористых заполнителей».

На примере своей работы по испытанию глинистого сырья, керамических изделий и искусственных пористых заполнителей студент — будущий инженер-технолог учится правильно и технически грамотно применять и использовать на практике результаты лабораторных исследований. Он должен понять, к каким последствиям и ошибкам могут привести неточность, необъективность и просто неполнота лабораторных определений и экспериментальных исследований.

Таким образом, лекционный курс, практические и курсовые работы по технологии строительной керамики и искусственных пористых заполнителей являются единым методическим комплексом и помогают студентам за сравнительно небольшое время овладеть основами специфичной и сложной технологии производства обжиговых строительных материалов.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1. Примерный перечень лабораторных определений, входящих в тематические научно-исследовательские работы (изделия строительной керамики)

№ п. п.	Вид определений	Вид изделий									
		Строительный кирпич			Фасадная конструкционная керамика (пластический способ формования)				Фасадная облицовочная керамика (полусухое прессование)		
		пластического формования	полусухого прессования	легкопечный	ангобированная и торкретированная	двухслойная	глазурованная	на светложущихся глази	облицовочная плитка	двухслойная и порфированная плитка	глазурованная
<i>Глинистое сырье</i>											
1	Отбор средней пробы	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
2	Макроописание	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
3	Наличие грубых включений	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
4	Пластичность	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
5	Гранулометрический состав	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
6	Минералогический тип сырья	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
7	Химический состав	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
8	Формовочная влажность	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
9	Усадка линейная	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
10	Чувствительность к сушке	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
11	Связность	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
12	Огнеупорность	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
13	Термическое расширение	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
14	Термический коэффициент	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
15	3а Кривая спекания	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
<i>Керамические изделия</i>											
16	Истинная плотность	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
17	Средняя плотность	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
18	Пористость	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
19	Водопоглощение	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
20	Механическая прочность	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
21	Качество обжига	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
22	Морозостойкость	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
23	Химическая стойкость	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
24	Термостойкость	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
25	Коэффициент сжатия	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Примечание. (+) — определяется; (-) — не определяется.

Таблица 2. Примерный перечень лабораторных определений, входящих в тематические научно-исследовательские работы по технологии пористых заполнителей

№ п. п.	Вид определений	Вид заполнителя		
		Керам- зитовый гранит	Агло- поритовый щебень	Гравие- подобный аглопорит

*Глинистое сырье*

1	Отбор средней пробы	+	+	+
2	Макроописание	+	+	+
3	Наличие грубых включений	+	+	+
4	Пластичность	+	+	+
5	Гранулометрический состав	+	+	+
6	Минералогический тип сырья	+	+	+
7	Химический состав	+	+	+
8	Формовочная влажность	+	+	+
9	Усадка воздушная линейная	+	—	—
10	Чувствительность к сушке	+	—	+
11	Связность	+	—	+
12	Огнеупорность	+	—	+
13	Коэффициент вспучивания	+	+	+

*Заполнитель*

14	Истинная плотность	+	+	+
15	Средняя плотность	+	+	+
16	Пористость	+	+	+
17	Прочность	+	+	+
18	Водопоглощение	+	+	+
19	Качество обжига	—	+	+
20	Морозостойкость	+	+	+
21	Коэффициент формы зерен	+	+	+
22	Потери при прокаливании	—	+	+
23	Стойкость против распадов	+	+	+
24	Выход гранул окатанной формы	—	—	+

Примечание. (+) — определяется; (—) — не определяется.

Таблица 3. Пример рабочей программы по теме  
«Исследование сырья для производства фасадной керамики»

№ занятии	Тематика	Количество часов	Примечание
I	Макроописание Отбор средней пробы Определение грубых включений Определение пластичности (I метод) Определение гранулометрического состава (набухание) Определение пластичности (II метод) Подготовка сырья и замес теста Определение формовочной влажности Формование образцов Определение чувствительности к сушке	4	Для определения грубых включений пробу предварительно замачивают и отмучивают через 1,5 ч  Определение чувствительности к сушке ведут по одному из методов
II	Определение гранулометрического состава (отмучивание) и расчет Расчет числа пластичности (I и II методы) Формование образцов для определения огнеупорности Определение и расчет воздушной усадки образцов Определение и расчет связности сырья	4	
IIa	Составление режима обжига Обжиг высушенных образцов		Обжиг ведут лаборанты кафедры или на это выделяют целое занятие (при наличии достаточного количества печей). Дежурство ведут поочередно бригады по 2 ч
III	Определение огнеупорности  Макроописание обожженных образцов Определение огневой и общей усадки Определение средней плотности образцов	4	Огнеупорность определяют одновременно для нескольких бригад

Продолжение табл. 3

№ зане- тия	Тематика	Количество часов	Примечание
IV	<p>Определение механической прочности образцов</p> <p>Определение качества обжига</p> <p>Определение водопоглощения образцов</p> <p>Определение истинной и средней плотности, расчет пористости изделий</p> <p>Расчет водопоглощения образцов</p> <p>Определение интервала спекания и оптимальной температуры обжига</p> <p>Предварительные выводы по результатам проведенных исследований</p> <p>Составление программы для технологических исследований</p> <p>Подготовка и составление шихт с учетом выявленных особенностей сырья</p> <p>Замес теста</p> <p>Определение формовочной влажности</p> <p>Формование образцов</p> <p>Составление режима обжига образцов</p>	4	<p>Программу студенты составляют самостоятельно при консультации преподавателя</p>
V	Работу ведут по программе занятий II и III	4	Обжиг образцов ведут лаборанты кафедры
VI	Работу ведут по программе занятий III и IV	4	
VII	Защита работы	4	20... 25 мин на одну бригаду студентов
	Итого:	28ч	

Т а б л и ц а 4. Пример рабочей программы по теме «Снижение средней плотности керамзита корректированием шихт добавками»

№ занятия	Тематика	Количество часов	Примечание
I	Макроописание Отбор средней пробы Определение грубых включений Определение пластичности (II метод) Определение гранулометрического состава (набухание)	2	Пластичность и гранулометрический состав сырья можно определить по любому методу, рассмотренному в гл. I
II	Определение гранулометрического состава (отмучивание) и расчет Определение пластичности (продолжение — взвешивание, расчет) Подготовка растворов для метода избирательного окрашивания Знакомство с химическим составом исследуемого сырья	2	Химический состав глины — по данным научно-исследовательских работ кафедры или лаборатории
III	Определение минералогического состава глины методом избирательного окрашивания Подготовка раствора для фотоэлектроколориметрического анализа Подготовка проб глины для анализа на ФЭК-М	2	
IV	Проведение фотоэлектроколориметрического анализа Формование образцов для определения огнеупорности	2	
V	Работа на ФЭК-М (просмотр подготовленных фильтратов) Подготовка сырья к формовке и замес теста	2	
VI	Формование образцов для определения связности и вспучивания Определение формовочной влажности Определение огнеупорности	2	

№ занятия	Тематика	Количество часов	Примечание
VII	Определение связности Определение чувствительности к сушке ускоренным методом Расчет формовочной влажности	2	
VIII	Обсуждение результатов, выводы Составление программы технологических исследований Подготовка сырья и добавок для технологических исследований	2	
IX	Приготовление теста Формование образцов и шихт с добавками Определение формовочной влажности	2	
X	Вспучивание образцов Расчет формовочной влажности	2	Вспучивание образцов каждого состава производят при 2...3 температурах
XI	Работа ведется по программе X занятия	2	
XII	Определение средней плотности зерен керамзита Определение прочности керамзита при скальвании	4	
XIII	Обработка результатов Защита работы	2	
	Итого:	28ч	

## СПРАВОЧНЫЕ ДАННЫЕ ПО МЕЖДУНАРОДНОЙ СИСТЕМЕ ЕДИНИЦ С.

Обязательное применение Международной системы устанавливает ГОСТ 8.417—81 (СТ СЭВ 1052—78) «Единичные величины».

Система СИ основана на семи единицах (табл. 5).

Таблица 5. Основные единицы системы СИ

Наименование величины	Единицы СИ	
	наименование	русское обозначение
Геометрический размер	метр	м
Масса	килограмм	кг
Время	секунда	с
Сила электрического тока	ампер	А
Термодинамическая температура Кельвина	кельвин	К
Количество вещества	моль	моль
Сила света	канделла	кд

Кроме основных имеются еще дополнительные и производные единицы СИ, а также допускаемые к применению, не входящие в систему СИ. В соответствии с СТ СЭВ 1052—78 разработаны строительные нормы СН 528—80 «Перечень единиц физических величин, подлежащих применению в строительстве».

Перечень единиц, наиболее часто применяющихся в технологических исследованиях, приведен в табл. 6.

Таблица 6. Наиболее часто встречающиеся единицы физических величин

Наименование величины	Единицы СИ		Обозначение указанных кратных и дольных от единиц СИ	Допускаемые к применению единицы	
	наименование	русское обозначение		наименование	русское обозначение
Геометрический размер	метр	м	км, см мм, мкм	—	—
Площадь	квадратный метр	м <sup>2</sup>	км <sup>2</sup> , см <sup>2</sup> мм <sup>2</sup>	—	—
Объем, вместимость	кубический метр	м <sup>3</sup>	см <sup>3</sup> , мм <sup>3</sup>	литр	л

Продолжение табл. 6

Наименование величины	Единицы СИ		Обозначение реко- мендуемых кратных и дольных от ед. изм. СИ	Допускаемые к применению единицы	
	наименование	русское обо- значение		наимено- вание	русское обо- значение
Время	секунда	с	—	минута, час, сутки	мин, ч, сут
Скорость	метр в секунду	м/с	км/с, см/с, мм/с	километр в час, метр в час	км/ч, м/ч
Масса	кило- грамм	кг	г, мг, мкг	тонна	т
Плотность, средняя плотность	кило- грамм на кубиче- ский метр	кг/м <sup>3</sup>	г/м <sup>3</sup> , г/см <sup>3</sup>	тонна на кубический метр	т/м <sup>3</sup>
Насыпная плотность	кило- грамм на кубиче- ский метр	кг/м <sup>3</sup>	—	тонна на метр кубиче- ский	т/м <sup>3</sup>
Площадь поперечного сечения	квад- ратный метр	м <sup>2</sup>	см <sup>2</sup>	—	—
Сила, вес, сила тяжести	ньютон	Н	кН, МН, ГН	—	—
Давление	паскаль	Па	кПа, МПа	—	—
Напряже- ния растя- жению, сжатию, из- гибу; сцеп- ление	паскаль	Па	МПа кПа	—	—
Модуль упругости, модуль сдвига	паскаль	Па	ГПа МПа	—	—
Энергия, работа	джоуль	Дж	кДж	—	—
Мощность	ватт	Вт	МВт, кВт	—	—
Темпера- тура Цель- сия	—	—	—	градус Цельсия	°С
Темпера- турный коэффициент линейного или объем- ного расши- рения	кельвин в минус первой степени	К <sup>-1</sup>	—	градус Цельсия в минус первой степени	°С <sup>-1</sup>

Продолжение табл. 6

Наименование величины	Единицы СИ		Обозначение рекомендо- ванных кратных и дольных от ед- ниц СИ	Допускаемые и применяю единицы	
	наименование	русское обозначение		наимено- вание	русское обо- значение
Количество теплоты, внутренняя энергия, энтальпия Тепло- емкость	джоуль	Дж	ПДж, ГДж, МДж, кДж, мДж	—	—
	джоуль	Дж/К	кДж/К	джоуль на градус Цельсия, килоджоуль на градус Цельсия	Дж/°С,
Тепло- проводность	ватт на метр- кельвин	Вт/ (м·К)	—	ватт на метр-градус Цельсия	Вт/(м °С)
Удельная поверхность	квад- ратный метр на кило- грамм	м <sup>2</sup> /кг	—	—	—

Для удобства применения введены также десятичные кратные и дольные единицы, для образования которых следует использовать множители и приставки (табл. 7).

Таблица 7. Множители и приставки для оборудования из десятичных кратных и дольных единиц

Приставка	Множитель	Русское обо- значение приставки	Приставка		
			Множитель	Русское обо- значение приставки	
10 <sup>12</sup>	тера	Т	10 <sup>-1</sup>	деци	д
10 <sup>9</sup>	гига	Г	10 <sup>-2</sup>	санти	с
10 <sup>6</sup>	мега	М	10 <sup>-3</sup>	милли	м
10 <sup>3</sup>	кило	к	10 <sup>-6</sup>	микро	мк
10 <sup>2</sup>	гекто	г	10 <sup>-9</sup>	пико	п
10 <sup>1</sup>	дека	да	10 <sup>-12</sup>	пико	п

В ранее изданных учебниках и учебных пособиях приводятся наименования величин в старых единицах измерения. Студент при выполнении лабораторных работ может пользоваться ими, но после завершения работы должен перевести полученные результаты в единицы измерения системы СИ.

В табл. 8 для некоторых наиболее часто употребляемых единиц приведены множители для перехода к единицам СИ.

Таблица 8. Соотношение с единицей СИ, а также с допускаемой к применению единицей, не входящей в СИ

Наименование величины	Единица		Соотношение с единицей СИ, а также с допускаемой к применению единицей, не входящей в СИ
	наименование	обозначение	
1	2	3	4
Длина	микрон	мкм	$10^{-6}$ м
	ангстрем	А°	$10^{-10}$ м
Сила	килограмм-сила	кгс	$9\,8066\text{ Н} \approx 10\text{ Н}$
	тонна-сила	тс	$9\,806,65\text{ Н} \approx 10^4\text{ Н}$
Давление, напряжение (механические)	килограмм-сила на квадратный сантиметр	кгс/см <sup>2</sup>	$98066,5\text{ Па} \approx 10^5\text{ Па} \approx \approx 0,1\text{ МПа}$
	миллиметр водного столба	мм вод. ст.	$9,80665\text{ Па} \approx 10\text{ Па}$
	миллиметр ртутного столба	мм рт. ст.	$133,322\text{ Па} \approx 133,3\text{ Па}$
Нормативные и расчетные сопротивления растяжению, сжатию, изгибу; сцепление	килограмм-сила на квадратный сантиметр	кгс/см <sup>2</sup>	$9,80665 \cdot 10^4\text{ Па} \approx \approx 10^6\text{ Па}$
	килограмм-сила-метр	кгс·м	$9,80665\text{ Дж} \approx 9,8\text{ Дж}$
Работа, энергия	калория (межд.)	кал	$4,1868\text{ Дж} \approx 4,2\text{ Дж}$
Количество теплоты, термодинамический потенциал, теплота фазового превращения	эрг	эрг	$10^{-7}\text{ Дж}$
Теплоемкость	килокалория на градус Цельсия	ккал/°С	$4,1868 \cdot 10^3\text{ Дж/}^\circ\text{С} \approx \approx 4,2 \cdot 10^3\text{ Дж/}^\circ\text{С}$
Теплопроводность	килокалория на метр-час-градус Цельсия	ккал/(м·ч·°С)	$1,163\text{ Вт/(м}\cdot^\circ\text{С)} \approx \approx 1,16\text{ Вт/(м}\cdot^\circ\text{С)}$

## ЛИТЕРАТУРА

- Августиник А. И.* Керамика. Л., 1975.
- Виноградов Б. Н.* Петрография искусственных пористых заполнителей. М., 1972.
- Методические указания по испытанию глинистого сырья для производства обыкновенного и пустотелого кирпича, пустотелых керамических камней и дренажных труб. М., МПСМ СССР, 1975.
- Мороз И. И.* Технология строительной керамики. Киев, 1981.
- Нохратян К. А.* Сушка и обжиг в промышленности строительной керамики. М., 1962.
- Онацкий С. П.* Производство керамзита. М., 1971.
- Роговой М. И.* Технология искусственных пористых заполнителей и керамики. М., 1974.
- Справочник по производству искусственных пористых заполнителей/Под ред. *В. В. Исидорова*. М., 1966.
- Строительная керамика. Справочник/Под ред. *Е. Л. Рохваргера*. М., 1976.
- Технология керамики и огнеупоров/*Будников П. П.* и др. М., 1962.
- Указания по испытанию глинистого сырья для производства керамзитового гравия и песка. Куйбышев, МПСМ СССР, 1980.
- Элизон М. П.* Производство искусственных пористых заполнителей. М., 1974.
- ГОСТ 530—80 Кирпич и камни керамические. Технические условия
- ГОСТ 5183—77 Грунты. Методы лабораторного определения границ текучести и раскатывания
- ГОСТ 6141—82 Плитки керамические глазурованные для внутренней облицовки стен. Технические условия
- ГОСТ 7025—78 Материалы стеновые облицовочные. Методы определения водопоглощения и морозостойкости
- ГОСТ 7484—78 Кирпич и камни керамические лицевые. Технические условия
- ГОСТ 9169—75 Сырье глинистое для керамической промышленности. Классификация
- ГОСТ 9757—83 Заполнители пористые неорганические для легких бетонов. Общие технические требования
- ГОСТ 9758—77 Заполнители пористые неорганические для бетона. Методы испытаний
- ГОСТ 9759—83 Гравий и песок керамзитовые. Технические условия
- ГОСТ 11991—83 Щебень и песок аглопоритовые. Технические условия
- ГОСТ 21216.0—81 Сырье глинистое. Методы анализа
- ГОСТ 21216.4—81 Материалы строительные. Метод микроскопического количественного анализа структуры
- ГОСТ 21216.6—81 Сырье глинистое для производства керамзитового гравия и песка. Технические требования и метод испытаний
- ГОСТ 21216.12—81
- ГОСТ 22023—76
- ГОСТ 25264—82
- Гост 8.417—81 (СТ СЭВ 1052 78) Единицы физических величин

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	3
Введение . . . . .	4
<b>Глава 1. Исследование состава глинистых пород . . . . .</b>	<b>5</b>
§ 1. Макроскопическое описание глинистого сырья и отбор средней пробы . . . . .	5
§ 2. Определение содержания крупнозернистых включений и гранулометрического состава . . . . .	8
§ 3. Определение глинистой фракции минерального типа . . . . .	13
<b>Глава 2. Микрокалориметрический метод исследования глини . . . . .</b>	<b>39</b>
§ 1. Микрокалориметрическая установка ТПИ-НИСИ и некоторые теоретические основы конструкции . . . . .	40
§ 2. Методика микрокалориметрического определения теплоты смачивания глини и порошков . . . . .	57
§ 3. Методика микрокалориметрического определения коэффициента фильности . . . . .	66
§ 4. Методика и расчетная формула для определения удельной поверхности по теплоте смачивания на микрокалориметре ТПИ-НИСИ . . . . .	67
§ 5. Интерпретация результатов микрокалориметрических исследований . . . . .	73
§ 6. Методика определения гидрофильности глинистых пород и связь этого показателя с дообжиговыми свойствами . . . . .	75
§ 7. Старение порошкообразных минеральных проб для микрокалориметрических исследований . . . . .	77
<b>Глава 3. Исследование дообжиговых керамических свойств глинистого сырья . . . . .</b>	<b>79</b>
§ 1. Определение формочной влажности . . . . .	80
§ 2. Определение пластичности глинистого сырья . . . . .	82
§ 3. Определение связности глинистого сырья . . . . .	89
§ 4. Исследование сушильных свойств глинистого сырья . . . . .	90
§ 5. Определение воздушной усадки . . . . .	103
<b>Глава 4. Исследование обжиговых свойств глинистых пород . . . . .</b>	<b>105</b>
§ 1. Определение огнеупорности глини по ГОСТ 21216.11—81 . . . . .	107
§ 2. Определение линейного и объемного коэффициентов термического расширения глини . . . . .	109
§ 3. Проектирование режима обжига керамических образцов . . . . .	114
§ 4. Определение общей и огневой усадок . . . . .	115
§ 5. Определение водопоглощения керамических образцов . . . . .	117
§ 6. Определение температуры и интервала спекания . . . . .	118
§ 7. Определение средней и истинной плотности и пористости керамических образцов . . . . .	119
§ 8. Физико-механические испытания керамических образцов . . . . .	122
§ 9. Определение качества обжига керамических образцов адсорбционным методом . . . . .	123
§ 10. Определение морозостойкости керамических образцов . . . . .	127
§ 11. Оценка фазовой стойкости и долговечности керамики методом дифференциальной микрокалориметрии . . . . .	130

Глава 5. Испытание глинистого сырья для производства пористых заполнителей . . . . .	134
§ 1. Сырье для производства пористых заполнителей . . . . .	134
§ 2. Испытание сырья для получения керамзита . . . . .	136
§ 3. Испытание сырья для получения аглопоритового щебня . . . . .	142
§ 4. Испытание сырья для получения гравиеподобного аглопорита . . . . .	147
Глава 6. Изучение свойств искусственных пористых заполнителей . . . . .	148
§ 1. Объем проб заполнителя для испытаний . . . . .	151
§ 2. Определение насыпной и средней плотности . . . . .	152
§ 3. Расчет пористости зерен заполнителя. Определение объема межзерновых пустот и водопоглощения заполнителя . . . . .	155
§ 4. Определение зернового состава . . . . .	156
§ 5. Методы определения прочности . . . . .	157
§ 6. Количественный микроскопический анализ структуры . . . . .	160
§ 7. Определение потери массы при прокаливании . . . . .	162
§ 8. Определение морозостойкости . . . . .	163
§ 9. Определение стойкости против распада . . . . .	164
§ 10. Определение коэффициента формы зерен крупного заполнителя . . . . .	165
Глава 7. Технологические исследования глинистого сырья и керамической продукции . . . . .	166
Тема I. Улучшение керамических свойств глин и су-глинков для производства стеновой керамики методом пластического формования . . . . .	169
Тема II. Получение стеновой и фасадной керамики методом полусухого прессования . . . . .	175
Тема III. Получение конструкционной фасадной керамики методом пластического формования . . . . .	182
Тема IV. Улучшение свойств керамзита и производственных факторов вспучивания . . . . .	192.
Тема V. Оптимизация состава шихты и параметров производства керамической продукции методом математического планирования эксперимента . . . . .	201
Заключение . . . . .	209
Приложение . . . . .	210
Литература . . . . .	221

Галина Ивановна Книгина,  
Элла Николаевна Вершинина,  
Людмила Николаевна Тацки

**ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ  
ПО ТЕХНОЛОГИИ СТРОИТЕЛЬНОЙ КЕРАМИКИ  
И ИСКУССТВЕННЫХ ПОРИСТЫХ ЗАПОЛНИТЕЛЕЙ**

Зав. редакцией Б. А. Ягулов  
Редактор Г. К. Ионова  
Мл. редактор Ю. П. Кочергина  
Художник В. И. Казакевич  
Художественный редактор Т. А. Дурасова  
Технический редактор А. К. Нестерова  
Корректор Л. Э. Ганненко

ИБ № 5232

Изд. № Стр. 435. Сдано в набор 16.11.84. Подп. в печать 05.03.85.  
Формат 84×108/32. Бум. тип. № 3. Гарнитура литературная.  
Печать высокая. Объем 11,76 усл. печ. л. 11,97 усл. кр.-отт.  
11,93 уч.-изд. л. Тираж 6000 экз. Зак. № 1040. Цена 40 коп.  
Издательство «Высшая школа», 101430, Москва, ГСП-4,  
Неглинная ул., д. 29/14.

Московская типография № 8 Союзполиграфпрома  
при Государственном комитете СССР  
по делам издательства, полиграфии и книжной торговли.  
101898, Москва, Центр, Хохловский пер., 7.