

На правах рукописи

Лотов Василий Агафонович

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ
ОПТИМАЛЬНОГО ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУР
В ТЕХНОЛОГИИ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ СИЛИКАТНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ**

05.17.11. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук

г. Томск
2002 г.

Работа выполнена на кафедре технологии силикатов Томского политехнического университета.

Официальные оппоненты:

Доктор технических наук, профессор
Доктор технических наук, профессор
Доктор технических наук, профессор

Бердов Г.И.
Семириков И.С.
Саркисов Ю.С.

Ведущая организация: Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

Защита диссертации состоится “___” _____ 2002 года в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 в Томском политехническом университете по адресу: 634034, г. Томск, пр. Ленина 43, ауд.117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан “___” _____ 2002 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат технических наук

Петровская Т.С.

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Дисперсные системы, содержащие твердую фазу, находят широкое и разнообразное применение в различных отраслях промышленности, и прежде всего, в керамической, силикатной и промышленности строительных материалов, химическая технология которых неразрывно связана с использованием природных или техногенных материалов, обладающих высокой дисперсностью твердой фазы. Последнее является необходимым условием для эффективного протекания химических реакций и физико-химических процессов, связанных с синтезом новых химических соединений, либо с формированием конечной структуры материалов, получаемых на основе дисперсных систем.

Технологический процесс получения материалов на основе дисперсных систем (Т+Ж+Г) складывается из четырех основных стадий: приготовления исходной дисперсной системы, придания ей необходимой формы, перевода коагуляционной структуры изделий в конденсационную и далее, в структуру более высокого порядка и прочности - кристаллизационную. Несмотря на достаточно высокий уровень знаний, достигнутый при исследовании процессов приготовления дисперсных систем, формования изделий и конденсационно-кристаллизационного структурообразования, отсутствие системного подхода и единых критериев для оценки свойств дисперсной системы на всех стадиях технологического процесса не позволяет с достаточной эффективностью использовать имеющиеся знания при управлении процессом трансформации структур, как единым и непрерывным процессом формирования структуры изделий на основе дисперсных систем.

Основные стадии технологии материалов на основе дисперсных систем, как правило, рассматриваются обособленно, вне связи с другими стадиями и процессами, протекающими на этих стадиях. Например, отдельно существуют теории прессования, пластического формования, сушки и обжига материалов, теории гидратации и твердения вяжущих систем, причем каждая из этих теорий использует свои представления о зерновом составе материалов с использованием геометрической или математической моделей дисперсной системы при определении ее структурных характеристик. Любой технологический процесс, связанный с использованием дисперсных систем, сопровождается изменением структурных характеристик и количественного соотношения между отдельными фазами системы на каждой технологической стадии. Наиболее широкое распространение для оценки количественного соотношения между фазами получил весовой способ по относительному массовому или удельному содержанию жидкой и твердой фаз. Использование массовых или удельных характеристик не дает четкого представления о количественном содержании газовой фазы, являющейся равноправной составляющей в двухфазной (Т+Г) или трехфазной (Т+Ж+Г) системах. Поэтому количественный состав дисперсных систем целесообразно оценивать по объемному содержанию фаз, учитывающему их присутствие в равной степени.

Кроме того, современное состояние технологии материалов на основе дисперсных систем требует новых подходов с привлечением структурных характеристик, отображающих наиболее общие признаки системы независимо от техноло-

гической стадии. Такими свойствами обладают объемные фазовые характеристики и, в первую очередь, содержание твердой фазы (K_T), постоянно присутствующей в системе независимо от содержания жидкой и газовой фаз. Это свойство, а также нормированность изменения в пределах (0-1) или (0-100%) позволяют использовать объемную концентрацию твердой фазы K_T в качестве критерия оптимизации формирования структур на всех стадиях технологического процесса. В этом случае K_T выступает в роли обобщенной и наиболее простой характеристики структуры независимо от ее типа и физико-механических свойств.

Поэтому объемные фазовые характеристики или их сочетания можно использовать в качестве основы системного подхода при исследовании и анализе непрерывного процесса формирования структуры материалов - весьма актуальной проблемы материаловедения.

Работа выполнялась в рамках ГНТП “Новые принципы и методы получения химических веществ и материалов” (тема 3.5); ГНТП “Мелкосерийная и малотоннажная наукоемкая продукция”; программы “Природокомплекс” Минвуза России (раздел 01.02.027); программы “Сибирь” (номер гос.регистрации 81030080), тема 2.26.2.6 - “Разработка технологических принципов и приемов нетрадиционного использования силикатного сырья Сибири в производстве стекломатериалов, твердеющих композиций и керамических материалов”; плана научных исследований Томского политехнического университета “Разработка эффективных технологий и материалов на основе природного и технического сырья и отходов промышленности» (код темы по ГАСНТИ 61.35.31).

Цель работы заключается в том, чтобы выявить закономерности оптимального формирования структур и показать возможности использования объемных фазовых характеристик в технологии материалов на основе дисперсных систем. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- на основе анализа современных методов оценки энергетических и структурных характеристик дисперсных систем предложить простые, универсальные параметры и показатели для количественной оценки процессов структурообразования в динамичных, развивающихся во времени дисперсных системах;
- оценить влияние концентрационного фактора на процесс структурообразования и свойства влажных дисперсных систем, а также установить взаимосвязь между структурно-механическими и водно-физическими свойствами;
- выявить роль объемной концентрации твердой фазы при формировании структуры и прочности материалов на основе вяжущих систем;
- разработать новую методологию изготовления экспериментальных объектов при исследовании вяжущих систем, установить математические зависимости для определения некоторых параметров твердеющих систем и на их основе уточнить механизм гидратации и твердения вяжущих материалов;
- на основе анализа фильтрационных и реологических свойств дисперсных систем разработать новые подходы к определению формовочных свойств керамических масс и инструментальные методы их определения;

- разработать основные принципы управления процессом пластического формования керамических масс и показать возможности и эффективность использования шнекового пресса новой конструкции;

- на основе анализа закономерностей перевода коагуляционных структур в конденсационные, показать преимущества использования объемных характеристик при исследовании процесса сушки, чувствительности материалов к сушке и на этой основе разработать основные принципы управления формированием структуры материалов при сушке;

- установить взаимосвязь структурно-фазовых и теплофизических характеристик влажных материалов;

- показать возможности использования объемных фазовых характеристик при анализе процессов спекания материалов в изотермических и неізотермических условиях;

- реализовать результаты исследований в производственных условиях и учебном процессе.

Научная новизна работы:

1. Установлена закономерность постоянства объемного фазового состава дисперсной системы, из которой следует, что независимо от разновидности дисперсной системы, вида и интенсивности внешнего или внутреннего воздействия на систему, в любой момент времени, сумма объемного содержания твердой, жидкой и газообразной фаз системы есть величина постоянная.

2. На основе сравнения соотношений объемной концентрации твердой фазы и свободного порового пространства начального и конечного состояний дисперсной системы, которого она достигает самопроизвольно или под влиянием внешнего воздействия, предложен универсальный структурно-энергетический параметр, который можно использовать в качестве критерия оптимизации процесса структурообразования и количественной оценки трансформации структур в технологии материалов на основе дисперсных систем.

3. Постоянство объемного фазового состава дисперсной системы является основой для графического изображения изменений в системе в виде фазовых диаграмм в бинарной или тройной системе координат. Сумма фазовых диаграмм отдельных технологических операций дает в тройной системе координат фазовый портрет технологического процесса, анализ которого позволяет определить оптимальную траекторию получения материалов с заданным значением объемной концентрации твердой фазы и выявить необходимый уровень внешних воздействий на ту или иную дисперсную структуру.

4. Установлено, что оптимальная организация технологических операций и эффективное управление процессами формирования и перестройки структур, базируются на соблюдении принципа постоянства объемного фазового состава дисперсной системы и принципа технологического соответствия скорости изменения структурных характеристик систем и скорости протекания физико-химических процессов, сопровождающих данную технологическую операцию. Развитие структурообразования по оптимальной траектории достижения конечной цели требует максимального использования возможностей физико-химических процес-

сов путем создания условий для нормального протекания и регулирования интенсивности этих процессов.

Практическая значимость и реализация результатов работы.

1. Полученные результаты и установленные закономерности дают новые, более глубокие представления о природе физико-химических процессов, протекающих на различных стадиях технологии материалов на основе дисперсных систем. Эти закономерности можно использовать при разработке общей теории структурообразования и уточнении теоретических основ приготовления высококонцентрированных дисперсных систем, прессования, пластического формования, сушки влажных формованных материалов, спекания, а также гидратации и твердения вяжущих материалов.

2. Результаты работы использованы при разработке технологии калиброванного абразивного зерна, износостойкой керамики, галтовочных тел, теплоизоляционных пеносиликатных материалов на основе жидкого стекла, неавтоклавно-го газобетона, грунтовочных и декоративных штукатурных растворов, высокодисперсных, декоративных кремнезем-гидросиликатных наполнителей на основе жидкого стекла, а также при совершенствовании технологий получения керамзита, глиняного кирпича, пеностекла. Шнековый пресс по а.с. №1574457 используется в производстве керамзита на Томском заводе строительных материалов и изделий, в цехе керамзита завода ЖБК-40. Грунтовочные и декоративные штукатурные растворы производятся и используются на Томском домостроительном комбинате. На эти растворы наряду с технологическим регламентом разработаны технические условия ТУ 5745-001-49380126-99 и ТУ 5745-002-49380126-99. Разработаны технологический регламент на производство пеностекла и технические условия ТУ 5745-003-49380126-99, которые используются на Томском ДСК в цехе по производству пеностекла производительностью 10000 м³/год.

3. Результаты работы используются в учебном процессе при изложении и изучении некоторых разделов химической технологии керамики и огнеупоров, вяжущих материалов и дисциплины “Основы технологии новых материалов”.

Автор защищает:

1. Установленные закономерности и разработанную систему количественной оценки непрерывного процесса формирования структур в технологии материалов на основе силикатных дисперсных систем с использованием объемных фазовых характеристик, критериев и параметров, отображающих наиболее общие признаки дисперсной системы, независимо от типа и структуры, разновидности системы, технологической стадии и вида энергетического воздействия на систему.
2. Новые методологические подходы при исследовании состава и свойств дисперсных структур, учитывающие объемный фазовый состав этих структур в начальном, текущем и конечном состояниях.
3. Основные принципы управления процессом формирования структур в технологии материалов на основе дисперсных систем с использованием

установленных закономерностей и предложенных параметров для количественной оценки процесса трансформации структур.

Апробация работы:

Материалы диссертации доложены и обсуждены на:

- Всесоюзной научно-технической конференции по производству и применению искусственных строительных материалов, Брест, 1979 г.;
- Четвертом Всесоюзном совещании по гидратации и твердению цемента, Львов, 1981 г.;
- Второй Всесоюзной научно-технической конференции по теории, производству и применению искусственных строительных конгломератов, Владимир, 1982 г.;
- Всесоюзном совещании “Теория, производство и применение искусственных строительных конгломератов в народно-хозяйственном строительстве”, Ташкент, 1985 г.;
- Всесоюзной конференции “Керамика-86”, Москва, 1986 г.;
- Научно-технической конференции НИСИ, Новосибирск, 1990 г.;
- Научно-техническом совещании “Керамика-90”, Москва, 1990 г.;
- Региональной научно-практической конференции, Барнаул, 1991 г.;
- Втором съезде керамического общества СССР, Москва, 1991 г.;
- Всесоюзной научно-технической конференции “Перспективные направления развития науки и технологии силикатных и тугоплавких неметаллических материалов”, Днепропетровск, 1991 г.;
- VIII научно-техническом совещании по химии и технологии цемента, Москва, 1991 г.;
- Всероссийской межвузовской научно-практической конференции, Екатеринбург, 1994 г.;
- Международной научной конференции “Проблемы геологии и освоения недр”, Томск, 1998 г.;
- Всероссийской конференции “Актуальные проблемы строительного материаловедения”, Томск, 1998 г.;
- Международной научно-технической конференции “Физико-химия и технология оксидно-силикатных материалов”, Екатеринбург, 2000г.;
- Научно – практической конференции “Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий”, Томск, 2000 г.

Публикации: По теме диссертации опубликовано 54 работы, получено 7 авторских свидетельств и патентов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, семи глав, основных выводов, списка используемой литературы, включающего 252 источника и приложений. Работа изложена на 343 страницах машинописного текста, содержит 69 таблиц и 61 рисунок.

Содержание работы

Во введении излагаются основные цели и задачи работы, дается обоснование ее актуальности, научной новизны и практической ценности.

1. Современные методы оценки энергетических и структурных характеристик дисперсных систем

В первой главе показано, что основой технологии получения материалов из дисперсных систем является процесс трансформации трех основных типов структур - коагуляционной, конденсационной и кристаллизационной, индивидуальные особенности которых предопределяются фазовым составом системы, концентрацией и свойствами этих фаз.

В дисперсных системах под структурой понимают расположение и взаимосвязь составляющих элементов рассматриваемой системы в пространстве. Каждый вид структуры обладает определенным набором и уровнем структурных характеристик, к которым следует отнести:

- 1 - средний характерный размер частиц;
- 2 - среднее расстояние между частицами;
- 3 - число частиц в единице объема;
- 4 - дисперсность или удельную поверхность частиц единицы объема системы;
- 5 - объемную концентрацию твердой (K_T), жидкой ($K_{ж}$) и газообразной (K_G) фаз системы.

Если структурные характеристики системы не изменяются во времени, то такие структуры и системы являются стационарными.

Технологическая целесообразность предполагает перевод структур с низким уровнем организации и прочности в структуры более высокого порядка и прочности. Такой перевод возможен при единичном или комплексном воздействии следующих энергетических факторов, которые можно условно разделить на две группы:

1. Внешние энергетические факторы - тепловые, механические, электрохимические или электрофизические.
2. Внутренние энергетические факторы - внутренняя энергия (или химический потенциал системы), включая свободную поверхностную энергию системы.

Главной особенностью дисперсных систем является развитая межфазная поверхность и обусловленное этим большое значение избыточной поверхностной энергии. Прочность и уровень организации структуры предопределяется величиной сил контактного взаимодействия между частицами твердой фазы и уровнем термодинамической стабильности системы. Изменение межфазной поверхности и свободной поверхностной энергии за счет увеличения объемной концентрации твердой фазы и изменения природы поверхности частиц и межчастичных контактов, позволяет увеличить силы контактного взаимодействия и перевести систему

или структуру в более устойчивое термодинамическое состояние. Поэтому управление процессами структурообразования базируется на строго дозированном воздействии внешних энергетических факторов на внутренние энергетические и физико-химические свойства дисперсной системы.

Исходя из этого, технология материалов на основе дисперсных систем представляет собой непрерывную цепь количественно-качественных изменений структурно-энергетических характеристик дисперсной системы под влиянием внешнего или внутреннего энергетического воздействия. Если в результате этих воздействий происходит изменение структурных характеристик, то такие структуры или системы являются динамичными, развивающимися во времени.

Наиболее распространенными методами моделирования структурных характеристик дисперсных систем являются два: физический или геометрический и математический, базирующиеся на геометрии правильных опорных упаковок частиц, либо на случайном распределении, приводящем к одному из вероятностных законов распределения частиц или пор по размерам. Эти модели можно использовать для характеристики стационарных систем, и если система является динамичной, развивающейся во времени самопроизвольно или при внешнем воздействии, то для создания модели такой системы необходима информация о структурных характеристиках как первоначального состояния системы, так и последующих структур, образующихся при развитии системы. Задача эта является довольно проблематичной и решение ее значительно упрощается при использовании объемных фазовых характеристик системы, находящихся в тесной взаимосвязи с остальными структурными характеристиками.

Основоположниками такого подхода к выбору структурных характеристик дисперсных систем являются грунтоведы, впервые применившие для этих целей объемные фазовые характеристики - относительную плотность и пористость, объемную влажность, влагоемкость, коэффициенты пористости и водонасыщенности грунтов и целый ряд других характеристик.

Позднее объемные фазовые характеристики использовались при исследовании процессов прессования керамических порошков (Попильский Р.Я., Кондрашев Ф.В.), высокая эффективность их использования доказана при исследовании литейных свойств керамических шликеров (Пивинский Ю.Е.), бетонных смесей (Блещик Н.П.), при выявлении закономерностей реакционного спекания (Гузман И.Я.) Большую роль объемной концентрации твердой фазы и ее дисперсности при структурообразовании отмечает Урьев Н.Б. при разработке физико-химических основ технологии дисперсных материалов.

Широкое распространение для оценки количественного соотношения между фазами получил также и весовой способ по относительному массовому содержанию жидкой или твердой фазы, не учитывающему присутствие газовой фазы. Основным преимуществом использования объемных фазовых характеристик является возможность оценки не только качественного, но и количественного состава дисперсной системы, при этом справедливо равенство, являющееся математическим выражением закона постоянства объемного фазового состава дисперсной структуры или системы, согласно которому, независимо от разновидности системы и вида энергетического или технологического воздействия на нее, в любой

момент времени сумма объемных концентраций твердой, жидкой и газообразной фаз системы есть величина постоянная:

$$K_{T1} + K_{Ж1} + K_{Г1} = K_{T2} + K_{Ж2} + K_{Г2} = \dots = K_{Tn} + K_{Жn} + K_{Гn} = 1 \quad (1)$$

где K_T , $K_{Ж}$, K_G - объемное содержание твердой, жидкой и газообразной фаз в системе на соответствующей технологической стадии.

Этот закон и специфика свойств твердой фазы, обуславливающих ее присутствие на протяжении всего технологического процесса, дают возможность использования значений K_T в качестве критерия оптимальности формирования структуры и обозначить траекторию достижения поставленной цели на всех стадиях технологического процесса. Применительно к керамической технологии эту траекторию можно представить следующим образом (рис. 1):

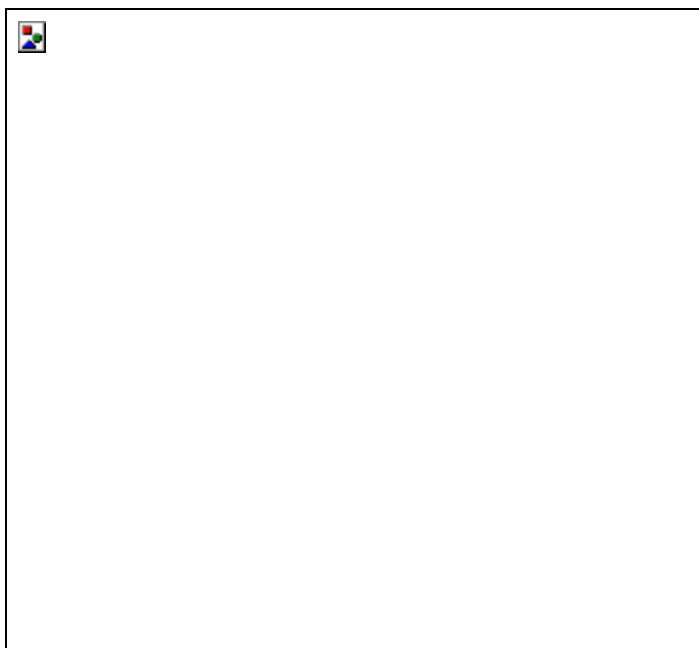


Рис. 1. Траектория достижения цели в керамической технологии

Стадии процесса:

- 1 – приготовление дисперсной системы;
- 2 – придание системе заданной формы;
- 3 – перевод коагуляционной структуры в конденсационную;
- 4 – перевод конденсационной структуры в кристаллизационную.

Линии на рисунке:

- 5,6 – изменение K_T при получении плотных материалов;
- 7,8 – изменение K_T при поризации материалов (керамзит, пористая керамика).

Исходная дисперсная система в виде формовочной массы, пресс-порошка или шликера ($K_{T1}=0.3-0.45$) в процессе придания формы уплотняется и приобретает новые структурные характеристики ($K_{T2}=0.55-0.75$), которые, в свою очередь, являются начальными при формировании конденсационной структуры (сушка). Свойства сформованных изделий и режим сушки определяют поведение материала при сушке и конечные параметры конденсационной структуры ($K_{T3}=0.5-0.78$). При обжиге формируется кристаллизационная структура изделий с достаточно высокой относительной плотностью ($K_{T4}=0.85-1.0$). Аналогичную траекторию можно получить и для технологии пористых материалов. Вследствие большого многообразия материалов, используемых в керамических технологиях и специфики их свойств, представленные на рис.1 пределы изменений K_T являются достаточно условными, а траектория изменения K_T может быть разнообразной.

Таким образом, траектория достижения конечной цели технологии представляет взаимообусловленное изменение K_T на различных стадиях технологии. Если ставится задача получения плотных материалов, то K_T необходимо увеличивать на всех технологических стадиях. Если целью технологии является получение пористых материалов, то K_T должна непрерывно уменьшаться или изменяться по экстремальной зависимости. Исполь-

зование K_T в качестве критерия оптимальности формирования структуры весьма удобно, так как его изменение нормировано в пределах от нуля до единицы.

Закон постоянства объемного фазового состава дисперсных систем позволяет предложить параметр, обладающий достаточно высокой информативностью о развитии процессов структурообразования в динамичных системах. Он показывает относительное изменение соотношения объемной концентрации твердой фазы (K_T) и порового пространства ($\Pi=1-K_T$) при переходе дисперсной системы или структуры из одного состояния в другое при самопроизвольно протекающем процессе или под влиянием внешнего энергетического воздействия. Этот параметр назван структурно-энергетическим, так как функционально связан не только со структурными и внутренними энергетическими характеристиками системы (дисперсность, свободная поверхностная энергия, внутренняя энергия), но и с величиной внешнего энергетического воздействия. Величину структурно-энергетического параметра (n) можно определить из целого ряда соотношений структурных характеристик начального (K_{T1}, Π_1) и конечного (K_{T2}, Π_2) состояний системы:

$$n = \frac{K_{T2}/\Pi_2}{K_{T1}/\Pi_1} = \frac{K_{T2}/K_{T1}}{\Pi_2/\Pi_1} = \frac{\Pi_1/\Pi_2}{K_{T1}/K_{T2}} = \frac{\Pi_1/K_{T1}}{\Pi_2/K_{T2}} = \frac{\Pi_1 K_{T2}}{\Pi_2 K_{T1}} \quad (2)$$

Возможность разнообразной графической интерпретации величин, входящих в формулы для определения параметра n - $K_{T2}=f(K_{T1})$, $\Pi_2=f(\Pi_1)$, $K_{T2}/\Pi_2=f(K_{T1}/\Pi_1)$ и т.п. позволяет наглядно представить (рис.2) развитие процесса перестройки структуры на отдельных технологических стадиях, операциях и всей технологии в целом.

Анализ изменения параметра n при трансформации структур на основе различных дисперсных систем позволяет установить следующие закономерности:

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

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

3 - у динамичных структур, изменения в которых сопровождаются увеличением объема системы, значение $n<1$;

4 - системы или структуры со сравнительно низким начальным значением $K_T=0.3-0.45$ обладают большей чувствительностью к внешним воздействиям, чем высококонцентрированные ($K_T \geq 0.7$);

5 - чем больше отклоняется система от стационарного состояния, тем большее энергетическое воздействие оказывается на систему.

Весьма полезную информацию о перестройке структуры можно получить, если нормировать изменение параметра в пределах $n=(0-1)$:

$$\alpha_n = \frac{n_i - n_1}{n_i} = \frac{n_i - 1}{n_i}, \text{ где} \quad (3)$$

α_n - степень перестройки структуры;

n_i - текущее значение параметра n ;

n_1 - начальное значение параметра, $n_1=1$.

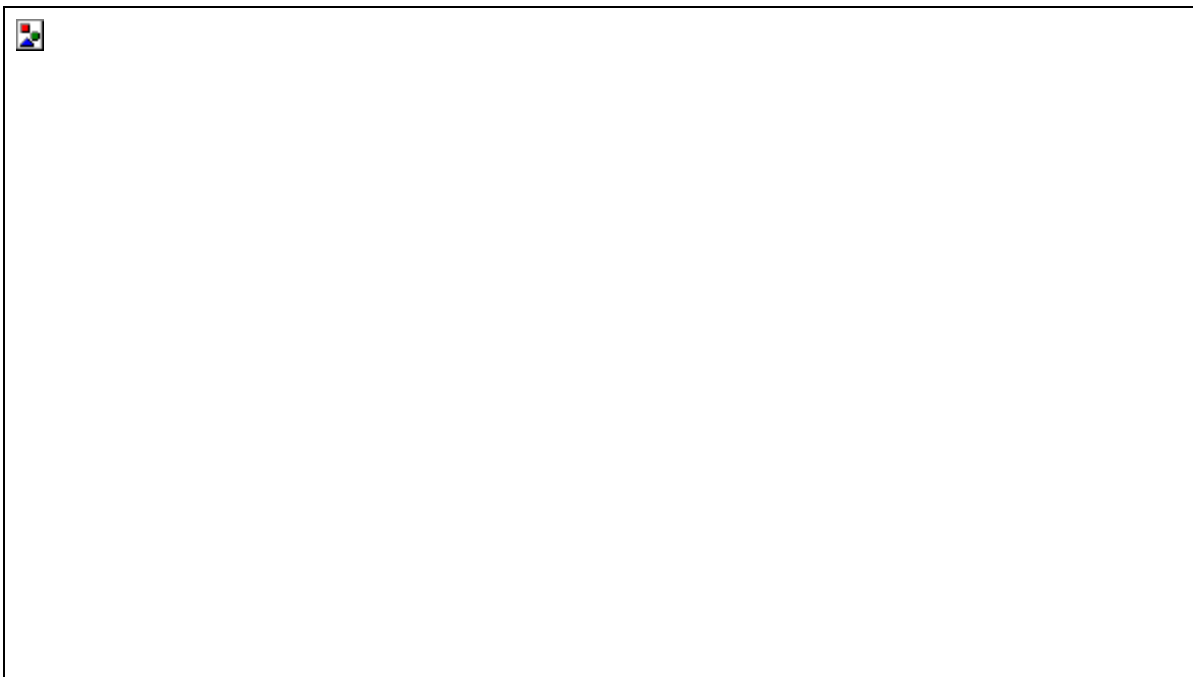


Рис. 2. Взаимосвязь начальных и конечных характеристик дисперсной системы.

Из зависимости $\alpha_n=f(n)$ следует, что наиболее интенсивная перестройка структуры происходит при изменении параметра в пределах $n=1-6$ ($\alpha_n=0-0.833$). Характерно, что при $n=2$, $\alpha_n=0.5$ (или 50%). Увеличение параметра ($n>6$) сопровождается монотонным увеличением α_n .

Нормируемость изменения параметра n позволяет использовать величины n и α_n в качестве характеристик степени превращения структуры при кинетических исследованиях процессов, протекающих на различных технологических стадиях. Параметр n дает возможность количественной оценки процесса структурообразования в динамике с учетом интенсивности внешнего или внутреннего энергетического воздействия на систему.

2. Концентрационный фактор и структурообразование в дисперсных системах

Среди большого разнообразия дисперсных систем, используемых в технологии различных материалов, наиболее распространены системы, у которых в качестве жидкой фазы используется вода. Физико-химические и физико-механические свойства этих систем предопределяются содержанием и свойствами удерживаемой воды, которая вступает в сложное взаимодействие с поверхностью частиц твердой фазы, что обусловлено спецификой структуры воды, высокой полярностью ее молекул, наличием водородной связи между ними.

Способность твердых тел к взаимодействию с водой определяется свойствами этих тел: химическим и минеральным составом, типом кристаллической решетки, дисперсностью, состоянием поверхности и многими другими факторами.

Сила взаимного сцепления частиц твердой фазы предопределяется, в первую очередь, величиной энергии взаимодействия пограничных молекул воды и твердой фазы и, как следствие, толщиной прослойки жидкости между частицами,

от чего зависят структурно-механические и реологические свойства дисперсной системы.

Анализ современных представлений о формах связи влаги с материалом, классификации отдельных ее видов, результатов исследований широкого круга материалов, представленных в настоящей работе, позволяют сделать вывод о том, что при решении технологических проблем вполне достаточно и целесообразно разделение физико-химически и физико-механически связанной воды на две основные категории влаги: капиллярно-подвижную и капиллярно-неподвижную (рис. 3).

Особенностью капиллярно-подвижной воды (КПВ) является ее способность передавать гидростатическое давление и перемещаться в структуре материала в виде жидкости. Капиллярно-неподвижная вода (КНВ) не передает гидростатического давления и может перемещаться в структуре материала только в форме пара.

Условной границей между этими категориями влаги является $W_{\text{нкв}}$ (рис.3), при которой молекулы прочно- и рыхлосвязанной воды ориентируются молекулярным силовым полем поверхности частиц, а часть воды удерживается в микрокапиллярах. Если дисперсная система будет двухфазной (Т+Ж), то в этом случае влага $W_{\text{нкв}}$ приобретает свойство сплошности, образуя непрерывную сетку в межчастичном пространстве системы, а влажный материал будет обладать максимальной связностью, устойчивостью и плотностью.

Важно и то, что при $W_{\text{нкв}}$ практически полностью отсутствует броуновское движение молекул воды. Молекулы КПВ, принимая участие в броуновском движении, увеличивают степень беспорядка в системе. Появление в системе КПВ при $W_i > W_{\text{нкв}}$ приводит к увеличению толщины прослоек жидкости между частицами, что ослабляет молекулярные силы межчастичного взаимодействия и усиливает роль капиллярных сил.

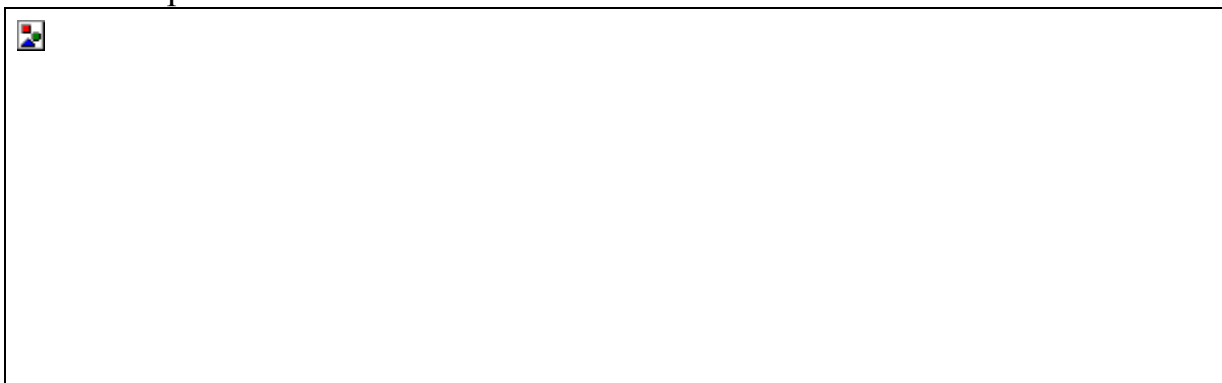


Рис. 3. Ориентировочное соотношение различных форм воды, удерживаемых дисперсным материалом.

$W_{\text{пс}}$ - прочносвязанная вода; $W_{\text{рс}}$ - рыхлосвязанная вода;
 $W_{\text{мг}}$ - максимальная гигроскопическая влага; $W_{\text{нкв}}$ - наименьшая капиллярная влажность; W_i - текущее значение влажности материала.

Прочность коагуляционных структур широко используется для характеристики процессов структурообразования. Оценку степени развития структуры и ее механических свойств можно произвести двумя различными способами. В основу

первого способа положено определение толщины прослоек жидкости между частицами и приблизительная оценка величины энергии или силы межчастичного взаимодействия. Основываясь на принципе коллективности взаимодействий в дисперсных системах, зная силу контактного взаимодействия и число контактов на единице площади или в единице объема, можно оценить и величину прочности.

Принципиальным отличием второго способа оценки механических свойств высококонцентрированных дисперсных систем является учет структурных характеристик пористой среды и действующих капиллярно-молекулярных сил. Практически все известные зависимости для определения прочности влажных материалов содержат величину K_T/P , что свидетельствует о важной роли концентрационного фактора при формировании прочностных свойств структур.

Аналогичное влияние на прочность влажных материалов оказывает отношение КНВ и КПВ. На основе анализа зависимости пластической прочности от влагосодержания различных материалов (глины, керамические и фарфоровые массы) предложена формула:

$$P_m = \varepsilon \frac{W_{HKВ}}{(W_i - W_{HKВ})W_i} = \varepsilon \frac{C}{W_i}, \text{ где} \quad (4)$$

P_m – пластическая прочность влажного материала, МПа;

ε – размерный коэффициент пропорциональности; $\varepsilon = 0.01$ МПа;

$W_{HKВ}$ – содержание капиллярно-неподвижной воды, отн. ед;

W_i – текущее влагосодержание массы, отн. ед;

$(W_i - W_{HKВ})$ – содержание капиллярно-подвижной воды, отн. ед;

C – связность материала, МПа.

$W_{HKВ}$, также как и ее аналог – максимальная молекулярная влагоемкость $W_{MMВ}$, является узловой точкой количественно-качественных изменений, происходящих в дисперсной системе при увлажнении или обезвоживании, и по отношению $KНВ/КПВ = W_{HKВ}/(W_i - W_{HKВ})$ можно прогнозировать связность и пластическую прочность влажного материала. Анализ закономерностей поведения дисперсных материалов при их увлажнении позволяет сделать следующие выводы:

1. Свойства дисперсных систем предопределяются их водоудерживающей способностью, которая зависит от дисперсности, химического, минерального и гранулометрического состава твердой фазы.
2. Водоудерживающую способность материала можно прогнозировать по его водно-физическим характеристикам – $W_{МГ}$, $W_{HKВ}$, $W_{MMВ}$, максимальной капиллярной влажности $W_{MKВ}$.
3. Водоудерживающая способность дисперсного материала предопределяет его структурно-механические свойства.
4. Максимальной прочностью обладают двухфазные дисперсные системы (Т+Ж) при влажности, соответствующей $W_{HKВ}$.
5. Минимальные прочностные свойства влажная дисперсная система имеет при $W_{MKВ}$.
6. Основные структурно-механические свойства влажных дисперсных материалов необходимо определять при их двухфазном состоянии, поскольку

присутствие третьей, газообразной фазы приводит к получению некорректных результатов.

7. Величину $W_{\text{нкв}}$ необходимо обязательно использовать в практических условиях в качестве комплексного параметра для оценки свойств дисперсных материалов. Чем выше содержание в материале частиц размером 1-0.5 мкм и менее, тем большей влагоемкостью и водоудерживающей способностью он обладает.

Определение $W_{\text{нкв}}$ можно проводить двумя основными способами - по методу влагоемких сред Лебедева-Васильева и методом капиллярной пропитки сухого слоя материала (метод В.М. Витюгина) при различных значениях $K_{\text{кп}}$ (рис. 4). Отрезок, отсекаемый на оси влагосодержания ($K_{\text{кп}}=0$) линией $K_{\text{кп}}-W$, соответствует значению $W_{\text{нкв}}$.

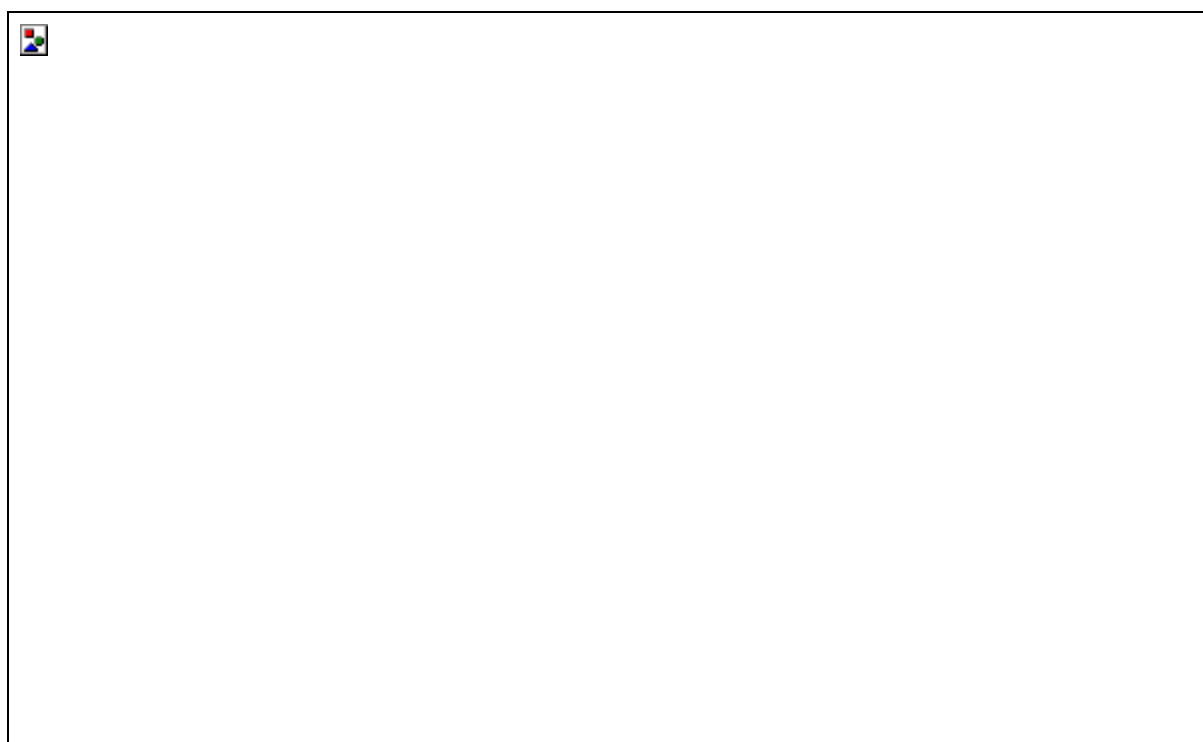


Рис.4. Зависимость конечного влагосодержания и коэффициента $K_{\text{кп}}$ от степени упаковки слоя материала.

Анализ известных зависимостей, полученных на основе уравнения Пуазейля для расчета $K_{\text{кп}}$, позволил уточнить применимость этих формул для двух моделей капиллярной пропитки. В первом случае, когда влага движется как бы по капилляру эквивалентного диаметра, $K_{\text{кп}}=h^2/\tau=V^2/(S*\Pi)^2*\tau$. Вторую модель капиллярной пропитки можно представить как одновременное наполнение водой стопы капилляров и $K_{\text{кп}}=V^2/S^2*\tau$. Полученные значения $K_{\text{кп}}$ отличаются на величину $\Pi=V/h*S$ и, контролируя одновременно процесс по высоте пропитанного слоя и по объему впитанной воды, можно определить пористость пропитываемого слоя. Это различие необходимо учитывать при определении краевого угла смачивания.

Линейный характер зависимостей рис.4., а также зависимости $W=f(K_T)$ приводят к соотношению:

$$\operatorname{tg}\beta/\operatorname{tg}\gamma=\Delta W/\Delta K_T=K=\operatorname{const} \quad (5)$$

Для широкого круга исследованных материалов изменение $\Delta W/\Delta K_T$ находится в пределах 0.4-1 и показывает степень соответствия двух одновременно протекающих процессов - процесса уплотнения материала и процесса сокращения свободного порового пространства. Если $\Delta W/\Delta K_T \rightarrow 1$, то такой материал, благодаря оптимальному гранулометрическому составу будет обладать высокой способностью к уплотнению при динамическом воздействии (гранулирование, пресование, пластическое формование).

Аналогичные зависимости $W=f(K_T)$ и значения $\Delta W/\Delta K_T$ можно получить при проведении компрессионных исследований, когда рыхлый, влажный материал (Т+Ж+Г) уплотняется в пресс-форме до двухфазного (Т+Ж), водонасыщенного состояния при критических давлениях, соответствующих условному статическому пределу текучести масс. Компрессионные исследования глин различных месторождений Томской области, керамических и фарфоровых масс позволяют определить объемный фазовый состав этих материалов при любом влагосодержании. Установлено, что при $W_i = W_{\text{нкв}}$ массы практически не содержат газовой фазы, а используя отношения фазовых характеристик и зная удельную поверхность материала, можно определить толщину газожидкостной прослойки между частицами по формуле:

$$\delta_{\text{пл}} = \frac{1-K_T}{K_T} / S_v, S_v = S_m \cdot \rho_T, \text{ где} \quad (6)$$

S_v - удельная поверхность единицы объема материала, $\text{м}^2/\text{м}^3$;

S_m - удельная поверхность единицы массы, $\text{м}^2/\text{кг}$;

ρ_T - кажущаяся плотность слоя сухого материала, $\text{кг}/\text{м}^3$.

В табл.1 представлены результаты компрессионных исследований Родионовского суглинка, анализ которых позволяет получить информацию об изменении структурных характеристик влажного материала и о размере газожидкостной прослойки, величина которой зависит от влагосодержания, дисперсности и гранулометрического состава материала, а связность и прочность влажных материалов пропорциональна величине $1/\delta_{\text{пл}}$. Свойства влажных материалов предопределяются составом и свойствами двух основных частей: структурного каркаса и порового вещества. Структурный каркас формируется из относительно грубодисперсных частиц, в промежутках между которыми размещается тонкодисперсная часть материала, образующая с водой поровую суспензию. Влияние ее состава, количества и свойств на весь комплекс свойств дисперсной системы является преобладающим.

Фазовый состав влажного материала позволяет наглядно представить процесс уплотнения в виде фазовых диаграмм в бинарной (K_T - W) или тройной ($K_T+K_{\text{ж}}+K_{\text{г}}$) системах координат и получить важную информацию о свойствах этого материала.

Таблица 1.

Расчетно-экспериментальные свойства Родионовского суглинка
($S_m=2750 \text{ см}^2/\text{г}$, $\rho_{\text{и}} = 2470 \text{ кг/м}^3$)

$W_{\text{абс}},$ %	Давление прессования, МПа	$\rho_{\text{вл}},$ кг/м^3	$\rho_{\text{с}},$ кг/м^3	$K_{\text{т}}$	$K_{\text{ж}}$	$K_{\text{г}}$	$(1-K_{\text{т}})/K_{\text{т}}$	$S_{\text{в}},$ $\text{см}^2/\text{см}^3$	$\delta_{\text{пл}},$ мкм
14.2	36.8	2087	1828	0.740	0.260	--	0.351	5027	0.698
15.8	16.5	2047	1768	0.716	0.279	0.005	0.396	4862	0.814
18.1	7.0	2012	1704	0.690	0.308	0.002	0.449	4686	0.958
19.8	4.6	1976	1650	0.670	0.327	0.003	0.492	4551	1.081
21.8	3.38	1936	1590	0.644	0.347	0.009	0.552	4372	1.262
23.6	2.34	1891	1530	0.620	0.361	0.019	0.613	4207	1.457
25.2	1.70	1845	1474	0.597	0.372	0.031	0.675	4053	1.665
27.5	1.20	1778	1395	0.565	0.383	0.052	0.770	3836	2.007
29.7	0.95	1706	1316	0.533	0.391	0.076	0.870	3619	2.404
31.9	0.71	1658	1257	0.509	0.401	0.090	0.965	3456	2.792
33.5	0.54	1582	1185	0.480	0.397	0.123	1.08	3258	3.315

3. Роль объемной концентрации твердой фазы при формировании структуры и прочности в вяжущих системах

Анализ известных зависимостей прочности цементного камня (ЦК) от различных факторов показывает, что характер этих зависимостей предопределяется прежде всего методом изготовления экспериментальных образцов и условиями их твердения. Многофакторный эксперимент при исследовании прочности ЦК приводит к искажению результатов в непредсказуемом направлении при незначительном изменении любого фактора. Поэтому, исследуя проблемы прочности ЦК, необходимо минимизировать количество факторов путем исключения несущественных и оперировать основными, к числу которых следует отнести объемные концентрации (ОК) твердой, жидкой или газообразной фаз. При этом необходимо, чтобы при любой возможной концентрации твердой фазы, экспериментальные образцы были двухфазными (Т+Ж).

Максимальное достижение такого состояния системы цемент-вода возможно при уплотнении предварительно увлажненного цемента до двухфазного, водонасыщенного состояния при критических давлениях, исключающих отжатие жидкой фазы из системы, либо путем капиллярной пропитки предварительно уплотненного до заданной плотности слоя сухого цемента. Получаемые такими способами объекты исследования обладают фиксированными характеристиками структуры, изменение которых можно контролировать на любой стадии процессов гидратации и твердения цемента.

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

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

$$K_T = c * V/C + d, \text{ где} \quad (7)$$

c, d - коэффициенты, постоянные для данного цемента.

По известной зависимости $K_T = f(V/C)$ и величине $\Delta W / \Delta K_T$ можно оценить оптимальность зернового состава цемента и его способность к уплотнению. Для пяти исследованных цементов, выпускаемых разными заводами, $\Delta W / \Delta K_T = 0.717 - 0.733$, что свидетельствует о достаточно высокой степени приближения зернового состава этих цементов к оптимальному.

Необходимо отметить, что закономерности капиллярной пропитки можно использовать для определения удельной поверхности материалов и, если пропитка проводится водой, то:

$$S_v = 29 \frac{(1 - K_T) * \cos \Theta}{K_T * K_{\text{кп}}}, \text{ м}^2/\text{м}^3; K_{\text{кп}} = h^2/\tau \quad (8)$$

В связи с тем, что величина $\cos\Theta$ зависит от K_T (например, для одного из цементов $\cos\Theta = 1.5K_T - 0.6$), использование этой формулы проблематично. Тем не менее, зная зависимость $K_{\text{кп}} = f(K_T)$ (рис.4), это определение значительно упрощается:

$$S_m = S_v * \rho_T = 610 / (1 + \frac{1.37}{|\lg \gamma|}) , \text{ м}^2/\text{кг}; \text{ где} \quad (9)$$

610 м²/кг - верхняя граница применимости метода капиллярной пропитки при определении удельной поверхности цементов.

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

$$R_{\text{сж}} = a * K_T - a_1; R_{\text{сж}} = -b * V/C + b_1; \text{ где} \quad (10)$$

a, a_1, b, b_1 - коэффициенты, значения которых зависят от минерального и зернового состава цементов, условий и сроков твердения.

Сравнение объемного фазового состава начального и конечного состояния системы цемент-вода позволяет весьма наглядно представить особенности формирования структуры ЦК и интенсивность протекающих процессов гидратации и твердения цемента с помощью следующих соотношений:

$$\begin{array}{ll} 1 - \text{степень гидратации цемента } (\alpha_r) & 2 - \text{степень заполнения свободного порового пространства } (1-K_{T1}) \text{ в ЦК продуктами гидратации } (N) \\ \alpha_r = \frac{K_{T2} - K_{T1}}{K_{T1}} & (11) \quad N = (K_{T2} - K_{T1}) / (1 - K_{T1}) \quad (11a) \end{array}$$

Интенсивность протекания процессов можно оценить по величине параметра n (ф.2), а степень перестройки структуры α_n по (ф.3).

Использование этих величин позволило установить следующие закономерности:

1 - увеличение начальной ОК цемента в слое приводит к снижению степени перестройки структуры;

2 - увеличение сроков твердения цемента сопровождается увеличением значений n, N и α_n , а наибольшие изменения в структуре наблюдаются в первые 3 суток твердения ($\alpha_n = 62-78\%$) и зависят от свойств цемента; к 28-суточному сроку степень перестройки структуры составляет 70-85%;

3 - зависимость между величинами n, N и α_n - линейная.

Решая уравнения $n = f(N)$ при $n=1$, получим $N=0.4$. Это означает, что до тех пор, пока свободное пространство системы цемент-вода не будет заполнено на 40% продуктами гидратации, структурных изменений, приводящих к значительному увеличению прочности ЦК, в системе наблюдаться не будет.

В уравнениях $R_{\text{сж}} = f(V/C, K_T)$ отношение коэффициентов $a_1/a \approx 0.43$ и соответствует значению K_T , при котором твердение цемента невозможно, т.к. этому зна-

чению K_T соответствует $V/C=b_1/b=0.37$ или $K_{ж}=0.57$. В такой системе (суспензии) протекание процессов гидратации не приведет к твердению, т.к. стесненные условия с пороговым значением $N \geq 0.4$ не будут достигаться.

Расчеты толщины пленки воды, удерживаемой поверхностью частиц цемента при различных значениях $K_{ж}/K_T$ показали, что при $V/T=0.08-0.09$, соответствующем наименьшей капиллярной влажности цементов, толщина пленки составляет $\delta_{пл}=0.24-0.37$ мкм ($2\delta_{пл}=0.5-0.75$ мкм) и зависит от дисперсности и грансостава цемента. При $V/T=0.24-0.25$ ($K_{ж}=0.42-0.43$), соответствующем НГЦТ, $2\delta_{пл}=2-3.5$ мкм, а при $K_{ж}/K_T=0.57/0.43$, $2\delta_{пл}=4-6$ мкм. Таким образом, исходное значение K_T в слое цемента, его дисперсность и зерновой состав предопределяют размер водных прослоек между частицами и интенсивность развития процессов гидратации, твердения и формирования структуры ЦК.

Использование объектов исследования с фиксированным начальным фазовым составом позволяет более обоснованно применять методы термодинамического анализа вяжущих систем. Известно, что системы с самопроизвольно протекающими процессами, стремятся перейти в состояние с наименьшей энергией, с выделением тепла при этом переходе, либо в наиболее вероятное состояние с большим беспорядком и максимумом энтропии. В реакциях гидратации, когда вещество переходит из более плотного в менее плотное состояние, энтропия возрастает. Молекулы воды, встраиваясь при гидратации в кристаллическую решетку негидратированного соединения, образуют принципиально новые вещества с большей степенью беспорядка в их кристаллической решетке.

В системе цемент-вода в первые четыре часа (индукционный период) температура остается практически постоянной и, следовательно, $\Delta H \approx 0$, $\Delta S/\Delta \tau > 0$ и $\Delta G < 0$, т.е. на ранней стадии гидратации цемента энтропийный фактор преобладает над энтальпийным и изменение ΔH реакции гидратации затрачивается на повышение энтропии системы. В этот же период гидратации прирост свободной энергии ΔF составит:

$$\Delta F = \Delta H - P\Delta V - T\Delta S = \Delta \sigma + q; \text{ где} \quad (12)$$

$\Delta \sigma$ - прирост свободной поверхностной энергии при образовании единицы новой поверхности;

q - тепло, поглощенное при образовании поверхности или скрытая теплота образования поверхности.

Из этого следует, что в индукционный период происходит самопроизвольное диспергирование частиц цемента с образованием гидратированных частиц молекулярного размера и все тепло расходуется на повышение энтропии. Последнее подтверждается исследованиями Гаркави М.С. и Сычева М.М., которые установили, что в системе цемент-вода образуются диссипативные структуры, что сопровождается производством энтропии вследствие химических реакций и структурообразования. Топохимическое взаимодействие цемента с водой требует дли-

тельного периода для заполнения свободного порового пространства ($N=0.4$) первичными продуктами гидратации. Это состояние является необходимым, но не достаточным условием развития процессов твердения.

Необходимо, чтобы первичные продукты гидратации из аморфного состояния ($\rho_{\text{и}}=1500-1550 \text{ кг/м}^3$) перешли в более плотное, кристаллическое состояние ($\rho_{\text{и}}=2250-2500 \text{ кг/м}^3$). Этот переход термодинамически выгоден для системы, сопровождается уменьшением энтропии и интенсивным выделением тепла ($Q_p > 0$, $\Delta H < 0$, $\Delta S/\Delta \tau \rightarrow 0$, $\Delta G < 0$). Переход вещества в более компактное состояние сопровождается появлением в поровом пространстве системы свободного объема и свободной воды, которая вновь вступает во взаимодействие с негидратированным цементом и новая порция продуктов гидратации заполняет образовавшийся свободный объем. По такой схеме процессы гидратации развиваются и в дальнейшем. Основной составляющей механизма твердения цемента является цикл накопления первичных продуктов гидратации и их перекристаллизации в более компактное состояние. Знание механизма этих двух процессов и выбор соответствующих воздействий на систему являются основой формирования структуры и прочности ЦК или различных изделий на основе цемента.

Аналогичные закономерности проявляются при исследовании объектов с фиксированным начальным фазовым составом на основе гипсовых вяжущих материалов. Установлено, что воздействуя на начальную плотность слоя полуводного гипса, а следовательно, и на развитие процессов гидратации и кристаллизации, можно управлять формированием структуры и прочности изделий на основе гипса.

4. Формуемость влажных дисперсных систем и основы управления процессом структурообразования изделий при пластическом формовании

Влажные керамические массы являются типичными гетерогенными системами, которые при внешнем механическом воздействии, находясь в объемно-напряженном состоянии, способны изменять свой фазовый состав вследствие фильтрационного перемещения жидкой фазы из более напряженных участков в менее напряженные. Последнее является основной причиной образования масс с дефектной структурой, обусловленной локальной неоднородностью физических (плотность, влажность) и реологических свойств. Изделия, сформованные из такой массы, будут содержать набор дефектов, которые весьма резко проявляются при сушке и обжиге изделий. Поэтому проблема обеспечения однородности свойств масс в течение всего периода пребывания их в объемно-напряженном состоянии, является важнейшей проблемой теории и практики пластического формования.

Сопоставительный анализ физической сущности и механизмов движения жидкости через пористую среду и течения жидкости или вязко-пластичной системы через единичный капилляр позволил установить взаимосвязь между filtra-

ционными и реологическими свойствами. Основой этой взаимосвязи является уравнение Пуазейля, из которого следует:

$$v_{\phi} = \frac{r_c^2}{8\mu_{ж}}(P - P_{\partial}) = k_{\phi}(P - P_{\partial}); v_u = \frac{r_k^2}{8\mu}(P - P_{\partial}) = k_u(P - P_{\partial}); \text{ где} \quad (13)$$

v_{ϕ} , v_u , k_{ϕ} , k_u - соответственно скорости и коэффициенты фильтрации жидкости и истечения массы;

r_c - эквивалентный радиус стопы капилляров;

r_k - радиус капилляра вискозиметра;

$\mu_{ж}$ - вязкость жидкости; μ - вязкость массы;

P_{∂} - динамический предел текучести;

P - действующее давление.

Разделив эти выражения, получим:

$$v_{\phi}/v_u = k_{\phi}/k_u \text{ или } v_u = k_u * v_{\phi}/k_{\phi} \quad (14)$$

Из этих простых соотношений между реологическими и фильтрационными свойствами дисперсной системы следует весьма важный вывод: для успешного проведения процесса пластического формования необходимо строгое соответствие скорости истечения массы (или скорости ее деформации) и скорости фильтрации жидкой фазы через структуру массы.

Принцип соответствия скоростей одновременно протекающих процессов предопределяет возможность реализации пластического формования и оценки свойств формовочных масс, которые должны удовлетворять следующим требованиям:

- массы должны быть двухфазными (Т+Ж), обладать высокой однородностью и сохранять фазовый состав при действии деформирующих нагрузок;
- силы внутреннего сцепления массы (силы когезии) должны преобладать над силами адгезии, возникающими при контакте массы с рабочей поверхностью формующего оборудования;
- силы внутреннего трения в массе должны превышать силы внешнего трения массы о рабочую поверхность формующей машины, т.е. формовочные массы должны обладать высокой вязкостью;
- формовочная влажность масс должна быть предельно низкой.

Массы, удовлетворяющие этим требованиям, обладают хорошей формуемостью, под которой подразумевается свойство влажных керамических масс сохранять свою однородность в процессе деформирования при напряжениях, больших динамического предела текучести и приобретать новую форму без внутренних и внешних дефектов.

Известные способы оценки формовочных свойств масс только по деформационным или реологическим характеристикам обладают недостатками, являющимися следствием распространения модели идеально вязкого тела на керамиче-

ские массы. Идеально вязкое тело обладает гомогенной, несжимаемой в пластическом состоянии структурой и свойства этого тела не изменяются при изменении формы. Небольшой уровень сил внутреннего сцепления в керамических массах между отдельными фазами является основной причиной расслоения керамических масс. Поэтому реальное представление о процессе пластического формирования керамических масс можно получить на основе сопоставления фильтрационных и деформационных или реологических свойств керамических масс.

Аналогичный характер развития деформационных и фильтрационных процессов, а также принцип соответствия скоростей этих процессов в интервале действующих на массу деформирующих нагрузок позволяют выразить взаимосвязь между этими процессами в виде:

$$v_n = a \cdot v_{\phi} - b, \text{ где} \quad (15)$$

v_n - скорость истечения массы через капилляр вискозиметра;

v_{ϕ} - скорость фильтрации жидкой фазы через структуру массы;

a, b - постоянные для данной массы коэффициенты.

Из этой линейной зависимости следует, что в заданном диапазоне изменения напряжений деформации массы, отношение изменения скорости истечения массы к соответствующему изменению скорости фильтрации жидкой фазы есть величина постоянная для данной массы при данных условиях. Исходя из этого, имеем:

$$\Delta v_n / \Delta v_{\phi} = \text{const} = \text{Пф}_1, \text{ где} \quad (16)$$

Пф_1 - показатель формуемости массы.

Методика определения Пф_1 подробно изложена в работе и публикациях. Необходимо отметить, что при определении реологических свойств необходимо использовать капиллярный вискозиметр по а.с. 667866, позволяющий получать более достоверные результаты (табл.2).

Таблица 2

Свойства керамических масс

<i>Керамическая масса на основе</i>	<i>Абсолют. формов. влажность %</i>	<i>Пластичность по Аттербергу - Васильеву</i>	<i>Динамич. предел текучести, МПа</i>	<i>Давление истечения, МПа</i>	<i>Скорость деформации, 1/с</i>	<i>Показатель формуемости $P_{\phi 2}$</i>	<i>Условная вязкость, Па*с</i>	<i>Показатель формуемости $P_{\phi 1} * 10^{-3}$</i>
Родионовский суглинок	24.0	8.5	1.06/1.06	0.5-1.4	12-400	0.734	540/860	10.0/10.6
Бакчарская глина	27.8	21.2	1.05/1.28	0.6-1.8	8-400	0.947	1020/1500	5.92/4.70
	26.0		1.50	1.0-2.0	10-310		1610	4.44
Вороновская глина	28.0	18.5	0.69/0.82	0.3-1.8	10-400	0.924	2140/2410	6.66/3.48
Масса БЭЗХК	27.0	18.7	0.69/0.88	0.5-2.6	10-400	0.936	1930/3540	5.92/4.00
	26.0		1.13	0.9-2.6	10-400		4300	3.13
Масса ПФЗ	25.0	18.8	0.82	0.5-1.4	10-400	0.938	1500	3.33
	23.0		1.18	0.9-2.0	10-400		1450	3.63

Примечание: В дробных значениях в числителе приведены данные для свежеприготовленных масс, в знаменателе - для вылежанных в течение 1 суток

Из графической зависимости (рис.5) следует, что значение $\Pi_{\phi 1}$ соответствует тангенсу угла наклона прямых к оси абсцисс. Лучшими формовочными свойствами обладают



Рис. 5. График для определения $\Pi_{\phi 1}$
1 - суглинок; 2 - глина

массы, у которых при $\Delta v_{и} = \text{const}$ наблюдается наибольшая разность скоростей фильтрации жидкой фазы ($\Delta v_{\phi} = \text{max}$). Величина $\Pi_{\phi 1}$ реагирует на условия приготовления, влажность, состав массы и ее влагонепроводные свойства. Изменению $\Delta v_{и}$ и Δv_{ϕ} соответствует определенное значение разности давления ΔP . Компрессионные исследования масс показывают, что в интервале давлений ΔP , действующих на массу, происходит изменение объемной концен-

трации твердой фазы ΔK_T и соответствующее изменение влагосодержания ΔW , причем для каждой конкретной массы $\Delta W / \Delta K_T = \text{const}$ и на этой основе имеем:

$$\Pi_{\phi 2} = \Delta W / \Delta K_T; 0 < \Pi_{\phi 2} < 1, \text{ где} \quad (17)$$

$\Pi_{\phi 2}$ - показатель формруемости масс.

Хорошими формовочными свойствами обладают массы с $\Pi_{\phi 2} > 0.9$ (табл.2). Соответствие значений $\Pi_{\phi 1}$ и $\Pi_{\phi 2}$ свидетельствует об одинаковой природе явлений, сопровождающих процессы пластического формования и уплотнения керамических масс.

Таким образом, совершение механической работы над влажной дисперсной системой приводит к изменению соответствующих свойств системы, ослабляющих влияние внешнего воздействия. Под действием уплотняющих усилий прежде всего изменяется объемная концентрация твердой фазы при адекватном изменении влагосодержания системы. Эти изменения глубоко взаимосвязаны с реологическими и фильтрационными свойствами влажных материалов, поэтому принцип соответствия скоростей деформации или уплотнения (внешнее воздействие) и скоростей фильтрации жидкости или уменьшения влагосодержания материала (физико-химический процесс) является основой для управления процессами пластического формования.

Возможность количественной оценки формруемости материалов и четкое представление о механизме пластического формования влажных керамических масс, позволяют наметить основные пути достижения максимальных формовочных свойств:

1- строение, свойства и состав формовочной массы предопределяются составом и свойствами структурного каркаса и поровой суспензии;

2 - коллоидно-химические и реологические свойства поровой суспензии оказывают преобладающее влияние на свойства массы в целом;

3 - положительное влияние на формовочные свойства глиняных масс достигается при дозированном смешении пластичных и тощих глин;

4 - максимальной однородностью обладают формовочные массы с наименьшей капиллярной влажностью $W_{нкв}$;

5- увеличение количества капиллярно-подвижной влаги приводит к резкому снижению уровня сил когезионного взаимодействия и структурно-механических характеристик формовочных масс;

6 - экономия энергии при формировании масс с повышенной влажностью приводит к резкому увеличению расхода тепловой энергии при сушке за счет увеличения длительности сушки;

7- управление формуемостью масс базируется на законе постоянства фазового состава дисперсных систем и принципе соответствия скоростей уплотнения и обезвоживания масс;

8 - реализовать оптимизацию уплотнения масс при пластическом формировании можно с помощью фазовой диаграммы процесса уплотнения в бинарной (K_T - W) или в тройной системе координат.

В этой главе излагаются также особенности и параметры работы шнекового пресса новой конструкции (а.с. №1574457) со скользящей парой нож-решетка, позволяющей использовать клин-эффект при пластическом формировании керамических масс и реализовать основной принцип физико-химической механики дисперсных систем - предельное разрушение предварительно организованной коагуляционной структуры и формирование структуры изделий из разрушенной, предельно однородной массы. Показано, что новая конструкция пресса позволяет формировать глиняный кирпич с сотоподобной структурой и реализовать технологию полупластичного прессования кирпича с волокнистой текстурой; представлены также возможности пресса при формировании сырцовых гранул керамзита.

5. Соотношение фаз и формирование структуры материалов в процессе сушки

Важнейшей задачей сушки материалов с заданными геометрическими размерами и формой является бездефектный перевод коагуляционной структуры изделий в конденсационную и формирование при этом плотной, однородной и прочной структуры. Управление процессом сушки таких материалов с целью ее интенсификации предполагает знание не только массообмен-

ных процессов, но и закономерностей перемещения, удаления влаги из материалов и развития усадочных процессов при сушке.

Влажные материалы с заданной формой являются сложными объектами сушки и оценить перестройку структуры высушиваемого материала на основе данных баланса массы достаточно сложно. Информацию принципиально иного характера о перестройке структуры можно получить при использовании баланса объемов, являющегося частным случаем закона постоянства фазового состава влажного материала, по которому, при любом способе сушки и ее интенсивности, сумма объемных концентраций составляющих фаз системы в любой момент времени сушки есть величина постоянная.

Анализ закономерностей формирования структуры при удалении влаги из материалов и их объемных изменений в процессе сушки показывает, что основными факторами, предопределяющими поведение материалов при сушке, являются режимные параметры процесса и природа высушиваемых материалов. Режимом сушки можно воздействовать на ее интенсивность и длительность, а допустимая интенсивность бездефектной сушки зависит от целого комплекса свойств материала, которые косвенно можно оценить по его водно-физическим характеристикам и, в частности, по величине $W_{\text{нkv}}$. При этой влажности заканчивается усадка влажного материала, величина которой зависит от количества капиллярно-подвижной воды, удерживаемой им. По отношению содержания капиллярно-подвижной и капиллярно-неподвижной воды можно оценить чувствительность материалов к сушке:

$$K_c = (W_i - W_{\text{нkv}}) / W_{\text{нkv}} = 1/c, \text{ где} \quad (18)$$

W_i - формовочная влажность массы;

c - связность материала.

Из этой зависимости следует, что чувствительность материалов к сушке является величиной, обратной их связности, т.е. механической прочности.

Таким образом, свойства высушиваемого материала предопределяют усадку его при сушке и способность противостоять усадочным напряжениям.

Использование объемных фазовых характеристик и параметра n позволяет оценить изменение структуры материала в процессе сушки. Установлено, что независимо от температуры сушки, сумма относительных значений объема усадки материала (V_{yc}) и объема его пор после сушки ($V_{\text{пор}}$), для данного материала есть величина постоянная и равна суммарному количеству объемного содержания жидкой и газовой фаз в исходном материале до сушки:

$$V_{\text{yc}} + V_{\text{пор}} = K_{\text{ж1}} + K_{\text{г1}} = 1 - K_{\text{т1}}, \text{ где} \quad (19)$$

$$V_{\text{yc}} = K_{\text{т2}} - K_{\text{т1}}; V_{\text{пор}} = 1 - K_{\text{т2}}.$$

По аналогии с K_q (по Носовой З.А.), имеем:

$$K'_q = V_{yc}/V_{пор} = (K_{T2}-K_{T1})/(1-K_{T2}) \quad (20)$$

Коэффициент чувствительности к сушке K'_q изменяется аналогично изменениям параметра n , и между ними наблюдается линейная зависимость:

$$n = m * K'_q + 1, \text{ где} \quad (21)$$

m - коэффициент пропорциональности, зависящий от влагосодержания и состава высушиваемого материала.

Поведение керамических масс на основе Родионовского суглинка и с добавкой в него бентонитовой глины представлено в табл. 3.

Для различных масс зависимости $n=f(K'_q)$ представляют собой веер прямых, исходящих из точки с координатами ($K'_q=0$, $n=1$) с различной величиной углового коэффициента m_{cp} , который наряду с K_q по З.А.Носовой, можно использовать для оценки чувствительности материалов к сушке. Коэффициент m_{cp} не зависит от температуры сушки, а только от начального влагосодержания и природы материала. По сравнению с m_{cp} , параметр n отображает поведение материалов при сушке не только с учетом их природных свойств, но и режима сушки.

Водно-физические свойства материала определяют не только его структурно-механические характеристики, но и теплофизические свойства. Анализ известных зависимостей для расчета теплофизических свойств показывает, что они не учитывают присутствия газовой фазы, обладающей наибольшим термическим сопротивлением. Поскольку теплоемкость зависит от массы, а масса от объема материала, расчет теплоемкости влажного материала следует вести с учетом не массовых, а объемных долей всех присутствующих фаз.

$$c_{вл} = c_T K_T + c_{ж} K_{ж} + c_G K_G, \text{ где} \quad (22)$$

$c_{вл}$ - теплоемкость влажного материала;

c_T , $c_{ж}$, c_G - соответственно теплоемкости твердой, жидкой и газообразной фаз.

Таблица 3

Изменение свойств керамических масс при сушке

Масса на основе	$W_{абс,}$ отн.ед	$K_{Т1}$	$K_{Ж1}$	K_c	K_q	$t_c=50\text{ }^{\circ}\text{C}$			$t_c=100\text{ }^{\circ}\text{C}$			$t_c=150\text{ }^{\circ}\text{C}$			m_{cp}
						$K_{Т2}$	n	K_q'	$K_{Т2}$	n	K_q'	$K_{Т2}$	n	K_q'	
Родионовского суглинка	0.226	0.630	0.352	0.59	1.70	0.70	1.370	0.230	0.696	1.340	0.220	0.688	1.290	0.180	1.59
	0.185	0.680	0.311	0.30	1.70	0.752	1.420	0.290	0.751	1.420	0.280	0.748	1.390	0.270	1.47
90 % Родионов- ского суглинка +10% бентонита	0.216	0.590	0.314	0.34	1.96	0.763	2.230	0.730	0.762	2.220	0.720	0.760	2.200	0.710	1.69
70 % Родионов- ского суглинка +30% бентонита	0.324	0.501	0.396	0.62	2.54	0.741	2.860	0.930	0.651	1.860	0.430	0.645	1.820	0.410	2.00

Величина коэффициента теплопроводности зависит от соотношения и термического сопротивления фаз и его можно определить по формуле:

$$\lambda_{вл} = \frac{(K_T + K_{ж}) / (1 - K_T)}{\frac{K_T}{\lambda_T} + \frac{K_{ж}}{\lambda_{ж}} + \frac{K_{г}}{\lambda_{г}}}, \text{ где} \quad (23)$$

$\lambda_{вл}$ - теплопроводность сухой ($K_{ж}=0$) или влажной дисперсной смеси;

$\lambda_T, \lambda_{ж}, \lambda_{г}$ - теплопроводность твердой, жидкой и газовой фаз.

По известным значениям $c_{вл}, \lambda_{вл}$ рассчитывается коэффициент температуропроводности $a_{вл} = \lambda_{вл} / c_{р\text{ вл}} * \rho_{вл}$, где $\rho_{вл}$ - плотность материала при соответствующей влажности. Зависимость теплофизических свойств от влагосодержания для Родионовского суглинка представлена на рис. 6.

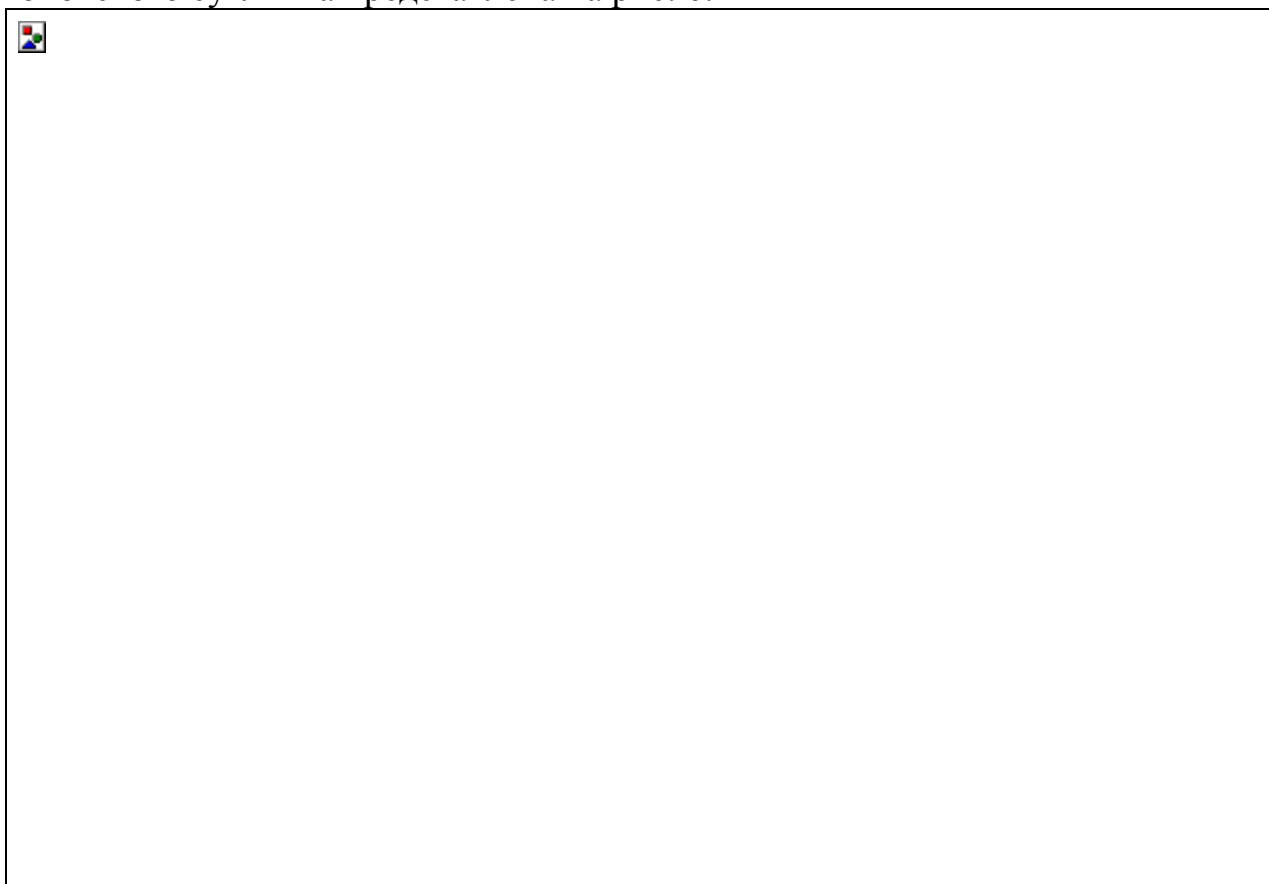


Рис.6. Зависимость теплофизических свойств Родионовского суглинка от влагосодержания

Из рис. 6 следует, что зависимости $\lambda_{вл}=f(W)$ и $a_{вл}=f(W)$ имеют экстремальный характер и максимальные значения $\lambda_{вл}, a_{вл}$ материал имеет в интервале $W=14-16\%$ т.е. при наименьшей капиллярной влажности ($W_{нкв}=14.2\%$), когда жестко ориентированный слой прочносвязанной воды приобретает свойство непрерывности (сплошности) по всему объему материала. Такое состояние воды оказывает большое влияние на процессы сушки.

Использование объемных фазовых характеристик открывает новые возможности при исследовании процесса сушки и выявлении закономерностей изменения свойств и структуры высушиваемых материалов. Изображение процесса сушки в виде фазовой диаграммы является основой его оптимизации и позволяет установить взаимосвязь с процессом сушки, изображаемом на (I-x) - диаграмме. Зависимость между балансами массы и объема при сушке влажных материалов с заданной геометрической формой имеет следующий вид:

$$x_2 - x_1 = G_T \cdot \rho_{ж} \cdot (1/\rho_{T1} - 1/\rho_{T2})/L, \text{ где} \quad (24)$$

$(x_2 - x_1)$ - разность влагосодержаний или интенсивность испарения влаги;

$(1/\rho_{T1} - 1/\rho_{T2})$ - разность удельных объемов или интенсивность усадки материала при сушке;

G_T - удельная производительность сушилки по сухому материалу, кг/ч;

L - удельный расход сухого сушильного агента, кг/ч.

Таким образом, на основе проведенных исследований и полученных закономерностей, бездефектная трансформация структур при сушке возможна при соблюдении следующих основных условий:

- материал должен иметь гранулометрический состав, обеспечивающий максимально плотную упаковку частиц, что можно достичь при определенном количественном соотношении структурного каркаса и порового вещества;
- свойства поровой суспензии определяют уровень сил когезионно-адгезионного взаимодействия и необходимо, чтобы когезионные силы в поровой суспензии были равными адгезионным силам на границе между поровой суспензией и частицами структурного каркаса;
- введение в состав поровой суспензии веществ коллоидной дисперсности повышает уровень сил когезионно-адгезионного взаимодействия при сушке; в качестве таких веществ можно использовать водорастворимые полимеры, технические лигносульфонаты, малонабухающие глинистые минералы и др.;
- высушиваемый материал должен содержать минимальное количество капиллярно-подвижной воды.

6. Использование структурно-энергетического параметра при анализе процесса спекания керамических материалов

Отличительной особенностью формирования кристаллизационной структуры керамических материалов является необходимость мощного энергетического воздействия на систему. Только при высоких температурах в стационарной дисперсной системе с конденсационной структурой начинают протекать различные физико-химические процессы, приводящие к изменению ее структурных характеристик, вследствие чего она превращается в динамичную, развивающуюся систему. Поэтому разработка научных основ управления процессом формирования структуры в динамичных системах при обжиге и применение для этих целей но-

вых контролирующих и оценочных параметров является актуальной задачей дальнейшего развития теории и практики спекания - важнейшей составной части энергоемкого процесса обжига.

Современный уровень развития теории спекания различных дисперсных материалов достигнут благодаря теоретическим и экспериментальным работам Я.И. Френкеля, Б.Я. Пинеса, Я.Е. Гегузина, В.А. Ивенсена, А.С. Бережного, М.Ю. Бальшина, В.В. Скорохода, Г.В. Самсонова, В.М. Гропянова, С.С. Орданьяна, В.Г. Аббакумова, И.Я. Гузмана, У.Д. Кингери, Р.Л. Коубла, Г.К. Кучинского, Д.Е. Бурке и многих других ученых.

Анализ многочисленных работ, посвященных проблеме спекания, показывает, что контроль процесса формирования структур осуществляется с помощью характеристик, которые можно объединить в 6 основных групп:

- 1 - линейные размеры частиц или пор;
- 2 - относительные линейные или объемные изменения системы;
- 3 - кажущаяся плотность материала или его удельный объем;
- 4 - относительная плотность материала или объемная концентрация твердой фазы в единице объема;
- 5 - пористость материала или объемная концентрация пор в единице объема;
- 6 - многочисленные параметры уплотнения или спекаемости материалов.

Из параметров шестой группы наибольшего внимания заслуживает параметр, предложенный В.А. Ивенсеном:

$$V_2/V_1 = [\rho_{T1}(\rho_n - \rho_{T2})] / [\rho_{T2}(\rho_n - \rho_{T1})], \text{ где} \quad (25)$$

V_2/V_1 - объем пор до и после спекания;

ρ_{T1}, ρ_{T2} - плотность материала до и после спекания;

ρ_n - истинная плотность материала.

Информационная значимость формулы (25) возрастает, если величину относительного изменения пор выразить через объемные фазовые характеристики - K_T и Π :

$$V_2/V_1 = \frac{1 - K_{T2}}{K_{T2}} \bigg/ \frac{1 - K_{T1}}{K_{T1}} = \frac{\Pi_2}{K_{T2}} \bigg/ \frac{\Pi_1}{K_{T1}} \quad (26)$$

Сравнивая выражение (26) с соотношениями (2), получим:

$$n = V_1/V_2 \quad (27)$$

Из этого следует, что параметр n также характеризует относительное изменение объема пор в процессе спекания и может использоваться в качестве зависимой переменной для математического описания процесса перестройки структу-

ры при высокотемпературном энергетическом воздействии. При исследовании процессов спекания объемные фазовые характеристики необходимо использовать в виде отношений K_T/Π или Π/K_T , т.к. расчленение этих характеристик и превращение их в самостоятельные оценочные параметры приводит к получению кинетических зависимостей, в которые необходимо вводить в явном виде такие свойства вещества, как вязкость, поверхностное натяжение и некоторые геометрические характеристики структуры (размер частиц, число частиц или пор в единице объема и т.п.).

Для выражений типа (2), (26, 27) имеем:

$$d\Pi/d\tau=f(\sigma, 1/\eta); dK_T/d\tau=f_1(\sigma, 1/\eta)$$

и если

$$d\Pi_1/dK_{T1}=a, d\Pi_2/dK_{T2}=b,$$

то

$$V_2/V_1 = 1/n = b/a \quad (28)$$

Последнее означает, что такие энергетические свойства вещества, как поверхностное натяжение (σ) и текучесть ($1/\eta$), входят в уравнения (2), (26, 27) в неявном виде и этот факт подтверждает, что параметр n является структурно-энергетическим, отображающим не только перестройку структуры, но и изменение энергетического состояния системы при внешнем воздействии.

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

1- уменьшение линейных размеров и объема ($n>1$). Это возможно при $\rho_{T1}<\rho_{T2}$, $\rho_{и1}\leq\rho_{и2}$, и $K_{T2}>K_{T1}$;

2 - постоянство линейных размеров и объема ($n>1$). Это возможно при $\rho_{T1}=\rho_{T2}$, $\rho_{и1}>\rho_{и2}$, и $K_{T2}>K_{T1}$;

3 - увеличение линейных размеров и объема ($n<1$). Это возможно при $\rho_{T1}\geq\rho_{T2}$, $K_{T2}<K_{T1}$, и $\rho_{и1}\geq\rho_{и2}$ или $\rho_{и1}<\rho_{и2}$.

Проверка возможностей параметра n в качестве оценочного показателя при спекании различных материалов (глины, муллит-кремнеземистая масса М-4, массы для производства электротехнической диопсидовой керамики ДК-35, керамики ДФ - 93 на основе диопсидовых пород, высокоглиноземистые массы для получения износостойкой керамики и калиброванного абразивного зерна, массы для получения корундовой керамики) показала, что использование параметра n открывает принципиально новые подходы при экспериментальном и теоретическом анализе процесса спекания. Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы:

1- параметр n дает четкое представление об уровне перестройки структуры, имеет ясный физический смысл и позволяет оценить степень превращения структуры не только при уплотнении материала ($\alpha_n=(n_i-1)/n_i$), но и в случае увеличения объема $\alpha_n=(1-n)$; $\alpha_n=(0-1)$.

2 - спекание дисперсных материалов с различным значением K_{T1} при данном режиме характеризуется практически постоянным значением параметра n , а увеличение K_{T1} незначительно сказывается на интенсивности уплотнения при спекании; уровень температурного воздействия на систему является определяющим фактором перестройки структуры и соответствующего изменения значений параметра n ;

3- изменение объемных фазовых характеристик материала при спекании является следствием изменения не только кажущейся плотности ρ_T при объединении частиц, но и истинной плотности ρ_n при модификационных переходах, протекании химических (реакционных) или физико-химических процессов, результатом которых является образование новых фаз или соединений;

4 - процесс спекания является физико-химическим процессом термической консолидации двухфазной, а в случае появления расплава - трехфазной дисперсной системы, сопровождающейся увеличением механической прочности системы и изменением соотношения объемных концентраций твердой фазы и пор.

Использование параметра n в качестве зависимой переменной при математическом описании процесса спекания позволяет предложить принципиально новые кинетические уравнения как для изотермического, так и неизотермического спекания. Обычно в кинетических исследованиях для оценки степени превращения структуры используются параметры, нормированные на изменение от нуля до единицы (0-100%). С этой целью широко используется относительная плотность K_T или степень уплотнения C , которая определяется по формуле:

$$C = (\rho_{T2} - \rho_{T1}) / (\rho_n - \rho_{T1}) \quad (29)$$

Выражая абсолютные значения плотности через относительные, получим:

$$C = (K_{T2} - K_{T1}) / (1 - K_{T1}) \quad (30)$$

Необходимо обратить внимание на своеобразное изменение величин K_T , α_n и C , несмотря на то, что их изменение нормировано в пределах (0-1) (таблица 4).

Это обусловлено тем, что K_{T2} характеризует степень достижения абсолютно плотного, беспористого состояния, α_n - степень перестройки структуры, а параметр C показывает степень заполнения твердой фазой первоначального объема пор. Следовательно, использование их в качестве зависимых переменных при описании кинетики спекания приведет к получению различных зависимостей. Наибольшей чувствительностью ко всем изменениям в спекаемом материале обладает параметр n . Так, увеличение $S_{уд}$ с 0.96 м²/г до 2.14 м²/г повышает интенсивность спекания в 5.75/2.00=2.87 раза, а введение микродобавок - в 12.75/2.20=5.79 раза.

Таблица 4

Влияние удельной поверхности и микродобавок
на спекание белого электрокорунда
($T_{\text{сп}}=1600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{сп}}=2.5\text{ ч}$)

$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	С добавкой 0.2% MgO, 0.1% ZnO				без добавок			
	n	K_{T_2}	α_n	C	n	K_{T_2}	α_n	C
0.96	2.20	0.744	0.545	0.404	2.00	0.726	0.500	0.362
1.09	2.30	0.753	0.565	0.425	2.10	0.735	0.523	0.383
1.30	2.50	0.768	0.600	0.460	2.20	0.744	0.545	0.404
1.58	3.40	0.818	0.705	0.576	2.60	0.775	0.615	0.476
1.80	4.85	0.865	0.793	0.686	3.50	0.822	0.714	0.586
2.00	8.80	0.921	0.866	0.816	4.85	0.865	0.793	0.686
2.14	12.75	0.944	0.921	0.869	5.75	0.884	0.826	0.730

Специфика математической зависимости для расчета параметра n предопределяет линейный характер зависимостей $n=f(\tau)$ при изотермическом спекании и $\ln(n-1)=f(\ln \tau)$ при неизотермическом спекании:

- при изотермическом спекании, $T=\text{const}$:

$$n=n_0+k\tau, \text{ где} \quad (31)$$

k - константа скорости уплотнения;

n_0 - значение параметра при $\tau=0$, характеризует уровень энергетической нагрузки системы;

- при неизотермическом спекании, $T \neq \text{const}$:

$$n=1+e^{K\ln\tau}/e^b \text{ или } \ln(n-1)=K\ln\tau - b, \text{ где} \quad (32)$$

K - скорость уплотнения материала;

b - постоянный коэффициент при данной скорости нагрева.

Анализ закономерностей спекания высокоглиноземистой керамики показал, что величина K в уравнении (32) не зависит от скорости нагрева, характеризует скорость уплотнения материала определенного вида, природы и химического состава и не может использоваться при расчете кинетических параметров процесса уплотнения. Сравнение процессов уплотнения при различных температурах приводит к зависимости:

$$\ln\left[\ln\left(\frac{n-1)_2}{(n-1)_1}\right)\right] = \frac{E}{R} (1/T_1 - 1/T_2) \quad (33)$$

из которой следует, что константой скорости уплотнения является величина $\ln(n-1)$. Зависимость $\ln(n-1)=f(1/T)$ имеет два прямолинейных участка с точкой излома при $\ln(n-1)=0$, т.е. при спекании исследуемой керамики проявляется, в основном, два механизма уплотнения независимо от скорости нагрева и смена ме-

ханизмов уплотнения происходит при $n=2$, $\alpha_n=0.5$, $t_{сп}=1308-1324$ °С. Последнее подтверждается также значениями кажущейся энергии активации процесса спекания (таблица 5).

Таблица 5

Зависимость энергии активации спекания от скорости и температуры нагрева высокоглиноземистой керамики

Скорость нагрева, °С/мин	E_1 , КДж/моль; $t_{сп}<1324$ °С	E_2 , КДж/моль; $t_{сп}>1324$ °С
8	204.3	159.3
10	198.7	150.8
12	180.0	151.6

Таким образом, параметр n позволяет оценить не только спекаемость материалов, но и кинетику процесса спекания и использовать полученную информацию для выяснения механизма спекания.

7. Основные направления оптимизации формирования структур в технологии материалов на основе дисперсных систем

В этой заключительной главе приводится обоснование технологии материалов на основе дисперсных систем как самостоятельного химико-технологического процесса, предлагается структура этого процесса. Показано, что протекание отдельных технологических стадий предопределяется индивидуальным характером физико-химических процессов или явлений. Поэтому эффективное управление процессами трансформации структур и оптимальную организацию технологических операций можно осуществить при условии максимального использования возможностей физико-химических процессов, сопровождающих ту или иную технологическую стадию, путем соблюдения важнейшего принципа технологического соответствия: скорость изменения структурных характеристик динамичной системы или скорость формирования структур должна соответствовать скорости протекания физико-химических процессов.

Вторым важнейшим условием получения материалов с оптимальной структурой и свойствами является соблюдение закона постоянства объемного состава дисперсной системы.

Ранее отмечалось, что специфика свойств твердой фазы, постоянно присутствующей в системе независимо от типа и свойств структуры, позволяет использовать значения K_T в качестве критерия оптимальности формирования структур и обозначить траекторию достижения заданных значений K_T на всех стадиях технологического процесса. В бинарной системе координат влияние технологических параметров на изменение фазового состава системы можно представить в виде

многочисленных графических зависимостей, однако с их помощью достаточно сложно увидеть протекающие процессы во внутренней взаимосвязи. Если система содержит все три фазы, есть все основания полагать, что наибольшей информативностью будет обладать графическое изображение изменения фазового состава в тройной системе координат ($K_T - K_{ж} - K_G$) и основанием для такого изображения является закон постоянства объемного фазового состава системы. Геометрическое место точек взаимообусловленного изменения фазового состава системы при каком-либо энергетическом или технологическом воздействии на нее представляет собой фазовую диаграмму процесса (уплотнение, поризация, сушка, обжиг), а сумма фазовых диаграмм отдельных стадий образует фазовый портрет всего техно-



Рис. 7. Фазовый портрет технологии керамического кирпича

нологического процесса. На рис.7, в качестве примера, представлен фазовый портрет технологии керамического кирпича, анализ которого позволяет определить оптимальную траекторию получения полуфабрикатов и конечного продукта с заданным значением K_T и выявить необходимый уровень внешних технологических воздействий, обеспечивающих достижение конечной цели технологии. Фазовый портрет процесса или технологии, построенный на базе оптимальных данных, можно использовать в качестве своеобразной "паспортной" характеристики.

Практически для всех технологий и процессов, в которых принимают участие все три фазы дисперсной системы, можно создать фазовые портреты. На рис.8 представлен фазовый портрет процесса поризации газобетонной смеси, который развивается по линии, соединяющей точку начального фазового состава ($K_{T1}, K_{ж1}$), которая расположена на стороне треугольника $K_T K_{ж}$, с вершиной треугольника K_G . Аналогично изображается процесс поризации пенокерамики, пеносиликата на основе жидкого стекла и других материалов.

Процесс самопроизвольного взаимодействия цемента с водой, сопровождающийся производством энтропии при диспергировании частиц цемента водой ($\Delta S / \Delta \tau > 0$) и перекристаллизацией первичных продуктов гидратации ($\Delta S / \Delta \tau < 0$), а также образованием диссипативных структур и самоорганизацией, с полным основанием можно отнести к числу нелинейных и неравновесных термодинамических процессов, развитие и изменение которых во времени изображается в виде фазовых портретов. Поэтому, взаимообусловленное изменение объемного фазового состава системы цемент-вода (рис.9) при переходе ее из начального ($K_{T1}=0.5$) в конечное состояние является фазовым портретом процессов гидратации и твердения цемента и изображается в виде ломаной линии.



Рис. 8. Фазовый портрет процесса поризации газобетонных смесей.

Точки:

a – $B/T = 0.45$, $K_{T1} = 0.414$;

p – $B/T = 0.55$, $K_{T1} = 0.364$;

h – $B/T = 0.65$, $K_{T1} = 0.324$.

Линии

ee₁ – $K_{T2} = 0.250$, $\rho_{г/б} = 800 \text{ кг/м}^3$;

ff₁ – $K_{T2} = 0.158$, $\rho_{г/б} = 500 \text{ кг/м}^3$;

gg₁ – $K_{T2} = 0.095$, $\rho_{г/б} = 300 \text{ кг/м}^3$.

Линии поризации:

abe - $B/T = 0.45$, $\rho_{г/б} = 800 \text{ кг/м}^3$;

abcf - $B/T = 0.45$, $\rho_{г/б} = 500 \text{ кг/м}^3$;

abcdg - $B/T = 0.45$, $\rho_{г/б} = 300 \text{ кг/м}^3$;

hkqbe - $B/T = 0.65$, $\rho_{г/б} = 800 \text{ кг/м}^3$;

hkmscf - $B/T = 0.65$, $\rho_{г/б} = 500 \text{ кг/м}^3$;

hkmnxdg - $B/T = 0.45$, $\rho_{г/б} = 300 \text{ кг/м}^3$.

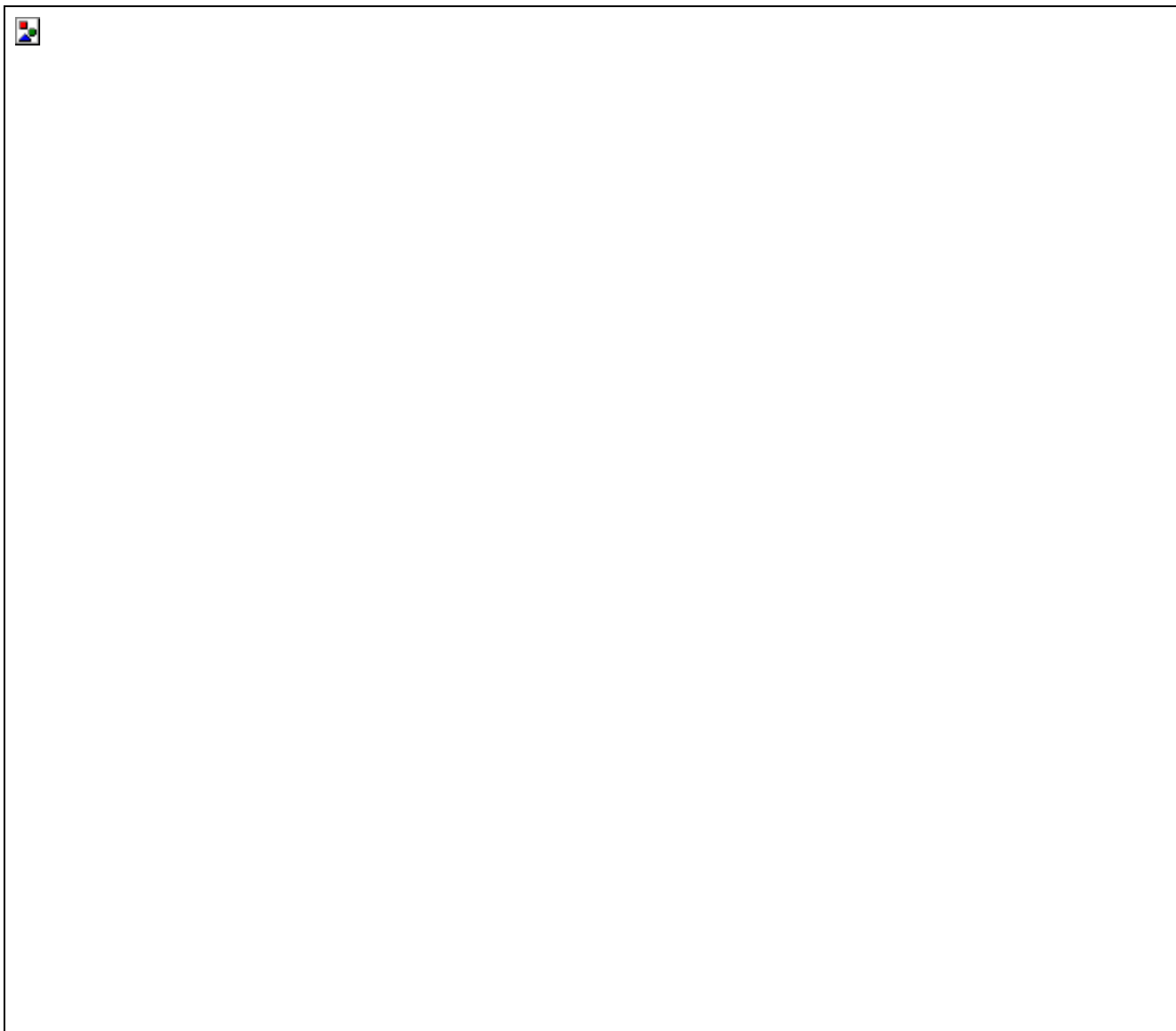


Рис. 9. Фазовый портрет процессов гидратации и твердения цемента.

Линии:

1-5-6-10 – изменение фазового состава системы цемент-вода;

$K_{ж} - В$ – свободное поровое пространство системы в начальном состоянии
 $K_{ж1} + K_{г1} = 0.5, K_{т1} = 0.5$.

Точки:

1- начальный фазовый состав;

a - $\Delta K_T = K_{т2} - K_{т1} = 0.685 - 0.5 = 0.185$; b- $\Delta K_T = 0.236$;

c - $\Delta K_T = 0.325$; d - $\Delta K_T = 0.335$.

Различный угол наклона участков (1-5) и (6-10) в координатной сетке с изломом при значении $N_0=0.37$, $K_{T2}=0.685$ свидетельствует о смене механизма взаимодействия цемента и воды и перестройке структуры при достижении степени заполнения исходного объема порового пространства ($K_{T1}+K_{ж1}$) до значения $N_0=0.37$ (37%) первичными продуктами гидратации. Аналогичный излом при значениях $N_0=0.37-0.40$ наблюдается при изменении фазового состава объектов с начальным содержанием твердой фазы $K_{T1}=0.55-0.70$.

Количественная оценка изменений в системе цемент-вода с помощью фазового портрета открывает новые подходы при выяснении механизмов гидратации и твердения в системе цемент – вода, а также в других вяжущих системах.

Значительное внимание в последней главе уделяется проблемам управления и оптимизации формирования структур в процессах пластического формования, сушки, обжига, при гидратации вяжущих материалов, при получении пористых материалов (пеностекло, пеносиликаты на основе жидкого стекла, неавтоклавный газобетон). Здесь же представлены сведения о реализации основных положений работы в промышленных условиях.

Внедрение результатов исследований в производство подтверждается соответствующими актами:

- при непосредственном участии автора спроектирована, построена и запущена в г. Томске технологическая линия по производству пеностекла производительностью 10 тыс. м³ в год. Разработаны технические условия и технологический регламент на выпуск пеностекла с плотностью 175-200 кг/м³ и коэффициентом теплопроводности 0.06-0.08 Вт/м * °К;

- на Томском домостроительном комбинате организован участок по выпуску грунтовочных и декоративных штукатурных растворов, предназначенных для отделки наружных поверхностей стеновых панелей в условиях поточного производства. Основа растворов – полимерцементные составы с использованием отечественных полимеров;

- на линии производства керамзита Томского завода строительных материалов и изделий путем установки скользящей пары "нож-решетка" модернизирован шнековый пресс, что обеспечило жизнеспособность и конкурентоспособность керамзитового производства вплоть до настоящего времени;

- в районе г. Анжеро-Судженска (Антоновский рудник) организовано производство грунтоцементного кирпича марки 75 на основе отходов добычи и переработки кварцитов;

- проводятся работы по промышленному внедрению технологии получения жидкого стекла методом прямого синтеза, а также изготовлению на его основе всысокодисперсных порошков и пеносиликатного теплоизоляционного материала.

Основные выводы по работе

1. Анализ технологических процессов получения различных силикатных материалов на основе дисперсных систем показывает, что любая технология состоит из четырех основных технологических стадий, основу которых составляют процессы трансформации трех типов структур - коагуляционной, конденсационной и кристаллизационной. Поэтому главной задачей последовательного формирования структуры материалов на основе дисперсных систем является оптимизация процессов перестройки структур на всех технологических стадиях. В качестве критериев оптимизации целесообразно использовать объемные фазовые характеристики, отображающие наиболее общие признаки дисперсных систем, независимо от типа структуры, технологической стадии и вида энергетического воздействия на систему.

2. Технология материалов на основе дисперсных систем представляет собой непрерывную цепь количественно-качественных изменений структурных характеристик дисперсных систем, происходящих при различном энергетическом воздействии и сопровождаемых протеканием определенных физико-химических процессов. Поэтому эффективное управление процессами трансформации структур и оптимальную организацию технологических операций можно осуществить при условии соблюдения принципа постоянства объемного фазового состава дисперсной системы и принципа технологического соответствия скорости изменения структурных характеристик системы и скорости протекания физико-химических процессов, сопровождающих данную технологическую операцию.

Получение материалов с заданными свойствами требует максимального использования возможностей физико-химических процессов и создания условий для нормального их протекания, обеспечивающих развитие структурообразования по оптимальной траектории достижения конечной цели.

3. Изменение объемного фазового состава дисперсной системы при каком-либо воздействии на нее можно представить графически в виде фазовых диаграмм в бинарной или тройной системе координат. Сумма фазовых диаграмм отдельных технологических стадий дает в тройной системе координат фазовый портрет технологического процесса, анализ которого позволяет определить оптимальную траекторию получения материалов с заданной объемной концентрацией твердой фазы и выявить необходимый уровень внешних технологических воздействий на ту или иную дисперсную структуру.

4. Сопоставление отношений объемной концентрации твердой фазы и свободного порового пространства начального, текущего и конечного состояний дисперсных структур является основой для количественной оценки процесса трансформации структур с помощью универсального структурно-энергетического параметра. Универсальность этого параметра обусловлена его применимостью

при оценке перестройки структур не только в различных системах (вяжущие, керамические и др.), но и при осуществлении всех стадий или операций технологического процесса получения материалов на основе дисперсных систем.

5. Формуемость влажных керамических масс - это свойство масс сохранять свою однородность в процессе деформирования при напряжениях, больших динамического предела текучести и приобретать заданную форму без внешних и внутренних дефектов. Формовочные свойства масс предопределяются гранулометрическим составом и количественным соотношением сравнительно грубодисперсного структурного каркаса массы и тонкодисперсной поровой суспензии, а также ее реологическими и коллоидно-химическими свойствами. Структурно-механические свойства масс находятся в тесной взаимосвязи с водно-физическими характеристиками твердой фазы, а величина наименьшей капиллярной влажности является узловой точкой количественно-качественных изменений свойств влажного материала.

Формуемость керамических масс можно определить путем сопоставления скорости деформации массы и скорости фильтрации жидкой фазы через структуры масс, либо используя фазовую диаграмму зависимости объемной концентрации твердой фазы от абсолютного влагосодержания.

6. При исследовании процессов, протекающих в вяжущих системах, необходимо использовать экспериментальные объекты с фиксированным начальным фазовым составом и содержащие, в основном, твердую и жидкую фазу. Контролируя изменение объемного фазового состава объектов во времени, можно получить необходимую количественную информацию о развитии процессов гидратации, твердения, формирования структуры и прочности в вяжущих системах и представить эту информацию в виде фазового портрета.

Термодинамический анализ процессов, происходящих в вяжущих системах показывает, что основной составляющей механизма твердения этих систем, является цикл накопления первичных продуктов гидратации и их перекристаллизации в более компактное состояние. Управление процессом формирования структур на основе вяжущих систем возможно при целенаправленном воздействии на скорости протекания реакций гидратации и перекристаллизации первичных продуктов гидратации, обеспечивающем их гармоничное соответствие.

7. При исследовании процесса сушки влажных материалов с заданными формой и размерами, использование объемных фазовых характеристик позволяет получить принципиально новую количественную информацию о перестройке структуры материала, а анализ процесса сушки таких материалов на основе баланса объемов является более эффективным по сравнению с использованием баланса массы.

Управление процессом формирования структуры материалов при сушке базируется на законе постоянства объемных фазовых характеристик и принципе со-

ответствия скоростей сушки, перемещения влаги в материале и его усадки. Из этого следует, что режимные параметры сушки необходимо назначать с учетом свойств материала, определяющих в нем соотношение капиллярно-подвижной и капиллярно-неподвижной влаги. В качестве комплексного параметра для оценки свойств материала целесообразно использовать величину наименьшей капиллярной влажности, значение которой определяет не только величину сил когезионно-адгезионного взаимодействия и усадку влажного материала при сушке, но и его теплофизические свойства, экстремальное значение которых соответствует наименьшей капиллярной влажности.

8. Спекание является физико-химическим процессом термической консолидации двухфазной, а в случае появления расплава - трехфазной дисперсной системы, сопровождающейся увеличением механической прочности материала и изменением в нем соотношения объемных концентраций твердой и газообразной фаз.

Анализ результатов исследований спекания различных видов керамики показывает, что использование структурно-энергетического параметра в качестве зависимой переменной для оценки процесса уплотнения материалов при спекании, открывает принципиально новые подходы и возможности при экспериментальном и теоретическом анализе этих процессов. Использование этого параметра позволяет получить простые кинетические уравнения для математического описания процесса уплотнения материалов при спекании как в изотермических, так и в неізотермических условиях.

9. Технологический процесс получения материалов на основе дисперсных систем целесообразно рассматривать как самостоятельный химико-технологический процесс, течение которого определяется, в основном, характером физико-химических процессов и явлений, присущих той или иной стадии формирования структуры материала. К числу таких технологий относятся прежде всего технологии силикатных, керамических и различных строительных материалов, получение которых связано с необходимостью последовательного осуществления четырех технологических стадий - приготовления исходной дисперсной системы, придания ей необходимой формы, переводом коагуляционной структуры изделий в конденсационную и далее - в кристаллизационную, которую должен иметь готовый продукт.

Содержание диссертации отражено в следующих публикациях:

1. Витюгин В.М., Лотов В.А. Исследование технологии подготовки шихты для производства карбида бора. // Изв. Томского политехн. инст. - 1971.- т.175. - с.134-135.
2. Витюгин В.М., Швецов В.В., Лотов В.А. О новом способе грануляции шихты для производства карбида кремния. // Изв. Томского политехн. инст. - 1971. - т.175. - с.143-146.
3. Лотов В.А., Витюгин В.М. О взаимосвязи некоторых показателей структурно-механических и водно-физических свойств дисперсных материалов. // Томск, Известия ТПИ – т.257. – 1973, с.171-175.
4. Лотов В.А. К оценке чувствительности керамических материалов к сушке. / Материалы IV научной конф. Томского отдел. ВХО. - Томск: ТГУ, 1973, с.244-246.
5. Витюгин В.М., Лотов В.А. и др. Опытные-промышленные испытания по использованию золы Томской ГРЭС-2 в производстве керамзита. // Изв. Томского политехн. инст. - 1973. - т.257. - с.229-232.
6. Витюгин В.М., Карлин В.В., Лотов В.А. Пути совершенствования технологии производства искусственных корундовых абразивных материалов. // Известия ТПИ. Томск, ТПИ, т.234. - 1974, с.19-20.
7. Витюгин В.М., Швецов В.В., Лотов В.А. О результатах испытания гранулированной шихты в производстве карбида кремния. // Изв. Томского политехн. инст. - 1971. - т.197. - с.115-120.
8. Витюгин В.М., Лотов В.А. и др. Разработка технологии получения галтовочных тел. // Изв. Томского политехн. инст. - 1975. - т.272. - с.161-165.
9. Лотов В.А., Витюгин В.М. Интенсификация процесса сушки малогабаритных изделий пластического формования. // Изв. Томского политехн. инст. - 1975. - т.272. - с.165-170.
10. Усов П.Г., Лотов В.А. Исследование структурно-механических свойств глины Вороновского месторождения. // Сб. Исследования по строительным материалам и конструкциям. Вып. 8. - Красноярск, 1977, с.95-100.
11. Лотов В.А. Дубовская Н.С. Исследование процесса гранулирования цементных сырьевых материалов. // Сб. Минеральное сырье и нефтехимия. - Томск: Изд.ТПИ, 1977. - с.56-60.
12. Лотов В.А. Дубовская Н.С. Исследование процессов термообработки гранулированной цементной сырьевой смеси. // Цемент, №10, 1978, - с.20.
13. Лотов В.А. Влияние водо-цементного отношения на прочность цементно-песчаных композиций. // Строительные материалы, №11, 1979. - с. 24-25.
14. Лотов В.А. Анализ процесса формования продавливанием дисперсных керамических масс. // Сб. Минеральное сырье и нефтехимия. - Томск, изд-во ТПИ, 1979. - с.55-59.
15. Лотов В.А. Влияние водотвердого отношения на прочность цементного камня и цементно-песчаных композиций. // Тезисы докл. на Всесоюзной научно-

технической конференции по производству и применению ИСМ в с/х строительстве. - Брест, 1979, с.102-103.

16. Лотов В.А., Кличко В.Н. Капиллярная пропитка и прочность цементного камня. // Гидратация и твердение вяжущих. Сб. докладов и сообщений 4 Всесоюзного совещания. - Львов, 1981, с.307.
17. Лотов В.А., Воронова Н.Ф. Выбор оптимального состава керамической массы при производстве глиняного кирпича. // Строительные материалы. - 1982. - №6. - с.15-16.
18. Лотов В.А. Формовочные свойства пластичных керамических масс. / Тезисы докл. научно-техн. совещ. "Керамика-90", М.: 1990, с.33.
19. Лотов В.А., Игнатов В.П. Шнековый пресс для получения формовок с равномерной структурой, плотностью и влажностью. Тезисы докл. научно-техн. совещ. "Керамика-90", М.: 1990, с.33.
20. Лотов В.А., Игнатов В.П. Параметры оценки формовочных свойств пластичных керамических масс. // Новые технологии - источник экологически чистого производства. Тезисы докл. НТС Керамика-90, М.: 1990.
21. Лотов В.А., Игнатов В.П. Совершенствование конструкции шнекового пресса для пластического формования изделий. Тезисы докл. II съезда керам. общества СССР, март 1991. - М.: ЦНИИТЭИлегпром, 1991, с.96-97.
22. Лотов В.А., Белихмаер Я.А., Игнатов В.П., Пасечников Ю.В. Использование метода АВГ для изучения продуктов гидратации вяжущих материалов. // Труды 8 Всесоюзного совещания по химии и технологии цемента. Р.2. - М.: НИИЦемент, 1991, с.189-190.
23. Лотов В.А., Пасечников Ю.В. Белый цемент на основе кальцит-волластонитовых пород. // Труды 8 Всесоюзного совещания по химии и технологии цемента. Р.4. - М.: НИИЦемент, 1991, с.155-158.
24. Лотов В.А., Алексеев Ю.И. Параметр для оценки спекания керамических материалов. // Стекло и керамика. - 1995. - №1-2- с.27-30.
25. Лотов В.А., Добролюбов А.Т. Кинетика спекания корундовой керамики с микродобавками. // Стекло и керамика. - 1997. - №11. - с.10-12.
26. Лотов В.А. Влияние влагопроводных свойств керамических масс на процесс пластического формования. // Стекло и керамика. - 1998. - №4. - с.23-26.
27. Лотов В.А. Контроль процесса формирования структур в технологии керамических и силикатных материалов. // Стекло и керамика. - 1999. - №5. - с.21-25.
28. Лотов В.А. Кинетика спекания высокоглиноземистой керамики с комплексной добавкой. // Стекло и керамика. - 1999. - №4. - с.9-12.
29. А.с. №432908, МКИ В01D 1/00, H05B 1/00. Аппарат для концентрирования суспензий и растворов. /Пищулин В.П., Косинцев В.И., Лотов В.А. Оpubл. Б.И. №23, 1974.
30. А.с. №859408, МКИ C09K 3/14. Стеклосвязка для корундового абразивного материала. /Усов П.Г., Цимбалюк Е.П., Лотов В.А., Верещагин В.И. Оpubл. Б.И. №32, 1981.

31. Лотов В.А. Устройство для измерения вязкости. А.с. №667866. Оpubл. в Б.И. №22, 1979.
32. Лотов В.А., Игнатов В.П., Токарев В.Н. Шнековый пресс. А.С. №1574457. Оpubл. в Б.И. №24, 1990.
33. Патент 2132817 РФ, МКИ 6 C01B 33/32. Способ получения жидкого стекла гидротермальным методом. / Лотов В.А., Косинцев В.И., Верещагин В.И., Пасечников Ю.В. Оpubл. Б.И., № 19, 1999.
34. Патент 2133218 РФ, МКИ 6 C01B 33/12. Способ получения высокодисперсных порошков. / Лотов В.А., Косинцев В.И., Верещагин В.И., Пасечников Ю.В. Оpubл. Б.И., № 20, 1999.
35. Патент 2173674 РФ, МКИ C04B 28/24. Состав и способ получения вспученного силикатного материала. / Лотов В.А., Верещагин В.И., Стальмаков Ю.А. Оpubл. Б.И., № 26, 2001.
36. Лотов В.А., Пасечников Ю.В. Сравнительная оценка кремнеземсодержащего сырья при производстве жидкого стекла прямым способом. / Тезисы докл. на Всероссийской конференции “Актуальные проблемы строительного материаловедения”, Томск, 1998.
37. Лотов В.А., Пасечников Ю.В. Получение окрашенных гидросиликатных наполнителей. / Тезисы докл. на Всероссийской конференции “Актуальные проблемы строительного материаловедения”, Томск, 1998.
38. Лотов В.А. Количественная оценка и закономерности формирования структур в технологии материалов на основе дисперсных систем. // Материалы международной научно-технической конференции. Вестник УГТУ №1, Екатеринбург, 2000, с. 28-32.
39. Лотов В.А., Митина Н.А. Особенности технологических процессов производства газобетона. // Строительные материалы. - 2000. - №4. - с.21-22.
40. Лотов В.А. Взаимосвязь водно-физических, структурно-механических и теплофизических свойств влажных дисперсных материалов. // Стекло и керамика. – 2000. - №5. с.17-21.
41. Лотов В.А., Митина Н.А. Формирование оптимальной пористой структуры газобетона неавтоклавного твердения. // Химия и химическая технология. Изв. ВУЗов. – 2000. т.43. – вып.3.
42. Лотов В.А. Контроль процесса формирования структуры пористых материалов. // Строительные материалы. – 2000. - №9. – с.26-28.
43. Лотов В.А., Верещагин В.И., Гинько С.В., Шпелер А.К. Перспективы и возможности освоения производства пеностекла в Сибири. // Сибирь: экспорт-импорт инвест. - №7. – Новосибирск, 2001. – с.32-33.
44. Лотов В.А., Алексеев Ю.И. Некоторые закономерности спекания керамики. // Техника и технология силикатов. – 1997. - № 1-2. – с.41-43.