

диференційованого підходу до планування перспектив її освоєння.

Напрацювання, запропоновані в даній роботі, дають можливість визначати території, які повинні стати пріоритетними при формуванні стратегії ефективного використання потенціалу регіону. Зауважимо, що описаний алгоритм можна програмно реалізувати практично в будь-яких територіальних умовах, що, без сумніву, має суттєве прикладне значення.

1.Ткаченко Т.І. Сталий розвиток туризму: теорія, методологія, реалії бізнесу. – К., 2006. – 536 с.

2.Євдокименко В.К. Регіональна політика розвитку туризму. – Чернівці: Прут, 1996. – 286 с.

3.Карпатский рекреационный комплекс / Под ред. М.И.Долишнего, М.С.Нудельмана, К.К.Ткаченко и др. – К.: Наук. думка, 1984. – 24 с.

4. Коржик В.П. Карст і печери Буковини. – Чернівці: Зелена Буковина, 2007. – 302 с.

5.Програма розвитку туризму в Україні до 2005 року: Постанова Кабінету Міністрів України від 28 червня 1997 р. №702 // www.zakon.rada.gov.ua.

6.Кифяк В.Ф. Теоретичні питання аналізу вихідних умов формування і класифікації територіально-рекреаційних систем // Науковий вісник ЧТЕІ КНЕУ. Вип.1. Сер. Економічні науки. – Чернівці, 2007. – С.112-117.

7.Школа І.М., Григорів В.С., Кифяк В.Ф. Розвиток міжнародного туризму в Україні. – Чернівці: Рута, 1997. – 142 с.

8.Кифяк В.Ф., Виллюк Я.І., Кифяк О.В. Визначення оптимальних рекреаційно-туристичних зон в умовах транскордонного співробітництва // Формування ринкових відносин в Україні: Зб. наук. праць. Вип.1 (68). – К., 2007. – С.124-130.

9.Кифяк О.В. Регіональні фактори розвитку ринку рекреаційно-туристичних послуг // Науковий вісник ЧТЕІ КНЕУ. Вип.3. – Чернівці: АНТ Лтд, 2005. – С.520-522.

10.Про затвердження Положення про Державний реєстр національного культурного надбання: Постанова Кабінету Міністрів України №466 від 12 серпня 1992 р.

11.Кифяк В.Ф. Теоретичні питання аналізу вихідних умов формування і класифікації територіально-рекреаційних систем // Науковий вісник ЧТЕІ КНЕУ. Вип.1. – Чернівці, 2007. – С.320-326.

Отримано 30.03.2009

УДК 666.9 : 691.32

А.Н.ПЛУГИН, д-р хим. наук

Украинская государственная академия железнодорожного транспорта, г.Харьков

Т.В.РАПИНА

Харьковская национальная академия городского хозяйства

АНАЛИЗ МЕХАНИЗМОВ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ И ТВЕРДЕНИЯ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННОЙ КВАРЦЕВОЙ СУСПЕНЗИИ НА ОСНОВЕ НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ И КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ

На основе проведенных длительных теоретических и многочисленных экспериментальных исследований анализируется возможность применения существующих тео-

ретических нанотехнологических подходов для раскрытия механизмов процессов измельчения кварцевого песка и твердения высококонцентрированных кварцевых суспензий (ВКС) и материалов на их основе. В результате анализа установлено, что существующие основы нанотехнологий не могут быть приняты в качестве достаточной теоретической базы с целью описания механизмов измельчения и твердения ВКС. Вместе с тем результаты проведенных экспериментальных исследований успешно объяснены на основе положений и закономерностей современных коллоидной химии и физико-химической механики дисперсных систем и материалов.

В настоящее время нанотехнологии – одна из наиболее интенсивно обсуждаемых тем в научном и производственном аспектах. Существуют различные определения нанотехнологий – от простых до развернутых. Примером наиболее упрощенного определения является: нанотехнологии – это технологии манипулирования веществом на атомном и молекулярном уровне. Более полным является определение профессора Г.Г.Еленина (МГУ, Институт прикладной математики им. М.В.Келдыша РАН): нанотехнологии – это междисциплинарная область науки, в которой изучаются закономерности физико-химических процессов в пространственных областях нанометровых размеров с целью управления отдельными атомами, молекулами, молекулярными системами при создании новых молекул, наноструктур, наноустройств и материалов со специальными физическими, химическими и биологическими свойствами. Наноразмерами являются размеры от 1 до 100 нм (из материалов лекции Г.Соколовского) [1].

Согласно прогнозам ученых, нанотехнологии могут принести огромную пользу практически во всех областях человеческой деятельности. Успех нанотехнологий связывают прежде всего с тем, что именно в системах нанометрового размера происходит переход от индивидуального поведения атомов к коллективному. Способность управлять такими системами даст возможность направленно создавать атомные, молекулярные и супрамолекулярные ансамбли с заданными свойствами, что открывает путь к принципиально новым материалам и процессам, которые будут существенно превосходить по эффективности то, что существует в настоящее время [2].

Столь многообещающая область современной науки и технологии не может не вызывать общественной реакции и порождает дискуссии по поводу возможных перспектив и скрытых опасностей нанотехнологий. С другой стороны, все исследования, связанные с нанотехнологиями, считаются перспективными и поэтому имеют шанс получить увеличенное финансирование. Сегодня приставка «нано» используется во многих научных публикациях и заявках на гранты по химии, материаловедению и физике твердого тела, но ее применение не всегда оправдано с научной точки зрения [2].

Так, в области строительного материаловедения применение нанотехнологий считается перспективным направлением при разработке и модифицировании высококонцентрированных вяжущих суспензий [3-5], к которым относят и суспензии кварцевого песка.

В общем, в процессе приготовления высококонцентрированных кварцевых суспензий (ВКС) или при твердении материалов с их использованием возможно появление коллоидных (высокодисперсных) систем, или золей, т.е. частиц нанодисперсного уровня.

Но разработка и применение нанотехнологических подходов к получению данных материалов осложнены тем, что теоретические положения нанотехнологий еще только создаются. В основе многих из них лежат попытки разработки новых принципов и закономерностей, описания явлений и механизмов, на наш взгляд, очень часто ошибочных и спорных.

По мнению академика Ю.Д.Третьякова, немедленная реализация нанотехнологических проектов вряд ли возможна, если они еще не проходили стадии фундаментально-научной проработки. Основы для такой проработки были созданы еще в СССР известнейшими научными школами крупнейших ученых в области материаловедения – В.А.Каргина, П.А.Ребиндера, Б.В.Дерягина, И.В.Тананаева, В.Б.Алесковского, И.Д.Морохова, Ж.И.Алферова [6] и др. Это ученые, на основе трудов которых сформированы физика твердого тела, коллоидная химия, физико-химическая механика дисперсных систем и материалов и др.

Так, коллоидная химия как самостоятельная область химической науки возникла в 60-е годы позапрошлого XIX ст., т.е. можно считать возрастом ее активного развития как науки около 150 лет.

Физико-химическая механика – раздел современной коллоидной химии, изучающий зависимость структурно-механических свойств дисперсных систем и материалов от физико-химических явлений на поверхностях раздела фаз (поверхностных явлений). Она возникла в 30-40-х годов XX ст. и оформилась благодаря трудам академика П.А.Ребиндера и его учеников как самостоятельная научная дисциплина в 50-х годах. Т.е. возраст физико-химической механики также насчитывает немало лет – более 60.

Несмотря на огромный опыт применения, современные коллоидная химия и физико-химическая механика продолжают развиваться. Большим шагом при этом явились развитие представления и их количественное описание процессов и механизмов электрогетерогенного (между противоположно заряженными частицами) и электрогомогенного (при высокой концентрации твердой фазы) твердения цементных

и других, например жидкостекольных, вяжущих, новых для них и других дисперсных систем явлений – электроповерхностное латеральное отталкивание, электроповерхностное давление и др., а также созданная на основе этих явлений, взаимодействий и процессов количественная теория прочности портландцемента, оптимизации составов, способов и технологий приготовления цементного камня и бетона и др. [7, 8].

В связи с изложенным целью данной работы является выполнение критического анализа существующих теоретических представлений о механизме твердения ВКС (разработанных Ю.Е.Пивинским [9]), на основе которых и разрабатываются нанотехнологические подходы производства подобных материалов [3-5] и раскрытие коллоидно-химических закономерностей процессов измельчения и твердения ВКС.

Твердение высококонцентрированных вяжущих суспензий, согласно [9], осуществляется с удалением свободной жидкости, а упрочнение происходит за счет химического активирования контактных связей (УХАКС-механизмы).

Физическая сущность механизма структурообразования ВКС по [9], состоит в частичном обезвоживании системы до состояния, соответствующего критической концентрации. Движущей силой процесса является эффективное давление пористой подложки, определяемое ее капиллярным давлением и активной пористостью. Полученный при этом полуфабрикат, как правило, уже обладает достаточно высокой механической прочностью и характеризуется упругохрупким разрушением. Несмотря на это, как для исходной отливки, у которой все поры заполнены жидкостью, так и после частичной ее подсушки (вплоть до влажности 0,5-1%) характерно отсутствие водостойкости, достигаемое только после высушивания материала до влажности менее 0,2%. Последнее объяснимо преимущественно образованием в системе силоксановых связей.

В общем, процесс структурообразования при высыхании отливки можно условно разделить на три этапа [10]. Первый этап начинается при удалении воды за счет испарения с поверхности отливки. При этом происходят осушение капилляров и формирование менисков, локализованных в области межчастичных контактов, что приводит к усадке отливки. Одновременно перемещение капиллярной жидкости будет сопровождаться ростом концентрации коллоидного компонента (наночастиц) в зонах, примыкающих к межзеренным контактам.

Второй этап характеризуется ростом объема образца, наблюдающимся в ходе опытов и связанным с тем, что расклинивающее давление в обезвоживаемом геле может быть значительно более сильным,

чем капиллярное. На третьем этапе коагуляционные эффекты приводят к синерезису геля в гелеобразных прослойках, исчезновению двойного электрического слоя (ДЭС) и установлению контактов между поверхностями наночастиц с возникновением водородных связей и трансформацией их в силоксановые. Это сопровождается необратимыми структурными изменениями и придает отливке водостойкость.

В принципе не возражая против описанных явлений и определенного вклада их в процесс твердения ВКС, полагаем, что физической сущностью устойчивости и твердения ВКС на различных стадиях ее твердения являются силы расклинивающего давления (молекулярная и электростатическая составляющие по теории ДЛФО) [11] и его структурная составляющая [12], а также электрогетерогенная притягивающая составляющая, обусловленная образованием частиц с противоположными зарядами [7, 8].

Принципиальное несогласие вызывает отмеченная роль наночастиц в твердении ВКС. Если даже эти частицы и возникают, то как промежуточные, поддерживаемые неравновесными при помоле условиями в дисперсной системе из кварцевого песка и продуктов его измельчения. Эти условия исчезают сразу при остановке мелющего агрегата, и предполагаемые наночастицы участвуют в образовании более крупных обычно обнаруживаемых при помолке частиц, в том числе за счет силоксановых (и не только) связей, представляющих собой дисперсную фазу в дисперсной системе, устойчивой в отсутствии механических и сопутствующих им воздействий.

Дальнейшее упрочнение керамических вяжущих объясняется в указанных работах химическим активированием контактных связей. В отличие от известных методов получения безобжиговых керамических материалов [13] в работе [9] предложен и исследован новый технологический принцип, основанный на обнаруженном в работе [14] эффекте холодного спекания.

Его сущность по [9] состоит в том, что отформованный и высушенный керамический полуфабрикат подвергается выдержке в жидких средах (щелочах, кислотах, солях и др.), химически активных по отношению к керамическому компоненту, с последующей сушкой. Дополнительное упрочнение достигается гидротермальной обработкой. В некоторых случаях эффективна непосредственная гидротермальная обработка. В зависимости от вида обработки пористость керамики и ее химический состав изменяются незначительно (или фактически не изменяются) по сравнению с исходным полуфабрикатом. Однако, несмотря на это, механическая прочность такой безобжиговой керамики

для некоторых типов (например, на основе оксида SiO_2) вполне сравнима с таковой для спеченной керамики. Таким образом, достижение эксплуатационной прочности в такой керамике объясняется эффектами с обобщенным названием УХАКС-механизмы, вследствие чего данный класс материалов назван УХАКС-керамикой.

Упрочнение данного класса материалов предположительно объяснимо незначительным растворением (в процессе выдержки в растворе или при гидротермальной обработке) твердой фазы матрицы с последующим выделением растворенного материала, при определенных условиях в процессе упрочнения участвует и ионный обмен. Исходя из известных положений, растворение происходит, прежде всего, в местах наибольшей кривизны (минимальные по размеру частицы, выступы и шероховатость поверхности), а пересаджение – в местах отрицательной или малой кривизны (контакты частиц). В случае наиболее изученных кремнеземистых материалов в поровой структуре керамической матрицы в процессе гидротермальной обработки или выдержки в щелочном растворе вследствие растворения (деполимеризации) кремнезема образуется насыщенный раствор кремнекислоты, твердая фаза которой на поверхности керамической матрицы пересаджается по механизму поликонденсации [9].

Такое объяснение, на наш взгляд, также является неубедительным. Растворение, связанное с поверхностями различной кривизны и размерами круглых частиц не соответствует кристаллическим веществам, каковыми являются кристаллы кварца и обломки от его разрушения. На кристаллических веществах протекает преимущественное растворение на ребрах и углах [7, 15, 16]. В противоположность такому объяснению мы видим основным механизмом растворения механизм, основанный на явлениях электроповерхностного давления (обусловленного энергией гидратации потенциалопределяющих ионов (ПОИ), и электроповерхностного латерального отталкивания между ними, обусловленного электроповерхностным потенциалом растворяющегося вещества, описанный в работах [7, 8]. Такой механизм и соответствующие математические выражения, основанные на величине электроповерхностного потенциала растворяющегося вещества, позволяют осуществлять количественную оценку, разрабатывать способы управления процессом растворения с помощью известных в коллоидной химии способов изменения поверхностного и ζ -потенциалов. В таком контексте следует рассматривать и действие возникающего раствора кремнекислоты.

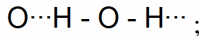
С таким представлением согласуются и могут получить количественную оценку основные элементы способа получения УХАКС-

керамики: формирование полуфабриката с достаточно высокими значениями плотности и прочности, выбор оптимальной химически активной среды (вид и концентрация добавки, значение pH), режима упрочнения (температура, продолжительность) и сушка.

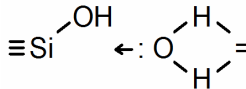
В целом, прочность после различных режимов упрочнения при соответствующих значениях пористости отливки возрастает весьма значительно (в 20-30 раз по сравнению с исходными значениями).

По [9, 17] механизм твердения и упрочнения материалов на основе ВКС обусловлен образованием межзеренных контактов на основе:

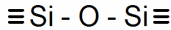
- водородных связей замковых молекул воды



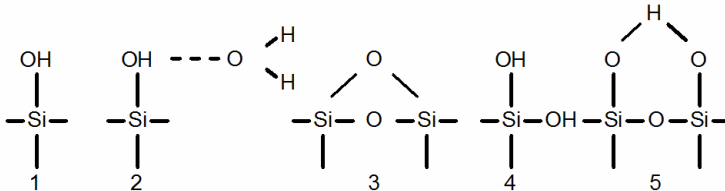
- донорно-акцепторного взаимодействия



- контактов поликонденсационной природы:

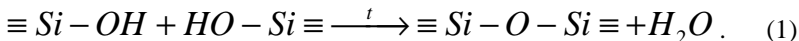


В соответствии с этим важная роль в механизме твердения должна отводиться существованию реакционноспособных силанольных групп на поверхности частиц твердой фазы ВКС. По данным работы [18], на поверхности кремнезема в различных соотношениях могут находиться пять видов групп: силанольная (связанная) вода – свободные, отдельно стоящие OH-группы (1); физически связанная вода – молекулы воды, имеющие водородные связи с силанольными группами (2); дегидратированные оксиды – силоксановые группы (3); близнецовые (геминальные) группы OH, связанные с одним атомом кремния (4); реакционноспособные вицинальные группы OH – близко расположенные OH-группы, связанные между собой водородной связью (5):



Преобразование силанольных групп в силоксановые происходит вследствие поликонденсационной сушки при нагревании, когда из двух силанольных групп образуется одна силоксановая и молекула

воды в соответствии с уравнением



На наш взгляд, указанные взаимодействия могут быть определяющими при росте зародышей частиц твердой фазы, в том числе частиц наноразмеров, и взаимодействиях между этими частицами. Однако, в соответствии с представлениями физико-химической механики дисперсных систем и материалов о строении реальных веществ, такие частицы имеют исключительно высокую прочность, приближающуюся к идеальной прочности веществ или к прочности кристаллической решетки. При этом общую прочность вещества определяют взаимодействия между этими частицами [19]. По количественной теории прочности А.Н.Плугина [8, 20, 21], прочность контактов между частицами и прочность камня из вяжущего определяется силами взаимодействия между потенциалоопределяющими ионами ПОИ и их концентрацией на поверхности частиц, которая определяется различными факторами, в том числе толщиной поверхностного слоя воды и температурой.

Именно такой механизм может реально объяснить выявленное существенное упрочнение отливок, подвергнутых сушке при 100-140 °С.

Возникновение вяжущих свойств высококонцентрированных суспензий связывают также с присутствием кремнекислот и зольей [9], образованных за счет диспергации, «полимеризации» и конденсации, а также доминирующего влияния концентрации этих наносистем.

По тем же обоснованиям, особенно данным по поводу возникновения наносистем, этот механизм, на наш взгляд, также является маловероятным а, следовательно, некорректным.

Таким образом, анализ рассмотренных теоретических положений, положенных в основу нанотехнологий вяжущих из высококонцентрированных суспензий, выполненный нами с позиции коллоидно-химических положений и закономерностей, позволил выявить, что существующие теоретические основы нанотехнологий не могут быть приняты для разработки теоретической базы исследований, связанных с раскрытием механизмов твердения ВКС.

Такая теоретическая база создана нами с использованием положений и закономерностей современных коллоидной химии и физико-химической механики дисперсных систем и материалов и их физико-химических моделей. На этой теоретической базе нами раскрыты механизмы процессов измельчения и твердения ВКС, разработаны технологии изготовления кварцевых суспензий и материалов с их исполь-

зованием, обладающих оптимальными свойствами.

1. Соколовский Г.С. Что такое нанотехнологии. – Режим доступа: <http://prochtenie.ru/index.php/docs/2149>.

2. Нанотехнологический бум: спекуляции, преувеличения и истерия. – Режим доступа к публ.: www.nanometer.ru.

3. Череватова А.В. Строительные композиты на основе высококонцентрированных вяжущих систем: Автореф. дисс. ... д-ра техн. наук. – Белгород: БГТУ им. В.Г.Шухова, 2007. – 44 с.

4. Передерев Н.Г. Стеновые строительные материалы на основе модифицированных ВКВС кварцевого песка: Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. – Белгород: БГТУ им. В.Г.Шухова, 2007. – 23 с.

5. Нелюбова В.В., Медведева Т.Ю., Череватова А.В. Нанотехнологический подход при разработке нового типа композиционных материалов // Материалы междунар. науч.-практ. интернет-конф. «Проблемы и достижения строительного материаловедения». – 2005. – Режим доступа: www.conf.bstu.ru.

6. Гудилин Е.А., Третьяков Ю.Д. Нанотехнологическое самосознание. – Режим доступа: www.nanometer.ru.

7. Плугин А.Н. Электрогетерогенные взаимодействия при твердении цементных вяжущих: Дисс. ... д-ра хим. наук: 02.00.11. – Харьков: ХИИТ, 1989. – 282 с.

8. Конструкційні матеріали нового покоління та технології їх впровадження у будівництво / Рунова Р.Ф., Гоц В.І., Назаренко І.І., Сівко В.Й., Шилок П.С., Старчук В.І., Плуґін А.М., Саницький М.А. – К.: УВПК «ЕксОб», 2008. – 360 с.

9. Пивинский Ю.Е. Керамические вяжущие и керамобетоны. – М.: Металлургия, 1990. – 269 с.

10. Пивинский Ю.Е., Семикова Г.С., Каплан Ф.С. Высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии. Механизм и особенности структурообразования при высыхании // Огнеупоры. – 1989. – № 5. – С.11-16.

11. Дерягин Б.В., Ландау Л.Д. Теории устойчивости сильно заряженных лиофобных золь и слипания сильно заряженных частиц в растворах электролитов // Журнал эксперим. и теорет. физики. Т.15. Вып.11. – М., 1945. – С.663.

12. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. – М.: Наука, 1987. – 399 с.

13. Добровольский А.Г. Шликерное литьё. – М.: Металлургия, 1977. – 173 с.

14. Пивинский Ю. Е. О механизме твердения и упрочнения керамических вяжущих // Журнал прикладной химии. Т.54. – 1981. – №8. – С.1702-1708.

15. Физико-химические основы формирования структуры цементного камня / Под ред. Л.Г.Шпыновой. – Львов: Вища школа, 1981. – 160 с.

16. Капранов В.В. Твердение вяжущих веществ и изделий на их основе. – Челябинск, 1976. – 191 с.

17. Сычев М. М. Твердение вяжущих веществ. – М.: Стройиздат, 1974. – 80 с.

18. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г.В.Лисичкина. – М.: Химия, 1986. – 247 с.

19. Ребиндер П. А. Физико-химическая механика дисперсных структур – М.: Наука, 1966. – 284 с.

20. Плугин А.А. Долговечность бетона и железобетона в обводненных сооружениях: Коллоидно-химические основы: Дисс. ... д-ра техн. наук: 05.23.05. – Харьков: ХГТУСА, 2005. – 442 с.

21. Плугин А.Н., Плугин А.А. Количественная теория прочности обычных и наполненных цементного камня и бетона. Развитие научной школы О.П.Медведова-Петросяна в УкрГАЖТ (ХИИТ) // Бетон и железобетон в Украине. – 2007. – №3 (37). – С.15-21.

Получено 31.03.2009