

**АНАЛІЗ МЕХАНІЗМІВ ОРГАНІЗАЦІЇ СТРУКТУРИ  
МЕХАНОАКТИВОВАНИХ ПОЛІДИСПЕРСНИХ ТА  
ПОЛІМІНЕРАЛЬНИХ СИСТЕМ**

**Барабаш І.В., Бабій І.М., Барабаш Т.І.** (Одеська державна академія будівництва та архітектури, м. Одеса)

**Розглянуті механізми механоактивації цементу в швидкісному змішувачі-трибоактиваторі. Виявлено вплив активації цементу на швидкість зв'язування  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в гідроалюмінати та гідросилікати кальцію. Механохімічно активовані композиції представлені як адаптивні самоорганізовані системи, організація структури яких відбувається за рахунок міжчасткових взаємодій з утворенням дискретних структурних блоків.**

Однією з головних задач інженерної оцінки матеріалів являється визначення необхідних властивостей і розробка методів їх кількісної оцінки. Вирішення такої задачі дозволяло і дозволяє ефективно оцінювати прийняті властивості матеріалів, проектування конструкцій із них, прогнозувати надійну роботу таких конструкцій. Подальше підвищення рівня механічних характеристик матеріалів пов'язано з установленням взаємозв'язку складу, структури і властивостей матеріалів після технологічних впливів. Тому в останні десятиріччя в науковому матеріалознавстві запропонована логічна послідовність "склад – технологія – структура – властивості". Вона внутрішньо не суперечлива і направлена на те, щоб в результаті раціонального складу і назначених технологічних переробок і режимів одержувати відтворені структури з метою виробництва матеріалів і виробів із них з комплексом гарантованих властивостей. Насправді продуктивно працює схема "склад – технологія – властивості". Це пов'язано з тим, що прийняті властивості і розроблені методи їх кількісної оцінки справедливі в рамках базової моделі суцільного (безперервного) середовища. Безперервне середовище апріорно прийняте неструктурованим, що не дає можливості достатньо обґрунтовано визначити як узагальнене поняття самої структури, так і структурні параметри, які забезпечують потрібні властивості. Альтернативний метод одержання інформації про причини зміни властивостей при змінах рецептури і технології дає структурний підхід, заснований на детальному аналізі структурних особливостей даного матеріалу. В

протилежність феноменологічному підходу, структурний підхід на сьогоднішній час являється дедуктивним і дозволяє одержувати якісні уявлення про причинні зв'язки між внутрішньої будовою і властивостями реальних матеріалів [1, 2]. Для реалізації структурного підходу в наших дослідженнях необхідно виділити об'єкт аналізу і вивчення.

В дослідженнях в якості об'єкту аналізу прийняті твердіючі і затверділі композиції на основі мінеральних в'язучих (вапно, цемент). При аналізі механізмів організації структури в'язучі композиції представлені як грубодисперсні висококонцентровані ліофобні системи з ліофільною границею розподілу фаз [3, 4]. Таким чином всі якісні і кількісні різноманітності водяних композицій на мінеральних в'язучих зведені до їх моделі у виді дисперсної системи. Прийняття такої моделі дозволяє реалізувати структурний підхід при якісному опису структурних перетворень дисперсної системи з передбаченими змінами кількісних показників параметрів, прийнятих при феноменологічному підході.

Загальна модель в'язучих композицій як дисперсних систем включає наступні допущення і обмеження:

грубодисперсність часток дисперсної фази припускає, що із всього різноманіття дисперсних систем, на визначених етапах аналізу, ми розглядаємо системи, складені із часток, маса яких не дозволяє їм брати участь в броунівському русі і сила міжчасткової взаємодії сумірна з силою їх тяжіння; висока концентрація часток дисперсної фази передбачує, що кожна частка знаходиться в силовому полі сусідніх часток;

ліофобність системи означає (по П.А.Ребіндеру) здатність зменшувати надлишкову поверхневу енергію шляхом скорочення границь міжфазної поверхні розділу в результаті об'єднання часток в структурні агрегати;

ліофілізація міжфазної границі розділу дозволяє враховувати процеси, на поверхні часток в'язучого при їх взаємодії з дисперсійним середовищем. Це особливо важливо при врахуванні зміни енергетичного стану твердої поверхні за рахунок її механічної активації, появи в системі нових структурних елементів і їх участь в структурних змінах.

Прийнята модель в'язучих композицій з урахуванням обмежень і припущень дозволяє запропонувати механізми організації структури в періоди – механічної активації, на початкових стадіях організації структури через міжчасткові взаємодії; просторовочасових змін структури при тижавленні і твердіні. В кожному виділеному періоді

організації структури є можливість кількісно підтвердити виникаючі структурні зміни:

1) на стадії механохімічної активації – ефективну в'язкість суспензій в'язучих;

2) на початкових стадіях структуроутворення – періоди структуроутворення; - зміну структурної міцності; - зміну температури тужавлення; - кількість хімічно зв'язаної води; - ступінь гідратації;

3) в затверділих композиціях: - кількісні та якісні новоутворення; - тріщиностійкість; міцнісні характеристики.

На даному етапі досліджень перспективним напрямком поліпшення властивостей композиційних будівельних матеріалів слід вважати, на наш погляд, сумісний підхід, який передбачає аналіз механізмів структуроутворення (структурний підхід) з їх підтвердженням кількісними характеристиками (феноменологічний підхід).

Проведений аналіз механізмів взаємодії твердих тіл при зіткненні (пружне і непружне зіткнення без злипання; зіткнення з послідуочим злипанням; зіткненням з утворенням нових поверхонь за рахунок руйнування) дозволив виділити механізм зіткнення без злипання та без руйнування взаємодіючих тіл. Сукупність явищ та процеси, які виникають в локальних зонах при зіткненні двох часток приводять до аномально високої хімічної активності в цих зонах.

Це ставить задачу забезпечення частих взаємодій часток з їх зіткненням кожний раз в другій зоні поверхні, що повинно забезпечити модифікацію всього поверхневого шару. Крім того, щоб уникнути руйнування взаємодіючих частинок дисперсної системи слід вилучити пряме зіткнення на зустрічних напрямках руху. Аналіз робіт по механохімії та трибохімії [5, 6] дозволив встановити, що час "життя" активованого стану обробленої поверхні досить обмежений (від  $10^{-5}$  до  $10^5$  сек), що не дозволяє в повній мірі реалізувати отриманні трибохімічні ефекти при створенні технологічних запасів. Таким чином для ефективної модифікації поверхні часток дисперсної фази слід забезпечити їх зіткнення без злипання і без руйнування, а прояв сумісних ефектів, що супроводять зіткнення, повинен реалізуватися в випадку, якщо частки дисперсної фази стикаються між собою в середовищі, з яким вони повинні взаємодіяти. Подібні обмеження та умови, як показали проведені дослідження, можна здійснити в турбулентній течії в якій виникають несталі хаотичні рухи різного масштабного рівня на досить складних траєкторіях. Це явилось передумовою конструювання трибоактиватора, в якому завдяки формі самого корпусу спонтанно виникали б турбулентні потоки при

проходженні через нього дисперсних систем, які б посилювались та дробились за рахунок горизонтального переміщення потоку.

При витіканні рідини з розширюючої труби швидкість по довжині течії безупинно падає з одночасним підвищенням тиску, що викликає протилежно направлену течію поблизу стінок. Це викликає спонтанне виникнення поверхні розриву, що веде до утворення вихрів. Якщо в зону дії течії рідини ввести додаткове джерело горизонтального переміщення потоку у виді лопатки, то відбувається зміна напрямку і швидкості потоку. При цьому форма лопатки підбирається таким чином, щоб за нею утворювались вихри, що забезпечують досить складні траєкторії руху рідини. Поява вихрів повинна супроводжуватися розігрівом рідини. Результати експериментів підтверджують, що при обробці води в трибоактиваторі спостерігається підвищення її температури, рис.1. Максимальний підйом температури спостерігається при швидкості ротора 3600 об/хв. При даній швидкості максимальне підвищення температури виникає в перші 3 хвилини роботи. Зменшення швидкості обертів ротора до 2800 об/хв. сповільнює підвищення температури води.

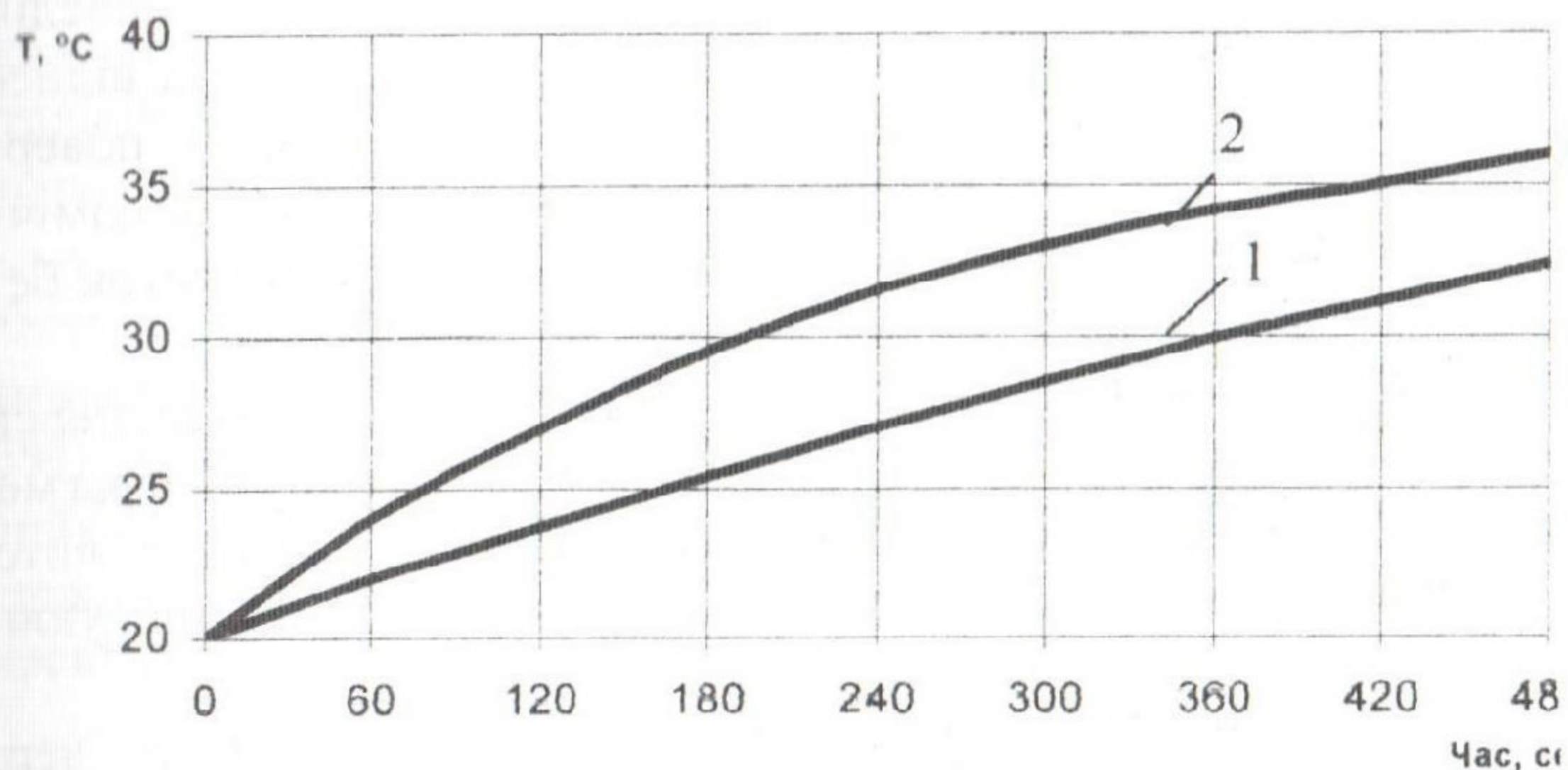


Рис.1. Вплив швидкості обертання ротора трибоактиватора на зміну температури води:

- 1 – кількість обертів 2800 хв.<sup>-1</sup>
- 2 – кількість обертів 3600 хв.<sup>-1</sup>

Таким чином, проведені дослідження показали, що при всіх вивчених режимах роботи трибоактиватора проходить зміна температури оброблюваної води, що свідчить про існування вихрів які, в кінцевому результаті, приводять до складних траєкторій руху дисперсійного середовища і, як наслідок, до частих зіткнень часток дисперсної фази.

На наступному етапі досліджень була підтверджена принципова можливість реалізації трибоекфектів без руйнування часток дисперсної фази в трибоактиваторі. Для цього була використана модельна грубодисперсна система, яка представляла собою водяні дисперсії молотого кварцового піску з питомою поверхнею 100 і 300 м<sup>2</sup>/кг. Навіски масою в 1 кг змішували в 1 л води і оброблювалися в трибоактиваторі. Експериментальні результати показують, що при часі обробки до 10 хв. при всіх швидкостях обертів ротора практично не змінюється питома поверхня молотого піску. Обробка суспензії піску протягом 20 хв. при швидкості обертів ротора 3600 об/хв. викликає збільшення  $S_1$  з 100 до 110...120 м<sup>2</sup>/кг. При зменшенні кількості обертів ротора трибоактиватора практично не спостерігається підвищення питомої поверхні молотого піску. Аналогічна картина спостерігається і при обробці піску з  $S_{\text{підв}} = 300$  м<sup>2</sup>/кг. Після активації протягом 20 хв. при швидкості обертів ротора 3600 об/хв. питома поверхня піску збільшилась до 315 м<sup>2</sup>/кг, тобто на 5 %. Активація при менших швидкостях практично не впливає на збільшення питомої поверхні. Таким чином, запропонований механізм механоактивації і розроблена для цього конструкція трибоактиватора не викликає руйнування часток дисперсної фази. Тому всі можливі зміни поведінки грубодисперсних систем, оброблених в трибоактиваторі, слід віднести до явищ пов'язаних з проявою механохімічної активації поверхні часток дисперсної фази. Запропонований механізм механохімічної активації дисперсних систем реалізується через зіткнення часток без її руйнування в активній зоні трибоактиватора.

Для аналізу поведінки висококонцентрованої грубодисперсної системи з ліофільною границею розділу фаз виділимо фрагмент системи з одиничним зерном в'язучого, яке знаходиться в потоці рідини. При розгляді такого фрагменту виходимо із слідуючих передумов:

1. Можливі структурні агрегати, що складаються з зерен в'язучого, розпадаються в зоні вихрів на індивідуальні частки.
2. Кожна частка здобуває свій імпульс руху.
3. Зерно в'язучого прийняте шароподібної форми моно- і полімінеральної будови.

Виникаючі частки нової фази перерозподіляються в приповерхневих потоках і, в залежності від співвідношення швидкостей базової частки і потоку, можуть концентруватися перед або позаду частки. У випадку рівності швидкостей потоку і частки, за рахунок обертання останньої, продукти новоутворень виводяться з поверхні часток в об'єми потоку. Незалежно від співвідношення

швидкостей часток дисперсної фази і дисперсійного середовища, продукти нової фази виводяться з поверхні зерна, що перешкоджає на ранніх стадіях розчинення досягати критичної концентрації з утворенням зародків. Це веде до появи нових площ розчинення і поглиблює фронт реакції. Механохімічна активація поверхні сприяє різній швидкості розчинення на окремих її ділянках. Це викликає концентрацію продуктів новоутворень в локальних ділянках поверхні активованих часток. Виведення продуктів новоутворень з поверхні зерен буде проходити по схемі, приведеній на рис. 2.

Відомо [7], що різні мінерали мають різну швидкість розчинення. Так, швидкість розчинення  $C_3A$  значно вище початкової швидкості розчинення таких мінералів як  $C_3S$ , або  $C_2S$ . В зв'язку з цим виникають градієнти концентрацій зв'язані не тільки з трибоекфектами, але і з досить складною будовою полімінеральних зерен цементу. Відмінність причин зміни концентрацій продуктів новоутворень на поверхні зерен в'язучого не змінює механізм їх відриву в потоки навколишньої рідкої фази. Відбувається подальше втягування мінералів цементу в процеси гідратування, що повинно привести до збільшення швидкості структуроутворення цементного тіста.

Приведений аналіз показав, що початкові процеси гідратації зерен в'язучого в турбулентних потоках з одночасною механічною активацією поверхні приводять до залучення все нових і нових об'ємів мінералів цементу в обміні реакції з рідкою фазою. Підтвердженням цьому може бути зміна рН-середовища в залежності від режимів роботи трибоактиватор. Експерименти проводились на цементі, отриманому сумісним помелом клінкеру Одеського цементного заводу (95%) і двуводного гіпсу (5%) до питомою поверхні  $300 \text{ м}^2/\text{кг}$ . Прийнята кількість води змішування ( $V/Ц = 0.20$ ) забезпечувала одержання цементно водної суспензії, після обробки в трибоактиватор, з ефективною в'язкістю  $1 \text{ Па}\cdot\text{сек}$ .

Аналіз кривих, приведених на рис.3 показує, що в традиційно приготівленій цементній суспензії (крива 1) лужність середовища в задані проміжки часу вища, ніж в механоактивованій суспензії (крива 2). Це свідчить про те, що активація цементу інтенсифікує зв'язування  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , в гідроалюмінати та гідросилікати кальцію перемінного складу.

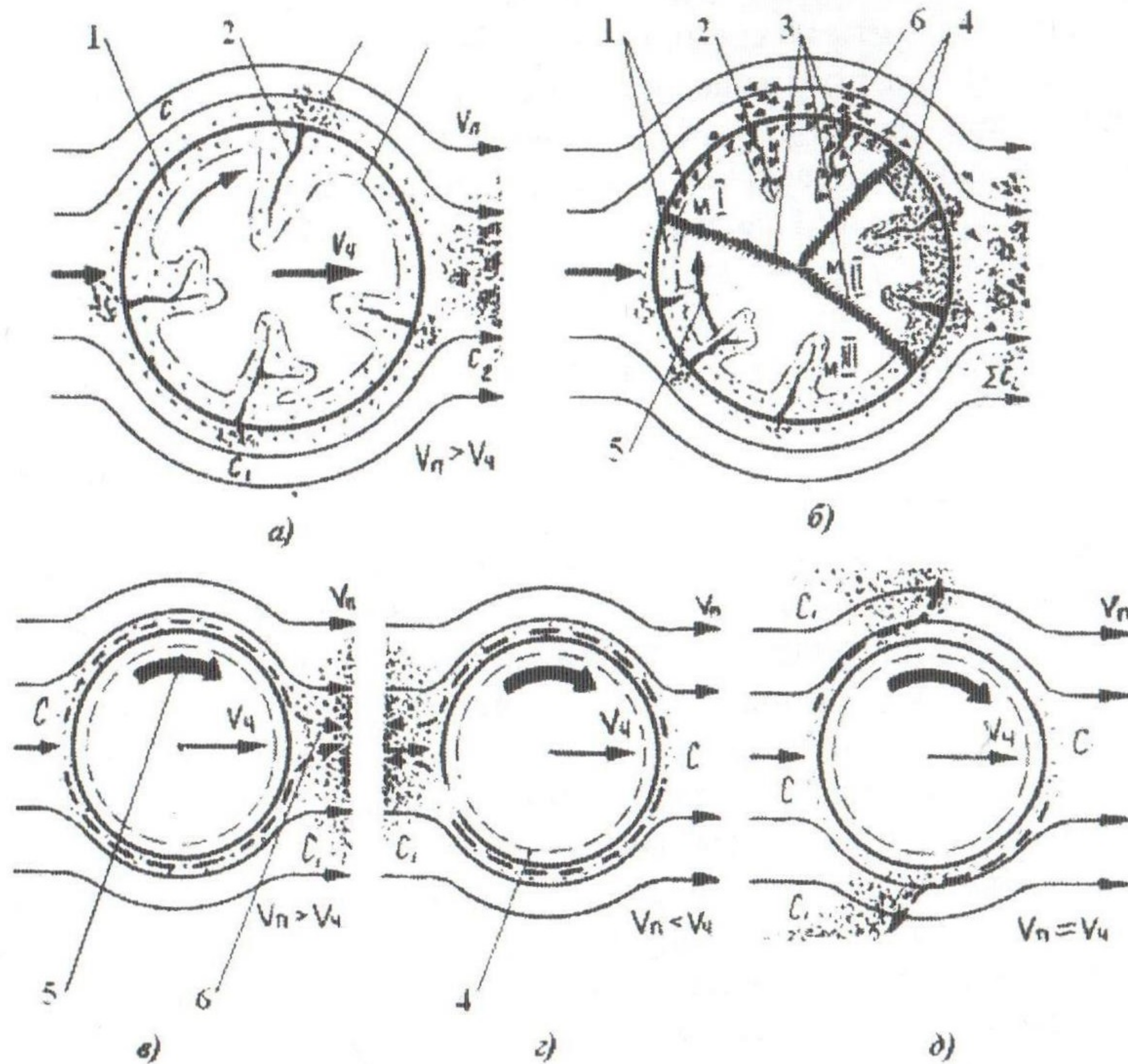


Рис.2. Схеми гетерогенних процесів та явищ механоактивованих часток в'язучих в турбулентних потоках:  
 а, б – зерна моно- та полімінеральних в'язучих відповідно;  
 в, г, д – різні швидкості потоку та часток;  
 1 – модифіковані зони поверхні; 2 – мікродефекти; 3 – поверхні розділу між мінералами в одному зерні; 4 – фронт реакцій; 5 – напрям обертання часток; 6 – іони нової фази в турбулентних потоках.  
 M1, M2, M3 – мінерали;  $V_n$  – швидкість потоку рідини;  
 $V_{ч}$  – швидкість часток в'язучого;  $c$  – концентрація продуктів новоутворень.

Таким чином, проведений аналіз механізму між часткових взаємодій в турбулентному потоці дозволяє стверджувати: що конструктивні особливості трибоактиватора і пропоновані режими його роботи дозволяють створювати в активній зоні турбулентні потоки, які забезпечують зіткнення часток дисперсної фази без їх руйнування.

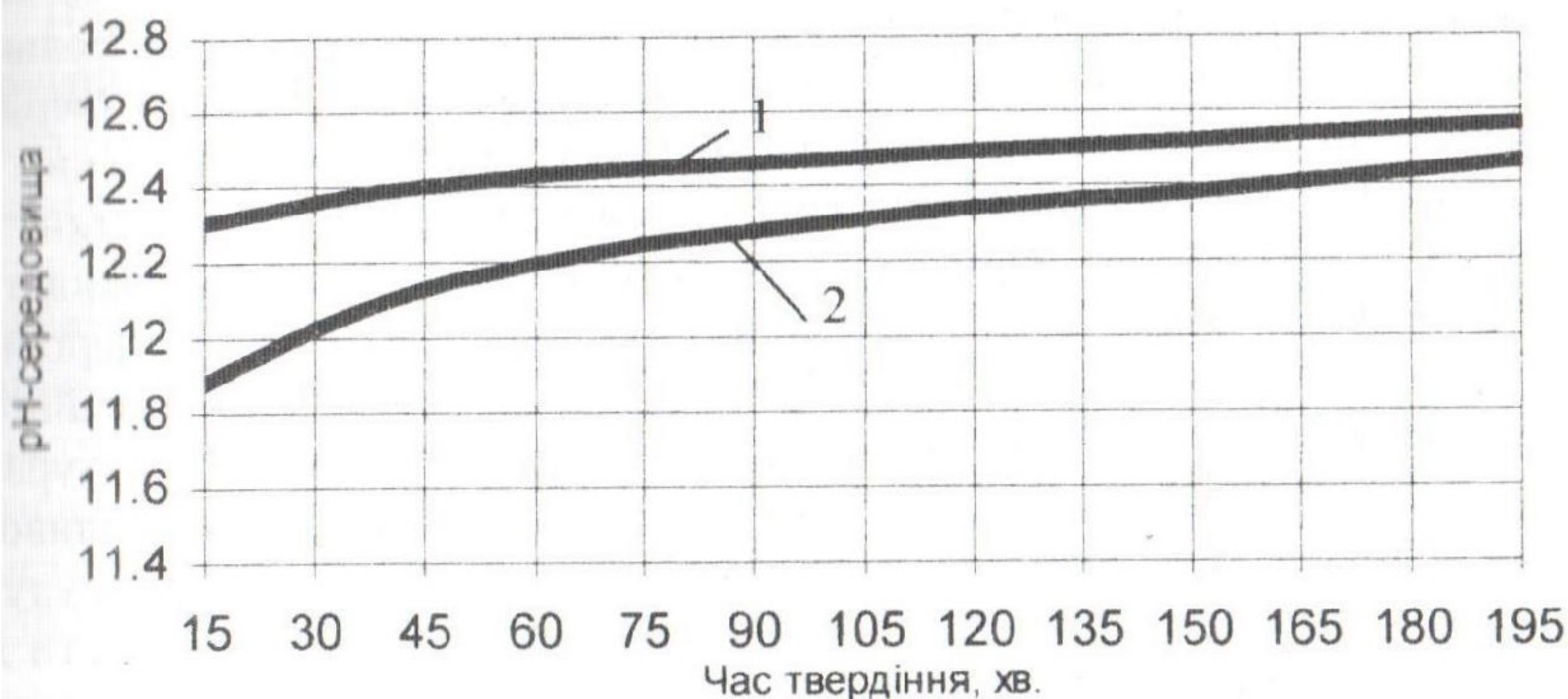


Рис.3. Залежність рН-середовища від технології виготовлення цементного тіста:

- 1 – традиційна технологія;
- 2 – механоактивована суспензія ( $V_p = 4200$  об/хв.).

Кожну частку дисперсної фази можна розглядати як самостійний об'єкт, здатний взаємодіяти як із собі подібними частиками, так із дисперсійним середовищем. В результаті міжвзаємодій в турбулентному потоці утворюється своєрідна "структура" дисперсної системи. Цю "структуру" утворюють достатньо стійкі, незважаючи на хаотичність, турбулентні потоки при безперервному підведенню до системи механічної енергії. В кожний момент часу виникаючі "структури" являються різноманітними по взаємному розташуванню і орієнтації часток дисперсної фази. Відбувається безперервна зміна топології структури, реалізуємої через дискретні акти зіткнення часток. При цьому така структура реалізує цілеспрямованість системи в даному інтервалі часу – забезпечує зіткнення часток з метою трансформації енергетичного стану їх поверхні. В силу того, що виникнення структур грубодисперсних систем в турбулентних потоках проходить спонтанно і залежить від параметрів самої системи (якісний



і кількісний вміст часток дисперсної фази), режимів роботи обладнання (геометричні характеристики активної зони і робочих органів, швидкість і час обертання), то розглядаючи системи можна віднести до саморегульованих або адаптивних систем. Енергія зіткнення часток витрачається на виявлення трибоефектів, реалізацію цих ефектів за рахунок взаємодії з дисперсним середовищем, дифузійного масопереносу і теплообміну. Взаємодія механоактивованих часток дисперсної фази (зерен в'язучого) між собою і з дисперсійною фазою (водою замішування) веде до появи в структурі системи, з однієї сторони, іонів, внаслідок зіткнення твердих поверхонь, і з другої – іонів, зв'язаних з реакціями розчинення. В структурі системи виникають нові її елементи – заряджені частки. Як раніше було підмічено, продукти новоутворень здатні “покидати” поверхню із якої вони утворились і переходити в дисперсійне середовище. Склад і, як наслідок, властивості дисперсійного середовища змінюються, що відбивається на “миттєвих структурах” системи. Можна передбачити, що в турбулентних потоках, особливо в зонах завихрення, траєкторія переміщення заряджених часток будуть перетинатись, що при їх достатньому зближенні повинно привести до їх взаємодії. При достатньо великій концентрації часток нової фази в дисперсійному середовищі в локальних зонах турбулентних потоків може досягатися критична концентрація іонів, що приводить до появи зародків нової фази. Поява і взаємодія часток нової фази приводить до чергового процесу адаптації системи шляхом її самоорганізації. В “миттєвих структурах” реалізуються динамічні процеси зіткнення часток, викид іонів, хімічне розчинення з виведенням з поверхні заряджених часток. Ці процеси проходять на рівні взаємодії компонентів системи. Крім того, в кожній частці дисперсної фази протікає дифузійний масоперенос на фоні температурних градієнтів і процес утворення внутрішніх поверхонь розділу, під яким і розуміються береги мікротріщин.

В дисперсійному середовищі проходить виникнення градієнтів швидкостей, температури, концентрації продуктів новоутворень. Самі заряджені частки (іони нової фази) здійснюють в локальних потоках хаотичний рух, що приводить до градієнтів їх концентрації, підсилюючись температурними градієнтами. В свою чергу градієнти концентрацій викликають появи зародків, які, на правах самостійних структурних елементів, беруть участь в формуванні “миттєвих структур”. На етапі механоактивації розглянута система може бути представлена як еволюційна, так як, не дивлячись на структурне змінення, кожний наступний стан в значній мірі визначається

попереднім і, в підсумку залежить від початкового кількісного і якісного складу. Режими механоактивації впливають на “миттєві структури” не змінюючи послідовності їх якісних перетворень. Таким чином, на етапі механоактивації грубодисперсну полімінеральну систему можна представити як еволюційну, адаптивну самоорганізуючу дисипативну систему з “миттєвими структурами”, забезпечуючими виявлення комплексу внутрішніх явищ і процесів, пов’язаних з модифікацією “активності” системи.

Припинення підведення механічної енергії переводє систему в другий якісний стан. “Миттєві структури” зникають. Нові структури успадкували від попередніх тимчасове розташування складових. Параметри внутрішніх взаємодій структурних елементів і їх природа перейшли в новий якісний стан. Попередній стан визначив кількісне співвідношення компонентів системи різної природи і масштабного рівня, а також енергетичний стан поверхні часток дисперсної фази. Система перейшла своєрідну точку біфуркації, під якою розуміється якісна зміна спонукаючих причин подальшої організації структури системи. Виділимо фрагмент механоактивованої дисперсної системи, в якій визначеним чином розподілені частки дисперсної фази, рис.4.

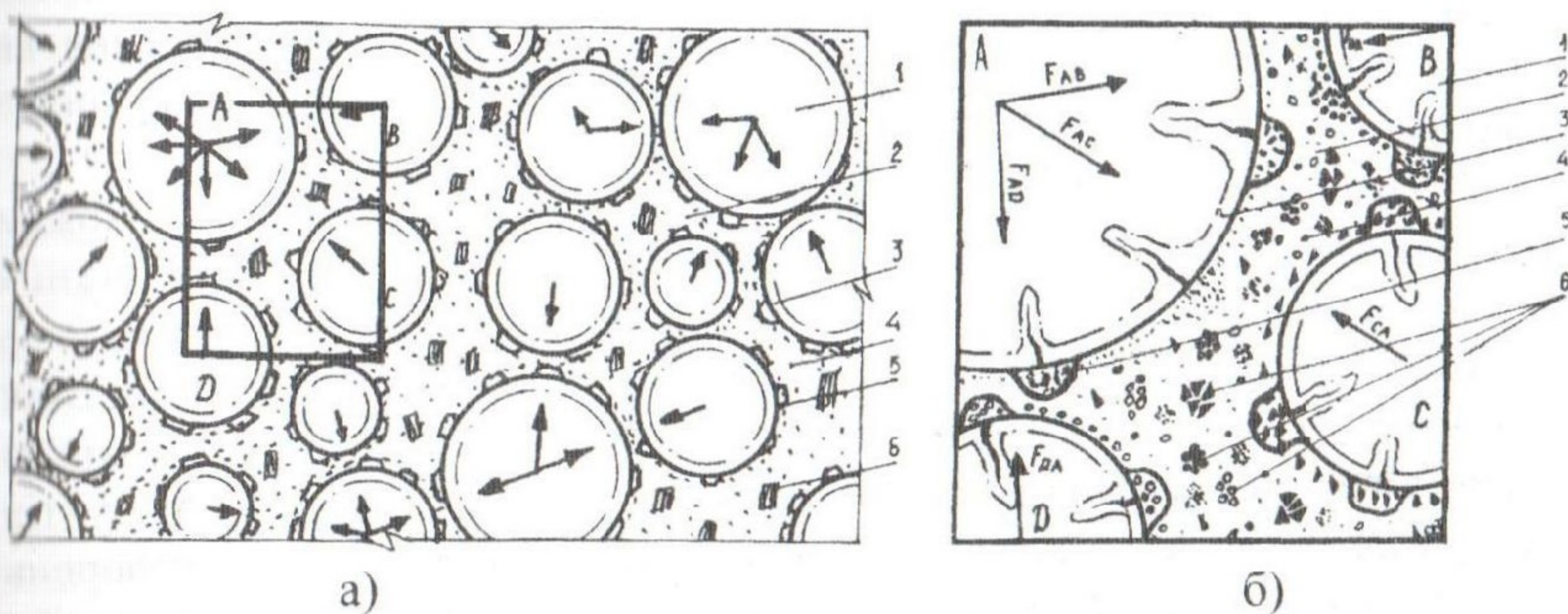


Рис.4. Механоактивована дисперсна система.

а – фрагмент дисперсної системи; б – фрагмент зони міжчасткового контакту:

1 – частки дисперсної фази; 2 – дисперсійне середовище;  
 3 – механоактивована поверхня часток дисперсної фази; 4 – частини нової фази; 5 – зародки нової фази на поверхні часток; 6 – зародки нової фази в об’ємі дисперсійного середовища.

Розподіл часток нової фази проходить на поверхні механоактивованих зерен і в об'ємі дисперсійного середовища. Як на поверхні зерен, так і в об'ємі рідкої фази співіснують заряджені частки і їх об'єднання у вигляді зародків. Термофлуктуаційний механізм утворення зародків залежить від їх локальної концентрації. В свою чергу локальна концентрація визначається, з одної сторони, мірою початкової гідратації механоактивованих зерен і, з другої сторони, початковою концентрацією зерен і кінетикою їх агрегатоутворення.

Приведений аналіз дозволяє стверджувати, що організація структури механоактивованих систем відбувається через міжчасткові взаємодії (ліофобність) з утворенням дискретних блоків часток з їх взаємним орієнтуванням з одночасним процесами утворення структур з продуктів новоутворень (ліофілізація поверхні розділу). Утворюється складна само розвиваюча система з підсистемами різноманітного масштабного рівня.

Структура висококонцентрованої грубодисперсної системи в період механохімічної активації може бути представлена нескінченим набором "миттєвих структур" в турбулентному потоці. При цьому "миттєві структури" реалізують своє функціональне призначення – викликають зіткнення часток дисперсної фази і звільняють частки від виникаючих продуктів новоутворень. Це забезпечує поглиблення як процесів активації так і процесів хімічної взаємодії зерен в'яжучого з водою.

Таким чином, механохімічно активовані композиції можна представити як адаптивні самоорганізовані системи, організація структур яких після завершення процесів активації, відбувається за рахунок міжчасткових взаємодій з утворенням дискретних структурних блоків. Одночасно з утворенням структурних блоків із зерен в'яжучого, відбувається організація структур з часток продуктів новоутворень. При цьому основна маса продуктів новоутворень переходить в дисперсійне середовище ще в процесі механоактивації і складається із іонів, утворених в результаті протікання обмінних реакцій зерен в'яжучого з дисперсійним середовищем.

1. 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.

2. Куннос Г.Я. Вибрационная технология бетона. – Л.: Стройиздат, 1967. – 168 с.

3. Композиционные строительные материалы и конструкции пониженной материалоемкости // В.И. Соломатов, В.Н. Выровой, В.С. Дорофеев, А.В. Сиренко. – К.: Будівельник, 1991. – 144 с.
4. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1982, 400 с.
5. Хайнике Г. Трибохимия: Пер с нем. – М.: Мир, 1987. – 584 с.
6. Цыремпилов А.Д., Константинова К.А., Зяблицева Е.А. Влияние способов механической активации на свойства малоклинкерных вяжущих // Строительные материалы. – 1977. - № 8. – с. 28-29.
7. Теория цемента / Пашенко А.А., Мясникова Е.А., Гумен В.С. и др. // Под ред. Пашенко А.А. – К.: Будівельник, 1991. – 168 с.