

УДК 691.421.2

Наумов А.А. – соискатель

E-mail: alexej_naumov@list.ru

Юндин А.Н. – кандидат технических наук, профессор

E-mail: rgsu.5170@mail.ru

Ростовский государственный строительный университет

Адрес организации: 344022, Россия, г. Ростов-на-Дону, ул. Социалистическая, д. 162

Дилатометрические характеристики при замораживании водонасыщенного модифицированного керамического черепка

Аннотация

Изложены результаты исследований, подтверждающие положительное влияние модифицирующей добавки на морозостойкость обожженных керамических образцов. В качестве такой добавки использовали кальцийсодержащий отход производства минеральных удобрений. Низкотемпературные дилатометрические исследования, проведенные на образцах различной степени водонасыщения и температуры обжига, показали, что модифицирующая добавка способствует уменьшению или полному устранению остаточного удлинения после оттаивания. Это может косвенно свидетельствовать об уменьшении напряжений растяжения в массиве изделия при образовании льда, в результате чего морозостойкость модифицированного черепка увеличивается в 11-12 раз.

Ключевые слова: дилатометрический эффект, остаточное удлинение, керамический черепок, минеральная добавка, морозостойкость.

Общеизвестно, что керамический кирпич полусухого прессования, изготовленный по традиционной технологии, в основном имеет низкую морозостойкость (менее 25 циклов), что не соответствует действующему ГОСТ 530-2007.

Как установлено при проведении лабораторных работ и промышленных испытаний, увеличить морозостойкость кирпича возможно при добавлении кальцийсодержащей добавки – отходов при производстве минеральных удобрений, представляющих собой тонкодисперсный порошок с частицами сферической формы, не диспергирующими в воде. Данная добавка способствует увеличению морозостойкости обожженных образцов до 50-100 и более циклов при увеличении прочности до 30 % [1].

Как показали исследования, введение добавки позволяет увеличить резервную пористость в обожженном керамическом материале (черепке) за счет диссоциации в процессе обжига основного компонента минеральной добавки, способствует увеличению содержания кристаллических фаз, оказывающих положительное влияние на прочность изделий, что позволяет отнести данную добавку к разряду модифицирующих [2].

Для более детального изучения влияния добавки на морозостойкость образцов были проведены низкотемпературные дилатометрические исследования образцов, обожженных в интервале температур 950-1050⁰С при различной степени водонасыщения, позволяющие проследить за процессом изменения линейных размеров образцов при замораживании и оттаивании.

Испытания проводили на образцах полусухого прессования, изготовленных из легкоплавкого монтмориллонито-гидрослюдистого сырья Султан-Салынского месторождения как в чистом виде, так и с 5 % минеральной добавки.

Характеристика пористо-капиллярной структуры исследованных образцов представлена в табл. 1.

Таблица 1

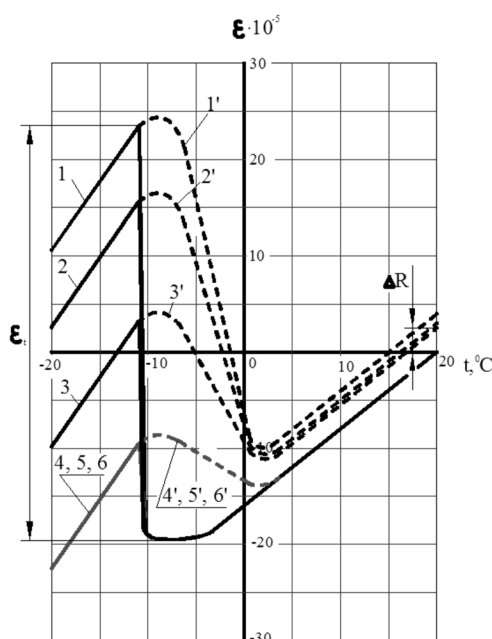
Характеристика пористости обожженных образцов

Состав шихты, % по массе	Пористость, %				
	Общая	Открытая	Капиллярная	Резервная	Закрывающаяся
Султан-Салынское сырье – 100	30,7	29,1	27,0	2,1	1,6
Султан-Салынское сырье – 95; Минеральная добавка – 5.	33,5	32,0	27,4	4,6	1,5

Резервную пористость определяли по разнице между объемами открытой и капиллярной пористости [3].

Для dilatометрических исследований из испытуемого материала выпиливали образцы размером 50x5x5 мм. Перед испытаниями проводили водонасыщение объемным способом в течение 48 часов. После водонасыщения образцы подвергали замораживанию и оттаиванию по методике, изложенной в [4]. Испытуемый образец устанавливали в dilatометр вертикально между конусами кварцевой трубки и стержня. Охлаждение образцов начинали от температуры 20⁰С и вели до температуры -20⁰С. Для обеспечения достоверности результатов исследования проводили на серии из пяти образцов. Во время проведения эксперимента фиксировались показания индикатора линейных перемещений (МИГ-1) и температура.

На рис. 1 представлены графики деформаций при замораживании предварительно насыщенных водой образцов, изготовленных как из чистого глинистого сырья, так и с введением минеральной добавки, обожженных при температуре 1000⁰С. Образцы испытывали (замораживали и оттаивали) три раза подряд. После первого и второго замораживания образцы погружали в воду на 24 часа.



1, 2, 3 – водонасыщенные образцы при охлаждении соответственно при 1-м, 2-м и 3-м замораживании;
 1', 2', 3' – то же, при оттаивании;
 4, 5, 6 – водонасыщенные модифицированные образцы при охлаждении при 1-м, 2-м и 3-м замораживании;
 4', 5', 6' – то же, при оттаивании

Рис. 1. Деформации образцов при повторных циклах замораживания и оттаивания

Как видно из рис. 1, вначале происходила усадка водонасыщенных образцов (кривая 1). В момент начала образования льда (при температуре -3...-4⁰С) в результате его расширения в образцах возникали напряжения растяжения, препятствующие усадке образцов, и при дальнейшем снижении температуры скорость деформации замедлялась. В температурном интервале -10...-12⁰С происходило резкое удлинение образцов, что определяется как dilatометрический эффект (ϵ) [5]. После перехода основной массы воды в лед, при последующем охлаждении, образцы вновь сжимались. Это связано с тем, что при охлаждении лед, как твердое тело, сжимается существенно больше керамики, поскольку ТКЛР льда равен $50 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹, что намного больше, чем ТКЛР керамики ($6 \dots 8 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹) [4]. По этой причине напряжения растяжения в материале уменьшаются, что приводит к сжатию образцов.

Кривая 1', обозначенная пунктирной линией, характеризует деформации при оттаивании образцов. Начиная с -20⁰С до -7...-8⁰С, замёрзшие водонасыщенные образцы удлинялись, причем скорость изменения их линейных размеров практически совпадает со

скоростью деформации при замораживании на данном участке. Дальнейшее оттаивание сопровождалось быстрой усадкой. Однако испытуемые образцы после оттаивания не восстановили прежних размеров, так как сохранили остаточное удлинение (ΔR).

Наибольшее полное относительное удлинение (ϵ_t), наблюдавшееся при замораживании водонасыщенных образцов, характеризуемое кривой 1, составило $36 \cdot 10^{-5}$; остаточная часть полного удлинения (ΔR на кривой 1') равна $2,5 \cdot 10^{-5}$.

Кривые 2 и 3 характеризуют деформации водонасыщенных образцов при втором и третьем замораживании соответственно. С каждым циклом полное относительное удлинение испытуемых образцов увеличивалось: на втором цикле составило $40 \cdot 10^{-5}$, на третьем – $48 \cdot 10^{-5}$. Также возрастало остаточное удлинение: после второго цикла оно составило $3,0 \cdot 10^{-5}$, после третьего – $4,0 \cdot 10^{-5}$. Накопление остаточных деформаций при циклическом замораживании является одной из главных причин появления микротрещин и в дальнейшем разрушения водонасыщенных материалов.

Кривые 4, 5 и 6 представляют температурные деформации водонасыщенных образцов с минеральной добавкой при первом, втором и третьем замораживании соответственно. Характерным для образцов является воспроизводимость дилатометрической кривой при первом и последующих циклах замораживания, а также неизменность степени удлинения образцов. Полное относительное удлинение образцов составило $15 \cdot 10^{-5}$ при отсутствии остаточной деформации. Это может свидетельствовать об отсутствии микротрещин в структуре образцов. При этом морозостойкость образцов, определенная методом объемного замораживания, повышается с 9 до 100 циклов.

Результаты дилатометрических испытаний водонасыщенных образцов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты дилатометрических испытаний обожженных водонасыщенных образцов

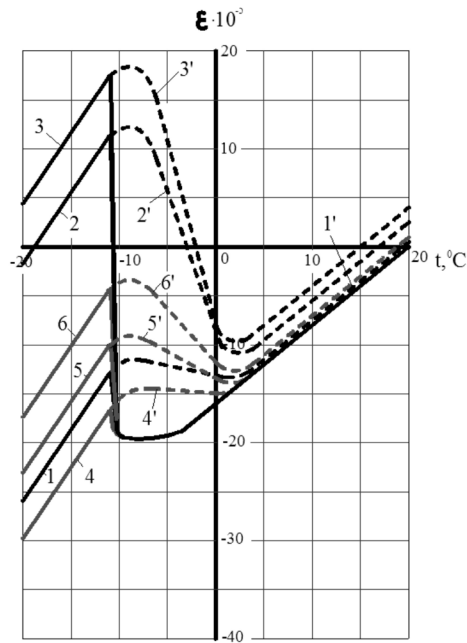
Вид образцов	Цикл замораживания	Дилатометрические характеристики		Морозостойкость, циклы
		ϵ_t	ΔR	
Образцы без добавки	первый	$36 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	9
	второй	$40 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	
	третий	$48 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	
Образцы с минеральной добавкой	первый	$15 \cdot 10^{-5}$	0	100
	второй	$15 \cdot 10^{-5}$	0	
	третий	$15 \cdot 10^{-5}$	0	

Далее нами была изучена взаимосвязь дилатометрических характеристик и степени водонасыщения керамического черепка при замораживании. Исследования проводили на образцах, обожженных при температуре 1000°C . Насыщали образцы тремя способами: в первом варианте образцы насыщали объемным методом в течение 1 часа, во втором – в течение 48 часов, в третьем – кипячением в течение 4 часов.

На рис. 2 и в табл. 3 представлены результаты исследований.

Характер развития деформаций при различной степени водонасыщения образцов аналогичен рассмотренным ранее, но различная степень водонасыщения оказывает существенное влияние на остаточное удлинение образцов, при увеличении степени водонасыщения возрастает как относительное, так и остаточное удлинение.

Для модифицированных образцов сохраняется та же зависимость, однако полное относительное удлинение образцов уменьшается в 1,5-2,4 раза, а остаточное удлинение отмечается только у образцов при водонасыщении способом кипячения (горячее водонасыщение), при этом оно в 4 раза меньше, чем у немодифицированных образцов.



1, 2, 3 – образцы, насыщенные водой 1-м, 2-м и 3-м способами соответственно, при охлаждении; 1', 2', 3' – то же, при оттаивании;
4, 5, 6 – модифицированные образцы, насыщенные водой 1-м, 2-м и 3-м способами, при охлаждении; 4', 5', 6' – то же, при оттаивании

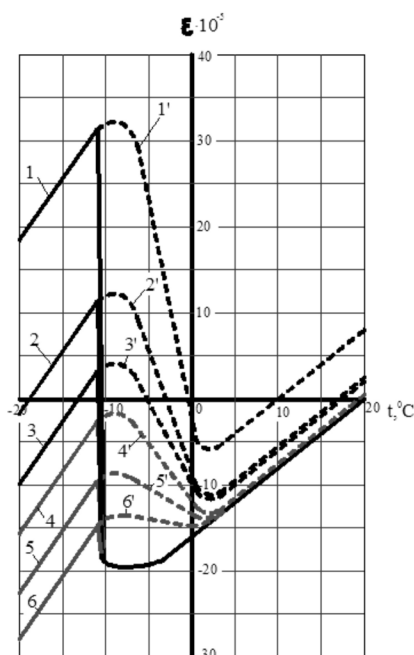
Рис. 2. Деформации образцов с различной степенью водонасыщения

Таблица 3

Результаты определения влияния степени водонасыщения на dilatометрические характеристики образцов

Вид образцов	Способ насыщения	Dilatометрические характеристики		Водонасыщение, %
		ϵ_t	ΔR	
Образцы без добавки	объемное насыщение 1 час	$12 \cdot 10^{-5}$	$0,5 \cdot 10^{-5}$	11,5
	объемное насыщение 48 часов	$36 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	14,4
	кипячение	$42 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	15,5
Образцы с минеральной добавкой	объемное насыщение 1 час	$8 \cdot 10^{-5}$	0	11,9
	объемное насыщение 48 часов	$15 \cdot 10^{-5}$	0	14,6
	кипячение	$20 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	17,0

На рис. 3 представлены dilatометрические кривые деформаций при замораживании и оттаивании водонасыщенных образцов, обожженных при температурах 950, 1000 и 1050⁰С.



- 1, 2, 3 – водонасыщенные образцы, обожженные при температуре 950, 1000 и 1050 °С соответственно, при охлаждении;
 1', 2', 3' – то же, при оттаивании;
 4, 5, 6 – водонасыщенные модифицированные образцы, обожженные при температуре 950, 1000 и 1050 °С, при охлаждении;
 4', 5', 6' – то же, при оттаивании

Рис. 3. Деформации образцов, обожженных при различной температуре

При повышении температуры обжига с 950 до 1050°С относительное удлинение у образцов немодифицированного черепка снижается с $56 \cdot 10^{-5}$ до $28 \cdot 10^{-5}$, т.е. в 2 раза, при морозостойкости образцов 3-11 циклов. У модифицированного черепка относительное удлинение уменьшается с $22 \cdot 10^{-5}$ до $10 \cdot 10^{-5}$, т.е. в 2,2 раза при морозостойкости образцов 32-136 циклов. Повышение температуры обжига также позволяет снизить величину остаточной деформации после оттаивания образцов.

Результаты dilatометрических испытаний водонасыщенных образцов в зависимости от температуры обжига приведены в табл. 4.

Таблица 4

Результаты определения влияния температуры обжига образцов на их dilatометрические характеристики

Вид образцов	Температура обжига, °С	Dilatометрические характеристики		Морозостойкость, циклы
		ϵ_t	ΔR	
Образцы без добавки	950	$56 \cdot 10^{-5}$	$8,0 \cdot 10^{-5}$	3
	1000	$36 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	9
	1050	$24 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	11
Образцы с минеральной добавкой	950	$22 \cdot 10^{-5}$	$0,5 \cdot 10^{-5}$	32
	1000	$15 \cdot 10^{-5}$	0	100
	1050	$10 \cdot 10^{-5}$	0	136

В данной работе не ставили целью определение точной зависимости морозостойкости от относительного удлинения образцов при замораживании, но проведенные исследования позволяют подтвердить, что модифицирующая добавка значительно снижает деформацию при замораживании, а при температуре обжига более 1000⁰С устраняет остаточное удлинение образцов после оттаивания, что способствует сохранению структуры черепка, в результате чего морозостойкость образцов повышается в 11-12 раз в зависимости от температуры обжига.

Выводы: проведенными исследованиями установлено, что введение минеральной добавки в состав керамической массы в количестве 5 % существенно влияет на поведение образцов при замораживании. Обожженные водонасыщенные образцы, модифицированные добавкой, имеют значительно меньшую величину относительного удлинения при замораживании, в сравнении с образцами без добавки, и характеризуются отсутствием остаточного удлинения после оттаивания при холодном водонасыщении, что может косвенно свидетельствовать об уменьшении напряжений растяжения при льдообразовании в массиве изделия. Воспроизводимость дилатометрической кривой водонасыщенных образцов с добавкой при первом и последующем циклах замораживания указывает на их рациональное, с точки зрения морозостойкости, пористое строение, позволяющее сопротивляться многократным циклам замораживания и оттаивания.

Таким образом, низкотемпературные дилатометрические исследования позволили подтвердить положительное влияние модифицирующей добавки на морозостойкость водонасыщенных обожженных керамических образцов.

Список литературы

1. Наумов А.А., Юндин А.Н. Увеличение морозостойкости кирпича полусухого прессования минеральной модифицирующей добавкой // Известия вузов. Строительство, 2011, № 8-9. – С. 27-31.
2. Гуров Н.Г., Наумов А.А., Юндин А.Н. Повышение морозостойкости керамического камня полусухого прессования минеральной модифицирующей добавкой // Строительные материалы, 2012, № 5. – С. 78-80.
3. Гальперина М.К., Ерохина Л.В. К вопросу о структуре пористости керамических изделий. Исследования по технологии производства и расширению ассортимента керамических изделий // Тр. ин-та НИИСтройкерамика. – М., 1981. – С. 58-67.
4. Егерев В.М., Зотов С.Н. Взаимосвязь дилатометрических характеристик и степени водонасыщения керамического черепка при замораживании // Новые сырьевые материалы и отходы производства в технологии строительной керамики: Тр. ин-та НИИСтройкерамика. – М., 1986, Вып. 58. – С. 30-36.
5. Гиоргадзе Н.Н., Горчаков Г.И. Дилатометрические исследования компонентов легкого бетона // Строительные материалы, 1983, № 11. – С. 27-28.

Naumov A.A. – researcher

E-mail: alexej_naumov@list.ru

Yundin A.N. – candidate of technical sciences, professor

E-mail: rgsu.5170@mail.ru

Rostov State Building University

The organization address: 344022, Russia, Rostov-on-Don, Sozialisticheskaya st., 162

Dilatometric characteristics at freezing of water-saturated modified ceramic crock

Resume

In article the results of the low-temperature dilatometric researches confirming positive effect of the modifying additive on frost resistance of ceramic samples are presented. As such additive used the carbonate calcium waste which is forming by production of mineral fertilizers.

Dilatometric researches carried out on the samples of semidry pressing made of fusible raw materials of the Sultan-Salynsky field as in pure form, and with 5 % of a mineral additive.

Studied behavior of water saturated samples at numerous cycles of freezing and thawing, and also influence on dilatometric characteristics of extent of water saturation and roasting temperature.

It is established that with each cycle of freezing relative lengthening of not modified samples increased: on the first cycle it made $36 \cdot 10^{-5}$; on the second – $40 \cdot 10^{-5}$ and on the third – $48 \cdot 10^{-5}$.

It is also accumulated residual deformations of the samples after thawing. Samples with a modifying additive are characterized by an invariance of extent of lengthening of samples at repeated cycles of freezing. Full relative lengthening of samples is $15 \cdot 10^{-5}$ in the absence of residual deformation. This may testify to the absence of cracks in the structure of the samples with the additive.

It is defined that various extent of water saturation makes essential impact on residual lengthening of samples when freezing. At increase in extent of water saturation increases both relative, and residual lengthening.

At the modified samples full relative lengthening decreases in 1,5-2,4 times in comparison with samples without an additive, and residual lengthening is noted only at samples at water saturation by way of boiling.

At roasting temperature increase with 950 to 1050⁰C relative lengthening at samples of not modified crock decreases with $56 \cdot 10^{-5}$ to $28 \cdot 10^{-5}$. At samples with an additive relative lengthening roasting temperature increase also decreases with $22 \cdot 10^{-5}$ to $10 \cdot 10^{-5}$. Raising the temperature of roasting also allows you to reduce the amount of the residual deformation after thawing of the samples.

By the executed researches it is established that the modifying additive promotes reduction or full elimination of residual lengthening of samples after thawing. It can indirectly testify to reduction of tensile stresses in the solid of product at formation of ice therefore frost resistance of the modified crock increases at 11-12 times.

Key words: dilatometric effect, residual lengthening, ceramic crock, mineral additive, frost resistance.

References

1. Naumov A.A., Yundin A.N. Increase of frost resistance of brick semidry pressing by mineral modifying additives // News of Higher Educational Institutions. Construction, 2011, № 8-9. – P. 27-31.
2. Gurov N.G., Naumov A.A., Yundin A.N. Improvement of frost resistance of ceramic stone semidry pressing by mineral modifying additives // Building Materials, 2012, № 5. – P. 78-80.
3. Galperina M.K., Yerokhina L.V. To a question on structure of porosity of ceramic products / Researches under the production technology and expansion of assortment of ceramic products // Institute NIIstroyceramica Works. – M., 1981. – P. 58-67.
4. Egerev V.M., Zotov S.N. Interrelationship Dilatometric Characteristics and the Degree of Water-saturation of the Ceramic Crock at Freezing // New Raw Materials and Wastes of Production in the Technology of Building Ceramics: Institute NIIstroyceramica Works. – M., 1981, № 58. – P. 30-36.
5. Giorgadze N.N., Gorchakov G.I. Dilatometric Researches of Components of Lightweight Concrete // Building Materials, 1983, № 11. – P. 27-28.