

УДК 691.624.01:625.7

РАЗВИТИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О ФОРМИРОВАНИИ ПЕРВИЧНОЙ СТРУКТУРЫ ГРУНТОМАТЕРИАЛОВ В ПРИСУТСТВИИ СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРА

Н. В. Грано

РОЗВИТОК ТЕОРЕТИЧНИХ УЯВЛЕНЬ ПРО ФОРМУВАННЯ ПЕРВИННОЇ СТРУКТУРИ ГРУНТОМАТЕРІАЛІВ У ПРИСУТНОСТІ СУПЕРПЛАСТИФІКАТОРУ

Н. В. Грано

DEVELOPMENT OF THEORETICAL IDEAS ABOUT FORMING OF PRIMARY STRUCTURE OF SOIL MATERIALS IN THE PRESENCE OF SUPERPLASTICIZER

N. V. Grano

Установлены закономерности формирования первичной структуры твердеющей грунтоминеральной смеси с комплексной химической добавкой. На основании физико-химических методов исследования подтверждена теоретическая гипотеза структурообразования в предлагаемых композициях.

Ключевые слова: *грунтотматеріали, мінеральні вяжущіе, структурообразование, комплексная химическая добавка, продукты гидратации, микроструктура, электронномикроскопические исследования.*

Встановлені закономірності формування первинної структури грунтомінеральної суміші в присутності комплексної хімічної домішки. На основі фізико-хімічних методів дослідження підтверджена теоретична гіпотеза структуроутворення в запропонованих композиціях.

Ключові слова: *грунтотматеріали, мінеральні в'язучі, структуроутворення, комплексна хімічна домішка, продукти гідратації, микроструктура, електронномікроскопічні дослідження.*

The aim of the article is to determine the patterns of formation of primary structure of hardening soil mineral mixture with complex chemical admixture.

Concerning the fact that soil materials at all stages of their production and exploitation are the objects of colloid chemistry, and working out theoretical ideas, the author suggests heading for the ideas of potential determining ions (PDI) on the surface of structure forming elements and formation of elementary contacts between them.

The author comes to the conclusion that the initial solidity of fortified soil should be rationally determined by the number of single electro heterogeneous (EHG) and electro homogenous (EHomG) contacts between soil parts.

The article formulates the main theoretical statements of mechanism of hardening of loamy soil, fortified by cement or lime with presence of superplasticizer of complex action and slag.

The theoretical hypothesis of structure formation in the suggested compositions is proved by electronic microscopical researches of the structure.

The author produces and analyses comparative photographs of microstructure of fortified soil forms without admixture and with presence of superplasticizer admixture.

Keywords: soil materials, mineral binding materials, structure formation, complex chemical admixture, aqutation products, microstructure, electronic microscopic researches

Введение

В современном обществе растет тенденция увеличения стоимости строительных материалов, их дефицит. Ценообразующим фактором для их на мировом рынке стала стоимость энергии.

Материалы, производимые на предприятиях с повышенной степенью переработки сырьевых ресурсов, нуждаются в большом количестве энергии.

В связи с этим в технологии строительных материалов специалисты проявляют повышенный интерес к использованию местных материалов (грунт, песок). При производстве грунтоматериалов на основе минеральных вяжущих стоит вопрос использования различных добавок, которые дают возможность оптимизировать структуру, свойства грунтоматериалов и технологию их изготовления.

Возможность регулирования составом и свойствами, управления кинетикой гидратации и формирования структуры на микро и макроуровнях сделали добавки необходимыми компонентами.

Определенный метод закрепления грунта в одних условиях дает хорошие результаты, в иных условиях может привести к малоэффективным или негативным результатам, так как большинство грунтов достаточно восприимчиво реагируют на разные химические воздействия.

Достаточно важно установить закономерности структурообразования на всех этапах твердения грунтоминеральной смеси.

Анализ литературных данных и постановка проблемы

В [1-3] приведены результаты исследований авторов по улучшению технико-эксплуатационных показателей грунтоматериалов. В результате исследований авторами был получен оптимальный состав грунтоминеральной смеси с комплексной химической добавкой, обеспечивающий экономический и

технологический эффекты в том числе, формирование более прочной структуры, повышение морозостойкости и водонепроницаемости грунтоматериалов [4, 5].

Предложенные композиции относятся к области строительных материалов и могут быть использованы как для закрепления грунтов под сооружения промышленного и гражданского строительства, так и для устройства конструктивных слоев одежды автомобильных дорог и аэродромов.

Однако, полученные в [1-3] технологические эффекты не были достаточно глубоко проанализированы, не раскрыты механизмы формирования первичной структуры грунтоматериалов.

Учитывая, что грунтоматериалы на всех стадиях производства и эксплуатации являются объектами коллоидной химии, соответственно к ним приемлемы её законы и закономерности.

Исходя из этого, при разработке теоретических представлений о твердении грунтоминеральных смесей предложено ориентироваться на фундаментальные положения коллоидной химии и физико-химической механики дисперсных систем [6, 7].

Цель работы

Установить закономерности формирования первичной структуры твердеющей грунтоминеральной смеси с комплексной химической добавкой.

На основании физико-химических методов исследования подтвердить теоретическую гипотезу структурообразования в предлагаемых композициях.

Результаты исследований

При разработке теоретических представлений о твердении грунтоматериалов мы ориентировались на представления [6, 8, 9] о потенциалопределяющих ионах (ПОИ) на поверхности структурообразующих

элементов и образование между ними элементарных контактов.

Механизм нарастания прочности в закрепленных связных грунтах достаточно сложен. В том числе он зависит от заряда поверхности частиц, который может отличаться по знакам. Для объяснения образования точечных контактов, которые определяют прочность грунта, закрепленного известью или цементом, мы используем теорию, разработанную А.Н. Плугиным [8]. Прочность материала определяется количеством единичных электрогетерогенных (ЭГК) и электрогомогенных (ЭГомК) контактов [7]. Для частиц грунта, в составе которых находятся глинистые минералы, с характерным для них положительным поверхностным потенциалом (потенциал определяющие ионы ПОИ), противоионами

(ПРИ) будут выступать гидроксильные ионы, которые несут отрицательный заряд. Для кварцевых частиц, ПОИ которых имеют отрицательный заряд, противоионами будут положительно заряжены ионы кальция.

При введении ПАВ типа суперпластификатор «Релаксол» в грунтоминеральную смесь (грунт, 10% цемент или известь, 30% доменный гранулированный шлак), происходит разрушение коллоидных агрегатов грунта, на которых адсорбируются молекулы ПАВ. Параллельно происходит разрушение агрегатов цемента, извести и частичное их диспергирование. В раствор выходит значительное количество ионов кальция и гидроксила, которые на начальном этапе увеличивали прочность закрепленного грунта по схеме (рис. 1).

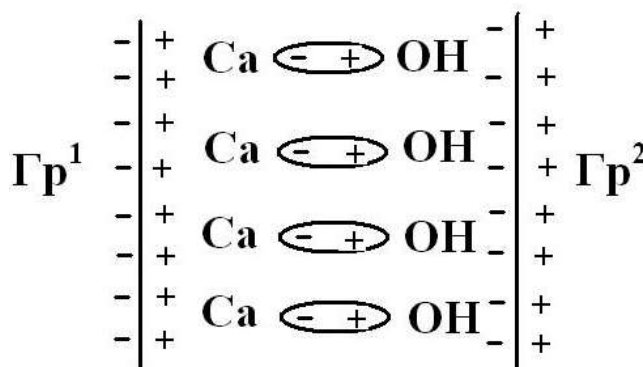


Рис. 1. Схема образования ЭГК между частицами в глинистых грунтах

Гр¹ – частица с отрицательным поверхностным зарядом;
Гр² – частица с положительным поверхностным зарядом.

Вероятно, что при минимизации количества свободной и физико-химически связанной воды за счет введения ПАВ и последующем уплотнении модифицированного грунта дорожными катками с давлением до 40 МПа, в промежутках между частицами будет находиться мономолекулярный слой воды. Это обусловлено тем, что давление, которое прикладывается, способствует вытеснению избытка свободной воды, и последующему её испарению. Частицы грунта при этом могут сближаться на расстояние:

размер иона Ca²⁺ + размер диполя воды + размер иона OH⁻
1 Å + 2,8 Å + 1,53 Å = 5,33 Å.

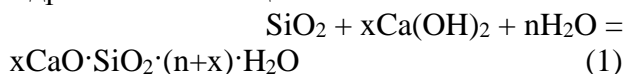
Именно такого рода контакты, которые формируются практически мгновенно, после выхода в раствор Ca(OH)₂, (сразу же после перемешивания грунта с минеральными вяжущими и химической добавкой) и количество которых достаточно велико, будут определять начальную прочность закрепленного грунта.

В последующем прочность грунта будет увеличиваться за счет прохождения всех трёх механизмов твердения извести. В начальные сроки твердения (несколько суток) будет преобладать механизм твердения, обусловленный образованием гидросиликатов. Этому будет способствовать добавленный в систему

доменный шлак, который будет связывать известь с образованием гидросиликатов.

Параллельно с этим известь в закрепленном грунте может твердеть по кристаллогидратному, гидросиликатному или карбонатному механизмам, Аналогичное мнение высказывал В.В. Охотин [10].

Во время реакции гидроксида кальция с активным кремнеземом гидравлических минеральных добавок образуется гидросиликат кальция:



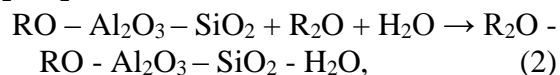
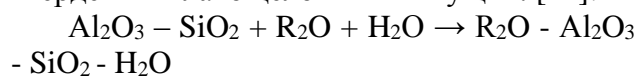
Про основной вклад этой реакции в повышении прочности закрепленных грунтов указано в работе А.К. Бируля и Н.Ф. Сасько [11].

Исходя из вышеизложенного, можно сформулировать основные теоретические положения предложенного механизма твердения суглинистого грунта, закрепленного цементом или известью в присутствии суперпластификатора комплексного действия и доменного шлака:

1. На начальном этапе приготовления и укладки смеси грунта, вяжущего, шлака и суперпластификатора происходит адсорбция суперпластификатора и перезарядка поверхности положительно заряженных участков вяжущего и тонкодисперсных частиц грунта. Это требует увеличения расхода суперпластификатора в сравнении с традиционно рекомендованной дозировкой. При этом происходит разрушение микроагрегатов глинистых частиц, из которых высвобождается лишнее количество свободной воды, которая при уплотнении системы отжимается на поверхность и испаряется. Кроме этого, облегчается уплотнение грунтоцемента за счет снижения сил трения между частицами.

2. На следующем этапе при уплотнении закрепленного грунта происходит гидролиз алита и насыщение жидкой фазы продуктами гидролиза извести. В это время происходит повторная коагуляция частиц грунта, обусловленная поступлением ионов Ca^{2+} . При этом в грунте формируется коагуляционная структура и образуются ЭГК и ЭГомК по схеме на рис. 1. Присутствие в составе добавки «Релаксол С-3Р» тиосульфата натрия и повышение щелочной

среды за счет извести спровоцирует вступление в реакцию шлаковых минералов с образованием гидроалюминатов и гидросиликатов кальция по схемам твердения шлакощелочных вяжущих. [12]:



где RO – оксиды кальция, магния и т. д.

R_2O – оксиды алюминия, железа, хрома и т. д.

За счет указанных процессов обеспечивается ранняя прочность закрепленного грунта. Добавление молотого шлака улучшает гранулометрию грунта, образуя плотный и прочный каркас.

3. Твердение извести после первых суток происходит также по карбонатному механизму, что в свою очередь вносит свой вклад в увеличение прочности закрепленного грунта. В последующем структурообразование в закрепленном этими добавками грунте обеспечивается за счет пуццолановой реакции (по формуле 1), уплотнения и упрочнения начальной коагуляционной структуры и ее перехода в кристаллизационную с образованием преимущественно ЭГК. Преобладающим становится гидросиликатный механизм структурообразования. Образующиеся при этом низкоосновные гидросиликаты уплотняют структуру, заполняя поры и капилляры в грунте.

С целью изучения фазового состава и структуры на микро- и субмикроскопическом уровнях продуктов твердения образцов закрепленного грунта был проведен комплекс независимых физико-химических методов исследований в т.ч. рентгенографический (РГ), инфракрасная спектроскопия (ИК), электронная микроскопия с дополнительным увеличением фотоснимков с помощью ПЭВМ.

Электронно-микроскопические исследования структуры закрепленного грунта, выполненные нами, дают возможность рассматривать грунтоматериалы как коллоидно-химическую систему, которая состоит из микро- и субмикроструктурных элементов,

Будівельні матеріали, конструкції та споруди

не до конца прореагировавших зерен вяжущего, связанных упруго-пластичным кристаллогидратным каркасом, который состоит из субмикроскопических частиц портландита, этtringита и гидромосульфата алюмината кальция, заполненным водонасыщенным высокодисперсным гидросиликатным гелем, который состоит из глобул, образованных из

еще меньших частиц геля. Дисперсионной средой является физико-химически связанная вода (раствор гидроксида кальция).

В доказательство этого выступают следующие фото, полученные с помощью электронного сканирующего микроскопа РЭММА-102

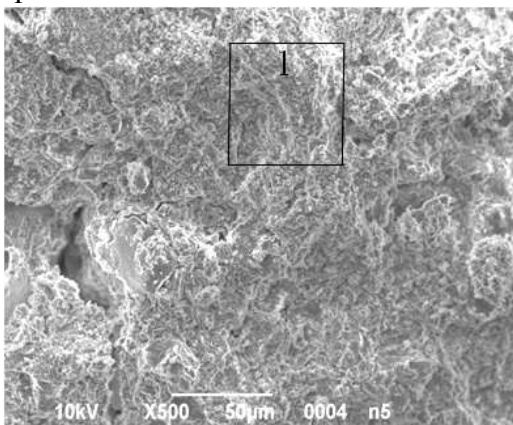


Рис. 2. Закрепленный известью грунт в присутствии химической добавки «Релаксол С-3Р».

Исследование структуры на субмикро- и надмолекулярном уровнях с размерами элементов структуры меньшими 1 мкм осуществлялись по методике

дополнительного увеличения электронно-микроскопических фотоснимков с помощью сканера с повышенной разрешающей способностью и ПЭВМ.



Рис. 3. Фрагмент 1, увеличен в 40 раз (результатирующее увеличение $\times 20000$).

Размер минимальных структурообразующих светлых частиц около 0,7 мкм.

На увеличенном фрагменте (рис. 2.) наблюдаются мелкие частицы, которые покрывают образования неопределенной формы. Из рисунка видно, что грунтоматериал является коллоидной

дисперсной системой, дисперсная фаза которой состоит из маленьких частичек с прослойками жидкости между ними, часть из которых скоагулировала, образовав флоккулы.

Нами были проведены сравнительные исследования микроструктуры образцов закрепленного грунта (рис. 4, рис.5, рис. 6).

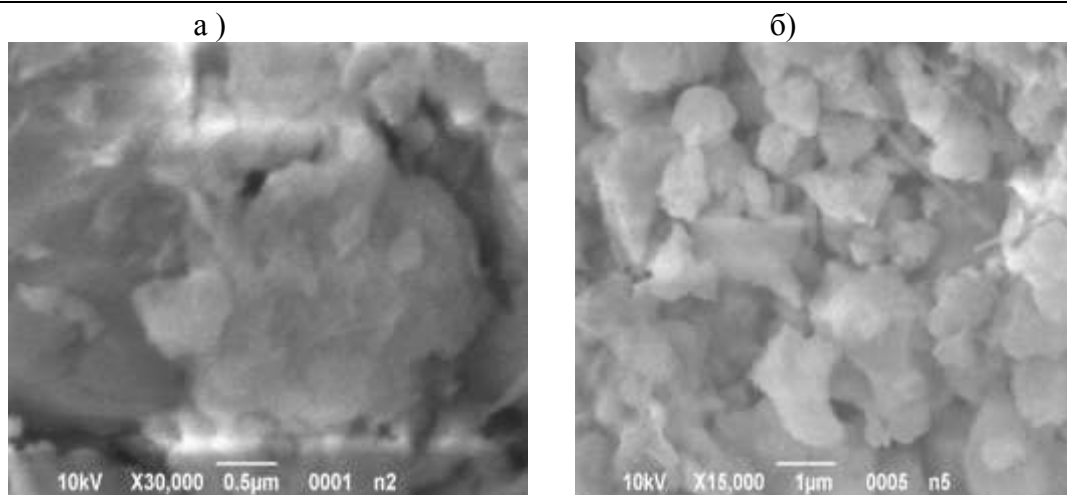


Рис. 4. Микроструктура ґрунта, закріпленого известью с добавлением комплексной химической добавки «Релаксол С-3Р»:
а) возраст - 14 суток; б) возраст - 180 суток.

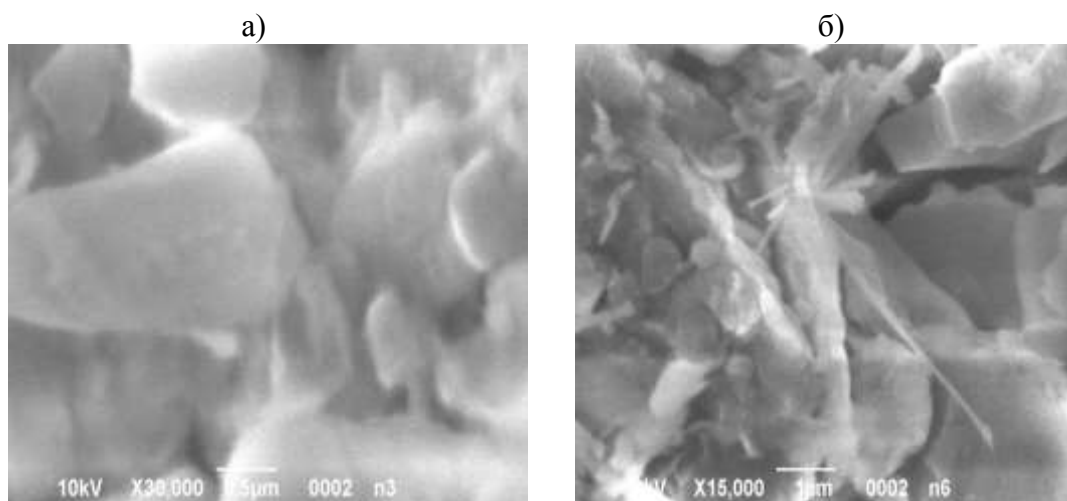


Рис. 5. Микроструктура ґрунта, закріпленого известью без добавления комплексной химической добавки «Релаксол С-3Р»:
а) возраст - 14 суток; б) возраст - 180 суток.

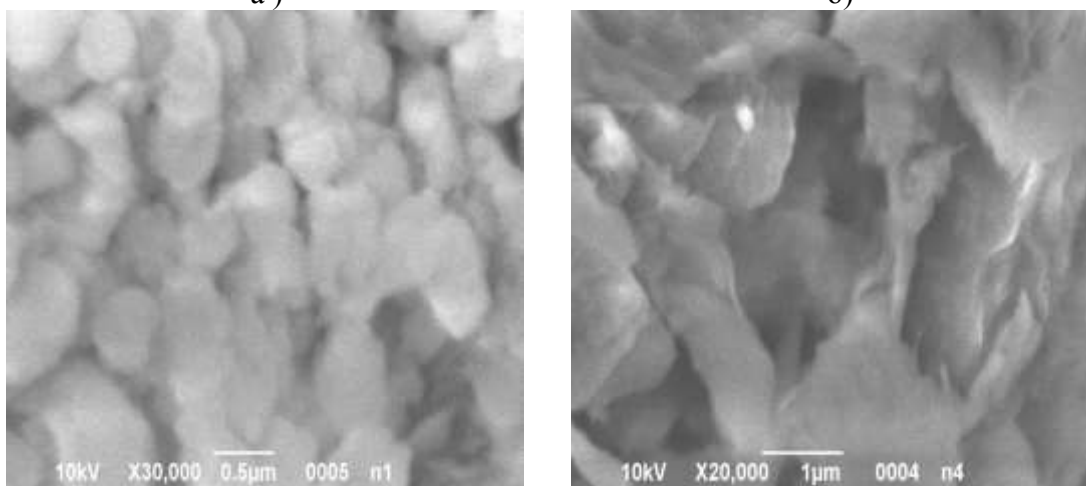


Рис. 6. Микроструктура ґрунта, закріпленого известью +доменный шлак 30% в присутствии комплексной химической добавки «Релаксол С-3Р»:
а) возраст - 14 суток; б) возраст - 180 суток.

Введение добавки «Релаксол С-3Р» в грунтоминеральную смесь препятствует образованию фазовых контактов между кристаллами. Адсорбционный слой пластификатора, значительно замедляет процесс роста зародышей $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и провоцирует увеличение их дисперсности.

Активизация процессов гидратации в композиции «грунт + известь 10% + шлак 30% + добавка Релаксол С-3Р 1,5%» и «грунт + известь 10% + Релаксол С-3Р 1,5%» солями тиосульфата и роданида натрия сужают диапазон микропор в сторону меньших размеров, увеличивается количество контактов между новообразованиями.

Микроструктура камня исследованных образцов плотная, что свидетельствует о высокой степени гидратации С3S. Контакты между зёрнами в значительной степени обеспечиваются за счет пластинчатых гексагональных кристаллов АFm-фаз.

Отдельные иглоподобные или призматические кристаллы мы относим к эттрингиту. Портландит представлен в виде плотноупакованных крупных пластинчато-таблитчатых кристаллов, кристаллы гидромонульфатоалюмината кальция имеют пластинчато-гексагональную форму. Светлые участки мы относим к гелю или феррогелю, которые покрывают тонким слоем пластины гидросульфатоалюминатных кристаллов и, вероятно, являются их прослойками.

Выводы:

В работе установлено, что добавление доменного гранулированного шлака и суперпластификатора «Релаксол С-3Р», дает возможность уменьшить количество воды, исключив свободную воду, которая мешает качественному уплотнению закрепленного грунта. При сближении частиц грунта и вяжущего через тонкую пленку воды

структурообразование будет протекать за счет образования электрогетерогенных и электрогомогенных контактов, ускорения пуццолановой реакции между известью и активным кремнеземом грунта и шлака, карбонатного твердения извести, а также шлакощелочной реакции. Образовавшиеся водостойкие продукты реакции, заполняют капилляры и поры закрепленного грунта, увеличивая плотность, прочность и морозостойкость.

Проведенные нами микроскопические исследования подтверждают вышеизложенное и показывают, что затвердевший образец закрепленного суглинистого грунта представляет собой сложный конгломерат кристаллических и коллоидных (или микрокристаллических) новообразований гидратов, а также остатков шлаковых, известковых зёрен, которые не прореагировали еще с водой, тонкораспределенной воды и воздуха.

Добавление добавки системы «Релаксол» в грунтоминеральную смесь обеспечивает значительное влияние на структурообразование за счет модифицирования продуктов гидратации. Пористость в присутствии добавки характеризуется меньшими размерами и объемом пор в сравнении с контрольными образцами грунта. В целом, формируется более совершенная мелкокристаллическая структура, в которой отмечается большее количество микроконтактов между кристаллогидратами. Общий эффект увеличения количества контактов и их уплотнение приводит к увеличению показателей прочности, что и было доказано авторами в работах [1-5].

Список использованной литературы

1. Грано Н.В. Композиція для укріплення зв'язних ґрунтів / Н.В. Грано, В.П. Кожушко // Проектування, будівництво і експлуатація нежорстких дорожніх одягів : мат. міжнародній науково-техніч. конф., яка присвячена 80-річчю ХНАДУ та дорожньо-будівельного факультету, м. Харків, 2010 р. – Х. : ХНАДУ, 2010. – С. 95-97.

2. Грано Н.В. Поліпшення будівельних властивостей ґрунтових основ дорожніх покриттів хімічною домішкою системи «Релаксол» / Н.В. Грано, В.П. Кожушко // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Технологія, організація, механізація та геодезичне забезпечення будівництва. – 2011. - №6 (92). – С. 132-135.

3. Грано Н.В. Забезпечення морозостійкості ґрунтів, укріплених вапном / Н. В. Грано // Матеріали всеукраїнської Інтернет - конференції молодих учених і студентів «Проблеми сучасного будівництва» (21-22 листопада 2012 року). – Полтава : ПолтНТУ, 2012. – С. 123 - 127.

4. Пат. 58654 UA МПК E01C 3/00, E02D 3/00, E01C 21/00, E01C 23/00, E02D 27/10, E02D 5/34. Композиція для укріплення зв'язних ґрунтів / Кожушко В.П., Грано Н.В.; заявник та патентовласник Сумський нац. аграрний ун-т – №u201009294 ; заявл. 23.07.2010; опубл. 26.04.2011, Бюл. №8, 2011.

5. Пат. 17559 Україна, МПК E 01 C 3/00, E 02 D 3/12, C 09 K 17/40. Суміш для влаштування дорожнього покриття для автомобільних доріг та аеродромів / Смовський Ю.М., Кожушко В.П., Кожушко В.В.; заявник Сумський нац. аграрний ун-т. – № 20040605116 ; заявл. 29.06.2004 ; опубл. 16.10.2006, Бюл. №10.

6. Плугин А.Н. Основы теории твердения, прочности, разрушения и долговечности портландцемента, бетона и конструкций из них : Монография в 3-х т. – Т. 1 : Коллоидная химия и физико-химическая механика цементных бетонов [Текст] / А.Н. Плугин, А.А. Плугин, Л.В. Трикоз и др. – К. : Наук. Думка, 2011. – 331 с.

7. Плугин А.Н. Основы теории твердения, прочности, разрушения и долговечности портландцемента, бетона и конструкций из них : Монография в 3-х т. – Т. 3 : Теория прочности, разрушения и долговечности бетона, железобетона и конструкций из них [Текст] / А.Н. Плугин, А.А. Плугин, О.А. Калинин и др. – К. : Наук. Думка, 2012. – 288 с.

8. Плугин А.Н. Электрогетерогенные взаимодействия при твердении цементных вяжущих: дисс... докт. хим. наук: 02.00.11. / Плугин Аркадий Николаевич – Харьков : ХИИТ, 1989.– 282 с.

9. Плугин А.Н. Развитие Коллоидной химии и Физико-химической механики дисперсных систем и материалов для строительных материалов и конструкций / А.Н. Плугин, А.А. Плугин // Зб. наук. праць УкрДАЗТ. – Харків : УкрДАЗТ, 2010. – Вип. 125. – С. 108-139.

10. Охотин В.В. Укрепление ґрунтовых дорожных оснований добавками извести / В.В. Охотин, Л.С. Лившиц, В.И. Васильев // Новости дорожной техники : сб. №3. – М. : Дориздат, 1941.– С.10 - 23

11. Бируля А.К. Структурообразование при комплексном укреплении ґрунтов / А.К. Бируля, Н.Ф. Сасько // Физико-химическая механика почв, ґрунтов, глин и строительных материалов. – Ташкент : ФАН, 1966. – С.131-137.

12. Будівельне матеріалознавство : підручник / за ред. П.В. Кривенка. – К. : ТОВ УВПК «ЕксОб», 2006. – 367 с.

13. Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. – М. : Высш. школа, 1981. – 335 с.

Рецензент: д.т.н., професор Д.А. Плугин

Грано Наталья Владимировна, преподаватель специальных дисциплин в политехническом техникуме Конотопского института Сумского Государственного Университета, аспирант кафедры строительного производства Сумского Национального Аграрного Университета.

Тел.: (05447)2-51-71. E-mail: grano.natasha@mail.ru

Grano Natalia Vladimirovna, teacher of special disciplines of the Polytechnic School of Konotop Institute of Sumy State University, graduate student of department of building production of the Sumy National Agrarian University

Tel.: (05447)2-51-71. E-mail: grano.natasha@mail.ru

Статья поступила 24.04.2015