Никитин В.И., Бацкель-Бжозовска Б.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ МОРОЗОСТОЙКОСТИ СТЕНОВОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАПИЛЛЯРНОГО ВПИТЫВАНИЯ ВОДЫ

Введение. Морозостойкость изделий стеновой керамики, эксплуатируемых в условиях повышенного увлажнения, в значительной мере определяется интенсивностью процессов капиллярного переноса влаги по транспортным путям, составляющим основную часть поровой структуры материала. Эти пути, образуемые системой пор и трещин, характеризуются значительным разнообразием размеров, форм и особенностями взаимных связей, а также хорошо развитой внутренней поверхностью.

Количественное описание процесса переноса влаги в таком геометрически сложном поровом пространстве на основе существующей теории капиллярных явлений весьма затруднительно. Поэтому на практике для характеристики строительных материалов с точки зрения капиллярного переноса влаги обычно используется ряд параметров, определяемых с помощью специальных экспериментов. К числу таких параметров можно отнести коэффициент сорбции воды A и коэффициент вникания воды B, приведенные в норме [1], а также рекомендованная в работе [2] активная пористость $\mathcal{\Phi}_a$, участвующая в капиллярном переносе влаги.

Не трудно предположить, что морозостойкость материала должна зависеть от приведенных показателей, характеризующих особенности его поровой структуры. Однако в литературе практически отсутствуют данные, количественно оценивающие эту зависимость. В представленной работе на основе опытных данных о кинетике одномерного капиллярного всасывания воды образцами керамического материала, а также данных об утрате массы образцов в процессе одностороннего попеременного замораживания и оттаивания выполнена статическая оценка зависимости морозостойкости керамического материала от значений каждого из упомянутых показателей капиллярного впитывания воды (A, B, \mathcal{P}_a) . Из этих показателей выбран наиболее предпочтительный для целей прогнозирования морозостойкости рассмотренного керамического материала.

1. Описание явления капиллярного впитывания жидкости.

Явление всасывания воды цилиндрическим капилляром радиуса r_0 из гидрофильного материала описывается на основе уравнения Юнга и Лапласа (Younga i Laplace'a), а также закона Пуазейля (Poiseulle'a) исходя из того, что силы капиллярного всасывания уравновешиваются силами трения, тяжести и инерции [2, 3]. Малость скорости всасывания воды позволяет пренебречь силами инерции. В горизонтальном капилляре силы тяжести не оказывают влияния на процесс всасывания, и скорость течения воды можно определить по формуле

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{r_0 \sigma \cos \theta}{4 \eta x},\tag{1}$$

где r_0 – радиус капилляра;

X – путь, пройденный потоком воды в капилляре;

au – время, за которое пройден путь $extbf{\textit{X}}$;

поверхностное натяжение на границе вода-воздух;

 θ – угол стачивания;

 η – динамическая вязкость воды.

При малых значениях τ , X и r_0 в вертикальном или наклонном капилляре масса поглощенной воды и, следовательно, сила ее тяжести малы, поэтому скорость капиллярного всасывания воды без большой погрешности также может быть определена по формуле (1).

Результат интегрирования формулы (1) можно записать следующим образом

$$\tau = \frac{2\eta}{r_0 \sigma \cos \theta} x^2 \,. \tag{2}$$

Из формулы (2) видно, что время τ , за которое столбик воды в вертикальном капилляре поднимается на высоту \boldsymbol{X} , прямо пропорционален квадрату этой высоты.

Решая уравнение (2) относительно X, получаем

$$X = \left(\frac{r_0 \sigma \cos \theta}{2\eta}\right)^{1/2} \cdot \tau^{1/2}.$$
 (3)

Из формулы (3) следует, что высота столбика воды в вертикальном капилляре и, следовательно, масса впитанной воды прямо пропорциональны корню квадратному из времени капиллярного впитывания.

Если в формуле (3) обозначить коэффициент пропорциональности

$$B_0 = \left(\frac{r_0 \sigma \cos \theta}{2\eta}\right)^{1/2},\tag{4}$$

то выражение (3) можно переписать в следующем виде

$$X = B_0 \sqrt{X} . (5)$$

При этом масса столбика воды высотой ${\it X}$ в капилляре радиусом ${\it r}_0$ равна

$$m_{w} = A_{0}\sqrt{\tau} , \qquad (6)$$

где A_0 – коэффициент пропорциональности, определяемый из соотношения

$$\mathbf{A}_0 = \mathbf{\rho}_w \ \pi \ \mathbf{r}_0^2 \cdot \mathbf{B}_0 \,, \tag{7}$$

здесь ρ_w – плотность воды.

Несомненно, что рассмотренное описание процесса впитывания воды цилиндрическим капилляром нельзя непосредственно использовать для определения параметров, характеризующих этот процесс в реальных капиллярно-пористых материалах. Тем не менее, оно не только отражает физику капиллярных явлений, но и с определенным приближением находит качественное подтверждение при изучении процесса капиллярного впитывания воды такими строительными материалами, как керамика, дерево, строительные растворы, бетоны и т.д.

2. Методика исследования. При изучении капиллярных свойств и морозостойкости керамического материала использовались изготовленные в лабораторных условиях образцы пластического формования в виде куба со стороной 50 мм. Сырьевая смесь содержала 85% (по массе сухого вещества) легкоплавкой глины месторождения «Левково Старе» и 15% кварцевого песка. Характеристика этого сырья описана в работе [4].

После сушки в комнатных условиях образцы нагревались в электрической печи со скоростью 2°С/мин до максимальной температуры 900, 990, 1050 и 1080°С. На каждом из этих уровней температуры было обожжено на 15 образцов. Выдержка при максимальной температуре обжига составляла 2 ч. Для всех керамических образцов вначале были определены значения плотности, водопоглощения и коэффициента сорбции воды, а затем выполнены испытания на циклическое замораживание и оттаивание.

Методика определения коэффициента сорбции воды A, подробно описанная в работе [2, 5], заключалась в отслеживании прироста массы воды W, поглощаемой образцом в процессе капиллярного впитывания через единицу площади нижней поверхности, кон-

Никитин Вадим Иванович, доктор технических наук, профессор Политехники Белостоцкой, Польша. **Бацкель-Бжозовска Беата**, кандидат технических наук Политехники Белостоцкой, Польша. тактирующей с водой. Изучение кинетики одномерного (вертикального) капиллярного впитывания воды образцами показало, что для рассматриваемого керамического материала справедлива линейная зависимость массы поглощаемой воды от корня квадратного из времени, как и для цилиндрического капилляра радиусом r_0 (6). Для конкретного образца высотой n эта зависимость имеет достаточно четкую границу, свидетельствующую об окончании процесса капиллярного впитывания воды после достижения фронтом воды верхней поверхности образца.

Если к моменту окончания процесса капиллярного впитывания au_c известна масса воды W_c , впитанная образцом материала высотой h и единичной площади поперечного сечения, то можно определить ту часть пористости, которая принимает участие в этом процессе и согласно [2] называется активной пористостью $m{\Phi}_a$ (active porosity available for capillary transport)

$$\boldsymbol{\Phi}_{a} = \boldsymbol{W}_{C} / \boldsymbol{h} \cdot \boldsymbol{\rho}_{w} . \tag{8}$$

По аналогии с (7) для изучаемого материала можно записать

$$\mathbf{A} = \rho_w \cdot \mathbf{\Phi}_a \cdot \mathbf{B} \,, \tag{9}$$

где B – коэффициент вникания воды, определение которого экспериментальным путем весьма проблематично, так как нет возможности однозначно определить текущее положение фронта воды в образце материала. О размытости положения фронта воды свидетельствуют, например, данные работы [6].

Таким образом, значения показателей A и $\mathcal{\Phi}_a$ определяются непосредственно по экспериментальным данным, а затем с помощью соотношения (9) вычисляется показатель B.

Для физической интерпретации коэффициента вникания воды B можно использовать формулу (4), полученную для цилиндрического капилляра радиусам r_0 . При этом вместо r_0 нужно подразумевать эквивалентный радиус r такого элементарного цилиндрического капилляра, при подстановке которого в формулу (4) коэффициент пропорциональности B_0 становится равным значению коэффициента вникания воды B, определенному из соотношения (9).

Вопрос, касающийся методики определения морозостойкости изделий стеновой керамики, до сих пор не нашел отражения в Европейской Норме (EN). В настоящее время разработан и в 2007 опубликован нормативный документ PKN-CEN/TS 772-22: 2007/U, который называется Технической Спецификацией (TS) [7]. Представленная в этом документе методика определения морозостойкости изделий стеновой керамики, эксплуатируемой в суровых условиях, заключается в визуальном определении числа изделий в испытываемой панели, поврежденных после 100 циклов одностороннего замораживания и оттаивания.

Использованная нами методика оценки морозостойкости керамических образцов подробно рассмотрена в работе [8]. В соответствии с этой методикой испытания водонасыщенных образцов на морозостойкость выполнялась в условиях близких к одностороннему замораживанию и оттаиванию, которые сейчас предусмотрены в Технической Спецификации PKN–CEN/TS 772–22: 2007/U. Морозостойкость образцов определялась числом циклов попеременного замораживания и оттаивания, после которых утрата массы с открытой поверхности образца в результате шелушения и выкрашивания достигла граничного значения 0,2 кг/м². При определении этой границы исходили из того, что справедлив широко известный принцип линейного суммирования повреждений.

3. Экспериментальные данные и их анализ. Для четырех групп образцов, имеющих одинаковую численность n=15 и обожженных при различных температурах, были определены средние значения плотности ρ ; объема пор в единице объема материала, заполненного водой при испытаниях на водопоглощение \mathcal{O}_B (открытая пористость); активной пористости \mathcal{O}_a (объема пор в единице объема материала, заполненного водой в результате капилляр-

ного впитывания); коэффициента сорбции воды A; коэффициента вникания воды B и морозостойкости M. Средние значения указанных параметров приведены в таблице 1. Кроме того, для всех групп образцов были найдены стандартные отклонения s и коэффициенты вариации s, которые оказались однородными при принятом уровне значимости s и поэтому могут быть объединены. Следует отметить, что объединенные меры изменчивости случайных величин s и s и s и s и s и s и s и s и s и s и s и s и s и s осответствовали тем, которые были установлены нами в ранее выполненных исследованиях [5, 8].

Данные таблицы свидетельствуют о существенном влиянии максимальной температуры обжига на коэффициент сорбции воды A, открытую \mathcal{O}_B и активную \mathcal{O}_a пористости материала, характеризующие скорость капиллярного впитывания массы воды и ее максимальное значение. Так, с повышением температуры обжига с 900 до 1080° С, эти параметры уменьшались более чем в три раза. Меньшее влияние оказывает температура обжига на параметр B, характеризующий скорость вникания воды в капиллярно-пористый материал. При том же перепаде температуры обжига параметр B изменилися лишь на 18%. Подтверждена хорошо известная зависимость плотности, водопоглощения и морозостойкости керамических материалов от температуры обжига. Не вызывает сомнений тесная взаимозависимость между открытой и активной пористостью. При этом открытая пористость превышает активную в среднем на 10%.

Среди представленных в таблице параметров наиболее трудно определяются значения морозостойкости. Поэтому представляло интерес с помощью данных таблицы оценить зависимость средних значений морозостойкости от средних значений параметров A, \mathcal{O}_a и B, характеризующих капиллярные свойства материала, и выбрать из них наилучший с точки зрения прогнозирования морозостойкости. Графическая интерпретация этих зависимостей представлена на рисунке $\frac{1}{2}$ из которого видно, что между морозостойкостью M и

из них наилучшии с точки зрения прогнозирования морозостоякости. Графическая интерпретация этих зависимостей представлена на рисунке 1, из которого видно, что между морозостойкостью M и коэффициентом сорбции A наблюдается наиболее тесная линейная зависимость (рис. 1а). Это же подтверждается с помощью корреляционного и регрессивного анализов.

Эмпирическая прямолинейная регрессия (рис. 1a) переменной М, принятой за зависимую переменную, относительно независимой переменной А, характеризуется очень высоким коэффициентом детерминации $R^2 = 0,978$ и, следовательно, высоким модулем |r| = 0.989коэффициента корреляции $(r = -0.989, r^2 = R^2)$. Это свидетельствует о том, что 97.8% изменчивости переменной M объясняется линейной регрессией Mот переменной $oldsymbol{A}$ и теснота линейной связи переменных является почти функциональной (r = -0,989). Прямолинейная регрессия M от $\Phi_{\mathbf{a}}$ (рис. 16) имеет немного худшие статистические показатели (r = -0.973, $R^2 = 0.947$). Дальнейшее ухудшение отмеченных показателей наблюдается при анализе линейной регрессии M от B (рис. 1в) (r = -0.944, $R^2 = 0.892$). Установлено, что при выбранном уровне значимости lpha=0.05 коэффициенты парной корреляции r = -0.989 и r = -0.973 существенно отличны от нуля и поэтому нет оснований отклонить гипотезу о линейной зависимости M от показателей A и $arPhi_a$, что нельзя сказать в отношении показателя В. Эти результаты не противоречат данным работы [9], в которой на основании статического оценивания отмечается, что морозостойкость керамических образцов сильнее

всего зависит от значений водопоглощения, полученных при кипяче-

нии, и коэффициента сорбции воды A.

Таблица 1 Сполимо зизиони	ия свойств керамического материала при различных значениях темпера	TVDFI OPANICA
I addituda I. Obedhile sharehi	NA CBONCTB REDAMINAECKOTO MATEDNAJIA HDN DASJINAHDIX SHAAEHNAX TEMHEDA	IVUDI UUXKIII a

№ группы	T, °C	ρ, κг/м³	Ф _В , м³/м³	$oldsymbol{\mathcal{O}}_{a}$, M $^3/$ M 3	А , кг/(м²с ^{0,5})	В ·10³, м/с ^{0,5}	М , циклы
1	900	1800	0,329	0,296	0,1271	0,429	18,13
2	990	1852	0,291	0,262	0,1044	0,399	27,07
3	1050	1926	0,205	0,192	0,0684	0,356	33,07
4	1080	1989	0.105	0.089	0.0313	0.352	42.07

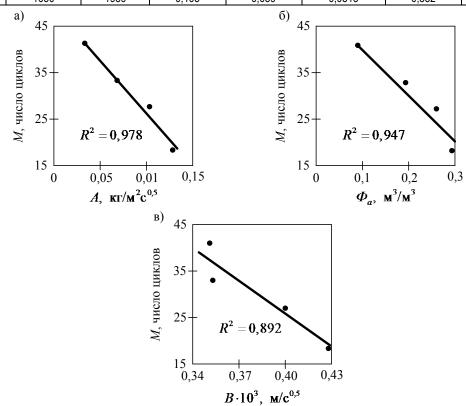


Рис. 1. Зависимость морозостойкости керамических образцов M (число циклов) от: а – коэффициента сорбции A, кг/(м²с $^{0.5}$); 6 – активной пористости Φ_a м³/м³; 6 – коэффициента вникания воды B·10³, м/с $^{0.5}$

Выполненный статистический анализ показал, что с целью прогнозирования морозостойкости керамического материала наиболее предпочтительным является коэффициент сорбции воды A. С физической стороны предпочтительность этого коэффициента можно выяснить при рассмотрении уравнения (9), из которого видно, что коэффициент A прямо пропорционален произведению $\mathcal{O}_a \cdot B$. Действительно, чем больше объем воды, поглощаемый единицей объема материала (\mathcal{O}_a), и чем быстрее происходит этот процесс, тем меньше морозостойкость материала.

Таким образом, статистическое (формальное) и физическое (содержательное) объяснение зависимости между M и A свидетельствует о том, что прогнозировать морозостойкость керамического материала целесообразно на основе значений коэффициента сорбции воды. В связи с этим по опытным данным таблицы 1 были определены оценки коэффициентов прямолинейной регрессии, отражающей зависимость морозостойкости рассмотренного керамического материала от коэффициента сорбции воды

$$\hat{M} = 49,7 - 237A. \tag{10}$$

Для практического использования зависимости морозостойкости от коэффициента сорбции воды потребуется проведение аналогичных экспериментальных исследований на конкретных изделиях стеновой керамики.

Заключение. Результаты исследования свидетельствуют о том, что на основе показателей капиллярного впитывания воды можно прогнозировать морозостойкость изделий стеновой керамики. С

формальной и содержательной точек зрения среди рассмотренных показателей лучше всего для этой роли подходит коэффициент сорбции воды A, уменьшение значений которого приводит к повышению морозостойкости керамического материала. При известных значениях этого коэффициента с помощью зависимости в виде прямолинейной регрессии легко предсказать морозостойкость керамического материала. Существование тесной связи между морозостой-костью и коэффициентом сорбции воды может стать основой для разработки ускоренной методики оценки морозостойкости изделий строительной керамики.

Статья подготовлена по результатам исследований, выполненных в рамках работы W/IIB/I/06.

СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1. PN–EN ISO 9346. Wymiana masy. Wielkośći fizycne i definicje.
- Janz M. Methods of measuring the moisture diffusivity at high moisture levels, Report TVBM-3076, Division of Building Materials, Lund Institute of Technology, University of Lund (in Swedish), 1997, 73 p.
- Pogorzelski J.A. Fizika Budowli. Podstawy wymiany ciepla i masy. Wydawnictwo PB, Bialystok, 1987, 270 s.
- Никитин В.И., Болтрык М., Бацкель-Бжозовска Б. Влияние режимов обжига, содержания добавки песка и его грансостава на физико-механические свойства стеновой керамики // Вестник БГТУ. Строительство и архитектура. 2003, № 1(19). С. 56 61.
- Nikitin V., Backiel-Brzozowska B., Boltryk M. Wplyw parametrow procesu wypalania na wskazniki podciągania kapilarnego wody w

- tworzywach ceramicznych. Polski Biuletyn Ceramiczny: Ceramika / Ceramics, Vol. 91, 2005, s. 1223 1230.
- Roels S., Vandersteen K., Carneliet J., Measuring and simulating moisture uptake in a frakueg porous medium. Advances in Water Resources. 2003, vol. 26, s. 237 – 246.
- Siemin`ska M. Dokumenty Normatywne Dotyczace Odpornos`ci na cykliczne zamrażanie-odmrażanie elementów murowych ceramicznych. Ceramika Budowlana, nr. 2, 2006, s. 8 – 10.
- Никитин В.И., Болтрык М., Бацкель-Бжозовска Б. Влияние состава формовочной смеси и режимов тепловой обработки на морозостойкость стеновой керамики // Вестник БГТУ. Строительство и архитектура. – 2004, № 1(25). – С. 153 – 157.
- Żygadlo M., Piasta Z. Prognozowanie mrozoodporności ceramicznych materialów budowlanych na podstawie ich wlaściwości kapilarnych. Inżynieria I Budownictwo, nr. 2, 1989, s. 56 – 57.

Материал поступил в редакцию 10.12.07

NIKITIN V.I., BACKIEL-BIZOZOWSKA B. Prediction of ceramics frost resistance regarding the capillary transport coefficients

The dependencies between frost resistence of ceramic material and water capillary transport parameters, such as weter sorption coefficient A, water penetration coefficient B and active porosity available for capillary transport Pa were determined in this work. The water transport parameters were calculated on the basis of the results of capillary pooling test. The results of the work confirmed, that the frost resistance of ceramic material can be predicted using the water capillary transport parameters. From the statistical and physical point of view, among the considered parameters the water sorption coefficient A is the most appropriate parameter to predict frost resistence of ceramic material.

УДК 667.637.222:625.75

Тур Э.А., Басов С.В.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ ПЛЁНКООБРАЗУЮЩЕГО ПОЛИМЕРА НА ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ЛАКОКРАСОЧНОГО МАТЕРИАЛА

Введение. Одной из основных характеристик лакокрасочных материалов для горизонтальной разметки автомобильных дорог является их механическая прочность. Под механической прочностью следует понимать не только способность отвержденных покрытий противостоять разрушению под воздействием приложенной нагрузки (растрескиванию и отслаиванию пленки от подложки), но и сопротивление покрытия возникновению пластических деформаций.

Разрушение лакокрасочных разметочных покрытий происходит не только под действием механических нагрузок, но и под влиянием перепадов температуры, повышенной влажности воздуха, УФизлучения, различных агрессивных сред (солевых антифризов, кислотных дождей, нефтепродуктов - бензина, смазочных масел и т.п.). Однако доминирующим разрушающим фактором безусловно является воздействие механических нагрузок (абразивный износ).

В качестве плёнкообразующего вещества для разметочных материалов чаще всего используют акриловые полимеры, которые характеризуются высокой химической и фотохимической стойкостью. Важнейшие физические свойства, обусловливающие область применения акриловых полимеров, определяются величиной среднемассовой молекулярной массы, молекулярно-массовым распределением и температурой стеклования [1].

На рынке сырья и компонентов для лакокрасочных материалов различные производители предлагают пленкообразующие полимеры с примерно одинаковой молекулярной массой, стабильным молекулярно-массовым распределением и разнообразными температурами стеклования (Tg).

Методика эксперимента. Для проведения сравнительных исследований были изготовлены разметочные материалы (эмали), которые в качестве пленкообразующих содержали акриловые полимеры, имеющие $Tg = (64\pm1)^{\circ}C$ (материал № 1) и $Tg = (56\pm1)^{\circ}C$ (материал № 2), в количестве 14 % по массе в составе композиции. Разметочные материалы содержали в качестве пигмента диоксид титана рутильной формы, микромраморный наполнитель (карбонат кальция), ароматический органический растворитель, пластификатор, комплекс функциональных добавок. Рецептуры материала № 1 и № 2 отличались только типом плёнкообразующего.

Плотность исследуемых материалов составила 1,6 г/см 3 , условная вязкость по вискозиметру B3-246 с диаметром сопла 4 мм – 120 с, время высыхания на стеклянной подложке до степени «2» при температуре 20 °C – 6 минут, степень перетира по гриндометру (прибор «Клин») – 40 мкм, массовая доля нелетучих веществ – 77 %.

Изготовленные эмали подвергли испытаниям с целью исследо-

вания влияния величины Тg плёнкообразующего на износостойкость разметочного материала.

Один из лабораторных методов определения износостойкости материалов для горизонтальной разметки автомобильных дорог основан на определении потери массы образцов под действием сухого абразивного истирания при одинаковом расходе испытываемых материалов [2]. При сравнительных испытаниях рекомендуется подбирать материалы примерно равной плотности и массовой доли нелетучих веществ.

Испытательный стенд был собран на основе круга истирания ЛКИ-3 (ГОСТ 13087), дополненный приспособлениями для приложения нагрузки (нагружен специальными гирями), металлическими секторами равной толщины, сегментообразными формами, воронкой для абразива. В качестве истирающего элемента использовали полиуретановые ползуны, в качестве абразива — отмытый, высушенный и просеянный через сетку № 031В кварцевый песок.

К металлическим секторам крепили сегментообразные формы с наружным радиусом закругления R=245 мм. Внутреннюю поверхность формы покрывали тонким слоем смазочного масла. При помощи дозатора в сегментообразные формы подавали испытуемые материалы объемом 2 см³ и равномерно распределяли по поверхности микрошпателем. Образцы для испытаний сушили при температуре (20±2)°С и относительной влажности 60-65 % в течение 24 ч, после чего снимали форму и при помощи ножа подравнивали края лакокрасочных покрытий. Перед проведением испытаний образцы выдерживали в течение 7 суток при температуре (20±2)°С и относительной влажности 60-65 %.

Чистые обезжиренные металлические сектора до крепления сегментообразных форм и сектора с нанесенными лакокрасочными покрытиями взвешивали с точностью до 0,01 г. Сектора укладывали на круг истирания. Над кругом ЛКИ-3 на специальной штанге закрепляли полиуретановые ползуны (истирающие элементы) с нагрузкой под рабочей поверхностью $(3,0\pm0,1)$ H/см². В воронку загружали абразивный материал (кварцевый песок), равномерно высыпающийся на истираемые поверхности с постоянным расходом $(1,3\pm0,1)$ кг/ч. Потерю массы лакокрасочного материала определяли после 2500 оборотов круга. Данный режим работы лабораторного стенда ориентировочно соответствует износу разметочного материала в течение одного года его эксплуатации в натурных условиях при среднесуточной интенсивности движения транспортных средств около 3000 автомобилей в сутки. Величину износа Из (%) определяли по формуле:

Тур Элина Аркадьевна, кандидат технических наук, доцент кафедры инженерной экологии и химии Брестского государственного технического университета.

Басов Сергей Владимирович, кандидат технических наук, заведующий кафедрой инженерной экологии и химии Брестского государственного технического университета.

Беларусь, БрГТУ, 224017, г. Брест, ул. Московская, 267.