

ЭФФЕКТИВНАЯ ВЯЗКОСТЬ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ

Барабаш И.В. (Одесская государственная академия строительства и архитектуры, г. Одесса)

Рассмотрены вопросы механоактивации минеральных вяжущих в суспензиях. Показано влияние режимов механоактивации, вида и количества ПАВ, количества и дисперсности наполнителя на реологические характеристики суспензий вяжущих.

Отличительной особенностью композиционных строительных материалов на основе неорганических вяжущих является то, что на начальной стадии их получения самопроизвольно возникают термодинамически устойчивые пространственные структуры с обратимо разрушающимися коагуляционными контактами между частицами [1]. Такие структуры отличаются относительно слабыми по силе взаимодействия контактами между частичками, так называемыми «надмолекулярными связями» [1, 2]. Прочность этих контактов определяется Ван-дер-ваальсовыми молекулярными силами сцепления частиц через тончайшие прослойки дисперсионной среды. На прочность этих контактов значительное влияние оказывает энергетическое состояние поверхности частиц вяжущего. Достаточно простым и эффективным способом изменения энергетического состояния поверхности является ее механохимическая обработка [3]. Механохимическая активация дисперсных материалов реализуется в результате соударения частиц друг с другом, а также с рабочими органами оборудования.

Известно [1], что сила взаимодействия частиц дисперсной фазы в коагуляционных структурах составляет в среднем $10^{-9} \dots 10^{-12}$ Н на контакт. Прочность контакта в значительной степени зависит от условий его образования, определяющих равновесную толщину прослойки жидкой фазы между частицами. В процессе сближения частиц они преодолевают электростатические силы отталкивания в структурированной жидкости, возникающие вследствие двойных адсорбционных слоев. Частицы в коагуляционных структурах могут фиксироваться на расстоянии ближней ($h_{\min} \leq 10^{-9}$ м) и дальней ($h_{\max} \geq 10^{-7}$ м) коагуляции, что и определяет разницу почти на два порядка в силе связи между ними [4].

Энергия связи коагуляционных контактов резко падает при покрытии поверхностей частичек монослоями ПАВ. Адсорбируясь, ПАВ раздвигают частички на расстояние минимум двух мономолекулярных слоев,

одновременно экранируя наиболее энергетически активные участки их поверхности [1, 2, 4].

Обязательным условием образования истинно коагуляционных структур – наличие во всей совокупности твердых фаз частиц коллоидных размеров ($\delta_i = 10^{-9} \dots 10^{-7}$ м), способных совершать броуновское движение [5, 6]. Распределяясь в общем объеме среды они образуют в совокупности с более крупными частицами пространственный трехмерный каркас, состоящий из цепочек и агрегатов [1, 4].

Вторым важнейшим компонентом дисперсных систем на основе минеральных вяжущих является вода затворения, выполняющая роль дисперсионной среды композиции. После совмещения частичек вяжущего и воды, последняя переходит в три основных состояния, каждое из которых характеризуется различным характером связей с твердыми частицами:

а) химически связанная вода образуется в результате реакции гидратации вяжущего;

б) адсорбционно связанная вода находится в тончайших прослойках вокруг твердых составляющих и частично обладает свойствами твердого тела;

в) свободная вода – образующая дисперсионную среду.

Со временем, под влиянием внутренних физико-химических процессов, а также под действием внешних воздействий, свободная вода может переходить как в связанное состояние, так и испаряться, что и предопределяет кинетику изменения свойств дисперсных систем.

Наличие прослоек дисперсионной среды между частичками твердой фазы коллоидных размеров определяет важнейшие особенности коагуляционных структур такого рода: фиксацию частиц твердой фазы на расстоянии ближней или дальней коагуляции; способность к полному тиксотропному восстановлению после разрушения [7, 8]; наличие быстрой и замедленной упругости. Последнее свойство коагуляционных структур связано с ориентированными эффектами анизометрических частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде в направлении сдвиговой силы [9].

Коагуляционные структуры отличаются ярко выраженной зависимостью структурно-механических характеристик от воздействия физико-химических и механических факторов. Примером исключительной чувствительности структурно-механических свойств двухфазных тиксотропных коагуляционных структур к механическим воздействиям является зависимость эффективной вязкости $\eta(\tau)$ от скорости сдвига $\dot{\epsilon} = d\epsilon/dt$ или напряжения сдвига $\tau = \eta(du/dx)$. Уровень $\eta(\tau)$ соответствует заданной степени разрушения коагуляционной структуры в условиях деформации системы с заданной скоростью сдвига.

Нормально-вязкие системы (ньютоновские жидкости) начинают течь при любом перепаде давления. В структурированных системах необходимо приложить дополнительную силу, соответствующую предельному напряжению сдвига, чтобы вызвать их течение. Таким образом, для подобных систем существует предельное значение скорости сдвига, вызывающие переход его из упругопластического состояния в состояние временной текучести.

Как показано на рис. 1, начальная эффективная вязкость системы η_0 начинает уменьшаться только при увеличении напряжения сдвига свыше некоторого значения τ_1 и при достижении величины напряжения сдвиговой деформации некоторого значения τ_0 , когда наступает предельное разрушение исходной структуры, переходит в постоянную пластическую вязкость η_{min} .

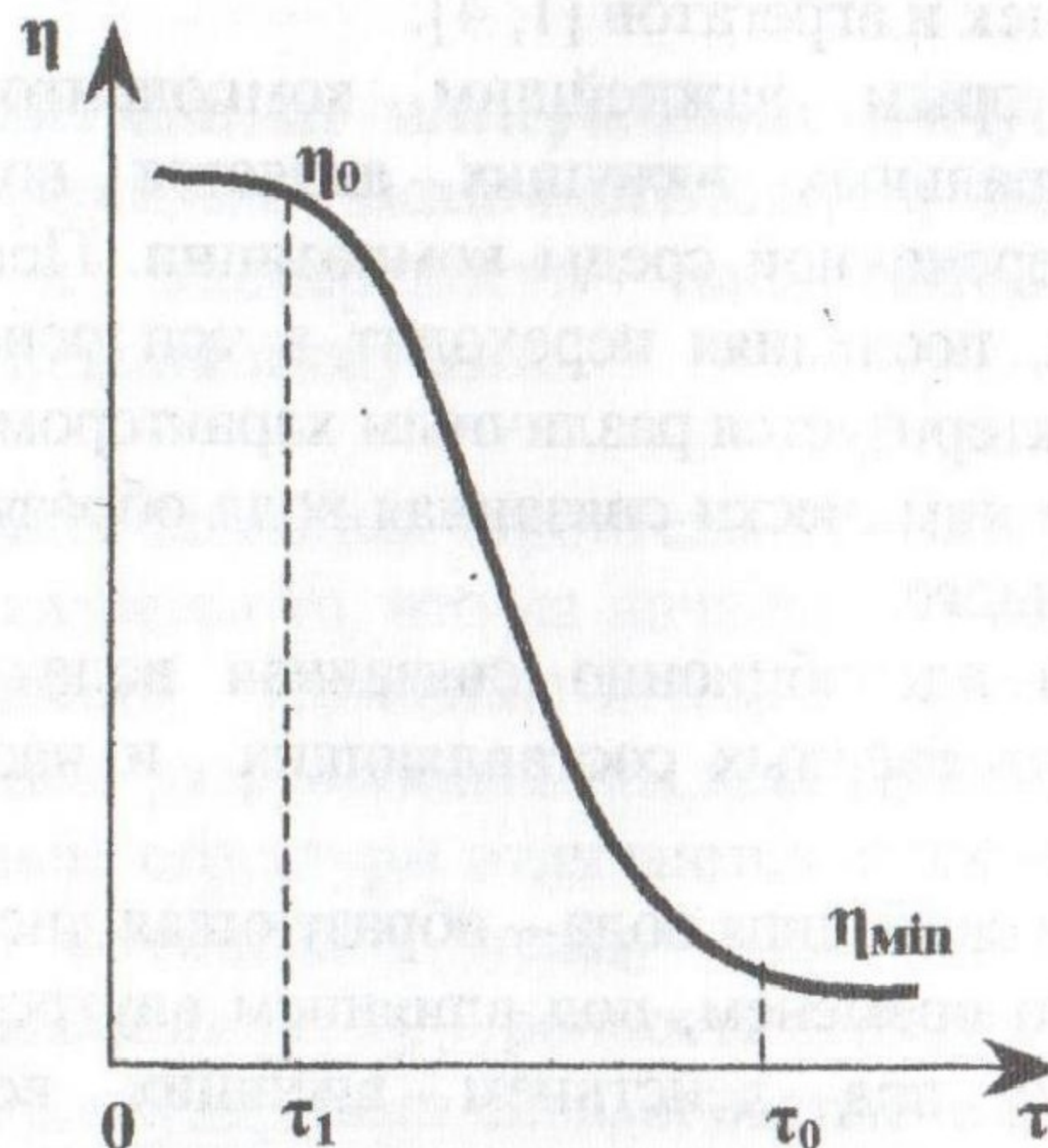


Рис. 1. Кинетика изменения вязкости

Состояние подобных систем в процессе установившегося ламинарного течения описывается уравнением Бингама-Шведова:

$$\tau = \tau_0 + \eta_{min} \frac{dv}{dx}$$

где: τ – напряжение сдвига, Па; τ_0 – предельное напряжение сдвига, Па; η_{min} – пластическая вязкость системы с предельно разрушенной структурой;

dv/dx – градиент скорости деформации сдвига (течения).

По этому уравнению общее напряжение сдвига в структурированных системах τ , обеспечивающее требуемую скорость деформации, состоит из предельного напряжения сдвига данной системы τ_0 , соответствующего полному разрушению первоначальной структуры, и напряжения сдвига, пропорционального заданному значению пластической вязкости системы

$$\eta_{min} \frac{dv}{dx}$$

Это уравнение характеризует поведение структурированных систем при транспортировании их по трубам. Поведение таких систем в условиях

вибрации с определённой степенью приближения можно описать уравнением Ньютона:

$$\tau = \eta_{\min} \frac{dv}{dx}$$

При вибрации происходит разрыв относительно слабых контактов, обеспечивающихся ван-дер-вальсовскими силами, внутреннее трение и силы сцепления уменьшаются до минимума, что приводит к тиксотропному разрушению коагуляционной структуры.

В тиксотропных коагуляционных двухфазных структурах диапазон изменения $\eta(\tau)$ может достигать 9-11 десятичных порядков [10]. Поэтому реологическая кривая течения таких систем, выражающая зависимость между уровнем $\eta(\tau)$ и напряжением сдвига τ , является важнейшей характеристикой коагуляционных структур на начальных стадиях процесса получения дисперсных материалов, которая определяется качественным и количественным составом частиц дисперсной фазы.

Исходя из вышеизложенного были определены задачи исследований:

– выяснить влияние режимов механоактивации, количества и дисперсности кварцевого наполнителя, вида и количества ПАВ на эффективную вязкость суспензий в условиях их скоростного смешения.

Существующие приборы для определения эффективной вязкости.

Для определения реологических характеристик материалов существуют методы, отличие между которыми состоит в области применения, виду измеряемой величины, принципами нагружения, степени автоматизации. Для практического выбора метода измерений учитывается необходимое количество проб, точность и продолжительность измерений, и другие моменты, которые зависят от конкретных конструктивных решений измерительного реологического прибора [11, 12, 13, 14].

Принцип действия приборов для измерения реологических характеристик жидких систем основан на: одномерном стационарном сдвиговом течении, одномерном осцилирующем сдвиговом течении (приборы для измерения вязкоупругих характеристик), комплексном нагружении (для определения консистенции и реологических характеристик материалов).

Одномерное сдвиговое течение может быть реализовано при капиллярном, плоскопараллельном, торсионном и цилиндрическом течении.

Реологические приборы можно разделить на интегральные [15, 16], дающие возможность измерять суммарный эффект сопротивления сдвиговым деформациям в высококонцентрированных суспензиях, и на дифференциальные, позволяющие непосредственно наблюдать деформации во времени в каждой точке дисперсной системы при ее течении.

В зависимости от формы ротора имеются четыре вида приборов интегрального типа: цилиндрические, дисковые, биконические и конус-плоскость [15, 16, 17]. Все они относятся к так называемым ротационным вискозиметрам. Для цилиндрических и биконических приборов скорость сдвига принимается одинаковой во всех точках деформированного материала. В вискозиметрах с вращающимся цилиндром, в особенности при малом зазоре, течение материала приближается к простому сдвигу [17].

Простота методики наблюдений и обработки опытных данных при работе с ротационными вискозиметрами во многом предопределила их широкое применение для изучения реологических свойств различных дисперсных систем.

К дифференциальным приборам относятся: ротационные вискозиметры, в которых на торце легко наблюдаются распределение скоростей в массе испытуемого материала; капиллярные вискозиметры, в которых можно наблюдать изменение скоростей течения материала в трубах и пр.

В экспериментальных исследованиях реологических характеристик материалов предпочтение было отдано методике, позволяющей производить обработку результатов с минимальной зависимостью от субъективных факторов и с их максимальной автоматизацией.

Для этой цели определение эффективной вязкости суспензий осуществлялось на ротационном вискозиметре "Полимер - РПЭ - 1м" с коаксиальными цилиндрами.

Принцип действия прибора основан на измерении момента сопротивления сдвигу испытываемого материала, помещенного между воспринимающими элементами, при вращении одного из них с постоянной угловой скоростью. Расчетное уравнение реологических характеристик при этом имеет вид:

$$\eta = \frac{M * (R^2 - r^2)}{4\pi l * (\omega_H - \omega_B) * R^2 - r^2}$$

где M – момент действующих на цилиндр сил на определенном отрезке;

R, r – радиус наружного и внутреннего цилиндров;

ω_H, ω_B – условные скорости наружного и внутреннего цилиндров.

Система воспринимающих элементов выбиралась в зависимости от вязкости исследуемого материала и необходимости обеспечения заданных напряжений сдвига.

Измерение вязкости суспензий проводилось следующим образом. Исследуемый материал в количестве $46,4 \text{ см}^3$ (для системы воспринимающих элементов Т1-В10) помещался в зазор между цилиндрами. На вискозиметре закрепляется термостатирующая камера и соединяется шлангами с жидкостным термостатом, при помощи которого в ней поддерживается необходимая температура. С помощью переключателей устанавливалась

скорость вращения ротора и коэффициент восприимчивости элементов: При вращении внутреннего цилиндра, связанного с приводом происходит его торможение, которое воспринимается измерительной моментной пружиной и деформирует ее так, что момент упругости пружины уравнивает момент сопротивления сдвигу. При этом, на выходе фотодатчиков, связанных с моментной пружиной, появляется сигнал, длительность которого пропорциональна моменту сопротивления, т.е. вязкости суспензии.

Временный сигнал в устройстве индикации преобразуется в семиразрядный двоично-десятичный цифровой код и отображается на индикаторе в единицах вязкости.

Существующие способы снижения эффективной вязкости

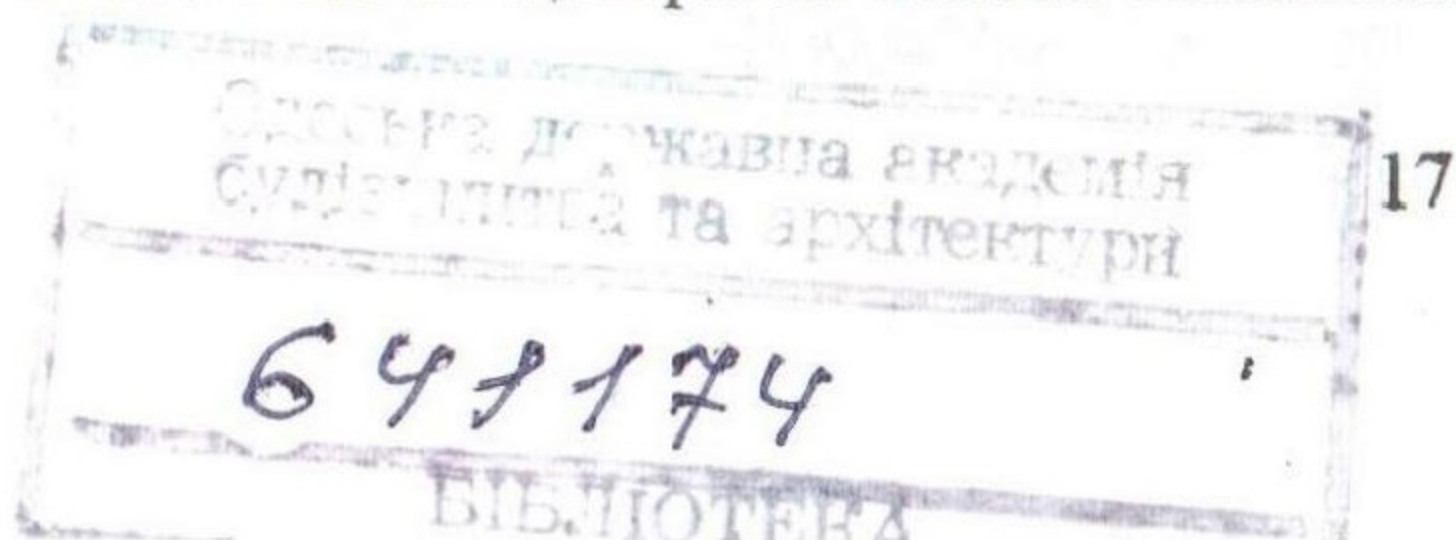
Основным фактором, обеспечивающим получение структурированных дисперсных систем с предельно высокой прочностью структурных связей является обеспечение максимально-высокой концентрации дисперсной фазы в дисперсионной среде. Однако увеличение концентрации дисперсной твердой фазы в жидкой дисперсионной среде приводит к возрастанию активной дисперсной фазы поверхности и увеличению роли молекулярных сил сцепления частиц, в результате чего происходит повышение вязкости системы [3]. Поэтому, только предельное разрушение начальной структуры системы, т.е. полное разобщение частиц в системе, высвобождение иммобилизированной воды может обеспечить достижение максимальной однородности системы. Поэтому критерием оценки эффективности воздействия на дисперсную систему является снижение её эффективной вязкости.

Эффективным методом снижения вязкости, интенсификации процессов массообмена при приготовлении суспензий, растворных и бетонных смесей является создание в этих системах состояния псевдооживления и псевдокипения в слое дисперсного материала при помощи вибрации [18, 20, 21, 22]

Главной отличительной особенностью вибрации, как одного из видов механического воздействия, является возможность передачи системе энергии большой удельной мощности при малой амплитуде её смещения за период колебаний.

С помощью вибрации можно эффективно управлять динамическим состоянием при осуществлении различных технологических операций в дисперсных системах.

Однако её роль состоит не только в том, что она приводит к интенсивному движению частиц относительно друг друга, но также и в том, что при этом резко возрастает скорость движения каждой частицы в отдельности относительно центра её массы. Основная роль вибрации состоит в снижении



вязкости системы и, как следствие, интенсификации процессов тепло- и массообмена путём значительного увеличения поверхности взаимодействия, участвующих в этих процессах компонентов смеси.

Однако существуют, так называемые “запретные” области технологической переработки дисперсных систем [1], в которых применение только вибрационных воздействий становится малоэффективным. Речь идёт о высококонцентрированных системах, в которых концентрация дисперсных фаз в дисперсионной среде достигла такого уровня, что их максимальная однородность уже не может достигаться только за счёт создания в них состояния псевдооживления или псевдокипения. При приготовлении таких систем более эффективным является их обработка в скоростных смесителях-активаторах.

В процессе приготовления в смесителе-активаторе высококонцентрированных суспензий вязущего, частицам смеси сообщаются сложные траектории движения в турбулентном потоке. При интенсивных столкновениях друг с другом и с лопастями смесителя частицам вязущего и наполнителя обеспечивается непрерывный приток энергии, что приводит к сильной термодинамической неустойчивости системы. В процессе смешения в системе возникает градиент скорости, приводящей к разрыву контактов, снижению трения между частицами и, как следствие, к понижению вязкости системы.

Особенно эффективно применение скоростного смешения в присутствии добавок ПАВ. В этом случае молекулы ПАВ в местах разрыва контакта между частицами адсорбируются на вновь образованных поверхностях, экранируя наиболее энергетические их участки и, тем самым препятствуют тиксотропному восстановлению структуры.

Материалы, применяемые в исследованиях

В исследованиях по определению эффективной вязкости дисперсных систем „ вязущее – вода – ПАВ” применялись 3 вида вязущих:

- известково-шлаковое (ИШ) вязущее,
- цементное вязущее,
- известково-кремнезёмистое (ИК) вязущее.

Известково-шлаковое вязущее получали совместным помолом негашеной кальциевой извести Рыбницкого цементно-шиферного комбината и гранулированного доменного шлака Криворожского металлургического комбината до удельной поверхности $300\text{ м}^2/\text{кг}$.

Основные характеристики извести приведены в таблице 1. Химический состав шлака приведен в табл.2.

Таблица 1.

Основные характеристики извести

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Сумма	п.п.п
20,08 – 22,04	5,05 – 5,79	3,52 – 4,95	58,8 – 61,60	2,01 – 3,03	2,05 – 2,66		1,91 – 3,74

Таблица 2.

Химический состав доменного шлака

Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	MnO	SiO	S	Модуль основности
5.6	1.1	1.3	44	3.8	2.4	41.6	1.2	1.01

Известково-кремнезёмистое (ИК) вяжущее готовилось отдельным помолом извести ($S=300\text{ м}^2/\text{кг}$) и кварцевого песка. Кварцевый песок размалывался до трёх удельных поверхностей – 200; 350 и $500\text{ м}^2/\text{кг}$.

В качестве цементного вяжущего использовался портландцемент марки 400(ПЦ- II/A – III – 400) Одесского цементного завода ОАО «Югцемент». Химический состав цемента приведен в табл.3., минералогический – в табл.4.2.

Таблица 3.

Химический состав портландцемента

Содержание CaO+MgO, %	Скорость гашения, мин.	Начало гашения, мин.	Температура гашения, °C	Содержание непогасившихся зерен, %
82	5	2.5	92	9

Таблица 4.

Минералогический состав портландцемента

Материалы	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	P _H	N	P
Среднее значение, %	53	22	6	15	0,87	2,12	1,06

В качестве микронаполнителя для цементного и ИШ-вяжущего использовался молотый кварцевый песок с тремя удельными поверхностями: $S_{уд}=200\text{ м}^2/\text{кг}$, $S_{уд}=350\text{ м}^2/\text{кг}$, $S_{уд}=500\text{ м}^2/\text{кг}$.

В качестве ПАВ использовались 3 вида добавок:

1. Разжижитель С-3 (ТУС-36020429-625);
2. Суперпластификатор „Дофен” (ТУ 14-6-188-86);
3. Пластификатор формиатно-спиртовый (ПФС) (ТУ 84-1067-85).

Зависимость эффективной вязкости от режимов приготовления суспензий.

Практически любое технологическое воздействие способно вызвать переорганизацию структуры, усилить или ослабить те или иные характеристики КСМ. При этом необходимо учитывать и время приложения технологических воздействий, на что обращал внимание О.П. Мчедлов-Петросян [19]. В зависимости от технологических воздействий можно получать материалы различной плотности, однородности с достаточно широкими периодами достижения заданных механических характеристик.

Наиболее эффективными технологическими воздействиями на высококонцентрированные суспензии вяжущего являются те, которые позволяют достичь предельного разрушения начальной структуры системы, характеризуемой минимальным показателем её эффективной вязкости [3].

Одним из путей выполнения данной задачи является применение интенсивных гидродинамических воздействий на высококонцентрированные суспензии вяжущего в процессе их приготовления в скоростных смесителях-активаторах.

Для выбора основных режимов приготовления суспензий вяжущих необходимы дополнительные исследования по установлению скорости вращения рабочего органа смесителя и продолжительности смешения на изменение эффективной вязкости суспензий. Приготовление суспензий осуществлялось путем последовательного введения в скоростной смеситель воды, ПАВ, вяжущего и наполнителя. Скорость вращения ротора смесителя изменялась в диапазоне от 900 до 3600 об/мин.

Однако, учитывая, что напряжение сдвига в дисперсных системах пропорционально линейной скорости движения лопаток смесителя, то при переносе модели механических воздействий, полученных в лабораторных условиях на реальные промышленные смесители, линейная скорость рабочего органа будет более точно характеризовать необходимую степень интенсивности механических воздействий на суспензии. В соответствии с этими представлениями линейная скорость на концах нижних лопаток смесителя изменялась от 4,7 м/с до 18,3 м/с.

В результате проведенных исследований зависимости эффективной вязкости суспензий от скорости вращения рабочего органа смесителя и продолжительности перемешивания установлено следующее:

– воздействие интенсивного механического перемешивания на все виды исследуемых суспензий разрушает их коагуляционную структуру.

Минимальная вязкость суспензий достигается при скорости вращения ротора смесителя 3600 мин^{-1} и составляет:

для известково-шлаковых суспензий – $\eta_{\text{эф.мин}} = 0.195 \text{ Па}\cdot\text{с}$, (рис. 2),

для известково-кремнеземистых суспензий – $\eta_{\text{эф.мин}} = 0.08 \text{ Па}\cdot\text{с}$, (рис. 2.),

для цементных суспензий – $\eta_{\text{эф.мин}} = 0.095 \text{ Па}\cdot\text{с}$, рис.3.

Однако, чрезмерное увеличение количества оборотов рабочего органа смесителя ведет к снижению надежности работы смесительных агрегатов.

К тому же ускорение вращения ротора смесителя свыше некоторого предела становится малоэффективным и с точки зрения снижения вязкости.

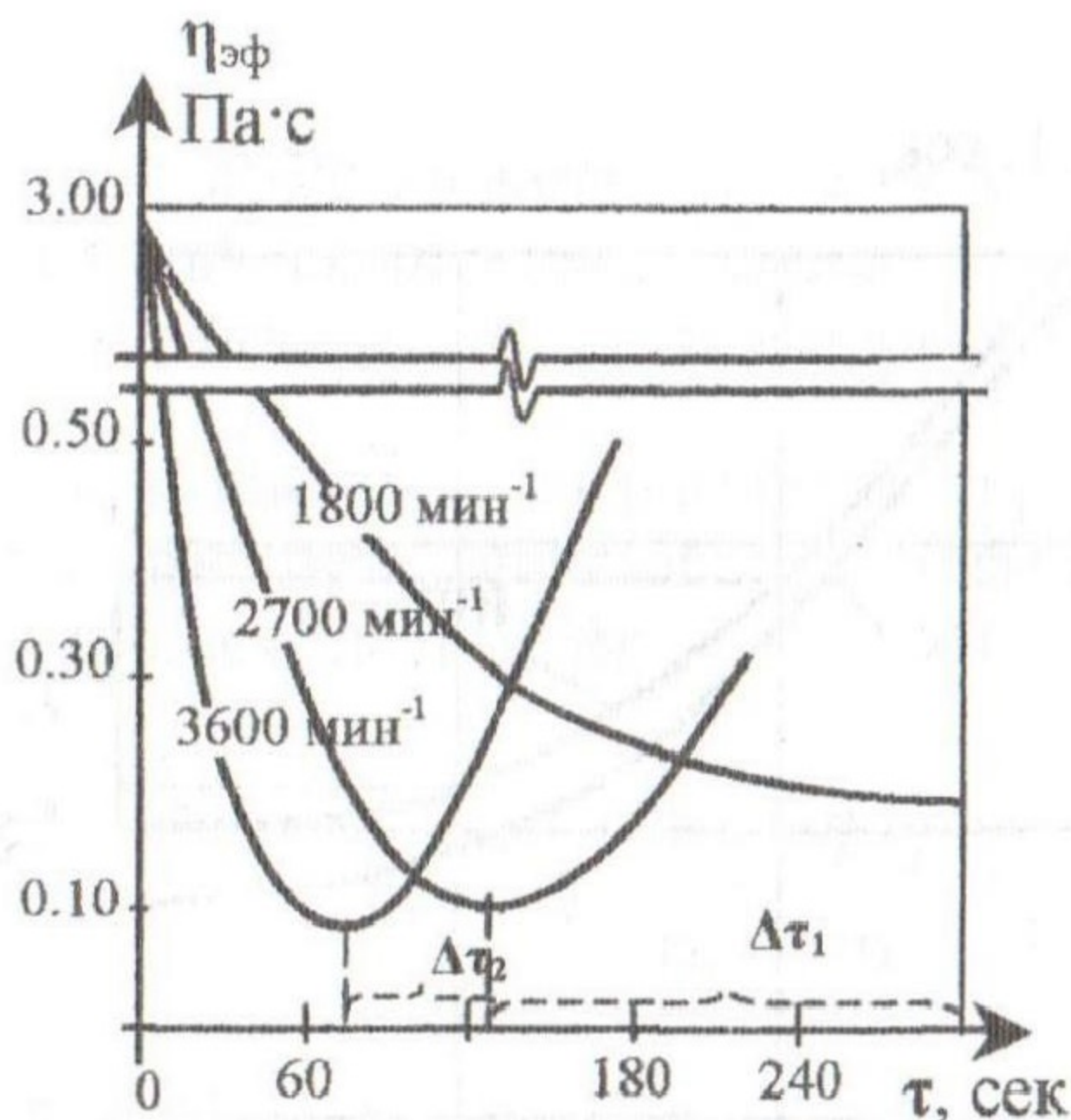


Рис.3. Зависимость эффективной вязкости ПЦ-суспензии от времени смешения.

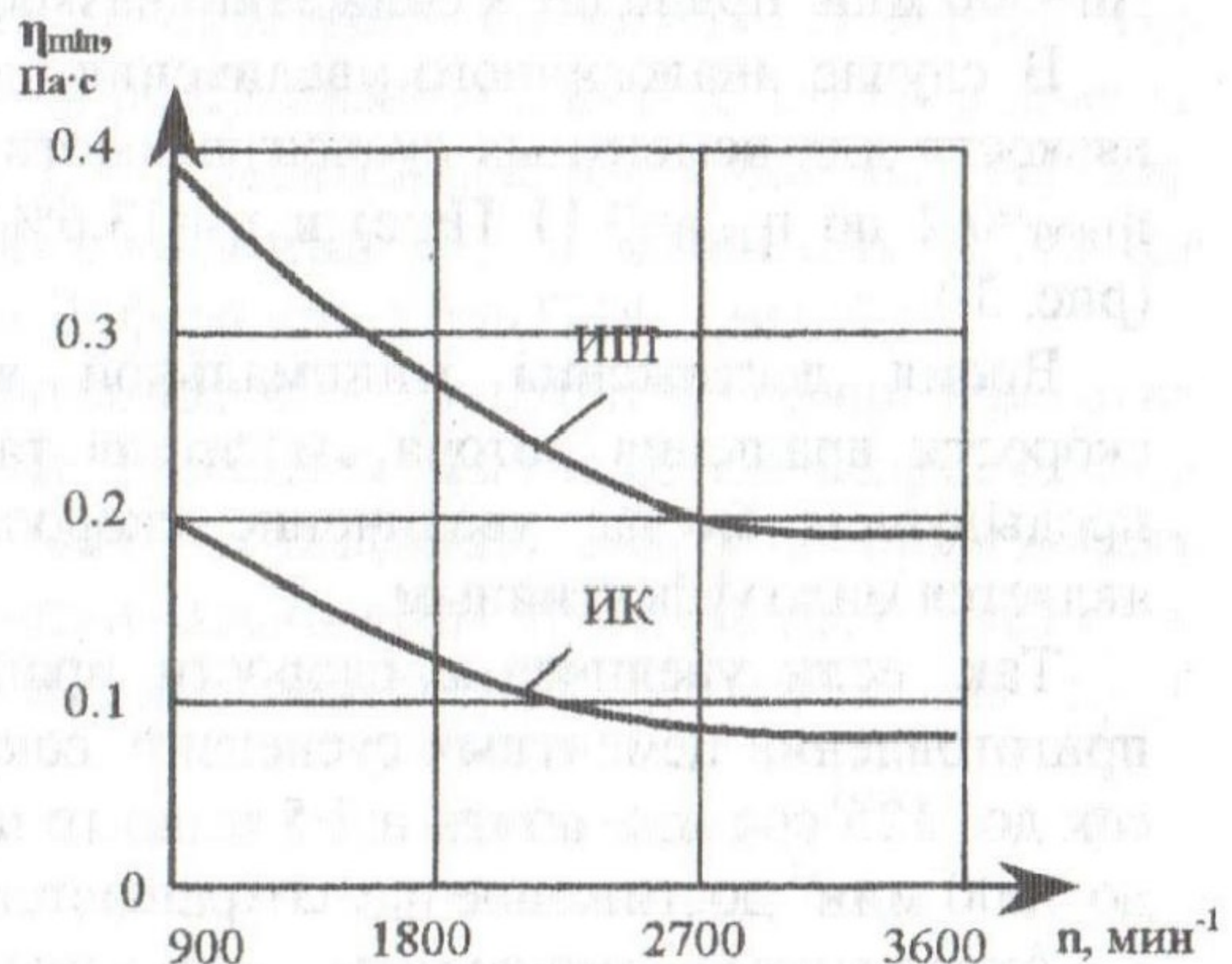


Рис. 2. Влияние режимов работы смесителя-активатора на изменение минимальной вязкости суспензий

Так, если при увеличении скорости вращения ротора смесителя с 1800 до 2700 мин^{-1} (т.е. на $\Delta n = 900 \text{ мин}^{-1}$) минимальная вязкость известково-шлаковых суспензий снижается с $\eta_{1800} = 0.276 \text{ Па}\cdot\text{с}$ до $\eta_{2700} = 0.2 \text{ Па}\cdot\text{с}$, т.е. на $\Delta \eta_1 = 28 \%$, то при дальнейшем увеличении скорости смешения с 2700 мин^{-1} до 3600 мин^{-1} (т.е. на $\Delta n = 900 \text{ мин}^{-1}$) минимальная вязкость снижается с $0.2 \text{ Па}\cdot\text{с}$ до $0.195 \text{ Па}\cdot\text{с}$, т.е. всего на $\Delta \eta_2 = 2.5\%$ (рис. 2).

При увеличении скорости смешения ИК-

суспензий с 1800 до 2700 мин⁻¹ эффективная вязкость снижается с 0.13 до 0.088 Па·с т.е. на $\Delta\eta_1 = 32\%$. Дальнейшее увеличение скорости вращения на $\Delta n = 900$ мин⁻¹ приводит к снижению вязкости только на $\Delta\eta_1 = 10\%$, (рис. 3).

В случае аналогичного увеличения скорости вращения ротора снижение вязкости для цементных суспензий соответственно составляет: $\Delta\eta_1 = 45\%$ (с $\eta_{1800} = 0.2$ до $\eta_{2700} = 0.11$ Па·с) и $\eta_2 = 13.6\%$ (с $\eta_{2700} = 0.11$ до $\eta_{3600} = 0.095$ Па·с) (рис. 3.).

Время достижения минимальной вязкости системы с увеличением скорости вращения ротора смесителя также сокращается, однако, как и в предыдущем случае увеличение скорости вращения свыше 2700 мин⁻¹ является малоэффективным.

Так, если увеличение скорости вращения с 1800 до 2700 мин⁻¹, при приготовлении цементных суспензий, сокращает время достижения η_{\min} с 300 сек до 125 сек, т.е. почти в 2.5 раза, то при увеличении количества оборотов до 3600 мин⁻¹ достижение η_{\min} сокращается всего на 40%, рис. 3.

Аналогичные результаты получены и для известково-шлаковых и известково-кремнезёмистых композиций, рис.4.

Так, в случае обработки в скоростном смесителе ИШ-суспензий время достижения η_{\min} сокращается соответственно с $\tau_{1800} = 100$ сек до $\tau_{2700} = 70$ сек ($\Delta\tau_1 = 30\%$) и с $\tau_{2700} = 70$ сек до $\tau_{3600} = 60$ сек ($\Delta\tau_2 = 14\%$), а при приготовлении ИК-суспензий увеличение скорости вращения ротора смесителя приводит к снижению времени достижения минимальной вязкости системы снижается соответственно с $\Delta\tau_1 = 42\%$ до $\Delta\tau_2 = 18\%$.

Таким образом, на основании полученных результатов для дальнейших исследований приняты следующие режимы скоростного смешения:

1. Скорость вращения ротора смесителя – 2700 мин⁻¹.

(линейная скорость на концах лопаток – 13.7 м/с).

2. Продолжительность смешения – 60...120 с.

Проведенные исследования позволили оценить влияние на изменение эффективной

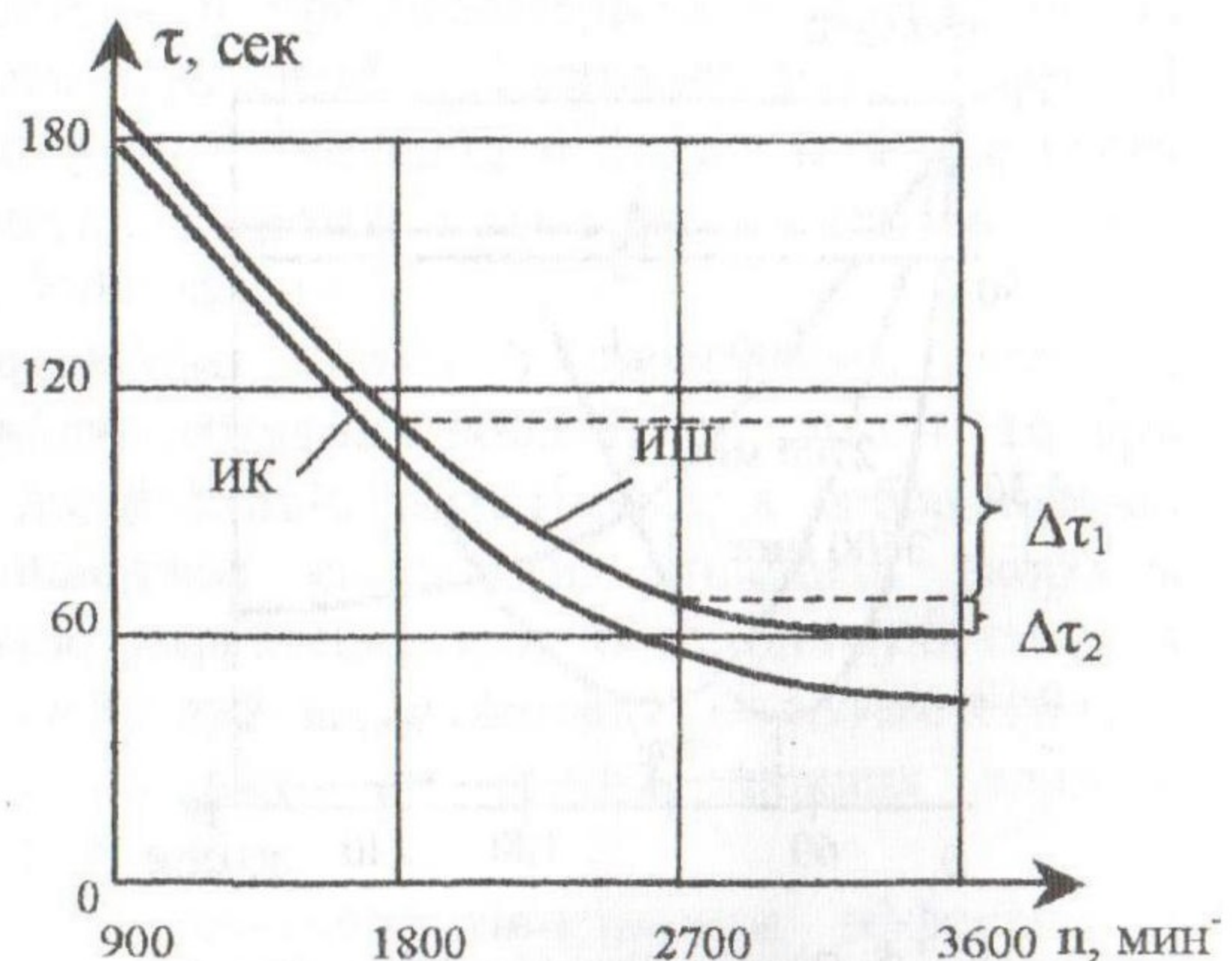


Рис. 4. Влияние скорости вращения ротора смесителя на время достижения минимальной вязкости суспензий

вязкости концентрированных суспензий скоростного смешения и пластифицирующих добавок и интенсивных гидродинамических воздействий как отдельно, так и в сочетании друг с другом.

Установлено, что в результате скоростного смешения суспензий без добавок ПАВ, их вязкость снижается по сравнению с вязкостью практически неразрушенной структуры в 1,6 раза, что равносильно введению в суспензию, приготовленную по традиционной технологии С-3 в количестве 0,2% (от массы твердых компонентов), 0,7% Дофена или 1,5% ПФС (рис. 5.).

Критерием оценки эффективности рецептурно-технологических воздействий на концентрированные суспензии был выбран безразмерный коэффициент (K), определяемый как соотношение вязкости практически неразрушенной (η_0) структуры к минимально возможной вязкости, которую суспензия приобрела в результате применения скоростного смешения ($\eta_{см}$), введения добавок ПАВ ($\eta_{ПАВ}$), либо их совместного воздействия (η_{Σ}^{Θ}):

$$K_{см} = \frac{\eta_0}{\eta_{см}} \quad 3.1.$$

$$K_{ПАВ} = \frac{\eta_0}{\eta_{ПАВ}} \quad 3.2.$$

$$K_{\Sigma}^{\Theta} = \frac{\eta_0}{\eta_{см}} \quad 3.3.$$

Если предположить, что совместное воздействие на концентрированные суспензии скоростного смешения и добавок ПАВ не вызывает ни синергетического ни антагонистического эффекта в отношении эффективной вязкости системы, то расчетное (прогнозируемое) значение вязкости (η_{Σ}^P) будет функцией, зависимой от эффективности применения каждого из этих факторов в отдельности:

$$\eta_{\Sigma}^P = \eta_0 \frac{\eta_{см}}{\eta_0} \cdot \frac{\eta_{ПАВ}}{\eta_0} \quad 3.4.$$

Подставив в выражение 3.4.уравнения 3.1.-3.3. получим значения расчетного коэффициента снижения вязкости при совместном воздействии на суспензии скоростного смешения и добавок ПАВ (K_{Σ}^P):

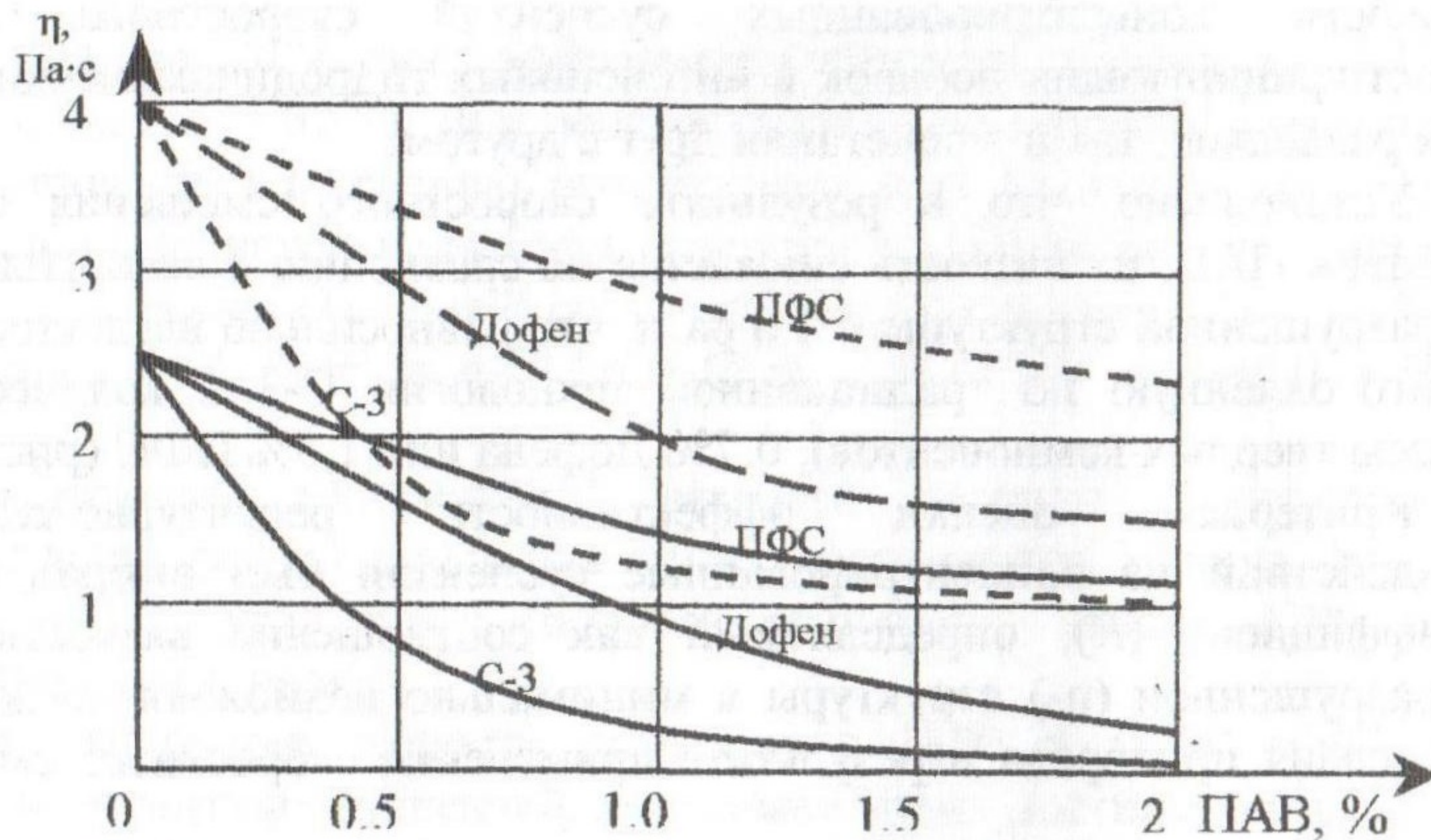


Рис. 5. Влияние количества ПАВ на изменение η суспензий:

— скоростное смешение;
 - - - традиционная технология.

$$K_{\Sigma}^P = \frac{\eta_0}{\eta_{\Sigma}^P} = K_{см} \cdot K_{ПАВ} \quad 3.5.$$

Таким образом, при аддитивности влияния данных факторов на изменение величины данных факторов расчетный коэффициент снижения вязкости (K_{Σ}^P) должен быть равен его реальному значению, полученному экспериментальным способом (K_{Σ}^{\ominus}):

$$K_{\Sigma}^P = K_{\Sigma}^{\ominus} \quad 3.6.$$

Невыполнение данного условия показывает наличие синергетического (при $K_{\Sigma}^P < K_{\Sigma}^{\ominus}$), либо антагонистического (при

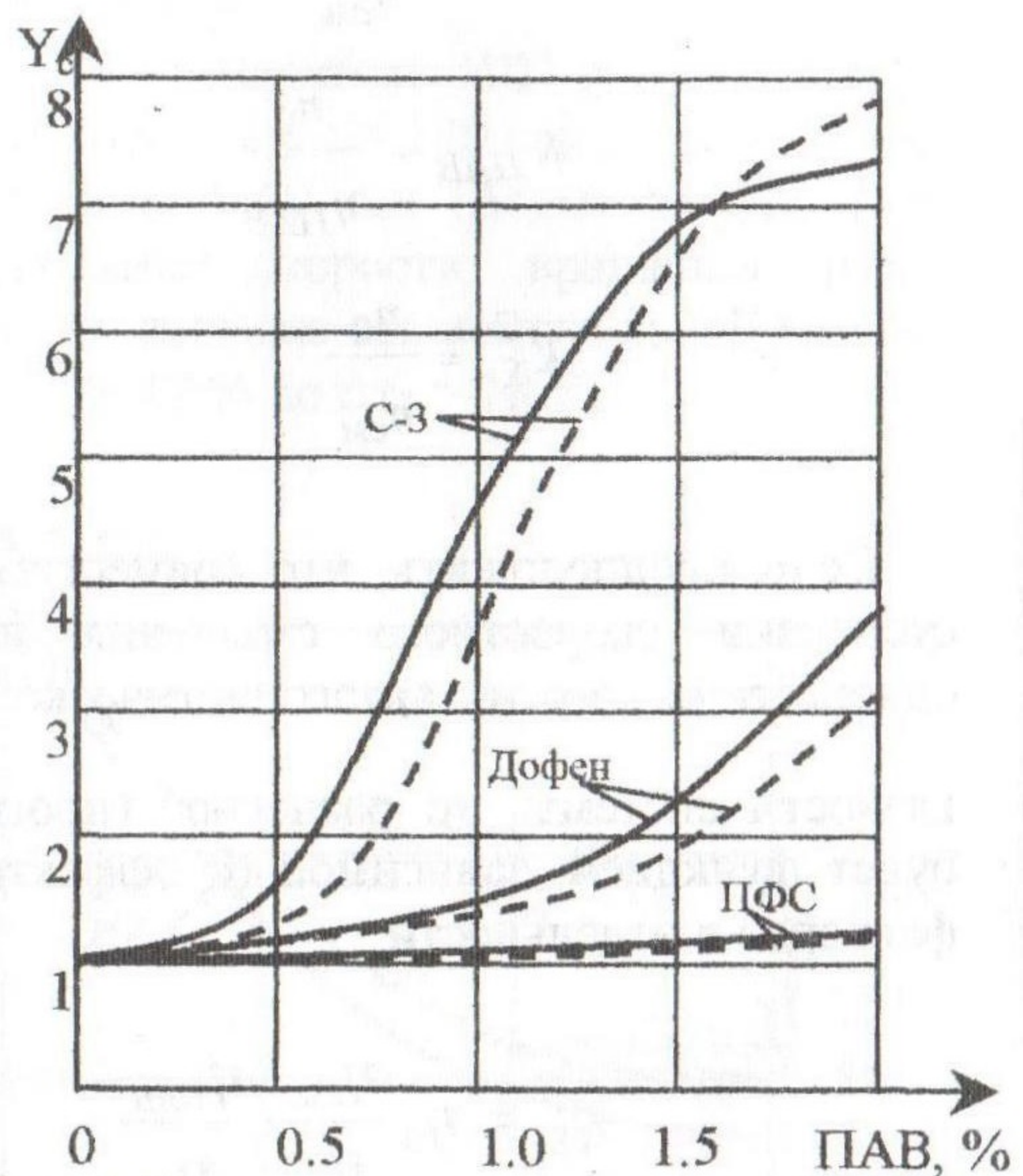


Рис. 6. Влияние вида и количества ПАВ на показатель Y_c при совместном воздействии на суспензии скоростного смешения и добавок ПАВ

— цементная суспензия
 - - - ИК-суспензия.

$K_{\Sigma}^P > K_{\Sigma}^{\text{Э}}$) эффектов при совместном воздействии на систему исследуемых факторов.

В результате проведенных исследований был установлен значительный синергетический эффект снижения вязкости суспензий при совместном воздействии на них скоростного смешения и добавок ПАВ. Критерием количественной оценки данного эффекта был принят уровень синергизма (y_c), определяемый как отношение реального коэффициента снижения вязкости ($K_{\Sigma}^{\text{Э}}$), полученного экспериментально к его расчетному значению (K_{Σ}^P), выведенному из условия аддитивности влияния данных факторов на реологические характеристики дисперсных систем:

$$y_c = \frac{K_{\Sigma}^{\text{Э}}}{K_{\Sigma}^P} \quad 3.7.$$

Результаты проведенных исследований на ИШ-суспензиях (табл.5) показывают, что уровень синергизма тем выше, чем больше концентрация добавок и выше их пластифицирующая способность. Так, при использовании С-3 этот показатель возрастает с $y_c = 1,3$ (при концентрации добавки С = 0,5%) до $y_c = 7,8$ (при С = 2%). В случае применения суперпластификатора „Дофен” он повышается с $y_c = 1,1$ (при С = 0,5%) до $y_c = 3,6$ (при С = 2%). При совместном воздействии на суспензии скоростного смешения и пластификатора ПФС синергетический эффект практически не проявлялся ($y_c = 1,0 \dots 1,2$).

Таблица 5.
Значение коэффициентов снижения вязкости ИШ-суспензий при воздействии на них скоростного смешения и добавок ПАВ.

Конце нтр. добавок ПАВ, %	$K_{см}$	С-3				Дофен				ПФС			
		$K_{ПАВ}$	K_{Σ}^P	$K_{\Sigma}^{\text{Э}}$	y_c	$K_{ПАВ}$	K_{Σ}^P	$K_{\Sigma}^{\text{Э}}$	y_c	$K_{ПАВ}$	K_{Σ}^P	$K_{\Sigma}^{\text{Э}}$	y_c
0.5	1.6	2.5	4.0	5.3	1.3	1.4	2.2	2.6	1.2	1.2	1.9	2.0	1.0
1.0		3.3	5.3	25	4.7	2.0	3.2	5.3	1.6	1.4	2.2	2.5	1.1
1.5		3.7	5.9	40	6.8	2.5	4.0	10	2.5	1.6	2.6	2.9	1.1
2.0		4.0	6.4	50	7.8	2.8	4.5	16	3.6	1.7	2.7	3.3	1.2

Аналогичные результаты получены и на суспензиях содержащих ПЦ и ИК-вяжущее, что позволяет сделать вывод об универсальности синергетического эффекта понижения вязкости концентрированных

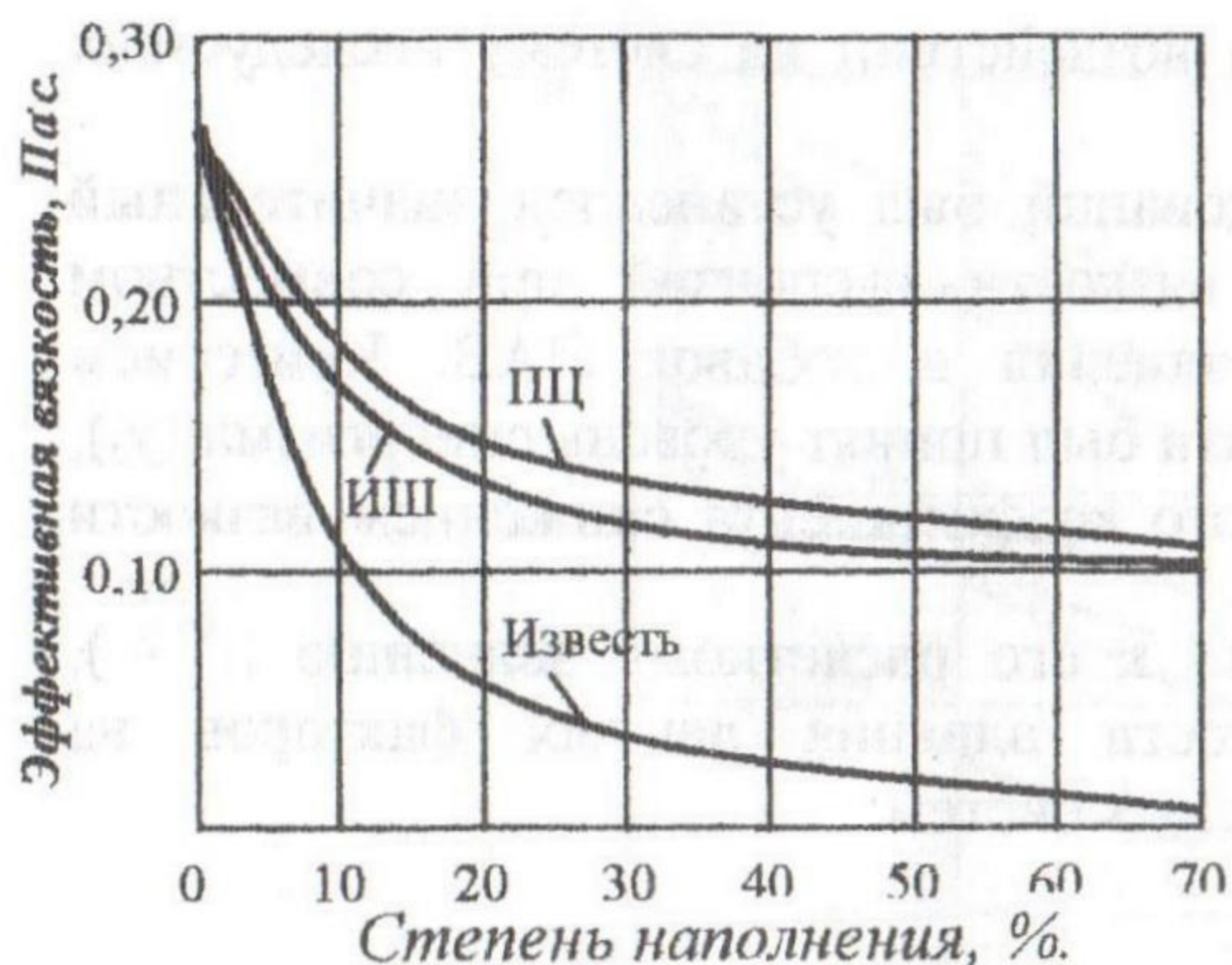


Рис. 7. Влияние степени наполнения вяжущего на η суспензий

ИК-суспензий и до $Y_c = 3.85$ для ПЦ-суспензий. При совместном воздействии на дисперсные системы скоростного смешения и пластификатора ПФС синергетический эффект практически не проявляется ни на одном из исследованных вяжущих $Y_c = 1.1 \dots 1.2$, рис. 6.

Участие наполнителей в физико-механических процессах структурообразования КСМ на уровне структурной неоднородности „вяжущие - наполнитель” ставит задачу оценки влияния количества и дисперсности минеральных наполнителей на изменение реологических характеристик суспензий. Поэтому, представлял интерес установить влияние на вязкость суспензий кремнеземистого наполнителя различного количества и дисперсности.

В результате проведенных исследований установлено, что введение в цементное, известковое и ИШ-вяжущее молотого кварцевого песка значительно снижает эффективную вязкость суспензий.

Однако если замена части ИШ- или ПЦ-вяжущего на молотый кварцевый песок приводит к снижению вязкости в 2,5...2,8 раза (рис. 7.), то при аналогичном наполнении известковой суспензии, ее эффективная вязкость снижается более чем в 30 раз, что объясняется значительной разницей в водопотребности извести и молотого кварцевого песка.

Однако дисперсность наполнителя оказывает неоднозначное влияние на кинетику изменения реологических характеристик систем в условиях скоростного смешения.

Так, если вязкость суспензий наполненных молотым песком дисперсностью $S_{уд} = 200 \text{ м}^2/\text{кг}$ в течении 2,5...3 минут достигает своего минимального значения, то при введении в вяжущее наполнителя с более

дисперсных систем на минеральных вяжущих при совместном воздействии на них скоростного смешения и добавок ПАВ.

Так при увеличении количества разжижителя С-3 до 2% от массы молотых компонентов уровень синергизма возрастает до 7.9 для ИК-суспензий и до $Y_c = 7.5$ для ПЦ-суспензий. В случае применения суперпластификатора „Дофен” этот показатель повышается соответственно до $Y_c = 3.4$ для

высокой удельной поверхности ($S_{уд} = 500 \text{ м}^2/\text{кг}$), для предельного разрушения структуры, суспензию необходимо подвергать скоростному смешению в течении 4...5 минут. Это, вероятно, объясняется повышенной склонностью высокодисперсных порошков к образованию агрегатов, и, вследствие этого, необходимостью подвода большего количества энергии для их разрушения.

Кроме того, если в течении первых двух минут смешения суспензий в скоростном смесителе их вязкость тем выше, чем больше удельная поверхность наполнителя (рис. 8.), то уже через 2,5...3 минуты вязкость системы, содержащей молотый песок с $S_{уд} = 500 \text{ м}^2/\text{кг}$ ниже вязкости суспензий содержащей грубодисперсный наполнитель ($S_{уд} = 200 \text{ м}^2/\text{кг}$). Таким образом, применение скоростного смешения позволяет получать минимальные значения эффективной вязкости суспензий при использовании ультрадисперсных наполнителей, что невозможно при традиционном перемешивании.

Как видно из рис. 8, эффективная вязкость системы в процессе скоростного смешения достигнув некоторого минимального значения, затем вновь начинает повышаться. Это свидетельствует о том, что при интенсивных гидродинамических воздействиях на дисперсные системы в них наряду с разрушением пространственных агрегатов и ослаблением связей между частицами, происходит и обратный процесс – тиксотропное восстановление структуры, т. е. образование новых агрегатов и связей. Причем, через 2...3 минуты после начала смешения обратный процесс начинает преобладать.

Для установления причин таких изменений был проведен эксперимент, в процессе которого контролировались одновременно четыре выходных параметра:

- эффективная вязкость суспензии;
- температура смеси;
- содержание свободной воды в системе;
- содержание адсорбционно-связанной воды.

Установлено, что начальное снижение вязкости системы сопровождается уменьшением водоотделения в системе. И в тот момент, когда вязкость достигает своего минимального значения, водоотделение в системе практически полностью исчезает. В это время наблюдается более интенсивный рост температуры смеси (Δt), что свидетельствует о повышении сил трения между частицами вяжущего и наполнителя (рис.9.а,б.).

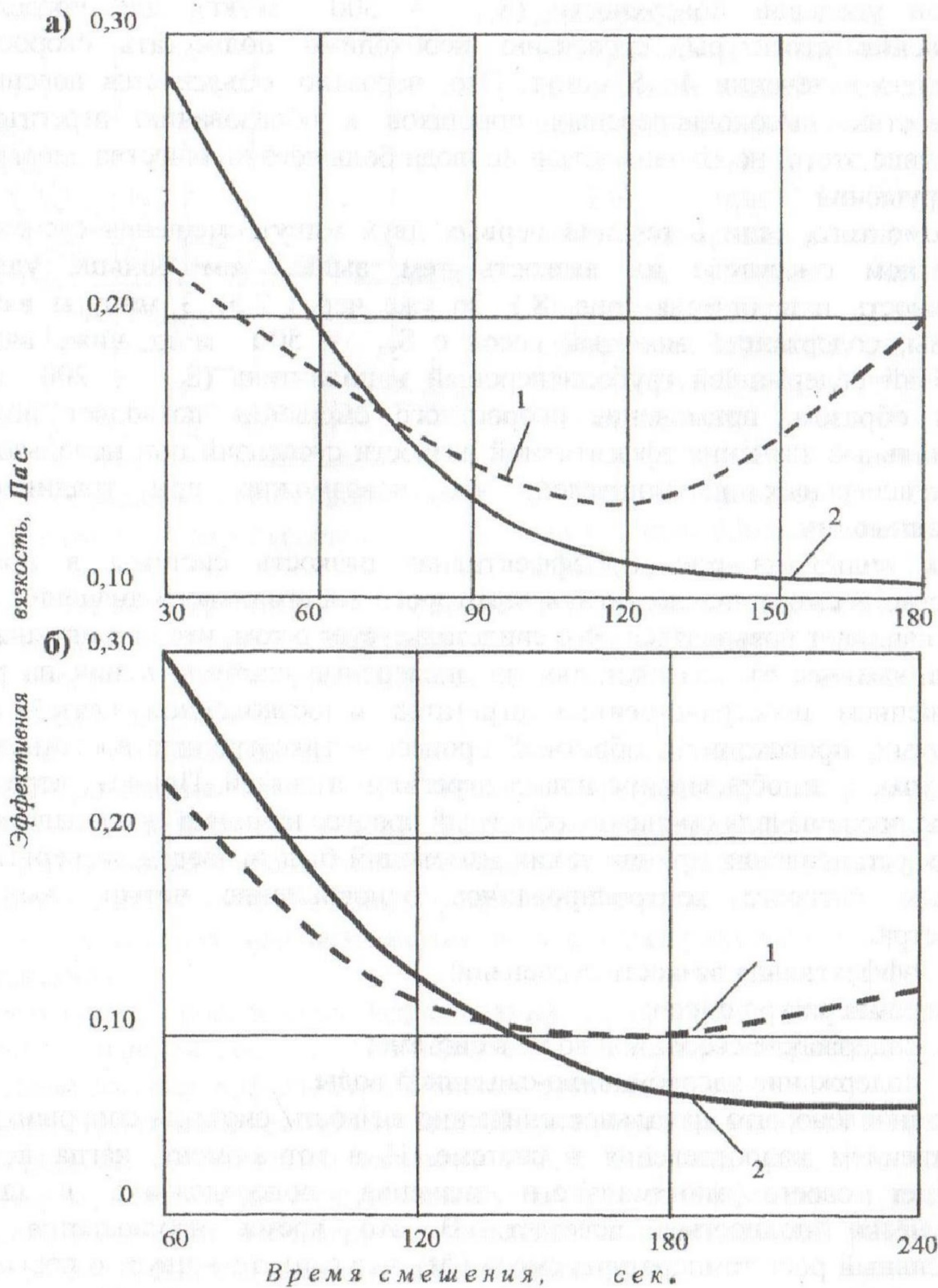


Рис. 8. Кинетика изменения эффективной вязкости суспензий при различной удельной поверхности наполнителя.

а) ПЦ – вязжущее

б) ИШ – вязжущее.

1 – удельная поверхность молотого песка $S_{уд}=200 \text{ м}^2/\text{кг}$

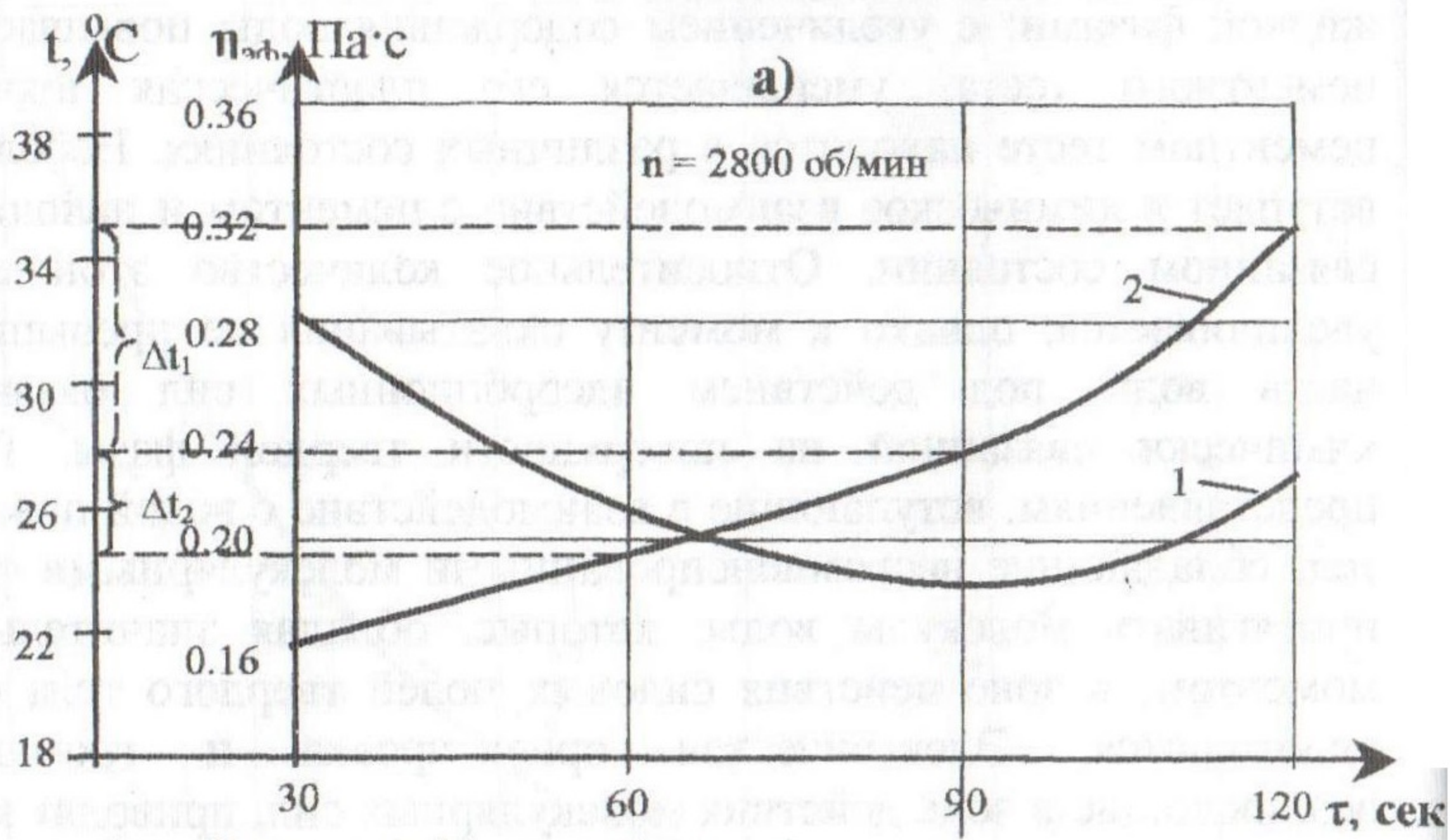
2 – удельная поверхность молотого кварцевого песка $S_{уд}=500 \text{ м}^2/\text{кг}$

Свойства цементного теста зависят от соотношения между твердой и жидкой фазами: с увеличением содержания воды повышается подвижность цементного теста, уменьшается его пластическая прочность. Вода в цементном тесте находится в различных состояниях. Небольшая часть воды вступает в химическое взаимодействие с цементом и находится в химически связанном состоянии. Относительное количество этой воды постепенно увеличивается, однако к моменту схватывания не превышает 5 %. Другая часть воды под действием адсорбционных сил оказывается физико-химически связанной на поверхности твердой фазы. По современным представлениям, вступающие в взаимодействие с водой поверхности твердых тел, обладающие нескомпенсированными молекулярными силами, способны притягивать молекулы воды, которые, обладая значительным дипольным моментом, в зоне действия силовых полей твердого тела ориентируются и уплотняются. Электрическая ориентировка и громадные давления, возникающие в зоне действия молекулярных сил, приводят к тому, что вода в адсорбированных пленках приобретает некоторые свойства твердого тела – упругость, прочность на сжатие, пониженную точку замерзания. По данным Б.В. Дерягина, вода при толщине слоя в 0,09 мкм обладает модулем сдвига в $1,9 \cdot 10^8$ дин/см² ($1,9 \cdot 10^{-1}$ Па) [23].

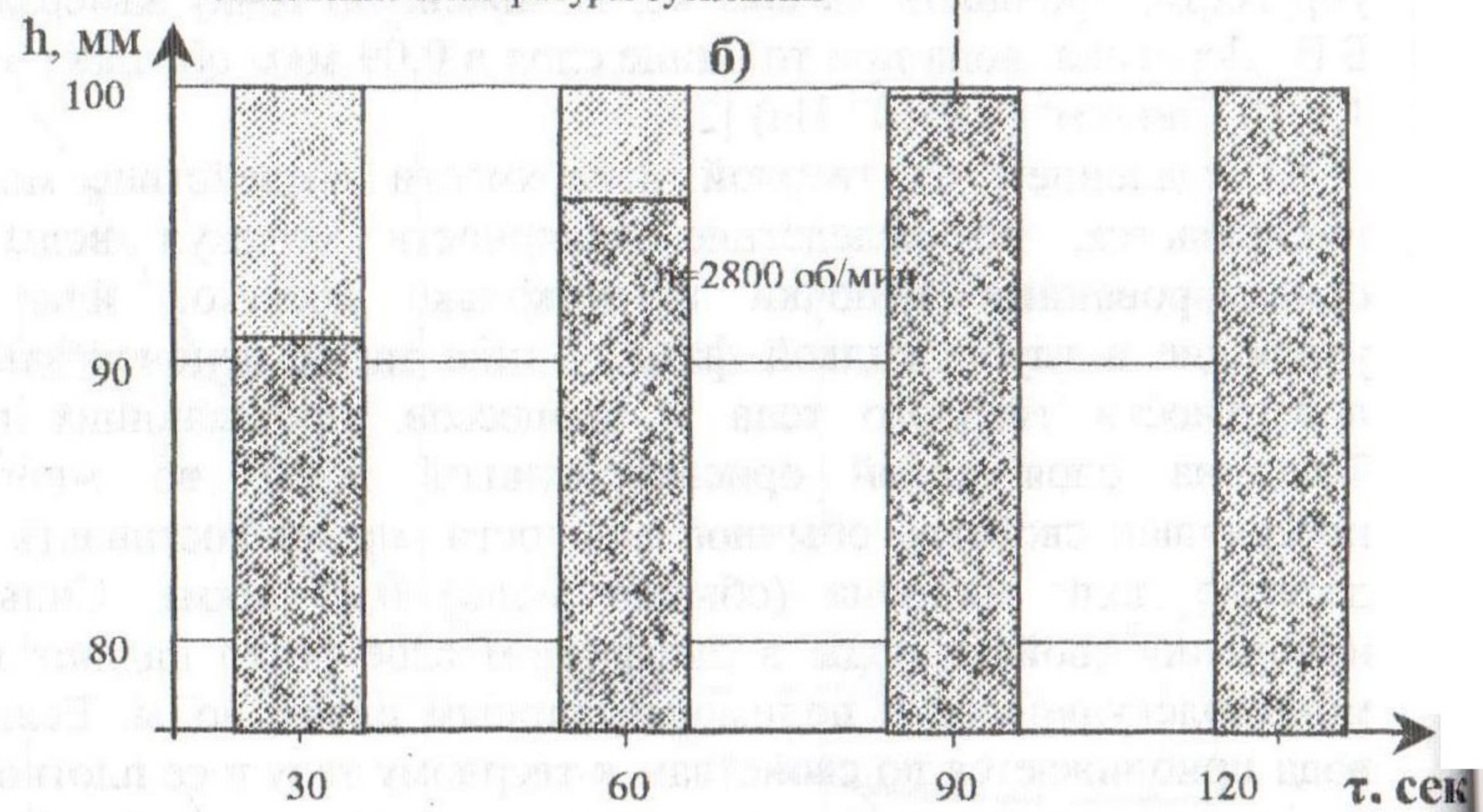
С удалением от твердой поверхности воздействие молекулярных сил уменьшается, но вследствие полярности молекул воды они образуют ориентированные цепочки в несколько десятков или сотен молекул, уходящие в глубь жидкой фазы. Длина таких цепочек зависит от свойств поверхности твердого тела и процессов, протекающих при гидратации. Толщина слоя такой ориентированной воды, во многих отношениях потерявшей свойства обычной жидкости, может составлять сотые или даже десятые доли микрона (обычно менее 0,15 мкм). Силы связывания и изменения свойств воды в диффузном слое резко падают при переходе от мономолекулярного к полимолекулярным слоям воды. Если в первом слое вода приближается по свойствам к твердому телу и ее плотность повышается, то в последующих слоях действие поля твердой фазы проявляется незначительно и вода по структуре и плотности остается близкой к обычной воде, хотя подвижность ее несколько ограничена, вплоть до слоя, когда действие молекулярных сил перестает сказываться.

Количество физико-химически связанной воды также меняется в процессе гидратации цемента, которая обычно сопровождается увеличением удельной поверхности твердой фазы. В свежеприготовленном цементном тесте относительное содержание этой воды составляет около 3–5 %, увеличиваясь к моменту схватывания до 25 % от общего содержания воды [24].

Основное количество воды в цементном тесте находится в межзерновом пространстве. Размеры отдельных пор и полостей могут изменяться от 1 до 50



- 1 – Изменение эффективной вязкости
- 2 – Изменение температуры суспензии



СВОБОДНАЯ ВОДА
 ЦЕМЕНТНАЯ СУСПЕНЗИЯ

мкм и больше, что в десятки и сотни раз больше, чем толщина даже слабо связанных сольватных пленок воды. Вследствие действия капиллярных сил и образования геля в процессе гидратации цемента вода в межзерновом пространстве физико-механически связана со структурой цементного камня. По образному выражению М.А. Мощанского это вода, «запутанная в структуре». Часто ее также называют свободной, подразумевая, что она не

связана химически и не испытывает воздействия молекулярных сил твердой фазы. Относительное количество свободной воды от общего объема воды составляет около 95 % сразу после приготовления цементного теста и уменьшается до 65–70 % к моменту схватывания. Именно свободная вода оказывает наибольшее влияние на подвижность цементного теста рис. 10.

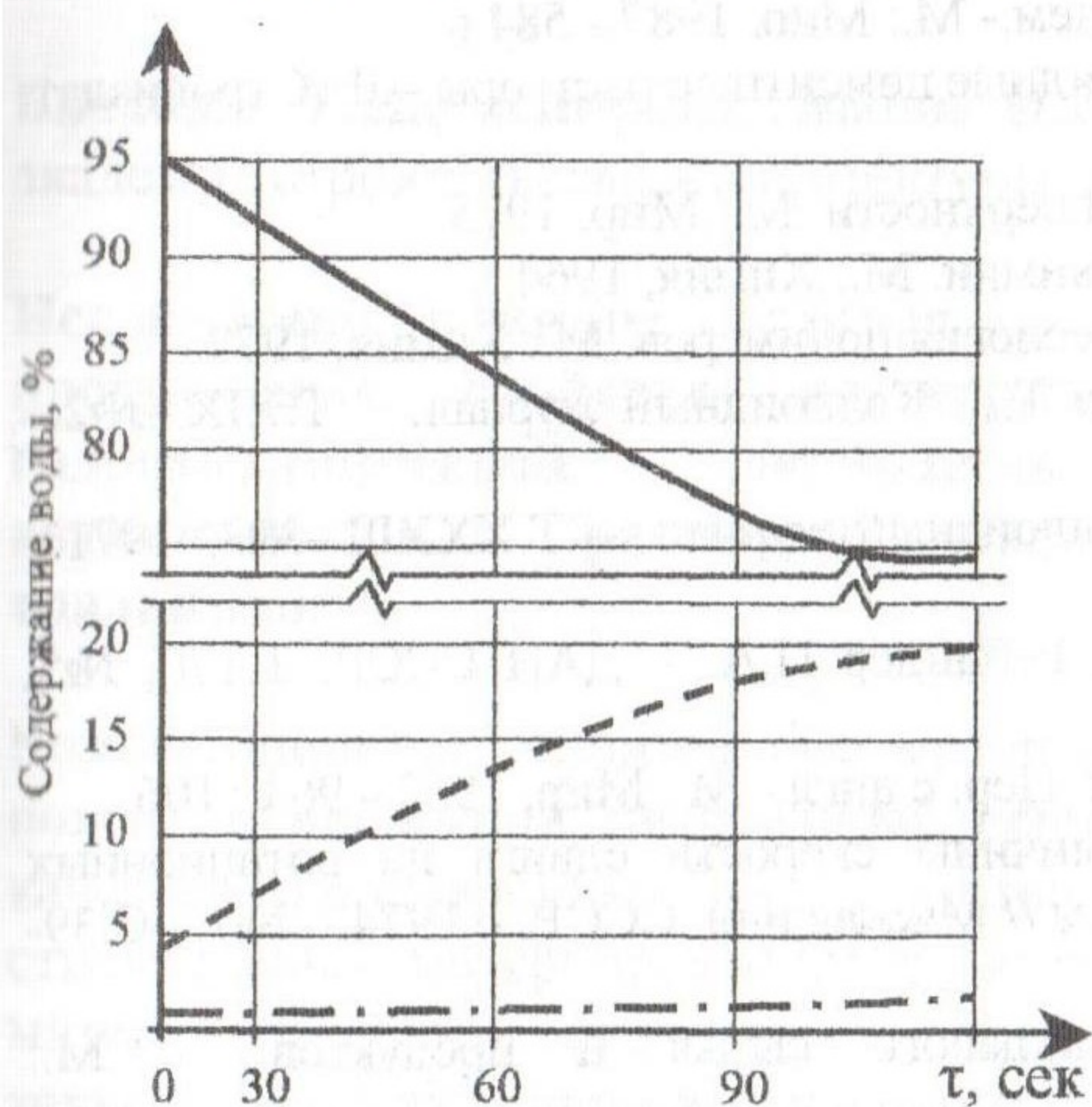


Рис. 10. Влияние времени скоростного смешения на содержание воды цементосодержащих суспензий

- свободная вода
- адсорбционно-связанная вода
- химически-связанная вода

вязкости суспензий при совместном воздействии на них скоростного смешения и добавок ПАВ. Уровень синергизма тем выше, чем больше концентрация ПАВ и выше их пластифицирующая способность.

3. При скоростном смешении увеличение удельной поверхности кремнеземистого наполнителя не вызывает соответствующего повышения эффективной вязкости суспензий, что позволяет использовать ультрадисперсные наполнители, не увеличивая при этом расход воды затворения.

Таким образом, свободная вода и пластификатор в процессе скоростного перемешивания, адсорбируясь на вновь образованных поверхностях, постепенно переходят в адсорбционно-связанное состояние и перестают выполнять роль «смазки», что приводит к увеличению сил трения, и, как следствие, к загустеванию системы.

Выводы.

1. Установлены оптимальные режимы скоростного смешения суспензий минеральных вяжущих, обеспечивающие максимально возможное разрушение их начальной (коагуляционной) структуры.

2. Выявлен синергетический эффект снижения эффективной

Литература

1. Урьев Н.Б. Физико-химическая механика в технологии дисперсных систем. - М.: Знание, 1975. - 64с.
2. Овчинников П.Ф, Виброреология. К.: Наукова думка, 1983. - 271с.
3. Хайнике Г. Трибохимия: Пер. с нем.- М.: Мир, 1987.- 584 с.
4. Урьев Н.Б., Дубинин И.С. Коллоидные цементные растворы.-Л.: Стройиздат, 1960.-190с.
5. Адамсон А. Физическая химия поверхности. М.: Мир, 1975.
6. Воюцкий С.К. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1964.
7. Виноградов В.Г., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
8. Трапезников А.А., Шалопалкина Т.Г. Коллоидный журнал. - Т.ХІХ.-№2.- 1957. -С.232-243.
9. Щукин Е.Д., Ребиндер П.А. Коллоидный журнал. - Т.ХХХІІІ.-№3.-1971.- С.450-458.
10. Федотова В.А., Ходжаева К.А., Ребиндер П.А. - ДАН СССР, Т.170, №5, 1966, С.1133-1135.
11. Коттрел А.Х. Теория дислокаций: Пер. с англ.- М.: Мир, 1969.- 96 с. 106.
12. Гольцин А.А. Определение величины скорости сдвига на ротационных приборах по различным формулам // Мясная инд. СССР. - 1974. - №7. -С.39-42.
13. Мышкин Ю.А. Реометрия пищевого сырья и продуктов. - М.: Агропромиздат, 1990. -271с.
14. Takahama H., Geil P.H. Structur ingomogeneities of cured epoxy resins. - Makromol Chem., Rapid Commun., 1982, V. 3.p. 386-394.
15. Васильева В.В. Исследование вязко-пластических свойств строительных растворов. //Коллоидный журнал. - т.ХХІ. - 1959.- №2.
16. Климов К.И., Виноградов Г.В. Метод концентрического сдвига при исследовании упругопластических и прочностных свойств паст и псевдогелей. // Коллоидный журнал, - 1953. - т.ХУ. - №5.
17. Воларович М.П., Лазовская Н.В. Ротационные вискозиметры для исследования реологических свойств дисперсных систем и высокомолекулярных соединений. //Коллоидный журнал, 1966. - ХХУІІІ, -вып.2.
18. Быховский И.И. Основы теории вибрационной технологии, - М.: Машиностроение, 1968. - 363с.
19. Мчедлов-Петросян О.П. Химия неорганических строительных материалов.- М.: Стройиздат, 1988.-304 с.
20. Куннос Г.Я. Вибрационная технология бетона. - Л.: Стройиздат, 1967. - 168с.
21. Моргулис М.А., Петров К.Г. Эффективность объемного вибрационного перемешивания. - Строительные материалы, 1970. -№2,-С. 8-10.
22. Ходаков Г.С. К физико-химической механике диспергирования твердых тел. - В кн. "Физико-химическая механика дисперсных структур", - М.: 1966. - С. 17-27.
23. Дерягин Б.В., Кротова Н.А., Смилга В.П., Адгезия твердых тел. М.: Наука, 1973.
24. Баженов Ю.М. Технология бетона. - М.: Высшая школа, 1978. - 454 с.