

РОЛЬ МЕХАНОАКТИВАЦИИ В ГИДРАТАЦИИ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИИ МИНЕРАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ

Барабаш И.В., Выровой В.Н., Бабий И.Н., Значек К.В. (Одесская государственная академия строительства и архитектуры, г. Одесса)

Предложено рассматривать твердеющие минеральные вяжущие как сложные эволюционные системы с «мгновенными структурами». Организация структуры механоактивированных систем происходит через межчастичные взаимодействия с образованием дискретных блоков частиц с одновременными процессами появления структур из продуктов новообразований.

Представление минеральных вяжущих как сложных систем обусловлено тем, что отдельные моно- и полиминеральные зерна цемента и продукты их взаимодействия с водой можно рассматривать как отдельные объекты (подсистемы), оценивать характер их взаимодействия, выделять в результате такого взаимодействия другие, качественно отличные подсистемы, образующие в итоге твердеющие затвердевшие минеральные вяжущие. Кроме того, подобные сложные системы следует рассматривать как эволюционные системы, поскольку их определенное состояние можно считать как результат изменений их предшествовавшего состояния. При этом можно выделить эволюционные системы, в которых каждое последующее состояние можно рассматривать как «наследование» определенных функций предыдущих состояний. Развитие таких систем подчиняется своеобразной целесообразности – соответствии явления и процесса определенному состоянию, модель которого выступает в качестве цели и достигается причинно – следственными отношениями.

К эволюционным системам можно отнести самоприспосабливающиеся системы (адаптивные системы), отличительной особенностью которых является способность сохранять работоспособность при изменении воздействия на них путем трансформации и поиска оптимальных состояний. По способу адаптации представляют интерес саморазвивающиеся системы (под которыми понимаются системы, в которых происходит внутреннее необходимое самопроизвольное изменение) и самоорганизующиеся системы. В определенных условиях (например, при тепловых воздействиях) возникающее новое состояние «заставляет» «забыть» начальное состояние. Специалисты относят такие объек-

ты к «склеротическим» системам [1]. Природа «внутреннего склероза» связана с внутренней переорганизацией структуры макроскопических тел [2, 3].

В турбулентном потоке образуется своеобразная «структура» дисперсной системы. Эту «структуру» образуют достаточно устойчивые, несмотря на хаотичность, турбулентные потоки при непрерывном подводе к системе механической энергии. Образующиеся в каждый момент времени «структуры» различны по взаимному расположению и ориентированию частиц дисперсной фазы. Происходит непрерывная смена топологии структуры, реализуемая через дискретные акты столкновения частиц. При этом такая структура реализует целеустремленность системы на данном интервале времени – обеспечивая столкновения частиц с целью трансформации энергетического состояния их поверхности. В силу того, что возникновение структур грубодисперсных систем в турбулентных потоках происходит спонтанно и зависит от параметров самой системы (качественный и количественный составы частиц дисперсной фазы), режимов работы оборудования (геометрические характеристики активной зоны и рабочих органов, скорость и время вращения), то рассматриваемые нами системы можно отнести к самоуправляющимся или адаптивным системам. Энергия столкновения частиц расходуется на проявление трибозффектов [4, 5], реализации этих эфффектов за счет взаимодействия с дисперсной средой, диффузионного массопереноса и теплообмена. Это позволяет отнести рассматриваемые структуры к диссипативным [2, 6, 7, 8, 9, 10]. Взаимодействие механоактивированных частиц дисперсной фазы (зерен вяжущего) между собой и с дисперсионной фазой (водой затворения) ведет к появлению в структуре системы, с одной стороны, ионов, вследствие столкновения твердых поверхностей, и с другой – ионов, связанных с реакциями растворения. В структуре системы возникают новые ее элементы – заряженные частицы. В свою очередь продукты новообразований способны «покидать» поверхность из которой они образовались и переходить в дисперсионную среду. Состав и, следовательно, свойства дисперсионной среды изменяются, что сказывается на «мгновенных структурах» системы. Можно предположить, что в турбулентных потоках, особенно в зонах завихрения, траектории движение заряженных частиц будут пересекаться, что при их достаточном сближении должно привести к их взаимодействию.

При достаточно большой концентрации частичек новой фазы в дисперсионной среде в локальных зонах турбулентных потоков может достигаться критическая концентрация ионов, что приводит к возникновению зародышей новой фазы [11]. По нашему мнению, снижение

pH-среды твердеющей цементной суспензии в ранние сроки твердения связано не столько с гидратообразованием в самих зернах вяжущего, сколько с образованием гелевой составляющей.

Проведенный анализ и полученные экспериментальные результаты позволяют предположить, что изменяется не только количество продуктов новой фазы в результате механохимической активации, но изменяются и качественные характеристики состава новообразований. По данным [12] гелевая составляющая цементных систем (взвесь микрокристаллов) в значительной степени определяет свойства твердеющих и затвердевших цементных систем.

Появление и взаимодействие частиц новой фазы ведет к очередному процессу адаптации системы путем ее самоорганизации [13, 14]. В «мгновенных структурах» реализуются динамические процессы столкновения частиц, выброс ионов, химическое растворение с удалением с поверхности заряженных частиц. Эти процессы происходят на уровне взаимодействия компонентов системы. Кроме того, в каждой частице дисперсной фазы протекает диффузионный массоперенос на фоне температурных градиентов и процесс образования внутренних поверхностей раздела, под которыми понимаются берега микротрещин. В дисперсионной среде происходит возникновение градиентов скоростей, температуры, концентрации продуктов новообразований. Сами заряженные частицы (ионы новой фазы) совершают в локальных потоках хаотическое движение, что приводит к градиентам их концентрации, усиливаемое температурными градиентами. В свою очередь, градиенты концентраций вызывают появление зародышей, которые, на правах самостоятельных структурных элементов участвуют в формировании «мгновенных структур». На этапе механоактивации рассматриваемая система может быть представлена как эволюционная, поскольку, несмотря на структурную изменчивость, каждое последующее состояние в значительной степени определяется предыдущим и, в итоге зависит от начального количественного и качественного составов. Режимы механоактивации влияют на «мгновенные структуры» не изменяя последовательности их качественных преобразований.

Таким образом, на этапе механоактивации грубодисперсную полиминеральную систему можно представить как эволюционную, адаптивную самоорганизующуюся диссипативную систему с «мгновенными структурами», обеспечивающими проявление комплекса внутренних явлений и процессов, связанных с модификацией «активности» системы. Прекращение подвода механической энергии переводит систему в иное качественное состояние. «Мгновенные структуры» системы исчезли. Новые структуры наследовали от предыдущих временное

расположение составляющих. Параметры внутренних взаимодействий структурных элементов и их природа перешли в новое качественное состояние. Предыдущие состояние определило количественное соотношение компонентов системы различной природы и масштабного уровня, а также энергетическое состояние поверхности частиц дисперсной фазы. Система перешла своеобразную точку бифуркации, под которой мы будем понимать качественное изменение структуры системы.

Можно предположить, что система частично «забыла» свое пребывание в виде бесконечного преобразования «мгновенных структур» с выполнением основной цели – модификации поверхности частиц дисперсной фазы. С момента прекращения существования турбулентных потоков системы, определенных количественных и качественных составов, начинается новый этап эволюционного развития. Новый этап характеризуется новыми побудительными причинами внутрисистемных взаимодействий, обуславливающих ее целеустремленность. Это, сохраняя базовые представления о минеральных вяжущих как высококонцентрированных лиофобных грубодисперсных систем с лиофильной границей раздела фаз, вызывает необходимость принять новую модель системы для анализа последующих механизмов организации структуры.

Выделим фрагмент системы, состоящей из сферических частиц дисперсной фазы со средней массой m_i , расположенных на некотором среднем расстоянии h_i .

В работах [15, 16, 17, 18, 19] отмечается, что при $h < 2R$ частицы, попадая в силовые поля друг друга, начинают взаимодействовать. Среднее расстояние h между частицами в единице объема зависит от размеров частиц D , их объемного содержания V и определяется зависимостью:

$$h = \frac{2 \cdot D(1-V)}{3 \cdot V} \quad (1)$$

Если принять, что средний размер зерен цемента при $S_{уд} = 300 \text{ м}^2/\text{кг}$ составляет $D = 25 \text{ мкм}$, то можно определить предельный объем частиц дисперсной фазы V , при котором $h = 25 \text{ мкм}$ из формулы:

$$V = \frac{2 \cdot D}{3 \cdot h + 2 \cdot D} \quad (2)$$

Проведенные расчеты показывают, что при объемном содержании частиц дисперсной фазы $V \leq 0,4$ расстояние между частицами соизмеримо с их размерами, $h \geq D$. Как правило, такие цементно-водные системы ($V/D \geq 0,6$) не технологичны и поэтому исключаются из дальнейшего анализа. Объектами анализа являются системы, у которых в исходном состоянии, сразу после подвода механической энергии, межчастичные расстояния находятся в пределах $h=(0,3...0,5)R$, что соответствует водовязущим отношениям $V/D=0,2...0,4$. При таких объемных соотношениях частиц объемной фазы и дисперсионной среды, и при принятых ранее допущениях, что сила тяжести частиц m , меньше силы межчастичных взаимодействий $F_{\text{ч}}$ каждая частица вступает в самосогласованное поле, под которым понимается усредненное взаимодействие такой частицы со всеми другими частицами механической системы многих частиц.

В силу того, что усредненные взаимодействия позволяют оценить только лишь макропараметры системы частиц, без учета их структурных особенностей, будем исходить из предположений, что при условии $m_1 \neq m_2 \dots \neq m_i$ и $h_1 \neq h_2 \dots \neq h_i$, возникающие силы межчастичных взаимодействий F также не равны, $F_1 \neq F_2 \neq F_i$. Таким образом, на каждую частицу дисперсной фазы действует система неуравновешенных сил межчастичных взаимодействий.

Как отмечалось в работах [20, 21], в случае действия на каждую частицу неуравновешенной системы сил, равнодействующую сил межчастичных взаимодействий можно определить графоаналитическим методом.

В системе спонтанно образуются локальные структурообразующие центры, к которым начинают приближаться соседние частицы дисперсной фазы.

В качестве структурообразующих центров могут выступать частицы с большими размерами (массой) и поверхностной активностью или меньшим межчастичным расстоянием. Это обусловлено тем, что, по данным П.А. Ребиндера [15, 22] сила межчастичного взаимодействия пропорциональна произведению диаметров взаимодействующих частиц и обратно пропорциональна их сумме, при равенстве поверхностного натяжения на границах раздела фаз. Это вызывает перемещение меньшей частицы к большей. Полиминеральность частиц дисперсной фазы предполагает, что в системе всегда будут присутствовать частицы с большей поверхностной активностью, которая зависит от величины поверхностного натяжения, что предопределяет силу их влияния на соседние частицы.

Известно, что сила взаимодействия между двумя объектами пропорциональна произведению их масс и обратно пропорциональна квадрату расстояния между ними, что предполагает увеличение сил межчастичных взаимодействий при меньших межчастичных расстояниях.

Перемещение каждой частицы к своему структурообразующему центру происходит не мгновенно, что позволяет предположить поэтапное перераспределение сил межчастичных взаимодействий. При уменьшении межчастичных расстояний по мере приближения к структурообразующим центрам, происходит увеличение расстояния между частицами с разнонаправленными перемещениями.

Увеличение расстояния между частицами по мере формирования структурных блоков уменьшает силы межчастичных взаимодействий. Кинетика развития этих процессов в большой степени зависит от предыдущей интенсивности подвода энергии к системе. Известно, что более интенсивные процессы в циклонах, сепараторах приводят к ускорению образования агрегатов частиц. Поэтому кинетика перераспределения частиц по структурным блокам, являясь функцией подвода внешней энергии, определяет тем самым реологические характеристики системы.

Опыты, проведенные с различными полиминеральными системами (молотый песок, известь, известь + молотый песок, цемент, цемент + молотый песок) показали, что по мере увеличения продолжительности механоактивации реологические характеристики композиций изменяются, рис. 1.

Анализ результатов показывает, что для каждой количественных и качественных составов систем существует свой режим обработки, который ведет к максимальному снижению эффективной вязкости. Можно предположить, что достижение минимальных значений соответствует максимальному

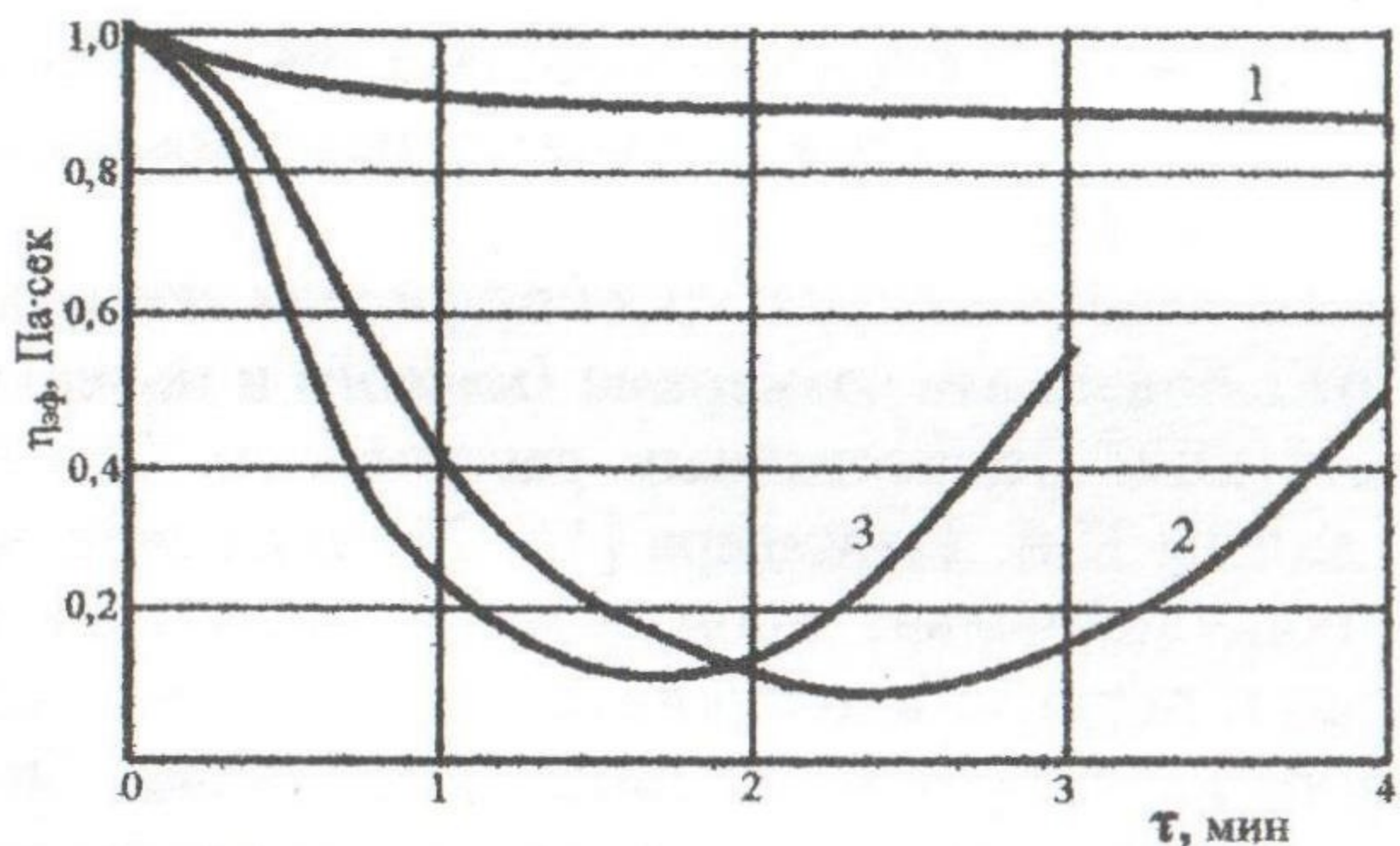


Рис.1. Влияние времени механообработки на изменение эффективной вязкости $\eta_{эф}$ грубодисперсных систем:

1 – молотый песок; 2 – цемент; 3 – известь + молотый песок.

увеличению расстояния между разнонаправленными частицами.

Как показал анализ механизмов механоактивации дисперсной системы и межчастичных взаимодействий при механоактивации, одним из важных факторов механических взаимодействий является появление продуктов новой фазы. В силу того, что продукты новой фазы образуются и входят в состав составляющих "мгновенные структуры", то анализировать механизм формирования последующих структурных преобразований без их участия представляется малоинформативным и необъективным.

Выделим фрагмент механоактивированной дисперсной системы в дисперсионной среде, в которой определенным образом распределены заряженные частицы, рис.2.

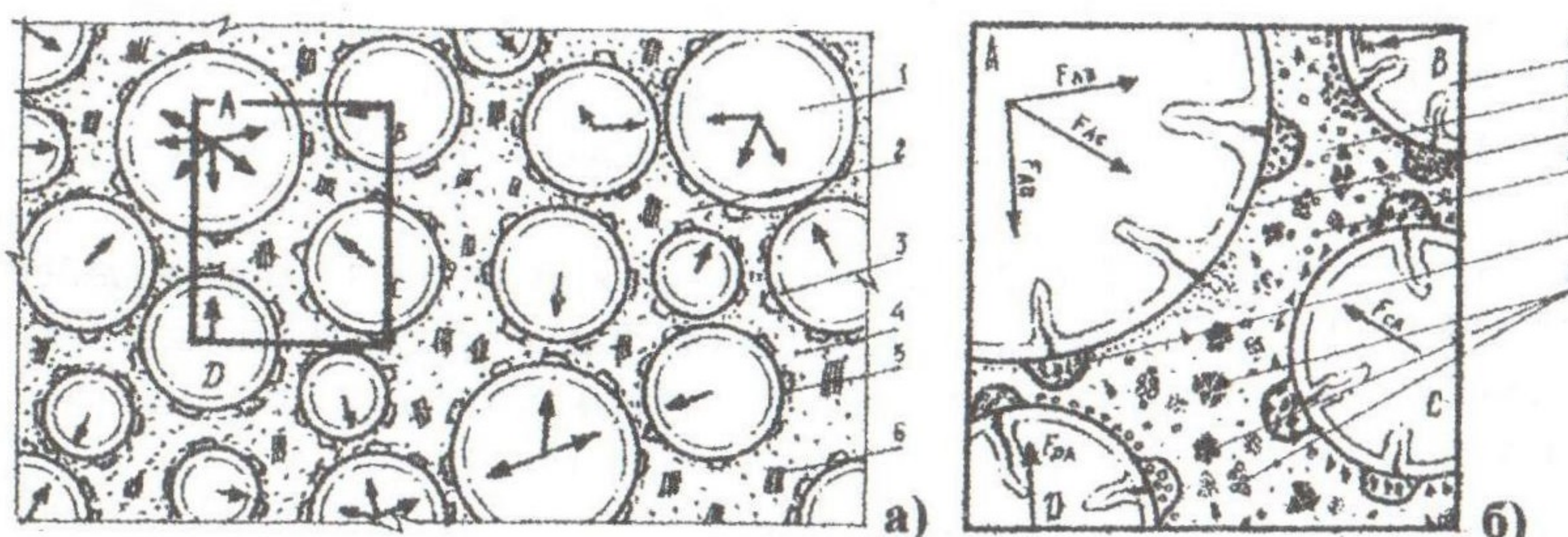


Рис.2. Фрагмент механоактивированной дисперсной системы (а) и зоны межчастичного контакта (б):

- 1 - частица дисперсной фазы;
- 2 - дисперсионная среда;
- 3 - механоактивированная поверхность частиц дисперсной фазы;
- 4 - частицы новой фазы;
- 5 - зародыши новой фазы на поверхности частиц;
- 6 - зародыши новой фазы в объеме дисперсионной среды.

Распределение частиц новой фазы происходит по поверхности механоактивированных зерен и в объеме дисперсионной среды. Как на поверхности зерен, так и в объеме жидкой фазы сосуществуют заряженные частицы и их объединения в виде зародышей. Термофлуктационный механизм образования зародышей зависит от их локальной концентрации. В свою очередь, локальная концентрация определяется, с одной стороны, степенью начальной гидратации механоактивированных зерен и, с другой стороны, начальной концентрацией зерен и кинетикой их агрегатообразования.

При этом можно выделить три характерных случая межчастичных взаимодействий, которые зависят от начальной концентрации частиц дисперсной фазы, режимов механоактивации и кинетики образования структурных блоков.

I-й случай характерен при достаточно больших межчастичных расстояниях, небольшой степени гидратации и медленными процессами образования структурных агрегатов, рис.3.а. В этом случае вероятность

образования зародышей новой фазы на поверхностных участках зерен выше, по сравнению с образованием зародышей в объеме дисперсной среды. Это связано с тем, что заряженные частицы не удаляются с поверхности и при медленном последующем сближении зерен успевают образовывать зародыши. Реализуется не

межчастичный контакт, а взаимодействие частиц через зародыши новой фазы. При сохранении индивидуального роста каждого зародыша могут происходить акты их саморазрушения и ослабления тем самым межзернового контакта. Такой случай характерен для малоактивированных систем и обычных цементно-вязких композиций с достаточно большими водоцементными отношениями.

II-й характерный случай реализуется при повышенных концентрациях частиц дисперсной фазы, достаточно высокой степенью их механоактивации и ускоренными процессами образования структурных агрегатов. Предыдущий анализ показал, что столкновение частиц в турбулентных потоках и сами потоки срывают частички новой фазы с поверхности зерен, а хаотичные локальные перемещения способствуют их объединению в зародыши. Это изменяет качественный и количественный составы системы и характер их начального и последующего

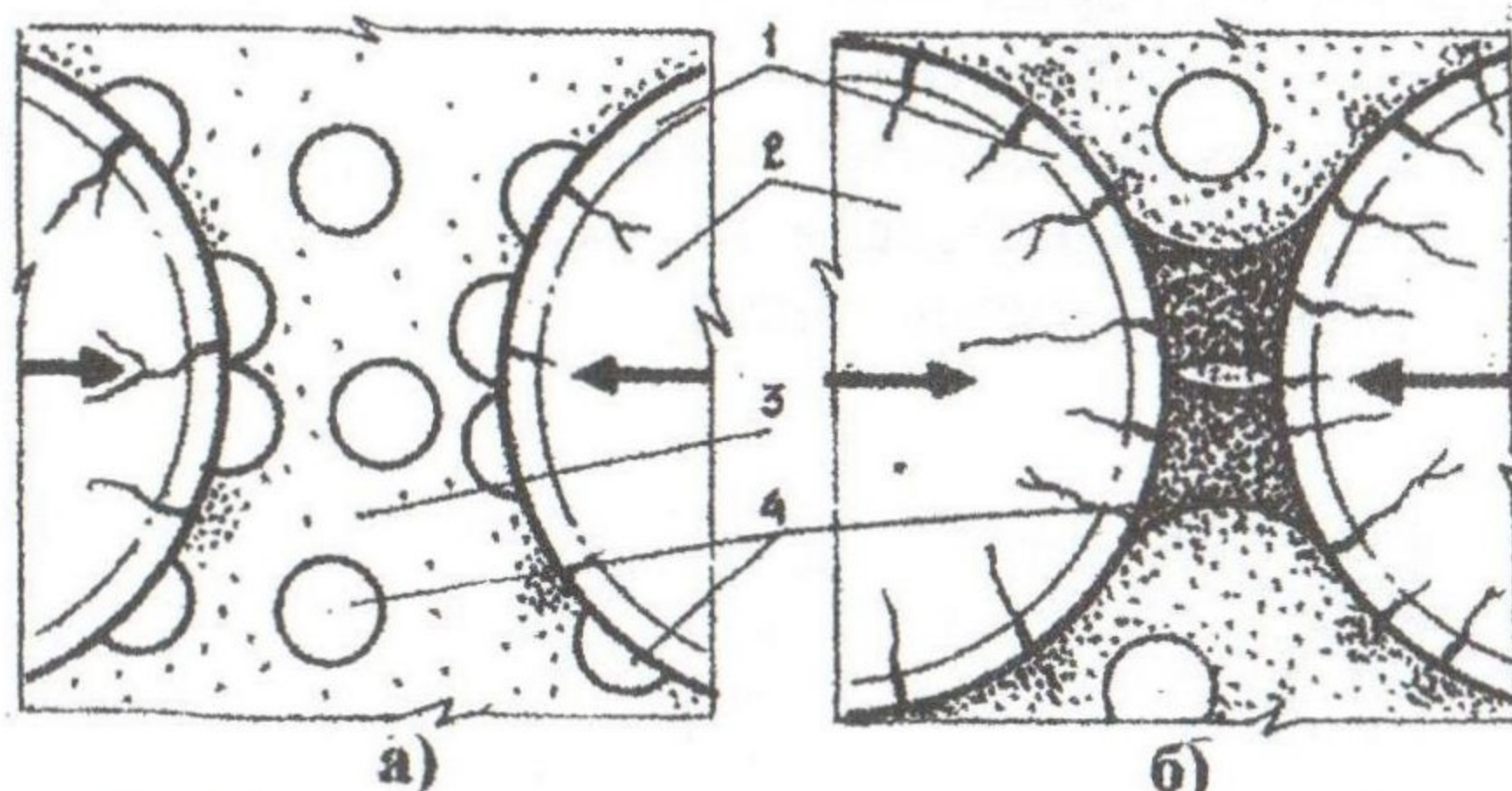


Рис.3. Механизмы контактных взаимодействий частиц дисперсной фазы при слабой активации и медленных структурных изменениях (а), эффективной механоактивации и быстрых структурных изменениях (б):

- 1 - активированная поверхность зерен;
- 2 - глубинные минералы цемента;
- 3 - ионы;
- 4 - зародыши.

структурообразования. Можно предположить, что при сближении зерен в структурных агрегатах образуются совместные для соседних частиц участки контактов через структурные образования новой фазы по схеме, рис.3.б. Образованные структурные агрегаты приобретают монолитность. Часть продуктов новообразования в виде свободных ионов и их зародышей вытесняется в объемы дисперсионной среды, заполняющей межагрегатное пространство.

Для I-го и II-го характерных случая формирования межчастичных контактов можно выделить два типичных вида взаимного ориентирования частиц при образовании структурных агрегатов.

Первый вид взаимного ориентирования зерен вяжущего связан с возможным полиминеральным строением зерен. При этом зерна вяжущего должны ориентироваться друг относительно друга с учетом их стремления войти в контакт с идентичными минералами, рис. 4.а.

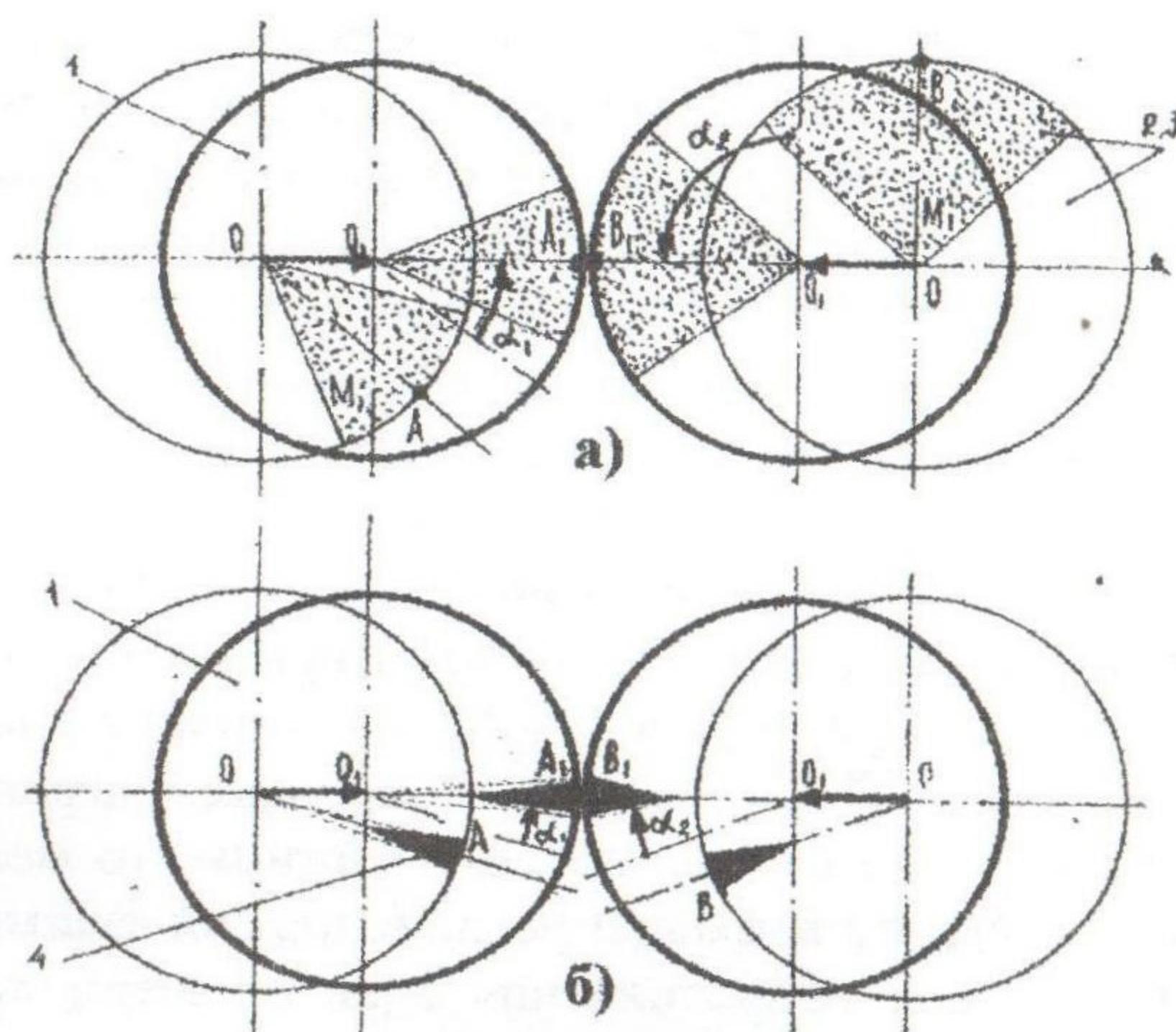


Рис.4. Влияние минералогического состава (а) и микротрещин (б) на взаимное ориентирование частиц: 1 - грубодисперсные частицы; 2, 3 - разные минералы; 4 - микротрещины; α - угол ориентирования частиц.

Второй вид взаимного ориентирования связан со стремлением частиц взаимодействовать активными центрами [23]. Он характерен как для моно- так и для полиминеральных частиц. В результате столкновения частиц происходит модификация кристаллических решеток в при-

поверхностных слоях частиц и образуется сеть микротрещин. Образование новых поверхностей раздела в виде берегов микротрещин ведет к повышению избыточной поверхностной энергии. Часть этой энергии может быть расходована на снижение суммарной поверхности раздела путем объединения двух микротрещин с превращением их в закрытое пространство для внешней системы. Возможные схемы таких взаимодействий представлены на рис. 4.б.

Выводы

1. Проведенный анализ позволяет заключить, что организация структуры механоактивированных систем происходит через межчастичные взаимодействия (лиофобность) с образованием дискретных блоков частиц с их взаимным ориентированием с одновременными процессами образования структур, состоящих из продуктов новообразований (лиофилизация поверхности раздела). Образуется сложная саморазвивающаяся система с подсистемами различного масштабного уровня. Можно сказать, что в результате механохимической активации, инициирующей ускоренные процессы появления частичек новой фазы, образуются структура типа структура в структуре [20, 24, 25]. Каждая из структур оказывает влияние на поведение системы на макроуровне.

2. Наблюдаемые эффекты снижения вязкости по мере увеличения длительности механообработки могут быть связаны с появлением в межагрегатном пространстве зародышей новой фазы. Появление большого количества продуктов новой фазы при увеличении времени механоактивации, подтверждают данные по количеству связанной воды. Происходит взаимодействие агрегат – зародыш – агрегат. Если зародыши представить как самостоятельные частицы, то межчастичные расстояния снижаются, что вызывает увеличение сил взаимодействия и ведет к увеличению сил сопротивления сдвига частиц друг относительно друга. На макроуровне это выражается увеличением вязкости.

Литература

1. Астахов А.В. Курс физики. т. 1. Механика. Кинетическая теория материи. – М.: Наука, 1977. – 344 с.
2. Могилевский В.Д. Методология систем. – М.: Экономика, 1999. – 257 с.
3. Романенко П.Н. Гидродинамика и теплообмен в пограничном слое. – М.: Энергия, 1974. – 464 с.
4. Федоркин С.И. Физико-технологические основы механоактивации вторичного сырья в производстве строительных материалов // Дис. на соиск. уч. ст. докт. техн. наук. – Симферополь, 1998. – 410 с.

5. Хайнике Г. Трибохимия: Пер с нем. – М.: Мир, 1987. – 584 с.
6. Комохов П.Г. Структурная механика бетона и ее задачи в процессе создания и разрушения материала // Применение бетонов повышенной прочности и долговечности в железнодорожном строительстве. – Л.: ЛИИЖТ. – С. 8-14.
7. Прангишвили Н.В. Системный подход и общесистемные закономерности. – М.: СИНТЕГ, 2000. – 528 с.
8. Ребю П. Вибрирование бетона. – М.: Стройиздат, 1970. – 185 с.
9. Синергетика: Сб. статей. Сост. Рязанов А.И., Суханов А.Д. Под ред. Кадомцева Б.Б. – М.: Мир, 1984. – 423 с.
10. Шейнич Л.А. Оптимизация технологии и структуры анизотропных строительных композитов // Киев. – УМК ВО., 1993. – 112 с.
11. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. – Мир, 1972. – 554 с.
12. Невиль А.М. Свойства бетона. – М.: Стройиздат, 1972. – 344 с.
13. Ревнивцев В.И., Владимиров П.С., Доливо-Добровольский Г.И., Тихонов О.Н. Процессы самоорганизации в системах обломочных малых частиц // Неорганические материалы. – 1990. – Том 26, № 5. – С. 1086-1091.
14. Хакен Г. Синергетика: Иерархия неустойчивостей в самоорганизующихся системах. – М.: Мир, 1985. – 423 с.
15. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. – Избр. труды. – М.: Наука, 1979. – 384 с.
16. Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы. – М.: Химия, 1980. – 320 с.
17. Урьев Н.Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов. – М.: Химия, 1988. – 256 с.
18. Юудников П.П., Гистлинг А.М. Реакции в смесях твердых веществ. – М.: Стройиздат, 1971. – 488 с.
19. Яхнин Е.Д. О связи прочности дисперсных структур с силами взаимодействия между структурообразующими частицами и их упаковкой // Коллоидный журнал, т. 60, № 5, 1998. – С. 717-720.
20. Соломатов В.И., Выровой В.Н. Кластерообразование ненаполненных и наполненных композиционных строительных материалов. В сб.: Решение проблемы охраны окружающей среды путем использования отходов промышленности в композиционных материалах. – Пенза: ПДНТП, 1983. – С. 5-21.
21. Соломатов В.И., Выровой В.Н. Физические особенности формирования структуры композиционных строительных материалов. – Изв. вузов. Строит. и арх., № 8, 1984. – С. 59-64.
22. Ребиндер П.А. Физико-химическая механика. – М.: Знание, серия IV, № 39, 40, 1958. – 64 с.
23. Гегузин Я.Е. Физика спекания. – М.: Наука, 1984. – 312 с.
24. Выровой В.Н. Механизм формирования внутренних поверхностей композиционных материалов. // Применение цементных и асфальтовых бетонов в Сибири: Сб-ник научн. трудов. – Омск: Сиб. АДИ, 1983. – С. 3-10.
25. Композиционные строительные материалы и конструкции пониженной материалоемкости // В.И. Соломатов, В.Н. Выровой, В.С. Дорофеев, А.В. Сиренко. – К.: Будівельник, 1991. – 144 с.