

УКРАЇНСЬКА ДЕРЖАВНА АКАДЕМІЯ
ЗАЛІЗНИЧНОГО ТРАНСПОРТУ

Герасименко Олег Степанович

УДК 691.075: 541.18(043.3)

**ЗБІЛЬШЕННЯ ПРОНИКНОЇ ЗДАТНОСТІ
І МІЦНОСТІ РІДКОГО СКЛА**

Спеціальність 05.23.05. - будівельні матеріали і вироби

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття ученого ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2008

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Українській державній академії залізничного транспорту Міністерства транспорту і зв'язку України на кафедрі будівельних матеріалів, конструкцій і споруд.

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор **Плугін Аркадій Миколайович**, Українська державна академія залізничного транспорту, професор кафедри будівельних матеріалів, конструкцій і споруд.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор **Вандоловський Олександр Георгійович**, Харківський державний технічний університет будівництва й архітектури, завідувач кафедри будівельних матеріалів і виробів;

кандидат технічних наук **Корогодська Алла Миколаївна**, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», науковий співробітник кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей.

Захист дисертації відбудеться 15 січня 2009 року в 12³⁰ годин на засіданні спеціалізованої ради Д 64.820.02 Української державної академії залізничного транспорту (Україна, 61050, м. Харків, пл. Фейербаха, 7).

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Української державної академії залізничного транспорту.

Автореферат розісланий "___" грудня 2008 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради,

кандидат технічних наук, доцент

Г.Л.Ватуля

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Одним з найбільш поширених будівельних матеріалів, використовуваних у промисловому, цивільному і транспортному будівництві є рідке скло. Особливе значення, на наш погляд, рідке скло має для ущільнення і зміцнення ґрунтів (силікатизація та електросилікатизація) основ з дрібного піщаного, лесоподібного та глинистого ґрунтів, а також для герметизації обводнених підвалів і підземних споруд (тунелів, переходів, колекторів, водопропускних труб, резервуарів та ін.).

Рідке скло має велику сировинну і розвинену промислову бази, відлагоджену технологію його виготовлення, добру технологічність застосування. Проте, разом з вказаними позитивними властивостями, рідке скло має недоліки, основними з яких є його недостатньо висока проникна здатність, низька міцність при однорозчинній силікатизації дрібних і пилюватих пісків та ін'єктуванні в будівельні конструкції з дрібними порами і капілярами, а також низька водостійкість, відсутність гідравлічних властивостей.

У зв'язку з цим тема дисертації, присвячена збільшенню щільності і міцності слабких ґрунтів в основах будівель і споруд, герметизації обводнених підвалів і підземних споруд шляхом модифікування рідкого скла із збільшенням його проникної здатності, міцності, водостійкості і наданням йому гідравлічності (можливості набирати міцність у воді), є актуальною і значущою.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі «Будівельні матеріали, конструкції та споруди» Української державної академії залізничного транспорту в рамках держбюджетної науково-дослідної роботи УкрДАЗТ за темою «Розробка теоретичних та експериментальних основ колоїдно-хімічних та електрохімічних засобів закріплення і зміцнення нестійких ґрунтів» (№ДР 0104U003236), а також в рамках планів НДДКР Укрзалізниці, Південної залізниці та інших підприємств за темами:

- «Ремонт залізобетонних конструкцій шляхопроводу на 802 км дільниці Гребінка Черкаси» (договір № П/П – 06/454/НЮ від 03.04.2006);
- «Капітальний ремонт водопропускної труби на 111 км дільниці Харків - Куп'янськ» (договір № П/П-07587/НЮ від 23.03.2007);
- «Капітальний ремонт верхньої частини водопропускної труби на 365 км дільниці Основа – Букине» (договір № П/П-07586/НЮ від 23.03.2007);
- «Капітальний ремонт водопропускної труби на 19 км дільниці Харків - Люботин» (договір № П/П-071913/НЮ від 16.06.2007);
- «Разработка конструктивных и технологических решений по обеспечению прочности и устойчивости скульптуры и постамента, возводимых по ул. Дарвина, 23 в г. Харькове» (договір №10 б/б-07 від 15.02.2007, замовник АТ «Фінвест»).

Наукова гіпотеза досягнення поставленої мети дисертації полягає в такому: збільшення проникної здатності, міцності, водостійкості рідкого скла і надання йому гідравлічності може бути досягнуте за рахунок нейтралізації виникаючої при нагнітанні гальмуючої дії потенціалу течії і збільшення кількості електрогетерогенних контактів між структурними елементами рідкого скла, що твердіє, шляхом введення в

його склад в оптимальній кількості водорозчинного аніонного поліелектроліту, зокрема добавки С-3 (чи її аналогу СП-1).

Мета і завдання досліджень. Метою дисертаційної роботи є збільшення проникної здатності рідкого скла, міцності і водостійкості затверділого рідкого скла, на основі закономірностей колоїдної хімії і фізико-хімічної механіки дисперсних систем і матеріалів для зміцнення слабких ґрунтів в основах і земляному полотні, а також підвищення гідроізоляції підземних конструкцій і споруд.

Для досягнення вказаної мети в роботі були поставлені такі основні завдання наукових досліджень:

- узагальнення й аналіз існуючих теоретичних та експериментальних досліджень з метою виявлення механізмів проникнення рідкого скла у відповідні ґрунти, а також механізмів взаємодій між частинками рідкого скла, частинками ґрунту і частинками різних матеріалів, які додаються в рідке скло або до яких воно додається з метою поліпшення їх властивостей;

- проведення досліджень, що підтверджують або уточнюють наукову гіпотезу і розкривають механізм дії водорозчинної аніонної добавки-поліелектроліту на проникну здатність рідкого скла, його міцність і водостійкість у затверділому стані;

- розроблення фізико-математичних моделей процесів течії рідкого скла при його нагнітанні в піщаний ґрунт і формування міцності та водостійкості рідкого скла при додаванні в нього водорозчинної аніонної добавки-поліелектроліту С-3 (модифікованого рідкого скла);

- лабораторні дослідження і розроблення оптимального складу модифікованого рідкого скла із збільшеними проникною здатністю, міцністю і водостійкістю;

- виробничі й експлуатаційні випробування та впровадження розробленого складу модифікованого рідкого скла при закріпленні слабких ґрунтів з урахуванням регулювання їх вологості.

Об'єкт досліджень – рідке скло, зокрема модифіковане, і закріплювані ним слабкі ґрунти.

Предмет досліджень – явища, процеси і взаємодії, що відбуваються при модифікації рідкого скла, його нагнітанні в слабкі ґрунти і твердінні.

Методи досліджень. Дослідження фізико-механічних властивостей слабких і укріплених ґрунтів здійснювалися за стандартними методиками. Дослідження реологічних властивостей звичайного і модифікованого рідких стекол та їх компонентів виконували за допомогою капілярного віскозиметра ВЗ-1 і ротаційного віскозиметра ВСН-3. Дослідження фазового складу (вихідного і затверділого) рідких стекол та їх компонентів - за допомогою фізико-хімічних методів: рентгенофазового аналізу (РФА), диференційно-термічного аналізу (ДТА) та інфрачервоної спектроскопії (ІЧС).

Мікроструктуру звичайного і модифікованого рідкого стекол вивчали за допомогою світлової мікроскопії, а структурних елементів надмолекулярного рівня – шляхом додаткового збільшення за допомогою сканера і ПЕОМ.

Електроповерхневі властивості ґрунтів і частинок рідких стекел та їх компонентів визначали шляхом розрахунків за методикою проф. А.М. Плуґіна та вимірювань їх потенціалу течії, електрокінетичного ζ -потенціалу, а також шляхом сепарації у високовольтному електричному полі.

Наукова новизна отриманих результатів:

- опис механізмів і фізико-математичних моделей дії водорозчинної аніонної добавки-електроліту на проникну здатність рідкого скла, його міцність і водостійкість після твердіння, розроблених на основі рівнянь стаціонарних потоків і дії розклинювальних сил;
- розроблений оптимальний склад модифікованого рідкого скла із збільшеними проникною здатністю, міцністю, водостійкістю і набутою гідравлічністю;
- результати фізико-хімічних досліджень звичайного і модифікованого рідких стекел;
- методика безперервного діагностування вологісного стану ґрунтів залізничного земляного полотна і земляних споруд за допомогою розроблених стаціонарних датчиків.

Достовірність результатів досліджень забезпечена використанням у теоретичних дослідженнях фундаментальних положень і закономірностей колоїдної хімії та фізико-хімічної механіки дисперсних систем і матеріалів, застосуванням в експериментах комплексу стандартних фізико-механічних і оригінальних реологічних, фізико-хімічних, електрохімічних методів досліджень, методів статистичної обробки результатів досліджень, а також співпадання результатів досліджень з виробничими й експлуатаційними випробуваннями.

Практичне значення отриманих результатів. Впровадження результатів досліджень дасть змогу при виконанні обстежень земляного полотна та основ фундаментів точніше прогнозувати їх довговічність, забезпечувати ефективно закріплення слабких ґрунтів, підвищувати несучу здатність і герметичність підземних споруд (зокрема тунелів і водопропускних труб).

При цьому економічний ефект буде забезпечений зниженням витрат на утримання земляного полотна, будівель і споруд, продовженням термінів їх служби, гарантуванням безпечного і безупинного руху поїздів та інших видів транспорту.

Крім того, застосування модифікованого рідкого скла може дати значний ефект у різноманітних інших сферах його застосування (кислотостійких розчинах і бетонах, вогнетривких і вогнезахисних матеріалах, силікатних фарбах, ґрунто-силікатних сумішах під фундаменти і в дорожньому будівництві та ін.).

Особистий внесок здобувача. Усі положення і результати, які виносяться на захист, отримані автором самостійно, а також у спільних теоретичних і практичних роботах.

Автором особисто розроблено: уявлення про механізми структуроутворення і набування міцності рідкого скла, течії рідкого скла при його нагнітанні на основі рівнянь стаціонарних потоків і дії розклинювальних сил; фізико-математичні моделі

реологічних і міцнісних властивостей слабких ґрунтів і рідкого скла; механізм збільшення проникної здатності рідкого скла в дрібні та пилюваті піски, визначення потенціалу течії, що виникає при силікатизації, фізико-механічні, реологічні та інші властивості композицій на основі рідкого скла.

У співавторстві виконано теоретичні дослідження впливу модифікатора С-3 на міцність рідкого скла та його реологічні властивості, розроблені та виготовлені пристрої для дослідження вологості ґрунту, зміни його електричних властивостей, фізико-механічні дослідження і впровадження результатів досліджень.

Апробація результатів дисертації. Основні матеріали і результати наукових досліджень дисертаційної роботи доповідалися на українському міжгалузевому науково-практичному семінарі «Сучасні проблеми проектування, будівництва та експлуатації споруд на шляхах сполучення» – Київ, 27-28 червня 2006 р.; 2-й міжнародній науково-технічній конференції «Математичні моделі процесів в будівництві» – Луганськ, 29-30 березня 2007 р.; 43÷49 науково-технічних конференціях кафедр академії і фахівців залізничного транспорту в 2002÷2008 рр.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 10 робіт у виданнях, рекомендованих ВАК України та отримано 1 деклараційний патент.

Структура й обсяг роботи. Дисертаційна робота складається з вступу, 6 розділів, основних висновків, списку літератури з 144 найменувань на 13 сторінках; містить 144 сторінки основного тексту, 142 рисунки, 19 таблиць, 2 додатки.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтована актуальність теми, сформульовані мета, завдання досліджень, наукова новизна і практичне значення отриманих результатів. Відображено основні наукові положення і результати досліджень, що виносяться на захист. Наведено дані про структуру дисертації, публікації та апробацію роботи.

У **першому розділі** виконані аналітичний огляд і аналіз існуючих теоретичних та експериментальних досліджень з метою виявлення механізмів проникання рідкого скла в ґрунти, його структури, властивостей і взаємодій з відповідними речовинами.

Рідке скло являє собою водяний розчин склоподібних силікатів (силікат-брили або гранулята) складу $R_2O_nSi_2$, де R_2O - Na_2O чи K_2O , а n - Si_2O - це модуль рідкого скла. Розрізняють натрієве і калієве рідке скло, які відносяться до мінеральних повітряних в'язучих. Найбільш дешевим є рідке скло, що містить в основному силікати натрію.

Рідке скло знайшло широке застосування, воно використовується як самостійне в'язуче зі спеціальними властивостями, так і у складі інших матеріалів (кислотостійкість, вогнетривкість, антисептичність, гідроізолююча здатність); як клеючий матеріал для зміцнення, ущільнення і підвищення водостійкості і непроникності слабких ґрунтів шляхом силікатизації або цементации з додаванням рідкого скла; готування ґрунто-силікатних сумішей під фундаменти й у дорожньому будівництві; як добавка в стержні в металургійній промисловості та ін.

Широко й ефективно застосовується рідке скло як компонент добавки в бетонах, розчинах, комплексних в'язучих, сухих сумішах і проникаючих складах, при цьому поліпшення їхньої міцності і непроникності, як правило, відбувається за рахунок взаємодії рідкого скла з вапняною складовою цих матеріалів з активними мікронаповнювачами з утворенням гідросилікатів кальцію або інших продуктів, або адгезійних взаємодій на границях розділу з наповнювачами і мікронаповнювачами. Як бачимо, ефективність застосування рідкого скла обумовлена тим, що рідке скло модифікує бетон, розчин і цемент, чи його модифікують мікронаповнювачі за рахунок хімічної й адгезійної взаємодії.

Однак самостійне застосування рідкого скла як в'язучого, а також для нагнітання й ін'єктування обмежене через його низьку міцність, проникну здатність, відсутність водостійкості і гідравлічних властивостей (твердіння тільки на повітрі). Рідке скло в процесі твердіння перетворюється у високодисперсну систему (гелеву), що складається з часток кремнекислоти і високолужного дисперсійного середовища. Виходячи з колоїдно-хімічних уявлень про електрокінетичні явища, реологічні властивості і стійкість дисперсних систем, можливість керувати міцністю рідкого скла зі збільшенням проникної здатності, водостійкості і, можливо, доданням гідравлічних властивостей може дати застосування добавок поверхнево-активних речовин (ПАР). Через недостатність наявного виробничого досвіду і теоретичних досліджень у цих аспектах виникає необхідність проведення більш глибокого аналізу існуючих уявлень про електроповерхневі властивості, явища і взаємодії при структуроутворенні, твердінні, формуванні міцності і водостійкості рідкого скла, а також електрокінетичних явищ при його нагнітанні та ін'єктуванні.

У другому розділі дані характеристики основних вихідних матеріалів, наведені стандартні, удосконалені і нові методики.

У дослідженнях використовували матеріали: пісок дрібний кварцовий, модуль крупності $M_k = 1,2$; скло натрієве рідке; азотнокислий алюміній $Al_2(NO_3)_3$; їдкий натрій NaOH; їдкий літій LiOH; кремнефтористоводнева кислота H_2SiF_6 ; добавка-суперпластифікатор С-3.

В експериментальних дослідженнях використовувалися стандартні і розроблені в дисертації спеціальні методики вимірювань.

Електроповерхневі властивості ґрунтів досліджували:

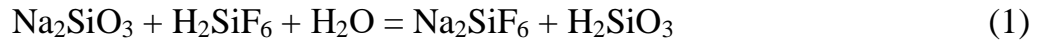
- виміром електрокінетичного ζ -потенціалу методом потенціалу течії;
- у високовольтному електростатичному полі за удосконаленою методикою з метою одержання кількісних даних про потенціали.

Крім того, у дослідженнях використовувалися методи фізико-хімічного аналізу: рентгенофазовий (дифрактометр ДРОН-3); інфрачервоної спектроскопії (Ік-Фур'є спектрометр ALPНА); диференціального термічного аналізу (дериватограф ім. Курнакова); оптичної мікроскопії (мікроскоп МБИ-6), з додатковим збільшенням одержуваних електронно-мікроскопічних фотознімків за допомогою ПЕОМ.

У третьому розділі виконані аналіз і розвиток теоретичних уявлень про процеси структуроутворення і формування властивостей при твердінні і нагнітанні рідкого скла. Розглянуто існуючі уявлення про в'язучі властивості, структуру і

взаємодії у рідкому склі і грунтах, що визначають структуроутворення і властивості зміцнених ним слабких грунтів.

На повітрі у звичайних умовах процес твердіння протікає довго, у зв'язку з чим застосовують різні добавки - прискорювачі твердіння. Для забезпечення твердіння матеріалів на основі рідкого скла без їхнього висушування вводять спеціальні добавки - затверджувачі, вони ж - прискорювачі. При використанні як прискорювача кремнефтористоводневої кислоти H_2SiF_6 між силікатом натрію і кислотою протікає реакція у дві стадії:



Друга реакція протікає уповільнено, що обумовлено поступовим розкладанням аніона SiF_6^{2-} .

Значною перевагою використання кремнефтористоводневої кислоти як прискорювача твердіння є великий вихід гелю кремнекислоти, що зв'язано з додатковим виділенням кремнієвої кислоти при розкладанні H_2SiF_6 . Це сприяє полімеризації силікатних розчинів і зміцнює гель кремнієвої кислоти.

Існуючі уявлення про твердіння рідкого скла з основними добавками-прискорювачами й затверджувачами дуже суперечливі. Природу його твердіння розглядають на основі колоїдно-хімічних, кристалохімічних і полімеризаційних процесів. При цьому найбільша увага приділяється опису хімічних формул. У цілому існуючі уявлення носять описовий характер і є недостатніми для вибору модифікуючих впливів з метою одночасного поліпшення міцності, проникної здатності і забезпечення гідравлічності рідкого скла. Крім суперечливих думок про природу твердіння, основним недоліком існуючих уявлень є практично повна відсутність опису механізму структуроутворення і набування міцності рідкого скла, що потребувало проведення в дисертації відповідних досліджень і розвитку теорії твердіння рідкого скла. За аналогією з теорією твердіння портландцементу П.А.Ребіндера, думаємо, що відповідальним за міцність та інші фізико-механічні властивості рідкого скла є процес його структуроутворення. Хімічні реакції і їх продукти приводять лише до виникнення елементів структури, а міцність структури виникає за рахунок виникнення між ними контактів різного типу, що визначається характеристиками і властивостями цих елементів, у першу чергу геометричними та електроповерхневими.

Різні структурні утворення кремнієвих кислот, а також силікатів натрію в рідкому склі являють собою полідисперсні частки острівної, ланцюгової, стрічкової, шаруватої і каркасної структур. Це свідчить про те, що рідке скло на всіх стадіях його твердіння являє собою високодисперсну колоїдну систему. Проаналізовані дані про геометричні характеристики структурних елементів рідкого скла свідчать про те, що воно являє собою високодисперсну систему з дисперсною фазою із субмікроскопічних кристалічних часток гексагональної, голкоподібної, пластинчастої, а також гелеподібної форм, співвідношення між якими змінюється від переваги гелеподібних до переваги субмікрористалічних часток у міру його твердіння.

Проаналізовані в розділі 1 різноманітні речовини, з якими застосовується рідке скло, охоплюють практично всі види хімічних речовин за їхньою хімічною класифікацією – оксиди, гідроксиди, кислоти, луги, солі, що можливо завдяки унікальним властивостям рідкого скла. Усі ці речовини хімічно або фізико-хімічно діють на рідке скло і, отже, усі вони можуть використовуватися як його потенційні модифікуючі добавки. Для вибору або розроблення таких добавок, способу і механізму модифікування рідкого скла, що збільшують його міцність, водостійкість і проникну здатність, а також надають гідравлічні властивості, були проаналізовані існуючі експериментальні дані і теоретичні уявлення про взаємодію рідкого скла з найбільш розповсюдженими кислотами, лугами, солями, окислами і гідроксидами.

Пояснення твердіння рідкого скла з кремнекислотою і вуглекислим газом за рахунок гелю, що зміцнюється, в принципі є колоїдно-хімічним і, отже, воно може бути поглиблене на основі електроповерхневих явищ.

Для цього за методикою проф. А.М. Пługіна визначені електроповерхневі ψ^0 і рівноважні електроповерхневі ψ^P потенціали виникаючих структурних елементів. Для малорозчинного силікату натрію Na_2SiO_3 вони рівні:

$$\psi_{\text{Na}_2\text{SiO}_3}^0 = -\frac{-4,02 \cdot 2 - 1,23 + 1,44 \cdot 3}{6} = 0,83\text{В}$$

$$\psi_{\text{Na}_2\text{SiO}_3}^P = 0,83 - 0,71 = 0,12\text{В}$$

Подібним чином визначені потенціали ψ^0 та ψ^P для кремнекислоти H_2SiO_3 і карбонату натрію Na_2CO_3 . Усі результати визначення потенціалів наведені в табл.1.

Як бачимо, у композиції з рідкого скла і кремнекислоти (у т.ч. з вуглекислим газом) виникають такі структурні елементи: частки гелю кремнекислоти H_2SiO_3 з негативним рівноважним електроповерхневим потенціалом ($\psi_{\text{Na}_2\text{CO}_3}^P = 0,09\text{В}$), а також кристалічні частки силікату натрію і карбонату натрію з позитивними потенціалами ($\psi_{\text{Na}_2\text{SiO}_3}^P = 0,12\text{В}$ та $\psi_{\text{Na}_2\text{CO}_3}^P = 0,09\text{В}$).

Таблиця 1

Електроповерхневий і рівноважний електроповерхневий потенціали структурних елементів композиції з рідкого скла і кремнієвої кислоти

| Добавка до рідкого скла | Структурні елементи | Величина ψ^0 , В | Величина ψ^P , В |
|---|--|--|---|
| Рідке скло з кремнекислотою і вуглекислим газом | | | |
| Кремнієва кислота $\text{Si}(\text{OH})_4$ | Силікат натрію Na_2SiO_3 | $\psi_{\text{Na}_2\text{SiO}_3}^0 = 0,83$ | $\psi_{\text{Na}_2\text{SiO}_3}^P = 0,12$ |
| | Кремнекислота H_2SiO_3 | $\psi_{\text{H}_2\text{SiO}_3}^0 = -0,115$ | $\psi_{\text{H}_2\text{SiO}_3}^P = -0,89$ |
| | Карбонат натрію Na_2CO_3 | $\psi_{\text{Na}_2\text{CO}_3}^0 = 0,8$ | $\psi_{\text{Na}_2\text{CO}_3}^P = 0,09$ |

Утворення протилежно заряджених структурних елементів приводить до виникнення електрогетерогенних контактів (ЕГК) між ними та електрогетерогенного коагулювання композиції з забезпеченням через невисокі величини $\psi_{\text{Na}_2\text{SiO}_3}^P$ та $\psi_{\text{Na}_2\text{CO}_3}^P$ її невисоких міцності і гідравлічності.

Подібним чином визначені електроповерхневі потенціали структурних елементів, що виникають при твердінні рідкого скла з добре розчинними кислотами: HCl, H₂SO₄ і HF (табл.2).

Таблиця 2

Електроповерхневий ψ^0 і рівноважний електроповерхневий ψ^P потенціали структурних елементів композицій рідкого скла з кремнефтористоводневою, соляною, сірчаною і плавиковою кислотами

| Добавка | Структурні елементи | Величина ψ^0 , В | Величина ψ^P , В |
|---|--|---|--|
| Кремнефтористоводнева кислота H ₂ SiF ₆ | Кремнефтористий натрій Na ₂ SiF ₆ | $\psi_{\text{Na}_2\text{SiF}_6}^0 = -2,27$ | $\psi_{\text{Na}_2\text{SiF}_6}^P = -2,27$ |
| | Кремнегель H ₂ SiO ₃ | $\psi_{\text{H}_2\text{SiO}_3}^0 = -0,115$ | $\psi_{\text{H}_2\text{SiO}_3}^P = -0,89$ |
| | Фторид натрію NaF | $\psi_{\text{NaF}}^0 = -0,43$ | $\psi_{\text{NaF}}^0 = -0,43$ |
| | Кремнегель H ₄ SiO ₄ | $\psi_{\text{H}_4\text{SiO}_4}^0 = 0,03$ | $\psi_{\text{H}_4\text{SiO}_4}^P = -0,68$ |
| Соляна кислота HCl | Кремнегель H ₂ SiO ₃ | $\psi_{\text{H}_2\text{SiO}_3}^0 = -0,115$ | $\psi_{\text{H}_2\text{SiO}_3}^P = -0,89$ |
| | Хлорид натрію NaCl | $\psi_{\text{NaCl}}^0 = 0,34$ | $\psi_{\text{NaCl}}^P = -0,37$ |
| Сірчана кислота Na ₂ SO ₄ | Сульфат натрію Na ₂ SO ₄ | $\psi_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^0 = 0,12$ | $\psi_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^P = -0,59$ |
| | Сульфат натрію Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O | $\psi_{\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}^0 = 0,28$ | $\psi_{\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}^P = -0,43$ |
| Плавикова кислота | Фторид натрію NaF | $\psi_{\text{NaF}}^0 = -0,43$ | $\psi_{\text{NaF}}^0 = -0,43$ |
| | Кремнегель H ₂ SiO ₃ | $\psi_{\text{H}_2\text{SiO}_3}^0 = -0,115$ | $\psi_{\text{H}_2\text{SiO}_3}^P = -0,89$ |
| | Середній | | $\psi_{\text{NaF}+\text{H}_2\text{SiO}_3}^P = -0,66$ |
| | Кремнефтористий натрій Na ₂ SiF ₆ | | $\psi_{\text{Na}_2\text{SiF}_6}^P = -2,27$ |

Виконаний аналіз показав, що у всіх розглянутих складах з кислотами, більш сильними, ніж кремнекислота (соляною, сірчаною і плавиковою), у зв'язку з однаковими знаками (негативні) зарядів виникаючих часток і високою концентрацією електроліту (іонів водню H⁺ і натрію Na⁺) твердіння рідкого скла відбувається за механізмом концентраційної коагуляції. При цьому міцність складів, що твердіють, залежить від величини рівноважних електроповерхневих потенціалів ψ^P , що залежить від електроповерхневого потенціалу аніону ψ^0 . Для складів із соляною і

плавиковою кислотою, що мають істотно більші величини ψ^0 , концентраційна коагуляція протікає з утворенням електрогетерогенних контактів з одним загальним нерухомим шаром протиіонів Na^+ (рис.1).



Рис.1. Схема подвійного електричного шару (ПЕШ) однойменно заряджених часток високодисперсної фази при незначному вмісті води в ній

Показано, що в залежності від виду речовин, що додаються в рідке скло, (кислоти, луги, гідроксиди, солі) механізми твердіння визначаються розклинювальним тиском між високодисперсними зарядженими частками (структурні елементи) рідкоскляної композиції за участю молекулярної (притягувальної), електростатичної і структурної (відштовхуючих), а також електрогетерогенної між частками з протилежними електроповерхневими потенціалами (притягувальна).

Під дією зазначених структурних складових розклинювального тиску твердіння протікає за такими механізмами і з такими властивостями затверділого рідкого скла:

- звичайної, у т.ч. прискореної коагуляції (рідке скло без добавок, рідке скло з кремнефтористоводневою кислотою) - низька міцність, відсутність водостійкості;
- концентраційної електрогетерогенної коагуляції, з утворенням при високій концентрації електроліту і величині рівноважних електроповерхневих потенціалів структурних елементів загального нерухомого шару протиіонів (катіонів) ПЕШ часток (рідке скло з кислотами, більш сильними, ніж кремнієва кислота, з гідроксидами лужноземельних металів, із солями лужних металів) - прискорення твердіння, більш висока міцність, низька водостійкість;
- електрогетерогенної коагуляції (рідке скло з кремнієвою кислотою, з вуглекислим газом, із кремнефтористим натрієм, гідроксидами кальцію, силікатами кальцію) - найбільш висока міцність і водостійкість.

Придатними для досягнення мети дисертації можуть бути лише добавки-модифікатори, що забезпечують твердіння рідкоскляної композиції за механізмом електрогетерогенної коагуляції. З числа таких розглянутих добавок кремнієва кислота і вуглекислий газ неприйнятні через невисокі водостійкість і міцність рідкоскляної композиції, а кремнефтористий натрій, гідроксиди і силікати кальцію неприйнятні через їхній порошкоподібний стан під час нагнітання, що погіршить проникаючу здатність подібно цементу.

З огляду на особливу властивість кремнефтористоводневої кислоти утворювати велику кількість кремнегелю зі зв'язуванням у ньому великої кількості води (1) і (2), виникнення водостійких і достатньо міцних електрогетерогенних контактів може дати

аніонний водорозчинний поліелектроліт (ПЕ), що при збільшенні кількості води переходить у полімерну молекулу з полярним шаром, зверненим позитивним полюсом назовні. Як таку добавку запропоновано використовувати натрієву сіль поліметиленаполінафталінсульфокислоти, що являє собою високодисперсну систему і змінним електроповерхневим потенціалом - негативним до затвердіння рідкого скла, котрий потім стає позитивним при його твердінні. Для подальших досліджень прийнята модифікуюча добавка типу С-3, звичайно застосовувана як добавка-суперпластифікатор для цементно-водяних суспензій і є добре вивченою, недорогою і доступною для застосування.

Збільшення проникної здатності може бути досягнуте на основі аналізу сил, породжуваних електрокінетичними явищами при нагнітанні рідкого скла, шляхом зниження сил, що гальмують його потік. Особливістю течії рідкого скла при його нагнітанні в піщаний ґрунт є те, що потенціал течії $E_{ПТ}$ виникає в самому розчині рідкого скла за рахунок протікання води між його частками і відповідного захоплення протиіонів ПЕШ цих часток. Крім потоку протиіонів, потік води приводить до виникнення макродиполів на частках за рахунок зсуву (поляризації) протиіонів ПЕШ потоком води, що додаються по всіх частках і приводять до виникнення додаткового до електричного поля макродиполів $E_{ц}$. Це обумовлено тим, що тиск на виході з отвору перфорованого ін'єктора передається на воду-електроліт між негативно зарядженими частками рідкого скла (спочатку силікату натрію, а потім і кремнегелю) з відповідними ПЕШ, що продавлюється між ними і захоплює протиіони ПЕШ і ці частки за собою. Потік протиіонів відбувається разом з потоком води, а частки рідкого скла - з відставанням через своїх набагато більші розміри. У результаті виникає електричне поле $E_{ПТ}$, звернене в глиб піску позитивним полюсом (за рахунок зміщеного заряду протиіонів) і негативним (за рахунок виниклого надлишку негативного заряду потенціалвизначальних іонів часток піску) усередину потоку рідкого скла.

Притягувальна взаємодія між односпрямованими макродиполями викликає структурування рідкого скла, що частково ущільнює його і віджимає з рідкого скла воду в напрямку руху. Результируюче електрополе (потенціал течії) втягує в себе протиіони ПЕШ усіх часток рідкого скла, перешкоджаючи його течії під тиском. Потік припиняється при встановленні рівності сил

$$F_{НАГН} = F_{ТЕР} + F_{ПТ}, \quad (3)$$

де $F_{НАГН}$ - сила, викликана тиском нагнітання; $F_{ТР}$ - сила в'язкого тертя в потоці рідкого скла; $F_{ПТ}$ - сила, обумовлена потенціалом течії.

У даному рівнянні ліворуч - рушійна сила потоку, праворуч - сили, що гальмують потік.

Розкриємо складові цього рівняння для капіляра, утвореного частками піску середнім розміром $d^П$. Діаметр такого капіляра d^K можна прийняти рівним діаметру кулі, уписаної в куб (просте кубічне упакування), утворений частками піску (приймаємо сферичними): $d^K = 1,73 d^П - d^П = 0,73 d^П$. Відповідно, радіус капіляра $r^K \approx 0,36 d^П$.

Сила нагнітання рідкого скла:

$$F_{\text{НАГН}} = P \cdot S_{\text{ОТВ}} = P\pi \cdot (0,36 d^{\text{II}})^2 = 0,13P\pi(d^{\text{II}})^2. \quad (4)$$

Сила тертя $F_{\text{ТР}}$:

$$F_{\text{ТР}} = \eta_{\text{ЖС}} \cdot S_{\text{ПОВ.К}} \cdot \frac{V}{\delta_{\text{СВ}}} = \eta_{\text{ЖС}} \cdot 2\pi \cdot r^{\text{R}} \cdot l_{\text{НАГ}} \cdot \frac{V}{\delta_{\text{СВ}}} = \eta_{\text{ЖС}} \cdot 2\pi \cdot \frac{r^{\text{K}}}{\delta_{\text{СВ}}} \cdot \frac{(l_{\text{НАГ}}^0)^2}{t_{\text{НАГ}}}, \quad (5)$$

де P - зовнішній тиск, Па; $S_{\text{ОТВ}}$ - площа отворів у ґрунті, м²; $V = \frac{l_{\text{НАГ}}}{t_{\text{НАГ}}}$ - швидкість потоку рідкого скла при нагнітанні, м/с; $S_{\text{ПОВ.К}}$ - площа бічної поверхні капіляра, м²; $l_{\text{НАГ}}^0$ - глибина нагнітання (проникання) рідкого скла при відсутності потенціалу течії, м.

З урахуванням (4) і (5) рівняння (3) для глибини проникання рідкого скла $l_{\text{НАГ}}^0$ при відсутності потенціалу течії має вид:

$$P \cdot 0,13\pi(d^{\text{II}})^2 = \eta_{\text{ЖС}} \cdot 2\pi \cdot \frac{r^{\text{K}}}{\delta_{\text{СВ}}} \cdot \frac{l_{\text{НАГ}}^0}{t_{\text{НАГ}}}, \quad (6)$$

звіди

$$l_{\text{НАГ}}^0 = \sqrt{\frac{P \cdot 0,13\pi(d^{\text{II}})^2 \cdot t_{\text{НАГ}}}{\eta_{\text{ЖС}} \cdot 2\pi \cdot \frac{\delta_{\text{СВ}}}{r^{\text{K}}}} \left(\frac{\frac{\text{Н}}{\text{М}^2} \cdot \text{М}^2 \cdot \text{с}}{\frac{\text{Н} \cdot \text{с}}{\text{М}^2}} \right) (\text{М}), \quad (7)$$

де $\delta_{\text{СВ}}$ - товщина шару води, зв'язаної поверхнею до лінії ковзання.

Для силікатизації дрібних пісків використовується розчин рідкого скла з в'язкістю $\eta_{\text{ЖС}} = 0,006$ (розчин густиною 1,25 г/см³). Підставляючи це, $\delta_{\text{СВ}} = 0,83 \cdot 10^{-6}$ м і інші відповідні значення при $P = 1$ атм, одержимо:

$$l_{\text{НАГ}} = \sqrt{\frac{0,13 \cdot 100000 \cdot (0,23 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 1200 \cdot 0,78 \cdot 10^{-6}}{2 \cdot 0,006 \cdot 84 \cdot 10^{-6}}} = 0,82 \text{ м.}$$

Однак реальна глибина проникання рідкого скла істотно менша, що обумовлено дією потенціалу течії, що гальмує потік рідкого скла.

Потенціал течії викликає електроосмотичний потік противоіонів і води у зворотному напрямку і відповідно створює тиск $P_{\text{ПТ}}$ за рівнянням

$$P_{\text{ПТ}} = \frac{8\varepsilon\varepsilon_0\zeta \cdot E_{\text{ПТ}}}{(r_{\text{ЖС}})^2}, \quad (8)$$

де $r_{\text{ЖС}}$ - радіус капілярів, утворених частками рідкого скла.

У результаті протидії $P_{\text{ПТ}}$ зовнішньому тиску P результуючий тиск нагнітання дорівнює

$$P_{\text{РЕЗ}} = P - P_{\text{ПТ}} = P \cdot \left(1 - \frac{P_{\text{ПТ}}}{P} \right). \quad (9)$$

Знаходячи P з (6) і використовуючи (8) і (9), виведене рівняння для глибини проникання рідкого скла при нагнітанні, з урахуванням потенціалу течії:

$$l_{\text{НАГ}} = \sqrt{\frac{P \cdot K_{\text{ПР}} \cdot 0,13 \cdot \pi \cdot (d^{\text{II}})^2 \cdot t_{\text{НАГ}} \cdot \delta_{\text{СВ}}}{\eta_{\text{ЖС}} \cdot 2\pi}} \cdot \frac{1}{r^K} = K_{\text{НАГ}} \cdot \sqrt{\frac{P \cdot 0,13 \cdot \pi (d^{\text{II}})^2 \cdot t_{\text{НАГ}} \cdot \delta_{\text{СВ}}}{\eta_{\text{ЖС}} \cdot 2\pi}} \cdot \frac{1}{r^K}, \quad (10)$$

де

$$K_{\text{НАГ}} = \sqrt{1 - \frac{3 \cdot \varepsilon_1 \cdot \varepsilon \cdot (\varepsilon_0)^2 \cdot \zeta^2 \cdot \rho_{\text{РЖС}}}{4\pi \cdot d_1 r_{\text{ЖС}} \cdot \rho_{\text{ЖС}} \cdot \eta_{\text{ЖС}} \cdot K}}, \quad (11)$$

є коефіцієнтом зменшення проникної здатності рідкого скла за рахунок виникнення потенціалу течії.

Графічне вираження залежності глибини проникання рідкого скла при нагнітанні в ґрунт від потенціалу течії $E_{\text{ПТ}}$ і тиску нагнітання P подано на рис. 2. Відповідно до графіка на рис. 2, глибина нагнітання рідкого скла зменшується в три і більше рази при збільшенні потенціалу течії ЕПТ.

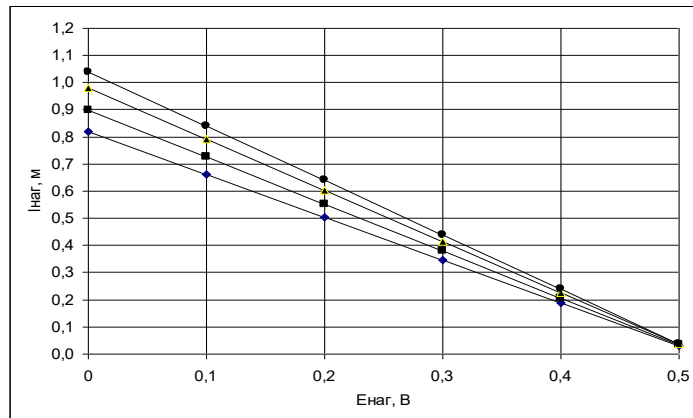


Рис.2. Залежність глибини проникання від потенціалу течії $E_{\text{ПТ}}$ і тиску нагнітання P (від 1,0 до 1,2 атм знизу вгору).

Органічні аніони добавки С-3 повинні нейтралізувати потенціал течії за рахунок їх електрофоретичного переміщення в зону позитивного полюса електричного поля від $E_{\text{ПТ}}$ зі швидкістю, порівнянною зі швидкістю переміщення води. Для перевірки цього визначимо швидкості потоку води і швидкості електрофорезу часток С-3. Скористаємося для цього формулою електрофорезу

$$u_{\text{ЭФ}} = \frac{2 \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \zeta \cdot E}{3 \cdot \eta} \cdot f\left(\frac{r}{\delta}\right) = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \zeta \cdot U}{\eta \cdot l} \left(\frac{\text{В} \cdot \text{В}}{\frac{\text{Н} \cdot \text{с}}{\text{М}^2} \cdot \text{М}} = \frac{\text{В} \cdot \text{Кл}}{\text{Н} \cdot \text{с}} = \frac{\text{Н} \cdot \text{м}}{\text{Н} \cdot \text{с}} = \frac{\text{м}}{\text{с}} \right) \quad (12)$$

$$u_{\text{ЭФ}} = \frac{80 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 0,5 \cdot 0,34}{0,3 \cdot 0,006} = 0,67 \cdot 10^{-7} \text{ м/с}$$

Дія потенціалу течії реальної величини $E_{\text{ПТ}} = 0,5$ В зменшує глибину нагнітання, і отже, швидкість переміщення протіонів ПЕШ, практично у 20 разів (з 0,8 до 0,04м, (рис. 2)), тобто до величини $1,7 \cdot 10^{-6} / 20 = 0,85 \cdot 10^{-7}$ м/с, що близько до швидкості електрофорезу $0,85 \cdot 10^{-7} \approx 0,67 \cdot 10^{-7}$ м/с.

Отже, частки С-3 у рідкому склі забезпечать нейтралізацію потенціалу течії E_{IT} і усунуть його протидію нагнітання, збільшивши набагато глибину нагнітання модифікованою добавкою С-3 рідкі стекла.

У четвертому розділі наведені результати експериментальних досліджень, спрямованих на перевірку основних теоретичних положень.

Дослідження впливу кількості добавки С-3 на реологічні характеристики рідкого скла здійснювали за трьома критеріями - умовною в'язкістю t , s , визначеною за допомогою віскозиметра ВЗ-1, а також динамічною в'язкістю η ($\text{Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$) і динамічною напругою зсуву τ , $\text{Н}/\text{м}^2$, визначеними за допомогою ротаційного віскозиметра ВСН-3.

Отримана залежність умовної в'язкості t рідкого скла з кремнефтористоводневою кислотою (12 %) від кількості С-3 подана на рис. 3, а динамічної в'язкості η і динамічної напруги зсуву τ - рис. 4 і 5. На рис. 6 наведені залежності коефіцієнта впливу вмісту добавки С-3 на динамічну в'язкість (відношення динамічної в'язкості рідкого скла композиції до динамічної в'язкості бездобавочного рідкого скла) і на динамічну напругу зсуву (відношення динамічної напруги зсуву композиції до динамічної напруги зсуву бездобавочного рідкого скла).

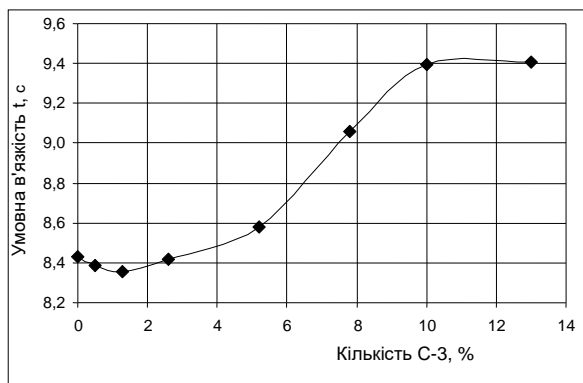


Рис.3. Зміна умовної в'язкості t , с, рідкого скла від кількості добавки С-3, %

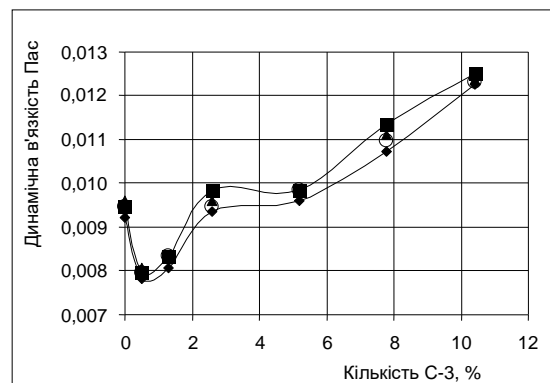


Рис.4. Зміна динамічної в'язкості η , Па·с, рідкого скла від кількості добавки С-3, % при швидкостях обертання циліндра 200 (верхня крива) і 600 (нижня крива) об/хв

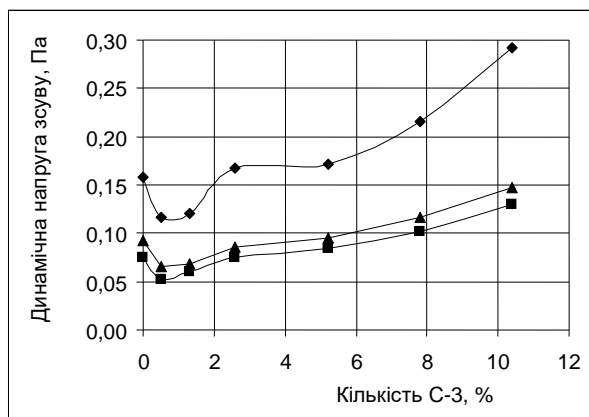


Рис.5. Зміна динамічної напруги зсуву τ , Па, рідкого скла від кількості добавки С-3, %, при швидкостях обертання

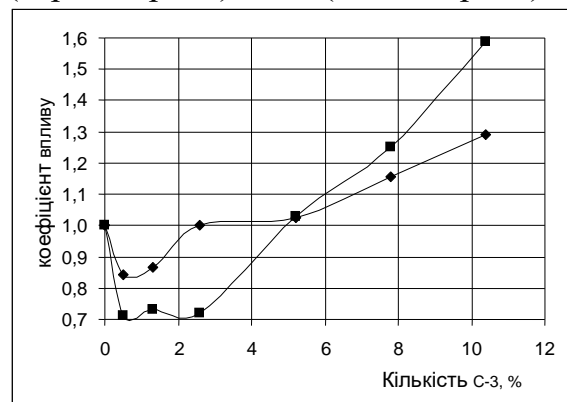


Рис.6. Зміна коефіцієнта впливу для динамічної в'язкості та динамічної напруги зсуву

циліндра 300 (нижня крива), 400 (середня крива) і 600 (верхня крива) об/хв динамічної в'язкості (відношення динамічної в'язкості рідкого скла композиції до динамічної в'язкості бездобавочного рідкого скла) і динамічної напруги зсуву від кількості добавки С-3, %, при швидкості обертання циліндра 300 об/хв

При дослідженні реологічних характеристик виявлено, що умовні в'язкості t рідкого скла і води мають близькі величини. Добавка С-3 у цілому дуже незначно впливає на умовну в'язкість t скла. Спочатку при С-3 \approx 1 % t незначно зменшується, потім при збільшенні С-3 зростає з 8,4 до 9,4 с, досягаючи максимуму при С-3 \approx 10 % і далі не зростає.

Як видно з графіків на рис. 4, характер зміни динамічної в'язкості рідкого скла при С-3 до 10 % у загальному подібний до умовної в'язкості t , повторюючи спад до мінімуму при С-3 \approx 1 % і потім зростаючи до змісту С-3 \approx 10 %. За допомогою ротаційного віскозиметра більш точно оцінене співвідношення між динамічною в'язкістю рідкого скла і води, відповідно, $\eta = 0,0085$ Па·с і $\eta = 0,001$ Па·с. Як бачимо, динамічна в'язкість рідкого скла у 8,5 раза вище в'язкості води, однак, незважаючи на цю різницю, рідке скло є дуже текучою рідиною. Відповідно до графіка на рис.5, характер зміни динамічної напруги зсуву рідкого скла повторює характер зміни динамічної в'язкості t при збільшенні вмісту добавки С-3. Відмінністю є те, що при збільшенні швидкості обертання циліндра динамічна напруга зсуву зменшується (рис. 5), а динамічна в'язкість збільшується (рис. 4), а також значно сильніше впливає С-3 на динамічну напругу зсуву, ніж на динамічну в'язкість (рис. 6).

Для перевірки припущення про гальмуючу дію електрокінетичних явищ розроблено методику і виготовлено установку, (рис. 7), що складається з трубки діаметром $D=32$ мм, довжиною $L = 1$ м, що заповнена досліджуваним ґрунтом (дрібним піском). У стінці трубки просвердлені з кроком 10 см отвори діаметром приблизно 2 мм, поверх яких намотано у два шари стрічку з тканини, створюючи в такий спосіб діафрагму, що перешкоджає витіканню піску.

Поруч з отворами на стінці трубки закріплювали латунні електроди, за допомогою яких і вольтметра В7-16А вимірювали різницю потенціалів між першим (крайнім лівим) електродом, прийнятим за нульовий, і попередніми, як тільки в черговому отворі за електродом з'являлося рідке скло.

На рис. 8 наведені графіки зміни різниці потенціалів між крайнім правим електродом і електродами перед ним, що виникають у міру нагнітання при нагнітанні через водонасичений пісок рідкого скла із затверджувачем (РС+Затв) і рідкого скла із затверджувачем і С-3 (РС+Затв+С-3).

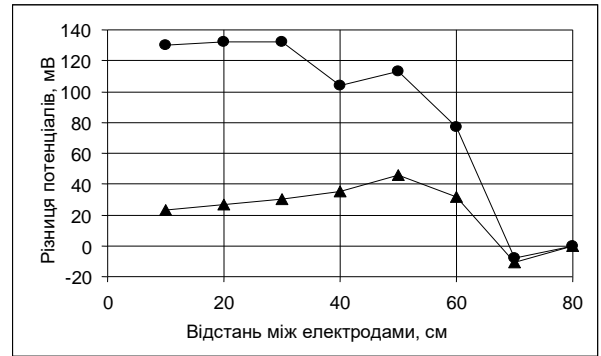
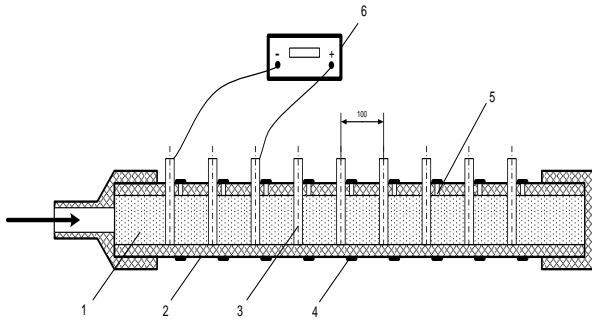


Рис.7. Схема установки для визначення потенціалу течії: 1 - дрібний пісок; 2 - поліетиленова трубка $\varnothing 32$ мм; 3 - електрод; 4 - тканинна діафрагма; 5 - отвір у трубу; 6 – вольтметр

—●— - РС+Затв; —▲— РС+Затв + С-3
Рис.8. Різниця потенціалів між електродами при нагнітанні рідкоскляних композицій у трубку

Як бачимо, у міру проникання рідкого скла із затверджувачем відразу виникає значна різниця потенціалів, звернена позитивним полюсом до потоку протіюнів (верхня крива на рис. 8).

При нагнітанні рідкого скла із затверджувачем і добавкою С-3 (РС+Затв+С-3) різниця потенціалів значно зменшується (нижня крива на рис. 8), що підтверджує реальність виникнення потенціалу течії $E_{ПТ}$ і його значного зменшення при введенні до складу рідкого скла із затверджувачем добавки С-3.

Це обумовлено тим, що потік води під зовнішнім тиском P зміщає протиніони ПЕШ (Na^+) на частках піску і рідкого скла, що приводить до нагромадження надлишкового позитивного заряду перед фронтом рідкого скла, тобто до виникнення потенціалу течії, зверненого позитивним полюсом у бік потоку і негативним у бік крайнього правого електрода, стосовно якого вимірювали різницю потенціалів.

Це створює тиск потенціалу течії $P_{ПТ}$, спрямований проти зовнішнього P , що перешкоджає потоку рідкого скла і в остаточному підсумку зупиняє цей потік.

При нагнітанні рідкого скла із затверджувачем і добавкою С-3 у поле потенціалу течії виникає електрофоретичний потік негативно заряджених часток рідкого скла, нагромадження надлишкового негативного заряду перед фронтом потоку рідкого скла. У результаті зменшується величина потенціалу течії, що гальмує потік рідкого скла, і збільшується глибина його проникання в пісок.

Виконана також експериментальна перевірка впливу добавки С-3 на глибину проникання рідкого скла у водонасичений дрібний пісок. Для цього в трубку з отворами і тканинними діафрагмами, за аналогією з рис. 7, засипали висушеним піском, що забезпечувало його однакову щільність. Після цього через пісок у трубці прокачували за допомогою ручного поршневого розчинососа воду, після чого у водонасичений пісок тим же насосом нагнітали рідкоскляну композицію. Рідкоскляні композиції виготовлювали з рідкого скла і кремнефтористоводневої кислоти $V=100:12$ з різною кількістю С-3, що змінюється від 0 до 7,8% від маси рідкого скла. Через добу вимірювали глибину проникання розчину композиції в трубку шляхом розрізання трубки із закріпленням ґрунтом.

Графічні залежності отриманих результатів наведені на рис. 9.

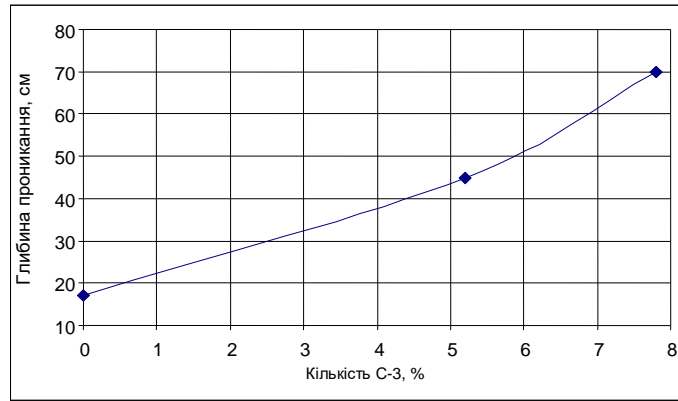


Рис.9. Залежність глибини проникання закріплюючого розчину від кількості добавки С-3

Як видно з рис. 9, збільшення кількості добавки до 7,8% (оптимальна по міцності кількість), поліпшує проникаючу здатність рідкого скла із затверджувачем.

Для перевірки припущення про збільшення міцності рідкого скла при модифікуванні його добавкою С-3 і гідратаційної здатності були виготовлені зразки-кубики 4x4x4 см з рідкого скла з додаванням добавки С-3 у кількості від 0% до 10% із затверджувачем $H_2Si_2F_6$. Після набору рідким склом первісної міцності (3 доби) половина кубиків була поміщена у воду, а інша залишена твердіти на повітрі. Після закінчення 7, 14 і 28 діб зразки були випробувані на стиск. Результати випробувань наведені на рис. 10 і 11.

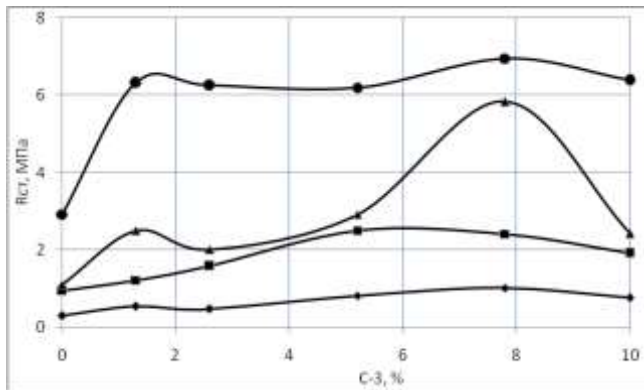


Рис.10. Кінетика набору міцності рідким склом на повітрі (на 3, 7, 14 і 28 добу – знизу вгору).

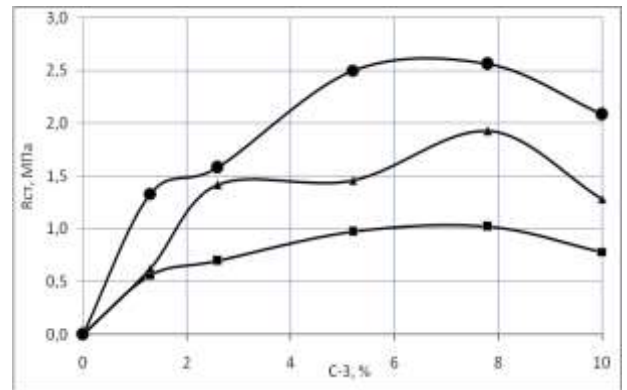


Рис.11. Кінетика набору міцності рідким склом у воді (на 7, 14 і 28 добу – знизу вгору).

Згідно з отриманими даними, зразки рідкого скла із затверджувачем на повітрі твердіють (рис. 10), набуваючи міцності до 3 МПа на 28 добу. Однак вони зовсім неводостійкі, тому що після збереження протягом 3 діб на повітрі і занурення після цього у воду вони цілком розмокали, розсипаючись. Для всіх зразків з добавкою С-3 спостерігалось твердіння у воді, при цьому максимальна міцність спостерігалась при вмісті С-3 = 7,8 %.

Так само для перевірки припущення про збільшення міцності рідкого скла при модифікуванні його добавкою С-3 і гідратаційної здатності були виготовлені зразки-кубики 4x4x4 см із суміші піску і рідкого скла з додаванням добавки С-3 у кількості

від 0% до 10% і затверджувачем $\text{H}_2\text{Si}_2\text{F}_6$. Результати випробувань наведені на рис. 12 і 13.

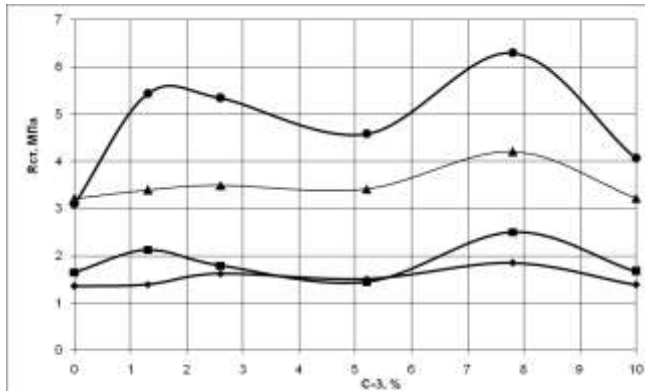


Рис.12. Кінетика набору міцності суміші піску і рідкоскляної композиції на повітрі (на 3, 7, 14 і 28 добу – знизу вгору)

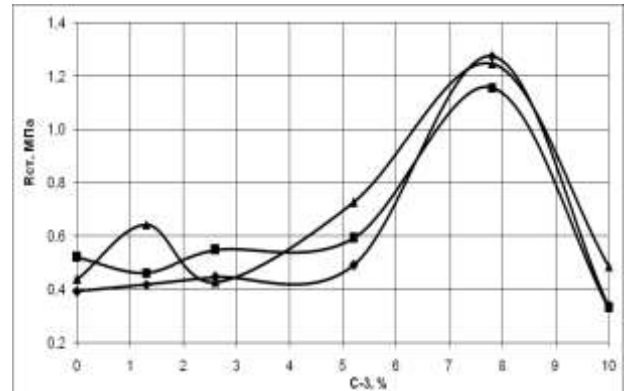


Рис.13. Кінетика набору міцності суміші піску і рідкоскляної композиції у воді (на 7, 14 і 28 добу – знизу вгору)

Отримані результати підтверджують викладені гіпотези про підвищення міцності рідкого скла і надання йому гідравлічності при введенні добавки С-3.

У **п'ятому розділі** виконані фізико-хімічні дослідження для установлення фазового складу і структури продуктів твердіння рідкого скла із затверджувачем - кремнефтористоводневою кислотою $\text{H}_2\text{Si}_2\text{F}_6$, рідкого скла із затверджувачем $\text{H}_2\text{Si}_2\text{F}_6$ і добавкою С-3, а також продуктів і характеру взаємодії рідкого скла на силікатній поверхні.

Для одержання достовірних даних про фазовий склад цих систем використовували комплекс незалежних методів: рентгенографічний (РГ), інфрачервоної спектроскопії (ІЧС) і диференційно-термічного аналізу (ДТА), про продукти і характер взаємодій рідкого скла із силікатною поверхнею - оптичну мікроскопію.

У результаті встановлено, що ніяких нових продуктів твердіння рідкого скла, у тому числі з кремнефтористоводневою кислотою в присутності добавки С-3 не виникає; добавка С-3 впливає на бездобавочне рідке скло, що твердіє, із затверджувачем ($\text{H}_2\text{Si}_2\text{F}_6$), що полягає в різкому збільшенні кількості кремнефтористого натрію і фториду натрію, збільшенні кількості й ущільненні кремнегелю, збільшенні кількості часток кремнегелю кристалічної структури, а також зміцненні контактів між структурними елементами затверділого рідкого скла.

У **шостому розділі** на основі проведених експериментальних досліджень розроблена технологія закріплення слабких ґрунтів за допомогою однорозчинної силікатизації з використанням пропонованих рецептур рідкого скла, що впроваджена при посиленні основи монумента розташованого в м. Харків на вул. Дарвіна.

Розроблено і впроваджено експрес-метод діагностування природної вологості ґрунтів за допомогою датчиків.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. На основі критичного аналізу уявлень про структуроутворення рідкого скла, про його проникання в ґрунт із позиції колоїдної хімії і фізико-хімічної механіки

дисперсних систем і матеріалів сформульована гіпотеза про можливість значного поліпшення властивостей рідкого скла, що дозволить значно розширити його застосування для зазначених виробничих задач.

2. Розвинуто теоретичні уявлення і розроблені відповідні фізико-математичні моделі, що описують:
 - процеси виникнення і властивості структурних елементів рідкого скла;
 - в'язучі властивості і природу взаємодій при твердінні силікатних композицій;
 - геометричні характеристики структурних елементів рідкого скла;
 - властивості і структуру слабких ґрунтів;
 - воду як елемент структури слабких ґрунтів високодисперсної складової слабких ґрунтів і рідкого скла.
3. За аналогією з теорією твердіння портландцементу П.А.Ребіндера, прийнято, що відповідальним за міцність і інші фізико-механічні властивості рідкого скла є процес його структуроутворення. Хімічні реакції і їх продукти приводять лише до виникнення елементів структури, а міцність структури виникає за рахунок виникнення між ними контактів різного типу, що визначається характеристиками і властивостями цих елементів, у першу чергу геометричними і електроповерхневими. Шляхом аналізу хімічних реакцій рідкого скла з різними речовинами (кислотами, лугами, солями й ін.), що впливають на твердіння таких композицій, визначені структурні елементи, що виникають у цих реакціях, а також величини і знаки їх електроповерхневих ψ^0 і рівноважних електроповерхневих ψ^P потенціалів.
4. Описані електрокінетичні явища і механізм проникної здатності рідкого скла в дрібні і пилюваті піски.
5. Розроблено фізико-математичні моделі реологічних і міцнісних властивостей слабких ґрунтів і рідкого скла.
6. Виконано експериментальні дослідження впливу модифікатора С-3 на міцність рідкого скла, водостійкість, його реологічні властивості, проникну здатність і потенціал течії. Дослідження підтвердили, що модифікування рідкого скла добавкою С-3 у кількості 7,8% збільшує міцність, водостійкість, проникну здатність рідкого скла.
7. Розроблено датчик і методику для діагностики вологісного стану ґрунтів.
8. Результати досліджень пройшли виробничі випробування і впроваджені в 2003÷2007 рр. Матеріали дисертації використовуються в навчальному процесі при підготовці фахівців і магістрів за фахом 7.092101 "Промислове і цивільне будівництво" і 7.100502 "Залізничні споруди і колійне господарство".

Основні результати дисертації викладені в роботах:

1. Герасименко О.С. К вопросу диагностики влажностного состояния грунтов в железнодорожных насыпях / Герасименко О.С. // 3б. наук. праць. Серія «Технічні науки».- Луганськ: ЛНАУ, 2007. - №71(94). - С.256-262.

2. Герасименко О.С. Влияние модификатора С-3 на реологические свойства жидкого стекла и определение оптимального количества С-3 / Герасименко О.С. // Зб.наук.праць.- Харків: УкрДАЗТ, 2008. - Вип. 93. - С.108-120.
3. Електрокорозія бетону залізобетонних блоків обробки метрополітену / А.М.Плугін, А.А.Плугін, О.О.Скорик, О.С.Герасименко, Л.В.Трикоз // Зб.наук.праць. - Харків: ХарДАЗТ, 2003. - Вип. 56. - С.126-135. (Особистий внесок здобувача – обстеження залізобетонних блоків обробки тунеля метрополітену і виявлення впливу підземних вод).
4. Электророзрозозия железобетонных мостов и других искусственных сооружений / А.Н.Плугин, А.А.Скорик, А.А.Плугин, С.В.Мирошниченко, О.А.Калинин, И.В.Подтележникова, О.С.Герасименко, В.А.Лютый // Залізничний транспорт України. -2004. -№1.-С.11-13. (Особистий внесок здобувача – проведення аналізу попередніх досліджень).
5. Вплив поля пульсуючого однонаправленого струму на ступінь електроосмотичного осушення ґрунтів / А.М.Плугін, О.С.Герасименко, С.В.Мирошниченко, А.А.Плугін // Зб.наук.праць. - Харків: УкрДАЗТ, 2004. - Вип. 63. - С.63-69. (Особистий внесок здобувача - проведення експериментів і обробка результатів).
6. Плугін А.М. Використання подрібненого керамічного матеріалу для осушення водонасичених ґрунтів земляного полотна / А.М.Плугін, А.А.Плугін, О.С.Герасименко // Зб. наук. праць. – Харків: УкрДАЗТ, 2006. – Вип. 77. – С.162 – 175. (Особистий внесок здобувача - розробка програми і проведення досліджень)
7. Пат.71122UA. МПК⁷ С04В28/12 Спосіб визначення складу важкого бетону з мінеральним наповнювачем / А.М.Плугін, О.А.Калінін, С.В.Мірошніченко, А.А.Плугін, Арт.М.Плугін, С.М.Кудренко, І.В.Подтележникова, О.С.Герасименко, В.А. Лютый, А.В.Никитинський. - № 2003087901; Заявл 21.08.2003; Опубл.15.06.2006, Бюл.№6. (Особистий внесок здобувача - участь у проведенні лабораторних досліджень).
8. Долговечность конструкций и сооружений из бетона, эксплуатируемых в условиях обводнения / А.Н. Плугин, А.А. Плугин, Д.А. Плугин, О.С. Борзяк, А.В.Никитинский, О.С.Герасименко // Автомобільні дороги і дорожнє будівництво. – К. НТУ, 2006. - Вип. 73. – С. 248-252. (Особистий внесок здобувача - виконання обчислень терміну служби конструкцій у залежності від безнапірної водопроникності).
9. Механизм разрушения кирпичной кладки водопропускной трубы переменным блуждающим током или током утечки / А.Н.Плугин, А.А.Плугин, О.С.Герасименко, А.А.Дудин, Ал.А.Плугин // Науковий вісник будівництва. – Харків: ХДТУБА; ХОТВ АБУ, 2007. - Вип.42 – С.112-119. (Особистий внесок здобувача - проведення досліджень електричних властивостей ґрунтів).
10. Увеличение проникающей способности жидкого стекла в песчаный грунт / А.Н.Плугин, А.А.Плугин, Л.В.Трикоз, О.С.Герасименко // Зб.наук.праць. - Харків: УкрДАЗТ, 2007. - Вип. 87. - С.108-120. (Особистий внесок здобувача - проведення експериментів і обробка результатів).

11. Механізм впливу модифікатора С-3 на прочність і гидравлическую способность жидкого стекла / А.Н.Плугин, О.С.Герасименко, Л.В.Трикоз, А.А.Плугин // Науковий вісник будівництва. – Харків: ХДТУБА; ХОТВ АБУ, 2007. - Вип.48. – С.154-162. (Особистий внесок здобувача - виконання розрахунків електроповерхневих і рівноважних електроповерхневих потенціалів продуктів твердіння рідкого скла).

АНОТАЦІЯ

Герасименко О.С. Збільшення проникної здатності та міцності рідкого скла

Дисертація на здобуття ученого ступеня кандидата технічних наук за фахом 05.23.05 - будівельні матеріали та виробництво. - Українська державна академія залізничного транспорту, Харків, 2008.

Дисертація присвячена дослідженню і розвитку теоретичних уявлень про процеси структуроутворення і формування властивостей при твердінні та нагнітанні рідкого скла, а також розробленню нових матеріалів і технологій з метою забезпечення високої несучої здатності і продовження довговічності основ із слабких ґрунтів.

На основі критичного аналізу уявлень про структуроутворення рідкого скла про його проникання в ґрунт із позиції колоїдної хімії і фізико-хімічної механіки дисперсних систем і матеріалів показана можливість значного поліпшення властивостей рідкого скла за рахунок його модифікування добавкою натрієвої солі поліметиленаполінафталінсульфоїкислоти, що являє собою високодисперсну систему зі змінним електроповерхневим потенціалом – негативним до затвердіння рідкого скла, що потім стає позитивним при його твердінні (С-3 звичайно застосовується як добавка-суперпластифікатор для портландцементу).

Наведено аналіз хімічних реакцій рідкого скла з різними речовинами (кислотами, лугами, солями й ін.), що впливають на твердіння таких композицій, визначені структурні елементи, що виникають у цих реакціях, а також величини і знаки їх електроповерхневих ψ^0 і рівноважних електроповерхневих ψ^P потенціалів.

Показано, що в залежності від виду речовин, що додаються в рідке скло, механізми твердіння визначаються розклинювальним тиском між зарядженими частками дисперсної фази (структурних елементів) композиції на основі рідкого скла як високодисперсної системи за участю молекулярної (притягувальної), електростатичної і структурної (відштовхуючих), електрогетерогенної (між частками з протилежними електроповерхневими потенціалами), що також притягувальна, складових розклинювального тиску.

Наведено результати експериментальних досліджень впливу модифікатора С-3 на міцність рідкого скла й суміші піску та рідкого скла з різним вмістом С-3, водостійкість, його реологічні властивості, проникну здатність і потенціал течії. Дослідження підтвердили, що модифікування рідкого скла добавкою С-3 у кількості 7,8 % збільшує міцність, водостійкість і проникну здатність рідкого скла.

Розроблено датчик і методику для діагностики вологісного стану ґрунтів.

Матеріали дисертації використовуються в навчальному процесі при підготовці спеціалістів і магістрів за фахом 7.092101 "Промислове і цивільне будівництво" і 7.100502 "Залізничні споруди і колійне господарство".

Ключові слова: рідке скло, модифікування, кислота, коагуляція, міцність, водостійкість, проникна здатність, нагнітання, ін'єктор, ґрунт.

АННОТАЦИЯ

Герасименко О.С. Увеличение проникающей способности и прочности жидкого стекла

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.23.05 – строительные материалы и изделия. – Украинская государственная академия железнодорожного транспорта, Харьков, 2008.

Диссертация посвящена исследованию и развитию теоретических представлений о процессах структурообразования и формирования свойств при твердении и нагнетании жидкого стекла, а также разработке новых материалов и технологий с целью обеспечения высокой несущей способности и продления долговечности оснований из слабых грунтов.

На основе критического анализа представлений о структурообразовании жидкого стекла о его проникании в грунт с позиции коллоидной химии и физико-химической механики дисперсных систем и материалов показана возможность значительного улучшения свойств жидкого стекла за счет его модифицирования добавкой натриевой соли полиметиленаполинафталинсульфокислоты, представляющей собой высокодисперсную систему с переменным электроповерхностным потенциалом – отрицательным до затвердевания жидкого стекла, который затем становится положительным при его твердении (С-3 обычно применяется как добавка-суперпластификатор для портландцемента).

Представлен анализ химических реакций жидкого стекла с различными веществами (кислотами, основаниями, солями и др.), влияющими на твердение таких композиций, определены структурные элементы, возникающие в этих реакциях, определены величины и знаки их электроповерхностных ψ^0 и равновесных электроповерхностных ψ^P потенциалов.

Показано, что в зависимости от вида добавляемых в жидкое стекло веществ механизмы твердения определяются расклинивающим давлением между заряженными частицами дисперсной фазы (структурных элементов) жидкостекольной композиции как высокодисперсной системы с участием молекулярной (притягивающей), электростатической и структурной (отталкивающих), электрогетерогенной (между частицами с противоположными электроповерхностными потенциалами), которая также притягивающая, составляющими расклинивающего давления.

Под действием указанных составляющих твердение протекает по механизмам со следующими свойствами затвердевшего жидкого стекла:

- обычной, в т.ч. ускоренной коагуляции (жидкое стекло без добавок, жидкое стекло с кремнефтористоводородной кислотой), низкая прочность, отсутствие водостойкости;

- концентрационной электрогомогенной коагуляции, с образованием при высоких концентрации электролита и величине равновесных электроповерхностных потенциалов структурных элементов общего неподвижного слоя противоионов (катионов) ДЭС частиц (жидкое стекло с кислотами, более сильными, чем кремнекислота, с гидроокислами щелочноземельных металлов, с солями щелочных металлов), ускорение твердения, более высокая прочность, низкая водостойкость;

- электрогетерогенной коагуляции (жидкое стекло с кремнекислотой, с углекислым газом, с кремнефтористым натрием, гидроксидами кальция, силикатами кальция), наиболее высокие прочность и водостойкость.

Приведены результаты экспериментальных исследований влияния модификатора С-3 на: прочность жидкого стекла, водостойкость, его реологические свойства, проникающую способность и потенциал течения. Исследования подтвердили, что модифицирование жидкого стекла добавкой С-3 в количестве 7,8 % увеличивает прочность, водостойкость, проникающую способность жидкого стекла.

Разработаны датчик и методика для диагностики влажностного состояния грунтов.

Материалы диссертации используются в учебном процессе при подготовке специалистов и магистров по специальности 7.092101 «Промышленное и гражданское строительство» и 7.100502 «Железнодорожные сооружения и путевое хозяйство».

Ключевые слова: жидкое стекло, модифицирование, кислота, коагуляция, прочность, водостойкость, проникающая способность, нагнетание, иньектор, грунт.

ANNOTATION

Gerasimenko O.S. Multiplying penetrable ability and durability of liquid glass

Dissertation on the competition of graduate degree of candidate of engineering sciences on speciality 05.23.05 are build materials and wares. it is the Ukrainian state academy of railway transport, Kharkov, 2008.

Dissertation is devoted research and development of theoretical pictures of processes of formation of structure and forming of properties at hardening and festering of liquid glass, and also development of new materials and technologies with the purpose of providing of high bearing strength and extension of longevity of grounds from weak soils.

On the basis of critical analysis of presentations about formation of structure of liquid glass about his getting to soil from position of colloid chemistry and physical and chemical mechanics of the systems of dispersions and materials possibility of considerable improvement of properties of liquid glass is shown due to his modification of sodium salt, being the system with variable electro-superficial potential addition – negative to consolidation of liquid glass, which after becomes positive at his hardening (С-3, usually applied as a superplasticizer for cement).

The analysis of chemical reactions of liquid glass is presented with different matters (by acids, grounds, salts and other), influencing on hardening of such compositions, structural elements, arising up in these reactions, are certain, sizes and signs are certain their electro-superficial ψ^0 and equilibrium electro-superficial ψ^p potentials.

It is shown that depending on the type of the matters added to liquid glass the mechanisms of hardening are determined wedged pressure between the charged particles of dispersion phase (structural elements) of composition on the basis of liquid glass as a system with participation molecular (attracting), electrostatic and structural (repellent), between particles with opposite electro-superficial potentials (attracting).

A sensor and method is developed for diagnostics of the moist state of soils.

Materials of dissertation are used in an educational process at preparation of specialists and master's degrees on speciality 7.092101 « Industrial and civil building» and 7.100502 «buildings of Railways and ground economy».

Keywords: liquid glass, modification, acid, coagulation, durability, penetrable ability, festering, soil.

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття ученого ступеня
кандидата технічних наук

ЗБІЛЬШЕННЯ ПРОНИКНОЇ ЗДАТНОСТІ І МІЦНОСТІ РІДКОГО СКЛА

Герасименко Олег Степанович

Відповідальний за випуск
Беляєв В.О.

Підписано до друку .12.2008 р.
Формат паперу 60x84. 1/16 Папір для копіювальних апаратів.
Офсетній друк. Умовн. - друк. арк. 0,9. Обл. -вид арк. 1,0.
Замовлення № . Тираж 100 вим. Безкоштовно.

Видавництво УкрДАЗТу, свідоцтво ДК №2874 від 12.06.2007 р.
Друкарня УкрДАЗТу, 61050, Харків – 50, пл. Фейєрбаха, 7