

УДК 691.34

*Белов В.В., доктор технических наук, профессор;  
Петропавловская В.Б., кандидат технических наук,  
доцент;  
Новиченкова Т.Б., кандидат технических наук, доцент;  
Тверской государственный технический университет,  
Россия . Тверь, наб. Аф. Никитина, 22,  
тел.: +7(4822) 52-91-55*

## КАПИЛЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

В данной работе изучалось капиллярное сцепление в трехфазных системах. Оно велось на моделях из молотого кварцевого (Вольского) песка, а также в виде смеси молотого песка и песка естественной крупности. Сначала закономерности действия капиллярного сцепления были установлены на кварцевом песке. Затем они проверялись на более сложных системах – сырьевых смесях, которые применяют в производстве строительных материалов.

**Ключевые слова:** капиллярное сцепление, механизм, плотность, прочность, система, сырьевая смесь, частица.

В последние годы в строительной индустрии появляется все больший интерес к технологии бетонных изделий из полусухих сырьевых смесей (трубы и кольца, тротуарные и облицовочные плиты, бетонный кирпич и другие), полученные способами как вибропрессования, так и полусухого прессования на гидравлических прессах, с последующей тепловлажностной обработкой или без нее. Основным условием в технологии таких изделий является возможность немедленной распалубки свежеформованного изделия без повреждений. В этом случае не требуется дорогостоящий парк форм, а номенклатура изделий характеризуется многообразием по своим размерам, дизайну и свойствам. Помимо этого, материалы и изделия из жестких и сверхжестких (полусухих) смесей при оптимизации составов можно изготавливать с низким содержанием вяжущего вещества. При этой технологии наибольшее значение приобретает подбор составов сырьевых композиций, которые должны обеспечивать оптимальную гранулометрию с целью достижения возможности плотной упаковки зерен, снижения упругого расширения прессовки после снятия давления и исключения перепрессовочных трещин [1].

Следует отметить, что помимо водоцементного отношения на предел прочности на сжатие изделий из полусухих бетонных смесей в сыром и затвердевшем состояниях в значительной степени влияют:

- исходные материалы (вид и зерновой состав, форма гранул, вид цемента);
- водопотребность, а также плотность упаковки твердых веществ;
- содержание мелкого наполнителя;
- тип и количество добавок;
- вид и энергия уплотнения;
- внешние параметры [2].

В последние годы большие надежды в кардинальном улучшении технологии и качества строительных материалов связываются с применением нано технологий и нано частиц. Причем нано частиц, прежде всего в качестве нано модификаторов растворных и бетонных смесей [3].

Известно, что поверхностные явления оказывают существенное влияние на свойства и структуру дисперсных систем, ход технологических процессов, а также на структуру и свойства материалов и изделий, в конечном счете.

Характер структуры строительного материала как дисперсной системы во многом определяется характером и величиной (балансом) связей или сил сцепления между структурными элементами. В зависимости от вида этих связей в дисперсных системах выделяют прочные фазовые

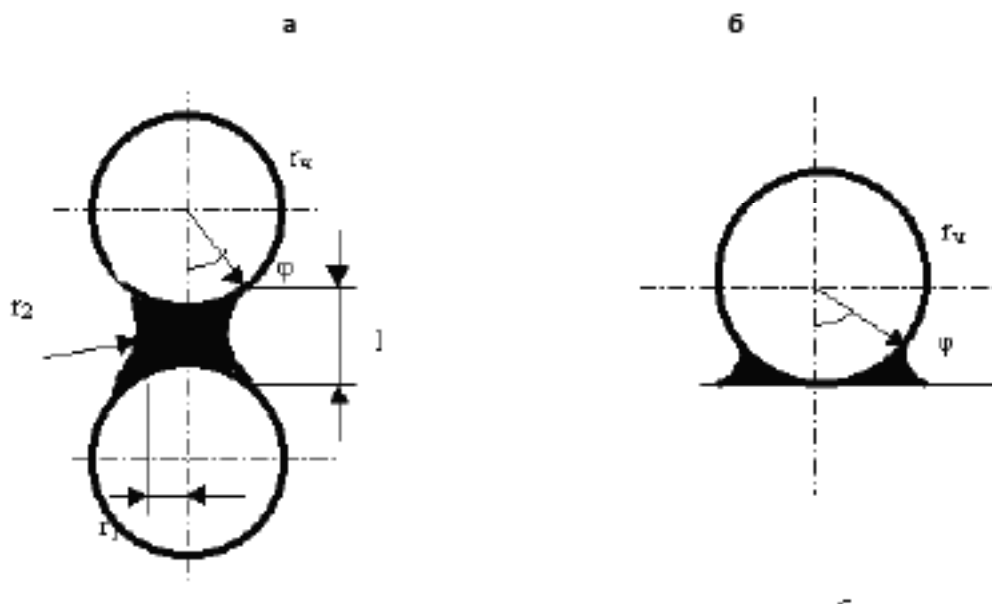
контакты в конденсационных или кристаллизационных структурах дисперсных материалов, непосредственные атомные контакты в сухих порошках и сравнительно слабые силы молекулярного взаимодействия (ван-дер-ваальсовы). Они действуют в коагуляционных структурах между частицами через прослойки жидкой фазы. Расчеты, выполненные Н.Б. Урьевым [4] с учетом только коагуляционных взаимодействий, показывают, что коагуляционные структуры могут образовывать частицы до 100 мкм. Эти размеры характерны для грубодисперсных систем.

Необходимо также выделить капиллярные взаимодействия, которые проявляются в трехфазных («твердое – жидкость – газ») дисперсных системах. К ним относится большинство сырьевых композиций (бетонных, растворных, силикатных и т.п.) для изготовления строительных материалов.

Преобладание капиллярных сил над другими особенно заметно для частиц размером более 10 мкм и до 1...2 мм. Именно действием сил капиллярного сцепления объясняются экстремальные зависимости насыпного объема, уплотняемости сырьевых смесей, а также прочности свежеформованных изделий. Капиллярное сцепление проявляется также в капиллярно-пористых телах. В них силы капиллярного сцепления создают внутренние напряжения, которые вызывают усадочные деформации, влияют на прочность материала.

Установление механизма действия капиллярного сцепления позволит оптимизировать и прогнозировать влияние влажности на плотность, связность, реологические и формовочные свойства порошкообразных строительных смесей. Это открывает возможность управления технологическими свойствами сырьевых композиций в производстве бетонных, силикатных, керамических и других строительных материалов.

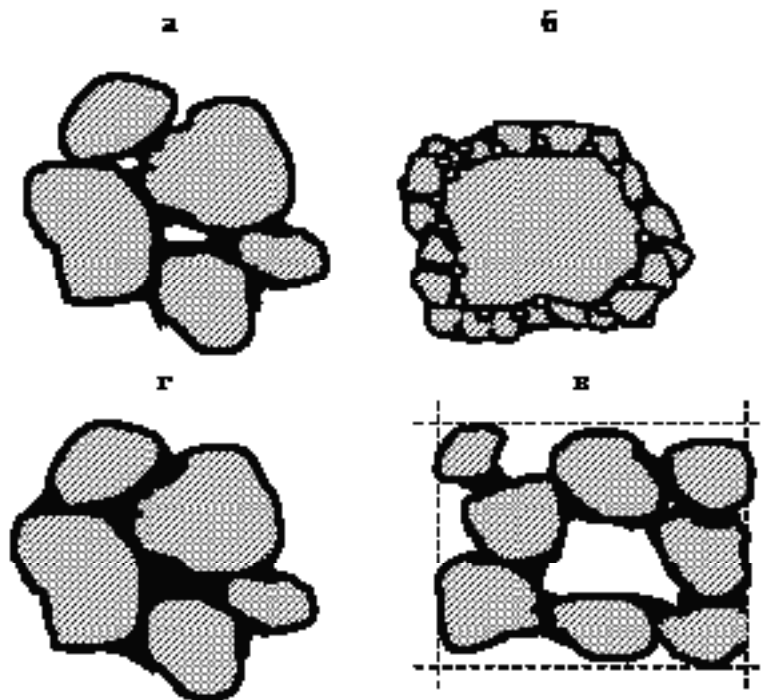
При длительном нахождении дисперсной системы во влажном воздухе или введении в нее жидкости в достаточном количестве, после образования адсорбционных слоев максимальной толщины жидкость накапливается в зазорах между частицами и удерживается там силами поверхностного натяжения. Образуется жидкостная «манжета», ограниченная мениском двойной кривизны. Появление менисков в зонах контакта между частицами порождает в дисперсной системе дополнительно еще одну систему сил. Она обусловлена поверхностным натяжением жидкости и капиллярным давлением.



**Рисунок 1.** Силы капиллярного сцепления:  
а – между двумя шарообразными частицами;  
б – между шарообразной частицей и плоскостью

Если речь идет не о двух частицах, а об отдельных агрегатах, образующихся из частиц, (рис.2а, 2б) и трехфазной дисперсной системе (рис.2в), то в каждом контакте между частицами образуются мениски. Появляются силы капиллярного сцепления. Будем называть их внутренними.

Капиллярное сцепление в таких агрегатах и системах определяется суммарной величиной внутренних сил капиллярного сцепления. Они действуют в контактных зонах между частицами. Когда все внутренние поры агрегата заполнены жидкостью, агрегат становится двухфазной системой. Мениски находятся только на внешней поверхности агрегата (рис.2г). Создаваемое этими менисками отрицательное давление приводит к всестороннему сжатию агрегата внешними капиллярными силами. При большом содержании жидкости мениски на поверхности агрегата исчезают. Частицы удерживаются вместе поверхностным натяжением жидкости в капле, если нет условий для коагуляционных или иных типов взаимодействий.



**Рисунок 2.** Капиллярные структуры в дисперсных системах  
а – трехфазная гранула, б – трехфазная глобула, в – ячеисто-глобулярная структура,  
г – двухфазная гранула

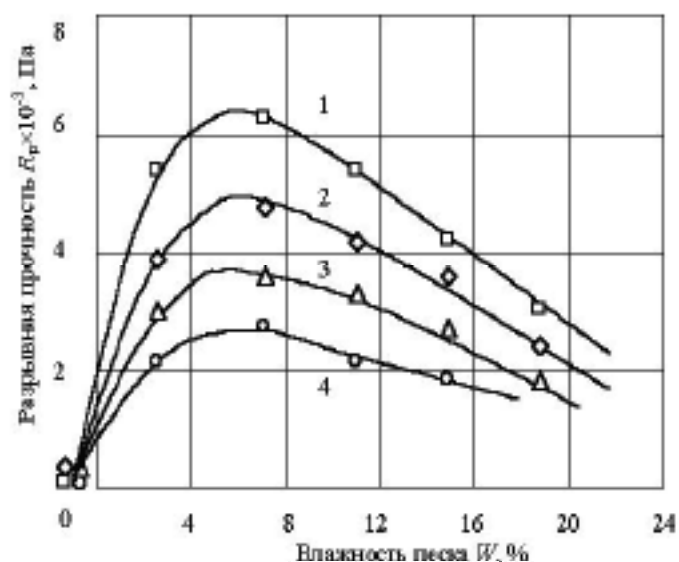
Наиболее ранние работы, в которых рассматривается влияние влажности на свойства дисперсных систем, относятся к механике грунтов, почвоведению, дорожному грунтоведению. Это работы Г.И. Покровского, Е. Фрейсине, по технологии бетона - В.В. Михайлова. В работах [5,6] исследовано влияние влажности на плотность в насыпном и уплотненном состояниях цементно-водных дисперсий. Был установлен экстремальный характер этих зависимостей. Однако данные работы не позволяют объяснить зависимость между минимальной плотностью упаковки дисперсий и оптимальной влажностью.

В данной работе изучалось капиллярное сцепление в трехфазных системах. Оно велось на моделях из молотого кварцевого (Вольского) песка, а также в виде смеси молотого песка и песка естественной крупности. Сначала закономерности действия капиллярного сцепления были установлены на кварцевом песке. Затем они проверялись на более сложных системах – сырьевых смесях, которые применяют в производстве строительных материалов.

В работе проводились измерения прочности на разрыв образцов из молотого песка, смеси

молотого песка и песка естественной дисперсности, а также известково-песчаных и цементно-песчаных смесей. Образцы были уплотнены до постоянной пористости.

Экспериментом установлено, что существует максимум капиллярного сцепления при определенной влажности. Он значительно отличается от нуля (рис.3). Прочность этих систем в трехфазном состоянии целиком определяется величиной капиллярного сцепления.



**Рисунок 3.** Разрывная прочность прессованных образцов из молотого песка в зависимости от влажности при пористости: 42 % (1); 46 % (2); 50 % (3) и 54 % (4)

В работе впервые установлено, что максимальное капиллярное сцепление для дисперсной системы независимо от степени ее уплотнения достигается при одной и той же влажности  $W_{mc}$ . Она характерна для данной системы. Величина влажности  $W_{mc}$  увеличивается с ростом удельной поверхности твердых частиц системы. Этот факт объясняется тем, что максимального значения силы капиллярного сцепления достигают в момент образования менисков между частицами. Влага в этот момент сосредоточена в основном не в зонах контакта, а в адсорбированных пленках и заполняет неровности поверхности частиц.

Это положение позволяет рассчитывать влажность, которая соответствует максимуму капиллярного сцепления:

$$W_{mc} = h_{mc} \cdot S_{уп} \cdot 10^{-5}, \quad (1)$$

где  $S_{уп}$  – удельная поверхность системы, м<sup>2</sup>/кг;  $h_{mc}$  – экспериментально установленная толщина пленки, Å;  $W_{mc}$  – характерное для системы значение влажности, %.

Поскольку влажность  $W_{mc}$ , соответствующая максимуму капиллярного сцепления, представляет большой интерес для практики, то актуальным является вопрос о способе расчета значений этой влажности для состоящих из заполнителя и вяжущего вещества бинарных композиций, пользуясь которым можно прогнозировать ее величину при изменении состава смеси. В работе получены уравнения для расчета влажности  $W_{mc}$  бинарной системы, содержащей  $q_1$  тонкодисперсного компонента с полной удельной поверхностью  $S_{уп}'$  и  $q_2$  грубодисперсного – с полной удельной поверхностью  $S_{уп}''$ :

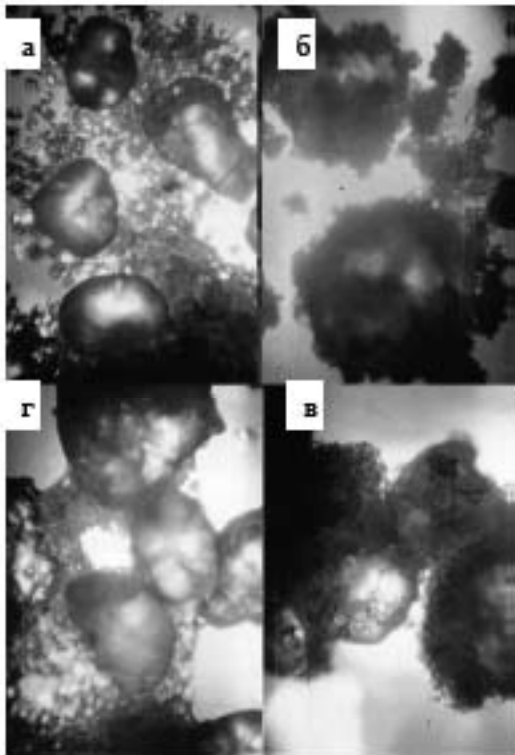
$$W_{mc} = q_1 \cdot W_{mc}' + q_2 \cdot W_{mc}'' \frac{S_{уп}''}{S_{уп}'} = W_{mc}' \cdot \left( q_1 + q_2 \cdot \frac{S_{уп}''}{S_{уп}'} \right) \text{ или} \quad (2)$$

$$W_{mc} = \frac{W'_{mc}}{1+C} \cdot \left( 1 + C \cdot \frac{S''_{уп}}{S'_{уп}} \right), \quad (3)$$

где  $C$  – соотношение между грубодисперсным и тонкодисперсным компонентами по массе;  $W'_{mc}$  – влажность максимального капиллярного сцепления для тонкодисперсного компонента в отдельности.

Рассчитанные значения  $W_{mc}$  для ряда сырьевых композиций удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

Структурообразование в дисперсных системах есть результат проявления сил межчастичного взаимодействия: межмолекулярных, электрических, капиллярных. Хотя исследованию слипания частиц (аутогезии) в дисперсных системах посвящено большое количество работ, конкретные вопросы, относящиеся к типу структурных элементов и структур в результате доминирующей роли сил капиллярного сцепления в структурообразовании, до недавнего времени детально не рассматривались. Подобно тому, как структуры, образующиеся в результате коагуляции, называют коагуляционными, так и структуры, образующиеся в результате действия сил капиллярного сцепления, мы предложили называть капиллярными (рис.4).



**Рисунок 4.** Капиллярные структуры в смеси Вольского и молотого песка при влажности: 0 (а), 3 % (б), 6 % (в) и 9 % (г)

Критический размер частиц, участвующих в структурообразовании при нулевой влажности, будет определяться только молекулярными и электрическими силами и, согласно экспериментальным данным о прилипанию частиц кварца в отсутствии влаги, находится в пределах до 60 мкм. Следовательно, в дисперсных системах с размерами частиц более 60 мкм структурообразование при нулевой влажности будет очень слабым (рис.4а). При размере частиц тонкодисперсной фракции менее критического происходит образование агрегатов, однако эквивалентный диаметр последних будет небольшим вследствие малой величины сил некапиллярного характера.

При постепенном увеличении влажности системы от нуля до 3...4 % (рис.4б) появляются силы раскливающего действия, ослабляющие сцепление частиц. Это должно привести к разрушению части первичной структуры с исключением из нее агрегатов, эквивалентный диаметр которых больше нового значения критического размера, полученного с учетом раскливающего давления.

Однако такую картину можно было бы наблюдать в системах монодисперсных, с гладкой поверхностью частиц при одинаковой толщине адсорбционных слоев жидкости на всех частицах системы.

В реальных полидисперсных системах указанные слои тем тоньше, чем меньше размер частицы. Поэтому в зонах контакта тонкодисперсных частиц, а также выступов их шероховатой поверхности появляются капиллярные мениски и возникают силы капиллярного сцепления, в то время как в контактных зонах крупных частиц предельная толщина адсорбционных слоев еще не будет достигнута. Это приведет к усилению процесса образования и увеличению

эквивалентного диаметра агрегатов из тонкодисперсных частиц. Появление капиллярных менисков и возникновение сил капиллярного сцепления между тонкодисперсными и грубодисперсными частицами, значительно превышающих по своей величине капиллярные силы между частицами одинакового размера (сила капиллярного сцепления между шаром и плоскостью, в качестве которой можно представить поверхность грубодисперсной частицы, примерно в два раза больше силы капиллярного сцепления между двумя шарообразными частицами одинакового диаметра, причем это соотношение возрастает по мере заполнения жидкостью контактной зоны), приводит к наиболее важному процессу капиллярного структурообразования – преимущественному прилипанию тонкодисперсных частиц к грубодисперсным с образованием агрегатов, которые мы назвали глобулами [7].

При дальнейшем увеличении влажности до 6...8 % (рис. 4в) завершится образование равновесных адсорбционных слоев на крупных частицах, и появятся мениски и силы капиллярного сцепления во всех контактных зонах. Величина критического размера увеличится, а количество частиц, вовлеченных в структурообразование, и количество агрегатов из частиц достигнут максимума. Увеличение влажности системы приводит к заполнению влагой контактных зон между тонкодисперсными частицами, а также между ними и грубодисперсными частицами. При этом силы капиллярного сцепления между первыми значительно уменьшаются, в то время как силы капиллярного сцепления между ними и грубодисперсными частицами останутся достаточно большими. Это стимулирует процесс разрушения агрегатов из тонкодисперсных частиц и переход последних в глобулы. Заполнение жидкостью микропор между тонкодисперсными частицами, прилипшими к поверхности крупных и соответственно находящимися в зонах их контакта, создаст условия для образования капиллярных макроманжет между глобулами, подобно тому, как происходит образование «макроманжеты» между шероховатыми частицами, и появления сил капиллярного сцепления между ними. В этот момент количество тонкодисперсных частиц, сосредоточенных на поверхности грубодисперсных, достигнет максимума. Вследствие значительной площади макроманжет силы капиллярного сцепления между глобулами будут достаточно большими. Поэтому эквивалентный диаметр глобул окажется меньше критического размера, и глобулы образуют пространственный каркас с ячейками (порами), значительно превосходящими размеры отдельных глобул, а структура системы примет ячеисто-глобулярный характер.

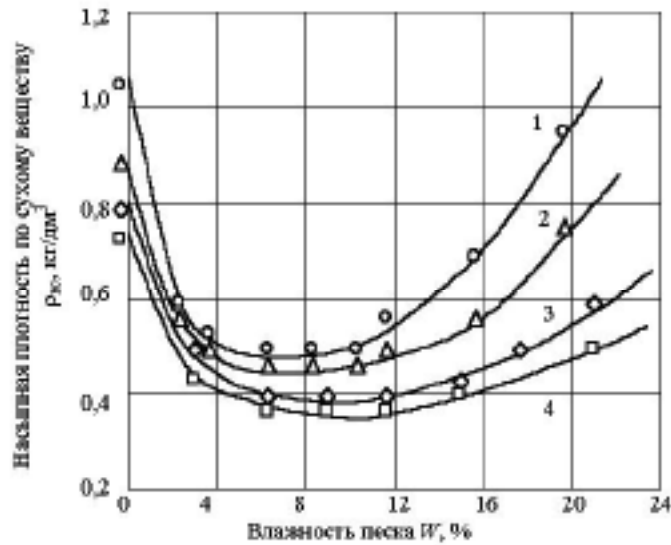
Некоторая доля частиц, естественно, остается вне глобул и вне каркаса из них, так как в процессе перемешивания системы одни структурные элементы будут создаваться, а другие разрушаться.

Последующее увлажнение системы (рис.4г) приводит к увеличению количества жидкости в зонах контакта грубодисперсных частиц и смыву тонкодисперсных частиц с поверхности крупных с разрушением глобул. Тонкодисперсные частицы при этом концентрируются в жидкостных манжетах между грубодисперсными частицами.

Таким образом, разрыхление и уменьшение насыпной плотности дисперсных систем после увлажнения с последующим перемешиванием происходит в результате образования агрегатов из частиц, соединенных силами капиллярного сцепления. Минимальная насыпная плотность бинарных систем в пересчете на сухое вещество достигается при влажности максимального глобулирования, что, в свою очередь, может служить признаком наибольшего развития этого практически важного процесса. Увеличением эквивалентного диаметра агрегатов объясняется также снижение величины насыпной плотности с увеличением удельной поверхности дисперсной системы при ее одинаковой влажности (рис.5).

При влажности максимального глобулирования в результате действия капиллярных сил тонкодисперсные частицы цемента сосредотачиваются на поверхности грубодисперсных зерен песка и в зонах контакта последних, образуя ячеисто-глобулярную структуру, признаком которой является минимум насыпной плотности сырьевой смеси в пересчете на сухое вещество. Эта структура обуславливает оптимальную структуру композита, характеризующуюся наибольшей

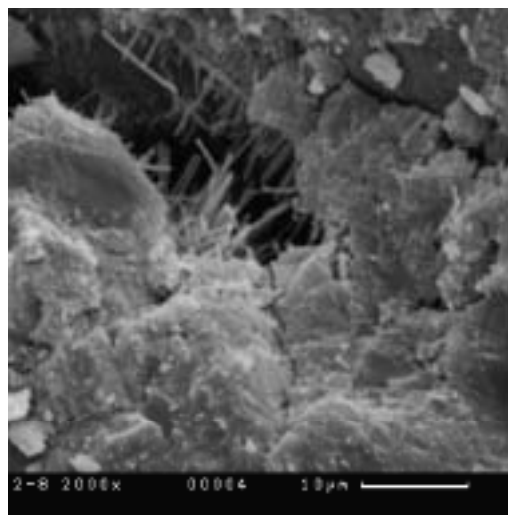
концентрацией вяжущего в зонах контакта заполнителя, и как следствие, повышенной прочностью контактных зон (рис.6). При этом жидкая фаза играет роль усиливающего компонента, упрочняя материал за счет перевода матричного цементирующего вещества из объемного состояния в пленочное с более высокими прочностью и структурированностью, а прочность полученного материала с оптимальной структурой при прочих равных условиях будет наибольшей, что иллюстрируется примерами из [1].



**Рисунок 5.** Зависимости насыпной плотности песка по сухому веществу в зависимости от влажности при удельной поверхности: 1 – 103; 2 – 196; 3 – 298; 4 – 384 м<sup>2</sup>/кг

Капиллярные структуры образуются в дисперсных системах, применяемых для производства строительных материалов, не только в тех случаях, когда эти системы являются трехфазными на всем пути от их приготовления и до получения изделия, но и при сохранении трехфазного состояния только на отдельных этапах производства. Так, например, бетонная смесь во время перемешивания влажных заполнителей с цементом до подачи в смеситель воды всегда является трехфазной независимо от того, какая смесь – жесткая или пластичная – будет получена в итоге.

Образующаяся в начальный период приготовления капиллярная структура смеси будет сохраняться полностью или частично в процессе формования изделий и наложит свой отпечаток на строение и свойства уложенного бетона.



**Рисунок 6.** Электронная микрофотография скола образца мелкозернистого бетона

с оптимальной структурой

Сравнение мелкозернистого бетона, изготовленного прессованием из сырьевой смеси при оптимальной влажности, и такого же бетона, уплотненного вибрированием пластичной смеси, при прочих равных условиях (одинаковых расходе цемента, сроке твердения и плотности затвердевшего бетона) свидетельствует о том, что при равной прочности экономия цемента при получении первого бетона по сравнению со вторым составляет до 30...35 %, что свидетельствует о высокой технической и экономической эффективности технологических мероприятий по оптимизации структуры цементного композита на стадии приготовления сырьевой смеси.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Belov, V.V. Оптимизация гранулометрического состава сырьевых смесей для получения прессованных бетонов на цементной связке / В.В. Белов, М.А. Смирнов // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. 2010. № 2. С. 7-17.
2. Мещерин, V. Жесткий бетон – основа, применение и оптимизация / В. Мещерин, М. Гетце // СРІ – Международное бетонное производство. 2009. № 1. С. 88-93.
3. Гусев Б.В. Исследование процессов наноструктурирования в мелкозернистых бетонах с добавкой наночастиц диоксида кремния / Б.В. Гусев, Минсадров И.Н., Мироевский П.В. и др. // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. 2009. № 3. С. 8-14.
4. Урьев Н.Б. Структурированные дисперсные системы / Н.Б. Урьев // Соросовский образовательный журнал. 1998. № 6. С. 42-47.
5. Шмицько Е.И. Управление плотностью прессованных материалов путем рационального использования потенциала поверхностных и капиллярных сил / Е.И. Шмицько, С.В. Черкасов // Строительные материалы. 1993. № 8. С. 26-29.
6. Титова М.В. Оптимизация пресс-формования изделий из мелкозернистого бетона по критерию энергозатрат в зависимости от дисперсности частиц твердой фазы: Автореф. канд дисс. / М.В. Титова. Воронеж, 2007. 22 с.
7. Берней И.И. Силы капиллярного сцепления и их влияние на технологию и свойства строительных материалов / И.И. Берней, В.В. Белов // Производство и применение асбестоцемента: Межвуз. научн. сб. Калинин: ТГУ, 1979. С. 3-44.

#### КАПІЛЯРНІ СТРУКТУРИ У ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМАХ

© Белов В.В., Петропавлівська В.Б., Новіченкова Т.Б.

У даній роботі вивчалось капілярне зчеплення в трифазних системах. Дослідження проводилось на моделях з меленого кварцового (Вольського) піску, а також у вигляді суміші меленого піску і піску природної крупності. Спочатку закономірності дії капілярного зчеплення були встановлені на кварцовому піску. Потім вони перевірялися на більш складних системах - сировинних сумішах, які застосовують у виробництві будівельних матеріалів.

**Ключові слова:** капілярний зчеплення, механізм, щільність, міцність, система, сировинна суміш, частка.

#### CAPILLARY STRUCTURES IN DISPERSE SYSTEMS

© Belov Vladimir, Petropavlovskaya Victoria, Novichenkova Tatyana

In this work it was studied capillary adhesion in three-phase systems. It was carried out on models of ground quartz (Volsky) sand, a mixture of ground sand and natural sand size. First, patterns of action of capillary cohesion have been installed on the quartz sand. Then they were tested on more complex systems - raw mixes, which are used in the manufacture of building materials.

**Keywords:** capillary adhesion, mechanism, density, strength, system, raw mix, particles.