

УДК 666.946

Мантуров З.А.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ БЕЗОБЖИГОВОГО КАРБОРУНД-ШАМОТ-СИЛИКАТ-НАТРИЕВОГО КОМПОЗИЦИОННОГО ВЯЖУЩЕГО

Manturov Z.A.

PHYSIC-CHEMICAL AND DILATOMETRIC STUDIES UNBURNING CARBORUNDUM-SHAMOTTE-SILICATE-SODIUM COMPOSITE ASTRINGENT

В работе приведены результаты физико-химических и дилатометрических исследований при различных температурах безобжигового силикат-натриевого композиционного вяжущего на основе тонкомолотых карборунда, низкожженного шамота и безводного силиката натрия; выявлен качественный состав новообразований в композиционном вяжущем при различных температурах, которые хорошо согласуются с закономерностями взаимодействия карборунда с щелочью до рабочих температур и окисления последнего в период первого разогрева и эксплуатации.

Ключевые слова: *безводный силикат натрия, силикат-глыба, силикат-натриевое композиционное вяжущее, шамот, карборунд*

In this work the results of physic-chemical and dilatometric studies at different temperatures non-burning silicate-sodium composite binder on the basis of milled carborundum, dehydrated chamotte and anhydrous sodium silicate.

The qualitative structure of new growths in composite knitting is revealed at various temperatures which will well be coordinated with laws of interaction of a carborundum with alkali to operating temperatures and oxidation of the last in the first warming up and operation.

Key words: *anhydrous silicate of sodium, lump of silicate, silicate-sodium composite knitting, carborundum, chamotte*

Высокая энергоёмкость клинкерных вяжущих веществ, используемых для получения жаростойких бетонов, диктует острую необходимость разработки и реализации новых эффективных вяжущих, прежде всего безобжиговых.

В этом плане эффективны жидкостекольные композиции, которые широко используются для получения жаростойких бетонов с температурой применения от 300 до 1700°C, средней плотностью от 500 до 3000 кг/м³ и стойкостью в некоторых агрессивных средах [1]. Однако жаростойкие бетоны на жидком стекле содержат большое количество жидкого стекла (300–500 кг на 1 м³ бетона), что сопряжено с достаточно высоким содержанием воды в бетонной смеси (300 и более литров) и необходимостью введения в шихту значительного количества тонкомолотых добавок-отвердителей и огнеупорных добавок (более 500 кг на 1 м³ бетона).

Использование безводного силиката натрия (силикат-глыбы) в качестве одного из компонентов композиционного вяжущего открывает широкие перспективы для создания безобжиговых жаростойких материалов и позволяет при правильном подборе других компонентов вяжущего синтезировать материалы по своему химическому и фазовому составам, а также по свойствам аналогичные применяющимся на практике обжиговым огнеупорам [2–6]. Вяжущие свойства этих композиций проявляются главным образом за счет приобретения безводным силикатом натрия адгезионных свойств, определяющих клеящую способность этого компонента (до 95°C), и когезионной прочностью клеевых

контактов (до 200°C), прочность и долговечность которых в свою очередь зависят от условий их образования.

Объектом исследований в данной работе является карборунд-шамот-силикат-натриевое композиционное вяжущее оптимального состава 30:55:15 (карборунд:шамот:силикат-глыба) прочностью на сжатие после сушки 30-32 МПа, а в нагретом состоянии при 1200°C – более 5 МПа [4].

Тонкомолотый шамот, используемый нами в качестве компонента композиционного вяжущего, имел следующий химический состав, масс. %: Al_2O_3 - 20.22; SiO_2 - 64.44; TiO_2 - 0.89; Fe_2O_3 - 3.52; CaO - 0.31; MgO - 0.24; Na_2O - 0.21; K_2O - 1.21; п.п.п. - 8.96.

Технический карбид кремния (карборунд) марки 54С плотностью 3.2 г/см³, используемый нами в качестве одного из компонентов композиционного вяжущего, имел следующий химический состав, масс. %: SiC -96.21; $Si_{св}$ -0.4; $(Al+Fe)$ - 1.05; CaO - 0.6; $C_{св}$ - 0.13; SiO_2 - 0.94 (%).

Основным цементирующим компонентом силикат-натриевого композиционного вяжущего является силикат-глыба (безводный силикат натрия), который имел следующий химический состав, масс. %: SiO_2 - 72.00; Na_2O - 26.50; Al_2O_3 - 0.20; Fe_2O_3 - 0.04; CaO - 0.10; MgO - 0.07; п.п. - 1.09. Силикатный модуль – 2,8.

Синтез высокоогнеупорных соединений в данном случае, в отличие от обжиговых огнеупоров, происходит непосредственно в самом тепловом аппарате в процессе первого разогрева и эксплуатации. Поэтому в исследуемой жаростойкой силикат-натриевой композиции происходят физико-химические процессы, связанные с дегидратацией вяжущего, образованием новых химических соединений, полиморфными превращениями, жидкостным спеканием и др.

С целью более глубокого исследования свойств карборунд-шамот-силикат-натриевого композиционного вяжущего нами были проведены рентгеноструктурный и дилатометрический анализы при различных температурах нагрева.

Рентгеноструктурные исследования проводились с использованием рентгеновского дифрактометра общего назначения ДРОН-2.0 на отфильтрованном Cu излучении рентгеновской трубки БСВ-9 с напряжением на аноде 35 кВ и током 20 мА. Образец и счетчик вращались автоматически в горизонтальной плоскости вокруг общей вертикальной оси с соотношением скоростей: $V_{сч} = 2V_{обр}$, где $V_{сч}$ - скорость вращения счетчика, град/мин; $V_{обр}$ - скорость вращения образца, град/мин.

При этом счетчик измеряет интенсивность дифракционной картины в диапазоне 2500 ИМП/сек с постоянной времени $PC = 5$ сек последовательно под разными углами отражения в интервале углов $2\theta = 20-60$ °С. Идентификация рентгенограмм исследуемых составов осуществлялась при помощи «Рентгенометрической картотеки», издаваемой Американским обществом по испытанию материалов ASTM.

Рентгенограммы исследуемой нами жаростойко вяжущей композиции оптимального состава, нагретой до 200, 800, 1250 и 1450°C соответственно приведены на рис.1-2.

При сравнении этих рентгенограмм отмечается некоторое увеличение аморфного вещества вяжущего, нагретого до 800°C (рис.1., б), по сравнению с вяжущим, нагретым до 200°C (рис.1., а). Это объясняется растворением под действием щелочи части кварца, присутствующего в шамоте. Однако интенсивность линий кварца (dA - 1,81; 3,35; 4,26) не уменьшается, что объясняется взаимодействием щелочи с тонкомолотым карборундом. Последнее хорошо согласуется с ранее проведенными исследованиями [2, 3], согласно которым защитная силикатная пленка образуется на частицах карборунда еще до температур его окисления. При этом интенсивность линий карборунда (dA -2,63; 2,59; 2,51; 2,36; 2.17) снижается.

На рентгенограмме исследуемого композиционного вяжущего, нагретого до 1250°C (рис.2., б), обнаружены линии муллита (dA – 2.20; 2.29; 2.54; 2.68; 2.89; 3.42), кристобалита (dA – 4.09; 2.12) и кварца (dA -1.81; 3.35; 4.26). При этом, по сравнению с рентгенограммой вяжущего, нагретого до 800°C, отмечается заметное снижение

интенсивности линий кварца и кристобалита. Это, по-видимому, объясняется воздействием на систему оксида натрия, поскольку тот, образуя стеклофазу с кварцем, препятствует выделению кристобалита. При увеличении температуры обжига до 1450°C (рис.2., а) на рентгенограмме обнаружен рост интенсивности линий кристобалита (dA – 4.09; 2.12) и почти исчезновение линии кварца (dA - 4.26). Это явление объясняется тем, что при этой температуре интенсивно кристаллизуется кристобалит из аморфного кремнезема, полученного при дегидратации геля кремниевой кислоты. Что касается линий кварца, то они исчезают вследствие его перехода в аморфную форму (стеклофазу) под действием оксида натрия, т.е. кварц превращается в высокомолекулярный силикат натрия. При этом огнеупорность силикат-натриевой композиции, согласно работам [2, 3] повышается.

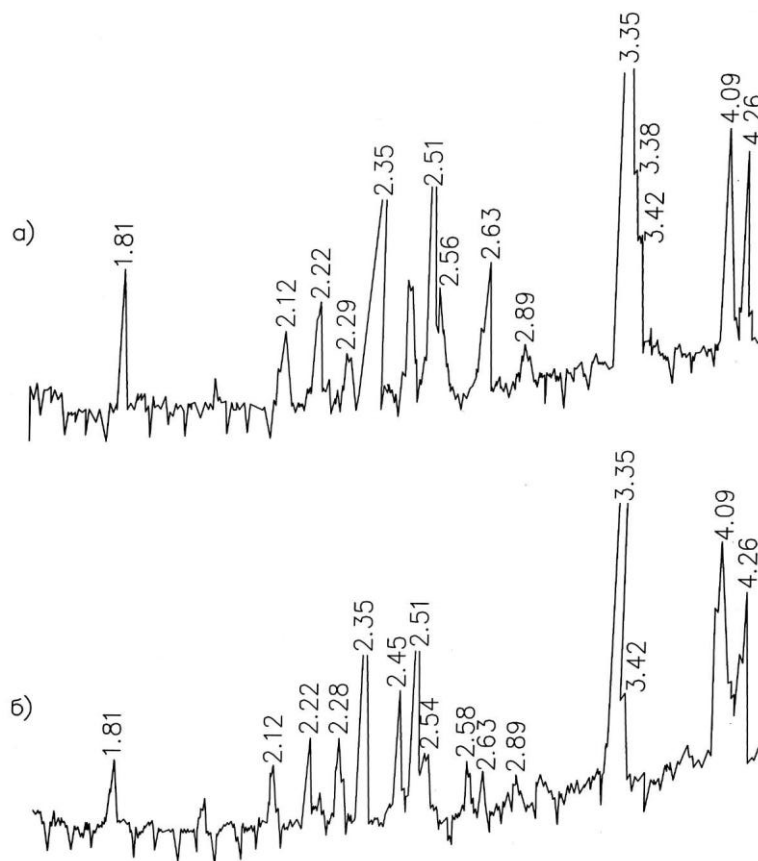


Рисунок 1 - Рентгенограммы карборунд-шамот-силикат-натриевого композиционного вяжущего после обжига при 200°C (а) и 800°C (б)

Наряду с необратимыми изменениями размеров в результате нагревания при высоких температурах жаростойких композиций большое значение имеет обратимое термическое расширение, характеризуемое температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) [2, 3]. Поэтому нами далее для исследования этих процессов проведены также dilatометрические исследования образцов безобжигового жаростойкого композиционного вяжущего.

Dilatометрические исследования проводились на кварцевом dilatометре ДКС-900, который позволяет изучать образцы, как в стационарных, так и в динамических режимах при температурах до 900°C. В данной работе эти исследования проводили в динамическом режиме на трех образцах карборунд-шамот-силикат-натриевого композиционного вяжущего в виде прямоугольного параллелепипеда с высотой 10 мм и основанием 6х6 мм при первом нагревании и на этих же образцах при повторном нагревании, результаты которых приведены в таблице. Значения относительного

удлинения для первого и повторного нагревания определены как среднее арифметическое трех измерений при исследуемых температурах.

ТКЛР исследуемого жаростойкого карборунд-шамот-силикат-натриевого композиционного вяжущего определяли при скорости нагревания свободно стоящего образца 3°С/мин.

По полученным значениям относительного удлинения исследованных образцов жаростойкого силикат-натриевого композиционного вяжущего вычислялись интегральные значения ТКЛР по формуле $\alpha = (\varepsilon_i - \varepsilon_1) / (T_i - T_1)$ и ее дифференциальные значения по формуле $\alpha_d = (\varepsilon_{i+1} - \varepsilon_i) / (T_{i+1} - T_i)$. Под интегральными значениями ТКЛР здесь подразумеваются абсолютные его значения во всем диапазоне от исходной до заданной температуры, а под дифференциальными - приращения его значений в двух последующих испытаниях. Значения относительного удлинения ε , интегральных α , и дифференциальных α_d значений ТКЛР предварительно нагретых, ненагретых и повторно нагретых образцов жаростойкого бетона приведены на рис.3.

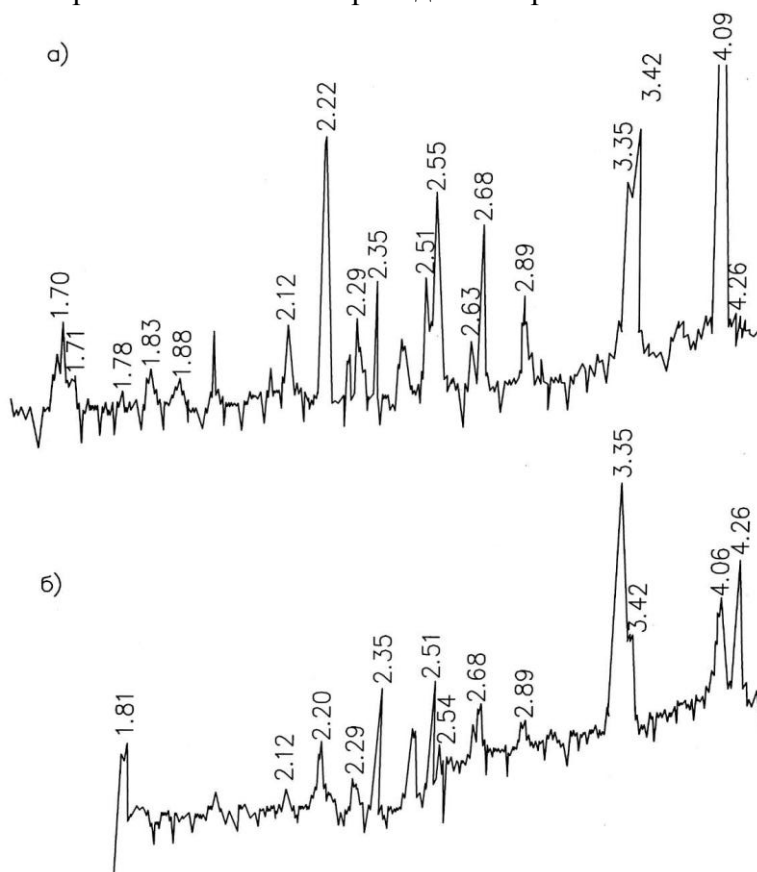


Рисунок 2 - Рентгенограммы карборунд-шамот-силикат-натриевого композиционного вяжущего после обжига при 1250°С (а) и 1450°С (б)

Относительное удлинение ε в зависимости от температуры у образцов после первого и повторного нагревания и у предварительно нагретого образца при первом нагревании изменяется линейно до 600°С и для каждого образца соответственно составляет – "+0.385%; "+0.419% и для образца после обжига при первом нагревании от 700 до 850°С дает резкую усадку, и при 850°С она равна "-0.486%, а затем до 900°С наблюдается резкое расширение и при 900°С ε составляет "-0.0798%.

Из анализа таблицы видно, что усадка, которую дает композиционное вяжущее, начиная с 400°С и до 900°С, становится больше температурного расширения. Однако первоначальные размеры в образцах при повторном нагревании и в предварительно

нагретых не восстанавливаются при 680°C, а уменьшение в объеме прекращается при 850°C.

Из графиков зависимости абсолютных значений ТКЛР от температуры (см. рис.3.) видно, что у всех испытанных образцов одинаковое расширение наблюдается до 200°C, и ТКЛР составляет в среднем $+7.4 \times 10^{-6} \text{ c}^{-1}$. При повышении температуры до 600°C заметно почти одинаковое плавное уменьшение в объеме всех образцов, т.е. нет резкого различия между влажным и предварительно нагретым образцом. ТКЛР при 600°C составляет для влажного образца $+6.64 \times 10^{-6} \text{ c}^{-1}$, для повторно нагреваемого $+7.24$ и для предварительно нагретого - $+6.65 \times 10^{-6} \text{ c}^{-1}$. От 600°C до 900 °C графики зависимости « α -Т» изменяются так же, как и графики зависимости « ϵ -Т» при этих же температурах. Такая же картина характерна и для графиков зависимости дифференциальных значений ТКЛР от температуры (см. рис. 3.). Отсутствие резкого уменьшения линейных размеров в интервале температур 20-600°C объясняется тем, что в композиционном вяжущем до 600°C сохраняется химически связанная вода, а также отсутствуют какие-либо кристаллизационные процессы. Интенсивное удаление химически связанной воды наблюдается в интервале от 600 до 700°C и тут же, начиная с температуры 700°C до 850°C возможно кристаллизуется кварц. Резкое расширение образцов в интервале от 850°C до 900°C возникает, вероятно, в результате размягчения аморфной стеклофазы. Однако решающее влияние на расширение оказывает модификационное превращение α -кварца в β -тридимит при температуре 1000°C. В присутствии щелочей отмечено прямое превращение кварца в тридимит при 872-893 °C [2, 193].

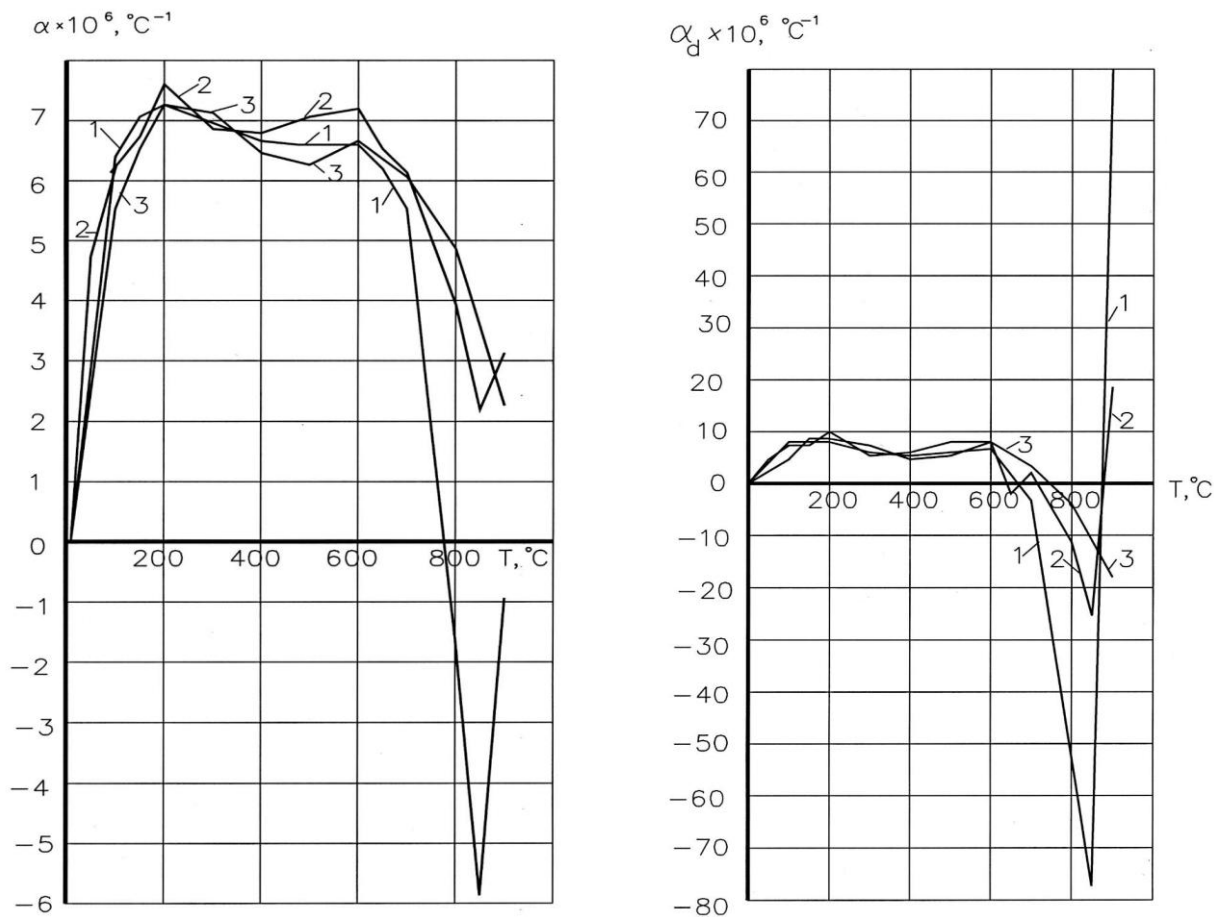


Рисунок 3 - Зависимость интегральных α и дифференциальных значений температурных коэффициентов линейного расширения карборунд-шамот-силикат-натриевого композиционного вяжущего от температуры 1 – первый нагрев; 2 – второй нагрев; 3 – после обжига 1350°C.

Таблица 1 - Значения относительного удлинения образцов из жаростойкого карборунд-шамот-силикат-натриевого композиционного вяжущего

| Температура, °С | Относительные удлинения $\varepsilon = \Delta l/l_0 \times 10^6$ | | |
|-----------------|--|------------------------------|---------------------------------|
| | Образец исходный, 1-й нагрев | Образец исходный, 2-й нагрев | Образец после обжига при 1350°С |
| 20 | 0 | 0 | 0 |
| 50 | 114 | 143 | – |
| 100 | 514 | 496 | 438 |
| 150 | 917 | 873 | 860 |
| 200 | 1316 | 1317 | 1311 |
| 300 | 1957 | 1928 | 2003 |
| 400 | 2545 | 2573 | 2467 |
| 500 | 3168 | 3405 | 3022 |
| 600 | 3851 | 4197 | 3857 |
| 650 | 3917 | 4115 | – |
| 700 | 3755 | 4186 | 4176 |
| 800 | – 985 | 3061 | 3790 |
| 850 | – 4858 | 1809 | – |
| 900 | – 798 | 2750 | 1999 |

Представляет интерес сохранение химически связанной воды в геле кремниевой кислоты до 600°С. Предположительно это явление объясняется увеличением содержания кремнезема в стеклофазе, который, обволакивая вместе со всеми частицами и гель кремниевой кислоты, закупоривает их в микрообъемах и тем самым препятствует удалению воды из геля до температур размягчения этой оболочки. Надо полагать, что эти оболочки по минералогическому составу представляют собой низкоосновные (высокомодульные) силикаты натрия.

По-видимому, под действием щелочи разрушается поверхность карборундовых частиц и образуется кремнеземистая пленка, т.е. появляется дополнительное количество геля кремниевой кислоты на карборундовых частицах, а поверх кремнеземистой пленки образуется силикатная. Силикатная пленка под действием натрия возникает и на поверхности шамота, но ее меньше.

Плавная усадка от 200 до 600°С на кривой (см. табл.1) объясняется, по-видимому, разрушением силикатной пленки на шамотных частицах и уплотнением их после потери шамотом физически связанной воды. Все это дает основание полагать, что в исследуемой жаростойкой композиции аморфная фаза стекла за счет карборунда становится более кремнеземистой, чем стеклофаза шамот-силикат-натриевой композиции без карборунда. Таким образом, карборунд, вероятно, способствует увеличению кремнеземистого модуля стеклофазы, за счет чего в свою очередь повышается температура службы исследуемой жаростойкой силикат-натриевой композиции, следовательно, и жаростойкого бетона на его основе.

Таким образом, в результате проведенных теоретических и экспериментальных исследований жаростойкого безобжигового карборунд-шамот-силикат-натриевого композиционного вяжущего выявлен качественный состав новообразований при различных температурах, которые хорошо согласуются с известными данными образования муллита, модификационных изменений кремнезема, тридимита и кристобалита, а также закономерностями взаимодействия карборунда с щелочью до рабочих температур и окисления последнего в период первого разогрева и эксплуатации, что способствует образованию прочных контактов. Кроме того, физико-химические

процессы, происходящие в исследуемом композиционном вяжущем при различных температурах нагрева, согласуются с результатами его дилатометрических исследований.

Библиографический список:

1. Новое в технологии жаростойких бетонов/ под ред. К.Д. Некрасова.– М.: НИИЖБ Госстроя СССР, 1981.– 110 с.
2. Тотурбиев Б.Д. Строительные материалы на основе силикат-натриевых композиций.– М.: Стройиздат, 1988.– 208 с.
3. Жаростойкий бетон на основе композиций из природных и техногенных стекол/ Ю.П. Горлов, А.П. Меркин, М.И. Зейфман, Б.Д. Тотурбиев.– М.: Стройиздат, 1986.– 144с.
4. Мантуров З.А. Карборунд-шамот-силикат-натриевое композиционное вяжущее как основа для получения безобжиговых жаростойких теплоизоляционных материалов // Вестник Дагестанского государственного технического университета, №23.– Махачкала, 2011. С.117–126.
5. Мантуров З.А. Безобжиговое композиционное вяжущее из местных кремнистых пород и безводного силиката натрия модифицированное щелочесодержащей добавкой // Фундаментальные исследования.– 2012.– №11.– С.153–157.
6. Мантуров З.А. Исследование клеящей способности безобжигового жаростойкого композиционного вяжущего на безводном силикате натрия // Естественные и технические науки.– 2012.– №4 (60).– С.371–373.

УДК 539.3:624.04

Муртазалиев Г.М., Акаев А. И., Пайзулаев М. М.

ОСНОВНЫЕ СООТНОШЕНИЯ НАЧАЛЬНОГО ЭТАПА ПОСЛЕКРИТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ КОНСТРУКЦИЙ

Murtazaliyev G.M., Akaev A.I., Payzulaev M.M.

MAIN RATIOS OF THE INITIAL STAGE OF POSLEKRITICHECKY OF DEFORMATION OF DESIGNS

Несмотря на громадное количество работ теоретического и экспериментального характера, проблема классификации явлений потери устойчивости строительных конструкций по группам предельных состояний, ни в теоретическом ни в практическом отношениях полностью еще не решена и она остается привлекательной, сложной и актуальной проблемой строительной механики.

Ключевые слова: *потеря устойчивости, послекритическое поведение, предельные состояния, точка бифуркации.*

Despite enormous number of works of theoretical and experimental character, the problem of classification of the phenomena of loss of stability of construction designs on groups of limit conditions neither in theoretical nor in practical the relations completely isn't solved yet and it remains an attractive, complex and actual problem of construction mechanics.

Key words: *stability loss, postcritical behavior, limit conditions, bifurcation point.*

В существующем нормативном документе (1), устанавливающем основные положения по расчету строительных конструкций, оснований всех видов зданий и сооружений на силовые воздействия, явление потери устойчивости формы равновесия отнесено к первой или ко второй группе предельных состояний, ставшее предметом