

ХАРКІВСЬКА ДЕРЖАВНА АКАДЕМІЯ
ЗАЛІЗНИЧНОГО ТРАНСПОРТУ

Шумик Данило Володимирович

УДК 691.3: 699.8(043.3)



**СУПЕРПЛАСТИФІКОВАНА ЦЕМЕНТНО-ВОДЯНА
КОМПОЗИЦІЯ ДЛЯ РЕМОНТУ ГІРСЬКИХ ТУНЕЛІВ**

Спеціальність **05.23.05** – будівельні матеріали і вироби

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків- 2001

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Харківській державній академії залізничного транспорту Міністерства транспорту України на кафедрі будівельних матеріалів, конструкцій і споруд.

Науковий керівник:

доктор хімічних наук, професор **Плугін Аркадій Миколайович**,
Харківська державна академія залізничного транспорту, завідувач кафедри будівельних матеріалів,
конструкцій і споруд.

Офіційні опоненти:

- доктор технічних наук, професор **Чернявський Вячеслав Леонідович**,
Харківський державний технічний університет будівництва і архітектури, завідувач кафедри
фізико-хімічної механіки і технології будівельних матеріалів і виробів;

- кандидат технічних наук, доцент **Рідкозубов Олександр Олексійович**,
Харківський державний автомобільно-дорожній технічний університет, доцент кафедри
будівництва і експлуатації автомобільних доріг.

Провідна установа: -

Донбаська державна академія будівництва і архітектури, кафедра технології будівельних
матеріалів, виробів і автомобільних доріг Міністерства освіти і науки України, м. Макіївка

Захист відбудеться "31" травня 2001 року о ___ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д
64.820.02 Харківської державної академії залізничного транспорту за адресою: 61050, м. Харків,
майд. Фейєрбаха 7.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Харківської державної академії залізничного
транспорту за адресою: 61050, м. Харків, майд. Фейєрбаха 7.

Автореферат розісланий "30" квітня 2001 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради,
к.т.н, доцент



Є.М.Єрмак

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. В останні роки стан тунелів, особливо обводнених гірських, більшість з яких є кам'яними, на залізницях України став різко погіршуватися, аж до аварійного, через відсутність достатніх коштів на дорогі капітальні ремонти.

Звичайною технологією ремонту таких тунелів є переукладання чи заміна дефектного оброблення на залізобетонну монолітну чи збірну в сполученні з нагнітанням у заобробні порожнечі цементно-піщаних розчинів і завершальним нагнітанням цементно-водяних розчинів з високим В/Ц. Однак така технологія є трудомісткою, має високу вартість, тривалі терміни виконання. Крім того, не забезпечується необхідна герметизація тунелю, його експлуатаційна надійність і довговічність.

У зв'язку з цим тема дисертаційної роботи, зв'язаної із створенням цементно-водяної композиції для ремонту гірських тунелів, що забезпечує зміцнення і гідроізоляцію тунелю з мінімальними термінами і витратами на ремонт, є актуальною.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалася в рамках держбюджетної НДР ХарДАЗТ по темі «Розвиток теоретичних основ довговічності штучних споруд на залізничному транспорті», № державної реєстрації 0197U003549, планів НДІОКР Укрзалізниці в 1998-2000р., а також планів роботи V комісії Міжнародної організації співробітництва залізниць (ОСЗ) по темі: «Земляне полотно, штучні споруди, безбаластова колія, ресурсозберігаюча система ведення колійного господарства і технології».

Мета досліджень. Метою досліджень є розробка суперпластифікованої цементно-водяної суспензії СПЦВС для ремонту гірських тунелів з низьким В/Ц, а також з міцністю і кінетикою твердіння при знижених температурах не гіршими, ніж при нормальній температурі.

Задачі. Для досягнення поставленої мети з урахуванням викладеної наукової гіпотези вирішували наступні задачі:

- розвиток кількісних уявлень про в'язкість, проникну здатність цементно-водяних суспензій у тріщини гірських порід і механізм суперпластифікування;
- розвиток кількісних уявлень про процеси твердіння і структуроутворення СПЦВС на основі електрогетерогенних взаємодій у цементно-водяних суспензіях;
- удосконалювання методик кількісного визначення реологічних характеристик СПЦВС і розробка критеріїв для створення СПЦВС ;
- комплексні дослідження реологічних і технологічних властивостей ЦВС і СПЦВС, структури і міцності каменю з них, у тому числі на субмікроструктурному і надмолекулярному рівнях;
- розробка СПЦВС із високими міцністю і проникаючою здатністю, що твердіє в умовах знижених температур;

— виробничо-експериментальні випробування і впровадження СПЦВС при ремонті аварійно-небезпечних гірських тунелів і інших споруд.

Об'єкт дослідження – процеси і взаємодії в цементно-водяних системах із суперпластифікаторами і добавками хлористих солей.

Предмет дослідження – цементно-водяні системи.

Методи дослідження. Дослідження реологічних властивостей ЦВС і СПЦВС здійснювалися з використанням віскозиметра ВЗ-1 і відповідної методики розрахунку динамічної в'язкості за даними цього приладу. Дослідження продуктів гідратації і структуроутворення цементно-водяних систем – за допомогою рентгенофазового і диференційно-термічних методів. Мікро- і субмікроструктура цементного каменю вивчалися за допомогою електронної мікроскопії, а елементів надмолекулярного рівня – шляхом додаткового збільшення за допомогою сканера і ПЕОМ. Визначення електроповерхневих потенціалів мінералів цементу і продуктів його гідратації здійснювалося за допомогою розрахунків за методикою А.М. Плугіна. Фізико-механічні властивості цементного каменю визначалися стандартними методами.

Наукова гіпотеза одержання такого високоміцного цементного каменю з цементно-водяної суспензії в умовах знижених температур полягає в зниженні водоцементного відношення за рахунок уведення добавки – суперпластифікатора, компенсації виникаючих при цьому затримки структуроутворення і зниження міцності цементного каменю за рахунок уведення добавки-прискорювача твердіння.

Наукова новизна отриманих результатів

1. Розвиток уявлень: - про механізм суперпластифікування цементно-водяних систем добавками - суперпластифікаторами, що полягає у виборчій адсорбції негативно заряджених молекул суперпластифікатора на позитивно заряджених поверхнях (C_3S і проміжна речовина ПР) цементних частинок і перезарядженні цих поверхонь з позитивного заряду на негативний; - про динамічну в'язкість і проникну здатність в тріщини гірських порід ЦВС і СПЦВС, засновані на використанні теорії ДЛФО і електрогетерогенної складової розклинюючого тиску між частками ЦВС.
2. Уточнені кількісні уявлення, математичні моделі і виконані розрахунки: електроповерхневих властивостей вихідної СПЦВС і продуктів її гідратації; адсорбції суперпластифікаторів на поверхні різних мінералів цементу і продуктів його гідратації; оптимальної кількості добавки-суперпластифікатора в СПЦВС і впливу СП на змінення продуктів гідратації, структури і міцності каменю із СПЦВС.
3. Кількісний аналіз потоків при витіканні СПЦВС із віскозиметра і рівняння для визначення динамічної в'язкості рідинних суспензій за допомогою віскозиметра ВЗ-1.

4. Результати комплексних фізико-механічних, реологічних і фізико-хімічних (електронно-мікроскопічних, термографічних, рентгенографічних) досліджень процесів гідратації, структуроутворення і структури СПЦВС у присутності хлорвміщуючих і інших добавок – електrolітів при зниженій до +4°C температурі твердіння.

5. Нові уявлення про вплив суперпластифікатора на адгезію цементних частинок до стінок капілярів і тріщин, про пептизацію цементних флокул, що покладено в основу критеріїв СПЦВС і її розробки на основі цих критеріїв.

Практичне значення отриманих результатів полягає в розробці суперпластифікованої цементно-водяної суспензії СПЦВС і відповідних нормативних документів.

Впровадження СПЦВС на: найбільш обводненій аварійно-небезпечній ділянці гірського тунелю на Львівській залізниці (Акт від 19 січня 1999р. затверджений начальником головного управління колійного господарства "Укрзалізниця" – В.Я. Закапко); дослідній ділянці у Харківському метрополітені на ділянці між зупинками Метробудівників та Площею повстання (Акт від 21 березня 2001р. затверджений Головним інженером служби колії та тунельних споруджень Харківського метрополітену М.Ф. Макєєвим); при ремонті аварійної бетонової опори №4 з кам'яним облицюванням на мосту через р. Сіверський Донець Південної залізниці (Акт від 28.12.2000р. затверджений начальником головного управління колійного господарства Державної адміністрації залізничного транспорту України "Укрзалізниця" – М.Д. Костюк).

Розроблена СПЦВС і нормативні документи, що рекомендовані для ремонту подібних інженерних споруд на залізницях України і країн – учасниць ОСЗ.

Особистий внесок здобувача. У спільних теоретичних роботах за методикою кількісного визначення динамічної в'язкості за допомогою віскозиметрів автором уточнені математичні вирази для перерахунку умовної в'язкості в динамічну і виконані відповідні експериментальні дослідження. У роботах по теорії міцності цементного каменю і впливу на неї суперпластифікаторів автором скоректоване основне рівняння міцності для СПЦВС і виконана його відповідна перевірка.

В опублікованих у співавторстві роботах автором виконано:

- у публікаціях по проникності гідроізоляційних складів і тампонажних розчинів при нагнітанні в тріщини скельних порід автору належать ідеї і їхнє математичне обґрунтування по встановленню критеріїв СПЦВС по в'язкості, В/Ц, проникності і міцності;

- у публікації по гідроізоляції обводнених тунелів автором виконані експериментальні дослідження міцності і глибини проникності СПЦВС у залежності від В/Ц;

- у публікації по впливу електроповерхневих потенціалів мінералів портландцементу на його взаємодію із суперпластифікатором автором виконані розрахунки й уточнені величини електроповерхневих потенціалів цих мінералів.

Вірогідність результатів досліджень забезпечена: використанням у теоретичних дослідженнях фундаментальних положень колоїдної хімії і фізико-хімічної механіки дисперсних систем; застосуванням комплексу сучасних фізико-механічних, реологічних і фізико-хімічних методів досліджень, застосуванням статистичних методів обробки результатів експериментів при оцінці фракційного складу цементу, продуктів гідратації СПЦВС і розмірів частинок СП як елементів структури; багаторазовим повторенням рентгенограм, термограм і електронно-мікроскопічних знімків для тих самих проб з добором повторюваних; підтвердженням результатів досліджень виробничо - експлуатаційними випробуваннями.

Апробація результатів дисертації. Основні результати наукових досліджень по дисертації доповідалися на:

1. Нараді експертів V комісії ОСЗ по колії і штучним спорудам. - Варна (Болгарія), 28 - 30 вересня 1999; Варна (Болгарія), 26-28 вересня 2000 р.
2. Українському міжгалузевому науково-практичному семінарі «Сучасні проблеми проектування, будівництва та експлуатації споруд на шляхах сполучення», Київ, 22 - 23 червня 2000 р.
3. Щорічних науково-технічних конференціях кафедр академії і фахівців залізничного транспорту в 1998-2000 р.р.

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 6 статей, що входять в перелік ВАК, а також тези доповідей.

Структура й обсяг роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, 5 розділів, основних висновків, списку літератури з 181 найменування на 16 сторінках. Містить 145 сторінок основного тексту, 83 рисунка, 21 таблицю, 3 додатка.

Основний зміст роботи.

У розділі 1 наведений аналітичний огляд літератури по темі і вибір напрямків досліджень.

У практиці та у відповідній літературі встановилися наступні реологічні характеристики тампонажних розчинів, що нагнітаються: структурна в'язкість $\eta = 0,02 - 0,07$ Па·с; динамічна напруга зсуву (міцність зсуву) $\tau_{zc}=50 - 200$ Па. Ці величини прийняті як вихідні критерії вибору суперпластифікуючих добавок для СПЦВС по в'язкості й опору зсуву. Критерієм СПЦВС по міцності прийняте таке мінімально можливе В/Ц, при якому в'язкість і міцність зсуву не перевищують зазначених вище.

Однак за даними Рамачандрана, суперпластифікатори при їхній кількості в бетоні понад визначену граничну величину (для кожного виду суперпластифікатора своєї) знижують міцність бетону і, відповідно, цементного каменю, що викликає необхідність обґрунтування оптимальної кількості суперпластифікатора.

На думку більшості дослідників (Батраков, Дворкін, Дібров, Кізима, Тюрін, Фалікман та ін.), ефект суперпластифікування пов'язаний найбільшою мірою з їхньою адсорбцією на C_3A .

У зв'язку з цим, для зменшення кількості суперпластифікатора і зниження його негативного впливу на міцність каменю із СПЦВС установлений критерій по мінеральному складу портландцементу – з обмеженням вмісту C_3A до 7 %.

В Україні в даний час найбільш доступними й основними є добавки-суперпластифікатори Дофен, Дофен М, SL, SLA, а також Релаксол і НЛК, що є сильними пластифікаторами.

Аналіз структурних формул цих добавок – суперпластифікаторів показує, що усі вони є частками колоїдного ступеня дисперсності з поверхневим зарядом в основному з негативно заряджених активних сульфо- SO_3^- , карбо- COO^- чи гідро- OH^- - груп. Протиіонами при цьому є, як правило, катіони Na^+ . Основна маса цих частинок являє собою полімерну вуглеводневу основу лігносульфоната (SL, SLA, НЛК, Релаксол) і нафталіну (Дофен, Дофен М).

Це дає підставу вважати, що ефект суперпластифікування зв'язаний в основному з колоїдно-хімічною електричною природою молекул суперпластифікаторів, і його доцільно розглядати на основі теорії стійкості ДЛФО дисперсних систем.

Відповідно до колоїдно-хімічних уявлень ЦВС і СПЦВС є структурованими дисперсними системами, виявляють властивості пластичних чи в'язких тіл, які можна відобразити трьома складовими в'язкості: 1 – в'язкістю води (пунктирна лінія на рис.1); 2 – в'язкістю, обумовленою гальмуючим впливом (тертям), частинок (крива I); 3 – в'язкістю, обумовленою взаємодією між частками (крива II), відповідно

$$\eta = \eta_0 + \eta_0 k\varphi + \eta_0^* k\varphi \quad (1)$$

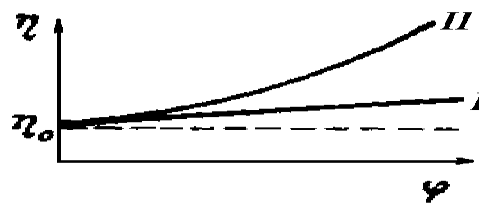


Рис. 1. Залежність в'язкості від об'ємної частки дисперсної фази для дисперсних систем. I - безструктурної (золь); II - структурованої (гель)

Відповідно до теорії ДЛФО (Дерягин – Ландау – Фервей - Овербек), взаємодія між частками в таких системах звичайно визначається молекулярною і електростатичною складовими розклинювальним тиском між частками.

Силова характеристика розклинювального тиску виражається рівнянням

$$\Pi_{(h)} = \Pi_{(h)мол} + \Pi_{(h)ес} = + \frac{A^*}{6\pi h^3} - 64n_0 kT \gamma_0^2 e^{-\frac{h}{\delta_{диф}}} \quad (2)$$

де $\gamma_0 = th \left[\frac{ze\psi_0}{4kT} \right]$; ψ_0 - поверхневий потенціал, В; z - валентність протіона;
 e - заряд електрона, $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл; k - константа Больцмана, дорівнює $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К;
 n_0 - концентрація протіонів, у даному випадку Ca^{2+} в об'ємі рідкої фази, моль/м³; T - абсолютна температура в градусах Кельвіна (293 К); h - відстань між поверхнями частинок, м; δ - ефективна товщина дифузійної частини подвійного електричного шару (ПЕШ), м; A^* - константа Гамакера, орієнтовно дорівнює 10^{-19} Дж.

Гідрофільність твердої фази цементних частинок обумовлює існування третьої складової – структурно-механічного бар'єра.

В'язкість і міцність зсуву ЦВС і СПЦВС можуть бути обумовлені лише молекулярним притяганням частинок. Однак розрахунки по (2) показують, що в реальних ЦВС при В/Ц від 0,22 до 0,45 величини розрахункового молекулярного тиску прагнуть до нуля. Отже, молекулярна складова розклинюючого тиску при реальних В/Ц не може обумовлювати реологічні характеристики ЦВС.

Разом з тим урахування електрогетерогенної (притягувальної) взаємодії між окремими ділянками цементних частинок припускає набагато більш високі значення в'язкості η і опір зсуву τ_{zc} .

Кількісна оцінка електрогетерогенної (притягувальної) складової розклинюючого тиску може бути виконана за умови коректного визначення товщини прошарку води h між частками, товщини пристінного шару δ води ($h=2\delta$), рівноважних електроповерхневих потенціалів ψ_p мінералів цементного клінкера, що входять у вирази (2). Для ЦВС і СПЦВ h і δ визначаються водоцементним співвідношенням В/Ц.

Для оцінки величини пристінного шару води δ у потоці виконаний аналіз характерних профілів води при її плині в циліндричній трубі.

За найбільш розповсюдженими уявленнями, при руху ЦВС із різними В/Ц профіль потоку системи складається з двох частин - пристінного шару δ , у межах якого швидкість потоку збільшується від 0 до максимальної, і ядра радіусом r_0 . За цими ж уявленнями, товщина збільшується, досягаючи величини радіуса труби, із збільшенням В/Ц, а радіус ядра, відповідно, зменшується, і в межі прагне до 0.

Кількісна оцінка в'язкості води по умовній в'язкості, визначеної за допомогою віскозиметра ВЗ-1, у припущенні, що товщина шару води дорівнює радіусу капіляра, показала, що величина розрахункової в'язкості на кілька порядків перевищує дійсне значення в'язкості води. Це може бути пояснене тим, що реальна величина δ для води і високо текучих дисперсних систем повинна бути на кілька порядків менше, ніж радіус віскозиметра, а не дорівнювати йому, як передбачається.

Це відповідає також прийнятим у колоїдній хімії і електрохімії уявленням про зсув дифузійної частини ПЕШ разом зі всім обсягом води по лінії ковзання, розташованої в межах ПЕШ.

Викладене викликає необхідність оцінки товщини пристінного шару δ при розгляді механізму течії й оцінці проникаючої здатності ЦВС і СПЦВС, виходячи з колоїдно-хімічних закономірностей, і урахування електроповерхневих властивостей цементних частинок.

Як відзначалося, взаємодія суперпластифікаторів з цементними частками і продуктами їхньої гідратації здійснюється через їхню адсорбцію $a_{ц}$, причому основний вплив на адсорбцію робить вміст у цементному клінкері мінералу C_3A .

Однак, виконаний аналіз графічних залежностей адсорбції $a_{ц}$ від вмісту C_3A , C_4AF , C_3S і C_2S , побудованих за даними Фаликмана із співавт., показав, що значний вплив C_3A спостерігається лише при його вмісті $>7\%$. В області значень $C_3A <7\%$ в основному виявляється залежність адсорбції цементу від C_3S . Виявлена також практично лінійна залежність адсорбції $a_{ц}$ від вмісту проміжної речовини ПР.

Такий вплив ПР обумовлений, ймовірно за все, тим, що електричні полюси C_3A і C_4AF , що є основними компонентами ПР, зливаються в суцільну масу і діють інтегровано, у той час як електричні полюси C_3S і C_2S діють ізольовано один від одного в зв'язку з ізольованістю і досить великими розмірами їхніх кристалів.

На величину адсорбції С-3 на цементі $a_{ц}$ впливає не тільки вміст C_3S і проміжної речовини ПР, але і їхня адсорбційна здатність, зв'язана з їх електроповерхневими властивостями, а отже, з електроповерхневими взаємодіями.

Розрізняють мономолекулярну адсорбцію Ленгмюра і полімолекулярну адсорбцію Поляни. Відповідно до основних положень мономолекулярної адсорбції Ленгмюра, адсорбція молекул адсорбтива відбувається на активних центрах (АЦ), що завжди існують на поверхні адсорбенту.

У випадку контакту твердого тіла з водою АЦ - це потенційно визначальний іон (ПВІ) ПЕШ, що виникає на АЦ за рахунок його взаємодії з водою.

Відповідно до уявлень Ленгмюра адсорбція речовини a з розчину характеризується насичуваністю $a=a_{max}$. Отже, адсорбція суперпластифікаторів на поверхні цементних зерен також супроводжується її насичуваністю, а надмірна (понад a_{max}) кількість суперпластифікатора, що вводиться, буде залишатися в розчині й адсорбуватися на поверхні продуктів гідратації. З урахуванням полімолекулярної адсорбції Поляни це створює передумови для оптимізації кількості суперпластифікатора в СПЦВС.

Попередній розрахунок товщини адсорбованого шару С-3 на C_3S і ПР свідчить про те, що товщина адсорбованого шару значно перевищує розмір молекули С-3, що має ступінь конденсації $n=2\div 17$, що свідчить на користь полімолекулярної адсорбції суперпластифікаторів на поверхні

цементних частинок і продуктах гідратації цементу. У зв'язку з цим далі використовуємо термін адсорбційний обсяг і адсорбційні шари в ньому.

Аналіз теорій і уявлень про структуроутворення при твердінні портландцементу Ле-Шательє, Михаеліса, Байкова, Богга, Журавльова, Лі, Ребіндера, Полака, Бернала, Капранова, Виродова, Плугіна та ін. показав, що для суперпластифікованих цементно-водяних систем найбільш повне пояснення і можливість кількісної оцінки процесів гідратації і структуроутворення можуть дати уявлення Плугіна про електрогетерогенне твердіння портландцементу.

Засновані на закономірностях і моделях колоїдної хімії і фізико-хімічної механіки дисперсних систем, ці уявлення доповнюють теорію П.О. Ребіндера про коагуляційно - кристалізаційне структуроутворення кількісним описом процесів структуроутворення.

Відповідно до цих уявлень, гідратація портландцементу забезпечує виникнення елементів структури цементного каменю у виді субмікрочисталів еtringіту, портландиту, гідромоноссульфоалюмінатів кальцію з позитивним поверхневим зарядом і електроповерхневим потенціалом і гелевих частинок гідросилікатів кальцію з негативним поверхневим зарядом і електроповерхневим потенціалом.

Структуроутворення протікає в результаті виникнення електрогетерогенних контактів між протилежно зарядженими поверхнями цементних частинок і продуктів гідратації цементу.

Аналіз робіт Брунауера, Діброва, Дворкіна, Даймона, Колоусека, Коллепарді, Курбатової, Кондо, Колбасова, Кости, Ларіонової, Одлера, Сироткіної, Фалікмана, Юсупова та ін. дозволяє вважати, що адсорбція суперпластифікаторів на вихідних мінералах цементних частинок, зокрема C_3S і PP приводить не тільки до ефекту суперпластифікування цементного тіста, але і впливає на швидкість розчинення мінералів і склад рідкої фази, на гідратацію цементних мінералів, на терміни тужавіння і раннього структуроутворення, на основність гідросилікатів кальцію, на кінетику пластичної міцності на морфологію і навіть склад продуктів гідратації і їхніх характеристик як елементів структури цементного каменю.

При цьому застосування суперпластифікаторів приводить до помітного змінення складу і характеру гідратних новоутворень, зокрема: затримці утворення, зменшенню кількості і зміненню морфологічних особливостей еtringіта; стабілізації нестійких гексагональних гідроалюмінатів кальцію; виникненню органомінералів $[Ca_4Al_2(OH)_{12}]^{2+} \cdot 2SO_3 \cdot nH_2O$ і $[Ca_4Al_2(OH)_{12}]^{2+} \cdot 2SO_3 \cdot x/2Ca^{2+} \cdot xSO_3 \cdot nH_2O$, зменшенню ступеня основності і збільшенню кількості гідросилікатного гелю.

Це припускає змінення співвідношення між позитивно зарядженими кристалогідратами і негативно зарядженими гелевими новоутвореннями, зменшення міцності цементного каменю із СПЦВС, у порівнянні з ЦВС, особливо при зниженій температурі твердіння.

Введення в цементно-водяну систему хлорвміщуючих солей приводить до утворення гідрохлоралюмінату кальцію $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$.

Теоретичні основи електрогетерогенного твердіння цементів дозволяють кількісно описати такий вплив СП за допомогою відповідного рівняння міцності.

Для цього використане рівняння міцності цементного каменю, засноване на міцності при розтяганні електрогетерогенних контактів між негативно і позитивно зарядженими елементами структури цементного каменю.

Величини міцності по цьому рівнянні R_p і R_{ct} залежать від кількісного співвідношення між кристалогідратними і гелевими продуктами гідратації. Останнє змінюється при введенні СП у ЦВС, у порівнянні з бездобавочною ЦВС, що приводить до відхилення структури цементного каменю від оптимальної і зниженню міцності.

У розділі 2 дані характеристики основних матеріалів, удосконалені і нові методики. У досліджуваних цементно-водяних складах використовувався портландцемент ОАО «Балцем» марки ПЦ500, ДСТ 10178-85.

У розділі 3 приведені теоретичні дослідження і розвиток уявлень про реологічні властивості, гідратацію, структуроутворення і міцність звичайних і суперпластифікованих цементно-водяних суспензій.

ЦВС і СПЦВС при цьому представляються як висококонцентровані дисперсні цементно-водяні системи, у яких головну роль у прояві в'язкості і проникаючої здатності грає гранулометричний (фракційний) склад цементу і молекул СП, їхні електроповерхневі властивості, товщина водяних прошарків (відстань між поверхнями цементних частинок) і взаємодія між елементами структури як наслідок усього цього.

Дослідження гранулометричного складу застосованого цементу виконані за допомогою седиментаційного аналізу в керосиновому дисперсійному середовищі. Уявлення результатів седиментації у вигляді диференціальної кривої дозволило виділити чітко 3 фракції цементу - дрібну, середню і важку (велику) із середніми розмірами частинок, відповідно, 10, 30 і 50 мкм. У свою чергу, у дрібній фракції можна виділити найбільш дрібні частки (8 мкм), що в принципі відповідає даним Кравченко, а також Лур'є.

Оцінка товщини водяного прошарку h у цементно-водяній суспензії визначалася розрахунковим шляхом у залежності від водоцементного відношення V/C і питомої поверхні цементу s по виведеному виразу

$$h = \frac{V - V_{\text{внутр}}}{s} = \frac{C \left(\frac{V}{C} - \frac{V_{\text{внутр}}}{C} \right)}{s \cdot C} = \frac{V}{C} - \frac{V_{\text{внутр}}}{C}, \quad (3)$$

де $V/C_{\text{внутр}}$ – частка V/C , необхідна для заповнення порожнеч між частками цементу до початку їхнього розсунення водою, що приймалося по максимальній величині на кривій залежності щільності цементної пасти від V/C .

За даними відомих електронномікроскопічних знімків Юдовича і Папіашвілі сколів цементного клінкера, його поверхня є мозаїчною, що складається з блоків C_3S (3-20 мкм), C_2S (20-50 мкм) і суцільної проміжної речовини ПР між ними, що складається у свою чергу із склоподібної фази, представленої в основному мінералами C_3A , C_4AF і іншими не закристалізованими речовинами.

У зв'язку з викладеним, контакт між цементними частинками в цементному тісті буде здійснюватися між локальними негативно зарядженими мономінеральними ділянками C_2S і позитивно зарядженими ділянками C_3S і ПР.

Для кількісної оцінки взаємодій між дисперсними частками у ЦВС чи СПЦВС визначені величини електроповерхневих потенціалів ψ_0 цементу і його мінералів і рівноважних електроповерхневих потенціалів ψ_p (при рН=12).

Суперпластифікатор (СП) є аніонним поліелектролітом, молекула якого як активний елемент структури СПЦВС складається з вуглеводного кістяка, поверхня якого у водяному середовищі покрита активними неорганічними групами SO_3^- з негативним зарядом.

Негативно заряджені, як і частки гідросилікатного гелю, молекули суперпластифікатора С-3 мають на порядок менші розміри. Наприклад, молекули С-3, ступінь конденсації яких, по Фалікману із співавт., $n=2-17$ і більш, мають розміри від 1 (з урахуванням адсорбованих молекул води) до 5 нм, у той час як частки гідросилікатного гелю від 5 до 100 нм.

Для розгляду механізму прояву реологічних властивостей (в'язкості і міцності зсуву) ЦВС і СПЦВС виконаний розрахунок по (2) і аналіз характеристик розклинюючого тиску між двома цементними частками з урахуванням електрогетерогенної складової розклинюючого тиску для різних відстаней між частками h і відповідних величин В/Ц.

Електрогетерогенний (притягувальний) розклинювальний тиск визначався по формулі плоского конденсатора

$$P_{(h)er} = \frac{q_1 \cdot \psi_2}{2 \cdot h}, \quad (4)$$

де 1 і 2 – номери частинок; q_1 - щільність поверхневого заряду частки 1.

Розраховані величини електрогетерогенної складової розклинюючого тиску $P_{(h)er}$ ЦВС близькі до експериментальних величин міцності зсуву τ_{zc} в інтервалі В/Ц = 0,22÷0,45. Це підтверджує визначальну роль електрогетерогенного притягування між цементними частками в реологічних властивостях ЦВС.

Електроповерхневі властивості мінералів портландцементного клінкера й електричні властивості молекул суперпластифікаторів припускають можливість кількісного розгляду

адсорбції суперпластифікаторів на різних мінералах цементних зерен і впливу ступеня адсорбції на реологічні характеристики СПЦВС.

Для цього проаналізовані експериментальна $a_{ц}^e$ (Батраков із співавт.) і розрахункова $a_{ц}^p$ залежності адсорбції суперпластифікатора С-3 на поверхні цементу від його рівноважних електроповерхневих потенціалів Ψ_{C_3S} і проміжної речовини $\Psi_{C_3A+C_4AF}$. При цьому враховано, що величина і знак останнього, на відміну від чистих мінералів, змінюється в залежності від співвідношення між C_3A і C_4AF . Порівняння цих залежностей показало високий ступінь їхнього збігу, що підтвердило переважну роль ПР в адсорбції СП.

Відповідно до уявлень про полімолекулярну адсорбцію, молекули суперпластифікатора в різних шарах адсорбційного обсягу будуть знаходитися під впливом потенціалів різної величини Ψ_h в залежності від відстані $h_{ад}$ від молекули до поверхні частки.

Установлення залежності між Ψ_h і h в адсорбційному обсязі дозволило теоретично обґрунтувати і вивести вираз для оптимальної кількості суперпластифікатора в СПЦВС

$$a_{C_3S(ПВ)}^{max} = s \cdot 100 \cdot \gamma_{C_3S(ПВ)} \cdot h_{ад} \cdot \rho_{сп}, \quad (5)$$

де s - питома поверхня цементу, $см^2/г$; $\rho_{сп}$ – щільність суперпластифікатора, $г/см^3$.

Загальна адсорбція на 100г цементу складе

$$a_{ц}^{max} = a_{C_3S}^{max} + a_{ПВ}^{max}. \quad (6)$$

Виходячи із сказаного, сформульована сутність оптимального вмісту суперпластифікатора, що полягає в досягненні адсорбцією її максимальної величини $a_{ц}^{max}$, при якій заповнюється весь адсорбційний обсяг. При цьому ступінь заповнення адсорбційного обсягу, що виражається відношенням фактичної адсорбції суперпластифікатора до максимального ($C_{ад} = a_{ф} / a_{ц}^{max}$), стає рівною 1 ($C_{ад} = 1$). Отже, при недозаповненні адсорбційного обсягу, тобто при фактичній кількості добавки, що вводиться, $a_{ф} < a_{ц}^{max}$, чи при ступені адсорбції $C_{ад} < 1$, залишиться некомпенсованим позитивний заряд на поверхні C_3S і ПР частинок цементу. Це приведе до зниження ефекту суперпластифікування. При $C_{ад} > 1$ надлишок (понад адсорбційного обсягу) суперпластифікуючої добавки перейде у воду затворення. При цьому він буде адсорбуватися на зародках і субмікроскопічних частинках позитивно заряджених кристалічних продуктів гідратації, затримуючи початок тужавіння і структуроутворення, знижуючи міцність цементного каменю із СПЦВС.

Перевірка вірогідності сформульованої сутності оптимального вмісту СП виконана за допомогою власних експериментів. При цьому визначалася в'язкість цементно-водяної суспензії, у якій до портландцементу ПЦ500 додавали відповідні кількості мінералів C_3A і C_4AF , а суперпластифікуюча добавка SL вводилася в кількості 0,25% по сухій речовині (оптимум для

звичайного бездобавочного портландцементу) від маси одержуваної суміші ПЦ+С₃А+С₄АФ. Так імітувалося зменшення ступеня заповнення С_{ад} адсорбційного обсягу SL у зазначеній суміші.

Виходячи з закону Пуазейля й умови стаціонарного потоку, для кількісної оцінки критеріїв СПЦВС по в'язкості η , глибині проникнення l і В/Ц знайдена математична залежність між глибиною проникнення l у тріщину і в'язкістю η при різних В/Ц.

$$l = \sqrt{\frac{(P_H - P_B) \cdot h_T \cdot \delta \cdot \tau}{2 \cdot \eta}} \quad (7)$$

Як видно з (7), при однаковій товщині заповнюваних тріщин зменшення в'язкості розчину приводить до збільшення глибини їхнього заповнення.

Аналіз зазначеної залежності показав, що ЦВС з В/Ц = 0,5 проникає в тріщини розміром 0,2 мм на глибину близько 0,5 м, тоді як суперпластифікована суспензія при такому ж В/Ц проникає в тріщини 0,2 мм - до 5,0 м, а в тріщини 0,1 мм - до 3,5 м.

Для оцінки впливу СП на гідратацію важливим є характер адсорбції в першому адсорбційному шарі – звичайної чи специфічної.

Специфічна адсорбція молекул суперпластифікаторів може здійснюватися головним чином за рахунок енергії U_h електрогетерогенної взаємодії негативного заряду груп SO_3^- з позитивно зарядженим активним центром Ca^{2+} на поверхні C_3S чи ПР. Факторами, що перешкоджають специфічній адсорбції, є енергія теплового руху молекули kT і енергія гідратації U_r іонів Ca^{2+} і групи SO_3^- .

З урахуванням цього, специфічна адсорбція відбувається за умови

$$u_h - 0,25u_r \geq 0,69 \cdot kT \quad (8)$$

Розраховані відповідні величини U_h , за допомогою цього виразу показують, що на поверхні C_3S і ПР, що мають невисокий потенціал ψ_p , неможлива специфічна адсорбція суперпластифікаторів. У той же час етрингіт, гексагональний гідроалюмінат кальцію і портландит мають більш високі потенціали ψ_p , при яких можлива специфічна адсорбція.

На вихідних частках цементу, зокрема на поверхнях C_3S і ПР, можлива лише звичайна адсорбція ПР і виникнення адсорбційного шару (адсорбційного обсягу), проникного для води і продуктів розчинення цементних зерен.

Отже, суперпластифікатор лише зменшує швидкість розчинення цементних зерен і не може цілком перешкоджати виникненню продуктів гідратації. Можливість специфічної адсорбції на кристалічних продуктах гідратації забезпечує при цьому перехід молекул С-3 з поверхні цементних частинок на поверхню цих продуктів

За даними Фалікмана із співавт. і Кости із співавт., при гідратації C_3A з суперпластифікаторами утворюються органомінеральні продукти гідратації.

Виконане нами додаткове збільшення фрагментів з мікрофотографій органомінералів, синтезованих Костою із співавт., дозволило виявити морфологічні особливості і реальні розміри органомінеральних молекул. При цьому проявилися ділянки пошарового і непошарового (у вигляді кілець) утворень синтезованих органомінеральних сполук з розмірами органічної і неорганічної частин органомінеральних молекул приблизно рівними 0,5-1,0 нм.

Позитивний електроповерхневий потенціал $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і виникнення органомінеральних (ОМ) сполук у C_3A в присутності суперпластифікатора дає підставу припустити виникнення адсорбції СП і ОМ на $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при гідратації портландцементу, що повинно гальмувати їхній розвиток. Разом з тим, за даними аналізу і власних фізико-хімічних досліджень, суперпластифікатор не робить гальмуючої дії на виникнення $\text{Ca}(\text{OH})_2$, і навіть інтенсифікує його.

У зв'язку з цим, варто припустити, що адсорбція органомінеральних продуктів на $\text{Ca}(\text{OH})_2$, у супереч електроретерогенній взаємодії, не відбувається. Це може бути пояснено лише кращою адсорбцією на гідроксиді кальцію інших надмолекулярних частинок з негативним зарядом. Таким частинкам відповідають первинні утворення гідросилікатів кальцію C_3SH_x , виявлені Треттином, а також Праттом із співавт. у перші ж секунди після контакту зерен C_3S з водою.

Додаткове збільшення фрагмента з АСМ (атомна силова мікроскопія) знімка, отриманого Треттином, показало, що частки цього ГСК складаються з ще більш дрібних із закругленими краями частинок подовженої форми, поперечний розмір яких складає приблизно 0,6-1,2 нм, а довжина 2,0-5,0 нм.

Ці розміри погоджуються із сучасними уявленнями Ілюхіна і Саницького про визначальну роль великого катіона Ca й утворення кальцієвих мотивів у гідросилікатах кальцію. При цьому кремній у вигляді динамічної одиниці переходить від одного мотиву в інший і реалізується у виді статичних ортотетраедрів, діортогруп чи більш складних сполук.

У зв'язку з цим на поверхні портландиту $\text{Ca}(\text{OH})_2$ буде переважно протікати адсорбція первинних гідросилікатних частинок, у яких основний структуроутворюючий осередок (портландитова стінка, Ca - стовпчик) добудовує кристалічну решітку $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Більш міцний хімічний зв'язок між $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і портландитовою ячейкою забезпечує незалежне від суперпластифікатора утворення $\text{Ca}(\text{OH})_2$, і його участь у процесах структуроутворення і росту міцності.

Теоретичні й експериментальні дослідження структурних елементів цементного каменю із СПЦВС із добавками NaCl показали, що крім портландиту і гідросилікатів кальцію основними субмікроструктурними продуктами гідратації, що визначають міцність цементного каменю, є гідрохлоралюмінати кальцію і, можливо, органомінерали кальцію. Субмікроструктури еtringіту через їх відсутність чи придбання негативного поверхневого заряду у формуванні міцності не приймають участь.

Для уточнення структуроутворюючої ролі гідрохлоралюмінату кальцію й органомінералу визначені на додаток до установлених вище геометричних характеристик їх електроповерхневі характеристики: - для гідрохлоралюмінату кальцію $C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$ - $\psi_p = +0,35B$; - для органомінералу $4Ca \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O \cdot 2SO_3 \cdot R$ - $\psi_p = 1,29B$.

Таким чином, суперпластифікатор приводить до порушення звичайного для портландцементу співвідношення між позитивно і негативно зарядженими структурними елементами. Хлорвміщуюча добавка NaCl приводить до додаткового утворення позитивно заряджених хлорвміщуючих продуктів гідратації, що повинно забезпечити компенсацію порушеного співвідношення і збільшити міцність цементного каменю.

З урахуванням цього, для суперпластифікованої цементно-водної суспензії було враховано зменшення позитивно заряджених портландиту і еtringіту величиною ΔA , а виникнення негативно заряджених поліорганомінеральних продуктів гідратації, обумовлене впливом добавки-суперпластифікатора, – величиною ΔB і представлене рівняння для відносної міцності:

$$R_{\text{відн}} = \frac{(1 - \frac{\Delta A + \Delta B}{A})}{(1 + \frac{\Delta A + \Delta B}{A})} \quad (9)$$

У розділі 4 представлені експериментальні дослідження суперпластифікованих цементних суспензій (СПЦВС). Для експериментального дослідження реологічних властивостей СПЦВС уточнена методика визначення динамічної в'язкості за допомогою віскозиметрів ВЗ – 1.

При цьому динамічна в'язкість ЦВС і СПЦВС визначалася по умовній в'язкості t (с) за допомогою виведених виразів

$$\eta_{\text{ЦВС}} = 5,07 \cdot 10^{-5} \cdot t_{\text{ЦВС}} (\rho_{\text{ЦВС}})^2, \quad (10)$$

$$\eta_{\text{СПЦВС}} = 2,8 \cdot 10^{-4} \cdot t_{\text{СПЦВС}} (\rho_{\text{СПЦВС}})^2. \quad (11)$$

Теоретичні й експериментальні дослідження реологічних властивостей і уявлення про механізм суперпластифікуючого ефекту дозволили визначити величини критеріїв реологічних властивостей і характеристик СПЦВС, що відрізняються від таких для ЦВС.

Величина критерію в'язкості СПЦВС установлена, виходячи з величини допустимого опору нагнітального трубопроводу і урахована рівності нулю міцності на зсув τ_0 і склала $\eta_{\text{СПЦВС}} \leq 0,33$ Н·с/м². Критерій в'язкості СПЦВС по глибині проникнення визначений виходячи з глибини промерзання оброблення тунелю і заобробних порід. При загальній глибині промерзання $l=1$ м критерій в'язкості склав $\eta_{\text{СПЦВС}} \leq 0,27$ Н·с/м², що забезпечується при В/Ц=0,3 і більш.

Для вибору найбільш ефективної для СПЦВС добавки-суперпластифікатора виконана первинна оцінка СПЦВС за встановленими критеріями в'язкості і міцності. Для оцінки

ефективності були вимірювані величини динамічної в'язкості η ЦВС і СПЦВС із портландцементу М500, В/Ц=0,3 і 0,35 при температурі $T=20^{\circ}\text{C}$, що містять добавки – суперпластифікатори Релаксол, Дофен марки Б, Дофен марки БМ, SL і SL-А.

На підставі порівняння цих добавок – суперпластифікаторів по критерію в'язкості, В/Ц, і міцності, а також по безпеці праці для подальших досліджень були обрані добавка SL і Дофен Б (останній для порівняння).

Дослідження кінетики структуроутворення ЦВС і СПЦВС із ПЦ М500 з добавками Дофен і SL, при В/Ц=0,3 і $T=4^{\circ}\text{C}$ показали, що тужавіння звичайної ЦВС починається через 4 години. Добавка Дофен в оптимальній кількості 0,8 % від витрати цементу подовжує термін тужавіння до 10 годин, а SL в оптимальній кількості 0,25 % від витрати цементу подовжує термін початку тужавіння до 16 годин, рис. 2.

Для СПЦВС із SL період від початку тужавіння до його закінчення набагато коротший, ніж у контрольної ЦВС (без добавки) і СПЦВС із добавкою Дофен. Це свідчить про подальше досить швидке структуроутворення, що необхідне для набору міцності і водонепроникності цементного каменю із СПЦВС.

Істотна затримка початку тужавіння для СПЦВС із добавкою SL не є перешкодою для використання цієї добавки в СПЦВС, тим більше, що кінець тужавіння подовжується усього в 1,5 рази, у порівнянні з контролем, і в 1,25 рази, у порівнянні із СПЦВС із Дофеном.

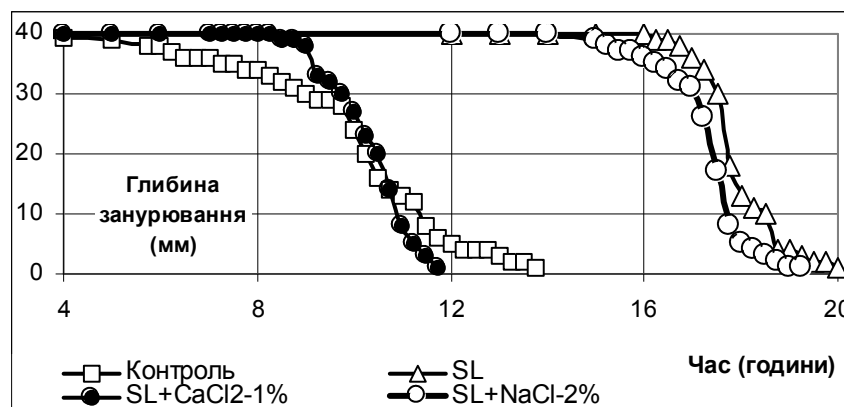


Рис. 2. Кінетика структуроутворення ЦВС і СПЦВС із ПЦ 500 з добавками NaCl і CaCl₂.
(В/Ц=0,3; $T=+4^{\circ}\text{C}$)

Міцнісні характеристики цементного каменю із СПЦВС, що містить оптимальну кількість добавки (0,25% для SL і 0,8% для Дофен), оцінювалися по міцності цементного каменю при стиску $R_{ст}$ (рис. 3) і вигині $R_{виг}$ з В/Ц=0,3 на 7-му і 28-му добу твердіння, при температурі $T=+4^{\circ}\text{C}$. Як бачимо, добавки Дофен і SL значно знижують як на 7 так і 28-денну міцність цементного каменю із СПЦВС, у порівнянні з бездодатковою ЦВС.

Для підвищення міцності цементного каменю із СПЦВС в умовах знижених температур виконане дослідження впливу на цю міцність добавок - електролітів з одновалентним аніоном і одно- і двовалентним катіоном (Na^+ і Ca^{2+}), у тому числі NaCl , CaCl_2 , NaNO_3 і $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Найбільше збільшення міцності як при стиску, так і вигині в зразках із СПЦВС спостерігалося при використанні суперпластифікатора SL і добавки NaCl 2% (у 2,5 рази).

Для СПЦВС із суперпластифікатором SL проведено дослідження впливу хлористих добавок NaCl 2% і CaCl_2 1% на їхні технологічні характеристики – терміни тужавіння. Зразки з В/Ц=0,3 витримувались під час випробування при температурі $+4^\circ\text{C}$. Результати дослідження представлені на рис. 2.

Як бачимо, добавка CaCl_2 значно скорочує час початку і кінця тужавіння СПЦВС із SL, а добавка NaCl – незначно. З урахуванням того, що NaCl викликала більш значний приріст ранньої і 28-денної міцності (рис. 3, рис. 4), відсутність істотного впливу цієї добавки на терміни тужавіння дозволяє вважати її, на відміну від CaCl_2 , не добавкою – прискорювачем, а добавкою – модифікатором, що впливає на утворення продуктів гідратації і у зв'язку з цим на структуру гідратів, що утворюються, і цементного каменю.

Таким чином, СПЦВС із SL і добавкою NaCl у кількості 2% придатна для нагнітання і ремонту тунелів при зниженій температурі ($+4^\circ\text{C}$) як по міцностям, так і по технологічним характеристикам.

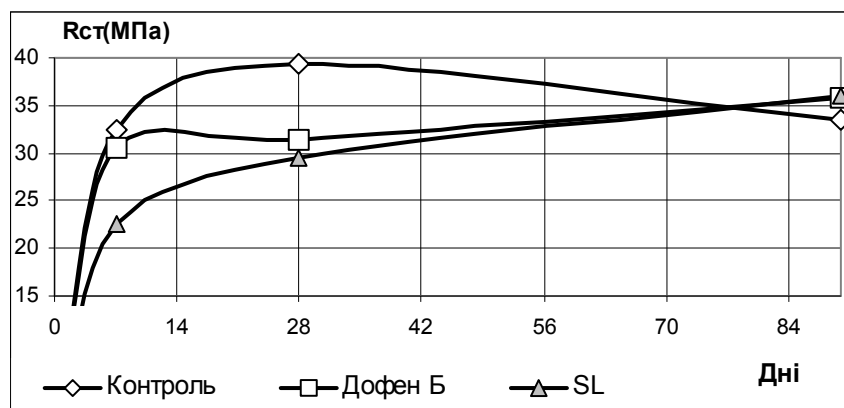


Рис. 3. Змінення міцності при стиску цементного каменю із суперпластифікаторами Дофен і SL при температурі твердіння $T=+4^\circ\text{C}$ на протязі 90 діб

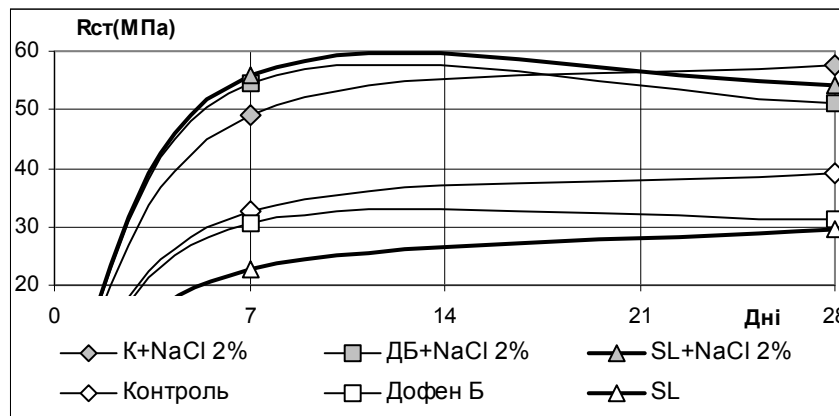


Рис. 4. Міцності цементного каменю з ЦВС і СПЦВС у часі (В/Ц=0,3; T= +4 °C)

Для перевірки основних наукових гіпотез і викладених уявлень про механізми впливу суперпластифікуючих добавок Дофен і SL, у тому числі в сполученні з NaCl, на фазовий склад і структуру продуктів гідратації проведені комплексні фізико-хімічні дослідження за допомогою методів диференційно-термічного аналізу (ДТА), рентгенофазовій спектроскопії і електронній мікроскопії, у тому числі з додатковим збільшенням фрагментів з електронно-мікроскопічних знімків, що цілком підтвердили ці гіпотези і припущення.

У розділі 5 описані виробничо-експлуатаційні дослідження і впровадження СПЦВС, що проводилися в серпні-вересні 1998 року на аварійно-небезпечній ділянці тунелю на Львівській залізниці, перегін Явора-Турка, 128 км ділянки Самбор-Сянки; на дослідній ділянці у Харківському метрополітені на дільниці між зупинками Метробудівників та Площею Повстання, а також при ремонті аварійної бутобетонної опори з кам'яним облицюванням на мосту через р. Сіверський Донець, на 284 км ділянки Зміїв-Занки Південної залізниці.

В результаті впровадження несуча здатність і герметизація аварійно-небезпечної, сильно обводненої ділянки тунелю були відновлені, а опора виключена з числа аварійних.

На підставі виконаних досліджень були також розроблені 5 нормативних документів:

- ТУ В 01116472.043 – 2001. Суперпластифікатор SL та його модифікації;
- Пам'ятка ОСЗ Р-773/3. Розробка рекомендацій з ресурсозберігаючих технологій ремонту тунелів, прийнятним для залізниць країн-учасниць ОСЗ;
- Пам'ятка ОСЗ Р-773/4. Нормативні вимоги по утриманню обводнених тунелів. Гідроізоляція обводнених тунелів;
- Інструкція з підбору складів важкого бетону, які забезпечують довговічність залізобетонних виробів, конструкцій і споруд на залізничному транспорті. – Харків: Мінтранс України. Укрзалізниця, 2000р. – 41 с.
- Рекомендації з ремонту кам'яних мостових опор з силовими тріщинами. - Харків, Мінтранс України. Укрзалізниця, 2001. - 13 с.

ВИСНОВКИ

1. Суперпластифікатори викликають у цементному камені, особливо при знижених температурах, дефіцит еtringіту, що приводить до порушення звичайного для портландцементу кількісного співвідношення між позитивно і негативно зарядженими продуктами гідратації, а це приводить до уповільнення процесів структуроутворення і зниження кінцевої міцності цементного каменю. Представлено відповідне рівняння міцності для суперпластифікованої цементно-водяної суспензії СПЦВС.

Введення хлористого натрію забезпечує утворення кристалічного гідрохлоралюмінату кальцію з позитивним поверхневим зарядом, що приводить до відновлення зазначеного співвідношення.

2. Величини в'язкості і міцності на зсув цементно-водяних систем не можуть визначатися молекулярною складовою через їх надзвичайно низькі значення при В/Ц від 0,22 до 0,45. У зв'язку з цим рівняння розклинюючого тиску теорії ДЛФО доповнено електрогетерогенною складовою розклинюючого тиску. Отримано розрахункову залежність цього тиску від В/Ц і виведено відповідне рівняння динамічної в'язкості η для ЦВС і СПЦВС у залежності від В/Ц, що дозволяє прогнозувати їх реологічні властивості. Розвинуто уявлення про механізм суперпластифікування і проникаючої здатності СПЦВС, що полягає в перезарядженні позитивно заряджених ділянок C_3S і проміжної речовини (ПР) цементних частинок з позитивних на негативні, що забезпечує відштовхування і пептизацію цементних частинок, високу текучість і проникаючу здатність СПЦВС.

3. Реологічні характеристики СПЦВС і властивості цементного каменю залежать від виборчої адсорбційної здатності мінералів цементного клінкера, що у свою чергу залежить від величини і знака електроповерхневих потенціалів ψ_p мінералів цементу і продуктів його гідратації, від ступеня заповнення молекулами суперпластифікатора адсорбційного обсягу $C_{ад}$. На основі цього поглиблені уявлення про будову і проникність адсорбційних шарів (обсягів) СП на різних мінералах цементного клінкера і продуктів його гідратації, виведене рівняння для визначення оптимального $a_{ц}^{max}$ вмісту суперпластифікатора в СПЦВС.

4. Для прогнозування і кількісної оцінки реологічних властивостей ЦВС і СПЦВС уточнені розрахунковим шляхом електроповерхневі потенціали ψ_p мінералів цементного клінкера і продуктів його гідратації, а також уточнена методика кількісного визначення динамічної в'язкості цих систем за допомогою віскозиметра ВЗ-1. Визначено розрахункові й експериментальні залежності їхньої в'язкості від В/Ц, характер яких і величини в'язкості дуже близькі.

З урахуванням цього встановлені критерії в'язкості, В/Ц і міцності СПЦВС для ремонту обводнених тунелів ($\eta \leq 0,27$ Н·с/м², $0,3 < \text{В/Ц} < 0,35$ і міцність цементного каменю $R_{ст} > 40$ МПа). На

основі цих критеріїв встановлено оптимальний склад СПЦВС із портландцементу ПЦ500, що містить C_3A до 7%, ($B/C=0,3$, $SL=0,25$ %, $NaCl=2$ %), які забезпечують одержання міцності цементного каменю при зниженій температурі ($+4^{\circ}C$) вище 40 МПа і швидкості твердіння не гірше, ніж при $20^{\circ}C$.

5. Дослідження фазового складу і мікроструктури цементного каменю з розробленої СПЦВС (з добавкою $NaCl$), виконані за допомогою термічного аналізу, рентгеноструктурного аналізу й електронної мікроскопії з додатковим збільшенням за допомогою сканера і ПЕОМ, показали відсутність еtringіту і гідромоносульфоалюміната кальцію, збільшення кількості портландиту і гексагональних гідроалюмінатів кальцію. При цьому спостерігається більш щільна дрібнокристалічна однорідна структура цементного каменю в складах СПЦВС із $NaCl=2$ %.

6. Розроблена СПЦВС успішно пройшла виробничо-експлуатаційні випробування і впроваджена на дослідній ділянці дуже обводненого аварійно-небезпечного гірського тунелю на Львівській залізниці при його ремонті, а також при ремонті аварійної бутобетонної опори з кам'яним облицюванням на Південній залізниці.

Основні положення дисертації опубліковані у наступних працях:

1. Проницаемость гидроизоляционных составов при нагнетании в трещины скальных пород / Плугин А.Н., Плугин А.А., Калинин О.А., Мирошниченко С.В., Возненко С.И., Шумик Д.В. // Науковий вісник будівництва. - Харків: ХДТУБА, ХОТВ АБУ, 1999.- Вип.5. - С. 31-37.
2. Экспериментальная проверка физико-химической теории прочности цементного камня / Плугин А.Н., Шумик Д.В., Калинин О.А., Плугин А.А. // Науковий вісник будівництва.- Харків: ХДТУБА, ХОТВ АБУ, 1999.- Вип.5. - С. 138-140.
3. Экспериментальні дослідження проникної здатності тампонажних розчинів / Плугін А.М., Шумик Д.В., Плугін А.А., Плугін А.М., Калінін О.А. // Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті: Зб.наук. праць.- Харків: ХарДАЗТ, 1999.- Вип.37.- С. 3-13.
4. Вплив електроповерхневих потенціалів мінералів портландцементу на його взаємодію з суперпластифікаторами / Плугін А.М., Шумик Д.В., Плугін А.А., Плугін Арт.М. // Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті: Зб.наук. праць.- Харків: ХарДАЗТ, 2000.- Вип.44.- С. 74- 79.
5. Механизм влияния добавок-суперпластификаторов на прочность цементного камня из СПЦВС / Плугин А.Н., Шумик Д.В., Плугин А.А., Калинин О.А., Никитинский А.В. // Науковий вісник будівництва.- Харків: ХДТУБА, ХОТВ АБУ, 2000.- Вип.10.- С. 138-146.
6. Количественное описание реологических характеристик цементно-водных суспензий механизма действия на них суперпластификаторов / Плугин А.Н., Плугин А.А., Шумик Д.В., Плугин Арт.Н.,

Калинин О.А., Мирошниченко С.В. // Науковий вісник будівництва.- Харків: ХДТУБА; ХОТВ АБУ, 2001.- Вип.12. – С. 173-189.

7. Содержание и ремонт инженерных сооружений, работающих в сложных условиях / Плугин А.Н., Калинин О.А., Шумик Д.В., Никитинский А.В., Бабенко В.К., Тарасенко А.Е., Плугин А.А. // Залізничний транспорт України. – 2001. – №2. – С. 49 – 53.
8. Гидроизоляция обводненных тоннелей / Плугин А.Н., Плугин Арт.Н., Мирошниченко С.В., Шумик Д.В., Никитинский А.В., Плугин А.А., Кислый Г.П. // Автомобільні дороги та дорожнє будівництво (Наукові праці українського міжгалузевого науково-практичного семінару “Сучасні проблеми проектування, будівництва та експлуатації споруд на шляхах сполучення”, Київ, 22-24 червня 2000 р.).- Київ: УТУ, 2000.- №59.- С.-182-186.
9. Відновлення та захист промислових будівель та споруд на залізничному транспорті. / Плугін А.М., Плугін А.А., Калінін О.А., Мірошниченко С.В., Возненко С.І., Шумик Д.В., Плугін Д.А. - Ч.1.- Харків: ХарДАЗТ, 2001. – 121 с.
10. Відновлення та захист промислових будівель та споруд на залізничному транспорті / Плугін А.М., Плугін А.А., Калінін О.А., Мірошниченко С.В., Возненко С.І., Шумик Д.В., Плугін Д.А. - Ч.2. - Харків: ХарДАЗТ, 2001. - 62 с.
11. Рекомендації з ремонту кам'яних мостових опор з силовими тріщинам / С.Г. Жалкін, А.М. Плугін, В.К. Бабенко, Д.В. Шумик та ін. ; Міністерство тр-ту України. Харківська державна академія залізничного транспорту. – Х.: ХарДАЗТ, 2001. - 13 с.
12. Інструкція з підбору складів важкого бетону та розчину, які забезпечують довговічність залізобетонних виробів, конструкцій і споруд на залізничному транспорті: Затв. М.Д. Костюк; Узгодж. В.О. Яковлев, В.К. Бабенко; Розроб. С.Г. Жалкін А.М. Плугін, О.А. Калінін, Д.В. Шумик та ін. та ін. – Х.: ХарДАЗТ, 2001. - 41 с.
13. Разработка новых принципиальных решений в области ремонта железобетонных инженерных сооружений на основе эксплуатационных испытаний защитных составов с целью их удешевления при применении в условиях обводнения и действия агрессивных сред на инженерные сооружения / А.Н. Плугин, В.К. Бабенко, О.А. Калинин, А.А. Плугин, Д.В. Шумик, А.В. Никитинский // Организация сотрудничества железных дорог (ОСЖД). Протокол совещания экспертов V комиссии по техническим вопросам по теме “Земляное полотно, искусственные сооружения”. Приложение 1. - Варна (Болгария), 1999. - 14 с.
14. Разработка новых принципиальных решений в области ремонта железобетонных инженерных сооружений на основе эксплуатационных испытаний защитных составов с целью их удешевления при применении в условиях обводнения и действия агрессивных сред на инженерные сооружения. Ч.2 / А.Н. Плугин, В.И. Койдан, В.К. Бабенко, С.В. Мирошниченко, Арт.Н. Плугин, О.А. Калинин, А.А. Плугин, Д.В. Шумик // Организация сотрудничества железных дорог (ОСЖД).

Протокол совещания экспертов V комиссии по техническим вопросам по теме “Земляное полотно, искусственные сооружения”. Приложение 5. - Варна (Болгария), 2000.- 13 с.

АНОТАЦІЯ

Шумик Д. В. Суперпластифікована цементно-водяна композиція для ремонту гірських тунелів . – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.23.05 – будівельні матеріали і вироби. - Харківська державна академія залізничного транспорту, Харків, 2001.

Розроблено цементно-водяну композицію СПЦВС з низьким В/Ц (при збереженні її високої текучості), з високою міцністю цементного каменя і кінетикою твердіння при зниженій (4° С) температурі.

Розвинуті уявлення про реологічні властивості (динамічної в'язкості, міцності на зсув і проникаючої здатності), гідратацію, структуроутворення, структуру і міцність цементного каменя із СПЦВС.

Встановлено критерії в'язкості, В/Ц і міцності, на основі яких розроблено оптимальний склад СПЦВС.

Розроблена СПЦВС успішно пройшла виробничо-експлуатаційні випробування і введена на дослідній ділянці дуже обводненого аварійно-небезпечного гірського тунелю на Львівській залізниці, на такій же за станом ділянці Харківського метрополітену при їх ремонті, а також при ремонті аварійної бутобетонної опори з кам'яним облицюванням мосту на Південній залізниці.

Ключові слова: суперпластифікована цементно-водяна композиція; реологічні властивості; динамічна в'язкість; цементний камінь; міцність на зсув; проникаюча здатність, тунель.

АННОТАЦИЯ

Шумик Д. В. Суперпластифицированная цементно-водная композиция для ремонта горных туннелей. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.23.05 – строительные материалы и изделия. - Харьковская государственная академия железнодорожного транспорта, Харьков, 2001.

Диссертация посвящена актуальной проблеме создания новых надежных материалов, в частности суперпластифицированной цементно-водной суспензии СПЦВС, для ремонта аварийных горных туннелей с минимальными денежными затратами.

Разработанная цементно-водная композиция СПЦВС содержит суперпластифицирующую добавку типа SL и соль NaCl в оптимальных количествах, что обеспечило понижение В/Ц смеси

(при сохранении ее высокой текучести) и получение цементного камня с прочностью и кинетикой твердения при пониженной (4°C) температуре не худшими, чем в цементном камне из обычной (бездобавочной) цементно-водной суспензии (ЦВС) с аналогичным В/Ц при нормальной температуре.

Суперпластификатор вызывает в цементном камне при пониженной температуре дефицит этtringита, что приводит к нарушению обычного для портландцемента количественного соотношения между положительно и отрицательно заряженными продуктами гидратации, к замедлению процессов структурообразования и снижению конечной прочности цементного камня. Представлено соответствующее уравнение прочности для суперпластифицированной цементно-водной суспензии СПЦВС.

Введение хлористого натрия обеспечивает образование кристаллического гидрохлоралюмината кальция с положительным поверхностным зарядом, что приводит к восстановлению указанного соотношения.

На базе основных положений коллоидной химии и физико-химической механики дисперсных систем, представлений об электрогетерогенных взаимодействиях при твердении цементов развиты представления о реологических свойствах (динамической вязкости, прочности на сдвиг и проникающей способности), гидратации и структурообразовании СПЦВС, а также структуре и прочности цементного камня из СПЦВС.

В частности, существующее уравнение расклинивающего давления теории ДЛФО дополнено электрогетерогенной составляющей расклинивающего давления, на основании которого выведено соответствующее уравнение динамической вязкости η для ЦВС и СПЦВС в зависимости от В/Ц, позволяющее прогнозировать их реологические свойства. Развиты представления о механизме суперпластифицирования и проникающей способности СПЦВС, который заключается в перезарядке положительно заряженных участков C_3S и промежуточного вещества (ПВ) цементных частиц с положительной на отрицательную, что обеспечивает отталкивание и пептизацию цементных частиц, высокую текучесть и проникающую способность СПЦВС. Сформулирована сущность и выведены соответствующие уравнения оптимального содержания суперпластификатора в СПЦВС, оцениваемая по степени заполнения адсорбционного объема суперпластификатора.

Для прогнозирования и количественной оценки реологических свойств ЦВС и СПЦВС определены расчётным путем электроповерхностные потенциалы ψ_p минералов цементного клинкера и продуктов его гидратации, а также уточнена методика количественного определения динамической вязкости этих суспензий с помощью вискозиметра ВЗ-1.

С учётом этого установлены критерии вязкости, В/Ц и прочности СПЦВС для ремонта горных тоннелей ($\eta \leq 0,27 \text{ Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$, $0,3 < \text{В}/\text{Ц} < 0,35$ и прочность цементного камня $R_{\text{сж}} > 40 \text{ МПа}$). На основе этих критериев установлены оптимальные составы СПЦВС из портландцемента ПЦ500, содержащего C_3A до 7%, ($\text{В}/\text{Ц}=0,3$, $\text{SL}-0,25 \%$, $\text{NaCl}-2 \%$), обеспечивающие получение прочности цементного камня при пониженной температуре ($+4^\circ\text{C}$) выше 40 МПа и скорости твердения не хуже, чем при 20°C .

Проведены исследования фазового состава и микроструктуры цементного камня из разработанной СПЦВС (с добавкой NaCl) с помощью дифференциального термического анализа, рентгенофазового анализа и электронной микроскопии с дополнительным увеличением с помощью сканера и ПЭВМ.

Разработанная СПЦВС успешно прошла производственно - эксплуатационные испытания и внедрена на опытном участке сильно обводнённого аварийно-опасного горного туннеля на Львовской ж.д., на таком же по состоянию участке Харьковского Метрополитена при их ремонте, а также при ремонте аварийной бутобетонной опоры с каменной облицовкой моста на Южной ж.д.

Ключевые слова: СПЦВС - суперпластифицированная цементно-водная суспензия; реологические характеристики; динамическая вязкость; цементный камень; прочность на сдвиг; проникающая способность, тоннель.

ABSTRACT

Shumik D.V. The superplasticized cement-water composition with for repair of mining tunnels. - Manuscript.

These is on inception of a scientific degree of the candidate of engineering science on a speciality 05.23.05 - building materials and products. -The Kharkiv state academy of a railway transport, Kharkiv, 2001.

The cement-water composition SPCWC with low W/C, high flow ability, high strength and kinetics of hardening at under (4°C) temperature.

The representations about reological characteristics (dynamic viscosity, shear strength and penetrating power), hydration and structure formation SPCWC, and also structure and strength of the cement stone from SPCWC are advanced.

The criterions of viscosity, W/C and strength of the cement stone from SPCWC are established, on the basis of these yardsticks the optimum structures SPCWC are determined.

Designed SPCWC successfully has passed manufacturing - exploitation tests and introduction on an experimental section of a almightily flooded and dangerous mining tunnel on Lviv railway, on same on a

condition a site of the Kharkiv Underground at its repair, and also at repair dangerous stone bridge footing on Southern railway.

Key words: SPCWC - superplasticized cement-water composition; reological characteristics; dynamic viscosity; cement stone; shear strength; penetrating power, tunnels.

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

**СУПЕРПЛАСТИФІКОВАНА ЦЕМЕНТНО-ВОДЯНА
КОМПОЗИЦІЯ ДЛЯ РЕМОНТУ ГІРСЬКИХ ТУНЕЛІВ**

Шумик Данило Володимирович

Підписано до друку 18.04.2001 р.

Формат паперу 60x84. Папір писальний.

Умовн. - друк. арк. 1.0. Обл. - вид арк. 1.25.

Замовлення № 198. Тираж 100.

Видавництво ХарДАЗТу, свідоцтво ДК №112 від 06.07.2000 р.

Друкарня ХарДАЗТу,

61050, Харків – 50, пл. Фейербаха 7.