

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского»  
(ФГАОУ ВО «КФУ им. В. И. Вернадского»)

УДК 691.5:622.831:539.4

№ госрегистрации 115052150072

Инв. № \_\_\_\_\_

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной деятельности  
ФГАОУ ВО «КФУ им. В.И. Вернадского»,  
доктор технических наук, профессор

С.И. Федоркин



2016 г.

О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

Теоретические и лабораторные исследования природы процесса искусственной карбонизации известковых вяжущих. Разработка методики определения характерных времен накопления повреждений в образцах в виде балок и исследование предельного состояния образцов прямоугольной формы при их нагружении одноосным сжатием.

Изучение кинетики и установление закономерностей процесса карбонизации извести, а также известково-карбонатных и известково-кремнеземных систем. Исследование предельного состояния образцов трапецевидной формы при их нагружении одноосным сжатием и экспериментальное определение характерных времен накопления повреждений вплоть до формирования макротрещины в образцах из искусственных строительных материалов в виде балок

по теме:

СТРОИТЕЛЬНЫЕ БИОПОЗИТИВНЫЕ КОМПОЗИТЫ КАРБОНИЗАЦИОННОГО  
ТИПА ТВЕРДЕНИЯ НА ОСНОВЕ ИЗВЕСТИ С ПОВЫШЕННЫМИ  
ДЕФОРМАТИВНЫМИ И МЕХАНИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ  
(заключительный)

2015/701-12

Директор Академии строительства  
и архитектуры (структурное подразделение)  
ФГАОУ ВО «КФУ им. В.И. Вернадского»

 30.12.16 С.И. Федоркин  
подпись, дата

Руководитель темы

 30.12.16 Н.В. Любомирский  
подпись, дата

Симферополь 2016

## Список исполнителей

Руководитель темы,  
д-р техн. наук

  
подпись, дата

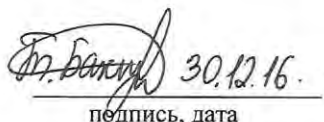
Н.В. Любомирский (введение,  
раздел 1-5, заключение)

Исполнители темы:  
научный сотрудник

  
подпись, дата

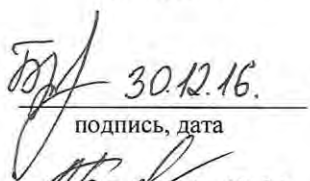
А.М. Акимов (раздел 2-4)

ст. научн. сотр.,  
канд. техн. наук

  
подпись, дата

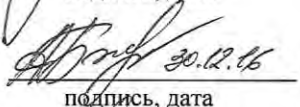
Т.А. Бахтина (раздел 1-5)

ст. научн. сотр.,  
канд. техн. наук

  
подпись, дата

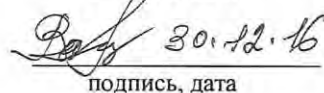
А.С. Бахтин (раздел 1-5)

инженер II категории

  
подпись, дата

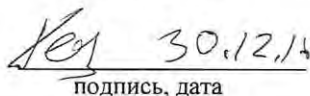
А.К. Брызгалов (раздел 5)

научный сотрудник

  
подпись, дата

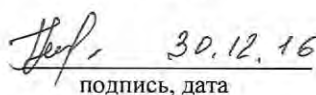
В.В. Варивода (раздел 2-4)

научный сотрудник

  
подпись, дата

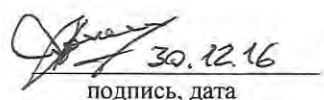
В.А. Гендин (раздел 2-5)

инженер 1 кат.

  
подпись, дата

Г.Н. Дильдина (раздел 2-4)

вед. научн. сотр.,  
д-р техн. наук

  
подпись, дата

В.В. Дядичев (раздел 3, 4)

ст. науч. сотр.,  
канд. техн. наук

  
подпись, дата

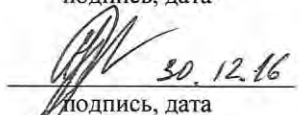
И.И. Елькина (раздел 2-4)

научный сотрудник

  
подпись, дата

С.И. Коваленко (раздел 2-4)

научный сотрудник

  
подпись, дата

Э.А. Когай (раздел 2-4)

вед. научн. сотр.,  
канд. физ.-мат. наук

  
подпись, дата

Ю.А. Костандов (раздел 1, 2, 5)

научный сотрудник

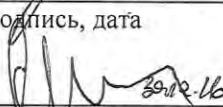
  
подпись, дата

Л.Я. Локшина (раздел 5)

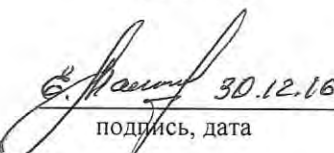
ст. науч. сотр.,  
канд. техн. наук

 30.12.16 М.А. Лукьянченко (раздел 2-4)  
подпись, дата

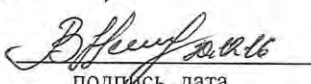
инженер 1 кат.

 30.12.16 О.В. Лукьянченко (раздел 3, 4)  
подпись, дата

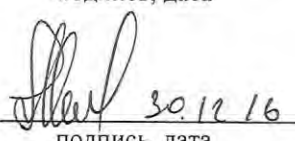
ст. науч. сотр.,  
канд. техн. наук

 30.12.16 Е.С Макарова (раздел 2-4)  
подпись, дата

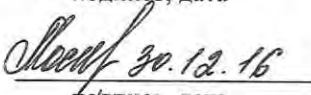
мл. научн. сотр.

 30.12.16 В.С. Медведев (раздел 5)  
подпись, дата

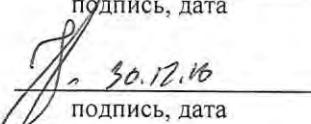
ст. научн. сотр.,  
канд. экон. наук

 30.12.16 С.Г. Менюк (раздел 3, 4)  
подпись, дата

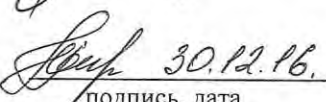
вед. аналитик

 30.12.16 Т.Н. Мосейчук (раздел 5)  
подпись, дата

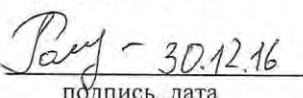
научный сотрудник

 30.12.16 В.В. Николаенко (раздел 3, 4)  
подпись, дата

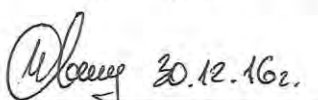
научный сотрудник

 30.12.16 Е.Ю. Николаенко (раздел 3, 4)  
подпись, дата

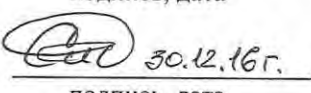
мл. научн. сотр.

 30.12.16 О.А. Романченко (раздел 3, 4)  
подпись, дата

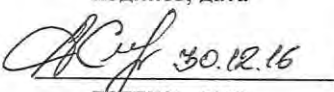
ст. науч. сотр.,  
канд. техн. наук

 30.12.16г. И.С. Свищ (раздел 2-4)  
подпись, дата

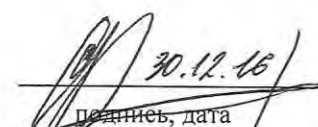
мл. научн. сотр.

 30.12.16г. В.А. Сибирцев (раздел 3)  
подпись, дата

мл. научн. сотр.

 30.12.16 А.А. Снатович (раздел 3)  
подпись, дата

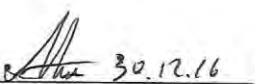
гл. научн. сотр.,  
д-р техн. наук

 30.12.16 С.И. Федоркин (введение, раздел 1-4, заключение)  
подпись, дата

ст. научн. сотр.,  
канд. хим. наук

 30.12.16г. А.Ю. Фисенко (раздел 3)  
подпись, дата

Нормоконтролер

 30.12.16 А.А. Бобров  
подпись, дата



## Реферат

Отчет 253 с., 5 ч., 72 рис., 12 табл., 248 источников, 0 прил.

ИЗВЕСТЬ, УГЛЕКИСЛЫЙ ГАЗ, ИСКУССТВЕННАЯ КАРБОНИЗАЦИЯ, КАРБОНАТ КАЛЬЦИЯ, КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ, МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ, КИНЕТИКА, ГАЗОБЕТОН, СЖАТИЕ, ПРОЧНОСТЬ, РАЗРУШЕНИЕ, ИЗГИБ БАЛКИ, НАКОПЛЕНИЕ ПОВРЕЖДЕНИЙ.

Объект исследования – системы и образцы на основе извести карбонизационного твердения.

Цель работы – развитие теоретических и практических основ получения биопозитивных принудительно карбонизированных материалов и изделий на их основе с повышенными механическими и деформативными характеристиками путем:

- экспериментально-теоретического обоснования основных закономерностей искусственной карбонизации композиций на основе извести;
- установления закономерностей деформирования и разрушения строительных материалов, в том числе и на основе известковых композиций карбонизационного твердения, с учетом внутреннего и внешнего трения;
- развития математической модели разрушения хрупких и квазихрупких тел при их сжатии, учитывающей внутреннее и внешнее трение.

Методы исследования – экспериментальные и теоретические.

В результате исследований получили дальнейшее развитие теоретические представления о механизме процессов образования и кристаллизации карбоната кальция при искусственной карбонизации систем на основе извести; установлены закономерности превращения гидроксида в карбонат кальция. Исследовано влияние известняковых наполнителей на структурообразование и свойства карбонизируемых известково-известняковых композиций с учетом их генезиса.

Исследована возможность получения газобетона карбонизационного твердения и его физико-механические свойства.

Получены экспериментальные зависимости прогиба образцов при их трехточечном изгибе от времени при различных величинах прикладываемой нагрузки, по которым определены значения характерных времен накопления в образцах повреждений.

Получена система уравнений, определяющих контактную задачу с учетом распределения напряжений на контактных поверхностях для образцов из хрупкого материала трапецевидной формы при одноосном сжатии и уравнения состояния материала на траекториях максимальных эффективных касательных напряжений (ТМЭКН).

Проведено численное решение полученной системы уравнений, что позволяет определить форму откалывающихся фрагментов трапецевидных образцов.

## СОДЕРЖАНИЕ

|                                                                                                                                                                                                                  |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| ВВЕДЕНИЕ .....                                                                                                                                                                                                   | стр.<br>9 |
| 1 Современное состояние вопроса получения биопозитивных строительных материалов и изделий на основе извести карбонизационного типа твердения с повышенными деформативными и механическими характеристиками ..... | 14        |
| 1.1 Перспективные направления получения материалов на основе извести карбонизационного типа твердения .....                                                                                                      | 14        |
| 1.1.1 Физико-химические принципы формирования свойств материалов на основе известковых вяжущих карбонизационного твердения .....                                                                                 | 23        |
| 1.1.2 Процессы кристаллизации и формирования кристаллической структуры .....                                                                                                                                     | 31        |
| 1.1.3 Формирование структуры и свойств с учетом кинетики структурообразования .....                                                                                                                              | 40        |
| 1.1.4 Научно-исследовательские разработки в области технологии неавтоклавных ячеистых бетонов с повышенными деформативными и механическими характеристиками .....                                                | 47        |
| 1.2 Разработка модели разрушения строительных материалов на основе извести карбонизационного твердения.....                                                                                                      | 52        |
| 2 Материалы и методики исследований .....                                                                                                                                                                        | 56        |
| 2.1 Материалы, применяемые в исследовании .....                                                                                                                                                                  | 56        |
| 2.1.2 Известь .....                                                                                                                                                                                              | 56        |
| 2.1.2 Карбонатные (известняковые) попутные продукты .....                                                                                                                                                        | 56        |
| 2.1.3 Углекислый газ .....                                                                                                                                                                                       | 58        |
| 2.2 Методы исследований .....                                                                                                                                                                                    | 59        |
| 2.2.1 Получение опытных образцов и методы исследования процессов карбонизации известковых систем .....                                                                                                           | 59        |
| 2.2.1.1 Методика исследования кинетики карбонизации извести .....                                                                                                                                                | 59        |
| 2.2.1.2 Получение опытных образцов на основе извести .....                                                                                                                                                       | 67        |
| 2.2.2 Методы исследования структуры и свойств                                                                                                                                                                    |           |

|                                                                                                                                                                                              |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| опытных образцов .....                                                                                                                                                                       | 72  |
| 2.2.3 Методика определения характерных времен накопления<br>повреждений в образцах в виде балок .....                                                                                        | 74  |
| 3 Теоретические и лабораторные исследования природы процесса<br>искусственной карбонизации известковых вяжущих.....                                                                          | 79  |
| 3.1 Физико-химические особенности образования карбоната кальция при<br>искусственной карбонизации известьсодержащих систем .....                                                             | 79  |
| 3.2 Кристаллизация карбоната кальция при искусственной карбонизации<br>известкового теста .....                                                                                              | 86  |
| 3.3 Термодинамическое обоснование процесса принудительной<br>карбонизации извести .....                                                                                                      | 93  |
| 3.4 Математическое моделирование процесса карбонизации извести .....                                                                                                                         | 102 |
| 3.5 Кинетика карбонизации извести в среде повышенных концентраций<br>углекислого газа .....                                                                                                  | 123 |
| 3.5.1 Влияние давления углекислого газа на кинетику принудительной<br>карбонизации известкового камня полусухого прессования .....                                                           | 123 |
| 3.5.2 Влияние температуры на скорость принудительной карбонизации<br>известкового камня полусухого прессования .....                                                                         | 131 |
| 3.5.3 Итоги исследования кинетики карбонизации извести .....                                                                                                                                 | 139 |
| 3.6 Исследование структуры искусственного каменного материала,<br>получаемого при карбонизационном твердении известкового<br>вяжущего .....                                                  | 142 |
| 3.7 Структурообразование искусственно карбонизируемых известково-<br>известняковых композиций с учетом генезиса известнякового<br>наполнителя .....                                          | 155 |
| 4 Формирование ячеистой структуры и физико-механические<br>характеристики газобетона карбонизационного твердения на основе<br>известьсодержащего вяжущего и известнякового заполнителя ..... | 164 |
| 4.1 Влияние известнякового заполнителя на формирование ячеистой<br>макроструктуры газобетонной смеси на основе известьсодержащего                                                            |     |

|                                                                                                                                                                                        |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| вяжущего и известнякового заполнителя .....                                                                                                                                            | 164 |
| 4.2 Влияние карбонизационного твердения на формирование прочности на сжатие газобетона на основе известково-цементного вяжущего и известнякового заполнителя .....                     | 169 |
| 5 Исследование предельных состояний образцов и характерных времен накопления повреждений в образцах искусственных строительных материалов трапецевидной формы и в виде балок.....      | 176 |
| 5.1 Исследование предельного состояния образцов прямоугольной формы при их нагружении одноосным сжатием .....                                                                          | 176 |
| 5.1.1 Параметры предельного состояния образца из хрупкого материала при одноосном сжатии жесткими штампами с учетом внутреннего и контактного трения .....                             | 176 |
| 5.1.2 Влияние контактного трения на положение границы зон полного контакта и проскальзывания при сжатии образцов .....                                                                 | 187 |
| 5.2 Исследование предельного состояния образцов трапецевидной формы при их нагружении одноосным сжатием .....                                                                          | 193 |
| 5.3 Экспериментальное определение характерных времен накопления повреждений вплоть до формирования макротрещины в образцах из искусственных строительных материалов в виде балок ..... | 217 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....                                                                                                                                                                       | 223 |
| СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....                                                                                                                                                 | 228 |

## ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

НИР – научно-исследовательская работа.

ТЭЦ – тепловые электрические станции.

ЦНИИПС – центральный научно-исследовательский институт проблем строительства.

НДС – напряженно-деформированное состояние.

ТМЭКН – траектория максимальных эффективных касательных напряжений.

ПЦМ – песчано-цементный материал.

тв. – твердость.

% мас. – проценты по массе.



## ВВЕДЕНИЕ

На современном этапе общественного развития большое значение приобретает политика сбережения природных ресурсов и снижения уровня загрязнения атмосферы Земли углекислым газом, достигшего на сегодняшний день угрожающих масштабов из-за резкого увеличения количества отходов от производственной деятельности человека. Вместе с тем, неизбежный после экономического кризиса подъем строительства потребует от производителей строительной продукции расширения номенклатуры качественных конкурентоспособных материалов и изделий.

Главным звеном технико-экономической политики сбережения ресурсов и насыщения рынка строительной продукцией может стать разработка и внедрение экономичных материалов и ресурсосберегающих технологий путем создания новых нетрадиционных направлений получения строительных композитов, способных твердеть и приобретать требуемые свойства, например, за счет поглощения углекислого газа. К таким материалам можно отнести строительные материалы и изделия на основе извести и вторичного карбонатного сырья. Известь, в сравнении с цементом, является экологически чистым и дешевым вяжущим, способным приобретать прочность и водостойкость за счет поглощения углекислого газа – карбонизироваться. Единство природного происхождения извести и карбонатного вторичного сырья обуславливает однородность структуры и высокую прочность композиций на их основе.

Решить проблему медленной карбонизации извести в обычных условиях, обусловленных низкой концентрацией  $\text{CO}_2$  в атмосфере, можно за счет искусственной карбонизацией углекислым газом, образующимся в процессе обжига извести. Принцип вторичного использования углекислого газа от обжига известняков позволит создать замкнутую ресурсосберегающую технологию производства карбонизированных изделий на основе извести, работающий в автономном режиме без дополнительных

энергетических и ресурсных затрат.

На сегодняшний день вопросы получения известково-известняковых материалов карбонизационного твердения с повышенными механическими и деформативными характеристиками, а также особенностей разрушения карбонизированных материалов в зависимости от внешних нагрузок не имеют научного обоснования, отсутствуют системные исследования формирования структуры и свойств искусственно карбонизированных материалов на основе извести и вторичного карбонатного сырья. Разработка технологии получения известково-известняковых материалов карбонизационного твердения обеспечит возможность направленного регулирования основных физико-механических и эксплуатационных свойств биопозитивных строительных изделий с повышенными механическими и деформативными характеристиками, значительного сокращения сырьевых и энергетических затрат, уменьшения загрязнения атмосферы выбросами  $\text{CO}_2$ , что отвечает современным тенденциям устойчивого развития.

Одна из основных идей НИР заключается в исследовании влияния состава и технологических параметров получения искусственных строительных материалов на их деформативные и прочностные свойства, формирование и развитие в образцах, изготовленных из указанных материалов, трещин под действием сжимающей нагрузки в зависимости от условий, которые задаются на контактных поверхностях, определении характерных времен накопления в них повреждений вплоть до критического события (формирование макротрещины) в зависимости от величины прилагаемой нагрузки.

Предел прочности строительных материалов и горных пород при одноосном сжатии является одним из основных параметров оценки напряжённо-деформированного состояния (НДС) строительных конструкций и горных массивов и их разрушения.

Цель проекта: разработка биопозитивных композиционных строительных материалов карбонизационного типа твердения на основе

известии и различных отходов камнедобычи, которые имеют повышенные деформативные и механические характеристики, и развитие научных основ формирования структуры и регуляции свойств этих материалов путем:

- экспериментально-теоретического обоснования основных закономерностей искусственной карбонизации композиций на основе известии;

- установления закономерностей деформирования и разрушения строительных материалов, в том числе и на основе известковых композиций карбонизационного твердения, с учетом внутреннего и внешнего трения;

- развития разработанной авторами настоящего проекта математической модели разрушения хрупких и квазихрупких тел при их сжатии, учитывающей внутреннее и внешнее трение, что позволит направлено влиять на структуру, физико-химические, механические и деформативные свойства и технологию получения строительных материалов, а также более достоверно проводить расчет параметров изделий и конструкций из них, их предельного состояния и формирования и развития в них трещин.

Целью этапов исследования является развитие теоретических и практических основ получения биопозитивных принудительно карбонизированных материалов и изделий на их основе с повышенными механическими и деформативными характеристиками путем:

- установления природы искусственной карбонизации систем на основе известии;

- исследования кинетики и установление закономерностей процесса карбонизации известии, известково-карбонатных и известково-кремнеземных систем;

- разработки методики определения характерных времен накопления повреждений в образцах в виде балок и исследование предельного состояния образцов прямоугольной формы при их нагружении одноосным сжатием;

- исследования предельного состояния образцов трапецевидной формы при их нагружении одноосным сжатием и экспериментальное определение

характерных времен накопления повреждений вплоть до формирования макротрещины в образцах из искусственных строительных материалов в виде балок.

Для достижения поставленной цели поставлены и решены задачи:

- провести теоретические исследования карбонизационного твердения известкового вяжущего и разработать теоретические положения физико-химических и термодинамических особенностей природы протекания процессов карбонизации гидроксида кальция;
- установить механизм кристаллизации новообразованного карбоната кальция в результате принудительной карбонизации гидрата кальция;
- построить математическую модель карбонизации извести, которая позволит детально исследовать процесс карбонизации в зависимости от технологических факторов;
- провести лабораторные исследования влияния известнякового заполнителя на формирование ячеистой макроструктуры газобетонной смеси на основе извести известнякового заполнителя;
- установить влияние карбонизационного твердения на формирование прочности на сжатие газобетона на основе известково-цементного вяжущего и известнякового заполнителя;
- изучить кинетику карбонизации извести, на ее основе установить закономерности процесса и разработать механизм карбонизации известковых материалов полусухого прессования;
- разработать методики изготовления образцов из искусственных строительных материалов в виде балок;
- разработать методики экспериментального определения характерных времен накопления повреждений в них при трехточечном изгибе в зависимости от величины прилагаемой нагрузки;
- изготовить образцы в виде балок из искусственного материала на основе извести карбонизационного отвердевания;

- получить экспериментальные зависимости прогиба образцов при их трехточечном изгибе от времени при различных величинах прикладываемой нагрузки;

- получить система уравнений, определяющих контактную задачу с учетом распределения напряжений на контактных поверхностях для образцов из хрупкого материала трапецевидной формы при одноосном сжатии;

- провести численное решение полученной системы уравнений.

1 Современное состояние вопроса получения биопозитивных строительных материалов и изделий на основе извести карбонизационного типа твердения с повышенными деформативными и механическими характеристиками

1.1 Перспективные направления получения материалов на основе извести карбонизационного типа твердения

Охрана окружающей природной среды и рациональное использование естественных ресурсов – одна из актуальных глобальных проблем современности. Наиболее важной экологической проблемой является поиск средств, направленных на снижение парникового эффекта Земли, возникновение которого связано с увеличением выбросов углекислого газа в атмосферу от сжигания топлива в электростанциях, резкого увеличения количества отходов от производственной деятельности человека, увеличения автомобильного транспорта и т.д. [1].

Многолетние наблюдения показывают, что в результате хозяйственной деятельности изменяется газовый состав и запыленность нижних слоев атмосферы. При разработке полезных ископаемых, при производстве цемента, при сжигании топлива и выбросе отходов промышленных производств в атмосферу попадает большое количество взвешенных частиц разнообразных газов. Определения состава воздуха показывают, что сейчас в атмосфере Земли углекислого газа стало на 25 % больше, чем 200 лет назад. Каждый год человечество выбрасывает в атмосферу 7 млрд. т углекислого газа. Одновременно с этим на Земле вырубаются леса – один из самых главных потребителей углекислого газа. В результате этого круговорот углекислого газа на Земле нарушается и содержание парникового газа в атмосфере постоянно увеличивается.

В настоящее время обсуждаются различные меры, которые могли бы воспрепятствовать нарастающему «антропогенному перегреву» Земли.



Огромные масштабы антропогенной редукции биосферы уже сейчас дают основание считать, что решение проблемы повышения концентрации  $\text{CO}_2$  в атмосфере должно осуществляться путем «лечения» самой атмосферы. Поэтому уже сейчас возникает необходимость разработки теоретических подходов и экологических программ, обеспечивающих снижение выбросов парниковых газов в атмосферу. Мировая практика наработала возможные пути решения этой проблемы, часть из которых внедряется, а некоторые остаются не реализованными из-за отсутствия соответствующих технологий.

Наиболее эффективными, а значит актуальными методами снижения концентрации диоксида углерода в атмосфере Земли является поиск технологий для «беструбных» промышленных предприятий, работающих по замкнутой технологической схеме – с использованием всех отходов производства, а также широкое внедрение энергосберегающих технологий получения тепла и энергии путем поиска и разработки комплексных установок, подобранных по потенциалу топливно-энергетических ресурсов и используемых таким образом, чтобы исходная теплота технологических процессов по своему потенциалу была достаточной для проведения последующих процессов. С этим направлением непосредственно связано использование вторичных энергетических и сырьевых ресурсов.

Таким образом, основополагающей концепцией развития современного материаловедения и технологии является ресурсосбережение. Решение проблемы ресурсосбережения может быть связано как с усовершенствованием и оптимизацией существующих технологий и процессов структурообразования материалов, так и с разработкой новых нетрадиционных направлений получения искусственных строительных материалов.

На современном этапе развития экономики перед технологами и производителями ставятся задачи внедрения новых строительных материалов, вызывающих интерес у потребителей как с экономической, так и с экологической сторон. Решение данных вопросов основывается на

разработке и внедрении ресурсосберегающих технологий, которые обеспечивают заданные эксплуатационные свойства материалов высокой надежности и долговечности. Разработка и внедрение ресурсосберегающих технологий предполагает в качестве одного из эффективных технологических приемов использование резервов структуры вторичных минеральных веществ.

В этой связи, материалом, в котором заложены потенциальные возможности ресурсосбережения как энергетических, так и сырьевых запасов, является воздушная известь. Несмотря на то, что воздушная известь, являясь одним из древнейших строительных материалов, и неизменно на протяжении тысячелетий находит себе применение, человечество и сейчас еще не использует в полной мере заложенные в ней возможности. Само название «воздушная известь» указывает на ограничение сферы ее применения. А между тем, в природе известь под воздействием углекислого газа, который находится в воздухе, в течение длительного времени превращается в прочный и водостойкий камень, свойства которого превышают свойства искусственных каменных строительных стеновых материалов.

Сырьем для производства извести, как правило, служит карбонатный щебень. Мощности по производству известняков расположены практически в каждой области Украины, а строительная промышленность является одним из основных их потребителей. Вместе с тем, в отвалах предприятий, разрабатывающих месторождения известняков, накопилось более 3,5 млн. т только по южным регионам страны. В наличии имеются также ряд неразрабатываемых месторождений для целей изготовления блочного камня из-за большой трещиноватости горной породы. Только в Крыму по официальным данным ежегодно образуется более 150 тыс. т известняковых отходов. Примерно половина отходов дробления известняков и их распиловки накапливаются в отвалах, при этом нет четко направленного и эффективного использования их в строительстве, главным образом, из-за

нестабильности их свойств. Утилизация данного побочного сырья в производство извести могла бы существенно решить экологическую и ресурсную ситуацию в Республике Крым.

Перспективным направлением, которое позволяет регулировать ресурсосбережение, является сокращение энергетических затрат как на стадии изготовления, так и на стадии эксплуатации конструкций и сооружений. В этих условиях изготовления материалов на основе извести, твердение которых происходит без дополнительных тепловых и энергетических затрат (обжиг, тепло-влажностная, автоклавная обработка и т.п.) является актуальной задачей.

Не маловажным фактом является архитектурно-декоративная выразительность фасадов зданий. Облицовочные изделия при необходимости могут выполнять также функции теплоизоляционных и несущих конструкций [2]. Использование лицевого изделия дает возможность значительно снизить стоимость и трудоемкость отделки фасадов за счет незначительных эксплуатационных расходов на ремонт оштукатуривания стен и их периодическую окраску.

К подобным стеновым материалам можно отнести строительные материалы и изделия на основе извести и вторичного карбонатного сырья. Известь, в сравнении с цементом, является более экологически чистым и дешевым вяжущим, способным приобретать прочность и водостойкость за счет поглощения углекислого газа – карбонизироваться. Природная белизна извести позволяет получать облицовочные и отделочные изделия, отличающиеся от цементных и силикатных изделий высокой эстетической выразительностью. Единство природного происхождения извести и карбонатного вторичного сырья обуславливает однородность структуры и высокую прочность композиций на их основе.

Теплоэффективные материалы признаны строителями в большинстве стран Европы. Главные их преимущества – широкий диапазон технических показателей и теплоизоляционных свойств, вследствие чего такой бетон

может быть использован в строительстве в качестве конструкционно-теплоизоляционного и теплоизоляционного материалов [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15].

Технологическое переоснащение существующих предприятий предполагает немалые выгоды. Одно лишь повышение точности изготовления геометрических размеров стеновых блоков до 1,5 мм даст возможность заменить обыкновенный цементно-песчаный раствор клеевым и выполнять кладку стен с толщиной шва от 2 до 3 мм, что повысит термическое сопротивление стен на 20 %, а также обеспечит физическую и механическую однородность кладки.

Таким образом, перспективным является модернизация производства и выпуск облицовочных изделий на основе принудительно-карбонизированной извести с повышенными механическими и деформативными характеристиками, сочетающими как конструктивные, так и теплофизические свойства, которые при этом отличаются высокой декоративной выразительностью.

Согласно систематизации вяжущих веществ, предложенной М.М. Сычевым [16, 17], известь относится к группе вяжущих, твердеющих на основе физических явлений, кристаллизация которых происходит вследствие испарения воды затворения. Причем известковое вяжущее твердеет по смешанному типу. Так, при твердении гашеной извести коагуляционное твердение перемежается с кристаллизацией  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  вследствие испарения воды затворения. Позже в процессе твердения принимает участие и карбонизация – превращение  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в  $\text{CaCO}_3$ .

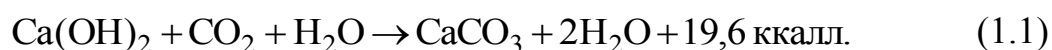
Следуя закономерностям твердения мономинеральных вяжущих систем [90], к которым относится известь, продукт взаимодействия  $\text{CaO}$  с водой, – высокодисперсная и высококонцентрированная суспензия, – должен превращаться в камень за счет кристаллизации растворенной  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , сращивающей отдельные кристаллики  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в монолит, что практически не обеспечивается из-за «саморазрушающегося» характера гидратации  $\text{CaO}$  и

кристаллизации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  [45]. Эффективным путем преодоления деструктивных процессов, предопределяющих низкую прочность известкового камня, может быть использование контактного механизма формирования структуры искусственного камня из кристаллогидратов  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  [20].

В связи с вышеизложенным, проблема получения дешевого искусственного камня на основе извести карбонизационного твердения может быть решена комплексно путем:

- максимального использования вторичного сырья и вторичного топлива с целью снижения себестоимости извести;
- применения соответствующих печных агрегатов, позволяющих обжигать мелкодисперсные фракции побочных известняковых продуктов камнедобычи;
- формирования искусственного камня из кристаллов гидроксида кальция;
- использования в качестве компонента искусственного конгломерата на основе извести углекислый газ, который выделяется при обжиге карбонатного сырья.

Все вышеперечисленные направления имеют определенное практическое значение и представляют перспективный проблемный научный интерес. Особый научный интерес представляет заключительный этап получения искусственного камня на основе извести – способы формирования камня из кристаллогидратов  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и его дальнейшая искусственная карбонизация. Карбонизация гашеной извести описывается следующим общим химическим уравнением:



Это гетерогенная реакция, в которой твердая, жидкая и газообразная составляющие участвуют вместе. Следуя ионной природе процесса, главная реакция образования твердого осадка  $\text{CaCO}_3$  будет происходить в жидкой

составляющей системы. Газ  $\text{CO}_2$  прежде чем включиться в сложный механизм реакции карбонизации должен пройти через предварительный процесс растворения. Одновременно твердый гидрат до момента, когда произойдет ионная реакция, также должен перейти в жидкую фазу путем растворения в ней.

В естественных воздушных условиях процесс карбонизации известковых растворов протекает весьма медленно и исчисляется десятилетиями. В результате получается довольно прочный и водостойкий каменный материал. Единственной причиной медленного протекания процесса насыщения известкового теста углеродом в атмосфере, является тот факт, что концентрация  $\text{CO}_2$  в воздухе низкая. Искусственное увеличение концентрации  $\text{CO}_2$  до оптимальной повысит темп карбонизации.

Вопросы химизма и технологии искусственной карбонизации известковых растворов были впервые поставлены академиком А.А. Байковым, предложившим еще в начале XX века способ производства невыветривающегося карбонизированного известково-песчаного кирпича из гидравлической извести. В середине XX столетия вопрос искусственной карбонизации извести и известковых растворов изучался в СССР в Академии коммунального хозяйства (1938 – 1948 гг.) и в НИИСтройнефти (1948 – 1950 гг.) [21]. Подобные работы проводились и в Израиле [22, 23]. Однако, отдельные положительные результаты, полученные в лабораториях и даже в опытных производственных условиях, не привели к массовому производству известковых искусственно карбонизационных изделий. Более того, вопросы карбонизации извести и получения на ее основе высококачественных строительных материалов и изделий последние пять десятилетий практически не поднимались.

Несмотря на теоретическую очевидность процесса карбонизации извести с позиции уравнения химической реакции на практике приходится сталкиваться с множеством факторов, влияющих на протекание процесса и, без управления которыми невозможно добиться положительного конечного

результата – получения вторичного карбоната кальция. Поскольку процесс карбонизации извести идет за счет реакции между двумя компонентами, газообразным и твердым, то, согласно теории «двойной пленки», предложенной Lenis и Whinton [23], следует, что реакция образования осадка может происходить только в ограниченных пределах на внешней поверхности известкового теста. Таким образом, имея небольшую величину поверхности реакции по сравнению с большим количеством известкового теста, можно заключить, что практически не будет карбонизации всей массы.

Согласно исследованиям [22, 23], процесс получения искусственного камня  $\text{CaCO}_3$  путем карбонизации извести во многом зависит от влажностного состояния известкового теста, концентрации  $\text{CO}_2$  и температуры протекания процесса, оптимизировать которые довольно сложно из-за не изученности процесса. Нет данных в научной литературе и по структурообразованию известкового теста при его карбонизации. Очевидно, в виду того, что процесс карбонизации затрагивает поверхностный слой материала, то структура карбонизированного камня на поверхности будет состоять из кристаллов вторичного  $\text{CaCO}_3$ , а его внутренняя структура будет похожа на ту, что присуща гидрату. Следовательно, исследования должны быть направлены на поиск добавок-катализаторов, «вмешивающихся» в кинетику процесса карбонизации путем создания «активных» центров карбонизации внутри материала и способствующих вовлечению  $\text{CO}_2$  внутрь известкового теста. Известно [12, 13], например, что древнерусские мастера и зодчие практиковали введение коровьего молока, ячменной мякины, бычьей крови, льняного семени, отвара древесной коры и некоторых подобных веществ для улучшения свойств извести и строительных растворов, изготовленных на её основе, в частности для ускорения процесса карбонизации извести. Процесс гидратации и кристаллизации известковых систем зачастую носит «взрывной» характер [24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31], причина которого заключается в исключительно высоком термодинамическом неравновесном состоянии

обжига карбоната кальция. Такой аномальный характер структурообразования извести может влиять на процесс образования структуры искусственно карбонизируемого камня на основе извести.

Обзор и анализ литературных источников показал, что известковое вяжущее имеет нереализованные потенциальные резервы за счет создания необходимых условий для карбонизационного твердения извести и перевода ее в первоначальное состояние – карбонат кальция.

Системных исследований искусственной карбонизации извести практически не проводилось, а те редкие исследования, которые проводились, касались в основном определения и обоснования технических и технологических условий получения искусственного карбонатного камня и возможности изготовления на его основе строительных изделий.

По вопросам научного обоснования условий карбонизации извести, раскрытия механизма карбонизационного твердения гидроксида кальция в зависимости от различных условий обработки его углекислым газом специальных исследований не проводилось. Однако, как показано в настоящем разделе, неоднократно делались попытки использовать карбонатный принцип твердения материалов на основе извести для удешевления производства строительных материалов. Для реализации этой цели нужны специальные условия, которые обеспечат достаточную скорость процесса карбонизационного твердения и высокую степень карбонизации известкового вяжущего.

Одна из основных идей НИР заключается в исследовании влияния состава и технологических параметров получения искусственных строительных материалов на их деформативные и прочностные свойства, формирование и развитие в образцах, изготовленных из указанных материалов, трещин под действием сжимающей нагрузки в зависимости от условий, которые задаются на контактных поверхностях, определении характерных времен накопления в них повреждений вплоть до критического



события (формирование макротрещины) в зависимости от величины прилагаемой нагрузки.

Решение многих задач строительной механики, механики деформируемого твердого тела и механики разрушения требует определения параметров предельного состояния строительных конструкций и объектов, ослабленных трещинами, и выявления наиболее опасных трещин в зависимости от их конкретного напряженно-деформированного состояния, на формирование которого существенно влияет внешнее (контактное) трение.. Однако до сих пор нет ясного представления о влиянии внешнего и внутреннего трения (определяемых согласно законам Кулона) на разрушение хрупких и квазихрупких материалов, которыми являются многие строительные материалы и горные породы. В связи с этим установление влияния внутреннего и внешнего трения, а также задаваемых условий на контактных поверхностях на деформирование и разрушение хрупких и квазихрупких тел, что необходимо для определения величин их предельной прочности и развития адекватной математической модели разрушения хрупких тел при их сжатии, является актуальной задачей.

Это позволит развить и уточнить разработанную ранее соавторами проекта математическую модель разрушения хрупких тел при их сжатии, которая учитывает внутреннее и внешнее трение, что, в свою очередь, даст возможность проводить более достоверный расчет параметров предельного состояния строительных конструкций и объектов, изделий из искусственных строительных материалов и формирования и развития в них трещин.

#### 1.1.1 Физико-химические принципы формирования свойств материалов на основе известковых вяжущих карбонизационного твердения

Для производства материалов и изделий на основе извести необходимо управлять процессами структурообразования и получения искусственного каменного материала с прогнозируемыми свойствами. Изучением и

решением вопросов по применению извести в производстве строительных материалов и изделий занимались: Боженков П.И., Волженский А.В., Осин Б.В., Байков А.А., Пащенко А.А., Бойнтон Р.С., Будников П.П., Шпынова Л.Г., Зальманов Н., Каминская А.Ю., Хинт И.А., Григорьев П.Н., Мухина Т.Г., Рогальский Б.И., Розенфельд Л.М., Бабушкин В.И., Мчедлов-Петросян О.П., Чернышев Е.М. [22, 23, 24, 32, 33, 34, 25, 26, 30, 31, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46].

Основные виды искусственных стеновых изделий на основе извести получают за счет нескольких типов ее твердения:

- силикатное твердение, осуществляемое в результате взаимодействия извести с кремнеземистым сырьем. Цементирующим веществом являются образующиеся в результате искусственного синтеза гидросиликаты кальция. Такой тип твердения обеспечивается при помощи избыточного давления и повышенной температуры, что влечет за собой наличие сложного автоклавного оборудования;

- гидратационное твердение, которое происходит при взаимодействии негашеной молотой извести с водой. Гидратационное твердение извести может быть усилено в результате разделения процессов гидратации, кристаллизации и технологических приемов, обеспечивающих оптимальные начальные условия формирования макроструктуры изделий;

- карбонизационное твердение, осуществляемое в результате взаимодействия извести с углекислым газом и сопровождается образованием кристаллического карбоната кальция. Для интенсификации карбонизационного твердения необходима обработка изделий углекислым газом, который является одним из компонентов отходящих газов известково-обжигательных печей, котельных и др. теплоагрегатов.

Байков А.А. [34], отмечая роль извести, предполагал, что процесс твердения извести идет через ее взаимодействие с водой (гашение) с образованием гидроксида кальция. Затем, полученный гидрат окиси кальция начинает растворяться в воде, насыщая ионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{OH}^-$ . Этот процесс

гидратации известны в условиях полного насыщения раствора ионами, приведет к образованию в системе геля, который в дальнейшем, пройдя стадию перекристаллизации, образует кристаллизационную структуру.

Значительный вклад в развитие основ твердения силикатных вяжущих внесли фундаментальные труды Ребиндера П.А. и его учеников. С конца 30-х годов в трудах Ребиндера П.А. и его школы получила развитие новая область химии – физико-химическая механика дисперсных систем, объектом исследования которой явились процессы и явления в полидисперсных системах на различных стадиях структурообразования: на стадии коагуляционных структур, коагуляционно-кристаллизованных и кристаллизационных. Схватывание и твердение вяжущих рассматривается как развивающийся во времени процесс образования коагуляционных тиксотропных структур и развитие на их основе через промежуточные коагуляционно-кристаллизованные структуры кристаллической структуры дисперсных систем. А свойства различных материалов являются проявлением особенностей строения образуемых этими системами структур.

В рамках физико-химической механики авторы показали, что гидроксид кальция нужно рассматривать в общем ряду с другими типичными вяжущими веществами, кристаллизационное структурообразование которых происходит вследствие растворения исходного вяжущего и выкристаллизовывания гидроксида кальция из пересыщенного по отношению к нему раствора [47]. Затем гидроксид кальция при создании определенных условий (повышенных концентрациях  $\text{CO}_2$ ) образует  $\text{CaCO}_3$  [22]. Данное положение было подтверждено экспериментально-теоретическими разработками Осина Б.В. [28].

Как уже было отмечено, известь относится к группе вяжущих веществ, твердеющих на основе физических явлений, кристаллизация которых происходит вследствие испарения воды затворения и лишь позже в процессе твердения принимает участие и карбонизация [16]. Реакция насыщения углекислотой известковых растворов – довольно сложный механизм,

состоящий из диффузии углекислого газа через пористую структуру и его растворение в воде капиллярных пор, взаимодействия с раствором гидроксида кальция, в результате чего выделяются кристаллы карбоната кальция.

Многими учеными периода карбонизационного твердения известковых вяжущих отводилась второстепенная роль, главным образом, из-за длительного времени перехода извести в карбонат кальция в естественных условиях. Тем не менее, реакция насыщения углекислотой гидроксида кальция в растворах крайне важна с технической точки зрения, поскольку это реакция, в зависимости от связующего состава, улучшает механические свойства и, следовательно, структуру материала.

Первые опубликованные результаты опытов по получению вторичного карбоната кальция были поставлены Джеймсом Галлеем в 1804 году. Позже подобные эксперименты были осуществлены Бухгольцом, Вернером Сименсоном, Митчерлихом. Гетероморфизмом карбоната кальция с разработкой методов получения «углекислой извести во всех ее гетероморфных состояниях» занимались в середине XIX века испытатели Г. Розе [49] и М. Толстомятов [50].

Карбонизации извести придавал большое значение Д.И. Менделеев [51], который указывал, что камни скрепляются известью вначале в слабой степени, но в дальнейшем благодаря образованию углекислой, кремнекислой и других солей кальция прочность известкового раствора постепенно повышается.

Впервые вопросы физико-химического обоснования и технологии получения вторичного карбоната кальция были поставлены академиком А.А. Байковым в начале XX века [52, 53], предложившим способ производства «невыветривающегося» карбонизированного известково-песчаного кирпича из гидравлической извести. Вопросом искусственной карбонизации извести активно занялись в середине прошлого века Т. Аono, N. Zalmanoff, A.D. Cowper, И.В. Смирнов, Л.М. Розенфельд, Н.Н. Петин,

И.Н. Завьялов и др. [21, 22, 23, 43, 53].

В работах [22, 23] N. Zalmanoff установил, что с точки зрения химического процесса карбонизации известкового теста, реакция образования осадка карбоната (карбонизации) будет происходить только в ограниченных пределах на внешней поверхности теста. Ввиду незначительной величины поверхности реакции по сравнению с большим количеством известкового материала и небольшой диффузией растворенного гидроксида кальция к поверхности, он заключил, что практически карбонизации всей массы не будет. Кроме того, вода, являющаяся продуктом реакции карбонизации гидроксида кальция, заполнит пустоты и остановит реакцию.

С одной стороны, вода необходима для растворения гидроксида кальция и  $\text{CO}_2$ , с другой стороны, она препятствует диффузии  $\text{CO}_2$  через пористую структуру. Таким образом, концентрация ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  в воде пор, строго зависит от содержания воды в порах и, следовательно, уровня растворения гидроксида кальция и  $\text{CO}_2$ , а также переноса ионов в щелочной раствор. Это, тем не менее, ограничено низкой растворимостью гидроксида кальция и  $\text{CO}_2$  в воде. Поэтому, насыщение углекислотой растворов извести в каменной кладке продвигается медленно и может занимать несколько лет. Высокие концентрации  $\text{CO}_2$  во время насыщения углекислотой растворов извести, как полагают в большинстве исследований [21, 22, 23, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 65, 66, 67], увеличивают уровень растворения  $\text{CO}_2$  и, поэтому, ускоряют реакцию.

Изучая кинетику процесса карбонизации извести Н.Н. Петин и М.И. Хигерович [43] пришли к следующим выводам:

- углекислота взаимодействует с известью энергичнее лишь при определенной влажности изделий;
- быстрое начальное поглощение углекислоты заменяется затем замедленной реакцией с постоянной скоростью;
- для ускорения процесса карбонизации необходима некоторая

подсушка изделий.

N. Zalmanoff [22] утверждает, что искусственное увеличение концентрации углекислого газа повышает темп карбонизации, не меняя при этом природы реакции. Следовательно, качество окончательного продукта карбонизации будет таким же, как и при карбонизации извести при низких концентрациях  $\text{CO}_2$  в воздухе. Таким образом, полностью карбонизированный материал будет обладать прочностью ниже, чем предъявляется к строительным материалам.

Протекание химической реакции карбонизации извести зависит от множества технологических факторов: влажности и водосодержания известкового теста, температуры карбонизации, концентрации и давления углекислого газа, дисперсности частиц извести, времени карбонизации и т.д. Практически все исследователи отмечали лишь их влияние на формирование физико-механических свойств известковых карбонизированных материалов [21, 22, 23, 47, 56, 57, 58, 60].

При исследовании механизма естественной карбонизации извести Осиным Б.В. [68] было установлено, что реакция проходит неравномерно, периодически. Явление периодичности карбонизации в направлении от поверхности вглубь образца было объяснено различной скоростью испарения влаги в разных слоях материала.

Несмотря на неглубокое изучение процесса карбонизационного твердения извести, попытки получить прочный и водостойкий искусственный камень на основе извести карбонизационного твердения учеными предпринимались и даже доводились до промышленного внедрения. На данный момент научные работы, касающиеся исследований искусственного камня на основе извести карбонизационного твердения посвящены, в основном, технологии производства этого материала.

Технологию получения высококачественных карбонизированных строительных материалов на основе известкового теста в 50-х гг. предложил Н. Зальманов [22, 23]. Согласно представленным данным, в лабораторных

условиях и на опытном заводе ему удалось получить рекарбонизацией из известкового теста каменный материал прочностью на сжатие и на растяжение при изгибе 55,0 и 4,8 МПа соответственно, что близко к прочности исходного известнякового камня. По его мнению, прочные изделия (до 70 МПа) можно получать в течение нескольких часов, не применяя процесс обработки в автоклаве под давлением.

В 1951 г. на Краснопресненском силикатном заводе в Москве было начато производство известково-карбонизированных пустотных камней [21]. Было установлено, что большое влияние на прочность изготавливаемых камней оказывают тонкость помола негашеной извести и содержание в ней пережога, а также водосодержание и пористость изделий. По предложенной технологии выпускали пустотелые блоки (вибропрессование) с пределом прочности при сжатии от 5 до 7,5 МПа (кубиковая прочность от 10 до 15 МПа), морозостойкостью 15 циклов, водопоглощением от 8 до 10 %, коэффициентом размягчения 0,85 и облицовочные плиты прочностью 40 МПа, морозостойкостью 15 циклов. Причем, плиты обладали способностью принимать шлифовку и полировку.

П.П. Будников [55], при изучении воздухоустойчивости известково-золяного вяжущего, карбонизировал образцы, приготовленные из сланцевой золы ТЭЦ с различным содержанием извести-кипелки. Испытания на сжатие показали, что прочность изделий на известково-золяном вяжущем при содержании извести от 30 до 50 % после карбонизации повышается в 1,5 раза.

Н.Н. Михайлов [60] предложил использовать карбонизацию для повышения активности доломитового вяжущего. Метод состоял в искусственной обработке углекислым газом образцов из порошка доломита, затворенного водой. Прочность образцов, изготовленных из раствора на чистом доломите, после 7 суток твердения на воздухе достигала 9,2 МПа, а после карбонизации 19,5 МПа.

Изучая процесс коррозии минераловатных волокон в щелочной среде твердеющих минеральных вяжущих, П.П. Будников, К.Э. Горяйнов и др. [58]

разработали динамический (проточный) способ искусственной карбонизации минераловатных изделий на основе доломитового вяжущего.

Согласно этим исследованиям карбонизация доломитовой извести подразделяется на два периода. Первый период соответствует поглощению газа  $\text{CO}_2$ , необходимого для карбонизации гидроксида кальция, второй период то же – гидроксида магния. Процесс карбонатного твердения происходит в диффузионной области в жидкой среде и определяется величиной потока углекислого газа. При динамическом способе карбонизации возникает резко выраженный фронт реакции, который с заметной скоростью перемещается в образце в направлении газового потока. Карбонизация минераловатных изделий на доломитовом вяжущем при их толщине от 80 до 100 мм завершалась в течение от 30 до 45 мин. На основе проведенных исследований были получены изделия, характеризующиеся средней плотностью от 250 до 275 кг/м<sup>3</sup>, прочностью при изгибе от 0,2 до 0,25 МПа и теплопроводностью от 0,058 до 0,064 Вт/м·К. Также снижалась щелочная среда изделий, что в свою очередь способствовало снижению щелочной коррозии минераловатных волокон.

В 1950 г. в лаборатории ячеистых материалов ЦНИИПС исследовалась возможность получения безавтоклавного карбонизированного пеносиликата на основе молотой негашеной извести по технологии, разработанной Л.М. Розенфельдом [44]. Карбонизация осуществлялась в течение 15 ч отходящими газами известково-обжиговых печей. Предел прочности при сжатии готовых изделий составил 3 – 5 МПа. Испытания показали, что физико-механические свойства карбонизированного пеносиликата такие, как морозостойкость, водопоглощение, гигроскопичность и др., не отличаются от автоклавного пеносиликата. Было установлено также, что ячеистая структура изделия позволяет сократить сроки карбонизации на 25 % по сравнению с плотными изделиями. При этом прочность изделий увеличивалась в 1,2 – 1,3 раза.

Анализ гидратационного и карбонизационного твердения извести



приводит к выводу о том, что синтез прочности известковой системы в период гидратации требует соблюдения целого ряда условий по регулированию деструктивных гидратационных процессов, таких как изменение объема твердой фазы, сильное повышение температуры твердеющей массы и др., в период карбонизации – регулирование количества воды в известковом тесте, сводя его до минимума и создания начальной прочности структуры сырца. Поэтому создание начальной прочности искусственного конгломерата карбонизационного твердения связывается, прежде всего, с разделением процессов гидратации, кристаллизации и технологическими приемами, обеспечивающими оптимальные условия формирования макроструктуры при твердении гидроксида кальция. Необходимого эффекта можно достичь при введении в систему, прежде всего, определенного количества воды, а также намеренным созданием более прочной структуры материала путем искусственного сближения частиц и создание контактов между ними – прессованием сырьевой смеси [69].

Таким образом, систематизируя экспериментально-теоретические аспекты карбонизационного твердения извести, можно выделить следующие основные факторы, которые оказывают влияние на скорость протекания реакции карбонизации гидроксида кальция и получение прочных и водостойких материалов. Во-первых, наличие оптимальных условий, при которых будет осуществляться искусственная карбонизация известкового теста, что возможно, главным образом, за счет регулирования водосодержания известкового камня и температуры процесса, а также концентрации углекислого газа.

### 1.1.2 Процессы кристаллизации и формирования кристаллической структуры

Физико-химические процессы гидратационного твердения большинства материалов сводятся к реакциям гидратации, созданию

значительных пересыщений и выкристаллизовыванию из раствора гидратных новообразований и кристаллизации твердых безводных соединений, способных к срастиванию между собой и заполнителем.

В работе [70] Мчедлов-Петросян О.П. и Бабушкин В.И., разрабатывая термодинамические основы получения силикатных материалов, отмечали, что в качестве конечных продуктов реакций в изделиях необходимо образование малорастворимых гидросиликатов кальция с плотным и прочным срастанием и между собой, и зернами кварца. При этом они указывали, что механизм срастания в настоящее время изучен не полностью.

Исследования условий образования естественных и искусственных камней позволило авторам [70] заключить, что в том и другом случае упрочнение связано с образованием цементирующих контактов между составными частями материала. А прочность и долговечность материала определяется видом и превалированием кристаллизационно-коагуляционных связей, количеством и видом контактов, а также суммарной плотностью упаковки частиц.

Также было отмечено, что одним из факторов, обуславливающим относительную механическую прочность сростков будет термодинамическая неустойчивость контактов, так как термодинамические неустойчивые элементы структуры отличаются повышенной механической прочностью.

Бутт Ю.М. и Рашкович Л.Н. [71] считают, что для срастания при столкновении двух растущих кристаллов, простого контакта между ними недостаточно. Имеющиеся наблюдения говорят о том, что при больших пересыщениях раствора происходит срастивание новообразований между собой и с поверхностью заполнителей, однако для этого необходимо создание определенных условий.

При проведении научных исследований в области карбонизации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  авторы [71, 72] установили, что в начале реакции образуется аморфный карбонат кальция, а уже затем формируются кристаллы кальцита, скаленоэдрической формы, что обеспечивает при росте этих кристаллов в

различных направлениях значительное сцепление и механическую прочность.

По данным Ю.М. Бутта [71], при карбонизации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  во влажной среде сначала образуется аморфный  $\text{CaCO}_3$  – рентгенограмма фиксирует только уменьшение интенсивности линий исходной фазы, а на кривых ДТА виден эффект разложения  $\text{CaCO}_3$ . Позже возникают ватерит и кальцит. Данные о природе аморфного карбоната изучены мало. Согласно исследованиям Л.Н. Рашковича [72] в первые часы взаимодействия гидросиликатов кальция и гидрата окиси кальция с  $\text{CO}_2$  приводили к образованию геля  $\text{CaCO}_3$ . Так рентгенограмма порошка  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  через три часа карбонизации во влажной среде не обнаружила никаких новых кристаллических фаз, однако термограмма и химический анализ выявили присутствие 8 %  $\text{CO}_2$ . Аналогичная картина наблюдалась при карбонизации гидросиликатов кальция. С увеличением срока карбонизации содержание в образцах геля  $\text{CaCO}_3$  уменьшается.

Исследований и научных обоснований природы аморфного карбоната кальция в специальной литературе нет. Однако многие исследователи указывают на образование такой формы при карбонизационной стадии твердения известковых систем. Еще в 1903 г. Д.И. Менделеев [51] указывал на студенистую форму карбоната кальция, получаемого в начальной стадии карбонизации.

О различных формах карбоната кальция и кристаллизации  $\text{CaCO}_3$  из аморфной формы пишет N. Zalmanoff [23]. Он указывает, что первичное соединение, которое появляется на первой стадии карбонизации известковых материалов, не что иное как гидратированный  $\text{CaCO}_3$ , проявляющийся в форме аморфного желатинового осадка и имеющего более высокую растворимость, чем негидратированный  $\text{CaCO}_3$ . При этом гидратированный  $\text{CaCO}_3$  реагирует как основная составляющая аналогично компонентам цементного теста.

Известно [72 – 76], что карбонат кальция может возникать в различных

формах: кальцит ( $\beta$ - $\text{CaCO}_3$ ), арагонит ( $\lambda$ - $\text{CaCO}_3$ ), тригональный ватерит, часто образующий сферолиты, а также аморфный  $\text{CaCO}_3$  и водные комплексы  $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Содержание и взаимные переходы кальцита и ватерита друг в друга обусловлены изменением pH среды, что в свою очередь может быть следствием изменения температуры среды и изменением содержания в ней растворенного углекислого газа (растворимость газов сильно меняется с изменением температуры).

Бердоносков С.С. [77], исследуя механизм перехода нестабильного арагонита и ватерита в стабильный кальцит в водной среде, установил, что он может проходить двумя способами. Согласно этим исследованиям карбонат кальция существует в четырех безводных полиморфных модификациях. Аморфная модификация представлена мелом, а три кристаллических – стабильным кальцитом, нестабильными арагонитом и ватеритом. Кристаллы кальцита, ватерита и арагонита различаются не только внешним видом и кристаллическими решетками, но также прочностью, плотностью и растворимостью в воде. Первый способ – это перекристаллизация в соответствии с теорией Бутта Ю.М. и Рашковича Л.Н. [71]: частицы метастабильных фаз ватерита или арагонита со сравнительно высокой растворимостью постепенно переходят в водную фазу и затем выделяются в виде частиц кальцита с более низкой (при той же температуре) растворимостью в воде.

Второй способ – эстафетная кристаллизация, согласно которой в каком-либо участке одного из кристаллов метастабильной фазы (арAGONIT, ватерит) спонтанно зарождается стабильная фаза (кальцит) и затем вся частица быстро переходит в стабильную модификацию. Далее возникшая частица кальцита, коснувшись соседней частицы метастабильного карбоната кальция, «заражает» ее и заставляет быстро превратиться в кальцит. Обе частицы кальцита срастаются, причем кристаллическая решетка одной частицы становится как бы продолжением кристаллической решетки другой частицы. Когда этот сросток касается еще одной частицы метастабильной фазы

процесс преобразования и сращивания повторяется. Формирование той или иной кристаллической формы карбоната кальция (кальцита, арагонита или ватерита) происходит во время его осаждения из растворов лишь при определенном сочетании условий: чистоты и концентрации исходных реагентов, температуры растворов, значения их pH, порядка смешивания растворов и т. д.

N. Zalmanoff [23] утверждает, что кристаллизация арагонита в результате карбонизации извести возможна только при температуре выше 60 °С, а кальцит выкристаллизовывается из аморфной формы  $\text{CaCO}_3$ . Указанный автор предлагает следующий механизм преобразования аморфной формы карбоната кальция в кристаллическую. Согласно его рассуждениям во время реакции карбонизации гидроксида кальция  $\text{CaCO}_3$  присутствует в растворе в двух формах различной степени гидратации, т.е. растворимый гидратированный  $\text{CaCO}_3$  и безводный  $\text{CaCO}_3$ . На первом этапе образуется гидратированный  $\text{CaCO}_3$  в виде аморфного желатинового осадка, далее происходит его растворение и раствор становится перенасыщенным по отношению к безводному карбонату кальция, что ведет к кристаллизации последнего. Раствор снова становится ненасыщенным по отношению к гидратированному  $\text{CaCO}_3$ , который будет растворяться далее, до полного перехода в заключительный продукт – кристаллический безводный  $\text{CaCO}_3$ .

Следует отметить, что согласно предложенному механизму в противоположность гидравлическим вяжущим, соединения которых при твердении переходят от низшей степени гидратации к высшей, известь характеризуется переходом более гидратированных соединений в менее гидратированные. Это различие между карбонатным твердением известковых материалов и гидратационным, свойственным большинству вяжущих веществ, не мешает определению карбонат-кристаллизации как гидратационного процесса.

Изменение в процессе гидратации и твердения вяжущих материалов Ребиндер П.А., Сегалова Е.Е. [78], Ратинов В.Б. [79] объясняют

перекристаллизацией новых фаз, а Полак А.Ф. – кристаллизационными явлениями [80]. В соответствии с теорией Полака А.Ф. первичные контакты, возникающие в системе между новообразованиями в виде кристаллических сростков, носят коагуляционный характер. Со временем в растворе создаются термодинамические условия, обеспечивающие спонтанное выпадение зародышей в пространстве между частицами гидратов, что сопровождается срастанием отдельных частиц. На следующей стадии происходит обрастание ранее образовавшегося кристаллического скелета. По мнению Выродова И.П. и Полака А.Ф. – формирование сростков вызвано образованием гелеобразных веществ. На процесс кристаллизационного структурообразования оказывает влияние кинетика процесса гидратации [80], а также величина и кинетика пересыщения дисперсионной среды [81, 82].

Исследованиями Ребиндера А.П. с авторами [78, 83] показано, что максимальная прочность структуры достигается еще до полного завершения гидратации окиси кальция, что связано, по их мнению, с возникновением растягивающих напряжений. В зависимости от величины возникающих напряжений они могут препятствовать нарастанию прочности в процессе продолжающейся гидратации, или даже вызывать ее падение. Спад прочности, вызванный внутренними напряжениями, увеличивается с уменьшением водотвердого отношения и с уменьшением дисперсности исходного вяжущего.

В соответствии с воззрениями Волженского А.В. [81], для того чтобы возник кристаллический сросток необходимо такая минимальная величина пересыщения раствора по отношению к возникающей новой фазе, при которой возникает большое число зародышей кристаллизации и одновременно растет много мелких кристалликов, переплетающихся друг с другом.

В отличие от позиций Волженского А.В., Бабушкин В.И. [84] различает два этапа образования кристаллического сростка: формирование сростка и его обрастание.

Модель механизма срастания в работе [84] описывается следующим образом. Для взаимодействия известково-кремнеземистого вяжущего с водой создаются условия значительного пересыщения по отношению к гидратным новообразованиям и возникает огромное число кристаллических и аморфных частиц коллоидных размеров. Любые частицы коллоидных размеров, находящиеся в жидкой дисперсионной среде, рассматриваются как сложно построенные электрические системы, потому что на их поверхностях всегда имеются адсорбционные гидратные оболочки, которые в зависимости от свойств, будут в той или иной мере препятствовать слипанию частиц друг с другом. Благодаря незначительным размерам эти гидратные новообразования имеют значительные диффузионные скорости в растворе, что позволяет им без энергетических затруднений преодолевать отталкивающие электростатические силы диффузионных оболочек и сближаться настолько, что появляется энергетическая выгодность образования между частицами устойчивых гидратных зародышей, являющихся перемычками.

В соответствии с кристаллизационной теорией Полака А.Ф. [80, 85], необходимым условием создания прочного материала также является взаимодействие кристаллов друг с другом с определенным кристаллизационным давлением.

Срастанию кристаллов в материалах плотной структуры способствует возникновение кристаллизационного давления за счет насыщения системы центрами кристаллизации и уменьшения расстояний между остатками кристаллических решеток, что повышает прочность материала [86]. Величина этого кристаллизационного давления определяется уравнением Хаймова-Малькова[87].

Оптимальная величина кристаллизационного давления зависит, по мнению Куатбаева К.К. [86], от прочности, плотности и морфологии срастающихся кристаллов.

Боженев П.И. [37] отмечает, что прочность строительных материалов зависит от когезии цементирующих веществ и адгезии цементирующего

вещества к поверхности заполнителя.

Для описания адгезии гидратных фаз к наполнителю наиболее часто используют электрическую теорию, согласно которой учитывается только та составляющая энергии связи в дисперсной системе, которая обусловлена несимметричностью распределения заряда, но не учитывается сам вид связи (ковалентная, металлическая и т.д.). На определенную роль поляризации в формировании зоны контакта между новообразованиями и заполнителем указывают уплотнения слоя вяжущего у поверхности заполнителя. Однако, по мнению Бутта Ю.М. [88], хотя электростатическая составляющая и играет существенную, а иногда и решающую роль, не только она является причиной адгезии.

В формировании адгезионных контактов определенную роль играют эпитаксиальные слои [89], в которых отмечается ориентированный рост кристаллов одного относительно другого и одного на поверхности другого как на подложке (пленке). Такие слои в виде пленок образуются в результате эпитаксиального осаждения ионов  $\text{Ca}^{2+}$  на поверхности заполнителя. В результате хемосорбции на поверхности инертного заполнителя могут появляться участки, приводящие к формированию смешанных адгезионно-когезионных контактов.

Ориентированный рост кристаллов, одного на поверхности другого, согласно закона эпитаксии Бутт Ю.М. [90], Тимашев В.В. [91], Венюа М. [92] объясняют тем, что образование новых фаз из раствора легче всего происходит на подложке. Новообразования на подложке возникают вначале в виде пленки. Причем, возможность образования новых фаз на поверхности твердого тела на несколько порядков выше [80], чем в объеме раствора.

По мнению Ратинова В.Б. [79] физическое состояние экранирующих пленок зависит от свойств образующих ее веществ и от соотношения молекулярных объемов исходных продуктов и пленок.

Для управления скоростью роста кристаллов надо, чтобы грани их были покрыты специфическими образованиями частиц из пересыщенного



раствора. С позиции Штернберга А.А. к поверхности кристалла частицы доставляются путем диффузии и осаждаются на его поверхности, образуя винтовые дислокации или двумерные зародыши, что приводит к возникновению механических напряжений, трещин, дефектов, дислокаций, образованию зональности и изменению условий роста кристаллов и параметров кристаллической решетки.

Следует учитывать, что при крупнокристаллической структуре и пластинчатой форме кристаллов возникающие напряжения значительно выше, чем при мелкокристаллических, волокнистых или игольчатых образованиях. Разрушительное влияние указанных напряжений зависит также от вида эпитаксического срастания гидратных фаз – срастания между собой или с поверхностью зерен основного компонента. Срастаться между собой и в ряде случаев с поверхностью основного компонента могут различные кристаллы при сходстве типа связей их ионов, близости параметров основной ячейки, а также при равной полярности ионов.

Отрицательное влияние фазовых превращений тем больше, чем больше количество возникающих новых фаз и разница в их объемах.

Из изложенного следует, что в целом высокую прочность материалов на основе извести обуславливают прочные сrostки и контакты между кристаллами новообразованного карбоната кальция и гидрата кальция. Исключительное значение контактных взаимодействий на межфазовых границах раздела отмечают Штакельберг Д.И. и Сычев М.М. [93], что наиболее четко просматривается на примере композиционных материалов. Закономерности формирования контактной зоны, по их мнению, имеют определенный интерес для материаловедения в целом. Авторы отмечают, что свойства полукристаллических тел при случайной ориентации отдельных кристаллитов могут быть похожи на свойства аморфных тел.

Развиваемая в работе [93] концепция прочности композиционных материалов разрабатывает методы поиска проектирования связующих с заданными механическими свойствами. Отмечается, что в отличие от

кристаллизационных химических взаимодействий, основой которых являются короткодействующие валентные силы, коагуляционные контактные взаимодействия реализуются главным образом за счет дальнедействующих дипольных электромагнитных или дисперсионных сил Ван-дер-Ваальса и именно контактные коагуляционные взаимодействия являются основой структурных превращений любого рода. Такие взаимодействия, по их мнению, могут возникать только в случае, если контактирующие элементы обладают некоторой избыточной энергией Гельмгольца  $F$ , которое отождествляется с поверхностным натяжением  $\sigma$  на границе раздела, то есть  $F = \sigma$ .

По Штакельбергу [93] в межагрегативных коагуляционных контактах взаимодействующие твердые поверхности не имеют «жесткого» соединения в виде химической сшивки как в кристаллизационных контактах, а обладают достаточной подвижностью. По своей физической природе это процесс автокаталитического, то есть, волнового типа, в ходе которого исходные вещества или расходятся или преобразуются в «структурно и энергетически более бедные конечные продукты». Коагуляционные контакты легко переходят в неустойчивое состояние.

Именно поэтому, по мнению Сычева М.М. [94] прочность будет определяться соотношением гелевой и кристаллической составляющих, а процесс разрушения будет идти не по прочным кристаллизационным контактам, а по межагрегативным контактам дальней и ближней коагуляции, которые могут рассматриваться как релаксационные явления в объемно-напряженном состоянии дисперсных систем.

### 1.1.3 Формирование структуры и свойств с учетом кинетики структурообразования

Изучению изменения физико-механических свойств дисперсных систем, изменению дисперсности твердеющих систем во времени на стадии структурообразования посвящены исследования Малинина Ю.С., Кинда В.А.

и Журавлева В.Ф., Ахвердова И.Н. [95], Бабушкина В.И. и Мchedлова-Петросяна О.П. [70, 96], Лонге П., Малининой А.А. [97], Гранковского И.Г. [98], Пшеничного Г.Н. [99] Пащенко А.А. [100], Цимерманиса Л.Б. [101]. Развитие математических методов и вычислительной техники дало возможность комплексного, системного рассмотрения поведения всех рецептурно-технологических факторов во взаимосвязи друг с другом [102, 103, 104].

Большинство материалов, выпускаемых сегодня строительной отраслью, можно классифицировать как композиционные [105, 106, 107]. Эти материалы удовлетворяют одновременно различным требованиям. При этом создаваемый материал контролируется от атомного до микро- и наномасштабного уровня. В создании подобных композитных материалов действуют процессы самоорганизации дисперсных систем на различных масштабных уровнях.

Присущие сложным полидисперсным и полиминеральным системам явления самоорганизации являются типичными для так называемых самоорганизующихся систем [108]. Один из основных принципов самоорганизации заключается в том, чтобы не навязывать системам несвойственное им поведение, что требует очень больших затрат в виде энергетических, тепловых, и других видов воздействий, а при помощи определенного вида воздействий (наполнители, добавки и т.д.) подталкивать систему на одну из ее собственных линий развития. В результате присущего дисперсным системам явления самоорганизации, хаотическое движение частиц превращается в когерентное [105, 108, 109 110].

Для описания и представления механизмов самоорганизации, причин и условий ее возникновения были введены новые понятия и термины. Это понятие случайности, необратимости и неравновесности как явлений, присущих дисперсным системам. Если выводить систему из равновесия (внешними или внутренними факторами) [93], то в какой-то момент она достигнет предела устойчивости, после чего ее развитие может происходить

по двум или более направлениям (ветвям). Любое, даже сколь угодно малое воздействие может направить развитие в одном, либо в другом направлении. Это критическое состояние называется точкой бифуркации (раздвоения) [111, 112, 113]. Внешнее воздействие, случайное или закономерное, подталкивает систему на новый путь развития. После этой точки би-, либо полифуркации поведение системы будет детерминировано, но только до следующей точки бифуркации. Именно этот принцип случайного воздействия положен в основу рассмотрения всех процессов самоорганизации в дисперсных системах [114]. Одним из видов таких воздействий являются воздействия внешней окружающей среды. Результаты воздействия последней на структуру и свойства композиционных материалов рассмотрен в работах Чернявского В.Л. [95, 115, 116, 117].

Случайные процессы наиболее полно рассмотрены в термодинамике [114]. В работах [93, 107, 108, 118] показано, что полидисперсным системам присуще явление самоорганизации. Если в системах происходит процесс самоорганизации, эти системы являются открытыми, неравновесными, необратимыми, они обмениваются веществом и энергией с окружающим миром (диссипативные структуры). Для таких систем явления самоорганизации могут наблюдаться экспериментально.

Использование принципов неравновесной термодинамики в работах Сычева М.М. и Штакельберга Д.Н. [93] позволило установить, что закономерностям необратимых самоорганизующихся процессов могут подчиняться и строительные композиты. В работе изложены термодинамические принципы самоорганизации дисперсных систем на основе анализа взаимодействия процессов химических реакций и структурообразования, выполнен термодинамический анализ устойчивости и флуктуации.

Авторами показано, что необратимые процессы, характерные для состояний, далеких от термодинамического равновесия, лежат в основе отвердевания дисперсных систем, обладающих вяжущими свойствами. При

этом если химические процессы происходят на атомно-молекулярном уровне, то физико-химические процессы – это, главным образом, изменения на уровне частиц и агрегатов различной природы, обладающих избытком поверхностной энергии и, следовательно, минимальной энтропией. Именно этот факт определяет возможность упорядочивания системы, т.е. самоорганизацию.

Развивая теорию полиструктурности строительных композитов с учетом явлений самоорганизации, В.И. Соломатов установил, что структура материала характеризуется наличием различных уровней [107, 119, 120]. Это открытие оказалось плодотворным при анализе процесса структурообразования по принципу «структура в структуре». Оптимизация режимов формирования отдельных структур определила отдельную технологию их получения [119]. Закономерности формирования свойств композитов представлены на уровне микроструктуры в виде обобщенной функции, зависящей от количественных и качественных характеристик наполнителей. С позиций физики неравновесных состояний и процессов упорядочения неравновесных диссипативных систем получены зависимости для описания общей кривой наполнения.

Углубленную разработку полиструктурной теории получили топологические аспекты процесса и механизма наполнения полимерных композитов в работе Бобрышева А.Н. [107]. В ней рассмотрены термодинамические аспекты кластерообразования полимерных композитов с дисперсными наполнителями. С этих позиций дана также оценка коррозионной стойкости и долговечности полимербетонов с помощью деградационных функций и анализ специальных бетонов каркасной структуры.

В рамках этого же направления Дорофеевым В.С. и Выровым В.Н. описан механизм и причины зарождения и развития технологических дефектов и пути управления ими за счет оптимального наполнения дисперсных систем [108]. Существенный вклад в описание явлений

самоорганизации внес анализ физико-механических явлений в твердеющих системах на макро- и микроуровнях которые определяют технологическую поврежденность строительных композитов [105].

В работе [109] Дорофеевым В.С. и Выровым В.Н. исследованы условия, при которых технологические трещины трансформируются в эксплуатационные, проведен анализ влияния на них способа нагружения конструкций, а также предложены и обоснованы пути управления поврежденностью композиционных строительных материалов дисперсностью и содержанием наполнителей.

Кривенко П.В. с соавторами [121, 122] отмечает необходимость использования современных теорий, в том числе, термодинамически равновесных и неравновесных состояний, теории «катастроф» и «хаоса и порядка» и т.д. Учитывая существующие аналогии между процессами синтеза природных и искусственных материалов, по мнению авторов дальнейшее развитие строительного материаловедения в направлении создания новых материалов предполагает также широкое использование основ геофизики, геохимии, минералогии, кристаллографии, кристаллохимии и т.д. Аналогичная тенденция обобщения научных работ с различных областей прослеживается в исследованиях по минералогии [123].

Самоорганизация и неустойчивость в неравновесных системах проявляется как результат химических реакций и диффузии. Математическое моделирование этих трудных для описания систем требует использования необратимых нелинейных уравнений. Успехи в описании процессов структурообразования экспериментально-статистическими моделями представлены направлением, развитым Вознесенским В.А., Ляшенко Т.В., Баженовым Ю.М. [104, 124].

Основная отличительная особенность таких систем заключается в возможности усиления при определенных условиях малых флуктуаций. Причиной, по которой в таких системах развиваются неустойчивости, часто служат автокаталитические процессы, при которых системы переходят в

состояние с организацией, явно отличающейся от исходной.

Исследование периодических химических реакций занимает особое место в исследовании процессов самоорганизации. Периодические процессы такого рода были названы автокаталитическими. Впервые описание этих процессов дано А. Лотткя еще в 1910 году.

Явление автокатализа описано Ю.М. Буттом при анализе процессов минералообразования в цементном клинкере [90].

В первых работах по автокатализу предполагалось, что среда, в которой протекают процессы такого рода, является гетерогенной, неоднородной. Считалось, что подобное поведение невозможно для гомогенной, однородной среды. Первое сообщение о возможности протекания автокаталитических процессов в однородных средах дано Жаботинским А.М. в работе [125]. Теоретическое обоснование возможных колебаний около стационарного состояния, достаточно удаленного от термодинамического равновесия, было дано Ильей Пригожиным в работе [112] для открытой гомогенной системы.

В исследовании [126] показано волнообразное изменение прочности кристаллов C-S-H цементного камня, что объясняется соответствующими изменениями прочности межслоевых связей O-Ca-O при изменении координационного числа межслоевых катионов Ca. Показано, что при расширении кристалла C-S-H вследствие адсорбции межслоевой воды уменьшается степень его всестороннего сжатия и как результат возрастает длина межслоевых связей O-Ca-O. Если же удаления межслоевой воды за счет химических реакций и диффузии не происходит, то степень встроенного сжатия кристалла увеличивается, при этом сокращается длина межслоевых связей O-Ca-O и прочность кристалла растет.

В работах Сычева М.М. и Штакельберга Д.И. [93] теоретически обосновано и подтверждено экспериментально, что процесс структурообразования по своей сути адекватен автокаталитическим реакциям, описанным в [113, 125]. Автокаталитические реакции – это

реакции деления и роста, в ходе которых исходные вещества либо расходуются по мере развития реакции, либо преобразуются в структурно и энергетические бедные конечные продукты. По мнению Штакельберга Д.И. и Сычева М.М. [93], подобные явления, в первую очередь в энергетическом смысле происходят в процессах структурообразования дисперсных систем, когда процессы деструкции, вызванные явлениями самоорганизации, локально увеличивает энергию данного объема системы. Затем условия изменяются и энергия начинает убывать, а прочность в объеме дисперсной системы возрастает.

В данной ситуации речь идет о пространственных колебаниях в гетерогенной дисперсной системе. Отдаление и снижение твердых частиц дисперсной фазы, соединенных слоем контактной жидкости, проявляется в изменениях физико-механического состояния некоторого микрообъема твердеющей дисперсной системы. Водные прослойки между дисперсными частицами в твердеющих минеральных вяжущих представляют собой гетерогенные пленочные гели, обладающие повышенной эластичностью [127]. Возможность подобных колебаний предопределена самой природой коагуляционных контактов, которые обладают достаточной подвижностью и, как следствие, легко переходят в неустойчивое состояние. Неустойчивое состояние слоя жидкости в зоне коагуляционного контакта, по мнению авторов [93], может быть достигнуто двумя путями: во-первых, за счет обезвоживания путем химического связывания, диффузии или испарения влаги, во-вторых, в результате раздвижки частиц твердой фазы под действием сил отталкивания или адсорбционной составляющей расклинивающего давления.

Учитывая пространственно-временной характер изменяющихся межчастичных и межагрегатных взаимодействий, показано, что процесс структурообразования следует анализировать в зависимости от начальных условий формирования структурированных дисперсных систем, начиная с момента диспергации и взаимодействия твердых, жидких и газообразных фаз



в системе.

Поэтапный анализ пространственно-временных структур позволит перейти к направленной кристаллизации и управляемому структурообразованию полидисперсных систем под воздействием трибомеханических, кинетических и других факторов. Наполнители являются мощным рецептурным фактором, позволяющим регулировать свойства и модифицировать структуру строительных материалов [127, 128]. К ним можно отнести и минеральные добавки, в том числе неактивные.

#### 1.1.4 Научно-исследовательские разработки в области технологии неавтоклавных ячеистых бетонов с повышенными деформативными и механическими характеристиками

На данный момент ячеистые бетоны весьма востребованы на рынке строительных материалов. В России, по данным за 2014 г. годовой объем производства ячеистого бетона составляет более 15 млн. м<sup>3</sup> в год [129]. С развитием промышленности и строительного производства остро стал вопрос повышения экономичности и экологичности производства строительных теплоизоляционных материалов. При общем направлении на ужесточения требований к теплозащите зданий, наблюдается потребность в исследованиях, направленных на улучшение теплоизоляционных и физико-механических свойств теплоизоляционных материалов, в частности, ячеистых бетонов.

В связи с условиями, которые диктует рынок строительных материалов, в настоящее время активно развивается область разработки и исследований ячеистых бетонов различного типа твердения. За последние годы создан ряд новых теплоизоляционных и конструкционно-теплоизоляционных материалов, обладающих достаточными значениями прочностных и теплоизоляционных характеристик [130, 131, 132].

Разработки в области строительных материалов чаще всего направлены на изменение и дополнение уже существующих технологий, целью которых является повышение стандартных характеристик, эффективности композитов и снижение себестоимости материала. Улучшения характеристик материала можно добиться разными способами: подбор сырьевых компонентов и их соотношения, изменение технологических параметров, введение различных добавок, оказывая влияние тем самым на процессы формирования ячеистой структуры.

Существуют исследования, посвященные разработке технологии получения неавтоклавного газобетона на композиционных вяжущих для энергоэффективного строительства. В результате данных исследований были разработаны принципы управления процессами изготовления неавтоклавного газобетона на композиционном вяжущем с маркой по средней плотности D 500, прочностью на сжатие до 3 МПа (B2), маркой по морозостойкости F 35, коэффициентом теплопроводности  $\lambda = 0,119$  Вт/(м·°C) с возможностью его применения в качестве конструкционно-теплоизоляционных ограждающих конструкций для энергосберегающего строительства [133]. Оптимизация составов с использованием методов математического планирования позволила исследователям получить неавтоклавный газобетон на композиционном вяжущем со средней плотностью от 270 до 300 кг/м<sup>3</sup> и прочностью на сжатие от 1,5 до 1,7 МПа, что позволяет вывести ячеистые бетоны на качественно новый уровень [134].

Также были разработан неавтоклавный газобетон на композиционном вяжущем с использованием до 30 % отсеков дробления известняка с улучшенными строительно-эксплуатационными характеристиками [135].

Вопросом влияния карбонатных наполнителей на физико-механические свойства неавтоклавных газобетонов занимаются и ученые Тверского государственного университета. Ими была разработана технология получения неавтоклавного газобетона с применением карбонатного наполнителя из отходов дробления известняков. Определено

влияние количества и удельной поверхности известняка на физико-механические свойства газобетона [136]. Также ими была рассмотрена возможность применения в качестве заполнителя при производстве газобетона естественного твердения золы местной ТЭС. В результате проведенных исследований был подобран оптимальный состав газобетонной смеси с применением зольного заполнителя оптимизированного гранулометрического состава, что позволило получить теплоизоляционный газобетон марки D 500 с классом по прочности B 0,75 [137, 138, 139].

Байкальским институтом природопользования СО РАН совместно с Восточно-Сибирским государственным университетом были проведены многофакторные эксперименты по подбору составов газобетона автоклавного твердения, обеспечивающие качественную макроструктуру бетона. При определении оптимальных составов и режимов изготовления исследовали влияние следующих технологических факторов, которые оказывают решающее влияние на качество и свойства газобетона: наилучшее соотношение кремнеземистого компонента и вяжущего в смеси, текучесть растворной смеси и соответствующего ей водотвердого отношения, количество добавки порообразователя. Силикатная масса состояла из активированного КЗВ, золы-уноса, образуемой при сжигании углей Тугнуйского угольного разреза (Республика Бурятия), с различной степенью дисперсности и песка в качестве заполнителей. В качестве газообразующей добавки использовалась алюминиевая пудра марки ПАП-1, депарафинированная сульфанолам, с содержанием активного алюминия 82 % и тонкостью помола от 500 до 600 м<sup>2</sup>/кг. В результате проведенных исследований был подобран состав для получения газобетона марки D 700 класса по прочности на сжатие B 2,5 и маркой по морозостойкости F 35, что соответствует требованиям, предъявляемым к конструкционно-теплоизоляционным материалам [140].

Учеными Кызылординского государственного университета получен гидрофобный неавтоклавный газобетон марки по средней плотности D 700 с

прочностью на сжатие В 1,5, сырьевыми компонентами для которого служат тонкомолотые сухие смеси на основе местного сырья. При этом применяются поверхностно-активные вещества и отходы нефтешлама [141].

Возможность использования мелкозернистого песка с высоким содержанием глины в технологии производства газобетона была описана сотрудниками Кыргызского государственного университета. В результате проведенных ими исследований был разработан состав для получения неавтоклавного газобетона с применением композиционного вяжущего и мелкозернистого глинистого песка местного месторождения в качестве кремнеземистого компонента [142].

Изучение особенностей получения неавтоклавного газобетона с использованием химических добавок проводится в Восточно-Сибирском государственном университете технологий и управления. Обосновано совместной применение в составе газобетонной смеси следующих химических добавок: гидроксида натрия ( $\text{NaOH}$ ), сульфата натрия ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), хлористого натрия ( $\text{NaCl}$ ), хлористого кальция ( $\text{CaCl}_2$ ), суперпластификатора (С-3) и поверхностно-активных веществ. При применении комплекса химических добавок, общий расход которых не превышает 1,6 % удается получить газобетон естественного твердения со следующими техническими характеристиками: средняя плотность от 780 до 1100 кг/м<sup>3</sup>, средняя прочность при сжатии от 4,31 до 5,2 МПа [143].

В Минске УП НИИСМ для получения прочного ячеистого бетона используют сухие отходы асбестоцементного производства в количестве от 12 до 30 %, что позволяет повысить прочность ячеистого бетона в 1,5 раза по сравнению с контрольными составами. В качестве армирующего компонента был использован волластонит в количестве от 3 до 5 %, который обладает физико-химическим сродством с известково- и цементсодержащим сырьевым композициям. Полученный материал при средней плотности от 150 до 200 кг/м<sup>3</sup> обладает прочностью на сжатие от 0,93 до 1 МПа [144].

На кафедре Технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного архитектурно-строительного университета был предложен метод мультипараметрической оптимизации структуры ячеистого силикатного бетона, который при помощи современного компьютерного моделирования позволяет подобрать оптимальные рецептурно-технологические условия для получения высококачественного теплоизоляционного материала. Особенно наглядно применение мультипараметрической модели реализовалось при получении ячеистого бетона марки D400, для которого средняя прочность на сжатие составила 3,5 МПа, что соответствует классу по прочности на сжатие B2,5 [145].

Разработан неавтоклавный пенобетон, дисперсно-армированный базальтовым волокном. В работе отмечено, что на границе цементного камня и базальтового волокна происходит хемосорбционное взаимодействие с появлением новообразований, относящихся к низкоосновным гидросиликатам кальция. Содержание базальтового волокна в пенобетонной смеси от 0,1 до 0,5 % от массы цемента позволяет создавать пенобетон прочностью от 1,4 до 4,53 МПа. Также происходит уменьшение усадки материала при высыхании на 1,37 мм/м, что особенно важно для пенобетона, который обладает способностью к повышенному трещинообразованию вследствие усадочных деформаций [146].

Проводились исследования в направлении получения теплоизоляционных и конструкционно-теплоизоляционных пенокерамобетонов. В результате были разработаны составы для получения теплоизоляционного пенобетона со средней плотностью от 300 до 350 кг/м<sup>3</sup>, теплопроводностью 0,085 Вт/(м·°C) и прочностью на сжатие от 1,3 до 1,5 МПа и конструкционно-теплоизоляционного пенобетона со средней плотностью от 450 до 1100 кг/м<sup>3</sup>, теплопроводностью от 0,11 до 0,19 Вт/(м·°C) и прочностью на сжатие от 1,8 до 12 МПа [147].

В Белгородском Государственном университете был разработан состав сухой смеси для неавтоклавного пенобетона естественного твердения, позволяющий получить ячеистый материал средней плотностью  $400 \text{ кг/м}^3$  и прочностью 1,1 МПа. В качестве компонентов для пенобетонной смеси использовались портландцемент, пенообразователь Uffapore, ускоряющая пластифицирующая добавка Цитрат-Т, микрокремнезем МК-85, сульфоалюминатная добавка РСАМ, базальтовое волокно и полимерный порошок Vinappas-8034 [148].

В Ростове-на-Дону на протяжении многих лет ведутся исследования, направленные на оптимизацию технологии получения высокопрочных фибропенобетонов, способных воспринимать растягивающие, изгибающие и ударные нагрузки. Достигнутые результаты позволяют получать ячеистый бетон с соотношением между прочностью на растяжение при изгибе и прочностью на сжатие равным от 0,45 до 0,8 [149]. Доказана возможность применения фибропенобетона в армированных изгибаемых элементах несущих строительных конструкций, что позволяет сделать вывод о перспективности расширения области применения фибропенобетона в крупноразмерных изделиях [150].

## 1.2 Разработка модели разрушения строительных материалов на основе извести карбонизационного твердения

Одним из основных параметров оценки безопасного состояния строительных конструкций и подземных сооружений, которые находятся в сложном напряженном состоянии, влияющем на их прочностные характеристики, является предел прочности образцов из хрупких и квазихрупких материалов при одноосном сжатии [151, 152]. Из этого следует необходимость установления зависимости параметров предельного состояния строительного или породного материалов от напряженного состояния, формируемого в них при воздействии на них внешними силами,

жесткими элементами крепи и различными механизмами. В связи с чем разработка адекватной математической модели разрушения сплошных хрупких тел в условиях сжатия с учетом внутреннего и внешнего трения является актуальной задачей. Эта модель на основе развитых представлений о роли внутреннего и внешнего трения в деформировании и разрушении хрупких тел позволит определить значения их предельной прочности.

Ранее были проведены исследования предельного состояния образцов из хрупких материалов прямоугольной формы [153, 154, 155]. Однако в реальных условиях выемки полезного ископаемого выработки, забои и откосы, а также строительные конструкции имеют не только прямоугольную форму, но достаточно часто усеченно-конусную форму. Учитывая это, представляет интерес исследование предела прочности образцов трапецевидной формы из хрупкого материала.

Трехточечному изгибу, как одному из стандартных видов испытаний механического поведения нагружаемых материалов, посвящено достаточно много исследований, которые охватывают широкий круг вопросов современной механики деформируемого твердого тела. Ряд работ посвящен моделированию эволюции НДС, в том числе развитию хрупкого разрушения в модельных средах [156] при трехточечном изгибе.

Очевидно, что при разном уровне нагрузки время перехода к закритической стадии деформирования будет разным. Это позволяет сделать вывод о том, что наряду с пространственными масштабами разрушения образцов (область локализации деформации может быть, как размазанной, например, при квазихрупком разрушении, так и очень узкой, при абсолютно хрупком разрушении материала, в зависимости от нагрузки), существует также характерные масштабы времени накопления повреждений.

Ранее была предложена модель квазихрупкого разрушения горных пород и геосред. В развиваемом авторами эволюционном подходе стадия предразрушения описывается как стадия накопления неупругих деформаций и повреждений в объеме образца [157, 158]. На закритической стадии

деформирования процесс накопления повреждений становится автокаталитическим и развивается в режиме с обострением. Подобное поведение нагружаемых твердых тел является общим на закритической стадии деформирования и учет этих особенностей разрушения в моделях является необходимым для корректного описания эволюции НДС.

Понимание процесса разрушения твердых материалов неоднозначно у различных исследователей. Одни исследователи считают, что разрушение есть продолжение процесса деформирования [152], другие не связывают эти процессы между собой, считая деформирование одним из возможных, но не обязательных способов активизации разрушения [159]. В настоящей работе будем считать, что при деформировании материала за пределом упругости его разрушение начинается в некоторой локальной области. Дальнейшее нагружение приводит к тому, что в одних областях происходит разрушение материала, в то время как в других он продолжает находиться в неразрушенном упругом состоянии. При этом принимаем, что формирование очагов разрушения в локальных областях происходит на ТМЭКН. Под понятием эффективного касательного напряжения  $\tau_{ef}$  понимается активное касательное напряжение  $\tau_{\alpha}$  за вычетом фрикционной составляющей. Для математического описания равновесия на ТМЭКН используется критерий разрушения Кулона

$$\tau_{ef} = \tau_{\alpha} - \mu \sigma_{\alpha} \leq k, \quad (1.2)$$

где  $\tau_{ef}$  – эффективное касательное напряжение на ТМЭКН;

$\tau_{\alpha}$  – активное касательное напряжение на ТМЭКН;

$\mu$  – коэффициент внутреннего трения материала;

$\sigma_{\alpha}$  – нормальное напряжение на ТМЭКН;

$k$  – предельная сопротивляемость материала сдвигу.



Очевидно, что наличие контактного (внешнего) трения на поверхности приложения нагрузки оказывает влияние на НДС образца. Величина контактного трения зависит от контактирующей пары материалов и условий на контактирующих поверхностях. Учет контактного (внешнего) трения на поверхности приложения нагрузки представляет большой интерес как для уточнения математической модели хрупкого и квазихрупкого разрушения, так и для решения практических задач в строительстве и горном деле. Несмотря на это, существующие модели разрушения [160, 161, 162] не учитывают в полной мере влияния внешнего (контактного) трения на формирование в материале напряженно-деформированного состояния, следовательно, и на развитие в нем разрушения.

Авторами проекта ранее было получено уравнение состояния материала образца горной породы при сжатии жесткими штампами с учетом только внутреннего трения материала [163]. Имеет определенный смысл рассмотреть случай, когда учитывается и внутреннее и контактное трение.

## 2. Материалы и методики исследования

### 2.1 Материалы, применяемые в исследовании

#### 2.1.1 Известь

Кальциевая комовая известь ООО «Стройкомплект» г. Симферополь представляет собой продукт мягкого обжига плотной карбонатной породы крупностью от 5 до 10 мм. Известь характеризовалась следующими свойствами: активность – 68 %; время гашения – 120 с; температура гашения – 370 К.

Для изготовления опытных образцов известь гасили в пушонку. Продукт гашения с целью удаления примесей в виде «недожога» и непогасившихся зерен просеивали через сито с диаметр отверстий 1,25 мм, и высушивали при температуре 373 К до постоянной массы.

Результаты определения химического состава гашеной извести, представленные в таблице 2.1 свидетельствуют, что исследуемая известь состоит на 85,7 % мас. из гидроксида кальция, в качестве примесей гашеная известь содержит карбонат кальция – около 8,5 % (в пересчете на  $\text{CO}_2$ ) и прочих примесей – 4,8 % мас.

Таблица 2.1 –Химический состав гашеной извести (% по массе)

| $\text{SiO}_2$                                                                                                                                                 | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{FeO}$ | $\text{CaO}$ | $\text{MgO}$ | $\text{MnO}$ | $\text{K}_2\text{O}$ | $\text{Na}_2\text{O}$ | $\text{P}_2\text{O}_5$ | $\text{SO}_3$ | $\text{CO}_2$ | $\text{H}_2\text{O}^-$ | $\text{H}_2\text{O}^+$ | п.п.п. | $\Sigma_{\text{окс}}$ |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|----------------------|-----------------------|------------------------|---------------|---------------|------------------------|------------------------|--------|-----------------------|
| 2,07                                                                                                                                                           | 1,21                    | 0,39                    | < 0,05       | 71,2         | 0,59         | 0,02         | 0,16                 | 0,08                  | 0,05                   | 0,15          | 3,73          | –                      | 20,33                  | 24,06  | 99,98                 |
| <p>Примесания:</p> <ol style="list-style-type: none"><li>п.п.п. – потери при прокаливании;</li><li><math>\Sigma_{\text{окс}}</math> – сумма оксидов.</li></ol> |                         |                         |              |              |              |              |                      |                       |                        |               |               |                        |                        |        |                       |

### 2.1.2 Карбонатные (известняковые) попутные продукты

Для проведения исследований использованы известняковые попутные продукты камнедобычи следующих предприятий строительных материалов: ОАО «Евпаторийский ЗСМ» (желтый известняк-ракушечник), ООО «Карьер «Мраморный» (мраморовидный известняк), ООО «Карьер «Скалистое» (нуммулитовый известняк). В соответствии с классификацией техногенного сырья по агрегатному состоянию в момент выделения его из основного технологического процесса, предложенной Д.В. Долгаревым [164], выбранные в качестве объектов исследования попутные продукты производства относятся к твердым класса А (продукты, не утратившие природных свойств) представляют известняковые попутные продукты камнедобычи.

В соответствии с химической классификацией побочных сырьевых материалов по содержанию основной части, представляемой химическим соединением определенной структуры, приведенное вторичное сырье является карбонатным.

Химический состав и физико-механические характеристики известняковых попутных продуктов приведены в таблицах 2.2 и 2.3.

Таблица 2.2 – Химический состав известняков, % мас.

| Вид известняка              | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO  | SO <sub>3</sub> | п.п.п. |
|-----------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|--------|
| Желтый известняк-ракушечник | 7,88             | 1,2                            | 1,83                           | 49,17 | 0,15 | 0,14            | 39,5   |
| Нуммулитовый                | 9,87             | 0,65                           | 0,92                           | 48,35 | 0,47 | -               | 38,9   |
| Мраморовидный               | 1,9              | 0,68                           | 1,57                           | 48,08 | 2,54 | 0,67            | 43,8   |

Известняки изученных месторождений распространены как в горной, так и в степной частях Крыма и их происхождение связано с отложениями

различного возраста, от древнейших до самых молодых. Поэтому они различаются по своему строению, химическому составу, технологическим и эксплуатационным свойствам.

Желтый известняк-ракушечник представляет собой неоднородную по составу породу, почти полностью состоящую из раковин или обломков, сцементированных известковым цементом.

Таблица 2.3 – Физико-механические свойства известняков

| Вид известняка              | Плотность, кг/м <sup>3</sup> | Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup> | Пористость, % | Водопоглощение, % мас. | Предел прочности при сжатии, МПа | Коэффициенты |           |                            |
|-----------------------------|------------------------------|--------------------------------------|---------------|------------------------|----------------------------------|--------------|-----------|----------------------------|
|                             |                              |                                      |               |                        |                                  | размягчения  | насыщения | теплопроводности, Вт/(м·К) |
| Желтый известняк-ракушечник | 2700-2720                    | 890-1900                             | 30,2-66,9     | 7,4-33,3               | 0,4-2,6                          | 0,56-0,96    | 0,51-0,98 | 0,21-0,37                  |
| Нуммулитовый                | 2700-2730                    | 1500-2100                            | 23,0-44,3     | 6,9-19,3               | 4,1-34,6                         | 0,46-0,97    | 0,55-0,99 | 0,35-0,70                  |
| Мраморовидный               | 2700-2750                    | 2600-2700                            | 1,40-4,00     | 0,05-1,30              | 35,7-182,3                       | 0,75-1,0     | 0,74-0,99 | -                          |

Нуммулитовые известняки состоят из крупных раковин нуммулитов с детритусовым материалом между ними. Частично перекристаллизованная осадочная плотная и достаточно прочная порода.

Мраморовидный известняк является продуктом метаморфизации и химической дифференциации известняков. В основном он представлен плотными и прочными массивными разновидностями. Встречаются глинистые массивы известняка, слоистые и с включением кварцевой гальки - конгломераты. В зависимости от присутствия различных примесей (оксидов железа, оксидов марганца и глин) имеют окраску от светло-розовой до красноватой, желтоватой и буро-коричневой.

### 2.1.3 Углекислый газ

В качестве источника углекислого газа в лабораторных исследованиях использовалась жидкая двуокись углерода высокого давления в баллонах.

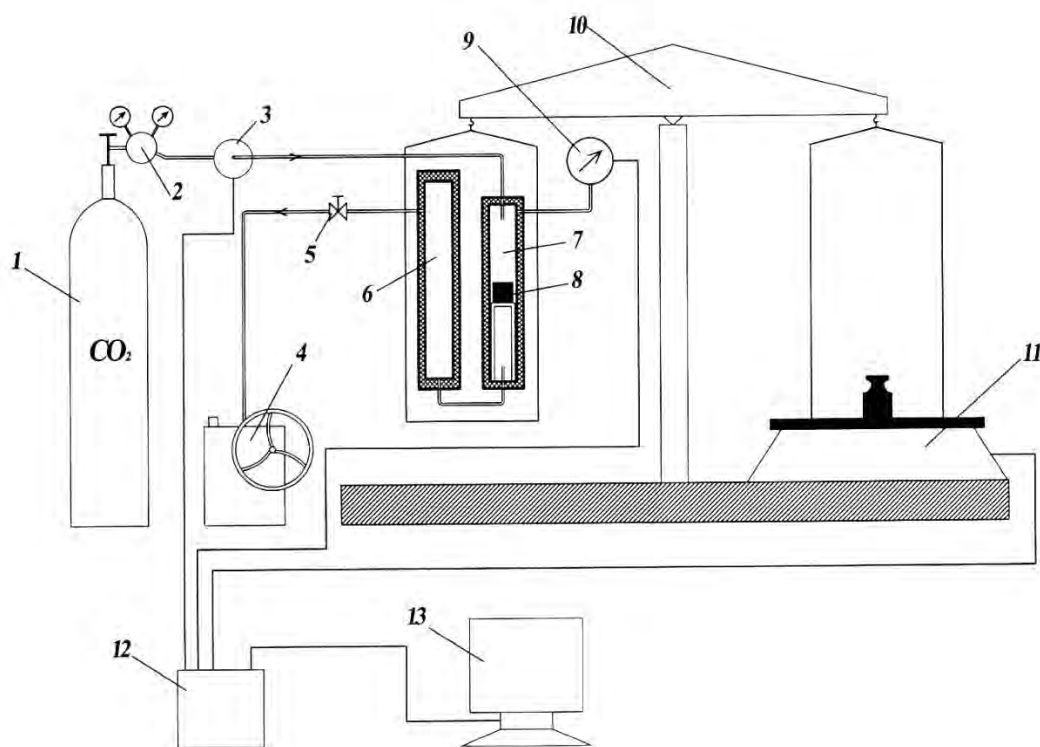
## 2.2 Методы исследования

### 2.2.1 Получение опытных образцов и методы исследования процессов карбонизации известковых систем

При карбонизационном твердении материалов на основе извести влияние различных факторов так многообразно [22, 23], что правильная интерпретация опытных данных возможна лишь на основе знания физических закономерностей процесса карбонизации. Поэтому большое значение в подобных исследованиях уделяется физико-математическому моделированию процессов карбонизации извести во времени. Однако, построение кинетических физико-математических моделей связано с необходимостью экспериментального определения значительного количества констант, которые требуют разработки специальных методик их определения. Так для нахождения констант скоростей реакции, коэффициентов диффузии, энергии активации и т.д., удобно использовать методологические средства химической кинетики.

#### 2.2.1.1 Методика исследования кинетики карбонизации извести.

Кинетику карбонизации известкового вяжущего изучали по специально разработанной методике статическим методом в замкнутой системе (рисунки 2.1 и 2.2).



1 – газовый баллон с  $\text{CO}_2$ ; 2 – редуктор; 3 – электрический клапан;  
 4 – вакуумный насос; 5 – кран; 6 – буферная емкость; 7 – реактор;  
 8 – опытный образец; 9 – следящий мановакуумметр; 10 – плечевые весы;  
 11 – электронные весы; 12 – блок управления; 13 – компьютер.

Рисунок 2.1 – Схема установки для изучения кинетики карбонизации извести



Рисунок 2.2 – Общий вид установки для изучения кинетики карбонизации  
 извести

Принцип работы установки основан на регистрации изменения массы известковых образцов при взаимодействии его с углекислым газом при заданных давлении  $\text{CO}_2$  и температуре. Повышенное давление создается путем регулирования редуктора 2 на баллоне с  $\text{CO}_2$  1 (см. рисунок 2.1). Пониженное давление создается с помощью вакуум-насоса 4. Установленное давление в реакторе (камере карбонизации) 7 поддерживается с помощью следящего мановакуумметра, который при изменении давления в камере подает соответствующий сигнал, в случае поддержания повышенных давлений на открытие клапана 3, а в случае проведения опыта в условиях разрежения на запуск вакуум-насоса. Реакционная камера имеет водяную рубашку для поддержания в ней требуемой температуры опыта. Буферная емкость 6 также имеет водяную рубашку и предназначена для конденсации в ней водяного пара при просасывании сквозь реактор  $\text{CO}_2$ . Таким образом, система является замкнутой. Регистрация изменения массы системы осуществляется по сигналам электронных весов специально разработанной компьютерной программой, которая строит соответствующие графики кинетики карбонизации известкового теста.

Принцип определения степени превращения  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в  $\text{CaCO}_3$  основывался на определении отношения массы гидроксида кальция во времени в процессе карбонизации к теоретическому приросту массы  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  при 100 % переходе его в  $\text{CaCO}_3$  по уравнению химической реакции (1.2).

Таким образом, степень превращения  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в  $\text{CaCO}_3$ , или степень карбонизации извести определяли по формуле:

$$\alpha = \frac{m_{\text{Ca}(\text{OH})_2} + \Delta m}{1,351 \cdot m_{\text{Ca}(\text{OH})_2}} \times 100 \%, \quad (2.1)$$

где  $m_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$  – масса  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в образце, г;

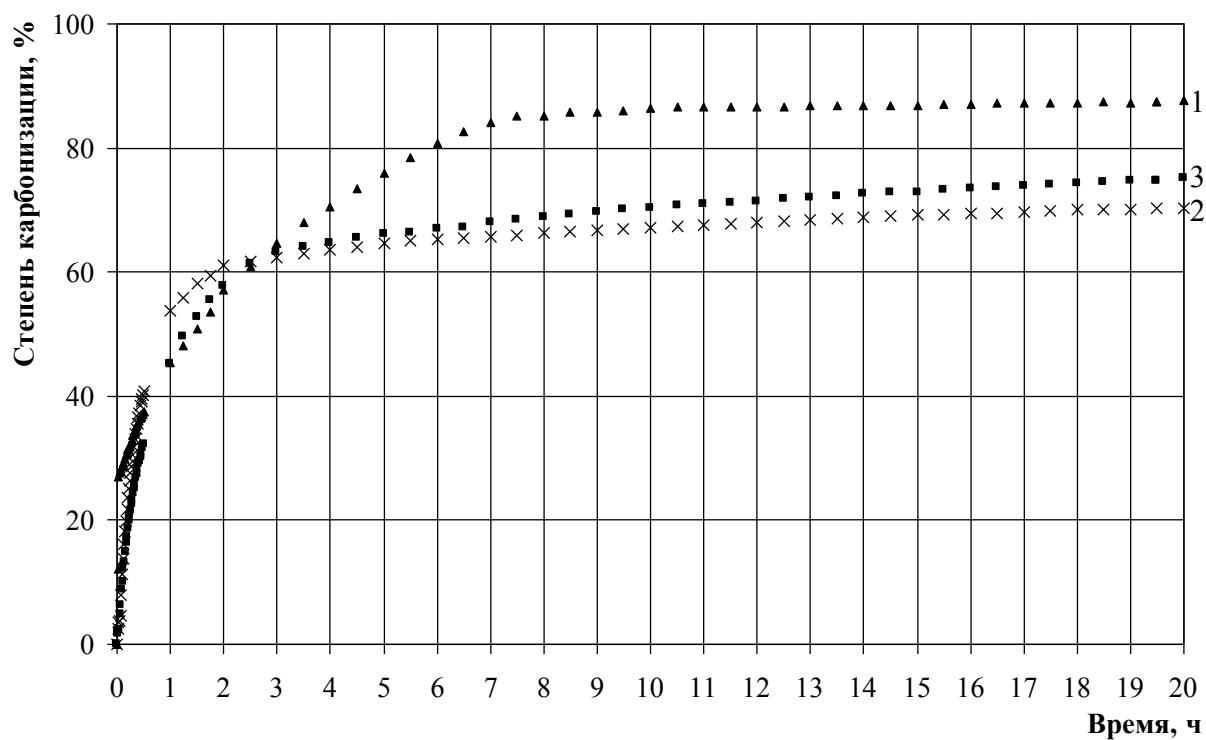
$\Delta m$  – приращение массы системы в любой момент времени карбонизации, г;

1,351 – коэффициент, учитывающий изменение массы системы при 100 % превращении  $\text{Ca(OH)}_2$  в  $\text{CaCO}_3$ .

Приращение массы образца извести определялось каждые 2 с. Поскольку уравнение реакции не учитывает образование промежуточных соединений, влияющих на изменение массы и расчетный показатель  $\alpha$  [165, 166], окончательная корректировка  $\Delta m$  проводилась после взвешивания карбонизированного и высушенного до постоянной массы опытного образца.

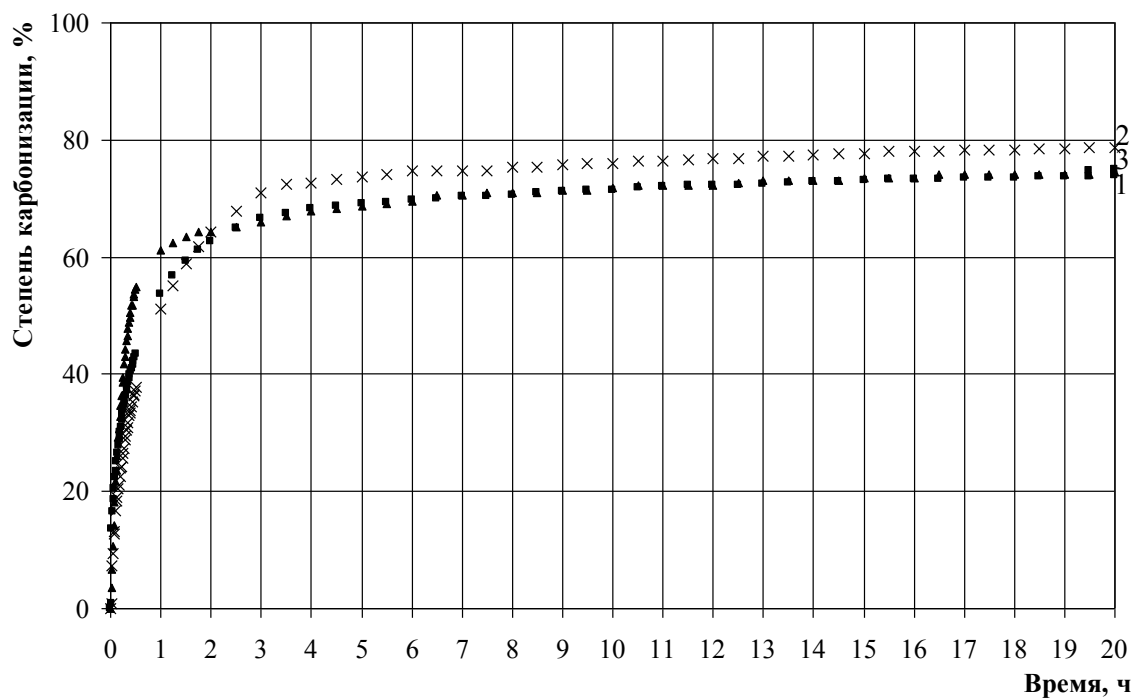
Опыты проводили на известковых образцах-цилиндрах диаметром 30 мм, полученных полусухим прессованием. Масса навески извести и давление прессования в опытах являлись постоянными величинами. Для установления массы и формовочного давления прессования образцов, при которых можно свести к минимуму погрешности проведения испытаний от данных факторов, были проведены предварительные опыты (рисунки 2.3, 2.4, 2.5, 2.6, 2.7, 2.8). Их результаты свидетельствуют, что скорость карбонизации известковых образцов полусухого прессования зависит от массы извести и давления прессования. Наибольшая схожесть протекания процесса карбонизации наблюдается при использовании известковых образцов массой 20 г, сформованных при давлении прессования 10 МПа (см. рисунок 2.7).





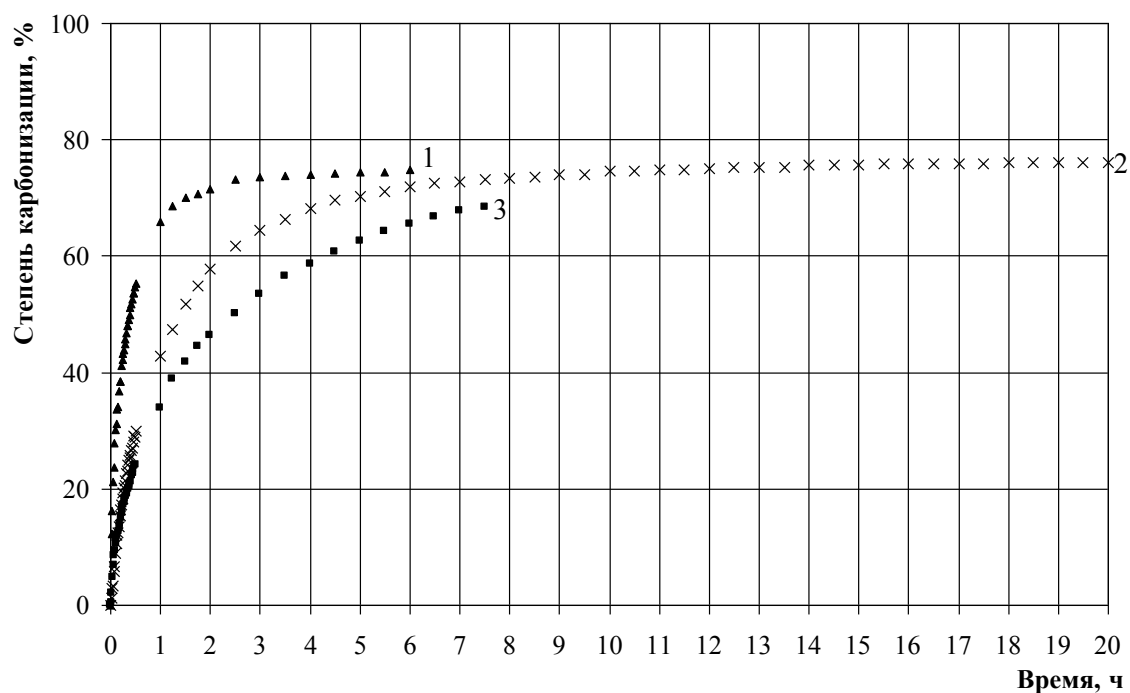
1 – 10 г; 2 – 20 г; 3 – 30 г.

Рисунок 2.3 – Карбонизация известковых образцов, спрессованных при удельном давлении 5 МПа в зависимости от массы извести



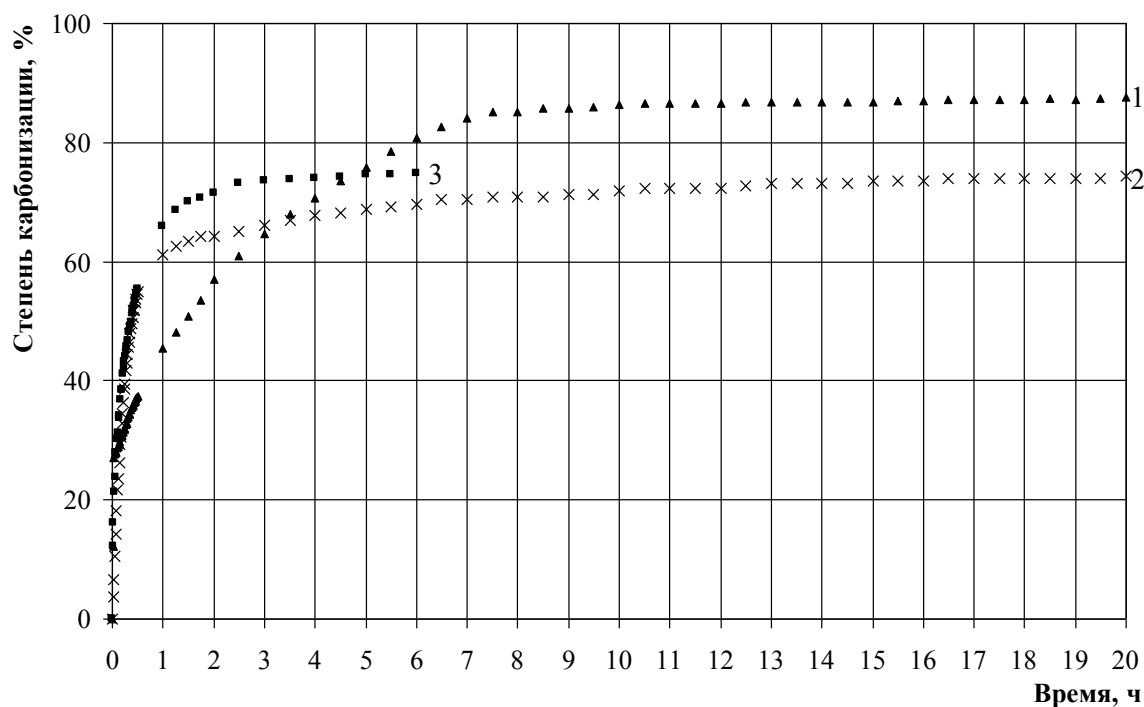
1 – 10 г; 2 – 20 г; 3 – 30 г.

Рисунок 2.4 – Карбонизация известковых образцов, спрессованных при удельном давлении 10 МПа в зависимости от массы извести



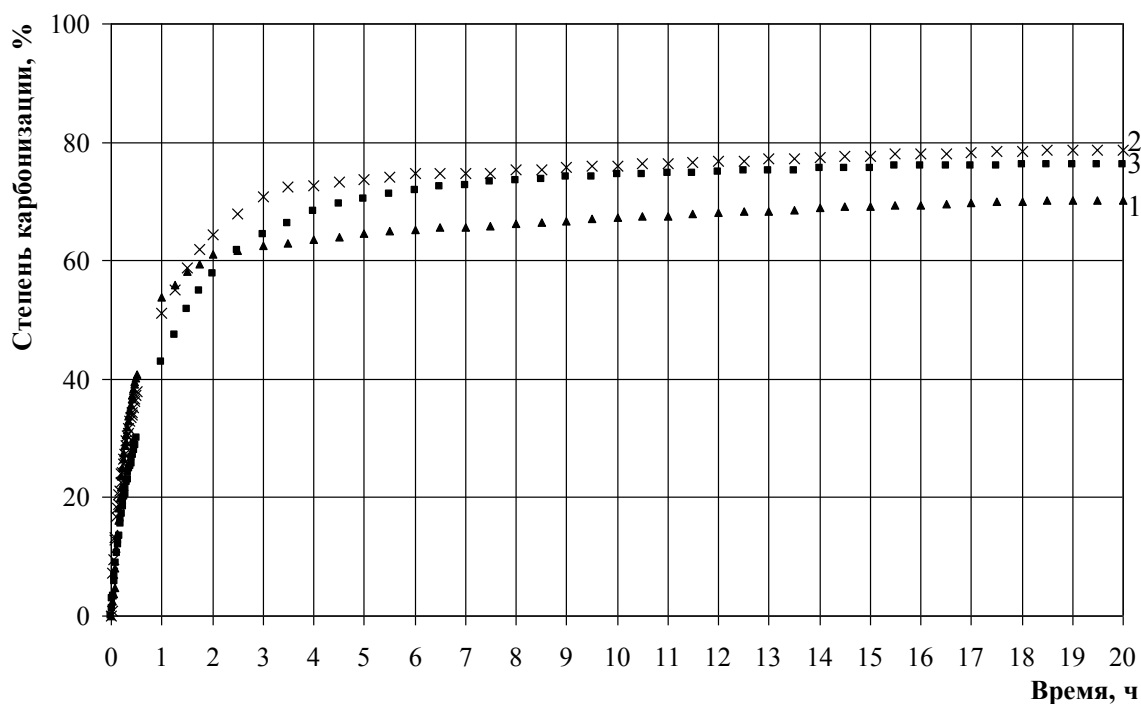
1 – 10 г; 2 – 20 г; 3 – 30 г.

Рисунок 2.5 – Карбонизация известковых образцов при температуре 293 К, спрессованных при удельном давлении 30 МПа в зависимости от массы извести



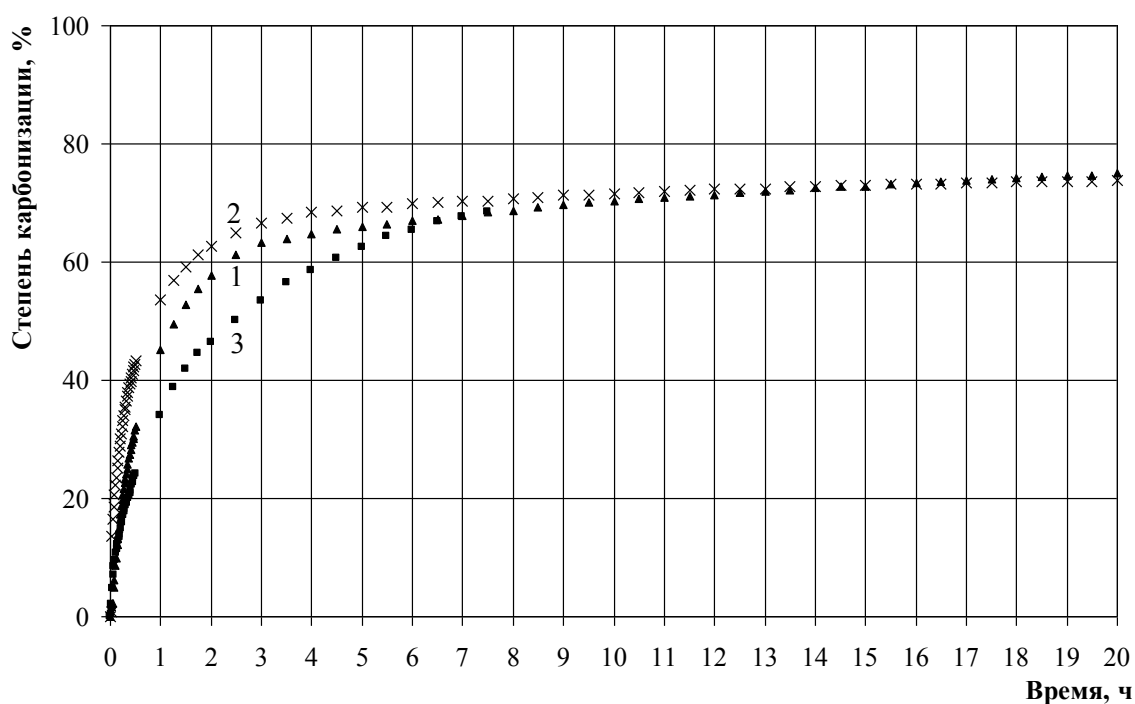
1 – 5 МПа; 2 – 10 МПа; 3 – 30 МПа.

Рисунок 2.6 – Карбонизация известковых образцов при температуре 293 К, массой 10 г в зависимости от удельного давления прессования



1 – 5 МПа; 2 – 10 МПа; 3 – 30 МПа.

Рисунок 2.7 – Карбонизация известковых образцов при температуре 293 К, массой 20 г в зависимости от удельного давления прессования



1 – 5 МПа; 2 – 10 МПа; 3 – 30 МПа.

Рисунок 2.8 – Карбонизация известковых образцов при температуре 293 К, массой 30 г в зависимости от удельного давления прессования

Совпадение кривых служило указанием на отсутствие внешнедиффузионных торможений и свидетельствовало о независимости скорости процесса карбонизации от изменяемых в камере факторов: температуры и давления. В пользу выбора данной массы извести и прессующего усилия формования образцов-цилиндров выступил и тот факт, что соотношение высоты к диаметру опытных образцов находилось в пределах близких 1 : 1.

Кинетику карбонизации образцов изучали в среде 100 % концентрации углекислого газа при температуре 293 – 333 К в условиях разрежения и избыточных давлений в интервале давлений  $\text{CO}_2$  от 20 кПа до 400 кПа. и различным начальном водосодержании известкового вяжущего, изменяемым в пределах от 1 до 25 % мас. Варьируемые факторы были выбраны с учетом теоретических исследований процесса карбонизации, а также с целью установления оптимальных условий осуществления искусственной карбонизации известкового теста при повышенных концентрациях  $\text{CO}_2$ .

Регистрируемые кинетические кривые при фиксированных значениях массы образца, температуры и давления  $\text{CO}_2$  воспроизводились для значений степени превращения, не превосходящих 5 % от среднего для трех параллельных опытов.

Графики изменения степени превращения  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в  $\text{CaCO}_3$ , построенные компьютерной программой по фактическим измерениям массы, имели ступенчатообразный вид вследствие того, что чувствительность системы взвешивания составляла около 0,0125 г. Таким образом, с замедлением скорости процесса карбонизации система не реагировала на изменение внешнего воздействия до тех пор, пока внешнее возбуждение не превосходило порога чувствительности взвешивания. При построении кинетических кривых, для получения «гладких» графиков, из массива данных изменения массы образцов учитывали только одно первое значение из множества одинаковых.

### 2.2.1.2 Получение опытных образцов на основе извести.

Исследования свойств искусственно получаемого каменного материала на основе извести карбонизационного твердения изучали на образцах-цилиндрах из известкового теста полусухого прессования. Для изготовления образцов готовили известковое тесто из высушенной до постоянной массы извести-пушенки, полученной гашением комовой извести и просеянной через сито с размерами ячеек 1,25 мм. Количество воды затворения дозировалось по массе в зависимости от требований проводимого опыта. Перемешивание смеси осуществлялось в лабораторной мешалке-миксере в течение 90 с. Образцы-цилиндры диаметром 30 мм изготавливались в металлических пресс-формах на гидравлическом прессе, величина давления прессования определялась условиями опыта. Высота образцов колебалась от 29 до 31 мм.

Формование образцов известково-известняковых композиций проводилось аналогичным способом. Изготавливали образцы-цилиндры диаметром 50 мм. Высота отформованных образцов колебалась от 40 до 60 мм в зависимости от удельного давления прессования, водосодержания формовочной смеси, а также от количества наполнителя в смеси. Особенность изготовления известково-известняковых образцов состояла в использовании и подготовке известнякового наполнителя.

Известно [108, 167, 168], что действие минеральных добавок многофункционально: участвуя в химических взаимодействиях, они выполняют роль химически активных наполнителей, влияя на структурообразование твердеющих систем и химические, физико-химические и физико-механические взаимодействия в дисперсных системах. Активные минеральные добавки обычно применяются с удельной поверхностью, близкой к удельной поверхности вяжущих веществ, либо в виде отходов с ультрадисперсной удельной поверхностью [110, 169]. В связи с этим, при исследовании влияния известнякового наполнителя на процессы карбонизации извести и формирования свойств известково-известняковых

композиций карбонизационного типа твердения удельная поверхность известняков варьировалась в широких пределах: от 500 до 8000 см<sup>2</sup>/г.

Перед использованием известняковый наполнитель высушивали при температуре 378 К до постоянной массы и подвергали помолу в шаровой мельнице до нужной удельной поверхности. Удельную поверхность определяли с помощью прибора ПСХ-4.

Приготовление сырьевой смеси осуществлялось в лабораторной мешалке-миксере в течение не менее 60 с.

Оптимизацию технологических факторов получения стеновых материалов на основе известково-известняковых композиций карбонизационного твердения проводили на кирпичах размерами 250 × 120 × 60 мм с продольными щелевыми сквозными пустотами.

Сырьевую смесь известково-известняковых композиций готовили перемешиванием сухих извести-пушенки и дисперсного известнякового наполнителя с добавлением необходимого количества воды в процессе перемешивания. Перемешивание сырьевой смеси осуществлялось в промышленной скоростной роторной мешалке-активаторе с двумя рабочими органами – лопастями и ротором. Частота вращения лопастей составляла 0,4 с<sup>-1</sup>, частота вращения ротора диаметром 0,45 м – 500 с<sup>-1</sup>. Время перемешивания – 60 с. Сочетание в одном смесительном агрегате двух режимов перемешивания позволяет получить однородную сырьевую смесь с эффектом механоактивации перемешиваемых компонентов.

Карбонизация опытных образцов осуществлялась в специально разработанной карбонизационной камере с автоматическим управлением (рисунки 2.9 и 2.10).

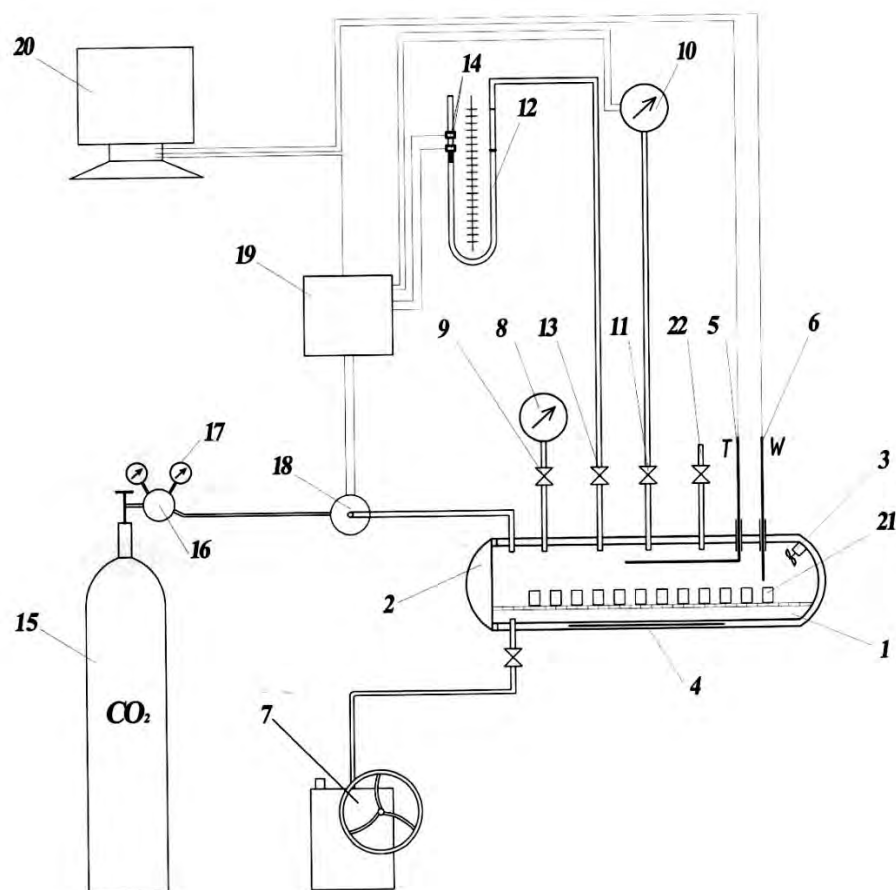


Рисунок 2.9 – Схема автоматической установки карбонизации



Рисунок 2.10 – Общий вид автоматической установки для изучения процесса карбонизации с основными узлами

Установка состоит из четырех основных узлов: герметичная карбонизационная камера, система регулирования давления и подачи углекислого газа в карбонизационную камеру, электрическое устройство автоматического поддержания постоянной концентрации  $\text{CO}_2$  в камере карбонизации и регистрации результатов, компьютер с программным обеспечением обработки получаемых результатов в процессе проведения опыта.

Карбонизационная камера 1 (см. рисунок 2.9) представляет собой металлическую емкость из нержавеющей стали с гидравлической рубашкой и герметично закрывающейся крышкой 2 способной воспринимать давление до 1 МПа. Внутри камеры расположен вентилятор 3 для перемешивания с воздухом и равномерного распределения углекислого газа в камере. Через специальные отверстия в камеру подведены термopара 5 и влажностемер 6 для определения изменения температуры и влажности известковых образцов в процессе их карбонизации. В гидравлической рубашке камеры вмонтирован водяной нагревательный электрический теплонагреватель 4 для поддержания заданной температуры процесса. К камере подключается вакуум-насос 7 для выкачивания из камеры воздуха и создания в камере требуемой концентрации  $\text{CO}_2$ . В камере есть дополнительное отверстие, через которое выходит избыточный воздух при подаче  $\text{CO}_2$  в камеру, что позволяет получать необходимую концентрацию углекислого газа в камере, не используя вакуум-насос.

Система регулирования давления и подачи углекислого газа в карбонизационную камеру включает баллон с углекислым газом 15 с редуктором понижения давления газа 16. Отсчет количества газа производится специально изготовленным расходомером. Подача газа в камеру карбонизационного твердения осуществляется через электрический клапан 18.

Электрическое устройство автоматического поддержания постоянной концентрации  $\text{CO}_2$  в камере карбонизации и регистрации результатов состоит



из двух манометров: жидкостного U-образного манометра 12 с датчиками 14 и стрелочного манометра 10 марки ЭКМ. Сигналы об изменении давления в карбонизационной камере через датчики 14 или манометр 10 поступают на электрическое устройство управления клапаном 19.

Для регистрации количества включений клапана, продолжительности их по времени служит компьютер 20, на котором с помощью специальной программы производится регистрация и обработка результатов. Карбонизация образцов-цилиндров осуществлялась следующим образом. В камеру карбонизации устанавливают образцы с определенным водосодержанием и закрывают герметично крышкой. Включают систему регулирования давления и подачи углекислого газа в карбонизационную камеру. После того, как в камере установится нужная концентрация  $\text{CO}_2$  включают в работу компьютерную программу и электрическое устройство автоматического поддержания давления углекислого газа внутри камеры.

При поглощении образцами углекислого газа в камере создается разрежение (снижение давления), отмечаемое манометром. При понижении давления в камере электрическое устройство автоматического поддержания давления углекислого газа в камере подает сигнал на открывание клапана, после выравнивания давления в камере устройство подает сигнал на закрытие клапана. Время открытия и закрытия клапана регистрируется компьютерной программой и в зависимости от времени работы клапана рассчитывается каждый раз объем подаваемого в карбонизационную камеру газа.

Отсчет количества поглощенного газа, поддержание его постоянной концентрации и регистрация результатов при работе установки при нормальном давлении производится применением специальной электрической системы. Органом контроля системы является U-образный жидкостный манометр с датчиками верхнего и нижнего уровней жидкости в стеклянной трубке манометра. Датчики представляют пару герконовых контактов, погруженных в трубку манометра, заполненного раствором  $\text{NaCl}$

10 %-ой концентрации. При соприкосновении с раствором возникает электрический заряд, являющийся сигналом для закрытия или открытия клапана. Контакты можно располагать на различном расстоянии друг от друга и, тем самым, регулировать частоту открывания и закрывания клапана.

При работе установки при повышенных давлениях изменение давления в камере карбонизационного твердения и сигнал на клапан подается через электрическую систему с манометра ЭКМ, на котором выставлены показатели рабочего давления и нижнего предела снижения давления углекислого газа в камере.

### 2.2.2 Методы исследования структуры и свойств опытных образцов

В связи со сложностью физико-химических процессов, протекающих при искусственной карбонизации систем на основе извести, для изучения вопросов, связанных с формированием структуры и свойств получаемых материалов, были использованы стандартные методы анализа химического состава сырья, структуры, физико-химических, тепло-, гидрофизических, физико-механических свойств сырья, карбонизированных и исходных опытных образцов.

Определение изменения показателя активности ионов водорода в опытных образцах до и после карбонизации проводили с помощью рН метра рН-150МИ, предназначенного для измерения рН водных растворов. Диапазон измерения рН-150МИ варьируется от 0 до 14. Для измерения рН навеску исследуемого состава массой 1 г смешивали с определенным количеством воды (10 мл) и измеряли рН полученного раствора.

Определение химически связанного  $\text{CO}_2$  в опытных карбонизированных образцах проводили согласно методике ГОСТ 9179.

Определение минерального и фазового состава исследуемых систем проводили с помощью дериватографического и рентгенофазового анализов. Дериватографический термогравиметрический анализ проводили

на дериватографе Q – 1500D с одновременной съемкой четырех кривых: интегральной кривой нагрева (Т), дифференциальной кривой нагрева (ДТА), кривой изменения массы (ТГ), дифференциальной термогравиметрической кривой (ДТГ), по которым определяли тепловые эффекты, сопровождающие фазовые превращения и химические реакции. Режимы анализа следующие: диапазон от 0 до 1273 К; чувствительность Т – 1000, ТГ – 500, ДТГ – 1/15, ДТА – 1/15; скорость подъема температуры 10 градусов в минуту; время нагрева – 6000 с.

Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре ДРОН – 2,0 с режимом съемки: излучение Fe, напряжение  $V = 30$  кВ, сила тока  $A = 20$  мА, скорость вращения счетчика 2 градуса в минуту. Съемка проводилась в диапазоне углов от 1 до  $100^\circ$ . Препараты для рентгеноструктурного анализа готовили запрессовкой порошка пробы в форму. Обработка рентгенограмм проводилась специальной программой на компьютере.

Структуру исследуемых систем изучали с помощью электронной сканирующей микроскопии на растровом микроскопе PEM-106, SELMI и сканирующем электронном микроскопе Philips XL 30S FEG.

Толщину карбонизированного слоя (эффективного диффузионного слоя)  $\delta$  определяли нанесением спиртового раствора фенолфталеина на скол опытного образца. Карбонат кальция, образовавшийся в результате реакции извести с углекислым газом, не обладает щелочной реакцией и не окрашивается, а области не карбонизированные или карбонизированные частично реагируют на фенолфталеин окрашиваясь в фиолетовый цвет.

Общую и открытую пористость материала определяли по экспериментальным данным истинной и средней плотностей по формуле:

$$\Pi_o = (1 - \frac{\rho_o}{\rho}) \times 100 \% . \quad (2.2)$$

Открытая пористость определялась методом кипячения. Образцы высушивались, взвешивались, затем погружались в воду и кипятились до достижения ими постоянной массы. Количество поглощенной воды являлось показателем открытой пористости.

Среднюю и истинную плотности опытных образцов-цилиндров, пористость определяли по стандартным методикам согласно ГОСТ 12730.1.

Водостойкость образцов и изделий оценивали по коэффициенту размягчения  $K_p$ , определяемому как отношение прочности на сжатие в насыщенном водой состоянии  $R_{сж.}^{нас.}$  к прочности материала на сжатие в сухом состоянии  $R_{сж.}^{сух.}$  по формуле:

$$K_p = \frac{R_{сж.}^{нас.}}{R_{сж.}^{сух.}}. \quad (2.3)$$

Прочность при сжатии определяли на образцах-цилиндрах диаметром 30 и 50 мм на гидравлическом прессе путем измерения минимальных разрушающих усилий при статическом нагружении их с постоянной скоростью роста нагрузки и последующем вычислении напряжений при этих усилиях по формуле:

$$R_{сж.} = \frac{F}{A} \cdot 0,98, \text{ МПа}, \quad (2.4)$$

где  $F$  – разрушающая нагрузка, кгс;

$A$  – рабочая площадь образца, см<sup>2</sup>.

2.2.3 Методика определения характерных времен накопления повреждений в образцах в виде балок

С целью разработки биопозитивных композиционных строительных материалов карбонизационного типа твердения на основе извести, которые имеют повышенные деформативные и механические характеристики, необходимо выполнить исследование физико-механических свойств и процессов разрушения получаемых строительных материалов в зависимости от их состава и технологических параметров получения.

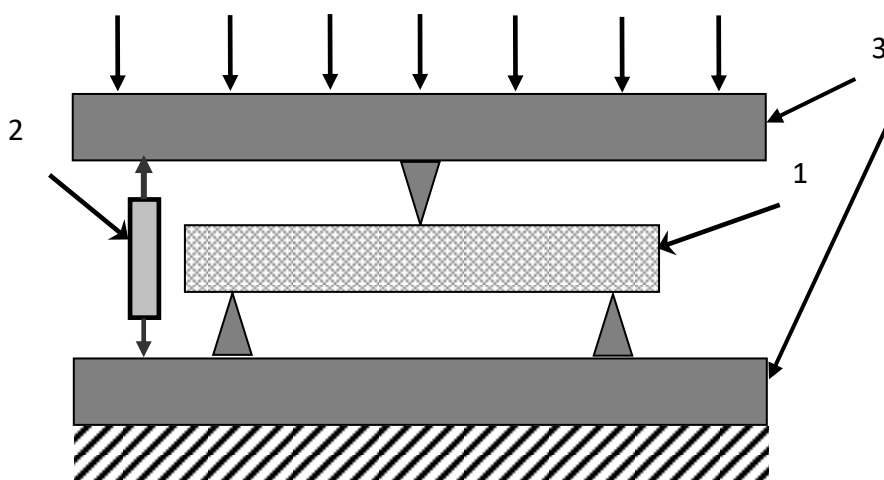
Для экспериментального исследования физико-механических свойств и процессов разрушения получаемых строительных материалов разработаны методики изготовления образцов из искусственных строительных материалов в виде балок и экспериментального определения характерных времен накопления повреждений в них при трехточечном изгибе в зависимости от величины прилагаемой нагрузки.

Трехточечному изгибу, как одному из стандартных видов испытаний механического поведения нагружаемых материалов, посвящено достаточно много исследований, которые охватывают широкий круг вопросов современной механики деформируемого твердого тела. Ряд работ посвящен моделированию эволюции напряженно-деформированного состояния, в том числе развитию хрупкого разрушения в модельных средах [151] при трехточечном изгибе.

Ранее была предложена модель квазихрупкого разрушения горных пород и геосред [152]. Стадия предразрушения в развиваемом авторами эволюционном подходе описывается как стадия накопления неупругих деформаций и повреждений в объеме образца. В результате накопления повреждений, происходит частичная или полная деградация упругих и прочностных характеристик материала. Причем на закритической стадии деформирования процесс накопления повреждений становится автокаталитическим и развивается в режиме с обострением. Подобное поведение нагружаемых твердых тел является общим на закритической стадии деформирования и учет этих особенностей разрушения в моделях является необходимым для корректного описания эволюции НДС.

Методика определения характерных времен накопления повреждений в образцах в виде балок при их трехточечном изгибе вплоть до критического события (формирования макротрещины) в зависимости от величины прикладываемой нагрузки состоит в регистрации в цифровом виде деформации (или прогиба) образца посредством аппаратно-программного комплекса, на который подается сигнал от тензометрического датчика прогиба.

На рисунке 2.11 представлена схема нагружения образцов в виде балок.



1 – образец, 2 – датчик прогиба  $\delta h$ , 3 – нагружающее устройство.

Рисунок 2.11 – Схема трехточечного изгиба образцов в виде балок

Нагружение образцов одноосным сжатием проводилось на прессе УП-1. Регистрация нагрузки и деформации проводилась с помощью аппаратно-программного комплекса, который предусматривает использование тензодатчиков, электрический сигнал от которых подавался на трехканальный дифференциальный усилитель, затем – на аналогово-цифровой преобразователь АДА1292А и в компьютер. Для сбора, визуализации, первичной обработки и сохранения информации, получаемой от АЦП, была разработана и отлажена компьютерная программа для определения характерных времен накопления повреждений вплоть до формирования макротрещины в образцах в виде балок в зависимости от величины прикладываемой нагрузки.

Методика изготовления образцов из искусственных строительных материалов в виде балок состоит в изготовлении призматических балок одинаковой высоты и ширины при резке плит из этих материалов с помощью устройства, закрепленного на фрезерном станке.

Для примера были изготовлены балки с поперечными размерами  $70 \times 19 \times 7$  мм. В соответствии с рисунком 2.11, база изгиба (расстояние между вершинами нижних призм нагружающего устройства) составляла 60 мм. В центре балки с помощью верхней призмы, расположенной симметрично относительно нижних призм, прикладывалась сосредоточенная сила. При трехточечном изгибе, как известно, нижняя часть балки между опорами подвержена растягивающим напряжениям, а верхняя часть – сжимающим. Трещина прорастает из нижней части балки, где находится область наибольшего растяжения, вверх к месту приложения нагрузки.

На рисунке 2.12 представлена эволюция прогиба  $\delta h$ , определенного в эксперименте, в зависимости от времени  $t$ , из которого видно, что на завершающей стадии деформирования процесс накопления повреждений выходит на макроскопический уровень и формируется магистральная трещина при достижении в нагружаемой среде характерного значения  $t = t^*$ .

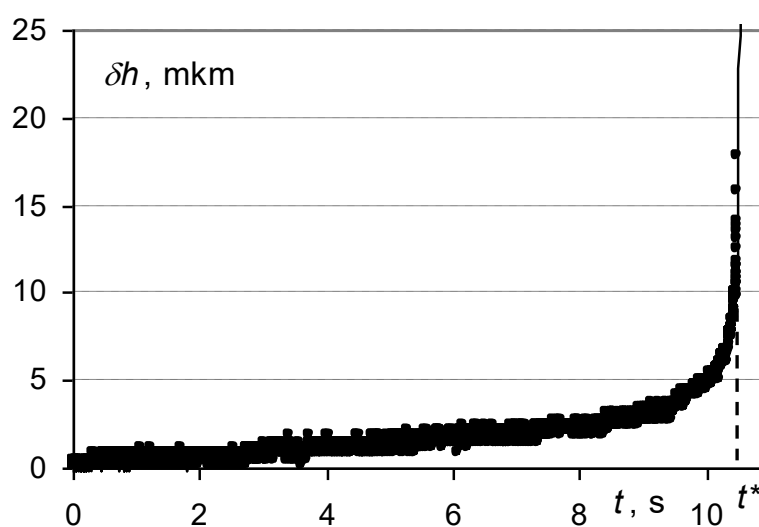


Рисунок 2.12 – Пример экспериментальной зависимости прогиба  $\delta h$  образца в виде балки от времени  $t$  при постоянном значении нагрузки

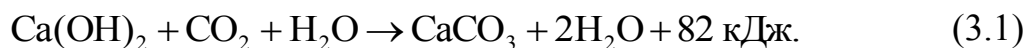
Очевидно, что при разном уровне нагрузки время перехода к закритической стадии деформирования будет разным. Это позволяет сделать вывод о том, что наряду с пространственными масштабами разрушения образцов (область локализации деформации может быть, как размазанной, например, при квазихрупком разрушении, так и очень узкой, при абсолютно хрупком разрушении материала, в зависимости от нагрузки), существует также характерные масштабы времени накопления повреждений.



### 3 Теоретические и лабораторные исследования природы процесса искусственной карбонизации известковых вяжущих

#### 3.1 Физико-химические особенности образования карбоната кальция при искусственной карбонизации известьсодержащих систем

Карбонизация в общем случае представляет собой насыщение жидкой фазы (раствора) материала углекислым газом  $\text{CO}_2$  с образованием различных карбонатных соединений. Под искусственной карбонизацией извести понимается карбонизационное твердение известкового вяжущего в искусственно созданной среде с повышенным содержанием  $\text{CO}_2$ . В результате карбонизации извести образуется  $\text{CaCO}_3$ . Карбонизация гашеной извести описывается общим химическим уравнением:



Это гетерогенная реакция, в которой участвуют твердая, жидкая и газообразная составляющие. Так как химический процесс протекает на поверхности известковых зерен [51], то в любой момент времени происходит процесс взаимодействия в трех фазах:

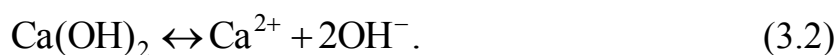
- в жидкой фазе — диссоциация карбонатов, гидрокарбонатов, дигидрокарбонатов, угольной кислоты, абсорбция углекислого газа;
- в газообразной фазе — переход углекислого газа из газовой среды в капиллярную жидкость, испарение паров воды в процессе экзотермического нагрева;
- в твердой фазе — образование коллоидных частиц, кластеров до критического размера, посткритических ядер, кристаллов и их полиморфные переходы.

Основываясь на современных представлениях неорганической химии в области диссоциирования и ион-молекулярного взаимодействия [170],

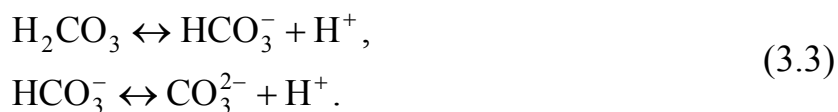
процесс карбонизации можно представить как сложное структурно-химическое преобразование, проходящие в полиагрегатной и многокомпонентной системе.

Как следует из ионной природы процесса, главная реакция образования твердого осадка  $\text{CaCO}_3$  происходит в жидкой составляющей системы. Поэтому газ  $\text{CO}_2$  одновременно с твердым гидроксидом кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  должны пройти через предварительный процесс растворения, прежде чем произойдет ионная реакция.

Растворение гидроксида кальция происходит на поверхности соприкосновения двух сред: жидкой – воды и твердой – гидроксид кальция. В результате гидроксид кальция диссоциирует, разлагаясь на положительно заряженный катион  $\text{Ca}^{2+}$  и два аниона  $\text{OH}^-$ :



Углекислый газ, растворяясь в воде, образует в системе угольную кислоту ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), которая, будучи двухосновной, подвергается двухступенчатой диссоциации:



Таким образом, раствор насыщается ионами  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ , которые взаимодействуют между собой с образованием твердого осадка  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . На ионный состав раствора большое значение оказывает концентрация углекислого газа, в зависимости от этого изменяется и механизм карбонизации известкового теста.

В условиях равновесия определенной концентрации карбонатов соответствует определенное количество свободной углекислоты, называемой

равновесной. Состояние при этом стабильное, так как не происходит ни выпадения карбонатов, ни их дополнительного растворения [170].

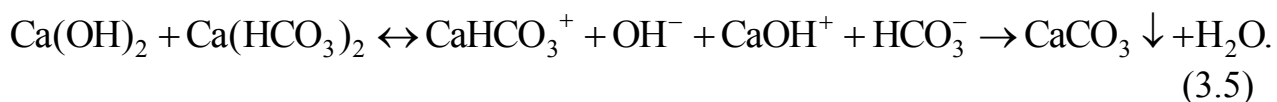
В результате реакций диссоциации и замещения возникает высокоионизированная среда, на поверхности соприкосновения сред (ионизированной воды с гидроксидом кальция) концентрация ионов угольной кислоты и углекислого газа падает, что создает благоприятные условия образования карбоната кальция – необходимого конечного продукта реакции. В связи с изменением ионного состава жидкости будет изменяться во времени pH среды [171].

При длительном пропускании оксида углерода карбонат кальция превращается в растворимую кислую соль – гидрокарбонат кальция [172]:



Если количество растворенной углекислоты больше ее равновесной концентрации, то равновесие реакций сдвинется вправо, что приведет к растворению  $\text{CaCO}_3$ . Избыток  $\text{H}_2\text{CO}_3$  сверх равновесной концентрации является агрессивной углекислотой [170].

Образовавшийся гидрокарбонат может вступить в обменную реакцию с еще не прореагировавшей гашеной известью. В результате реакции образуется карбонат кальция и вода.



Данная реакция протекает в малых количествах и с увеличением содержания гидрокарбоната кальция в образце практически прекращается [170].

При недостатке  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , т.е. при меньшей концентрации углекислого газа по сравнению с равновесной концентрацией, реакция протекает справа

налево, что приводит к дополнительному образованию и выпадению в осадок карбоната кальция:



Таким образом, в процессе карбонизации, по мере проникновения углекислого газа внутрь образцов по порам и капиллярам, прежде чем образуется нерастворимая соль карбоната кальция, неизменно образуется углекислая соль – гидрокарбонат кальция. Вопрос перехода гидрокарбоната кальция в карбонат является одним из определяющих при изучении процесса образования вторичного карбоната кальция и получения на его основе искусственного карбонатного камня.

Представим процесс искусственной карбонизации графически. На рисунке 3.1 показан структурный элемент известкового теста до введения в систему углекислого газа и начала взаимодействия с ним. Известковое тесто представлено в виде двухфазной системы, каждая из фаз, как принято в механике насыщенных пористых сред, считается равномерно распределенной по объему.

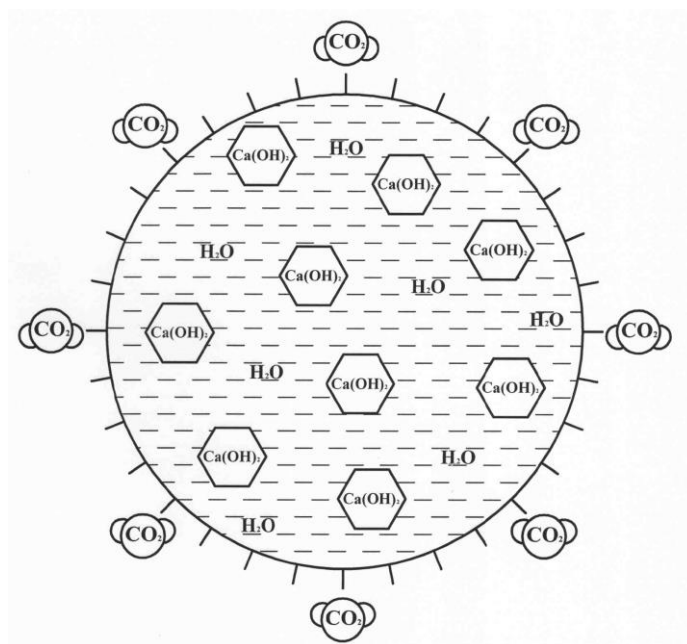
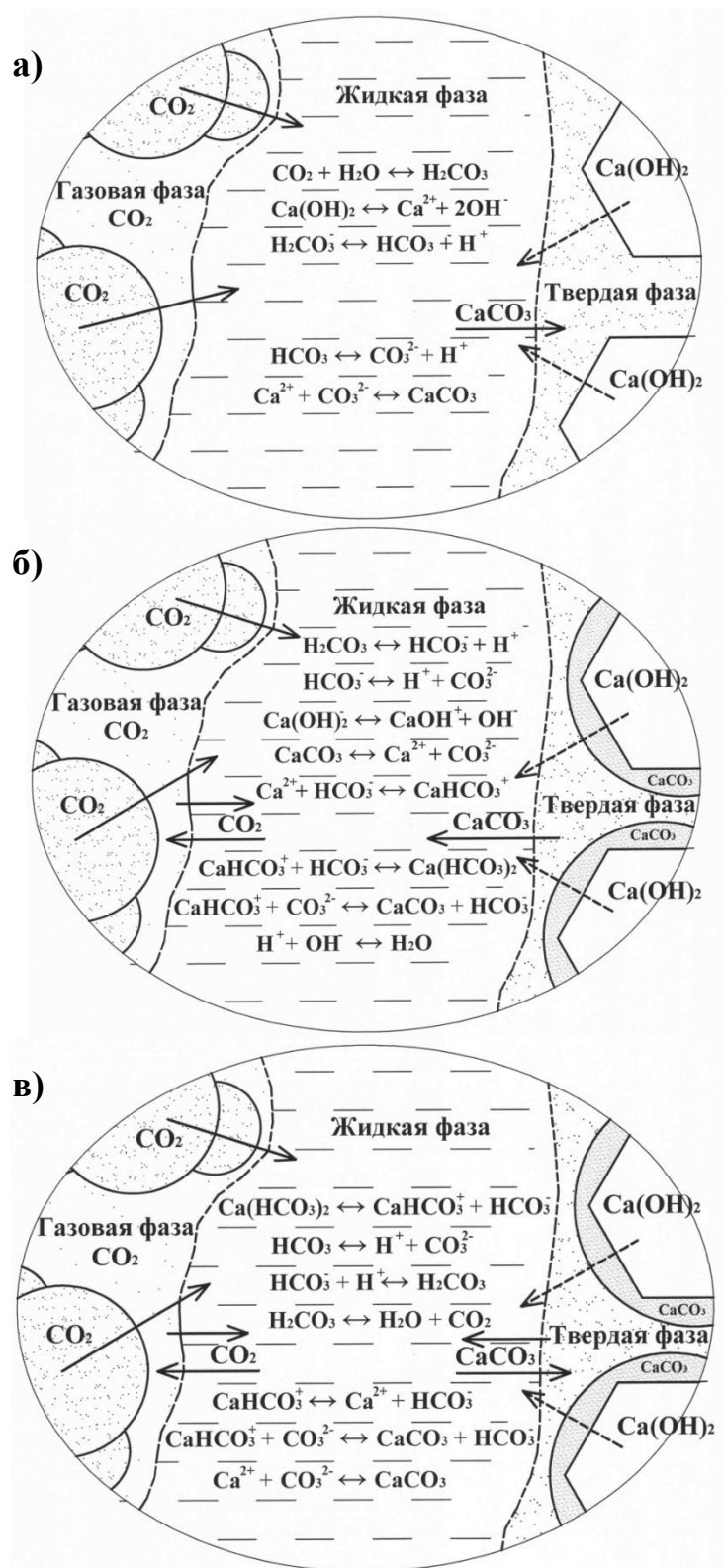


Рис. 3.1 – Структурный элемент известкового теста до взаимодействия с углекислым газом

С момента подачи углекислого газа начинается процесс карбонизации. Используя известную форму представления гетерофазных химических процессов, механизм образования вторичного карбоната кальция в результате искусственной карбонизации известкового теста условно можно разделить на три этапа (рисунок 3.2).

На первом этапе в результате диссоциации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и углекислой кислоты возникает карбонат кальция, который образуется на поверхности контакта «жидкость – твердая фаза» и осаждается в виде карбонатного слоя на поверхности зерен извести. При наличии в системе  $\text{CO}_2$  новообразованный  $\text{CaCO}_3$  растворяется и переходит в гидрокарбонат кальция (этап 2). В присутствии в растворе жидкой фазы ионов  $\text{CaOH}^+$  и гидрокарбоната кальция, который диссоциирует на  $\text{CaHCO}_3^+$  и  $\text{HCO}_3^-$ , известь переходит в карбонат кальция по уравнению (3.5). Карбонат кальция, в свою очередь, уплотняет карбонизированный слой на поверхности зерен  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Из-за блокирования зерен извести слоем карбоната кальция эта реакция протекает медленно и, как было сказано, с увеличением содержания  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  практически прекращается.

Дальнейшее образование  $\text{CaCO}_3$  происходит в жидкой фазе из гидрокарбоната кальция при взаимодействии  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  и  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Превращение гидрокарбоната в карбонат кальция является типичным гомогенным гетерофазным процессом [173]. Механизм превращения гидрокарбоната в карбонат из водного раствора характерен для третьего этапа. Зоной нарушения состояния динамического равновесия системы обратимых химических реакций в растворе за счет необратимой массопередачи  $\text{CO}_2$  из жидкой фазы в газовую является область вблизи от поверхности контакта жидкой и все время обновляемой газовой фазы. Это и есть зона протекания рассматриваемого химического превращения, лимитирующей стадией которого является массопередача реакционного  $\text{CO}_2$  из жидкой фазы в газовую [174, 175, 176].



а) стадия образования карбоната кальция; б) стадия растворения  $\text{CaCO}_3$  и образование в системе  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ; в) стадия превращения  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  в  $\text{CaCO}_3$ .

Рисунок 3.2 – Механизм образования вторичного карбоната кальция в системе « $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ ».

Стадия образования карбоната кальция, обусловленная массопередачей  $\text{CaCO}_3$  из жидкой фазы в твердую фазу, оказывает определенное воздействие на скорость процесса в целом, но лимитирующей стадией превращения гидрокарбоната в карбонат кальция она не является [177]. Таким образом, образование карбоната кальция в системе является не причиной превращения гидрокарбоната в карбонат кальция, а его следствием [178].

Известковое тесто представляет собой коллоидную дисперсную систему высокой концентрации, в которой твердые частицы гидроксида кальция окружены дисперсной средой и последняя, будучи непрерывной, в значительной степени будет препятствовать прохождению реакции карбонизации с высокой скоростью. Поскольку процесс образования карбоната кальция связан по реакции с двумя химически разнородными компонентами – газообразным и твердым, то нельзя обойти вниманием теории двойного электрического слоя Геймгольца и диффузного двойного слоя Гюи-Чапмена [179]. Этот слой оказывает сильное влияние на подвижность заряженных коллоидных частиц, на течение жидкости в пористом теле, на свойства пористых систем. Из этой теории следует, что реакция образования  $\text{CaCO}_3$  может происходить в ограниченных пределах на внешней поверхности известкового теста. Учитывая незначительную величину поверхности реакции карбонизации в сравнении с большим количеством материала и небольшой диффузией растворенного гидроксида кальция из центра к поверхности известкового теста, можно сделать вывод, что практически не может быть карбонизации всей массы. Даже если реакция будет происходить в нескольких точках внутри известкового теста, то вода, являющаяся одним из продуктов химической реакции, заполнит пустоты и остановит реакцию. Следовательно, при создании условий для искусственной карбонизации известкового теста необходимо предусматривать мероприятия по постоянному удалению воды из системы и одновременно поддерживать на необходимом уровне влажность известкового теста для создания условий протекания реакции карбонизации.

### 3.2 Кристаллизация карбоната кальция при искусственной карбонизации известкового теста

Кристаллизация карбоната кальция может быть охарактеризована двумя стадиями: зародышеобразованием и ростом кристаллов. Зародышеобразование представляет собой генерацию кристаллов из раствора. Рост кристаллов – это процесс, посредством которого растворенное вещество транспортируется к кристаллической решетке и затем ориентируется в кристаллической решетке. Соотношение между двумя процессами определяется степенью пересыщения раствора и числом зародышей в последнем. В том случае, когда концентрация зародышей велика, рост кристаллов является доминирующим процессом. Когда же вначале концентрация зародышей чрезвычайно мала, или зародыши отсутствуют вообще, то в таких системах процессы зародышеобразования и рост кристаллов происходят одновременно, т.е. происходит спонтанная кристаллизация. Исследованиями А.М. Иванова и В.П. Кондратюка [180, 181, 182] было установлено, что осаждение карбоната кальция происходит в результате спонтанной кристаллизации  $\text{CaCO}_3$  в системах, где возникает гидрокарбонат кальция.

Работ, в которых исследуется кинетика кристаллизации карбоната кальция при спонтанном зародышеобразовании немного. По мнению ряда исследователей [183, 184, 185, 186], процесс спонтанной кристаллизации не допускает осуществления надежного контроля над образованием первичных зародышей. Отмечается, что процесс спонтанной кристаллизации нестабильный, плохо контролируемый и еще хуже управляемый. В таких системах при проведении опытов происходят значительные изменения pH, состояния насыщенности раствора и скорости осаждения. По мнению многих авторов [187, 188], образовавшиеся новые кристаллики получаемого соединения инициируют появление новых зародышей, что приводит к ускорению фазового превращения за счет собственного роста. Полагается,



что энергия образования центра кристаллизации на поверхности ниже, чем в объеме [189].

Согласно М Фольмеру и Я.М. Френкелю [190, 191], образование зародышей на готовой поверхности происходит легче, чем в объеме раствора потому, что работа их образования на границе раздела фаз меньше работы, требующейся для возникновения зародыша в объеме раствора. Данное положение может быть выражено уравнением [191]:

$$\Delta\Phi' = K\Delta\Phi, \quad (3.7)$$

где  $\Delta\Phi'$  – изменение термодинамического потенциала при образовании зародыша на поверхности;

$\Delta\Phi$  – изменение термодинамического потенциала при образовании зародышей в объеме;

$K$  – коэффициент пропорциональности.

Если в растворе имеются частицы самого кристаллизующегося вещества, то они действуют как «затравка» [192, 193]. При небольших пересыщениях они вырастают в более крупные кристаллы. При этом образования новых центров кристаллизации вообще не происходит. Если же пересыщение велико, то образование и рост новых зародышей происходит одновременно. Близко к действию «затравки» влияние примесей, изоморфных к кристаллизующимся веществам. Чем ближе кристаллическая структура примесей и основного вещества, тем эффективнее их действие.

Подобными «затравками» для кристаллизации  $\text{CaCO}_3$  при искусственной карбонизации гидроксида кальция может быть известняк. Причем, если ввести в карбонизируемую систему известняк, который являлся сырьем для получения извести, то действие его как «затравки» будет иметь наибольший эффект.

В гетерогенных системах механизм кристаллизации может быть самым разнообразным в зависимости от количества и природы примесей твердой

фазы, присутствующих в этих растворах. В.П. Кузнецов и др. [172] различают четыре вида частиц, которые могут стать центрами кристаллизации. К ним относятся:

- частицы самого кристаллизующегося вещества («затравка»);
- частицы веществ, изоморфных с кристаллизующимися и образующие с ним твердые растворы;
- частицы, дающие с кристаллизующимся веществом закономерные сростки;
- частицы веществ, адсорбирующих на своей поверхности молекулы кристаллизующегося вещества.

Если зародышеобразование целиком идет по гетерогенному механизму, то между скоростью образования частиц новой фазы и пересыщением раствора обычно нет четкой зависимости [193]. Установлено, например [194], что если предварительный перегрев пересыщенного раствора существенно сказывается на скорости зародышеобразования, то заметную роль в формировании новой фазы играют примеси твердого вещества. Было также замечено, что в присутствии примесей индукционный период может как увеличиваться, так и уменьшаться [172].

Таким образом, наряду с наличием, природой и количеством начальной твердой фазы на скорость возникновения центров кристаллизации существенно влияют: температура, гидродинамические условия кристаллизации, различного рода механические воздействия, электрические и магнитные поля, а также ряд других менее значительных факторов. Это предопределяет большую сложность этого процесса, его недостаточно высокую воспроизводимость и управляемость, а также трудности в изучении и интерпретации получаемых результатов.

Из кристаллографии известно три естественных полиморфных состояния карбоната кальция: ватерит, арагонит и кальцит [195, 196]. Арагонит и ватерит являются неустойчивыми формами  $\text{CaCO}_3$  и оба переходят со временем в кальцит. При переходе ватерита (гексагональная

сингония, координационное число 12) в арагонит (координационное число катионов 9, ромбическая сингония, пространственная группа симметрии  $Pnma$ ) и в кальцит (координационное число 6, тригональная сингония, пространственная группа симметрии  $R\bar{3}c$ ) происходит глубокая перестройка структуры, сопровождающаяся разрушением первой структуры и образованием новой. При этом реконструктивные превращения идут гораздо медленнее деформационных превращений.

Переход арагонита в кальцит является монотропным превращением, т.е. таким, который происходит, если одна из модификаций (арагонит) не имеет при данном давлении области стабильного существования, а является во всем рассматриваемом диапазоне температур и давлений метастабильной (отсюда и невозможность самопроизвольного перехода стабильной с меньшей энергией Гиббса формы в метастабильную с большей энергией (арагонит)). При этом температура метастабильного перехода одной модификации в другую лежит выше температур плавления каждой из них [195].

Согласно [195], превращения метастабильных полиморфных форм (ватерит, арагонит) в стабильную форму (кальцит) не имеют определенной температуры и могут в зависимости от скорости изменения температуры протекать при различных температурах по всей температурной области существования стабильной формы. При изменении давления превращение из монотропного переходит в энантиотропное. Так, монотропное (необратимое) превращение арагонита в кальцит при обычном давлении становится энантиотропным (обратимым) при высоком внешнем давлении, при котором у арагонита появляется область стабильного существования.

Изменение давления влияет и на кинетику полиморфных превращений, и на образование метастабильных форм [197]. Поэтому с кинетической точки зрения увеличение давления, препятствующего расширению решетки, должно уменьшать скорость полиморфного превращения и способствовать образованию метастабильных форм. Теоретически это значит, что при

повышении избыточного давления в результате карбонизации известкового теста количество арагонита в системе должно содержаться больше, чем при нормальном давлении.

При умеренных температурах последовательность полиморфных превращений часто отклоняется от равновесной. Это проявляется в том, что, согласно правилу ступенчатых переходов Оствальда [197], образование стабильной при данных условиях формы с минимальной энергией Гиббса происходит не сразу, а через промежуточные состояния с более высокой энергией. Подобная последовательность объясняется чисто кинетическими факторами, а именно тем, что вероятность возникновения той или иной фазы определяется не энергией Гиббса, а энергетическим барьером, который необходимо преодолеть для образования зародышей новой фазы. Это, в свою очередь, будет зависеть от глубины перестройки структуры при полиморфном переходе.

Плотность и относительная твердость по Моосу кристаллов арагонита ( $\rho = 2,94 \text{ г/см}^3$ , тв. = от 3,5 до 4) больше, чем кристаллов кальцита ( $\rho = 2,715 \text{ г/см}^3$ , тв. = 3) [140]. Соответственно можно предположить, что материал, полученный путем искусственной карбонизации известкового теста, имеющий в своей структуре большую часть арагонита, в начальный период времени будет иметь большую прочность, чем материал, состоящий из кристаллов кальцита. Если же арагонитная модификация не будет постоянной во времени при нормальных условиях, то, возможно, при переходе арагонита в кальцит будет наблюдаться некоторое снижение прочности материала.

Кристаллизация карбоната кальция изучается больше века. Однако открытым остается вопрос о ранних стадиях его кристаллизации. Данных о стадии перед нуклеацией – зарождения фазы  $\text{CaCO}_3$  – известно немного. Результаты работ [198, 199, 200, 201, 202, 203, 204] указывают на образование аморфного карбоната кальция в карбонизируемых системах, содержащих ионы кальция. Аморфный карбонат кальция идентифицируется

как предшествующая фаза постнуклеационной стадии минерализации карбоната кальция [201, 203], био [200] и биомиметрической минерализации [204]. В некоторых случаях были установлены жидкие предшествующие фазы [202]. Очевидно, что существуют различные виды аморфного карбоната кальция, где аморфная фаза показывает специфический порядок с короткого диапазона, который соответствует порядку с большим диапазоном кристаллического полиморфа [205, 206, 207].

Классическое представление об осаждении карбоната кальция не рассматривает раннее, предварительное формирование структуры.

В работе [171] исследован период начала зарождения (нуклеации) аморфного карбоната кальция (АКК). Установлено, что аморфный карбонат кальция первоначально образован двумя фазами: более устойчивой фазой аморфного карбоната кальция, представляющей кальцитовую упорядоченность (АКК I), и менее устойчивой аморфной фазой карбоната кальция, представляющей ватеритовую упорядоченность (АКК II). Арагонитная форма аморфного карбоната кальция не обнаруживалась. Обе фазы аморфного карбоната кальция выпадают в осадок параллельно. Точный механизм, т.е. нуклеация различных фаз аморфного  $\text{CaCO}_3$  в условиях термодинамического или кинетического регулирования, неизвестный.

Классическое представление переломной стадии образования карбоната кальция характеризуется стохастическим формированием групп критического размера, которые способны термодинамически расти без ограничения. Рост этих групп происходит путем присоединения одиночных ионов, и формирования различных полиморфов находится в условиях термодинамического или кинетического регулирования.

В соответствии с классической теорией кристаллизации [208], зарождение новой фазы  $\text{CaCO}_3$  происходит в пересыщенных растворах по принципу построения кирпичной кладки, когда к одному иону из раствора присоединяется еще один ион. Потом еще и еще. Причем ионы сразу

занимают свои места в кристаллической решетке, т.е. уже во время построения кристалл сразу же образует четкую и прочную структуру.

Согласно альтернативному механизму [171], кристаллизация  $\text{CaCO}_3$  может происходить по схеме, приведенной на рисунке 3.3. На стадии преднуклеации, зависимой от pH-фактора, формируются группы – стабильные кластеры, имеющие так называемый докритический размер, который может состоять из порядка 70 ионов и который больше, чем ожидаемый по классическому представлению. Точные размеры габаритов и структура группы на сегодняшний момент не известны, но очевидно, что на преднуклеативной стадии группы характеризуются свойствами раствора. Это означает, что не поверхностное натяжение, которое является характерной особенностью границ фазы и классически приписано группам, а энергия гидратации, принимая во внимание растворяющие эффекты, может быть определяющей при формировании групп ионов солей кальция.

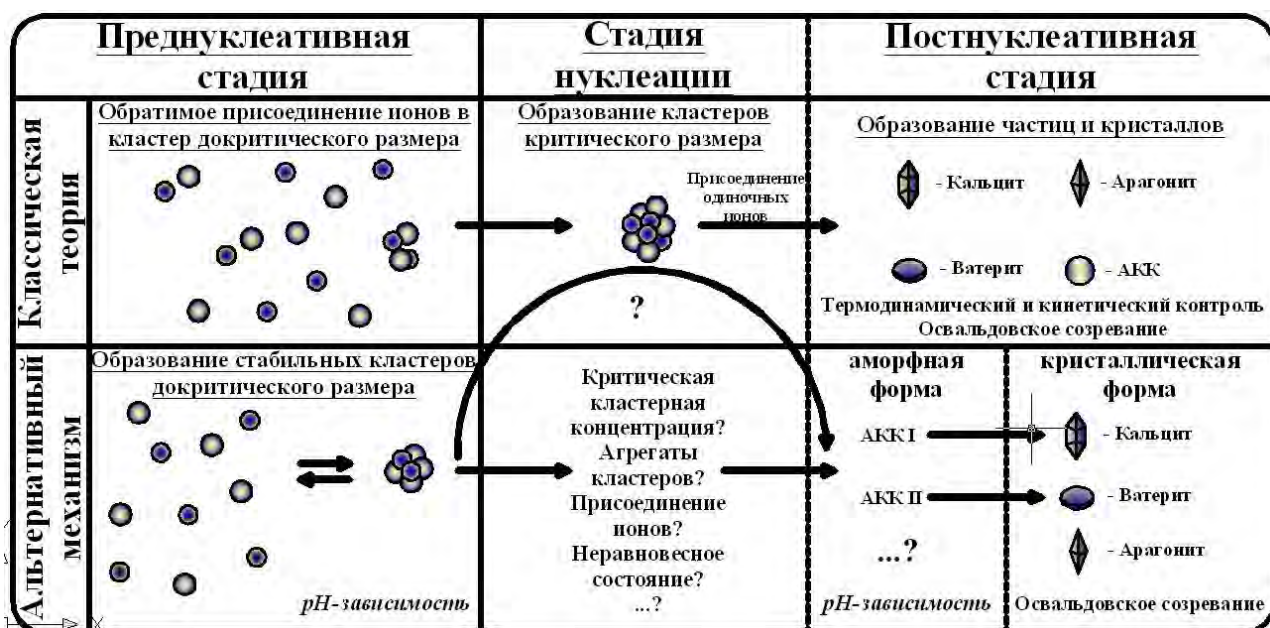
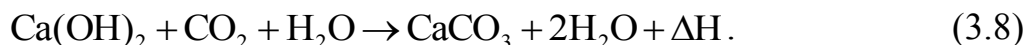


Рисунок 3.3 – Схема классического и нового представления об осаждении карбоната кальция [115].

Таким образом, группы ионов карбоната кальция на преднуклеативной стадии обуславливают появление различных фаз АКК, которые являются по своей сути источниками кристаллизации карбоната кальция.

### 3.3 Термодинамическое обоснование процесса принудительной карбонизации извести

В общем виде реакция карбонизации выражается через следующее уравнение:



В связи с тем, что из трех модификаций карбонат кальция ватерит является наименее устойчивой формой, в термодинамических исследованиях определяли возможность образования кристаллического карбоната кальция в двух формах: арагонит и кальцит, а также условия перехода неустойчивой арагонитной формы  $\text{CaCO}_3$  в кальцитную.

Так как, согласно закону Гесса [170, 172, 209], тепловой эффект не зависит от пути получения конечных продуктов, расчет теплового эффекта химической реакции карбонизации гидроксида кальция с возможным образованием арагонита и кальцита проведем без учета образования промежуточных образований (гидрокарбоната кальция) при нормальной (298,16 K) и повышенной (340 K) температуре.

Тепловой эффект реакции образования арагонита и кальцита при постоянной температуре 298,16 K, будет соответственно равен:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^{\text{арагонит}} &= (\Delta H_{\text{CaCO}_3\text{-арагонит}} + 2 \cdot \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}) - (\Delta H_{\text{Ca(OH)}_2} + \Delta H_{\text{CO}_2} + \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}) = \\ &= (-1207,1 - 2 \cdot 285,83) - (-986,8 - 393,51 - 285,83) = -112,62 \text{ кДж / моль} \end{aligned} \quad (3.9)$$

и

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^{\text{кальцит}} &= (\Delta H_{\text{CaCO}_3\text{-кальцит}} + 2 \cdot \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}) - (\Delta H_{\text{Ca(OH)}_2} + \Delta H_{\text{CO}_2} + \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}) = \\ &= (-1206,9 - 2 \cdot 285,83) - (-986,8 - 39,35 - 285,83) = -112,42 \text{ кДж / моль}, \end{aligned} \quad (3.10)$$

где  $\Delta H_{\text{CaCO}_3\text{-арагонит}}$ ,  $\Delta H_{\text{CaCO}_3\text{-кальцит}}$ ,  $\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $\Delta H_{\text{Ca(OH)}_2}$ ,  $\Delta H_{\text{CO}_2}$  – теплота образования соответственно арагонита, кальцита, воды, гидроксида кальция и углекислого газа, кДж/моль [210, 211].

В зависимости от изменения температуры в температурном интервале

от 298,16 до 340 К тепловой эффект реакции карбонизации с образованием арагонита и кальцита выражается уравнением Кирхгофа [172, 212, 213]:

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_{298}} - \Delta C_p^0 (T - T_1). \quad (3.11)$$

Причем в узком температурном интервале молярные изобарные теплоемкости не зависят от изменения температуры:

$$\Delta C_p^0 = (C_{\text{CaCO}_3} + 2 \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}) - (C_{\text{Ca(OH)}_2} + C_{\text{CO}_2} + C_{\text{H}_2\text{O}}), \quad (3.12)$$

где  $C_{\text{CaCO}_3}$ ,  $C_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $C_{\text{Ca(OH)}_2}$ ,  $C_{\text{CO}_2}$  – изобарные теплоемкости соответственно арагонита или кальцита, воды, гидроксида кальция и углекислого газа, Дж/моль·К [210, 211].

При образовании арагонита:

$$\Delta C_p^0 - \text{ар.} = (81,25 + 2 \cdot 75,291) - (87,5 + 37,11 + 75,291) = 31,931 \text{ Дж / моль} \cdot \text{К};$$

$$\Delta H_{340}^{\text{ар.}} = -112620 - 31,931 \cdot (340 - 298,18) = -113,95 \text{ кДж / моль}.$$

При образовании кальцита:

$$\Delta C_p^0 - \text{кальц.} = (81,85 + 2 \cdot 75,291) - (87,5 + 37,11 + 75,291) = 32,531 \text{ Дж / моль} \cdot \text{К};$$

$$\Delta H_{340}^{\text{кальц.}} = -112420 - 32,531 \cdot (340 - 298,18) = -113,79 \text{ кДж / моль}.$$

Сравнивая значения тепловых эффектов реакции при температуре 340 К, можно утверждать, что образование арагонита и кальцита связано с большим выделением энергии, причем у арагонита значение незначительно выше, чем у кальцита. С увеличением температуры разница тепловых эффектов образования арагонита и кальцита увеличивается.



Поскольку рассматриваемая реакция карбонизации извести проходит в изолированной системе, то, используя второй закон термодинамики, рассчитаем энтропию химических реакций образования арагонита, кальцита и их полиморфного перехода.

Согласно закону изменения энергии Гиббса:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (3.13)$$

где изменение энтропии равно:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = (S_{\text{CaCO}_3} + 2 \cdot S_{\text{H}_2\text{O}}) - (S_{\text{Ca(OH)}_2} + S_{\text{CO}_2} + S_{\text{H}_2\text{O}}), \quad (3.14)$$

где  $S_{\text{CaCO}_3}$ ,  $S_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $S_{\text{Ca(OH)}_2}$  и  $S_{\text{CO}_2}$  – энтропия соответственно арагонита или кальцита, воды, гидроксида кальция и углекислого газа, Дж/К·моль.

При образовании арагонита при  $T = 298,16 \text{ K}$ :

$$\Delta S^{\text{арагонит}} = (88,7 + 2 \cdot 69,91) - (83,4 + 213,74 + 69,91) = -138,53 \text{ Дж / К} \cdot \text{моль};$$

$$\Delta G_{298}^{\text{арагонит}} = -112620 - 298,16 \cdot (-138,53) = -71315,89 \text{ Дж / моль}.$$

При образовании кальцита при  $T = 298,16 \text{ K}$ :

$$\Delta S^{\text{кальц.}} = (92,9 + 2 \cdot 69,91) - (83,4 + 213,74 + 69,91) = -134,33 \text{ Дж / К} \cdot \text{моль};$$

$$\Delta G_{298}^{\text{кальцит}} = -112620 - 298,16 \cdot (-134,23) = -72397,98 \text{ Дж / моль}.$$

Так как температура изменяется в небольших пределах, энтропия реакции при  $T = 340 \text{ K}$  будет равной энтропии реакции при  $T = 298,16 \text{ K}$ . Тогда энергия Гиббса при образовании арагонита будет равна:

$$\Delta G_{340}^{\text{арагонит}} = -113955,35 - 340 \cdot (-138,53) = -66855,15 \text{ Дж / моль}.$$

При этой же температуре кристаллизация кальцита:

$$\Delta G_{340}^{\text{кальцит}} = -113789,55 - 340 \cdot (-134,23) = -68117,35 \text{ Дж / моль} .$$

Теплота полиморфного превращения арагонита в кальцит при температуре 298,16 К составляет:

$$\Delta H_{298} = H_{\text{кальц.}} - H_{\text{ар.}} = -1206,9 - (-1207,1) = 0,2 \text{ кДж / моль} = 200 \text{ Дж / моль} ,$$

где  $H_{\text{кальц.}}$  и  $H_{\text{ар.}}$  – стандартная теплота образования кальцита и арагонита.

Энтропия полиморфного перехода кальцита в арагонит будет равна:

$$\Delta S = S_{\text{кальц.}} - S_{\text{ар.}} = 92,9 - 88,7 = 4,2 \text{ Дж / К} \cdot \text{моль} ,$$

где  $S_{\text{кальц.}}$  и  $S_{\text{ар.}}$  – энтропия кальцита и арагонита.

Тогда энергия Гиббса полиморфного перехода арагонита в кальцит составит:

$$\Delta G_{298} = 200 - 298,16 \cdot 4,2 = -1052,23 \text{ Дж / моль} .$$

Тепловой эффект полиморфного превращения арагонита в кальцит при температуре 340 К составляет:

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_{298}} - \Delta C_p^0 (T - T_1) = 200 - 0,63 \cdot (340 - 298,16) = 174 \text{ Дж / моль} ,$$

где  $\Delta C_p^0 = C_{\text{кальц.}} - C_{\text{ар.}} = 81,88 - 81,25 = 0,63 \text{ Дж / моль} \cdot \text{К}$  – изменение изобарной теплоемкости перехода в узком интервале температур.

Энергия Гиббса полиморфного перехода при температуре 340 К:

$$\Delta G_{340} = 174 - 340 \cdot 4,2 = -1254 \text{ Дж / моль} .$$

Аналогичные расчеты термодинамических характеристик

карбонизации известкового теста проведены для температур карбонизации 303 и 323 К и полученные результаты сведены в таблица 3.1.

Таблица 3.1– Термодинамические характеристики образования кальцита и арагонита при карбонизации извести при различных температурах

| T, K | Образование арагонита   |                          |                         | Образование кальцита    |                          |                         | Переход арагонит –кальцит |                          |                         |
|------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------------|
|      | $\Delta H,$<br>кДж/моль | $\Delta S,$<br>Дж/К·моль | $\Delta G,$<br>кДж/моль | $\Delta H,$<br>кДж/моль | $\Delta S,$<br>Дж/К·моль | $\Delta G,$<br>кДж/моль | $\Delta H,$<br>кДж/моль   | $\Delta S,$<br>Дж/К·моль | $\Delta G,$<br>кДж/моль |
| 298  | -112,62                 | -138,53                  | -71,34                  | -112,42                 | -134,33                  | -72,39                  | 0,20                      | 4,20                     | -1,05                   |
| 303  | -112,78                 |                          | -70,81                  | -112,58                 |                          | -71,88                  | 0,20                      |                          | -1,08                   |
| 323  | -113,42                 |                          | -68,67                  | -113,23                 |                          | -69,84                  | 0,18                      |                          | -1,17                   |
| 340  | -113,96                 |                          | -66,86                  | -113,79                 |                          | -68,11                  | 0,17                      |                          | -1,25                   |

Таким образом, процессы образования арагонита и кальцита являются самопроизвольно текущими экзотермическими процессами. Меньшее значение энергии Гиббса свидетельствует о том, что кальцит в рассматриваемой системе будет образовываться быстрее и интенсивнее арагонита, однако незначительная разница в величинах  $\Delta G$  может привести к тому, что в результате карбонизации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  карбонат кальция может оседать как в виде кальцита, так и в виде арагонита. Последний с течением времени переходит в кальцит. Повышение температуры незначительно понижает значение энергии Гиббса без изменения ее соотношения Гиббса при образовании арагонита и кальцита.

При постоянном давлении и температуре в нормальных условиях процесс перехода арагонита в кальцит протекает самопроизвольно.

Рассмотрим возможность протекания реакции карбонизации в условиях избыточного давления углекислого газа (до 0,4 МПа).

Изменение объема кристаллической фазы системы при образовании арагонита будет равно:

$$\Delta V = \left( M_{\text{CaCO}_3} \cdot \frac{1}{\rho_{\text{ар.}}} - M_{\text{Ca(OH)}_2} \cdot \frac{1}{\rho_{\text{Ca(OH)}_2}} \right) \cdot 10^{-6} = 6,455 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3 / \text{моль},$$

где  $M_{\text{CaCO}_3}$  и  $M_{\text{Ca(OH)}_2}$  – молярные массы, соответственно, карбоната кальция и гидроксида кальция.

$$\text{Поскольку } \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial P} \right)_T = \Delta V, \text{ то } \int_1^2 d\Delta G = \int_{P_1}^{P_2} \Delta V dp = \Delta G_2 - \Delta G_1 = \Delta V(P_2 - P_1),$$

то соответственно, энергия Гиббса химической реакции образования арагонита при давлении 0,4 МПа составит:

$$\Delta G_2 = \Delta V(P_2 - P_1) + \Delta G_1 = -71315,69 \text{ Дж / моль} = -71,32 \text{ кДж / моль},$$

где  $P_1 = 0,1 \text{ МПа} = 101325 \text{ Па}$ ;

$$P_2 = 0,4 \text{ МПа} = 405300 \text{ Па};$$

$\Delta G_1 = -713215,89 \text{ Дж / моль}$  – энергия Гиббса химической реакции образования арагонита при нормальных условиях.

Энергия Гиббса образования кальцита при повышенном давлении углекислого газа 0,4 МПа будет:

$$\Delta G_2 = \Delta V(P_2 - P_1) + \Delta G_1 = -72397 \text{ Дж / моль} = -72,4 \text{ кДж / моль},$$

$$\text{где } \Delta V = \left( M_{\text{CaCO}_3} \cdot \frac{1}{\rho_{\text{кальц.}}} - M_{\text{Ca(OH)}_2} \cdot \frac{1}{\rho_{\text{Ca(OH)}_2}} \right) \cdot 10^{-6} = 3,216 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 / \text{моль};$$

$\Delta G_1 = -72397,98 \text{ Дж / моль}$  – энергия Гиббса химической реакции образования кальцита при нормальных условиях.

Как видно из расчетов, при карбонизации известкового теста с избыточным давлением углекислого газа в камере химический потенциал

существенно не изменился. Следовательно, на кинетику химической реакции повышение давления практически не влияет.

Рассмотрим изменение энергии Гиббса при переходе арагонита в кальцит при избыточном давлении углекислого газа в камере карбонизации (0,4 МПа).

Изменение объема при переходе от арагонита в кальцит составляет:

$$\Delta V = M_{\text{CaCO}_3} \cdot \left( \frac{1}{\rho_{\text{арра.}}} - \frac{1}{\rho_{\text{кальц.}}} \right) \times 10^{-6} = -2,77 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Тогда  $\Delta G_2 = \Delta V(P_2 - P_1) + \Delta G_1 = -1128,62 \text{ Дж/моль}$ ,

где  $\Delta G_1 = -1127,8 \text{ Дж/моль}$  – энергия полиморфного перехода.

Таким образом, при повышении давления до 0,4 МПа переход арагонита в кальцит также будет происходить самопроизвольно и на процесс перехода принятое избыточное давление также существенного влияния оказывать не будет, поскольку значения потенциала практически не отличается от расчетного при карбонизации извести с давлением углекислого газа 0,1 МПа.

Давление, при котором две формы  $\text{CaCO}_3$  – кальцит и арагонит – находятся в равновесии при температуре 298,16 К, составляет, исходя из уравнения изменения химических потенциалов фаз:

$$\Delta G_2 - \Delta G_1 = \Delta V(P_2 - P_1) \Rightarrow P_2 = \frac{\Delta G_2 - \Delta G_1}{\Delta V} + P_1 = 361024052,3 \text{ Па} = 361,0 \text{ МПа},$$

где  $\Delta G_1 = \Delta G_{\text{к}} - \Delta G_{\text{а}}$  – мольная энергия Гиббса полиморфного перехода при 0,1 МПа;

$\Delta G_2 = 0$  – мольная энергия Гиббса при равновесии;

$P_1$  – атмосферное давление.

Температура, при которой две формы  $\text{CaCO}_3$  – кальцит и арагонит – находятся в равновесии при постоянном давлении, составляет 50 К. При температуре 739,16 К вся смесь арагонита с кальцитом переходит в стабильную фазу кальцит [155, 156, 157], что соответствует расчетным значениям для чистого арагонита. При этом теплота фазового перехода составляет  $\Delta H = 389 \text{ Дж/моль}$ .

Приведенные расчеты показали, что изменения условий карбонизации известкового теста не оказывают существенного влияния на процесс образования арагонита, кальцита и их полиморфного перехода. Процесс карбонизации известковых образцов во времени нельзя описать одним химическим уравнением, учитывающим образование промежуточных стадий, которые оказывают заметное влияние на ход процесса карбонизации.

Для комплексного термодинамического расчета карбонизации, разделим процесс образования карбоната кальция на несколько условных стадий, границами которых будут являться новообразования  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Химические преобразования, их термодинамические характеристики и влияние на структурно-механические преобразования сведены в таблице 3.2.

Основываясь на полученных расчетных данных, можно представить следующий механизм карбонизационного твердения гидроксида кальция при повышенном содержании углекислого газа в окружающей среде. Гидроксид кальция реагирует с избытком  $\text{CO}_2$ , образуется гидрокарбонат. Количество углекислого газа в этот момент в системе уменьшается, образуется недостаток  $\text{CO}_2$  и гидрокарбонат переходит в карбонат с выделением  $\text{CO}_2$ . Вновь возникающая в избытке углекислота взаимодействует с другой порцией  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  и образует  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , в результате чего концентрация  $\text{CO}_2$  увеличивается. Образовавшийся гидроксид кальция реагирует с избытком углекислого газа и образуется гидрокарбонат. Концентрация  $\text{CO}_2$  при этом снова уменьшается, образовавшийся гидрокарбонат кальция переходит в карбонат кальция и процесс продолжается. Избыток углекислого газа в этот

момент не оказывает заметного влияния на переход образовавшегося карбоната в гидрокарбонат кальция. Интенсивность последнего процесса невелика, о чем свидетельствует малое значение энергии Гиббса. Таким образом, процесс возникновения в системе твердого нерастворимого кристаллического карбоната кальция многостадийный, причем количество этих стадий зависит от множества внешних факторов.

Таблица 3.2 –Результаты расчета  $\Delta H_{298}$ ,  $\Delta S_{298}$  и  $\Delta G_{298}$  для реакций образования гидрокарбоната кальция, арагонита и кальцита при искусственной карбонизации извести

| Стадия | Химическая реакция                                                                                                                       | $\Delta H_{298}$ ,<br>кДж/моль | $\Delta S_{298}$ ,<br>Дж/(моль·К) | $\Delta G_{298}$ ,<br>кДж/моль |
|--------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| 1      | $\text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2^{(\text{изб})} \rightarrow \text{Ca(HCO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$                 | -2210,5                        | -381,58                           | -2096,9                        |
| 2      | $\text{Ca(OH)}_2 + \text{Ca(HCO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CaCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$                             |                                |                                   |                                |
|        | CaCO <sub>3</sub> – арагонит                                                                                                             | -72,25                         | 104,52                            | -103,4                         |
|        | CaCO <sub>3</sub> – кальцит                                                                                                              | -71,85                         | 112,92                            | -105,5                         |
|        | $\text{Ca(HCO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2^{(\text{нед})} \rightarrow \text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$    |                                |                                   |                                |
|        | CaCO <sub>3</sub> – арагонит                                                                                                             | 40,37                          | 312,96                            | -52,9                          |
|        | CaCO <sub>3</sub> – кальцит                                                                                                              | 40,57                          | 317                               | -53,9                          |
| 3      | $\text{Ca(HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$                                                        |                                |                                   |                                |
|        | CaCO <sub>3</sub> – арагонит                                                                                                             | 40,37                          | 243,05                            | -32,1                          |
|        | CaCO <sub>3</sub> – кальцит                                                                                                              | 40,57                          | 247,25                            | -33,1                          |
|        | $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2^{(\text{изб})} \rightarrow \text{Ca(HCO}_3)_2$                                         |                                |                                   |                                |
|        | CaCO <sub>3</sub> – арагонит                                                                                                             | -16,0                          | -46,45                            | -2,2                           |
|        | CaCO <sub>3</sub> – кальцит                                                                                                              | -16,2                          | -50,65                            | -1,1                           |
|        | $\text{Ca(HCO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2^{(\text{изб})} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_2$ | -2736,0                        | 382                               | -2849,8                        |

Деление процесса карбонизации извести в целом на стадии является условным, т.к. в один и тот же момент в разных точках искусственно карбонизируемой системы могут проходить различные преобразования.

Наименьшее значение Гиббса имеют стадии 1 и 2, характеризующие формирование карбонатной структуры образца, т.е. этот процесс идет самопроизвольно при нормальных условиях. Следовательно, если ввести гидрокарбонат в систему искусственно, то возможно формирование

карбонатной структуры без участия в данном процессе углекислого газа. Если же дополнительно ввести в систему недостаточно  $\text{CO}_2$ , то в системе  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 - \text{Ca}(\text{OH})_2$  будет происходить образование  $\text{CaCO}_3$  по схеме стадии 2. С введением  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  и одновременном уменьшении количества  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  можно заранее частично пройти стадию 1.

Минимизируя влияние стадии 1 на процесс карбонизации, возможно уменьшить избыток углекислоты в системе, и как следствие этого, процесс карбонизации будет проходить с меньшим выделением энергии (из-за уменьшения количества  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Кроме того, ввод  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  с водой обеспечит наличие активных центров образования карбонатной структуры еще до момента воздействия углекислого газа на сырьевую смесь.

Введение  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  наиболее целесообразно осуществить при карбонизации известковых систем с карбонатным наполнителем. В этом случае гидроксид кальция, как вяжущая часть системы, при контакте с  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  уже при нормальных условиях начнет более интенсивно переходить в  $\text{CaCO}_3$  (см. стадию 2). Недостаток  $\text{CO}_2$  будет способствовать не только активному переходу  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  в  $\text{CaCO}_3$ , но и равномерному, быстрому преобразованию  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в  $\text{CaCO}_3$ , минуя образование  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ .

Таким образом, направление и скорость химических реакций карбонизации гидроксида кальция можно регулировать как составом известкового теста (водосодержанием теста, введением в состав  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ), так и созданием внешних условий (концентрация углекислого газа, температура, давление).

### 3.4 Математическое моделирование процесса карбонизации известки

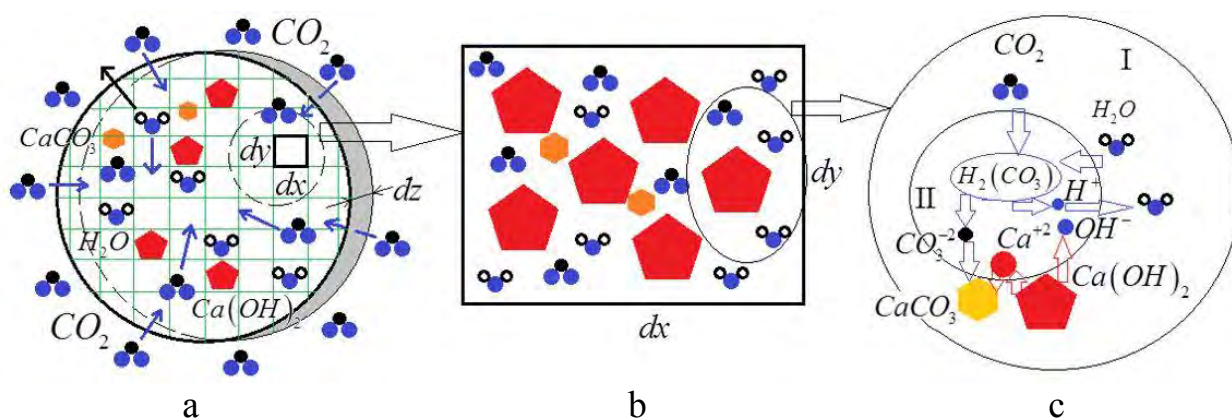
*Базовые химические реакции и процессы карбонизации известки.* Физически, исходный известковый образец представлял собой полученный полусухим прессованием в специальной форме цилиндр, основу которого составляет пористая матрица из молекул  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , внутри которой



находились молекулы воды (b, рисунок 3.4). Для проведения реакции карбонизации, образец помещался в среду углекислого газа.

Условия карбонизации: концентрация углекислого газа в окружающей среде составляла ~ 100 %, температура в камере карбонизации перед подачей углекислого газа –  $(293 \pm 2)$  К, давление  $\text{CO}_2$  – атмосферное.

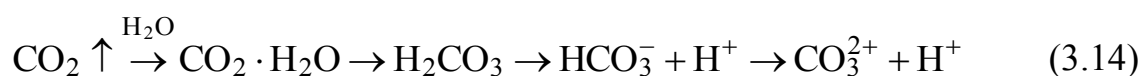
Химическое уравнение (3.1) описывает конечный результат сложной гетерофазной химической реакции, в которой участвуют твердая, жидкая и газообразная составляющие, протекающую посредством ряда элементарных реакций.



a – сечение образца; b – элементарные структурные элементы; c – базовые и промежуточные процессы.

Рисунок 3.4 – Модель известкового образца

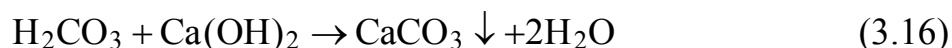
Так, растворение  $\text{CO}_2$  в воде связано с химическим взаимодействием его молекул с водой, приводящем к возникновению угольной кислоты, которая неустойчива и может распадаться с выделением  $\text{CO}_2$ . Поэтому, часть растворенного в воде  $\text{CO}_2$  находится в свободном состоянии. Растворение углекислого газа в жидкой фазе известкового теста происходит в соответствии с механизмом:



В результате реакции диссоциации гидроксид кальция разлагается на катион  $\text{Ca}^{2+}$  и два аниона  $\text{OH}^-$ :



В результате протекания реакций (3.14) и (3.15) раствор насыщается ионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ , которые, благодаря процессу диффузии, оказываются в непосредственной близости и взаимодействуют между собой с образованием твердого осадка  $\text{CaCO}_3$ . Опуская, в первом приближении, подробности растворения исходных веществ, можно записать эту реакцию в виде:



Для упрощения математической модели в качестве базовой химической реакции процесса карбонизации рассматривается уравнение (3.1). При моделировании скорости промежуточных процессов (3.14), (3.15) и (3.16) учитываются величинами коэффициентов в уравнениях химической кинетики [213, 214], составленных для концентраций реагентов из уравнения (3.1). Схематически, базовые (I) и промежуточные (II) реакции показаны на с рисунка 3.4.

В качестве базовых процессов карбонизации известкового теста рассматривались следующие процессы:

- растворение исходной твердой фазы  $\text{Ca(OH)}_2$  в воде, насыщающей пористую матрицу;
- диффузия  $\text{CO}_2$  внутрь пористой матрицы и конвективно-диффузионный перенос  $\text{CO}_2$  к зернам  $\text{Ca(OH)}_2$  в водной среде, насыщающей пористую матрицу;
- адсорбция молекул  $\text{CO}_2$  на поверхности зерен пористой матрицы  $\text{Ca(OH)}_2$ ;

- изменение объемных концентраций  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{CaCO}_3$  в зернах пористой матрицы в процессе химической экзотермической реакции карбонизации молекул  $\text{CO}_2$ , адсорбированных на зернах  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , в присутствии молекул  $\text{H}_2\text{O}$  с образованием  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ;

- испарение  $\text{H}_2\text{O}$  внутрь газовых карманов пористой матрицы и в объем рабочей камеры с поверхности образца;

- диффузионный перенос  $\text{H}_2\text{O}$  к поверхности образца.

Процесс растворения гидроксида кальция протекает одновременно с его диффузионным переносом. Растворимость гидроксида кальция зависит от температуры, диоксида углерода – от температуры и давления.

*Математическая постановка задачи.* Модель процесса карбонизации разработана на основе известных уравнений механики сплошных сред (движения жидкости в пористых средах, диффузии, адсорбции) [215, 216] с учетом уравнений химической кинетики. Численное решение системы нелинейных дифференциальных уравнений организовано в виде отдельной программы в пакете мультифизического моделирования COMSOL Multiphysics.

В соответствии с подходом системного анализа, в качестве элементов системы, моделируемой в рамках механики сплошных сред на микроуровне, рассматриваются элементы сплошной среды. В качестве моделируемой системы рассматривалось сечение цилиндрического образца плоскостью перпендикулярной его оси (см. рисунок 3.4, а). Если пренебречь процессами тепло- и газообмена с окружающей средой через основания цилиндра, можно использовать двумерную модель сечения для исследования динамического процесса карбонизации во всем объеме цилиндрического образца. Вследствие симметрии задачи, в каждом таком сечении процессы теплопереноса, массообмена и химические реакции должны реализовываться идентично. При таком подходе, хорошее соответствие данных натурного эксперимента и численного эксперимента должно наблюдаться для сечений, достаточно удаленных от оснований цилиндра.

В качестве элементарных структурных элементов системы (рисунок 3.4, b) будем рассматривать объемы  $dV = dx \cdot dy \cdot dz$  малой высоты  $dz$ . Считаем, что объем  $dV$  содержит настолько большое количество молекул, участвующих в процессе, что к этому объему применимо понятие удельной концентрации вещества  $c_i = m_i / dV_i$ , где  $m_i$  – суммарная масса молекул (ионов) реагента в пределах  $i$ -го элементарного объема. В то же время, принимаем размеры  $dV$  малыми настолько, чтобы удельные концентрации веществ можно было бы считать постоянными в пределах элементарного структурного элемента для данного момента времени. Тогда удельные концентрации веществ  $c_i$  будем полагать функциями времени и координат центра основания элементарного структурного элемента:

$$c_i = c_i(x, y, t) \quad (3.17)$$

Согласно уравнению базовой химической реакции карбонизации (3.1), рассмотрим изменение концентрации (моль/м<sup>3</sup>) четырех веществ:

а)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  – концентрация  $c_{\text{Ca}(\text{OH})_2}(x, y, t)$ ,

б)  $\text{CO}_2$  – концентрация  $c_{\text{CO}_2}(x, y, t)$ ,

в)  $\text{H}_2\text{O}$  – концентрация  $c_{\text{H}_2\text{O}}(x, y, t)$ ,

г)  $\text{CaCO}_3$  – концентрация  $c_{\text{CaCO}_3}(x, y, t)$ .

Изменение концентраций  $c_{\text{CO}_2}(x, y, t)$  и  $c_{\text{H}_2\text{O}}(x, y, t)$ , связанное с процессами диффузии  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  к зернам  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , адсорбции молекул  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  на зернах  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и протеканием химической реакции (1) описывается уравнениями транспорта (Reacting Flow in Porous Media – Comsol) вещества в пористой среде:

$$\begin{cases} \frac{\partial(\theta c_{\text{CO}_2})}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_b \cdot c_{p\text{CO}_2})}{\partial t} + \frac{\partial(\alpha_v \cdot c_{g\text{CO}_2})}{\partial t} = \nabla[D_{c\text{CO}_2} \nabla c_{\text{CO}_2}] + R_{\text{CO}_2} \\ \frac{\partial(\theta c_{\text{H}_2\text{O}})}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_b \cdot c_{p\text{H}_2\text{O}})}{\partial t} + \frac{\partial(\alpha_v \cdot c_{g\text{H}_2\text{O}})}{\partial t} = \nabla[D_{c\text{H}_2\text{O}} \nabla c_{\text{H}_2\text{O}}] + R_{\text{H}_2\text{O}} \end{cases} \quad (3.18)$$

где  $c_p$  – концентрация адсорбированного на зернах  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  газа  $\text{CO}_2$  и молекул  $\text{H}_2\text{O}$ ;

$\rho_b = (1 - \varepsilon)\rho_p$  – насыпная плотность  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{кг/м}^3$ ;

$\rho_p$  – плотность  $\text{Ca}(\text{OH})_2$   $\text{кг/м}^3$ ;

$\varepsilon(x, y, t) = \theta_{\text{H}_2\text{O}}(x, y, t) + \alpha_v(x, y, t)$  – пористость  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , доли;

$\theta_{\text{H}_2\text{O}}$  – доля жидкой фазы;

$\alpha_v$  – доля газовой фазы в порах  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ;

$D_c(T)$  – коэффициенты диффузий  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в пористой матрице, которые зависят от температурного режима рассматриваемой области образца,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;

$R$  – скорость изменения концентрации  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  вследствие химической реакции (3.1),  $\text{моль}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$ ;

$c_{g\text{CO}_2}$  и  $c_{g\text{H}_2\text{O}}$  – параметры, характеризующие концентрацию нерастворенной газовой фазы  $\text{CO}_2$  и водяного пара.

По экспериментальным данным (табл. 3.3), изменение пористости в результате карбонатного твердения не превышает 10 %, в связи с чем, в целях упрощения математической модели, полагаем величину пористости постоянной,  $\varepsilon = \text{const}$ . В то же время, выделение тепла в реакции (3.1) приводит к различным тепловым режимам в разных частях образца и изменению теплового режима во времени. Тепловой режим влияет на интенсивность испарения  $\text{H}_2\text{O}$  с поверхности и в объем газовых карманов в пористой матрице  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Поэтому, при постоянной пористости, полагаем доли жидкой  $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$  и газовой  $\alpha_v$  фаз в пористой матрице функциями координат и времени.

Таблица 3.3 – Изменение общей пористости известковых образцов полусухого прессования при их принудительной карбонизации

| Условия получения образцов |                                | Общая пористость образцов, % |                    | Изменение общей пористости образцов после карбонизации, % |
|----------------------------|--------------------------------|------------------------------|--------------------|-----------------------------------------------------------|
| давление прессования, МПа  | водосодержание извести, % мас. | после формования             | после карбонизации |                                                           |
| 5                          | 5                              | 60,0                         | 57,3               | -4,5                                                      |
|                            | 10                             | 60,4                         | 57,8               | -4,3                                                      |
|                            | 15                             | 60,9                         | 57,0               | -6,4                                                      |
|                            | 20                             | 61,4                         | 56,6               | -7,8                                                      |
|                            | 25                             | 61,6                         | 57,3               | -7,0                                                      |
| 10                         | 5                              | 56,0                         | 52,8               | -5,7                                                      |
|                            | 10                             | 56,3                         | 53,0               | -5,9                                                      |
|                            | 15                             | 56,8                         | 53,3               | -6,2                                                      |
|                            | 20                             | 57,0                         | 52,3               | -8,2                                                      |
|                            | 25                             | 57,3                         | 51,7               | -9,8                                                      |
| 15                         | 5                              | 53,0                         | 49,7               | -6,2                                                      |
|                            | 10                             | 53,3                         | 50,1               | -6,0                                                      |
|                            | 15                             | 53,7                         | 50,3               | -6,3                                                      |
|                            | 20                             | 54,1                         | 49,9               | -7,8                                                      |
|                            | 25                             | 54,1                         | 50,0               | -7,6                                                      |
| 20                         | 5                              | 50,1                         | 46,0               | -8,2                                                      |
|                            | 10                             | 50,6                         | 46,3               | -8,5                                                      |
|                            | 15                             | 51,1                         | 46,5               | -9,0                                                      |
|                            | 20                             | 51,4                         | 49,8               | -3,1                                                      |
|                            | 25                             | 51,0                         | 49,7               | -2,5                                                      |

Модель Reacting Flow in Porous Media, кроме уравнений (3.18), описывающих транспорт реагентов и химические реакции, включает, обычные для гидродинамики, уравнения неразрывности (для несжимаемой жидкости) и уравнения Эйлера в общепринятой форме.

При описании процесса адсорбции  $\text{CO}_2$  на зернах  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  используем модифицированный закон Ленгмюра [217, 218], полагая, что количество адсорбированного на зернах пористой матрицы газа  $\text{CO}_2$  зависит от его концентрации в жидкой фазе и концентрации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

$$c_{pCO_2} = \frac{K_{LCO_2} \cdot c_{pCO_2\_max}}{1 + K_{LCO_2} \cdot c_{CO_2}} \cdot c_{CO_2}, \quad (3.19)$$

$$c_{pH_2O} = \frac{K_{LH_2O} \cdot c_{pH_2O\_max}}{1 + K_{LH_2O} \cdot c_{H_2O}} \cdot c_{H_2O}. \quad (3.20)$$

где  $K_L$  – коэффициент адсорбции, м<sup>3</sup>/моль;

$c_{p\_max}$  – максимально возможное количество адсорбированного вещества, моль/кг, является функцией от концентрации  $Ca(OH)_2$ :  
 $c_{pCO_2\_max} = f(c_{Ca(OH)_2})$ .

Предложенная функциональная зависимость объясняется тем, что основная доля растворенного  $CO_2$  реагирует с  $Ca(OH)_2$  в присутствии  $H_2O$  после адсорбции на поверхности зерен. При этом, продукты реакции –  $CaCO_3$  кристаллизуются на их поверхности. С течением времени доля вещества  $Ca(OH)_2$  в зернах матрицы уменьшается и процесс карбонизации будет замедляться.

Подставляя (3.19) в (3.20) и проводя операции дифференцирования, получим уравнение для моделирования изменения концентрации  $CO_2$ :

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \theta}{\partial t} c_{CO_2} (1 - k_{GCO_2}) + \frac{\partial c_{CO_2}}{\partial t} (\theta + \rho_b \cdot k_{pCO_2} + \alpha_v \cdot k_{GCO_2}) - \\ & - \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} (\rho_p \cdot c_{pCO_2} - k_{GCO_2} \cdot c_{CO_2}) + \rho_b \cdot k_{lpCO_2} \frac{\partial c_{Ca(OH)_2}}{\partial t} = \\ & = \nabla [D_{CO_2} \cdot \nabla c_{CO_2}] + R_{CO_2}. \end{aligned} \quad (3.21)$$

$$\begin{aligned} k_{pCO_2} &= \frac{\partial c_{pCO_2}}{\partial c_{CO_2}} = \frac{\partial}{\partial c_{CO_2}} \left[ \frac{K_{LCO_2} \cdot c_{pCO_2\_max}}{1 + K_{LCO_2} \cdot c_{CO_2}} c_{CO_2} \right] = \frac{K_{LCO_2} \cdot c_{pCO_2\_max}}{(1 + K_{LCO_2} \cdot c_{CO_2})^2}, \\ k_{lpCO_2} &= \frac{\partial c_{pCO_2}}{\partial c_{Ca(OH)_2}} = \frac{\partial}{\partial c_{Ca(OH)_2}} \left[ \frac{K_{LCO_2} \cdot c_{pCO_2\_max}}{1 + K_{LCO_2} \cdot c_{CO_2}} c_{CO_2} \right] = \\ &= \frac{K_{LCO_2} \cdot c_{pCO_2\_max}}{1 + K_{LCO_2} \cdot c_{CO_2}} \cdot \frac{\partial c_{pCO_2\_max}}{\partial c_{Ca(OH)_2}}, \end{aligned} \quad (3.22)$$

где  $k_{pCO_2}$  – изотерма адсорбции  $CO_2$ ;

$k_{GCO_2}$  – линейный коэффициент испарения  $CO_2$ .

Аналогично, подставляя (3.20) в (3.18), получим для изменения концентрации  $H_2O$ :

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \theta}{\partial t} c_{H_2O} (1 - k_{GH_2O}) + \frac{\partial c_{H_2O}}{\partial t} (\theta + \rho_b \cdot k_{pH_2O} + \alpha_v \cdot k_{GH_2O}) - \\ & - \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} (\rho_p \cdot c_{pH_2O} - k_{GH_2O} \cdot c_{H_2O}) + \rho_b \cdot k_{lpH_2O} \frac{\partial c_{Ca(OH)_2}}{\partial t} = \\ & = \nabla [D_{H_2O} \cdot \nabla c_{H_2O}] + R_{H_2O}. \end{aligned} \quad (3.23)$$

$$\begin{aligned} k_{pH_2O} &= \frac{\partial c_{pH_2O}}{\partial c_{H_2O}} = \frac{\partial}{\partial c_{H_2O}} \left[ \frac{K_{LH_2O} \cdot c_{pH_2O\_max}}{1 + K_{LH_2O} \cdot c_{H_2O}} c_{H_2O} \right] = \frac{K_{LH_2O} \cdot c_{pH_2O\_max}}{(1 + K_{LH_2O} \cdot c_{H_2O})^2}, \\ k_{lpH_2O} &= \frac{\partial c_{pH_2O}}{\partial c_{Ca(OH)_2}} = \frac{\partial}{\partial c_{Ca(OH)_2}} \left[ \frac{K_{LH_2O} \cdot c_{pH_2O\_max}}{1 + K_{LH_2O} \cdot c_{H_2O}} c_{H_2O} \right] = \\ &= \frac{K_{LH_2O} \cdot c_{pH_2O\_max}}{1 + K_{LH_2O} \cdot c_{H_2O}} \cdot \frac{\partial c_{pH_2O\_max}}{\partial c_{Ca(OH)_2}}, \end{aligned} \quad (3.24)$$

где  $k_{pCO_2}$  – изотерма адсорбции  $H_2O$ ;

$k_{GCO_2}$  – линейный коэффициент испарения  $H_2O$ .

Для определения производных  $\frac{\partial c_{p\_max}}{\partial c_{Ca(OH)_2}}$  в выражениях (3.22) и (3.24)

оценим максимальные концентрации адсорбированных на поверхности элементов пористой матрицы  $Ca(OH)_2$  молекул воды и углекислого газа. Частицы  $Ca(OH)_2$ , в первом приближении, рассматриваем как сферы диаметра  $d$ . Максимальная концентрация адсорбированных молекул  $c_{p\_max}$  пропорциональна площади поверхности частицы  $Ca(OH)_2$ :  $S_{Ca(OH)_2} = \pi \cdot d^2$ . С



другой стороны, концентрация  $\text{Ca(OH)}_2$  в образце пропорциональна кубу диаметра частиц:

$$\begin{aligned} c_{\text{Ca(OH)}_2} &= \frac{V_{\text{Ca(OH)}_2}}{V_{\text{обр.}}} = \frac{m_{\text{Ca(OH)}_2}}{\mu_{\text{Ca(OH)}_2} \cdot V_{\text{обр.}}} = \\ &= \frac{n_{\text{Ca(OH)}_2} \cdot (4/3)\pi[d/2]^2 \cdot \rho_{\text{p-Ca(OH)}_2} \cdot d^3}{\mu_{\text{Ca(OH)}_2} \cdot V_{\text{обр.}}} \end{aligned} \quad (3.25)$$

Тогда получим искомую оценку:

$$d \cdot (c_{\text{Ca(OH)}_2})^{1/3} \Rightarrow c_{\text{p-max}} = \alpha \cdot c_{\text{Ca(OH)}_2}^{2/3} \quad (3.26)$$

В выражении (3.26) коэффициент пропорциональности  $\alpha$  должен быть определен в соответствии с данными эксперимента.

Скорость изменения концентрации  $\text{CO}_2 - R_{\text{CO}_2}$ ,  $\text{H}_2\text{O} - R_{\text{H}_2\text{O}}$  и  $\text{Ca(OH)}_2 - R_{\text{Ca(OH)}_2}$  в результате химической реакции (3.1) задаются кинетическими уравнениями [213]:

$$\begin{aligned} R_{\text{CO}_2} &= -k_{\text{CO}_2} \cdot c_{\text{Ca(OH)}_2} \cdot (\rho_b \cdot c_{\text{pCO}_2}) \cdot (\rho_b \cdot c_{\text{pH}_2\text{O}}), \\ R_{\text{H}_2\text{O}} &= k_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{Ca(OH)}_2} \cdot (\rho_b \cdot c_{\text{pCO}_2}) \cdot (\rho_b \cdot c_{\text{pH}_2\text{O}}), \\ R_{\text{Ca(OH)}_2} &= -k_{\text{Ca(OH)}_2} \cdot c_{\text{Ca(OH)}_2} \cdot (\rho_b \cdot c_{\text{pCO}_2}) \cdot (\rho_b \cdot c_{\text{pH}_2\text{O}}). \end{aligned} \quad (3.27)$$

Выражения  $k_{\text{CO}_2}$ ,  $k_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $k_{\text{Ca(OH)}_2}$  для соответствующих реагентов (1) задают экспоненциальную зависимость скорости протекания реакции от температуры в соответствии с законом Аррениуса:

$$k = A e^{-\frac{E}{R \cdot T}}, \quad (3.28)$$

где  $E$  – энергия активации, Дж;

$R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);

$T$  – температура, К.

Концентрация продукта реакции  $\text{CaCO}_3$  определяется выражением:

$$c_{\text{CaCO}_3}(x, y, t) = c_{\text{Ca(OH)}_2}(x, y, 0) - c_{\text{Ca(OH)}_2}(x, y, t). \quad (3.29)$$

Химическая реакция (1) протекает с выделением тепла, что приводит к разогреву образца и испарению воды как внутри газовых «карманов» пористой матрицы, так и с внешней поверхности образца. Неравномерный разогрев образца также стимулирует диффузию молекул воды к его поверхности. Учет потоков тепла в образце моделировался в приложении Heat Transferin Porous Media (Comsol):

$$(\rho \cdot C_p)_{\text{cq}} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(k_{\text{cq}} \nabla T) + Q_{\text{Ca(OH)}_2} - Q_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (3.30)$$

где  $(\rho \cdot C_p)_{\text{cq}} [\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})] = (1 - \varepsilon) \cdot \rho_p \cdot C_{pp} + \theta \cdot \rho_L \cdot C_{pL} + \alpha_V \cdot \rho_V \cdot C_{pV}$  – удельная теплоемкость при постоянном давлении;

$\rho_p \cdot C_p$  – эквивалентная объемная теплоемкость твердой фазы;

$\rho_L \cdot C_{pL}$  – эквивалентная объемная теплоемкость жидкой фазы;

$\rho_V \cdot C_{pV}$  – эквивалентная объемная теплоемкость газовой фазы;

$T$  – абсолютная температура;

$k_{\text{cq}} = (1 - \varepsilon) \cdot k_p + \theta \cdot k_L + \alpha_V \cdot k_V$  – эквивалентный коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К);

$k_{p,L,V}$  – теплопроводность твердого тела, жидкости и газовой фазы соответственно;

$Q_{\text{Ca(OH)}_2} = -\frac{\partial c_{\text{Ca(OH)}_2}}{\partial t} \cdot q$  – удельная тепловая мощность химической реакции карбонизации, Вт/м<sup>3</sup>;

$q$  – удельный тепловой коэффициент химической реакции, Дж/моль;

$Q_{\text{H}_2\text{O}}$  – «сток» тепла, связанный с испарением воды, Вт/м<sup>3</sup>.

Испарение H<sub>2</sub>O с поверхности и диффузия CO<sub>2</sub> из внешней среды внутрь образца моделировалась путем задания потоков масс соответствующих веществ  $W_{\text{H}_2\text{O}}$  и  $W_{\text{CO}_2}$ , Вт/(м<sup>2</sup>·с) через границу образца.

Связанные с процессами испарения и теплообмена с окружающей средой потери тепла  $Q_{\text{H}_2\text{O}}$  определялись по формуле:

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \lambda_T \cdot N - h \cdot (T_{\text{ext}} - T). \quad (3.31)$$

где  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$  – молярная масса воды;

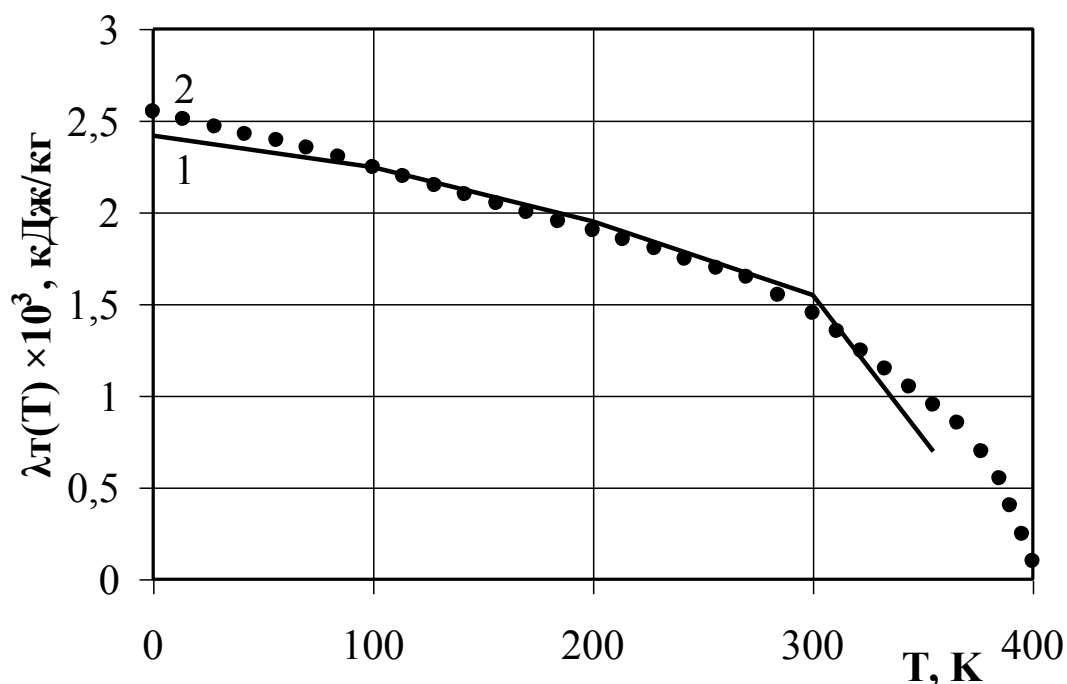
$\lambda_T = a\sqrt{T_{\text{max}} - T}$  – удельная теплота парообразования воды в зависимости от температуры  $T$ ;

$N$  – поток испаряемого вещества, кг/(м<sup>2</sup>·с);

$h$  – коэффициент теплопроводности газовой среды камеры, отнесенный к расстоянию передачи теплового потока, Вт/(м<sup>2</sup>·К);

$T_{\text{ext}}$  – внешняя температура.

Коэффициент  $a$  определялся путем интерполяции экспериментальных данных по парообразованию воды. Коэффициент  $a = 130$  [кДж/(кг · К<sup>1/2</sup>)] определялся путем интерполяции экспериментальных данных по парообразованию воды. На рисунке 3.5 представлены графики зависимости  $\lambda_T(T)$  по данным эксперимента и интерполяционная зависимость.

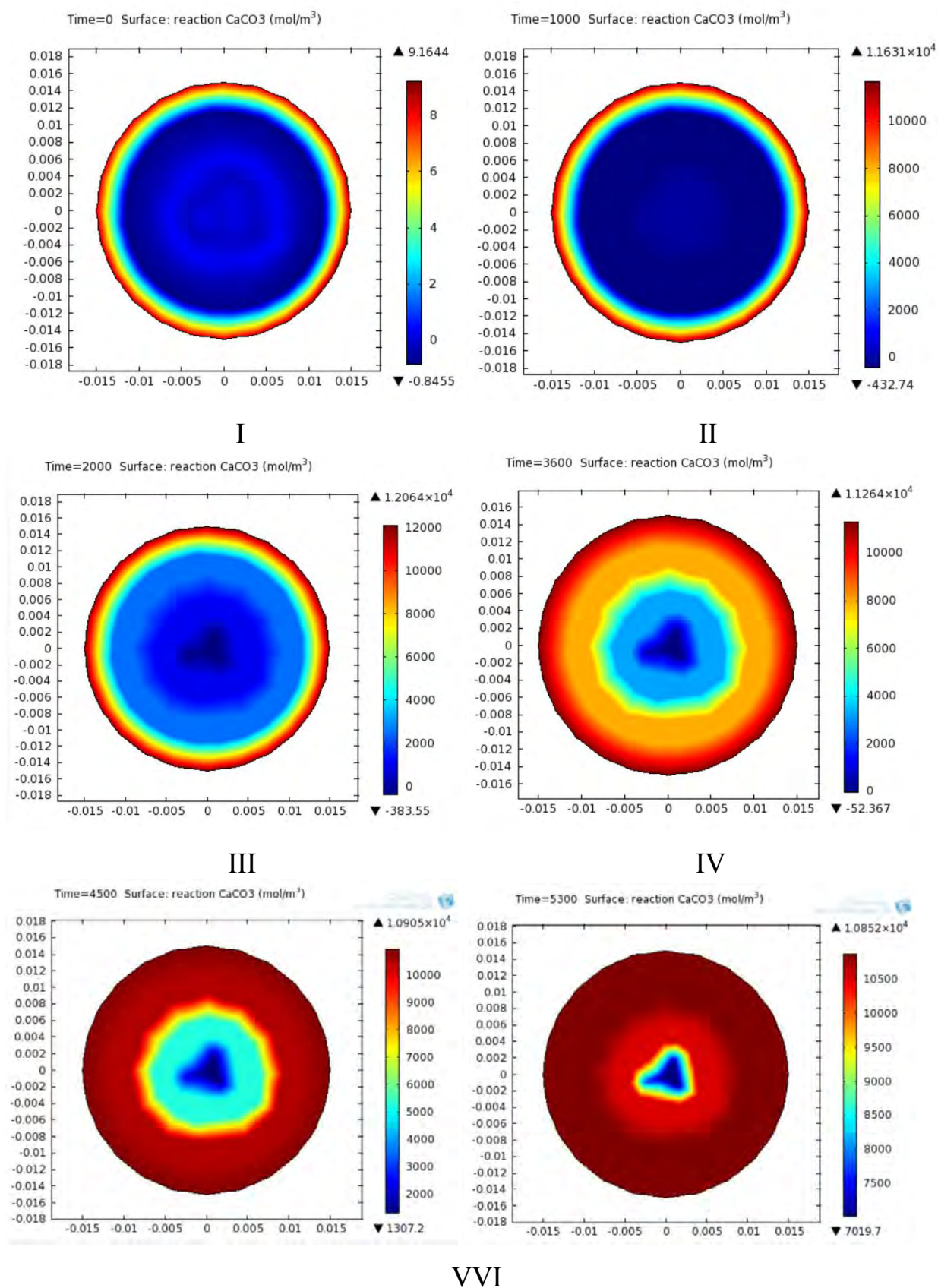


1 – данные эксперимента; 2 – интерполяция.

Рисунок 3.5 – Зависимость  $\lambda_T(T)$  от температуры  $T$

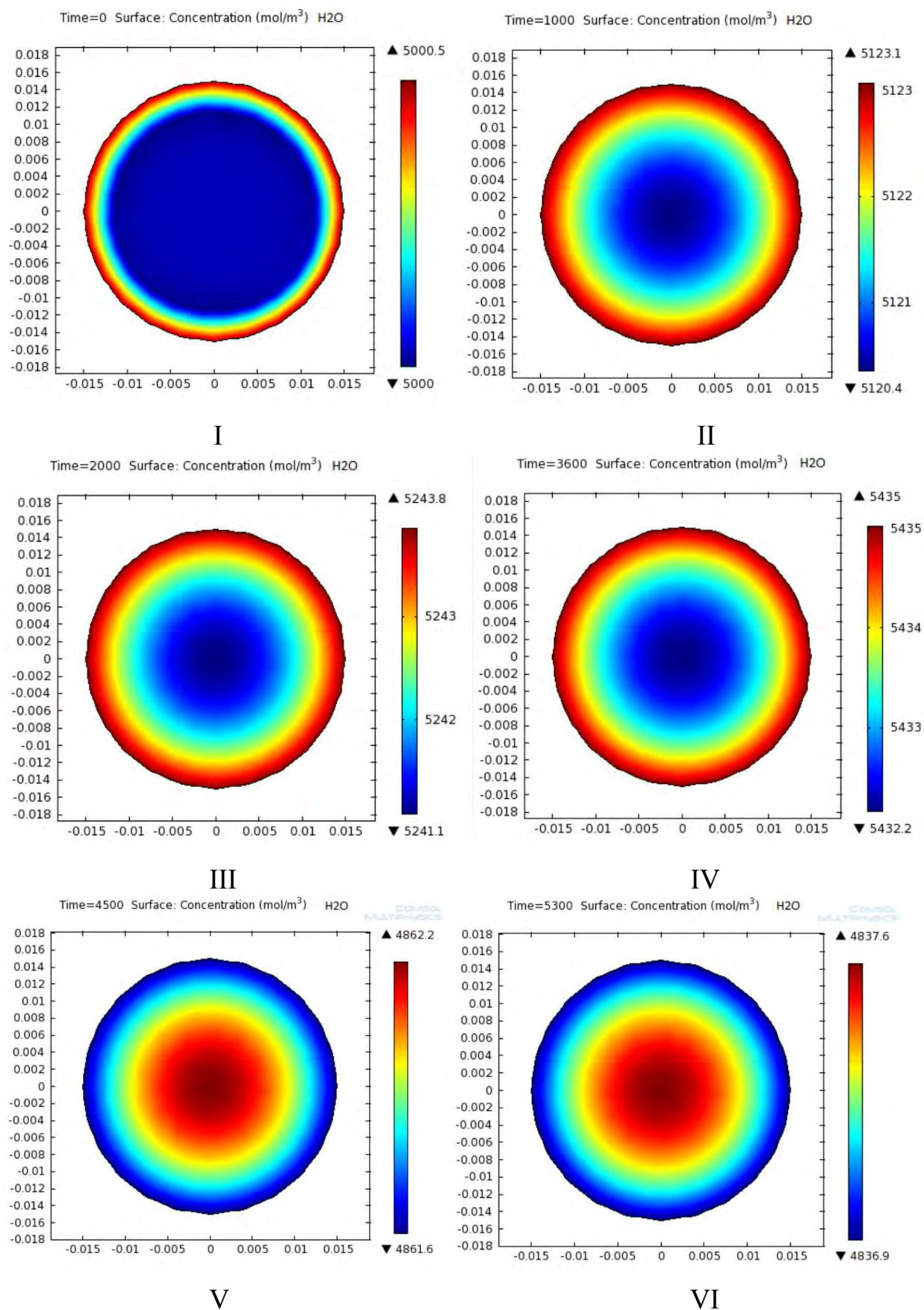
Дальнейшим этапом реализации физико-математической модели было решение полученных систем нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных методом конечных элементов в двух измерениях посредством программного комплекса COMSOL Multiphysics (Femlab) и построение компьютерных динамических моделей карбонизации извести. Необходимые константы реакций и коэффициенты диффузии были определены при изучении кинетики процесса карбонизации известкового вяжущего в разделе 4 настоящей работы.

С помощью графического интерфейса программного комплекса COMSOL Multiphysics (Femlab) были получены визуальные решения карбонизации образцов известкового вяжущего. Визуализация производилась в виде раскрашенной поверхности поперечного сечения известкового образца-цилиндра диаметром 30 мм. Результаты компьютерного расчета математической модели карбонизации известковых образцов представлены на рисунках 3.6, 3.7 и 3.8.



I – 0 с; II – 1000 с; III – 2000 с; IV – 3600 с; V – 4500 с; VI – 5300 с.

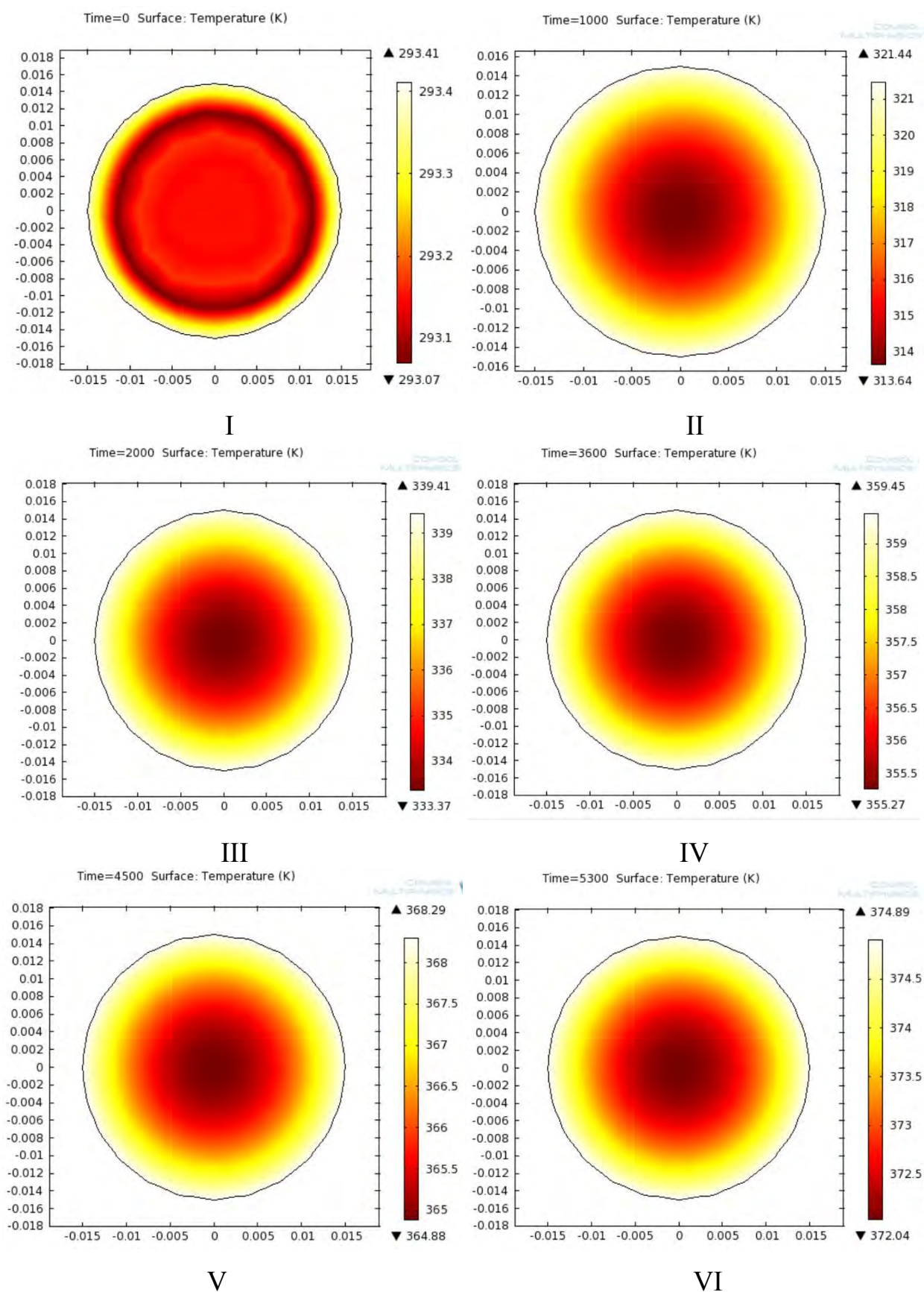
Рисунок 3.6 – Зависимость изменения содержания  $\text{CaCO}_3$  в зависимости от времени карбонизации



I – 0 с; II – 1000 с; III – 2000 с; IV – 3600 с; V – 4500 с; VI – 5300 с.

Рисунок 3.7 – Зависимость изменения влагосодержания в системе в зависимости от времени карбонизации

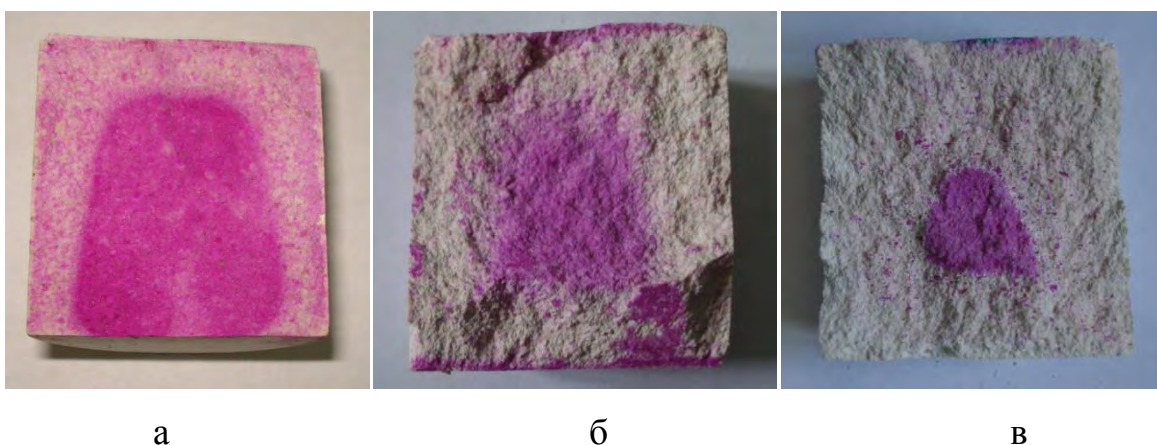




I – 0 с; II – 1000 с; III – 2000 с; IV – 3600 с; V – 4500 с; VI – 5300 с.

Рисунок 3.8 – Зависимость изменения поля температур в поперечном сечении образца во время карбонизации

Полученные диаграммы изменения состояния известковой системы, представленные на рисунках 3.6, 3.7 и 3.8, достаточно точно согласовываются с опытными данными, которые получали при карбонизации известковых образцов при сходных условиях. Так, например, сравнивая модельную визуализацию процесса превращения  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в  $\text{CaCO}_3$  с опытным определением толщины карбонизированного слоя (рисунок 3.9), можно отметить идентичность модели и реального образца. Как видно из результатов рисунка 3.6 и опытных данных на рисунке 3.9, реакция карбонизации начинается на поверхности образцов и постепенно с течением времени продвигается вглубь образца. Таким образом, процессом, лимитирующим процесс карбонизации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , является диффузия  $\text{CO}_2$ .



а – 3600 с; б – 4500 с; в – 5300 с.

Рисунок 3.9 – Толщина карбонизированного слоя известковых образцов в зависимости от времени карбонизации

Универсальность разработанной модели заключается в том, что она позволяет комплексно исследовать процесс карбонизации известкового камня, изучая одновременно структурные преобразования количественные изменения влагосодержания и температуры в системе, что в натурном эксперименте проследить достаточно сложно. На рисунке 3.7 видно, что влагосодержание известкового образца, полученного при данных условиях, после карбонизации в течение 3600 с увеличивается, а с увеличением



времени выдерживания в среде  $\text{CO}_2$  начинает снижаться. Это согласуется с экспериментальными данными (таблица 3.6).

Таблица 3.6 – Изменение водосодержания известковых образцов в зависимости от времени карбонизации

|                        |    |      |      |      |
|------------------------|----|------|------|------|
| Время, с               | 0  | 3600 | 4500 | 5300 |
| Водосодержание, % мас. | 10 | 11,9 | 9,2  | 9,0  |

Согласно модели, динамика изменения температуры показывает, что известковый образец в процессе карбонизации разогревается до 374 К. Поскольку модель не учитывает принудительное охлаждение образца, температура поверхности образца выше, чем внутренних его слоев. Распределение градиента температур за время карбонизации в 1000 с, объясняющий принцип распределения температурных полей, показан на диаграмме, полученной при расчете модели (рисунок 3.10).

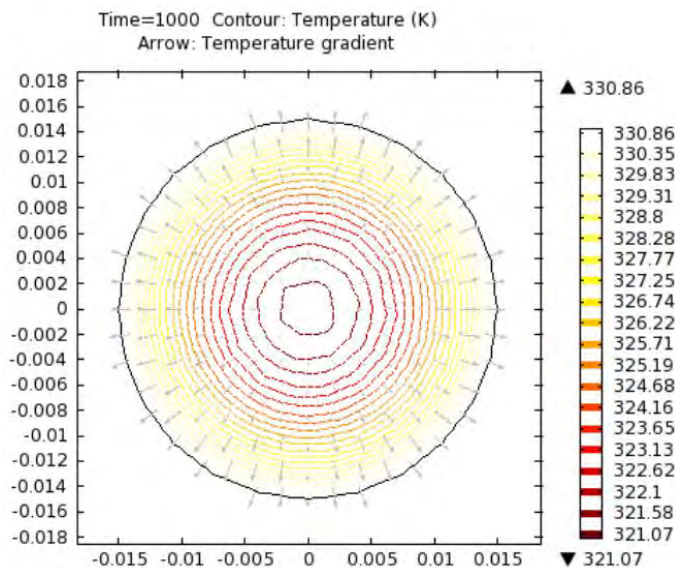


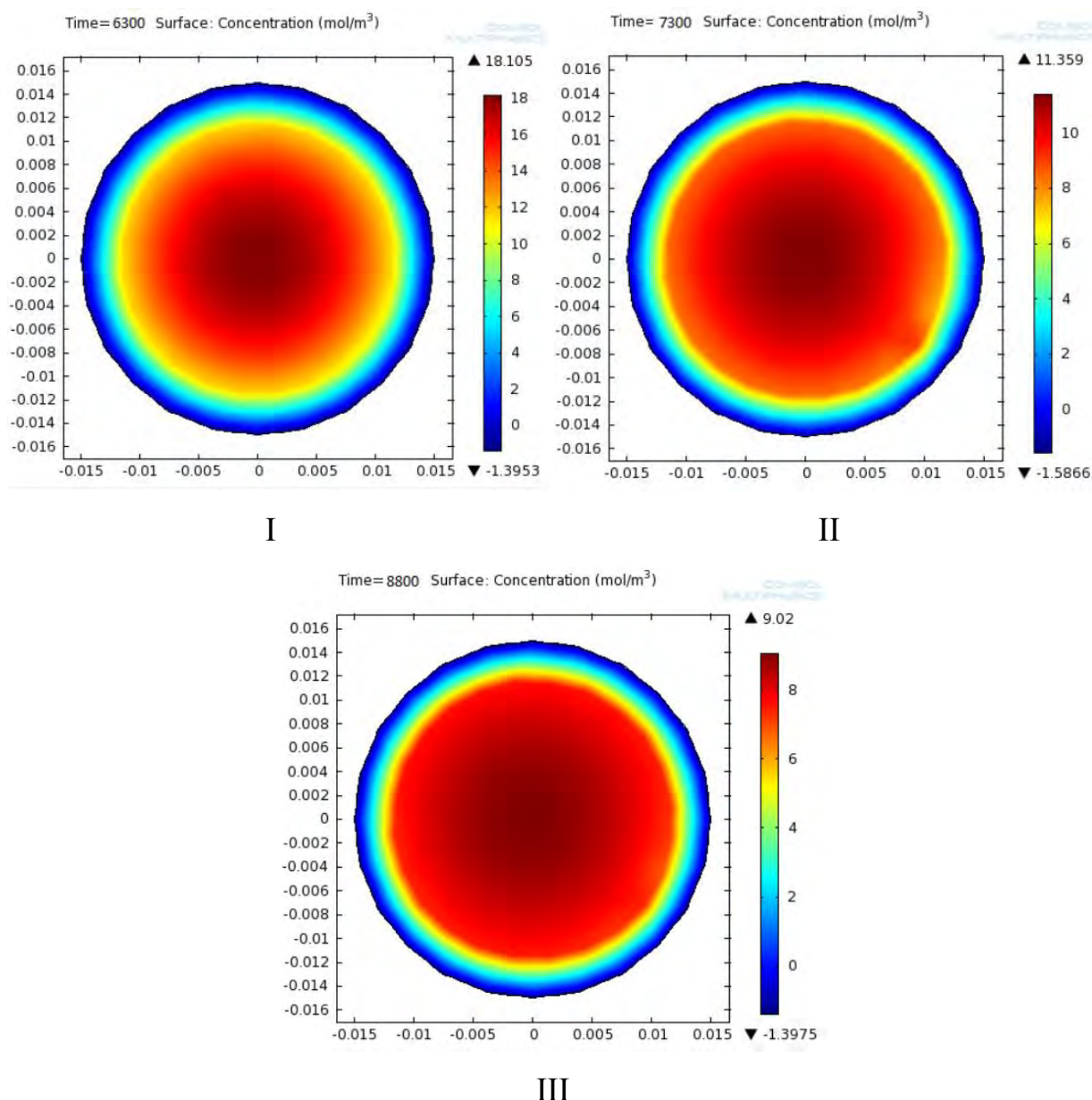
Рисунок 3.10 – Схема температурного поля образца

Согласно рисунка 3.10, можно заключить следующее. Реакция карбонизации, как видно на рисунке 3.6, постепенно продвигается вглубь образца. Соответственно в зоне взаимодействия повышается температура. Градиент температуры направлен в сторону поверхности образца, т.к.

температура окружающей среды образца ниже. Таким образом, перенос тепла, выделяемого во внутренних слоях образца, направлен на периферию поверхности образца, что дополнительно нагревает его поверхностные слои. Кроме тепла наружу переносятся и пары воды, вызывающие повышение концентрации  $\text{H}_2\text{O}$  на поверхности образца.

Полученные результаты позволяют сделать заключение, что для ускорения протекания реакции карбонизации извести необходимо обеспечивать принудительное охлаждение образцов, повышая таким образом растворение в воде  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{CO}_2$ , которое с повышением температуры снижается в соответствии с данными таблиц 3.3 и 3.4.

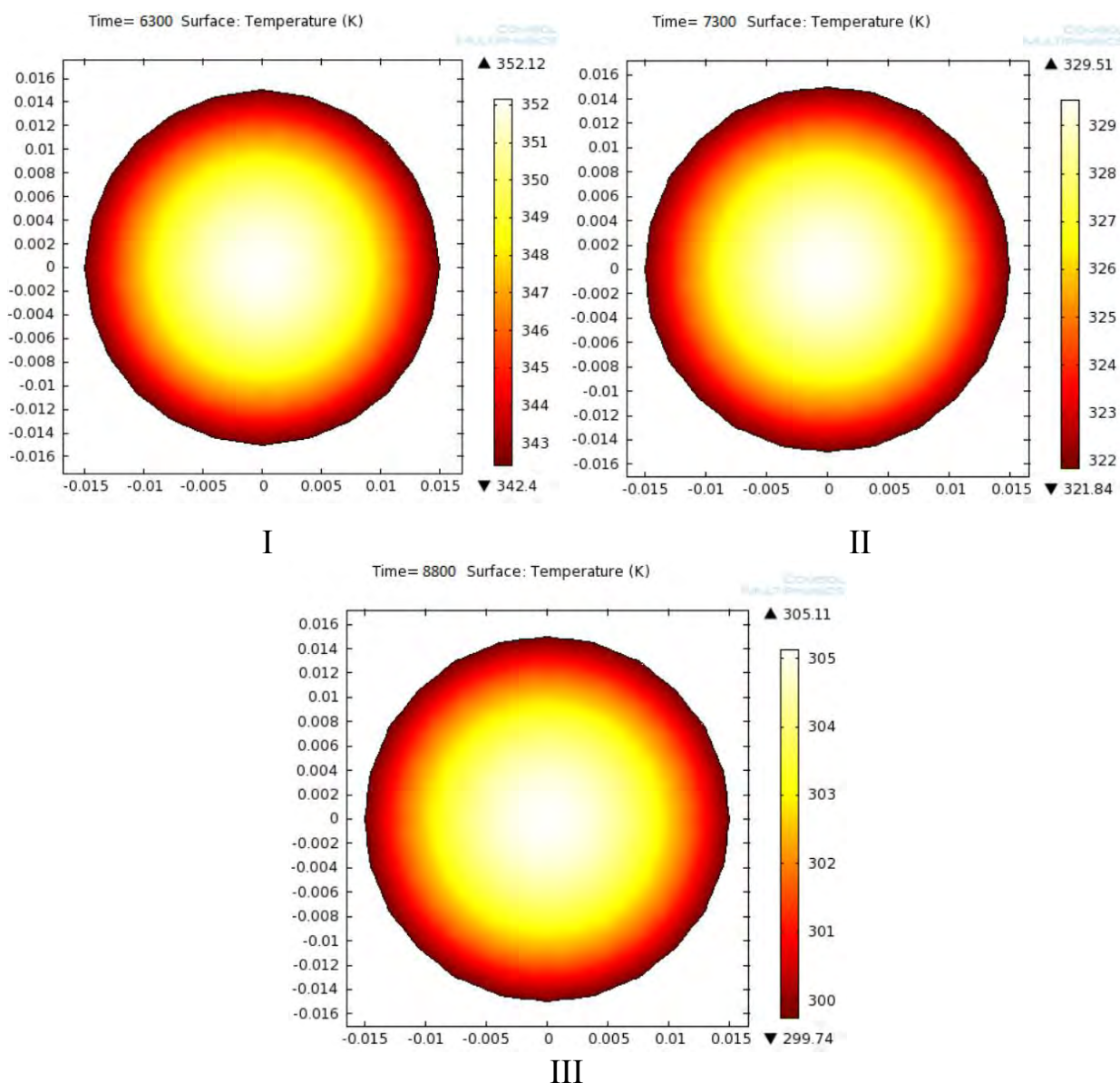
Примечательным фактом модели является то, что с ее помощью можно устанавливать момент времени, когда достигается 100 %-ная степень превращения частиц  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в  $\text{CaCO}_3$ . В этот момент времени программа останавливает счет, ссылаясь на то, что в некоторых конечных элементах концентрация  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  равна нулю. Так, в приведенном примере точки со 100 %-ной карбонизацией возникают после карбонизации в течение 5300 с. Дальнейшее изучение процесса эффективно производить так называемым методом «сшивки решений», когда с момента наступления сингулярности в системе в программу вводятся новые начальные условия (в данном случае концентрация  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), соответствующие минимальным значениям на момент остановки счета. Общая визуальная картина изменения концентрации  $\text{CaCO}_3$  в системе после 5300 с карбонизации видоизменяется незначительно, но ход протекания процесса карбонизации можно наглядно проследить по данным изменения влагосодержания и температуры системы. Соответствующие цветовые диаграммы представлены на рисунках 3.11 и 3.12. Их анализ показывает, что концентрация  $\text{H}_2\text{O}$  и температура образца начинают снижаться. Это свидетельствует о замедлении процесса карбонизации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  из-за его полного превращения в отдельных точках в  $\text{CaCO}_3$ .



I – 6300 с; II – 7300 с; III – 8800 с.

Рисунок 3.11 – Зависимость изменения влагосодержания в системе в зависимости от времени карбонизации

В соответствии с рисунком 3.11, влагосодержание системы начинает стремительно снижаться после замедления процесса карбонизации из-за сохранения высокой температуры образца. На поверхности образца влажность приближается к 0 % и процесс карбонизации останавливается. Поэтому очень важным фактором поддержания процесса является создание требуемой влажности среды при организации технологии карбонизационного твердения материалов на основе извести.



I – 6300 с; II – 7300 с; III – 8800 с.

Рисунок 3.12 – Зависимость изменения поля температур в поперечном сечении образца во время карбонизации.

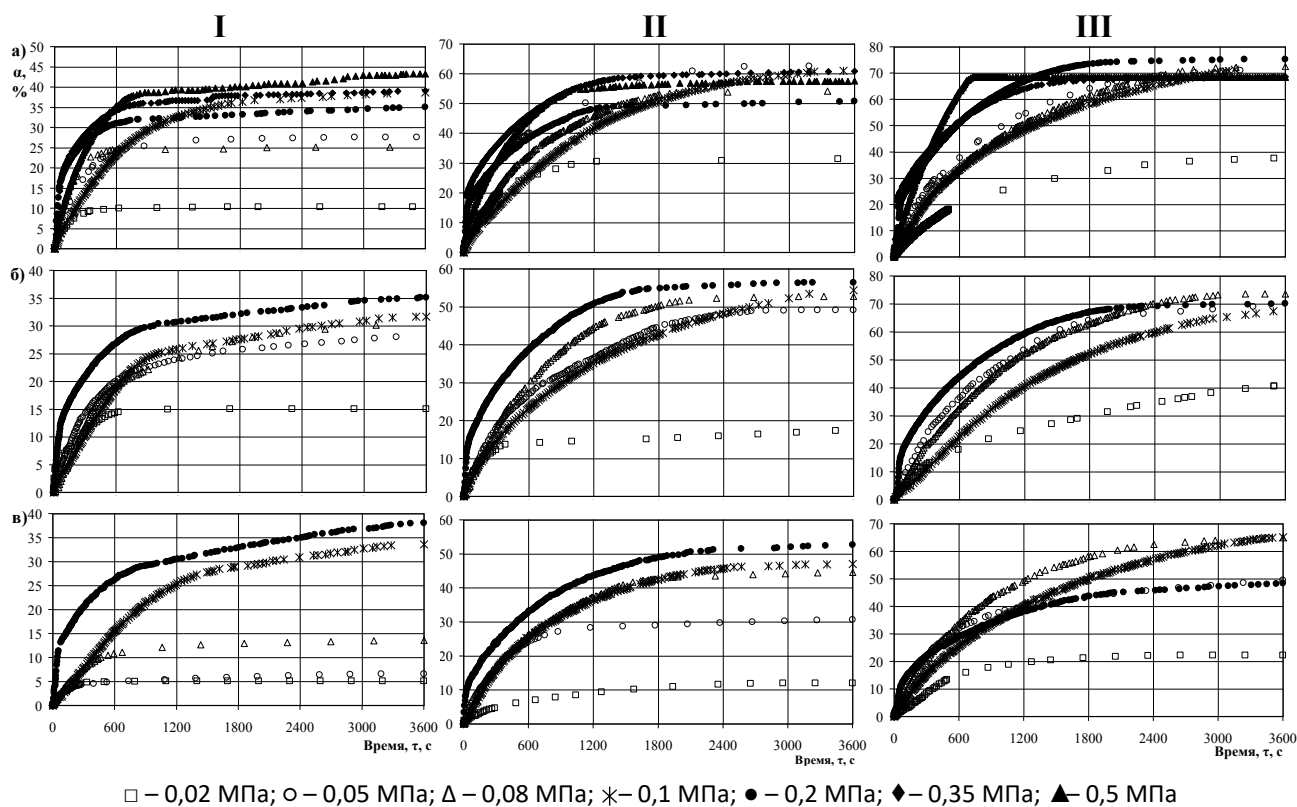
В соответствии с рисунком 3.12, распределение температуры в образце с увеличением времени карбонизации изменяется: с замедлением процесса карбонизации поверхностных слоев образца, происходит постепенное его остывание.

Построенная математическая модель позволяет с большой степенью достоверности изучать процесс карбонизации изделий на основе извести в зависимости от различных условий получения и управлять карбонизацией, изменяя и поддерживая на требуемом уровне технологические факторы.

### 3.5 Кинетика карбонизации извести в среде повышенных концентраций углекислого газа

#### 3.5.1 Влияние давления углекислого газа на кинетику принудительной карбонизации известкового камня полусухого прессования

Экспериментальные данные изменения степени превращения  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в  $\text{CaCO}_3$  в результате принудительной карбонизации известковых образцов полусухого прессования с различным начальным водосодержанием в зависимости от температуры и давления  $\text{CO}_2$ , поддерживаемых в карбонизационной камере, представлены на рисунке 3.13.



начальное водосодержание извести, % мас.: I – 1; II – 5; III – 10,  
температура карбонизации, К: а) – 293; б) – 313; в) – 333.

Рисунок 3.13 – Изменение показателя степени карбонизации известковых образцов от давления  $\text{CO}_2$  в зависимости от начального водосодержания извести и температуры карбонизации

Общий анализ кривых кинетики карбонизации известковых образцов-цилиндров полусухого прессования показывает, что показатель степени карбонизации извести растет с повышением давления и увеличением начального водосодержания извести, а с повышением температуры имеет тенденцию к снижению. Причем, различные вариации исследуемых факторов, проявляют определенные особенности карбонизации извести.

При температуре 293 К и начальном водосодержании извести 10 % мас. (рисунок 3.13, III а) кинетические кривые, характеризующие развитие карбонизации опытных образцов при давлениях ниже атмосферного (0,05 – 0,1 МПа) практически совпадали. Разность показателей степени преобразования находится в пределах от 1 до 3 %. С повышением давления выше атмосферного скорость карбонизации известковых образцов возрастает, особенно в начальной стадии карбонизации, охватывающей период от 0 до 1200 с. Значительно отличается от других кривая карбонизации известковых образцов при давлении  $\text{CO}_2$  0,5 МПа. Эта кривая характеризуется наличием двух периодов: первый период, охватывающий с 0 по 750 с, в течение которого наблюдается превращение извести в карбонат кальция с постоянной скоростью до максимального значения 68,5 % и второй период, при котором степень превращения гидроксида в карбонат кальция не изменяется. Степень карбонизации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  после 3600 с при давлениях выше атмосферного совпадает с показателями степени превращения образцов, карбонизируемых в условиях разрежения в интервале давлений от 0,05 до 0,1 МПа. Однако, с повышением давления выше атмосферного (с 0,2 до 0,5 МПа) показатель  $\alpha$  снижается с 75,3 до 68,5 %. С понижением давления  $\text{CO}_2$  до 0,002 МПа степень превращения извести в карбонат кальция минимальная и составляет 37,6 %.

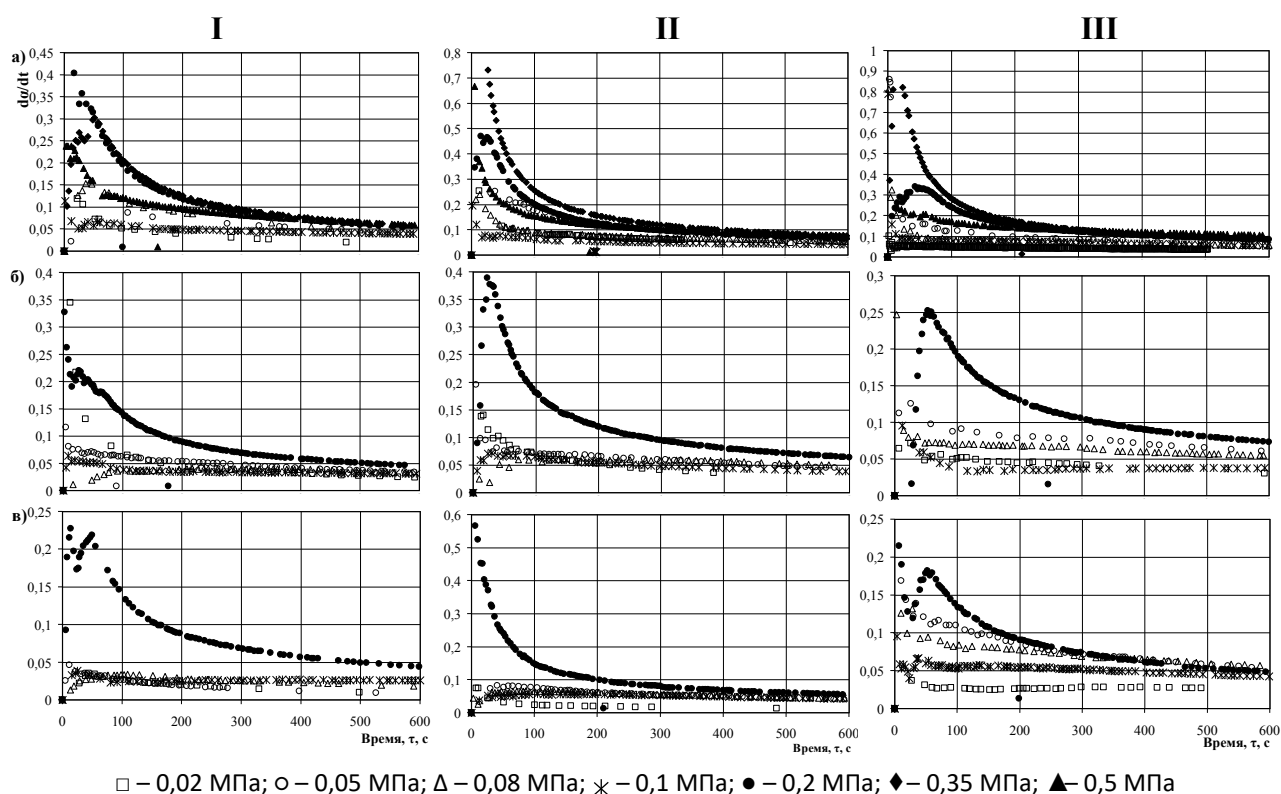
С повышением температуры карбонизации до 303 К (рисунок 3.13, б) расхождение показателей степени превращения образцов, карбонизируемых при различных давлениях, несколько выше, чем при температуре 293 К,

однако общая картина расположения кинетических кривых и показателей степени карбонизации практически не изменяется.

При температуре 333 К (рисунок 3.13, в) становится несколько заметней изменение скорости и степени превращения в зависимости от давления: в условиях разрежения с ростом давления до 0,08 МПа показатели увеличиваются, а при увеличении давления до атмосферного (0,1 МПа) и выше (до 0,2 МПа) – снижаются. Степень превращения гидроксида в карбонат кальция в опытных образцах после 3600 с принудительной карбонизации в сравнении с карбонизацией образцов при 293 К снижается на: 40,7 % при давлении 0,02 МПа, 30,5 % – при 0,05 МПа, 10,5 % – при 0,08 МПа, 9,7 % – при 0,1 МПа и 35,9 % – при 0,2 МПа.

Из графиков скорости карбонизации опытных известковых образцов в зависимости от исследуемых факторов (рисунок 3.14) наглядно, что процесс карбонизации известковых образцов полусухого прессования соответствует мгновенному вступлению извести в химическое взаимодействие с углекислым газом. При этом, как показатели скорости карбонизации, так и характер ее изменения зависят от всех исследуемых факторов. Давление  $\text{CO}_2$  в наибольшей степени влияет на скорость карбонизации извести, что объясняется увеличением количества углекислого газа в камере карбонизации и, соответственно, адсорбируемого на частицах  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Причем максимальная скорость карбонизации наблюдается при давлении  $\text{CO}_2$  0,35 МПа. С увеличением давления углекислого газа в камере карбонизации до 0,5 МПа скорость превращения  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в  $\text{CaCO}_3$  уменьшается, что является кажущимся явлением и объясняется следующим образом. С увеличением давления  $\text{CO}_2$  с 0,35 до 0,5 МПа скорость карбонизации резко возрастает, вследствие чего выделяется большое количество воды – второго продукта карбонизации (см. уравнение (3.1)), которая заполняет пространство между частицами извести и затрудняет диффузию углекислого газа во внутренние слои образца, тем самым замедляя процесс карбонизации известкового образца в целом.





I, II, III, а), б), в) – те же, что и на рисунке 3.13.

Рисунок 3.14. Изменение скорости карбонизации известковых образцов в зависимости от давления углекислого газа, начального водосодержания извести и температуры

С увеличением начального водосодержания известковых образцов от 1 до 10 % мас. скорость карбонизации увеличивается вследствие более активного перехода  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{CO}_2$  в раствор. Однако, с повышением температуры скорость превращения  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в  $\text{CaCO}_3$  снижается, что, в большей степени, связано с уменьшением растворения как  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , так и  $\text{CO}_2$  в воде.

Анализ абсолютных значений степени превращения гидроксида в карбонат кальция и скорости карбонизации известковых образцов в зависимости от давления углекислого газа, водосодержания известкового вяжущего и поддерживаемой температуры в камере карбонизации показал следующее.

При проведении карбонизации в условиях разрежения при давлениях



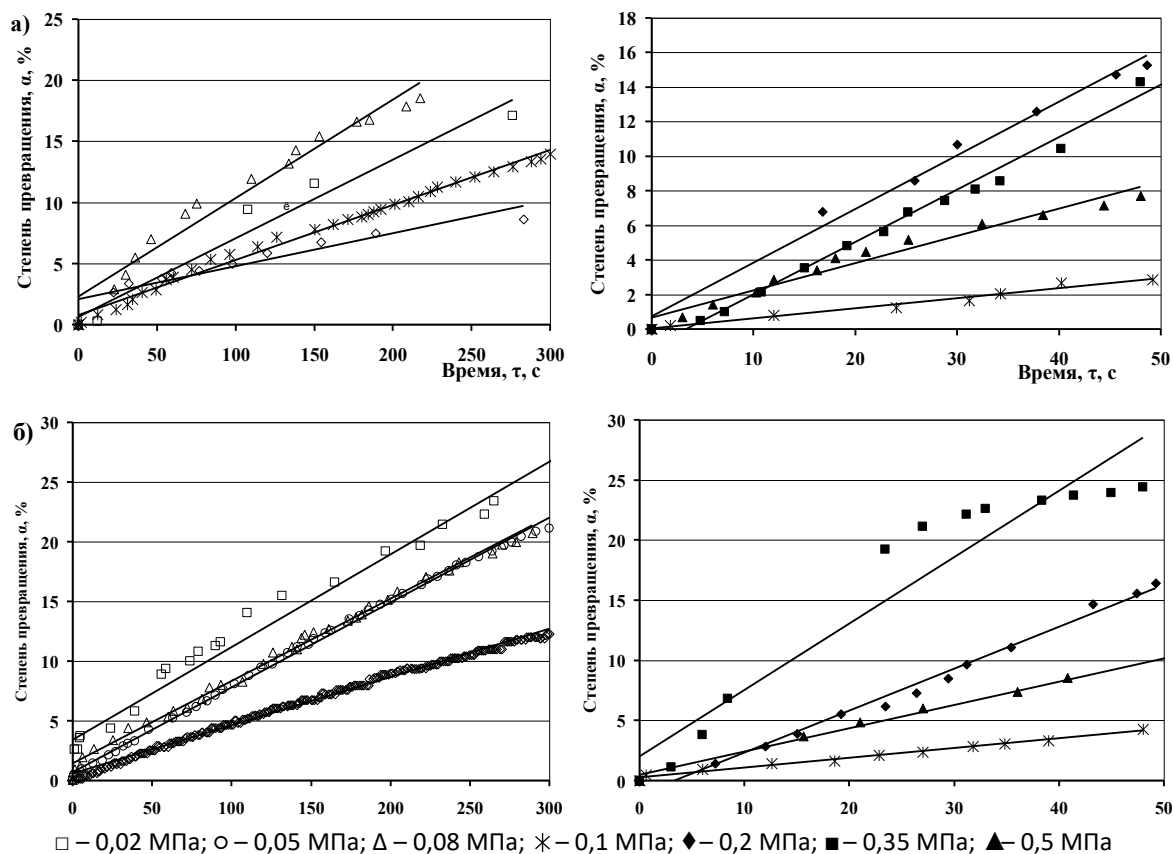
CO<sub>2</sub> ниже атмосферного с понижением давления снижается и показатель степени карбонизации известкового вяжущего. Максимальные значения показателя  $\alpha$  за 3600 с принудительной карбонизации опытных образцов достигаются при атмосферном давлении углекислого газа в камере карбонизации (0,1 МПа), однако, скорость принудительной карбонизации увеличивается с увеличением давления CO<sub>2</sub>.

С увеличением водосодержания от 1 до 10 % мас. показатели степени превращения  $\alpha$  возрастают в 2 – 3 раза. Максимальных значений степени карбонизации можно достичь при содержании воды в известковом тесте в интервале от 10 до 20 % мас. Дальнейшее увеличение водосодержания воды в известковом тесте снижает показатели степени превращения и тормозит процесс карбонизации извести, из-за затрудненного доступа углекислого газа к зернам гидрата кальция сквозь толстые пленки воды, обволакивающие эти зерна, и закупорки пор водой в образце.

Оптимальной температурой карбонизации известкового вяжущего является температурный интервал 293 – 313 К, с повышением температуры неизменно наблюдается снижение показателей  $\alpha$ . Возможной причиной этому может быть связывание части Ca(OH)<sub>2</sub> с примесью кремнезема (SiO<sub>2</sub>) и образованием некоторого количества гидросиликатов кальция.

Первичный массив данных дал основание к заключению о существовании зависимости скорости процесса от давления. Для установления взаимосвязи между скоростью карбонизации извести и давлением проведен анализ зависимости скорости процесса от давления CO<sub>2</sub>. С этой целью были рассмотрены начальные участки кинетических кривых  $\alpha = f(\tau)$ , когда наблюдалась максимальная скорость превращения Ca(OH)<sub>2</sub> в CaCO<sub>3</sub>, т.е., в интервале от 0 до 300 с в диапазоне давлений от 0,02 до 0,1 МПа и в интервале от 0 до 50 с в диапазоне давлений от 0,1 до 0,5 МПа. На рисунке 3.15 приведены результаты измерений для температуры 293 К и водосодержания известкового вяжущего 1 и 10 % мас., из которых видно, что скорость процесса в начальной стадии в двух рассматриваемых диапазонах

давлений изменяется так же, как и в течение времени, когда скорость реакции карбонизации стабилизируется и процесс переходит в стадию постепенного снижения скорости превращения  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в  $\text{CaCO}_3$ .

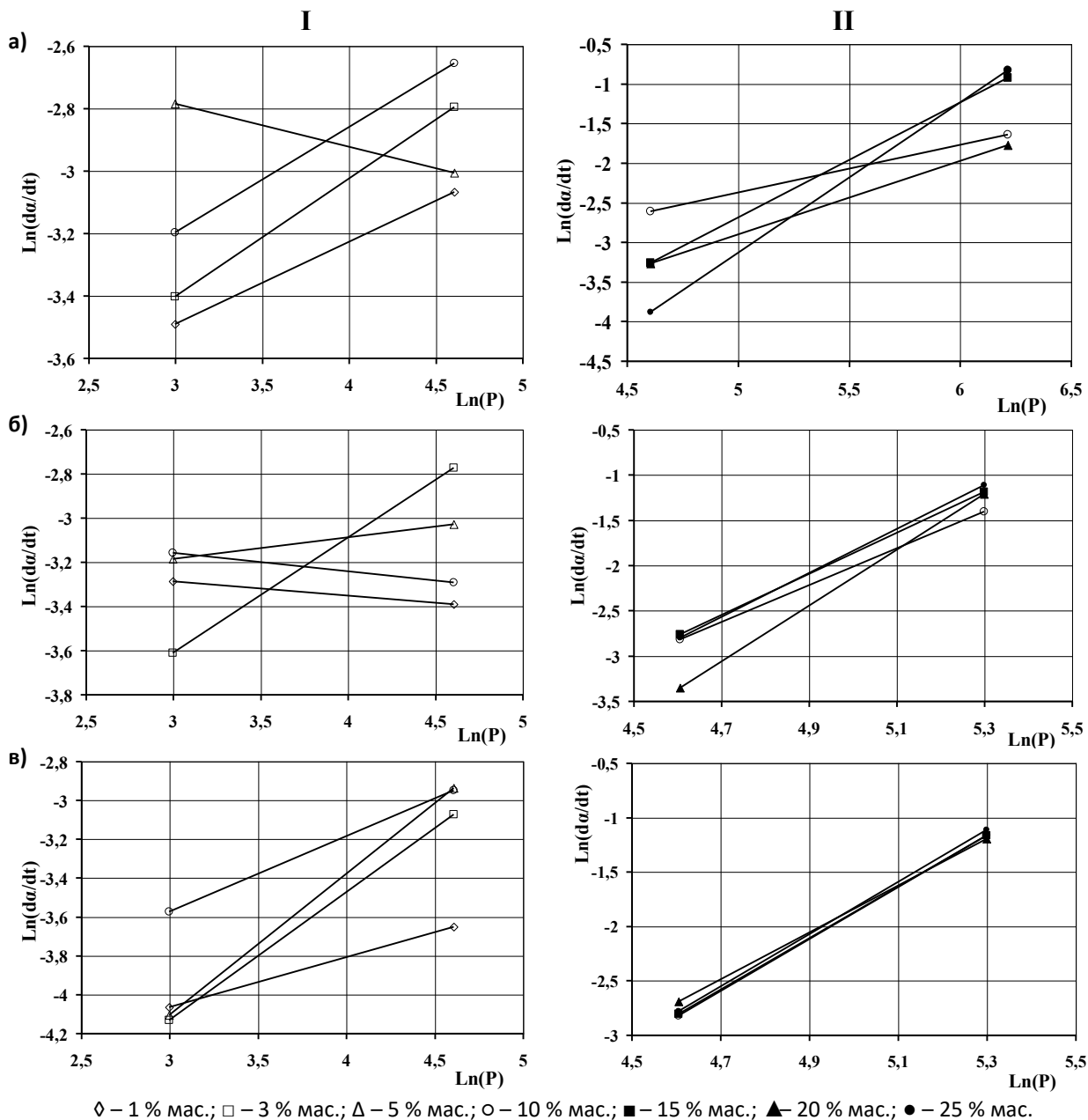


начальное водосодержание, % мас.: а) – 1; б) – 10.

Рисунок 3.15 – Начальные участки кинетических кривых, характеризующих развитие процесса карбонизации известковых образцов полусухого прессования при различных давлениях  $\text{CO}_2$ , при температуре 293 К в зависимости от начального водосодержания

Графическое представление максимальной скорости процесса, точнее, величины  $\frac{d\alpha}{dt}$ , пропорциональной максимальной скорости, от давления показало, что  $\frac{d\alpha}{dt}$  постепенно нелинейно возрастала с давлением. Линеаризация данных в координатах  $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_T = f(\ln P)$  свидетельствует о

зависимости скорости превращения от давления и о существовании определенных закономерностей скорости от условий карбонизации извести при разрежении, атмосферном и избыточных давлениях и начального водосодержания (рисунок 3.16).



температура принудительной карбонизации, К: а) – 293; б) – 313; в) – 333.

Рисунок 3.16 – Зависимость скорости карбонизации известкового вяжущего от давления  $\text{CO}_2$  и начального водосодержания при давлениях ниже атмосферного (I) и выше атмосферного (II) при разных температурах принудительной карбонизации

Максимальная скорость карбонизации (рисунок 3.16) растет с увеличением давления, а характер изменения скорости подчинен некоторым закономерностям, которые проявляются в зависимости от того при каких давлениях осуществляется процесс карбонизации (при давлениях ниже атмосферного или избыточных давлений), а также от температуры.

В условиях разрежения (рисунок 3.16, I) при температуре 293 К скорость карбонизации в целом увеличивается с увеличением давления, с повышением температуры до 313 К показатель  $\frac{d\alpha}{dt}$  увеличивается при низких давлениях и практически не изменяется с повышением давления  $\text{CO}_2$  до 0,1 МПа. С повышением температуры до 333 К значения показателя скорости карбонизации снижается, но закономерно растет с повышением давления  $\text{CO}_2$ . Эта закономерность свидетельствует, что при температурах около 313 К, когда создаются условия для дегидратации и удаления воды в холодную зону системы и, в результате чего, упрощается доступ  $\text{CO}_2$  к частицам  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , протекание процесса в условиях разрежения практически перестает зависеть от величины давления углекислого газа.

При давлениях выше атмосферного начальная скорость карбонизации заметно возрастает и растет с дальнейшим повышением давления. Столь заметное ускорение степени превращения гидроксида в карбонат связано облегченным транспортированием  $\text{CO}_2$  через поры материала опытного образца к частицам  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и, соответственно, большей суммарной площадью частиц извести, вступающей в реакцию. С повышением температуры скорость реакции карбонизации известковых образцов практически перестает зависеть от их начального водосодержания (рисунок 3.16, II б, в).

В целом, в аналитической форме взаимосвязь скорости карбонизации образцов из известкового вяжущего полусухого прессования от давления для различных температур выражается уравнением:

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_T = \text{const}(P_{\text{CO}_2})_T^m. \quad (3.32)$$

Степень «m» в уравнении (3.32) зависит от диапазона давлений  $\text{CO}_2$  и температуры. При карбонизации в условиях разрежения в диапазоне давлений  $\text{CO}_2$  от 0,02 до 0,1 МПа при температурах карбонизации 293, 313, 333 К степень «m» принимает в среднем значения 0,2, 0 и 0,5, соответственно. В условиях избыточного давления  $\text{CO}_2$  при тех же температурах карбонизации степень «m» принимает средние значения 1,2; 2,5 и 2,3, соответственно.

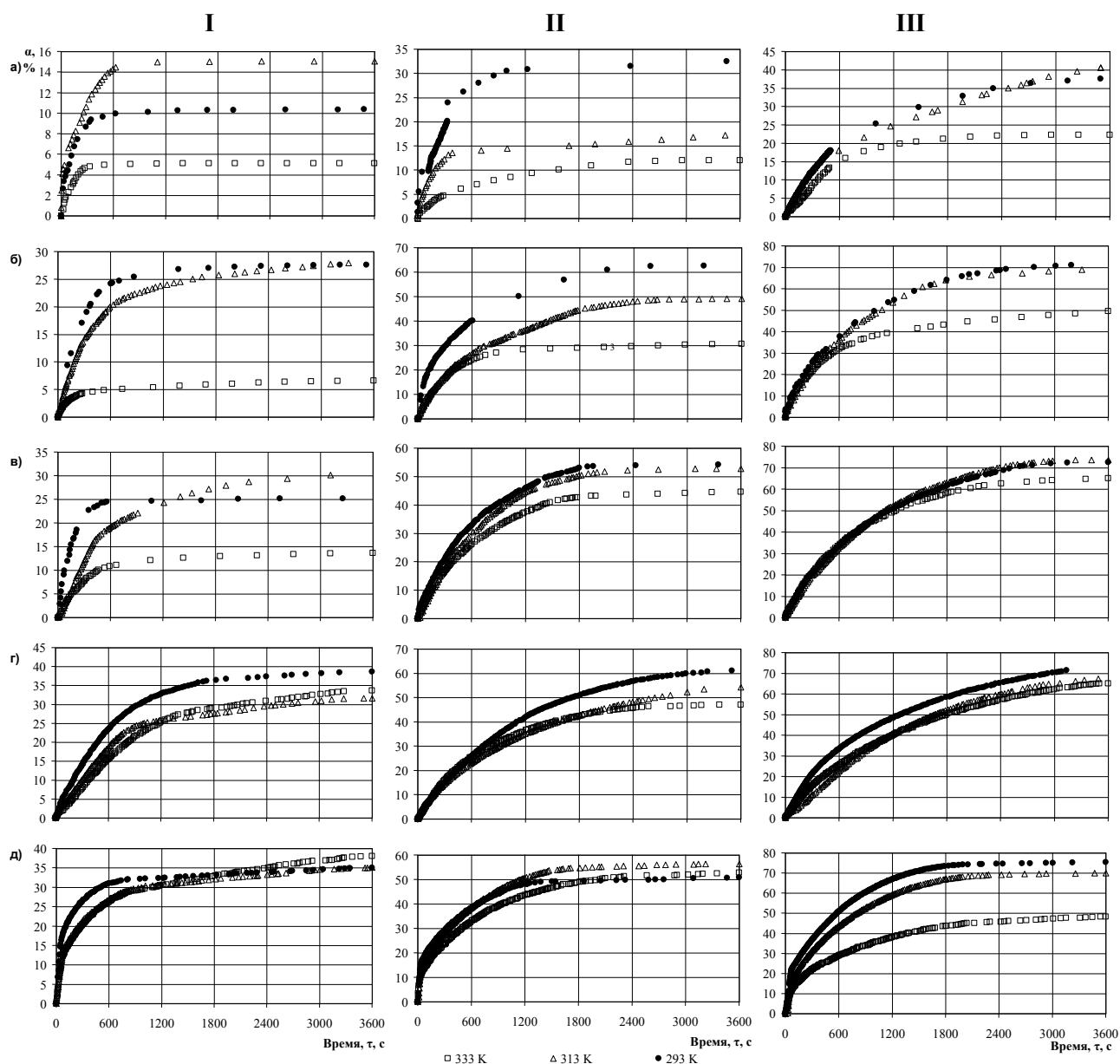
Можно предположить, что наблюдаемые на опыте зависимость скорости карбонизации извести от давления углекислого газа обусловлена также механизмом адсорбции  $\text{CO}_2$  на поверхности кристаллов  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , а именно то, что общее количество молекул  $\text{CO}_2$ , хемосорбирующихся на гидроксильных группировках внешнего слоя с повышением давления может значительно превышать, необходимое для связывания с образованием карбоната кальция.

### 3.5.2 Влияние температуры на скорость принудительной карбонизации известкового камня полусухого прессования

Данные влияния температуры на изменение степени карбонизации опытных образцов в зависимости от их начального водосодержания и давления  $\text{CO}_2$  в камере карбонизации показаны на рисунке 3.17.

Из рисунка 3.17 видно, что показатели  $\alpha$  с увеличением температуры уменьшаются. С увеличением начального водосодержания известковых образцов и давления  $\text{CO}_2$  влияние температуры на величину показателя  $\alpha$  становится менее заметным (см. рисунке 3.14, III в) и III г)). С повышением давления  $\text{CO}_2$  влияние температуры на процесс карбонизации выражается слабее, кривые степени превращения  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в  $\text{CaCO}_3$  при температурах 293, 313 К и 333 К на начальных этапах начинают совпадать, причем с

увеличением давления этот период увеличивается. Так если у образцов с начальным водосодержанием 10 % мас. при 0,02 МПа этот период отсутствует, то при давлении 0,05 и 0,08 МПа он составляет 400 с и 1000 с, а при давлении 0,1 МПа кривые степени карбонизации практически совпадают во всем исследуемом интервале времени (3600 с), при дальнейшем увеличении давления влияние температуры становится более заметным.

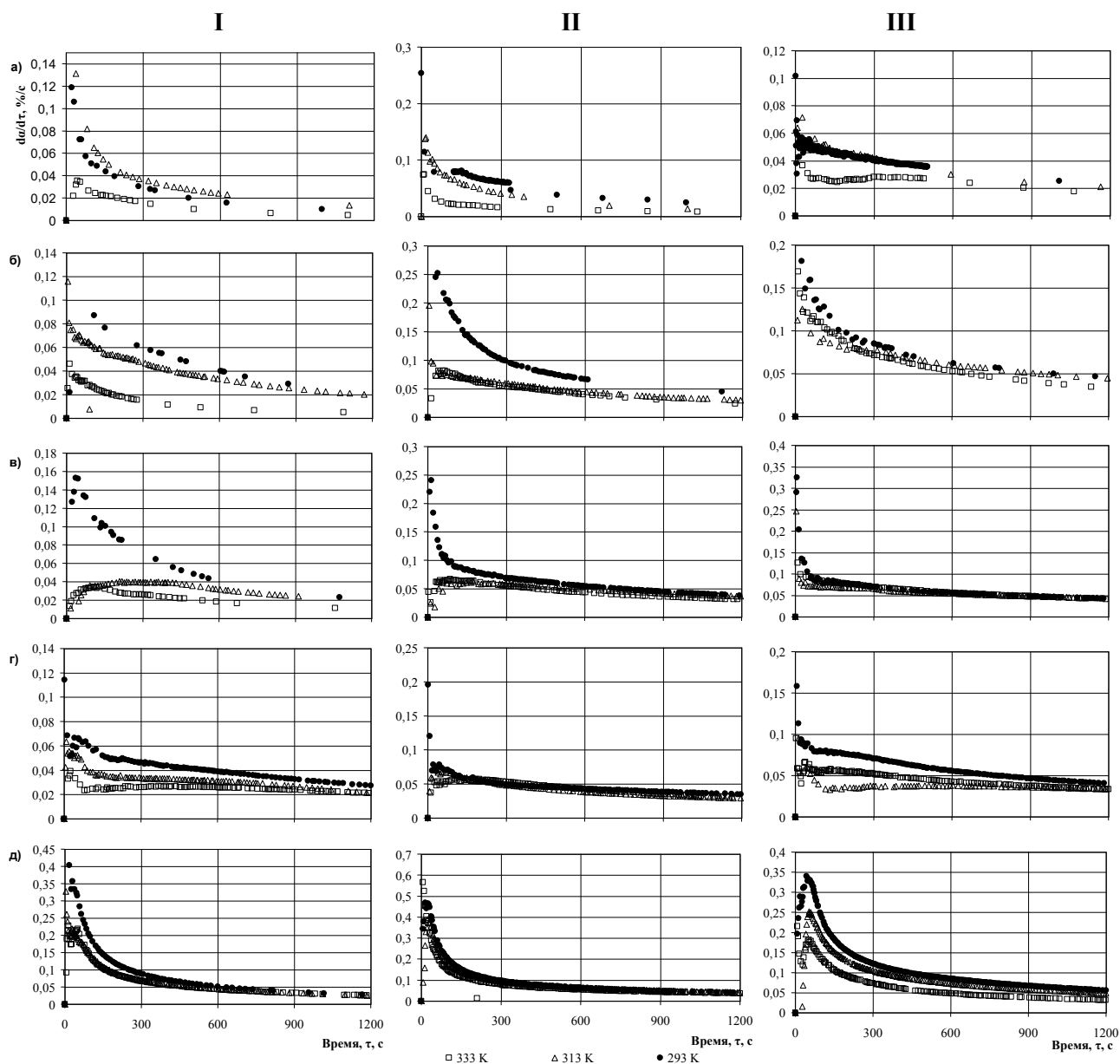


водосодержание, % мас.: I – 1; II – 5; III – 10,

давление углекислого газа, МПа: а) – 0,02; б) – 0,05; в) – 0,08; г) – 0,1; д) – 0,2.

Рисунок 3.17 – Влияние температуры на изменение показателя степени карбонизации известковых образцов в зависимости от водосодержания, и давления углекислого газа

С увеличением давления  $\text{CO}_2$  в камере карбонизации выше атмосферного наблюдается значительное увеличение скорости превращения  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в  $\text{CaCO}_3$  в первые 100 с принудительной карбонизации. Графики скорости карбонизации опытных известковых образцов в зависимости от исследуемых факторов представлены на рисунке 3.18.



I, II, III, а), б), в), г) и д) те же, что и на рисунке 3.17.

Рисунке 3.18 – Изменение скорости карбонизации известковых образцов в зависимости от температуры, водосодержания и давления углекислого газа

Данные рисунка 3.18 показывают, что процесс карбонизации известковых образцов полусухого прессования соответствует мгновенному

вступлению извести в химическое взаимодействие с углекислым газом, после чего тотчас следует период снижения и стабилизации скорости карбонизации, причем как сами показатели скорости карбонизации, так и характер ее изменения зависят от температуры. Скорость карбонизации снижается с увеличением температуры в независимости от других исследуемых технологических факторов. Увеличение начального водосодержания опытных образцов с 1 до 5 % мас. в интервале давлений до 0,1 МПа способствует ускорению процесса карбонизации, а при дальнейшем увеличении водосодержания до 10 % мас. скорость взаимодействия извести с  $\text{CO}_2$  снижается. При увеличении давления выше 0,1 МПа скорость карбонизации извести по сравнению с карбонизацией при давлении 0,1 МПа увеличивается в 2 – 3 раза, при этом на графиках ярко выражен, так называемый, индукционный период достижения максимальных значений скорости карбонизации известковых образцов. С увеличением начального водосодержания опытных образцов продолжительность этого периода увеличивается. Так при начальном водосодержании 1 % мас. время достижения максимума скорости составляет от 3 до 15 с, при 5 % мас. – от 6 до 30 с, а при 10 % мас. – в среднем в течении 50 с. Наличие этапа постепенного роста скорости карбонизации может быть объяснен тем, что в условиях повышенных давлений увеличивается количество  $\text{CO}_2$ , адсорбированного на поверхностях частиц извести, что вызывает резкое увеличение скорости взаимодействия  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с  $\text{CO}_2$ . Соответственно, вступление в химическое взаимодействие большего количества извести вызывает мгновенное образование в системе большого количества воды, образующей барьерную пленку на поверхности частиц извести, препятствующей свободному доступу  $\text{CO}_2$  к  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . С течением времени диффузия  $\text{CO}_2$  уменьшается из-за образования на поверхности частиц извести карбонизированного слоя и скорость карбонизации, достигнув своего максимума, начинает постепенно снижаться.



Карбонизация гидроксида кальция относится к гетерогенным превращениям типа «тв.1 + ж1 + г = тв.2 + ж2», где «тв.1» – гидроксид кальция; «тв.2» – карбонат кальция; «ж1» – вода; «ж2» – насыщенный раствор карбоната кальция, гидрокарбоната кальция и гидроксида кальция в воде.

Слой воды, а точнее слой жидкой фазы, являющийся насыщенным водным раствором карбоната и гидроксида кальция можно рассматривать как барьерное, но проницаемое препятствие на поверхности карбонизируемых кристаллов  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Кроме того, вид кинетических кривых дает основание отнести процесс либо к реакциям, кинетика которых подчиняется закономерностям, характерным для мгновенного вступления в реакцию всей поверхности с последующим сокращением объема твердого реагента, либо к топохимическим превращениям.

Основываясь на данных рассуждениях, при обработке кинетических кривых были использованы три кинетических уравнения [219, 220]: уравнение Аврами и Ерофеева, уравнение сокращающегося объема и уравнение сокращающейся площади.

Обработка первичного массива опытных данных показала, что несколько лучшее согласие с результатами измерений дает уравнение Аврами – Ерофеева, для которого коэффициент корреляции составил 0,9977.

Взаимодействие гидроксида кальция с диоксидом углерода является процессом, развитие которого при повышенных температурах может быть осложнено дегидратацией кристаллогидрата гидроксида кальция, который будет образовываться при затворении гашеной извести водой. Это означает, что при повышенных температурах при наличии температурного градиента одновременно с карбонизацией гидрата гидроксида кальция будет происходить его дегидратация, сопровождающаяся переносом водяного пара в холодную часть системы.

Исследование влияние температуры на скорость карбонизации известкового вяжущего показало, что при заданных значениях начального

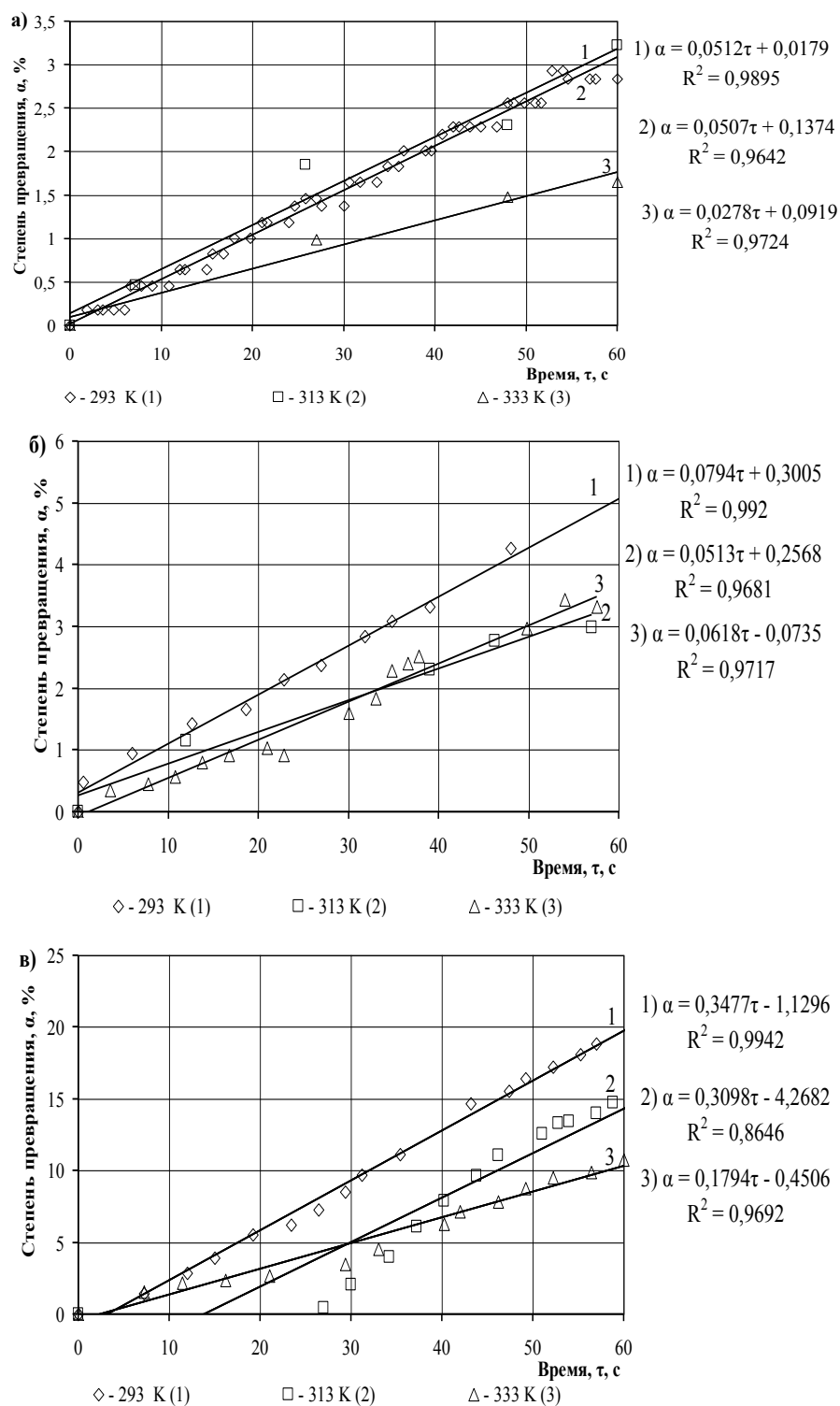
водосодержания и давления скорость реакции слабо зависит от температуры, что может означать близость к нулю кажущейся энергии активации процесса. Это вполне объяснимо, поскольку известно, что реакции нейтрализации, к которым может быть отнесено превращение  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в  $\text{CaCO}_3$ , протекают как безактивационные процессы, скорость реакции которых лимитируется только транспортом реагентов к зоне взаимодействия.

Оценку кажущейся энергии активации осуществляли с использованием традиционного приема, который заключается в определении температурной зависимости максимальной скорости процесса [219, 221]. При мгновенном вступлении в реакцию всей поверхности максимальная скорость отвечает тангенсу угла наклона кривых  $\alpha = f(\tau)$  на начальной стадии.

В качестве примера на рисунке 3.19 приведены фрагменты кинетической кривой карбонизации известкового вяжущего с начальным водосодержанием 10 % мас., характеризующей развитие процесса в течение 60 с при различных температурах и давлениях (в условиях разряжения, атмосферном и избыточном давлении). На рисунке 3.20 представлены зависимости логарифма скорости от обратной температуры при различных давлениях углекислого газа и начального водосодержания известковых образцов.

Как видно, скорость реакции уменьшается с повышением температуры, т.е., величина кажущейся энергии активации будет отрицательной. Можно полагать, что в рассматриваемом случае скорость процесса зависит только от доставки  $\text{CO}_2$  к поверхности  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , не защищенной присутствием барьерного слоя. При повышении температуры процесс доставки  $\text{CO}_2$  может осложняться за счет преодоления дополнительного препятствия в виде повышающегося с ростом температуры давления водяного пара. Кроме того, с повышением температуры снижается растворение  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{CO}_2$  в воде, что и лимитирует скорость процесса. Вполне очевидно, что, изменяя геометрию реактора или устраивая в нем зоны с пониженной температуры, можно управлять процессом отвода воды из реагирующей системы и тем

самым управлять скоростью карбонизации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .



Давление  $\text{CO}_2$ , МПа: а) – 0,02; б) – 0,1; в) – 0,2

Рисунок 3.19 – Начальные участки кинетических кривых, характеризующих развитие процесса при различных температурах и давлении  $\text{CO}_2$

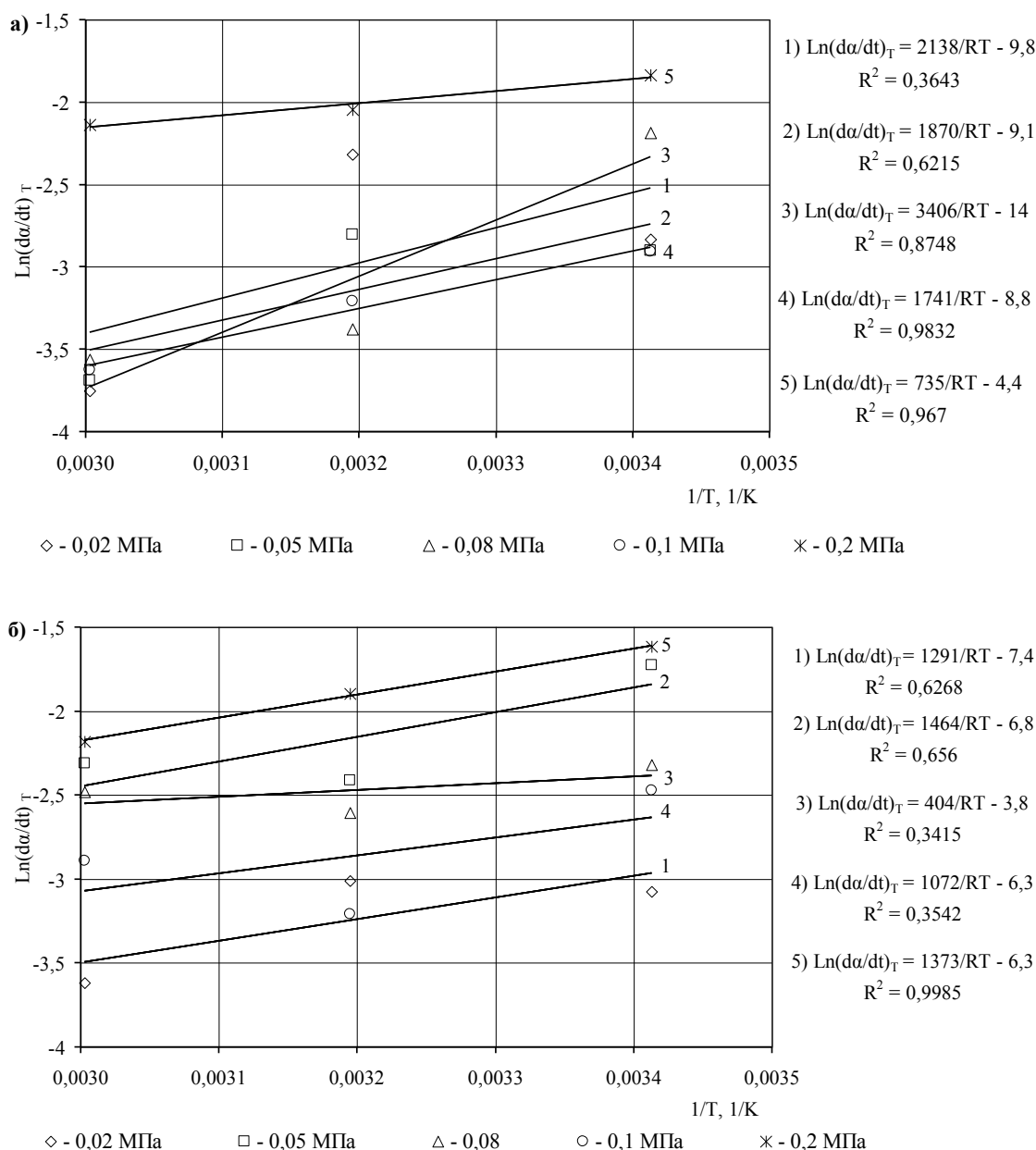


Рисунок 3.20 – Температурная зависимость скорости карбонизации  
 известкового вяжущего с водосодержанием 1 % мас.  
 (а) и 10 % мас. (б) при различных давлениях углекислого газа.

Соответствующие данные констант скорости реакции начальной стадии карбонизации ( $\tau = 300$  с) при температуре 293 и 333 К и расчетные значения кажущейся энергии активации приведены в таблице 3.4.

Расчетные значения кажущейся энергии активации свидетельствует о высокой реакционной способности известкового вяжущего к  $\text{CO}_2$  и подтверждают, что лимитирующим фактором скорости процесса является

диффузия  $\text{CO}_2$  к зернам  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . С увеличением водосодержания и давления значения  $E_a$  уменьшаются.

Таблица 3.4 – Константы скорости и расчетные значения кажущейся энергии активации карбонизации известковых образцов

$$E_a = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_2}{K_1} \quad [193]$$

| Давление $\text{CO}_2$ , МПа | Начальное водосодержание известковых образцов, % мас. | Константы скорости реакции при температуре, К |                | Кажущаяся энергия активации $E_a$ , кДж/моль |
|------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------|----------------------------------------------|
|                              |                                                       | 293 ( $K_1$ )                                 | 333, ( $K_2$ ) |                                              |
| 0,02                         | 1                                                     | 0,03052                                       | 0,01716        | -11,68                                       |
|                              | 5                                                     | 0,0618                                        | 0,0165         | -26,81                                       |
|                              | 10                                                    | 0,0410                                        | 0,0280         | -7,60                                        |
| 0,05                         | 1                                                     | 0,0619                                        | 0,0155         | -28,14                                       |
|                              | 5                                                     | 0,0992                                        | 0,0554         | -11,83                                       |
|                              | 10                                                    | 0,0850                                        | 0,0715         | -3,50                                        |
| 0,08                         | 1                                                     | 0,0855                                        | 0,0261         | -24,05                                       |
|                              | 5                                                     | 0,0689                                        | 0,0554         | -4,41                                        |
|                              | 10                                                    | 0,0718                                        | 0,0689         | -0,82                                        |
| 0,1                          | 1                                                     | 0,0466                                        | 0,0260         | -11,85                                       |
|                              | 5                                                     | 0,0495                                        | 0,0531         | 1,43                                         |
|                              | 10                                                    | 0,0704                                        | 0,0524         | -5,98                                        |
| 0,2                          | 1                                                     | 0,0880                                        | 0,0677         | -5,31                                        |
|                              | 5                                                     | 0,0973                                        | 0,0803         | -3,89                                        |
|                              | 10                                                    | 0,1223                                        | 0,0741         | -10,16                                       |

### 3.5.3 Итоги исследования кинетики карбонизации извести.

В результате проведенных исследований установлено, что карбонизация  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  отвечает случаю мгновенного вступления в реакцию всей поверхности реагента.

Показано, что водосодержание известкового вяжущего наиболее влияющий фактор на степень карбонизации. С увеличением начального водосодержания с 1 до 10 % мас. показатели степени превращения гидроксида в карбонат кальция возрастают в 2 – 3 раза в зависимости от

других исследуемых изменяемых факторов. Максимальных значений степени карбонизации можно достичь при содержании воды в известковом тесте в интервале от 10 до 20 % мас. При этих условиях скорость процесса зависит только от доставки  $\text{CO}_2$  к поверхности гидроксида кальция, не защищенного присутствием барьерного слоя из пленок насыщенного раствора гидроксида, гидрокарбоната и карбоната кальция в воде. Дальнейшее увеличение водосодержания воды в известковом тесте снижает показатели степени превращения и тормозит процесс карбонизации извести, из-за образования вышеназванных барьерных пленок.

Оценка влияния давления углекислого газа на кинетику карбонизации известкового вяжущего при заданном значении температуры и влияния температуры при заданном значении давления позволила выявить неоднозначность данных технологических факторов. Эти факторы не оказывают определяющего влияния на показатель степени карбонизации извести при постоянном значении одного из факторов, но являются важными показателями, регулирующими скорость превращения извести в карбонат кальция на начальной стадии процесса карбонизации. Отличительной особенностью давления и температуры является их существенное совместное действие, взаимно дополняющее друг друга.

В исследуемом интервале температур от 293 до 333 К скорость реакции снижалась. Обработка кинетических данных показала, что скорость карбонизации в интервале температур от 293 до 313 К практически не зависела от давления и возрастала с увеличением температуры, однако при дальнейшем повышении температуры уменьшалась.

В области нормальных температур (около 293 К) на поверхности  $\text{Ca(OH)}_2$  образуется барьерная пленка насыщенного раствора гидроксида, гидрокарбоната и карбоната кальция в воде, что приводит к медленному превращению гидроксида в карбонат. Скорость процесса на этом этапе лимитируется либо растворением с последующей диффузией  $\text{CO}_2$  к поверхности твердого реагента, либо растворением  $\text{Ca(OH)}_2$  и диффузией

гидроксильного иона к поверхности контакта с газовой фазой.

С повышением температуры до 313 К создаются условия для дегидратации кристаллогидратов и отвода воды в низкотемпературную зону карбонизационной камеры. Отвод воды приводит к уменьшению толщины барьерного слоя и увеличению скорости реакции.

При дальнейшем повышении температуры скорость карбонизации начинает слабо уменьшаться. Это означает, что в этих условиях скорость отвода воды из зоны реакции в холодную часть системы достигает возможного максимума и толщина барьерного слоя увеличивается, кроме того с повышением температуры снижается растворение  $\text{Ca(OH)}_2$  и  $\text{CO}_2$  в воде, что и лимитирует скорость процесса. Вполне очевидно, что изменяя геометрию реактора или устраивая в нем зоны с пониженной температуры можно управлять процессом отвода воды из реагирующей системы и тем самым управлять скоростью карбонизации  $\text{Ca(OH)}_2$ .

Расчет кажущейся энергии активации в интервале температур от 293 до 333 К количественно позволил оценить зависимость процесса карбонизации от температуры. Значения  $E_a$  были малы и с отрицательным знаком, что свидетельствовало о высокой реакционной способности известкового вяжущего к  $\text{CO}_2$  при нормальных температурах и подтверждало, что в нормальных условиях лимитирующим фактором скорости процесса является диффузия  $\text{CO}_2$  к зернам  $\text{Ca(OH)}_2$ . С увеличением водосодержания и давления значения кажущейся энергии активации уменьшались.

Важным аспектом исследований стало выяснение причин различного характера зависимости скорости карбонизации гидроксида кальция от давления. Было обнаружено, что скорость карбонизации изменяется в зависимости от порядка давлений. В условиях давлений ниже атмосферного (при разрежении) в интервале температур от 293 до 313 К скорость процесса практически не зависит от давления и начального водосодержания извести – скорость карбонизации при температуре 293 К увеличивалась пропорционально давлению  $\text{CO}_2$  в степени 0,2, а при 313 К – практически не

изменялась вовсе. В условиях повышенных избыточных давлений скорость карбонизации увеличивалась пропорционально давлению в степени 1,2; 2,5 и 2,3 при температурах 293, 313 и 333 К, соответственно. Эти закономерности позволили также заключить, что скорость карбонизации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  может быть обусловлена механизмом адсорбции  $\text{CO}_2$  на поверхности кристаллической фазы и с повышением давления количество адсорбированных молекул  $\text{CO}_2$  может увеличиваться и превышать требуемое, которое необходимо по химическому уравнению.

Таким образом, исследования кинетики карбонизации образцов известкового вяжущего полусухого прессования, дали возможность установить ряд особенностей процесса, выявление которых позволит управлять как скоростью искусственной карбонизации изделий на основе известки, так и полнотой прохождения реакции карбонизации. Во-первых, в карбонизационных камерах необходимо создавать условия для конденсации испаряющейся воды и отвода ее из системы. Во-вторых, обеспечивать давление  $\text{CO}_2$  в камере карбонизации на уровне атмосферного. Эффективным приемом ускорения процесса карбонизации может стать создание избытка давления в камерах карбонизации либо повышая давление  $\text{CO}_2$  до избыточного, либо создавая избыток давления путем предварительного вакуумирования системы и последующей подачи  $\text{CO}_2$  с увеличением давления до атмосферного. Организация чередующихся циклов перепада давлений, будет обеспечивать принудительное просачивание  $\text{CO}_2$  через поры материала.

### 3.6 Исследование структуры искусственного каменного материала, получаемого при карбонизационном твердении известкового вяжущего

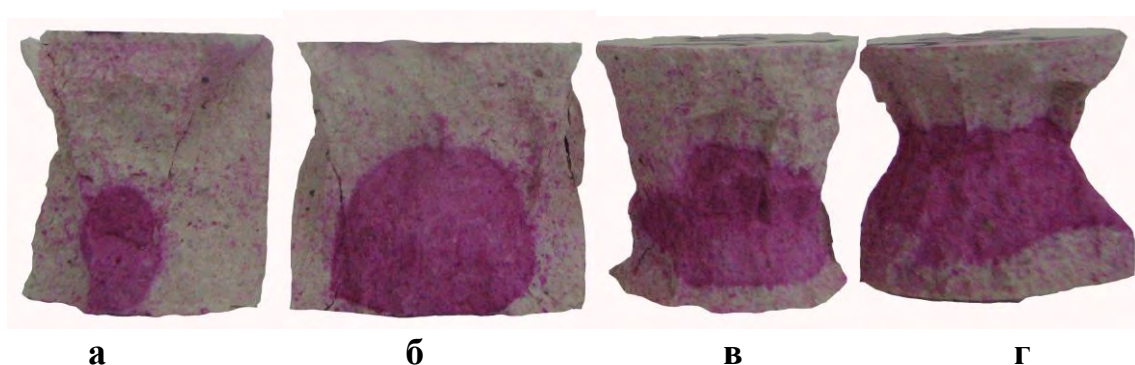
Образование карбонатного камня при карбонизационном твердении известкового вяжущего начинается с поверхности известкового вяжущего, постепенно продвигаясь вглубь с диффузионным ограничением



углекислого газа. В разделе 3.5 было показано, что карбонизация опытных образцов зависит от начального водосодержания ( $W_n$ ) системы.

Исследования показывают, что макроструктура искусственно карбонизированного известкового вяжущего полусухого прессования: толщина и характер карбонизированного слоя также зависят от времени карбонизации, формовочного давления прессования образцов, а также от условий карбонизации: температуры и давления.

Влияние давления прессования на глубину карбонизации образцов при нормальной температуре и атмосферном давлении показано на примере рисунке 3.21, из которого видно, что с увеличением давления прессования ( $P_0$ ) из-за более плотной структуры материала уменьшается толщина карбонизированного слоя.

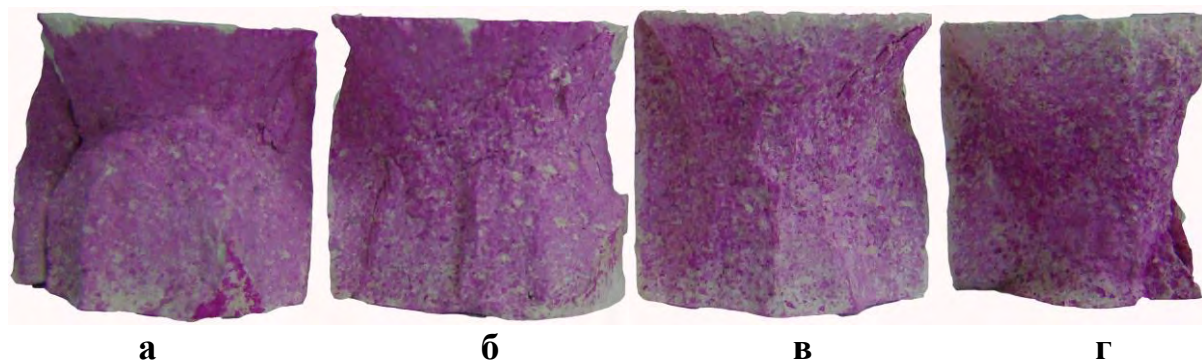


а – 5 МПа; б – 10 МПа; в – 15 МПа; г – 20 МПа.

Рисунок 3.21 – Изменение толщины карбонизированного слоя опытных образцов, полученных из известкового вяжущего водосодержанием 20 % мас. и карбонизированных в течение 3600 с при атмосферном давлении и температуре 293 К, в зависимости от удельного давления прессования

При карбонизации известковых образцов в условиях избыточных давлений  $CO_2$  (рисунки 3.22 и 3.23) карбонизированный слой четко не определяется и распределен по всему объему образца-цилиндра из чего можно заключить, что повышенные давления в камере карбонизации позволяют углекислому газу глубже проникать в тело образца по порам и

капиллярам и, таким образом, осуществлять карбонизацию известкового вяжущего во всем объеме образца. Из приведенных примеров на рисунках 3.22 и 3.23 видно, что начальное водосодержание известкового вяжущего практически не изменяет визуальную картину распределения карбонизированной зоны, но заметно зависит от величины давления прессования образцов. С увеличением  $P_0$  незакарбонизированная зона в известковом образце определяется более четко и выглядит более ярко.



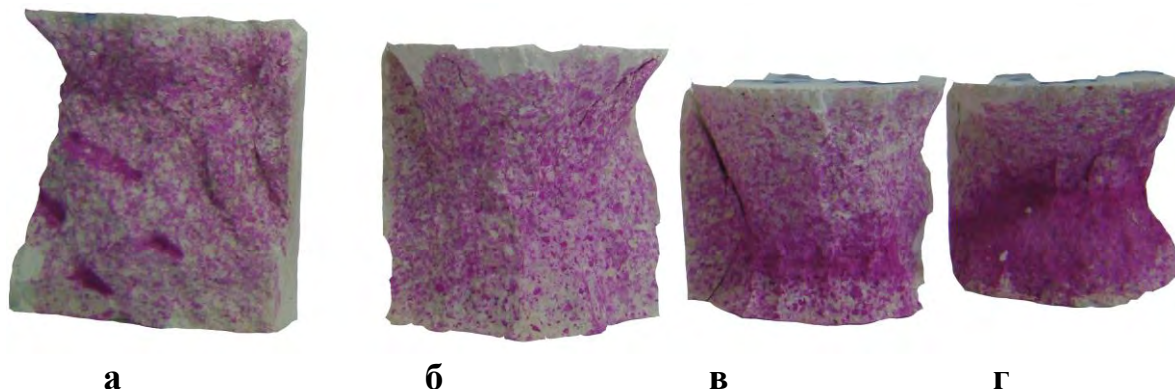
а – 5 % мас.; б – 10 % мас.; в – 15 % мас.; г – 20 % мас.

Рисунок 3.22 – Изменение толщины карбонизированного слоя известковых образцов, полученных давлением прессования 10 МПа, карбонизированных в течение 3600 с при температуре 293 К и давлении  $\text{CO}_2$  0,4 МПа, в зависимости от начального водосодержания

Макроструктура карбонизированных образцов из известкового вяжущего при температурах до 313 К не отличается от структуры образцов, карбонизация которых протекала при температурах близких 293 К (рисунок 3.24). С повышением температуры до 333 К и выше в образцах практически не обнаруживается карбонизированный слой. Причиной такой картины может являться тот факт, что при высоких температурах происходит активное испарение воды из образца, препятствующее доставке  $\text{CO}_2$  к зернам извести, а также недостаток жидкой фазы для растворения  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{CO}_2$  для их взаимодействия.

Представленные экспериментальные данные изменения карбонизированного слоя свидетельствуют, что структура полученного

путем искусственной карбонизации материала при обычных условиях, на поверхности состоит из кристаллов вторичного  $\text{CaCO}_3$  – кальцита, а его внутренняя структура содержит в основном  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . При этом карбонизированный слой не отслаивается от не закарбонизировавшейся части образца. Этот факт позволяет предположить, что два разнородных слоя не просто примыкают друг к другу, а между ними возникают контакты прорастания.



а – 5 МПа; б – 10 МПа; в – 15 МПа; г – 20 МПа.

Рисунок 3.23 – Изменение толщины карбонизированного слоя опытных образцов, полученных из известкового вяжущего водосодержанием 20 % мас. и карбонизированных в течение 3600 с при температуре 293 К и давлении  $\text{CO}_2$  4 атм., в зависимости от удельного давления прессования



а – 313 К; б – 338 К.

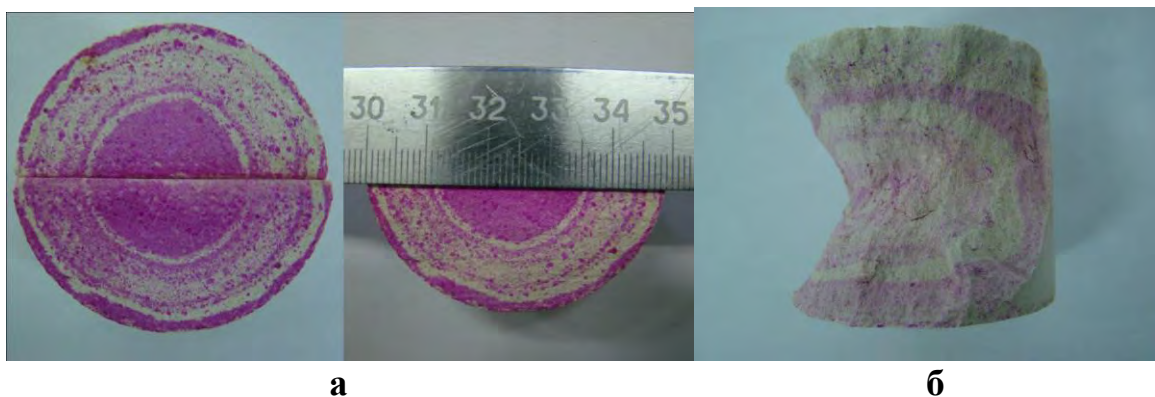
Рисунок 3.24 – Изменение толщины карбонизированного слоя известковых образцов ( $W_n = 15$  % мас.,  $P_o = 10$  МПа), карбонизированных в течение 3600 с при атмосферном давлении  $\text{CO}_2$  в зависимости от температуры карбонизации

Как известно [50], в естественных условиях процесс карбонизации известковых вяжущих в связи с низкой концентрацией углекислого газа в окружающей среде (0,03 – 0,04 %) может длиться десятилетиями. Для установления характера формирования карбонатной структуры известкового вяжущего в условиях естественной атмосферной карбонизации были изготовлены образцы-цилиндры диаметром и высотой 50 мм из известкового вяжущего полусухого прессования, которые выдерживали в течение 18 месяцев в естественных воздушно-сухих условиях улицы, после чего испытывали на наличие в них карбонизированного слоя. В результате исследований поперечного сечения на срезе образца установлено, что процесс естественной карбонизации известки носит ритмический характер, что проявляется в наличии чередующихся концентрических слоев карбоната и гидрата кальция (рисунок 3.25). Глубина карбонизации известковых образцов за 18 месяцев составила от 12 до 14 мм.

Ритмичный характер естественной карбонизации известкового вяжущего полусухого прессования в атмосферных условиях может быть объяснен изменением температурно-влажностных условий в образце, вызванных сменами природных сезонов. При высоких температурах явный карбонизированный слой не образуется (например, летом), оставляя слой в виде фиолетовой полосы, а в межсезонье с повышением относительной влажности воздуха карбонизация происходит активней и сопровождается полной карбонизацией  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , образуя слой карбоната кальция, который не окрашивается фенолфталеином. Вполне возможно, что при испытании подобных образцов в других климатических условиях (отличных от Республики Крым), при малых колебаниях влажности атмосферного воздуха естественная карбонизация известкового вяжущего протекала бы более однородно.

Испытание данных образцов на сжатие обнаружило, что разрушение их происходит по классической схеме (в виде двух усеченных пирамид сложенных вершинами), и что при разрушении образцов не наблюдается

разрыва материала по зоне контакта между выявленными слоями (рисунок 3.25, б). Этот факт свидетельствует о наличии прочных контактов срастания между слоями разной степени карбонизации.



а – поперечный срез; б – после испытания на сжатие.

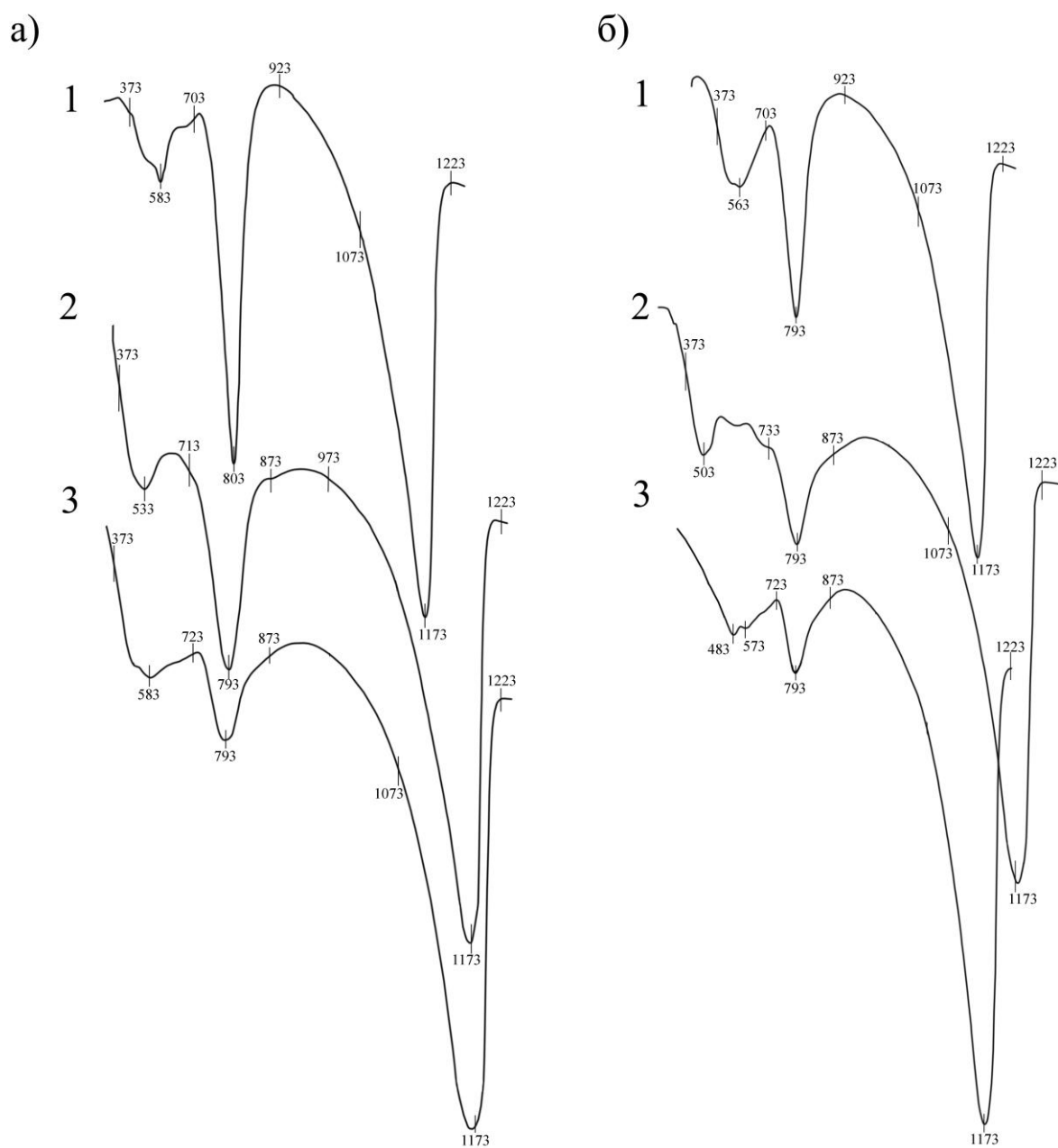
Рисунок 3.25 – Образец на основе гашеной извести полусухого прессования, выдержанный в течение 18 мес. в воздушно-сухих атмосферных условиях

Влияние различных условий на процесс искусственной карбонизации образцов известкового вяжущего полусухого прессования на содержание новообразованного карбоната кальция исследовали с помощью дифференциально-термического анализа (рисунки 3.26 и 3.27).

Проведенный дифференциально-термический анализ опытных образцов показал, что материал проб состоит в основном из  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (эндотермический эффект в интервале от 793 до 813 К) и  $\text{CaCO}_3$  (эндотермический эффект в районе 1173 К). Эндотермический эффект в диапазоне температур от 463 до 583 К соответствует удалению химически связанной воды и является подтверждением присутствия в системе различных гидратных форм карбоната кальция и гидрокарбоната кальция, которые, как известно [222], разлагаются при температурах от 373 до 573 К.

Анализируя величину эндотермических эффектов, видно, что с увеличением продолжительности карбонизации уменьшается содержание  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и соответственно возрастает содержание карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$ . Замечательным является тот факт, что эндотермические эффекты на

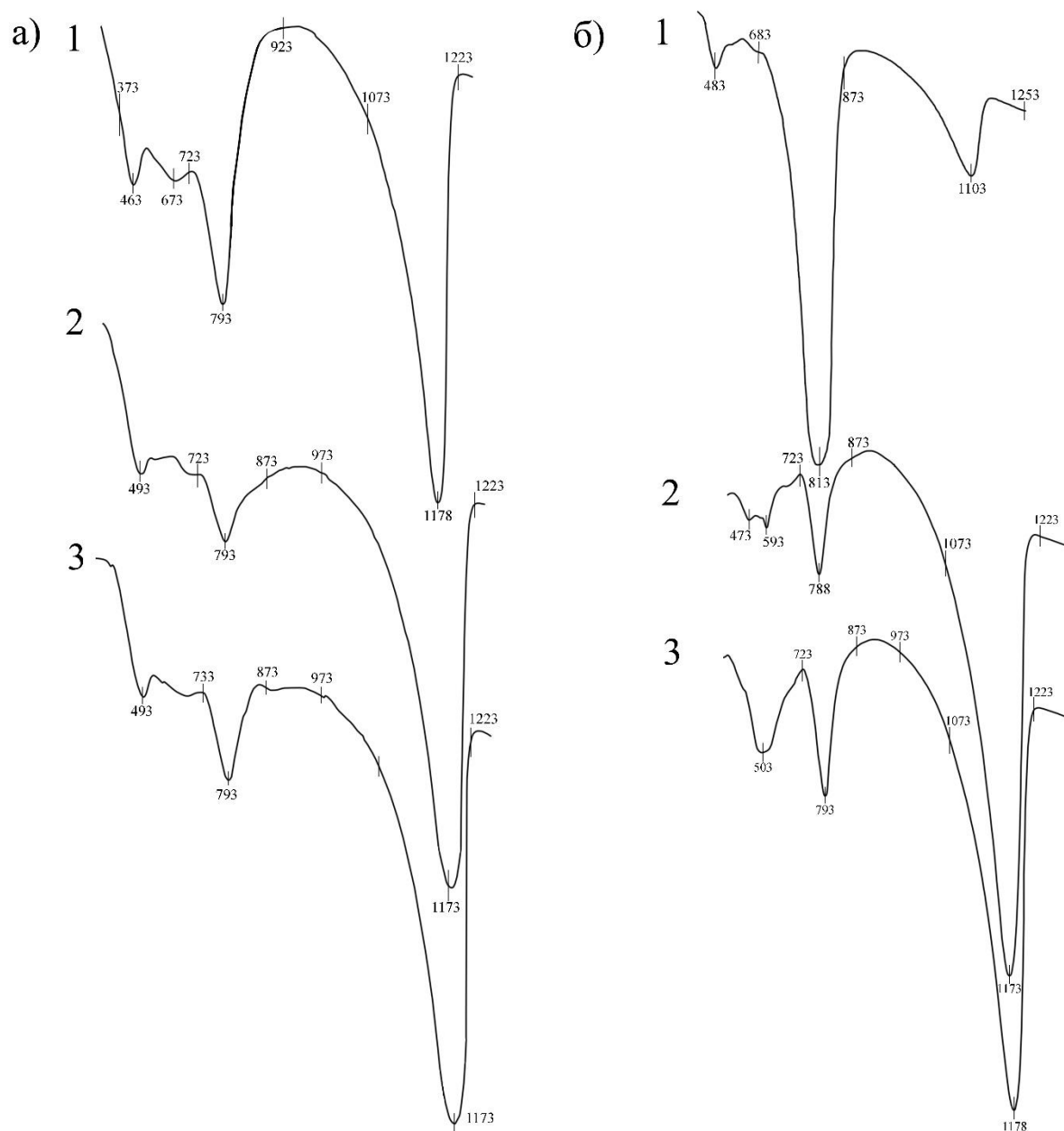
термограммах проб наружного слоя (рисунок 3.26, а) и внутреннего слоя (рисунок 3.26, б) практически идентичны.



а) – наружный слой, б) – внутренний слой; 1 – 3600 с; 2 – 10800 с; 3 – 64800 с.

Рисунок 3.26 – Термограммы продуктов карбонизации образцов-цилиндров из известкового вяжущего полусухого прессования ( $W_n = 15 \text{ \% мас.}$ ,  $P_o = 5 \text{ МПа}$ ) наружного и внутреннего слоев, карбонизируемых в течение различного времени





а) – наружный слой, б) – внутренний слой; 1 – 3600 с; 2 – 10800 с; 3 – 64800 с.

Рисунок 3.27 – Термограммы продуктов карбонизации образцов-цилиндров из известкового вяжущего полусухого прессования ( $W_n = 15 \text{ \% мас.}$ ,  $P_o = 20 \text{ МПа}$ ) наружного и внутреннего слоев, карбонизируемых в течение различного времени

Увеличение удельного давления прессования опытных образцов увеличивает плотность образцов и, соответственно, изменяет характер кривых ДТА (эндотермические пики  $\text{Ca(OH)}_2$  проб из центра опытных образцов значительно выше чем у проб образцов, полученных при давлении

прессования 5 МПа). На данных термограммах значительней заметна разница в величине эндотермических эффектов карбоната кальция наружного и внутреннего слоев образцов из известкового вяжущего. Данные количественного анализа содержания  $\text{CaCO}_3$  в наружном слое толщиной до 5 мм и внутреннего слоя в центре образцов-цилиндров по данным ДТА сведены в табл. 5.3.

Таблица 3.5 – Содержание  $\text{CaCO}_3$  в карбонизированных образцах по данным ДТА в зависимости от условий карбонизации

| Условия<br>получения<br>образцов                                             |                | Содержание $\text{CaCO}_3$ , %, с течением времени карбонизации, с |       |       |       |        |       |       |       |         |       |
|------------------------------------------------------------------------------|----------------|--------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|---------|-------|
|                                                                              |                | 3600                                                               |       | 21600 |       | 21600* |       | 64800 |       | 64800** |       |
| $W_n$ ,<br>% мас.                                                            | $P_o$ ,<br>МПа | 5 мм                                                               | центр | 5 мм  | центр | 5 мм   | центр | 5 мм  | центр | 5 мм    | центр |
| 15                                                                           | 5              | 59                                                                 | 64    | 68    | 75    | 82     | 80    | 77    | 77    | 80      | 80    |
| 15                                                                           | 20             | 70                                                                 | 71    | 80    | 77    | 80     | 75    | 80    | 75    | 80      | 14    |
| 25                                                                           | 5              | 73                                                                 | 36    | 80    | 75    | 80     | 80    | 80    | 80    | 82      | 59    |
| 25                                                                           | 20             | 65                                                                 | 10    | 68    | 46    | 73     | 49    | 71    | 71    | 80      | 11    |
| * – образцы карбонизировались под давлением $\text{CO}_2$ в камере 0,4 МПа.; |                |                                                                    |       |       |       |        |       |       |       |         |       |
| ** – образцы карбонизировались без предварительного вакуумирования           |                |                                                                    |       |       |       |        |       |       |       |         |       |

Количественный анализ содержания карбоната кальция в образцах показал, что повышение давления  $\text{CO}_2$  в камере при искусственной карбонизации известкового вяжущего практически не влияет на количество новообразованного карбоната кальция. Наиболее значительное повышение содержания  $\text{CaCO}_3$  наблюдается в наружных слоях у образцов с начальным водосодержанием  $W_n = 15$  % мас. и формовочном давлении прессования  $P_o = 5$  МПа. При этих параметрах увеличение количества вторичного карбоната кальция во внутренних слоях при повышении давления с атмосферного до +4 атм. составляет не более 5 %.



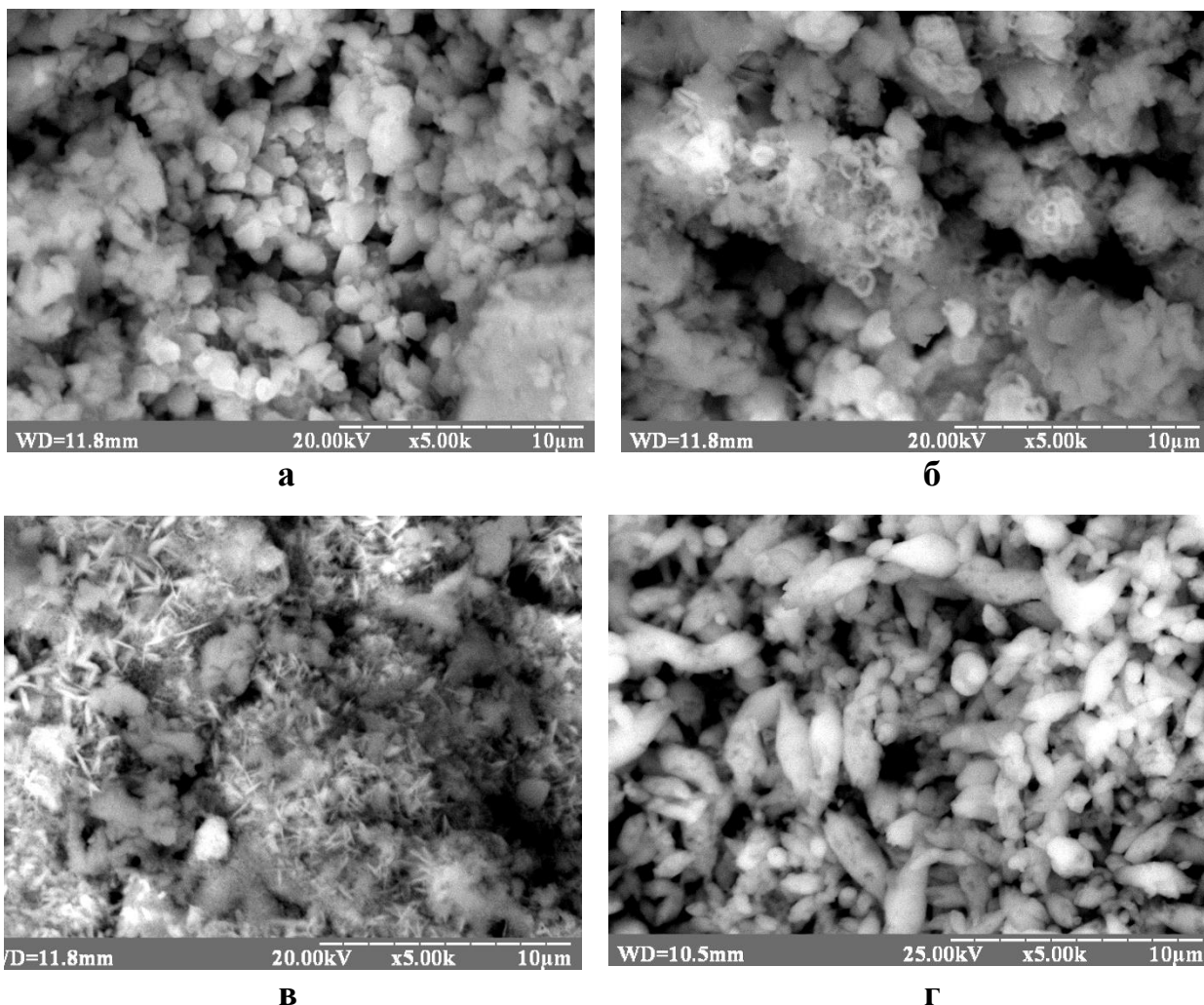
Дифференциально-термический анализ материала наружных слоев и центральной зоны образцов, карбонизированных без предварительного создания разрежения в камере карбонизации, наглядно показывает, что карбонизация известкового материала начинается на поверхности известкового вяжущего и постепенно, с течением времени, продвигается вглубь. При чем с увеличением формовочного давления прессования и начального водосодержания известкового вяжущего содержание карбоната кальция во внутренних слоях заметно уменьшается: с увеличением  $W_n$  с 15 до 25 % мас. при  $P_0 = 5$  МПа – от 80 до 59 %; с повышением  $P_0$  от 5 до 20 МПа при  $W_n = 15$  % мас. количество  $\text{CaCO}_3$  уменьшается в 5,7 раз, а при  $W_n = 25$  % мас. – в 5,4 раза.

Предварительное вакуумирование опытных образцов за счет освобождения пор от воды затворения облегчает диффузию  $\text{CO}_2$  вглубь образца и, соответственно, повышает степень карбонизации известкового вяжущего. Например, содержание новообразованного карбоната кальция в центре образцов, полученных прессованием с усилием 20 МПа и карбонизируемых в течение 64800 с, с использованием предварительного вакуумирования увеличивается в зависимости от начального водосодержания 15 и 25 % мас. в 5,5 и 6,5 раз, соответственно. При давлении прессования образцов 5 МПа ввиду значительной пористости и длительного времени карбонизации эта разница менее ощутима, но зависит от начального водосодержания известкового вяжущего. Так при  $W_n = 15$  % мас. содержание новообразованного  $\text{CaCO}_3$  в образце не изменяется, а при  $W_n = 25$  % мас. содержание карбоната кальция в центральной части образцов без предварительного вакуумирования меньше в 1,4 раза.

Полученные количественные данные содержания новообразованного карбоната кальция при карбонизации известкового вяжущего вполне согласуются с опытными данными, полученными при изучении кинетики искусственной карбонизации извести (см. раздел 4). Повышение давления

углекислого газа влияет только на скорость процесса на начальной стадии карбонизации известкового вяжущего.

На рисунке 3.28 представлены результаты электронно-микроскопических исследований формирования структуры известковых образцов полусухого прессования при карбонизации.



а – 0 с; б – 60 с; в – 600 с; г – 3600 с.

Рисунок 3.28 – Микрофотографии известковых образцов ( $\times 5000$ ), карбонизированных при атмосферном давлении  $\text{CO}_2$  и температуре 293 К, в зависимости от времени карбонизации

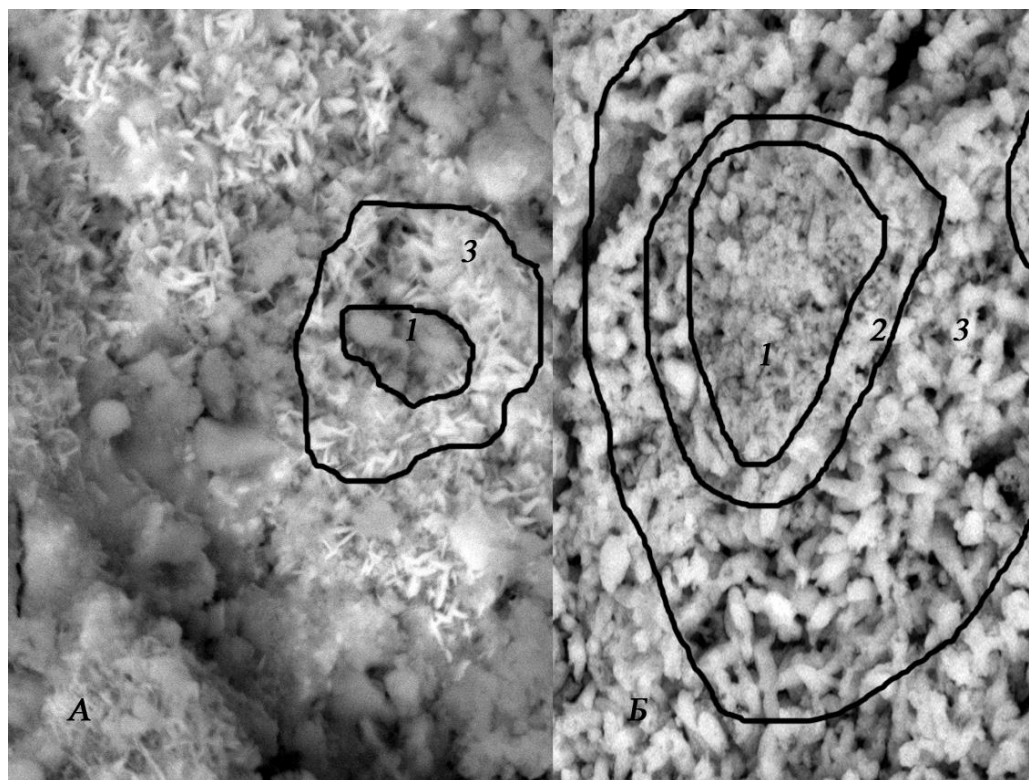
Как видно из фотографий, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа, структура известкового вяжущего перед карбонизацией сложена шестигранными сросшимися в агрегаты пластинками гидроксида кальция (рисунок 3.28, а). После 60 с выдерживания образцов в

среде углекислого газа (рисунок 3.28, б), видно, как из пластинчатых кристаллов  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  возникают различные гидратные формы карбоната кальция, из которых затем возникают мелкие игольчатые кристаллики карбоната кальция (рисунок 3.28, в). В общем виде, в начальный период карбонизации структура материала представлена скрытокристаллической гидроокисью кальция, прорастающей мелкими игольчатыми кристалликами новообразованного карбоната кальция.

Структура закарбонизированного образца, искусственная карбонизация которого длилась в течение 3600 с (рисунок 3.28, г), сохраняет мелкодисперсную структуру, состоящую из кристалликов кальцита скаленоэдрической формы размером от 1,5 до 3,5 мкм, имеющих различную оптическую ориентировку.

На рисунке 3.29 показаны электронно-микроскопические исследования формирования кристаллической структуры известкового вяжущего полусухого прессования водосодержанием 15 % мас., карбонизированного при атмосферном давлении и температуре 333 К, из которого видно, что формирование структуры известковых материалов при повышенных температурах отличается наличием локальных межкристаллических пространств, заполненных непрореагированными зернами  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (зона 1). Образуясь на начальной стадии карбонизации, они сохраняются в материале в течение всего времени карбонизационного твердения. Данные результаты исследований вполне согласуются с опытными данными кинетики карбонизации известкового вяжущего, которые показывали снижение степени карбонизации известки при повышении температуры. Причиной возникновения подобных зон может быть как быстрый рост кристаллов карбоната кальция при повышении температуры и формировании плотной кристаллической структуры, являющейся препятствием для дальнейшего проникания  $\text{CO}_2$ , так и активное испарение воды из системы и возникающее при этом давление пара, которое является препятствием для доставки углекислого газа к зернам гидроксида кальция, а также приводит к удалению

воды из образовавшейся зоны, что приводит к невозможности осуществления реакции карбонизации замкнутых известковых включений. Чем выше интенсивность роста кристаллов, тем больше вероятность и количество образования таких не карбонизированных зон.



А – 600 с; Б – 3600 с.

Рисунок 3.29 – Микрофотографии известковых образцов ( $\times 5000$ ), карбонизированных при атмосферном давлении  $\text{CO}_2$  и температуре 333 К, в зависимости от времени карбонизации

Вполне очевидно, что прочность материала не прокарибонизированной зоны ниже, чем прочность кристаллического карбонатного сростка (зона 3), образующегося вокруг зоны 1. На границе зон 1 и 3 из-за быстрого роста новообразованных кристаллов образуется участок деформированной структуры материала [223] (зона 2) – зона концентрации напряжений, что может снижать прочностные свойства материала в целом. С течением времени, при неизменно продолжающейся карбонизации известковых включений под воздействием углекислого газа атмосферного воздуха, из-за

неравномерного формирования карбонатного кристаллического сростка в зоне 2, напряжения растут и вызывают снижение прочности материала [224].

### 3.7 Структурообразование искусственно карбонизируемых известково-известняковых композиций с учетом генезиса известнякового наполнителя

Теоретическими исследованиями карбонизационного твердения извести было установлено, что конечный продукт карбонизации – твердый нерастворимый карбонат кальция – осаждается в жидкой фазе из гидрокарбоната кальция при взаимодействии его с угольной кислотой. В свою очередь, гидрокарбонат кальция возникает в системе на первом этапе карбонизационного твердения известкового вяжущего в результате воздействия на растворимый карбонат кальция углекислого газа.  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  может существовать только в растворенном состоянии, а при удалении (испарении) жидкости должен откладывается на поверхностях в виде  $\text{CaCO}_3$  [225, 226] и повышать, тем самым, прочность материала.

Исходя из данных закономерностей процесса, следует, что карбонат кальция, дополнительно вводимый в виде известнякового наполнителя в известковое тесто, должен также активно участвовать не только в качестве центров кристаллизации  $\text{CaCO}_3$ , но и в процессах формирования свойств искусственно карбонизированных материалов.

Для установления данных предположений, а также влияния  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  на прочностные свойства изделий на основе извести карбонизационного твердения была проведена серия опытов на образцах из различных видов известняков: мраморовидного, нуммулитового и известняка-ракушечника. Содержание  $\text{CaCO}_3$  в данных известняках соответственно 91,88, 87,25 и 88,67 % мас. Опытные образцы для испытаний изготавливали в виде цилиндров диаметром и высотой 30 мм из молотых известняков с удельной поверхностью от 3000 до 3500  $\text{см}^2/\text{г}$  путем полусухого прессования ( $P_0 = 10 \text{ МПа}$ ) с различным количеством воды. Затем образцы подвергали в

камере карбонизации воздействию  $\text{CO}_2$  100 % концентрации, после чего высушивали и испытывали с целью определения прочности на сжатие. Результаты определения прочности на сжатие известняковых образцов приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Изменение прочности на сжатие образцов из спрессованного известняка после выдерживания их в среде  $\text{CO}_2$  в течение 10800 с в зависимости от вида известняка и начального водосодержания

| Водосодержание формовочной смеси, % мас. | Вид известняка       | Прочность на сжатие образцов, МПа |                                  | Прирост (+), снижение (-) прочности после карбонизации, % |
|------------------------------------------|----------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------------------------------|
|                                          |                      | до обработки углекислым газом     | после обработки углекислым газом |                                                           |
| 5,0                                      | Мраморовидный        | 3,44                              | 5,38                             | +56,4                                                     |
|                                          | Нуммулитовый         | 4,01                              | 3,35                             | -16,5                                                     |
|                                          | Известняк-ракушечник | 2,64                              | 2,31                             | -12,5                                                     |
| 7,5                                      | Мраморовидный        | 3,37                              | 5,24                             | +55,5                                                     |
|                                          | Нуммулитовый         | 4,58                              | 3,77                             | -17,5                                                     |
|                                          | Известняк-ракушечник | 2,83                              | 2,26                             | -20,0                                                     |
| 10,0                                     | Мраморовидный        | 3,25                              | 5,00                             | +53,6                                                     |
|                                          | Нуммулитовый         | 4,81                              | 3,90                             | -18,9                                                     |
|                                          | Известняк-ракушечник | 2,64                              | 2,03                             | -23,2                                                     |
| 12,5                                     | Мраморовидный        | 3,15                              | 4,19                             | +33,0                                                     |
|                                          | Нуммулитовый         | 3,77                              | 2,83                             | -25,0                                                     |
|                                          | Известняк-ракушечник | 2,50                              | 1,98                             | -20,8                                                     |

Из данных таблицы 3.6 видно, что прочность образцов из спрессованных известняков после выдерживания в среде углекислого газа изменяется в зависимости от вида известняка. У образцов из мраморовидного известняка она растет (на 33 – 56,4 % относительно прочности образцов после формования), а на нуммулитовом известняке и известняке-ракушечнике – снижается (на 12,5 – 25,0 %). Этот факт свидетельствует, что угольная кислота, возникающая в результате растворения  $\text{CO}_2$  в воде,

растворяет поверхность кристаллов  $\text{CaCO}_3$  известняка с образованием солей  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  в жидкой фазе системы, обволакивающей зерна известняка. При высушивании образцов при температуре 373 К  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  переходит в твердый осадок  $\text{CaCO}_3$ , который склеивает зерна известняка и повышает прочность. Однако, этот механизм справедлив для метаморфизированных известняков с кристаллической структурой (мраморовидных). У образцов из нуммулитовых известняков и известняков-ракушечников такой эффект не наблюдается, возможно из-за отличной от мраморовидных известняков структуры, а также растворения известкового и глиноизвесткового цементов, склеивающих между собой моллюски и детритусовый материал. По-видимому, уголекислота разрушает материал раковин, из которых состоят нуммулитовые известняки и известняки-ракушечники, или растворяет карбонатный цемент, скрепляющий эти раковины в единый конгломерат.

Изменение прочности образцов зависит от содержания воды в формовочных смесях известняков. С увеличением количества воды прочность на сжатие всех образцов снижается, что можно объяснить следующим образом. С увеличением водосодержания в системе увеличивается количество воды, не адсорбированной на поверхности зерен известняка. В процессе карбонизации эта вода удаляется из системы, просачиваясь по порам между зёрнами известняка. Так как, гидрокарбонат кальция может существовать только в водном растворе, то он частично удаляется из образцов вместе со свободной водой и не участвует в склеивании зерен известняка карбонатным цементом – новообразованного  $\text{CaCO}_3$ , возникающего при термическом разложении  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ .

Для изучения влияния времени действия уголекислого газа на известняк была проведена серия опытов изменения прочности на сжатие образцов, изготовленных из сырьевой смеси мраморовидного известняка водосодержанием 10 % мас. (таблица 3.7).

Опытные данные, представленные в таблицы 3,7 показывают, что изменение прочности на сжатие с течением времени носит скачкообразный

характер (графическая обработка таблицы 3.7 представлена на рисунке 3.30) и снижается с увеличением продолжительности обработки образцов углекислым газом. Так после карбонизации образцов в течение 900 с прочность повышается на 84,6 %, а после карбонизации в течение 10800 с превышение прочности в сравнении с прочностью образцов до карбонизации составляет 53,6 %.

Таблица 3.7 – Изменение прочности на сжатие опытных образцов из прессованного мраморовидного известняка в зависимости от времени обработки их углекислым газом

| № п/п | Время обработки CO <sub>2</sub> , с | Прочность на сжатие, МПа | Прирост прочности, % |
|-------|-------------------------------------|--------------------------|----------------------|
| 1     | 0                                   | 3,25                     | 0                    |
| 2     | 900                                 | 5,99                     | 84,1                 |
| 3     | 1800                                | 5,66                     | 73,9                 |
| 4     | 3600                                | 5,00                     | 53,6                 |
| 5     | 5400                                | 5,28                     | 62,3                 |
| 6     | 7200                                | 4,95                     | 52,2                 |
| 7     | 9000                                | 5,19                     | 59,4                 |
| 8     | 10800                               | 5,00                     | 53,6                 |

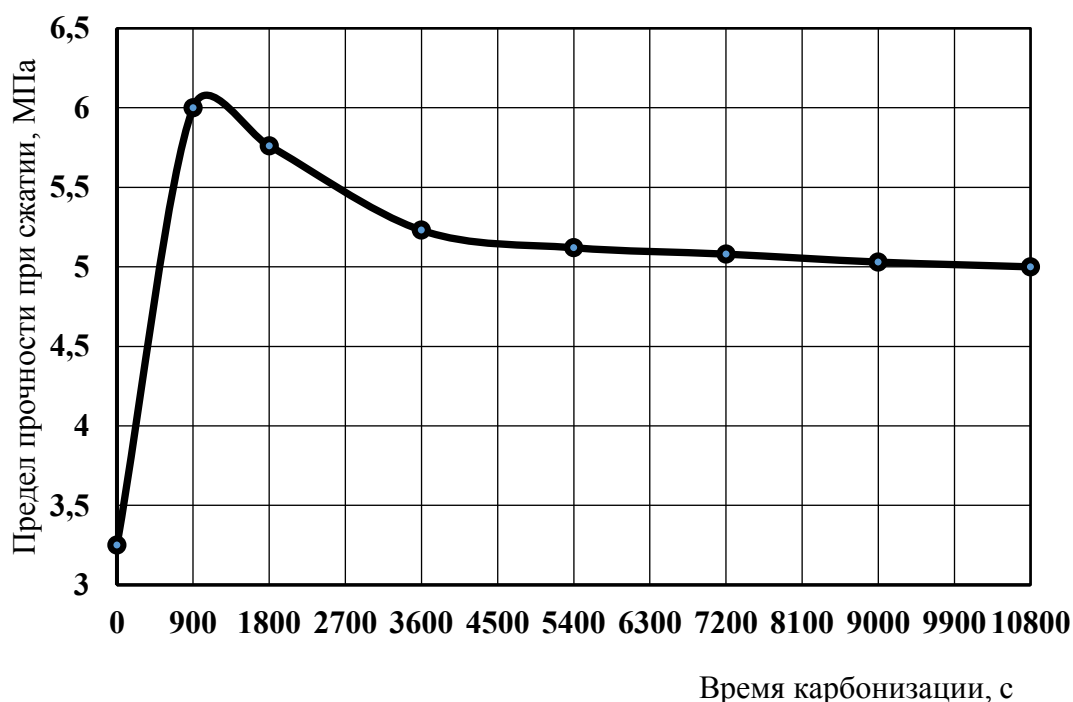
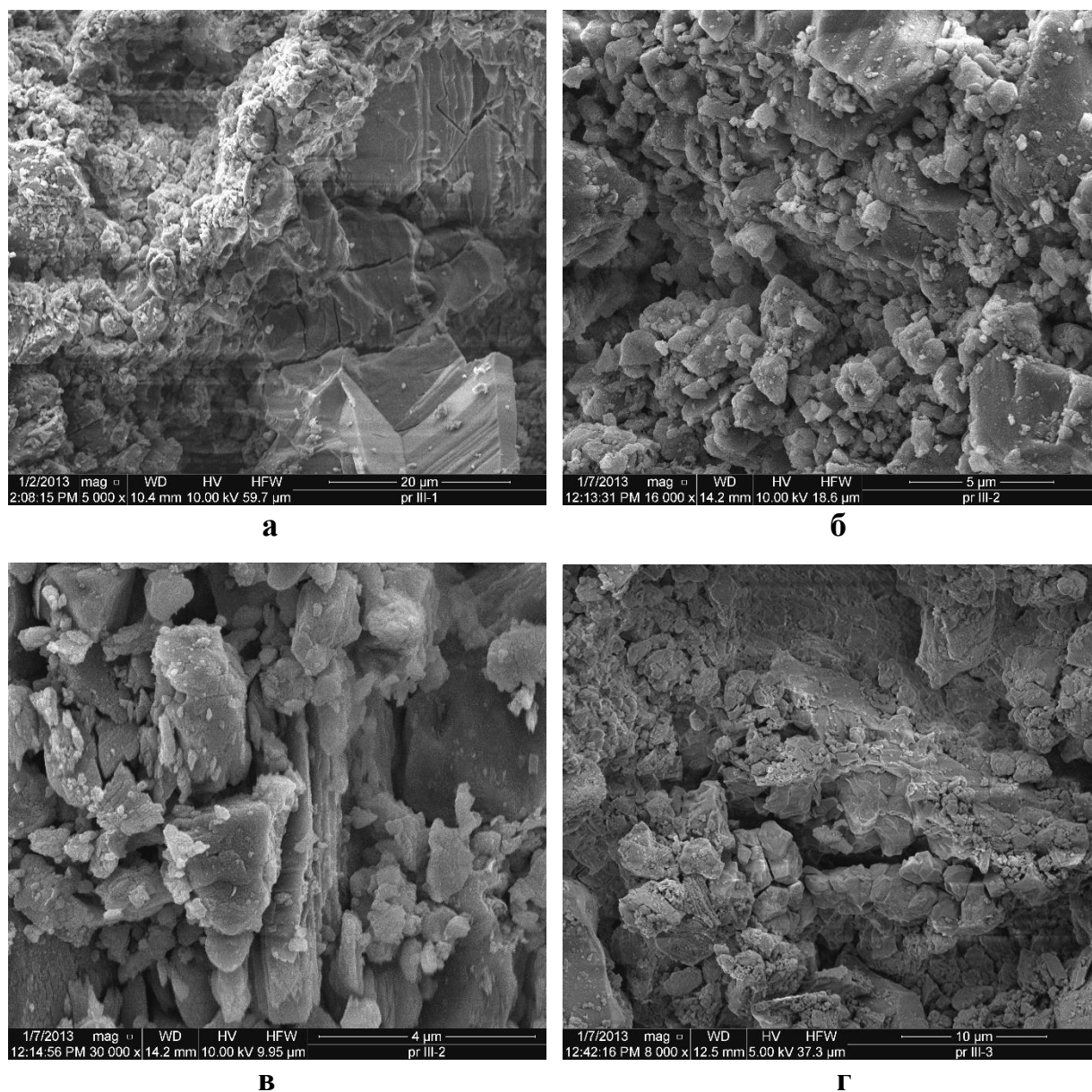


Рисунок 3.30 – Зависимость изменения прочности на сжатие образцов из мраморовидного известняка от времени обработки их углекислым газом

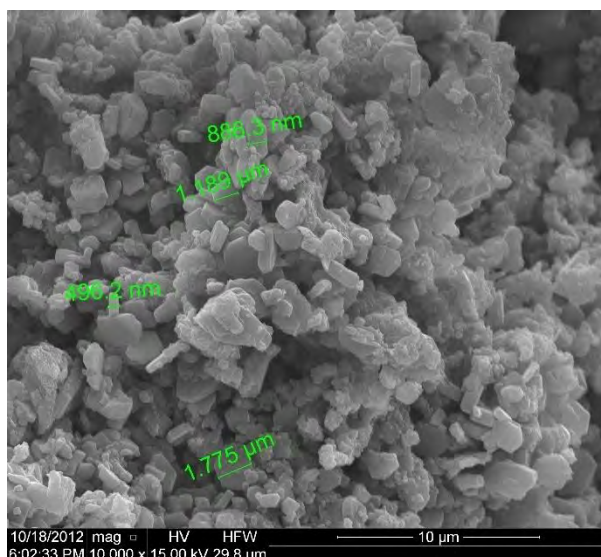


На рисунках с 3.31 по 3.33 представлены результаты электронно-микроскопических исследований образцов-цилиндров полусухого прессования из различных известняков в зависимости от времени обработки их в среде 100 % концентрации углекислого газа при различном увеличении ( $\times$ ), которые позволяют наглядно оценить начальную структуру (до обработки  $\text{CO}_2$ ) материала и изменения в структуре известняков после обработки  $\text{CO}_2$ .

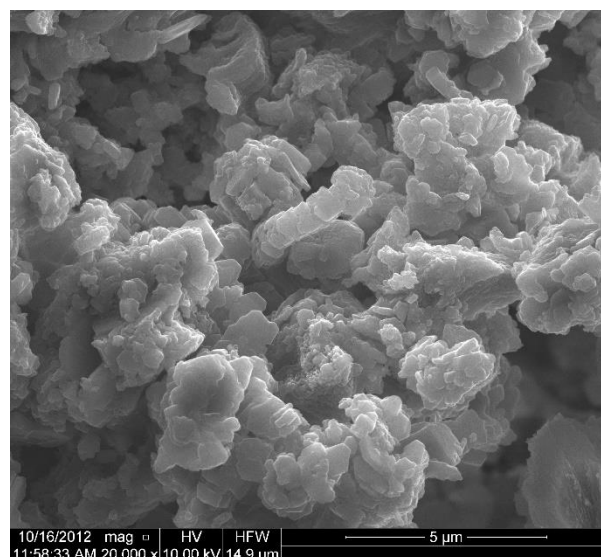


а – 0 с ( $\times 5000$ ); б и в – 900 с ( $\times 16000$  и  $\times 30000$ ); г – 64800 с ( $\times 8000$ ).

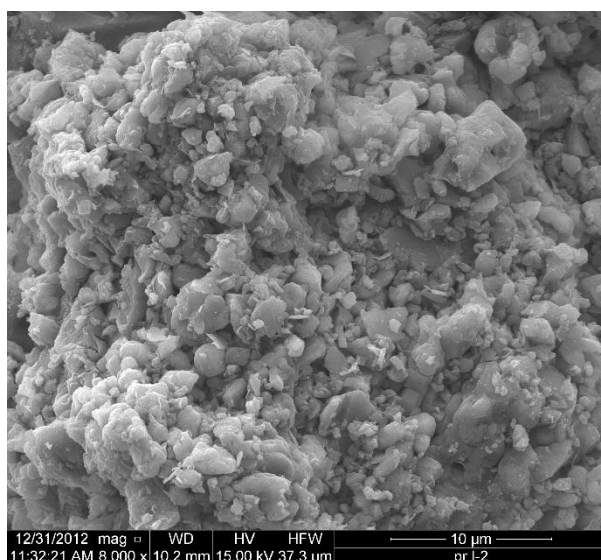
Рисунок 3.31 – Микрофотографии известняка-ракушечника в зависимости от времени выдерживания их в среде 100 % углекислого газа:



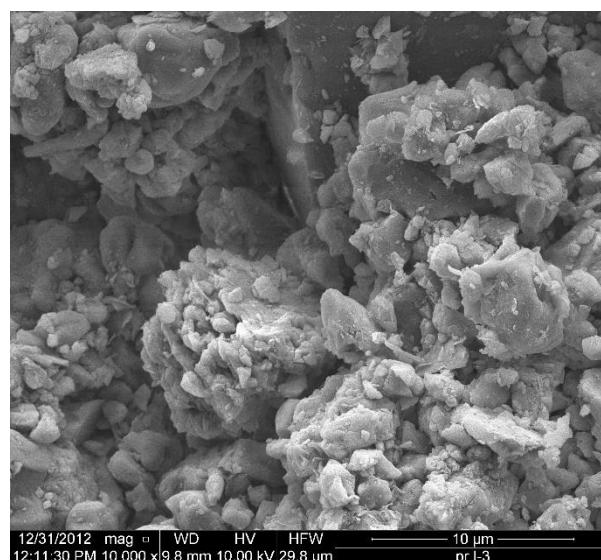
**а**



**б**



**в**



**г**

а и б – 0 с ( $\times 10000$  и  $\times 20000$ ); в – 900 с ( $\times 8000$ ); г – 64800 с ( $\times 10000$ ).

Рисунок 3.32 – Микрофотографии нуммулитового известняка в зависимости от времени выдерживания их в среде 100 % углекислого газа

Структура нуммулитового известняка (рисунок 3.32, а и б) представляет классическую структуру нуммулитов, моллюсков, сложенную из шестиугольных чешуйчатых кристаллов карбоната кальция. После обработки углекислым газом поверхность кристаллов также, как и у известняка-ракушечника, изредка покрывается мелкими новообразованиями-чешуйками рисунок 3.32, в) и, также эти новообразования не слабо связаны с существующими кристаллами.

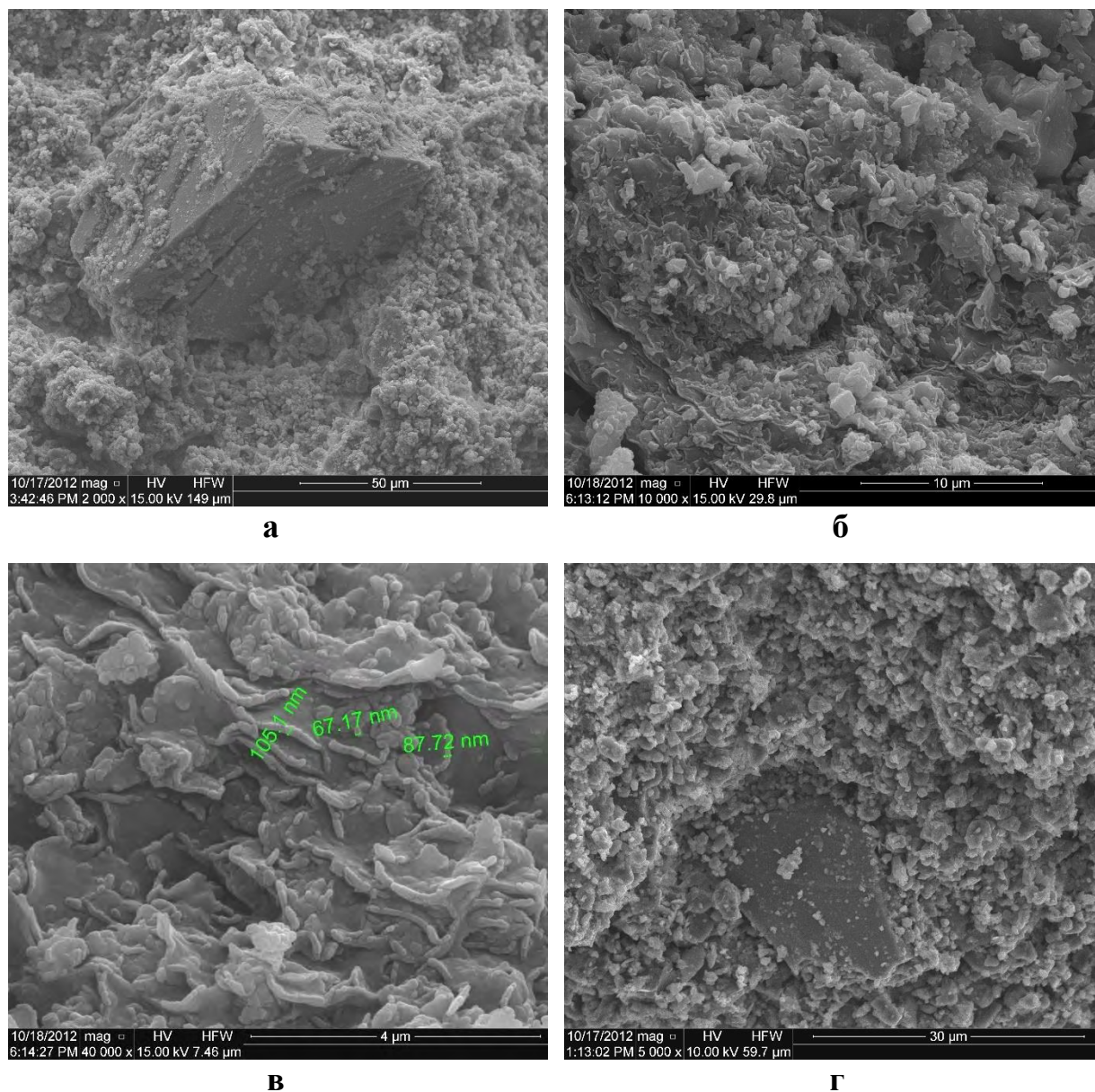
Микрофотографии образцов известняка-ракушечника (рисунок 3.31) показывают, что структура его детритусовая, содержащая крупные частицы карбоната кальция схожие по форме с ромбоэдром и глинистые образования, входящие в состав известкового цемента. После 900 с обработки  $\text{CO}_2$  (рисунок 3.31, б) на поверхности кристаллов возникают новообразования в виде частиц-чешуек, при увеличении в 16000 раз (рисунок 3.31, в) видно, что это деформированные кристаллики  $\text{CaCO}_3$  шестиугольной формы размером  $\sim 1$  мкм и менее. Замечателен тот факт, что данные кристаллики практически не связаны с породообразующими кристаллами. После 64800 с выдерживания в среде 100 % углекислого газа количество новообразований уменьшается, на некоторых участках их практически нет (рисунок 3.31, г).

Структура мраморовидного известняка составлена крупными кристаллами кальцита ромбоэдрами (рисунок 3.33, а) с шероховатой поверхностью, пространство между которыми заполнено известковым цементом. Кристаллы мраморовидного известняка очень чувствительны к действию угольной кислоты, после 900 с выдерживания в среде  $\text{CO}_2$  на них появляются следы растворения в виде шелушения поверхности (рисунок 3.33, б и в) и появления гроздей шестиугольных и ромбоэдрических кристалликов  $\text{CaCO}_3$ . Толщина лепестков меньше 100 нм. При продолжительном выдерживании в углекислотной газовой среде структура материала принципиально не отличается от изначальной.

Таким образом, электронно-микроскопические исследования позволили установить, что известняки вне зависимости от их генезиса являются компонентами, активно участвующими в процессах структурообразования систем, твердеющих в условиях повышенных концентраций  $\text{CO}_2$ , и формирования физико-механических свойств материала, получаемого на основе данных систем. Мраморовидные известняки, главным образом, из-за особенностей своей кристаллической структуры и развитой поверхности кристаллов карбоната кальция более реакционно активны по отношению к угольной кислоте, под агрессивным



действием которой происходит растворение поверхности кристаллов  $\text{CaCO}_3$  с образованием насыщенного раствора  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , в результате чего повышается их шероховатость, а образующийся карбонатный цемент при переходе  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  в  $\text{CaCO}_3$ , склеивает отдельные зерна в прочный конгломерат.



а – 0 с ( $\times 2000$ ); б и в – 900 с ( $\times 10000$  и  $\times 40000$ ); г – 64800 с ( $\times 5000$ ).

Рисунок 3.33 – Микрофотографии мраморовидного известняка в зависимости от времени выдерживания их в среде 100 % углекислого газа

Поскольку гидрокарбонат кальция, возникающий в системе «известь и/или известняк – вода – углекислый газ», способствует повышению прочностных характеристик получаемого материала, то важным технологическим фактором получения карбонизированных материалов должна быть сушка изделий после извлечения их из карбонизационной камеры для быстрого перевода  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  в  $\text{CaCO}_3$ .

4 Формирование ячеистой структуры и физико-механические характеристики газобетона карбонизационного твердения на основе известьсодержащего вяжущего и известнякового заполнителя

4.1 Влияние известнякового заполнителя на формирование ячеистой макроструктуры газобетонной смеси на основе известьсодержащего вяжущего и известнякового заполнителя

Газобетонная смесь состоит из двух основных частей: твердой фазы, которая формирует дисперсный структурный каркас газобетонного массива, и газовой фазы. Применяемый заполнитель влияет на устойчивость газобетонной смеси при ее поризации, так как предопределяет прочностные характеристики твердого каркаса.

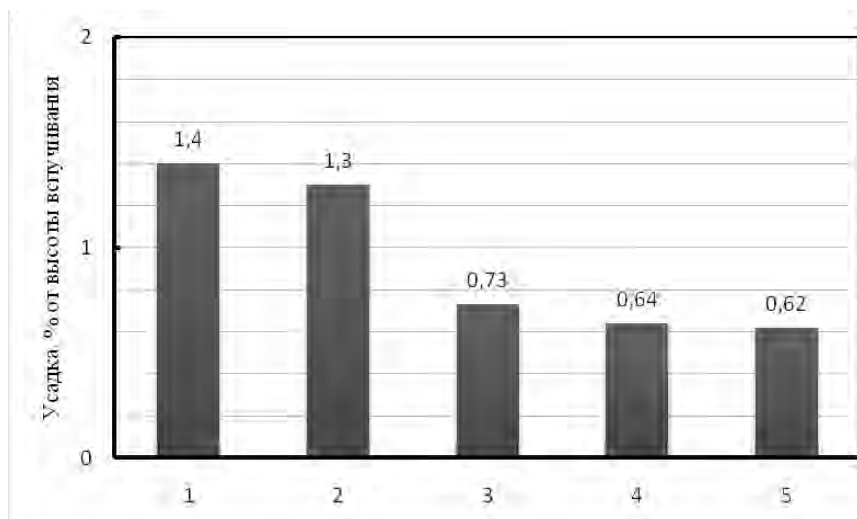
При изготовлении ячеистого бетона необходимо обеспечить заданную среднюю плотность и наибольшую прочность при минимальных расходах вяжущего вещества, а структура ячеистого бетона должна характеризоваться равномерно распределенными мелкими порами сферической формы.

На данном этапе проводились исследования процессов формирования ячеистой структуры газобетона на основе известково-цементного вяжущего при использовании известнякового заполнителя ОАО «Мраморный карьер», с. Мраморное Симферопольского р-на в направлении выбора оптимальных значений содержания и дисперсности заполнителя.

Дисперсность заполнителя, вводимого в газобетонный раствор, рекомендуется подбирать с учетом размеров элементов макроструктуры ячеистого бетона: толщины стенок и межузлий газовых пор. При этом, чем ниже плотность газобетона, тем меньше должна быть дисперсность заполнителя. Целесообразность применения такого способа подбора заполнителя подтверждается многими исследованиями [227, 228, 229]. Использование мелкодисперсного заполнителя при получении теплоизоляционных ячеистых бетонов обуславливает уменьшение усадочных

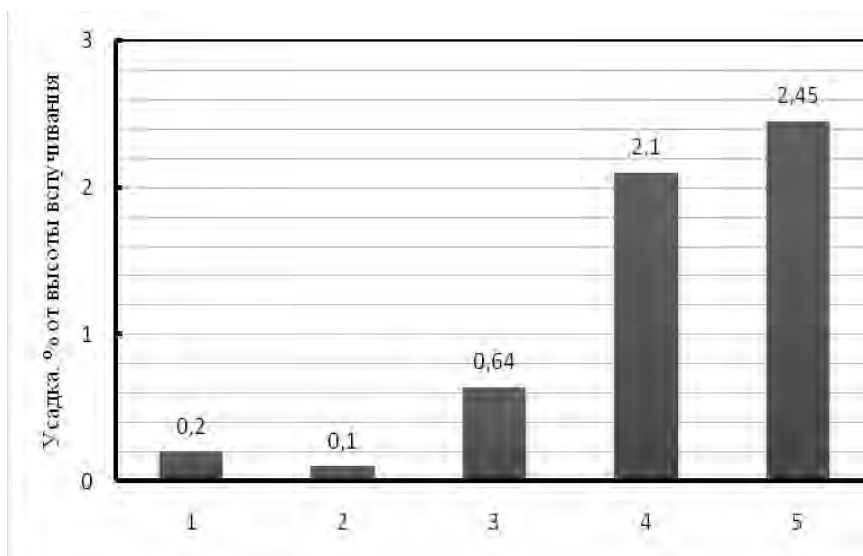
явлений в процессе формирования пористой структуры, что приводит к повышению трещиностойкости материала и улучшению его физико-механических свойств.

По результатам экспериментальных данных были построены графические зависимости степени проявления усадочных деформаций при формировании газобетонного массива от процентного содержания заполнителя в смеси и его дисперсности, которые представлены на рисунках 4.1 и 4.2.



1 – 62% мас.; 2 – 60% мас.; 3 – 50 % мас.; 4 – 40% мас.; 5 – 38% мас.

Рисунок 4.1 – Зависимость усадки вспученной газобетонной массы от содержания заполнителя ( $S_{уд.} = 2500 \text{ см}^2/\text{г}$ ).



1 – 3600  $\text{см}^2/\text{г}$ ; 2 – 3500  $\text{см}^2/\text{г}$ ; 3 – 2500  $\text{см}^2/\text{г}$ ; 4 – 1500  $\text{см}^2/\text{г}$ ; 5 – 1400  $\text{см}^2/\text{г}$ .

Рисунок 4.2 – Зависимость усадки вспученной газобетонной массы, содержащей 40 % мас. заполнителя, от удельной поверхности заполнителя.

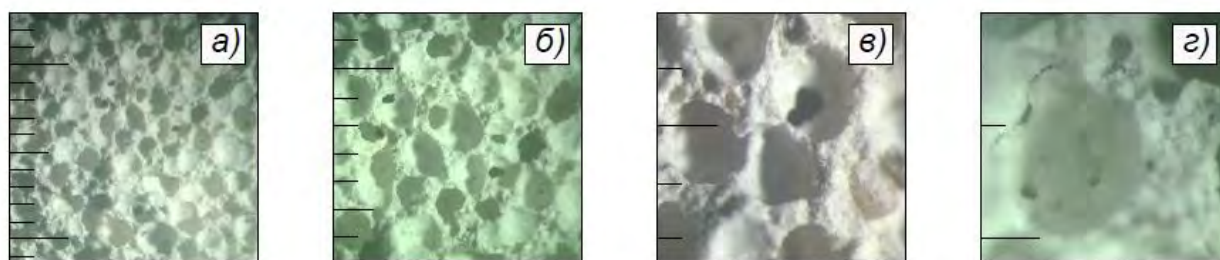
Согласно полученным опытным данным, в соответствии с рисунком 4.1, изменение содержания заполнителя в бетонной смеси в диапазоне от 38 до 50 % мас. не оказывает существенного влияния на усадку вспученной массы. В этом случае формируется устойчивый пористый каркас, который подвергается незначительным деформациям во время схватывания и твердения вяжущего, сохраняя при этом целостность своих элементов. При увеличении количества заполнителя до 60 % мас. и выше проявление усадочных деформаций при вспучивании и твердении газобетонного массива возрастает и усадка достигает 1,4 %, что обусловлено уменьшением несущей способности межпоровых перегородок.

В соответствии с данными рисунка 4.2, с повышением дисперсности мраморовидного известняка улучшается устойчивость образовавшегося ячеистого каркаса. Применение мелкодисперсного заполнителя с удельной поверхностью от 3500 до 3600 см<sup>2</sup>/г позволяет уменьшить усадку газобетонной смеси до 0,1 % от общей высоты вспучивания массива. Это объясняется седиментационной устойчивостью системы, обусловленной закупоркой тонкомолотым заполнителем межпоровых каналов. Отсутствие крупных зерен обеспечивает гладкую внутреннюю поверхность пор и сохраняет целостность перегородок. При применении заполнителя с удельной поверхностью от 1400 до 1500 см<sup>2</sup>/г усадка массива достигает значений от 2,1 до 2,45 % от общей высоты вспучивания. Наличие крупных зерен в смеси препятствует образованию тонких межпоровых перегородок, способствует их разрушению и слиянию пор, что в газобетонах низкой плотности может вызывать цепную реакцию разрушения макроструктуры. На рисунках 4.3 и 4.4 приведена макроструктура полученных образцов на известняковом заполнителе с удельной поверхностью 1400 см<sup>2</sup>/г и 3500 см<sup>2</sup>/г.

Сравнение качества макроструктур полученных образцов показало, что при введении в состав смеси заполнителя более крупного помола (удельная поверхность 1400 см<sup>2</sup>/г) имеет место развитие деформаций, связанное несоответствием размеров зерен заполнителя и толщины межпоровых

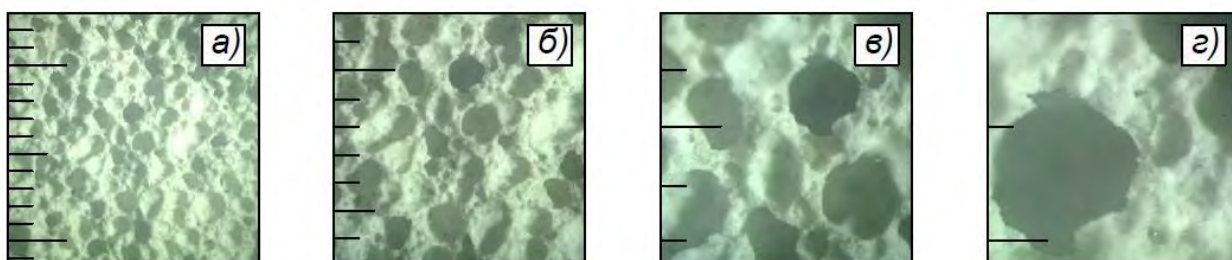


перегородок. В соответствии с рисунком 4.3, г, данные деформации способны вызвать внутренние напряжения в материале и образование микротрещин. В соответствии с рисунком 4.3, а, б, в, следует отметить, что зерна крупной фракции размером от 0,63 до 0,315 мм полидисперсного заполнителя размещаются в большей степени в межузлиях пор и частично в межпоровых перегородках, деформируя их, но не вызывая при этом образование изломанных и щелевидных пор.



Увеличение: а) –  $\times 8$ ; б) –  $\times 14$ ; в) –  $\times 28$ ; г) –  $\times 56$ .

Рисунок 4.3 – Структура газобетона плотностью  $500 \text{ кг/м}^3$  на мелкодисперсном мраморовидном известняке с удельной поверхностью  $1400 \text{ см}^2/\text{г}$



Увеличение: а) –  $\times 8$ ; б) –  $\times 14$ ; в) –  $\times 28$ ; г) –  $\times 56$ .

Рисунок 4.4 – Структура газобетона плотностью  $500 \text{ кг/м}^3$  на мелкодисперсном мраморовидном известняке с удельной поверхностью  $3500 \text{ см}^2/\text{г}$

В соответствии с рисунком 4.4, при использовании в составе газобетонной смеси известняка с удельной поверхностью  $3500 \text{ см}^2/\text{г}$  формируется однородная поровая структура с мелкими порами

преимущественно овальной и круглой формы. Межпоровые перегородки имеют меньшую пористость за счет их уплотнения мелкими частицами полидисперсного заполнителя.

Изменение средней плотности образцов газобетона с использованием в качестве заполнителя мраморовидного известняка показано на рисунке 4.5.

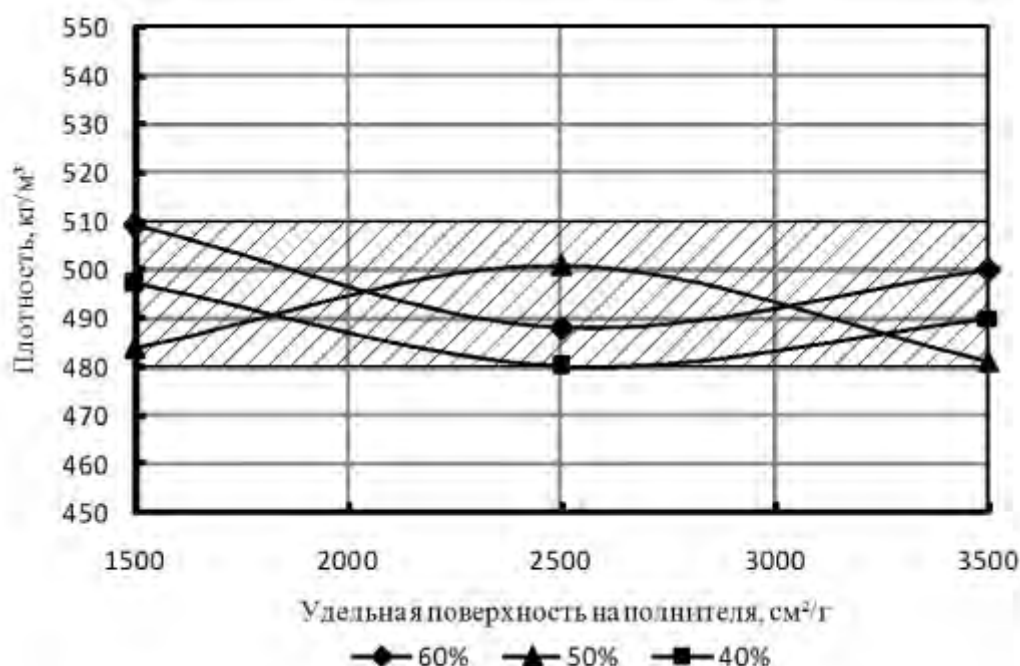


Рисунок 4.5 – Зависимость средней плотности газобетона от удельной поверхности известнякового заполнителя и содержания его в смеси

В соответствии с рисунком 4.5, средняя плотность образцов на мраморовидном известняке с удельной поверхностью от 1500 до 3500 см²/г изменяется в диапазоне от 480 до 510 кг/м³ и в большей степени зависит от таких технологических факторов, как температура форм, смеси, окружающей среды и качества перемешивания сырьевых компонентов.

Таким образом, при исследовании влияния степени дисперсности известнякового заполнителя и его количества, вводимого в смесь, на формирование структуры ячеистого бетона установлено, что дисперсность мраморовидного известняка является определяющим фактором при формировании структуры межпоровых перегородок и порового пространства. Для получения бездефектной макроструктуры газобетона

оптимальным является применение заполнителя с удельной поверхностью  $3500 \text{ см}^2/\text{г}$ , вводимого в состав смеси в количестве 50 % от общей массы сухих компонентов.

#### 4.2 Влияние карбонизационного твердения на формирование прочности на сжатие газобетона на основе известково-цементного вяжущего и известнякового заполнителя

При производстве высококачественного теплоизоляционного ячеистого бетона необходимо обеспечить не только формирование правильной макроструктуры газобетона, которая определяет высокие теплоизоляционные способности материала, но и требуемые показатели прочности для гарантии нормальной эксплуатации полученных из этого материала теплоизоляционных изделий.

Главной задачей в этом подразделе является оптимизация условий твердения газобетонного массива, изучение влияния количества смешенного вяжущего в смеси и послеформовочной обработки газобетонного массива на прочность и окончательные показатели средней плотности и пористости газобетона.

Для проведения исследований изготавливались образцы-кубы размером  $100 \times 100 \times 100 \text{ мм}$  из газобетона плотностью  $500 \text{ кг/м}^3$ . Отформованные образцы подвергались пропарке, карбонизации и двухстадийной обработке: пропаривание и карбонизация. Тепловлажностная обработка проводилась в течении 8 ч при температуре  $60^\circ\text{C}$ . Карбонизация материала осуществлялась в условиях 30 % концентрации углекислого газа в течение 2 ч. Измерения показателей прочности осуществлялись непосредственно после обработки образцов одним из вышеуказанных способов в возрасте 1 сут и в возрасте 7, 14 и 28 сут в сухом состоянии. Полученные результаты предела прочности при сжатии опытных образцов газокарбоната приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Изменение прочности образцов газокarbonата в зависимости от вида предварительной обработки и времени твердения

| Вид предвари-<br>тельной<br>обработки | Кол-во<br>вяжущего,<br>% | Прочность газокarbonата на сжатие, МПа,<br>в возрасте, сут |      |      |      |
|---------------------------------------|--------------------------|------------------------------------------------------------|------|------|------|
|                                       |                          | 1                                                          | 7    | 14   | 28   |
| пропаривание                          | 40                       | 0,31                                                       | 0,36 | 0,40 | 0,42 |
|                                       | 50                       | 0,39                                                       | 0,48 | 0,53 | 0,56 |
|                                       | 60                       | 0,37                                                       | 0,45 | 0,50 | 0,53 |
| карбонизация                          | 40                       | 0,41                                                       | 0,46 | 0,48 | 0,49 |
|                                       | 50                       | 0,49                                                       | 0,57 | 0,62 | 0,63 |
|                                       | 60                       | 0,47                                                       | 0,53 | 0,58 | 0,61 |
| пропаривание и<br>карбонизация        | 40                       | 0,73                                                       | 0,79 | 0,81 | 0,82 |
|                                       | 50                       | 1,00                                                       | 1,07 | 1,10 | 1,11 |
|                                       | 60                       | 0,92                                                       | 0,96 | 0,99 | 1,01 |

Опытные данные таблицы 4.1 свидетельствуют, что прочность газобетонных опытных образцов зависит как от режима твердения, так и от количества вяжущего в составе сырьевой смеси. Причем наибольшая прочность образцов достигается при содержании вяжущего 50 % мас. Так, вполне очевидно, что вяжущего в количестве 40 % мас. недостаточно для обеспечения необходимой прочности пористого каркаса газокarbonата, а увеличение количества вяжущего до 60 % приводит к проявлению усадочных деформаций в процессе твердения смеси, негативно влияющих на несущую способность межпоровых перегородок.

В связи с этим анализ влияния режимов и времени твердения на изменение прочности газокarbonата проводили на образцах с содержанием вяжущего 50 % мас. На рисунке 4.6 представлена диаграмма прироста прочности образцов газобетона, твердевших при различных режимах, на 7, 14 и 28 сут твердения в нормальных воздушно-сухих условиях относительно прочности, полученной непосредственно при послеформовочной обработке.

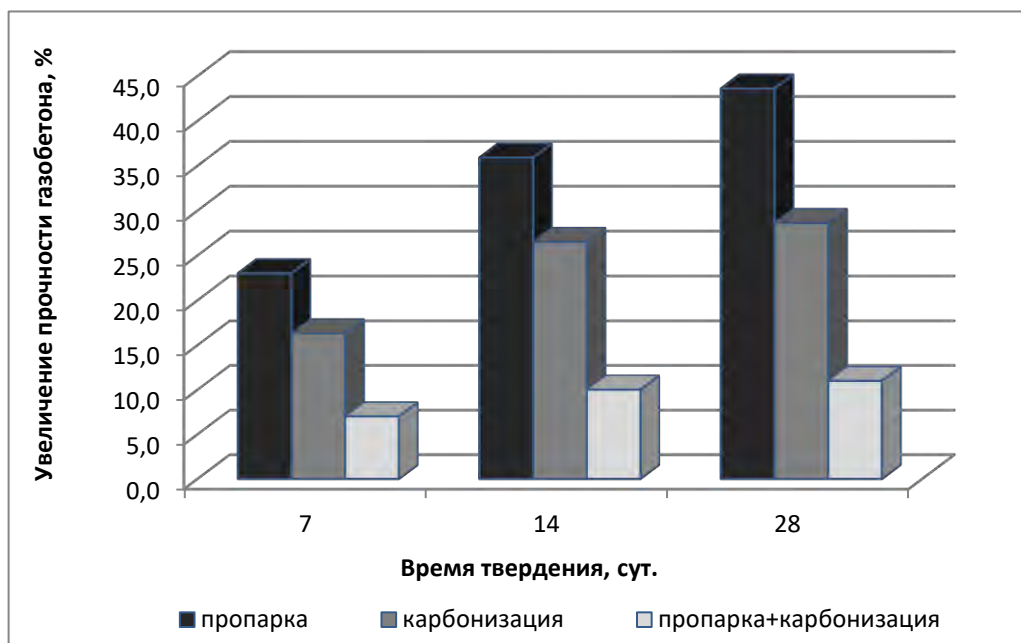


Рисунок 4.6 – Динамика набора прочности газокarbonата в зависимости от вида послеформовочной обработки

Данные, представленные на рисунке 4.6, показывают, что при тепловлажностной обработке газобетонных образцов процесс твердения материала продолжается в течении 28 сут. Прочность на сжатие пропаренных образцов увеличивается к 28 сут на 42 % относительно прочности непосредственно после пропарки. Следует отметить, что данная динамика набора прочности возможна только при обеспечении необходимых благоприятных условий для гидратации клинкерных минералов на протяжении всего периода твердения.

У газобетонных образцов, выдержанных в газо-воздушной среде с повышенным содержанием  $\text{CO}_2$ , рост прочности в течении 28 сут не столь активный по сравнению с пропаренными образцами. Разница между показателями прочности непосредственно после карбонизации и в возрасте 28 сут составляет 26 %. При этом, карбонизированные образцы прочнее пропаренных образцов на 12 % в соответствии с данными таблицы 4.1.

В результате комбинированного режима твердения, включающего пропаривание и последующую карбонизацию, образцы газобетона набирают уже на первые сутки порядка 90 % прочности от получаемой прочности на

28 сут твердения. В целом, на 28 сут твердения значения прочности на сжатие последовательно пропаренных и прокаربонизированных образцов превышают значения прочности только карбонизированных образцов на 76 %, а пропаренных образцов – на 98 %.

Таким образом, экспериментальные данные свидетельствуют о том, что оптимальным режимом твердения газобетонных образцов на известково-цементном вяжущем является пропаривание с последующей карбонизацией. С определенной степенью вероятности можно предположить, что при применении такой последовательности послеформовочной обработки газобетонного массива обеспечиваются условия для появления максимального количества кристаллических новообразований в теле газобетона, обеспечивающих его прочность. Данное явление обусловлено природой процесса гидратации цемента и влиянием карбонизации на этот процесс. В начальный период времени при пропаривании газобетонного массива с ограниченным доступом  $\text{CO}_2$  происходит гидратация основных клинкерных минералов (алита, белита, алюминатных и алюмоферритных минералов) с образованием гидросиликатов, гидроалюминатов и гидроферритов кальция. При гидратации алита и белита образуются тоберморитоподобные гидросиликаты кальция и гидроксид кальция, который, в свою очередь, обеспечивает щелочную среду и условия для гидратации алюминатных и алюмоферритных минералов, образующих твердые растворы, кристаллизующихся с течением времени [230]. В дальнейшем в систему вводится избыточное количество углекислого газа путем помещения пропаренных газобетонных образцов в карбонизационную камеру для связывания свободного  $\text{Ca(OH)}_2$  с образованием кальцита ( $\text{CaCO}_3$ ), что способствует уплотнению и упрочнению межпоровых перегородок газобетона.

За счет повышения плотности межпорового материала уменьшается вероятность развития карбонизационной коррозии, возрастает прочность гидросиликатов кальция, образующихся при дальнейшей гидратации белита,

так как именно эти новообразования больше всего подвержены разрушению при длительном воздействии на них углекислого газа [231].

Принудительная карбонизация опытных образцов непосредственно после формования значительно снижает конечную прочность газобетона. Это обусловлено тем, что преждевременное связывание гидроксида кальция и удаление части воды из системы препятствует нормальному протеканию процессов гидратации клинкерных минералов и образованию новых элементов, обеспечивающих прочность материала [232, 233]. Так прочность на сжатие газобетонных образцов, карбонизированных сразу после формования, не превышает значения 0,66 МПа.

Образцы газокарбоната, твердеющие за счет пропаривания также не обладают высокими показателями прочности на сжатие (максимальное значение составляет 0,56 МПа). Это связано с тем, что количество вяжущего при данном виде послеформовочной обработки фактически снижается с 50 % до 25 %, так как схватывание и твердение газокарбоната осуществляется в основном за счет вяжущих свойств цемента. Полученные гидросиликаты и гидроалюминаты кальция не способны обеспечить прочность, необходимую для дальнейшей нормальной эксплуатации газобетона. А гидроксид кальция, вводимый в систему, не участвует в процессе образования новых соединений, повышающих прочность материала.

Варьирование количества вяжущего в составе сырьевой смеси и разные условия твердения газобетонного массива оказывают влияние не только на прочность материала, но и на его среднюю плотность, пористость и характер пористости. Полученные в результате исследований значения средней плотности и пористости газокарбонатных образцов представлены в таблице 4.2.

Представленные данные позволяют сделать выводы о том, что средняя плотность и пористость газобетонных образцов зависит от количества вяжущего в газобетонной смеси и от способа послеформовочной обработки. В соответствии с данными таблицы 4.2, при увеличении содержания

смешенного вяжущего в смеси с 40 % до 60 % мас. и применении различных условий твердения образцов их плотность изменяется в пределах от 470 до 540 кг/см<sup>3</sup>, а пористость составляет от 80 до 81 %.

Таблица 4.2 – Изменение значений средней плотности и пористости газожарбоната в зависимости от режима и времени твердения

| Режим твердения             | Кол-во вяж-го, % | Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup> | Пористость, % |          |          |
|-----------------------------|------------------|--------------------------------------|---------------|----------|----------|
|                             |                  |                                      | общая         | открытая | закрытая |
| пропаривание                | 40               | 472                                  | 80            | 49       | 31       |
|                             | 50               | 470                                  | 81            | 48       | 33       |
|                             | 60               | 480                                  | 81            | 51       | 30       |
| карбонизация                | 40               | 502                                  | 80            | 49       | 31       |
|                             | 50               | 515                                  | 80            | 47       | 33       |
|                             | 60               | 529                                  | 80            | 50       | 30       |
| Пропаривание + карбонизация | 40               | 511                                  | 80            | 49       | 31       |
|                             | 50               | 520                                  | 80            | 47       | 33       |
|                             | 60               | 538                                  | 81            | 51       | 30       |

Следует отметить, что при варьировании количества вяжущего в смеси средняя плотность и пористость образцов меняется за счет двух факторов: макроструктуры тела газобетона и плотности межпорового материала. Таким образом, в соответствии с таблицей 4.2, наблюдается прямая зависимость роста средней плотности образцов от количества вяжущего, используемого в сырьевой смеси. Это связано с увеличением плотности межпоровых перегородок пористого каркаса газобетона. Изменение характера пористости при различном процентном содержании известково-цементного вяжущего в составе образцов обусловлено влиянием количества вяжущего, вводимого в сырьевую смесь, на динамику процесса вспучивания газобетонного массива и формирование его макроструктуры.

Способ послеформовочной обработки влияет только на плотность материала перегородок, о чем свидетельствует изменение значений средней



плотности. При этом, в соответствии с данными таблицы 4.2, соотношение открытой и закрытой пористости образцов, твердеющих в различных условиях при одинаковом содержании вяжущего в составе сырьевой смеси, практически не изменяется.

При анализе полученных экспериментальных данных было установлено, что условия твердения газобетонных образцов и процентное содержание вяжущего в составе сырьевой смеси оказывают влияние на физико-механические свойства готового материала. В данном конкретном случае, учитывая рецептурно-технологические особенности производства газокарбоната, оптимальной является двухстадийная обработка опытных образцов, которая включает последовательное пропаривание и карбонизацию. При таких условиях прочность пористого материала плотностью  $520 \text{ кг/м}^3$  достигает значения  $1,07 \text{ МПа}$  за 7 суток, что составляет  $96,4 \%$  от прочности в возрасте 28 суток. Марочная прочность карбонизированных газобетонных образцов составляет  $1,11 \text{ МПа}$ , что соответствует требованиям ГОСТ 25485-89 для неавтоклавного ячеистого бетона, и соответствует классу по прочности В 0,75. Применение двухстадийной обработки также позволяет говорить о сокращении периода складирования и выдержки, необходимого для достижения материалом своих конечных физико-механических свойств. Газобетонные образцы после тепловлажностной обработки или карбонизации показывают низкие значения прочности на сжатие (от  $0,56$  до  $0,66 \text{ МПа}$ ), что обусловлено неэффективным использованием применяемого в смеси вяжущего.

5 Исследование предельных состояний образцов и характерных времен накопления повреждений в образцах искусственных строительных материалов трапецевидной формы и в виде балок

5.1 Исследование предельного состояния образцов прямоугольной формы при их нагружении одноосным сжатием

5.1.1 Параметры предельного состояния образца из хрупкого материала при одноосном сжатии жесткими штампами с учетом внутреннего и контактного трения

Рассмотрим напряженно-деформированное состояние прямоугольного образца из хрупкого материала, при одноосном сжатии между жесткими штампами с учетом внутреннего трения материала и контактного трения на поверхности приложения нагрузки в предположении, что формирование очагов разрушения в локальных областях происходит на траекториях максимальных эффективных касательных напряжений  $\tau_{ef}$  ТМЭКН [234]. Для описания равновесия на ТМЭКН используется критерий Кулона (1.2).

Критерий (1.2) означает, что разрушение материала наступает тогда, когда эффективное касательное напряжение превысит величину предельной сопротивляемости материала сдвигу, т.е. при  $\tau_{ef} = k$  происходит разрушение, а при  $\tau_{ef} < k$  материал находится в упругом состоянии.

Рассмотрим образец шириной  $2a$  и высотой  $h$  при одноосном сжатии вдоль оси  $OY$  между жесткими штампами силой  $P$ , как показано на рисунке 5.1, при наличии контактного трения, которое обуславливает действие на контактирующих со штампами поверхностях образца касательных напряжений  $\tau_k$ . Напряжение сжатия  $\sigma_y$ , действующее на контактирующих со штампами поверхностях образца, рассматривается как результат воздействия на них штампов и потому зависит от координаты  $x$ :  $\sigma_y = \sigma_y(x)$ . Для аналогичной задачи авторами работы ранее получены

уравнения состояния материала с учетом внутреннего трения материала и касательного напряжения, обусловленного внешним трением [235]. Однако при этом образец сжимался между жесткими плитами пресса и полагалось, что во всех точках образца  $\sigma_y = \text{const}$ .

В соответствии с рисунком 5.1 а, поскольку нагружение и деформирование образца симметрично относительно его продольной оси, будем рассматривать только левую половину образца. Проведем ТМЭКН  $ab$  в виде произвольной кривой и касательные к ней в точках  $a$  и  $b$ .

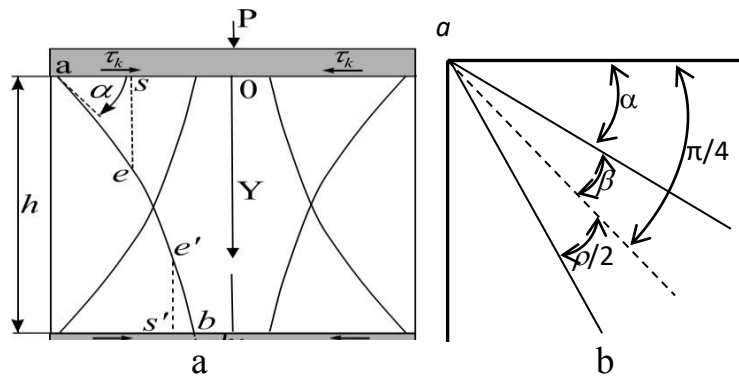


Рисунок 5.1 – Схемы расположения ТМЭКН в образце горной породы (а) и углов в точке  $a$  образца (б) при его одноосном сжатии.

Силы, приложенные к верхнему треугольнику  $aes$  и нижнему треугольнику  $be's'$  спроецируем на площадку на ТМЭКН, и нормаль к ней. В результате суммирования проекций сил получим следующие выражения для верхнего треугольника

$$\sigma_{\alpha} = -\frac{\sigma_{xb} - \sigma_{yb}}{2} + \frac{\sigma_{xb} + \sigma_{yb}}{2} \cos 2\alpha - \tau_k \sin 2\alpha, \quad (5.1)$$

$$\tau_{\alpha} = \frac{\sigma_{xb} + \sigma_{yb}}{2} \sin 2\alpha + \tau_k \cos 2\alpha, \quad (5.2)$$

где  $\tau_k$  – касательное напряжение от внешнего трения;

$\alpha$  – угол наклона к оси  $OX$  касательной к ТМЭКН в точке  $a$ ;

$\sigma_{yb}$  и  $\sigma_{xb}$  – нормальные напряжения в точке а, индекс в обозначает верхнюю контактирующую поверхность образца.

Подставим выражения (5.1) и (5.1) в выражение (1.2) и получим выражение для эффективного касательного напряжения

$$\tau_{efb} = \frac{\sigma_{xb} + \sigma_{yb}}{2} \sin 2\alpha + \tau_k \cos 2\alpha - \mu \left( -\frac{\sigma_{xb} - \sigma_{yb}}{2} + \frac{\sigma_{xb} + \sigma_{yb}}{2} \cos 2\alpha - \tau_k \sin 2\alpha \right) \quad (5.3)$$

и для нижнего треугольника be's':

$$\sigma_\gamma = \frac{\sigma_{xn} + \sigma_{yn}}{2} - \frac{\sigma_{xn} - \sigma_{yn}}{2} \cos 2\gamma + \tau_k \sin 2\gamma, \quad (5.4)$$

$$\tau_\gamma = -\frac{\sigma_{xn} - \sigma_{yn}}{2} \sin 2\gamma - \tau_k \cos 2\gamma,$$

$$\tau_{efn} = -\frac{\sigma_{xn} - \sigma_{yn}}{2} \sin 2\gamma - \tau_k \cos 2\gamma - \mu \left( \frac{\sigma_{xn} + \sigma_{yn}}{2} - \frac{\sigma_{xn} - \sigma_{yn}}{2} \cos 2\gamma + \tau_k \sin 2\gamma \right), \quad (5.5)$$

где  $\gamma$  – угол наклона к оси ОХ касательной к ТМЭКН в точке b;

$\sigma_{yn}$  и  $\sigma_{xn}$  – нормальные напряжения в точке b, индекс n обозначает нижнюю контактирующую поверхность образца.

Для нахождения угла наклона касательной  $\alpha$ , при котором эффективное касательное напряжение будет иметь максимальное значение,

найдем производную  $\frac{\partial \tau_{ef}}{\partial \alpha}$  и приравняем ее нулю:

$$\frac{\partial \tau_{ef}}{\partial \alpha} = \left[ (\sigma_{xb} + \sigma_{yb}) + 2\mu\tau_k \right] \cos 2\alpha - \left[ 2\tau_k - \mu(\sigma_{xb} + \sigma_{yb}) \right] \sin 2\alpha = 0$$

Откуда следует, что

$$\operatorname{tg} 2\alpha = \frac{2\mu\tau_k + (\sigma_{xB} + \sigma_{yB})}{2\tau_k - \mu(\sigma_{xB} + \sigma_{yB})} \quad (5.6)$$

или

$$\operatorname{tg} 2\alpha = \frac{1 + \mu \frac{2\tau_k}{(\sigma_{xB} + \sigma_{yB})}}{\frac{2\tau_k}{(\sigma_{xB} + \sigma_{yB})} - \mu}.$$

Обозначим

$$\frac{2\tau_k}{(\sigma_{xB} + \sigma_{yB})} = \operatorname{tg} 2\beta,$$

где  $\beta$  – угол поворота ТМЭКН от внешнего трения.

Тогда можем записать:

$$\operatorname{tg} 2\alpha = \frac{1 + \mu \operatorname{tg} 2\beta}{\operatorname{tg} 2\beta - \mu}.$$

Учтем, что по определению коэффициент внутреннего трения материала  $\mu = \operatorname{tg} \rho$ , здесь  $\rho$  – угол внутреннего трения материала, и из выражения (5.5) получим:

$$\operatorname{tg} 2\alpha = \frac{1 + \operatorname{tg} \rho \operatorname{tg} 2\beta}{\operatorname{tg} 2\beta - \operatorname{tg} \rho} = \operatorname{ctg}(2\beta - \rho). \quad (5.7)$$

Из выражения (8) находим угол  $\alpha$ :

$$\alpha = \pi/4 + \rho/2 - \beta, \quad (5.8)$$

где

$$\beta = \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \frac{2\tau_k}{(\sigma_{\text{хв}} + \sigma_{\text{yb}})}. \quad (5.9)$$

По аналогии найдем и для нижнего треугольника величину угла наклона касательной  $\gamma$ , при котором эффективное касательное напряжение будет иметь максимальное значение:

$$\operatorname{tg} 2\gamma = \frac{2\mu\tau_k + (\sigma_{\text{хн}} - \sigma_{\text{yh}})}{2\tau_k - \mu(\sigma_{\text{хн}} - \sigma_{\text{yh}})}, \quad (5.10)$$

или

$$\operatorname{tg} 2\gamma = \frac{1 + \mu \frac{2\tau_k}{(\sigma_{\text{хн}} - \sigma_{\text{yh}})}}{\frac{2\tau_k}{(\sigma_{\text{хн}} - \sigma_{\text{yh}})} - \mu}.$$

Обозначим

$$\frac{2\tau_k}{(\sigma_{\text{хн}} - \sigma_{\text{yh}})} = \operatorname{tg} 2\theta,$$

где  $\theta$  – угол поворота ТМЭКН от внешнего трения.

Тогда можем записать:

$$\operatorname{tg} 2\gamma = \frac{1 + \mu \operatorname{tg} 2\theta}{\operatorname{tg} 2\theta - \mu} = \frac{1 + \operatorname{tg} \rho \operatorname{tg} 2\theta}{\operatorname{tg} 2\theta - \operatorname{tg} \rho} = \operatorname{ctg}(2\theta - \rho). \quad (5.11)$$

Из выражения (5.11) для угла  $\gamma$  получаем

$$\gamma = \pi/4 + \rho/2 - \theta, \quad (5.12)$$

где

$$\theta = \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \frac{2\tau_k}{(\sigma_{\text{хн}} - \sigma_{\text{yh}})}. \quad (5.13)$$

Из анализа выражений (5.9) и (5.13) следует, что  $\beta < \theta$  и, следовательно, из выражений (5.8) и (5.12) получаем, что  $\alpha > \gamma$ .

Дифференцируя по  $\alpha$  уравнение (5.1), получим

$$\frac{d\sigma_{\alpha}}{d\alpha} = -(\sigma_{\text{xb}} + \sigma_{\text{yb}})\sin 2\alpha - 2\tau_k \cos 2\alpha$$

и, с учетом выражения (5.2), для верхнего треугольника аес можем записать

$$\frac{d\sigma_{\alpha}}{d\alpha} = -2\tau_{\alpha}.$$

Подставляя в это уравнение критерий Кулона (1.2), получим дифференциальное уравнение

$$\frac{d\sigma_{\alpha}}{d\alpha} = -2(\tau_{\text{ef}} + \mu\sigma_{\alpha}). \quad (5.14)$$

Действуя по аналогии, получим для нижнего треугольника be's':

$$\frac{d\sigma_{\gamma}}{d\gamma} = -2(\tau_{\text{ef}} + \mu\sigma_{\gamma}). \quad (5.15)$$

Каждое из уравнений (5.14) и (5.15) является уравнением состояния материала на ТМЭКН. Их решение сводится к интегрированию на ТМЭКН между точками а и b:

$$\int_a^b \frac{d\sigma_{\alpha}}{(\tau_{\text{ef}} + \mu\sigma_{\alpha})} = -2 \int_a^b d\alpha.$$

Откуда получаем:

$$\ln(\tau_{ef} + \mu\sigma_{\alpha})\Big|_a^b = -2\mu\alpha\Big|_a^b.$$

Полагаем, что условие  $\tau_{ef} = k$ , являющееся условием разрушения материала, достигается в треугольнике  $aes$  раньше, чем в треугольнике  $be's'$ . Это соответствует предположению, что разрушение образцов начинается из угла. Тогда в точке  $a$   $\tau_{efb} = k$ . С учетом этого получим:

$$\ln(\tau_{efb} + \mu\sigma_{\gamma}) - \ln(k + \mu\sigma_{\alpha}) = -2\mu(\gamma - \alpha). \quad (5.16)$$

Из выражений (5.18) и (5.12) находим:

$$(\gamma - \alpha) = \beta - \theta.$$

Теперь выражение (5.16) можем записать в виде:

$$\ln(\tau_{efb} + \mu\sigma_{\gamma}) - \ln(k + \mu\sigma_{\alpha}) = -2\mu(\beta - \theta)$$

или

$$\frac{(\tau_{efb} + \mu\sigma_{\gamma})}{(k + \mu\sigma_{\alpha})} = \exp 2\mu(\theta - \beta). \quad (5.17)$$

Так как  $\sigma_x = 0$  в точке  $a$ , из (1.3), (1.5) и (1.11) находим, что в точке  $a$

$$\sigma_{\alpha} = \frac{\sigma_{yb}}{2}(1 + \cos 2\alpha) - \tau_k \sin 2\alpha,$$

$$\tau_{ef} = k = \frac{\sigma_{yb}}{2} \sin 2\alpha + \tau_k \cos 2\alpha - \mu \left( \frac{\sigma_{yb}}{2} + \frac{\sigma_{yb}}{2} \cos 2\alpha - \tau_k \sin 2\alpha \right), \quad (5.18)$$



$$\beta = \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \frac{2\tau_k}{\sigma_{yb}}. \quad (5.19)$$

Проведя ряд преобразований получим

$$\sigma_\alpha = \frac{\sigma_{yb}}{2} - \frac{\sin \rho}{2} \sqrt{\sigma_{yb}^2 + 4\tau_k^2}. \quad (5.20)$$

Из выражения (5.5) с учетом (5.10) запишем выражение для  $\tau_{ef}$  для нижнего треугольника be's'

$$\tau_{ef} = -\mu \frac{\sigma_{xh} + \sigma_{yh}}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{(1 + \mu^2) [(\sigma_{xh} - \sigma_{yh})^2 + 4\tau_k^2]}. \quad (5.21)$$

Найдем  $\sigma_{xh}$  в точке b из выражения (5.21) и, проведя ряд математических преобразований, получим

$$\sigma_{xh} = \sigma_{yh} + \frac{2(\tau_{ef} + \mu\sigma_{yh})}{\cos \rho} (\sin \rho - \sqrt{1 - b^2}), \quad (5.22)$$

где

$$b = \frac{\tau_k \cos \rho}{2\mu(k \sin \rho + \sqrt{k^2 - \tau_k^2}) + \tau_{ef} \cos \rho}. \quad (5.23)$$

Для  $\tau_{ef}$  и  $\theta$ , после ряда математических преобразований, получим

$$\tau_{ef} = \frac{(2k + \mu\sigma_{yb} - \mu \sin \rho \sqrt{\sigma_{yb}^2 + 4\tau_k^2}) \ell^{2\mu(\theta - \beta)}}{2(1 - \sin \rho \sqrt{1 - b^2})} - \mu\sigma_{yh}, \quad (5.24)$$

$$\theta = \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \frac{b \cos \rho}{\sin \rho - \sqrt{1 - b^2}}. \quad (5.25)$$

Найдем разность  $(\theta - \beta)$  используя выражения (5.19) и (5.25):

$$(\theta - \beta) = \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \left( \frac{b \cos \rho}{\sin \rho - \sqrt{1 - b^2}} \right) - \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \frac{2\tau_k}{\sigma_{yb}}. \quad (5.26)$$

Проведя ряд математических преобразований выражения (5.17) с учетом выражений (5.18), (5.20), (5.22), (5.23), (5.24), (5.25) получим уравнение предельного состояния образца горной породы при одноосном сжатии жесткими штампами с учетом внутреннего и контактного трения:

$$b^2 [I^2 + (2\tau_k \sin \rho)^2] - 4\tau_k bI + 4\tau_k^2 \cos^2 \rho = 0, \quad (5.27)$$

где  $I = (2k + \mu\sigma_{yb} - \mu \sin \rho \sqrt{\sigma_{yb}^2 + 4\tau_k^2}) \exp 2\mu(\theta - \beta)$ .

Получить аналитическое решение уравнения (5.27) крайне сложно. Поэтому уравнение (1.29) решается численным методом. Для каждого конкретного случая определяются  $\sigma_{yb}$ ,  $\sigma_{yh}$ ,  $\tau_k$ ,  $\beta$ , а значения  $\rho$ ,  $\mu$  и  $k$ , которые находятся из таблиц свойств материалов, подставляются в уравнение (5.27). Откуда численным методом находим  $b$ , а затем из выражений (5.24) и (5.25) находим  $\tau_{ef}$  и  $\theta$ . Знание этих величин позволяет полностью определить вид и углы наклона ТМЭКН и траекторию разрушения материала. Для нахождения корней уравнения (5.27) был разработан алгоритм численного расчета

В качестве примера было рассмотрено сжатие силой  $P$  между штампами образца из ПЦМ, у которого ширина  $2a = 5,5$  см, высота  $h = 5,5$  см, радиус закраин штампа [98, 101]  $r = 0,2$  см, предельная сопротивляемость материала сдвигу  $k = 1,575$  МПа. Результаты определения зависимости

безразмерного разрушающего напряжения  $\sigma^* = \sigma_{yb} / k$  от безразмерного касательного напряжения  $\tau^* = \tau_k / k$  приведены на рисунке 5.2.

Результаты определения зависимостей координат  $x_b$  точки а и  $x_n$  точки b от  $\tau^*$  при нагрузках  $P = 7,5 \dots 17,5$  кН приведены на рисунке 5.3.

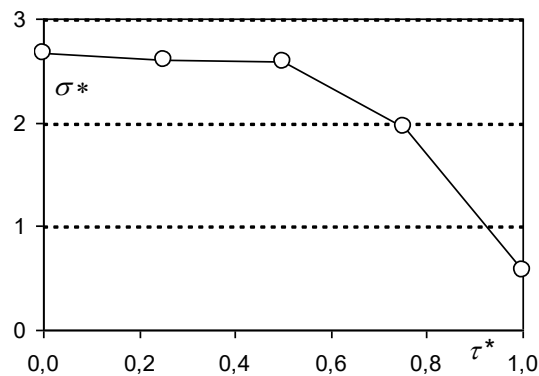


Рисунок 5.2 – Зависимость напряжения  $\sigma^* = \sigma_{yb} / k$  от напряжения  $\tau^* = \tau_k / k$ .

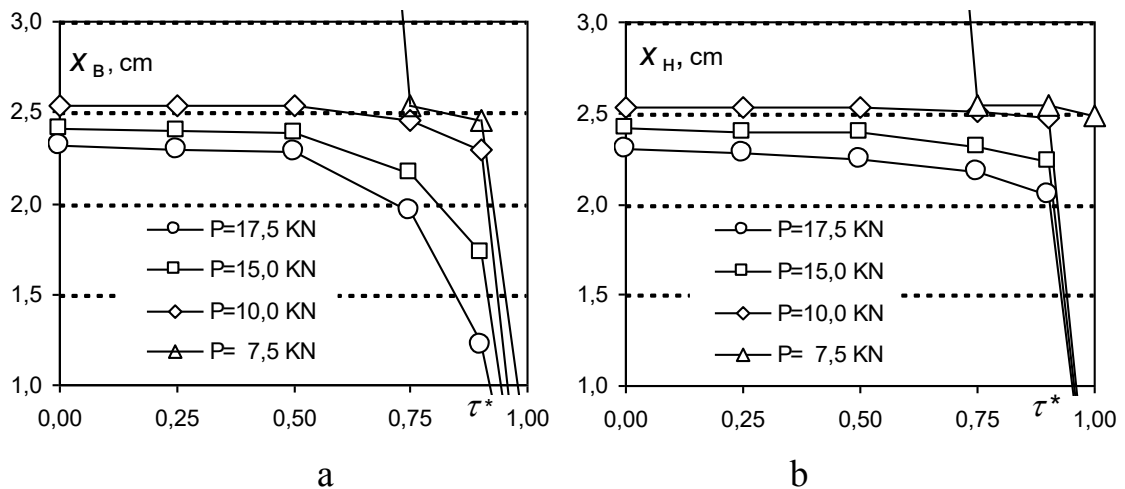
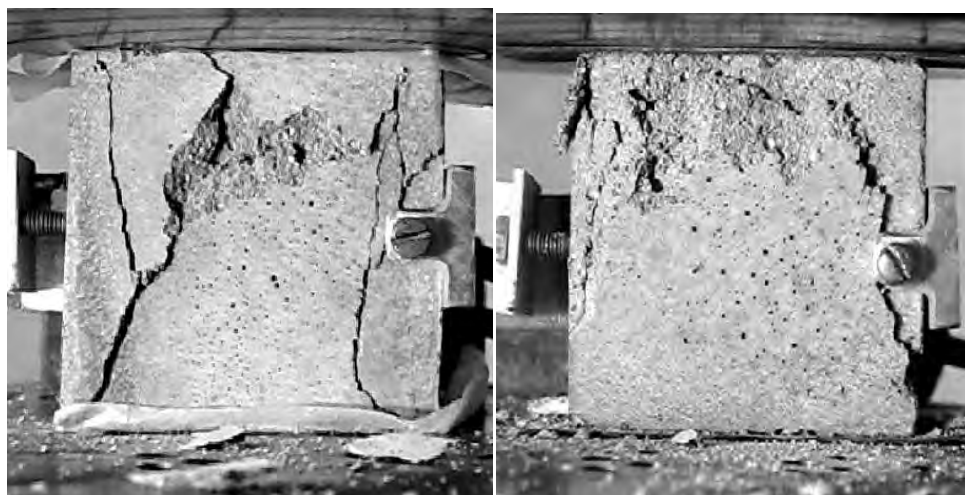


Рисунок 5.3 – Зависимости координат  $x_b$  точки а (а) и  $x_n$  точки b (b) от  $\tau^*$  при различных сжимающих нагрузках  $P$ .

Из рисунка 5.3 следует, что увеличение нагрузки  $P$  приводит к снижению абсолютного значения координаты  $x_b$  точки а и координаты  $x_n$  точки b, то есть точки а и b при этом удаляются от свободной боковой грани образца. Следовательно, ТМЭКН будет располагаться дальше от боковой

границ образца, что означает увеличение размера откалывающегося фрагмента образца. К этому же приводит и увеличение безразмерного касательного напряжения  $\tau^*$ , что соответствует результатам экспериментального исследования зависимости разрушения образцов из ПЦМ от величины контактного трения, приведенных на рисунке 5.4. При нагрузке  $P = 7,5$  кН и  $\tau^* < 0,75$ , в отличие от остальных приведенных случаев, разрушение образца не происходит.

В результате проведенных исследований показана возможность расчета сжимающего напряжения, при котором происходит разрушение образца, установлено влияние прикладываемой нагрузки и касательного напряжения, обусловленного внешним трением, на процесс разрушения образца, расположение ТМЭЖН и размер откалывающихся фрагментов образца.



a

b

a)  $k_s = 0,02$ ; b)  $k_s = 0,24$ .

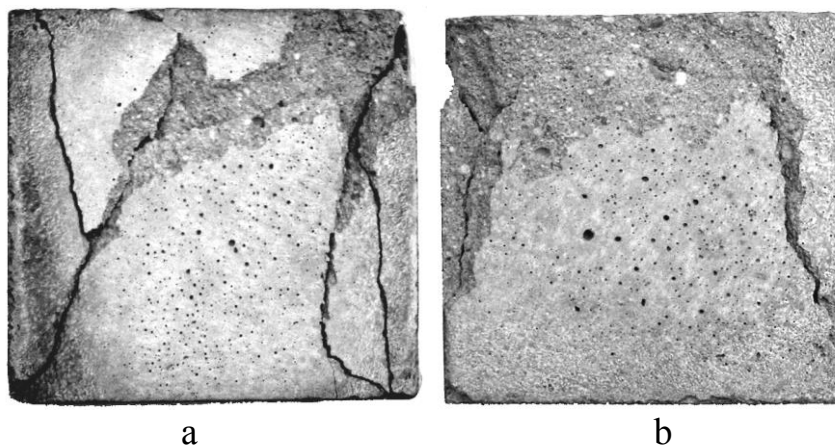
Рисунок 5.4 – Фотографии разрушенных образцов из песчано-цементного материала при значениях коэффициента контактного трения

Проведенные исследования позволяют развить и уточнить разработанную авторами проекта математическую модель разрушения хрупких тел при их сжатии [235], которая учитывает внутреннее и внешнее трение, что позволит проводить более достоверный расчет параметров

предельного состояния строительных конструкций и подземных сооружений, изделий из искусственных строительных материалов, формирования и развития в них трещин.

#### 5.1.2 Влияние контактного трения на положение границы зон полного контакта и проскальзывания при сжатии образцов

При экспериментальном исследовании [237] характера разрушения образцов из ПЦМ от величины контактного трения, возникающего на поверхности приложения нагрузки при одноосном сжатии, установлено, что разрушение образца может начинаться не из его угла, как полагается во многих работах [234, 235, 238], а на некотором расстоянии от него (рисунок 5.5).

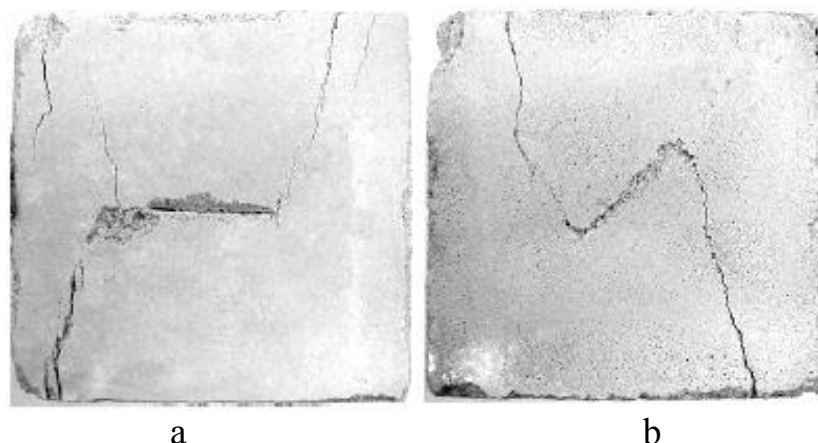


а)  $k = 0,03$ ; б)  $k = 0,24$ .

Рисунок 5.5 – Фотографии разрушенных образцов из ПЦМ размерами  $55 \times 55 \times 20$  мм при значениях коэффициента контактного трения  $k$

При проведении экспериментов по разрушению образцов из ПЦМ, ослабленных сквозной трещиной, различно ориентированной по отношению к направлению действующей нагрузки [239], также оказалось, что разрушение образца начинается на некотором расстоянии от угла нагружаемой поверхности (рисунок 5.6).

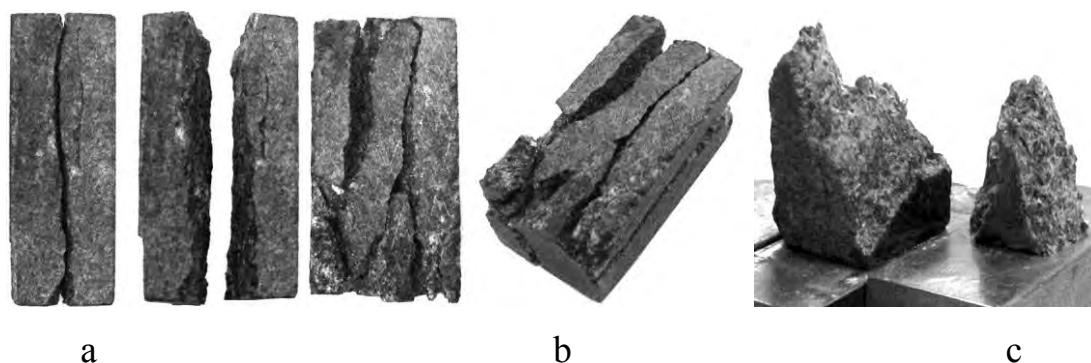
Аналогичный вывод следует и в результате аналитического рассмотрения сжатия образца между жесткими штампами.



а) –  $\alpha = 0$ ; б) –  $\alpha = \pi/4$ .

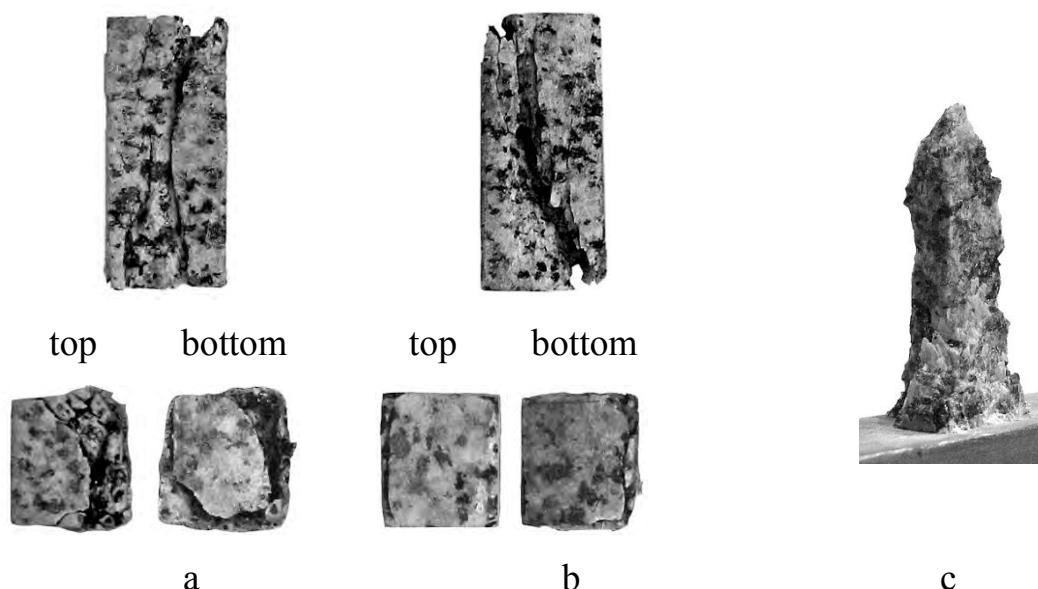
Рисунок 5.6 – Развитие трещин в образцах из ПЦМ размерами  $55 \times 55 \times 20$  мм с различными углами наклона  $\alpha$  начальных сквозных трещин при их осевом сжатии.

В работе [240] при экспериментальном исследовании параметров предельного состояния образцов из ПЦМ, габбро (рисунок 5.7) и гранита (рисунок 5.8) установлено, что изменение контактных условий между плитами прессы и нагружаемыми гранями образцов от практически проскальзывания до их приклеивания приводит к повышению значений предельных напряжений сжатия  $\sigma^*$  и модулей упругости  $E$  испытываемых образцов.



а) –  $k = 0,02$ ; б) –  $k = 0,11$ ; в) –  $k = 0,47$  (приклеивание).

Рисунок 5.7 – Разрушение образцов из габбро при различных значениях коэффициента внешнего трения по стали



а) –  $k = 0,02$ ; б) –  $k = 0,14$ ; в) – приклеивание (показаны верхние (top) и нижние (bottom) грани образцов)

Рисунок 5.8 – Разрушение образцов из гранита при различных значениях коэффициента внешнего трения по стали

Необходимо отметить, что возрастание величин  $\sigma^*$  и  $E$  при увеличении коэффициента контактного трения вплоть до приклеивания граней образцов к плитам пресса можно объяснить только тем, что в случае приклеивания нагружаемых граней образца к стальным плитам пресса на контактных поверхностях существует только одна зона полного контакта, находящаяся в их срединной части, а при непосредственном контакте нагружаемых граней образца со стальными плитами пресса без приклеивания на контактных поверхностях возникают две зоны: полного контакта и проскальзывания.

Из вышесказанного можно сделать вывод о том, что касательное напряжение на поверхности контакта не только не является постоянным вдоль нее, что следует также из работ [241, 242], но и может быть равно нулю на внешних частях поверхности контакта. Это позволяет предположить, что разрушение начинается именно в той точке, которая является границей зон полного контакта и проскальзывания.

В данной работе рассматриваются контактные условия при одноосном сжатии между плитами пресса образца из хрупкого материала с учетом контактного трения на поверхности приложения нагрузки. Считается, что на поверхности приложения нагрузки применим закон трения Амонтона-Кулона

$$\tau_k = k\sigma_y, \quad (5.28)$$

где  $\tau_k$  – контактное касательное напряжение;

$k$  – коэффициент внешнего (контактного) трения;

$\sigma_y$  – нормальное напряжение при одноосном сжатии.

Рассмотрим образец из хрупкого материала, шириной  $2l$  и высотой  $2h$  при одноосном сжатии вдоль оси  $OY$  между плитами пресса с заданным перемещением  $v_*$ , как показано на рисунок 5.9.

Поскольку нагружение и деформирование образца симметрично относительно его продольной оси, будем рассматривать только правую половину образца.

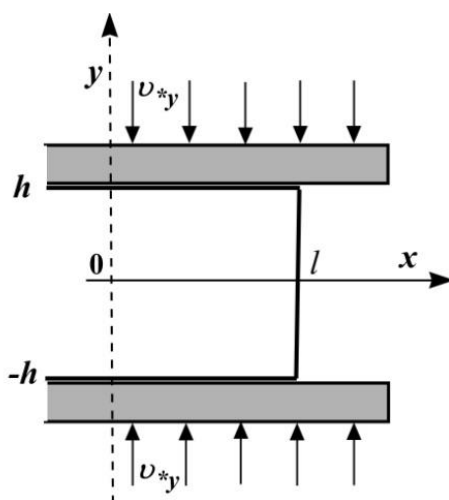


Рисунок 5.9 – Схема нагружения образца (его правая половина)

Аналитическое решение этой задачи было получено в [243]. Из этого решения следует, что на поверхности контакта возникают две зоны: зона идеального контакта, примыкающая к оси  $OY$   $x = 0$  и зона проскальзывания,



прилегающая к свободной поверхности  $x = l$ . Граница раздела этих зон  $x = l_2$  может быть найдена из трансцендентного уравнения

$$(1 - \nu_*^2) \exp\left(\frac{kv_*(1 - l_2)}{h}\right) \left(\frac{kv_* \operatorname{cth}(\alpha l_2)}{h\alpha} + 1\right) = 1, \quad (5.29)$$

где

$$\alpha = \frac{1}{h} \sqrt{\frac{3(1 - \nu)}{2}};$$

$$\nu_* = \frac{\nu}{1 - \nu};$$

где  $\nu$  – коэффициент Пуассона.

Трансцендентное уравнение (1.30) решалось численно для различных значений коэффициентов Пуассона и различных значений коэффициентов контактного трения, а также для различных соотношений высоты  $2h$  и ширины  $2l$  образца.

Были рассмотрены образцы четырех видов: "квадрат" ( $l/h = 1$ ), «столбик» ( $l/h = 0,5$ ), «полоса» ( $l/h = 2$ ), «широкая полоса» ( $l/h = 4$ ). Коэффициент Пуассона изменялся от 0,09 до 0,3. Коэффициент контактного трения изменялся от 0 (полное проскальзывание) до 0,5 для «широкой полосы».

Для всех указанных случаев найдены границы зон полного контакта и проскальзывания. На рисунках 5.10 и 5.11 для случая  $l = h$  приведены графики зависимостей относительной ширины зоны полного контакта  $l_2/l$  от коэффициента Пуассона и коэффициента контактного трения.

Из приведенных данных следует, что зона полного контакта уменьшается с ростом коэффициента Пуассона  $\nu$  и увеличивается с ростом коэффициента контактного трения  $k$ , а при  $k \geq k^*$  на контактных поверхностях существует одна зона – зона полного контакта. Полученные

результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными [95, 109] и данными о зависимости характера разрушения от контактного трения для образцов из габбро в соответствии с рисунком 1.8 и гранита в соответствии с рисунком 5.9.

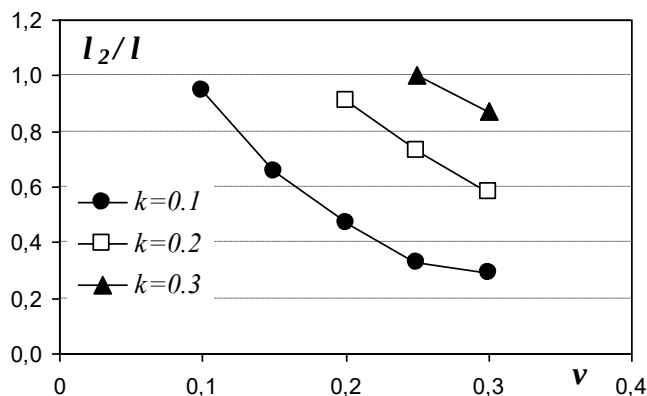


Рисунок 5.10 – Зависимости относительной ширины зоны полного контакта  $l_2/l$  от коэффициента Пуассона  $\nu$  для различных значений коэффициентов контактного трения.

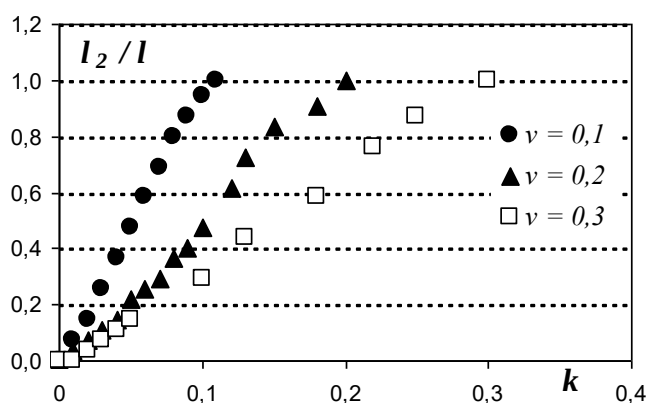


Рисунок 5.11 – Зависимости относительной ширины зоны полного контакта  $l_2/l$  от коэффициента контактного трения  $k$  для различных значений коэффициентов Пуассона.

Таким образом, можно сделать вывод о важности учета влияния контактного (внешнего) трения на формирование в хрупком материале НДС и на развитие в нем разрушения, а также справедливость предположения о наличии на поверхности образца зон полного контакта и проскальзывания. Хорошее согласование полученных расчетов с экспериментальными

данными позволяет применять данный метод расчета для определения границы зон полного контакта и проскальзывания для образцов из хрупких материалов.

## 5.2 Исследование предельного состояния образцов трапецевидной формы при их нагружении одноосным сжатием

На данном этапе НИР рассматривается НДС образца трапецевидной формы из хрупкого материала при одноосном сжатии между плитами пресса с учетом внутреннего трения материала и контактного трения на поверхности приложения нагрузки в предположении, что формирование очагов разрушения в локальных областях происходит на траекториях максимальных эффективных касательных напряжений (ТМЭКН) [236]. Под понятием эффективного касательного напряжения  $\tau_{ef}$  понимается активное касательное напряжение  $\tau_\alpha$  за вычетом фрикционной составляющей. Для математического описания равновесия на ТМЭКН используется критерий разрушения Кулона (1.2).

Критерий (1.2) означает, что при  $\tau_{ef} = k$  происходит разрушение, а при  $\tau_{ef} < k$  материал находится в упругом состоянии.

Рассмотрим образец из хрупкого материала трапецевидной формы с верхним основанием трапеции  $l$ , высотой  $h$ , равными между собой боковыми гранями при одноосном сжатии вдоль оси  $OY$  с учетом действия контактного трения на поверхности приложения нагрузки и внутреннего трения материала образца. Поскольку нагружение и деформирование образца симметрично относительно его продольной оси, то будем рассматривать только левую половину образца. Проведем ТМЭКН  $ab$  в виде произвольной кривой и касательные к ней в точках  $a$  и  $b$  и ТМЭКН  $cd$  в виде произвольной кривой и касательные к ней в точках  $c$  и  $d$ , как показано на рисунке 5.12.

Полагаем, что на контактных поверхностях распределение нормального напряжения  $\sigma_y$  и контактные касательные напряжения  $\tau_k$  являются постоянными. Это позволяет оценить влияние трапецевидной формы образца на его характер разрушения и прочность по сравнению с результатами для прямоугольного образца.

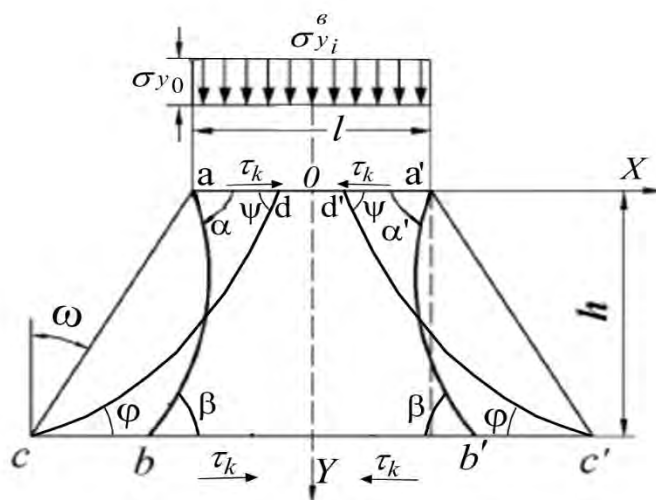


Рисунок 5.12– Схема расположения ТМЭКН в трапецевидном образце.

Расположим начало системы координат посредине верхней контактной поверхности образца. Ось  $OY$  совпадает с вертикальной осью симметрии образца. Примем следующее распределение нормальных напряжений  $\sigma_y^B$  на верхней контактной поверхности:

$$\sigma_y^B = \sigma_{y0},$$

где  $\sigma_{y0}$  – нормальное напряжение на верхней контактной поверхности.

Распределение касательных напряжений  $\tau_k^B$  на верхней контактной поверхности:

$$\tau_k^B = f\sigma_{y0},$$

где  $f$  – коэффициент контактного трения.

В процессе разрушения образца при удалении вершины трещины от контактной поверхности образца касательные напряжения уменьшаются. Это происходит по двум причинам: за счёт затухания влияния контактного трения вдоль оси ОУ и увеличения ширины образца. Затухание считаем линейным. В срединной плоскости образца при  $y = h/2$  касательные напряжения  $\tau_k$  равны нулю. Различие размеров верхней и нижней контактных поверхностей определяется углом  $\omega$  между нормалью и боковой гранью образца. Угол  $\omega$  называют углом конусности.

Распределение нормальных напряжений  $\sigma_y^H$  на нижней поверхности образца при  $y = h$ , с учётом увеличения ширины образца, имеет вид

$$\sigma_y^H = \sigma_{y0} \left( 1 - \frac{L_H}{1 + L_H} \right), \quad (5.30)$$

где  $L_H = 2 \frac{h}{l} \operatorname{tg} \omega$ .

Распределение касательных напряжений  $\tau_k^H$  на нижней контактной поверхности:

$$\tau_k^H = f \sigma_y^H. \quad (5.31)$$

Рассмотрим равновесие двух треугольников  $aes$  и  $be's'$ , формируемых ТМЭКН  $ab$  и горизонтальными поверхностями образца.

Найдем связь между нормальными и касательными напряжениями через углы наклона  $\alpha$  и  $\gamma$  к оси ОХ касательных к ТМЭКН  $ae$  и  $be'$  соответственно.

Силы, приложенные к верхнему треугольнику  $aes$  и нижнему треугольнику  $be's'$  спроецируем на площадку на ТМЭКН, и нормаль к ней. В

результате суммирования проекций сил получим следующие выражения для верхнего треугольника аес

$$\sigma_{\alpha} = -\frac{\sigma_x^B - \sigma_y^B}{2} + \frac{\sigma_x^B + \sigma_y^B}{2} \cos 2\alpha - \tau_k^B \sin 2\alpha, \quad (5.32)$$

$$\tau_{\alpha} = \frac{\sigma_x^B + \sigma_y^B}{2} \sin 2\alpha + \tau_k^B \cos 2\alpha, \quad (5.33)$$

где  $\sigma_x^B$  и  $\sigma_y^B$  нормальные напряжения, индекс  $B$  обозначает верхнюю контактирующую поверхность образца.

Подставляя выражения (5.32) и (5.33) в (1.2), получим уравнение для эффективного касательного напряжения

$$\tau_{ef} = \frac{\sigma_x^B + \sigma_y^B}{2} \sin 2\alpha + \tau_k^B \cos 2\alpha - \mu \left( -\frac{\sigma_x^B - \sigma_y^B}{2} + \frac{\sigma_x^B + \sigma_y^B}{2} \cos 2\alpha - \tau_k^B \sin 2\alpha \right). \quad (5.34)$$

Действуя по аналогии, получим соответствующие уравнения для нижнего треугольника be's':

$$\sigma_{\gamma} = \frac{\sigma_x^H + \sigma_y^H}{2} - \frac{\sigma_x^H - \sigma_y^H}{2} \cos 2\gamma + \tau_k^H \sin 2\gamma, \quad (5.35)$$

$$\tau_{\gamma} = -\frac{\sigma_x^H - \sigma_y^H}{2} \sin 2\gamma - \tau_k^H \cos 2\gamma,$$

$$\tau_{ef} = -\frac{\sigma_x^H - \sigma_y^H}{2} \sin 2\gamma - \tau_k^H \cos 2\gamma - \mu \left( \frac{\sigma_x^H + \sigma_y^H}{2} - \frac{\sigma_x^H - \sigma_y^H}{2} \cos 2\gamma + \tau_k^H \sin 2\gamma \right), \quad (5.36)$$

где  $\sigma_x^H$  и  $\sigma_y^H$  нормальные напряжения, индекс  $H$  обозначает нижнюю контактирующую поверхность образца.

Дифференцируя уравнение (5.32) по  $\alpha$ , получим

$$\frac{d\sigma_{\alpha}}{d\alpha} = -(\sigma_x^B + \sigma_y^B) \sin 2\alpha - 2\tau_k^B \cos 2\alpha ,$$

и, с учетом (5.5), для верхнего треугольника  $aes$  можем записать

$$\frac{d\sigma_{\alpha}}{d\alpha} = -2\tau_{\alpha} .$$

Подставляя в это уравнение критерий Кулона (1.2), получим важное дифференциальное уравнение

$$\frac{d\sigma_{\alpha}}{d\alpha} = -2(\tau_{ef} + \mu\sigma_{\alpha}) . \quad (5.37)$$

Действуя по аналогии, получим для нижнего треугольника  $be's'$ :

$$\frac{d\sigma_{\gamma}}{d\gamma} = -2(\tau_{ef} + \mu\sigma_{\gamma}) . \quad (5.38)$$

Каждое из уравнений (5.37) и (5.38) является уравнением состояния материала на ТМЭКН. Их решение сводится к интегрированию на ТМКЭН между точками  $a$  и  $b$

$$\int_a^b \frac{d\sigma_{\alpha}}{(\tau_{ef} + \mu\sigma_{\alpha})} = -2 \int_a^b d\alpha .$$

Откуда

$$\ln(\tau_{ef} + \mu\sigma_{\alpha}) \Big|_a^b = -2\mu\alpha \Big|_a^b .$$

Из практических наблюдений известно, что в ряде случаев разрушение образца начинается из угла. Поэтому для этих случаев можно полагать, что

условие разрушения материала  $\tau_{ef} = k$  выполняется в точке а и достигается в треугольнике аеs раньше, чем в треугольнике be's'.

Следовательно

$$\ln(\tau_{ef} + \mu\sigma_\gamma) - \ln(k + \mu\sigma_\alpha) = -2\mu(\gamma - \alpha). \quad (5.39)$$

Для решения уравнения (5.39) необходимо найти углы  $\alpha$  и  $\gamma$  наклона касательных к ТМЭКН в точках а и b соответственно. Для нахождения угла  $\alpha$ , при котором эффективное касательное напряжение будет иметь максимальное значение, приравняем производную  $\frac{\partial \tau_{ef}}{\partial \alpha}$  нулю:

$$\frac{\partial \tau_{ef}}{\partial \alpha} = (\sigma_x^B + \sigma_y^B) \cos 2\alpha - 2\tau_k^B \sin 2\alpha + \mu(\sigma_x^B + \sigma_y^B) \sin 2\alpha + 2\mu\tau_k^B \cos 2\alpha = 0,$$

откуда находим:

$$\operatorname{tg} 2\alpha = \frac{(\sigma_x^B + \sigma_y^B) + \mu 2\tau_k^B}{2\tau_k^B - \mu(\sigma_x^B + \sigma_y^B)}, \quad (5.40)$$

$$\sin 2\alpha = \frac{(\sigma_x^B + \sigma_y^B) + \mu 2\tau_k^B}{\sqrt{(1 + \mu^2)[(\sigma_x^B + \sigma_y^B)^2 + 4\tau_k^{B^2}]}}, \quad (5.41)$$

$$\cos 2\alpha = \frac{2\tau_k^B - \mu(\sigma_x^B + \sigma_y^B)}{\sqrt{(1 + \mu^2)[(\sigma_x^B + \sigma_y^B)^2 + 4\tau_k^{B^2}]}}. \quad (5.42)$$

Перепишем выражение (5.40) в следующем виде:

$$\operatorname{tg} 2\alpha = \frac{1 + \mu \frac{2\tau_k^e}{(\sigma_x^e + \sigma_y^e)}}{\frac{2\tau_k^e}{(\sigma_x^e + \sigma_y^e)} - \mu} \quad (5.43)$$



Введем обозначение

$$\operatorname{tg} 2\beta = \frac{2\tau_k^B}{(\sigma_x^B + \sigma_y^B)},$$

где  $\beta$  – угол поворота ТМЭКН за счет действия внешнего трения.

Учитывая, что  $\mu = \operatorname{tg} \rho$ , из (5.15) получаем:

$$\operatorname{tg} 2\alpha = \frac{1 + \operatorname{tg} \rho \operatorname{tg} 2\beta}{\operatorname{tg} 2\beta - \operatorname{tg} \rho} = \operatorname{ctg}(2\beta - \rho), \quad (5.44)$$

где  $\rho$  – угол внутреннего трения материала.

Из выражения (5.44) находим:

$$\alpha = \pi/4 + \rho/2 - \beta, \quad (5.45)$$

где

$$\beta = \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \frac{2\tau_k^B}{(\sigma_x^B + \sigma_y^B)}. \quad (5.46)$$

По аналогии найдем и для нижнего треугольника  $be's$  угол наклона  $\gamma$  касательной к ТМЭКН  $ab$ , при котором эффективное касательное напряжение будет иметь максимальное значение:

$$\operatorname{tg} 2\gamma = \frac{(\sigma_x^H - \sigma_y^H) + 2\mu\tau_k^H}{2\tau_k^H - \mu(\sigma_x^H - \sigma_y^H)}, \quad (5.47)$$

$$\sin 2\gamma = \frac{(\sigma_x^H - \sigma_y^H) + 2\mu\tau_k^H}{\sqrt{(1 + \mu^2)[(\sigma_x^H + \sigma_y^H)^2 + 4\tau_k^H{}^2]}}, \quad (5.48)$$

$$\cos 2\gamma = \frac{2\tau_k^H - \mu(\sigma_x^H - \sigma_y^H)}{\sqrt{(1 + \mu^2)[(\sigma_x^H + \sigma_y^H)^2 + 4\tau_k^H{}^2]}}. \quad (5.49)$$

Перепишем выражение (5.47) в следующем виде:

$$\operatorname{tg} 2\gamma = \frac{1 + \mu \frac{2\tau_k^H}{(\sigma_x^H - \sigma_y^H)}}{\frac{2\tau_k^H}{(\sigma_x^H - \sigma_y^H)} - \mu}. \quad (5.50)$$

Введем обозначение

$$\operatorname{tg} 2\theta = \frac{2\tau_k^H}{(\sigma_x^H - \sigma_y^H)},$$

где  $\theta$  – угол поворота ТМЭКН от действия внешнего трения.

Тогда из выражения (5.50) получаем:

$$\operatorname{tg} 2\gamma = \frac{1 + \mu \operatorname{tg} 2\theta}{\operatorname{tg} 2\theta - \mu} = \frac{1 + \operatorname{tg} \rho \operatorname{tg} 2\theta}{\operatorname{tg} 2\theta - \operatorname{tg} \rho} = \operatorname{ctg}(2\theta - \rho).$$

Откуда

$$\gamma = \pi/4 + \rho/2 - \theta, \quad (5.51)$$

где

$$\theta = \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \frac{2\tau_k^H}{(\sigma_x^H - \sigma_y^H)}. \quad (5.52)$$

Из сравнения (5.46) и (5.50), с учетом того, что  $\sigma_y^H < \sigma_y^B$ , следует, что  $\beta > \theta$ . Тогда из (5.45) и (5.51) получаем, что  $\alpha < \gamma$ . Следовательно, ТМЭКН в данном случае является выпуклой кривой.

Поскольку из (5.45) и (5.51) следует, что  $(\gamma - \alpha) = \beta - \theta$ , выражение (5.39) можно записать в виде:

$$\frac{(\tau_{\text{ef}} + \mu\sigma_{\gamma})}{(k + \mu\sigma_{\alpha})} = \exp 2\mu(\theta - \beta). \quad (5.53)$$

Так как  $\sigma_x = 0$  в точке а, из (5.32), (5.4) и (5.46) находим, что в точке а:

$$\sigma_{\alpha} = \frac{\sigma_y^B}{2}(1 + \cos 2\alpha) - \tau_k^B \sin 2\alpha; \quad (5.54)$$

$$\tau_{\text{ef}} = k = \frac{\sigma_y^B}{2} \sin 2\alpha + \tau_k^B \cos 2\alpha - \mu \left( \frac{\sigma_y^B}{2} + \frac{\sigma_y^B}{2} \cos 2\alpha - \tau_k^B \sin 2\alpha \right), \quad (5.55)$$

$$\beta = \frac{1}{2} \arctg \frac{2\tau_k^B}{\sigma_y^B}. \quad (5.56)$$

Из (5.54) с учетом (5.41) и (5.42), проведя ряд преобразований, получим:

$$\sigma_{\alpha} = \frac{\sigma_y^B}{2} - \frac{\sin \rho}{2} \sqrt{\sigma_y^{B^2} + 4\tau_k^{B^2}}. \quad (5.57)$$

Из (5.55) с учетом (5.41) и (5.42) следует:

$$(2k + \mu\sigma_y^B) = \sqrt{(1 + \mu^2)(\sigma_y^{B^2} + 4\tau_k^{B^2})}. \quad (5.58)$$

Для нахождения  $\sigma_y^B$  возведем левую и правую части уравнения (5.58) в квадрат, приведем подобные и получим уравнение

$$\sigma_y^B{}^2 - 4k\mu\sigma_y^B - 4[k^2 - (1 + \mu^2)\tau_k^B{}^2] = 0.$$

Решив его, находим

$$\sigma_y^B = 2k\mu - \sqrt{4k^2\mu^2 + 4[k^2 - (1 + \mu^2)\tau_k^B{}^2]}. \quad (5.59)$$

Из (5.59), проведя ряд преобразований, получаем формулу для определения предельного напряжения

$$\sigma_y^B = 2k\mu - \frac{2}{\cos \rho} \sqrt{k^2 - \tau_k^B{}^2}. \quad (5.60)$$

Теперь, с учетом (5.60), выражение (5.57) приведем к виду:

$$\sigma_\alpha = \cos \rho \sqrt{k^2 - \tau_k^B{}^2}. \quad (5.61)$$

Для нахождения  $\sigma_x$  в точке b запишем выражение для  $\tau_{ef}$  для нижнего треугольника be's', используя (5.36), (5.48) и (5.49):

$$2\tau_{ef} + \mu(\sigma_x^H + \sigma_y^H) = -\sqrt{(1 + \mu^2)[(\sigma_x^H - \sigma_y^H)^2 + 4\tau_k^H{}^2]}$$

или, сделав подстановку  $Z = \sigma_x^H - \sigma_y^H$ ,

$$2\tau_{ef} + \mu(Z + 2\sigma_y^H) = -\sqrt{(1 + \mu^2)[Z^2 + 4\tau_k^H{}^2]}. \quad (5.62)$$

Разрешим уравнения (5.62) относительно  $Z$ :

$$Z_{1,2} = 2\mu(\tau_{ef} + \mu\sigma_y^H) \pm 2\sqrt{(1 + \mu^2)\left[(\tau_{ef} + \mu\sigma_y^H)^2 - \tau_k^H{}^2\right]}.$$

Теперь, подставляя сюда  $(\sigma_x - \sigma_y)$  вместо  $Z$ , получим:

$$\sigma_x^H = \sigma_y^H + 2\mu(\tau_{ef} + \mu\sigma_y^H) \pm 2\sqrt{(1 + \mu^2)\left[(\tau_{ef} + \mu\sigma_y^H)^2 - \tau_k^H{}^2\right]}. \quad (5.63)$$

Вводя обозначение

$$b = \frac{\tau_k^H}{\tau_{ef} + \mu\sigma_y^H}, \quad (5.64)$$

выражение (5.63) перепишем в виде

$$\sigma_x^H = \sigma_y^H + \frac{2(\tau_{ef} + \mu\sigma_y^H)}{\cos \rho} (\sin \rho - \sqrt{1 - b^2}), \quad (5.65)$$

Для выполнения условия  $\sigma_x^H < \sigma_y^H$  перед корнем в (5.65) выбран знак «-». Кроме этого необходимо наложить ограничение на параметр  $b$ :

$$b^2 < \cos^2 \rho. \quad (5.66)$$

Далее найдем  $\sigma_\gamma$  в нижнем треугольнике  $be's'$ , используя выражения (5.35), (5.48), (5.49) и (5.65):

$$\sigma_\gamma = \sigma_y^H - \cos \rho (\tau_{ef} + \mu\sigma_y^H) \sqrt{1 - b^2} \quad (5.67)$$

Подставляя выражения для  $\sigma_\alpha$  и  $\sigma_\gamma$  из (5.61) и (5.67) соответственно в выражение (5.53) и осуществляя ряд преобразований, получим:

$$\tau_{ef} = \frac{(k + \sin \rho \sqrt{k^2 - \tau_k^B{}^2}) \exp 2\mu(\theta - \beta)}{1 - \sin \rho \sqrt{1 - b^2}} - \mu \sigma_y^H. \quad (5.68)$$

С учетом (5.64) это приводит к уравнению

$$\frac{\tau_k^H}{b} (1 - \sin \rho \sqrt{1 - b^2}) = (k + \sin \rho \sqrt{k^2 - \tau_k^B{}^2}) \exp 2\mu(\theta - \beta). \quad (5.69)$$

Обозначим

$$I = (k + \sin \rho \sqrt{k^2 - \tau_k^B{}^2}) \exp 2\mu(\theta - \beta). \quad (5.70)$$

Преобразуем (5.56) с учетом (5.60):

$$\beta = \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \frac{\tau_k^B \cos \rho}{k \sin \rho + \sqrt{k^2 - \tau_k^B{}^2}} \quad (5.71)$$

Из (5.52) с учетом (5.65) и (5.64) следует:

$$\theta = \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \frac{b \cos \rho}{\sin \rho - \sqrt{1 - b^2}}. \quad (5.72)$$

Теперь можем записать

$$(\theta - \beta) = \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \frac{b \cos \rho}{(\sin \rho - \sqrt{1 - b^2})} - \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \frac{\tau_k^B \cos \rho}{k \sin \rho + \sqrt{k^2 - \tau_k^B{}^2}}. \quad (5.73)$$

Подставляя (5.73) в (5.70), получим:

$$I = (k + \sin \rho \sqrt{k^2 - \tau_k^B{}^2}) \exp \mu \left( \operatorname{arctg} \frac{b \cos \rho}{(\sin \rho - \sqrt{1 - b^2})} - \operatorname{arctg} \frac{\tau_k^B \cos \rho}{k \sin \rho + \sqrt{k^2 - \tau_k^B{}^2}} \right).$$

С учетом (5.70) выражение (5.69) имеет вид:

$$- \tau_k^H \sin \rho \sqrt{1 - b^2} = bI - \tau_k^H. \quad (5.74)$$

Возведем в квадрат правую и левую части уравнения (5.74) и преобразуем полученное выражение. В результате получим

$$b^2 \left[ I^2 + (\tau_k^H \sin \rho)^2 \right] - 2\tau_k^H bI + \tau_k^H{}^2 \cos^2 \rho = 0. \quad (5.75)$$

Уравнение (5.75) решается численным методом с учетом условия (5.66) для каждой конкретной задачи. При этом значения  $\rho$ ,  $\mu$  и  $k$  определяются из таблиц свойств материалов, а значения  $\sigma_y^B$  и  $\beta$  – из выражений (5.60) и (5.71). Затем из выражений (5.68) и (5.72) находятся величины  $\tau_{ef}$  и  $\theta$ , знание которых позволяет полностью определить вид ТМКЭН  $ab$  и углы наклона касательных к ней в точках  $a$  и  $b$ .

Рассмотрим равновесие двух треугольников  $cnq$  и  $dn'q'$ , формируемых ТМЭКН  $cd$  горизонтальными поверхностями образца.

Найдем связь между нормальными и касательными напряжениями через углы наклона  $\varphi$  и  $\psi$  к оси  $OX$  касательных к ТМЭКН  $cn$  и  $dn'$  соответственно.

Силы, приложенные к нижнему треугольнику  $cnq$  и верхнему треугольнику  $dn'q'$ , спроецируем на площадку на ТМЭКН, и нормаль к ней. В результате суммирования проекций сил и ряда алгебраических преобразований, аналогичных преобразованиям для треугольников,

образованных ТМЭКН ab и касательными к ней, получим следующие выражения для верхнего треугольника dn'q':

$$\sigma_{\psi} = -\frac{\sigma_x^B - \sigma_y^B}{2} + \frac{\sigma_x^B + \sigma_y^B}{2} \cos 2\psi - \tau_k^B \sin 2\psi, \quad (5.76)$$

$$\tau_{\psi} = \frac{\sigma_x^B + \sigma_y^B}{2} \sin 2\psi + \tau_k^B \cos 2\psi, \quad (5.77)$$

$$\tau_{ef} = \frac{\sigma_x^B + \sigma_y^B}{2} \sin 2\psi + \tau_k^B \cos 2\psi - \mu \left( -\frac{\sigma_x^B - \sigma_y^B}{2} + \frac{\sigma_x^B + \sigma_y^B}{2} \cos 2\psi - \tau_k^B \sin 2\psi \right). \quad (5.78)$$

Действуя по аналогии, получим соответствующие уравнения для нижнего треугольника snq:

$$\sigma_{\varphi} = \frac{\sigma_x^H + \sigma_y^H}{2} - \frac{\sigma_x^H - \sigma_y^H}{2} \cos 2\varphi + \tau_k^H \sin 2\varphi, \quad (5.79)$$

$$\tau_{\varphi} = -\frac{\sigma_x^H - \sigma_y^H}{2} \sin 2\varphi - \tau_k^H \cos 2\varphi,$$

$$\tau_{ef} = -\frac{\sigma_x^H - \sigma_y^H}{2} \sin 2\varphi - \tau_k^H \cos 2\varphi - \mu \left( \frac{\sigma_x^H + \sigma_y^H}{2} - \frac{\sigma_x^H - \sigma_y^H}{2} \cos 2\varphi + \tau_k^H \sin 2\varphi \right). \quad (5.80)$$

Дифференцируя уравнение (5.76) по  $\psi$ , получим

$$\frac{d\sigma_{\psi}}{d\psi} = -(\sigma_x + \sigma_y) \sin 2\psi - 2\tau_k \cos 2\psi$$

и, с учетом (5.77), для верхнего треугольника dn'q' можем записать



$$\frac{d\sigma_{\psi}}{d\psi} = -2\tau_{\psi}.$$

Подставляя в это уравнение критерий Кулона (1.2), получим важное дифференциальное уравнение

$$\frac{d\sigma_{\psi}}{d\psi} = -2(\tau_{ef} + \mu\sigma_{\psi}). \quad (5.81)$$

Действуя по аналогии, получим для нижнего треугольника  $cnq$ :

$$\frac{d\sigma_{\varphi}}{d\varphi} = -2(\tau_{ef} + \mu\sigma_{\varphi}). \quad (5.82)$$

Каждое из уравнений (5.81) и (5.82) является уравнением состояния материала на ТМЭКН. Их решение сводится к интегрированию на ТМКЭН между точками  $d$  и  $c$ :

$$\int_d^c \frac{d\sigma_{\psi}}{(\tau_{ef} + \mu\sigma_{\psi})} = -2 \int_d^c d\psi.$$

Откуда

$$\ln(\tau_{ef} + \mu\sigma_{\psi}) \Big|_d^c = -2\mu\psi \Big|_d^c$$

или

$$\frac{(\tau_{ef}^c + \mu\sigma_{\varphi})}{(\tau_{ef}^d + \mu\sigma_{\psi})} = \exp 2\mu(\psi - \varphi), \quad (5.83)$$

где  $\tau_{ef}^c$  – эффективное касательное напряжение в точке  $d$  на ТМЭКН  $cd$ ;

$\tau_{ef}^d$  – эффективное касательное напряжение в точке  $c$  на ТМЭКН  $cd$ .

Для решения уравнения (5.55) необходимо найти углы  $\varphi$  и  $\psi$  наклона касательных к ТМЭКН в точках с и d соответственно. Для нахождения угла  $\psi$ , при котором эффективное касательное напряжение будет иметь максимальное значение, приравняем производную  $\frac{\partial \tau_{ef}}{\partial \psi}$  нулю:

$$\frac{\partial \tau_{ef}}{\partial \psi} = (\sigma_x + \sigma_y) \cos 2\psi - 2\tau_k \sin 2\psi + \mu(\sigma_x + \sigma_y) \sin 2\psi + 2\mu\tau_k \cos 2\psi = 0,$$

откуда 
$$\operatorname{tg} 2\psi = \frac{(\sigma_x^B + \sigma_y^B) + 2\mu\tau_k^B}{2\tau_k^B - \mu(\sigma_x^B + \sigma_y^B)},$$

$$\sin 2\psi = \frac{(\sigma_x^B + \sigma_y^B) + 2\mu\tau_k^B}{\sqrt{(1 + \mu^2)[(\sigma_x^B + \sigma_y^B)^2 + 4\tau_k^{B^2}]}} \quad (5.84)$$

$$\cos 2\psi = \frac{2\tau_k^B - \mu(\sigma_x^B + \sigma_y^B)}{\sqrt{(1 + \mu^2)[(\sigma_x^B + \sigma_y^B)^2 + 4\tau_k^{B^2}]}} \quad (5.85)$$

Перепишем выражение для  $\operatorname{tg} 2\psi$  в следующем виде:

$$\operatorname{tg} 2\psi = \frac{1 + \mu \frac{2\tau_k^B}{(\sigma_x^B + \sigma_y^B)}}{\frac{2\tau_k^B}{(\sigma_x^B + \sigma_y^B)} - \mu} \quad (5.86)$$

Введем обозначение

$$\operatorname{tg} 2\zeta = \frac{2\tau_k^B}{(\sigma_x^B + \sigma_y^B)},$$

где  $\zeta$  – угол поворота ТМЭКН за счет действия внешнего трения.

Тогда из (5.86) получим:

$$\operatorname{tg} 2\psi = \frac{1 + \operatorname{tg} \rho \operatorname{tg} 2\zeta}{\operatorname{tg} 2\zeta - \operatorname{tg} \rho} = \operatorname{ctg}(2\zeta - \rho).$$

Откуда следует

$$\psi = \pi/4 + \rho/2 - \zeta, \quad (5.87)$$

где

$$\zeta = \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \frac{2\tau_k^B}{(\sigma_x^B + \sigma_y^B)}. \quad (5.88)$$

По аналогии найдем и для нижнего треугольника  $\operatorname{snq}$  угол наклона  $\varphi$  касательной к ТМЭКН, при котором эффективное касательное напряжение будет иметь максимальное значение:

$$\operatorname{tg} 2\varphi = \frac{(\sigma_x^H - \sigma_y^H) + 2\mu\tau_k^H}{2\tau_k^H - \mu(\sigma_x^H - \sigma_y^H)},$$

$$\sin 2\varphi = \frac{(\sigma_x^H - \sigma_y^H) + 2\mu\tau_k^H}{\sqrt{(1 + \mu^2)[(\sigma_x^H - \sigma_y^H)^2 + 4\tau_k^{H^2}]}} \quad (5.89)$$

$$\cos 2\varphi = \frac{2\tau_k^H - \mu(\sigma_x^H - \sigma_y^H)}{\sqrt{(1 + \mu^2)[(\sigma_x^H - \sigma_y^H)^2 + 4\tau_k^{H^2}]}}. \quad (5.90)$$

Перепишем выражение для  $\operatorname{tg} 2\varphi$  в следующем виде:

$$\operatorname{tg} 2\varphi = \frac{1 + \mu \frac{2\tau_k^H}{(\sigma_x^H - \sigma_y^H)}}{\frac{2\tau_k^H}{(\sigma_x^H - \sigma_y^H)} - \mu}. \quad (5.91)$$

Введем обозначение

$$\operatorname{tg} 2\phi = \frac{2\tau_k^H}{(\sigma_x^H - \sigma_y^H)},$$

где  $\phi$  – угол поворота ТМЭКН от действия внешнего трения.

Тогда из (5.91) получим:

$$\operatorname{tg} 2\varphi = \frac{1 + \mu \operatorname{tg} 2\phi}{\operatorname{tg} 2\phi - \mu} = \frac{1 + \operatorname{tg} \rho \operatorname{tg} 2\phi}{\operatorname{tg} 2\phi - \operatorname{tg} \rho} = \operatorname{ctg}(2\phi - \rho).$$

Откуда следует

$$\varphi = \pi/4 + \rho/2 - \phi, \quad (5.92)$$

где

$$\phi = \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \frac{2\tau_k^H}{(\sigma_x^H - \sigma_y^H)}. \quad (5.93)$$

Из сравнения (5.88) и (5.93), с учетом того, что  $\sigma_y^H < \sigma_y^B$ , следует, что  $\zeta < \phi$ . Тогда из (5.87) и (5.92) получаем, что  $\psi > \varphi$ . Следовательно, ТМЭКН  $cd$  в данном случае является вогнутой кривой.

Поскольку из (5.87) и (5.92) следует, что  $(\varphi - \psi) = \zeta - \phi$ , выражение (5.83) можно записать в виде:

$$\frac{(\tau_{ef}^c + \mu\sigma_\varphi)}{(\tau_{ef} + \mu\sigma_\psi)} = \exp 2\mu(\zeta - \phi). \quad (5.94)$$

Так как  $\sigma_x = 0$  в точке  $c$ , из (5.80), (5.79) и (5.93) находим, что в точке  $c$

$$\sigma_\varphi = \frac{\sigma_y^H}{2}(1 + \cos 2\varphi) + \tau_k^H \sin 2\varphi, \quad (5.95)$$

$$\tau_{ef}^c = \frac{\sigma_y^H}{2} \sin 2\varphi - \tau_k^H \cos 2\varphi - \mu \left( \frac{\sigma_y^H}{2} + \frac{\sigma_y^H}{2} \cos 2\varphi + \tau_k^H \sin 2\varphi \right), \quad (5.96)$$

$$\phi = -\frac{1}{2} \operatorname{arctg} \frac{2\tau_k^H}{\sigma_y^H}. \quad (5.97)$$

Из (5.95) с учетом (5.89), (5.90), (5.30) и (5.31), проведя ряд преобразований, получим

$$\sigma_{\varphi} = \frac{\sigma_y^H}{2} + \frac{\sin \rho}{2} \sqrt{\sigma_y^H{}^2 + 4\tau_k^H{}^2}, \quad (5.98)$$

где

$$\sigma_y^H = \left( 2k\mu - \frac{2}{\cos \rho} \sqrt{k^2 - \tau_k^B{}^2} \right) \left( 1 - \frac{L_H}{1 + L_H} \right); \quad (5.99)$$

$$\tau_k^H = f \left( 2k\mu - \frac{2}{\cos \rho} \sqrt{k^2 - \tau_k^B{}^2} \right) \left( 1 - \frac{L_H}{1 + L_H} \right).$$

Из (5.96) с учетом (5.89) и (5.90) следует:

$$(2\tau_{ef}^c + \mu\sigma_y^H) = -\sqrt{(1 + \mu^2)(\sigma_y^H{}^2 + 4\tau_k^H{}^2)}. \quad (5.100)$$

Для нахождения  $\tau_{ef}^c$  возведем левую и правую части уравнения (5.100) в квадрат, приведем подобные и получим уравнение

$$4\tau_{ef}^c{}^2 + 4\tau_{ef}^c\mu\sigma_y^H - [\sigma_y^H{}^2 + 4(1 + \mu^2)\tau_k^H{}^2] = 0.$$

Решив его, находим

$$\tau_{ef}^c = \frac{1}{2\cos \rho} \sqrt{\sigma_y^H{}^2 + 4\tau_k^H{}^2} - \mu \frac{\sigma_y^H}{2}. \quad (5.101)$$

Для нахождения  $\sigma_x$  в точке d запишем, используя (5.78), (5.84) и (5.85), выражение для  $\tau_{ef}^d$  для верхнего треугольника dn'q'

$$2\tau_{ef}^d - \mu(\sigma_x^B - \sigma_y^B) = \sqrt{(1 + \mu^2) \left[ (\sigma_x^B + \sigma_y^B)^2 + 4\tau_k^2 \right]},$$

или, сделав подстановку  $Z = \sigma_x^B + \sigma_y^B$ ,

$$2\tau_{ef}^d - \mu(Z - 2\sigma_y^B) = -\sqrt{(1 + \mu^2) [Z^2 + 4\tau_k^2]}. \quad (5.102)$$

Разрешим уравнения (.74) относительно  $Z$ :

$$Z_{1,2} = -2\mu(\tau_{ef}^d + \mu\sigma_y^B) \pm 2\sqrt{(1 + \mu^2) \left[ (\tau_{ef}^d + \mu\sigma_y^B)^2 - \tau_k^2 \right]}.$$

Теперь, подставляя сюда  $(\sigma_x + \sigma_y)$  вместо  $Z$ , получим:

$$\sigma_x^B = -\sigma_y^B - 2\mu(\tau_{ef}^d + \mu\sigma_y^B) \pm 2\sqrt{(1 + \mu^2) \left[ (\tau_{ef}^d + \mu\sigma_y^B)^2 - \tau_k^2 \right]}. \quad (5.103)$$

Вводя обозначение

$$q = \frac{\tau_k^B}{\tau_{ef}^d + \mu\sigma_y^B}, \quad (5.104)$$

выражение (5.103) запишем в виде

$$\sigma_x^B = \frac{2(\tau_{ef}^d + \mu\sigma_y^B)}{\cos \rho} (\sqrt{1 - q^2} - \sin \rho) - \sigma_y^B. \quad (5.105)$$

Для выполнения условия  $\sigma_x < \sigma_y$  следует перед корнем в (5.105) выбрать знак «-» и наложить ограничение на параметр  $q$ :

$$q^2 < \cos^2 \rho. \quad (5.106)$$

Далее найдем  $\sigma_\psi$  в верхнем треугольнике  $dn'q'$ , используя выражения (5.76), (5.84), (5.85) и (5.105):

$$\sigma_\psi = \sigma_y^B - \cos \rho (\tau_{ef}^d + \mu \sigma_y^B) \sqrt{1 - q^2}. \quad (5.107)$$

Подставляя выражения для  $\sigma_\phi$ ,  $\sigma_\psi$  и  $\tau_{ef}^c$  из (5.98), (5.99) и (5.101) соответственно в выражение (5.94) и осуществляя ряд преобразований, получим:

$$\tau_{ef}^d = \frac{\sqrt{\sigma_y^H{}^2 + 4\tau_k^H{}^2} (1 + \sin^2 \rho) \exp 2\mu(\phi - \zeta)}{2 \cos \rho (1 - \sin \rho \sqrt{1 - q^2})} - \mu \sigma_y^B. \quad (5.108)$$

С учетом (5.104) это приводит к уравнению

$$\frac{\tau_k}{q} (1 - \sin \rho \sqrt{1 - q^2}) = \sqrt{\sigma_y^H{}^2 + 4\tau_k^H{}^2} (1 + \sin^2 \rho) \exp 2\mu(\phi - \zeta). \quad (5.109)$$

Обозначим

$$J = \sqrt{\sigma_y^H{}^2 + 4\tau_k^H{}^2} (1 + \sin^2 \rho) \exp 2\mu(\phi - \zeta). \quad (5.110)$$

Из (5.98) с учетом (5.104) и (5.105) следует:

$$\zeta = \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \frac{q \cos \rho}{(\sqrt{1 - q^2} - \sin \rho)}. \quad (5.111)$$

С учетом (5.97) и (5.111) можем записать

$$(\phi - \zeta) = -\frac{1}{2} \operatorname{arctg} \frac{2\tau_k^H}{\sigma_y^H} - \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \frac{q \cos \rho}{(\sqrt{1-q^2} - \sin \rho)}. \quad (5.112)$$

Подставляя (5.112) в (5.110), получим:

$$J = (k - \sin \rho \sqrt{k^2 - \tau_k^2}) \exp \mu \left( -\operatorname{arctg} \frac{2\tau_k^H}{\sigma_y^H} - \operatorname{arctg} \frac{q \cos \rho}{(\sqrt{1-q^2} - \sin \rho)} \right).$$

С учетом (5.110) уравнение (5.109) примет вид:

$$-\tau_k^B \sin \rho \sqrt{1-q^2} = qJ - \tau_k^B. \quad (5.113)$$

Возведем в квадрат правую и левую части уравнения (5.113) и преобразуем полученное выражение. В результате получим

$$q^2 \left[ J^2 + (\tau_k^B \sin \rho)^2 \right] - 2\tau_k^B qJ + \tau_k^B{}^2 \cos^2 \rho = 0. \quad (5.114)$$

Уравнение (5.114) решается численным методом с учетом условия (5.106) для каждой конкретной задачи. При этом значения  $\rho$ ,  $\mu$  и  $k$  определяются из таблиц свойств материалов, а значения  $\phi$ ,  $\varphi$ , и  $\sigma_y^H$  из выражений (5.97), (5.93) и (5.98) соответственно. Определив  $q$ , находим величины  $\tau_{ef}^d$ ,  $\zeta$  и  $\psi$  из выражений (5.108), (5.111) и (5.87), знание которых позволяет полностью определить вид ТМКЭН  $cd$  и углы наклона касательных к ней в точках  $c$  и  $d$ .

Поскольку  $\sigma_x = 0$  в точке  $c$ , получаем, что  $\operatorname{tg} 2\phi = -\left( \frac{2\tau_k^H}{\sigma_y^H} \right)$ , откуда следует, что  $2\phi > \left( \frac{\pi}{2} \right)$  и, следовательно,  $\phi > \left( \frac{\pi}{4} \right)$ . Пусть  $\phi = \frac{\pi}{4} + \delta$ , где  $\delta$



некоторый острый угол, тогда  $\varphi = \frac{\pi}{4} + \frac{\rho}{2} - \frac{\pi}{4} - \delta = \rho/2 - \delta$ . При этом

$$\alpha = \frac{\pi}{4} + \frac{\rho}{2} - \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \frac{2\tau_k^B}{\sigma_y^B}. \text{ Из сравнения этих выражений очевидно, что } \alpha > \varphi.$$

Это означает, что ТМЭКН  $cd$  проходит ближе к нижнему основанию, чем ТМЭКН  $ab$  к верхнему. Следовательно, ТМЭКН  $ab$  откалывает больший фрагмент образца, чем ТМЭКН  $cd$  и точка пересечения траекторий находится ниже средней линии трапеции [244, 245]. В результате численных расчетов получено подтверждение данных выводов.

В результате численного решения уравнений (5.75) и (5.100) для трапецевидных образцов из песчанно-цементного материала (ПЦМ) с коэффициентом внутреннего трения  $\mu = 0,29$ , углом внутреннего трения  $\rho = 16^\circ$  и соотношением  $\frac{\tau_k^B}{k} = 0,885$  и  $\frac{\tau_k^H}{k} = 0,447$  найдено предельное напряжение в образце, получены углы наклона касательных к ТМЭКН в точках  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $d$ .

Зависимости углов наклона  $\alpha$  и  $\varphi$  касательных к ТМЭКН  $ab$  и  $cd$  от касательного напряжения  $\tau_k^B$  на верхней контактной поверхности для трапецевидного образца из ПЦМ приведены на рисунке 5.13. Из приведенных зависимостей следует, что при росте касательного напряжения  $\tau_k^B$  на верхнем основании трапецевидного образца угол наклона  $\alpha$  увеличивается, а угол наклона  $\varphi$  уменьшается. Это означает, что с ростом  $\tau_k^B$  размер откалывающегося фрагмента образца уменьшается.

Установлено, что разрушение образца начинается из точки  $a$ , поскольку напряжение в ней раньше достигает предельного значения, чем в точках  $b$ ,  $c$  и  $d$ . Откалывающиеся фрагменты образца имеют форму, близкую к треугольной, так как  $\alpha = 87^\circ$ , а  $\varphi = 11^\circ$ , следовательно, траектория разрушения в образце практически совпадает с перпендикуляром, опущенным из точки  $a$  на нижнее основание трапеции, в результате чего

трапецевидный образец приобретает практически прямоугольную форму. Как видно из рисунка 5.14, это хорошо согласуется с результатами проведенных экспериментов для трапецевидных образцов из ПЦМ с размерами  $l = 49$  мм,  $h = 44$  мм и  $\omega = 30^\circ$  [246, 247, 248].

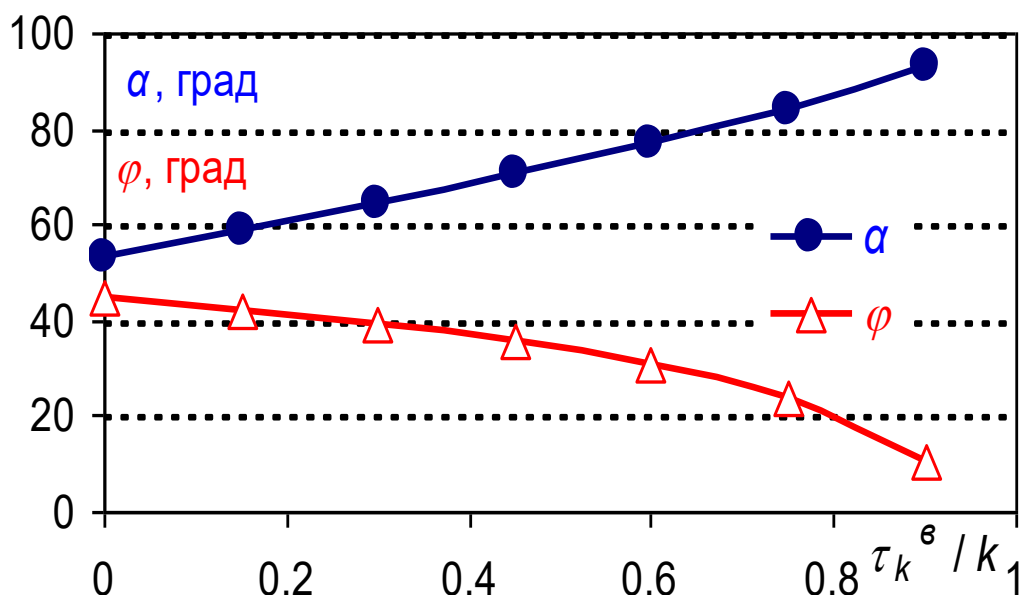


Рисунок 5.13—Зависимости углов наклона  $\alpha$  и  $\varphi$  касательных к ТМКЭН  $ab$  и  $cd$  от касательного напряжения  $\tau_k^B$  на поверхности приложения нагрузки для трапецевидного образца из ПЦМ

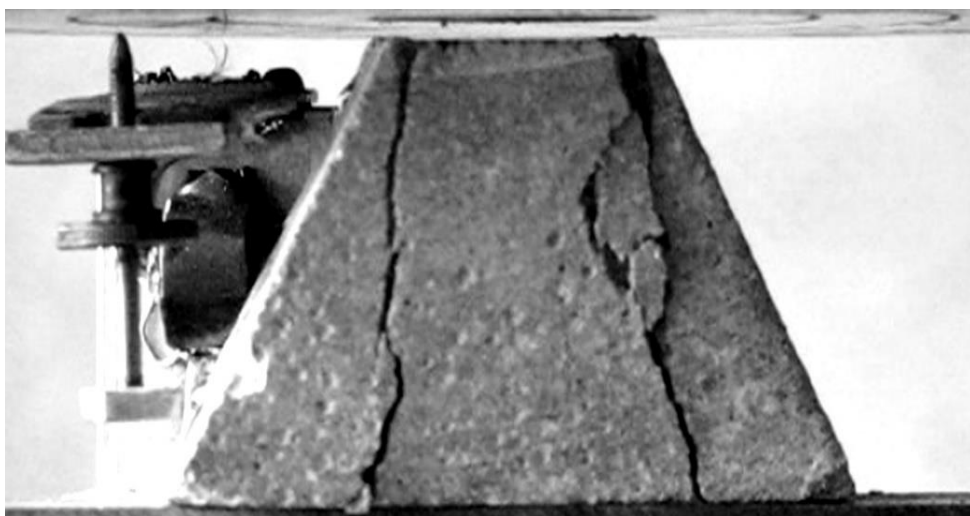


Рисунок 5.14— Фотография разрушенного между плитами пресса образца из ПЦМ

Из видеозаписи нагружения образца следует, что разрушение образца начинается из точки а. Кроме того, установлено, что прочность трапецевидного образца, рассчитанная по площади верхнего основания, по сравнению с прочностью прямоугольного образца с тем же основанием увеличилась почти в два раза.

5.3 Экспериментальное определение характерных времен накопления повреждений вплоть до формирования макротрещины в образцах из искусственных строительных материалов в виде балок

Для экспериментального исследования физико-механических свойств и процессов разрушения получаемых строительных материалов на предыдущем этапе были разработаны методики изготовления образцов из искусственных строительных материалов в виде балок и экспериментального определения характерных времен накопления повреждений в них при трехточечном изгибе в зависимости от величины прикладываемой нагрузки.

Разработанная на предыдущем этапе НИР методика определения характерных времен накопления повреждений в образцах в виде балок при их трехточечном изгибе вплоть до критического события (формирования макротрещины) в зависимости от величины прикладываемой нагрузки состоит в регистрации в цифровом виде деформации (или прогиба  $\delta h$ ) образца посредством аппаратно-программного комплекса.

Нагружение образцов при их трехточечном изгибе проводилось на прессе УП-1 (рисунок 5.15).

Регистрация деформации проводилась с помощью аппаратно-программного комплекса, который предусматривает использование датчика прогиба  $\delta h$  на основе тензомоста, электрический сигнал от которого подается на дифференциальный усилитель, затем – на аналогово-цифровой преобразователь (АЦП) и в компьютер. С целью определения характерных времен накопления повреждений вплоть до формирования макротрещины в

образцах в виде балок в зависимости от величины прикладываемой нагрузки использовалась компьютерная программа сбора, визуализации, первичной обработки и сохранения информации, получаемой от АЦП. Для проведения исследований были изготовлены балки с поперечными размерами  $20 \times 20 \times 70$  мм из искусственного материала на основе извести карбонизационного отвердевания партий 1 и 2, различающихся технологическими параметрами процесса их получения (партия 1 получена на основе нефелинового шлама, а партия 2 – на основе известково-известнякового материала). База изгиба (расстояние между вершинами нижних призм нагружающего устройства) (см. рисунок 5.15) составляла 60 мм. В центре балки с помощью верхней призмы, расположенной симметрично относительно нижних призм, прикладывалась сосредоточенная сила. При трехточечном изгибе, как известно, нижняя часть балки между опорами подвержена растягивающим напряжениям, а верхняя часть – сжимающим. Поэтому трещина прорастает из нижней части балки, где находится область наибольшего растяжения, вверх к месту приложения нагрузки.



а) – внешний вид аппаратно-программного комплекса; б) – образец в нагружающем устройстве.

1 – образец, 2 – датчик прогиба  $\delta h$ , 3 – нагружающее устройство;

Рисунок 5.15 – Нагружение образца в виде балки на трехточечный изгиб

На рисунках 5.16 и 5.17 представлены примеры эволюции прогиба  $\delta h$  образцов из партии 1 от времени  $t$  при нагрузках  $P = 425$  Н и  $P = 525$  Н соответственно. При этих нагрузках значения величин характерных времен  $t^*$  накопления повреждений составили 2.2 с и 49 с что противоречит здравому смыслу, так как значения характерных времен  $t^*$  накопления повреждений в образцах должны уменьшаться с ростом нагрузки  $P$ . Установленное противоречие может быть объяснено только значительной структурной неоднородностью испытанных образцов.

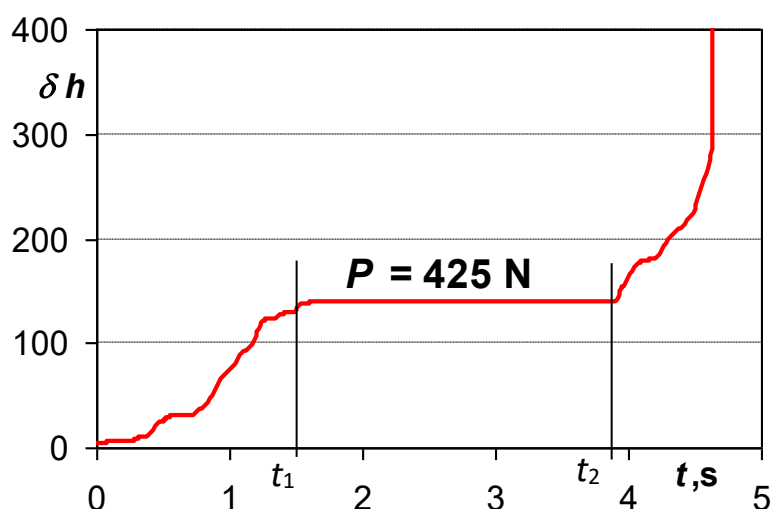


Рисунок 5.16 – Пример экспериментальной зависимости эволюции прогиба  $\delta h$  образца из партии 1 от времени  $t$  при нагрузке  $P = 425$  Н ( $t^* = t_2 - t_1 = 2,2$  с)

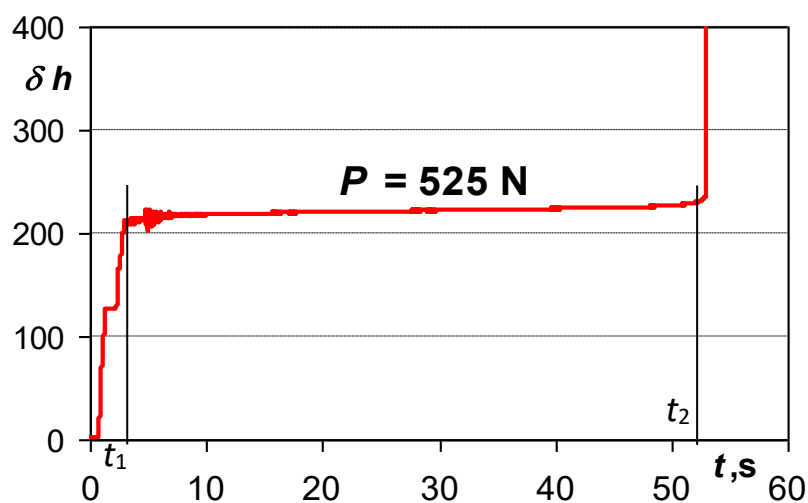


Рисунок 5.17 – Пример экспериментальной зависимости прогиба  $\delta h$  образца из партии 1 от времени  $t$  при нагрузке 525 Н ( $t^* = t_2 - t_1 = 49$  с)

Зависимость характерных времен  $t^*$  накопления повреждений в образцах в виде балок из партии 1 при их трехточечном изгибе в зависимости от величины прикладываемой нагрузки  $P$  представлена на рисунке 5.18.

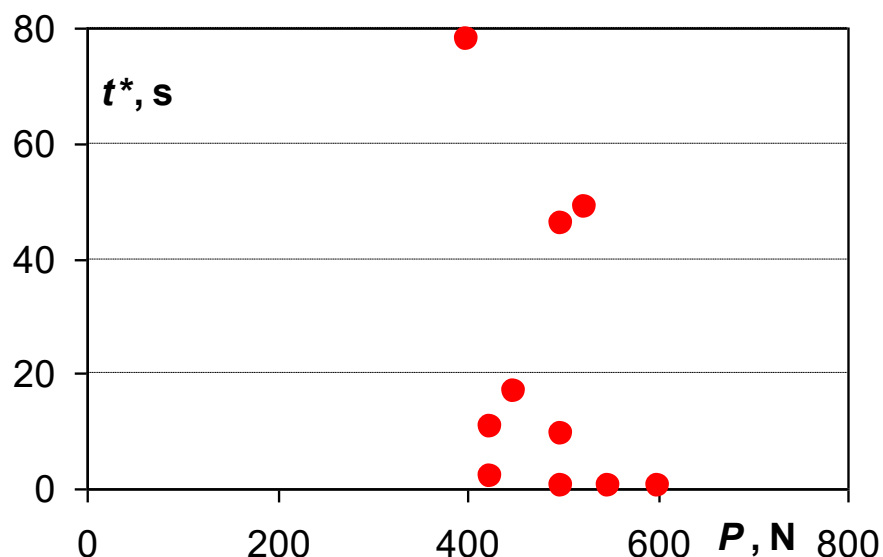


Рисунок 5.18 – Зависимость характерных времен  $t^*$  накопления повреждений в образцах в виде балок из партии 1 при их трехточечном изгибе в зависимости от величины прикладываемой нагрузки  $P$

Из рисунка 5.18 видно, что при нагрузке  $P$  от 400 Н до 600 Н значения  $t^*$  составляли от 0,5 сс до 80 с, однако какой-либо зависимости величины  $t^*$  от  $P$  проследить не удастся. Последнее заключение может быть также объяснено только значительной структурной неоднородностью испытанных образцов.

На рисунках 5.19 и 5.20 представлены примеры эволюции прогиба  $\delta h$  образцов из партии 2 от времени  $t$  при нагрузках  $P = 950$  Н и  $P = 1100$  Н соответственно. При этих нагрузках значения величин характерных времен  $t^*$  накопления повреждений составили 3,1 с и 1,18 с, что в отличие от результатов, полученных для образцов из партии 1, здравому смыслу не противоречит.

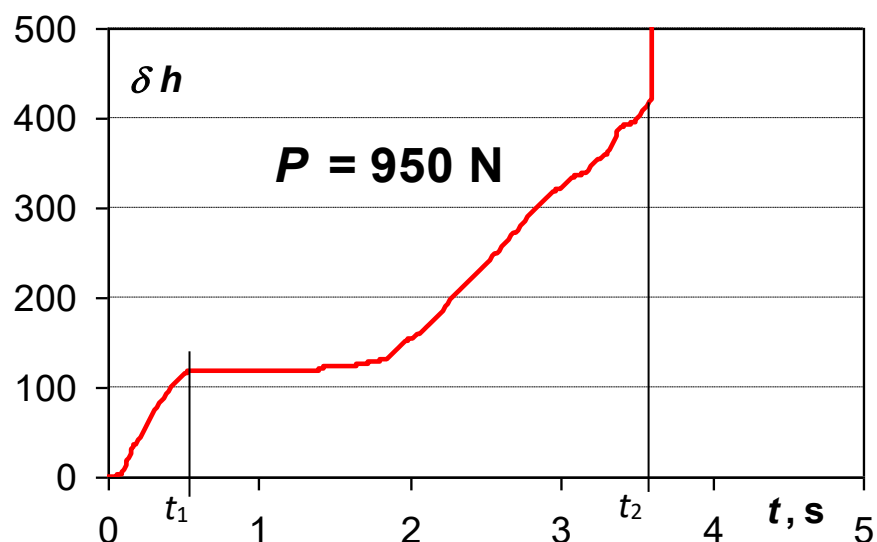


Рисунок 5.19 – Пример экспериментальной зависимости эволюции прогиба  $\delta h$  образца из партии 2 от времени  $t$  при нагрузке 950 Н ( $t^* = t_2 - t_1 = 3,1 \text{ с}$ )

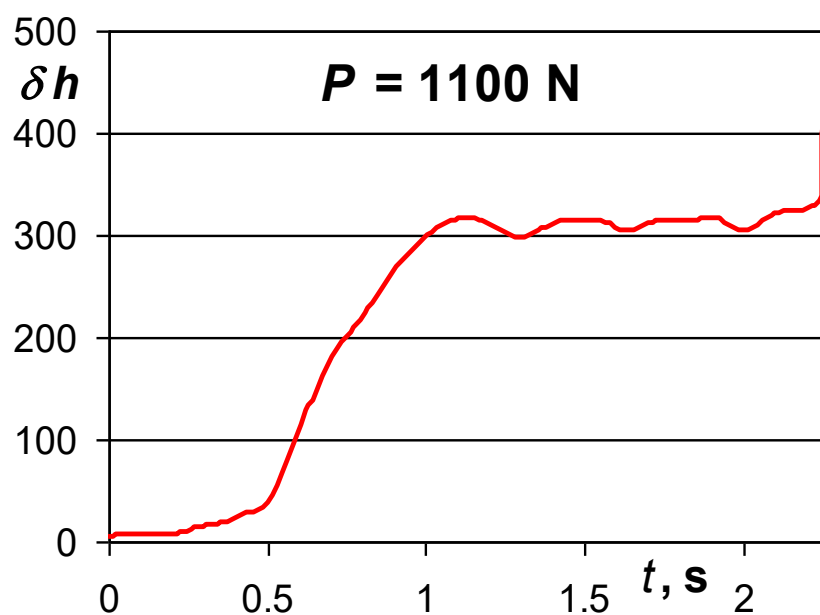


Рисунок 5.20 – Пример экспериментальной зависимости эволюции прогиба  $\delta h$  образца из партии 2 от времени  $t$  при нагрузке 1100 Н ( $t^* = t_2 - t_1 = 1,18 \text{ с}$ )

Зависимость характерных времен  $t^*$  накопления повреждений в образцах в виде балок из партии 2 при их трехточечном изгибе в зависимости от величины прикладываемой нагрузки  $P$  представлена на рисунке 5.21.

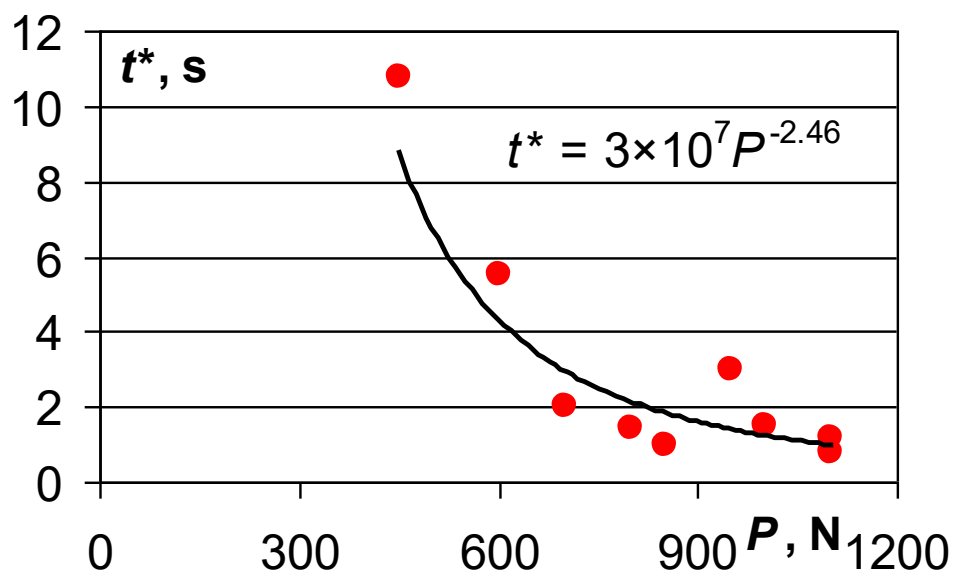


Рисунок 5.21 – Зависимость характерных времен  $t^*$  накопления повреждений в образцах в виде балок из партии 2 при их трехточечном изгибе в зависимости от величины прикладываемой нагрузки  $P$ .

Из рисунка 5.21 видно, что в случае образцов в виде балок из партии 2 при их трехточечном изгибе прослеживается зависимость характерных времен  $t^*$  накопления повреждений от величины прикладываемой нагрузки  $P$ , которая с определенной степенью достоверности может быть аппроксимирована степенной зависимостью  $t^* = 3 \cdot 10^7 \cdot P^{-2.46}$ .



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что механизм превращения  $\text{Ca(OH)}_2$  в  $\text{CaCO}_3$  при карбонизации гидроксида кальция в среде высоких концентраций  $\text{CO}_2$  проходит в три стадии: сначала в результате диссоциации  $\text{Ca(OH)}_2$  и угольной кислоты в системе зарождается  $\text{CaCO}_3$ . Затем под влиянием  $\text{CO}_2$  новообразованный карбонат кальция растворяется с образованием гидрокарбоната кальция, из которого в результате химической реакции с углекислотой и  $\text{Ca(OH)}_2$ , возникает твердый и нерастворимый  $\text{CaCO}_3$ . Превращение гидрокарбоната в карбонат кальция является типичным гомогенным гетерофазным процессом.

Теоретически изучен процесс кристаллизации карбоната кальция при карбонизации  $\text{Ca(OH)}_2$ , в соответствии с которым в реакционной системе сначала из стабильных кластеров объемом порядка 70 ионов возникает аморфный карбонат кальция. Затем образуются кристаллы  $\text{CaCO}_3$ , представленные двумя параллельно выпадающими в осадок фазами: более устойчивой – кальцитовой упорядоченности и менее устойчивой – ватеритовой упорядоченности. Термодинамические исследования показали, что процессы образования арагонита и кальцита, полиморфного перехода арагонита в кальцит являются самопроизвольно текущими экзотермическими процессами, не зависящими от условий карбонизации известкового теста.

Выполнен термодинамический расчет процесса карбонизации гидроксида кальция по каждой возможной стадии процесса, который позволил установить механизм превращения гидроксида в карбонат кальция в соответствии с наиболее вероятными его стадиями. Показано, что наиболее вероятным процессом является образование в системе гидрокарбоната кальция ( $\Delta G_{298} = -2096,9$  кДж/моль). Расчетom установлено, что затворяя известковое вяжущее раствором  $\text{Ca(HCO}_3)_2$ , можно интенсифицировать процесс карбонизации за счет возникновения в системе активных центров образования карбонатной структуры еще до момента воздействия  $\text{CO}_2$ .

Разработана математическая модель процесса карбонизации гидроксида кальция, которая учитывает основные химические и физические процессы, а также технологических факторов карбонизационного твердения известесодержащих материалов. Модель описывает процессы изменения концентраций исходных веществ и образования  $\text{CaCO}_3$  за счет диффузии, адсорбции, растворения и химических реакций. Кроме того, она учитывает тепловые эффекты, которыми сопровождается реакция карбонизация, и их влияние, как на процессы массопереноса (испарения) воды в системе, так и на изменение количества адсорбированного  $\text{CO}_2$ .

С помощью модели исследованы процессы образования  $\text{CaCO}_3$  в зависимости от изменения влагосодержания и температуры системы, составляющие карбонизационное твердение извести, влияющие на скорость реакции карбонизации и изменяющие параметры, и характер всего процесса. Отмечается качественное и количественное соответствие полученных моделей и опытных данных. Показано, что с помощью математической модели можно изучать некоторые процессы, исследование которых экспериментальными методами сопряжено с большими трудностями и требует сложного оборудования, – это момент достижения полного превращения частиц  $\text{Ca(OH)}_2$  в  $\text{CaCO}_3$  и изменение температуры в различных зонах системы при карбонизации.

Установлено, что для ускорения протекания реакции и поддержания процесса карбонизации известковых систем необходимо предусматривать их принудительное охлаждение и сохранять влажность системы для обеспечения растворения  $\text{Ca(OH)}_2$  и  $\text{CO}_2$ .

Комплексными исследованиями кинетики карбонизации известкового вяжущего в зависимости от его водосодержания, температуры карбонизации и давления  $\text{CO}_2$  определен вид кинетического уравнения, найдены кажущиеся энергии активации процесса, рассчитаны коэффициенты диффузии углекислого газа в известковых образцах полусухого прессования.

Установлено, что карбонизация гидроксида кальция описывается уравнением Аврами – Ерофеева, коэффициенты которого различны в зависимости от условий карбонизации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и отвечает случаю мгновенного вступления в реакцию всей поверхности реагента. Показано, что наиболее влияющим фактором на степень карбонизации извести является её водосодержание и давление  $\text{CO}_2$ . С увеличением  $W_0$  с 1 до 10 % мас. показатели степени карбонизации возрастают в 2 – 3 раза, а максимальные значения  $\alpha$  ( $> 80$  %) достигаются при  $W_0$  от 10 до 20 % мас. Выявлено, что в условиях разрежения скорость процесса практически не зависит от давления, изменяясь пропорционально давлению в степени от 0 до 0,2, а в условиях избыточных давлений возрастает в степени от 1,2 до 2,5 и обусловлена механизмом адсорбции  $\text{CO}_2$  на поверхности кристаллической фазы.

Доказано, что известняки различного генезиса по-разному влияют на процессы карбонизации известкового вяжущего и участвуют в формировании структуры и свойств карбонизированных материалов. Известняки с кристаллической структурой (мраморовидные), образуя активные центры кристаллизации новообразованных  $\text{CaCO}_3$ , за счет схожести своей и новообразованной карбонатных структур, ускоряют процессы и повышают степень карбонизации извести, а растворение поверхности зерен известняка под воздействием уголекислоты повышает их шероховатость и сцепление с новообразованной карбонатной матрицей.

Проведенные исследования свидетельствуют о возможности получения газобетона на основе вторичного карбонатного сырья. Установлено, что дисперсность мраморовидного известняка является определяющим фактором при формировании структуры межпоровых перегородок и порового пространства газобетонного массива. Для получения бездефектной макроструктуры газобетона на основе известково-цементного вяжущего и известнякового заполнителя оптимальными параметрами заполнителя являются: удельная поверхность – в пределах  $3500 \text{ см}^2/\text{г}$ , количество – 50 % от общей массы сухих компонентов.

Исследовано влияние условий твердения газокarbonата и процентного содержания вяжущего в составе сырьевой смеси на физико-механические свойства готового пористого материала. Двухстадийная обработка, которая включает последовательное пропаривание и карбонизацию, является оптимальной для твердения газокarbonатного массива. При таких условиях прочность пористого материала плотностью  $520 \text{ кг/м}^3$  достигает значения  $1,07 \text{ МПа}$  за 7 сут, что составляет 96,4 % от прочности в возрасте 28 сут. Марочная прочность карбонизированных газобетонных образцов составляет  $1,11 \text{ МПа}$ , что соответствует требованиям ГОСТ 25485-89 для неавтоклавного теплоизоляционного ячеистого бетона.

Выполнен анализ предельного состояния деформируемого тела с учетом внешнего и внутреннего трения.

Получена система уравнений, определяющих контактную задачу с учетом распределения напряжений на контактных поверхностях для образцов прямоугольной формы при одноосном сжатии и уравнение состояния материала на ТМЭКН.

Получено уравнение предельного состояния образца горной породы при одноосном сжатии жесткими штампами с учетом внутреннего и контактного трения

Установлены зависимости предельной нагрузки и эффективного касательного напряжения для образцов прямоугольной формы с разным соотношением ширины и высоты, формирования и развития в них трещин, под действием сжимающей нагрузки в зависимости от условий трения на контактных поверхностях.

Сделан вывод о важности учета влияния контактного (внешнего) трения на формирование в хрупком материале НДС и на развитие в нем разрушения, а также справедливость предположения о наличии на поверхности образца зон полного контакта и проскальзывания.

Разработаны методики изготовления образцов из искусственных строительных материалов в виде балок и экспериментального определения

характерных времен накопления повреждений в них при трехточечном изгибе в зависимости от величины прилагаемой нагрузки.

Выполнен анализ предельного состояния трапецевидного образца из хрупкого материала с учетом внешнего и внутреннего трения.

Получена система уравнений, определяющих контактную задачу с учетом распределения напряжений на контактных поверхностях для образцов трапецевидной формы при одноосном сжатии и уравнение состояния материала на ТМЭКН.

Проведено численное решение полученной системы уравнений, что позволяет определить форму и размер откалывающихся фрагментов трапецевидных образцов из хрупкого материала.

Установлено, что прочность трапецевидного образца, рассчитанная по площади верхнего основания, по сравнению с прочностью прямоугольного образца с тем же основанием увеличилась почти в два раза.

Изготовлены образцы в виде балок из искусственного материала на основе извести карбонизационного отвердевания партии 1, полученной на основе нефелинового шлама, и партии 2, полученной на основе известково-известнякового материала, различающихся технологическими параметрами процесса их получения.

Получены экспериментальные временные зависимости прогиба при трехточечном изгибе образцов в виде балок из материалов партии 1 и партии 2, различающимися составом и технологическими параметрами получения. Определены характерные времена накопления повреждений для образцов из материалов партии 1 и партии 2, различающимися составом, технологическими параметрами получения и величиной прилагаемой нагрузки. Установлено, что в случае образцов в виде балок из партии 2 при их трехточечном изгибе прослеживается зависимость характерных времен  $t^*$  накопления повреждений от величины прилагаемой нагрузки  $P$ , которая с определенной степенью достоверности может быть аппроксимирована степенной зависимостью  $t^* = 3 \cdot 10^7 \cdot P^{-2.46}$ .

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Грабб, М. Киотский протокол: Анализ и интерпретация / М. Грабб, К. Вролик, Д. Брэк; пер. с англ. – М.: Наука, 2001. – 303 с.
- 2 Гликман, М.Т. Принципы формирования архитектуры энергоэффективных зданий и сооружений / М.Т. Гликман, Е.В. Иванова // Вісник ОДАБА. – Одеса: Зовнішрекламсервіс. – 2010. – Вип. № 38. – С. 150 – 154.
- 3 Анализ эколого-экономических и технологических аспектов ресурсосбережения в производстве модифицированных силикатных композитов / [Е.С. Шинкевич, Н.В. Сидорова, Е.С. Луцкин и др.] // Межрегиональные проблемы экологической безопасности: Сб. тр. симп. – Сумы. – 2003. – С. 22 – 23.
- 4 Бондаренко, Д.А. Эффективность применения теплоизоляционного материала с пониженной паропроницаемостью в ограждающих конструкциях / Д.А. Бондаренко, Е.В. Кондращенко, Т.А. Костюк // Вісник ОДАБА. – Одеса: Зовнішрекламсервіс. – 2009. – Вип. № 33. – С. 163 – 166.
- 5 Бурый, Ю.М. Thermal Coat – высокотехнологичный энергосберегающий материал / Ю.М. Бурый, Е.В. Основин // Строительные материалы: Оборудование и технологии XXI века. – 2005. – № 1. – С. 16 – 20.
- 6 Гранев, В.В. Энергосберегающие здания / В.В. Гранев // Міжвідомчий наук.-техн. зб. наук. праць (Будівництво): Будівельні конструкції. Науково-технічні проблеми сучасного залізобетону. – Київ: НДІБК. – 2005. – том 2. – Вип. 62. – С. 144 – 148.
- 7 Дворкин, Л.И. Эффектные цементно-золевые бетоны / Л.И. Дворкин, О.Л. Дворкин, Ю.А. Корнейчук. – Ровно, 1998. – 195с.
- 8 Король, Е.А. Новое поколение энергосберегающих конструкций в практике современного энергоэффективного строительства / Е.А. Король // Строительные материалы: Оборудование и технологии XXI века. – 2005. –

№ 1. – С. 11 – 15.

9 Мохорт, М.А. Лужні в'язучі системи для виробництва ефективних теплоізоляційних і теплоізоляційно-конструкційних композиційних матеріалів і виробів / М.А. Мохорт, О.Н. Петропавловський, О.Г. Гелевера // Міжвідом. наук.-техн. зб. Будівельні конструкції. – Київ: НДІБК, 2002. – Вип. 56. – С. 274 – 279.

10 Петропавловский, О.М. Облицовання та теплозахист промислових і громадських будівель за допомогою геоцементних мінеральних композицій / О.М. Петропавловский, М.А. Мохорт, Г.В. Вознюк// Строительство. Материаловедение. Машиностроение. Новейшие технологии диагностики, ремонта и восстановления объектов строительства и транспорта: Сб. науч. тр. – Днепропетровск, 2003. – №25. –С. 215 – 223.

11 Рудченко, Д.Г. Снижение плотности газобетона автоклавного твердения как резерв экономии энергетических ресурсов / Д.Г. Рудченко // Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди. – Рівне:НУВГП. – 2011. – Вип.. 22. – С. 137 – 146.

12 Сахаров, Г.П. Материалы для энергосберегающих конструкций здания / Г.П. Сахаров, Р.А. Кушнырев // Бетон и железобетон: Науч. тр. 2-ой Всерос. (Международ.) конф. по бетону и железобетону. – 2005. – Том 4. – С. 257–268.

13 Сахаров, Г.П. Ограждающие конструкции зданий и проблема энергосбережения / Г.П. Сахаров, В.П. Стребильский, В.А. Воронин // Жилищное строительства. – 1999. – № 6. – С. 18 – 20.

14 Христофоров, А.И. Влияние способа заливки на плотность бетонов с силикатным заполнителем / А.И. Христофоров // Строительные материалы: Оборудование и технологии XXI века. – М., 2004 – № 4 – С. 68–75.

15 Христофоров, А.И. Высокоэффективный теплоизоляционный негорючий материал многоцелевого назначения / А.И. Христофоров // Строительные материалы: Оборудование и технологии XXI века. – М., 2004 – № 10 – С. 26 – 32.

- 16 Сычев, М.М. Систематизация вяжущих веществ // Журнал прикладной химии / М.М. Сычев. – 1970. – № 3. – С. 528 – 533.
- 17 Сычев, М.М. Систематизация вяжущих веществ // Журнал прикладной химии / М.М. Сычев – 1970. – № 4. – С. 758 – 763.
- 18 Сегалова, Е.Е. Современные физико-химические представления о процессах твердения мономинеральных вяжущих веществ / Е.Е. Сегалова, П.А. Ребиндер / Строительные материалы. – 1960. – № 1. – С. 21 – 26.
- 19 Исследование процессов структурообразования и деструкции известково-песчанного бетона на стадии гидратационного твердения извести / [Б.В. Осин, В.В. Волков, А.С. Диделкул и др.] // Известия вузов. Строительство и архитектура. – 1972. – № 1. – С. 70 – 73.
- 20 Чернышев, Е.М. Портландитовые и портландито-карбонатные бесцементные системы твердения. Часть 2 / Е.М. Чернышев, Н.Д. Потамошнева, О.Б. Кукина // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2002. – № 5. – С. 8 – 9.
- 21 Зацепин, К.С. Известковые карбонизированные строительные материалы / К.С. Зацепин // Сборник материалов Московского научно-технического совещания по жилищно-гражданскому строительству, строительным материалам и проектно-изыскательским работам. – М.: Московская правда. – 1952. – Том II. – С. 283 – 290.
- 22 Zalmanoff, N. Carbonation of Lime Putties To Produce High Grade Building / Zalmanoff N. // Rock Products. – 1956. – August. – P. 182 – 186.
- 23 Zalmanoff, N. Carbonation of Lime Putties To Produce High Grade Building / Zalmanoff N. // Rock Products. – 1956. – September. – P. 84 – 90.
- 24 Алексенко, Н.В. Вивчення об'ємних деформацій та механічно їмцності цементних розчинів з добавкою негашеного меленого вапна / Н.В. Алексенко Доповіді АН УРСР. – 1956. – № 3. – С. 272 – 275.
- 25 Безвзрывной разрушающий материал на основе пассивированного оксида кальция / [Пащенко А.А., Кузнецова Т.В., Дмитриев А.М. и др.] // Тр. МХТИ. – 1985. – Вып. 137. – С.61 – 65.



26 Бойтон, Р.С. Химия и технология извести. Сокращенный перевод с английского / Р.С. Бойтон. – М.: Изд-во по строительству и архитектуре, 1972. – 239с.

27 Будников, П.П. О кинетике гидратации извести в известково-песчаных смесях / П.П. Будников, П.М. Зильберфарб // Строительные материалы. – 1963. – № 9. – С. 7 – 9.

28 Осин, Б.В. Негашенная известь как новое вяжущее вещество / Б.В. Осин. – М.: Промстройиздат, 1954. – 384 с.

29 Пащенко, А.А. Напрягающий портландцемент / А.А. Пащенко, Е.А. Старчевская, А.Е. Алексенко. – Киев: Будівельник, 1981. – 60 с.

30 Шпынова, Л.Г. Известковый материал для разрушения горных пород / Л.Г. Шпынова, Я.Б. Якимечко // Строительные материалы и конструкции. – 1986. – № 2. – С. 10.

31 Якимечко, Я.Б. Негашенная известь как компонент напрягающих цементов / Я.Б. Якимечко // Цемент и его применение. – 1999. – № 4. – С. 31 – 33.

32 Бабушкин, В.И. Силикатные водостойкие изделия / В.И. Бабушкин, О.П. Мchedlov-Петросян. – Киев, 1962. – 100 с.

33 Бабушкин, В.И. Термодинамика силикатов / В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мchedlov-Петросян. – М.: Стройиздат, 1986. – 407 с.

34 Байков, А.А. Собрание трудов. т. V: Труды в области вяжущих веществ и огнеупорных материалов / А.А. Байков. – М.: Изд. АН СССР, 1948. – 272 с. 16

35 Бойтон, Р.С. Химия и технология извести. Сокращенный перевод с английского / Р.С. Бойтон. – М.: Изд-во по строительству и архитектуре, 1972. – 239с.

36 Боженков, П.И. Обработка строительных материалов паром высокого давления / П.И. Боженков, Г.Ф. Суворова. – Л.: Госстройиздат, 1957. – 77 с. 28

37 Боженков, П.И. Технология автоклавных материалов /

П.И. Боженков. – Л.: Стройиздат, 1978. – 368 с.

38 Будников, П.П. О кинетике гидратации извести в известково-песчаных смесях / П.П. Будников, П.М. Зильберфарб // Строительные материалы. – 1963. – № 9. – С. 7 – 9.

39 Волженский, А.В. Минеральные вяжущие вещества / А.В. Волженский, Ю.С. Буров, В.С. Колокольников. – М.: Стройиздат, 1986. – 407 с.

40 Григорьев, П.Н. Применение извести в строительстве / П.Н. Григорьев. – М.: Гос. изд. литературы по строительству и архитектуре, 1952. – 79 с.

41 Каминскас, А.Ю. Новый двухстадийный способ твердения известково-песчаных изделий / А.Ю. Каминскас, А.И. Матайтис // Строительные материалы. – 1970. – №8. – С. 32 – 35.

42 Мухина, Т.Г. Производство силикатного кирпича / Т.Г. Мухина. – М.: Высшая школа, 1967. – 179 с.

43 Рогальский, Б.И. Применение молотой негашеной извести в строительстве / Б.И. Рогальский. – М.: Госстройиздат, 1956. – 148 с.

44 Розенфельд, Л.М. Исследования пенокарбоната / Л.М. Розенфельд. – М.: Госстройиздат, 1955. – 52 с.

45 Хинт, И.А. Основы производства силикальцитных изделий / И.А. Хинт. – М.: Госстройиздат, 1962. – 599 с.

46 Чернышов, Е.М. Управление процессами структурообразования и качеством силикатных автоклавных материалов (вопросы методологии, структурное материаловедение, инженерно-технологические задачи) // Автореферат дис... д.т.н. 05.23.05. – Ленинград, 1988. – 45с.

47 Шинкевич, О.С. Розвиток наукових основ отримання вапняно-кремнеземистих будівельних композитів неавтоклавного твердіння // Автореферат дис... д.т.н. 05.23.05. – Одеса, 2008. – 32 с.

48 Ребиндер, П.А. Физико-химические основы гидратационного твердения вяжущих веществ / П.А. Ребиндер, Е.Е. Сегалова, Е.А. Амелина //

6-ой Междунар. конгресс по химии цемента. – М.: Стройиздат, 1976. – Т.2. – С.58 – 63.

49 Roze, G. Ueberdie Umstände, unter denender kohlensayre Kalksichinseinen heteromorphen Zuständenals Kalkspath, Aragonitund Kreideabscheidet / G. Roze // Poggendorff'sAnnal. Bd. – derAkad. d. Wiss, zu Berlin, 1860. – S. 156.

50 Толстопятов, М. О причинахъ гетероморфизма углекислой извести / М. Толстопятов. – М.: Типографія Шюманъ и Глушакова, въ Черныш. пер., № 26, 1867. – 86 с.

51 Менделеев, Д.И. Основы химии / Д.И. Менделеев. – СПб.: Тип.-литогр. М.П. Фроловой, 1903. – 800 с.

52 Байков, А.А. Дополнения к «Курсу общей металлургии». Гл. III. Общие физико-химические условия превращения / А.А. Байков. Собрание трудов. – М. – Л: изд. и 1-я тип. Изд-ва Акад. наук СССР в Лгр., 1950. – III т. – С. 306 – 341.

53 Байков, А.А. Труды в области общей и физической химии. Разложение природных углекислых солей при нагревании / А.А. Байков. Собрание трудов. – М. – Л: изд. и 1-я тип. Изд-ва Акад. наук СССР в Лгр., 1950. – II т. – С. 565 – 575.

54 Aono, T. Studies on the reactions between gas and solid, part II: absorption of CO<sub>2</sub> by CaO and Ca(OH)<sub>2</sub> / T. Aono // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1931. – № 6. – P. 319 – 324.

55 Будников, П.П. Воздухостойкость вяжущих материалов на основе извести и минеральных добавок / П.П. Будников, Н.В. Ивахно // Строительные материалы. – 1961. – №5. – С. 32 – 34.

56 Влияние искусственной карбонизации на свойства и структуру новообразований ячеистого бетона пониженной объемной массы / [Новикова Л.Н., Устимович А.Б., Станкевич З.В. и др.] // Строительные материалы. – 1978. – №6. – С.32 – 33.

57 Воробьев, А.А. Влияние карбонизации на физико-механические

свойства автоклавного газобетона с тонкомолотыми карбонатными добавками / А.А. Воробьев. // Строительные материалы. – 1971. – №2. – С. 32 – 33.

58 Карбонизированные минераловатные изделия на доломитовом связующем / [П.П. Будников, К.Э. Горяйнов, А.Ю. Каминская, И.М. Капачаускас] // Строительные материалы. – 1968. – № 5. – С. 20 – 22.

59 Кржеминский, С.А. О взаимодействии газосиликата с углекислым газом / [С.А. Кржеминский, Д.Г. Земцов, Л.А. Кройчук и др.] // Строительные материалы. – 1969. – №9. – С. 23 – 25.

60 Михайлов, Н.Н. Искусственная карбонизация как способ повышения активности доломитового вяжущего / Н.Н. Михайлов, А.М. Кузнецов // Строительные материалы. – 1960. – №9. – С. 28 – 30.

61 Antemir, A. Pyrotechnic waste contaminated soil remediated by accelerated carbonation / A. Antemir, P.J. Carey, C.D. Hills // Second Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://w3.uniroma1.it/>.

62 Brouwer, J.P. Mineral carbonation for CO<sub>2</sub> storage / J.P. Brouwer, P.H.M. Feron // First International Conference on Accelerated Carbonation. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.iscowa.org/>.

63 Garrabrants, A.C. Effects of atmospheric and leachant carbonation on retention of contaminants in cement-based waste forms / [A.C. Garrabrants, H.A. Van der Sloot, J.C.L. Meeussen, D.S. Kosson] // First International Conference on Accelerated Carbonation. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.iscowa.org/>.

64 Matsuda, O. Experimental study of the manufacture of building materials by carbonation of slaked lime / O. Matsuda, H. Yamada // Sekko to sekkai = Gypsum & Lime. – 1973. – № 125. – P. 8 – 17.

65 Moorehead, A. Cementation by the carbonation of hydrated lime / A. Moorehead // Cement and Concrete Research Volume 16. – 1986. – September. – P. 700 – 708.

66 Reddy, K.J. Accelerated Carbonation mineral carbonation of flue gas carbon dioxide pilot scale study / K.J. Reddy, John Sanil // Third International Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering. [Электронный ресурс].

67 The Getty Conservation Institute. The GCI Project Bibliographies series. Preservation of lime mortars and plasters. [Электронный ресурс]/ Project Bibliographies. Режим доступа: <http://www.getty.edu/>.

68 Осин, Б.В. Условия высокопрочного гидратационного твердения извести / Б.В. Осин, В.А. Ульянов, В.В. Волков // Известия вузов. Строительство и архитектура. – 1973. – № 10. – С. 72 – 77.

69 Глуховский, В.Д. Роль контактно-конденсационных процессов в синтезе прочности цементного камня / В.Д. Глуховский, Р.Ф. Рунова, С.Е. Максун // Цемент, 1989. – №10. – С. 7 – 8.

70 Бабушкин, В.И. Силикатные водостойкие изделия / В.И. Бабушкин, О.П. Мchedлов-Петросян. – Киев, 1962. – 100 с.

71 Бутт, Ю.М. Твердение вяжущих при повышенных температурах / Ю.М. Бутт, Л.Н. Рашкович. – М.: Стройиздат, 1965. – 223 с.

72 Рашкович, Л.Н. Карбонизация индивидуальных гидросиликатов кальция / Рашкович Л.Н. // Строительные материалы. – 1962. – № 6. – С. 31 – 33.

73 Бетехтин, В.И. Влияние гидростатического давления на пористость и прочностные свойства цементного камня / Бетехтин В.И., Бехтибаев А.Н., Кадомцев А.Г. и др. // Цемент. – 1991. – № 5 – 6. – С. 16 – 20.

74 Костов, И. Минералогия / Костов И. – М.: Мир, 1971. – 559 с.

75 Ларионова, С.М. Фазовый состав, микроструктура и прочность цементного камня и бетона / Ларионова С.М., Никитина Л.В., Гарашин В.Р. – М.: Стройиздат, 1977. – 262 с.

76 Хёрлбат, К. Минералогия по системе Дэна / К. Хёрлбат, К. Клейн. [Пер. с англ. под ред. акад. А.С. Поваренных]. – М.: Недра. – 1982. – 730 с.

77 Бердонос, С.С. Промышленный синтез, свойства и

практическое применение высокодисперсного карбоната кальция / Бердонос С.С., Бердоносова Д.Г., Знаменская И.В. // Химическая технология. – 2002. – № 8. – С. 3 – 11.

78 Ребиндер, П.А. Физико-химические основы гидратационного твердения вяжущих веществ / Ребиндер П.А., Сегалова Е.Е., Амелина Е.А. // 6-ой Междунар. конгресс по химии цемента. – М.: Стройиздат, 1976. – Т.2. – С.58 – 63.

79 Ратинов, В.Б. Химия в строительстве / В.Б. Ратинов, Ф.М. Иванов. – М., 1977. – 220 с.

80 Полак., А.Ф. Твердение мономинеральных вяжущих / Полак А.Ф. – М., 1966. – 160 с.

81 Волженский, А.В. Минеральные вяжущие вещества / Волженский А.В., Буров Ю.С., Колокольников В.С. – М.: Стройиздат, 1986. – 407 с.

82 Ребиндер, П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика / П.А. Ребиндер, Н.Б. Урьев; Избранные труды П.А. Ребиндера. – М.: Наука, 1979. – 384 с.

83 Экспериментальное исследование влияния механических напряжений на процессы образования кристаллизационных контактов при срастании кристаллов / [Ребиндер П.А., Щукин Е.Д., Амелина Е.А. и др.] // Доклады АН СССР, 1973. – № 213. – С. 398 – 402.

84 Бабушкин, В.И. Термодинамика силикатов / В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мchedlov-Петросян. – М.: Стройиздат, 1986. – 407 с.

85 Полак, А.Ф. О механизме гидратации вяжущих веществ / А.Ф. Полак, Е.П. Андреева // Журнал прикладной химии. – М. – 1984. – № 9. – С. 1991 – 1996.

86 Куатбаев, К.К. Силикатные бетоны из побочных продуктов промышленности / Куатбаев К.К. – М.: Стройиздат, 1981. – 247 с.

87 Хаймов-Мальков, В.А. К термодинамике кристаллизационного давления. Рост кристаллов / Хаймов-Мальков В.А. // Сб. трудов. – М., 1959. –

т. 11. – С.1125-1134.

88 Справочник по химии цемента / [Бутт Ю.М., Волконский Б.В., Егоров Г.Б. и др.]; Под ред. Волконского Б.В. и Судакаса Л.Г. – Л.: Стройиздат, 1980. – 224 с.

89 Палатник, Л.С. Эпитаксиальные пленки / Л.С. Палатник, И.И. Папилов. – М., 1971. – 123 с.

90 Бутт, Ю.М. Химическая технология вяжущих материалов / Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. – М.: Высшая школа, 1980. – 327 с.

91 Кузнецова, Т.В. Физическая химия вяжущих материалов / Кузнецова Т.В., Кудряшов И.В., Тимашев В.В. – М.: Высш. школа, 1989. – 384 с.

92 Венюа, М. Цементы и бетоны в строительстве / Венюа М. – М.: Стройиздат, 1980. – 415 с.

93 Штакельберг, Д.И. Самоорганизация в дисперсных системах / Д.И. Штакельберг, М.М. Сычев. – Рига: Зинатне, 1990. – 175с.

94 Сычев, М.М. Природа связи в цементирующих фазах и прочность цементного камня / Сычев М.М. // Современные методы исследования структуры и свойств силикатных материалов/ Тр. МХТИ им. Менделеева. – Вып. 142. – 1986. – С. 23 – 30.

95 Ахвердов, И.Н. Теоретические основы бетоноведения / Ахвердов И.Н. – Минск: Вища школа, 1991. – 188 с.

96 Бабушкин, В.И. Термодинамика силикатов / В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мchedlov-Петросян. – М.: Стройиздат, 1986. – 407 с.

97 Малинина, А.А. Проблемы использования в бетонах цемента с активными добавками / Малинина А.А. – Цемент. – 1981. – № 10– С.3 – 5.

98 Гранковский, И.Г. Структурообразование в минеральных вяжущих системах / Гранковский И.Г. – Киев: Наукова думка, 1984. – 299 с.

99 Пшеничный, Г.Н. К вопросу о «саморазрушении» бетона / Пшеничный Г.Н. // Бетон и железобетон. – М., 2006. – С. 15 – 18.

100 Теория цемента / Под ред. А.А. Пащенко – К.: Будівельник,

1991. – 168 с.

101 Цимерманис, Л.Б. Термодинамика влажностного состояния и твердения строительных материалов / Цимерманис Л.Б. – Рига: Зинатне, 1985, – 247 с.

102 К вопросу о формировании поровой структуры и использовании ее параметров для прогнозирования свойств ячеистых бетонов / [Вознесенский В.А., Баровски Н., Выровой В.Н., Шинкевич Е.С.] // Физико-хим. механика. – 1990. – № 17. – София: БАН. – С. 3 – 10.

103 Методы компьютерного материаловедения при анализе влияния состава композиции на ее реологические параметры / [Вознесенский В.А., Ляшенко Т.В., Пищева Т.Н. Иванов Я.] // Обработка дисперсных материалов и сред. – Одесса. – вып.9. – 1999. – С. 228 – 237.

104 ЭВМ и оптимизация композиционных материалов // [Вознесенский В.А., Ляшенко Т.В., Иванов Я.П., Николов И.И.]. – К.: Будівельник, 1989. – 240с.

105 Композиционные строительные материалы и конструкции пониженной материалоемкости / [Соломатов В.И., Выровой В.Н., Дорофеев В.С., Сидоренко А.В.]. – Киев: Будивельник, 1991. – 144 с.

106 Кривенко, П.В. Довговічність шлаколужного бетону / П.В. Кривенко, К.К. Пушкарьова. – К.: Будівельник, 1993. – 224 с.

107 Полиструктурная теория композиционных строительных материалов / [Соломатов В.И., Выровой В.Н., Бобрышев А.Н. и др.] – Ташкент: Фан, 1991. – 345 с.

108 Выровой, В.Н. Особенности структурообразования и формирования свойств полимерных композиционных материалов / Выровой В.Н., Довгань И.В., Семенова С.В. – Одесса, 2004. – 167 с.

109 Дорофеев, В.С. Технологическая поврежденность строительных материалов и конструкций / В.С. Дорофеев, В.Н. Выровой. – Одесса, 1998. – 168 с.

110 Цементные бетоны с минеральными наполнителями /



[Дворкин Л.И., Соломатов В.И., Выровой В.Н., Чудновский С.М.] – К.: Будівельник, 1991. – 136 с.

111 Николис, Г. Самоорганизация в неравновесных системах / Г. Николис, И. Пригожин. – М.: Мир, 1979. – 512 с.

112 Пригожин, И. От существующего к возникающему / Пригожин И. – М.: Наука, 1985. – 189 с.

113 Пригожин, И. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных систем. / И. Пригожин, Д. Кондепуди; Пер. с англ. Ю.А. Данилова и В.В. Белого. – М.: Мир, 2002. – 461 с.

114 Гленсдорф, П. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуации / П. Гленсдорф, И. Пригожин / Пер. с англ. Изд. 2-е. – М.: Едиториал УССР, 2003. – 280 с.

115 Дубницкий, В.Ю. Прогнозирование стойкости бетона при сложных агрессивных воздействиях на основе оценки величины коррозионного состояния / В.Ю. Дубницкий, В.Л. Чернявский // Известия ВУЗов. Строительство и архитектура. – 1990. – № 1. – С. 122 – 125.

116 Чернявский, В.Л. Адаптация бетона / Чернышев Е.М., Потамошнев Н.Д., Кукина О.Б. – Днепропетровск: Нова Ідеологія, 2002. – 116 с.

117 Чернявский, В.Л. Концепция адаптивности в современном материаловедении / Чернявский В.Л. // Строительное материаловедение – теория и практика: Сб. трудов Всерос. н.-п. конференции. – М, 2006. С. 102 – 105.

118 Сычев, М.М. Возникновение структур твердения как процесс самоорганизации / Сычев М.М. // Тр. ВНИИхимпром. – 1998. – № 97. – С. 115 – 119.

119 Адылхаджаев, А.И. Интенсивная раздельная технология бетона / А.И. Адылхаджаев, В.И. Соломатов. – Ташкент: Изд. Фан АН Узбекистана, 1993. – 213 с.

120 Интенсивная технология бетонов / [Соломатов В.И., Тахиров

М.К., Тахер Шах М.Д. и др.] – Совм. издание СССР – Будапешт. – М.: Стройиздат, 1989. – 264с.

121 Кривенко, П.В. Довговічність шлаколужного бетону / П.В. Кривенко, К.К. Пушкарьова. – К.: Будівельник, 1993. – 224 с.

122 Шлакощелочные бетоны на мелкозернистых заполнителях // [Глуховский В.Д., Кривенко П.В., Пашков И.А. и др.]. – Киев: Высш. шк. 1981. – 224 с.

123 Соломатов, В.И. Термодинамические аспекты контактной конденсации нестабильных силикатных систем / Соломатов В.И., Коренькова С.Ф., Сидоренко Ю.В. // Известия вузов. Строительство. – 2001. – № 2 – 3. – С. 38 – 44.

124 Баженов, Ю.М. Перспективы применения математических методов в технологии сборного железобетона / Ю.М. Баженов, В.А. Вознесенский. – М.: Стройиздат, 1974. – 192 с.

125 Жаботинский, А.М. Концентрационные колебания / Жаботинский А.М. – М.: Наука, 1974. – 176 с.

126 Никонова, Н.С. Роль гелевидных и кристаллических фаз в синтезе прочности силикатного камня при различных условиях его твердения / Никонова Н.С., Митюшин В.В., Тихомирова И.Н. // Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева. – М., 1991. – Вып. 165. – С. 132 – 135.

127 Способы модификации микрозаполнителей / [Круглицкий Н.Н., Васнер Г.Р., Прийма Е.И., Кулин И.А.] // Строительные материалы и конструкции. – 1981. – №4. – С.27 – 33.

128 Круглицкий, Н.Н. Очерки по физико-химической механике / Круглицкий Н.Н. – Киев: Наук. думка, 1988. – 224 с.

129 Вишневский, А.А. Производство автоклавного газобетона в России в 2014 году /А.А. Вишневский, Г.И. Гринфельд, А.С. Смирнова // Строительные материалы. Оборудование. Технологии XXI века. – 2015. – №5–6. – С. 44–46.

130 Kim, H.K. Workability and mechanical, acoustic and thermal properties of lightweight aggregate concrete with a high volume of entrained air / H.K. Kim, J.H. Jeon, H.K. Lee // Construction and Building Materials. – 2012. – Volume 29. PP. 193–200.

131 Skujans, Juris Measurements of heat transfer of multi-layered wall construction with foam gypsum / Skujans Juris, Vulans Andris, Iljins Uldis, Aboltins Aivars // Appl Therm Eng. – 2007. – Volume 27. PP. 1219–1224.

132 Ильина, Л.В. Газогипсовые изделия, армированные стекловолокном / Л.В. Ильина, Л.В. Завадская // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2011. – №5. – С. 52–54.

133 Лесовик, В.С. Неавтоклавные газобетоны на композиционных вяжущих для энергоэффективного строительства / В.С. Лесовик, Л.А. Сулейманова, А.Г. Сулейманов, К.А. Кара // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.И. Шухова. – 2010. – №4. – С. 47–52.

134 Сулейманова Л.А. Оптимизация состава неавтоклавного газобетона на композиционном вяжущем / Л.А. Сулейманова, К.А. Кара // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.И. Шухова. – 2012. – №2. – С. 28–30.

135 Кара, К.А. Газобетон на композиционном вяжущем с использованием отсеков дробления известняка / К.А. Кара, А.Г. Сулейманов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.И. Шухова. – 2013. – №5. – С. 64–66.

136 Курятников, Ю.Ю. Влияние карбонатного наполнителя на физико–механические свойства газобетона неавтоклавного твердения / Ю.Ю. Курятников, С.А. Кольцова, Т.С. Земцова // Вестник Тверского государственного технологического университета. – 2011. – №5. – С. 44–49.

137 Белов В.В. Сухие строительные смеси для получения газобетона с оптимизированной структурой связующей матрицы / В.В. Белов,

Ю.Ю. Курятников, И.В. Образцов // Строительные материалы. – 2012. – №7. – С. 94–97.

138 Курятников, Ю.Ю. Оптимизация гранулометрии наполнителей для изготовления газобетона естественного твердения / Ю.Ю. Курятников // Вестник Тверского государственного технологического университета. – 2011. – №19. – С. 39–44.

139 Белов, В.В. Использование золы гидроудаления при изготовлении готовой сухой смеси для неавтоклавного газобетона / В.В. Белов, Ю.Ю. Курятников // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.И. Шухова. – 2012. – №1. – С. 34–38.

140 Урханова, Л.А. Эффективные ячеистые бетоны с использованием отходов теплоэнергетики / Л.А. Урханова, Е.Д. Балханова, В.В. Хахинов // Вестник Бурятского государственного университета. – 2012. – №3. – С. 127–131.

141 Сактаганова, Н.А. Неавтоклавный гидрофобный газобетон на основе нефтешлама / Н.А. Сактаганова // Наука и мир. – 2014. – №9 (13). – С. 38–40.

142 Абдыраймов, Ж.А. Безавтоклавный газобетон на основе мелкодисперсного глинистого песка / Ж.А. Абдыраймов, С.Ж. Мелибаев // Вестник КГУСТА. – 2013. – №3. – С. 114–119.

143 Щукина, Е.Г. Исследование возможности получения неавтоклавного газобетона с использованием химических добавок / Е.Г. Щукина, Н.В. Архинчеева // Вестник ВСГУТУ. – 2011. – №4(35). – С. 17.

144 Богданова, Н.П. Ячеистый бетон пониженной плотности для изоляции строительного и технического назначения / Н.П. Богданова, И.А. Белов, Е.Я. Подлuzский, Е.С. Клиничук, Т.Л. Вербицкая // Строительные материалы. – 2010. – №3. – С. 63–66.

145 Бедарев, А.А. Мультипараметрическая оптимизация структуры ячеистого силикатного бетона / А.А. Бедарев, Е.И. Шмитько, А.А. Резанов // Инженерно–строительный журнал. – 2013. – №3(38). – С. 15–23.

146 Калугин, И.Г. Пенобетоны дисперсно–армированные базальтовым волокном // Автореф. дис. канд. техн. наук. – Красноярск. – 2011. –22 с.

147 Береговой, В.А. Эффективные пенокерамобетоны общестроительного и специального назначения // Автореф. дис. докт. техн. наук. – Белгородский государственный технологический университет им. В.И. Шухова. – 2012. – 39 с.

148 Леонович, С.Н. Состав сухой смеси для неавтоклавного пенобетона естественного твердения /С.Н. Леонович, Д.В. Свиридов, Г.Л. Щукин, П.И. Радюкевич, А.Л. Беланович, В.П. Савенко, С.А. Карпушенков // Строительные материалы. – 2015. –№ 5. – С. 70–73.

149 Моргун, Н.В. Влияние дисперсного армирования на прочностные и демпфирующие свойства пенобетонов / В.Н. Моргун // Вестник ВолгГАСУ. Сер.: Стр.-во. и архит. – 2009. –№ 16. – С. 113-116.

150 Моргун, Н.В. Конструкционные возможности фибропенобетона неавтоклавного твердения /В.Н. Моргун, А.Ю. Богатина, Л.В. Моргун, П.В. Смирнова // Строительные материалы. – 2012. – № 4. – С 14-16.

151 Баклашов, И.В. Геомеханика: Учебник для вузов. Том 2. Геомеханические процессы / И.В. Баклашов и др. – М.: МГГУ, 2004. – 49 с.

152 Булычев, Н.С. Механика подземных сооружений в примерах и задачах / Н.С. Булычев. – М.: Недра. 1989. – 270 с.

153 Локшина Л.Я. Расчет предела прочности хрупких материалов с учетом внутреннего трения / Л.Я. Локшина, Ю.А. Костандов, Д.Л. Васильев // Геотехническая механика. Межвед. сб. науч. тр. – Днепропетровск: ИГТМ НАНУ, 2009. – Вып. 82. – С. 199 – 206.

154 Костандов Ю.А. Влияние контактного трения на предельное напряжение в образце горной породы и вид траектории разрушения при сжатии / Ю.А. Костандов, Л.Я. Локшина // Физико-технические проблемы горного производства. Сб. науч. тр. – Донецк: Институт физики горных процессов НАН Украины, 2010. – Вып.13. – С.42 – 47.

155 Костандов Ю.А. Влияние внешнего и внутреннего трения на параметры предельного состояния образца горной породы при сжатии / Ю.А. Костандов, Л.Я. Локшина // Физико-технические проблемы горного производства. Сб. науч. тр. – Донецк: Институт физики горных процессов НАН Украины, 2011. – Вып.14. – С. 33 – 41.

156 Астафуров С.В., Шилько Е.В., Псахье С.Г. Влияние параметра прочности функции отклика подвижного клеточного автомата на прочностные характеристики и особенности разрушения хрупких материалов / С.В. Астафуров, Е.В. Шилько, С.Г. Псахье // Физическая мезомеханика. – 2002. – Т. 5. – №4. – С. 23 – 27.

157 Kostandov Yu.A., Makarov P.V., Eremin M.O. et al. Fracture of compressed brittle bodies with a crack / Yu.A. Kostandov, P.V. Makarov, M.O. Eremin et al. // Int. applied mech. – 2013. – vol. 49. – No. 1. – P. 95 – 101.

158 Макаров П.В., Еремин М.О. Модель разрушения хрупких и квазихрупких материалов и геосред // Физическая мезомеханика. – 2013. – Т. 16. – № 1. – С. 5 – 26.

159 Криничанский, Г.Т. Элементы теории деформирования и разрушения горных пород / Г.Т. Криничанский. – К.: Наук. думка, 1989. – 184 с.

160 Регель, В.Г. Кинетическая природа прочности твердых тел / В.Г. Регель, А.И. Слуцкер, Э.И. Томашевский. – М.: Наука, 1974. – 550 с.

161 Бартенев, Г.М. Прочность и механизм разрушения полимеров / Г.М. Бартенев. – М.: Химия, 1984. – 280 с.

162 Качанов, Л.М. Основы механики разрушения / Л.М. Качанов. – М.: Наука, 1974. – 312 с.

163 Слепьян, Л.И. Механика трещин / Л.И. Слепьян. – Л.: Судостроение, 1990. – 296 с.

164 Долгарев, Д.В. Вторичные сырьевые ресурсы в производстве строительных материалов. Физико-химический анализ: справ. пособие / Д.В. Долгарев. – М.: Стройиздат, 1990. – 456 с.

165 Любомирский Н.В. Химические принципы структурообразования известковых систем карбонизационного твердения / Любомирский Н.В., Федоркин С.И., Акимов А.М. // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. – Одеса: Зовнішрекламсервіс. – 2009. – вип. № 33. – С. 257 – 262.

166 Любомирский Н.В. Особенности карбонизации известковых вяжущих материалов / Любомирский Н.В. // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури. – Макіївка: ДонНАБА. – 2010. – Вип..2010-5(85). – С. 121 – 126.

167 Дворкин Л.И. Эффект активных наполнителей в пластифицированных цементных бетонах / Дворкин Л.И. // Известия ВУЗов. Строительство и архитектура. – 1988. – № 9. – С. 53 – 57.

168 Шинкевич Е.С. Моделирование и оптимизация модифицированных силикатных композитов / Шинкевич Е.С. // Доклад к МОК'42. – Одесса, 2003. – С. 24.

169 Ефименко Ю.В. Особенности влияния микрокремнезема на структуру мелкозернистого керамзитобетона литевой конструкции / Ефименко Ю.В., Кузнецова Л.А., Антропова В.А. // Тр. междунар. НПК «Наука и технология силикатных материалов – настоящее и будущее». – Москва: НПК НТСМ. – 2003. – т. 5. – С. 98 – 106.

170 Карапетьянц, М.Х. Химическая термодинамика / М.Х. Карапетьянц. – М.: Химия, 1979. – 583 с.

171 Мелихов, И.В. Чувствительность кристаллизации к малым воздействиям / И.В. Мелихов, В.М. Подкопов, Б.А. Ильин // Теоретические основы химической технологии. – М.: Наука. – т. 33, № 3. – 1999. – С. 270 – 275.

172 Gebauer, D. Stable Prenucleation Calcium Carbonate Clusters / D. Gebauer, A. Völkel, H. Cölfen.– Science 322. – 2008. – 1819(2008). – 19 December. – Режим доступа: [www.sciencemag.org/cgi/content/full/322/5909/1819/DC1](http://www.sciencemag.org/cgi/content/full/322/5909/1819/DC1).

173 Эмануэль, Н.М. Курс химической кинетики / Н.М. Эмануэль, Д.Г. Кнорре. – М.: Высшая школа, 1984. – 463 с.

174 Иванов, А.М. Массопередача  $\text{CO}_2$  из жидкой фазы в газовую как лимитирующая стадия превращения бикарбонатов щелочных и щелочноземельных металлов в карбонаты / А.М. Иванов, И.Я. Михайловский, К.А. Червинский. – Ж. общей химии. – 1979. – т. 49, № 3. – С. 481 – 485.

175 Карбонаты: Минералогия и химия / Пер. с англ. под ред. Дж. Ридера. – М.: Мир, 1987. – 496 с.

176 О роли массопередачи  $\text{CO}_2$  из жидкой фазы в газовую в кинетике превращения бикарбонатов / [А.М. Иванов, К.А. Червинский, И.Я. Михайловский, Б.В. Галабицкий] // Тезисы докл. Зональной научн. конфер. по химии и хим. технологии. – Тобольск. – 1977. – С. 46-47.

177 Кинетика превращения бикарбоната натрия, калия и кальция в разбавленных водных растворах / [А.М. Иванов, В.Я. Михайловский, Б.В. Галабицкий, К.А. Червинский] // Ж. общей химии. – 1979. – т. 49, № 3. – С. 481 – 485.

178 Кальций в биологически очищенной сточной воде / [И.А. Малаков, А.К. Хачатуров, Т.М. Варшай и др.] // Ж. химия и технология воды. – 1988. – т. 10, № 6. – С. 557 – 558.

179 Кубасов, В.Л. Основы электрохимии / В.Л. Кубасов, С.А. Зарецкий. – М.: Химия, 1985. – 168 с.

180 Иванов, А.М. Особенности кристаллизации карбоната кальция в условиях процесса превращения гидрокарбоната кальция в карбонат / А.М. Иванов, В.П. Кондратюк // Сб. «Материалы Всесоюзного семинара по теории и практике кристаллизации». – Брянск. – 1989. – С.3 – 7.

181 Иванов, А.М. Специфические особенности кристаллизации карбоната кальция в условиях превращения гидрокарбоната в карбонат / А.М. Иванов, В.П. Кондратюк // Тезисы докл. IV Всесоюзной конференции по массовой кристаллизации и кристаллизационным методам разделения



смесей. – Иваново. – 1990. – С 46.

182 Иванов, А.М. Спонтанное зарождение центров кристаллизации в процессе превращения гидрокарбоната кальция в карбонат / А.М. Иванов, В.П. Кондратюк // Химия и технология воды. – 1992. –т. 14. –№ 6. – С. 447 – 451.

183 Богорош, А.Т. Возможности управления свойствами кристаллических отложений и их прогнозирования / А.Т. Богорош.– К.: Вища шк. Головное изд-во, 1987. – 248 с.

184 Горбачев, В.А. Зародышеобразование в процессах восстановления окислов / В.А. Горбачев, С. В. Шарин. – М.: Наука, 1985. – 134 с.

185 Кутепов, А.М. Рост отложений на стенках химического реактора и сопряженный теплоперенос в аппарате / А.М. Кутепов, И.В. Мелихов, Горбачевский А.Я. // Теоретические основы химической технологии. – М.: Наука. – 2000. – т. 34, № 6. – С. 591 – 601.

186 Расчет процесса накипеобразования с использованием математических моделей / [А.М. Кутепов, М.А. Булатов, Д.А. Казенин, Д.В. Короткое ] // Химическая пром-ть. – 1992. – № 8. – С. 452.

187 Александров, К.С. Структурные фазовые переходы в кристаллах / К.С. Александров, Б.В. Безносовых. – Новосибирск: Наука, 1993. – 284 с.

188 Крестов, Г.А. От кристалла к раствору / Г.А. Крестов, В.А. Кобенин. – Л.: Химия, 1977. – 302 с.

189 Nyvlt, I. Industrial Crystallisation from Solutions. London. Butterworths / I. Nyvlt. – 1971. – 189 p. // РЖхимия. 1980. 14Б203.

190 Хамский, Е.В. Кристаллизация в промышленности / Е.В. Хамский. – М.: Химия, 1979. – 344 с.

191 Хамский, Е.В. Пересыщенные растворы / Е.В. Хамский.– Л.: Наука. 1975. – 160 с.

192 Мелихов, И.В. Чувствительность кристаллизации к затравочным кристаллам / И.В. Мелихов, В.М. Подкопов // Теоретические основы химической технологии. – М.: Наука. – т.29, № 5. – 1995. – С. 522 – 528.

193 Кузнецова, Т.В. Физическая химия вяжущих материалов / Кузнецова Т.В., Кудряшов И.В., Тимашев В.В. – М.: Высш. школа, 1989. – 384 с.

194 Булатов, М.А. Роль теплоотдающей поверхности на ранней стадии образования солеотложений из растворов электролитов / М.А. Булатов, А.М. Кутепов, Д.А. Казенин // Теоретические основы химической технологии. – М.: Наука. – т. 30, № 3. – 1996. – С. 246 – 258.

195 Бетехтин, В.И. Влияние гидростатического давления на пористость и прочностные свойства цементного камня / В.И. Бетехтин, А.Н. Бехтибаев, А.Г. Кадомцев и др. // Цемент. – 1991. – № 5 – 6. – С. 16 – 20.

196 Винчел, А.Н. Оптическая минералогия / А.Н. Винчел Пер. с англ. под ред. акад. Д.С. Белянкина – М.: Изд-во Иностранной литературы, 1946. – 658 с.

197 Никольский, Б.П. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство / Б.П. Никольский. – Л.: Химия, Л.О., 1987. – 880 с.

198 Бутт, Ю.М. Твердение вяжущих при повышенных температурах / Ю.М. Бутт, Л.Н. Рашкович. – М.: Стройиздат, 1965. – 223 с.

199 Рашкович, Л.Н. Карбонизация индивидуальных гидросиликатов кальция / Л.Н. Рашкович // Строительные материалы. – 1962. – № 6. – С. 31 – 33.

200 Addadi, L., S. Raz, S. Weiner. Adv. Mater. – 2003. – № 15. – P. 959.

201 Faatz, M., F Gröhn, G Wegner. Adv. Mater. – 2004. – № 16. – P. 996.

202 Gower L.B., D.J. Odom. J. Cryst. Growth. – 2000. – № 210. – P. 719.

203 Rieger, J. et al. Faraday Discuss. – 2007. – № 136. – P. 265.

204 Xu, A.W., Y.R. Ma, H. Cölfen. J. Mater. Chem. – 2007. – № 175. – P. 415.

205 Hasse, B., H. Ehrenberg, J.C. Marxen, W. Becker, M. Epple. Chem. Eur. J. – 2000. – № 6. – P. 3679.

206 Lam, R.S.K., J.M. Chamock, A. Lennie, F.C. Meldrum. Cryst. Eng.

Comm. – 2007. – № 9. – P. 1226.

207 Politi, Y. et. al. Adv. Funct. Mater. – 2006. – № 16. – P. 1289.

208 Фольмер, М. Кинетика образования новой фазы / М. Фольмер ; [пер. с нем.]. – М.: Наука, 1986. – 208 с.

209 Крестов, Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах / Г.А. Крестов. – Л.: Химия, Л.О., 1984. – 272 с.

210 Киреев, В.А. Краткий курс физической химии / Киреев В.А. – М.: Химия, 1975. – 640 с.

211 Никольский, Б.П. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство / Никольский Б.П. – Л.: Химия, Л.О., 1987. – 880 с.

212 Карапетьянц, М.Х. Химическая термодинамика / Карапетьянц М.Х. – М.: Химия, 1979. – 583 с.

213 Stromberg, A.G. Fizicheskaya himiya / A.G. Stromberg. – М.: Visshaya shkola, 2001. – 527 s.

214 Sivuhin, D.V. Obshchiy kurs fiziki. Termodinamika i molekulyarnaya fizika / D.V. Sivuhin. – М.: Fizmatlit, 2005. – 544 s.

215 *Dynamics of Fluids in Porous Medi* / J. Bear. – Elsevier Scientific Publishing, 1972.

216 Leontyev, N.E. Osnovi teorii filtratsii / N.E. Leontyev. – М: MGU, 2009. – 88 s.

217 Langmuir, I. Chemical reactions at low temperatures / I. Langmuir // J. Amer. Chem. Soc. – 1915. – vol. 37.

218 Langmuir, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum / I. Langmuir // J. Amer. Chem. Soc. – 1918. – vol. 40.

219 Безвзрывной разрушающий материал на основе пассивированного оксида кальция / [Пашенко А.А., Кузнецова Т.В., Дмитриев А.М. и др.] // Тр. МХТИ. – 1985. – Вып. 137. – С.61 – 65.

220 Беляков А.В. Физико-химические основы процессов механического измельчения неорганических неметаллических материалов / А.В. Беляков, В.Н. Сигаев. – М.: РХТУ, 2001. – 59 с.

221 Бердоносков С.С. Промышленный синтез, свойства и практическое применение высокодисперсного карбоната кальция / Бердоносков С.С., Бердоносков Д.Г., Знаменская И.В. // Химическая технология. – 2002. – № 8. – С. 3 – 11.

222 Термический анализ минералов и горных пород / [Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розина Е.Л.]. – Л.: Недра, 1974. – 399 с.

223 Финкель В.М. Портрет трещины / Финкель В.М. – М.: Металлургия, 1989. – 42 с.

224 Карбонаты: Минералогия и химия / Пер. с англ. под ред. Дж. Ридера. – М.: Мир, 1987. – 496 с.

225 Иванов А.М. Кинетические аспекты и химические процессы химической технологии / Иванов А.М. – Тула: КПИ, 1988. – 100 с.

226 Любомирский Н.В. Термодинамическое обоснование искусственной карбонизации извести / Любомирский Н.В. // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. – Одеса: Зовнішрекламсервіс. – 2010. – вип. № 38. – С. 426 – 430.

227 Сивухин, Д.В. Общий курс физики. Термодинамика и молекулярная физика / Д.В. Сивухин. – М.: Физматлит., 2005. – 544 с.

228 Сахаров, Г.П. О рациональной дисперсности песка для ячеистого бетона / Г.П. Сахаров //Строительные материалы. Избранные статьи. –1978. – С. 28 – 30.

229 Книгина, Г.И. Метод определения стабильности фазового состава газобетона / Г.И. Книгина //Строительные материалы. Избранные статьи. – 1978. – С. 36 – 37.

230 Долотова Р.Г. Влияние дисперсности заполнителя на формирование структуры газобетона / Р.Г. Долотова, В.Н. Смирнская, В.И. Верещагин // Техника и технология силикатов. – 2006. – Том 15. – №4. – С. 15 – 19.

231 Булатов, А.И. Тампонажные материалы / А.И. Булатов, В.С. Данюшевский / учеб. пособие для вузов. – М.: Недра. – 1987. – 280 с.

232 Юдович, Б.Э. Основные закономерности гидратации и твердения портландцемента / Б.Э. Юдович / Сб. материалов академических чтений “Развитие теории и технологий в области силикатных и гипсовых материалов”, ч. 1. – М.: Мос. гос. строит. ун-т, 2000, С. 20 – 33.

233 Семченко, С.В. Карбонизация продуктов гидратации различных типов цементов/ С.В. Семченко, С.И. Иващенко, А.А. Суворов / Материалы международной конференции "Долговечность и защита конструкций от коррозии". М.: НИИЖБ, 25–27 мая 1999.

234 Локшина, Л.Я. Параметры предельного состояния образца горной породы при одноосном сжатии жесткими штампами / Л.Я. Локшина, Ю.А. Костандов // Физико-технические проблемы горного производства. – 2012. – №15. м С.36 – 45.

235 Слепян, Л.И. Механика трещин / Л.И. Слепян. – Л.: Судостроение, 1990. – 296 с.

236 Васильев, Л.М. Метод расчёта предела прочности горных пород на одноосное сжатие при линейной связи между контактными напряжениями / Л.М. Васильев, Д.Л. Васильев // Геотехническая механика: Межведомств. сб. науч. трудов. – Днепропетровск: ИГТМ НАНУ, 2003. – Вып. 42. – С. 73–80.

237 Штаерман, И.Я. Контактные задачи теории упругости. / И.Я. Штаерман. – М.: Гостехиздат. 1949. – 272 с.

238 Костандов, Ю.А. Влияние ориентации начальной трещины и контактного трения на разрушение хрупких тел / Ю.А. Костандов, В.С. Медведев // Геотехническая механика: Межведомств. сб. науч. трудов. - Днепропетровск: ИГТМ НАНУ. – 2012. – Вып. 97. – С. 231 – 240.

239 Сторожев, М.В. Теория обработки металлов давлением. / М.В. Сторожев, Е.А. Попов. – М.: Машиностроение, 1977. – 423 с.

240 Костандов, Ю.А. Влияние условий на контактных поверхностях на параметры предельного состояния сжимаемых образцов / Ю.А. Костандов // Материалы XXIII Международной научной школы им. акад. С.А. Христиановича. – Симферополь: ТНУ. – 2013. – С. 149 – 157.

241 Галин, Л.А. Контактные задачи теории упругости. / Л.А. Галин. – М.: Гостехиздат, 1953. – 264 с.

242 Тимошенко, С.П. Курс теории упругости. / С.П. Тимошенко. – Киев: Наукова думка, 1972. – 508 с.

243 Алексеев, А.Е. Нелинейные законы сухого трения в контактных задачах линейной теории упругости / А.Е. Алексеев // ПМТФ. – 2002. – Т.43. – №4. – С. 161 – 169.

244 Локшина Л.Я. Контактная задача для образцов трапецевидной формы при одноосном сжатии / Л.Я. Локшина, Ю.А. Костандов, С.И. Федоркин // Проблемы и перспективы комплексного освоения и сохранения земных недр: Материалы 2-ой Международной научной школы академика К.Н. Трубецкого, Москва, 20-24 июня 2016 г. – М.: ИПКОН РАН, 2016. – С. 87 – 90.

245 Локшина Л.Я. Разрушение образца трапецевидной формы из хрупкого материала при одноосном сжатии / Л.Я. Локшина, Ю.А. Костандов, С.И. Федоркин // Деформирование и разрушение материалов с дефектами и динамические явления в горных породах и выработках: Материалы XXVI Междунар. науч. школы им. акад. С.А. Христиановича, Крым, Алушта, 19–25 сентября 2016 г. – Симферополь: КФУ, 2016. – С.128 – 133.

246 Локшина Л.Я. Влияние внешнего и внутреннего трения на параметры предельного состояния образца трапецевидной формы из хрупкого материала при сжатии / Л.Я. Локшина, Ю.А. Костандов // Научный альманах – 2016. – №10-3 – С.198 – 204.

247 Локшина Л.Я. Определение параметров предельного состояния образца трапецевидной формы при одноосном сжатии / Л.Я. Локшина, Ю.А. Костандов // Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых: Материалы 13 Междунар. науч. школы молодых ученых и специалистов, Москва, 21-25 ноября 2016 г. – М: ИПКОН РАН, 2016. – С. 102 – 105.

248 Локшина Л.Я. Предельное состояние образца трапецевидной формы при одноосном сжатии с учетом внешнего и внутреннего трения /

Л.Я. Локшина, Ю.А. Костандов // Современные проблемы механики сплошной среды: Труды XVIII Междунар. науч. конференции, Ростов-на-Дону, 7-10 ноября 2016 г. – Ростов-на-Дону: Издательство ЮФУ. – Том 2. – С. 62 – 66.