

0401 2100 1921

ХАРЬКОВСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ
ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНОГО ТРАНСПОРТА

На правах рукописи

Шумик Данил Владимирович

УДК 691.3: 699.8 (043.3)

**СУПЕРПЛАСТИФИЦИРОВАННАЯ ЦЕМЕНТНО-ВОДНАЯ
КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ РЕМОНТА ГОРНЫХ ТОННЕЛЕЙ**

Специальность **05.23.05** - строительные материалы и изделия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
Плугин Аркадий Николаевич,
доктор химических наук, профессор

Харьков - 2001

Содержание

	Стр.
УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
РАЗДЕЛ 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ ПО ТЕМЕ И ВЫБОР НАПРАВЛЕН- НЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	18
1.1. Требования к СПЦВС, ее компонентам и выбор рабочих характеристик	18
1.2. Коллоидно-химические представления вязкости, сдвиговой прочно- сти и процесса течения цементно-водных систем	24
1.2.1. Динамическая вязкость и сдвиговая прочность.....	24
1.2.2. Влияние на вязкость цементно-водных суспензий взаимодействий между цементными частицами	27
1.2.3. Течение ЦВС.....	31
1.3. Адсорбция суперпластификаторов на частицах портландцемента в ЦВС	35
1.3.1. Влияние вида и содержания минералов цемента на адсорбцию су- перпластификаторов	35
1.3.2. Формирование и строение адсорбционных слоев суперпластифика- торов на поверхности цементных частиц.....	42
1.4. Гидратация и структурообразование ЦВС и СПЦВС	49
1.4.1. Электрогетерогенное твердение и его взаимосвязь с существую- щими теориями и представлениями о твердении портландцемента	49
1.4.2. Продукты гидратации портландцемента как элементы структуры цементного камня и их электроповерхностные свойства	52
1.4.3. Влияние суперпластификаторов на гидратацию портландцемента и его минералов	55
1.4.4. Теоретические предпосылки количественного представления о структурообразовании и прочности цементного камня из СПЦВС	64
ВЫВОДЫ ПО РАЗДЕЛУ 1	68
РАЗДЕЛ 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	70
2.1. Исходные материалы и их характеристики	70

2.2. Методы исследований.....	73
РАЗДЕЛ 3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗВИТИЕ	
ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ, ГИДРАТА-	
ЦИИ, СТРУКТУРООБРАЗОВАНИИ И ПРОЧНОСТИ ЦВС И СПЦВС . .	
3.1. Реологические свойства ЦВС и СПЦВС.....	76
3.1.1. Структура СПЦВС с учетом гранулометрии и электроповерхност-	
ных свойств структурных элементов.....	76
3.1.2. Вязкость и прочность на сдвиг ЦВС и СПЦВС с учетом	
электроповерхностных свойств элементов структуры	86
3.1.3. Адсорбция суперпластификатора и оптимальное содержание	
суперпластифицирующей добавки	102
3.1.4. Течение и проникающая способность ЦВС и СПЦВС с учетом кол-	
лоидно-химических закономерностей	112
3.2. Гидратация СПЦВС	115
3.2.1. Специфическая адсорбция суперпластификаторов и ее влияние на	
положительно заряженные субмикрочастичеческие продукты гидрата-	
ции цемента.....	115
3.2.2. Морфологические особенности продуктов гидратации <u>СПЦВС</u> в	
том числе с хлорсодержащими добавками.....	118
3.3. Структурообразование и прочность СПЦВС с добавками хлористых	
солей.....	130
3.3.1. Электроповерхностные свойства хлорсодержащих и органомине-	
ральных продуктов гидратации и электрогетерогенные контакты в	
СПЦВС	130
3.3.2. Влияние суперпластификаторов на структурообразование и проч-	
ность цементного камня из СПЦВС	132
ВЫВОДЫ ПО РАЗДЕЛУ 3	135
РАЗДЕЛ 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СПЦВС	
4.1. Исследование реологических свойств <u>СПЦВС</u>	137
4.1.1. Уточнение методики определения вязкости цементно-водных сус-	
пензий с помощью вискозиметра ВЗ-1	137

4.1.2. Определение величин критериев реологических свойств и характеристик СПЦВС	145
4.1.3. Первичная оценка эффективности и выбор для СПЦВС добавок-суперпластификаторов по критериям вязкости, В/Ц и прочности	147
4.2. Исследование кинетики структурообразования и прочности СПЦВС при пониженной температуре	150
4.3. Физико-химические исследования цементного камня из СПЦВС	161
4.3.1. Дифференциально-термический анализ	161
4.3.2. Рентгенографические исследования	168
4.3.3. Электронномикроскопические исследования	176
ВЫВОДЫ ПО РАЗДЕЛУ 4	195
РАЗДЕЛ 5. ПРОИЗВОДСТВЕННО-ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ И ВНЕДРЕНИЕ СОСТАВА СПЦВС	197
5.1. Производственно-эксплуатационные испытания при ремонте обвод- ненных тоннелей	197
5.2. Внедрение и эффективность внедрения СПЦВС	200
5.3. Разработка нормативно - технической документации	202
ВЫВОДЫ ПО РАЗДЕЛУ 5	202
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ	203
ЛИТЕРАТУРА	206
ПРИЛОЖЕНИЯ	223

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

АМД - активные минеральные добавки;
АСМ - атомный силовой микроскоп;
АЦ - активные центры;
ВЗ - вискозиметр;
ГАК - гидроалюминат кальция;
ГМСАК - гидромоносульфоалюминат кальция;
ГСГ - гидросиликатный гель;
ГСК - гидросиликат кальция;
ГСХАК - гидросульфохлоралюминат кальция;
ГХАК - гидрохлоралюминат кальция;
ДТА - дифференциальный термический анализ;
ДЭС - двойной электрический слой;
НДС - нафталиндисульфокислота;
НСА - нафталинсульфокислота;
ОМ - органоминерал;
ОСЖД - организации сотрудничества железных дорог;
ПАВ - поверхностно активное вещество;
ПВ - промежуточное вещество (С3А+С4АF);
ПНС - полиметиленафталинсульфокислота;
ПОИ - потенциалопределяющий ион(ы);
РЭМ - растровый электронный микроскоп;
СН - портландит;
СП - суперпластификатор;
СПЦВС - суперпластифицированная цементно-водная суспензия;
ССБ - сульфитно-спиртовая барда;
СЭМ - сканирующий электронный микроскоп;
ЦВС - цементно-водная суспензия;
ЦК - цементный камень;
ЭГК - электрогетерогенный контакт;
ЭМ - электронный микроскоп.

ВВЕДЕНИЕ

Рациональный срок службы железнодорожных тоннелей считается равным 300 лет, однако, в Украине даже наиболее старые каменные тоннели имеют возраст не более 120 лет, а бетонные и железобетонные - намного моложе. Вместе с тем бетон, раствор и цементный камень в них сильно подверглись разрушающему действию климатических и эксплуатационных факторов, а многие из сооружений стали аварийными.

На железных дорогах Украины эксплуатируется 41 тоннель. Это наиболее ответственные и дорогостоящие железнодорожные сооружения. В последние годы их состояние стало еще более резко ухудшаться из-за отсутствия достаточных денежных средств на дорогостоящие капитальные ремонты и реконструкцию. Наиболее интенсивно разрушаются обводненные тоннели [16, 58, ПО].

Наибольшее количество (30) железнодорожных тоннелей находится на Львовской железной дороге, из этого числа 27 сильно обводнены. В наихудшем состоянии находится 2-х километровый однопутный тоннель на участке Бескид-Скотарское. Тоннель имеет важное стратегическое значение, расположен на самом грузонапряженном направлении, и через него осуществляются международные перевозки. Он построен еще в прошлом веке, взрывался в период войны в шести местах, имеет разобраный при электрификации и не восстановленный обратный свод, сильно обводнен. Длительная фильтрация подземных вод привела к выщелачиванию и разрушению бетона и раствора каменной кладки, а также к образованию заобделочных пустот. Состояние тоннеля стало аварийным. Он требует немедленного капитального ремонта с герметизацией и усилением [109,111].

Ремонт Бескидского тоннеля осложнен тем, что он является единственным однопутным на данном направлении, и его закрытие на период капитального ремонта требует пропуска поездов по обходной второстепенной линии. Однако многие тоннели и мосты на этом направлении находятся также в неудовлетворительном состоянии и вряд ли смогут обеспечить более высокую грузонапряженность без предварительного капитального ремонта. Ремонт Бескидского тоннеля

замену изношенных конструкций - стен и свода, по примеру ремонтируемого в настоящее время тоннеля на перегоне Явора-Турка Львовской железной дороги, растянется на десятилетия и может стать малоэффективным.

В отличие от традиционных методов, в ХарГАЖТ разработана принципиально новая концепция текущего содержания и ремонта тоннелей, базирующаяся на применении новых материалов и методов ремонта. Данная концепция заключается в разгрузке ослабленной обделки тоннеля и восприятии горного давления создаваемой вокруг обделки несущей оболочкой из упрочненной окружающей горной породы, а также в полной гидроизоляции всего тоннеля, обезвоживании обделки и пород в заобделочном пространстве на глубину, исключаящую промерзание обводненных слоев. В реализации такой концепции важнейшая роль принадлежит суперпластифицированной цементно-водной суспензии (СПЦВС), нагнетаемой в заобделочное пространство тоннеля [28, 111].

Обводненность играет также значительную роль в разрушениях других массивных конструкций, в частности многих бетонных опор с каменной облицовкой, на которые опираются пролетные строения мостов. Вместе с деформациями сверхнормативной ползучести [НО] обводненность в течение ряда лет эксплуатации приводит к преждевременному возникновению недопустимо опасных трещин, выщелачиванию раствора и образованию пустот в каменной кладке и внутри опоры, в результате чего она становится аварийной.

Традиционно применяемые способы ремонта предусматривают усиление таких опор с помощью железобетонных рубашек или поясов, которые обычно сочетаются с нагнетанием в пустоты цементно-песчаных растворов с высокими В/Ц.

Применение СПЦВС в таких случаях также даст намного больший эффект по усилению и герметизации опоры за счет высоких прочности и герметизирующей способности этой суспензии.

Особое значение для долговечности обводненных тоннелей имеет надежная изоляция от проникания воды внутрь сооружения через швы, стыки и трещины в самой конструкции, а также герметизация и упрочнение окружающих горных пород. Для упрочнения горных пород необходимо нагнетание под высоким дав-

лением материалов, имеющих высокую проникающую способность, которые после нагнетания превращаются в высокопрочный, трещиностойкий малопроницаемый камень.

Это предполагает применение в больших объемах разнообразных текучих материалов, по свойствам и природе, приближающимся после затворения к скальным породам. В связи с большими объемами наиболее экономичным при этом является применение более дешевых материалов - цементно-водных композиций.

На основе таких цементно-водных композиций применялись цементные, цементно-песчаные, глиноцементные, смешанные глиноцементно-песчаные и цементно-силикатные растворы. Однако, по нашему мнению, эффективность применения этих материалов для обводненных железнодорожных тоннелей невысока из-за их невысокой прочности, низкой проникающей способности в трещины горных пород и недолговечности [16].

Это несовершенство связано с рядом факторов:

- высокое водоцементное отношение В/Ц (от 0,8 до 10), что препятствует получению камня с однородной высокой прочностью;
- недостаточная изученность влияния пониженных температур на структурообразование цементного камня, в том числе с добавками - пластификаторами;
- несовершенство пластифицирующих добавок, вводимых в нагнетаемые растворы.

Нагнетание в заобделочные пустоты технологически несложно и обычно выполняется подвижными цементно-песчаными растворами. Нагнетание в трещины (тампонаж), осуществляемое чаще всего с помощью цементно-водных суспензий (ЦВС) с очень высоким В/Ц, сопряжено с рядом трудностей и невысоким качеством герметизации и упрочнения. Считается, что в процессе нагнетания вода из таких суспензий отфильтровывается и остаточное В/Ц снижается до 0,32-0,35 [76]. Однако эти составы из-за расслоения при нагнетании неоднородны, обладают невысокой адгезией к стенкам трещин, не исключают полностью обратную фильтрацию через тампонируемую породу и поэтому не обеспечивают

соответствии с указанными выше видами растворов, различные добавки - глину, жидкое стекло, водорастворимую карбамидную смолу, карбоксиметилцеллюлозу и др. Однако указанные добавки не устраняют полностью отмеченные недостатки. Применение полимеров, также рекомендуемое нормативными документами по содержанию тоннелей, является экономически нецелесообразным.

Изложенное предполагает применение суперпластифицирующих добавок, снижающих количество воды, повышающих прочность бетона и подвижность смеси, что является широко известным в технологии бетона и железобетона.

Как известно, вязкость концентрированных дисперсных систем, в частности цементного теста, в стационарном состоянии намного превышает вязкость ньютоновских жидкостей (воды). При действиях больших сдвигающих напряжений (например, при вибрировании) эффективная вязкость дисперсной системы снижается, приближаясь к вязкости ньютоновской жидкости (воды) за счет разрушения структуры дисперсной системы (вязкость предельно-разрушенной дисперсной системы). Такая, нагнетаемая за обделку тоннеля, цементно-водная смесь могла бы иметь низкие В/Ц и высокую прочность и плотность после ее затвердевания. Однако, разрушить структуру цементного теста и этим обеспечить низкую вязкость при нагнетании существующими растворонасосами высокого давления не представляется возможным из-за остановки потока между циклами нагнетания. В тоже время по [9, 39, 94, 104, 164, 41] применение химических добавок - суперпластификаторов, т.е. суперпластифицирование, обеспечивает постоянное резкое понижение вязкости цементных паст, растворов и бетонов при низких В/Ц. При одинаковых В/Ц суперпластифицированная цементно-водная суспензия (СПЦВС), по сравнению с традиционными цементными растворами, обеспечивает более высокую проникающую способность в трещины горных пород и самой обделки. Такие свойства СПЦВС позволят заполнить все трещины, в том числе микротрещины, прочным водонепроницаемым цементным камнем и обеспечить практически полную гидроизоляцию и прочность обделки тоннеля.

Суперпластифицирующие добавки нашли успешное применение для монолитного и сборного бетона и железобетона [9, 99, 154, 100, 120], в цементных

растворах для горных, шахтных и геологоразведочных тампонажных работ [122, 12, 76, 105]. В составах и растворах для герметизации и ремонта обводненных аварийных железнодорожных тоннелей суперпластификаторы практически не использовались. Впервые они применены в разработанной нами для ремонта горных тоннелей суперпластифицированной цементно-водной суспензии СПЦВС [83, 104, 109].

Суперпластифицированные монолитный и сборный бетон и железобетон, а также растворы для горных и шахтных тампонажных работ твердеют при нормальной и повышенной температурах, что обусловило накопление опыта соответствующих исследований. В то же время в длинных и достаточно глубоких тоннелях температура обделки и воздуха понижена до $4 - 10^{\circ} \text{C}$. Применительно к таким температурам исследования практически не проводились, а в работе [83], выполненной по результатам наших совместных разработок, освещены лишь некоторые теоретические, экспериментальные и практические вопросы, не связанные с пониженными температурами.

Суперпластификаторы, как известно, задерживают сроки схватывания и структурообразование портландцемента, приводят к изменению состава и структуры продуктов его гидратации [120, 26, 170, 161, 145, 27, 134, 162, 87]. Это тем более усиливается в условиях пониженной температуры.

Особенностью настоящей работы является проведение комплексных теоретических и экспериментальных исследований СПЦВС в условиях твердения при пониженной температуре 4°C и соответствующих исследований СПЦВС с неорганическими добавками - ускорителями.

Актуальность. В свете изложенного, тема диссертации, завершающаяся разработкой нового состава СПЦВС - главной составляющей указанной концепции и комплексной технологии усиления и герметизации обводненных тоннелей, позволяющей осуществить ремонт значительно дешевле, без остановки движения поездов и более надежно, является актуальной и значимой.

Актуальность и значимость темы усиливается также в свете предполагаемой реконструкции железных дорог Украины и еще 25 государств - членов междуна-

родной организации сотрудничества железных дорог (ОСЖД), договаривающихся о создании в ближайшие годы 3-х грузовых коридоров и высокоскоростной (250 км/час) пассажирской линии с Запада на Восток. Разработанный состав и указанная выше технология ремонта позволят намного быстрее и надежнее обеспечить требуемую несущую способность инженерных сооружений, как в Украине, так и за рубежом.

Связь работы с научными программами, планами, темами. Работа выполнялась в рамках госбюджетной научно-исследовательской работы ХарГАЖТ по теме "Развитие теоретических основ долговечности искусственных сооружений на железнодорожном транспорте" государственный номер регистрации 0197U003549, а также в рамках планов НИОКР Укрзалізничниці по темам:

1. "Разработка и внедрение методики расчета составов бетона, обеспечивающих долговечность, водонепроницаемость, трещиностойкость спецжелезобетона".

2. "Разработка нетрадиционных способов ремонта бетонных и каменных опор железнодорожных мостов с восстановлением их несущей способности и долговечности".

3. "Разработка технологии и рекомендаций по выполнению гидроизоляционных работ в тоннелях на основе композиционных материалов с цементными растворами".

Кроме того, работа выполнялась по планам работы V комиссии Международной организации сотрудничества железных дорог по теме:

- "Земляное полотно, искусственные сооружения, безбалластный путь, ресурсосберегающая система ведения путевого хозяйства и технологии".

Цель и задачи исследования. Целью исследований является разработка суперпластифицированной цементно-водной суспензии СПЦВС для ремонта горных тоннелей с низким В/Ц, а также прочностью и кинетикой твердения при пониженных температурах не худшими, чем при нормальной температуре.

Научная гипотеза получения такого высокопрочного цементного камня из литой цементно-водной суспензии в условиях пониженных температур состоит в снижении водоцементного отношения за счет введения добавки - суперпласти-

фикатора и компенсации задержки структурообразования и снижения прочности цементного камня за счет введения добавки-ускорителя твердения.

В разработанный состав СПЦВС входят: цемент, вода, суперпластификатор SL, являющийся модифицированным лигносульфонатом натрия. В качестве добавки-ускорителя в результате теоретических и экспериментальных исследований был выбран хлористый натрий.

Построение гипотезы строится на анализе известных данных, согласно которым лигносульфонат натрия, особенно при пониженных температурах, вызывает в цементном камне дефицит кристаллогидратных продуктов с положительным поверхностным зарядом (уменьшение количества или исчезновение этtringита) и возникновение гелеобразного органоминерального гидрата типа гидроалюмосульфоната кальция [162, 134, 27] с отрицательным (по нашим расчетам) поверхностным зарядом. При этом нарушается оптимальное соотношение между количествами частиц с положительно и отрицательно заряженными поверхностями, что и приводит к замедлению набора прочности и снижению конечной прочности в указанных случаях.

Введение хлористого натрия должно обеспечить образование взамен этtringита кристаллических продуктов гидратации - гидрохлоралюмината (возможно и гидрооксихлорида) кальция [70, 52] с положительным поверхностным зарядом. Эти частицы компенсируют дефицит положительно заряженных кристаллогидратов и восстанавливают оптимальное количественное соотношение между продуктами гидратации с разноименно заряженными поверхностями, ускоряя твердение и увеличивая конечную прочность.

Для достижения поставленной цели с учетом изложенной научной гипотезы решали следующие задачи:

— аналитический обзор существующих представлений о механизмах формирования реологических и прочностных свойств, а также о процессах гидратации и структурообразования цементно-водных систем в присутствии суперпластификаторов и хлорсодержащих добавок-ускорителей;

— разработка новых методик количественного исследования реологических характеристик СПЦВС;

— развитие количественных представлений о вязкости и проникающей способности цементно-водных суспензий в трещины горных пород и механизме суперпластифицирования;

— развитие теоретических количественных представлений о процессах твердения и структурообразования СПЦВС на основе электрогетерогенных взаимодействий в цементно-водных суспензиях;

— комплексные исследования структуры и свойств цементного камня с суперпластифицирующими добавками и добавками-ускорителями, в том числе на субмикроструктурном и надмолекулярном уровнях с использованием электронной микроскопии, сканера и ПЭВМ;

— разработка СПЦВС с высокой прочностью, проникающей способностью и твердеющей в условиях пониженных температур;

— производственно-экспериментальные испытания и внедрение СПЦВС при ремонте аварийно-опасных горных тоннелей и других сооружений.

Объект исследований - процессы и взаимодействие в цементно-водных системах с суперпластификаторами и добавками хлористых солей.

Предмет исследований - цементно-водные системы.

Методы исследований. Исследования реологических свойств ЦВС и СПЦВС осуществлялись с использованием вискозиметра ВЗ-1 и соответствующей методики расчета динамической вязкости по данным этого прибора. Исследование продуктов гидратации и структурообразования цементно-водных систем - с помощью рентгенофазового и дифференциально-термических методов. Микро и субмикроструктура цементного камня изучались с помощью электронной микроскопии, а элементов надмолекулярного уровня - путем дополнительного увеличения с помощью сканера и ПЭВМ. Определение электроповерхностных потенциалов минералов цемента и продуктов его гидратации осуществлялось с помощью расчетов по методике А.Н.Плугина. Физико-механические свойства цементного камня определялись стандартными методами.

Научную новизну работы составляют:

1. Развитие представлений: - о механизме суперпластифицирования цементно-водных систем добавками - суперпластификаторами, который заключается в избирательной адсорбции отрицательно заряженных молекул суперпластификатора на положительно заряженных поверхностях (С3S и промежуточного вещества ПВ) цементных частиц и перезарядке этих поверхностей с положительного заряда на отрицательный; - о динамической вязкости и проникающей способности в трещины горных пород ЦВС и СПЦВС, основанные на использовании теории ДЛФО и электрогетерогенной составляющей расклинивающего давления между частицами ЦВС.

2. Уточненные количественные представления, математические модели и выполненные расчеты: - электроповерхностных свойств исходной СПЦВС и продуктов ее гидратации; - адсорбции суперпластификаторов на поверхности различных минералов цемента и продуктов его гидратации; - оптимального количества добавки - суперпластификатора в СПЦВС и влияния СП на изменение продуктов гидратации, структуры и прочности камня из СПЦВС.

3. Количественный анализ потоков при истечении СПЦВС из вискозиметра и уравнение для определения динамической вязкости жидкостных суспензий с помощью вискозиметра ВЗ-1.

4. Результаты комплексных физико-механических, реологических и физико-химических (электронно-микроскопических, термографических, рентгенографических) исследований процессов гидратации, структурообразования и структуры СПЦВС в присутствии хлорсодержащих и других добавок - электролитов при пониженной до 4°C температуре твердения.

5. Новые представления о влиянии суперпластификатора на адгезию цементных частиц к стенкам капилляров и трещин, о пептизации цементных флокул, что положено в основу критериев СПЦВС и ее разработки на основе этих критериев.

Практическое значение полученных результатов:

1. СПЦВС позволяет восстановить надежную гидроизоляцию и прочность аварийно-опасных обводненных тоннелей при значительном сокращении затрат на их капитальный ремонт и последующее восстановление скоростей движения поездов.

2. Разработанные математические модели позволяют рассчитывать оптимальную концентрацию добавок-суперпластификаторов в цементно-водных суспензиях, растворах и бетонах с учетом минералогического состава цемента, что может быть широко использовано в строительстве и технологии бетона и железобетона.

3. Результаты исследований вошли в учебное пособие «Відновлення та захист промислових будівель та споруд на залізничному транспорті» (в двух частях) [16, 17] и используются в лекционных курсах и лабораторно-практических циклах для студентов строительных специальностей по специализациям «Реконструкция и содержание промышленных зданий на железнодорожном транспорте» и «Техническая эксплуатация инженерных сооружений железнодорожного транспорта».

Внедрение. Разработанная суперпластифицированная цементно-водная суспензия (СПЦВС) внедрена на опытных участках:

аварийно-опасного обводненного горного тоннеля на Львовской ж.д. (Акт от 19 января 1999г. Утвержденный начальником главного управления путевого хозяйства "Укрзалізницы" - В.Я. Закапко);

обводненного тоннеля Харьковского метрополитена (Акт от 21 марта 2001г. Утвержденный главным инженером службы пути и тоннельных сооружений Харьковского метрополитена Н.Ф. Макеевым.);

и при ремонте аварийной бутобетонной опоры №4 с каменной облицовкой на мосту через р. Северский Донец Южной ж.д. (Акт от 28.12.2000г. утвержденный начальником главного управления путевого хозяйства Государственной администрации

Разработанная СПЦВС рекомендована для ремонта подобных инженерных сооружений на железных дорогах Украины и стран - участниц ОСЖД.

Личный вклад аспиранта. В совместных теоретических работах по методике количественного определения динамической вязкости с помощью вискозиметров автором уточнены математические выражения для перерасчета условной вязкости в динамическую и выполнены соответствующие экспериментальные исследования. В работах по теории прочности цементного камня и влиянии на нее суперпластификаторов автором скорректировано основное уравнение прочности для СПЦВС и выполнена его соответствующая проверка.

Из опубликованных в соавторстве работ автором выполнено:

- в публикациях по проницаемости гидроизоляционных составов и тампонажных растворов при нагнетании в трещины скальных пород автору принадлежат идеи и их математическое обоснование по установлению критериев СПЦВС по вязкости, В/Ц, проницаемости и прочности.

- в публикации по гидроизоляции обводненных тоннелей автором выполнены экспериментальные исследования прочности и глубины проникания СПЦВС в зависимости от В/Ц.

- в публикации по влиянию электроповерхностных потенциалов минералов портландцемента на его взаимодействие с суперпластификатором автором выполнены расчеты и уточнены величины электроповерхностных потенциалов этих минералов.

Апробация результатов диссертации.

Основные результаты научных исследований по диссертации докладывались на:

- совещании экспертов V комиссии ОСЖД по тематике «Земляное полотно, искусственные сооружения». - Варна, Болгария, 28-30 сентября 1999 [ПО];
- совещании экспертов V комиссии ОСЖД по теме "Земляное полотно, искусственные сооружения", Варна, Болгария, 26-28 сентября 2000 [111];
- Украинском межотраслевом научно-практическом семинаре "Сучасні проблеми проектування, будівництва та експлуатації споруд на шляхах сполучення",

- ежегодных научно-технических конференциях кафедр академии и специалистов железнодорожного транспорта, ХарГаЖТ, 1998-2000 гг.

Достоверность результатов исследований обеспечена:

1. Использованием в теоретических исследованиях фундаментальных положений коллоидной химии и физико-химической механики дисперсных систем.
2. Применением комплекса современных физико-механических, реологических и физико-химических методов исследований, подтвердивших новые теоретические представления о свойствах и процессах в СПЦВС, с применением статистических методов обработки результатов экспериментов при оценке фракционного состава цемента, продуктов гидратации СПЦВС и размеров частиц СП как элементов структуры.
3. Достаточным количеством образцов при исследовании фазового состава и микроструктуры цементного камня комплексными физико-химическими методами.
4. Подтверждением результатов исследований производственно-эксплуатационными испытаниями.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 6 работ, в изданиях рецендованных ВАК Украины, а также тезис на научно-техническом семинаре.

Автор выражает благодарность инженерам Скрипнику В.Г., Плугину Д.А., Рыбко А.В., Лютому В. А. и кандидатам технических наук Калинину О.А., Мирошниченко С.В., Возненко С.И., Плугину А.А., Коршикову Л.А., за оказание помощи при выполнении экспериментальных исследований и внедрении разработок, кандидатам технических наук Холодному А.Г., Пинчук В.В. и доктору технических наук Ольгинскому А.Г. - за консультации и помощь в проведении физико-химических исследований, а также автору суперпластификатора

РАЗДЕЛ 1

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ ПО ТЕМЕ И ВЫБОР НАПРАВЛЕНИЙ ИССЛЕДОВАНИЙ

1.1. Требования к СПЦВС, ее компонентам и выбор рабочих характеристик

Общие требования к СПЦВС. Тампонирование и упрочнение окружающих тоннель трещиноватых горных пород с помощью суперпластифицированных цементно-водных суспензий (СПЦВС) предполагает выполнение соответствующих требований к СПЦВС. С учетом [76, 122, 12, 135] и применительно к условиям эксплуатации обводненных горных тоннелей такими требованиями являются:

- сохранять текучесть и тиксотропность в период нагнетания и вынужденного перемешивания при остановках (в пределах 2-3 часов);
- обладать высокой проникающей способностью в микротрещины и поры;
- обладать седиментационной устойчивостью, нерасплаиваемостью после нагнетания и невымываемостью в потоке воды;
- сохранять способность быстрого набора прочности при пониженных температурах (4 - 10°C);
- иметь прочность цементного камня, приближающуюся к прочности невыщелоченных окружающих горных пород (более 50МПа);
- иметь высокую прочность адгезии цементного камня к горным породам;
- иметь высокую водонепроницаемость и морозостойкость цементного камня.

Требования к цементу. Основные характеристики СПЦВС, обеспечивающие выполнение этих требований, являются - водоцементное отношение (В/Ц), количество суперпластифицирующей добавки, а также вид цемента.

Обычно для тампонирования скважин применяется тампонажный портландцемент, ГОСТ 1581-91* [36]. Следовательно, для нагнетания за обделку обводненных железнодорожных тоннелей более подходящим может быть тампонажный цемент для «холодных» скважин, в которых температура не превышает 40 °С. Ос-

новые требования к таким цементам, по указанному ГОСТу, сводятся к получению достаточно высокой прочности цементного камня уже через 2-е суток (не менее 2,7 МПа) при высокой подвижности цементной суспензии, для чего цемент имеет пониженное содержание C_3S (46 - 50 %) и повышенное содержание C_3A (11-13%), а суспензия имеет повышенное содержание воды ($B/Ц = 0,5$ и более).

Однако, по И.В. Кравченко [62], содержание C_3S и C_3A для «холодного» тампонажного цемента отличается от этих величин $C_3S = (55-60 \%)$ и $C_3A (5-9 \%)$, табл. 1.1. Данные расчета минерального состава тампонажного цемента, выполненного нами по данным о составе его окислов, приведенных А.И. Булатовым [12], а также данные о тампонажных цементах, приведенные Ю.С. Лурье [75], близки к данным ГОСТ 1581-91*, табл. 1.1.

Как известно, увеличение содержания C_3A приводит к снижению морозостойкости бетона, а значит и цементного камня, что не соответствует указанным выше требованиям к СПЦВС по прочности и морозостойкости.

Изложенное не позволяет считать тампонажный цемент целиком пригодным для создания СПЦВС.

Таблица 1.1

Данные о минералогическом составе тампонажного и обычного
портландцементов

Минерал	Тампонажный цемент			Портландцемент		
	По [75], %, (пределы / средний).	По [12], %, (средний)	По [62], %, (пределы / средний).	Балакле- йский з-д, %, (пределы / средний).	Здолбунов- ский З-Д, %, (пределы / средний).	Николаев- ский з-д, %, (пределы / средний).
C_3S	45-50/48	47	55-60 / 53	63-67 / 65	55-58/56,5	54-58 / 56
C_2S	26-28 / 27	26		13-15/14	19-22/20,5	17-21 / 19
C_3A	11-13/12	11	5-9/7	5-7/6	5-8/7	8-9 / 8,5
C_4AF	10-12/11	8		12-13/ 12,5	12-14/13	11-18/ 14,5

* Теперь ОАО "Балцем".

Вместе с тем, опыт применения литых бетонных смесей свидетельствует о возможности получения суперпластифицированных бетонов из обычного портландцемента с высокой прочностью (не менее 50 %) на первые сутки при нормальных условиях твердения.

При количестве суперпластификатора в бетоне свыше определенной граничной величины (для каждого вида своя [ИЗ]) эффект действия суперпластификаторов уменьшается, и снижается конечная прочность бетона и цементного камня. Это обусловлено изменением состава продуктов гидратации портландцемента и его структуры в присутствии суперпластификаторов. По мнению В.Г. Батракова, Т.Е. Тюрина, В.Р. Фаликмана, Г.Д. Диброва, Л.И. Дворкина, В.П. Кизима, изучавших взаимодействие суперпластификаторов с минералами портландцементного клинкера, эффект суперпластифицирования связан в наибольшей степени с их адсорбцией на СзА [10, 41, 44, 46]. Следовательно, для снижения отрицательного влияния суперпластификаторов на прочность камня из СПЦВС и стабилизации ее текучести целесообразно использовать портландцементы с ограниченным верхним пределом содержания СзА до 7 %.

Среди цементов основных украинских заводов перечисленным требованиям соответствует цемент лишь Балаклеяского завода, табл. 1.1. При использовании цементов других заводов необходимо уточнять содержание СзА каждой партии.

Требования к суперпластификатору для СПЦВС. В различных литературных источниках приведены неоднозначные классификации суперпластификаторов (СП) [120, 41, 140]. Наиболее удобной для анализа механизма суперпластифицирования является классификация, построенная по химическому признаку углеводородной основы молекулы (СП). С учетом этого расширим классификацию СП [25]:

1. Меламиновые - сульфированные продукты конденсации меламин с формальдегидом (Мельмент; 10-03; МФАС - 100 и др.).
2. Нафталиновые - сульфированные нафталинформальдегидные и на основе нафталина сульфокислоты (Майти; С - 3; С - 4; Дофен и др.).

3. Модифицированные лигносульфонаты (НИЛ - 20; НИЛ - 21; ХДСК - 1; ХДСК - 2; SL; SLA; НЛК; ЛСТМ - 2; МТС - 1; Релаксол и др.).
4. Полиолевые - производные полиоксикарбоновых кислот (ПЭО и др.).
5. Нефтесульфокислотные формальдегидные соединения с основой из ароматических углеводов (40 - 03 и др.).

В бывшем СССР наиболее распространенной являлась добавка - суперпластификатор С-3 (2-я группа), получаемая на основе продуктов поликонденсации нафталинсульфокислоты и формальдегида. Из значительного числа СП дальнего зарубежья наиболее известными являются - Мельмент (Германия) и Майти (Япония).

В Украине в настоящее время доступными являются добавки Дофен (2-я группа) [145,115, 57], а также Релаксол [1, 119], НЛК, SL; SLA (3-я группа) [128, 126].

Выполненный нами [25] анализ структурных формул этих добавок - суперпластификаторов (рис. 1.1) дает основание считать, что эффект суперпластификации обусловлен общей коллоидно-химической природой добавок. Все они являются частицами коллоидной степени дисперсности с поверхностным зарядом в основном из отрицательно заряженных активных сульфо- SO_3^- , карбо- COO^- или гидро- OH^- - групп. Противоионами при этом являются, как правило, катионы Na^+ . Основная масса этих частиц представляет собой полимерную углеводородную основу лигносульфоната, нафталина, меламина и др., рис. 1.1 - а, б, в.

Преимущественная адсорбция этих относительно больших частиц на положительно заряженных поверхностях C_3A цементных зерен приводит к перезарядке этих участков на отрицательный знак и возникновению значительных по величине сил электростатического отталкивания [94, 95, 78] взамен сил притяжения.

Следовательно, эффект суперпластификации связан в основном с коллоидно-химической электрической природой молекул СП, и его целесообразно рассматривать на основе теории устойчивости ДЛФО.

a

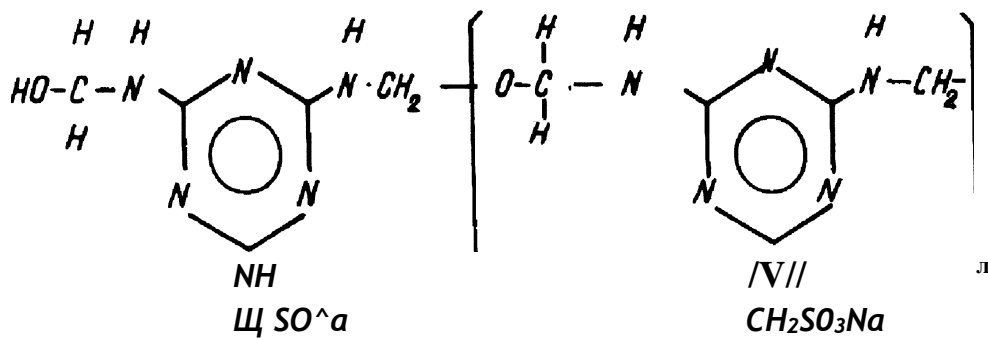
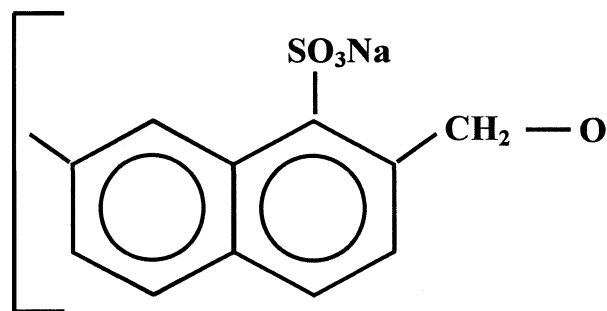
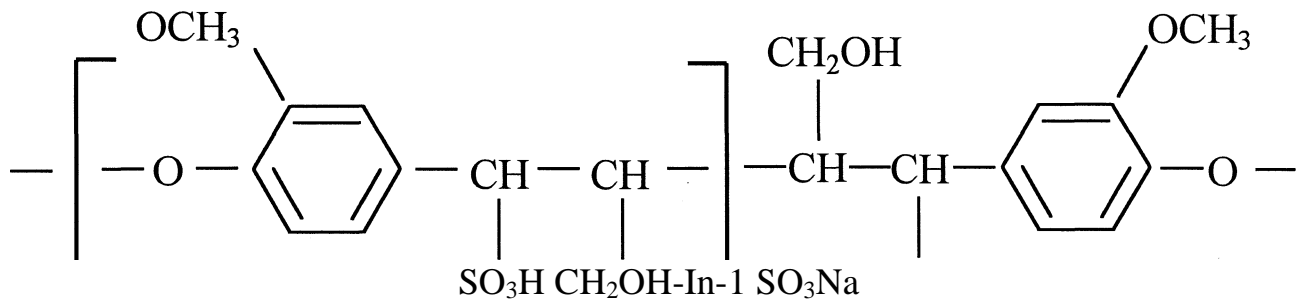


Рис. 1.1. Структура: а - лигносульфоната натрия; б - натриевой соли полиметиленафталинсульфокислоты (суперпластификатора нафталинформальдегидного типа); в - структура продукта сульфированного меламина с формальдегидом (суперпластификатора меламинаформальдегидного типа) [25]

Такая коллоидно-химическая природа молекул СП обуславливает экстремальный характер экспериментальных кривых изменения подвижности цементного теста от содержания СП, полученных в [120]. Это позволяет обосновать выбор сопоставимых концентраций различных СП для их сравнения при разработке СПЦВС.

Критерием выбора добавки по эффекту суперпластифицирования, следовательно, является минимальное содержание добавки, при котором достигается максимальная подвижность (минимальная вязкость η). При минимуме добавки изменение структуры цементного камня также должно быть минимальным.

Добавки Релаксол, НЛК, Дофен, SL имеют оптимальные расходы и добавляются в % от массы цемента в пересчете на сухие продукты, соответственно, 0,5 - 2,5%; 0,24%; 0,6% и 0,25%. Данные для НЛК и SL, являющихся модифицированными лигносульфонатами, соответствуют данным, приведенным в [120]. Следовательно, основным критерием для оценки эффективности добавки должна быть вязкость η цементной пасты при оптимальной концентрации добавки (например, для SL 0,25%).

При этом вязкость должна быть такой, чтобы была обеспечена подача СПЦВС растворомасосом по трубопроводу и за обделку тоннеля.

Рабочие характеристики СПЦВС. По [122], и в практике применения тампонажных растворов нормированы следующие реологические характеристики нагнетаемых тампонажных растворов: структурная вязкость $\eta = 0,02 - 0,07$ Па с, динамическое напряжение сдвига $\tau_i = 50 - 200$ Па. Эти величины приняты нами в качестве критериев сравнения и выбора добавок. Этим значениям соответствуют обычные цементные пасты с В/Ц $> 0,5$ [3].

Следовательно, для СПЦВС следует принять еще одну характеристику - минимально возможное В/Ц, при котором еще сохраняется указанная выше вязкость. Снижение В/Ц до минимально возможной величины при этом обеспечит максимально возможную прочность цементного камня.

1.2. Коллоидно-химические представления о вязкости, сдвиговой прочности

и процессе течения цементно-водных систем

1.2.1. Динамическая вязкость и сдвиговая прочность

В зависимости от В/Ц и содержания суперпластифицирующих добавок цементно-водные системы (ЦВС), являющиеся структурированными дисперсными системами, проявляют свойства пластичных или вязких тел (И.Н. Ахвердов, Г.Р. Вагнер, И.Г. Гранковский, Н.Н. Круглицкий, Н.Б. Урьев, [3, 15, 38, 135, 66, 129,] Рассмотрим реологические характеристики таких систем, основываясь на представлениях, приведенных в работах по коллоидной химии Д.А. Фридрихсберга, Е.Д. Щукина, А.В. Перцова, Е.А. Амелина [139, 152].

Пластичные тела изменяют свою форму под действием приложенных напряжений, а вязкие текут при любых напряжениях ($\tau=0$) и подчиняются закону Ньютона:

$$F = \eta \frac{dS}{dt} \quad (11)$$

где F - сила вязкостного сопротивления, Н; η - динамическая вязкость, Нс/м² (Пас).

ЦВС с высоким В/Ц можно отнести к структурированным системам с низким содержанием дисперсной фазы, характеризующимся малым числом контактов. Поэтому они обладают текучестью, близкой к текучести чистых жидкостей.

С увеличением содержания дисперсной фазы вязкость η дисперсной системы также увеличивается, что отражается законом Эйнштейна

$$\eta = \eta_0(1 + K\phi) = \eta_0(1 + 2,5\phi) = \eta_0 - K\phi, \quad (1.2)$$

где η и η_0 - соответственно, вязкости дисперсной системы и чистой дисперсионной среды; $K\phi$ - константа, зависящая от формы частиц дисперсной фазы (для цементных частиц можно принять $K\phi=2,5$); ϕ - объемная доля дисперсной фазы.

Коэффициент

$$K\phi = 1 + \dots \quad (1.3)$$

отражает увеличение вязкости дисперсных систем от концентрации (объемной доли) частиц сферической формы.

Зависимости вязкости τ от объемной доли дисперсной фазы φ приведены на рис. 1.2, кривые I и II. Кривая I отражает вязкость бесструктурной дисперсной системы, а кривая II структурированной (с взаимодействием между частицами дисперсной фазы). Экспериментальные данные исследуемых нами систем согласуются с этими зависимостями. Следовательно, ЦВС соответствует кривой II, а СПЦВС -1.

Тела с непостоянной вязкостью, зависящей от напряжения сдвига τ , а следовательно цементно-водные системы, называют неньютоновыми. По [139], при малых напряжениях сдвига наблюдается медленное течение с линейной зависимостью ds/dt от τ (рис. 1.3, кривая II) и очень малым наклоном (угол α), соответствующим высоким значениям $\tau = \tau_{\text{тах}}$, рис. 1.3, кривая I. На этом участке время перемещения частицы от одного контакта к другому при течении (деформациях) превышает время установления контакта. Связи в контактах между частицами успевают восстанавливаться, и течение происходит при неразрушенной структуре.

При увеличении τ начинается разрушение контактов между элементами структуры, и возникают новые контакты. Устанавливается динамическое равновесие, при котором ds/dt резко возрастает, и реологическая кривая переходит к линейному участку рис. 1.3 (участок BC). Чем круче наклон BC, тем интенсивнее разрушение структуры [139]. Этому участку соответствует динамическая вязкость ЦВС при вибрировании. При подаче ЦВС с помощью обычно применяемых насосов вязкость смеси будет изменяться в соответствии с циклами подачи (толчками) от $\tau_{\text{тах}}$ до τ_{min} в пределах участка BC.

Закон течения на участке BC, т. е. на стадии разрушения структуры, для таких тел можно представить уравнением Шведова - Бингама:

$$\tau = \tau_d + \Gamma \cdot \dot{\gamma} \quad (1.4)$$

В этом уравнении τ_d является предельным динамическим напряжением сдвига, характеризующим сдвиговую прочность структуры.

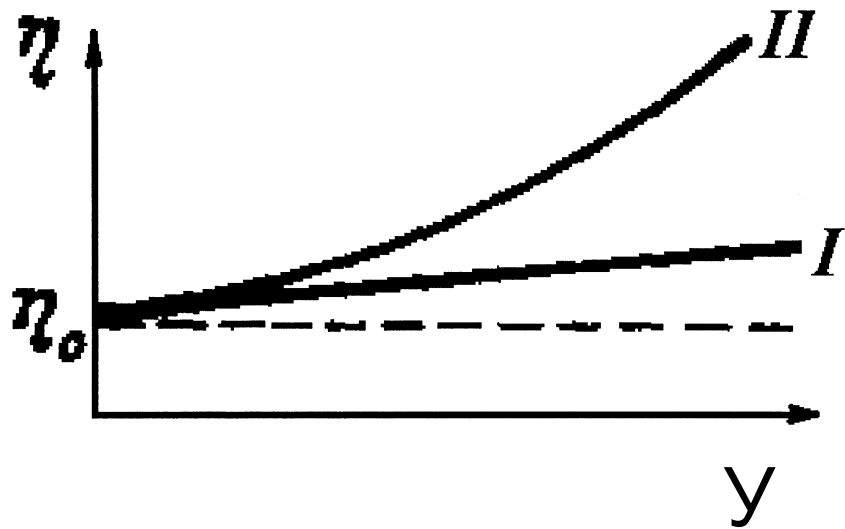


Рис. 1.2. Зависимость вязкости от объемной доли дисперсной фазы для бесструктурного золя (I) и структурированного геля (II) [139]

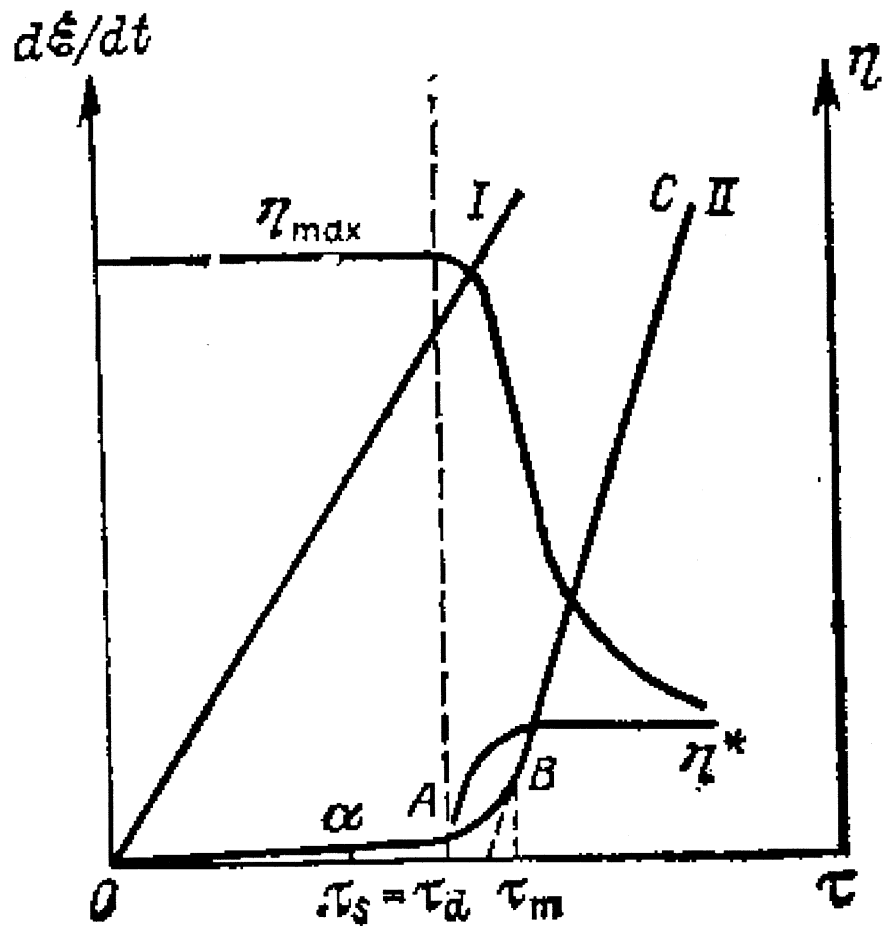


Рис. 1.3. Зависимость скорости деформации от напряжения сдвига [139].

Постоянная τ_0 называется пластической вязкостью. Она учитывает часть сопротивления деформации, пропорциональную скорости сдвига.

Другая часть сопротивления деформации, которая не зависит от скорости деформации da/dt , учитывается сдвиговой прочностью τ_a . Напряжение, таким образом, складывается из двух частей: напряжения, обуславливающего разрушение структуры (τ_a), и напряжения, обуславливающего течение ($\tau - \tau_a$). Для нагнетаемых цементно-водных систем (ЦВС) с помощью растворонасосов высокого давления сдвиговая прочность τ_a в начальный момент каждого толчка смеси является основным препятствием для применения ЦВС с невысокими В/Ц.

1.2.2. Влияние на вязкость ЦВС контактных взаимодействий между цементными частицами

В соответствии с изложенным, реологическое поведение цементно-водных систем обусловлено тремя составляющими вязкости: 1 - вязкостью воды; 2 - вязкостью, обусловленной тормозящим влиянием (трением), частиц; 3 - вязкостью, обусловленной взаимодействием между частицами, соответственно

$$\tau = \tau_0 + K_{\text{фф}}(\tau_0 + \tau^*) = \tau_0 + \rho_0 K_{\text{фф}} + \tau^* K_{\text{фф}}. \quad (1.5)$$

Взаимодействие между частицами в цементно-водной системе может быть молекулярным и электростатическим. Последнее, по А.Н. Плугину, обусловлено электроповерхностными свойствами частиц цементного клинкера и его минералов, наиболее корректно определенными В.И. Бабушкиным и С.П. Новиковой [5] и рассчитанными А.Н. Плугиным [94].

С учетом этого, исходную цементно-водную систему можно представить как электрически заряженную с ДЭС на границе фаз твердая - жидкая, рис. 1.4 [40]. Согласно [139], вязкость и сопротивление сдвигу такой дисперсной системы можно количественно определить по величине расклинивающего давления, исходя из теории ДЛФО (Дерягин - Ландау - Фервей - Овербек). Схема возникновения электростатического расклинивающего давления при перекрытии ДЭС дана на рис. 1.5.

По Щукину [152], энергия расклинивающего давления выражается уравнением:

$$U(h) = U_{(h)MOI} + u_{(h)3C} = -A - \frac{64n_0 K \lambda_0 e^2 S}{127\pi h}, \quad (1.6)$$

а силовая характеристика расклинивающего давления:

$$p(h) = p_{(h)MOD} + p_{(11)ЭСТ} = \frac{-h}{67\pi h} - 64n_0 K T u_0 e^{8ди*}, \quad (1.7)$$

где $Y_0 = th \frac{ze y_0}{k4KT}$; ψ_0 - поверхностный потенциал (электроповерхностный [112]), В;

z - валентность противоиона; e - заряд электрона, $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл; k - константа Больцмана, равная $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; n_0 - концентрация противоионов, в данном случае Ca^{2+} , в объеме жидкой фазы, моль/м³; T - абсолютная температура в градусах Кельвина (293 К); h - расстояние между поверхностями частиц, м; $\delta_{эф}$ - эффективная толщина диффузной части двойного электрического слоя (ДЭС), м; A^* - константа Гамакера, ориентировочно равная 10^{19} Дж [139].

Зависимость энергии и силовой характеристики расклинивающего давления между одноименно заряженными поверхностями представлена на рис. 1.6 [152].

Первая составляющая в уравнениях выражает молекулярное притяжение между поверхностями, а вторая - их электростатическое отталкивание. В традиционном представлении ДЛФО последнее определяется отталкиванием между диффузными частями двойных электрических слоев (рис. 1.5). Неравнозначная зависимость молекулярной и электростатической составляющих от расстояния между поверхностями (первая - степенная, а вторая - экспоненциальная) обуславливают существование минимумов потенциальной энергии и равенства силовой характеристики нулю, при которых устанавливается равновесное состояние дисперсной системы.

Расстояние между цементными частицами в ЦВС определяется соотношением между количеством воды и твердой фазы, т.е. водоцементным отношением (В/Ц).

Гидрофильность твердой фазы цементных частиц обуславливает существование третьей составляющей - структурно-механического барьера, величину которого можно оценить по энергии гидратации поверхности [94].

Как известно, исходные цементные частицы имеют интегральный отрицательный потенциал [5, 4, 86, 94, 153], что предполагает возможность использования этих зависимостей для анализа реологических свойств ЦВС и СПЦВС. Обычно вязкость ЦВС связывают со вторым потенциальным минимумом в точке А на кривой (рис. 1.6, б) [152]. При течении происходит скольжение слоев ЦВС друг относительно друга с разрывом связей между частицами цемента, соответствующим разрушением структуры и установлением эффективной вязкости η^* . При этом частицы должны выходить из потенциального минимума, преодолевая барьер молекулярного притяжения сдвига от второго минимума (справа от точки А) (рис. 1.6, б).

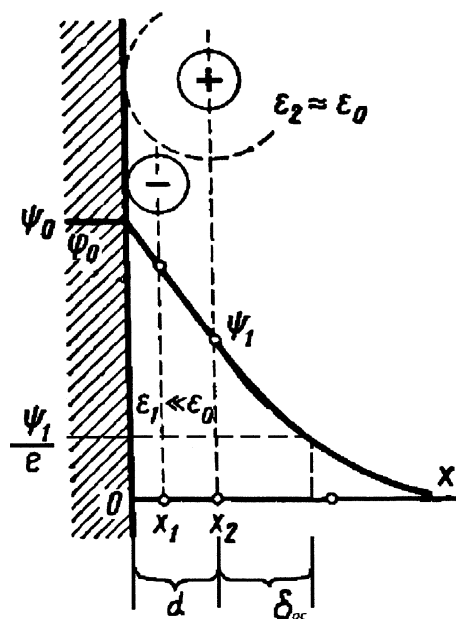


Рис. 1.4. Строение двойного электрического слоя (ДЭС) на границе электрод - раствор: ψ_0 - поверхностный (электроповерхностный) потенциал; ψ_1 - потенциал плотной части ДЭС; x_1 - внутренняя плоскость Гельмгольца (или плоскость максимального приближения специфически адсорбирующихся ионов); x_2 - внешняя плоскость Гельмгольца (или плоскость максимального приближения противоионов); $\delta_{дс}$ - толщина диффузной части ДЭС [40]

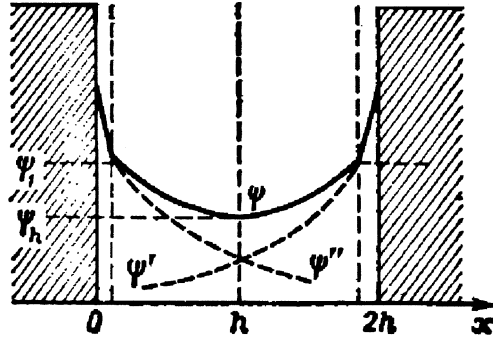


Рис. 1.5. Схема возникновения электрической составляющей расклинивающего давления при перекрытии диффузных частей ДЭС [139]

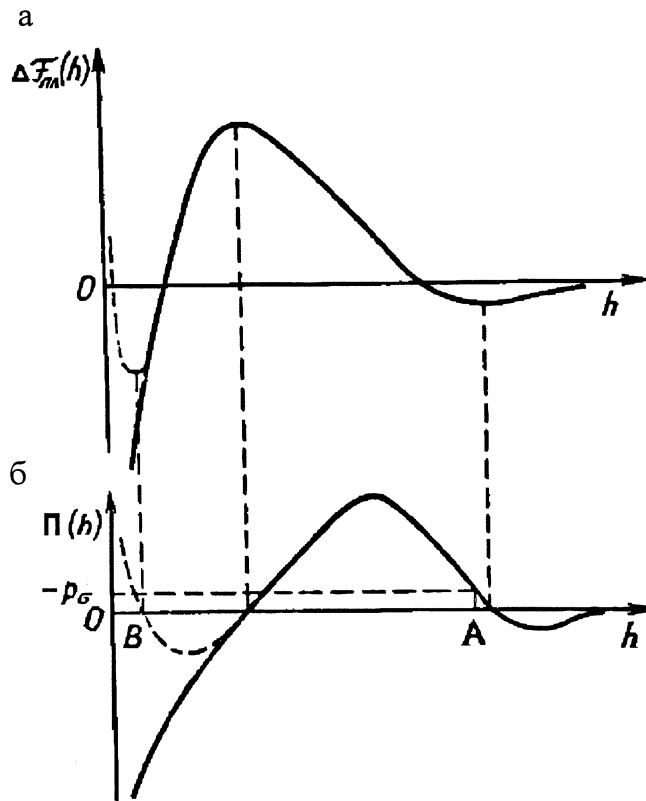


Рис. 1.6. Зависимость энергии (а) и силовой составляющей (б) расклинивающего давления от расстояния между обкладками конденсатора: а - энергетическая характеристика; б - силовая характеристика [152]

В реальных ЦВС при В/Ц от 0,22 до 0,45 это молекулярное притяжение можно характеризовать прочностью на сдвиг, величина которого по данным Ахвердова [3], исчисляется сотнями Н/м², а расстояние между частицами цемента (толщина прослойки воды) составляет тысячи и десятки тысяч А (сотни и тысячи нм). В то же время, по расчетам, уже при $h > 100\text{А}$ (10 нм) величина молекулярного давления стремится к нулю. Как видим, молекулярная составляющая расклинивающего давления при реальных В/Ц не может обуславливать реологические характеристики ЦВС.

Следовательно, кривые энергетической и силовой характеристик расклинивающего давления, рассчитанного для одноименно заряженных частиц, не могут объективно характеризовать реологические характеристики ЦВС.

Вместе с тем учет электрогетерогенного притяжения между отдельными участками цементных частиц, по [94], предполагает намного более высокие значения вязкости τ и прочности на СДВИГ T_j .

Это вызывает необходимость количественной оценки расклинивающего давления между цементными частицами с учетом электрогетерогенной (притягивающей) составляющей, и рассмотрения на основе этого природы реологических свойств ЦВС и механизма суперпластифицирования. Такая количественная оценка может быть выполнена при условии корректного определения толщины прослойки воды h в ЦВС и СПЦВС, толщины диффузного слоя $\delta_{\text{даф}}$ в ДЭС и электроповерхностных потенциалов ψ , минералов цементного клинкера, входящих в выражения (1.6) и (1.7), а также учета особенностей строения ДЭС в электрогетерогенном контакте. Это в свою очередь вызывает необходимость представить цементно-водную систему с учетом гранулометрии (фракционного состава) и электроповерхностных свойств цементных зерен, что будет выполнено в разделе 3.

1.2.3. Течение ЦВС

Рассмотрим на основе существующих представлений модель течения ЦВС в цилиндрической трубе.

По Ахвердову, профиль потока такой системы состоит из двух частей - пристенного слоя δ , в пределах которого скорость потока увеличивается от 0 до максимальной, и ядра радиусом r_0 . По этим же представлениям, толщина δ увеличивается с увеличением В/Ц, а радиус ядра, соответственно, уменьшается и в пределе стремится к 0, рис. 1.7 [3].

Закономерности течения и профили потока, изображенные на рис. 1.7, обусловлены, по [3], соотношением между напряжением в пристенном слое τ и предельным напряжением сдвига (прочностью на сдвиг) цементно-водной системы τ_a . Влияние В/Ц обусловлено, главным образом, уменьшением τ_a при увеличении В/Ц.

Для последующей количественной оценки вязкости исследуемых систем нами предпринята попытка оценки вязкости воды по условной вязкости, определяемой с помощью вискозиметра ВЗ-1. При этом расчет вязкости производился по (1.1) в предположении, что толщина δ слоя воды, в которой скорость изменяется от 0 до V_{\max} , равна, в соответствии с рис. 1.7, радиусу капилляра.

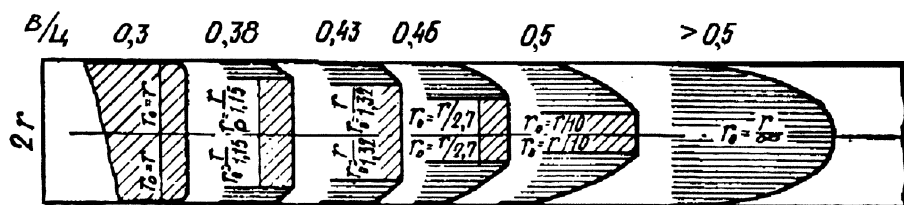


Рис. 1.7. Характерные профили потока ЦВС в зависимости от В/Ц [3]

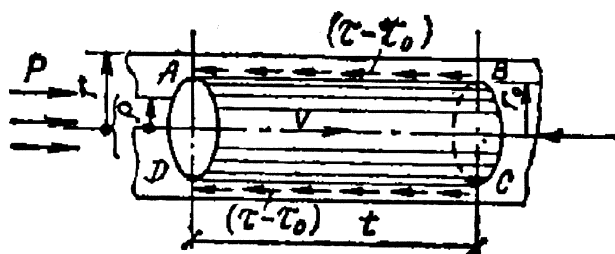


Рис. 1.8. Схема действия сил на ЦВС при движении в цилиндрической трубе [3]

Полученный результат в 2250 раз превысил действительное значение вязкости воды. Это может быть объяснено тем, что реальная величина δ должна быть на

несколько порядков меньше, чем радиус вискозиметра, а не равной ему, как было принято. При этом профиль потока воды в вискозиметре для воды должен приближаться к усеченной параболе (профиль для $V/C=0,3$, рис. 1.7).

Приближение профиля потока к параболе в ЦВС (соответствует профилю с $V/C > 0,5$ на рис. 1.7) можно было бы объяснить различным взаимодействием между частицами и между частицами и стенкой капилляра. При этом неравенство $T > T_d$ и неподвижность пристенного слоя должны быть обеспечены более высокой энергией взаимодействия частиц с поверхностью, по сравнению с межчастичным взаимодействием. Ни одна из известных энергий взаимодействий в дисперсных системах (в частности, молекулярная и электростатическая составляющие расклинивающего давления) не может оказать такого влияния на расстоянии, равном радиусу капилляра вискозиметра (3.1 мм). Это влияние ограничивается толщиной ДЭС на стенке капилляра и частицах цемента, не превышающей 100 Å (10 нм, или 10^{-5} мм).

Причиной увеличения t , по сравнению с t_a , может быть также гетерогенное притяжение малых частиц цемента к поверхности капилляра вискозиметра. Однако оно распространяется лишь на первый слой частиц цемента, размер которых (50 мкм, или 0,05 мм) также намного меньший, чем радиус капилляра ($0,05 \text{ мм} \ll 3,1 \text{ мм}$).

В связи с этим, представленный в [3] профиль потока не может быть однозначно применен для исследования течения ЦВС и СПЦВС в трубопроводах, тонких щелях скальных пород, а также в вискозиметре ВЗ-1.

Кроме того, изложенные представления, в частности для высоких V/C , когда система проявляет свойства жидкости, не соответствуют принятым в коллоидной химии и электрохимии представлениям о поведении пристенного слоя заряженных поверхностей, т.е. поверхностей с двойным электрическим слоем (ДЭС). Экспериментальные исследования и теория электрокинетических явлений (потенциал течения и электрокинетический потенциал) предполагают смещение диффузной части ДЭС вместе со всем объемом воды по линии скольжения, на которой и измеряется электрокинетический потенциал.

Указанные представления не учитывают также электрогетерогенных взаимодействий между положительно заряженной частью цементных частиц (С3S в первые мгновения и промежуточное вещество ПВ), занимающей основную площадь их поверхности, и отрицательно заряженной остальной поверхностью (при $\text{pH}=12$ абсолютная величина потенциала данной поверхности становится еще больше). Согласно представлениям об электрогетерогенных взаимодействиях [43, 94, 153], между противоположно заряженными поверхностями отсутствуют какие-либо силы, кроме структурной составляющей расклинивающего давления, препятствующие их коагуляции. Это, как и гетерогенное (различие по величине) притяжение также может привести к увеличению τ лишь в первом слое цементных частиц и не распространяется внутрь потока.

Изложенное вызывает необходимость оценки толщины пристенного слоя 3 при рассмотрении механизма течения и оценке проникающей способности ЦВС и СПЦВС, исходя из коллоидно-химических закономерностей, и учета электроповерхностных свойств цементных частиц, что будет выполнено в разделе 3.

1.3. Адсорбция суперпластификаторов на частицах портландцемента в ЦВС

1.3.1. Влияние вида и содержания минералов цемента на адсорбцию суперпластификаторов

Согласно В.Г. Батракову, Т.Е. Тюриной, Л.И. Дворкину, В.П. Кизиме, Г.Д. Диброву и др. [6, 9, 10, 44, 27], основное влияние на адсорбцию суперпластификаторов цементом $a_{ц}$ оказывает содержание в цементном клинкере минерала СзА (рис. 1.9, а). Менее значимое влияние оказывает удельная поверхность цемента (рис. 1.9, б) [10]. На (рис. 1.9, а) и табл. 1.2, составленной по данным В.Г. Батракова с соавт., адсорбция добавки С-3 вначале изменяется линейно от 0,26 до 0,3% при увеличении СзА от 2,6 до 5,6%, а затем резко возрастает, достигая 0,68% при увеличении СзА до 11%. Пересчет адсорбции на 100 г. СзА дает величины адсорбций от $a_{СзА} = 0,25/0,026 = 8,9\%$ до $a_{СзА} = 0,68/0,11 = 6,2\%$. Эти величины одного порядка с адсорбцией в суспензии чистого мономинерала (СзА:Н₂О=1:2), протекающей в течение 30 мин., которая, по данным этих же авторов, составляет 12% добавки С-3 от массы порошкообразного мономинерала. Это подтверждает наибольшую адсорбционную способность алюминатной составляющей цемента, поверхность которой является положительно заряженной. Сказанное подтверждается также адсорбцией добавки ССБ, являющейся анионным ПАВ, на различных минералах цементного клинкера (рис. 1.10) [143].

Преобладающее влияние СзА на адсорбцию СП цементом $a_{ц}$ устанавливается в соответствии с рис. 1.11 сразу после контакта минералов с раствором суперпластификатора, в частности С-3, и сохраняется в течение длительного времени [27].

Выполним также анализ влияния содержания остальных минералов на величину $a_{ц}$, для чего представим на рис. 1.12 графические зависимости адсорбции $a_{ц}$ от содержания СзА, С4АФ, С3S и С2S, построенные по данным табл. 1.2. [27].

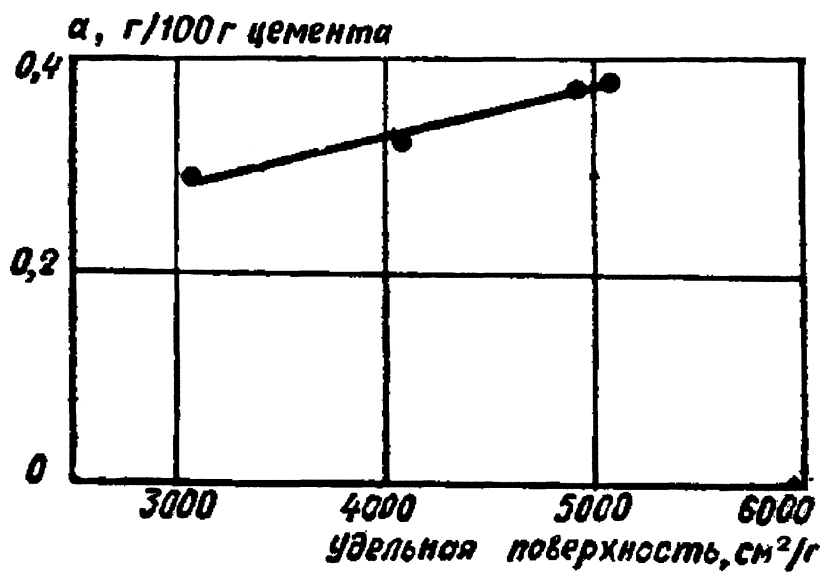
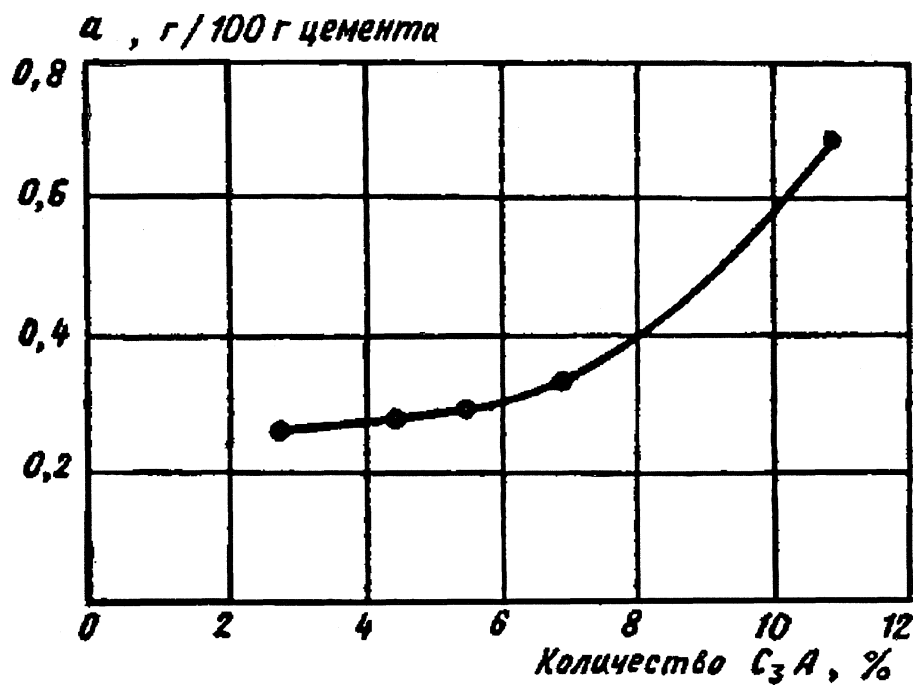


Рис. 1.9. Адсорбция добавки С-3 на портландцементях в зависимости от содержания C_3A (а) и удельной поверхности (б) [27]

Адсорбция С-3 цементом $a_{ц}$ г/100г цемента в зависимости от содержания C_3A , C_3S , C_4AF и C_2S .

Цементные образцы	Я _{ц5} г/100г цемента	Содержание минералов, %					
		C_3A	C_4AF	C_3S	C_2S	C_3S+C_2S	C_3A+C_4AF
Ц1	0,26	2,6	11,8	57,5	22,5	80	14,4
Ц2	0,28	4,7	15,5	60,0	17,7	77,7	20,2
Ц3	0,30	5,6	14,8	60,8	17,0	77,8	20,4
Ц4	0,34	7,0	15,0	65,1	9,3	74,4	22,0
Ц5	0,68	11,0	2,8	55,2	25,0	80,2	13,8

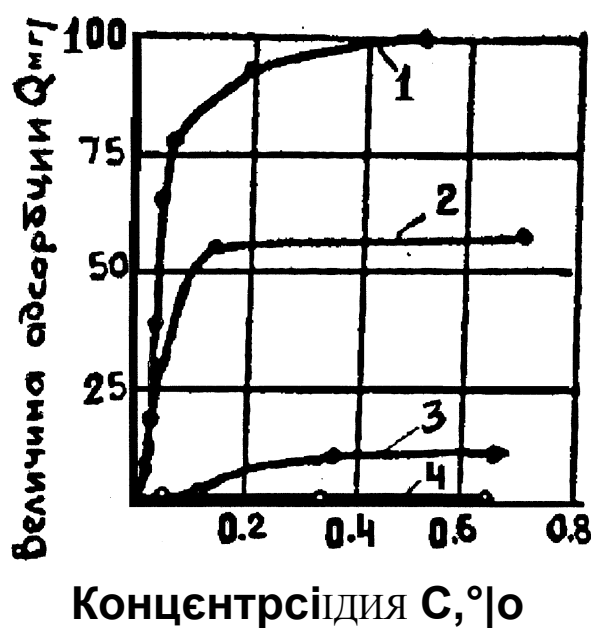


Рис. 1.10. Изменение адсорбции ССБ минералами цементного клинкера:

1 - C_3A ; 2 - C_4AF ; 3 - C_3S ; 4 - C_2S [143]

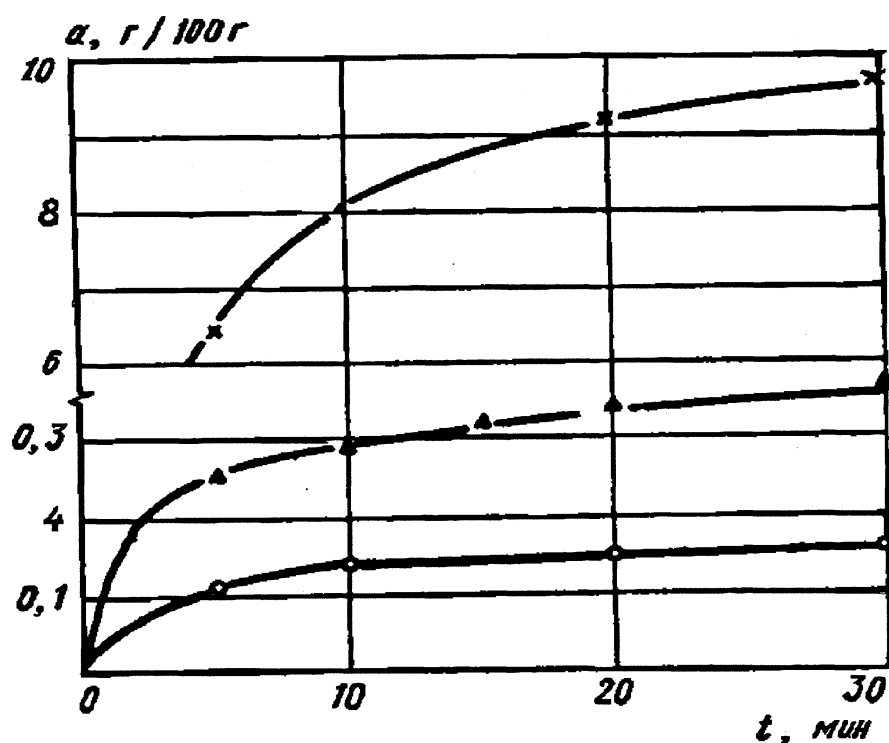


Рис. 1.11. Адсорбция суперпластификатора С-3 на клинкерных мономинералах:

-o- р C₂S; -A- C₃S; -x- C₃A [27]

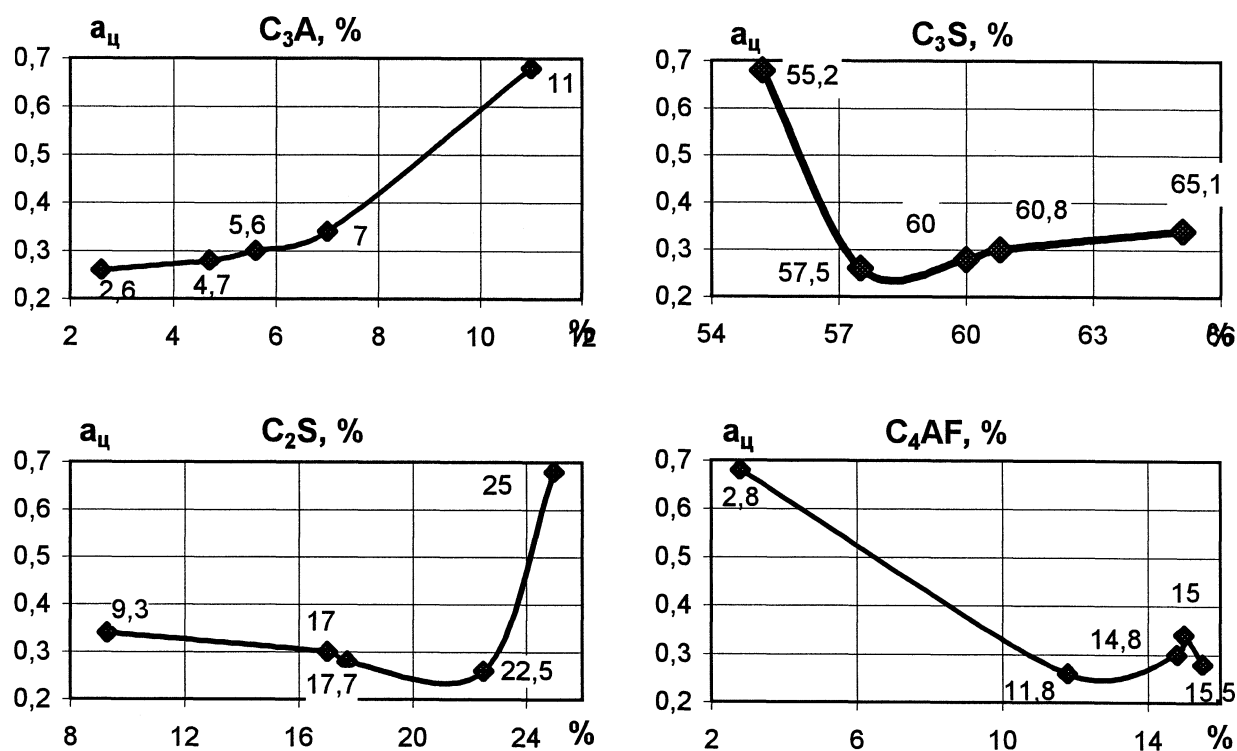


Рис. 1.12. Адсорбция на 100 г цемента $a_{ц}$ в зависимости от содержания мономинералов в цементах

Как видим, адсорбция $a_{ц}$ цемента не имеет закономерной зависимости от содержания $C4AF$, при этом с увеличением $C4AF$ от 2,8 до 11,8% величина $a_{ц}$ резко убывает. Зависимость $a_{ц}$ цемента от $C2S$ в интервале содержания $C2S$ от 9,3 до 22,5% также является убывающей. В этом интервале максимальная адсорбция достигается при минимальном содержании $C2S$. Следовательно, $C4AF$ и $C2S$ не являются минералами, определяющими его адсорбционную способность по отношению к $C-3$.

Зависимость $a_{ц}$ от $C3S$ в интервале от 57,5 до 65,1% незначительно возрастает, в то время как в интервале от 55,2 до 57% резко убывает, и при минимальном содержании $C3S$ в цементе Ц5 достигает максимума. Следовательно, $C3S$ может оказывать влияние на адсорбцию $C-3$ цементом.

Зависимость $a_{ц}$ от содержания $C3A$ (рис. 1.9) и ее максимальное значение для состава Ц5 ($C3A=11\%$) свидетельствуют об однозначном преобладающем влиянии на адсорбцию СП цементом при содержании $C3A$ выше 5,6%.

Наконец, вполне определенным проявляется влияние содержания $C3A+C4AF$, являющихся, как известно, основными минералами промежуточного вещества ПВ, на величину $a_{ц}$ (рис. 1.13). Здесь зависимость возрастает в интервале изменений $C3A+C4AF$ от 14,4 до 22%. Однако при минимальном содержании $C3A+C4AF$ (13,8%), также характерном для цемента Ц5, величина адсорбции $a_{ц}$ резко возрастает. Причиной этого, как и для $C3S$, является максимальное содержание $C3A$ (11%).

Цд		СэАК^,					
л 7				л 7			
0,6-	0,68			0,6-			▶ 0,68
0,5-				0,5-			
0,4-				П Л			
0,3-				и,4*	ДЗ4	0,3	
0,2-	0,26		0,3 0,34	0,3-			
1			0,28			0,213**^	0,26
	2	6	0	4	74	76	78 80
					82		

Рис. 1.13. Адсорбция на 100г цемента $a_{ц}$ в зависимости от содержания $C3A+C4AF$ и $C3S+C2S$

Следовательно, основное влияние на адсорбцию цемента оказывает C_3A . В своем пределе (выше 11%) величина адсорбции приближается к таковой для чистого C_3A (12%). Вместе с тем, влияние C_3A становится существенным и преобладающим лишь при значительном его содержании ($>7\%$). При C_3A ($< 7\%$) в основном проявляется зависимость адсорбции цемента от C_3S . Существенной также является зависимость от C_3A+C_4AF , возрастающая с увеличением содержания этих минералов.

Такой характер влияния содержания минералов на адсорбцию C_3 согласуется с морфологией поверхности цементного клинкера (рис. 1.14), приведенной Ю.М. Баженовым, А.Г. Комаром, А.В. Волженским, Г.И. Горчаковым и подробно исследованной Б.Э. Юдовичем и У.И. Папиашвили [21, 7, 33, 155], где промежуточное вещество обозначено как C_3A и C_4AF , и рис. 1.15, где промежуточное вещество обозначено как C . Промежуточное вещество состоит главным образом из C_3A и C_4AF , сливается в сплошную массу или имеет слоистое строение. Следовательно, оценку влияния C_3A и C_4AF на адсорбцию $a_{ц}$ целесообразно осуществлять не в отдельности, а вместе, в составе промежуточного вещества портландцементного клинкера.

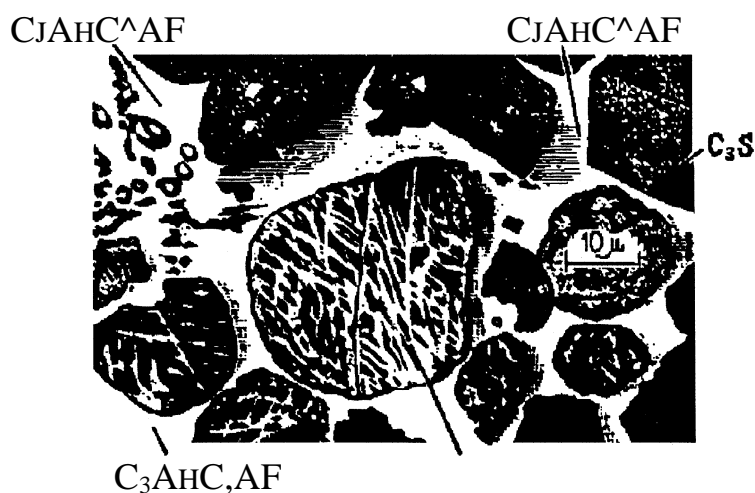


Рис. 1.14. Микроструктура протравленного шлифа портландцементного клинкера [7]

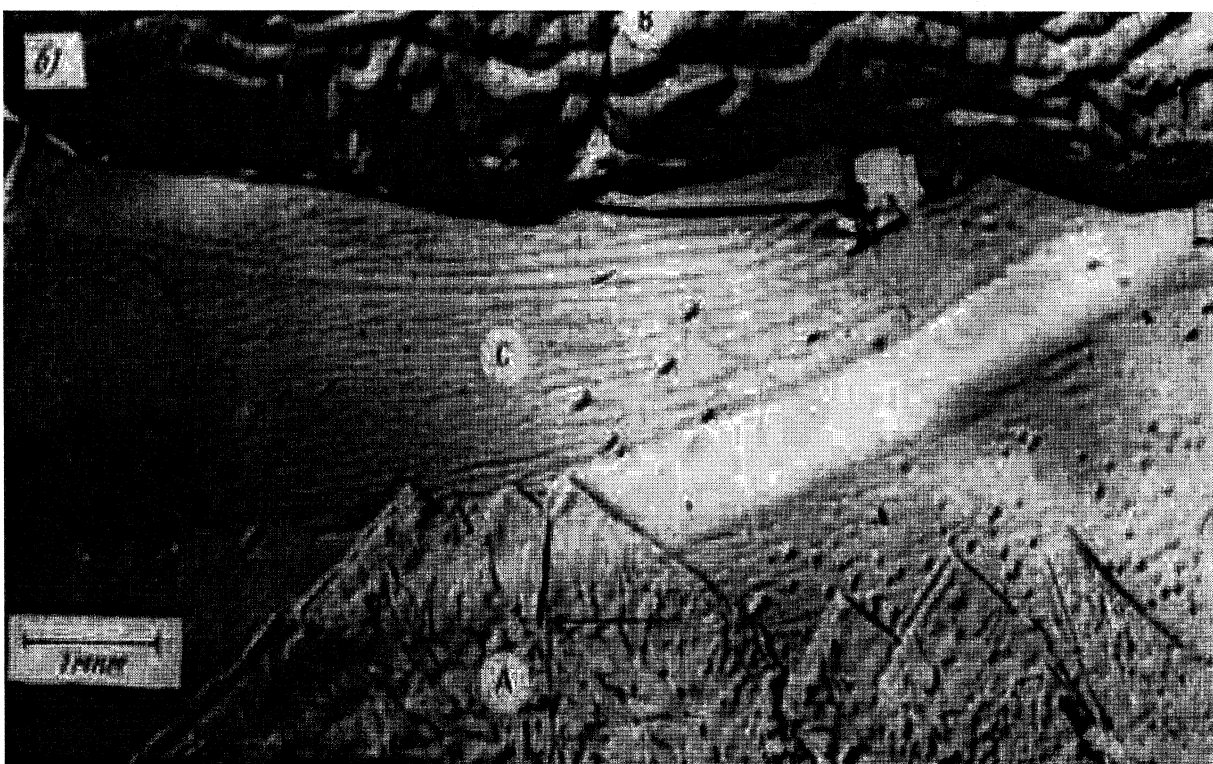
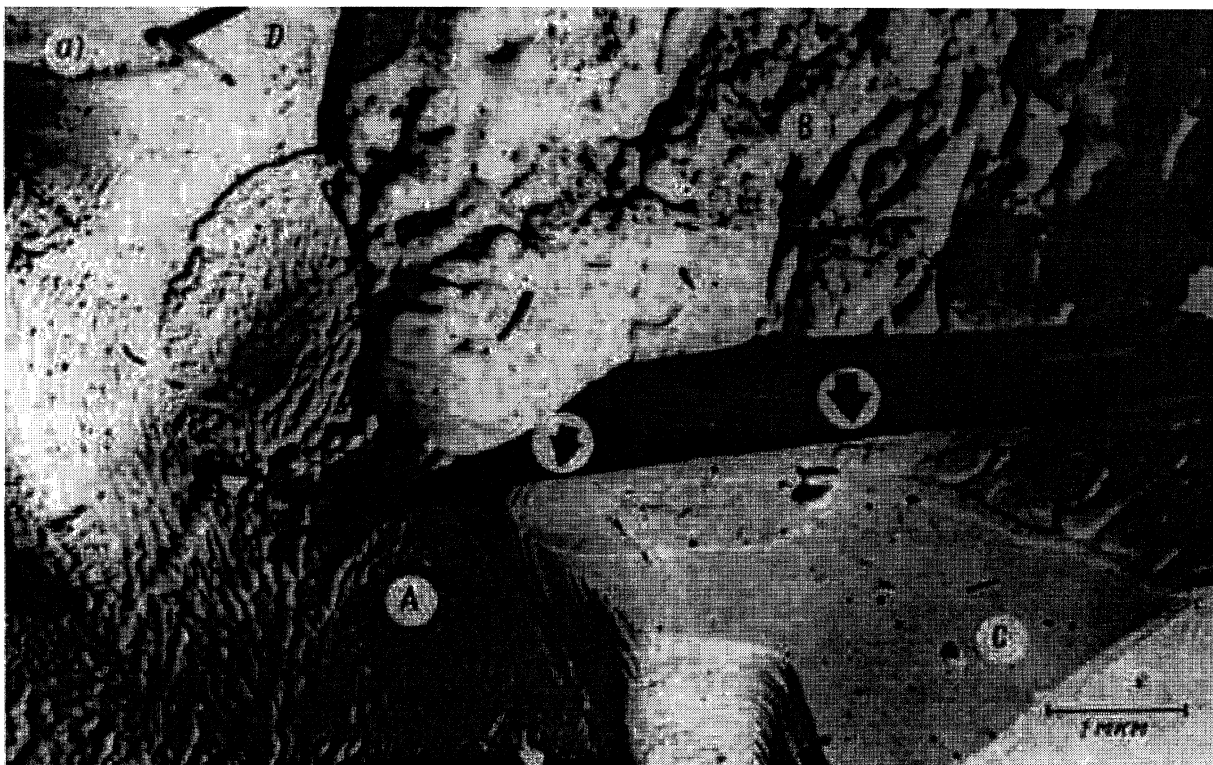


Рис. 1.15. Фрактограммы клинкера:

А - алит, В - белит, С - промежуточное вещество [155]

Такое совместное влияние обусловлено, вероятнее всего, электростатической составляющей адсорбционных сил, определяющих адсорбционное взаимодействие, что будет учтено в разделе 3. В то же время электрические ПОЛЯ C3S И C2S не сливаются, а действуют изолированно друг от друга в связи с изолированностью и достаточно крупными размерами их кристаллов.

1.3.2. Формирование и строение адсорбционных слоев суперпластификатора на поверхности цементных частиц

Выполненный анализ показал, что на величину адсорбции С-3 цементом $a_{ц}$ оказывает влияние не только содержание C3S и промежуточного вещества (C3A+C4AF), но и их адсорбционная способность, связанная с их электроповерхностными свойствами, а следовательно электроповерхностными взаимодействиями.

Как известно, в зависимости от природы сил взаимодействия между адсорбентом и адсорбирующимся веществом (адсорбтивом), адсорбция подразделяется, по Д.А. Фридрихсбергу и С.С. Воюцкому, на физическую и хемосорбцию [139, 24]. Количественное различие между этими видами адсорбции можно дать по величинам дифференциальной молярной теплоты q_a , соответственно $q_a = 40$ кДж/моль ($7 \cdot 10^{21}$ Дж на одну молекулу) для физической (характерно для теплот конденсации) и $40-400$ кДж/моль ($70-700 \cdot 10^{21}$ Дж на одну молекулу) для хемосорбции (характерно для теплот химической реакции). Более низкое значение q_a в первом случае ($7 \cdot 10^{21}$ Дж на одну молекулу) сопоставимо с энергией теплового движения молекулы $kT = 4,04 \cdot 10^{21}$ (при 293°K). Это свидетельствует о связи, в которой преобладающим является процесс адсорбции, по сравнению с десорбцией. Вероятность десорбции при минимальном значении q_a можно оценить величиной:

$$e^{-\frac{q_a}{kT}} = e^{-\frac{40}{4,04}} = e^{-9,92} = 0,0118 = 0,0118$$

Для более высоких значений q_a , в частности хемосорбции, величина $e^{-\frac{q_a}{kT}}$ стремится к 0, и процесс адсорбции становится подавляющим.

По [139, 24], адсорбционные силы - это химические силы, действующие между атомами или ионами, или межмолекулярные силы между молекулами, находящимися в различных фазах.

Адсорбция веществ из жидкой фазы (растворов) на твердых телах определяется в значительной степени силовым полем твердой поверхности. При этом имеется в виду реальные (т.е. с дефектами и блочным строением) твердая поверхность, ее состав, структура [139].

По [139], различают мономолекулярную адсорбцию и ее разновидности - ступенчатую и полимолекулярную (рис. 1.16). В соответствии с основными положениями мономолекулярной адсорбции Ленгмюра, являющейся одной из теорий физической адсорбции, адсорбция молекул адсорбтива происходит на активных центрах (АЦ), всегда существующих на поверхности адсорбента. При этом в качестве активных центров в этой теории принимаются пики и возвышения, имеющиеся на любой поверхности, даже самой гладкой. Так, на поверхности кристаллов известкового шпата имеются выступы высотой в 10^4 - 10^5 см (1000 - 100 нм). В соответствии со взглядами других авторов, активные центры - это ребра и углы кристаллов и грани зерен в микронеоднородном, или микрогетерогенном, адсорбенте, около которых образуются особенно интенсивные силовые поля. Указанные активные центры занимают лишь незначительную часть поверхности адсорбента. Ряд авторов (В.Ф. Киселев, О.В. Крылов, Г.И. Дистлер, В.П. Власов, Ю.М. Герасимова, Ф.Ф. Волькенштейн) связывает АЦ с единичными зарядами, редко расположенными на поверхности [56, 42, 22, 23].

Из работ М.М. Сычева, Ф.Ф. Шаброва, М.С. Гаркави, В.А. Матвиенко, К.Г. Красильникова [121, 148, 77, 63] и др., исследовавших природу АЦ и их влияние на процессы гидратации цементов, вытекает, что в случае контакта цементных частиц с водой возникают вторичные АЦ в виде потенциалопределяющих ионов (ПОИ) ДЭС, которые возникают на первичных АЦ за счет их взаимодействия с водой (А.Н. Плугин [94]).

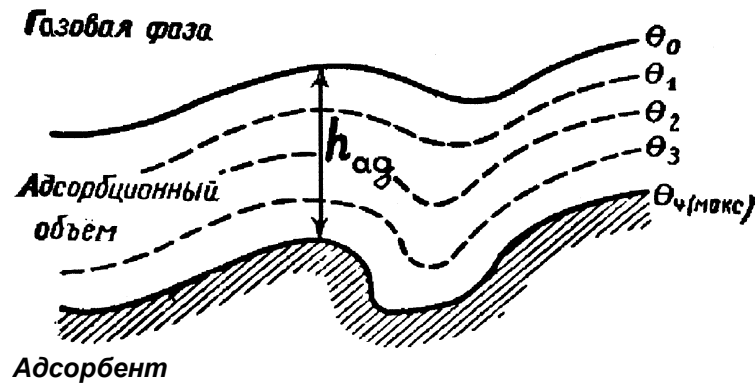


Рис. 1.16. Схема адсорбционного объема по представлениям полимолекулярной теории адсорбции Поляни [139]

Согласно [139], при химической адсорбции, характеризующейся малым радиусом действия адсорбционных сил и способностью к насыщению, каждый активный центр, адсорбируя молекулу адсорбтива, становится неспособным к дальнейшей адсорбции. В результате на поверхности может образовываться только мономолекулярный слой адсорбтива.

Природу молекулярной адсорбции характеризует также способность активных центров удерживать молекулы адсорбтива в течение определенного промежутка времени. Через некоторое время, в результате флуктуации кинетической энергии, молекулы отрываются от поверхности адсорбента и переходят в газовую фазу (в случае адсорбции на границе Г - Г). Взамен оторвавшихся молекул активные центры могут адсорбировать новые молекулы, которые также затем десорбируются. Это соответствует приведенному расчету вероятности адсорбции и десорбции.

Представим, по [139, 24], уравнение изотермы локализованной адсорбции, или уравнение Легмюра, пригодное как для описания адсорбции газов, так и растворенных веществ, в следующем виде

$$a = \frac{a_{\max} k P}{1 + k P} \quad (1.8)$$

здесь a_{\max} - количество адсорбтива (в молекулах), адсорбированное единицей массы (1г), соответствующее максимальному заполнению всех активных центров.

При малых и больших значениях p уравнение Ленгмюра дает приблизительно линейные участки на графике (рис. 1.17).

При малых давлениях величина $kp \ll 1$, и уравнение Ленгмюра превращается в

$$a \approx O^{\max} kp, \quad (1.9)$$

при этом адсорбированное количество вещества пропорционально p .

При больших значениях p возникает неравенство $kp \gg 1$, и соответственно

$$a \approx a_{\max}, \quad (1.10)$$

т.е. адсорбированное количество вещества становится не зависящим от p и описывается участком изотермы, почти параллельным оси давления (рис. 1.17).

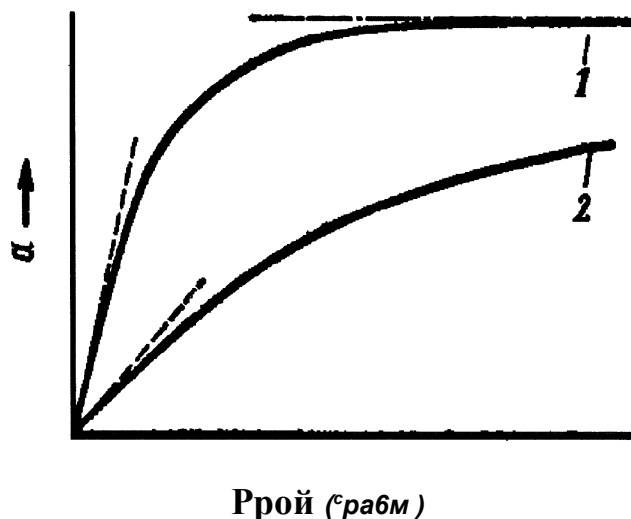


Рис. 1.17. Обычный вид изотерм адсорбции при различных температурах:

1 - изотерма, отвечающая температуре T_1 ;

2 - изотерма, отвечающая температуре T_2 ($T_1 < T_2$) [139]

Таким образом, адсорбция вещества из раствора осуществляется под влиянием редко расположенных на поверхности активных центров АЦ и характеризуется насыщаемостью. Следовательно, адсорбция СП на поверхности цементных зерен также сопровождается ее насыщаемостью, а чрезмерное (сверх a_{\max}) количество вводимого суперпластификатора будет оставаться в растворе и адсорбироваться на поверхности продуктов гидратации.

Представления о мономолекулярной! адсорбции Ленгмюра и полимолекулярной адсорбции Поляни создают предпосылки для оптимизации количества суперпластификатора в СПЦВС.

По [24], уравнение изотермы адсорбции применимо в случае, если адсорбция обусловлена силами, близкими по своей природе к химическим.

Применительно к хемосорбции константу равновесия можно выразить через теплоту реакции Q уравнением:

$$k = qe^{\frac{Q}{RT}}, \quad (1.11)$$

где q - постоянный множитель.

В этом уравнении при увеличении RT , или увеличении кинетической энергии молекул, увеличивается десорбция и уменьшается адсорбция.

Хемосорбция характеризуется специфичностью взаимодействия (непосредственный контакт), высоким, как указывалось, значением q_a (40-г400 кДж/моль) и необратимостью адсорбционного процесса. Для протекания адсорбции необходима обычная энергия активации E_a .

В теоретических расчетах теплоту хемосорбции можно заменять энергией связей соответствующих соединений [139]. При этом энергия ионной связи

$$E = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 d_0} \quad (1.12)$$

где d_0 - длина связи.

С учетом (1.12) константа полимолекулярного (рис. 1.16) адсорбционного равновесия по (1.11) может быть представлена в виде

$$k = q_i e^{\frac{U}{RT}}, \quad (1.13)$$

где U - энергия взаимодействия адсорбтива с поверхностью адсорбента в рассматриваемом слое адсорбционного объема.

Соответственно, скорость химической реакции, а значит хемосорбции, в рассматриваемом слое

$$\exp\left(-\frac{U}{RT}\right) \tag{114}$$

или

$$\bar{y} da = \left(\frac{V_0 e^{X}}{RT} \right) \tag{1.15}$$

Откуда

$$a_T - a_{равн} = \frac{V_0 e^{X}}{RT} \tag{1.16}$$

Механизм полимолекулярной адсорбции и десорбции в каждом слое определяется скоростью адсорбции и десорбции. Предполагается, что скорости адсорбции и десорбции в каждом слое определяются уравнениями:

$$v_a = v_0 \left(\frac{a}{RT} \right) \tag{1.17}$$

$$v_d = v_0 \left(\frac{a}{RT} \right) \tag{1.18}$$

В равновесии

$$v_d = v_a \tag{1.19}$$

$$V_0 e^{R1} = V_0 \tag{1.20}$$

Откуда

$$\frac{U}{RT} = 0,5 \tag{1.21}$$

Логарифмируя и учитывая энергию гидратации адсорбтива U_r для первого адсорбционного слоя, получим

$$\frac{-0,69}{RT} \tag{1.22}$$

$$U - U_r = 0,69RT, \tag{1.23}$$

а для последующих слоев из гидратированных молекул адсорбтива

$$U = 0,69-RT . \quad (1.24)$$

Для оценки толщины слоя, следовательно, необходимо определить энергию взаимодействия отрицательно заряженной молекулы (точнее полииона) С-3 с положительно заряженной поверхностью С3S и промежуточного вещества. Далее под молекулами суперпластификаторов, в частности С-3, в растворе подразумеваются полиионы, образованные за счет диссоциации активных функциональных групп.

Как известно, при одинаковой валентности анионов более высокой способностью адсорбироваться обладают ионы большего радиуса, что обусловлено большей полярностью и меньшей энергией гидратации такого иона [24]. Можно принять, что группа SO_3^- , как и ион SO_4^{2-} , имеет радиус $r = 2,3 \text{ \AA}$ (0,23 нм), а ион SO_3

OH^- $r_{OH} = 1,53 \text{ \AA}$ (0,153 нм) [64].

Следовательно, при адсорбции молекулы С-3 должна происходить десорбция гидратированного иона OH^- (его гидратного комплекса) от АЦ положительно заряженной поверхности, адсорбция на его месте гидратированной группы SO_3^- с частичной ее дегидратацией и образованием в итоге специфической адсорбции группы SO_3^- . Последнее обусловлено более низким значением энергии гидратации группы SO_3^- , по сравнению с энергией гидратации иона OH^- .

В связи с адсорбцией группы SO_3^- на положительно заряженных центрах (для цемента это катионы Ca^{2+}), потенциальный барьер в виде электростатического отталкивания отсутствует.

Предварительный расчет толщины слоя адсорбированного С-3 на мономинералах С3А и С3S свидетельствует о том, что толщина адсорбированного слоя значительно превышает размер молекулы С-3, имеющей степень конденсации $n=2-17$, что свидетельствует в пользу полимолекулярной адсорбции суперпластификаторов. В связи с этим, далее используем термины адсорбционный объем и адсорбционные слои в нем. Следовательно, адсорбция С-3 осуществляется по механизму, в котором первый слой молекул С-3 в адсорбционном объеме адсорби-

руется за счет ионной адсорбции с энергией по (1.12), возможно, с возникновением специфической адсорбции. Последующая адсорбция (в следующих адсорбционных слоях) происходит за счет дальнедействующего электрогетерогенного притяжения на расстоянии, превышающем толщину первого адсорбционного слоя.

Адсорбция первого мономолекулярного слоя осуществляется за счет локального электрического поля катиона Ca^{2+} как активного центра АЦ. Адсорбция следующих слоев, в которых напряженность электрического поля АЦ ослабевает, будет протекать до тех пор, пока скорости адсорбции и десорбции (за счет теплового движения) не станут равными. Это позволяет определить полную толщину равновесного адсорбированного слоя (адсорбционного объема), при которой дальнейшая адсорбция прекращается, а кривая на (рис. 1.9), станет параллельной горизонтальной оси. Следует предположить, что на структуру адсорбционных слоев будет оказывать влияние плотность расположения АЦ на поверхности. При небольших величинах электроповерхностного потенциала, расстояние между АЦ может превысить толщину адсорбционного объема, и он будет представлен в виде адсорбированных на поверхности отдельных, приближающихся к сферическим, частиц.

1.4. Гидратация и структурообразование ЦВС и СПЦВС

1.4.1. Электрогетерогенное твердение и его взаимосвязь с существующими теориями и представлениями о твердении портландцемента

Основанные на закономерностях и моделях коллоидной химии и физико-химической механики дисперсных систем, представления об электрогетерогенном твердении цемента [94] взаимосвязаны с предшествующими теориями и твердения и дополняют теорию П.А. Ребиндера о коагуляционно - кристаллизационном структурообразовании количественным описанием.

Согласно современным представлениям, выделяют два общепризнанных главных процесса твердения - гидратацию и структурообразование.

На ранних стадиях развития теории твердения вяжущих процессам гидратации придавали преобладающее значение, в связи с чем все теории твердения (по Х. Ле Шателье, В. Михаэлису, А.А. Байкову и П.А. Ребиндеру) подразделяли по механизму гидратообразования [167, 169, 8,114].

П.А. Ребиндер на основе глубоких исследований выделил и описал в теории твердения процесс структурообразования, считая, что именно он отражает физическую сущность формирования и роста прочности цементного камня. А.Ф.Полак, также выделяя важную роль процессов структурообразования, предложил классификацию существующих теорий твердения цемента не по механизму гидратообразования, а по механизму структурообразования:

- механическая теория по Х. Ле Шателье [167];
- коагуляционная теория по В. Михаэлису [169], развитая Р. Боггом [157], В.Ф. Журавлевым [48], и Ф.М. Ли [73];
- теория кристаллизационного структурообразования по П.А. Ребиндеру и Е.Е. Сегаловой [136].

А.Ф. Полак выделил также промежуточные теории:

- механико-кристаллизационную теорию структурообразования по Дж. Берналу [156];
- коагуляционно-кристаллизационную теорию структурообразования (ранние представления П.А. Ребиндера [114]).

Механическая теория предполагает механическое переплетение кристаллических сростков и возникновение между ними сил трения, что вызывает упрочнение цементного камня. По коагуляционной теории, упрочнение обусловлено возникновением коагуляционных контактов за счет молекулярных ван-дер-ваальсовых сил.

Кристаллизационная теория предполагает возникновение прочности структуры за счет кристаллизационных контактов, т.е. за счет химических сил.

Кроме указанных теорий, наиболее известны теоретические представления о структуре и структурообразовании И.Н. Ахвердова, В.И. Бабушкина, В.Н. Вырвого, В.Д. Глуховского, М.С. Гаркави, В.В. Капранова, А.С. Кошмай, З.М. Ларионовой, О.П. Мчедлова-Петросяна, Л.В. Никитиной, А.Г. Ольгинского, А.Н. Плу-

гина, А.Ф. Полака, Р.Ф. Руновой, М.А. Саницкого, В.И. Соломатова, М.М. Сычова, В.В. Тимашова, А.Г. Холодного, В.Л. Чернявского, В.В. Чистякова, и др. [3, 5, 4, 96, 80, 59, 31, 148,54, 61, 69, 84, 85, 147, 88, 27, 96, 98, 176, 118, 121, 124, 141, 142, 147, 146, 159, 160], а также исследования структуры цементов и различных композиций Ю.Г. Гасана, Л.Д. Ершова, П.В. Кривенко, В.А. Лисенко, В.А. Матвиенко, Ю.И. Орловского, А.В. Ушерова-Маршака, В.П. Сопова и др. [72, 31, 47, 65, 74, 77, 89, 131]. Анализ этих представлений и исследований показал, что более полное объяснение и возможность количественной оценки процессов структурообразования могут дать представления А.Н. Плугина об электрогетерогенном твердении цементов. Основанные на закономерностях коллоидной химии и физико-химической механики дисперсных систем, эти представления дополняют теорию твердения П.А. Ребиндера о коагуляционно-кристаллизационном структурообразовании количественным описанием процессов структурообразования [94].

В соответствии с этими представлениями структурообразование протекает в результате возникновения электрогетерогенных контактов между противоположно заряженными поверхностями продуктов гидратации и цементных частиц.

Практически все исследователи признают важную роль гелевой и кристаллизационной структур. Наличие гелевых (гидросиликатный гель, гидроферритный гель, гель гидроксида алюминия) и кристаллических гидратных фаз подтверждено физико-химическими методами исследований. В.В. Тимашовым впервые была сформулирована роль отдельных минералов, составляющих цементный камень (гелевидных и кристаллических фаз) в синтезе его прочности [91, 124]. По А.Е. Шейкину, Д. Тэбору и А.Н. Плугину, минимальная пористость и повышенная прочность цементного камня обеспечиваются оптимальным соотношением кристаллических и гелеобразных продуктов гидратации [94, 149, 178].

Следовательно, роль гелевых фаз в цементном камне сводится не только к обеспечению плотности пространства внутри кристаллического каркаса и амортизации внутренних напряжений, но и к обеспечению прочности возникающей структуры за счет прочного электрогетерогенного контакта между частицами

кристаллогидратов и геля, имеющих противоположные поверхностные заряды в жидкой фазе цементного теста.

1.4.2. Продукты гидратации портландцемента как элементы структуры цементного камня и их электроповерхностные свойства

Продуктами гидратации C_3S являются гелеобразные гидросиликаты кальция $xCaOSiO_2 \cdot nH_2O$ и портландит $Ca(OH)_2$ в молекулярном отношении 1:3.

Основность $x=CaO/SiO_2$ зависит от температуры твердения, водоцементного отношения и концентрации $Ca(OH)_2$ в жидкой фазе цементно-водной системы.

При обычных температурах твердения возникают высокоосновные двухкальцевые гидросиликаты C_2SH_2 состава $(1,5-2) CaOSiO_2 \cdot (2-4)H_2O$. Он является устойчивым только в условиях насыщенного и пересыщенного раствора $Ca(OH)_2$.

При понижении концентрации $Ca(OH)_2$ двухкальцевый гидросиликат переходит в модификацию $CSH (B)$, близкую к одноосновному $(0,8-1,5) CaO SiO_2 \cdot (1-2,5)H_2O$. При этом выделяется гидроксид кальция $Ca(OH)_2$.

Понижение основности приводит к повышению абсолютной величины электроповерхностного потенциала гидросиликатов кальция с $\psi_p - 0,07$ В, до $U_p - 0,37$ В [94].

Соответственно, увеличивается концентрация активных центров (потенциалопределяющих ионов OH^-) на поверхности частиц гидросиликатного геля ГСГ, и увеличивается прочность электрогетерогенных контактов.

Гидратация двухкальцевого гидросиликата C_2S при обычных температурах также приводит к образованию C_2SH_2 и $CSH (B)$, однако из-за отсутствия гидролиза количество свободного $Ca(OH)_2$ намного ниже.

При гидратации C_3A образуются гидроалюминаты кальция, состав которых также зависит от температуры, водоцементного отношения и концентрации $Ca(OH)_2$ в жидкой фазе. При обычной температуре гидратация C_3A приводит к возникновению неустойчивых гексагональных кристаллов состава $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$ и $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O$, которые с течением времени перекристал-

лизуются в кубический гидроалюминат состава $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В присутствии гипса гексагональные и кубические гидроалюминаты взаимодействуют с ним и образуют этtringит $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

В дальнейшем этtringит может перекристаллизоваться в моносulfатную форму $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 19\text{H}_2\text{O}$ с выделением воды (П.Г. Комохов [60]).

При гидратации $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ образуются продукты, подобные этtringиту и гидромоносulfоалюминатам кальция, а также феррогель $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [33].

При обычной температуре в течение 6 месяцев связывается около 10% воды по отношению к массе цемента. При полной гидратации цемента, достигаемой в лабораторных условиях, связывается химически 23-25% воды. Следовательно, оставшаяся часть воды связывается поверхностью продуктов гидратации (главным образом ГСГ, имеющего наибольшую удельную поверхность) физико-химически. За те же 6 месяцев твердения в нормальных условиях образуется в среднем 17% $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Однако в дальнейшем содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ уменьшается в связи с образованием более высокоосновных гидроалюминатов и гидроферритов кальция.

Изменение основности $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в этом случае также приводит к изменению электроповерхностного потенциала ψ_p , при этом абсолютная величина положительного потенциала ψ_p увеличивается, что, как и в случае с ГСГ, приводит к увеличению прочности электрогетерогенных контактов.

Влияние основности гидросиликатов и гидроалюминатов кальция на электроповерхностные потенциалы и прочность цементного камня обусловлено главным образом стехиометрическим соотношением между атомами кальция (носителями положительного поверхностного заряда при контакте с водой) и атомами кислорода (носителями отрицательного заряда в молекуле гидросиликата кальция).

Величины абсолютных электроповерхностных потенциалов ψ_0 и равновесных (при $\text{pH}=12$) электроповерхностных потенциалов ψ_p продуктов гидратации цементного клинкера, рассчитанные нами [25] по методике [94], приведены в табл. 1.3.

Таким образом, электроповерхностные свойства продуктов гидратации цемента играют важную роль при твердении ЦВС. При гидратации портландцемен-

та в нормальных условиях возникают кристаллические продукты гидратации, имеющие положительные равновесные при (рН=12) электроповерхностные потенциалы, и гелеобразные продукты гидратации - гидросиликаты кальция C_2SH_2 , CSH и феррогель $Be(OH)_3$, имеющие отрицательные равновесные электроповерхностные потенциалы. По [94], это приводит к возникновению электрогетерогенных сил притяжения, обуславливающих прочность цементного камня.

Основность гидросиликатов кальция в процессе гидратации снижается, что приводит к увеличению абсолютной величины их отрицательного равновесного электроповерхностного потенциала ψ_p . Основность гидроалюминатов кальция при твердении СЗА увеличивается, а вместе с этим увеличивается абсолютная величина ψ_p положительного потенциала гидроалюминатов кальция при переходе от гексагональных к устойчивым кубическим гидроалюминатам.

Таблица 1.3

Абсолютные и равновесные электроповерхностные потенциалы минералов цементного клинкера и продуктов гидратации

Вещество	Потенциал V_0 , в	Потенциал ψ_p , (при рН=12)	Характер структуры
$Ca(OH)_2$	+1,24	+0,54	Кристаллич.
C_2SH_2	+0,64	-0,07	Гелеобразный
CSH	+0,34	-0,37	Гелеобразный
Этtringит $C_3AS^?, H_{31}$	+0,9	+0,19	Кристаллич.
ГМСАК	+0,96	+0,25	Кристаллич.
Гексагональный двухкальцевый гидроалюминат кальция	+1,23	+0,52	Кристаллический
Кубический гидроалюминат кальция	+1,42	+0,71	Кристаллический

Переход этtringита в ГМСАК приводит к увеличению ψ_p . Это, а также дальнейшее образование ГАК и повышение их основности также обуславливает рост прочности цементного камня.

1.4.3. Влияние суперпластификаторов на гидратацию портландцемента и его минералов

Исследованиям суперпластификаторов на процессы твердения цемента и его минералов посвящены работы В.Г. Батракова, Л.И. Дворкина, М. Даймона, Г.Д. Диброва, Ф.М. Иванова, Р. Кондо, У. Косты, М. Коллепарди, В.М. Колбасова, И.И. Курбатовой, З.М. Ларионовой, В.А. Матвиенко, И. Одлера, В. Рамачандрана, И.Л. Сироткиной, С.М. Толчина, Р. Фельдмана, В.Р. Фаликмана, М.Ш. Файнер, Р.К. Юсупова, и др. [6, 9, 10, 44, 11, 50, 165, 180, 162, 170, 161, 90, 69, 19, 87, 171, 174, 175, 27, 134, 132, 133, 26 и др.]. Согласно этим работам, влияние суперпластификаторов сводится не только к эффекту суперпластифицирования цементного теста, но и оказывает влияние на скорость растворения минералов и состав жидкой фазы [44, 69], на гидратацию цементных минералов [170, 161], на сроки схватывания и раннее структурообразование [90, 165, 87, 9], на основность гидросиликатов кальция [134, 87], на кинетику пластической прочности [26] на морфологию и даже состав продуктов гидратации [19] и их характеристики как элементов структуры.

В основе указанного влияния СП на гидратацию портландцемента лежит их влияние на гидратацию наиболее активных минералов - C3S и C3A.

Влияние суперпластификаторов на гидратацию C3S. По [162], некоторые добавки - суперпластификаторы оказывают физические воздействия на C3S, которые изменяют связи между частицами и могут действовать на химические процессы гидратации и особенно на зародышеобразование и рост кристаллов.

Изучая степень гидратации алита в цементном камне с помощью количественного рентгенофазового анализа, авторы [26] показали, что цементный камень с добавками суперпластификаторов на основе меламина и нафталина в исследованном интервале времени гидратации (1-28 суток) характеризуется той же степенью гидратации, что и цементный камень без добавок.

По данным ИКС, гидратация C3S в присутствии С ДБ замедляется настолько значительно, что портландит не обнаруживается спустя сутки с момента начала процесса. Для обеспечения высоких технических эффектов адсорбционные слои

добавок не должны быть устойчивыми. Они должны либо стабилизировать цемент на время, необходимое для укладки бетонной смеси, либо характеризоваться достаточной проницаемостью и не создавать сколько-нибудь существенных препятствий при протекании процесса взаимодействия цемента с водой [26].

Это стабилизирующее действие в наименьшей степени проявляется у пластификатора на основе меламина, что, в частности, находит свое выражение в быстрой потере подвижности бетонных смесей, пластифицированных этой добавкой.

Однозначного мнения о роли исходных цементных частиц, их минеральных составляющих и продуктов их гидратации в адсорбции суперпластификаторов нет. По [102], первой стадией взаимодействия добавки с гидратирующимся вяжущим является адсорбция их молекул на гидратных новообразованиях. При этом в [134] показано, что степень адсорбции различных по величине фракций добавки С-3 неодинакова.

Как известно, нафталинформальдегидный СП представляет собой смесь большого числа полиметиленаполинафталинсульфонатов (ПНС) с различной степенью поликонденсации, т.е. различными по массе и размерам фракциями.

ПНС легкой фракции адсорбируются гораздо менее активно, рис. 1.18.

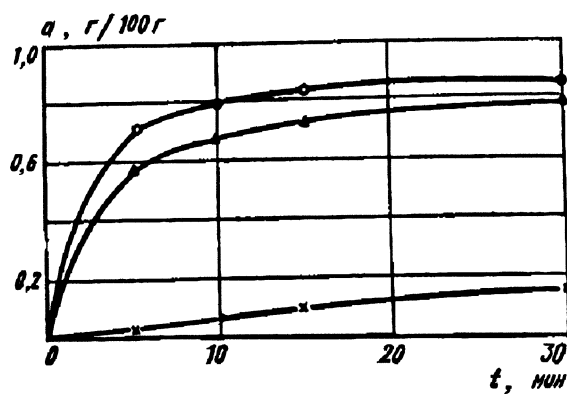


Рис. 1.18. Кинетика адсорбции фракции ПНС на портландцементе:

—о ----тяжелая фракция; —▲ ---- средняя фракция; —x---- легкая фракция [134]

Можно предположить, что при высоком содержании добавок, значительно превышающем оптимальную величину добавки для С3S, на редко расположенных АЦ (потенциалопределяющих ионах) адсорбируются наиболее крупные фракции

(в силу их более высокого заряда), при этом свободных активных центров для адсорбции легких фракций не остается. В случае адсорбции на СзА, т.е. при более высокой плотности активных центров, большие молекулы, если принять их форму сферической, адсорбируются хемосорбционно лишь к центрам, расположенным на расстоянии друг от друга, приближающемся к размерам самих молекул. Поэтому часть активных поверхностных центров между ними остается свободной, что и приводит к адсорбции на них легких фракций.

Согласно [87], введение СП изменяет химический состав продуктов гидратации СЗS, изменяя основность С/S и содержание воды Н/S. При этом основность гидросиликатов в заметной степени повышают полимерные ПНС, тогда как олигомерные ПНС больше влияют на количество связанной кристаллизационной воды.

Адсорбция СП на гидратных новообразованиях неизбежно приводит к замедлению процессов структурообразования, причем тем в большей степени, чем больше дозировка добавки [165].

Замедляющее действие характерно только для полимерных ПНС, тогда как олигомерные ПНС не изменяют или даже несколько ускоряют процесс схватывания. По мнению авторов [134], влияние адсорбционных слоев ПНС разного молекулярного веса обусловлено принципиальными различиями в их пространственном строении. По нашему мнению, попытка разделить механизм адсорбции суперпластификаторов на 2 типа для СЗS и СзА отдельно является необоснованной. Определенное экспериментально отличие в характере адсорбции на этих минералах обусловлено электростатическим взаимодействием между заряженной поверхностью минерала и зарядом молекулы суперпластификатора. Этому в принципе соответствует предполагаемый авторами [134] механизм электростатической адсорбции на СЗS.

Влияние суперпластификаторов на гидратацию СзА. Пластифицирующее действие СП на бетонную смесь во времени ограничено несколькими часами, поэтому большинство авторов считает, что их присутствие влияет, прежде всего, на гидратацию алюминатной составляющей.

По [19], присутствие СП задерживает превращение метастабильных гексагональных гидроалюминатов кальция в устойчивый кубический гидроалюминат.

Основные исследования в [19] проведены с СП под условным наименованием 10-03 и 30-03. Оба эти СП являются продуктами конденсации соответственно сульфированного меламина или нафталина с формальдегидом [134, 27].

Изучение продуктов гидратации СзА при этом было выполнено с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ), при В/Т =1, содержание СП 10-03=6%. Время гидратации составляло 0,5; 1 и 5 ч (рис. 1.19).

В контрольных образцах (без СП) вначале образуются неустойчивые гексагональные гидроалюминаты кальция C_2AH_8 и C_4AH_{13} пластинчатой формы (рис. 1.19, а), которые через 5 ч. превращаются в стабильный кубический гидроалюминат C_3AH_6 , представленный изометрическими образованиями (рис. 1.19, б). Эти результаты согласуются с данными других исследователей [158].

В контрольных образцах СзА с гипсом $CaSO_4$ уже через 5 мин наблюдались хорошо сформировавшиеся кристаллы этtringита, не изменявшиеся в течение 2 ч гидратации (рис. 1.20, а). При толщине менее 1 мкм длина кристаллов нередко составляла более 10 мкм. Эти данные хорошо согласуются с литературными, по которым в свободном пространстве развиваются длинные иглообразные кристаллы этtringита [168].

При введении в смесь СзА с гипсом СП 10-03 в количестве 3% вместо иглообразных кристаллов возникают удлиненные частицы с округлыми краями (рис. 1.20, б). Применение рентгенофазового анализа показало, что частицы, изображенные на этом рисунке, обладают кристаллической решеткой этtringита.

При введении в воду затворения теста из СзА с гипсом 6% 10-03 возникали кристаллы в виде коротких "обрубков", длина которых лишь ненамного превышала их ширину (рис. 1.20, в). Такая форма кристаллов отчетливо наблюдалась уже через 1 ч. после начала гидратации и сохранялась в течение 72 ч.

Морфологические изменения этtringита авторы [19] связывают с тем, что молекулы СП адсорбируются на поверхности растущих кристаллов и тем самым влияют на характер дальнейших процессов кристаллизации и

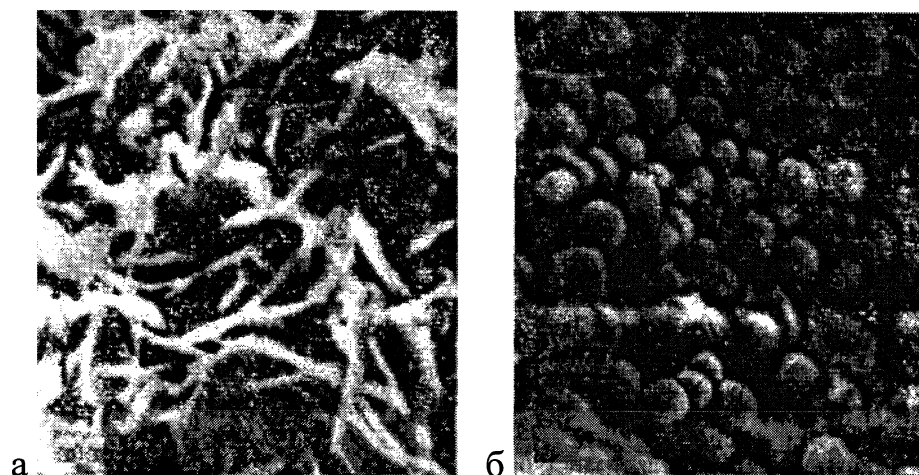


Рис. 1.19. Продукты гидратации C_3A при $W/T = 1$: а - через 0,5 ч.; б - через 5 ч [19]



Рис. 1.20. Кристаллы этtringита: а - в C_3A с насыщенным раствором гипса, через 2 ч. гидратации; б - то же с добавкой 3% «10-03»; в-в тесто из C_3A с гипсом с добавкой 6 % «10-03», $W/T = 1$ [19]

перекристаллизации. В случае этtringита адсорбция молекул СП, очевидно, происходит преимущественно на торцевых участках кристаллов, обладающих наибольшей поверхностной энергией, препятствуя их дальнейшему направленному росту. Это и приводит, по мнению этих авторов, образованию вместо вытянутых кристаллов почти изометричных частиц. В дальнейшем этtringит образуется на новых центрах кристаллизации, так что вместо крупных кристаллов возникает множество коротких частиц. Аналогичное явление, видимо, имеет место и при задержке перекристаллизации нестойких гексагональных гидроалюминатов кальция.

Авторы [175] связывают повышенную адсорбцию СП на СзА или на высокоалюминатных цементах, с быстрой гидратацией алюминатной фазы и образованием обладающих высокоразвитой поверхностью гидроалюминатов кальция, которые и адсорбируют молекулы СП. Однако в [134] это объяснение ставится под сомнение.

С помощью рентгенофазового анализа авторами [134] выявлено образование новых фаз, набор межплоскостных расстояний и интенсивностей дифракционных линий которых не характерен ни для одного из известных гидроалюминатов кальция. На термограммах выделенных соединений эти авторы обнаружили эндотермические эффекты при 110-120, 150-170 и 270-300°C, связанные, по их мнению, со ступенчатой дегидратацией, а также экзоэффект при 620-670 °C, отвечающий выгоранию связанного органического вещества. Ими установлено также, что аналогичные фазы - гидросульфonatoалюминаты кальция - образуются при затворении СзА растворами ПНС с любой степенью поликонденсации.

В [134] установлены три закономерности гидросульфonatoалюминатов:

- 1) основность всех гидросульфonatoалюминатов выше 4, что объясняется связыванием ПНС в виде Са-соли;
- 2) в случае олигомерных ПНС содержание кристаллизационной воды понижено, по сравнению с гексагональными гидроалюминатами и составляет 5-6 молекул на моль фазы;
- 3) гидросульфonatoалюминаты на основе полимерных ПНС, наоборот,

характер

теризуются повышенным содержанием кристаллизационной воды, составляющей от 18-20 до 57 молекул на моль.

Проведенный авторами перерасчет показал, что в полученном соединении на одну молекулу гидратированного СзА приходится примерно два элементарных звена лигносульфоната (т.е. две сульфированные фенилпропановые единицы, связанные с одним атомом Са). Они предполагают, что образование органоминеральных фаз, подобных гидросульфonatoалюминатам, является общей закономерностью гидратации СзА в присутствии суперпластификаторов.

Образование новых фаз в системе СзА - НгО - ПНС носит ярко выраженный кинетический характер и не связано с адсорбцией суперпластификатора на первоначально образующихся гидроалюминатах.

Гидросульфonatoалюминаты образуются в первую очередь и при затворении раствором ПНС смеси СзА - гипс состава 1:3. Образование этtringита может начаться только в более поздние сроки.

При этом степень устойчивости образовавшихся гидросульфonatoалюминатов определяется целым рядом факторов (растворимость самой фазы, наличие в жидкой фазе избытка ПНС, соотношение между избыточным ПНС и гипсом и т.д.).

По [162], исследовались суперпластификаторы - добавки натриевые или кальциевые соли нафталина (Na- ПНС, Са - ПНС) полидисперсной нафталинформальдегидной сульфокислоты. Испытывались также два других сульфоната - натриевая соль Р-нафталинсульфокислоты (2НСА) и дунатриевая соль 1,5-нафталиндисульфокислоты (15НДС), которые предварительно изучились в связи с взаимодействием с гидроалюминатами кальция (Фемон [162]). В отсутствие сульфатных анионов образовывались органоминералы олигомерные и с высоким молекулярным весом.

Для олигомеров органоминеральный состав описан с помощью формулы $[СаdAlг (ОН)і2]^{2+} \cdot 28Oз' \cdot пН2O$, а для полидисперсных сульфонатов с высоким молекулярным весом с помощью формулы $[СаdAlг (ОН)і2]^{2+} \cdot 28Oз' \cdot x/2Ca^{2+} \cdot x8Oз' \cdot пН2O$.

В присутствии сульфатов появляются как этtringит, так и органоминеральный состав. Их размеры зависят от исходного молярного отношения SO_3'/SO^{\wedge} . Когда это отношение уменьшается, количество этtringита увеличивается.

Морфология этtringита в присутствии ПНС отличается от обычно наблюдаемой в цементных пастах. Вместо длинных игл с шестигранным профилем, обнаружены малые кристаллиты, что соответствует данным [19] и рис. 1.20. ПНС в этом случае рассматривается как ингибитор роста кристалла (Лук и Эйчин [162]).

В отличие от [19], авторы [162] усматривают в качестве причины морфологического изменения этtringита значительное увеличение растворимости в присутствии Na-ПНС гипса или полугидрата. Свой выбор они основывают на результатах, полученных Джоликор и др. [162] для одинакового типа натриевого суперпластификатора. Вместе с тем Ca- ПНС не влияет на их растворимость, при этом задерживается осаждение гипса.

Влияние Na-(ПНС) на растворимость гипса и полугидрата объясняется тем, что ионизованные сульфогруппы в щелочной среде могут соединять в комплекс свободные ионы кальция, присутствующие в растворе, увеличивая растворимость сульфата кальция благодаря равновесному сдвигу.

Додсон и Хайден считают, что в случае лигносульфоната кальция первопричиной увеличения растворимости является комплексообразование Ca- Na-ПНС.

Вопреки этому, в присутствии ПНС, ряд авторов считает, что ПНС приводит к недопоставке растворенного сульфата кальция для формирования этtringита, Додсон и Хайден, Тэгнит-Хэмой и Эйчин, Джоликор и др. [162].

Влияние суперпластификаторов на гидратацию портландцемента. По [69], суперпластифицирующие добавки изменяют кинетику гидратации вяжущего и условия формирования гидратных фаз, но сами редко являются элементами структуры. Влияние их интенсивно проявляется в начальные сроки. По характеру изменения кинетических кривых концентраций ионов щелочных металлов и кальция эти авторы оценивали влияние вводимой добавки на растворение клинкера, кристаллизацию кальцийсодержащих фаз, на скорость образования этtringита.

По их мнению, добавка С-3 вызывает торможение процесса растворения цемента. Сорбируясь преимущественно на гидроалюминатах кальция, она тормозит кристаллизацию этtringита. При этом образование адсорбционных пленок, блокирующих поверхность твердой фазы и тормозящих гидратацию, вызывает удлинение индукционного периода.

Наблюдая под световым микроскопом за каплей цементно-водной суспензии между предметным и покровным стеклами, они установили, что в микропрепарате добавка С-3 дезагрегирует цементные частицы.

По данным рентгенофазовых исследований (линия $d=2,70$ $A=0,27$ нм) [19], СП 10-03 не оказывает существенного влияния на кинетику гидратации алюминатной составляющей в цементе ($B/C = 0,22$). В присутствии добавки 10-03 образуются гидроалюминаты более низкой основности, чем в контрольных образцах без СП.

Данные РЭМ показывают, что введение оптимального количества СП (0,4% 10-03) в тесто из портландцемента не вызывало сколько-нибудь заметного изменения структуры образцов, по сравнению с контрольными, рис. 1.21. Преобладающим элементом структуры для камня в возрасте 1 сутки являлись образования округлой формы с поперечными размерами от нескольких десятых долей микрона до нескольких микрон. В камнях в возрасте 7 суток эти образования имели несколько большие размеры, наблюдалось уплотнение структуры.

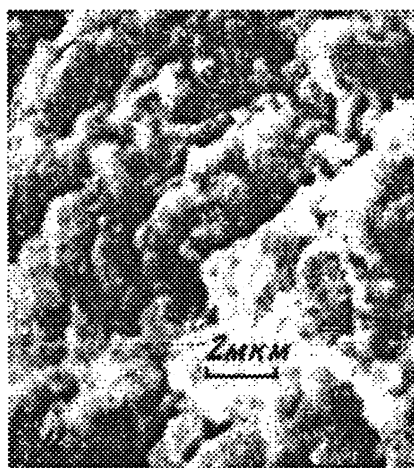


Рис. 1.21. Цементный камень с СП «10-03» (0,4%) через 7 сут. гидратации. Белгородский цемент [19]

При введении в цементную смесь избытка СП (1,5%) происходило расслоение смеси, цементный камень получался неоднородным, с невысокой прочностью. Рентгенофазовым анализом и при помощи РЭМ в таких образцах были идентифицированы крупные включения извести, гидроалюминатов, а также этtringит.

1.4.4. Теоретические предпосылки количественного представления о структурообразовании и прочности цементного камня из СПЦВС

Выполненный анализ литературных данных свидетельствует о том, что применение суперпластификаторов приводит к заметному изменению состава и характера гидратных новообразований, в частности: задержке образования, уменьшению количества и изменению морфологических особенностей этtringита; стабилизации неустойчивых гексагональных гидроалюминатов кальция; возникновению органоминералов с отрицательным поверхностным зарядом; уменьшению степени основности и увеличению количества гидросиликатного геля.

Это предполагает изменение соотношения между положительно заряженными кристаллогидратами и отрицательно заряженными гелевыми новообразованиями. По закономерностям электрогетерогенного структурообразования [94, 153], это должно вызвать уменьшение прочности цементного камня из СПЦВС, по сравнению с ЦВС, особенно при пониженной температуре твердения.

Основы электрогетерогенного твердения цементов [94] позволяют количественно описать влияние СП с помощью соответствующего уравнения прочности.

Уравнения прочности цементного камня, отражающие не эмпирические зависимости, а физическую сущность прочности, всегда представляли наибольший интерес [149, 150]. Наиболее соответствующими для анализа влияния суперпластификаторов на прочность цементного камня из СПЦВС нам представляются взгляды И.Н. Ахвердова и В.В. Капранова [3, 54].

Согласно этим взглядам, предел прочности бетона при сжатии представлен в зависимости от активности портландцемента, под которой подразумевается прочность цементного камня на разрыв, так как она непосредственно зависит от

прочности связей в его кристаллогидратной структуре. При этом структура цементного камня рассматривается в виде кристаллогидратных образований шарообразной формы с точечными контактами между ними площадью в один ион, избыточная вода равномерно распределена по объему и образует на кристаллогидратных частицах адсорбционный слой определенной толщины. Структурная прочность цементного камня на разрыв при этом зависит от сил взаимодействия между частицами кристаллогидратов, определяемых силой связи двух взаимодействующих ионов на их поверхностях (формула Кулона), а также от количества частиц и контактов между ними.

В отличие от И.Н. Ахвердова и В.В. Капранова, А.Н. Плугин с сотрудниками описывает уравнение прочности цементного камня по прочности электрогетерогенных контактов между отрицательно и положительно заряженными элементами структуры цементного камня [96, 79, 153].

Прочность электрогетерогенного контакта, в свою очередь, обеспечивают ион-ионные и ион-дипольные связи между потенциалопределяющими ионами (ПОИ) структурообразующих элементов друг с другом и с молекулой воды. В конечном виде уравнение прочности цементного камня при растяжении имеет вид [172]:

$$R_t = \frac{z_2 e v!}{\sqrt{327 c^2 d_1 h^{\wedge}}} \frac{z_1 d y i}{87 c^2 z, d] h^{\wedge}} \cdot 7R, \quad (1.25)$$

где h - расстояние между взаимодействующими ПОИ в контакте, м; h_g - расстояние между ПОИ и молекулой воды, м; μ - дипольный момент молекулы воды, Кл-м; индексы 1 и 2 соответствуют ПОИ на поверхностях контактирующих частиц; d - расстояние между ПОИ и противоионами в плотной части ДЭС, м; z - валентность ПОИ; e - заряд электрона, $1,6 \times 10^{19}$ Кл.

Величина γR в этом уравнении отражает произведение поверхностных концентраций (в поверхности разрыва цементного камня) положительно- и отрицательно заряженных частиц (структурных элементов).

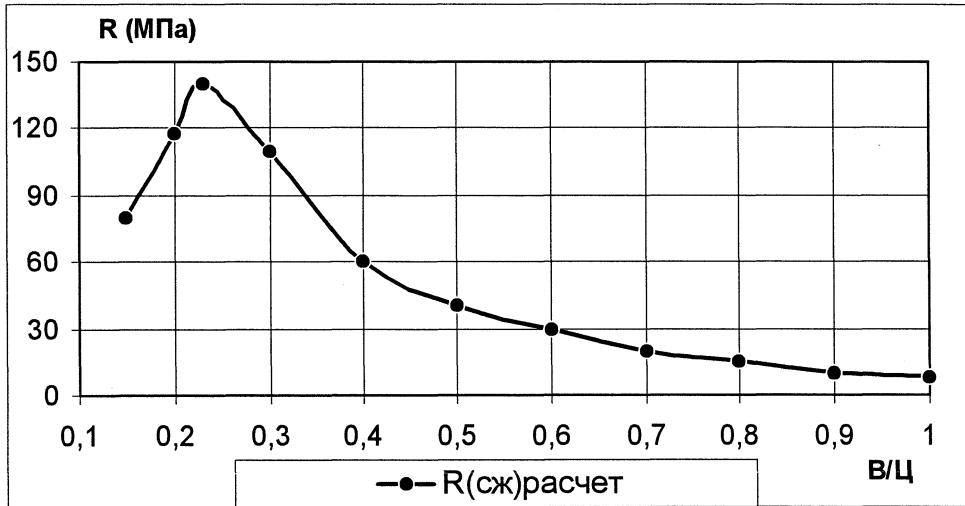
$$Y_R = \gamma \frac{2CA_{ah}x_{1,5} + 2CB_{ah}x_{1,5}}{p_j c/p_c + W - WJ} \frac{1^x}{PgW} \frac{(C/W)^2}{C/W + p_0 [1 - (W_{cc}/C)/(W/C)]^L} = K \frac{JA^{-7}}{L} \frac{z_1}{\gamma}; \quad (1.26)$$

где ah - степень гидратации цемента; A и B - массовые доли кристаллогидратов и геля в продуктах гидратации [149].

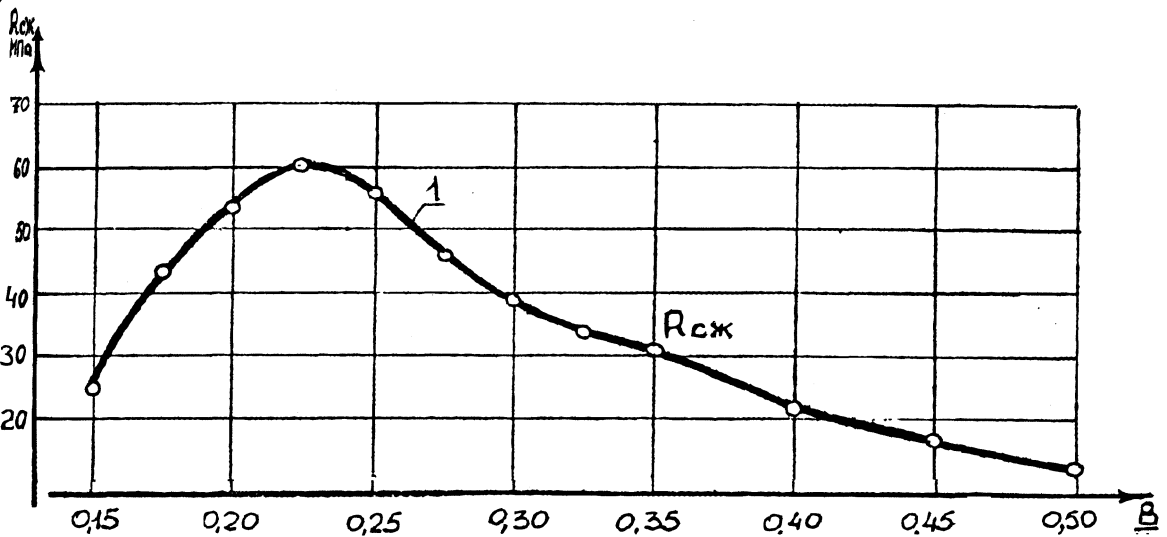
Результаты расчета [172] прочности цементного камня при сжатии ($K_{сж} \sim 1 < J_p$) в зависимости от водоцементного отношения (при $a = 0,5$; $A = 0,57$; $B = 0,65$) и соответствующие экспериментальные данные [93] для $R_{сж}$ представлены на рис. 1.22. Характер изменения расчетных величин близок к экспериментальным зависимостям $R_{01} <$ цементного камня от изменения $В/Ц$. Характер изменения $K_{сж}$ совпадает также с характером изменения плотности цементного камня. Достижение максимумов $R_{сж}$ и γ при $В/Ц = 0,22$ позволяют считать значение $В/Ц = 0,22$ оптимальным по прочности, плотности, микроструктуре и другим, связанным с ним, характеристикам.

Величины R_p и γ в (1.22а, 1.22б), а следовательно и прочности при сжатии $K_{сж}$, зависят от количественного соотношения между кристаллогидратными и гелевыми продуктами гидратации (соответственно A и B). Это подтверждается экспериментальными данными, обобщенными в [93, 153], для силикатных и алюминатных систем (рис. 1.23). Величины A и B изменяются при введении СП в ЦВС, по сравнению с бездобавочной ЦВС, что приводит к отклонению структуры цементного камня от оптимальной и снижению прочности [19].

а)



б)



в)

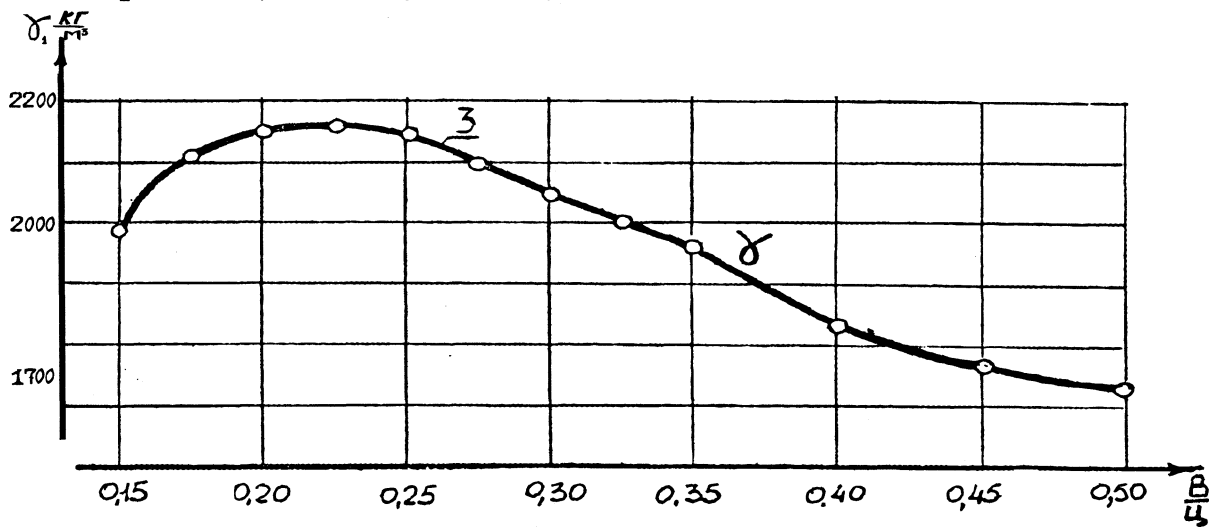


Рис. 1.22. Зависимость расчетных (а) и экспериментальных (б) [93], величин

проч-

ности при сжатии $R_{сж}$, а также плотности цементного камня $\rho_{цк}$ (в) [93] от водо-

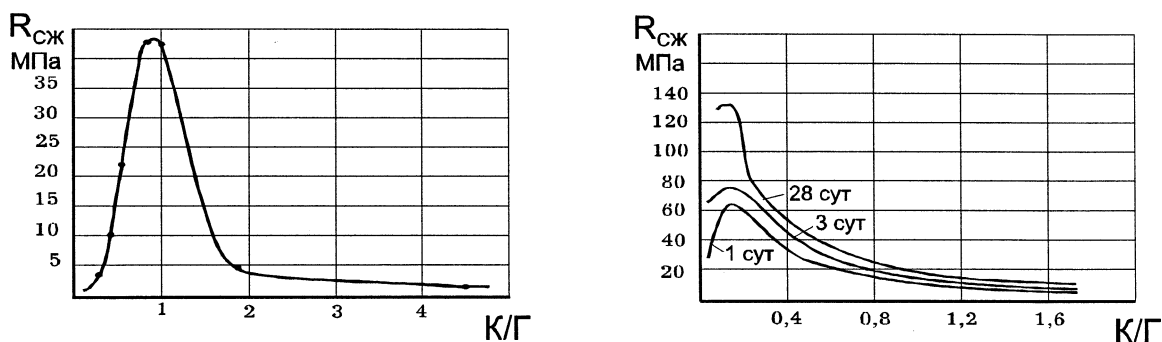


Рис. 1.23. Зависимость прочности при сжатии $R_{сж}$ искусственного камня из различных силикатных (а) и алюминатных (б) вяжущих веществ от массового соотношения положительно заряженных кристаллогидратных и отрицательно заряженных гелевых продуктов гидратации К/Г [153]

ВЫВОДЫ ПО РАЗДЕЛУ 1

1. Наиболее распространенным способом герметизации обводненных горных тоннелей является нагнетание различных цементно-водных составов. Однако недостаточная проникающая способность в трещины горных пород применяемых составов, невысокая прочность и низкая однородность по прочности образующегося камня из-за высоких В/Ц и пониженной температуры твердения не обеспечивают надежной гидроизоляции и усиления тоннелей.

Новая концепция надежного содержания и ремонта аварийно опасных обводненных горных тоннелей состоит в упрочнении и герметизации окружающих тоннель разрушающихся горных пород на глубину, не меньшей глубины их промерзания, путем нагнетания суперпластифицированных цементно-водных суспензий СПЦВС с низким В/Ц, с высокой проникающей способностью, а также кинетикой твердения при пониженных температурах не худшими, чем при нормальной температуре.

2. Научная гипотеза получения такого высокопрочного цементного камня из литой с высокой проникающей способностью цементно-водной суспензии в условиях пониженных температур состоит в снижении В/Ц за счет введения добавки - суперпластификатора, вызывающей пептизацию цементных флокул, а также устранение задержки структурообразования за счет введения добавки, обладающей одновременно ускоряющим и модифицирующим гидратные новообразования и структуру цементного камня эффектом.

3. Из числа распространенных на Украине добавок для исследований были выбраны Дофен и SL, обладающие более высоким суперпластифицирующим эффектом, а из числа добавок с ускоряющим и модифицирующим эффектами в условиях пониженных температур - хлорсодержащая добавка NaCl.

4. Вязкость и прочность на сдвиг ЦВС и СПЦВС не могут быть объяснены обычно принимаемыми за основные молекулярной и электростатической составляющими расклинивающего давления между цементными частицами из-за их чрезвычайно низких значений при В/Ц от 0,22 до 0,45. Ответственной за эти характеристики может быть электрогетерогенная составляющая расклинивающего давления, обусловленная притяжением между положительно заряженными (С3S и промежуточного вещества) и отрицательно заряженными участками (С2S).

5. Углубленный анализ существующих теоретических и экспериментальных исследований показал:

- основную роль в проявлении суперпластифицирующего эффекта играют адсорбция молекул суперпластификатора, являющегося анионным полиэлектролитом, на положительно заряженных поверхностях С3S и промежуточного вещества ПВ, а не только на СзА, как следует из литературных данных;

- в присутствии суперпластификаторов задерживается структурообразование СПЦВС, стабилизируются обычно неустойчивые гексагональные гидроалюминаты кальция, исчезает или изменяется морфологический облик этtringита, возникают новые органоминеральные (ОМ) продукты гидратации;

- указанные изменения должны привести к нарушению обычного для портландцемента соотношения между положительно заряженными и отрицательно заряженными частицами цемента и продуктами их гидратации, что и является наиболее вероятной причиной уменьшения скорости роста и снижения величины прочности цементного камня, особенно при пониженных температурах твердения (4°C).

6. Исследование и количественное описание механизмов проявления реологических свойств и процессов гидратации, структурообразования и роста прочности СПЦВС может быть выполнено на основе теории электрогетерогенного твердения портландцемента.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Исходные материалы и их характеристики

Исследовались материалы:

Портландцемент ОАО «Балцем» марки ПЦ 1-400 и ПЦ 1-500 ДСТУ Б В.2.7 - 46 -96. Истинная плотность по ГОСТ 310.2-76 $\rho_{ц}=3100$ кг/м³. Средний минералогический состав портландцемента, рассчитанный по способу, приведенному в [73], исходя из его среднего химического состава [55], приведен в табл. 2.1.

Добавки (табл. 2.2) выбраны по эффекту пластифицирования [37] из числа эффективных суперпластификаторов и с сильными пластифицирующими свойствами на основе лигносульфонатов натрия (лигносульфонаты технические - Релаксол, НЛК, SL и SL-A) и на основе натриевых солей сульфокислот нафталина и его производных (суперпластификаторы нафталинформальдегидного типа - Дофен, марка Б и Дофен - М, марка Б) (натриевой соли полиметиленафталинсульфокислот).

Релаксол разработан Коммунарским горно-металлургическим институтом, производится ТВО «Будиндустрия ЛТД», г. Запорожье, [1, 132]. Является комплексной добавкой, состоящей из водного раствора отхода коксогазовых заводов, включающего тиосульфат натрия, роданид натрия, сульфат натрия и воду, а также из лигносульфоната технического, натриевой соли бензолсульфокислоты и сульфата натрия. Добавку вводят в бетонную смесь с водой затворения в количестве 0,5-2,5% от массы цемента на сухие продукты.

Пластификатор НЛК [173] производится и реализуется фирмой ДП «Ресурс» АО Куряжский ДСК. Является водным раствором с содержанием основных веществ не менее 25%, что соответствует расходу добавки 1,0 л на 100 кг цемента. По желанию заказчика концентрация пластификатора в растворе может быть увеличена до 40%. Действующее вещество: растворимые соли лигносульфокислот.

Таблица 2.1

Средний минералогический состав портландцемента ОАО "Балцем"

Марка	Содержание окислов %									Содержание минералов %			
	п.п.п.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	$\text{CaO}_{\text{св}}$	шлак	C_2S	C_3S	C_4S	% И
О 1 В	чо о	МП СМ ГМ	СП ОО	ε	67,26	СМ о	СМ о	о	1-1 о	63-67	13-15	МП	12-13
1-1 ИП	ф о"	С1 ГМ	СП ТГ	1-4	40 СМ А 40	СМ о	о	о"	1-1 1-1	40 СП 40	1-1 СП	1 МП	СП 1 ГЧ

Таблица 2.2

Данные о добавках -пластификаторах, используемых в исследованиях

Пластификатор	Физическая форма	Действующее вещество	Расход добавки (по сухому %)
Релаксол	жидкость тёмно-коричневого цвета	растворимые соли лигносульфокислот	0,5-2,5%
НЛК		растворимые соли лигносульфокислот	0,24%
Дофен		натриевые соли сульфокислот нафталина и его производных	0,35-0,8%
SL		растворимые соли лигносульфокислот	0,25%

Физическая форма: жидкость тёмно-коричневого цвета. Значение pH 5% -го раствора - $12,0 \pm 0,5$. Плотность 25% -го раствора - $1,117 \pm 0,003$.

Суперпластификаторы SL и SL-A ТУУ 01116472.043 - 2000 [126]: разработаны харьковскими учеными. SL добавляют в количестве 0,25% по сухому веществу к весу цемента, SL-A добавляют в количестве 0,1% по сухому к весу цемента. SL-A является комплексной добавкой и содержит помимо олигомера, ещё и соли - сульфаты, поэтому одновременно обладает свойствами и эффективного пластификатора и ускорителя твердения.

Релаксол, НЛК, SL и SL-A в качестве основного компонента содержат лигно-сульфовую кислоту и её соли, которые относятся к ПАВ, точнее полиэлектролитам ПЭ гидрофильного типа.

Суперпластификаторы Дофен, марка Б и Дофен - М, марка Б разработаны Донецким ПромстройНИИпроектом, производится на Фенольном заводе и фирмой «Модиф» [172], г. Донецк. Физические свойства суперпластификатора - это водный раствор, близкий к 40%-ной концентрации. По внешнему виду - однородная жидкость коричневого цвета. Имеет легкий запах мыла. При температуре $+10$ - $+15^\circ\text{C}$ образует осадок. Температура замерзания -5°C , температура кипения $+95^\circ\text{C}$. Растворимость в воде неограниченная, pH 2,5%-ного водного раствора находится в пределах 7-10. Содержание сухого остатка в водном растворе находится в пределах 50-60%. Дофен представляет собой продукт олигомерного типа (олигомеры - полимеры с низкой молекулярной массой) на основе натриевых солей сульфокислот нафталина и его производных. Сухой остаток в своём составе содержит, %: олигомерную часть - натриевые соли олигомерной сульфокислоты нафталина и его производных 45-70; мономеры - натриевые соли сульфокислот нафталина и его производных 5-15; сульфат натрия до 20. Олигомерные соединения суперпластификатора могут быть представлены общей формулой:



m ?

где R - натриевая соль сульфокислоты нафталина; R - натриевые соли сульфокислот производных нафталина; n, m - степень поликонденсации сульфокислот (находится в пределах 2-15).

Рекомендуемая дозировка Дофен, марка Б - 0,6-0,8%, а Дофен М марка Б - 0,35-0,4% по сухому веществу к весу цемента. Дофен М марка Б - комплексная добавка, содержит помимо олигомера ещё и соли - сульфаты в связи с чем одновременно обладает свойствами эффективного пластификатора и ускорителя твердения. Дофен относится к малотоксичным веществам (4-ый класс опасности).

Вода водопроводная питьевая по ГОСТ 2874-82. Вода для бетонов и растворов по ГОСТ 23732-79.

2.2. Методы исследований

Исходные материалы и материалы, изготовленные из различных составов и различными способами, подвергались испытаниям ряда стандартных и оригинальных методов.

Методы исследований физико-механических свойств цементного камня. Физико-механические испытания проводились в соответствии с требованиями ГОСТ 310.4-81 (при сжатии и изгибе). Образцы испытывались по истечению 7, 28, 90 суток твердения с определением предела прочности при изгибе $R_{Ниг}$ и сжатии $В_{сж}$.

Сроки схватывания цементно-водных систем определяли при помощи прибора Вика по ГОСТ 310.3-76.

Определение вязкости цементно-водных систем. Реологические характеристики тампонажных растворов обычно определяются с помощью капиллярных (СПВ-5, ВЗ-4 и т.д.) или ротационных вискозиметров [76]. Однако литературные данные о динамической вязкости тампонажных растворов, особенно при низких В/Ц (до 0,5), противоречивы и недостаточно информативны.

Для определения вязкости суперпластифицированных цементно-водных систем разработана уточнённая (по сравнению с [83]) методика, в которой используется вискозиметр ВЗ - 1.

Термический метод исследований. Дифференциальный термический анализ (ДТА) образцов цементного камня из СЩВС выполнялся на дериватографе им. Курнакова. Термограммы снимали в режиме: навеска - 1000 мг, ДТА - 500 pV, T - 1000°C скорость подъема температуры -10 °/мин, эталонное вещество Al₂O₃ прокаленный.

Рентгенофазовый метод исследований. Рентгеноструктурный анализ фазового состава цементного камня из СПТ (ВС проводили на дифрактометре ДРОН-3. Использовалось излучение Си K_α с применением графитового монохроматора, обеспечивающего низкий фон кривой при малых значениях углов отражения. Интервал углов 2θ составлял 6-54°. Образец и счетчик рентгеновских импульсов вращаются автоматически в горизонтальной плоскости вокруг общей вертикальной оси гониометра с соотношением скоростей $V_{C4}=2V_{OVP}$. При этом счетчик измеряет интенсивность дифракционной картины последовательно под разными углами отражения. Показания счетчика регистрируются на диаграммной ленте.

Электронно-микроскопические методы исследования. Исследование микроструктуры цементного камня выполняли с помощью микроскопа ЭМ5 с дополнительным увеличением получаемых электронных микроскопических снимков с помощью сканера и ПЭВМ. Общепринятый метод электронно-микроскопического исследования включает три основных этапа:

- приготовление образца;
- регистрацию показаний (объекта);
- расшифровку полученных данных.

Для повышения информативности получаемых электромикроскопических снимков нами разработана методика дополнительного увеличения отдельных фрагментов этих снимков при помощи сканирующего устройства и ПЭВМ. Данная методика включает в себя следующие основные этапы:

- предварительное сканирование, выбор фрагмента и установление необходимой разрешающей способности;
- сканирование с получением изображения на экране ПЭВМ;
- регулирование яркости, контрастности и др. свойств;
- установление максимально возможного (в пределах допускаемой резкости изображения) увеличения при помощи ПЭВМ;
- печать и расшифровка полученных данных.

РАЗДЕЛ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗВИТИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ, ГИДРАТАЦИИ, СТРУКТУРООБРАЗОВАНИИ И ПРОЧНОСТИ ЦВС И СПЦВС**3.1. Реологические свойства ЦВС и СПЦВС****3.1.1. Структура СПЦВС с учётом гранулометрии и электроповерхностных свойств структурных элементов**

Общие представления о структуре ЦВС и СПЦВС. Цементно-водная суспензия (ЦВС) сразу после затворения цемента водой представляет собой структурированную дисперсную систему, состоящую из цементных частиц, как дисперсной фазы, и воды затворения, как дисперсионной среды. В зависимости от водоцементного отношения В/Ц в такой дисперсной системе будет изменяться толщина прослойки воды h_B между зёрнами цемента.

При невысоких В/Ц толщина прослоек воды между частицами цемента уменьшается, и в пределе (при удалении воды) эти прослойки должны исчезнуть. Это позволяет сплошную водную дисперсионную среду в ЦВС подразделить на воду в прослойках между частицами цемента и воду в объёме между ними (объёмная вода). Следовательно, в структуре ЦВС следует различать следующие элементы структуры: цементные зёрна, вода в объёме между цементными зёрнами и прослойки воды между цементными зёрнами.

В суперпластифицированных цементно-водных суспензиях (СПЦВС) добавляется ещё один элемент структуры - молекулы СП, которые, адсорбируясь на поверхности цементных зёрен и распределяясь в объёме воды (при избытке СП), коренным образом изменяют реологические свойства системы.

При высоких В/Ц, используемых обычно в тампонажных растворах, различие между водой в прослойках и объёмной водой, по существу, исчезает. Наоборот, чем меньше величина h_B , тем сильнее вода в прослойках подвержена влиянию поверхности частиц и отличается от свойств объёмной воды, тем сильнее проявля-

ется взаимодействие между цементными частицами. В соответствии с поставленной задачей получения СПЦВС для ремонта горных тоннелей с минимальной вязкостью и В/Ц дальнейшему исследованию подлежит высококонцентрированная дисперсная цементно-водная система (по определению Н.Б. Урьева, Н.Н. Круглицкого и И.Г. Гранковского [129, 66, 38]), в которой главную роль в проявлении реологических свойств играет гранулометрический (фракционный) состав цемента и молекул СП, их электроповерхностные свойства, толщина водных прослоек (расстояние между поверхностями цементных частиц) и взаимодействие между элементами структуры как следствие всего этого.

При этом взаимодействия между цементными частицами оцениваются согласно теории ДЛФО с учётом электрогетерогенных взаимодействий, а между частицами цемента и молекулами СП по закономерностям адсорбции.

Гранулометрический (фракционный) состав цемента и его влияние на проникающую способность ЦВС и СПЦВС и упрочнение горных пород при нагнетании. Гранулометрический состав, или распределение зерен цемента по их размерам, формируется при помоле цементного клинкера и зависит от длительности процесса измельчения и минерального состава клинкера.

В обычном портландцементе различают три фракции цемента - мелкую, среднюю и крупную. Применение СП обеспечивает пептизацию частиц в цементном тесте, что способствует индивидуальному влиянию каждой фракции цемента на свойства цементного камня. Это приводит к разделению цементных зерен на фракции при нагнетании СПЦВС в зависимости от толщины трещин в горных породах, что невозможно при использовании обычных ЦВС [46]. В связи с этим рассмотрим роль каждой фракции цемента на проникающую способность ЦВС и СПЦВС, а также прочностные свойства цементного камня из них.

Обычная ЦВС, заполняя более крупные трещины размером более 200 мкм (из-за флокуляции цементных зерен), не может заполнить возникшие до нагнетания микро и тонкие трещины. Кроме того, в соответствии с [46] притягивающее взаимодействие между положительно заряженными участками цементных зерен (С3S и ПВ) и отрицательно заряженными поверхностями трещин в горных породах

создает дополнительное сопротивление продвижению ЦВС при нагнетании и уменьшает эффективную толщину этих трещин, что дополнительно уменьшает проникающую способность ЦВС.

В связи с изложенным, дальнейшие механические воздействия, а также действие воды, приведут после нагнетания к превращению трещин в крупные, что будет способствовать последующему разрушению горной породы и обделки тоннеля.

Как было показано нами [46], перезарядка поверхности (СЗС и ПВ) с помощью СП должна привести к пептизации цементных частиц и исключению притягивающего взаимодействия между частицами цемента и поверхностями трещин в горных породах, что значительно повысит проникающую способность СПЦВС, по сравнению с ЦВС, при нагнетании.

Согласно обобщению работ, выполненному в [62], тонкость помола цемента, а также его фракционный состав оказывает сильное влияние на прочность цементного камня. Чем выше удельная поверхность, тем выше прочность [163]. Мелкая фракция цемента (0-10 мкм) определяет удельную поверхность цемента [181]. В раннем возрасте она оказывает также определяющее влияние на прочность цементного камня [14, 117]. Эта фракция содержит в основном менее твердые минералы СЗА и СЗС [177, 13]. Основную роль в 28 дневной прочности, и соответственно максимальной прочности цементного камня, играет средняя фракция цемента [166, 62]. Крупные фракции - инертные (низкоактивные), а по [32] могут даже вызвать явления разрушительного характера.

Исходя из изложенного, при нагнетании СПЦВС, тонкие трещины горных пород (до 10 мкм) будут заполняться мелкой фракцией цемента, и цементный камень в них быстро наберет раннюю прочность. Кроме того, мелкая фракция цемента (до 5 мкм) растворяется, как известно, полностью, что приведет за счет диффузии продуктов растворения к возникновению продуктов гидратации в микротрещинах горных пород.

Изложенное придает особо важную роль СПЦВС в упрочнении окружающих горных пород, т.к. разрушение твердых материалов начинается с микротрещин.

Ликвидация таких микро и тонких трещин предотвратит их переход в крупные, а следовательно устранит их дальнейшее разрушение и увеличит долговечность окружающей горной породы в пределах глубины проникания и обделки тоннеля.

Вместе с тем, чёткого деления фракций по размерам частиц нет. Так, по [149], эти фракции имеют размеры частиц: до 10 мкм (мелкая), 10-40 мкм (средняя) и более 40 мкм (крупная). По [33], эти фракции имеют размеры, соответственно, 0 - 10 мкм, 20 - 40 мкм и 60 - 90 мкм. В [62] при исследовании высокопрочных и особо быстротвердеющих портландцементов выделяются основные фракции 0-5 мкм (мелкая) и 5 - 30 мкм (средняя), а также крупная фракция с частицами 30-60 мкм и более. По [12], выделяются фракции <10 мкм - (30 - 45%), 10 - 20 мкм - (10-20 %), 20-30 мкм-(10-20 %), 30-50 мкм-(10-20 %) и >50 мкм-(10-25%).

По [12], крупные фракции содержат повышенное количество белита и ферритовой составляющей (как более трудно размалываемых), а мелкие фракции - повышенное содержание алита. В [75] выделяется фракция 7-15 мкм как более прочная и имеющая большее содержание С3S, а также фракция 10-25 мкм с меньшей прочностью. В третьей крупной фракции отмечается повышенное содержание С2S.

Гранулометрический состав оказывает существенное влияние не только на прочностные характеристики ЦВС и СПЦВС, но и на проникающую способность СПЦВС, в связи с чем возникает необходимость выполнить исследование гранулометрического состава используемого цемента.

Эти исследования выполнены с помощью седиментационного анализа в керосиновой дисперсионной среде, по аналогии с [20]. На рис. 3.1 представлена кривая седиментации, по оси ординат которой отложена масса осадка, а по оси абсцисс интервалы изменений размеров частиц цемента. Представление результатов седиментации в виде дифференциальной кривой позволило выделить чётко 3 фракции цемента со средними размерами частиц 10, 30 и 50 мкм и определенными интервалами размеров каждой фракции, соответственно: мелкая (<20 мкм), средняя (20 - 40 мкм) и крупная (40 - 70 мкм). В свою очередь в мелкой фракции

можно выделить наиболее мелкие частицы (<8 мкм), что в принципе соответствует данным [62, 75]. Эта фракция обеспечивает особо быстрое твердение [62], а фракция 8-20 мкм обеспечивает наибольшую прочность цементного камня [75]. В связи с этим можно предположить, что в наиболее мелкой фракции (<8 мкм) содержится преимущественно C_3A , а в мелкой (8 - 20 мкм) преобладает C_3S .

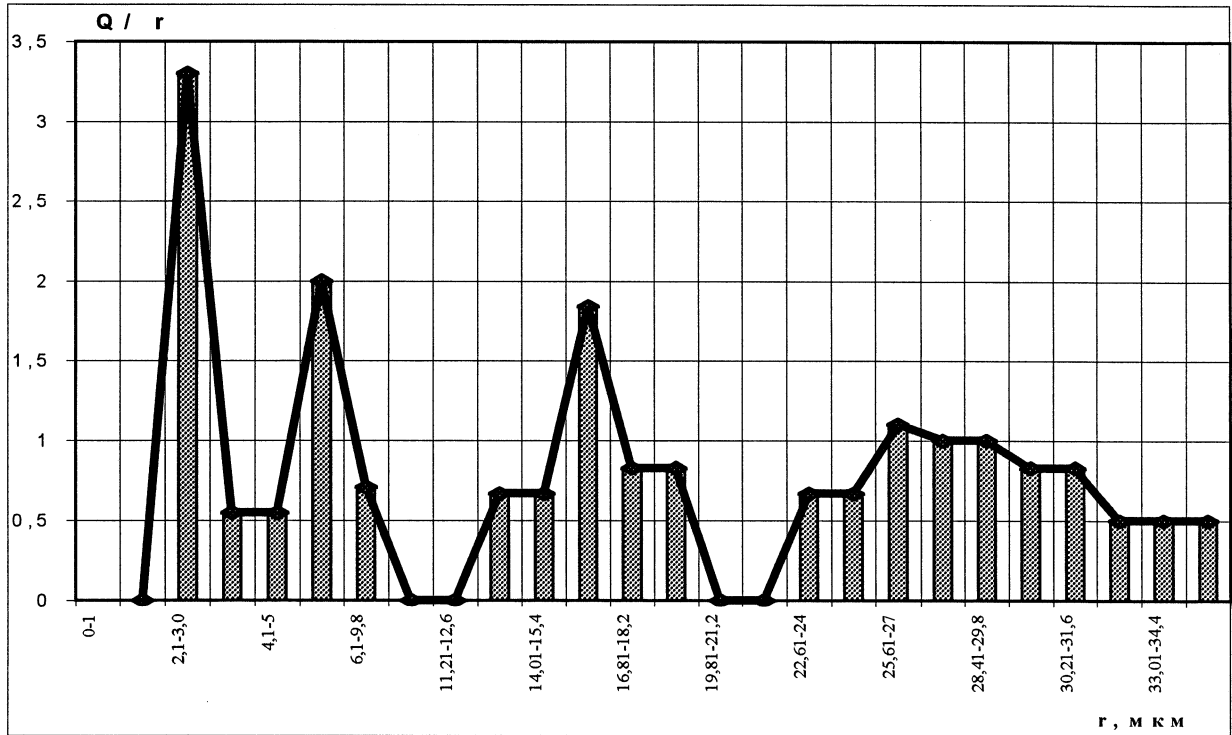


Рис. 3.1. Гистограмма и кривая распределения цемента по размерам частиц

Толщина водной прослойки. Средний размер (радиус) частиц в ЦВС может быть определен из формулы

$$s = \sqrt[4]{\frac{4 \gamma \Gamma^2}{3 \Gamma_{\text{ц}} \rho_{\text{ц}}}} \quad (3.1)$$

Откуда
$$\Gamma = \frac{3}{SP_4} \quad (3.2)$$

Определим величину γ при удельной поверхности портландцемента $s=3000 \text{ см}^2/\text{г}$ и истинной плотности цемента $\rho_{\text{ц}} = 3 \text{ г/см}^3$:

$$\Gamma_{\text{сп}} = \frac{3}{3000 \cdot 3} = 3,33 \cdot 10^{-4} \text{ см},$$

$$d_{\text{сп}} = 6,66 \text{ (мкм)} = 66600 \text{ \AA} = 6660 \text{ нм}.$$

Расстояние между частицами (или толщину прослойки воды) можно определить как $l = 2 - \delta$, где δ - средняя толщина слоя воды на поверхности цемента

$$\frac{R - R_{\text{внутр}}}{R_{\text{внутр}}} = \frac{V_{\text{внутр}}}{V - V_{\text{внутр}}} \quad (3.3)$$

где $V_{\text{внутр}}$ - доля $V_{\text{внутр}}$, необходимая для заполнения пустот между частицами цемента до начала их раздвижки водой.

Морфология цементных зерен. Сравнение размеров кристаллов C3S и C2S, а также участков промежуточного вещества с размерами цементных зерен и их фракций позволяют представить поверхность цементных зерен, во всяком случае, средних и крупных фракций, мозаичной, с отдельными участками на поверхности, состоящими из C3S, C2S и промежуточного вещества между ними, которое состоит из стеклообразной фазы, C3A, C4AF и других незакристаллизованных веществ, рис. 1.14.

В связи с этим, оценку электроповерхностных свойств промежуточного вещества, как уже отмечалось, необходимо производить для смеси C3A и C4AF.

По [33], C3S (алит) - кристаллический, кристаллы алита обычно имеют шести- или четырехугольную форму, предпочтительнее правильно сформировавшиеся кристаллы вытянутой формы размером 3-20 мкм. C2S (белит) - имеет округлые плотные кристаллы размером 20- 50 мкм. Алит и белит, в клинкере портландцемента вместе составляют около 75 %, остальные 25 % - ПВ, заполняющее объём между C3S и C2S.

В связи с изложенным, контакт между цементными зёрнами в цементном тесте будет осуществляться между локальными отрицательно заряженными минеральными участками C2S и положительно заряженными участками C3S и ПВ. При этом контакт между указанными минералами в основном возникает за счёт кристаллов правильной формы, и его можно считать плоским.

Это обуславливает необходимость при количественной оценке взаимодействий между цементными зёрнами учитывать не интегральные свойства поверхностей цементных зерен, а индивидуальные свойства слагающих их минеральных

фаз, что даёт возможность выполнять количественную оценку этих взаимодействий. В указанных взаимодействиях при низких В/Ц диффузная часть ДЭС поверхностей часто отсутствует, а взаимодействия осуществляются через плотные части ДЭС. При этом определяющую роль имеет потенциал плоскости наибольшего приближения ионов, или потенциал ψ_i (потенциал Гельмгольца), экспериментальное определение которого неосуществимо, а не экспериментально определяемый - потенциал. Величину потенциала ψ_i можно оценивать близкими ему величинами электроповерхностных потенциалов ψ_0 и ψ_p , которые определяются расчётным путём по методике [94, 25].

Электроповерхностные свойства цементных частиц и клинкерных минералов на их поверхности. Величины электроповерхностных потенциалов ψ_0 и равновесных электроповерхностных потенциалов ψ_p (при pH=12) цемента и его минералов, рассчитанные нами по методике [94, 25], представлены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Расчетные величины электроповерхностных потенциалов ψ_0 и ψ_p различных веществ

Формула вещества	Вычисленные значения электроповерхностного потенциала	
	$\psi_0, В$	$\psi_p, В$
C_3S	+0,74	+0,03
C_2S	+0,55	-0,16
C_3A	+0,90	+0,19
C_4AF	+0,66	-0,036
Промежуточное вещество ПВ (при $C_3A = 5\%$ и $C_4AF = 14\%$)	-	-0,029
Цемент [94]	+0,71	-0,04

Величина для промежуточного вещества ПВ определена исходя из того, что оно состоит главным образом из C_3A и C_4AF , по [94]:

$$\varphi_{\text{ПВ}} = \frac{V_{\text{C}_3\text{A}} \cdot Y_{\text{C}_3\text{A}} + W_{\text{C}_4\text{AF}} \cdot Y_{\text{C}_4\text{AF}}}{Y_{\text{C}_3\text{A}} + Y_{\text{C}_4\text{AF}}},$$

, олч
(3)

где $Y_{\text{C}_3\text{A}}$ и $Y_{\text{C}_4\text{AF}}$ – содержание C_3A и C_4AF в цементном клинкере.

При среднем содержании в цементе $\text{C}_3\text{A}=5\%$ и $\text{C}_4\text{AF}=14\%$ и при $\text{pH}=12$ равновесный потенциал промежуточного вещества в ЦВС составит:

$$\varphi_{\text{ПВ}} = \frac{1,0,05 - 0,036 \cdot 0,14}{0,19} \text{ В}$$

Молекулы суперпластификатора как активные элементы структуры СПЦВС.

Суперпластификатор (СП) является анионным полиэлектролитом, молекула которого как активный элемент надмолекулярной структуры СПЦВС состоит из углеводородного остова, поверхность которого в водной среде покрыта активными неорганическими группами SO_3^- с отрицательным зарядом.

Располагаясь по всей поверхности молекулы, неорганические группы (ионы) SO_3^- обеспечивают активное взаимодействие органического ядра (с прочной углеводородной связью) с неорганической цементно-водной суспензией на всех стадиях взаимодействия цемента с водой.

Отрицательно заряженные, как и частицы гидросиликатного геля, молекулы суперпластификатора имеют на порядок меньшие размеры. Например, молекулы С-3, имеющие степень конденсации $n=2-17$ и более, имеют размеры (с учетом адсорбированных молекул воды) от 10 до 50 А (1-5 нм), в то время как частицы гидросиликатного геля от 50 до 1000 А (5-100 нм).

Группы SO_3^- на поверхности частиц С-3 являются ее активными центрами. В контакте с водой они являются отрицательными потенциалопределяющими ионами ДЭС, а противоионами являются катионы Na^+ .

Электроповерхностные свойства ассоциатов С-3 из таких молекул можно оценить, как и всех частиц с ДЭС, плотностью поверхностного заряда q и электропо-

$$\frac{\epsilon_0 V_0}{47td_0} \quad (3.5)$$

Величина q может быть также определена по выражению

$$0,5Pze \quad (3-6)$$

где a - расстояние между группами SO_3' в молекуле С-3; P - вероятность диссоциации группы SO_3Na ; $0,5$ - доля группы SO_3 на поверхности ассоциата от их общего количества внутри этого ассоциата.

Вероятность P диссоциации группы SO_3Na на группу SO_3'' и ион Na^+ в воде определяется выражением

$$P = e^{0,25 - U_{и-и} + kT}, \quad (3J)$$

где $U_{и-и}$ - потенциальная энергия взаимодействия между группой SO_3' и ионом Na^+ ; $U_{г}$ - энергия гидратации иона Na^+ в объёме воды; kT - энергия теплового движения иона Na^+ ; $0,25$ - энергия гидратации иона Na^+ в расчёте на одну молекулу воды при числе гидратации 4.

Энергия $U_{и-и}$ обусловлена электростатическим притяжением между группой SO_3' и ионом Na^+ .

$$U_{и-и} = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 a_{1-2}} \quad (3.8)$$

где 1 и 2 - индексы, относящиеся к SO_3' и Na^+ ; a_{1-2} - расстояние между SO_3' и Na^+ ($a_{1-2} = r_1 + r_2 = 0,33 + 0,33 = 0,66$ нм); Z_1, Z_2 - валентности SO_3' и Na^+ .

Радиус группы SO_3' принят равным величине радиуса иона SO_4^{2-} [64].

Подставим соответствующие значения в (3.8):

$$\frac{1 - 1,6^2 \cdot 10^{-38}}{4 \cdot 3,14 \cdot 1 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 3,3 \cdot 10^{-10}} = 6,9 \cdot 10^{19} \text{ Дж.}$$

Энергия гидратации иона $Na^+ = 406$ КДж/моль [51]. Соответственно, энергия гидратации одного иона Na^+

$$U_{и-и} \approx 6000 \text{ Дж} \\ N_A \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$$

Подставим значения $\epsilon_{и.и}$, U_r и kT в (3.7):

$$p = \frac{6,9 \cdot 10^{19}}{0,25 \cdot 6,74 \cdot 10^{-17} + 4,04 \cdot 10^{-21}} = 0,0185.$$

В соответствии с рис. 1.1, б, звено молекулы С-3 можно представить формулой $C_{11}H_{10}OSO_3$. Молекулярный вес такого звена равен:

$$M = 12 \cdot 11 + 1 \cdot 10 + 16 + 32 + 16 \cdot 3 = 238 \text{ г/моль.}$$

Масса одного звена $C_{11}H_{10}OSO_3$:

$$m = \frac{M}{N_A} = \frac{238}{6,02 \cdot 10^{23}} = 3,95 \cdot 10^{-22} \text{ г.}$$

Примем плотность звена равной плотности нафталина $C_{10}H_8$ являющегося основой С-3, $\rho = 1,17 \text{ г/см}^3$ [108]. Объем звена $V = m/\rho = 3,95 \cdot 10^{-22} / 1,17 = 3,38 \cdot 10^{-22}$, г.

Размер одного звена, соответствующий величине a , равен

$$a = \sqrt[3]{V} = \sqrt[3]{3,38 \cdot 10^{-22}} = 7 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 7 \text{ \AA} = 0,7 \text{ нм.}$$

Подставляя P и a в (3.6), получим:

$$\frac{0,5 \cdot 0,0185 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}}{7^2 \cdot 10^{-20}} = -0,0030 \text{ Кл/м}^2.$$

Соответственно, абсолютный электроповерхностный потенциал суперпластификатора С-3 из (3.5) равен

$$V_0 = \frac{-q - 4 - 7t - d_0}{\epsilon \epsilon_0} = \frac{-0,003 \cdot 4 - 3,14 \cdot 3,3 \cdot 10^{-10}}{1,17 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12}} = -0,0141 \cdot 10^2 = -1,41 \text{ В.}$$

Как видим, абсолютный электроповерхностный потенциал ассоциатов, образующихся из молекулы С-3 имеет значительный по величине отрицательный потенциал $V|_0 = -1,41 \text{ В}$. Сопоставим его с аналогичными потенциалами простых веществ.

При контакте с водой часть поверхностных групп (ионов) будет контактировать с ионами H^+ и OH^- , в связи с чем равновесный потенциал станет равным [40]

$$V_p = V_0 + 0,059 \cdot \lg C_H = V_0 - 0,059 \cdot pH. \quad (3.9)$$

В нейтральной среде, при $pH=7$, равновесный потенциал равен

$$V_p = -1,41 - 0,059 \cdot 7 = -1,82 \text{ В.}$$

В щелочной среде цементно-водной суспензии, при $\text{pH}=12$

$$\psi = -1,41 - 0,059 \cdot 12 = -2,1 \text{ В},$$

что по абсолютной величине существенно больше, чем для гидросиликатного геля (для $\text{C}_2\text{SH} \setminus \setminus /_{\text{p}} = -0,11 \text{ В}$, а для $\text{CSH A} \setminus \setminus /_{\text{p}} = -0,37 \text{ В}$).

Таким образом, молекулы СП, в частности С-3, представляют собой дополнительные на порядок меньшие по размерам, чем частицы гидросиликатного геля (ГСГ), отрицательно заряженные элементы структуры. Они дополняют структуру цементного теста и цементного камня ещё одним уровнем структуры - надмолекулярным. Образующихся из них ассоциаты имеют наибольшую абсолютную величину отрицательного электроповерхностного потенциала. В связи с этим молекулы и ассоциаты С-3 должны активно участвовать во всех процессах взаимодействия цемента с водой, оказывая сильное влияние не только на реологические характеристики цементной суспензии, но и на процессы гидратации и структурообразования цементного камня.

3.1.2. Вязкость и прочность на сдвиг ЦВС и СПЦВС с учётом электроповерхностных свойств элементов структуры

В соответствии с разделом 1.2.2., рассмотрим сущность контактных взаимодействий между частицами портландцемента с учётом электроповерхностных свойств элементов структуры ЦВС и СПЦВС, и уточним механизм проявления их реологических свойств (вязкости и прочности сдвига).

Для этого выполним расчёт и анализ характеристик расклинивающего давления между поверхностями цементных частиц по формуле (1.7), в которой учтем также электрогетерогенное (притягивающее) взаимодействие между противоположно заряженными участками на поверхности цементных частиц. Назовём его электрогетерогенной составляющей расклинивающего давления.

Определим, какие взаимодействия играют определяющую роль в реальных величинах вязкости η и прочности сдвигу τ_a в цементно-водных системах. Зави-

симости экспериментально определенных величин $|\gamma|$ и τ_a от В/Ц представлены на рис. 3.2, а и б, соответственно [3].

Как видим, максимальные величины вязкости ($|\gamma|=90$ Пз, или 9 Н с/м^2) и сопротивления сдвигу ($\tau_a=1040$ Па) имеют место при величине $X=0,876$, где

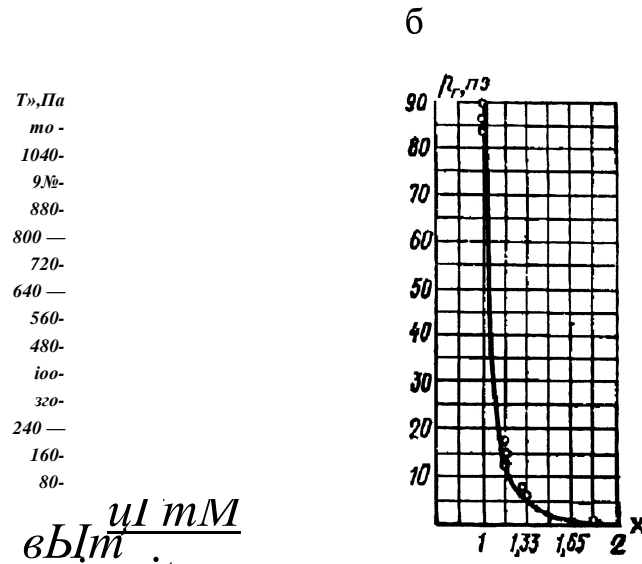


Рис. 3.2. Изменение: а- вязкости $|\gamma|$ цементного теста от В/Ц; б- предельного напряжения сдвига τ_a цементного теста от В/Ц [3]

$X=(В/Ц) \text{ НГ}$ (НГ - нормальная плотность цементного теста). При НГ = 0,25 величина В/Ц=0,22. При величинах $X=0,876$ (В/Ц=0,22) наблюдаются также максимальные коэффициенты внутреннего трения и модуля контактной упругости [3]. Кроме того, водоцементное отношение приближается к оптимальным значениям В/Ц=0,22-г0,25, при которых достигаются максимальная прочность и плотность (рис. 1.22) цементного камня [93, 153, 78].

Модуль упругости максимален для максимально плотной структуры цементного камня (ЦК), т.е. когда вода заполняет пустоты между частицами цемента, не раздвигая их. В этом случае объём воды (V_B) в цементном тесте равен объёму пустот ($U_{\text{пуст}}$) при его максимальном уплотнении ($V_B=V_{\text{пуст}}$).

Пустотность цементного камня определяется выражением

$$P_{\text{пуст}} = \frac{V_{\text{пуст}}}{V_{\text{ц}}} \cdot \rho_{\text{ц}} \quad (3.10)$$

При заполнении водой объёма пустот $V_B = V_{IP, .C}$, откуда:

$$\frac{\rho_{пуст}}{\rho_{ц}} \frac{V_{пуст}}{V_{ц}} = \frac{\rho_{пуст}}{\rho_{ц}} \frac{V_{пуст}}{V_{ц}} = n_{гус} \quad (3.11)$$

где $\rho_{ц}$ - истинная плотность цемента.

В данном выражении $V_{пуст}/V_{ц}$ соответствует $V/V_{ц}=0,22$, необходимому для заполнения пустот. Подставляя $V/V_{ц}=0,22$, получим :

$$\frac{\rho_{пуст}}{\rho_{ц}} \frac{V_{пуст}}{V_{ц}} = 0,22 \quad (3.12)$$

Определим величину молекулярного притяжения $\Pi(H)_{мо.-1}$ и электростатического отталкивания $\Pi(\delta)_{эс}$ для различных $h=28$. При этом толщину водной прослойки

$$\delta = \frac{V}{S} = \frac{I \cdot 0,22}{3000} = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ м} = 0,22 \text{ см.} \quad (3.13)$$

Значения $\Pi(H)_{мо.-1}$ для толщины прослойки h от 18 до 1500 Å (от 1,8 до 150 нм, $V/V_{ц} < 0,25$) приведены в табл. 3.2.

Для определения электрической (отталкивающей) составляющей $\Pi(\delta)_{эс}$ по уравнению (3.7) найдём толщину диффузной части $\delta_{диф}$ двойного электрического слоя ДЭС по выражению [139,152]

$$\delta_{диф} = \sqrt{\frac{2 \epsilon_0 R T c}{z_+ z_- F^2}} \quad (3.14)$$

где $\phi = \frac{z_+ z_- F \psi}{RT}$ - приведенный электрический потенциал (плоскости наибольшего

приближения) противоионов; c - концентрация противоионов ДЭС в объёме жидкой фазы, моль/м³; ϵ_0 - относительная диэлектрическая проницаемость в вакууме; R_0 - электрическая постоянная, $8,85 \cdot 10^{12}$; R - газовая постоянная, $R=8,31$ Дж/К-моль.

С другой стороны, для плоского эквивалентного конденсатора

$$\epsilon_{\text{диф}}^{\circ} \times \text{И1} \quad (3.15)$$

$$4 \text{л} \text{диф}$$

Откуда

$$- \frac{\epsilon_{\text{диф}}^{\circ} \text{оЖ1}}{\text{диф} \sim 4 \text{ж} |_0} \quad (3.16)$$

Приняв $\|i = \|o = 0,03 \text{ В}$ (для С3S), определим ϕ

$$y = \frac{2 \cdot 9,65 \cdot 10^4 \cdot 0,03}{2435} = 2,37 \text{ В.}$$

Величину концентрации противоионов Ca^{2+} в объеме жидкой фазы портланд-цементного теста примем на основании [67, 18, 149] равной $c = 0,03 \text{ моль/л} = 30 \text{ моль/м}^3$.

При этой концентрации плотность поверхностного заряда, по (3.14), равна:

$$\rho_o = \frac{1 \cdot 8,85 \cdot 10^{12} \cdot 2435 - 30}{2 \cdot 3,14} \frac{2,37}{\epsilon^2 + \epsilon^2} \frac{2,37 \text{ А}}{2,37 \text{ А}} = 0,95 \cdot 10^{13} \text{ Кл/м}^2.$$

Соответственно, по (3.16)

$$\phi = \frac{80 \cdot 8,85 \cdot 10^{12} \cdot 0,03}{4 \cdot 3,14 \cdot 0,95 \cdot 10^{13}} = 1,76 \cdot 10^{-9} \text{ м} (1,76 \text{ нм}).$$

Величина y_o в уравнении (1.7) - параметр Дебая, определяемый выражением:

$$y_o = \frac{z e x_j}{j} \frac{\epsilon V^2 J - 1 e^2 - 1}{r \|i \text{ А}} \frac{2,37}{e^{2+1} e^2 + 1} = 0,53 .$$

Величину ρ_o представим через концентрацию C_x :

$$\rho_o = C_{00} \cdot N_A, \quad (3.17)$$

где N_A - число Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23} \text{ 1/моль}$).

Соответственно, выражение для электростатической (отталкивающей) составляющей из (1.7) примет вид:

$$P(\phi > \phi) = - \langle \rangle 4 \cdot C_x \cdot N_A \cdot kT \cdot \gamma^2 e^{-\frac{\phi}{\lambda_D}} \quad (3.18)$$

Подставляя в него значения Co_0 , NA , KT и y_0 , получим выражение для $\text{П}^{\text{эст}}$ в более простом виде:

$$\text{П}^{\text{эст}} = 64 \cdot 30 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 4,04 \cdot 10^{21} \cdot \left(\frac{h}{0,53}\right)^2 \cdot e^{\text{диф}} = 1,32 \cdot 10^6 \cdot e^{\text{диф}}. \quad (3.19)$$

Зависимость $\text{П}^{\text{фст}}$ от h (в пределах от 18 до 1500 А (от 1,8 до 150 нм), $\text{В}/\text{Ц} < 0,25$) приведены в табл. 3.2. На рис. 3.3 показана графическая зависимость составляющих силовой характеристики расклинивающего давления от расстояния между поверхностями цементных частиц, определенных по (3.18).

В соответствии с рис. 3.3 и табл. 3.2 между частицами цемента действуют силы отталкивания $\text{ДП} = \text{П}^{\text{мол}} + \text{П}^{\text{эс}}$ при расстояниях между частицами h от 81 до

39 А (от 8,1 до 3,9 нм). На расстоянии менее 39 А (3,9 нм) наблюдается уменьшение отталкивающего расклинивающего давления, и кривая переходит в зону притяжения в сторону первого потенциального минимума. Однако для коагуляции цементно-водной системы в этом минимуме необходимо преодолеть структурно-механический барьер, обусловленный гидратным слоем воды и электростатическим отталкиванием при $h=39$ А (3,9 нм).

При расстоянии между частицами $h=109$ А (10,9 нм) наблюдается 2-ой потенциальный минимум величиной $\text{ДП}=0,109 \cdot 10^4$ Н/м². При $h=1000$ А (100 нм) $\text{ДЦ}^{\text{э}}$ практически исчезает, и между частицами действуют ничтожно малые силы. Можно предположить, что вязкость и сопротивление сдвигу как главные реологические характеристики цементного теста обусловлены фиксированием цементных частиц во втором потенциальном минимуме.

Величина $\text{ДП}_{\text{фр}} 0,109 \cdot 10^4 = 1090$ (Н/м²) в этом минимуме ($h=109$ А = 10,9 нм) близка к максимально возможному предельному напряжению сдвига по [3] $\tau_i = 1040$ Н/м² при $\text{В}/\text{Ц} = 0,22$. Это обуславливает необходимость анализа электростатической и молекулярной составляющих расклинивающего давления в зависимости от других более высоких значений $\text{В}/\text{Ц}$, использованных в [3] при оценке τ_a (рис. 3.2, а). Результаты расчета 8 по формуле (3.13) и $h = 28$, $\text{ГЦ}^{\text{фст}}$, $\text{П}^{\text{мол}}$ и $\text{П}^{\text{эс}}$ для этих значений $\text{В}/\text{Ц}$ приведены в табл. 3.3.

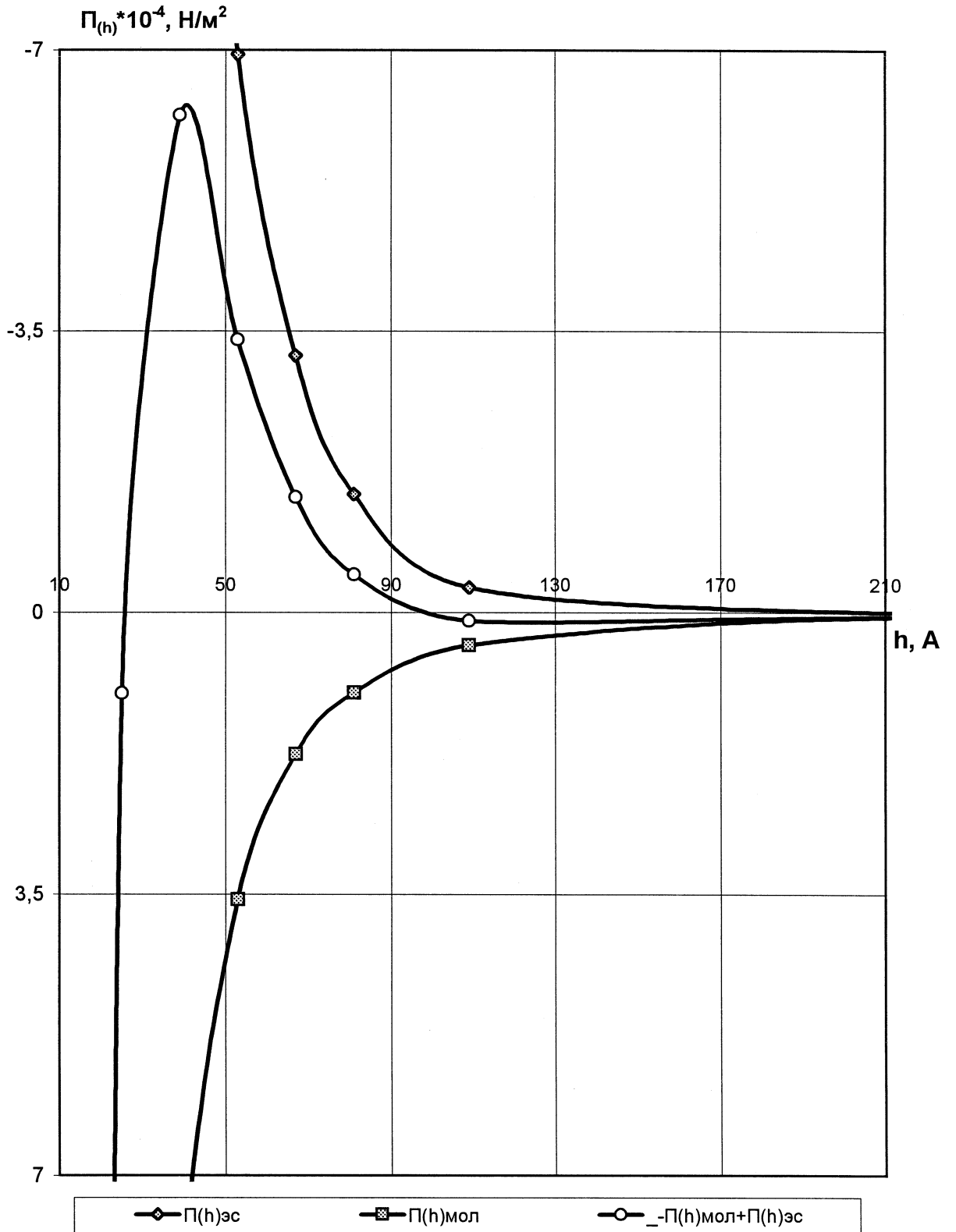


Рис. 3.3. Зависимость расклинивающего давления от расстояния между поверхностями цементных частиц

Таблица 3.2

Зависимость составляющих характеристик расклинивающего давления от расстояния между цементными частицами

h, А	$p_{(b/3диф)}$	$\Pi(b)_{эс}$ Н/м ²	$\Pi(b)_{мол}$ Н/м ²	$\Pi(b)_{эг}$ Н/м ²	$\Delta\Pi n_{(h)}Mон+n_{(h)}зс$ Н/м ²	$\Pi(b) \Pi(b)_{мол}+\Pi(b)_{эс}+\Pi(b)_{эг}$ Н/м ²
18	10,3679	-48,56-10 ⁴	90,84 О ⁴	1,2974 О ⁴	+42,244 О ⁴	+43,53 4 О ⁴
25	0,2494	-32,924 О ⁴	33,9-Ю ⁴	0,924 О ⁴	+0,984 О ⁴	+1,94 О ⁴
39	0,1146	-15,13-Ю ⁴	8,944 О ⁴	0,594 О ⁴	-6,194 О ⁴	-5,64 О ⁴
53	0,0526	-6,944 О ⁴	3,559-Ю ⁴	0,444 О ⁴	-3,3814 О ⁴	-2,9414 О ⁴
67	0,0242	-3,194 О ⁴	1,7634 О ⁴	0,35-Ю ⁴	-1,43-Ю ⁴	-1,084 О ⁴
81	0,0111	-1,474 О ⁴	0,9974 О ⁴	0,294 О ⁴	-0,4734 О ⁴	-0,183-Ю ⁴
109	23-10 ⁴	-0,3 4 О ⁴⁰	0,4094 О ⁴	0,214 О ⁴	+0,1094 О ⁴	+0,3194 О ⁴
211	8-Ю ¹⁶	- 0,001140 ⁴	0,05644 О ⁴	0,1110 ⁴	+0,0553 4 О ⁴	+0Д65-Ю ⁴
511	4,6-10 ¹³	0	0,003974 О ⁴	0,0454 О ⁴	+0,00394 О ⁴	+0,0494 О ⁴
1000	4,1 4 О ²⁵	0	5	0,023 40 ⁴	+0,0005-Ю ⁴	+0,02354 О ⁴
1500	6,44 О ³⁷	0	1,57	0,0154 О ⁴	+0,000164 О ⁴	+0,01516-Ю ⁴

Как видим, для реально существующих В/Ц (от 0,25 до 0,45) и соответствующих им значениям h (от 1880 до 15180 А, или от 188 нм до 1518 нм), величины $\Pi(\text{Б})_{\text{эст}}$ и $\Pi(\text{Б})_{\text{мол}}$ практически равны нулю рис. 3.4. Следовательно, молекулярная со-

ставляющая расклинивающего давления не может определять прочность на сдвиг и вязкость в реально используемых цементных пастах.

Проанализируем в связи с этим роль электрогетерогенной составляющей расклинивающего давления $\Pi(\text{Б})_{\text{эг}}$ в реологических свойствах цементно-водных систем (ЦВС).

Как и для электростатической составляющей контакт между частицами цемента представим в виде конденсатора малой площади, что позволяет считать его плоскопараллельным и применить соответствующее выражение для плоского конденсатора. Однако, в отличие от схемы конденсатора, эквивалентной электростатической (отталкивающей) составляющей, в данной схеме обкладки имеют противоположные заряды, что соответствует контакту между участками С2S (отрицательный) и С3S или ПВ (положительный) на цементных зернах.

Особенностью такого контакта является также то, что противоионы двойных электрических слоёв (ДЭС) контактирующих поверхностей также имеют противоположные заряды. В связи с этим в пространстве между обкладками конденсатора диффузные слои перемешиваются, а заряд противоионов в них нейтрализуется. Это позволяет рассчитывать расклинивающее электрогетерогенное (притягивающее) давление по простой формуле плоского конденсатора, независимо от степени заряженности поверхности частиц.

По формуле плоского конденсатора [68], расклинивающее давление

$$n_{(h),r} = \frac{\wedge}{2 \cdot \pi}, \quad (3.20)$$

Таблица составляющих расклинивающего давления и прочности на сдвиг ЦВС

В/Ц	h=25, А	$P(B)_{\text{мол}}, \text{Н/м}^2$	$P(B)_{\text{эс}}, \text{Н/м}^2$	$P_{\text{ЦВС(Юэг)}, \text{Н/м}^2$	$\wedge^{\text{ср.}} \text{Н/м}^2 [3]$
0,22	550	5,43	3-Ю ⁵	1104	1040
0,25	1880	0,8	0	285	264
0,26	2640	0	0	197	—
0,29	4620	0	0	104	120
0,3	5280	0	0	87	—
0,33	7260	0	0	57	54
0,35	8580	0	0	46	—
0,38	10560	0	0	33	21,5
0,4	11880	0	0	29	—
0,45	15180	0	0	15	-

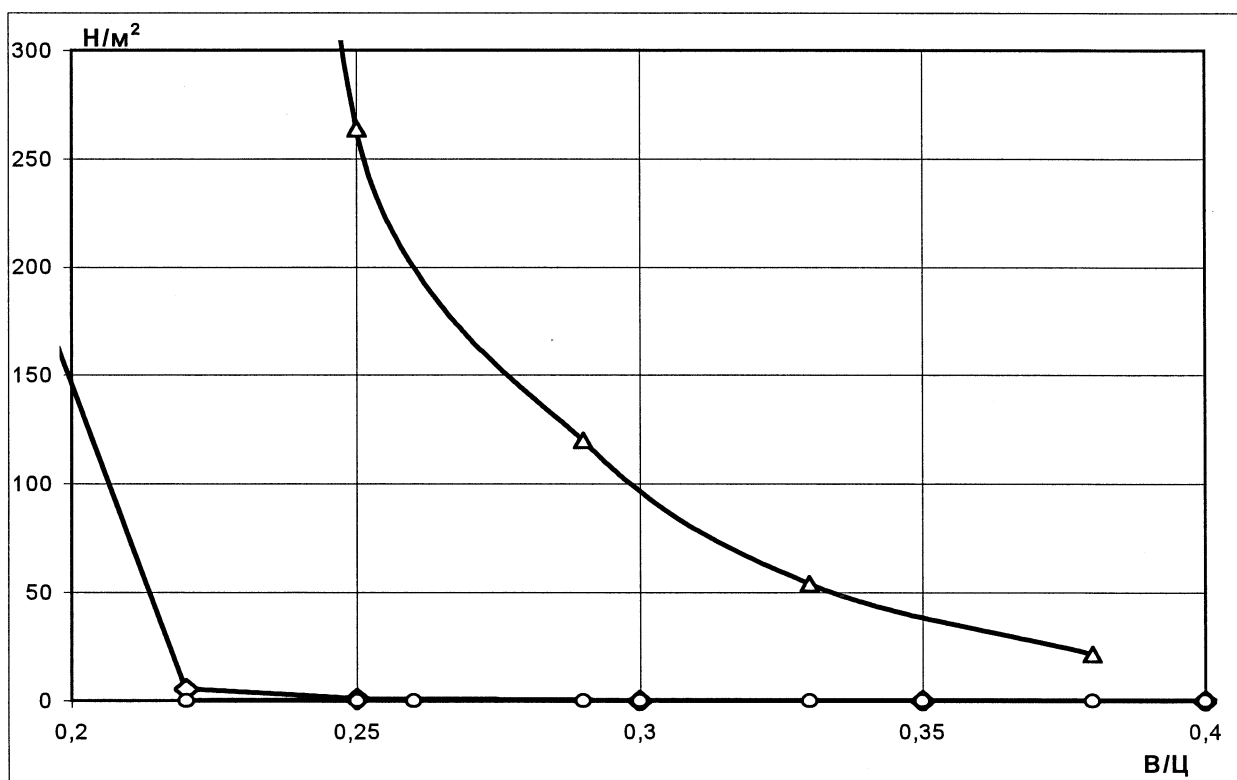


Рис. 3.4. Изменение в зависимости от В/Ц электростатической составляющей расклинивающего давления ГЦфс (-О-), молекулярной составляющей расклинивающего давления $P(B)_{\text{мол}}$ (-0-) и прочности на сдвиг τ_a (-А-)

Сила притяжения в электрогетерогенном контакте ЭГК 1, образованном отрицательно заряженными участком С2S на цементной частице 1 (рис. 3.5):

$$F(h)_{>3TM} = a = \frac{V_{C_3S+nB} \cdot q_{ic2S} \cdot Sc_{2S} - V_{C_3S+HB} \cdot q_{ic2S} \cdot Y_{C_2S} \cdot 81ЦЧ}{2h} \quad (3.21)$$

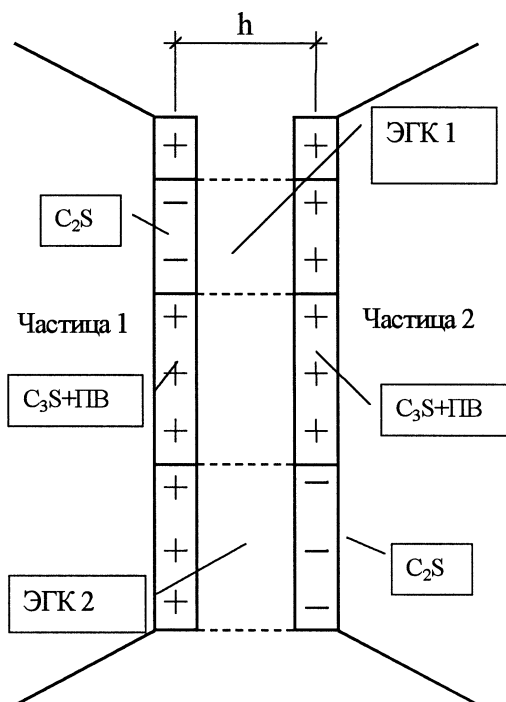


Рис. 3.5. Схема образования электрогетерогенных контактов между цементными частицами

Вероятность образования такого контакта определяется содержанием положительно заряженных минералов C3S+HB:

$$a_{3r} \sim Y_{C_3S+nB} \quad (3.22)$$

С учётом этого:

$$F(h)_{3na} = \frac{V_{C_3S+nB} \cdot Y_{C_2S} \cdot q_{ic2S} \cdot \$ЦЧ \cdot Y_{C_3S+nB}}{2h} \quad (3.23)$$

Соответственно, сила притяжения в электрогетерогенном контакте ЭГК 2, образованном участком C2S на цементной частице 2:

$$F(h)_{3iK2} = \frac{V_{C_3S+nB} \cdot Y_{C_2S} \cdot q_{2.C_2S} \cdot \$2ЦЧ \cdot Y_{C_3S+nB}}{\Gamma \Gamma} \quad (3.24)$$

Т.к. $q_{ic2S} = q_{2C_2S} = q_{C_2S}^{HB}$ среднем $S_{m4} = S_{2U4} = 8ЦЧ$, суммарная сила взаимодействия между двумя частицами равна:

$$P(11)ЭГК - P(Б)ЭГК1 + F(h)_{3fK2} = \frac{V_{C_3S+HB} \cdot Y_{C_2S} \cdot Q_{C_2S} \cdot \$ЦЧ \cdot Y_{CaS+HB}}{h} \quad (3-25)$$

Сила взаимодействия, приходящаяся на единицу сечения в ЦВС:

$$\Gamma(\text{Б})_{\text{цвс.ЭГК}} = P(\text{Б})_{\text{ч.ЭГК}} \cdot K_{\text{ц}}, \quad (3.26)$$

где $K_{\text{ц}}$ - концентрация цементных частиц в ЦВС

$$K_{\text{ц}} = \frac{P_{\text{ц}}}{P_{\text{ц}} + P_{\text{т}} + P_{\text{б}}} \approx 1 \quad (3.27)$$

Вероятность образования контакта между цементными частицами в рассматриваемом сечении определяется подобно вероятности образования электрогетерогенных контактов, концентраций цементных частиц в ЦВС:

$$a_{\text{ц}} = K_{\text{ц}}$$

Результирующая сила взаимодействия между цементными частицами, приходящаяся на площадь $\delta_{\text{цвс}}$ сечения ЦВС:

$$P(\text{Б})_{\text{цвс.ЭГК}} = P(\text{Б})_{\text{ч.ЭГК}} \cdot K_{\text{ц}} \quad (3.28)$$

$$P(\text{Б})_{\text{цвс.ЭГК}} = \frac{V_{\text{C}_3\text{S}+\text{nB}} \cdot V_{\text{C}_2\text{S}} \cdot V_{\text{C}_2\text{S}} \cdot \text{И}(\text{Б})_{\text{цвс.ЭГК}}}{P_{\text{цвс}}} \approx \frac{V_{\text{C}_3\text{S}+\text{nB}} \cdot V_{\text{C}_2\text{S}} \cdot V_{\text{C}_2\text{S}} \cdot \text{И}(\text{Б})_{\text{цвс.ЭГК}}}{P_{\text{цвс}}} \cdot K_{\text{ц}} \quad (3.29)$$

где

$$K_{\text{общ}} = V_{\text{C}_2\text{S}} \cdot V_{\text{C}_3\text{S}+\text{nB}} \cdot K_{\text{ц}} \quad (3.30)$$

Величина $q_{\text{C}_2\text{S}}$ определяется из условия концентрации всех противоионов в плотной части или по формуле плоского ДЭС:

$$Q_{\text{C}_2\text{S}} = \frac{V_{\text{C}_2\text{S}}}{4\pi r d_0} \quad (3.31)$$

где $\epsilon_{\text{в}}$ - диэлектрическая среда в конденсаторе.

Следовательно

$$I(\text{Б})_{\text{ЭГ.ЦВС}} = \frac{W_{\text{C}_3\text{S}+\text{nB}} \cdot V_{\text{C}_2\text{S}} \cdot V_{\text{C}_2\text{S}} \cdot \epsilon_{\text{в}} \cdot V_{\text{C}_3\text{S}+\text{nB}} \cdot V_{\text{C}_2\text{S}}}{\text{общ} \cdot \text{ила}; \text{общ}} \quad (3.32)$$

Здесь $d_0 = r_2 + r_{\text{ин}} = 1 + 1,53 = 2,53$, нм.

Для потенциалов минералов можно принять соответствующие им равновесные электроповерхностные потенциалы $\psi_{c_2z} = \Delta\phi_B$, и $V_{C_3S+ПВ} = 0,3$ В (табл. 3.1).

Подставим эти величины и $\epsilon_b = 80$ в (3.32), получим

$$- \frac{80 - 8,85 \cdot 10^{-12} - 0,03 - 0,16}{4 \cdot 3,14 \cdot 2,53 \cdot 10^{-10}} \cdot \frac{1069 \cdot 10^4}{\pi} \cdot \Gamma^2 \cdot K_{\text{общ}} \text{ Н/м}^2 \quad (3.33)$$

Зависимость Цтфг и ГЦ) от h в пределах от 18 до 1500 А, (1,8 - 150 нм) представлены в табл. 3.2 и на рис. 3.6.

Как видим, полное расклинивающее давление Ц), учитывающее электрогетерогенную составляющую Пдфг, также имеет первый потенциальный минимум (притягивающий) при h меньше 18 А (1,8 нм), барьер высотой - $5,6 \cdot 10^4$ Н/м² при $h=39$ А (3,9 нм), второй потенциальный минимум (притягивающий) высотой 3190 Н/м² при $h=109$ А (10,9 нм). Вместе с тем притягивающее расклинивающее давление за счет его электрогетерогенной составляющей остаётся значимым для больших h , например 152 Н/м² для $h=1500$ А (150 нм).

Зависимости расклинивающего давления от В/Ц, а также прочности на сдвиг, по [3], (при $V/C = 0,22^{-0,45}$), приведены в табл. 3.4 и на рис. 3.7. Как видим, величины электрогетерогенной составляющей расклинивающего давления ГЦ)ЭГ ЦВС почти совпадают с экспериментальными величинами прочности на сдвиг τ_c по [3]. Это подтверждает основную роль электрогетерогенного притяжения между цементными частицами в реологических свойствах ЦВС.

В то же время наличие электрогетерогенной составляющей расклинивающего давления П(Б)ЭГ предполагает отсутствие каких-либо отталкивающих сил [152, 139, 24], что должно привести в конечном счёте к коагуляции в ближнем потенциальном минимуме или к, так называемой, взаимной коагуляции. В этом случае

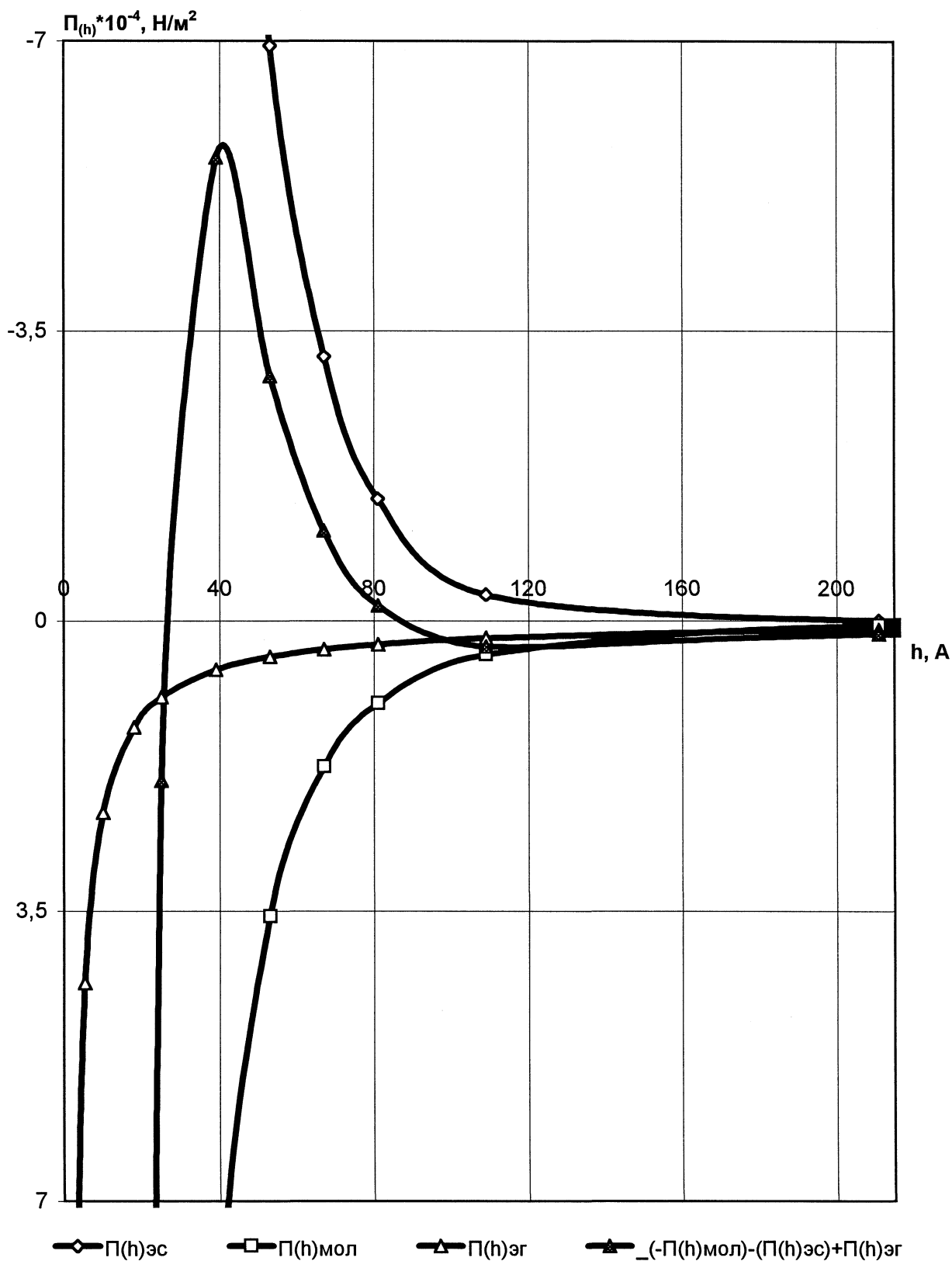


Рис. 3.6. Зависимость расклинивающего давления от расстояния между цементными частицами с учетом электрогетерогенной составляющей

препятствовать коагуляции может лишь механический барьер. В частности, реально существующим механическим барьером должны быть бугорки роста на поверхности C3S или первичные новообразования на этой поверхности цементных зерен, которые возникают уже в первые секунды при затворении цемента водой [137, 179, 138].

Выполненный нами статистический анализ размеров бугорков роста по [137] и новообразований на C3S по [179] позволил определить их средний размер $\delta_{б.р} = 550 \text{ \AA}$ (55 нм).

Таким образом, анализ роли молекулярной, электростатической (отталкивающей) и электрогетерогенной (притягивающей) составляющих расклинивающего давления показал, что ответственной за реологические характеристики (прочность на сдвиг и вязкость) цементно-водных систем при реальных В/Ц является не молекулярная, а электрогетерогенная составляющая расклинивающего давления, обусловленная притяжением между отрицательно заряженными участками C₂S и положительно заряженными участками C3S и промежуточного вещества (C₃A + C₄AF) на поверхности цементных зерен.

При снижении В/Ц до максимального сближения частиц высокая прочность связи между ними не возникает, по всей вероятности, из-за практически мгновенно возникающих на активных центрах цементных зерен бугорков роста или первичных поверхностных новообразований.

Это подтверждается данными о высокой прочности цементного камня (ЦК) сразу после его горячего прессования [116] и вяжущих контактного твердения, получаемых таким же способом [31, 176].

Данные для расчёта $n_{(h)gr t(BC}$ в ЦВС

В/Ц	§	h=28	$K_{ц}$	$K_{общ}$	$\Pi(б)_{гр.ЦВС}$
0,22		550	0,59	0,055	1104
0,25	990	1880	0,56	0,05	285
0,28	1320	2640	0,55	0,0485	197
0,29	2310	4620	0,53	0,045	104
0,3	2640	5280	0,526	0,043	87
0,33	3630	7260	0,494	0,039	57
0,35	4290	8580	0,48	0,037	46
0,38	5280	10560	0,459	0,0335	33
0,4	5940	11880	0,446	0,032	29
0,45	7590	15180	0,417	0,021	15

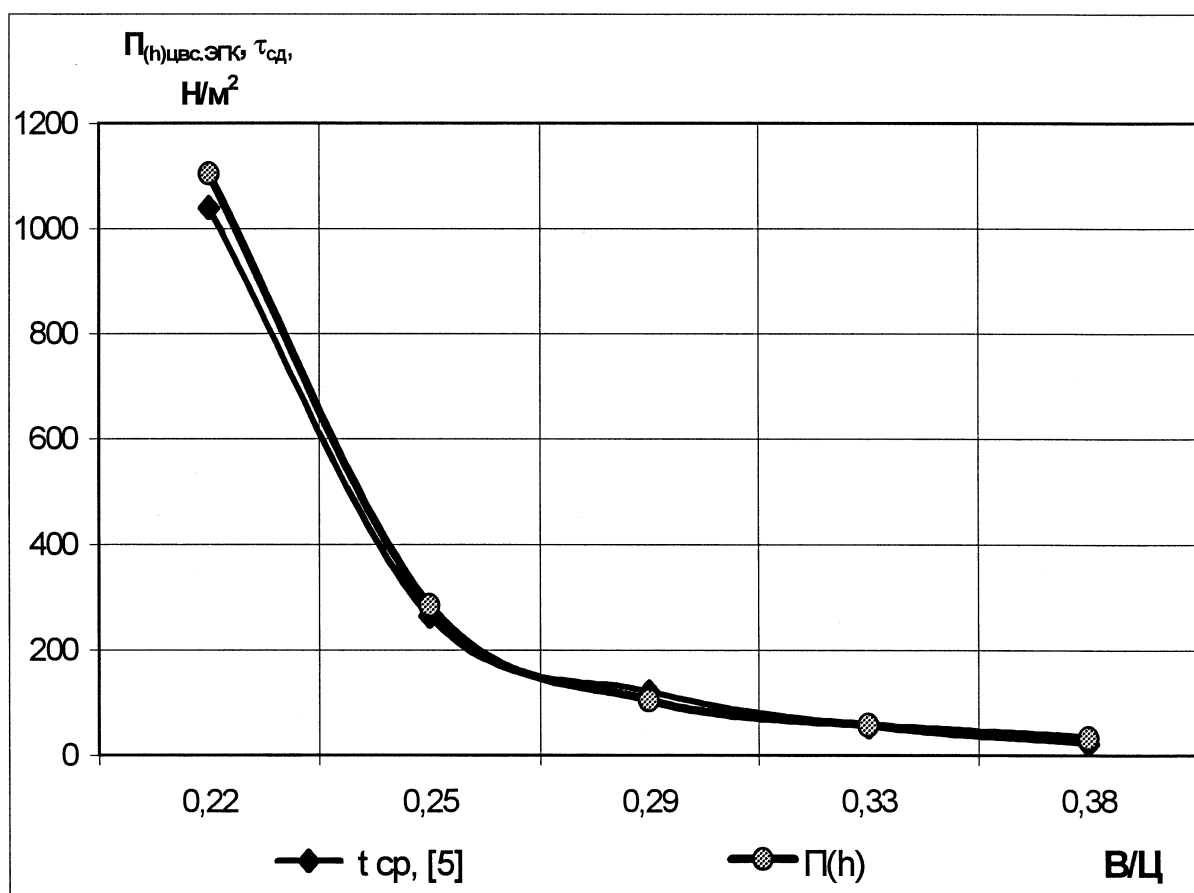


Рис. 3.7. Зависимость расчетного расклинивающего давления и экспериментального предельного напряжения сдвигу $t_{ср}$ [3] от водоцементного отношения (В/Ц)

портландцементного теста

3.1.3. Адсорбция суперпластификаторов и оптимальное содержание суперпластифицирующей добавки

Электроповерхностные свойства минералов портландцементного клинкера и электрические свойства молекул суперпластификаторов, являющихся анионным полиэлектролитом, предполагают возможность количественного рассмотрения адсорбции СП на различных минералах цементных зёрен и влияния степени адсорбции на реологические характеристики СПЦВС.

Проанализируем зависимость адсорбции СП цементом от электроповерхностного потенциала ψ_{C38} и промежуточного вещества $V_{C3A+C4AF}$. При этом учтём, что величина последнего, в отличие от чистых минералов, изменяется в зависимости от соотношения между $C3A$ и $C4AF$.

В табл. 3.5 приведены данные о составах цементов и адсорбции $a_{ц}^э$ на них суперпластификатора С-3, результаты расчета адсорбции $a_{ц}^р$, а также расчета по уравнению (3.4) потенциала $V_{C3A+C4AF}$ для цементов Ц1, Ц2, Ц3, Ц4 и Ц5 из [10].

Как видим, в зависимости от соотношения между $C3A$ и $C4AF$ в цементах от Ц1 до Ц5 электроповерхностный потенциал промежуточного вещества $V_{C3A+C4AF}$ изменяется от - 0,0067 В до +0,14 В. При отрицательном потенциале $V_{C3A+C4AF}$ адсорбция С-3 на промежуточном веществе происходить не должна. Цементы Ц2, Ц3 и Ц4 имеют положительный потенциал $V_{C3A+C4AF}$ •> однако величины этого потенциала значительно ниже, чем у цемента Ц5, соответственно 0,0054 В; 0,016 В и 0,026 В против 0,14 В. Такой характер изменения потенциалов $\psi_{C3A+C4AF}$ для исследуемых цементов обуславливает невысокую экспериментально обнаруженную [10] адсорбцию $a_{ц}$ в цементах Ц2, Ц3 и Ц4, с постепенным увеличением от Ц2 Ц4, и резкое увеличение $a_{ц}$ в цементе Ц5. Выразим это графически, рис. 3.8.

Данные расчёта адсорбций $a_{ц}^э$, $a_{ц}^{пр}$ электроповерхностного потенциала промежуточного вещества ПВ VC_3A+C_4AF •

Обозначение цементных образцов	ац, г/100г цемента [94]	c_{3S} , %	C_3A/C_4AF , %	$C_3A + C_4AF$, %	VC_3A+C_4AF F B	Υ_{c3S} B	$a_{ц}^э$, г/100 г цемента
Ц1	0,26	57,5	2,6/11,8	14,4	-0,0067	+0,03	0,24
Ц2	0,28	60	4,7/15,5	20,2	+0,0054	+0,03	0,253
Ц3	0,3	60,8	5,6 / 14,8	20,4	+0,016	+0,03	0,292
Ц4	0,34	65,1	7,0/15	22	+0,026	+0,03	0,349
Ц5	0,68	55,2	11,0/28	13,8	+0,14	+0,03	0,68

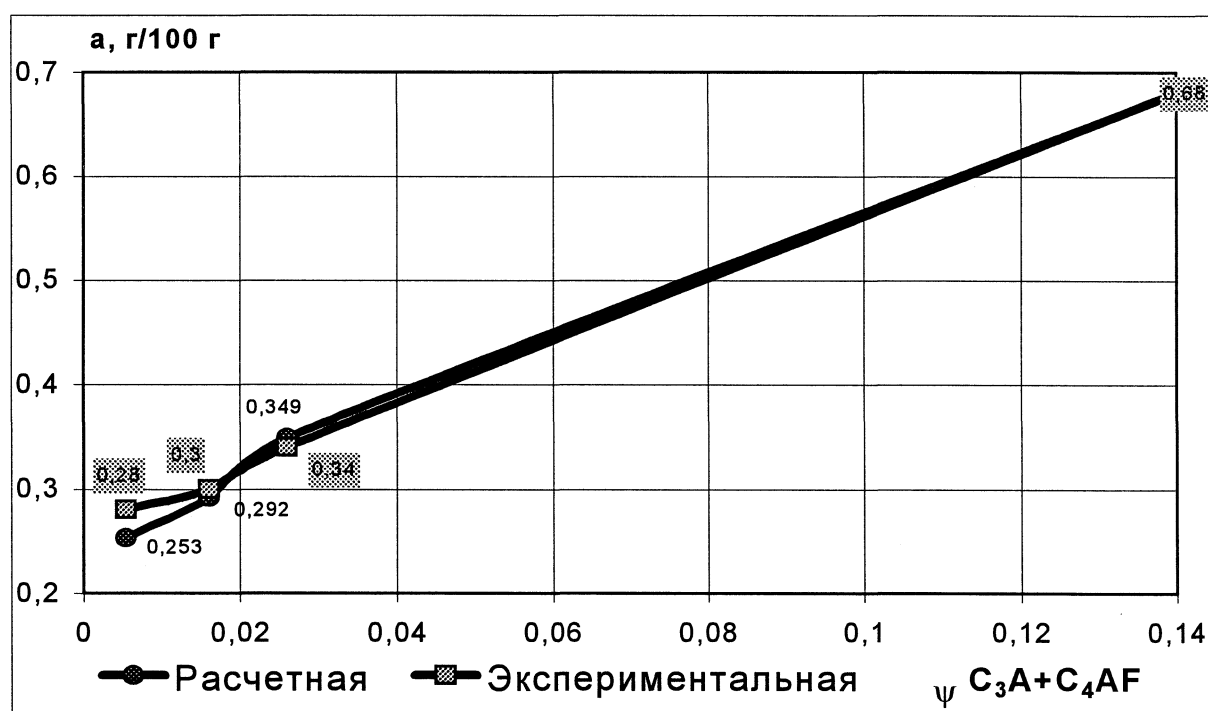


Рис. 3.8. Зависимость адсорбции С-3 цементом от электроповерхностного потенциала промежуточного вещества

По данным рис. 3.8, проявляется практически линейная зависимость между величиной $a_{ц}$ и $V_{C_3A+C_4AF} >$ что свидетельствует о влиянии на адсорбцию Яц не $V_{C_3A} >$ электроповерхностного потенциала промежуточного вещества $V_{C_3A+C_4AF} \cdot$

Характер кривых, изображённых на рис. 1.12, а, и рис. 3.8, и выводы о влиянии содержания C_3S на величину $a_{ц}$ при небольших количествах C_3A в цементе дают основание представить общий вид уравнения для адсорбции $я^{\wedge}$ (расчётная адсорбция):

$$a_{ц} = Y_{C_3A+C_4AF} \cdot V_{C_3A+C_4AF} \cdot x + Y_{C_3S} \cdot V_{C_3S} \cdot y > \quad (3-34)$$

где x и y - коэффициенты адсорбции C_3 на промежуточном веществе и C_3S ; $Y_{C_3A+C_4AF} > Y_{C_3S}$ " содержания промежуточного вещества и C_3S в цементе.

Для оценки величин x и y подставим соответствующие значения электроповерхностных потенциалов и содержаний промежуточного вещества, а также C_3S в цементе Ц5 и Ц4 в соответствующую систему двух уравнений

$$\begin{aligned} 0,14 x + 0,138 x x + 0,03 x 0,552 x y &= 0,68 \\ [0,026 x + 0,22 x x + 0,03 x 0,651 x y &= 0,34 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 0,0193 x x + 0,0272 x y &= 0,68 \\ < 0,00572 x x + 0,0195 x y &= 0,34 \end{aligned}$$

Решение этой системы уравнений относительно x и y даёт $x=16,58$ и $y=14,82$

В окончательном виде уравнение Яд примет вид:

$$Я_{ц} = 16,58 \cdot Y_{C_3A+C_4AF} \cdot V_{C_3A+C_4AF} + 14,82 \cdot Y_{C_3S} \cdot V_{C_3S} \quad (3.35)$$

В табл. 3.5 и на рис. 3.8 представлены результаты расчета величин адсорбции $a_{ц}$. Близость расчётных Яц и экспериментальных Яд величин свидетельствует о достоверности уравнения (3.35).

В соответствии с представлениями о полимолекулярной адсорбции, молекулы суперпластификатора в различных слоях адсорбционного объёма будут находить-

ся под влиянием потенциалов различной величины в зависимости от расстояния $B_{ад}$ от молекулы до поверхности частицы.

Зависимости между $B_{ад}$ и $\Phi_{ад}$ в адсорбционном объеме позволили обосновать и дать оценку оптимального количества суперпластификатора в СПЦВС.

Для этого адсорбированный полимолекулярный слой С-3 представлен как своеобразный конденсатор, в котором наружный слой молекул СП представлен диссоциированными отрицательно заряженными молекулами (наружная обкладка конденсатора), а все промежуточные слои - электронейтральными недиссоциированными молекулами (диэлектрическая среда в конденсаторе). Поверхность цементной частицы с её положительными потенциалопределяющими ионами - внутренняя обкладка конденсатора. В таком конденсаторе плотность поверхностного заряда в наружном слое частиц, отстоящем на расстоянии h от поверхности [139], можно определить по формуле плоского конденсатора:

(3.36)

Потенциал в плоскости этого слоя, образованный данными молекулами, можно определить по формуле плоской части ДЭС, образованного слоем потенциалопределяющих ИОНОВ И слоем противоионов. Электроповерхностный потенциал на этом расстоянии определяется выражением:

$$V_h = \frac{Q_h \cdot 4\pi \cdot d_i}{\epsilon_1 \cdot \epsilon_0} \quad (3.37)$$

где $\epsilon_1 = 1,77$ - диэлектрическая проницаемость воды в плотной части ДЭС; $d_i = 5,3 \text{ \AA}$ (0,53 нм) - расстояние между слоями потенциалопределяющих ионов и противоионов; ϵ_h - диэлектрическая проницаемость в адсорбционном объеме С-3.

Подставим q_h в (3.37):

$$V_h = \frac{\epsilon_h \cdot S_0 \cdot V_i \cdot 4\pi \cdot d_i - S_h \cdot Y_1 \cdot d_1}{4\pi \cdot \epsilon_1 \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_{ф_{ад}}} \quad (3.38)$$

Под влиянием этого потенциала молекулы С-3, находящиеся в слое, отстоящем от поверхности цементной частицы на расстоянии $B_{ад}$, притягиваются к поверхности участка с положительным потенциалом.

Энергия этого притяжения равна U_h в Дж:

$$U_h = nze\psi/h, \quad (3.39)$$

где n - число зарядов, обусловленных активной группой SO_3 , определяемое степенью поликонденсации С-3; z - валентность группы SO_3 ($z=1$).

Вместе с тем, в соответствии с (1.23) в состоянии равновесия рассматриваемого слоя

$$U_h = 0,69 \cdot RT = 2,8 \cdot 10^{21} \text{ Дж.}$$

Следовательно:

$$nze\psi/h = 0,69RT.$$

Подставим

$$\frac{= 0,69RT}{E_1^{h\ll}} \quad (3.40)$$

При этом равенстве устанавливается динамическое равновесное состояние наружного слоя молекулы С-3 в адсорбционном объёме. При этом, как уже указывалось, скорость адсорбции молекул в этом слое равна скорости их десорбции. Это позволяет определить из уравнения (3.40) толщину адсорбированного объёма $l_{ад}$ молекул С-3:

$$\frac{nze\psi/h \cdot l_{ад}}{\epsilon_x \cdot 0,69RT} \quad (3.41)$$

На основании [82, 93], диэлектрическую проницаемость ϵ_i С-3 в адсорбированном объёме определим по величине коэффициента преломления ν для меланина как основной углеводородной составляющей С-3

$$\epsilon_{00} = \nu^2. \quad (3.42)$$

Подставим $\nu=1,87$ [108], получим:

$$= 1,87^2 = 3,5.$$

Примем молекулы суперпластификатора сферическими с простой кубической упаковкой (пустотность $\Pi_{yc}=0,47$).

Результирующая диэлектрическая проницаемость такого слоя равна:

$$Su = 8^{(1 - \Pi_{VC})} = 3,5 \cdot 0,53 = 1,85$$

Степень конденсации С-3 (разд.2.) равна 24-17 и более. Примем среднюю величину $\pi=10$.

Подставим указанные значения в (3.41)

$$\frac{10 \cdot 1,85 - 1,6 \cdot 10^{19} - 5,3 \cdot 10^{10}}{1,77 - 2,8 \cdot 10^{21}} \cdot V_i = 3,15 \cdot 10^{47} \cdot V_i \quad (3-43)$$

Толщина плёнки по этому уравнению определяет максимальную адсорбцию $a_{C^s+(nB)}$ суперпластификатора на поверхности C_3S или промежуточного вещества, при которой молекулы суперпластификатора заполняют весь адсорбционный объём. Для молекулярной адсорбции на 100г уравнение примет вид:

$$a^{TMx} = s - 100 - \gamma_{C_3S(nB)} - h_{af} - \rho_{cp}, \quad (3.44)$$

где s - удельная поверхность цемента, $см^2/г$; ρ_{cp} - плотность суперпластификатора, $г/см^3$.

Общая адсорбция на 100г цемента составит

$$a_{Ц} - a_{C_3S} + a_{ПВ} \cdot \quad (3-45)$$

Толщина h равновесных адсорбционных объёмов С-3 на поверхности C_3S и ПВ по (3.43) и максимальная адсорбция на 100г цемента по (3.45) (различных цементов) приведены в табл. 3.6.

Экспериментальная проверка предложенного механизма адсорбции и строения адсорбционного объема С-3, а также формул для определения его оптимального содержания выполнена по известным данным об изменении адсорбции этой добавки в зависимости от содержания C_3A в цементе [10].

На рис. 3.9 приведены графики изменения экспериментальной и расчётной адсорбции С-3 на 100г цемента в зависимости от содержания С-3. Экспериментальная кривая по данным [10], а расчётная - по формулам (3.44) и (3.45).

Данные расчётов толщины h равновесных адсорбционных объёмов С-3 на минералах цемента и максимальная адсорбция a_c^{\max} на 100г цемента

Цемент	Содержание C_3S	Толщина слоя С-3 на C_3S , А	Содержание промежуточного вещества*	Потенциал промежуточного в-ва Упв, В	Толщина слоя С-3 на ПВ11, А	Адсорбция С-3 на C_3S , г на 100г цемента	Адсорбция С-3 на ПВ, в г на 100г цемента.	Общая адсорбция С-3 a_c^{\max} г на 100г цемента.
Ц1	0,575	95	0,2	-0,007	-	0,26	—	0,26
Ц2	0,6	95	0,223	+0,006	19	0,27	0,02	0,29
Ц3	0,608	95	0,222	0,0158	50	0,27	0,05	0,32
Ц4	0,651	95	0,256	+0,026	82	0,29	0,09	0,38
Ц5	0,552	95	0,198	+0,141	444	0,25	0,41	0,66

* с учётом прочих окислов

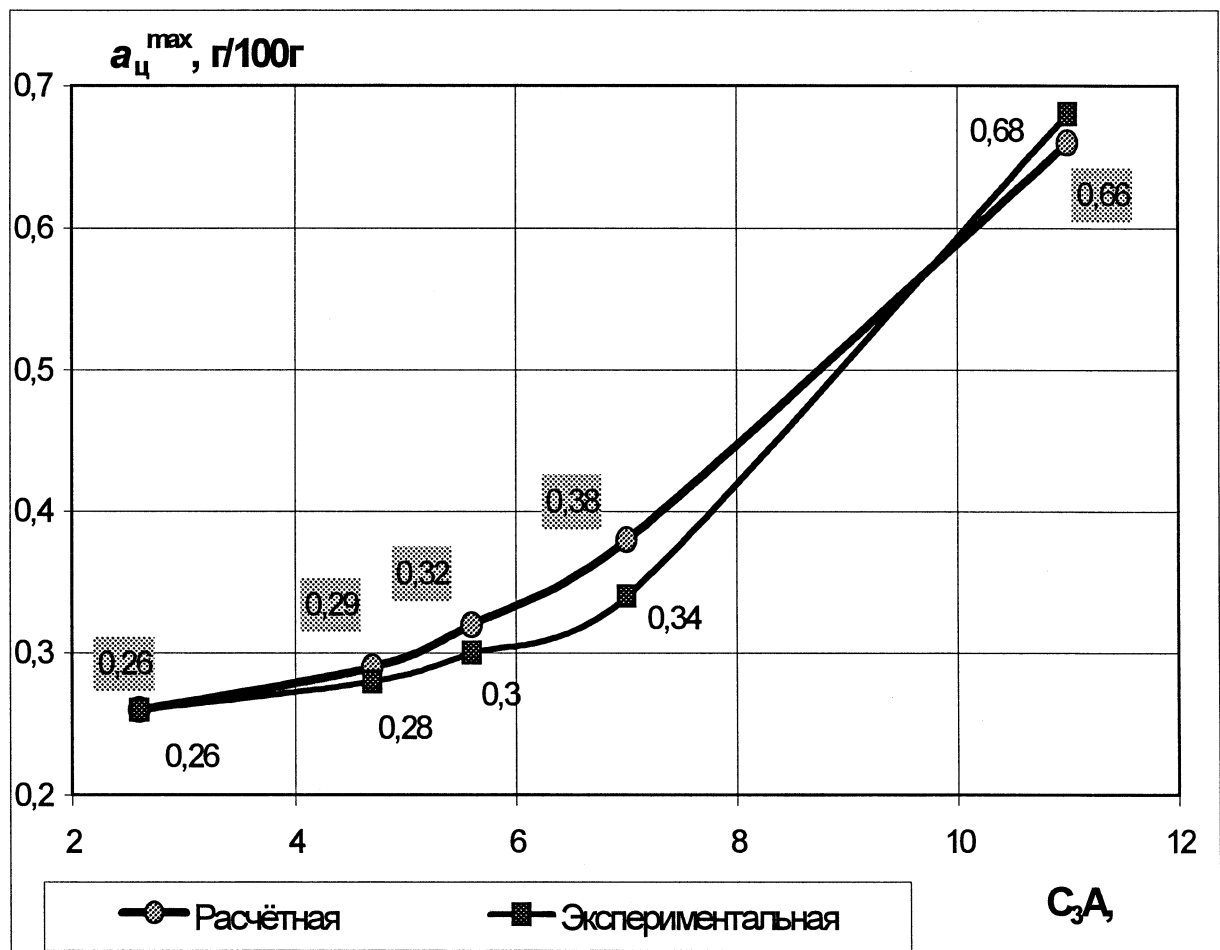


Рис. 3.9. Изменение адсорбции С-3 на 100г a_c^{\max} цемента в зависимости от содержания C_3A

Близость значений расчётной и экспериментальной кривых свидетельствует о корректности уравнения (3.43) и разработанных представлений о механизме адсорбции С-3 на цементе и механизме суперпластифицирования.

Это, в свою очередь, позволяет сформулировать сущность оптимального содержания суперпластификатора. В соответствии с экспериментальными данными [10] (рис. 3.9) и нормативными документами на суперпластификаторы С-3 и SL, оптимальное количество добавки для бетона близко к 0,25 % по сухому веществу от количества обычного портландцемента.

Эта величина близка к расчётным величинам a^{\wedge} , для цементов с небольшим содержанием СзА, определённым по максимальному заполнению адсорбционного объёма суперпластификатора. Так как оптимальной концентрации суперпластификатора соответствует достижение минимальной вязкости, можно считать, что сущность оптимального количества добавки - суперпластификатора и заключается в достижении максимальной величины адсорбции a^{Tmax} в г/100 г цемента, при которой заполняется весь адсорбционный объём. Следовательно, при недозаполнении адсорбционного объёма, т.е. при фактическом количестве вводимой добавки $a \leq a^{ax}$, или при степени адсорбции

$$C_a = \frac{a \cdot \Phi_{л}}{a_{ц}^{max}} \quad (3.46)$$

останется не скомпенсированным положительный заряд на поверхности С3S и ПВ частиц цемента. Это приведет к снижению эффекта суперпластифицирования. При $C_a > 1$ избыток (сверх адсорбционного объёма) СП перейдет в воду затворения. При этом он будет адсорбироваться на зародышах и субмикроскопических частицах положительно заряженных кристаллических продуктов гидратации, чрезмерно задерживая начало схватывания, структурообразование, снижая прочность цементного камня из СПЦВС.

Проверка достоверности сущности оптимального содержания СП выполнена с помощью собственных экспериментов. При этом определялась вязкость цементно-водной суспензии, в которой к портландцементу ПЦ 1-500 добавляли соответ-

ствующие количества минералов C_3A и C_4AF , а суперпластифицирующая добавка SL вводилась в количестве 0,25% по сухому веществу (оптимум для обычного бездобавочного портландцемента) от массы получаемой смеси ПЦ+ C_3A +СдАК. Таким образом, создавалось уменьшение степени заполнения S_a адсорбционного объёма суперпластификатора SL в указанной смеси.

Минеральный состав таких смесей, а также данные расчёта по (3.45) оптимального содержания добавки SL a_c^{1ax} приведены в табл. 3.7.

Равновесный (при $pH=12$) электроповерхностный потенциал C_3S принимался равным $V_{C_3S} = 0,03$ В.

Равновесный (при $pH=12$) электроповерхностный потенциал промежуточного вещества в цементе ($Y_{C_3A} = Y_{C_4AF} = 13,5\%$) определялся по (3.4):

$$V_{nB} = \frac{0,19 \cdot 6 + (-0,0036) \cdot 13,5}{6 + 13,5} = \frac{1,14 - 0,49}{19,5} = 0,033 \text{ В.}$$

Толщина слоя СП на C_3S в адсорбционном объёме для всех составов равнялась 95 \AA (9,5 нм), а толщина слоя на ПВ $h = 3,15 \cdot 10^{-7} \cdot 0,033 = 104 \text{ \AA} = 10,4 \text{ нм}$.

Адсорбция С-3 на 100 г C_3S , определённая по (3.44), при $s=3000 \text{ см}^2/\text{г}$, $p=1,57 \text{ г/см}^3$ (для меламина [137]):

$$= 300000 - 1,57 \cdot y_{C_3S} \cdot h = 4,71 \cdot 10^{+5} - 10^{+8} \cdot y_{C_3S} \cdot h = 4,71 \cdot 10^{-3} \cdot h \text{ г/100г. (3.47)}$$

Величина адсорбции определялась для бездобавочного цемента. Содержание минералов и активных минеральных добавок (АМД) принято по данным о составе цемента ПЦ500 - Д20 Б [55].

Расчёт адсорбции исследуемой смеси выполнен с учётом добавки чистых C_3A и C_4AF , при этом принято, что вклад в адсорбцию даёт добавка C_3A с положительно заряженной поверхностью, а адсорбция на C_4AF не происходит из-за отрицательного поверхностного заряда этого минерала

$$a_{cm} = a_{ц} + a_{C_3A} \cdot \quad \text{О -48)}$$

Фактическое содержание суперпластифицирующей добавки a_s , приходящееся на 100г чистого цемента в ПЦ+АМД, и расчётная величина a_c^{ax} , приходящаяся на 100 г смеси ПЦ+АМД+ C_3A + C_4AF , определялись по выражениям:

$$a_{л} = 0,25 \frac{M_{\phi \text{ Ц-АМД}}}{M_{\text{М}} \wedge M_{\text{СМ}}} \quad (3.49)$$

где Мб.д. - масса цемента без АМД; МсМ - масса АМД и добавок СзА и С4АФ в смеси.

Расчётные величины $a_{л}^{TM14}$ для составов цемента с добавками минералов СзА и С4АФ приведены в табл. 3.7.

Степень заполнения адсорбционного объёма определялась по выражению (3.46). На рис. 3.10 представлена графическая зависимость экспериментальных значений условной вязкости СПЦВС с добавкой SL в зависимости от степени заполнения адсорбционного объёма (степени адсорбции).

Как видим, при уменьшении степени адсорбции $S = a_{\phi} / a_{\phi}^{1ax}$ условная вязкость СПЦВС увеличивается, приближаясь к постоянной величине, очевидно близкой к вязкости ЦВС.

Это подтверждает корректность изложенных представлений о физическом смысле оптимального содержания суперпластифицирующей добавки.

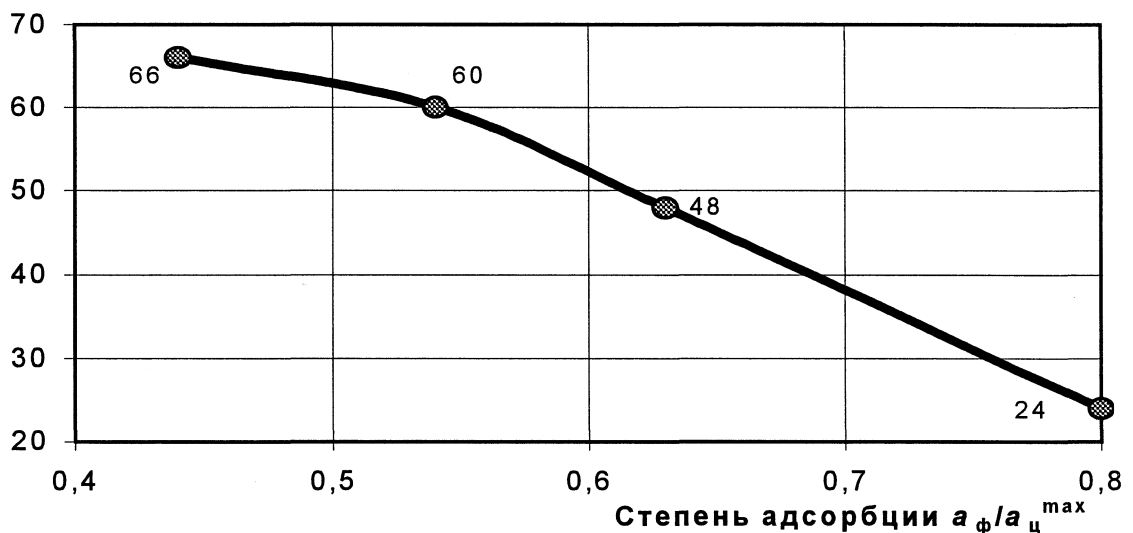


Рис. 3.10. Зависимость условной вязкости СПЦВС суперпластифицированной цементно-водной суспензии из ПЦ1-500 от степени адсорбции SL

4^		M		№ состава		
нэ вэ	47,8		04 СІ	C ₃ S	Содержание минералов, %	
00 вэ	1-Б 0 Бэ	00	4^	C ₂ S		
	4^ 4^		04	C ₃ A		
во	> 0		CO Ch	C ₄ AF		
	U)	04 4П	мэ и>	ПВ		
4^	00 00	4П	1	C ₃ A		Добавки
00			1	C ₄ AF		
0э	0 м	0 м 4П	0 м 40	Расчётная адсорбция на C ₃ S		
0,033	0,033	0,033	0,033	Упв, В		
4-М 00 00	4П 00 00	01 00 00	4П 40 00	Толщина адсорбционного слоя на C ₃ A, А		
0 04	0 0	0 00	0 0 40	Расчётная адсорбция на ПВ, апв		
0 Бэ 40	> -П	Ф	1	Расчётная адсорбция на добавке C ₃ A, &C ₃ A		
0 04	0 0	0,085	0	Доля АМД в общем к-ве смеси		
0 10 Лп 04 40 М	0,53	0,47 0,43	0,38 0,35	Общая расчётная адсорбция а _п ^{тах} Общая расчётная ад-я а _ц ^{тах} с учётом АМД		
0 м 04	0 м		0 м 00	Фактическая адсорбция на 100 г чистого цемента (с учётом АМД) %		
04 04	04 0		М 4^	Условная вязкость по ВЗ-1, t (сек)		
Ю из	0 Б*	0 04	во	Степень адсорбции С _а =аф/ а _ц ^{тах}		

3.1.4. Течение и проникающая способность ЦВС и СПЦВС с учетом коллоидно-химических закономерностей

Для количественной оценки критериев СПЦВС ПО ВЯЗКОСТИ T и по глубине проникания / и В/Ц СПЦВС найдём зависимость между вязкостью ρ и глубиной проникания / при разных В/Ц. Рассмотрим при этом разработанную нами [58] схему нагнетания ЦВС за обделку тоннеля и трещины горных пород, рис. 3.11. Трещина представлена бесконечно длинным плоским капилляром шириной b_T , толщиной h_T ($b_T \gg h_T$), по которому протекает ЦВС и СПЦВС под давлением нагнетания P_n . При этом течению препятствует внешнее давление столба воды за обделкой тоннеля P_b и давление P_T внутреннего трения в трещине F . В результате равенства давлений устанавливается стационарный поток со скоростью v_T . За продолжительность нагнетания t проникание осуществляется на глубину /.

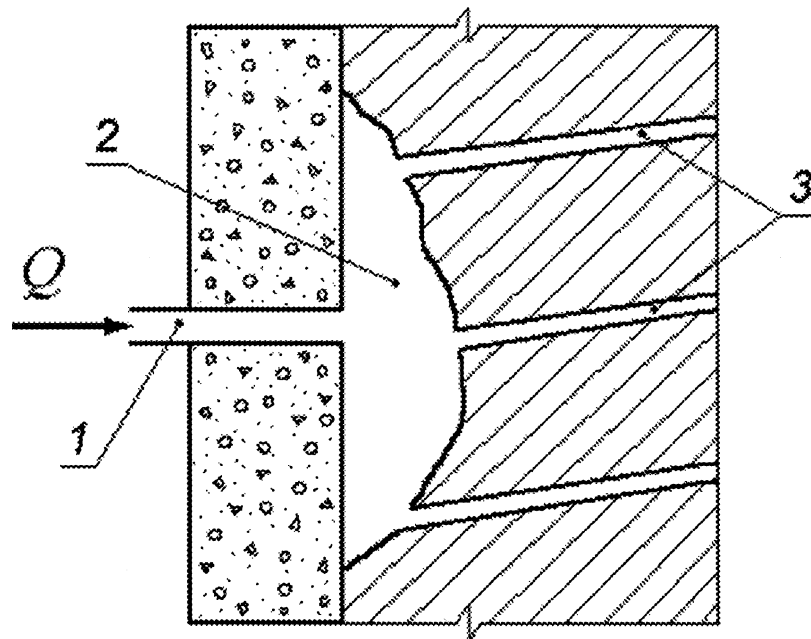


Рис. 3.11. Схема нагнетания ЦВС и СПЦВС за обделку тоннеля (1 - инжектор; 2 - заобделочная пустота; 3 - трещины в породе) [58]

Сила внутреннего трения в потоке определяется законом Пуазейля:

$$\frac{\Delta p - \Delta p_{\text{тр}} - \Delta p_{\text{вн}}}{8} \quad (3.50)$$

Давление внутреннего трения, соответственно

$$P = \frac{F}{S_T} = \frac{\eta \cdot S_n \cdot v_T}{S_T} = \frac{\eta \cdot v_T \cdot (h_T + b_T) \cdot 2b_T}{h_T} = \frac{2 \cdot \eta \cdot v_T \cdot (h_T + b_T) \cdot b_T}{h_T^2}$$

где η - эффективная вязкость раствора, Н с/м²; δ - толщина слоя раствора, в котором скорость воды изменяется от 0 до v_T , м; $v_T/8$ - градиент скорости течения раствора, 1/с; S_n - площадь поверхности части трещины, заполненной текущим раствором, м²; S_T - площадь поверхностного сечения трещины, м².

Величины S_n и S_T определяются по выражениям:

$$S_n = 2 \cdot (h_T + b_T) \cdot b_T \quad (3.52)$$

$$S_T = b_T \cdot h_T \quad (3.53)$$

Условие стационарного потока:

$$P_T = P_H - P_B \quad (3.54)$$

следовательно

$$P_T \sim \frac{1}{h_T^2} \quad (3.55)$$

Выполненное нами [104] решение этого уравнения даёт выражение для глубины проникания ЦВС или СПЦВС

$$h_T = \sqrt{\frac{2 \cdot (P_H - P_B) \cdot b_T}{\eta \cdot v_T}} \quad (3.56)$$

С использованием (3.56) выполнен анализ проницаемости цементной суспензии в трещины при нагнетании. При производстве работ выполняют опрессовку и заполняют трещины под давлением 16 атм., которое выдерживают в течение времени $t \sim 10$ мин. = 600 с. Если пренебречь давлением воды в трещинах, то $(P_H - P_B) \ll P_H = 16$ атм. $\ll 1,6 \cdot 10^6$ Па. Расчеты с учетом раздела 1.2.3. и [104, 46] показывают, что толщина слоя раствора, в котором скорость изменяется от 0 до v_T определяется для ЦВС средним радиусом цементных частиц, а СПЦВС - слоем связанной воды, толщина которого ориентировочно равна $\delta \ll 8,3 \cdot 10^{-7}$ м.

Как видно из (3.56), при одинаковой толщине заполняемых трещин уменьшение вязкости раствора приводит к увеличению глубины их заполнения. При нагнетании обычной непластифицированной ЦВС минимальный размер трещин, в которые раствор беспрепятственно проникает, с учетом флокуляции частиц це-

мента, составит $hr \ll 4D = 2 \cdot 10^{-4} \text{ м} = 0,2 \text{ мм}$ ($D = 0,5-1 \text{ О}'^4 \text{ м}$ - средний размер частиц цемента, рис. 3.1 [93, 12]). Для СПЦВС этот размер составит $h_M \ll D = 0,5-1 \text{ О}'^4 \text{ м} = 0,05 \text{ мм}$ и менее, в зависимости от наличия мелких фракций.

Вязкость обычного цементного раствора при $V/C = 0,5$ ориентировочно равна $\eta = 0,2-0,3 \text{ Н-с/м}^2$ [38, 15, 3]. При его нагнетании величина V/C , по [76], снижается до $0,32-0,35$ за счет отжатия воды. При этом вязкость должна увеличиваться до величин, близких к 10 Н-с/м^2 . Введение добавок - суперпластификаторов уменьшает вязкость раствора при нагнетании до значений, приближающихся к вязкости предельно разрушенной структуры, т. е. вязкости воды $\eta = 0,001 \text{ Н-с/м}^2$, и позволяет технологически снизить V/C до $0,3-0,35$ без ухудшения свойств цементного камня [28].

Полученная по (3.56) зависимость максимальной глубины / проникания раствора в трещины размером $0,2 \text{ мм}$ от V/C представлена на рис. 3.12 [28]. При этом V/C устанавливали согласно значениям η , по [3], рис. 3.2, б.

По этой зависимости, обычная ЦВС с $\eta = 0,1 \text{ Н-с/м}^2$ ($V/C = 0,5$) проникает в трещины размером $0,2 \text{ мм}$ на глубину около $0,5 \text{ м}$, тогда как СПЦВС при таком же V/C проникает в трещины $0,2 \text{ мм}$ - до $5,0 \text{ м}$, а в трещины $0,1 \text{ мм}$ - до $3,5 \text{ м}$.

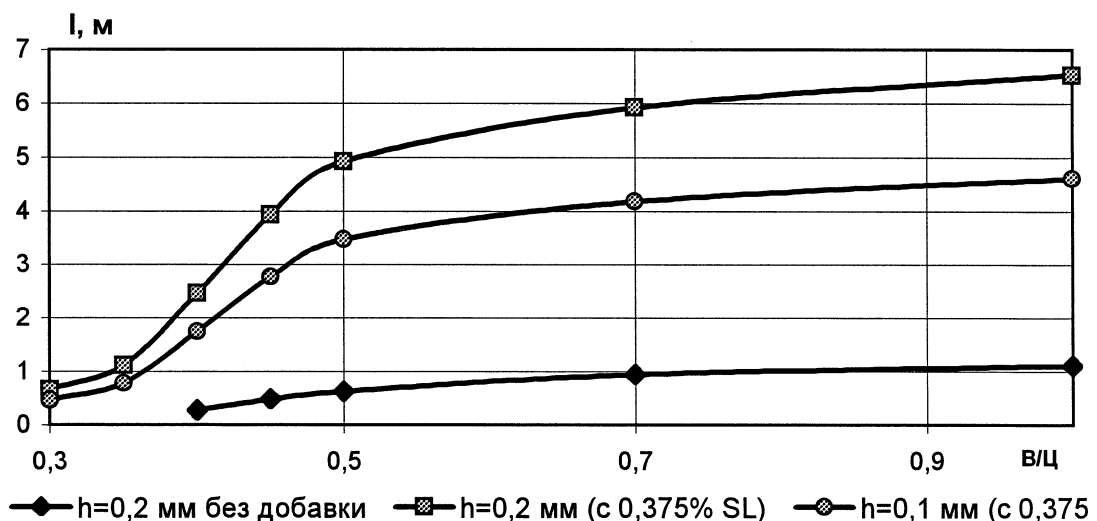


Рис. 3.12. Зависимость глубины проникания I цементных суспензий за 10 мин под давлением 16 атм в трещины толщиной $h = 0,2 \text{ мм}$ и $0,1 \text{ мм}$ от вязкости V/C

Это позволяет принять уравнение (3.56) и графические зависимости за основу для оценки критериев вязкости СПЦВС по глубине проникания и V/C .

3.2. Гидратация СПЦВС

3.2.1. Специфическая адсорбция суперпластификаторов и её влияние на положительно заряженные субмикрористаллические продукты гидратации цемента

Для оценки влияния СП на гидратацию и структурообразование важным является характер адсорбции в первом адсорбционном ряду - обычной или специфической, в т.ч. с образованием хемосорбционной связи (С.М. Толчин, В.А. Матвиенко [125]).

Специфическая адсорбция молекул суперпластификаторов может осуществляться главным образом за счёт электрогетерогенного взаимодействия отрицательно заряженных групп SO_3^- с положительно заряженным активным центром Ca^{2+} на поверхности C_3S или ПВ. Факторами, препятствующими специфической адсорбции, являются энергия теплового движения молекулы kT и энергия гидратации ионов Ca^{2+} и группы SO_3^- .

При этом указанное взаимодействие осуществляется под влиянием равновесного электроповерхностного потенциала положительно заряженных минералов. Специфическая адсорбция на отрицательно заряженной поверхности C_2S неосуществима. В данном случае C_3S и ПВ на поверхности цементных частиц, а также грани субмикрористаллических продуктов гидратации цемента имеют положительные потенциалы ψ_p , однако их величины значительно различаются, соответственно, $V_{C_3S} = 0,03$ В, $\psi_{пв} = 0,029$ В (для обычного ПЦ), $\psi_{эпр} = 0,19$ В, $\psi_{сн} = 0,54$ В, $W_{МСА} = 0,25$ В, $\psi_{ГАК} = 0,52$ В (гексагональный).

Для возникновения специфической адсорбции группы SO_3^- на АЦ поверхности минерала (в основном в виде Ca^{2+}) необходимо преодолеть половину энергии гидратации иона SO_4^{2-} и иона Ca^{2+} .

С учётом этого и в соответствии с (1.22) и (1.23), специфическая адсорбция происходит при условии

$$u - 0,25u_r > 0,69kT . \quad (3-57)$$

Подставляя (3.49) в (3.50), получим энергию притяжения молекулы С-3 в первом адсорбционном слое к поверхности на расстоянии h от нее

$$- \frac{nzeejpi/jdj}{h^2 S_{ih}} \quad (3.58)$$

С учётом (3.57):

$$\frac{nzeShVidi}{S_{ih}} \approx \frac{0,25U_r}{0,69kT} \quad (3.59)$$

$$\frac{n > (0,69kT + 0,25U_r) s_{jh}}{zeShVidi} \quad (3.60)$$

где h - расстояние до центра молекулы

2

$$(3.61)$$

Подставляя (3.62) в (3.60), получим

$$\frac{> (0,69kT + 0,25u_r) s_t \text{ Упа}^{\wedge}}{2zeSi_1 \backslash / 1 di} \quad (3.62)$$

$$\frac{1}{((0,69kT + 0,25u_r) e_1 a)^3} \quad (3.63)$$

$$Y (2zee_h Vi < h?)$$

где a - размер одного звена молекулы С-3 ($a \sim 10^{-10}$ м).

Величина энергии гидратации группы $80z'$ может быть определена по энергии гидратации иона SO_4^{2-} (1042 кДж/моль [51]). Энергия гидратации катиона Ca^{2+} равна 1561 КДж/моль. Следовательно, энергия дегидратации, необходимая для специфической адсорбции, определяется большей из них и равна

$$и = \frac{1563}{4} N_A = \frac{390 \cdot 10^3}{6,02 \cdot 10^{23}} = 65 \cdot 10^{-20} = 6,5 \cdot 10^{-19} \text{ Дж,}$$

где N_A - число Авогадро, $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ (1/моль); $kT = 4,04 \cdot 10^{-21}$ Дж.

Сопоставление величин энергий гидратации и теплового движения ($4,04 \cdot 10^{-21}$ « $3,9 \cdot 10^{-19}$) позволяет пренебречь для адсорбции молекул С-3 в первом слое молекул величиной энергии теплового движения.

В результате уравнение (3.63) принимает окончательный вид

$$\sqrt{\left(\frac{0,25u_r \varepsilon_1 a}{2ze\varepsilon_h \psi_1 d_1}\right)^3}$$

Подставляя значения $\epsilon_i = 1$; $\epsilon_b = 1,85$; $d_i = 6,1 \text{ \AA}$ (0,61 нм), $z = 2$, $a \ll 10 \text{ \AA}$ (1 нм), получим

$$\frac{6,5 \cdot 10^{-19} \cdot 1 \cdot 10 \cdot 10^{-10} \text{ Дж} \cdot \text{м}}{2 \cdot 2 - 1,6 \cdot 10^{-19} - 1,85 - v_i \cdot 6,1 \cdot 10^{-10} \text{ КлВм}} \quad \wedge (0,89/v_i)^{1,5} \text{ В}^*$$

Для С₃В (ПВ) $\pi > (0,89/0,03)^{1,5} = 161$;

С₃А (Этtringит) $\pi > (0,89/0,19)^{1,5} = 10$;

ГАК (Гексагональный) $\pi > (0,89/0,52)^{1,5} = 2,2 = 2$;

СН $\pi > (0,89/0,54)^{1,5} = 2,1 = 2$.

Эти результаты свидетельствуют о том, что на поверхности С₃С и ПВ невозможна специфическая адсорбция СП. т.к. для её осуществления степень конденсации С-3 должна превышать реальные величины π (2-17).

В то же время, этtringит ($\psi_p = 0,19 \text{ В}$) может специфически адсорбировать тяжёлые фракции С- ($\pi > 10$). Гексагональный гидроалюминат кальция ($\psi_p = 0,52 \text{ В}$) и портландит ($\psi_p = 0,54 \text{ В}$) имеют более высокие потенциалы ψ_p , при которых степень поликонденсации равна около 2, что обуславливает возможность специфической адсорбции на них с сильными адсорбционными связями.

На исходных частицах цемента, в частности, на поверхностях С₃С и ПВ возможна лишь обычная адсорбция ПВ (через молекулы воды в гидратных оболочках $80z'$ и Ca^{2+}) с более слабыми адсорбционными связями.

Обычная адсорбция С-3 на поверхности цементных частиц обуславливает возникновение адсорбционного слоя (адсорбционного объёма), проницаемого для воды и продуктов растворения цементных зёрен.

Следовательно, суперпластификатор лишь тормозит скорость растворения цемента и не препятствует возникновению продуктов гидратации. Специфическая адсорбция на продуктах гидратации предполагает переход молекул С-3 с поверхности цементных частиц на поверхность продуктов гидратации.

Специфическая адсорбция возникает за счёт хемосорбционной связи. Ещё более прочной связью, чем хемосорбционная, и, следовательно, ещё более вероятной, является связь в кристаллической решётке вещества, т.е. связь не на поверхности, а внутри вещества. Реализация такой связи для молекул С-3, имеющих активные группы SO_3^- возможна с этрингитом имеющим в своей структуре ионы SO_4^{2-} ; родственные группам $8O_3^-$. Это обеспечивает встраивание молекул С-3 в кристаллическую решётку поверхностных слоёв этрингита.

В свою очередь, нахождение в объёме электролита родственных ионов обеспечивает по законам мицеллообразования коллоидной химии приобретение поверхностью образующихся мицелл знака заряда ионов, которые достраивают кристаллическую решётку ядра мицеллы [24].

Следовательно, молекулы С-3 в процессе гидратации будут переходить с поверхности СЗС и ПВ в первую очередь на поверхность зародышей и растущих субмикрорекристаллов этрингита.

При этом субмикрорекристаллы этрингита приобретают отрицательный заряд поверхности и, соответственно, потенциал ψ_p за счёт адсорбирующихся на боковых и торцевых гранях молекул С-3.

Это и является, по нашему мнению, основной причиной морфологических изменений этрингита, проявляющихся в закруглённости граней и мелких размерах субмикрорекристаллов (рис. 1.19; 1.20) [19].

3.2.2. Морфологические особенности продуктов гидратации СПЦВС, в том числе с хлорсодержащими добавками

Надмолекулярные органоминеральные соединения. Как указывалось, при гидратации СЗА с суперпластификаторами образуются органоминеральные продукты гидратации, рис. 3.14 [134, 27, 162].

Дополнительное увеличение фрагментов из микрофотографий, синтезированных авторами [162] органоминералов с помощью сканера и ПЭВМ, рис. 3.14, дает возможность оценить морфологические особенности - реальную толщину слоев и,

следовательно, размеры органоминеральных молекул. На рис. 3.15 изображены участки послойного образования молекул, а на рис. 3.16 - фрагменты других участков непослойного образования синтезированных органоминеральных составов. Вероятно, на этих участках изображен вид сверху на слой гидроалюминатов с адсорбированными на нем молекулами СП.

Как видим, толщина слоев, а значит размеры органической и неорганической частей органоминеральных молекул примерно равны 5-10 А (0,5-1 нм). Очевидно, на данном участке происходила адсорбция мономолекулярного слоя суперпластификатора (светлые слои) на первичном гидроалюминатном образовании (темные слои), на котором в свою очередь вновь адсорбировался мономолекулярный слой суперпластификатора, что многократно повторялось. На контакте между слоями адсорбционная связь переходила в ионную химическую между молекулами гидроалюминатов и неорганической частью молекул суперпластификатора.

Надмолекулярные первичные гидросиликаты кальция.

Возникновение органоминеральных (ОМ) соединений в СзА в присутствии суперпластификатора даёт основание предположить их образование и при гидратации портландцемента. Наличие отрицательно заряженных групп $80\text{з}'$ молекул органоминерала в растворе свидетельствует о том, что они имеют отрицательный поверхностный заряд и электроповерхностный потенциал.

Это предполагает возможность адсорбции ОМ на частицах $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Поверхности зародышей и субмикрочастиц $\text{Ca}(\text{OH})_2$, соответственно, должны блокироваться, что должно тормозить их развитие. Вместе с тем, по данным анализа и собственным физико-химическим исследованиям, суперпластификатор не оказывает тормозящего действия на возникновение $\text{Ca}(\text{OH})_2$, и даже интенсифицирует его возникновение, по сравнению с эттрингитом.

В связи с этим следует предположить, что адсорбция органоминеральных продуктов на $\text{Ca}(\text{OH})_2$, вопреки электрогетерогенному взаимодействию, не происходит. Это может быть объяснено лишь присутствием в продуктах гидратации цемента других надмолекулярных частиц с отрицательным зарядом.

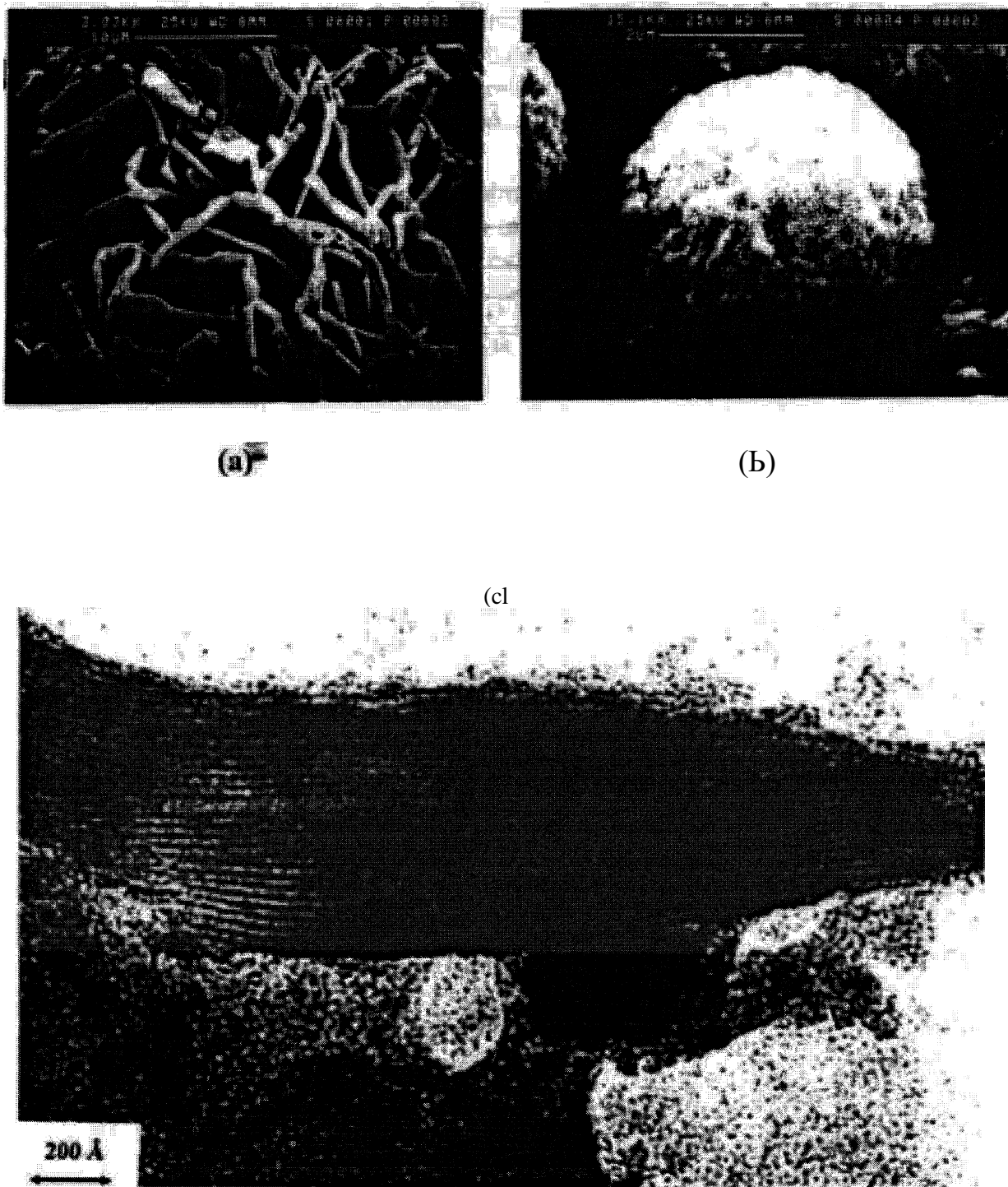


Рис. 3.14. СЭМ микрофотография синтезированных органоминеральных составов, полученных с 2 НСА (а) и ПНС (б); РЕМ микрофотография 2 НСА органоми-неральных составов, показывающая 002 края решетки (с) [162]

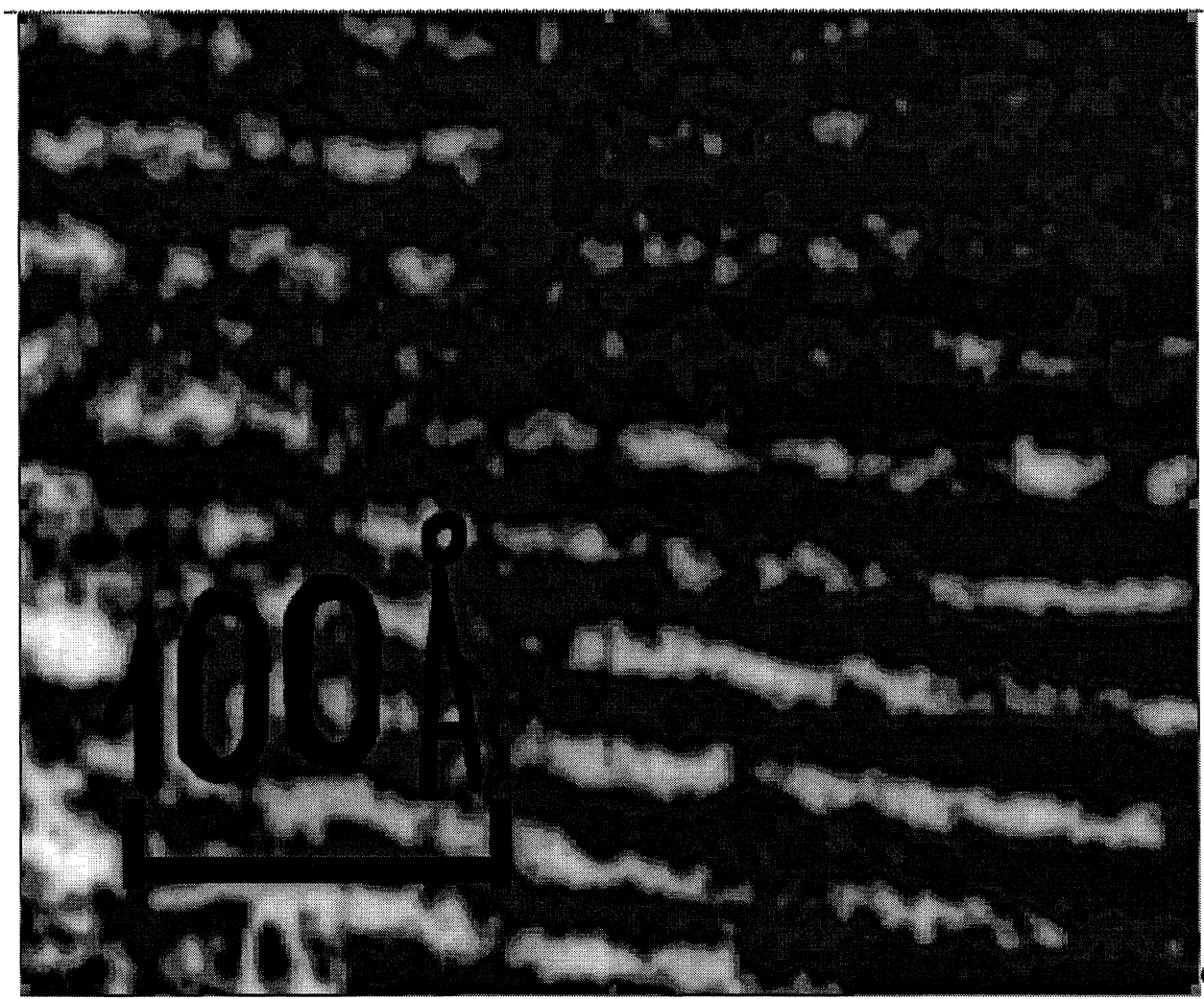


Рис. 3.15. Фрагмент РЕМ микрофотографии из рис. 3.14. Дополнительное увеличение в 45 раз с помощью сканера и ПЭВМ

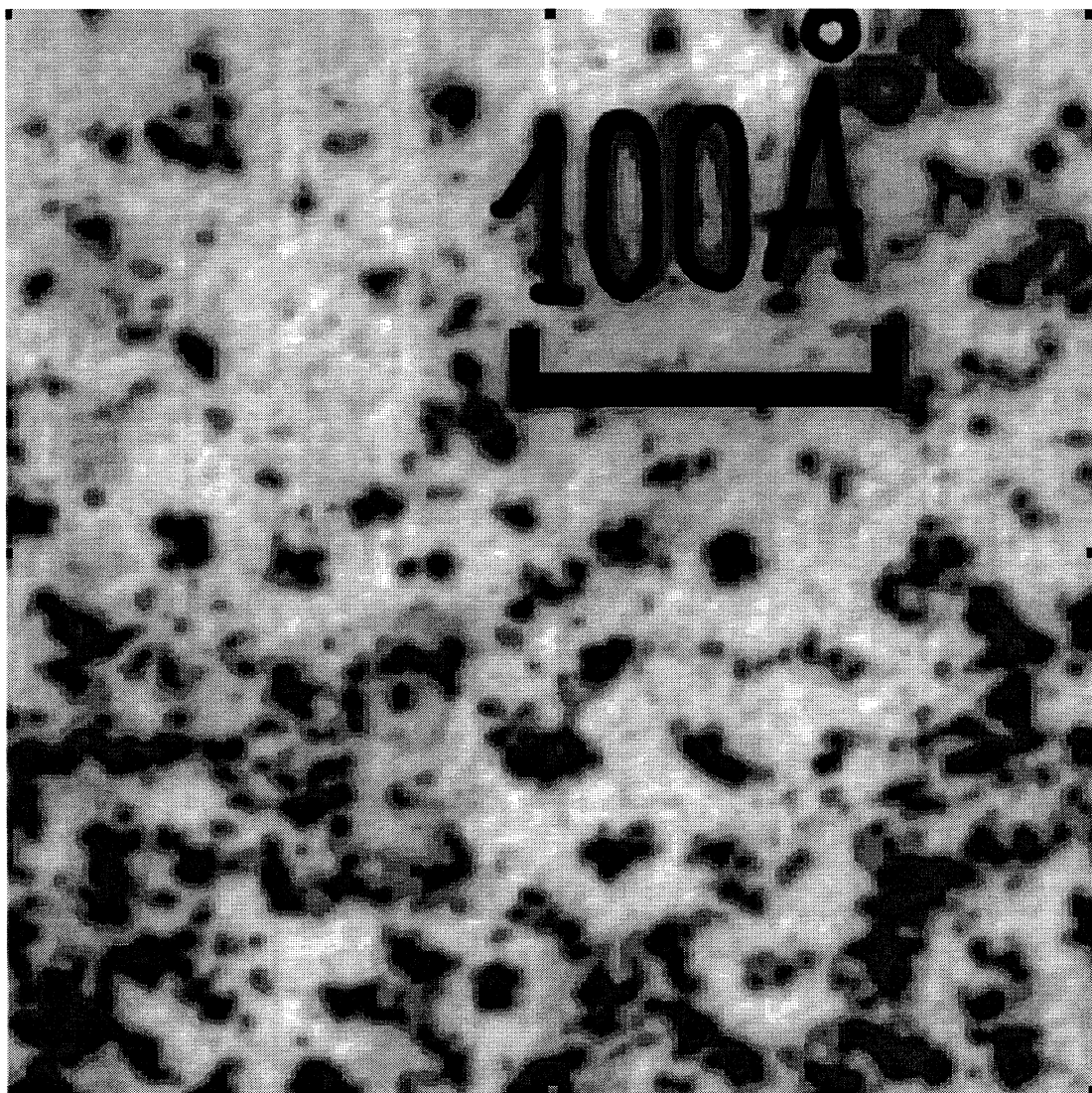


Рис. 3.16. Фрагмент РЕМ микрофотографии из рис. 3.14. Дополнительное увеличение в 45 раз с помощью сканера и ПЭВМ

Таким частицам соответствуют первичные образования гидросиликатов кальция, обнаруженные в [179].

Согласно [173], образование первичных гидросиликатов кальция C_3H_x протекает в первые же секунды после контакта зерен C_3S с водой. Мгновенному образованию гидрата C_3H_x соответствуют также данные [179], согласно которым немедленно после контакта с водой в начальной стадии гидратации сформирован реакционный слой. На рис. 3.17 представлено АСМ (атомный силовой микроскоп) изображение поверхности C_3S через 15 секунд гидратации. К этому времени первоначально гладкая поверхность C_3S уже закрыта реакционным слоем.

Толщина реакционного слоя, особенно по высоте профиля, увеличивается со временем гидратации, что видно по данным рис. 3.18, показывающего слой этих продуктов реакции через 15 минут гидратации в индукционном периоде.

Указанный реакционный слой, вероятно, и является высокоосновным ГСК типа C_3H_x . Такой слой, естественно, сдерживает первоначально высокую скорость гидратации, при этом скорость последующей гидратации определяется проницаемостью для молекул воды и продуктов растворения указанного слоя.

Дополнительное увеличение фрагмента из рис. 3.17 с помощью сканера и ПЭВМ (рис. 3.19) показало, что частицы ГСГ состоят из еще более мелких с закругленными краями частиц удлиненной формы, поперечный размер которых составляет примерно 6-12 А (0,6-1,2 нм), а длина превышает поперечный размер примерно в 2-5 раз и в среднем составляет 20-50 А (2-5 нм).

Достаточно четко видно, что удлиненные частицы образованы из частиц сферической формы, диаметр которых равен толщине удлиненной частицы, т.е. около 8 А (0,8 нм). Встречаются также одиночные сферические частицы.

Удлиненные частицы имеют тенденцию к продольному ориентированию друг относительно друга. Темные границы вокруг частиц толщиной около 2-6 А (0,2-0,6 нм) соответствуют толщине мономолекулярных слоев воды или размерам кремнекислородных тетраэдров, что свидетельствует об их возможном нахождении в рассматриваемом месте.

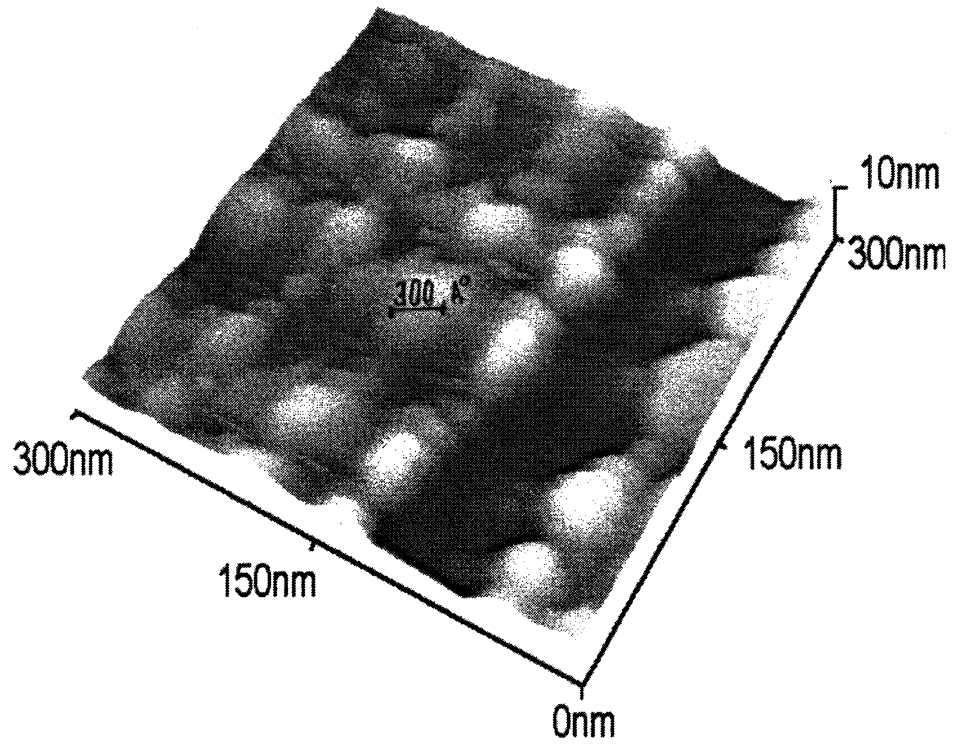


Рис. 3.17. АСМ снимки поверхности монокристалла С38
через 15 секунд гидратации [179]

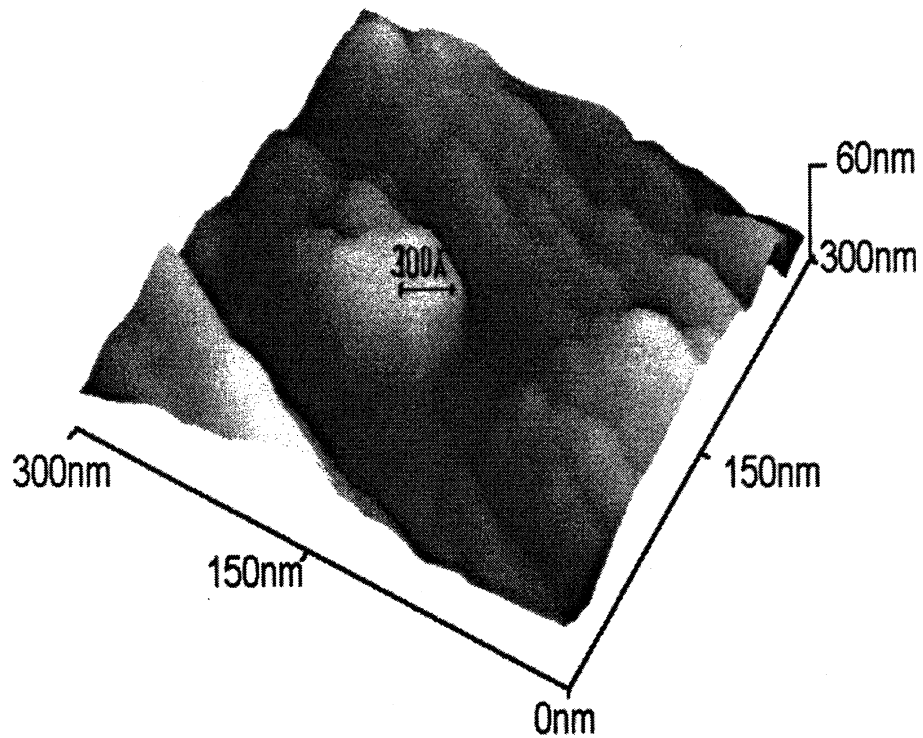


Рис. 3.18. АСМ снимки поверхности монокристалла С3S
через 15 минут гидратации [179]

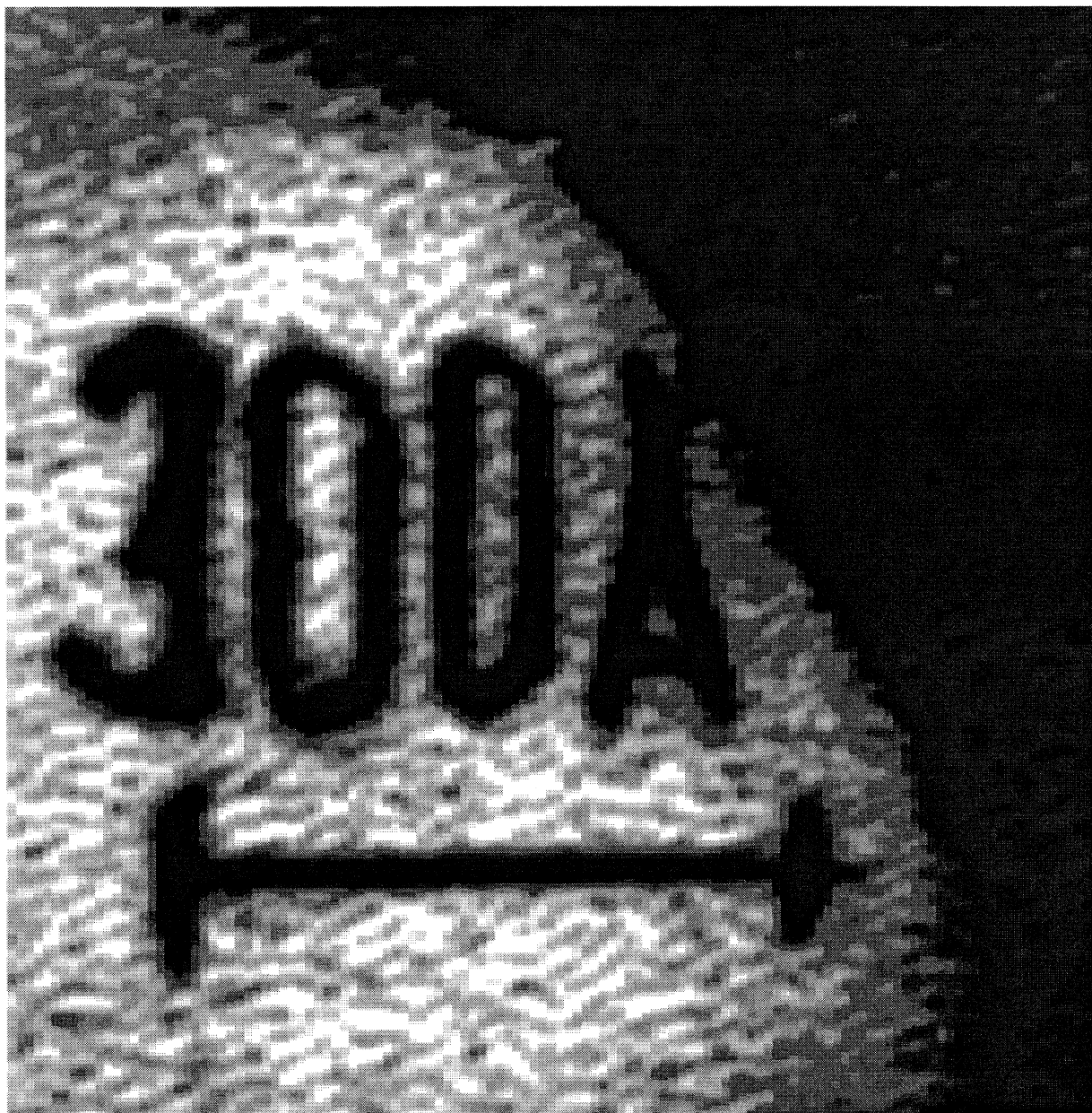


Рис. 3.19. Фрагмент АСМ снимка поверхности монокристалла С3S через 15 минут гидратации. Дополнительное увеличение в 15 раз получено путем сканирования и ПЭВМ. Результирующее увеличение $3,2 \times 10^6$

С учетом этих данных рассмотрим структуру ГСГ, в соответствии с современными представлениями об определяющей роли крупного катиона Са в кристаллохимических постройках его многочисленных соединений, по В.В. Илюхину и М.А. Саницкому [29, 118, 92].

Под определяющей ролью Са в этих работах подразумевается его «изначальность» в построении архитектурного остова структуры.

Кремний в виде динамической единицы переходит от одной постройки в другую и реализуется в виде статических ортотетраэдров, диортогрупп или более сложных соединений, рис. 3.20 и 3.21.

При возникновении субмикрочисталлических положительно заряженных продуктов гидратации эти отрицательно заряженные надмолекулярные частицы стремятся адсорбироваться на их поверхностях. При этом, подобно адсорбции молекул С-3 на этрингитовых частицах с проявлением химической связи, на поверхности портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$ будет предпочтительно протекать адсорбция первичных гидросиликатных частиц, в которых основная структурообразующая ячейка (портландитовая стенка, Са - колонка) [29], рис. 3.20 и рис. 3.21, достраивает кристаллическую решётку $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Более прочная химическая связь между $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и портландитовой ячейкой обеспечивает независимое от суперпластификатора образование $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и его участие в процессах структурообразования и роста прочности.

Таким образом, выполненное нами дополнительное увеличение с помощью сканера и ПЭВМ снимков АСМ [179] показало, что реакционные слои C_3N_x , мгновенно образующиеся на поверхности C_3S , состоят из минимальных по размерам сферических и удлиненных частиц (рис. 3.19). Вероятнее всего они представляют собой портландитовые структурные элементы в виде одиночных или сгруппированных (стенок, колонок) Са-полиэдров, которые в свою очередь соединены друг с другом с помощью ортотетраэдров или диортогрупп. В составе более крупных гелевых частиц эти структурные элементы, вероятно, соединены единичными ортотетраэдрами, расчленены мономолекулярными слоями воды и в связи с этим имеют меньшие размеры. В процессе дальнейшей гидратации и

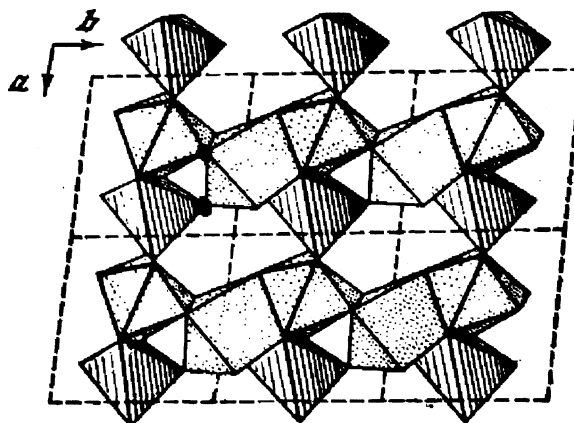


Рис. 3.20. Фаза Y. «Трельяжная» («портландитовая») стенка из Ca-полиэдров в проекции на плоскость (001) [29]

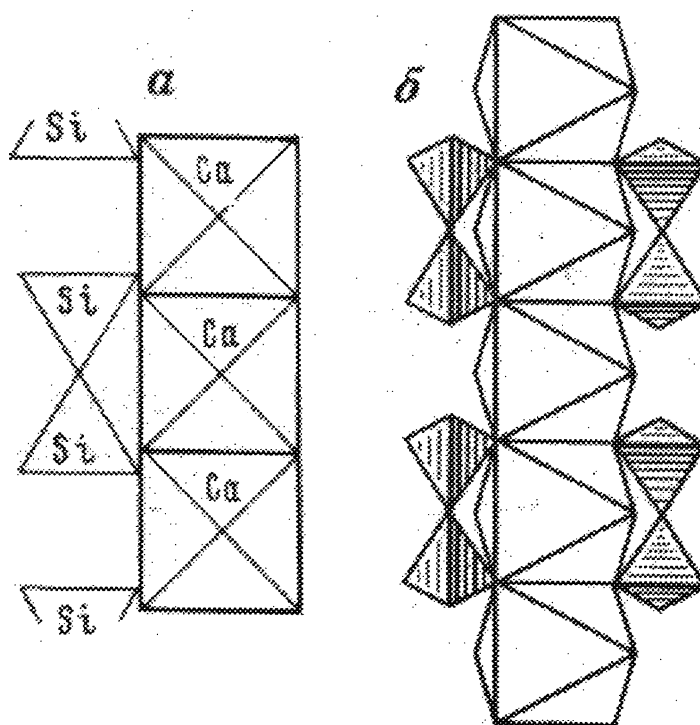


Рис. 3.21. Взаимосвязь Ca-колонок и диортогрупп S12O7 [29]

твердения увеличиваются размеры этих структурных элементов, доля связующих силикатных групп, а вместе с этим уменьшается степень основности Ca/S и отношение H/S гидросиликатов кальция.

Морфологические особенности субмикроскопических хлорсодержащих продуктов гидратации. Как предполагалось, добавление хлорсодержащих добавок, например NaCl , в СПЦВС должно приводить не только к ускорению процессов гидратации, но и к модифицирующему воздействию на структуру цементного камня.

По [70, 52], единственной формой продуктов гидратации возникающих в твердеющем портландцементе в присутствии хлористых солей (до 3 % от массы цемента) и в морской воде с алюминатной составляющей клинкера, является гидрохлоралюминат кальция $\text{C}_3\text{A}-\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$. Являясь устойчивым в цементном камне, он чётко идентифицируется в течение всего периода наблюдений (до 5 лет) и не претерпевает никаких фазовых изменений.

Литературных данных об образовании других хлорсодержащих продуктов гидратации портландцемента в присутствии небольшого количества NaCl (до 3%) нами не обнаружено.

Имеются данные исследований лишь при большом содержании хлоридов (15% или 23% CaCl_2). При этом наблюдались гидрооксихлорид кальция $3\text{Ca}(\text{OH})_2-\text{CaCl}_2-12\text{H}_2\text{O}$ и гидрохлоралюминат кальция $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3-\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$, ко-

торые возникают как продукты параллельных реакций CaCh с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и C_3A .

Обычным микроскопическим анализом обнаружить кристаллы этих хлорсодержащих соединений в плотных образцах оказалось затруднительно, т.к. они находятся в цементном камне в тонкодисперсном состоянии.

Эти гидраты были обнаружены лишь в суспензиях с соотношением твердой и жидкой фаз 1:5, приготовленных из клинкера и хлоридов кальция и натрия.

При этом в [70] обнаружены крупные удлиненные призматические кристаллы гидрооксихлорида кальция, а также гексагональные пластинки гидрохлоралюмини-

равна 0,5-3 мкм, а ширина боковых граней от 1000 до 2000 Å (100 - 200 нм). На плоскости больших граней слабо просматриваются ещё меньшие пластинчатые образования.

В свете изложенного, заранее предположить, какие хлорсодержащие продукты образуются при небольшом количестве добавок CaCl_2 (до 2%) и NaCl (до 3%), как принималось в наших исследованиях, не предоставляется возможным.

Для этого в разделе 4 выполнялись электронно-микроскопические исследования с применением сканера и ПЭВМ с целью увеличения снимков. Идентификация гидрохлоралюминатов кальция и гидроксихлоридов кальция при этом осуществлялась по приведенным выше морфологическим признакам.

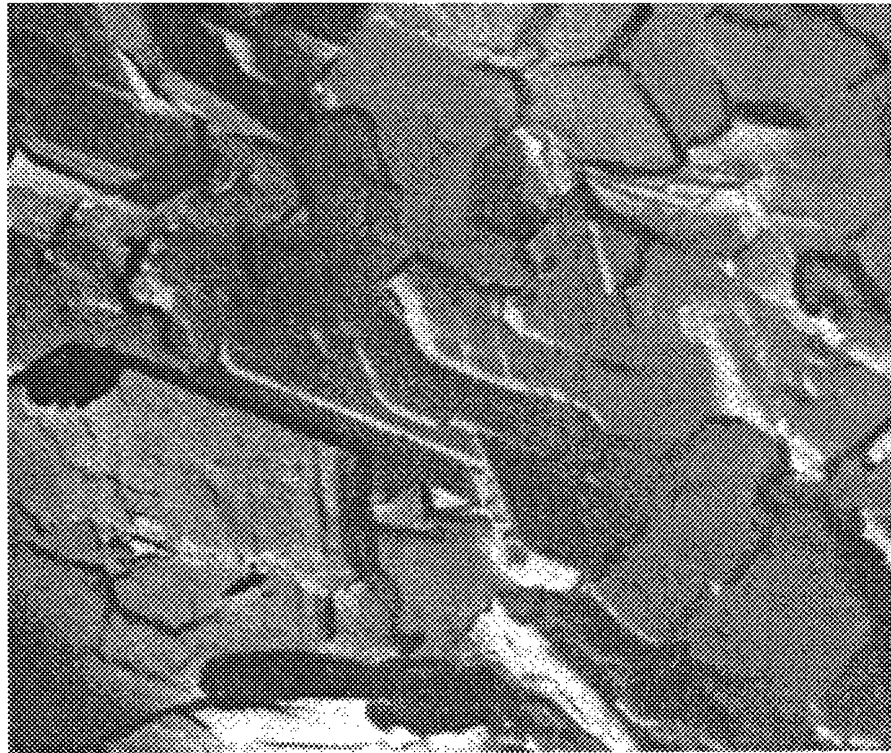


Рис. 3.22. Кристаллы $\text{CaC}^2\text{O}^2\text{H}^2\text{O}$ в цементном камне. Платино-угольная реплика (x 10000) [70]

3.3. Структурообразование и прочность СПЦВС с добавками хлористых солей

3.3.1. Электроповерхностные свойства хлорсодержащих и органоминеральных продуктов гидратации и электрогетерогенные контакты в СПЦВС

Теоретические и экспериментальные исследования структурных элементов цементного камня из СПЦВС с добавками NaCl показали, что основными субмикроструктурными и гелеобразными продуктами гидратации, определяющими прочность цементного камня, являются гидроксид кальция, гидрохлоралюминаты кальция и, возможно, гидроксихлориды кальция, а также гидросиликаты кальция и, возможно, органоминеральные образования. Субмикроструктурные эттрингиты из-за их отсутствия или приобретения отрицательного поверхностного заряда в формировании прочности не участвуют.

Для уточнения структурообразующей роли $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $3\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot\text{CaCl}_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}\cdot 28\text{O}_3\text{K}$, свойственных только СПЦВС с NaCl и CaCl₂, нами определены [25, 78] в дополнение к установленным выше геометрическим характеристикам их, электроповерхностные характеристики:

субмикроструктурные группы:

- гидроклоралюминат кальция $3\text{Ca}\cdot\text{Al}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$

$$V_0 = +1,06 \text{ В}; v_p = +1,06 - 0,71 = +0,35 \text{ В};$$

- гидроксихлорид кальция $3\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot\text{CaCl}_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$

$$V_0 = +0,95 \text{ В}; v_p = +0,95 - 0,71 = +0,24 \text{ В}.$$

надмолекулярные органоминералы:

- гидроалюмосульфат кальция $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}\cdot 28\text{O}_3\text{K}$

$$V_0 = -0,58 \text{ В}; v_p = -0,58 - 0,71 = -1,29 \text{ В}.$$

Таким образом, СП содержащий сульфогруппы SO_3^- , приводит к уменьшению в цементном камне из СПЦВС количества положительно заряженных кристаллогидратов (за счёт исчезновения или уменьшения эттрингита) и возникновению

отрицательно заряженных надмолекулярных органоминералов со значительной абсолютной величиной потенциала $\varphi_p = -1,29$ В. Это нарушает обычное для портландцемента рациональное соотношение между положительно и отрицательно заряженными структурными элементами.

Хлорсодержащая добавка NaCl приводит к дополнительному образованию положительно заряженных хлорсодержащих продуктов гидратации, соответственно $\varphi_p = +0,35$ В и $\varphi_p +0,24$ В, что должно обеспечить компенсацию нарушенного соотношения.

С учётом изменения обычных для портландцемента структурных элементов, уточним эквивалентную схему электрогетерогенных контактов в СПЦВС с добавкой хлористой соли, рис. 3.23 [78].

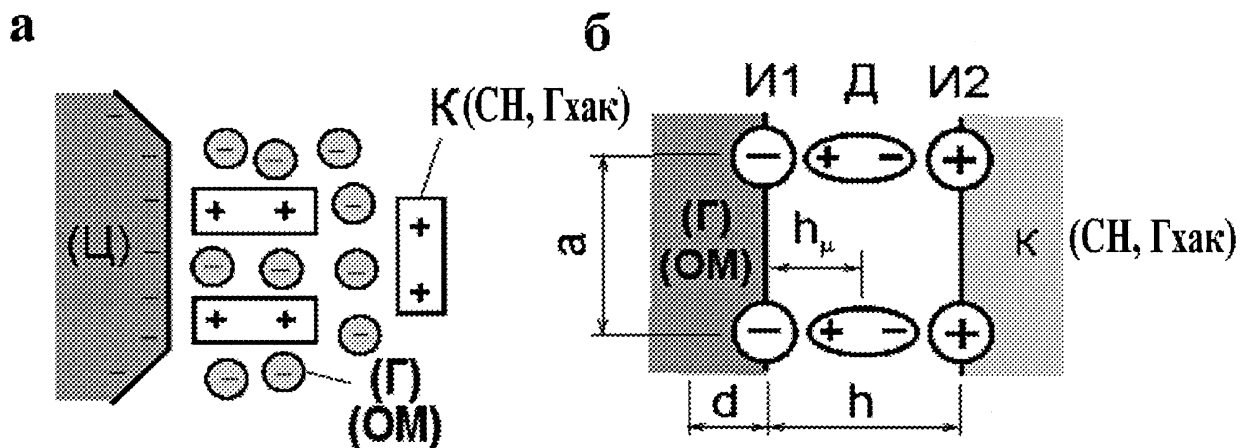


Рис. 3.23. Эквивалентная схема электрогетерогенных контактов в СПЦВС (а) и в продуктах гидратации (б) [78]

Приведенные схемы соответствуют электрогетерогенным контактам между непрореагировавшими цементными частицами (Ц), кристаллогидратными портландитовыми (СН) и гидрохлоралюминатными (ГХАК), а также гелевыми (Г) и органоминеральными (ОМ) продуктами гидратации.

3.3.2. Влияние суперпластификаторов на структурообразование и прочность цементного камня из СПЦВС

Как отмечалось, введение суперпластификаторов позволяет снизить В/Ц и увеличить прочность СПЦВС, по сравнению с ЦВС. Кроме того, СП изменяет соотношение между основными структурными элементами в камне из СПЦВС - кристаллогидратными и гелевыми продуктами гидратации, что приводит к замедлению структурообразования и снижению прочности, по сравнению с камнем из обычной ЦВС и изменяет коэффициенты А и В в уравнении (1.26).

По данным наших исследований [153, 28], экспериментальная зависимость прочности цементного камня от В/Ц имеет характер (рис. 3.24, средняя и нижняя кривые), совпадающий с расчетной зависимостью (рис. 1.22, а; рис. 3.24, верхняя кривая), построенной по математической модели, описываемой уравнениями (1.25) и (1.26), с достижением максимальной прочности при В/Ц = 0,22. Это подтверждает достоверность физической и математической моделей прочности цементного камня и подтверждает реальность получения СПЦВС в соответствии с установленным критерием СПЦВС по В/Ц и прочности, соответственно В/Ц = 0,3-0,35 и прочность цементного камня при сжатии $K_{сж} > 40$ МПа.

С учётом изложенного, для суперпластифицированной цементно-водной суспензии учтем уменьшение (особенно при пониженной температуре) положительно заряженных портландита и этtringита, величиной ДА, а возникновение отрицательно заряженных полиорганоминеральных продуктов гидратации, обусловленное влиянием добавки-суперпластификатора, - величиной АВ. Кроме того, долю гелеобразных продуктов гидратации выразим через их пустотность V_g . В результате уравнение (126) для СПЦВС примет вид [78]:

А-АА-ДВ)

$$\frac{2^c T \sim B + LA + DV \Gamma^{k-1} / 2C(1-Y_E) a, x 1,5 \dots}{p J c / p j + w - w J_{Pg} / w c / w + p J i - f w . / c X w / c}]^{1-1} \quad (C/W?) \quad ,$$

В этом уравнении к - коэффициент, равный

$$k = 4,5 a^2 A [1 - (A - OM) / (B + OM)] (1 - V_g) p_{cpw} / p_{cll} p_g, \quad (3.67)$$

где C , W , W_{ee} - количество цемента, воды и химически связанной воды, соответственно, в 1 м^3 материала, кг; ρ_c , $\rho_{сБ}$, ρ_g , ρ_w - истинные плотности цемента, кристаллогидратов, гелевых продуктов и воды кг/м^3 ; 4,5- коэффициент, определяющий отношение поверхностной концентрации к объёмной и двухстороннее расположение кристаллогидратов в контакте.

Уравнение (3.66) и физический смысл рационального соотношения между положительно и отрицательно заряженными продуктами гидратации в присутствии СП свидетельствуют об уменьшении количества электрогетерогенных контактов и снижении прочности цементного камня. Это снижение прочности можно учесть величиной относительной прочности цементного камня [78]

$$R_{\text{отн}} = \frac{(1 - \frac{\Delta A + \Delta B}{A})}{\frac{\Delta A + \Delta B}{+; -}} \quad (3.68)$$

На рис. 3.25 приведен график изменения величины $R_{\text{отн}}$ в зависимости от снижения содержания портландита и появления (увеличения) органоминеральных гидратов ($\Delta A + \Delta B$) в цементном камне [78].

Как видим, уменьшение количества кристаллогидратов и возникновение органоминеральных продуктов гидратации в условиях пониженных температур и применения суперпластификаторов должно вызывать снижение относительной прочности цементного камня. В случае низких температур это влияние усиливается и растягивается на длительное время.

Для устранения отрицательного влияния СП на прочность СП! (BC в условиях пониженных температур возникает необходимость применения добавки - ускорителя, которая бы давала дополнительное образование положительно заряженных кристаллогидратных фаз при пониженных температурах и этим ускоряла структурообразование СПЦВС. С этой целью выбрана одна из наиболее распространенные ускоряющих и противоморозных добавок - NaCl.

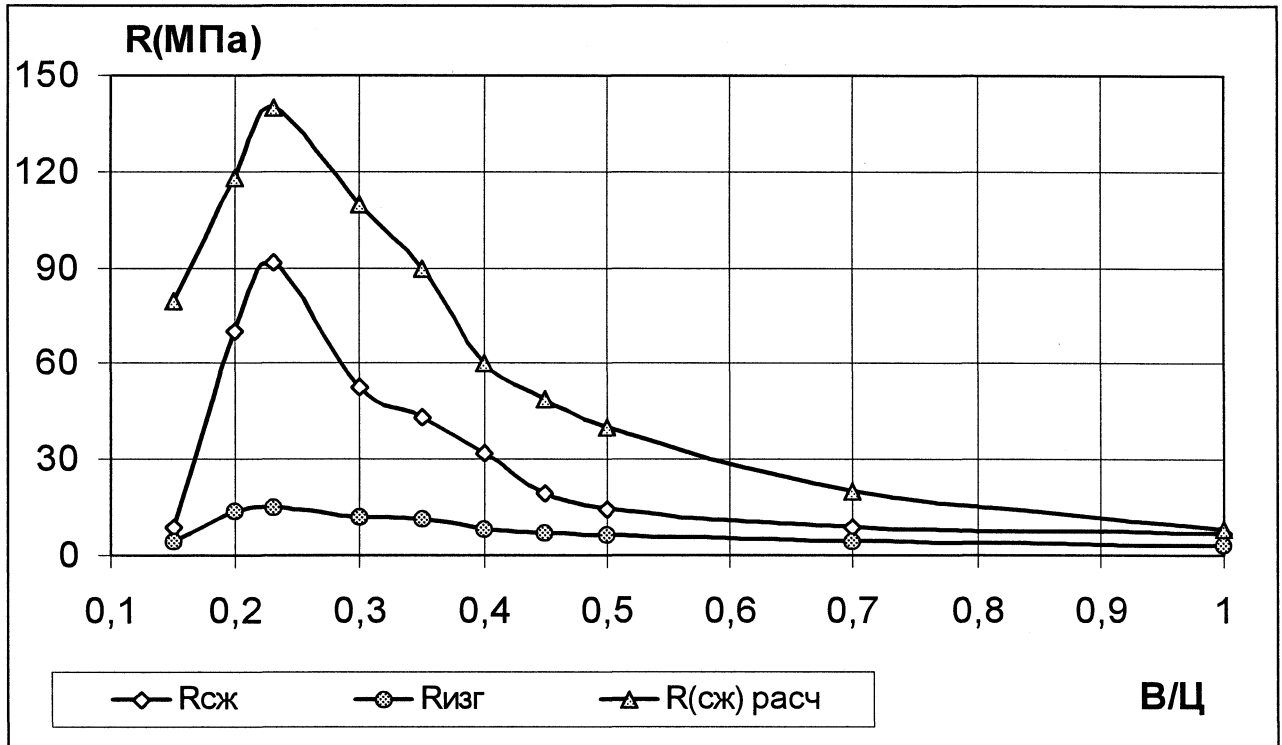


Рис. 3.24. Расчетная и экспериментальные величины прочности цементного камня при сжатии $R_{сж}$ и $R_{изг}$ от водоцементного отношения (28 суток)

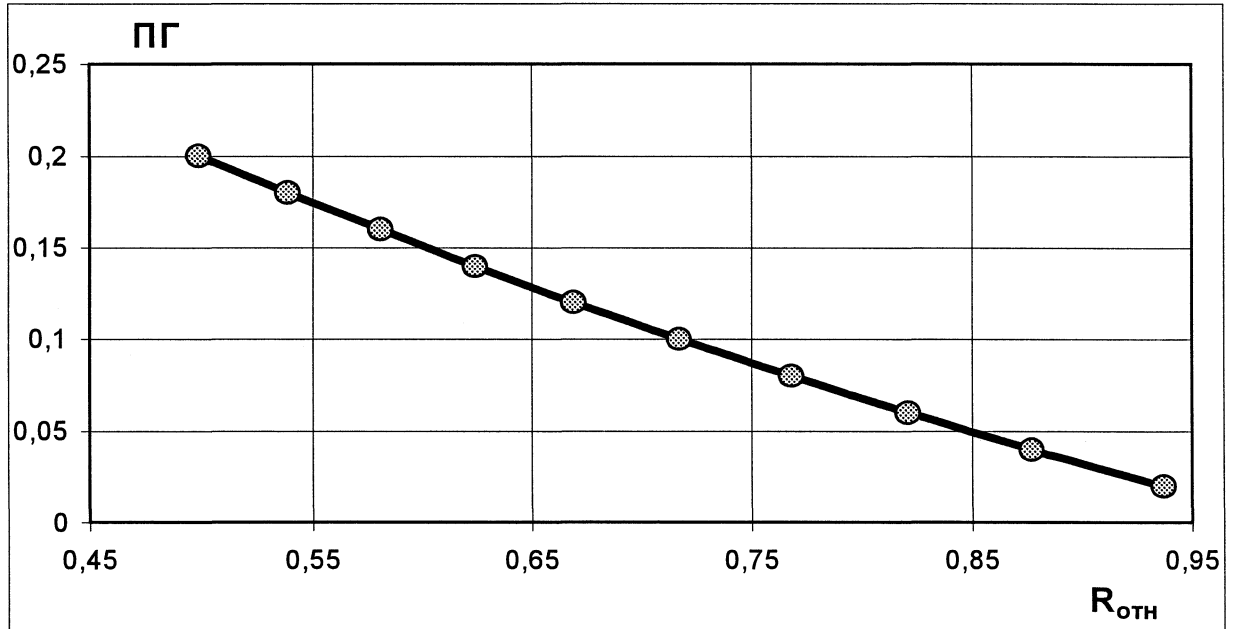


Рис. 3.25. Изменение относительной прочности цементного камня $R_{отн}$ при изме-

ВЫВОДЫ ПО РАЗДЕЛУ 3

1. Теоретические исследования показали, что в суперпластифицированных цементно-водных суспензиях главную роль в проявлении высокой проникающей способности и низкой вязкости играет перезарядка положительно заряженных участков цементных частиц с положительной на отрицательную, что обеспечивает пептизацию цементных частиц и устраняет притягивающее взаимодействие между цементными частицами и поверхностью трещин в горных породах.

2. Для количественной оценки влияния электроповерхностных свойств цемента и его минералов на адсорбцию СП уточнены величины равновесных (при $pH=12$) электроповерхностных потенциалов минералов цементного клинкера. Согласно этим расчётам, минералы цементного клинкера имеют следующие величины ψ_p :

$$\psi_{C3S} = +0,03 \text{ В}; \psi_{C2S} = -0,16 \text{ В}; \psi_{C3A} = +0,1 \text{ В}; \psi_{C4AF} = -0,05 \text{ В}.$$

3. В отличие от чистых минералов, адсорбционная способность промежуточного вещества является переменной и обусловлена соотношением между его главными компонентами - $C3A$ и $C4AF$. При этом между адсорбцией СП цементом $a_{ц}$ (на 100 г. цемента) и равновесным электроповерхностным потенциалом промежуточного вещества $\psi_{C3A+C4AF}$ существует линейная зависимость.

При содержании $C3A < 7\%$ $\psi_{C3A+C4AF}$ имеет отрицательное или положительное значение, но очень слабое, что и объясняет известные данные о сначала незначительном, а затем резко возрастающем влиянии $C3A$ на адсорбцию СП при $C3A > 7\%$. При $C3A < 7\%$ преобладающее влияние на адсорбцию СП оказывает $C3S$, а при $C3A > 7\%$ - $C3A$.

4. Разработана математическая модель электрогетерогенной составляющей расклинивающего давления $P_b(\text{эГ})$, выполнен расчет и с учётом теории ДЛФО найдена зависимость полного расклинивающего давления от расстояния между поверхностями цементных частиц. Расчётная зависимость расклинивающего давления и экспериментальная зависимость прочности на сдвиг имеют высокую степень совпадения, что позволяет выполнить количественную оценку реологических свойств и эффекта суперпластифицирования.

5. Выведено уравнения адсорбции суперпластификатора, согласно которому величина адсорбции в г. на 100 г. цемента определяется величиной равновесного электроповерхностного потенциала ψ_p СЗС или ПВ и их содержанием.

6. Оптимальное содержания суперпластификатора в СПЦВС определяется степенью заполнения молекулами суперпластификатора адсорбционного объёма и условием $C_a = a_f/a_{\text{тах}}$. При $C_a < 1$, т.е. при незаполненном адсорбционном объёме, вязкость СПЦВС пропорционально увеличивается, а при $C_a > 1$ избыточные молекулы суперпластификатора (сверх адсорбционного объёма) поступают в воду затворения, задерживая структурообразование и снижая прочность цементного камня.

7. Исследование электронно-микроскопических снимков с дополнительным увеличением фрагментов с помощью разработанной методики позволило установить, что в структуре камня из СПЦВС образуются структурные элементы надмолекулярного уровня из органоминеральных соединений, а также из первичных гидросиликатных соединений. Структурными элементами последних являются портландитовые ячейки (стенки), достраивающие поверхность субмикрористаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и исключаящие адсорбцию на них молекул СП, что, в отличие от этрингита, обеспечивает активное участие $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в структурообразовании и прочности цементного камня из СПЦВС.

8. Выполнен анализ и определены идентификационные морфологические характеристики и электроповерхностные свойства гидрохлоралюминатов кальция - гексагональные пластины с длиной боковых граней 0,5 - 3 мкм, с положительным электроповерхностным потенциалом, толщиной 1000 Å (100 нм), а также надмолекулярных органоминеральных соединений с последующей их агрегацией и с отрицательным ψ_p . Уточнена эквивалентная схема электрогетерогенных контактов, содержащая указанные структурные элементы.

9. Уточнено уравнение прочности цементного камня из СПЦВС, отражающее изменение положительно и отрицательно заряженных продуктов гидратации как фактор снижения его прочности и показывающее пути компенсации этого снижения.

РАЗДЕЛ 4

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СПЦВС

4.1. Исследование реологических свойств СПЦВС

4.1.1. Уточнение методики определения динамической вязкости СПЦВС с помощью вискозиметра ВЗ-1

Определение условной вязкости с помощью вискозиметров типа ВЗ-1, как показано в наших исследованиях [104, 46], позволяет определить расчетным путем динамическую вязкость τ] жидких систем, таких, как вода, ЦВС с высоким В/Ц или СПЦВС (в дальнейшем жидкости).

В основу такого расчета динамической вязкости положено условие стационарного потока жидкости, вытекающей из калибровочного отверстия вискозиметра. Силой трения о поверхности цилиндрической и конусной частей вискозиметра из-за низкой скорости течения на этих участках можно пренебречь.

Согласно схеме, изображенной на рис. 4.1, общую движущую силу от веса жидкости можно разложить на 3 составляющих:

F_0 - от веса жидкости в цилиндрической части вискозиметра высотой H_0 ;

F_2 - от веса жидкости в конусной части высотой h_1 с углом наклона α ;

F_1 - от веса столба жидкости высотой H над калибровочным отверстием.

Движущая сила, действующая на поток жидкости, равна

$$F_{flB} = (F'_0 + F'_2) \cdot \sin^2 \alpha + F_1. \quad (4.1)$$

Согласно рис. 4.1, величины F_1 , F_2 и F_0 определяются выражениями:

$$F_2 = \tau \left[\frac{\rho h_1^2}{2} \left(\frac{r_1}{r_2} \right)^2 \left(\frac{r_1}{r_2} + 1 \right) \right] \sim -\rho B_2 \mu \Gamma_2^2; \quad (4.2)$$

$$R = |(\rho N_0 \alpha K^2 - \rho N_0 \alpha \Gamma_2); \quad (4.3)$$

$$P_1 = (\rho N \alpha \Gamma_2) / 2. \quad (4-4)$$

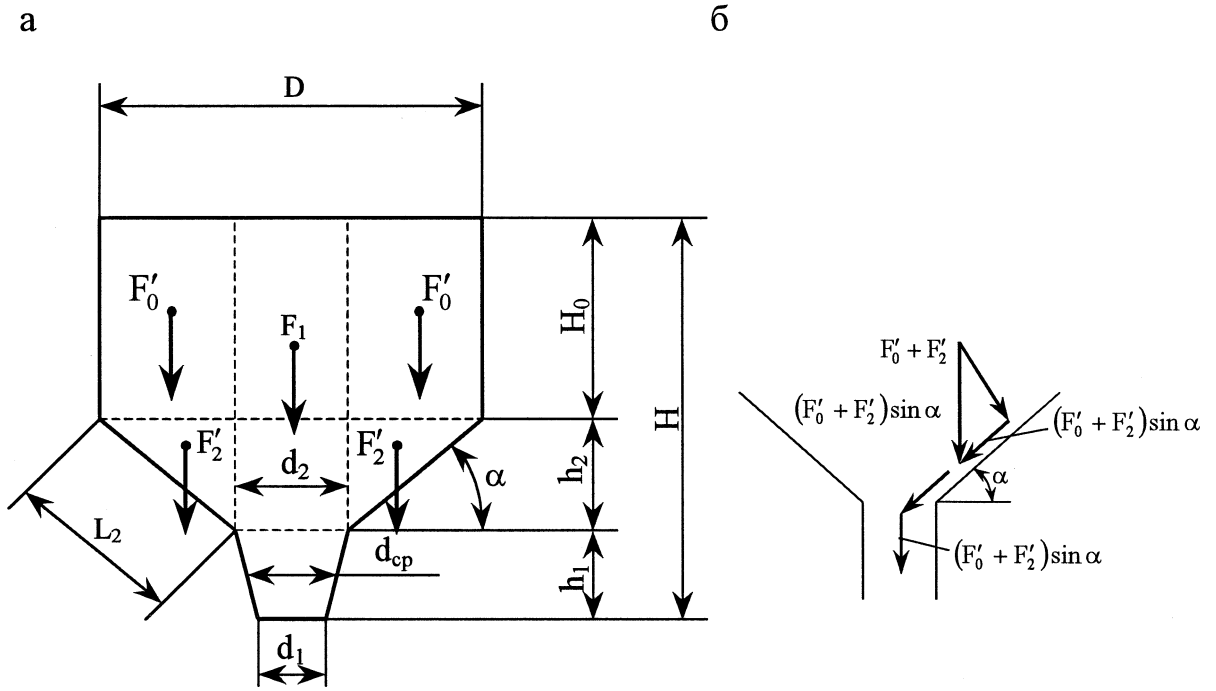


Рис. 4.1. Схема действия движущих сил. а - схема действия движущих сил (от веса исследуемой жидкой системы) на ее поток в вискозиметре; б - схема разложения силы $F'_0 + F'_2$ от веса жидкой системы

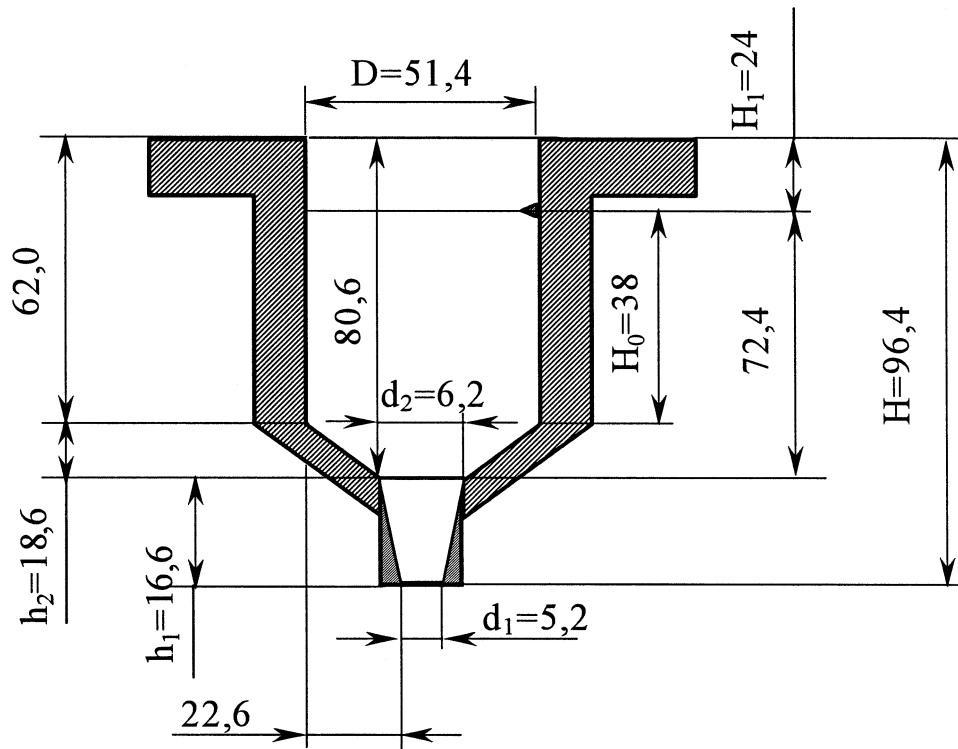


Рис. 4.2. Геометрические характеристики вискозиметра ВЗ-1

Общая движущая сила перед началом вытекания жидкости:

$$P_{да} = (F_0 + F_2) \sin^2 a + F_1 = \frac{\rho \pi}{2} \left\{ \left[H_{0,} + |h_2| R^2 - \left[\frac{H_0 + |h_2| k^2}{V} \right] \cdot \sin a + \rho H_0 \Gamma^2 r \right] = P' K_{да} \right. \quad (4.5)$$

$$K_{,} = F_1 / \rho \quad (4.6)$$

Сила трения в калибровочной трубке, по закону Пуазейля:

$$F_{тр} = \frac{4 \mu L v}{R^2} = \frac{4 \mu L}{R^2} \cdot \frac{h_3^{TM} \pi R^4}{8 L} = \frac{\mu h_3^{TM} \pi R^2}{2} \quad (4.7)$$

в котором

$$K_{тр} = \frac{27 \Gamma^2 \mu_{экв}}{5} \quad (4.8)$$

где $l_{экв}$ - эквивалентная длина потока в (м) за время вытекания t ; δ - расстояние от стенки калибровочной трубки, при котором скорость течения жидкости увеличивается от 0 (адсорбированный на стенке монослой жидкости) до максимальной, m ; $K_{да}$ и $K_{тр}$ - коэффициенты движущей силы и силы трения, постоянные для вискозиметра.

В этом уравнении $v = h_{3KB} / t$ - средняя скорость течения жидкости в калибровочной трубке, а $h_{3KB} / 8t$ - градиент этой скорости в пристенных слоях жидкости.

Из (4.5) и (4.7) уравнение стационарного потока будет иметь вид

$$\rho K_{да} = \frac{4 \mu L v}{R^2} \quad (4.9)$$

Откуда:

$$\delta = \frac{4 \mu L v}{\rho K_{да} R^2} = \frac{4 \mu L v}{\rho K_{да} R^2} \quad (4-Ю)$$

где $K = \frac{K_{да}}{4 \mu L v}$

Емкость вискозиметра ВЗ-1 до риски на цилиндрической части равна $V = 90 \text{ см}^3$. Соответственно, величина $B_{экв}$ равна

$$B_{экв} = \frac{V}{\pi R^2} = \frac{90}{3.14 \cdot 0.34^2} = 2,89 \text{ м.}$$

Измеренная величина условной вязкости воды, по ВЗ-1, равна $t = 6 \text{ с}$.

Подставляя эту величину, соответствующие значения геометрических характеристик вискозиметра ВЗ-1 (по данным рис. 4.1) и величину вязкости воды $\tau=0,001 \text{ Нс/м}^2$ в уравнения (4.6, 4.8 и 4.10), получим $K_{\text{тр}} = 8,89 \cdot 10^{-4} (\text{м}^3)$, $K_{\text{да}} = 1,79 \cdot 10^{-5} (\text{м}^3)$ и $\delta=0,83 \text{ мкм}$.

Аналогичный результат получен и для вискозиметра ВЗ-4, имеющего другие геометрические характеристики, что свидетельствует о достоверности полученной величины δ . Следовательно, при течении воды через калибровочные отверстия вискозиметров ВЗ-1 и ВЗ-4 образуется пристенный слой толщиной $\delta=0,83 \text{ мкм}$, в котором скорость возрастает от 0 до максимального значения.

В соответствии с [46], можно предположить, что для цементно-водной системы в связи с притяжением положительно заряженных участков цементных зерен к отрицательно заряженной (при $\text{pH}=12$) поверхности (трещин в горной породе при нагнетании, стальной поверхности калибровочной трубки вискозиметра), толщина пристенного слоя $\delta_{\text{ЦВС}}$ определяется размерами цементных зерен. Выразим ПЛОТНОСТЬ цементно-водной системы $\rho_{\text{ЦВС}}$ через ПЛОТНОСТЬ цемента

плотность, воды $\rho_{\text{в}}$ и водоцементное отношение $V/\text{Ц}$

$$\rho_{\text{ЦВС}} = \frac{\rho_{\text{ц}} + \rho_{\text{в}}}{\gamma_{\text{ц}} + \gamma_{\text{в}}} = \frac{\rho_{\text{ц}} \cdot \gamma_{\text{ц}} + \rho_{\text{в}} \cdot \gamma_{\text{в}}}{\gamma_{\text{ц}} + \gamma_{\text{в}}} \quad (4.11)$$

и запишем для ЦВС, по аналогии с (4.10)

$$\rho_{\text{ЦВС}} = \frac{\rho_{\text{ц}} \cdot K_{\text{тр}}}{t \cdot K_{\text{дв.ЦВС}}} \quad (4.12)$$

Из-за более высокой вязкости, чем у воды, последние порции ЦВС не вытекут. С учетом этого выражения для $K_{\text{дв.ЦВС}}$, и приняв вид:

$$K_{\text{дв.ЦВС}} = \frac{65}{\rho_{\text{ЦВС}} \cdot 90} \cdot 0,72 \cdot 10^{-4} \cdot K_{\text{дв.ЦВС}} \quad (4.13)$$

$$h_{\text{кр}}^{\text{УВС}} = \frac{65}{R_{\text{ЦВС}} + \rho_{\text{ЦВС}}} \quad (4.14)$$

Величины остаточной движущей СИЛЫ $R_{\text{да.ост.}}$ И коэффициента $K_{\text{да.ост}}$ можно

определить из (4.5) и (4.6), заменив в них величину H_0 на $H_0\text{-АН}$ и H на $H\text{-ЛН}$, где АН - изменение столба суспензии за счет ее вытекания в объеме, соответствующую

При этом величина АН определится выражением

$$\rho_{\text{ЦВС}} - \rho_{\text{р}} \quad (4.15)$$

$$\frac{\rho_{\text{ЦВС}} - \rho_{\text{р}}}{\rho_{\text{ЦВС}} \cdot K_{\text{р}} \cdot 2f_{1+V}} \quad \text{I IV}$$

где ρ - вес вытекающей ЦВС, в Н.

Величины $\rho_{\text{ЦВС}}$, АН и $H_0\text{-АН}$ в зависимости от В/Ц представлены в табл. 4.1.

По (4.5)

$$R_{\text{ДВ-ост}} = -0,314 \cdot \rho_{\text{ЦВС}} \times \{[(2,3 - 0,93) \cdot 10^{12} \cdot 2,57^2 \cdot 10^{14} - (2,3 + 0,93) \cdot 10^{12} \cdot 0,31^2 \cdot 10^{14}] \cdot 0,34 + 3,14 \cdot 10^{12} \cdot 0,31^2 \cdot 10^{14}\} = 1,178 \cdot 10^{-5} \cdot \rho_{\text{ЦВС}} \quad (4.16)$$

С учетом (4.6)

$$K_{\text{ДВ.ЦВС}} - \frac{\rho_{\text{ДВ}} \sim \rho_{\text{ДВ.ОСТ}}}{\rho_{\text{ДВ}}} - \frac{\rho_{\text{ДВ.ОСТ}}}{\rho_{\text{ДВ}}} = K_{\text{ДВ}} + K_{\text{ДВ.ОСТ}} > \quad (4.17)$$

$$2 \cdot \rho_{\text{ЦВС}} \cdot 2 \cdot \rho_{\text{ЦВС}} \cdot 2 \cdot \rho_{\text{ЦВС}}$$

где $K_{\text{ДВ.ЦВС}} = \frac{\rho_{\text{ДВ}} \sim \rho_{\text{ДВ.ОСТ}}}{\rho_{\text{ДВ}}} - \frac{\rho_{\text{ДВ.ОСТ}}}{\rho_{\text{ДВ}}} = 0,589 \cdot 10^{-5} \cdot \rho_{\text{ЦВС}} \cdot \text{М}^3$

Таблица 4.1

Величины $\rho_{\text{ЦВС}}$, АН и $H_0\text{-АН}$ в зависимости от В/Ц суспензии

В/Ц	$\rho_{\text{ЦВС}}$? Н/м	$\rho_{\text{ЦВС}}$? Г/см	АН, м	$H_0\text{-АН}$, м
0,3	$2,09 \cdot 10^4$	2,09	1,5	$2,3 \cdot 10^2$
0,35	$2,01 \cdot 10^4$	2,01	1,56	$2,24 \cdot 10^2$
0,4	$1,94 \cdot 10^4$	1,94	1,61	$2,19 \cdot 10^2$
0,45	$1,88 \cdot 10^4$	1,88	1,66	$2,14 \cdot 10^2$
0,5	$1,83 \cdot 10^4$	1,83	1,69	$2,11 \cdot 10^2$

Величину $\rho_{\text{ЦВС}}$ для ЦВС можно теперь выразить

$$g = \frac{L_{\text{ЦВС}} - K_g}{\text{ЦВС} \cdot R_{\text{ЦВС}} \cdot K_{\text{да}}^C} \cdot \frac{L_{\text{ЦВС}} \cdot \Delta \tau}{(\Delta D_B + \Delta D_{B.\text{ОСТ}})} - \frac{L_{\text{ЦВС}} \cdot K_{\text{ЦВС}}}{\rho_{\text{ЦВС}}} \quad J$$

где

$$\frac{K_{\text{ЦВС}} \cdot K_S^C}{(K_g + K_{\text{даост}}) R_{\text{ЦВС}} (1,79 \cdot 10^{-5} + 0,589 \cdot 1(\Gamma^5) R_{\text{ЦВС}})} \cdot \frac{6,42 \cdot 10^4}{30401} \text{ м}^{(4.19)}$$

Соответственно

$$\delta_{\text{ЦВС}} = 30 \cdot 10^4 \text{ м} \quad (4.20)$$

Данные расчета $\delta_{\text{ЦВС}}$ по вязкости $\gamma_{\text{ЦВС}}$ из рис. 3.2 [3] и по собственным измерениям соответствующей условной вязкости представлены в табл. 4.2.

Незначительное колебание рассчитанных величин $\delta^{11\text{BC}}$ обусловлены, вероятно, неточностью графического изображения на рис. 3.13. Средняя величина $\delta^{11\text{BC}}$

равна:

$$\delta_{\text{ПВССГ}} = 15,24 \text{ ЛО}^{-6} = 15,2 \text{ мкм.}$$

В соответствии с гистограммой распределения частиц цемента по размерам (рис. 3.1), эта величина соответствует среднему радиусу цементных зерен ($r \sim 15,6$ мкм). Это подтверждает высказанное ранее предположение о том, что пристенный слой $\delta^{11\text{BC}}$ образован одним слоем цементных частиц.

Приняв $\delta_{\text{ЦВС}} = 15,21 \cdot 10^{-10}$ м, можно представить окончательное выражение для динамической вязкости ЦВС, определяемой с помощью ВЗ-1:

$$\Delta = 5,07 \cdot 10^{-3} \cdot \rho_{\text{ц}}(P_4) \quad (4.21)$$

В табл. 4.3 и на рис. 4.3 представлены результаты такого определения динамической вязкости ЦВС при изменении В/Ц от 0,3 до 0,5.

Совпадение с высокой точностью значений динамической вязкости, определенных с помощью вискозиметра ВЗ-1, с экспериментальными данными для ротационного вискозиметра, по [3], свидетельствует о корректности методики измерений и достоверности результатов определения вязкости ЦВС.

Вместе с тем, в соответствии со схемой течения СПЦВС по трещинам горных пород [46], при течении через вискозиметр суперпластифицированных це-

ментно-водных суспензий СПЦВС притягивающее электрогетерогенное взаимодействие между внутренней стенкой калибровочной трубки и частицами СПЦВС отсутствует, и величина $\delta_{\text{СПЦВС}}$, при которой скорость потока возрастает от 0 до максимальной, вновь определяется структурированным слоем воды. Его толщина равна, как и для воды, $\delta_{\text{СПЦВС}}=0,83$ мкм.

В результате для суперпластифицированной цементно-водной суспензии СПЦВС величина $\tau|_{\text{СПЦВС}}$ определится выражением:

$$\tau|_{\text{СПЦВС}} = \frac{0,83 \cdot 10^{-6} \cdot 4 \cdot \tau_{\text{СПЦВС}}}{3 \cdot 0,01 \cdot \tau_{\text{СПЦВС}}} = 2,8 \cdot 10^{-4} \cdot t_{\text{снлс}} - (\rho_{\text{снлс}})^2 \cdot (4.22)$$

В (4.21) и (4.22) δ - в т/м^3 (г/см^3).

Величины $\tau_{\text{СПЦВС}}$ для различных значений В/Ц, определенные с помощью ВЗ-1 по данному выражению, представлены в табл. 4.4.

Как видим, динамическая вязкость СПЦВС намного меньше динамической вязкости ЦВС (табл. 4.3) и с увеличением В/Ц приближается к вязкости воды, что соответствует закону Эйнштейна и уравнению (1.2).

Таблица 4.2

Данные для расчета величины $\delta_{\text{ЦВС}}$ при разных В/Ц

В/Ц	$\tau_{\text{ЦВС}}?$ Н-с/м	$\rho_{\text{ЦВС}}?$ Н/м	$\eta_{\text{ЦВС}}?$ с	$\delta_{\text{ЦВС}}?$ М
0,3	9	$2,09 \cdot 10^4$	450	13,9
0,35	1,2	$2,01 \cdot 10^4$	60	14,8
0,4	0,5	$1,94 \cdot 10^4$	26	15,3
0,45	0,2	$1,88 \cdot 10^4$	10	17,5
0,5	0,1	$1,82 \cdot 10^4$	6,1	14,8

Таблица 4.3

Данные для определения величины $\tau|_{\text{ЦВС}}$ с помощью вискозиметра ВЗ-1

В/Ц	$\rho_{\text{ЦВС}}?$ Н/м	$\eta_{\text{ЦВС}}?$ с	$\tau_{\text{ЦВС}}?$ Н-с/м	$\rho_{\text{ЦВС}}$, Н-с/м ² по [3]
0,3	$2,09 \cdot 10^4$	450	9,94	9
0,35	$2,01 \cdot 10^4$	60	1,23	1,2
0,4	$1,94 \cdot 10^4$	26	0,5	0,5
0,45	$1,88 \cdot 10^4$	10	0,18	0,2
0,5	$1,82 \cdot 10^4$	6,1	0,1	0,1

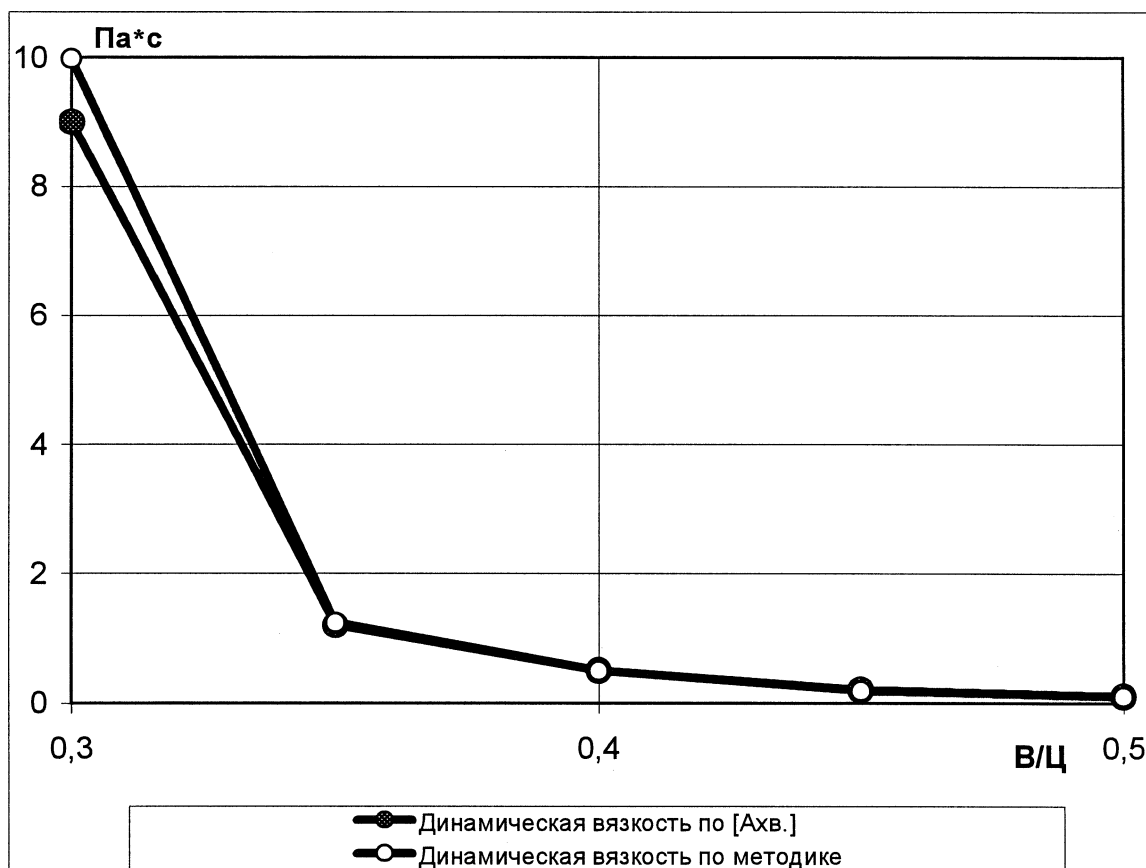


Рис. 4.3. Зависимость динамической вязкости ЦВС, определенной с помощью ротационного вискозиметра по [3], и с помощью вискозиметра ВЗ-1

Таблица 4.4

ДАННЫЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЛИЧИНЫ $\eta_{спвс}$ С ПОМОЩЬЮ ВЗ-1

В/Ц	$R_{спвс}$ Н/м	$\tau_{спвс}$ с	$L_{спвс}$ Н*С/м
0,3	$2,09 \cdot 10^4$	195	0,238
0,35	$2,01 \cdot 10^4$	60	0,068
0,4	$1,94 \cdot 10^4$	17,2	0,0181
0,45	$1,88 \cdot 10^4$	8,8	0,0087
0,5	$1,82 \cdot 10^4$	5,4	0,005

1.2.2. Определение величин критериев реологических свойств и характеристик СПЦВС

Традиционные требования к тампонажным растворам на цементной основе предполагают применение ЦВС с $V/\Omega > 0,5$ с предельным напряжением сдвига (прочностью на сдвиг) $T_d = 50 \cdot i - 200$ Па и $\tau = 0,02 \cdot i - 0,07$ Па с [88].

Эти ограничения не могут служить критерием проникающей способности нагнетаемой СПЦВС, имеющей другие реологические характеристики. В связи с этим обоснуем другие критерии.

Критерий вязкости СПЦВС по сопротивлению ее продвижению в трубопроводе. Нагнетание с помощью поршневых насосов ЦВС по трубопроводу осуществляется в импульсном (практически с остановками) режиме. Поэтому при разработке составов ремонтных растворов следует стремиться прежде всего к снижению прочности на сдвиг та как фактора, оказывающего определяющее влияние на общую величину внутренних напряжений в нагнетаемых растворах.

В СПЦВС это достигается исключением при помощи суперпластификатора электрогетерогенного притяжения между частицами цемента, что позволяет принять $\tau = 0$ независимо от остановок при пульсирующей подаче нагнетаемой СПЦВС.

С учетом этого, критерий вязкости СПЦВС установлен, исходя из величины допускаемого сопротивления трубопровода, по неравенству

$$P \cdot S_{\text{ноп}} - \tau_{\text{доп}} \cdot S_{60K} + P_c, \quad (4.23)$$

где P - рабочее давление насоса в период нагнетания, Н/м^2 ($4 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$); P_c - давление столба СПЦВС, Н/м^2 ; $S_{\text{ноп}}$ - поперечная площадь трубопровода, м^2 ; S_{60K} - боковая площадь трубопровода, м^2 ; L - длина трубопровода.

Из (4.23) получим:

$$\tau_{\text{доп}} = \frac{P \cdot S_{\text{ноп}} - P_c}{S_{60K}} = \frac{(P - p_{gh}) \cdot S_{\text{ноп}}}{2 \cdot T_t - R - L} - \frac{(P - p_{gh}) \cdot R}{2 \cdot L} \quad (1)$$

При нагнетании по трубопроводу диаметром 2" радиус трубопровода равен $R = 0,025$ м. Длину трубопровода примем равной половине расстояния между ни-

шами тоннеля, из которых предполагается вести нагнетание, с запасом 10м:
 $L=150+10=160$ м. При высоте тоннеля 6,5 м $P_c=0,13$ МПа= $1,3 \cdot 10^5$ Н/м².

$$\tau_{\text{дон}} = \frac{(4-1,3) \cdot 10^5 \cdot 0,025}{2 \cdot 460} = \frac{1,175 \cdot 10^4}{920} \text{ (Н/м}^2\text{)} \quad \text{ин. п.-ч (4,25)}$$

По табл. 4.5, такой прочности сдвига соответствует вязкость ЦВС 0,33 Н-с/м².
 Следовательно, вязкость при нагнетании должна удовлетворять условию:

$$\tau < 0,3 \text{ Н-с/м}^2.$$

Сравним с этой величиной экспериментальные величины вязкости τ обычных ЦВС и СПЦВС, представленные в таб. 4.5.

Таблица 4.5

Величины τ_0 динамической вязкости ЦВС и СПЦВС по ВЗ-1
 (сразу после приготовления суспензии, $1_{\text{выд}} = \text{Осек.}$)

В/Ц	Предельное напряжение сдвига ЦВС та, Па, [3]	Вязкость ЦВС $\tau_{\text{цвс}}$ по [3], Н-с/м ²	Вязкость ЦВС по ВЗ-1 $\tau_{\text{цвс}}$, Н-с/м ²	Вязкость СПЦВС $\tau_{\text{спцвс}}$, Н-с/м ²	Условная вязкость (время вытекания 65 г) СПЦВС t, с
0,26	1040	-	-	0,46	—
0,3	264	9	8,24	0,27	200
0,35	120	1,5	1,012	0,07	56
0,4	54	0,6	0,408	0,02	17,2
0,45	21,5	0,33	0,147	0,009	8,1
0,5	10	0,2	0,085	0,0054	5,3

С учетом интерполяции условию $\tau < 0,3$ Н-с/м² соответствуют все СПЦВС с В/Ц=0,29 и более.

Критерий вязкости СПЦВС по глубине проникания в трещины. Критерий СПЦВС по ее проникающей способности установим по глубине проникания, равной глубине промерзания обделки и окружающей горной породы.

При толщине обделки K_b и глубине промерзания $1_{\text{пр}}$ длина трещины составит $M_{\text{пр-Боб}}$.

С учетом этого и пренебрегая величиной P_b в (3.69), получим

$$(4.26)$$

где P_0 - давление, при котором осуществляется так называемая опрессовка (выдерживание при высоком давлении).

Величина номинального давления должна превышать допустимое напряжение на оболочку при нагнетании.

Подставляя величины давления опрессовки P_0 ($1,6 \cdot 10^6$ Н/м², или 16 Ат) и продолжительность его выдерживания $t=10-15$ мин., в среднем $12,5 \times 60 = 750$ с, получим:

$$\approx \frac{1,6 \cdot 10^6 \cdot h_T \cdot 10^{-6} \cdot 8 \cdot 10^{-6} \cdot 750}{2 \cdot (1 - 0,4)} = 1,67 \cdot 10^{-h_T} \cdot S \text{ (Н-с/м}^2\text{)}. \quad (4.27)$$

Как видим, максимальная вязкость тампонажной суспензии при $P_0=16$ Ат и $t=12,5$ мин определяется толщиной трещины и толщиной пристенного слоя δ . Для СПЦВС $\delta_{\text{СПЦВС}} = 8,3 \cdot 10^{-7}$ м, по [55, 88], толщина трещины, доступная для проникания обычной ЦВС, равна 200 мкм, т.е. $h_T = 2 \cdot 10^{-4}$ м.

Подставим соответствующие значения δ и h_T в (4.27), получим $\tau_{\text{СПЦВС}} = 0,27$ (Н-с/м²). Следовательно, СПЦВС может проникать в трещины толщиной 200 мкм и более на глубину не менее 0,6 м, что соответствует глубине промерзания $l_{\text{пр}} = 1$ м, лишь при $\tau < 0,27$ Н-с/м². В соответствии с табл. 4.5 это обеспечивается при $V/C = 0,3$ и более.

Таким образом, на основании установленных критериев вязкости и учитывая необходимость получения из СПЦВС максимально прочного цементного камня, дальнейшие исследования СПЦВС выполним при $V/C = 0,3$.

1.1.3. Первичная оценка эффективности и выбор для СПЦВС добавок-суперпластификаторов по критериям вязкости, V/C и прочности

Оценка эффективности добавок по вязкости и V/C . Для оценки эффективности были измерены величины динамической вязкости τ ЦВС и СПЦВС из портландцемента ПЦ 1-500, $V/C = 0,3$ и $0,35$ при температуре $T = 20^\circ\text{C}$, продолжительность выдерживания перед замером $t_{\text{вбтн}} = 30$ мин. содержащих добавки Релаксол, Дофен марки Б, Дофен марки БМ, SL и SL-A.

Результаты измерений представлены в табл. 4.6. Данные по вязкости для ПЦ 1-500 и ПЦ 1-400 практически не отличались, что может быть объяснено их одинаковым минеральным составом.

Таблица 4.6

Вязкость ЦВС и СПЦВС с различными добавками - суперпластификаторами

Название добавки	Водоцементное отношение (В/Ц)	Динамическая вязкость τ , Н·с/м ²
Контроль (ЦВС без добавки)	0,3	9,94
	0,35	1,22
Релаксол	0,3	0,476
	0,35	0,03
Дофен марки Б	0,3	0,03
	0,35	0,014
Дофен марки БМ (модифицированный)	0,3	0,032
	0,35	0,018
SL	0,3	0,025
	0,35	0,008
SL-A	0,3	0,026
	0,35	0,008

Из табл. 4.6 видно, что наилучшими реологическими характеристиками для нагнетания обладают СПЦВС, приготовленные с добавками SL и SL-A и имеющие самую низкую динамическую вязкость. Близкие показатели по эффекту пластификации имеют Дофен марки Б и Дофен марки БМ.

Добавка Релаксол обладает существенно меньшей разжижающей способностью, чем Дофен, SL обеих модификаций, особенно для В/Ц=0,3. Следовательно, Релаксол значительно уступает по критерию вязкости и В/Ц добавкам Дофен и SL.

Сравнение эффективности добавок по прочности цементного камня.

Учитывая важность набора ранней прочности нагнетаемого состава, первичную оценку эффективности добавок производили по ранней прочности (7 суток) цементного камня из цемента ОАО Балцем - ПЦ 1-400 и ПЦ 1-500.

Прочность определяли путем испытаний на сжатие и изгиб стандартных образцов - балочек размером 4x4x16 см из цементного камня с В/Ц=0,3, добавками Релаксол, Дофен (марки Б и БМ), SL и SL-A при 20±2°С (табл. 4.7).

Прочностные характеристики ЦВС с добавками - суперпластификаторами
(В/Ц=0,3, ПЦ1-400, 7 суток, +20° С)

Название добавки	Прочность на изгиб R_{nsr} , МПа	Прочность на сжатие R_{CA} , МПа
Контроль (ЦВС без добавки)	10,46	43,6
Релаксол	12,07	40,2
Дофен марки Б	8,52	47,2
Дофен марки БМ	9,51	47,5
SL	9,91	36,96
SL-A	10,91	38,35

По табл. 4.7 прочность при сжатии цементного камня из ЦВС с Дофеном марки Б и БМ наибольшая (соответственно, 47,2 и 47,5 МПа) и превышает прочность контрольной (бездобавочной) ЦВС ($R_{ra<}=43,6$ МПа). В то же время прочность при изгибе $R_{гор}$ этих образцов (8,52 и 9,51 МПа) значительно уступает СПЦВС с добавками Релаксол (12,07 МПа), SL и SL-A, (9,91 и 10,91 МПа).

Имея преимущество в прочности цементного камня при изгибе $R_{изг}$ перед добавками марки Дофен, добавки SL и SL-A уступают им в прочности цементного камня при сжатии (37,0 и 38,4 МПа). Сравнение показателей прочности цементного камня с добавками Дофен и SL позволяет считать добавки группы SL более предпочтительными, т.к. их более высокие показатели прочности при изгибе должны обеспечить более высокую трещиностойкость и водонепроницаемость цементного камня из ремонтных составов. В тоже время для повышения прочности окружающих скальных пород за счет нагнетания в них СП! (ВС предпочтение имеют добавки группы Дофен.

Однако Дофен, в частности Дофен БМ, а также SL-A, являясь комплексными добавками, содержат соли - ускорители, что снижает возможность дальнейшего модифицирования этих добавок применительно к условиям низких температур. Немаловажным фактором, если не главным, является присутствие нафталина в добавках марки Дофен, что ухудшает ее показатели по безопасности труда и экологичности, по сравнению с SL.

Добавка Релаксол, хотя и имеет наибольшую прочность при изгибе цементного камня ($R_{\text{изг}} = 12,07$ МПа), не соответствует, как было показано в предыдущем разделе, критериям вязкости, особенно при $V/C=0,3$.

Кроме того, она не является экологически чистой и безопасной из-за присутствия в ее составе цианидов. Это также препятствует ее использованию в разрабатываемых СПЦВС для тампонажных работ.

На основании сравнения добавок - суперпластификаторов Релаксол, Дофен марки Б, Дофен марки БМ, SL и SL-A по критериям вязкости, V/C , и прочности, а также безопасности труда для дальнейших исследований выбрали добавку SL, и Дофен Б (последний для сравнения).

4.2. Исследование кинетики структурообразования и прочности СПЦВС при пониженной температуре

Исследование сроков схватывания СПЦВС при пониженной температуре. Исследование кинетики структурообразования СПЦВС выполнялось при температуре $+4^{\circ}\text{C}$ по глубине погружения иглы Вика в суспензию, мм. Результаты исследования СПЦВС из ПЦ 1-500 с добавками Дофен и SL при $V/C=0,3$ представлены на рис. 4.4.

По данным рис. 4.4 схватывание обычной ЦВС начинается через 4 часа. Добавка Дофен в количестве 0,8 % (по сухому веществу) от расхода цемента (в соответствии с ТУ на эту добавку [127]) удлиняет срок схватывания до 10 часов, а SL в оптимальном количестве 0,25 % (по сухому веществу) от расхода цемента удлиняет срок начала схватывания до 16 часов.

Увеличение сроков схватывания при пониженной температуре, в данном случае $+4^{\circ}\text{C}$, соответствует характеру изменения начала схватывания для обычно используемых цементных тампонажных растворов рис. 4.5 [122].

Для СПЦВС с SL при $V/C=0,3$ период от начала схватывания до его окончания намного короче, чем у контрольной ЦВС (без добавки) и СПЦВС с добавкой Дофен. Это свидетельствует о дальнейшем достаточно быстром структурообра-

зовании, необходимом для набора прочности и водонепроницаемости цементного камня из нагнетаемой смеси.

Кроме того, для нагнетаемых растворов обычно ограничивается лишь минимальное время начала схватывания, которое должно быть достаточным для выполнения технических операций и вынужденных перерывов при нагнетании. Поэтому существенная задержка начала схватывания для СПЦВС с добавкой SL не является препятствием для использования этой добавки в СПЦВС, тем более, что конец схватывания удлиняется всего в 1,5 раза, по сравнению с контролем, и в 1,25 раза, по сравнению с СПЦВС с Дофеном.

Исследование прочностных характеристик СПЦВС при пониженной температуре твердения. Прочностные характеристики цементного камня из СПЦВС, содержащей оптимальное количество добавки - 0,25% для SL и 0,8% для Дофен, оценивались по прочности цементного камня при сжатии $K_{сж}$ и изгибе Яизг с $V/C=0,3$ на 7-е и 28-е сутки твердения, при температуре $+4^{\circ}C$, рис. 4.6.

Как видим, добавки Дофен и SL снижают как 7-, так и 28 - дневную прочность цементного камня, по сравнению с бездобавочной суспензией.

Влияние химических добавок на прочность СПЦВС при пониженных температурах. Для повышения прочности цементного камня из СПЦВС в условиях пониженных температур использовались добавки - электролиты с одновалентным анионом и одно- и двухвалентным катионом (Na^{+1} и Ca^{2+}).

Наиболее распространенными и доступными такими добавками являются NaCl и CaCh. Первая - одна из эффективных противоморозных добавок.

Для случаев, когда применение хлоридов может оказаться неприемлемым из-за контакта тампонируемой суспензии с металлическими частями конструкции, выбраны добавки $NaNCh$ и $Ca(ЛОз)_2$, которые обладают не только с ускоряющими, но и ингибирующими коррозию металла свойствами.

На рисунках 4.7, 4.8, 4.9 и 4.10 представлены графики изменения прочности при изгибе и сжатии цементного камня из СПЦВС при $V/C=0,3$; $T=+4^{\circ}C$ с добавками, соответственно, NaCl, CaCh, $NaNOs$ и $Ca(НОз)г$ при их содержании 1,2 и 3%, на 7-е сутки твердения.

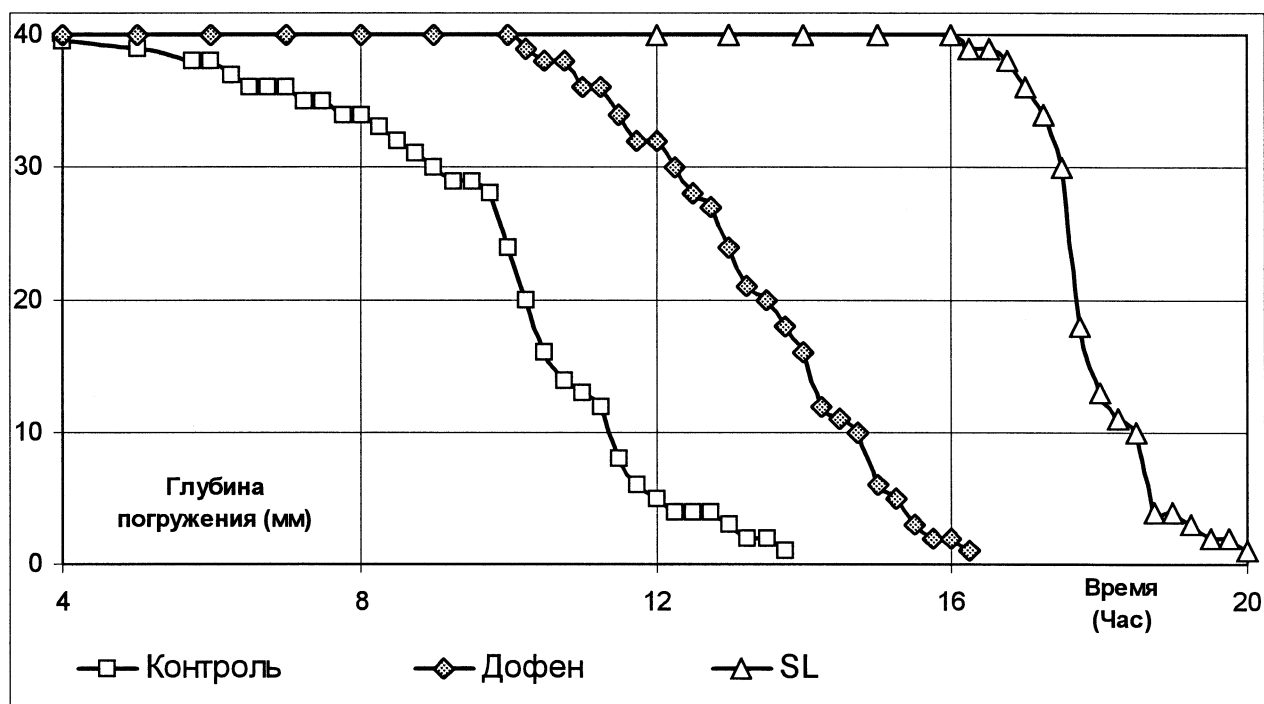


Рис. 4.4. Кинетика структурообразования ЦВС из ПЦ I-500 ($B/C=0,3$; $T=+4^{\circ}C$)

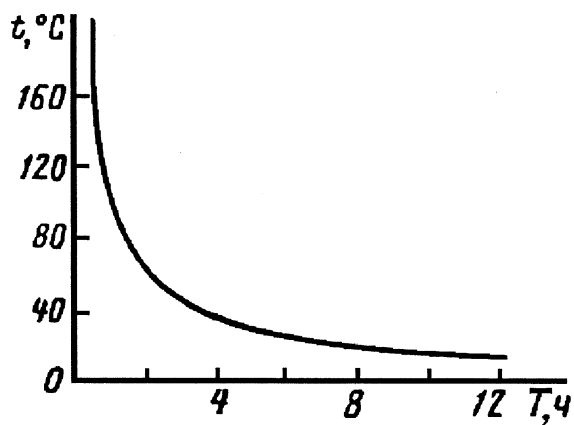
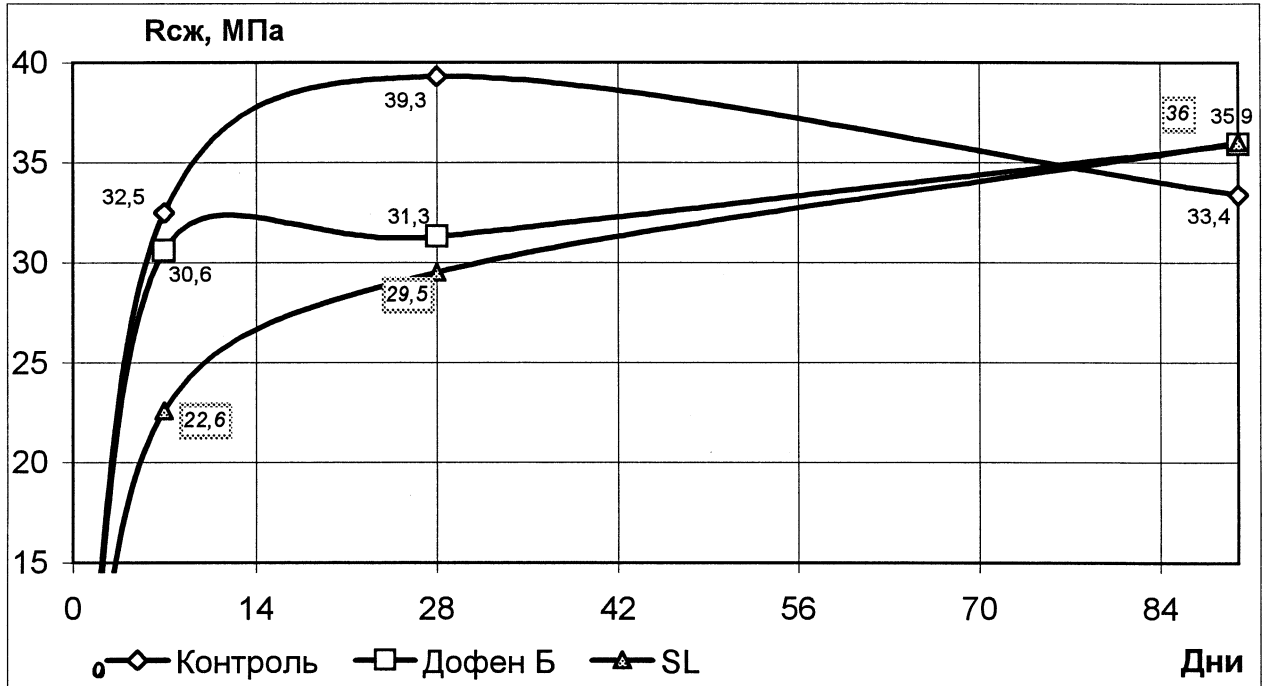


Рис. 4.5. График изменения начала схватывания тампонажных цементных растворов при различных температурах [122]

а



б

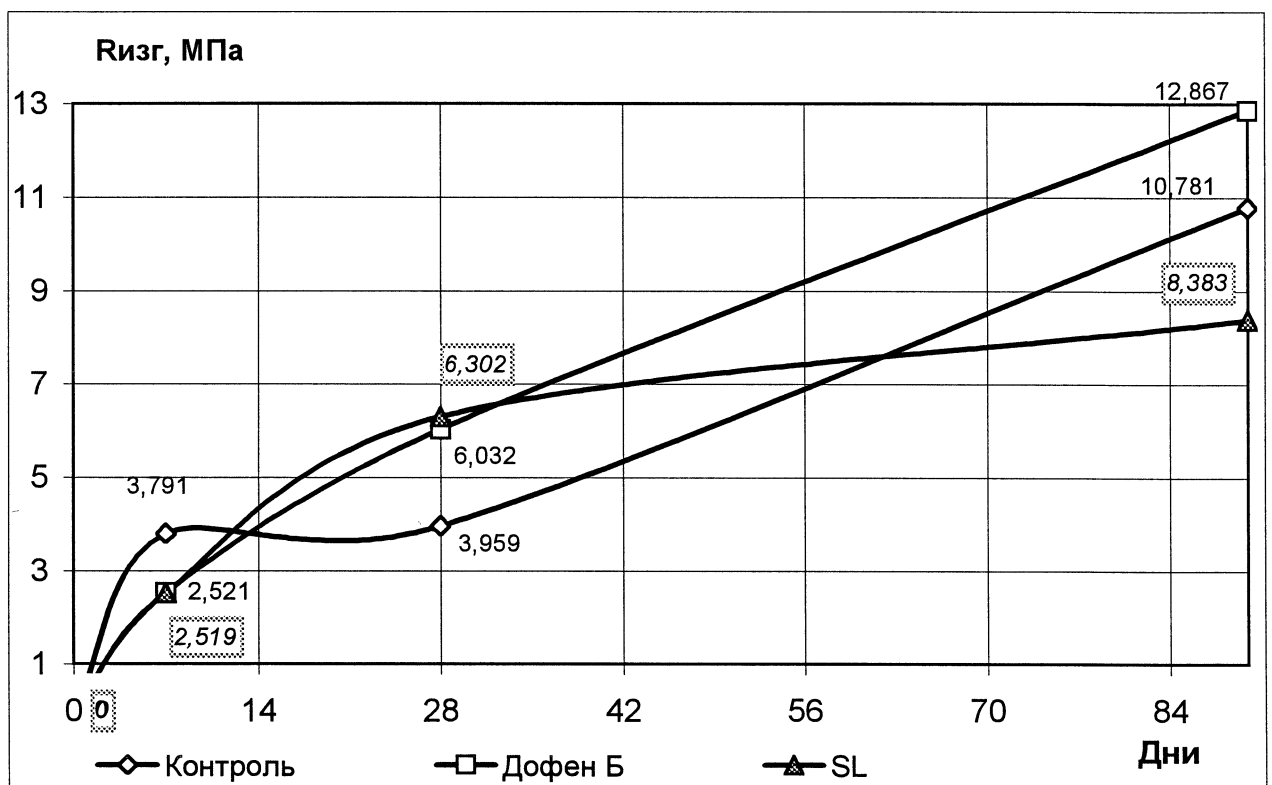


Рис. 4.6. Изменение прочности цементного камня с суперпластификаторами Дофен и SL при температуре твердения $T=+4$ °C в течении 90 суток:

а - прочность при изгибе; б - прочность при сжатии

Как видим, добавка NaCl при ее содержании 2% значительно увеличила и даже превысила прочность цементного камня при сжатии как в контрольных образцах (без всяких добавок), так и в образцах СПЦВС без NaCl. Наибольшее увеличение прочности в образцах СПЦВС наблюдалось при использовании суперпластификатора SL (в 2,5 раза), причем для прочности при сжатии и изгибе.

Это свидетельствует как об ускоряющем влиянии добавки NaCl, так и ее модифицирующем влиянии на структуру образующегося цементного камня.

Учитывая, что SL проявляет наибольшую разжижающую способность (табл. 4.6), становится очевидным, что этот СП оказал также наибольшее влияние и на изменение продуктов гидратации. Восстановление прочности и достижение ее наибольшей величины, по сравнению с другими суперпластификаторами при их содержании 2% (рис. 4.7), подтверждает принципиальную правильность гипотезы о повышении прочности СПЦВС за счет добавки NaCl.

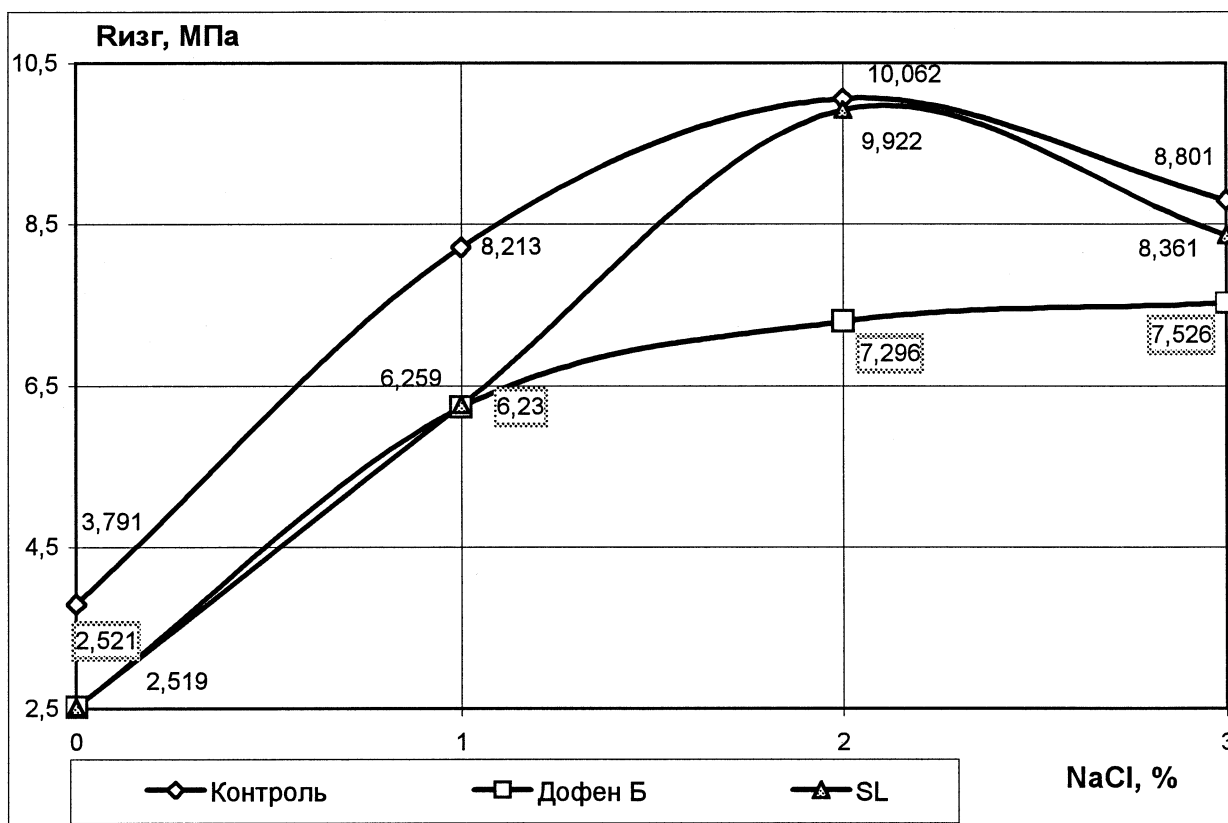
Влияние добавки CaCh на прочность цементного камня из обычной ЦВС (без СП) превышает влияние добавки NaCl (соответственно, 53,1 МПа, при 1% CaCh, и 49,2 МПа, при 1% NaCl), что свидетельствует о более сильном влиянии CaCh как добавки-ускорителя твердения. Вместе с тем влияние CaCh на прочность СПЦВС оказалось меньшим, чем влияние NaCl.

В отличие от NaCl, добавка NaNCh в условиях пониженных температур не проявляет столь значительного влияния на прочность цементного камня. Прочность контрольных образцов при изгибе (без СП) увеличилась, а при сжатии снизилась с увеличением содержания NaNCh, в то время как для NaCl она существенно увеличилась, достигая максимума при NaCl 2% (рис. 4.9 и рис. 4.7).

Для СПЦВС с добавками Дофен и SL прочность цементного камня при содержании NaNCh от 1% до 2% увеличилась всего на 9% и 20%, соответственно. Для NaCl это увеличение составило 79% и 248%.

Добавка Ca(NCh)₂ привела к подобным (как NaNCh) изменениям прочности цементного камня из ЦВС (без СП), а увеличение прочности цементного камня из СПЦВС с SL составило всего 20% и 25% при содержании Ca(ЛОз)г 2 и 3%.

На основании изложенного, с целью дальнейшей разработки СПЦВС для



б

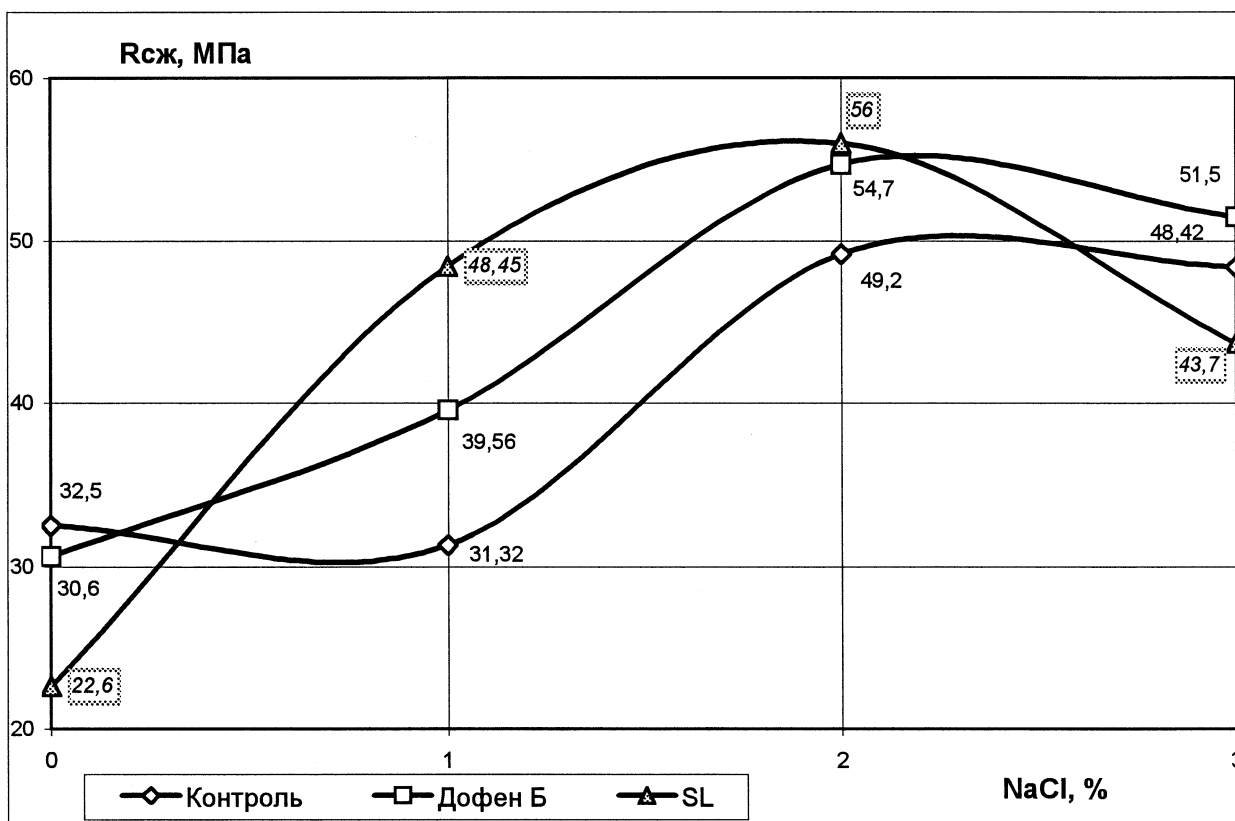
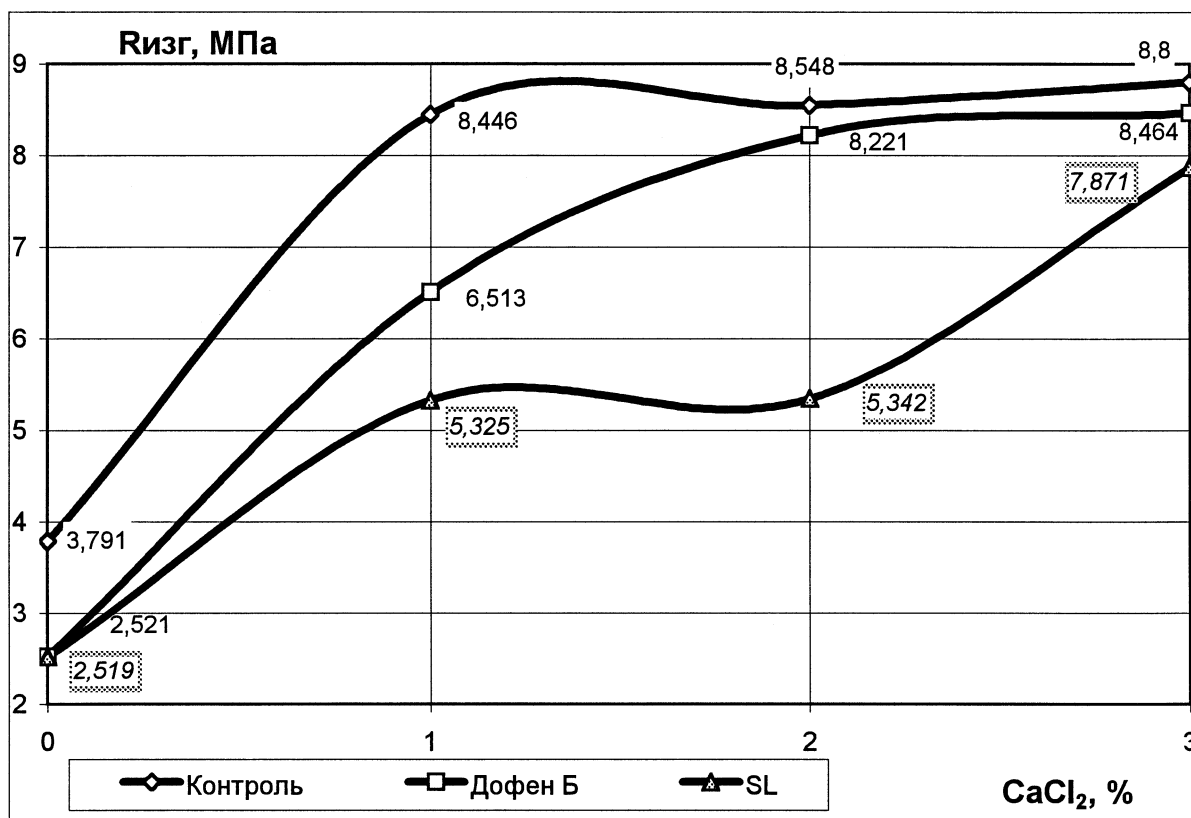


Рис. 4.7. Прочность ЦК+ NaCl, 7-е сут:
а - прочность на изгиб; б - прочность на сжатие



б

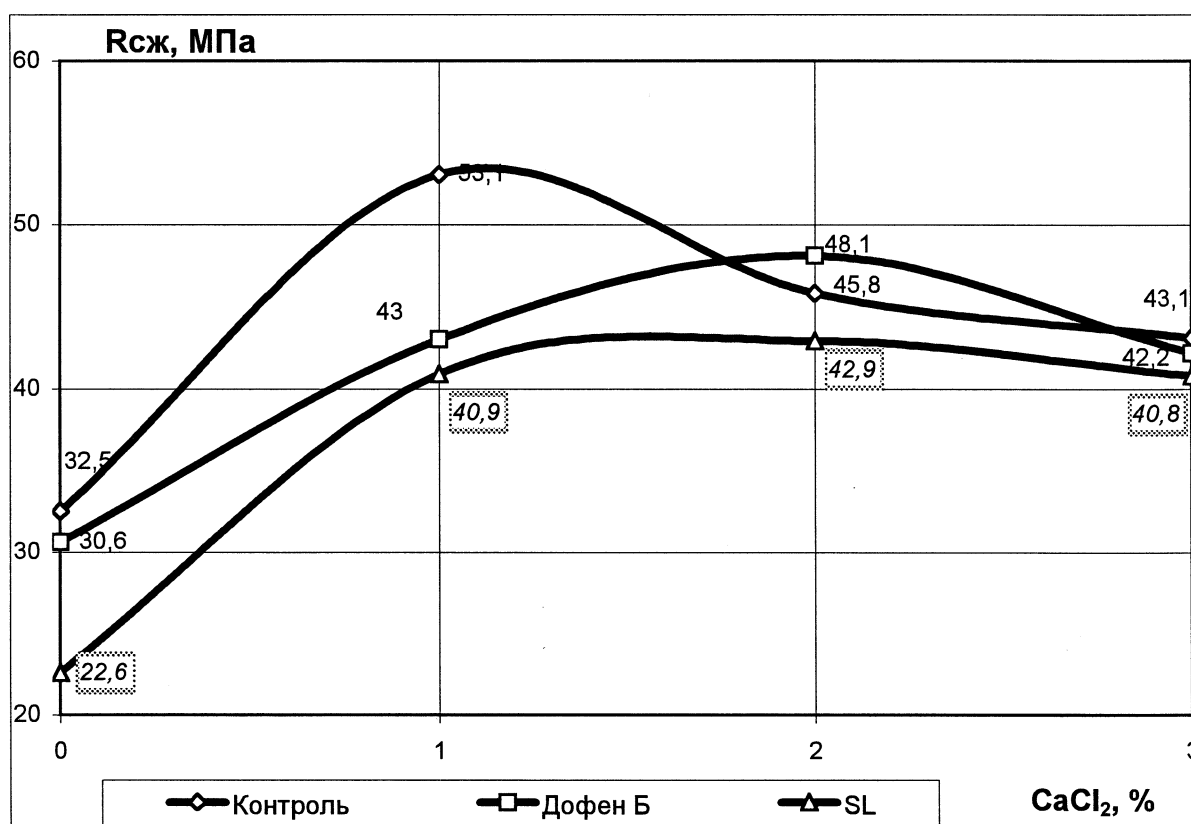
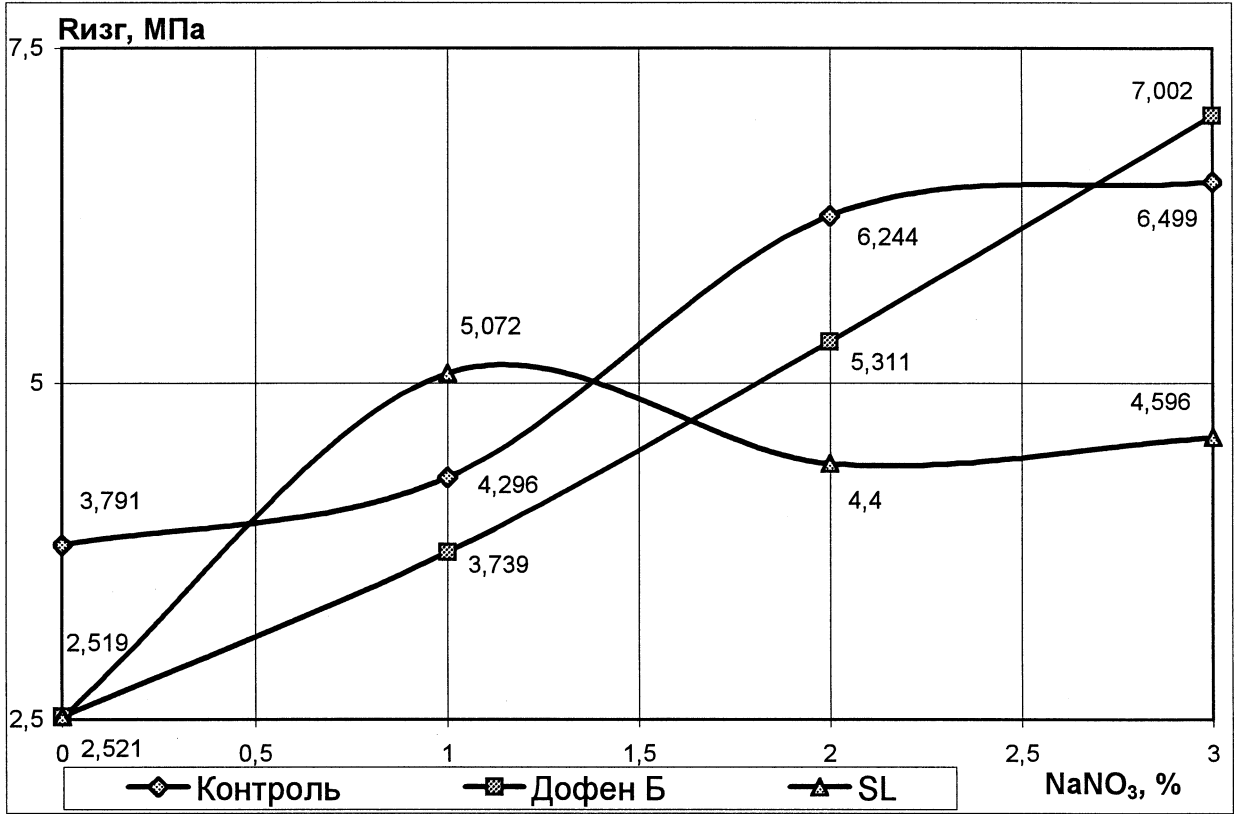


Рис. 4.8. Прочность ЦК+ CaCh ,7-е сут:

а - прочность на изгиб; б - прочность на сжатие

а



б

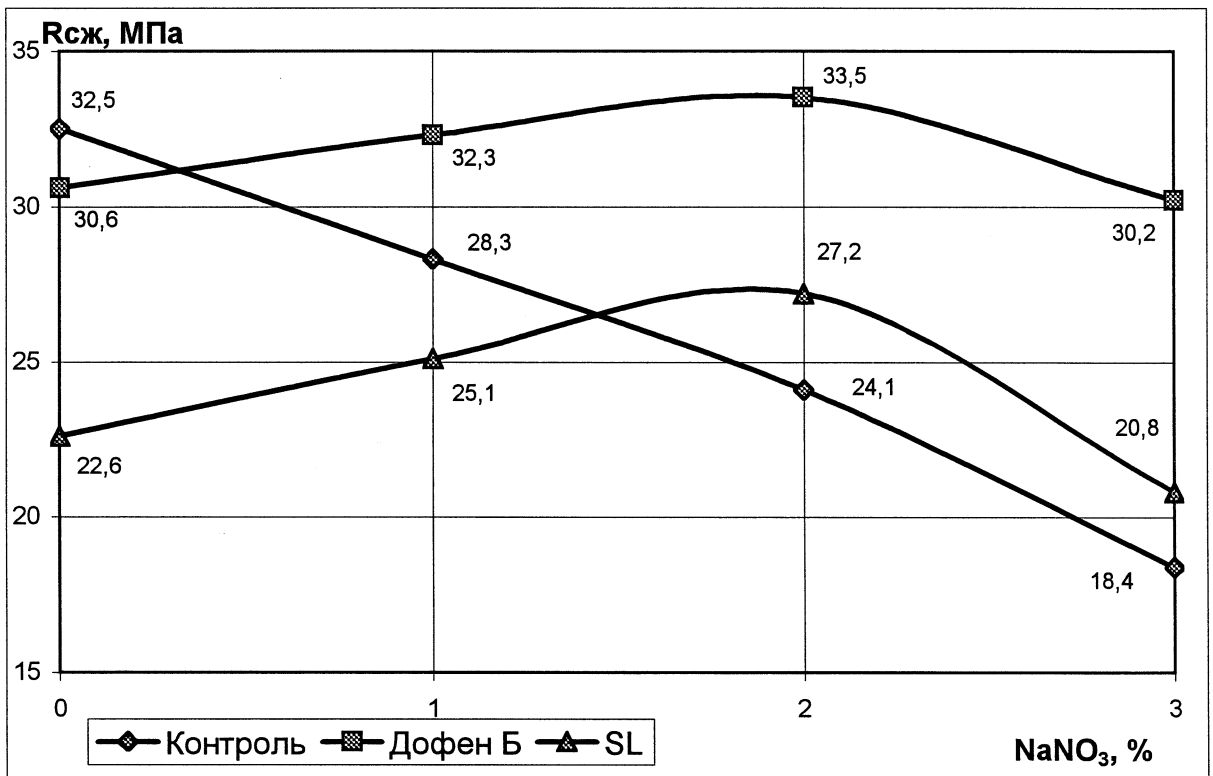
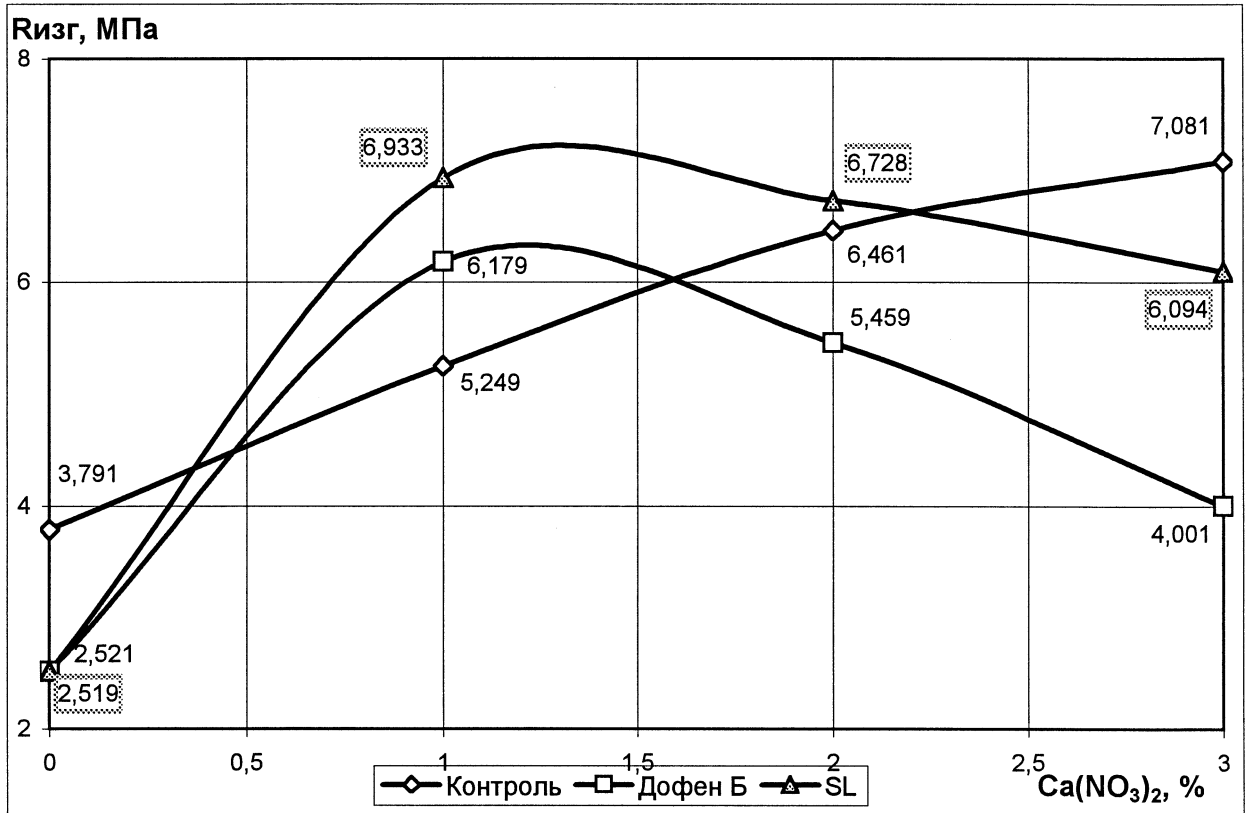


Рис. 4.9. Прочность ЦК+ NaNO₃, 7-е сут:
а - прочность на изгиб; б - прочность на сжатие

а



б

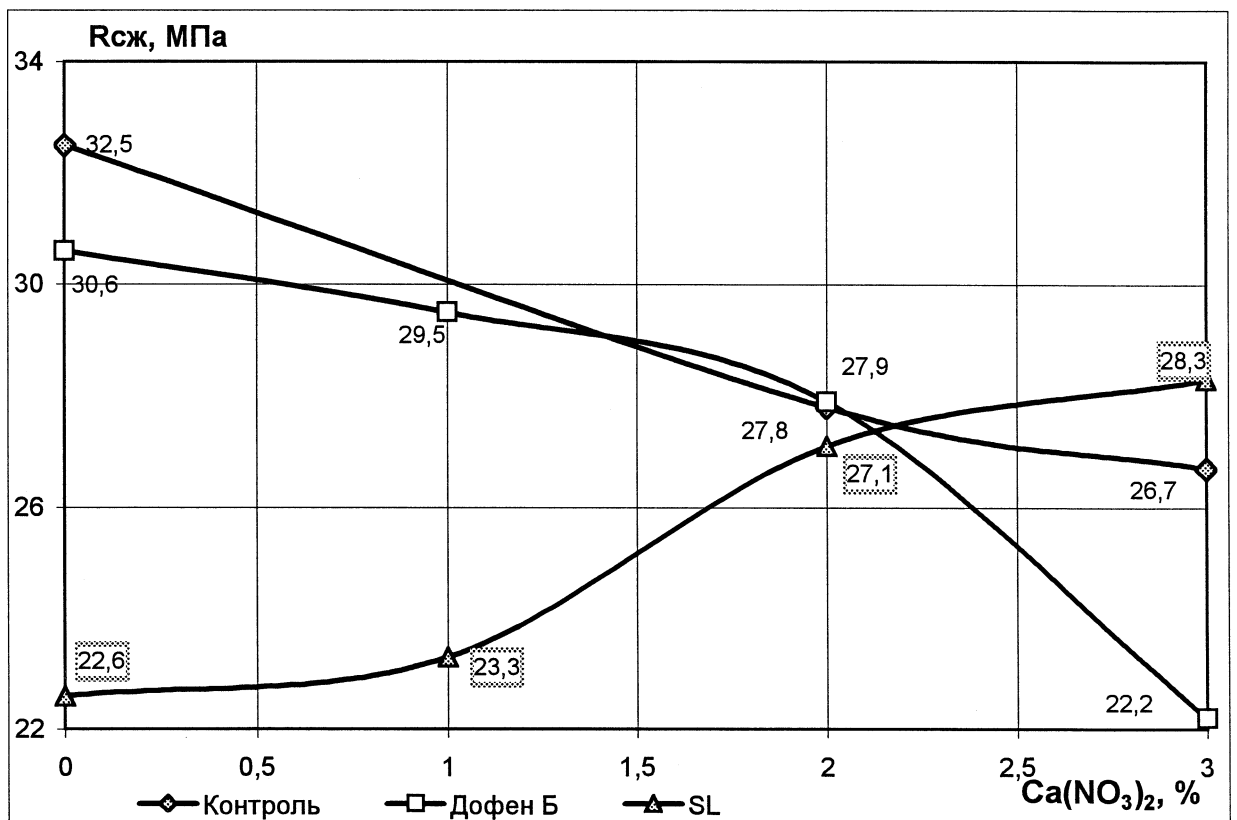


Рис. 4.10. Прочность ЦК+ Ca(ЫЮз)₂, 7-е сут:
а - прочность на изгиб; б - прочность на сжатие

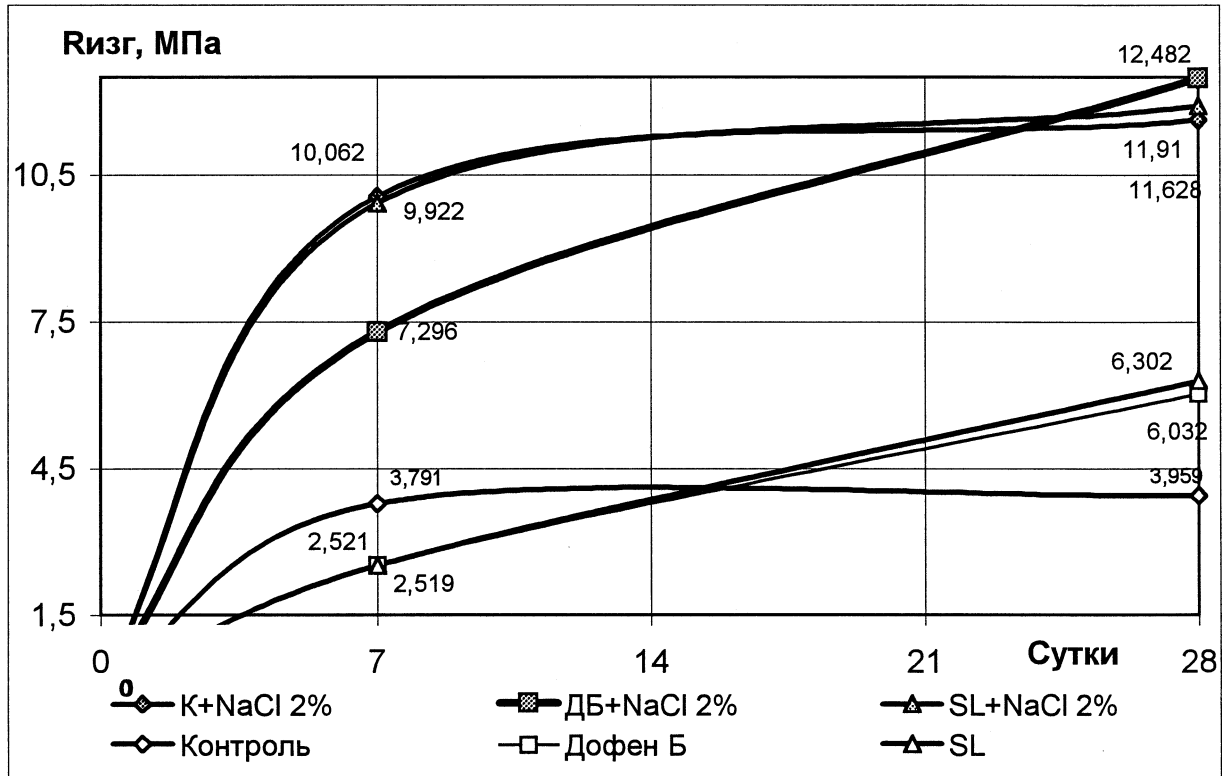
ремонта горных тоннелей в условиях пониженных температур выбрана добавка NaCl, обеспечивающая значительное ускорение процессов твердения и модифицирование структуры цементного камня.

Исследование кинетики прочности СПЦВС с добавками - электролитами. На рис. 4.11 представлены графики, отражающие кинетику роста прочности цементного камня из СПЦВС с добавками Дофен Б и SL в количестве 0,8% и 0,25% от цемента (оба значения по сухому веществу) и NaCl в количестве 2%. Согласно приведенным графикам, прочность при сжатии цементного камня с NaCl без СП увеличивается к 28 суткам незначительно, по сравнению с 7-суточной прочностью цементного камня из ЦВС, а СПЦВС с СП Дофен и SL даже немного снижается (на 6% и 3%, соответственно). Для прочности на изгиб снижения не наблюдалось, а происходило ее увеличение на 71% и 20%, соответственно. Наблюдаемое значительное увеличение прочности при изгибе следует оценивать положительно для трещиностойкости цементного камня из СПЦВС с добавкой NaCl 2%.

Исследование сроков схватывания СПЦВС с хлористыми добавками. Для СПЦВС с SL проведено исследование влияния добавок NaCl 2% и CaCl₂ 1% на сроки схватывания, которые оценивались по глубине проникания иглы с помощью прибора Вика. Образцы с В/Ц=0,3 выдерживались во время испытания при температуре +4° С. Результаты представлены на рис. 4.12.

Как видим, добавка CaCl₂ значительно сокращает время начала и конца схватывания СПЦВС с SL, а добавка NaCl - незначительно. С учетом того, что NaCl вызывал более значительный прирост ранней и 28-дневной прочности, отсутствие существенного влияния этой добавки на сроки схватывания позволяет считать ее, в отличие от CaCl₂, не добавкой - ускорителем, а добавкой - модификатором, влияющим на образование продуктов гидратации и в связи с этим на структуру образующихся гидратов и цементного камня. Таким образом, СП(VC с SL и добавкой NaCl в количестве 2% пригодна для нагнетания и ремонта тоннелей при пониженной температуре (+4° С) как по прочностным, так и по технологическим характеристикам.

а



б

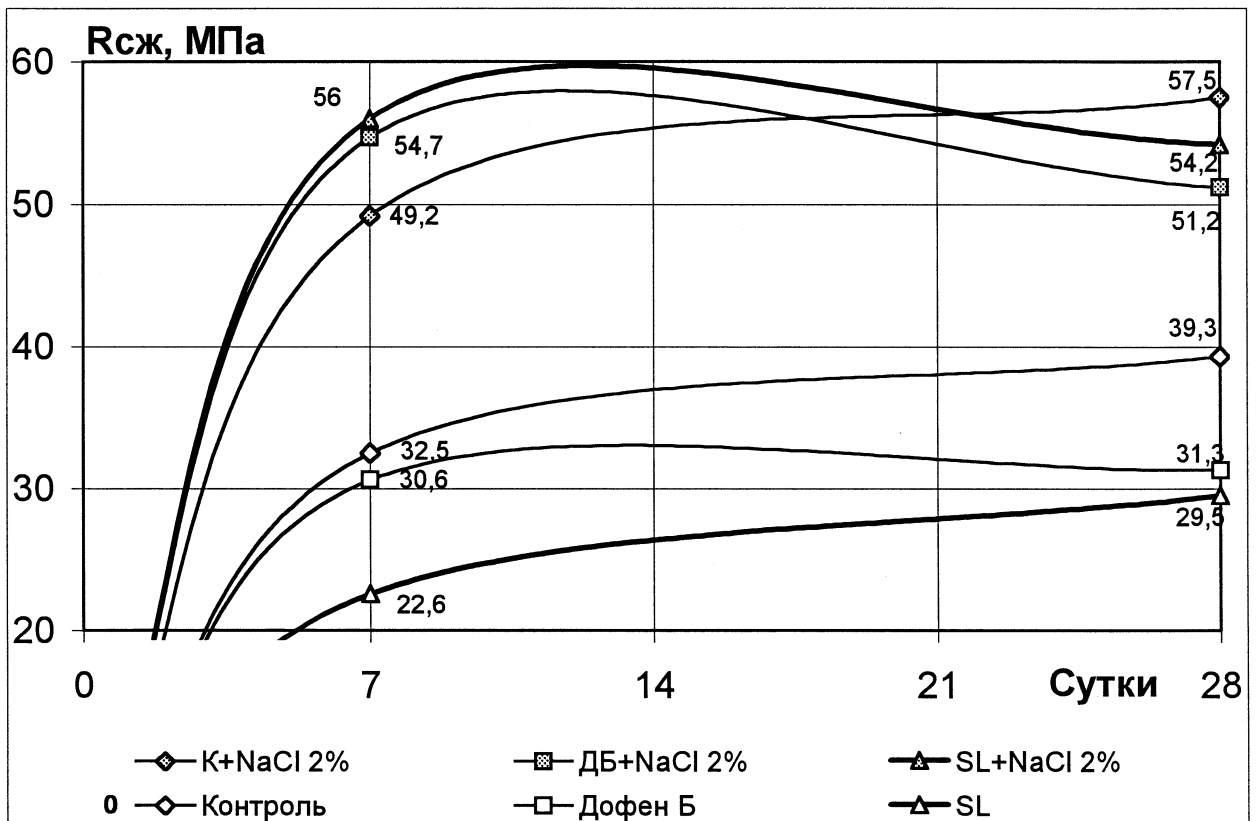


Рис. 4.11. Изменение прочности цементного камня из ЦВС и СПЦВС во времени (ПЦ1-500):
 а - прочность на изгиб; б - прочность на сжатие

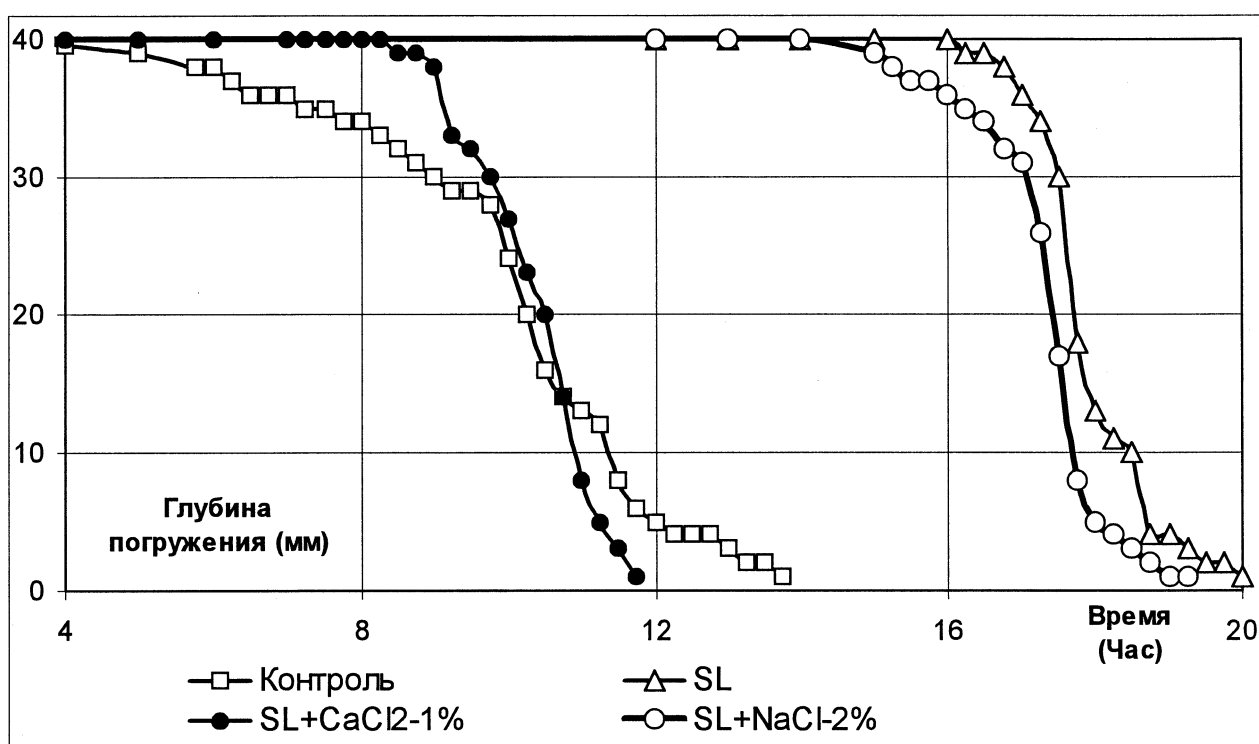


Рис. 4.12. Кинетика структурообразования ЦВС и СПЦВС из ПЦ I-500 с добавками NaCl и CaCl². (В/Ц=0,3; T= +4 °C)

4.3. Физико-химические исследования цементного камня из СПЦВС

4.3.1. Дифференциально-термический анализ (ДТА)

При исследовании фазового состава продуктов гидратации цемента в СПЦВС использовались 3 серии образцов: 1 - цементный камень из ЦВС без добавок (ЦК), рис. 4.13; 2-е добавкой SL 0,25% по сухому веществу (ЦК+ SL), рис. 4.14; 3-е добавками SL+NaCl 2%, (ЦК+ SL+NaCl), рис. 4.15. Все смеси имели В/Ц=0,3 и твердели в течение 28 суток при T=+4°C. Для оценки кинетики изменения фазового состава термограммы записывали через 15 минут, 2 часа, 6 часов, 1 сутки, 3 суток, 7 суток и 28 суток после затворения.

ДТ - кривые всех серий образцов характеризуются широким эндотермическим понижением в интервале температур 50 - 300°C. На термограммах образцов ЦК (рис. 4.13) и ЦК+SL (рис. 4.14) обнаруживаются два эндотермических эффекта с максимумами при 120 - 130°C и 140 - 160°C. Первый из них связан с дегидратацией геля CSH («127°C) [81] (15 мин. и 2 ч. гидратации). Второй эндотермический эффект, обусловлен формированием в образцах первых двух серий

(рис. 4.13 и рис. 4.14) высокосульфатной формы гидросульфатоалюмината кальция - этtringита (147°C), по [81]. В образце третьей серии (ЦК+SL+NaCl) проявляется эндоэффект, характеризующий возникновение ГСК ($\ll 127^{\circ}\text{C}$), а эндоэффект этtringита (147°C) не обнаруживается. Это свидетельствует о том, что в присутствии NaCl этtringит не образуется. Тенденция сдвигания первого эндоэффекта в сторону более высокой температуры ($\sim 140^{\circ}\text{C}$) в образцах ЦК+SL (рис. 4.14) и особенно в образце ЦК+SL+NaCl (рис. 4.15) указывает на формирование уже к 2-м часам твердения незначительно структурированных (судя по рентгенограммам) гелеобразных гидросиликатов кальция тоберморита.

К 1-суточному возрасту в бездобавочном составе хорошо проявляется эндотермический эффект при 500°C , обусловленный дегидратацией портландита. Площадь и интенсивность этого эффекта в дальнейшем постепенно возрастают к 28-ми суточному возрасту, а его максимум сдвигается к 525°C , что может свидетельствовать о преобразовании портландита в гидросиликатный мотив, как указывали Шпынова и Белов [82]. Явный эндоэффект при 500°C , фиксирующий дегидратацию портландита, проявляется в составах с добавками ЦК+SL и ЦК+SL+NaCl (рис. 4.14 и 4.15) позже (в 3-х суточном возрасте), причем в образце ЦК+SL+NaCl его площадь заметно меньше, чем в ЦК+SL. Следовательно, добавка SL задерживает образование $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Наблюдаемое уменьшение площади эндоэффекта с добавкой NaCl не может свидетельствовать об уменьшении количества $\text{Ca}(\text{OH})_2$, так как интенсивность линии с $d = 0,491$ нм на рентгенограммах увеличивалась, свидетельствуя об увеличении $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Учитывая, что в отличие от рентгеновского анализа, фиксирующего только кристаллические образования (портландит), термографический анализ отмечает все гидратные фазы, можно заключить, что дополнительное введение добавки NaCl либо дополнительно замедляет гидратацию портландцемента, либо способствует более полному связыванию главного продукта гидратации $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Второму выводу следует отдать большее предпочтение, т.к. общее содержание гидросиликатов, как отмечалось, в составах с добавками ЦК+SL (рис. 4.14) и ЦК+SL+NaCl (рис. 4.15), по данным термографического анализа, суммарно больше. К возрасту 150 суток содержание портландита в образце подобного со-

става снижается до столь минимальных величин, что не фиксируется рентгенографически, т.к. все даже сильные ($d = 0,493; 0,263$ и $0,193$ нм) отражения на рентгенограмме не наблюдаются (рис. 4.18 - г). Отмечая факт обнаружения портландита рентгенографически, необходимо подчеркнуть, что это свидетельствует о его существенном количестве, которое ощущается даже при наличии мощных, хорошо разрешенных сильных отражений при $d = 0,303; 0,279 - 0,277; 0,274; 0,263 - 0,260; 0,218; 0,193$ и $0,176$ нм, типичных для всех главных клинкерных минералов портландцемента. С увеличением срока гидратации интенсивность этих сильных отражений заметно снижается (например, в возрасте 150 суток рис. 4.18 - г), но прежде всего практически исчезают средние и слабые отражения клинкерных минералов при $d = 0,240; 0,231; 0,197$ и $0,182$ нм.

На термограммах контрольных составов и с добавками хорошо выражены эндоэффекты не только с максимумом при $120 - 130^{\circ}\text{C}$, но и $750 - 835^{\circ}\text{C}$, дополнительно подтверждающие образования гидросиликатных фаз. Если, как отмечалось, эндоэффект при 127°C , обусловленный дегидратацией гидросиликатного геля в бездобавочном образце, проявляется в возрасте 2-х часов (рис. 4.13), то в образцах ЦК+SL (рис. 4.14) и ЦК+SL+NaCl (рис. 4.15) - только в возрасте 6-ти часов. Данный факт может указывать на некоторое замедление образования гидросиликатов в составах с добавками. В дальнейшем, с увеличением продолжительности гидратации этот эндотермический эффект к 28-ми суткам значительно увеличивается во всех составах с добавками и, по-видимому, в большей степени в образце ЦК+SL.

После 6-ти часов гидратации на термограмме контрольного образца ЦК (рис. 4.13) вначале слабо проявляется третий хорошо выраженный эндоэффект при 780°C , а уже начиная с одно суточного возраста он хорошо различим, и его площадь постепенно увеличивается по мере гидратации. Этот эндоэффект обусловлен полной дегидратацией скорее всего ксонотлита CeSeH [34], хотя не следует исключать возможного присутствия гиролита $\text{C}_2\text{S}_3\text{H}_2$ [71, 34]. В результате введения добавки SL (рис. 4.14) площадь эндоэффекта при $760 - 780^{\circ}\text{C}$ на термограмме образца в одно суточном значительно (вдвое) и трехсуточном возрасте сокращается. Это подтверждает ранее сделанный вывод (на основании кинетиче-

ских изменений эндоэффекта при 127 °С) о некотором замедлении образования гидросиликатов в возрасте до 1 суток в составах с добавками.

В образцах ЦК+SL рис. 4.14, фиксируется к 2-м часам гидратации эндотермические эффекты при 160°С и 270°С. К 3-м суткам их становится трудно различить из-за подавляющего влияния эндоэффектов, характеризующих ГСК.

В соответствии с [134] указанные эндоэффекты свидетельствуют об образовании новых фаз - гидросульфатоалюминатов кальция, которые наблюдаются при затворении чистого СзА растворами ПНС как в [134], так и в [161].

На термограммах ЦК+SL+NaCl (рис. 4.15) эндоэффекты в при 160°С и 270°С проявляются так же, как и для ЦК+SL. Это свидетельствует о том, что добавка NaCl не оказывает влияния на возникновение этих органоминералов.

В то же время на термограмме ЦК+SL+NaCl достаточно четко проявляется, начиная с 6ч. эндоэффект в температурном интервале (2804-3 80°С) с максимумом при 310°С, а также эндоэффект в районе 800°С. По [35, 71, 117, 69], этот эндоэффект свидетельствует о возникновении гидрохлоралюминатов кальция (ГХАК), который в [69] идентифицирован как СзА CaCl₂·ЮНгО и представлен как единственная форма (ГХАК), возникающих при гидратации портландцементов в присутствии хлористых добавок CaCl² или NaCl в количестве 2%.

Наряду с термическими эффектами, свойственными гидрохлоралюминату кальция (СзА-CaCl₂·10Н₂О), на термограмме ЦК+SL+NaCl наблюдается эндотермический эффект при 600°С, не наблюдаемый для других серий. В соответствии с [35, 71, 113], его можно связать с возникновением гидрооксихлорида кальция 3Ca(OH)₂-CaCl₂-ЮН₂О. Однако эндоэффекты в области других, характерных для этого гидрата температурах (140°С и 500°С), перекрываются эффектами, характерными для этtringита и Ca(OH)г. Это не позволяет однозначно утверждать об образовании гидрооксихлорида и требует анализа данных соответствующих рентгенограмм.

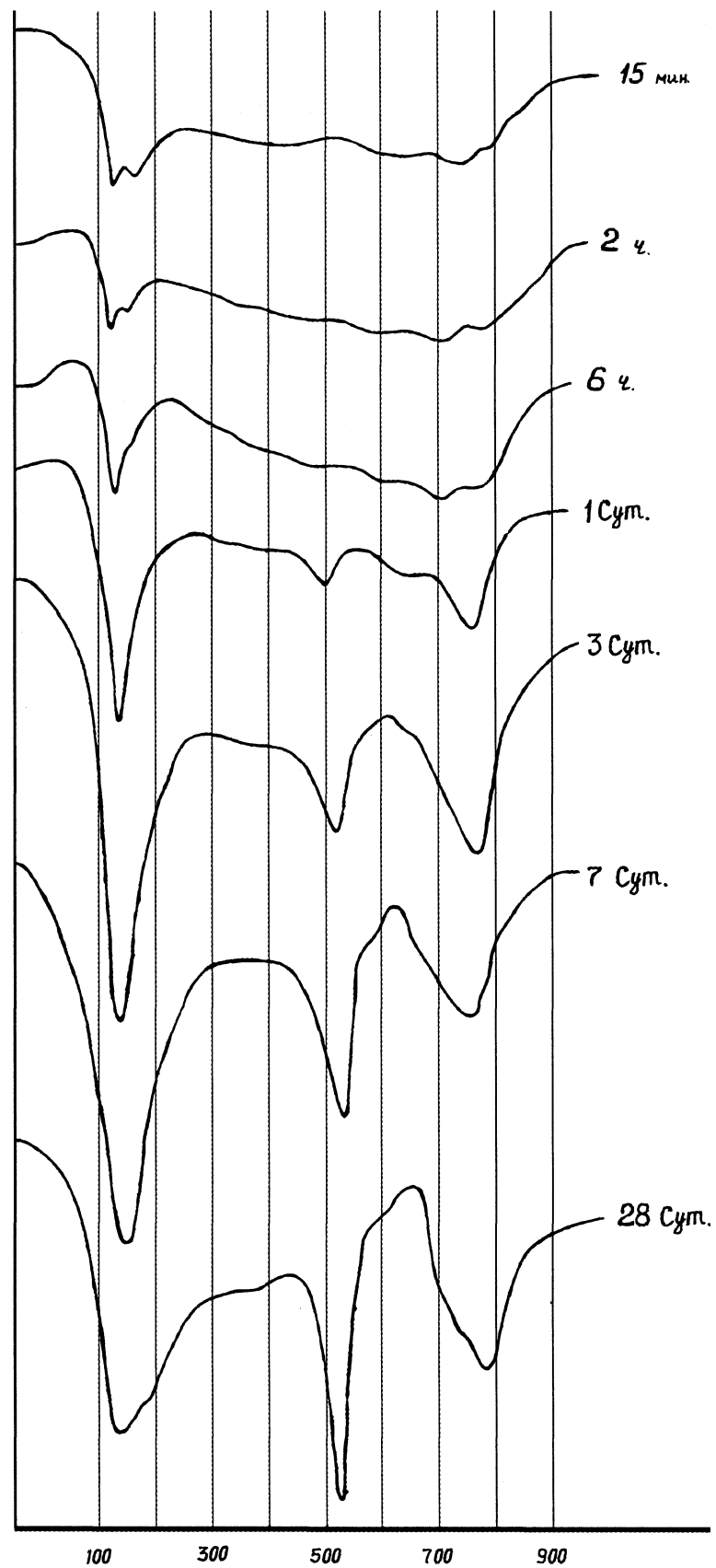


Рис. 4.13. Термограммы проб ПЦ 1-500 (ЦК), гидратированных в различные сроки твердения, В/Ц=0,3; $T=+4^{\circ}\text{C}$

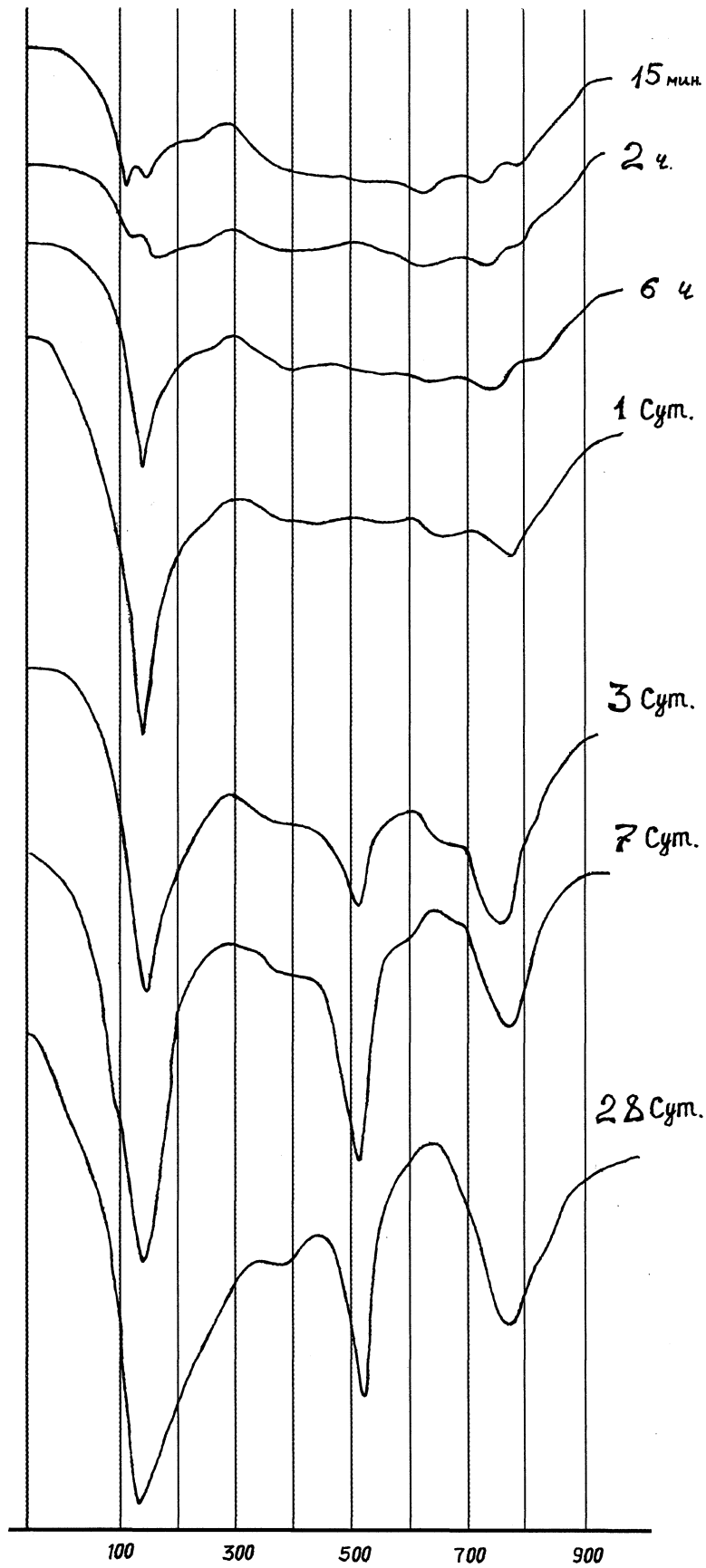


Рис. 4.14. Термограммы проб ПЦ 1-500 с суперпластификатором SL (ЦК+SL), гидратированных в различные сроки твердения, В/Ц=0,3; T=+4°C

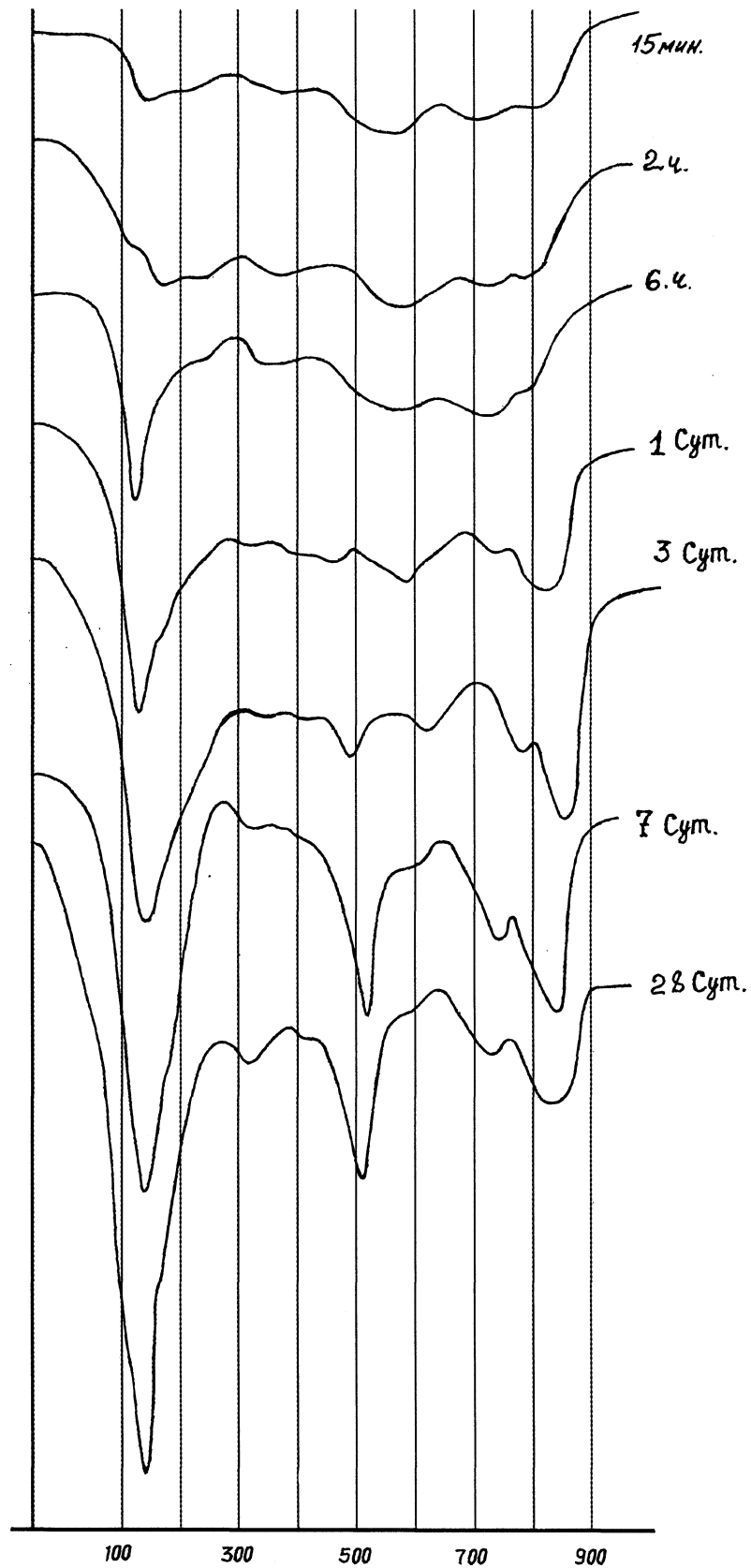


Рис. 4.15. Термограммы проб ПЦ1-500 с суперпластификатором SL и NaCl-2% (UK+SL+NaCl-2%), гидратированных в различные сроки твердения, В/Ц=0,3; T=+4°C

4.3.2. Рентгенографические исследования

Рентгенографические исследования выполнены для образцов: ПЦ 1-500 (а), ЦК (б), ЦК+SL (в), рис. 4.16; ЦК+NaCl - 1% (а), 2% (б), 3% (в), рис. 4.17; ЦК+SL+NaCl - 1% (а), 2% (б), 3% (в), рис. 4.18.

Проанализируем вначале особенности рентгенограмм более простых систем ЦК+NaCl и ЦК+SL, в которых могут образовываться указанные ранее гидрохлоралюминаты и органоминералы в отдельности.

Согласно [170], твердение алюмината кальция СзА с морской водой приводит к возникновению достаточно устойчивых гидромонохлоралюминатов кальция $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. На рентгенограммах СзА с морской водой гидромонохлоралюминат кальция идентифицируется дифракционными максимумами 0,78 нм, 0,392 нм и 0,287 нм. Аналитические линии, указанные в [35, 71] для гидромонохлоралюмината кальция (ГХАК) (0,79 нм (10); 0,394 нм (9); 0,381 нм (4); 0,288 нм (4); 0,215 нм (4)), практически совпадают с отмеченными пиками.

На снятой нами рентгенограмме образцов ЦК+NaCl с содержанием NaCl, соответственно, 1%, 2%, 3%, твердевших 7 суток (рис. 4.17), наблюдаются явно выраженные максимумы: 0,79 нм; 0,39 нм и 0,288 нм. Поэтому об образовании ГХАК в образцах СПЦВС будем судить по наличию этих пиков.

На снятых нами рентгенограммах образцов ЦК+NaCl с различным содержанием соли 1%, 2%, 3% (рис. 4.17 - а, б, в) наблюдается наличие всех трех указанных пиков с межплоскостными расстояниями 0,79 нм; 0,39 нм и 0,288 нм. Пики 0,39 нм и 0,288 нм совпадают с областями расположения пиков от других новообразований, в частности гексагональных гидроалюминатов кальция C_4AH_{13} которые, как известно, и являются основой для образования гидрохлоралюминатов кальция. Увеличение интенсивности этих трех пиков (0,79 нм; 0,39 нм и 0,288 нм) с увеличением содержания NaCl еще более убеждает в том, что возникшие новообразования являются гидрохлоралюминатными, табл. 4.8.

Таблица 4.8

Интенсивности I дифракционного максимума (мм), в образцах цемента, цементного камня, в т.ч. с добавками

Наименование образцов	Интенсивность I мм
Цемент	2
ЦК	9
ЦК+NaCl	
1 %	9,5
2%	18
3%	24,5
ЦК+SL+NaCl	
1 %	13
2%	23
3 %	20

Гидрооксихлорид кальция $3\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-CaCl}_2\text{-}12\text{H}_2\text{O}$ в соответствии с [69, 35] имеют следующую дифракционную характеристику: 0,958 нм (7); 0,842 нм (10); 0,464 нм (5); 0,417 нм (7); 0,307 нм (2); 0,277 нм (6). Однако на рентгенограммах ЦК+NaCl при различном содержании NaCl в цементном камне от 1% до 3% (рис. 4.17) дифракционные максимумы 0,958 нм; 0,842 нм и 0,417 нм не обнаруживаются (соответственно углы отражения $2\theta = 9^\circ 14'$; $10^\circ 30'$ и $21^\circ 16'$), а на максимумах 0,464 нм; 0,307 нм и 0,277 нм накладываются более мощные максимумы $\text{Ca}(\text{OH})_2$, клинкерных минералов и гидросиликатов кальция. Это не подтверждает предположения об образовании гидрооксихлорида кальция, сделанного по результатам ДТА. Отсутствие гидрооксихлорида кальция в продуктах гидратации портландцемента с добавками в воде затвердения хлористых солей до 2% подтверждается также в работе [69].

Органоминералы типа гидросульфonatoалюминатов кальция, в соответствии с [27], характеризуются дифракционными максимумами: 0,167 нм; 0,182 нм; 0,203 нм; 0,220 нм; 0,241 нм; 0,278 нм; 0,282 нм; 0,378 нм и 0,76 нм.

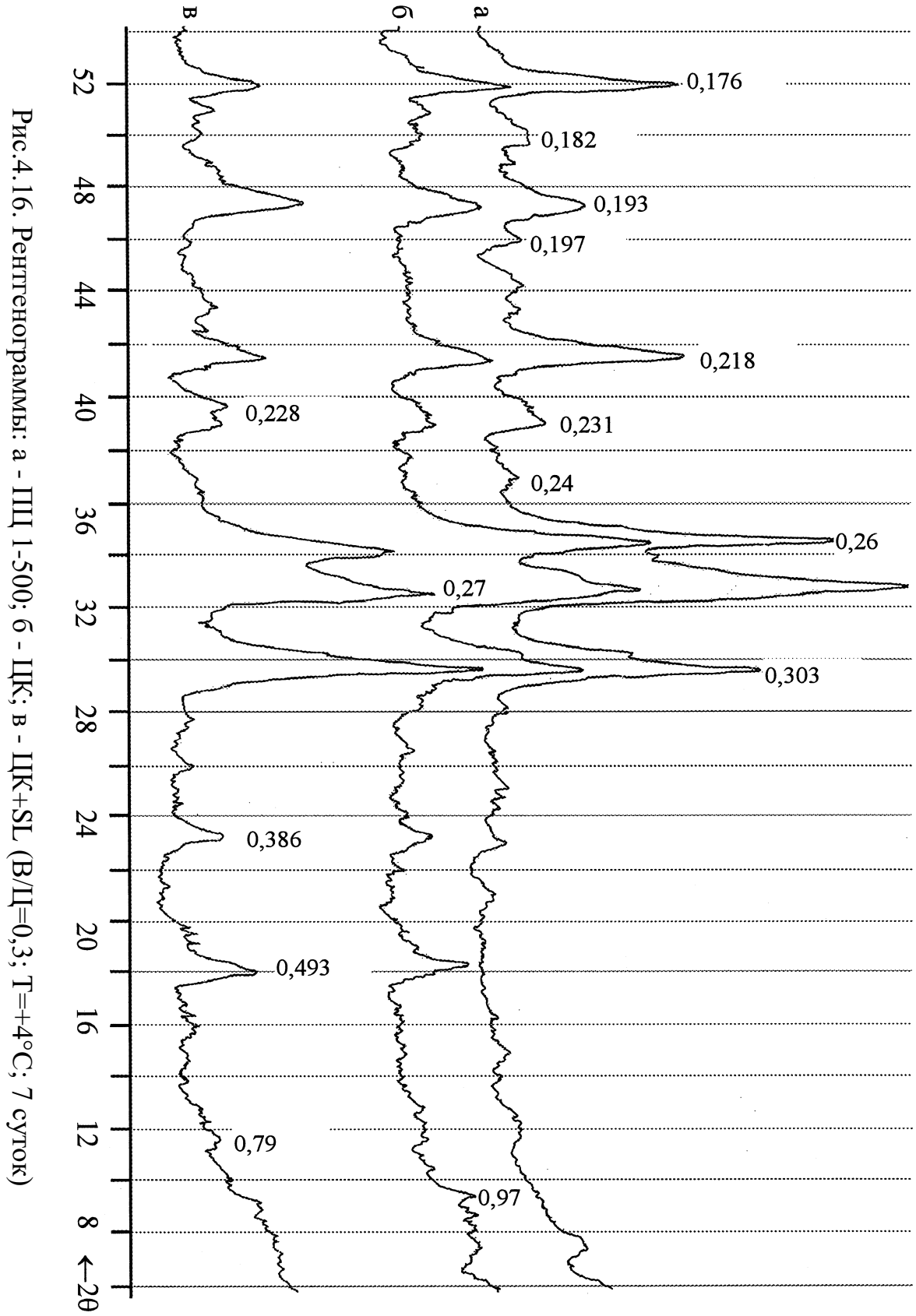


Рис.4.16. Рентгенограммы: а - ПЦ 1-500; б - ЦК; в - ЦК+SL (B/Л=0,3; T=+4°C; 7 суток)

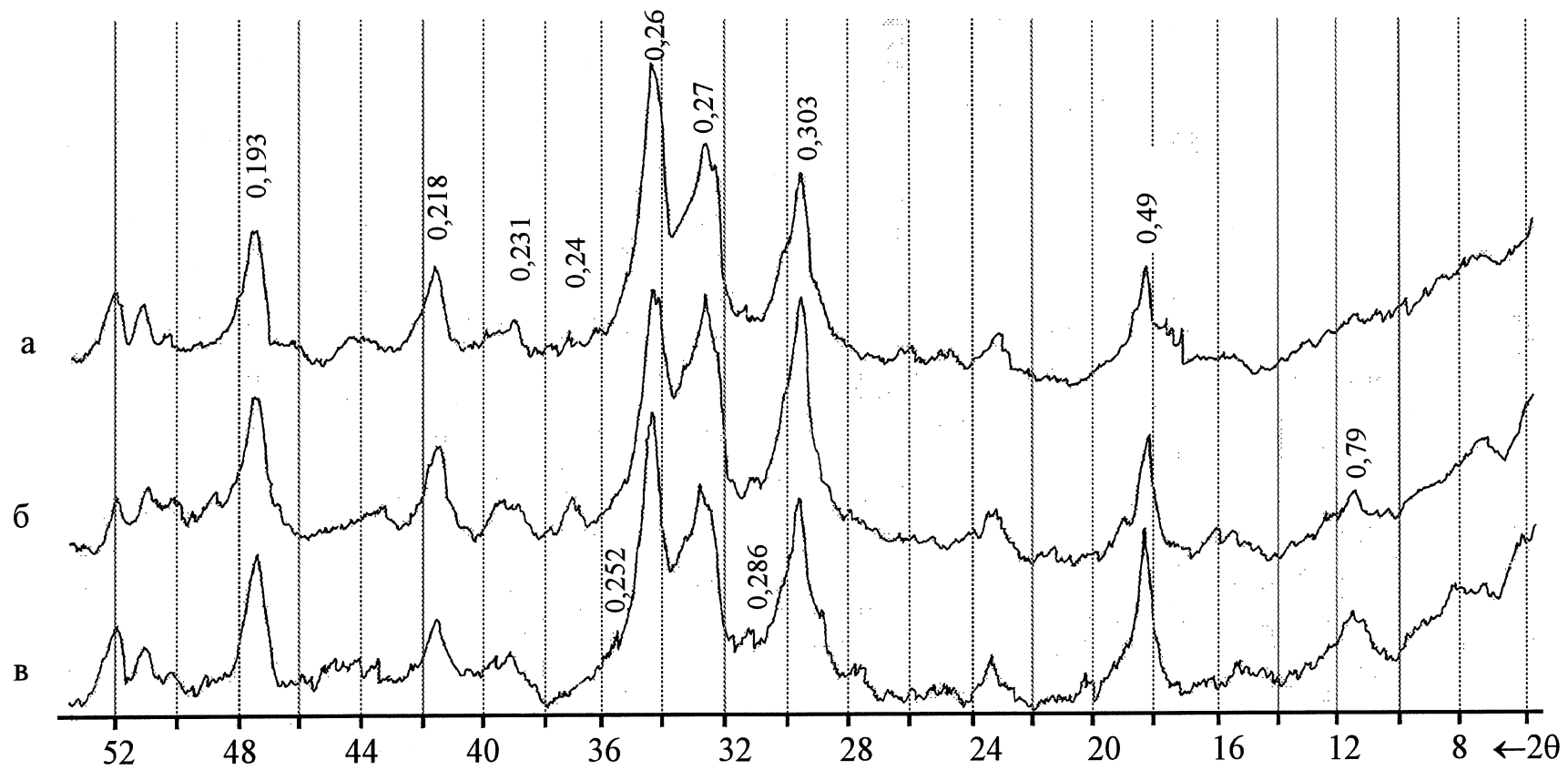


Рис.4.17. Рентгенограммы ЦК+NaCl с: а -1%; б - 2%; в - 3% (В/Ц=0,3; Т—+4°C; 7 суток)

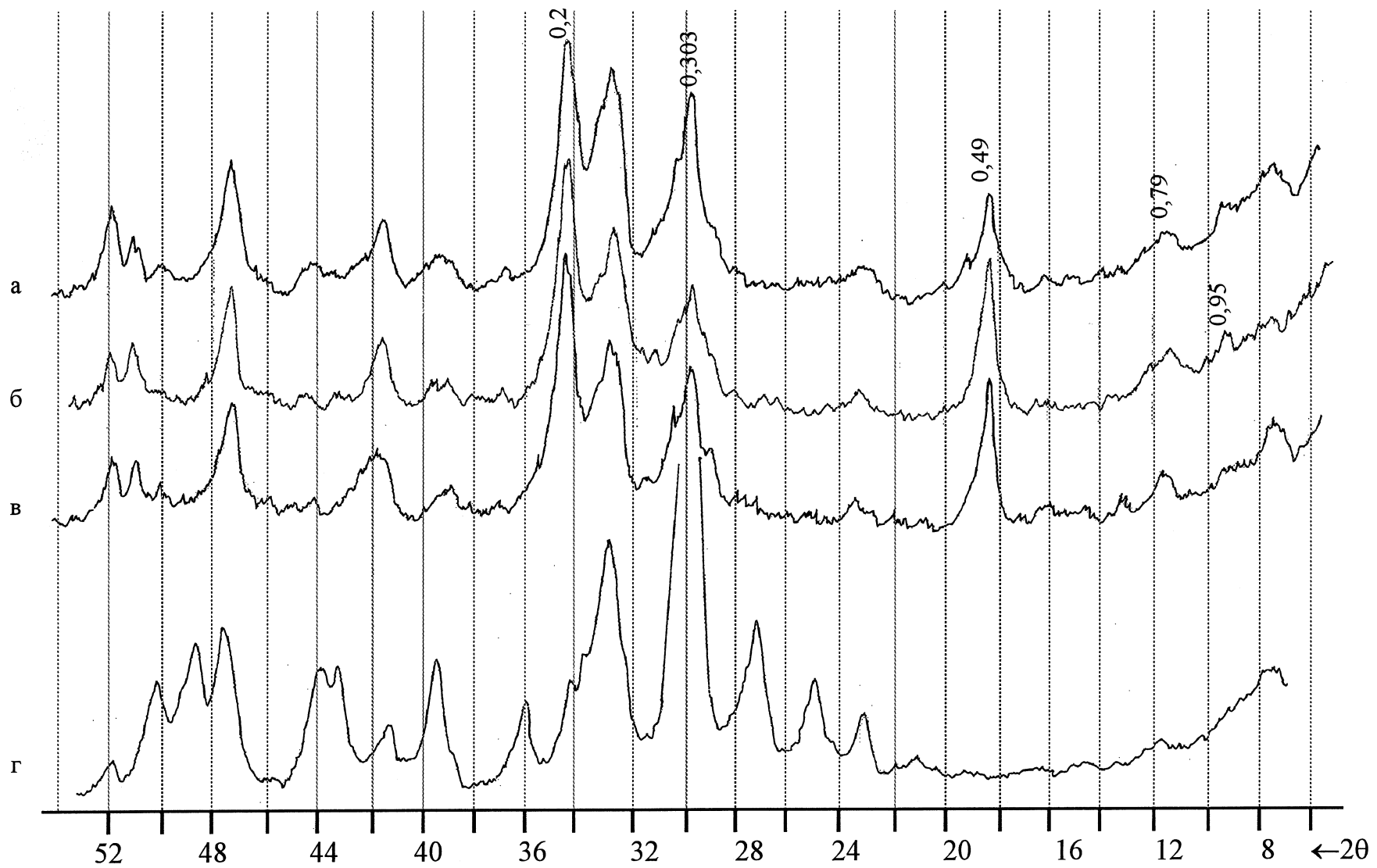


Рис.4.18. Рентгенограммы ЦК+SL+NaCl с: а - 1%; б - 2%; в - 3% (В/Ц=0,3; Т=+4°C; 7 суток);

г - ЦК+SL+NaCl - 2% (В/Ц=0,3; Т=+4°C; 150 суток)

Однако, анализ дифрактограмм показал, что основные из этих максимумов, легко идентифицируемые в [27], не могут быть идентифицированы в составе ЦК+SL, рис. 4.16, т.к. на них наложены основные максимумы клинкерных минералов и продуктов их гидратации, намного более интенсивные 0,182 нм; 0,203 нм; 0,22 нм; 0,24 нм и 0,27 нм, а также из-за слишком малого количества суперпластификатора (СП) SL-0,25% от массы цемента. Это не позволяет сделать однозначного вывода об образовании органоминералов.

По данным рентгенограммы на рис. 4.18 видно, что суперпластифицирующая добавка SL в количестве 0,25% от цемента (по сухому веществу) в образцах ЦК+SL+NaCl не препятствует образованию гидрохлоралюмината кальция.

Таким образом, добавление NaCl в суперпластифицированную цементно-водную суспензию (СПЦВС) приводит к изменению состава продуктов гидратации, увеличивая содержание положительно заряженных кристаллических гидрохлоралюминатов кальция $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

На рентгенограммах чистого цементного камня, а также ЦК+SL, 7 суток, рис. 4.16, обнаруживаются также максимумы, характерные для этtringита: 0,973 нм (10); 0,561 нм (8); 0,388 нм (7) и 0,22 нм (7). Максимумы *Q,2T1* нм, 0,22 нм и 0,256 нм перекрываются более мощными максимумами, характерными для клинкерных минералов C3S и C2S 0,263 нм и 0,218 нм. Поэтому оценку содержания этtringита будем производить по максимуму 0,973 нм.

Всего набора максимумов, характерных для гидромосульфалюмината кальция 0,892 нм; 0,447 нм; 0,399 нм; 0,35 нм и 0,242 нм (соответственно, углы отражения $2\theta = 9^\circ 14'$; $19^\circ 12'$; $22^\circ 14'$; $25^\circ 20'$ и $36^\circ 24'$) не обнаруживается, что означает отсутствие этого продукта гидратации в образце ЦК+SL.

Отсутствие этtringита и гидромосульфалюмината дает основание предполагать возможность образования органоминерала. Подобно образцам ЦК+NaCl, в образцах ЦК+SL+NaCl также не должно содержаться этtringита.

Обращает на себя внимание, что в цементном камне 7-суточного возраста в присутствии SL $\text{Ca}(\text{OH})_2$ образуется в большем количестве, чем в контрольных

Как известно, в состав цементного камня входят гидросиликаты кальция типов CSH(I) состава $(0,8-1,5)CaO-SiO_2-H_2O$; CSH(II) состава $(1,5-2)CaO-SiO_2-(1-4)H_2O$ и гидросиликаты кальция типа тоберморита $C_5S_8H_6$.

Оценка содержания того или другого типа гидросиликатов кальция производилась по дифракционным максимумам: CSH(II)-0,98 нм; CSH(I)-1,25 нм и гидросиликат кальция подобный тобермориту Т - 1,12 нм, присущие только этим гидросиликатам кальция ГСК [35, 71].

Обобщенные данные по интенсивностям максимумов для C3S, C3A, CH и гидросиликатов кальция представлены в табл. 4.9.

Таблица 4.9

Интенсивности дифракционных максимумов на рентгенограммах

№ Образец	Вещество						
	ГХАК d=0,79 нм	C ₃ S d=0,218 нм	Элтр d=0,98 нм	CH d=0,493 нм	CSH(II) d=1,0нм	CSH(I) d=1,203 нм	Тоберморит d=1,103 нм
Цемент	-	82	-	-	-	-	-
ЦК	9	49	25	40	14	16	16
ЦК+SL	9	46	-	45	8	10	12,5
ЦК+NaCl							
1%	9,5	41	-	46	8	8	10
2%	18	37		52	8	14	10
3%	24,5	34		68	9	10	17
ЦК+SL+NaCl							
1%	13	35		49	12	21	13
2%	21	34		74	10	10	7
3%	20	30		68	10	23	9

В соответствии с данными этой таблицы, суперпластификатор SL вызывает в СПЦВС, по сравнению с ЦВС, следующие изменения: увеличивает степень гидратации C3S, (интенсивность максимума /SL=46 мм и 7цк=49 мм, соответственно), увеличивает количество портландита CH (Цi =45 мм против /щ<=40 мм), уменьшает количество всех типов гидросиликатов кальция (/CSH-II=8 мм; /csn-i=10 мм;

$7_{\text{тоб}}=12,5$ мм против $T_{\text{CSH-IT}}^{\wedge}$ мм; $7_{\text{CSH-I}}=16$ мм; $7_{\text{тоб}}=16$ мм) и исключает образование этtringита.

В соответствии с разделом 3, молекулы суперпластификатора, в данном случае SL, специфически адсорбируются на зародышах и субмикрочастицах этtringита, , презаряжая их потенциал на отрицательный и останавливая их рост. В связи с этим в присутствии SL в первые часы твердения более интенсивно гидратируется C3S, по сравнению с C3A, при этом большее количество портландита СН объясняется более свободным объемом жидкой фазы в период его образования.

В тоже время в присутствии SL, как отмечалось, могут образовываться органоминералы ОМ типа гидросульфаноалюмината кальция.

Частицы ОМ заряжены отрицательно, т.к. по коллоидно-химическим представлениям, его углеводородная часть, выталкиваемая водной средой, встраивается внутрь образующихся частиц, а группы $8\text{Oz}'$ обуславливают отрицательный поверхностный заряд самих частиц.

Резкое уменьшение количества положительно заряженного этtringита (за счет его перезарядки), и предполагаемое возникновение отрицательно заряженных ОМ приводят к нарушению оптимального соотношения между положительно и отрицательно заряженными продуктами гидратации, что объясняет значительное снижение прочности цементного камня с SL при пониженной температуре ($+4^{\circ}$) на 7-е сутки твердения.

Добавка в цементную суспензию NaCl в количестве 1%, 2%, и 3% от массы цемента приводит к увеличению степени гидратации цемента, соответственно $A_{\text{асi}}=41$ мм; 37 мм; 34 мм против $7_{\text{цк}}=49$ мм, для бездобавочного цементного камня. При этом содержание портландита увеличивается еще больше, интенсивности, соответственно, $7_{\text{баС1}}=46$ мм; 52 мм; 68 мм, по сравнению с $7_{\text{цк}}=40$ мм. При этом содержание гидросиликатов кальция всех типов уменьшается по сравнению с их содержанием в цементном камне.

С увеличением содержания NaCl значительно увеличилась также основность гидросиликатов кальция. Присутствие в цементном камне NaCl привело, как и в случае с SL, к исчезновению этtringита. Однако взамен этtringита, как следует из анализа рентгенограмм, возникают положительно заряженные ГХАК. Интен-

сивности, характеризующие ГХАК, возрастают ($7\text{ГХАК}=9,5$ мм; 18 мм и 24,5 мм), по сравнению с интенсивностью соответствующего дифракционного максимума, свойственного ГАК в ЦВС ($7\text{ГАК}=9$ мм)

При совместном введении в цементную суспензию добавок SL в количестве 0,25% от массы цемента и NaCl 1%, 2% и 3% от цемента (образцы ЦК+SL+NaCl) степень гидратации C3S и количество портландита СН увеличиваются, по сравнению с ЦК+SL, даже сильнее, чем в образцах ЦК+NaCl, достигая максимального значения при содержании NaCl-2%. Это подтверждает сказанное о том, что основное влияние на увеличение степени гидратации и возникновение ГХАК кальция в составе, ЦК+SL+NaCl оказывает NaCl.

В результате при NaCl=2% соотношение между положительно (СН и ГХАК) и отрицательно заряженными (ГСГ+ОМ) продуктами гидратации приближается в условиях пониженных температур ($T=+4^{\circ}\text{C}$) к оптимальной величине, и прочность камня из суперпластифицированной цементно-водной суспензии СПЦВС достигает максимума.

4.3.3. Электронно-микроскопические исследования

На электронно-микроскопических снимках цементного камня при $V/\text{Ц}=0,3$, $T=4^{\circ}\text{C}$, 7 суток обнаруживаются при увеличении в 8400 раз обычные продукты гидратации - портландит СН в виде плотно упакованных крупных пластинчатых кристаллов (рис. 4.19), этtringит $\text{C}_3\text{AS}_3\text{H}_3\text{2}$ в виде удлиненных призматических (иглообразных) кристаллов толщиной в среднем 0,3 мкм и длиной около 2 мкм (рис. 4.20) и гидросиликаты кальция (ГСК) различной морфологии - чешуйчатые и волокнистые (рис. 4.21).

В цементном камне с добавками SL видны пластинчатые кристаллы портландита (рис. 4.22 ЦК+SL). Этtringит в обычном морфологическом виде (длинные кристаллы) ни в одном образце не обнаруживается.

На границе с обширной областью ГС наблюдается скопление кристаллов, форма которых наиболее близка к форме гексагональных ГАК типа C_4AH_{13} (рис.

SL препятствует образованию этtringита, гидромосульфатоалюмината кальция, а также кубического гидроалюмината C_3AN_6 , и стабилизирует образование обычно неустойчивых гексагональных гидроалюминатов кальция типа C_4AN_13 . На рентгенограмме рис. 4.16 - в, это подтверждается небольшим по интенсивности дифракционным максимумом $d=0,79$ нм.

Обращает на себя внимание расположение на поверхностях кристалла C_3S сферических частиц размером около $0,1\text{ мкм}$ (100 нм) или удлиненных цепочечных частиц (до 2 мкм), образованных из этих же сферических частиц (рис. 4.24 ЦК+SL, кристалл C_3S в изломе).

Это дает основание предположить, что молекулы SL адсорбируются на поверхности C_3S , образуя флоккулы и слои толщиной до 100 нм, что определяется размерами этих частиц на увеличенном фрагменте (рис. 4.24 - б). Это подтверждает изложенные в разделе 3 представления об адсорбции СП на поверхности C_3S , возникновении при этом адсорбционного объема и его строения.

На электронно-микроскопическом снимке (рис. 4.25 - а) ЦК+SL при увеличении в 16000 раз обнаруживаются подобные образования (вид сверху) на поверхности исходного клинкера в виде изогнутых цепочек, состоящих из сферических частиц. Дополнительное увеличение с помощью сканера и ПЭВМ (рис. 4.25 - б)

в

5,8

раз, общее увеличение 93000 раз, позволяет определить, что наименьший размер таких частичек (структурных сферических элементов) равен примерно $2,6 \cdot 10^6 = 26$ нм,

наибольшая толщина цепочечных частиц - около 60 нм, а средняя длина - около 2 мкм . Близкие размеры этих образований, указанных на рис. 4.24 - б, свидетельствуют о том, что они также являются частицами СП в адсорбированном на поверхности клинкера состоянии.

На рис. 4.26 наблюдаются участки микроструктуры ЦК+ SL, по морфологическим признакам близкие к портландиту $Ca(OH)_2$. Отмечаются дефекты структуры этого кристалла в виде продольных линий роста кристалла или его скола

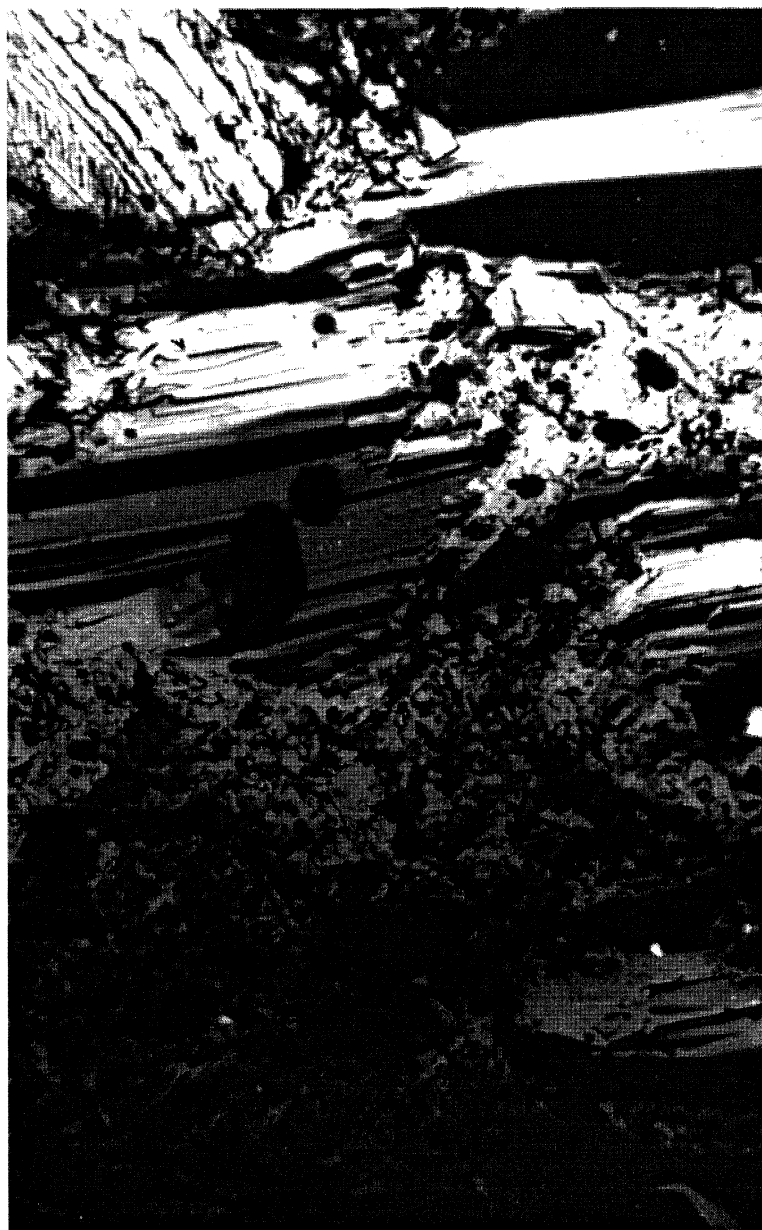


Рис. 4.19. Электронно-микроскопический (ЭМ) снимок цементного камня (ЦК), В/Ц=0,3; T=4°C; 7 сут. Зона портландита (СН). (x8400)

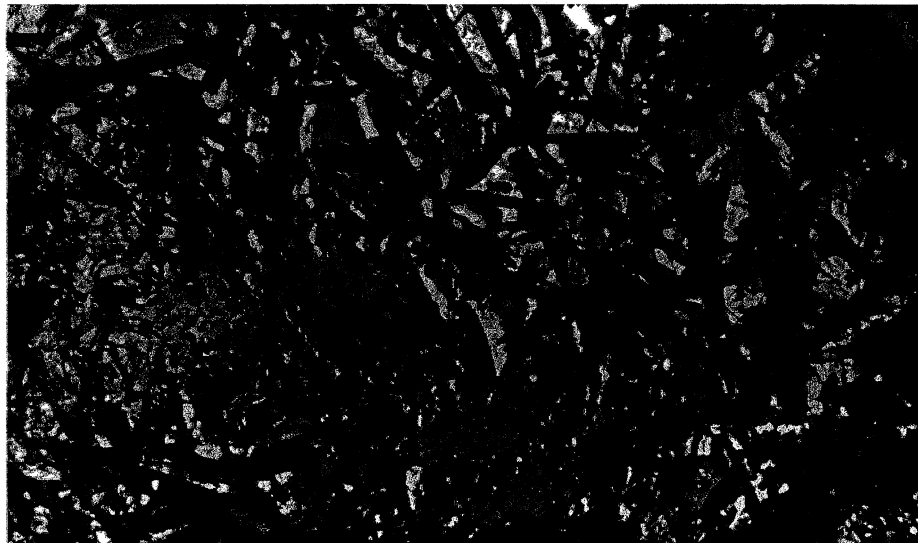


Рис. 4.20. ЭМ снимок ЦК, В/Ц=0,3; T=4°C; 7 сут. Зона этtringита (Э) (x8400)



Рис. 4.21. ЭМ снимок ЦК, В/Ц=0,3; T=4°C; 7 сут.
Зона гидросиликатного геля (ГСК) (x8400)



Рис. 4.22. ЭМ снимок цементного камня (ЦК) с суперпластифицирующей добавкой SL (ЦК+SL, 0,25% от цемента), ($B/\Pi=0,3$; $T=4^{\circ}\text{C}$; 7 сут. $\times 7200$)

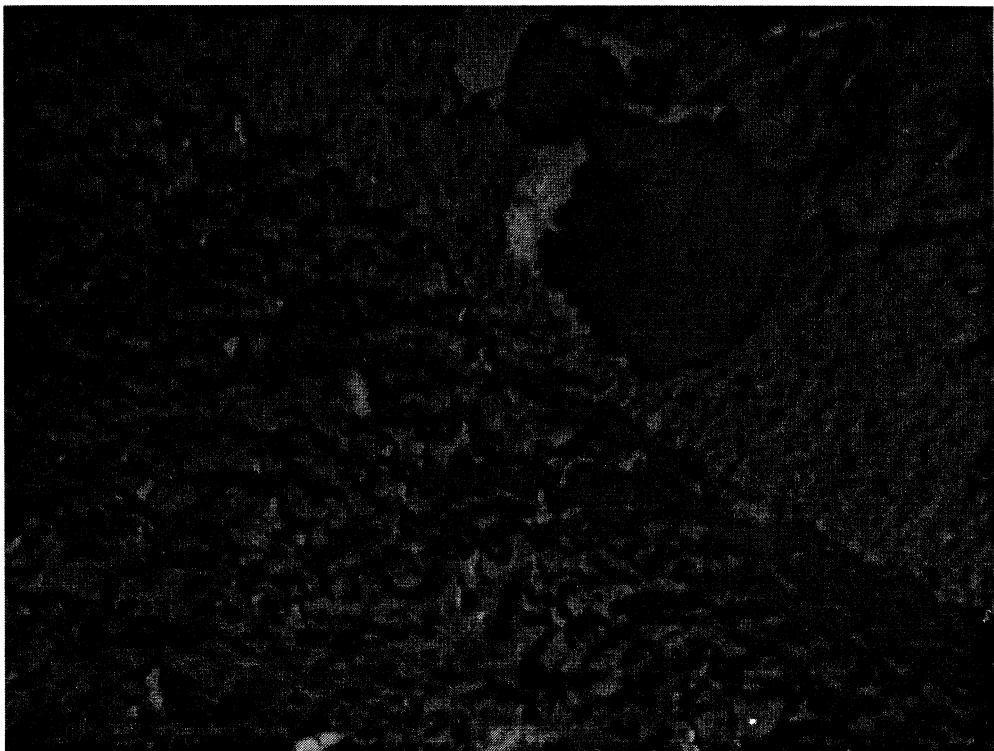
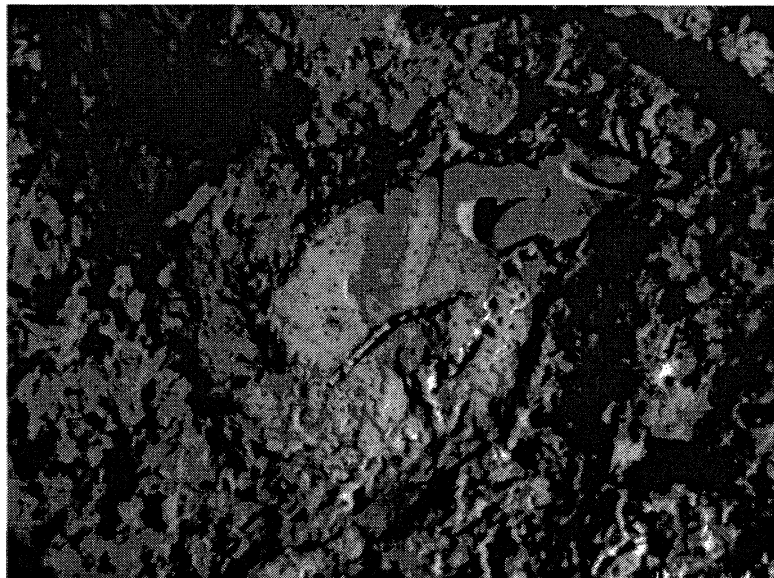


Рис. 4.23. ЭМ снимок ЦК+SL, ($B/\Pi=0,3$; $T=4^{\circ}\text{C}$; 7 сут. $\times 8000$)

а



б

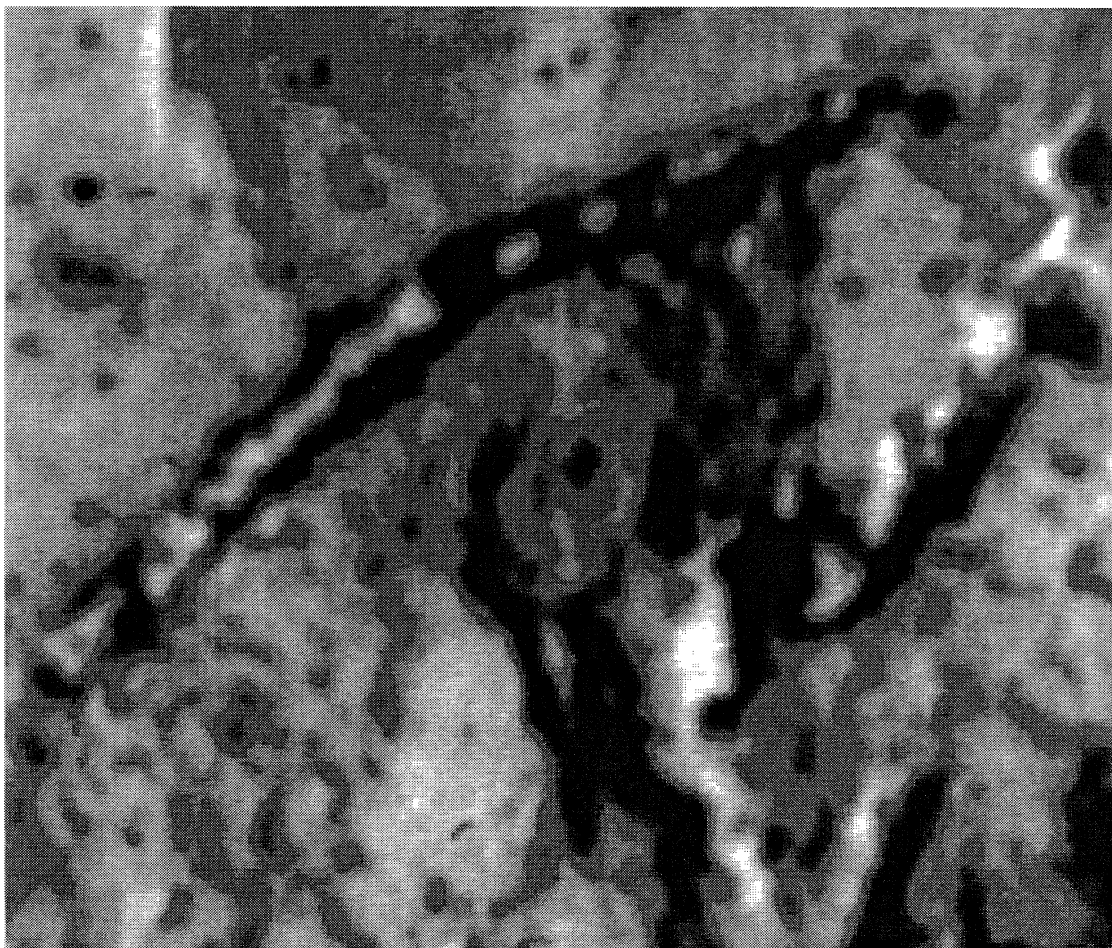


Рис. 4.24. ЭМ снимок ЦК+SL ($B/\Gamma=0,3$; $T=4^{\circ}\text{C}$; 7 сут.):

а - участок C_3S с адсорбированным слоем SL ($\times 7200$); б - фрагмент с дополнительным увеличением с помощью сканера и ПЭВМ ($\times 49000$)



б

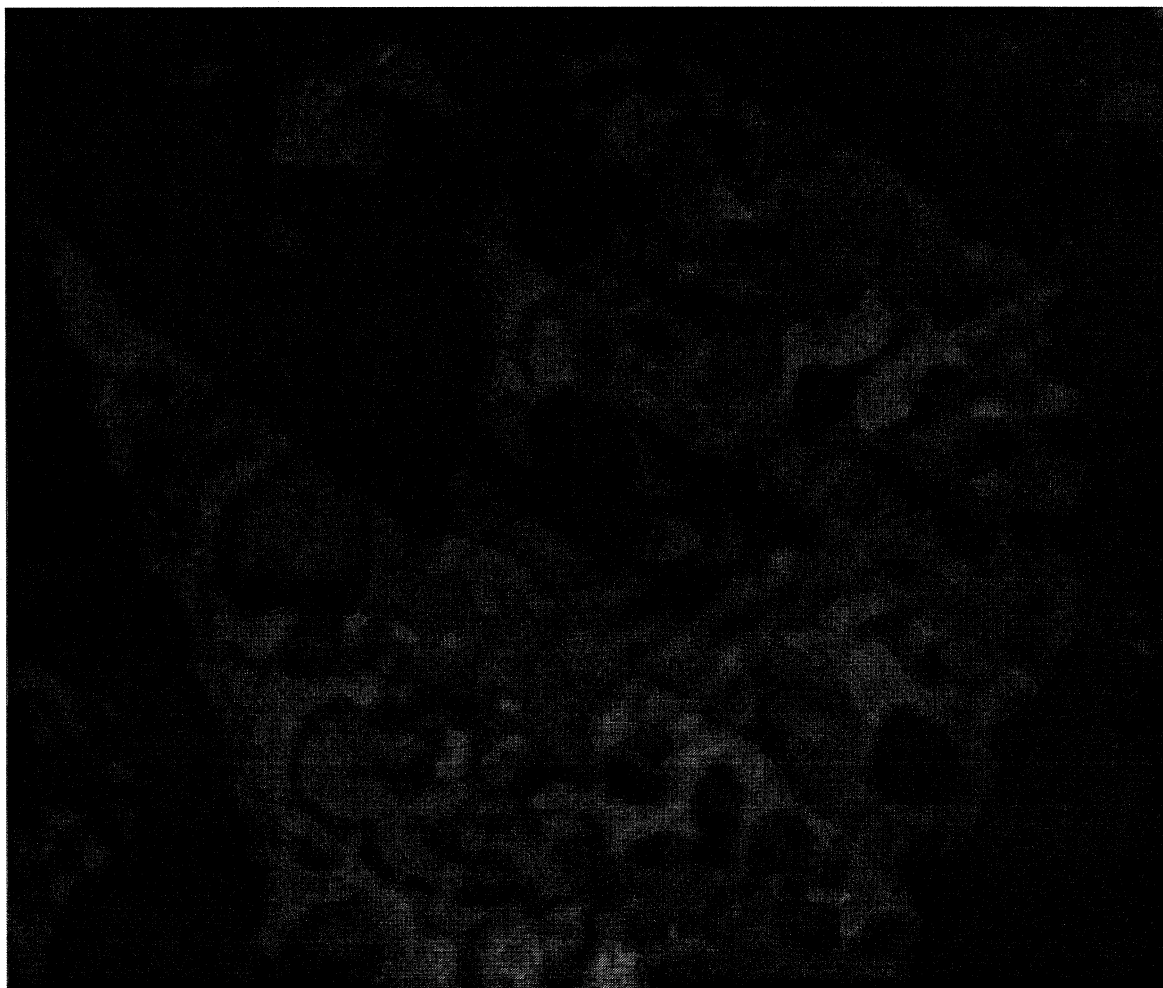


Рис. 4.25. ЭМ снимок ЦК+SL ($B/C=0,3$; $T=4^{\circ}C$; 7 сут.):

а - участок клинкера с адсорбированным слоем SL ($\times 16000$); б - фрагмент с дополнительным увеличением. Общее увеличение ($\times 93000$)

Дополнительное увеличение этих участков с помощью сканера и ПЭВМ с одновременной настройкой резкости и контраста, а также разрешающей способности изображения, выявило на боковых гранях вдоль линий сколов цепочечные частицы, состоящие из отдельных сферических частиц размерами около 50 нм (рис. 4.27) ЦК+SL. В обычном цементном камне аналогичные поверхности СН покрыты точечными бугорками (рис. 4.28), с размерами до 50 нм.

Внешне поверхностные новообразования на ЦК+SL (рис. 4.27) похожи на органоминеральные (рис. 3.15). Однако размеры сферических частиц ОМ составляют 0,5-1 нм, что на 2 порядка меньше. Кроме того, расчет показывает, что количество органоминеральных образований при содержании в цементном камне СП в количестве 0,25% от цемента может составить величину на 1-2 порядка меньшую, чем количество ГСК. В связи с этим обнаружить ОМ на электронно-микроскопических снимках практически невозможно, а преобладающее количество ГСК, по сравнению с количеством ОМ, предполагает, что образования на поверхности портландита (рис. 4.27) являются гидросиликатным гелем.

На электронно-микроскопических снимках ЦК+NaCl также обнаруживаются портландитовые образования (рис. 4.29 ЦК+NaCl) и гидросиликаты кальция (рис. 4.30L(K+NaCl)), традиционные для обычного цементного камня.

Ни на одном из приведенных снимков эттрингит не выявляется. Вместе с тем на другом участке этого образца (рис. 4.31 - а, б) ЦК+NaCl видны кристаллы, которые по морфологическим признакам близки к ГХАК (рис. 3.22).

Морфологические особенности этих кристаллов (преимущественно слоистое строение и гексагональная форма отдельных пластин) позволяют рассматривать участок над гидросиликатным гелем ГСГ (рис. 4.30) ЦК+NaCl также состоящим из ГХАК, что отчетливо проявляется при дополнительном увеличении этого участка в 7,2 раза (x54000), (рис. 4.32) ЦК+NaCl. В тоже время участок ГСГ, на котором видны выступающие ребра и концы этих пластин гексагональной формы покрывает участок ГХАК (рис. 4.33) ЦК+NaCl с дополнительным увеличением в 8,3 раза и общим увеличением 63000 раз, что свидетельствует о хорошем взаимодействии между слоями ГСГ и ГХАК.

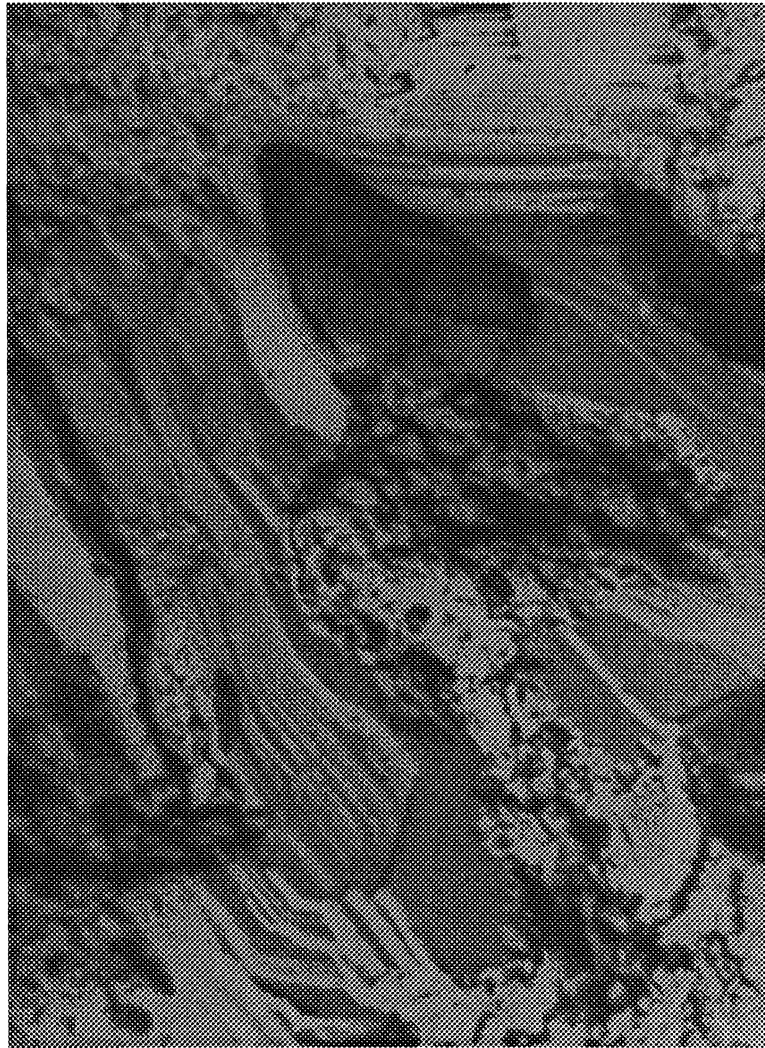


Рис. 4.26. ЭМ снимок ЦК+SL (В/Ц=0,3; Т=4°C; 7 сут.).

Участок портландита СН (x7200)

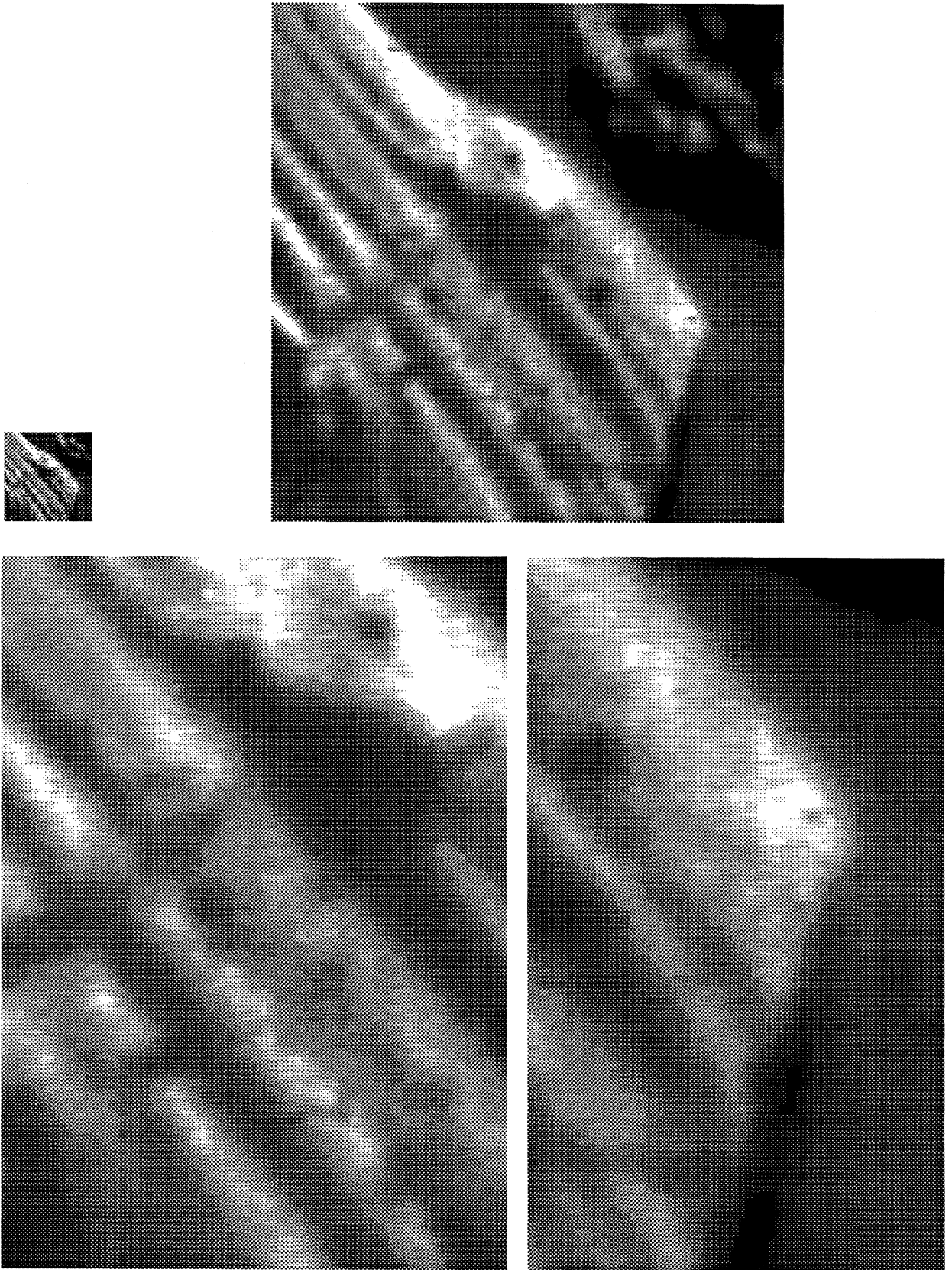


Рис. 4.27. Фрагмент ЭМ снимка ЦК+SL на участке портландита с дополнительным увеличением. Общее увеличение составляет (x87500)

а



б

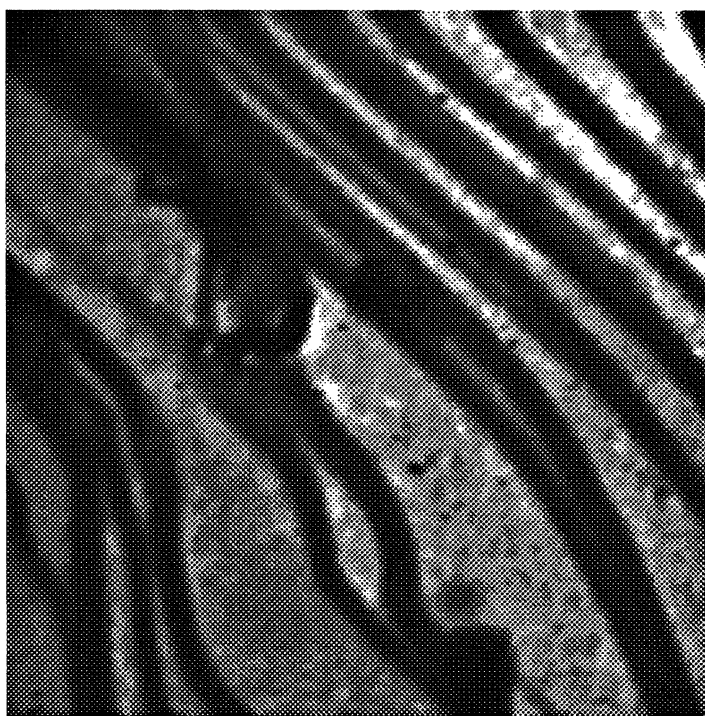


Рис. 4.28. ЭМ снимок ЦК цементного камня (В/Ц=0,5; Т=20°C; 7 сут.):
а - участок портландита (x8000) [141]; б - фрагмент ЭМ снимка на участке
портландита с дополнительным увеличением (x47500)

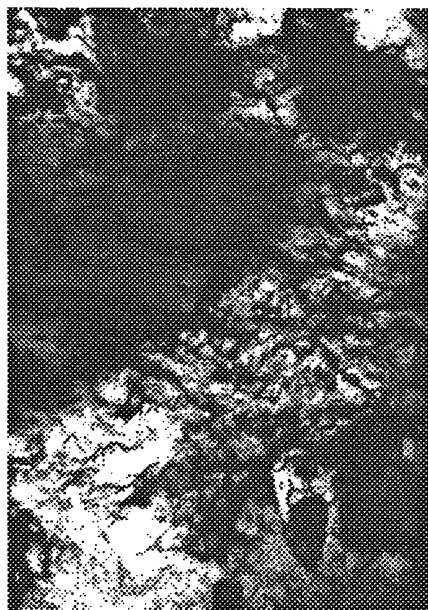


Рис. 4.29. ЭМ снимок цементного камня с добавкой NaCl (2% от цемента) (LJK+NaCl). Участок портландита (x7500)



Рис. 4.30. ЭМ снимок ЦК+NaCl 2%. Участок гидросиликатного геля ГСГ и гидрохлораммината кальция $C_3A \cdot CaCl \cdot OH_2O$ (x7500)

а



б

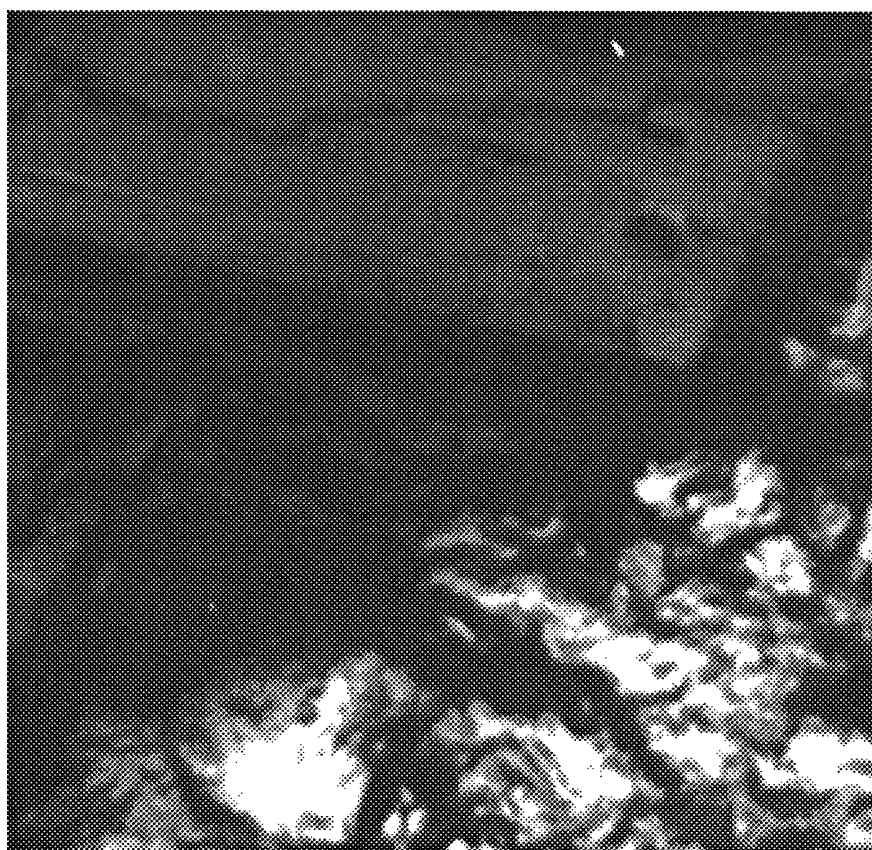


Рис. 4.31. ЭМ снимок ЦК+NaCl:

- а - участок кристаллического гидрохлоралюмината кальция (x7500);
б - фрагмент с увеличением в 3,8 раза. Общее увеличение составляет (x28300)

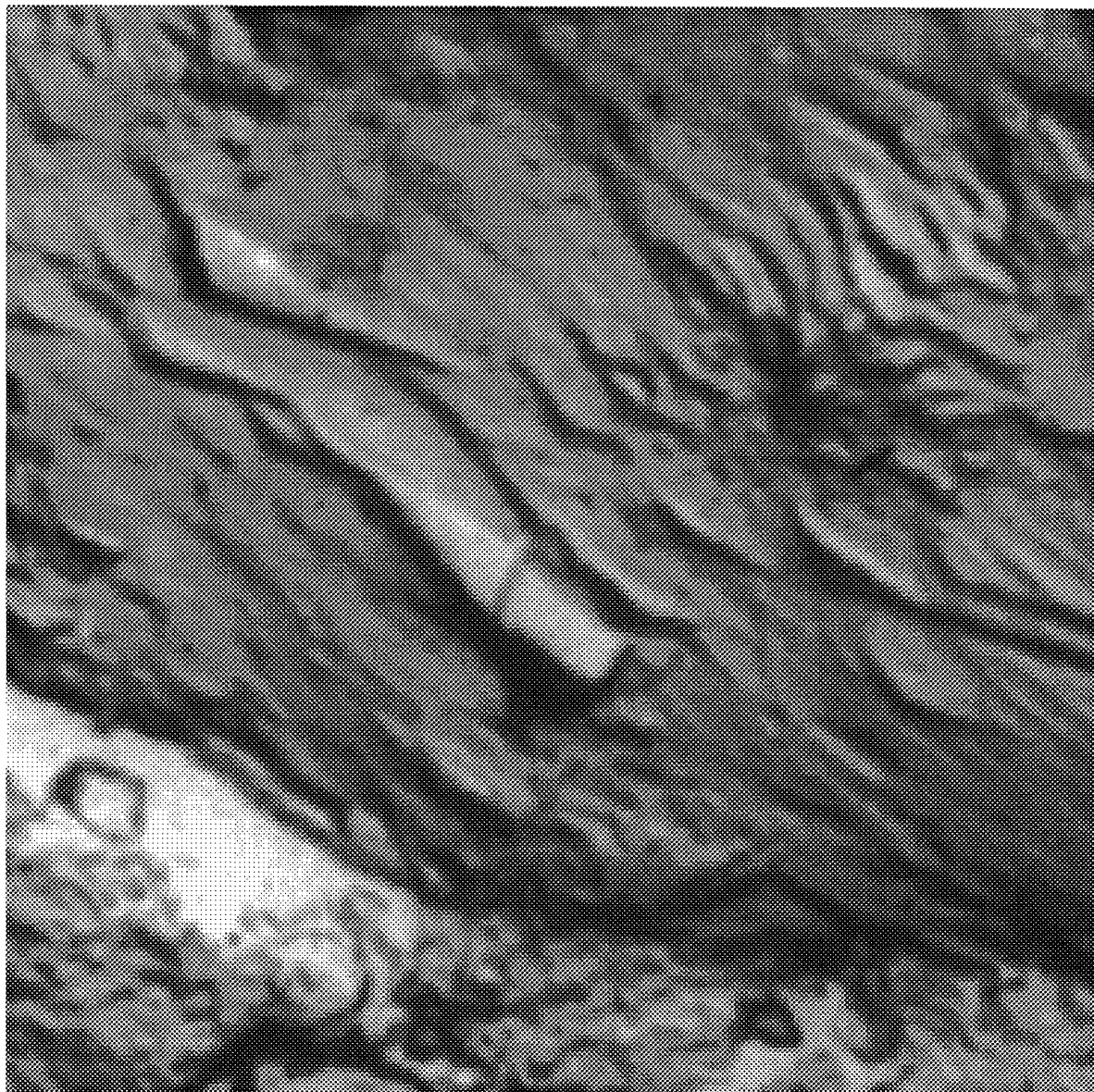


Рис. 4.32. Фрагмент ЭМ снимка из рис. 4.30 (ЦК+NaCl 2%),
с дополнительным увеличением на участке CзАСаСЬЮНгО в 7,2 раза. Общее
увеличение составляет (x54000)



Рис. 4.33. Фрагмент ЭМ снимка из рис. 4.30 ЦК+NaCl 2%, с дополнительным увеличением в 8,3 раза на участке гидросиликатного ГСГ.

Общее увеличение составляет (x63000)

На рис. 4.34 (ЦК+NaCl) просматривается большое количество мелких пластинчатых кристаллов, также приближающихся по форме к гексагональным. Следовательно, таких новообразований в цементном камне с NaCl значительное количество.

Более внимательный анализ поверхности крупного кристалла ГХАК на этом снимке позволяет разделить на участке, где раскол произошел по самой поверхности кристалла, тонкий слой гидросиликатов кальция, по форме ничем не отличающихся от остальных ГСК, распределенных по всей площади снимка. В условиях портландцементного камня, следовательно, небольшие пластинчатые кристаллы ГХАК образуют крупные кристаллы через тонкие слои гидросиликатного геля, что обеспечивает высокую плотность и однородность цементного камня и предопределяет его высокую прочность.

Таким образом, добавка NaCl приводит к возникновению вместо этtringита и гидромосульфалюмината кальция значительного количества кристаллогидратов типа гидрохлоралюминатов кальция $C_3A-CaSO_4 \cdot 10H_2O$, образующих сростки через тонкие прослойки гидросиликатов кальция. Это обеспечивает обнаруживаемую высокую плотность цементного камня. Вероятным также является нахождение в тонких прослойках в очень незначительном количестве органоминеральных образований.

На электронно-микроскопических снимках цементного камня с суперпластификатором SL (0,25% от массы цемента) и NaCl (2% от массы цемента), ЦК+SL+NaCl (рис. 4.34 - а, и 4.35 - а), обнаруживаются участки портландита (рис. 4.34 - в), гидрохлоралюминатов кальция ГХАК (рис. 4.34 - б) и гидросиликатов кальция (рис. 4.35 - б).

Этtringита, гидромосульфалюмината, а также гексагональных или кубических гидроалюминатов кальция не обнаруживается.

Изложенные результаты физико-химических исследований позволяют заключить, что при совместном введении в цемент с водой затворения добавок SL и NaCl происходит первоначальная адсорбция молекул SL на поверхности C3S и промежуточного вещества ПВ.

а

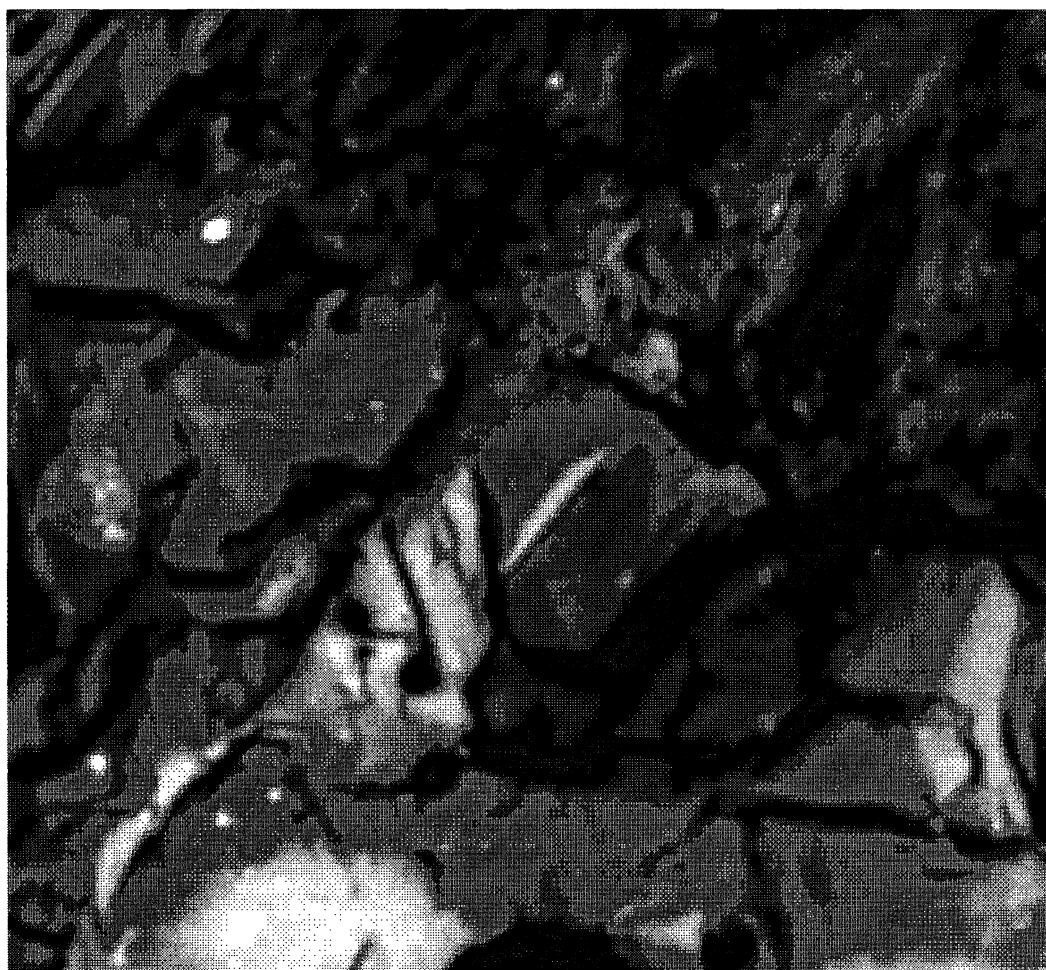
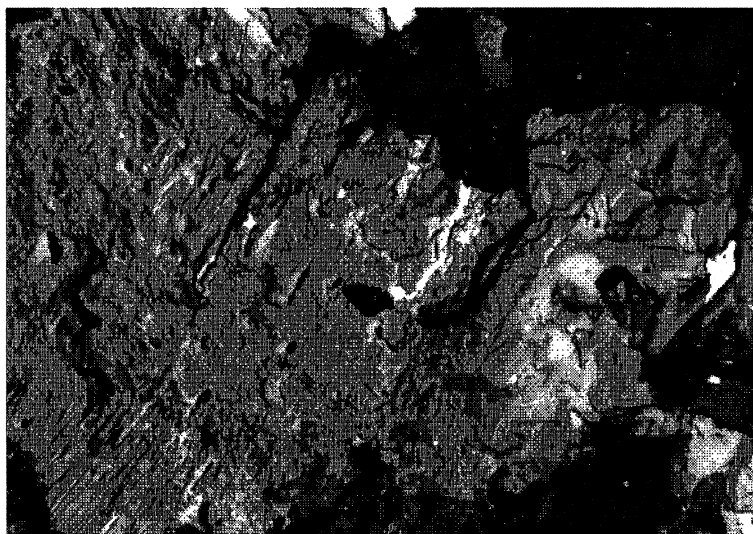


Рис. 4.34. ЭМ снимок цементного камня с добавками SL (0,25% от массы цемента) и NaCl (2% от массы цемента) (x7500):

а - общий вид; б - фрагмент с дополнительным увеличением на участке СзА СаСь-ЮНгО. Общее увеличение составляет (x49300).

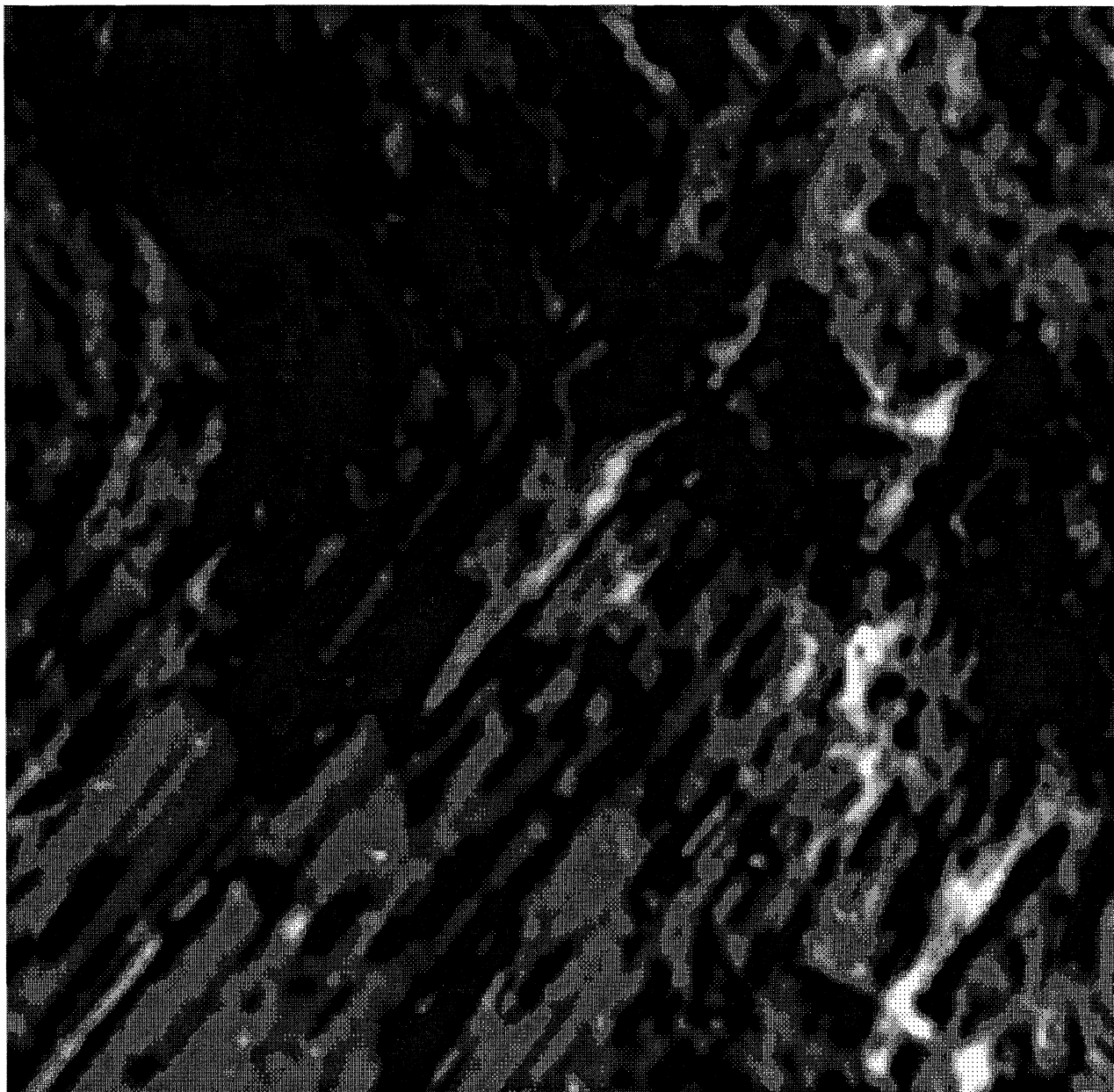


Рис. 4.34. в - фрагмент ЭМ снимка на участке портландита с дополнительным увеличением (x53250)

а

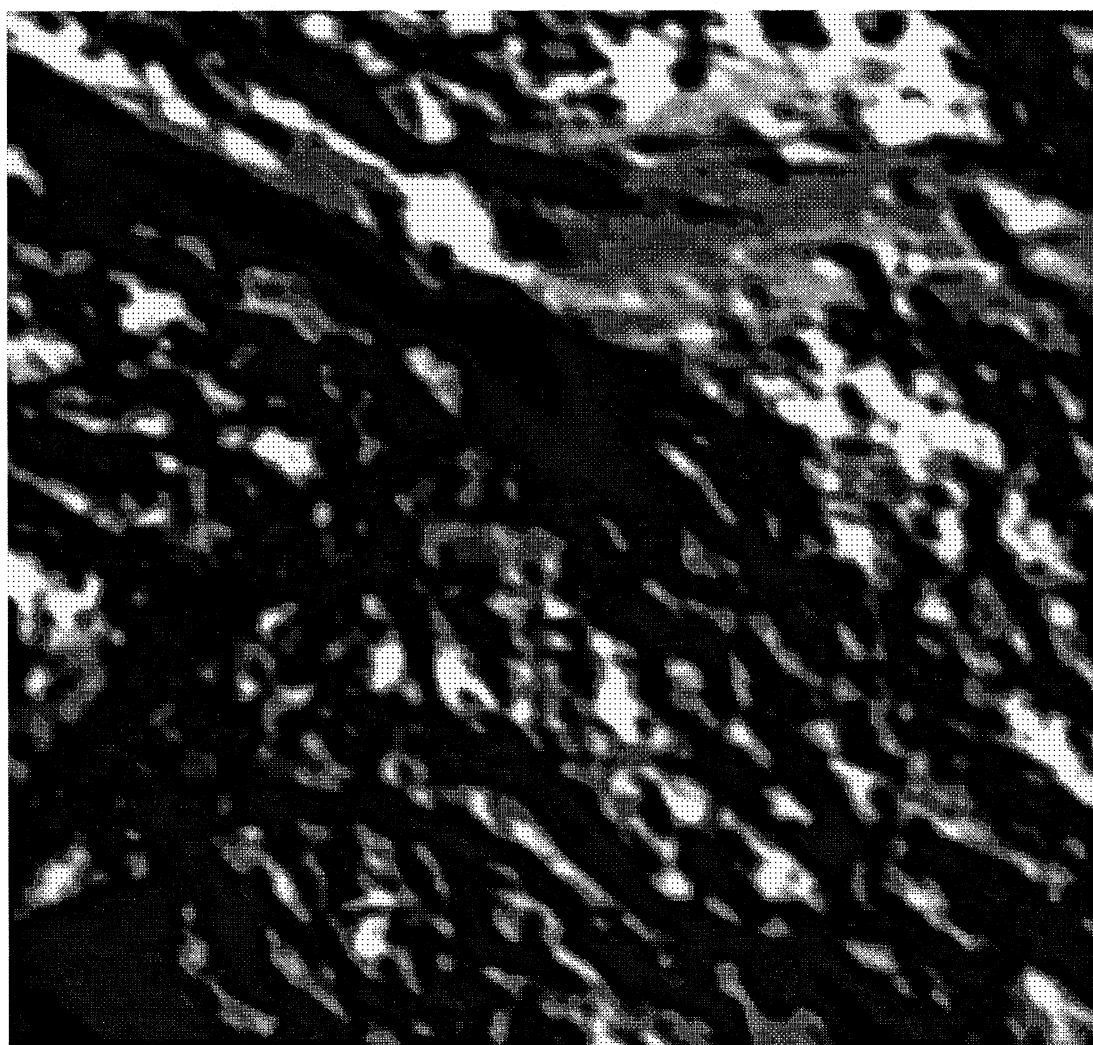
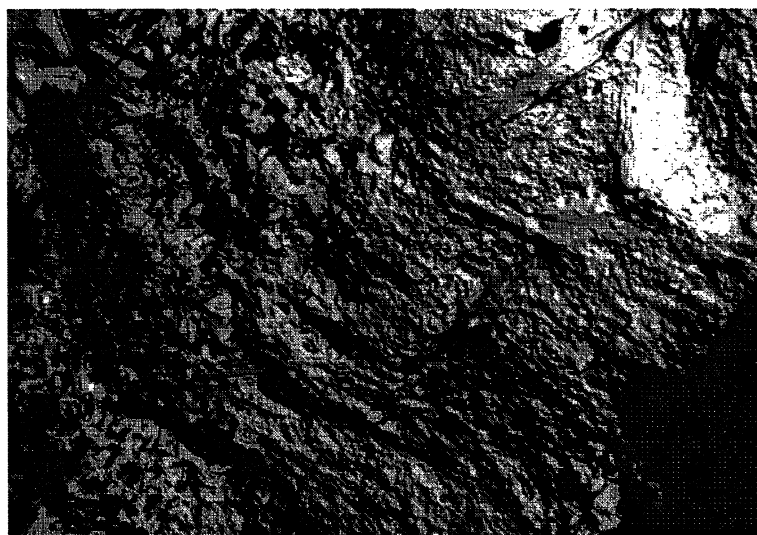


Рис. 4.35. ЭМ снимок ЦК+SL+NaCl:

а - участок ГСГ (x7500); б - фрагмент участка ГСГ с дополнительным увеличением. Общее увеличение составляет (x51000)

Слой адсорбированных молекул SL на поверхности C3S и ПВ является проницаемым, что обеспечивает растворение и гидратацию минералов цемента с образованием гидрохлоралюмината кальция, портландита, гидросиликатного геля. Наблюдаемая задержка начала и конца схватывания цементного камня в присутствии SL может быть объяснена отсутствием обычно быстро возникающего этtringита и меньшей проницаемости адсорбционного слоя молекул SL на поверхности промежуточного вещества ПВ и C3S, по сравнению с бездобавочным ПЦ.

Вместе с тем, образование кристаллических гидрохлоралюминатов (гидросульфохлоралюминатов) кальция, сопровождающее растворение C3S и ПВ, обеспечивает последующее быстрое наступление сроков схватывания и дальнейший рост плотности, а также прочности цементного камня. Увеличение конечной прочности образцов ЦК+SL+NaCl, по сравнению с ЦК+SL, обусловлено компенсацией положительно заряженного этtringита кристаллическим гидрохлоралюминатом кальция, также являющимся положительно заряженным.

ВЫВОДЫ ПО РАЗДЕЛУ 4

1. Для исследования реологических свойств уточнена методика количественного определения вязкости ЦВС и СПЦВС с помощью вискозиметра ВЗ-1. При этом определены зависимости вязкости ЦВС и СПЦВС от В/Ц. Совпадение расчетных и экспериментальных значений вязкости ЦВС в широком интервале реальных значений В/Ц свидетельствует о корректности методики и достоверности количественной оценки вязкости ЦВС и СПЦВС.

2. Экспериментальные исследования позволили конкретизировать критерии СПЦВС для ремонта горных тоннелей по вязкости, В/Ц и прочности ($\rho < 0,27 \text{ Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$, $0,3 < \text{В}/\text{Ц} < 0,35$ и прочность цементного камня $\text{Я}_{\text{сж}} > 40 \text{ МПа}$).

3. С учетом указанных критериев и на основе экспериментальных исследований установлены оптимальные составы СПЦВС из портландцемента ПЦ 1-500 (содержание добавки SL-0,25 %, В/Ц=0,3, NaCl-2 %), обеспечивающие достиже-

ние прочности цементного камня при пониженной температуре ($+4^{\circ}\text{C}$) выше 40 МПа и скорости твердения не ниже, чем при 20°C [53].

4. Проведенные физико-химические исследования фазового состава и микроструктуры цементного камня из СПЦВС с помощью термического и рентгеноструктурного анализа, а также электронной микроскопии с увеличением фрагментов электронно-микроскопических снимков с помощью сканера и ПЭВМ, подтвердили отсутствие этtringита и гидромоносульфалюмината кальция, возникновение взамен них гексагональных гидрохлоралюминатов кальция и увеличение количества портландита. При этом наблюдается более плотная мелкокристаллическая и однородная структура цементного камня в составах ЦК+ SL+NaCl - 2 %.

РАЗДЕЛ 5

ПРОИЗВОДСТВЕННО-ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ И ВНЕДРЕНИЕ СПЦВС

5.1. Производственно-эксплуатационные испытания при ремонте обводненных тоннелей

Состояние опытного участка горного тоннеля до производственно-эксплуатационных испытаний. Производственно-эксплуатационные испытания СПЦВС проводились в августе-сентябре 1998 года. По согласованию с Укрзалізницею был выбран тоннель на Львовской железной дороге, перегон Явора-Турка, 128 км участка Самбор-Сянки.

Тоннель однопутный, с уклоном в одну сторону, длиной 445 м, высота горы над тоннелем, слогаемой трещиноватыми сланцевыми породами, примерно 130 м. Горы с трех сторон омывает река Стрий.

Тоннель имеет возраст 107 лет, оборудован водоотводным лотком. Стены и свод тоннеля были каменными. Во время войны он был взорван в трех местах, которые восстановлены монолитным бетоном низкого качества. После войны каменный свод заменен на железобетонный.

В настоящее время стены тоннеля высотой 3,85 м выполнены частично из каменной кладки, частично из монолитного бетона. Свод тоннеля из железобетонных тубингов, размером 1,2x1,0 м (доборные и замковые - 0,6x1,0 м и 0,3x1,0 м) в количестве 445 колец, каждое шириной 1 м. Система заобделочных дренажей частично разрушена, закрытый водоотводный лоток расположен по оси пути и находится в исправном состоянии.

К началу испытаний состояние тоннеля стало неудовлетворительным, стены и свод сильно обводнены и содержат много активных течей. В стенах много ослабленных участков, имеют место деформации свода, трещины в тубингах, разгерметизация швов между ними и сильное коррозионное разрушение металлического крепежа.

Для выполнения опытно-промышленной проверки был выбран по согласованию со службой пути Львовской железной дорогой, наиболее обводненный участок длиной 10 м, соответствующий кольцам свода № 231- 240. По состоянию на август 1998 г. практически вся поверхность стен участка была мокрой, по поверхности стен, площадью около 50%, струилась вода, вытекающая из свода, из под пяты свода и из неплотностей и дефектов стен. По замерам, суммарный дебит всех течей данного участка составлял не менее 3 м³ /ч, отдельных наиболее активных течей - до 400 л /ч, скорость водопритока к наиболее сильным течам превышала 10м/с [109, 83, ПО], состояние тоннеля стало предаварийным.

Производственно-эксплуатационные испытания СПЦВС при герметизации и усилении обводненных горного тоннеля и тоннеля метрополитена. При испытаниях производили нагнетание за обделку тоннеля суперпластифицированной цементно-водной суспензии (СПЦВС), содержащий добавку-суперпластификатор типа SL, и имеющей водоцементное отношение В/Ц= 0,3-0,35. Указанные значения В/Ц близки к оптимальному, при котором СПЦВС имела достаточную текучесть, а цементный камень имеет максимальную прочность, плотность и водонепроницаемость.

Состав СПЦВС не расслаивался, схватывался не ранее, чем через 6 час, имел высокую стойкость к вымыванию, а на следующие сутки превращался в цементный камень, и приобретал достаточную прочность.

Для нагнетания СПЦВС была оборудована специальная «габаритная» платформа в три этажа с ограждениями и выходами на этажи, обеспечивающая подход к любой точке свода и стен тоннеля. Нагнетание осуществлялось с помощью поршневого растворонасоса производительностью 1 м³/час, обеспечивающего максимальное давление до 16 атм., и растворосмесителя от Дмитриевского насоса.

Оборудование подключалось к временной электросети напряжением 380 В, используемой для капитального ремонта тоннеля, через электрощит на платформе и гибкий кабель длиной до 70 м. Подключение к централизованной сети

сжатого воздуха давлением 6 атм. (для работы перфораторов) осуществлялось через шланги высокого давления от отбойных молотков.

Для установки иньекторов в стенах и своде бурили с помощью пневматических перфораторов шпурь диаметром 42 мм, глубиной до 1,2 м (в стенах и своде), и 0,3 м (в швах между железобетонными плитами в своде). При этом бурение в стенах производили только в местах активных течей и сильного обводнения, которые выявляли визуально и методом электросопротивления.

Бурение в своде производили в центре каждого тюбинга (в пробке) и в стыках наиболее обводненных швов. Бурение производили последовательно по мере нагнетания, по кольцам - снизу-вверх и вдоль участка - от центра к краям с переходом к следующему кольцу после завершения нагнетания в замковый тюбинг. За сводом обнаружено значительное количество пустот, в том числе сильно обводненных.

В пробуренные отверстия вставляли иньекционные патрубки с шаровыми кранами, герметизируя их цементом. При этом патрубки, установленные в шпурь, сообщающиеся с водоносными слоями, принимали в себя водоприток. Оставшиеся вблизи патрубков (преимущественно в швах) течи герметизировали также цементом для предотвращения вытекания через них нагнетаемой за обделку СПЦВС.

При нагнетании наблюдался выход раствора на расстояние до 7 м от иньекционного патрубка. Во все малозаметные и неплотно загерметизованные трещины и участки швов просачивалась вода, а затем вытекала суспензия. При этом течь быстро прекращалась, свидетельствуя о заполнении швов и трещин и их опрессовке, то есть о полной наружной (со стороны заобделочного пространства) зачеканке швов. Следующим иньектором, который подлежал опрессовке, являлся тот, через который был выход раствора. Если таких иньекторов не было, то нагнетание производили в верхний тюбинг. Съём шаровых кранов с иньекторов производили через 1 час после опрессовки. За это время опрессованная смесь полностью теряла текучесть.

Нагнетание продолжали до тех пор, пока не получали «отказ», при котором давление в растворонасосе поднималось до опрессовочного (1,5-1,6 МПа) и СПЦВС прекращала поступать за обделку тоннеля. Во многих случаях «отказ» имел место сразу при нагнетании, а в отдельных случаях объем суспензии, нагнетаемой через один иньектор до "отказа", достигал 3 м³. Общий объем суспензии, израсходованный на нагнетание СПЦВС за обделку 10-метрового участка, составил около 30 м³.

Дозирование компонентов осуществлялось объемным способом с помощью мерных цилиндров. Для нагнетания использовались шланги высокого давления и вакуумный шланг.

Подобное испытание выполнено на сильно обводненном участке Харьковского Метрополитена в порядке ведения его текущего содержания.

В результате производственно-эксплуатационных испытаний СПЦВС разработаны технологические режимы и нормативные документы по ремонту горных тоннелей.

5.2. Внедрение и эффективность от внедрения СПЦВС

Внедрение СПЦВС при ремонте обводненного горного тоннеля, находящегося в предаварийном состоянии. Производственно-эксплуатационные испытания суперпластифицированной цементно-водной суспензии СПЦВС подтвердили ее высокую эффективность и завершились окончательным ремонтом (гидроизоляцией и усилением) участка обводненного тоннеля, находящегося в предаварийном состоянии (Приложение А).

В результате внедрения СПЦВС все течи были полностью подавлены, окружающая горная порода и сам тоннель усилены. Поверхность свода тоннеля, где произведена гидроизоляция и усиление, стала сухой [111]. Через 2,5 года после испытаний произведен осмотр опытного участка, который показал, что за это время не произошло никаких изменений, участок продолжает оставаться сухим.

Стоимость СПЦВС практически не превышает стоимости цементных составов ввиду малого содержания в нем суперпластификатора SL и невысокой его стоимости.

Главный экономический эффект от внедрения СПЦВС и технологии её нагнетания заключается в восстановлении надежного состояния (по несущей способности и безопасности движения поездов) тоннеля, который находился в предаварийном состоянии. Большой экономический эффект будет достигнут также за счет повышения скорости движения поездов, которая была ограничена из-за аварийного состояния тоннеля, снижения в несколько раз стоимости капитальных затрат на его ремонт, а также значительного уменьшения затрат на эксплуатацию, особенно льдоудаление в зимний период.

Основная сущность СПЦВС и технологии ремонта тоннеля были доложены на совещании экспертов V комиссии по пути и искусственным сооружениям ОСЖД. Комиссия в составе 11 стран - участниц ОСЖД посетила отремонтированный участок тоннеля. Результаты работы рекомендованы для распространения указанных новых материалов и технологии во всех странах - членах ОСЖД, в виде соответствующих памяток.

Укрзалізниця передбачає розповсюдити вказані технологію і матеріали для гідроізоляції інших обводнених тунелів, для чого видані відповідні нормативні документи.

Внедрение СПЦВС при ремонте сильно обводненного участка тоннеля метрополитена. Разработанная СПЦВС внедрена при герметизации сильно обводненного участка Харьковского Метрополитена, осуществляемой в порядке ведения его текущего содержания (Приложение Б). На участке происходило интенсивное протекание воды через швы железобетонных блоков обделки, особенно в сводовой части тоннеля. После нагнетания СПЦВС в швы между блоками с помощью ручного насоса все течи были устранены, участок стал сухим.

Внедрение СПЦВС при ремонте аварийной бутобетонной опоры с каменной облицовкой. Разработанная суперпластифицированная цементно-водная суспензия СПЦВС внедрена при ремонте аварийной бутобетонной опо-

ры №4 с каменной облицовкой на мосту через р. Северский Донец, на 284 км участка Змиев-Занки Южной железной дороги (Приложение В). Аварийность опоры обусловлена недопустимо большими трещинами в каменной облицовке и внутри бутобетонного ядра как по их толщине, так и по глубине. Это привело, по существу, к снижению ее несущей способности и ограничению скорости движения поездов на данном участке.

Одним из основных решений по ремонту опоры с восстановлением ее несущей способности и герметизации было инъектирование СПЦВС в трещины и тело опоры [НО].

В результате внедрения опора была исключена из числа аварийных по Южной железной дороге.

5.3. Разработка нормативно - технической документации

На основании выполненных исследований и производственно-эксплуатационных испытаний были разработаны:

1. ТУ У 01116472.043 - 2001. Суперпластифікатор SL та його модіфікації [126]
2. Р-773/3. Разработка рекомендаций по ресурсосберегающим технологиям ремонта тоннелей, приемлемым для железных дорог стран участниц ОСЖД. [106, 112]
3. Р-773/4. Нормативные требования по содержанию обводнённых тоннелей. Гидроизоляция обводнённых тоннеле. [107, 109]
4. Інструкція з підбору складів важкого бетону, які забезпечують довговічність залізобетонних виробів, конструкцій і споруд на залізничному транспорті. [53]
5. Рекомендації з ремонту кам'яних мостових опор з силовими тріщинами [115].

ВЫВОДЫ ПО РАЗДЕЛУ 5

1. Выполнены производственно-эксплуатационные испытания разработанной СПЦВС на наиболее обводненном участке железнодорожного тоннеля 128

км участка Самбор-Сянки, перегон Явора-Турка Львовской железной дороги и на таком же по состоянию участке Харьковского Метрополитена.

Испытания подтвердили высокую эффективность и надежность СПЦВС по обеспечению герметизации и усилению обводнённых горных тоннелей и тоннелей метрополитенов, находящихся в предаварийном и аварийном состоянии.

2. Разработанные составы, технология их получения и применения приняты для внедрения на обводненных тоннелях железных дорог Украины и рекомендованы для распространения на железных дорогах стран-членов ОСЖД.

3. Разработанная СПЦВС внедрена на опытном участке указанного тоннеля и на таком же по состоянию участке Харьковского Метрополитена при их ремонте. Внедрение позволило обеспечить сухое состояние и восстановление прочности ранее сильно текущих участков тоннелей.

4. Разработанная СПЦВС внедрена также при ремонте бутобетонной опоры с каменной облицовкой, находящейся в аварийном состоянии из-за недопустимо больших трещин в ней. Внедрение позволило восстановить прочность опоры и исключить её из числа аварийных.

5. Основной экономический эффект от внедрения СПЦВС при ремонте тоннеля и опоры заключается в значительном уменьшении затрат при капитальном ремонте и увеличении скорости движения поездов до обычных.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Суперпластификаторы вызывают в цементном камне, особенно при пониженных температурах, дефицит этtringита, что приводит к нарушению обычного для портландцемента количественного соотношению между положительно и отрицательно заряженными продуктами гидратации и, что приводит к замедлению процессов структурообразования и снижению конечной прочности цементного камня.

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

2. Величины вязкости и прочности на сдвиг цементно-водных систем не могут определяться молекулярной составляющей из-за их чрезвычайно низких значений при В/Ц от 0,22 до 0,45. В связи с этим уравнение расклинивающего давления теории ДЛФО дополнено электрогетерогенной составляющей расклинивающего давления.

Получена расчётная зависимость этого давления от В/Ц и выведено соответствующее уравнение динамической вязкости τ] для ЦВС и СПЦВС в зависимости от В/Ц, позволяющее прогнозировать их реологические свойства. Развита представления о механизме суперпластифицирования и проникающей способности СПЦВС, который заключается в перезарядке положительно заряженных участков СЗС и промежуточного вещества (ПВ) цементных частиц с положительной на отрицательную, что обеспечивает отталкивание и пептизацию цементных частиц, высокую текучесть и проникающую способность СПЦВС.

3. Реологические характеристики СПЦВС и свойства цементного камня зависят от избирательной адсорбционной способности минералов, цементного клинкера, которая

С учётом этого установлены критерии вязкости, В/Ц и прочности СПЦВС для ре-монта обводнённых тоннелей ($\gamma < 0,27$ Н с/м², $0,3 < \text{В/Ц} < 0,35$ и прочность цементного камня $R_{CR} > 40$ МПа). На основе этих критериев установлены оптимальные составы СПЦВС из портландцемента ПЦ1-500, содержащего СзА до 7%, ($\text{В/Ц} = 0,3$, $\text{SL} = 0,25$ %, $\text{NaCl} = 2$ %), обеспечивающие получение прочности цементного камня при пониженной температуре ($+4^\circ\text{C}$) выше 40 МПа и скорости твердения не хуже, чем при 20°C .

5. Исследования фазового состава и микроструктуры цементного камня из разра-ботанной СПЦВС (с добавкой NaCl), выполненные с помощью термического анализа, рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии с дополнительным увели-чением с помощью сканера и ПЭВМ, показали отсутствие этtringита и гидромонульфалюмината кальция, увеличение количества портландита и гексагональных

ЛИТЕРАТУРА

1. Ас. № 1735222 СССР. Комплексная добавка для бетонной смеси / Шухнин Л.Н., Лихопуд А.П., Синайко Н.П., Короленко Л.П., Игнатович Н.В. - Опубл. 1992, Бюл. №19.
2. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. - М.: Мир, 1979. - 568 с.
3. Ахвердов И.Н. Основы физики бетона. — М.: Стройиздат, 1981. - 464с.
4. Бабушкин В.И., Костюк Т.А., Кондращенко Е.В. Роль коллоидно-химических явлений в процессах формирования структурной и конечной прочности цементно-песчаных прессованных изделий / Сб. трудов по технической химии. - Киев., УХО, 1997. - С. 264-267.
5. Бабушкин В.И., Новикова С.П. О роли коллоидно-химических явлений в объемных изменениях цементного камня и бетона. // Труды ВНИИВОДГЕО. - М.: 1973.-С. 133- 139.
6. Батраков В.Г. Некоторые теории модифицирования цементных систем. / Исследование и применение химических добавок в бетонах. - Сборник научных трудов // Под ред. Батракова В.Г., Фаликмана В.Р. - М.: НИИЖБ, 1989. - С. 5-19.
7. Баженов Ю.М., Комар А.Г. Технология бетонных и железобетонных изделий. - М.: Стройиздат, 1984. - 672 с.
8. Байков А.А. Портландцемент и теория твердения гидравлических цементов // Техничко - экономический вестник. - 1923. - Т.3. - С.6 - 7.
9. Батраков В.Г. Основы модифицирования цементных систем и получения бетонов заданных строительно-технических свойств. - Дисс. докт. техн. наук. - М.: НИИЖБ, 1984. - 443 с.
10. Батраков В.Г., Тюрина Т.Е., Фаликман В.Р. Адсорбция и пластифицирующий эффект суперпластификатора С-3 в зависимости от состава цемента / Бетоны с эффективными модифицирующими добавками. Сб. науч, трудов. - М., НИИЖБ Госстроя СССР, 1985. - С. 9-14.
11. Бетоны с эффективными модифицирующими добавками. Сборник научных трудов. Под ред. Иванова Ф.М., Батракова В.Г. - М.: НИИЖБ Госстроя СССР, 1985. - 157 с.

12. Булатов А.И. Тампонажные материалы и технология цементирования скважин. - М., изд-во «Недра», 1971. - 328 с.
13. Бутт Ю.М., Тимашев В.В., Аникеева Т.В. Исследование влияния кристаллической структуры клинкера на его размол - способность рапределения минералов по фракциям и на свойства цемента / Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, Вып. 50. -М.: МХТИ, 1966. -С. 144-151.
14. Веке В. Silikattechnik. 13. - № 4. - 1962.
15. Вагнер Г.Р. Физико-химия процессов активации цементных дисперсий. - Киев: Наукова думка, 1984. - 300 с.
16. Відновлення та захист промислових будівель та споруд на залізничному транспорті. / Пługін А.М., Пługін А.А., Калінін О.А., Мірошніченко С.В., Возненко С.І., Шумик Д.В., Пługін Д.А. - Ч.1.- Харків: ХарДАЗТ, 2000. - 137 с.
17. Відновлення та захист промислових будівель та споруд на залізничному транспорті / Пługін А.М., Пługін А.А., Калінін О.А., Мірошніченко С.В., Возненко С.І., Шумик Д.В., Пługін Д.А. - 4.2. - Харків: ХарДАЗТ, 2000. - 74 с.
18. Влияние сульфатсодержащих фаз на прочность цементного камня / Шейкин А.Е., Курбатова И.И., Федоров А.Е., Шведов В.Н. // Шестой международный конгресс по химии цемента. М.: Стройиздат. 1976. - Т.2. - кн. 1. - С. 166 - 167.
19. Влияние суперпластификаторов на гидратацию $3\text{CaO}-\text{A}\text{B}\text{O}_3$ и структуру цементного камня / Сироткина Н.Л., Доркин В.В., Лукьянович В.М., Бабаев Ш.Г., Шапкайц В.И., Чумаков Ю.М. // Коллоидный журнал, № 5, Т.43, 1981. - С. 1009-1013.
20. Возненко С.И. Герметизирующие композиции на основе цемента и КУС для обводнённых тоннелей. // Дисс.канд.техн. наук - Х.: ХарГАЖТ,- 1999. - 172 с.
21. Волженский А. В. Минеральные вяжущие вещества: Учеб, для вузов. - 4-е изд., перераб. и доп. - М.: Строииздат, 1986. - 464 с.
22. Волькенштейн Ф.Ф. Физико-химия поверхности полупроводников. - М.: Наука, 1973.-399 с.
23. Волькенштейн Ф.Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. - М.: Наука, 1987. - 432 с.

25. Вплив електроповерхневих потенціалів мінералів портландцементу на його взаємодію з суперпластифікаторами / Пługін А.М., Шумик Д.В., Пługін А.А., Пługін Арт.М. Зб.наук. праць,- Харків: ХарДАЗТ, 2000,- Вип.44,- С. 74- 79.
26. Гидратация и структурообразование цемента с добавками модифицированных лигносульфонатов / Юсупов Р.К., Литвинова В.А., Орлов Б.А., Карпис. В.Э. // Исследование и применение бетонов с суперпластификаторами. - М.: НИИЖБ, 1982.-С. 122-129.
27. Гидратация СзА и некоторые свойства мономинерального камня с суперпластификатором / Фаликман В.Р., Вовк А.И., Вовк Г.А., Гарашин В.Р. // Физико-химические методы исследований бетонов. - М: НИИЖБ, 1988. - С.43-50.
28. Гидроизоляция обводнённых тоннелей / Пługин А.Н., Пługин Арт.Н., Мирошниченко С.В., Шумик Д.В., Никитинский А.В., Пługин АА Кислый Г.П. // Автомобільні дороги та дорожнє будівництво. - Київ: УТУ, 2000. - №59. - С. 182-186.
29. Гидросиликаты кальция. Синтез монокристаллов и кристаллохимия / В.В. Илюхин, В.А. Кузнецов, АН. Лобачев и др. -М.: Наука, 1979. -184с.
30. Гипсосодержащие композиты, модифицированные серой и золой // Гасан Ю.Г. и др./ Збірн.наук.праць.Київ.ін-т.Залізничного транспорту.- Київ: 1998. - т.1. - ВИП.1.-С. 120-125.
31. Глуховский В.Д., Рунова Р.Ф., Максунев С.Е. Вяжущие и композиционные материалы контактного твердения. - К.: Вища шк., 1991. - 243 с.
32. Горчаков Г.И. Повышение морозостойкости и прочности бетона. - М.: Промстройиздат, 1956. - 107 с.
33. Горчаков Г.И., Баженов Ю.М. Строительные материалы: Учеб, для вузов. - М.: Стройиздат, 1986.—688 с. ил.
34. Горшков В.С. Термография строительных материалов. - М.: Строй издат, 1968. -238 с.
35. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ: Учеб. Пособие. - М.; Высш. Школа, 1981. - 335 с.
36. ГОСТ 1581-91* (СТ СЭВ 6825-89). Портландцементы тампонажные. Технические условия.

38. Гранковский И.Г. Структурообразование в минеральных вяжущих системах, - Киев: Наукова думка, 1984.-300 с.
39. Гусейнов А.А. и др. Повышение эффективности использования суперпластификаторов при тепловлажностной обработке бетонов. Всесоюзная конференция физико-химические проблемы материаловедения и новые технологии. Технология бетона и железобетона. - Белгород: БТИСМ, 1991. - С. 83-84.
40. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Основы теоретической электрохимии. Учеб, пособие для вузов. - М.: Высш, школа, 1978.— 239 с.
41. Дворкин Л.И., Кизима В.П. Эффективные литые бетоны. - Львов: Высш, школа, 1986,— 147 с.
42. Декорирование поверхности твердых тел / Дистлер Г.И., Власов В.П., Герасимов Ю.М. и др. -М.: Наука, 1976. - 111 с.
43. Дерягин Б.В. Теория гетерокоагуляции, взаимодействия и слипания разнородных частиц в растворах электролитов // Коллоид, журнал. - 1954. - Т.16. - №6. - С. 425-428.
44. Дибров Г.Д., Дворкин Л.И., Кизима В.П. Реологические свойства и особенности гидратации цементного теста с добавками суперпластификаторов и замедлителей схватывания / Изв. ВУЗов. Химия и химические технологии, т.28. Вып. 7. - 1985.-С.75-79.
1. .Единицы физических величин и их размерности. Сена Л. А Главная редакция физико-математической литературы. - М.: . «Наука», 1969. - 304 с.
46. Експериментальні дослідження проникної здатності тампонажних розчинів / Плугін А.М., Шумик Д.В., Плугін АА, Плугін Арт.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.
47. Ершов Л.Д. Высокопрочные и быстротвердеющие цементы. - Киев, Будівельник, 1975,- 160 с.
48. Журавлев В.Ф. Химия вяжущих веществ. - М. - Л.: Госхимиздат, 1951. - 208 с.
49. Зависимость свойств бетона с суперпластификатором С-3 от степени поликон-

50. Иванов Ф.М., Батраков В.Г., Лагойда А.В. Основные направления применения химических добавок к бетону // Бетон и железобетон. - 1981, №9 - С. 3-4.
51. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. Изд. 3-е, испр., - М.: «Химия», 1976. - 488 с.
52. Исогай Д., Кондо Р. Воздействие морской воды на твердеющее цементное тесто // Шестой международный конгресс по химии цемента. Труды. - М.: Стройиздат, 1976. -Т.2. - Кн. 1 - С.324 - 331.
53. Інструкція з підбору складів важкого бетону та розчину, які забезпечують довговічність залізобетонних виробів, конструкцій і споруд на залізничному транспорті / Плугін А.М., Калінін О.А, Плугін А.А., Мірошніченко С.В., Плугін Арт.М., Шумик Д.В., та ін. // Міністерство транспорту України. Державна адміністрація залізничного транспорту України. Харківська державна академія залізничного транспорту - Харків: ХарДАЗТ, 2001. - 20 с.
54. Капранов В.В. Твердение вяжущих веществ и изделий на них основе. - Челябинск: Южно-Уральское кн. изд-во, 1976. - 191 с.
55. Каталог основных строительно-технических свойств цементов. - М.: ВНИИЖМ, 1990.-220 с.
56. Киселёв В.Ф., Крылов О.В. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. - М.: Наука, 1978, - 256 с.
57. Киселёва Л.А. Суперпластификатор Дофен и его модификации / Современные проблемы строительства - Донецк.: Промстройниипроект, 1997. - С 75-78.
58. Количественная оценка обводненности железнодорожных тоннелей / Плугин АН., Плугин А.А., Калинин О.А., Мирошніченко С.В. // Науковий вісник будівництва,- Харків: ХДТУБА, ХОТВ АБУ, 1999,- Вип.5.- С.37-39.
59. Композиционные строительные материалы и конструкции пониженной материалоемкости / Соломатов В.И., Выровой В.Н., Дорофеев В.С., Сиренко А.В. - К.: Будівельник, 1991. - 144 с.
60. Комохов П.Г. О структурной вязкости бетонной смеси при горячем формовании // Сб. трудов ЛИИЖТа, №333. - Л.: Транспорт, 1972. - С. 35-39.

62. Кравченко И.В., Власова М.Т., Юдович Б.Э., Высокопрочные и особо быстротвердеющие портландцементы. - М.: Стройиздат, 1971. - 231с.
63. Красильников К.Г., Никитина Л.В., Скоблинская Н.Н. Физико-химия собственных деформаций цементного камня. — М.: Стройиздат, 1980. - 256с.
64. Краткий справочник физико-химических величин // Барон Н.М. и др. — Л.: Химия, 1983. - 232 с.
65. Кривенко П.В. Синтез специальных свойств вяжущих систем $Me_2O - MeO - Me_2O - SiO_2 - H_2O$ // Цемент. - 199. - №6. - С. 10-14.
66. Круглицкий Н.Н. Основы физико-химической механики. 4.2. - К.: Вища школа, 1976. - с. 206.
67. Курбатова И. И. Химия гидратации портландцемента. М., Стройиздат, 1977. - 159 с.
68. Кухлинг Х. Справочник по физике: Пер. с нем. 2-е изд. - М.:Мир, 1985. - 520 с.
69. Ларионова З.М., Курбатова И.И. Физико-химические методы для изучения влияния органических добавок на формирование структуры цементного камня / Бетоны с эффективными модифицирующими добавками. - М.: НИИЖБ, 1985. - С. 135 - 140.
70. Ларионова З.М., Никитина Л.В., Гарантии В.Р. Фазовый состав, микроструктура и прочность цементного камня и бетона. - М.: Стройиздат, 1977. - 264 с.
71. Ларионова З.М., Виноградов Б.Н. Петрография цементов и бетонов. М.: Стройиздат, 1974. - 347 с.
72. Легкі бетони на зологіпсоцементному в'язучому з поліфункціональними добавками на основі відходів хімічних виробництв / Гасан Ю.Г., Бондаренко С.В., Тарасевич В.І., Колодій А.В. // Вісник ДонДАБА. Композиційні матеріали для будівництва. - Макіївка.: ДонДАБА, 2000-2(22). - С. 24-27.
73. Ли Ф.М. Химия цемента и бетона. -М.: Госстройиздат, 1981. - 645с.
74. Лисенко В.А. Реставрация, реконструкция и ремонт памятников архитектуры при помощи композитных материалов / Сборник трудов по технической химии. - Киев.: УХО, 1997. - С.335-337.
75. Лурье Ю.С. Портландцемент. -М.: Госстройиздат, 1959. - 353с.

78. 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.
79. Механизм и количественная оценка долговечности бетона / Плугин А.Н., Плугин А.А., Калинин О.А., Возненко С.И., Мирошниченко С.В., Плугин Д.А. // Сборник трудов по технической химии. - Киев, УХО, 1997, - С.355-362.
80. Механизмы организации структуры механоактивированных грубо дисперсных систем / Выровой В.Н., Барабаш И.В., Арроб А, Сильченко С.В., Бабий И.Н. // Вісник ДонДАБА. Композиційні матеріали для будівництва. - Макіївка.: ДонДАБА, 2000-2(22). - С. 12-15.
81. Миджелей Х.Г. Минералогическое исследование схватывания портландцемента. Тр. Четвертого международного конгресса по химии цемента. - М.: Стройиздат, 1964. - С. 353 - 364.
82. Минкин В.И., Осипов О.Д., Жданов Ю.А. Дипольные моменты в органической химии. — Л.: Химия, 1968 - 248 с.
83. Мирошниченко С.В. Составы на основе цемента, КУС и высококачественных смол для герметизации и лечения трещин и швов. // Дисс.канд.техн. наук - Х.: ХарГАЖТ, - 1999. - 151 с.
84. Мчедлов-Петросян О.П. Управляемое структурообразование как результат использования основных положений физико-химической механики // Управляемое структурообразование в производстве строительных материалов. - Киев: Будівельник, 1968. - С.3-5.
85. Мчедлов-Петросян О.П., Чернявский В.Л. Структурообразование и твердение цементных паст и бетонов при пониженных температурах. - Киев: «Будівельник», 1974. - 112 с.
86. Новикова С.П. К вопросу о природе деформаций цементных бетонов в процессе твердения. // Труды ВНИИВОДГЕО. - М.: 1973. - С. 124-132.
87. Одлер И., Скальны Я., Брунауэр С. Свойства системы клинкер - лигносульфонат - карбонат // Шестой международный конгресс по химии цемента. Труды. -

88. Ольгинский А.Г. Оценка и регулирование структуры зоны контакта цементного камня с минералами заполнителя. Дисс. Докт.техн.наук. - Харьков: ХИСИ, 1994. - 349с.
89. Орловский Ю.И. Бетоны, модифицированные серой. Дисс. доктора техн. наук. - Львов: ЛПИ, 1992. - 529 с.
90. Особенности гидратообразования и формирования структур твердения цементов в присутствии сульфитмодифицированных олигомеров / Колбасов В.М., Елисеев Н.И., Козырева Н.А., Бобров Б.С. // Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева Вып.128. -М.:МХТИ, 1983.-С. 104-113.
91. Панталеев АС., Тимашов В.В. Роль гелеобразной и кристаллической фаз в твердении цемента. // Исследования в области цемента и вяжущих веществ. - М.: МХТИ, 1961.-С. 94-110.
92. Пластифіковані багатокomпонентні гіпсові вяжучі з регульованими термінами тужавіння / Саницький М.А, Солтисік Р.А, Скляр Н.М., Фішер Х.-Б. //Науковий вісник будівництва.- Харків: ХДТУБА, ХОТВ АБУ, 2000,- Вип.10,- С.175-179.
93. Плугин А.А. Совершенствование состава и структуры бетона с учетом электроповерхностных свойств его составляющих для повышения прочности и стойкости изделий кольцевого сечения. И Дисс.канд.техн. наук - Х.: ХИСИ,- 1994. - 220 с.
94. Плугин АН. Электрогетерогенные взаимодействия при твердении цементных вяжущих. // Дисс. доктора химических наук - К.: ИК ХХВ, 1989. - 394с.
95. Плугин АН., Грушко О.И. О механизме действия суперпластификаторов // Интенсификация производства сборного железобетона: Межвуз. сборн. научи, тр. - Харьков: ХИИТ, 1986. - С.21-27.
96. Плугин АН., Плугин А.А., Калинин О.А. Коллоидно-химические основы прочности, разрушения и долговечности бетона и железобетонных конструкций / Цемент,- 1997,- №2,- С.28-32.
97. Плуґін А.Н., Бабушкін В.І. Колоїдно-хімічні проблеми будівельного матеріалознавства / Хімічна промисловість України - 1996.- №1. - С.40 -46.

99. Порошкообразные комплексные модификаторы бетона / Москвин В.М., Батраков В.Г., Розенталь Н.К., Артеменко Е.В., Селиванов И.И., Плугин Арт.Н., Братчиков В.Г. // Бетон и железобетон. - 1982. - №1. - С. 34-38.
100. Пособие по применению химических добавок при производстве сборных железобетонных конструкций и изделий / НИИЖБ.— М.: Стройиздат, 1989.— 39 с.
101. Применение в бетонах добавки «Дофен» / Дворкин Л.И., Дорф В. А, Фрейдин К.Б., Шестаков В.Л., Шамбан И.Б., Варава Г.Т., Малиновский А. Г. // Энерг. строительство. — 1985. №11. - С.60-61.
102. Применение суперпластификаторов в бетоне / Батраков В.Г., Иванов Ф.М., Силина Е.С., Фаликман В.Р. Обзорн. инф. - М: ВНИИС - 1982. - 54 с.
103. Пристромко О.А. Водонепроницаемость бетона и методы её контроля / Современные проблемы строительства - Донецк.: Промстройниипроект, 1997. - С.79-84.
104. Проницаемость гидроизоляционных составов при нагнетании в трещины скальных пород / Плугин АН., 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.
105. Прохоров Н.М., Смирнова Л.Н., Коваленко В.Ф., Смирнова А.Б. Украинские лигносульфонаты в производстве реагентов для бурения // Экотехнологии и ресурсосбережение. 1997.- №2,- С.49-51.
106. Р-773/3. Ресурсосберегающие технологии при ремонте тоннелей, приемлемые для железных дорог стран-участниц ОСЖД. - Варна: ОСЖД, 1998. 14 с.
107. Р-773/4. Нормативные требования по содержанию обводнённых тоннелей. Гидроизоляция обводнённых тоннелей. - Львов: ОСЖД, 1998. - 15 с.
108. Рабинович В.А, Хавин З.Я. Краткий химический справочник. - Ленинград: Химия, 1978, - 392 с.
109. Разработка защитных и ремонтных гидроизолирующих составов для влажных и мокрых бетонов (для обводнённых тоннелей) / Плугин А.Н., Бабенко В.К., Калинин О.А., Плугин А.А. // ОСЖД. Протокол совещания V комиссии по техническим вопросам по теме з путевой тематики «Земляное полотно,

- искусственные сооружения». - Львов: 5-9 октября 1998. - Приложение, - С.10- 11.
- ПО. 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. / Плугин А.Н., Бабенко В.К. Калинин О.А., Плугин АА, Шумик Д.В., Никитинский А.В. // ОСЖД. Протокол совещания V комиссии по техническим вопросам по теме 3 путевой тематики «Земляное полотно, искусственные сооружения». - Варна, Болгария, 28-30 сентября 1999,- Приложение 1.- 14 с.
111. 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. 4.2 / Плугин А.Н., Койдан В.И., Бабенко В.К., Мирошниченко С.В., Плугин Арт.Н., Калинин О.А, Плугин А.А, Шумик Д.В. // Организация сотрудничества железных дорог (ОСЖД). Протокол совещания экспертов V комиссии по техническим вопросам по теме “Земляное полотно, искусственные сооружения”, Варна, Болгария, 26-28 сентября 2000.- Приложение 6,- 13 с.
112. Разработка рекомендаций по ресурсосберегающим технологиям ремонта тоннелей приемлемым для железных дорог стран участниц ОСЖД. / Плугин АН., Койдан В.И., Бабенко В.К., и др. // ОСЖД. Протокол совещания экспертов V комиссии по техническим вопросам путевой тематики «Земляное полотно, искусственные сооружения, безбалластный путь, ресурсосберегающая система ведения путевого хозяйства и технологии». - Болгария, Варна, 25-29 мая 1998. Приложение И. - 15 с.
113. Рамачардран В., Фельдман Р., Бодуэн Дж. Наука о бетоне: Физико-химическое бетоноведение,- М.:Стройиздат, 1986,- 287 с.
114. Ребиндер П.А. Физико-химические представления о механизме схватывания цемента. — М.: Промстройиздат, 1956. — С. 125-137.

115. Рекомендації з ремонту кам'яних мостових опор з силовими тріщинам / А.М.Плугін, О.А.Калінін, С.В.Мірошниченко, ААПлугін, Д.В.Шумик та ін. // Міністерство транспорту України. Державна адміністрація залізничного транспорту України. Харківська державна академія залізничного транспорту. - Харків: ХарДАЗТ, 2001 - 13. с.
116. Рой Д.М., Гоуда Г.Р. Оптимизация прочности цементного теста. // Шестой международный конгресс по химии цемента. М.: Стройиздат. 1976. - Т.2. - кн. 1. -С. 310-315.
117. РоякСМ., РоякГМ. Специальные цементы. -М.: Стройиздат, 1969. - 270 с.
118. Саницкий М.А Влияние кристаллохимических особенностей твердых фаз на процессы их гидратации и свойства цементного камня / Обзорные доклады. II Международное совещание по химии и технологии цемента. Том II. - М. «П-Центр», 2000. - С. 61 - 66.
119. Синякин А.Г., Першина Л.А., Бабаевская Т.В. Анализ действия на гидратацию цемента и твердение бетона модификаторов серии Р-2 системы «Релаксол» // Науковий вісник будівництва.- Харків: ХДТУБА, ХОТВ АБУ, 2000,- Вип. 10,-С. 138-146.
120. Суперпластификаторы в бетоне: Обзорно - аналитическая справка / - М.: ВНИИТПИ Госстроя СССР, 1989. - 27 с.
121. Сычѳв М.М. Проблемные Вопросы гидратации и твердения цементов / Цемент - 1968. - №9. - С. 11-14.
122. Тампонач обводненных горных пород: Справочное пособие / Э.Я. Кипко, Ю.А Полозов, О.Ю. Лушникова и др. - М.: Недра, 1989. - 318с.
123. Тейлор Х. Химия цемента. Пер. с англ. - М.: Мир, 1996. - 560 с.
124. Тимашов В.В. Синтез и гидратация вяжущих материалов. Избр. Труды.- М.: Наука, 1986. - 424 с.
125. Толчин С.М., Матвиенко В.А. Адсорбция ПАВ на минеральных дисперсиях / Вісник ДонДАБА. Композиційні матеріали для будівництва. - Макіївка: ДонДАБА, 2000-2(22). - С. 45-49.
126. ТУУ 01116472.043 - 2000 Суперпластифікатор SL та його модифікації
127. ТУУ В.2.7 - 02494868-001-98 Суперпластифікатор Дофен и его модификации. - Донецк: Донецкий Промстройниипроекг. - 1998. - 17 с.

128. ТУУ В.2.7 - 23750956.001-98. Пластификатор НЛК. - АО «Куряжский ДСК». - 1998.
129. Урьев Н. Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов. — М.: Химия, 1988, - 256 с.
130. Урьев Н.Б. Высокочетрированные дисперсные системы. - М.: Химия, 1980. - 320 с.
131. У шеров-Маршак, Сопов В.П. Микроструктура цементного камня. / Коллоидный журнал. - № 6. - Т. 59. - 1997. - С. 846 - 850.
132. Файнер М.Ш. Исследование влияния добавки «Релаксол» на свойства бетона, - Черновцы: Місто, 2001. - 36 с.
133. Файнер М.Ш. Энергосберегающие модификаторы цементов и бетонов. - Киев: НИИСК. - «Композит», 1996. - 165 с.
134. Фаликман В.Р., Вовк А.И. Особенности взаимодействия полиметиленаполи-нафталинсульфонатов разного молекулярного веса с мономинералами портландцементного клинкера. // Химические добавки для бетонов. - М.: НИИЖБ, 1987.-С. 17-29.
135. Физико-химическая механика тампонажных растворов / Круглицкий Н.Н., Гранковский ИГ., Вагнер Г.Р., Дегков ВЛ. - Киев: Наукова думка, 1974. -289 с.
136. Физико-химические основы гидратационного твердения вяжущих веществ / Ребиндер П.А, Сегалова Е.Е., Амелина Е.А и др. // Шестой международный конгресс по химии цемента. - М.: Стройиздат, 1976. - Т.2, кн.1. - С.58-64.
137. Физико-химические основы формирования структуры цементного камня / Под ред. Л.Г. Шлыковой. — Львов: Вища школа. Изд.-во при Львов, ун-те, 1981,— 160 с.
138. Формирование микроструктуры камня 0 - С2S и С3S / Шпынова Л.Г., Синенькая В.И., Чих В.И., Никонец И.И. // Шестой международный конгресс по химии цемента. М.: Стройиздат. 1976. - Т.2. - кн. 1. - С. 277- 281.
139. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. Учеб, для вузов.—2-е изд., перераб. и доп. — Л.: Химия, 1984. — 368 с.
140. Фролова Т.Ф. Совершенствование существующих и создание новых пластифицирующих добавок на основе ЛСТ в цементные системы // Дисс. канд.

141. Холодный А.Г. Исследование особенностей структурообразования при твердении портландцемента, рядового и быстротвердеющего шлакопортландцемента с применением электронно-микроскопического метода. //Дисс. канд. тех. наук. - 1969. - 157 с.
142. Холодный А.Г. Микроскопия цементов с добавками / Обзорные доклады. II Международное совещание по химии и технологии цемента. Том II. - М. «П-Центр», 2000. - С. 102 -105.
143. Цементный бетон с пластифицирующими добавками / Шестопёров С.В., Иванов Ф.М., Зацепин АН., Любимова Т.Ю. - М.: Дориздат, 1952. - 106 с.
144. Чернышев Ю.П. Химические добавки в технологии бетона / Современные проблемы строительства-Донецк.: Промстройниипроект, 1997. - С.73-75.
145. Чернышев Ю.П., Козлова Л.А, Рейниш В.П. Опыт производства и применения в технологии бетона суперпластификатора Дофен. // Химические добавки для бетонов: Сб. науч, трудов. — М.: НИИЖБ, 1987 - С.47-54.
146. Чернявский В.Л. Адаптационные особенности материалов на основе технических силикатов//Техника и технология силикатов. -1995. -№3-4. - С. 37-41.
147. Чернявский В.Л., Ольгинский А.Г., Савина В.Г. Физико-химические исследования гидратации цемента при пониженных температурах. // Управляемое структурообразование в производстве строительных материалов. - К: Будівельник, 1968. - С.47—54.
148. Шабров А.А., Гаркави М.С. Эволюция активных центров в процессе твердения вяжущих веществ // Цемент. - 2000. - №1. - С. 17-19.
149. Шейкин А.Е., Чеховский Ю.В., Бруссер М.И. Структура и свойства цементных бетонов. - М.: Стройиздат. - 1979. - 344 с.
150. Шеломов И.К., Дизер Э.И., Выродов И.П. Выступление в дискуссии // Шестой международный конгресс по химии цемента. - М.: Стройиздат. 1976. - Т.2.-кн. 1.-С. 187- 188.
151. Штейерт Н.П., Гинзбург Ю.Н. Труды Гипроцемента, 17, 1954. - 134 с.
152. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. — М.: Изд-во Моск, ун-та, 1982. — 348 с.
153. Экспериментальная проверка физико-химической теории прочности цемент-

- вий вісник будівництва.- Харків: ХДТУБА, ХОТВ АБУ, 1999,- Вип.5. - С. 138-140.
154. Эффективность использования суперпластификаторов // Бетоны с эффективными модифицирующими добавками. Сб. науч. трудов. Под ред. Иванова Ф.М., Батракова В.Г. - М.: НИИЖБ Госстроя СССР, 1985. - С. 3-7.
 155. Юдович Б.Э., Палиашвили У.И., Дмитриева В.А. Электронная микрофотография портландцементного клинкера // Шестой международный конгресс по химии цемента. М.: Стройиздат. 1976. - Т.1. - С. 269-276.
 156. Bernal I.D. // Journ. Sci. Inst. - 1949. -№3. - P.99.
 157. Bogue R.H. The Chemistry of Portland Cement. - New York: Reingold Publ. Corp., 1955.
 158. Breual E. C3A hydration / Cement Concrete Res. - 1976. - Vol.6. - № 1. - P. 129.
 159. Chistyakov V. Sequence of Hydration Process During Hardening of High Alumina Cement / Proceedings of the 10th International Congress of the Chemistry of Cement.- Gothenburg: Inform Trycket AB, 1997,- Vol.2.- 2II023,- 4P.
 160. Chistyakov V., Shevchenko V., Deegtyaryev A., Poltavtsev A. Kinetic Peculiarities of Hydrate - and Structure Formation in Portland Cement at Initial Stages of Hardening / Proceedings of the 10th International Congress of the Chemistry of Cement.- Gothenburg: Inform Trycket AB, 1997,- Vol.2.- 2II019,- 4P.
 161. Collepardi M., Monosi S., Moriconi G., Pauri M. Combined effect of lignosulfonate and carbonate on pure portland clinker compounds hydration. V. Hydration of dicalcium silicate alone and in the presence of tricalcium aluminate // Cement and concrete research. Vol. 14, p. 275-284, 1984.
 162. Costa U., Corazza F., Colombet P., Femon V., Vichota A. Mechanisms of cement-admixture interaction / Proceedings of the 10th International Congress of the Chemistry of Cement. - Gothenburg: Inform Trycket AB, 1997,- Vol.3.- 3iiiOO3,- 12p.
 163. Guttman A. Tonind-Ztg., 52, № 22, 1928.
 164. Hattory K. Experience with Mighty superplasticizer in Japan. - Superplasticizer in Concrete* EP-62, American Concrete Institute, 1979.
 165. Kondo B., Daimon M., Sakai E. Interaction between cement and organic polyelectrolytes. - Cemento, 1978, Vol.75, N 3.

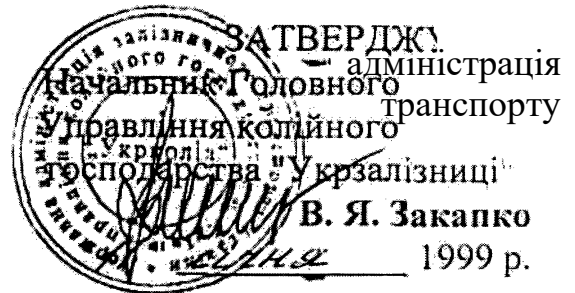
166. Kuhl H. Zement, 20, № 17, 1928; 21, № 20, 21, 1930.
167. Le Chatelier H. Cristalloids against colloids in the theory of cements // Trans Faraday Soc. - 1919. - Vol. 14. - №1/2. - P.8 - 11.
168. Mehta P. K. Scanning electron microscope studies of ettringite formation. - Cement Concrete Res., 1976, Vol. 6, № 2, p. 169.
169. Michaelis W. Der Erhartungsprozess der Kalkhaltigen hydraulischen Bindemittel // Kolloid Zeitschrift. - 1909. - Vol.5. - №1. - P.9 - 22.
170. Monosi S., Moriconi G., Collepari M. Combined effect of lignosulfonate and carbonate on pure portland clinker compounds hydration. III. Hydration of tricalcium silicate alone and in the presence of tricalcium aluminate// Cement and concrete research. Vol. 12, 1982 P. 425-435.
171. Odler I., Becker T. Effect of some liquefying agents on properties and hydration of portland cement and tricalcium silicate pastes, - Cem. and Concr. Res., Vol.10, - №3/№8.
172. Plugin A.N., Prokopova I.G., Wild S., Plugin A.A. The Mechanism of Water and Ionic Permeability of Concrete / Proceedings of the 10th International Congress of the Chemistry of Cement.- Gothenburg: Inform Trycket AB, 1997,- Vol.4.- 4iv075.- 8p.
173. Pratt P.Z., Jennings H.M. The microchemistry and microstructure of portland cement. - Ann. Rev. Mater. Sci., 1981, - Vol. II.
174. Ramachandran V.S. Adsorption and hydration behavior of tricalcium aluminate-water and tricalcium aluminate-gypsum-water systems in the presence of superplasticizers. - J. Amer. Concr. Inst., 1985. № 3/№ 5. Proceedings. Vol.80.
175. Ramachandran V.S., Feldman R.F. Effect of calcium lignoculphonate on tricalcium aluminate and its hydration products. - Materiaux and Constructions. - 1972, -Vol.5,-№26.10.
176. Runova R.F., Plugin AN., The Colloid-Chemical Principles of the Strength Theory of Contact Hardening Cements // Proceedings of the 10th International Congress of the Chemistry of Cement.- Gothenburg: Inform Trycket AB, 1997.- Vol.2.- 2II054,- 4P.
177. Swenson J.A, Flint E.P. Jour. Res. NBS, 17, 1936.

178. Tabor D. Principles of adhesion - bonding in cement and concrete // Adhes. Probl. Recycl. Concr. Proc. NATO adv. Res. Inst., Jaint - Remy - Les - Chevreus, 25 - 28 Nov.,1980. - New York; London, 1981. - P.63 - 87.
179. Trettin R. Reactivity and Mechanism of Hydration of Cement Phases // Proceedings of the 10th International Congress of the Chemistry of Cement.- Gothenburg: Inform Trycket AB. - 1997,- Vol.2.- 2II050,- 8p.
180. Uassazza F., Costa U., Barrila A. Interaction between super-plasticizers and calcium aluminate hydrates / J. Amer. Cer. Soc. - 1982. - Vol.65. - N 4.
181. Venuat M. Revue de Mat. №550 - 553, 1961.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Приложение А

м.Київ
Державна
залізничного
України "Укрзалізниця"



АКТ

Складений в тому, що комісією в складі Начальника Технічного управління Головного управління колійного господарства Укрзалізниці В. К. Бабенко (голова), начальника технічного відділу Г. П. Кислого, Зав. кафедрою будівельних матеріалів, конструкцій і споруд ХарДАЗТ доктора хім. наук, професора А. М. Плугіна, Начальника ГНДЛ підрейкових основ і спецзалізобетону ХарДАЗТ канд. техн. наук О. А. Калініна, наукового співробітника лабораторії С. І. Возяенко, наукового співробітника лабораторії С. В. Мирошниченко, старшого наукового співробітника лабораторії канд. техн. наук, доцента А. А. Плуґіна, наукового співробітника лабораторії Д. В. Шумика, наукового співробітника лабораторії А. В. Нікітинського була зроблена перевірка результатів впровадження нових матеріалів і технології гідроізоляції обводнених тунелів, розроблених ХарДАЗТ по заказу Укрзалізниці і її Головного управління колійного господарства. Вказана перевірка виконувалася безпосередньо на місці впровадження.

Дослідницько-промислова перевірка та впровадження означених матеріалів і технології здійснювалися в період липня - вересня 1998 р. на тунелі 128 км дільниці Самбор-Сянки (на перегоні Явора-Турка) Львівської залізниці. Тунель одноколіїний, побудований в 1893 р. з каменю, без зворотного зведення з товщиною стін біля 1 м., де 0.3-0.4 м. - кладка в один ряд з тесаного каменю, інше - забутовка з рваного буту. Довжина тунелю 445.1 м., висота гори над тунелем -біля 130 м.

Під час Другої світової війни обидва портала і середня частина тунелю були підірвані і відновлені на швидку мономітним бетоном низької якості, після чого в дільницях, що відремонтувалися, з'явилися течії, які подалі розвивалися.

В теперішній час стіни тунелю виконані частково з кам'яної кладки, частково з мономітного бетону замість зруйнованої кладки, зведення - з залізобетонних тубінгів. Стан тунелю став вкрай незадовільним, стіни і зведення сильно обводнені і містять багато активних течій. Дебіт водовідвідного лотка на виході з тунелю перевищує 16 м³/год. В стінах багато послаблених, що підвергнулися здебільшого морозному руйнуванню місць, Мають місце деформації зведення, тріщини в тубінгах, розгерметизація швів між ними і повне корозійне руйнування металевих скріплень. В зимовий час тунель обмерзає, льод, що утворюється, постійно сколюють і вивозять по декілька десятків тон за добу.

Для дослідницько-промислової перевірки була вибрана найбільш обводнена дільниця довжиною 10 м., відповідна кільцям зведення №№ 231-240. За станом - на серпень 1998 р. практично вся поверхня стін дільниці була мокрою, по 50% поверхні струмила вода, що витікала з зведення, з-під п'ят зведення і з нещільностей і дефектів стін. По приблизним оцінкам сумарний дебіт усіх течій дільниці складав не менше 3 м³/год, окремих течій - до 150 л/год, а однієї в зведенні короткочасно - до 400 л/год, швидкість водопритоку найбільш сильних течій перевищувала 10 м/год.

При герметизації тунелю виконаний наступний комплекс заходів:

1) Пошук обводнених тріщин і порожнин в заобробному просторі за допомогою нової методики електричних вимірів;

2) Організація водовідводу через ін'єкційні патрубки з забиттям течій, що залишалися, гідроізоляційним швидкотужавіючим розширливим цементом;

3) Нагнітання через пробурені скважини і встановлені ін'єкційні патрубки суперпластифікованої цементно-водної суспензії з особливо низькими для нагнітання водоцементними відношеннями (0.3-0.35);

4) Контрольне нагнітання спеціальних розширливих поліуретанових композицій, в тому числі в тіло обробки в місцях з послабленим і з втраченою водонепроникністю матеріалом;

5) Внутрішня гідроізоляція стін і зведення кам'яновугільно-епоксидними композиціями для вологих і мокрих поверхонь;

б) Комплексна гідроізоляція швів, що поєднує звичайні цементно-піщані розчини і кам'яновугільні композиції для вологих і мокрих поверхонь. Суперпластифіковані розчини нагнітали в стіну тільки в обводнених місцях, в зведення - в кожний тюбінг і в обводнені шви між ними.

Загальний обсяг пасти, що витратилася на нагнітання за обробку 10-метрової ділянки, склав біля 30 м³.

Нагнітання полімерною композицією Моноліт-3 проводили тільки локальних невисихаючих місцях з невеликим просочуванням стіни і зведення.

Виконана внутрішня гідроізоляція кам'яновугільно-епоксидною композицією

в реальних умовах тунелю при температурах менш 10°C показала, що зчеплення з вологою поверхнею складає біля 2 МПА.

Композиція, нанесена на поверхні з просочуванням води, має недостатнє зчеплення з поверхнею.

ВИСНОВКИ

1. В результаті нагнітання всі течії були подавлені повністю. Поверхня тунелю, де зроблена гідроізоляція, стала сухою.

2. Дослідницько-промислові іспити підтвердили надійність запропонованих нових матеріалів і технології гідроізоляції обводнених тунелів, розроблених ХарДАЗТ.

3. Головний економічний ефект від впровадження розробки ХарДАЗТ заключається в забезпеченні надійного стану з несучої здатності та небезпечності руху поїздів даного тунелю, що знаходився у аварійному стані, та усіх обводнених тунелів, які складають абсолютну більшість на Українських залізницях. Великий економічний ефект досягається також за рахунок підвищення швидкості руху поїздів, яка була обмежена із-за небезпечного стану тунелю, а також у зниженні в декілька разів вартості капітальних витрат на його ремонт.

4. Основна суттєвість нових матеріалів і технології герметизації обводнених тунелів, а також результати іспитів були доведені нараді експертів V комісії з колії і штучних споруд Міжнародної організації співробітництва залізниць (ОСЗ). Комісія у складі 11 країн відвідала ділянку тунелю, що була герметизована. Результати роботи були схвалені означеною комісією ОСЗ і рекомендовані

5. Укрзалізниця і Головне управління колійного господарства включили у план капітального ремонту означеного тунелю у 1999 р. за вказаною технологією і матеріалами.

І 6. Передбачається розповсюдити означені технологію і матеріали для гідроізоляції інших обводнених тунелів, для чого відповідне продовження досліджень включене в план наукових розробок Укрзалізниці і у Перелік найважливіших першочергових наукових тем Мінтрансу України на 1999 і наступні роки.

Начальник Технічного управління
Головного управління колійного
господарства Укрзалізниці



В.К. Бабенко

Начальник відділу
інженерних споруд,
Г. П. Кислий



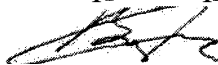
Зав. Кафедри будівельних
матеріалів, конструкцій і споруд
ХарДАЗТ д.х.н, проф. А. М. Пługін



Начальник ГНДЛ підрейкових ос-
нов і Спецзалізобетону ХарДАЗТ
к.т.н. О. А. Калинин



н. співр. лабораторії С. І. Возненко

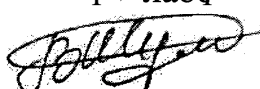


н. співр. лабораторії
С. В. Мирошніченко



с.н.співр., к.т.н., доцент
А. А. Пługін

н. співр. лабораторії Д. В. Шумик



н. співр. лабораторії
А. В. Нікітинський




ЧПДЛИНОМ ВЕРНІМ

Л

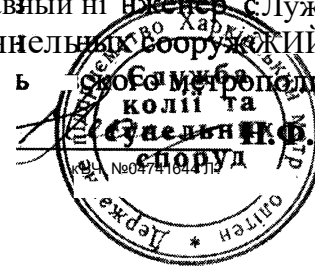
Л. ХП ПАЗ
чій канцелярією



«УТВЕРЖДАЮ»

Главный инженер Службы пути и
тоннельных сооружений

; Б. С. М. Ф. М. акеев
колії та
споруд



АКТ

Производственных испытаний ремонта опытного участка из железобетонных блоков
в Харьковском метрополитене на участке между станциями
Метростроителей и Площадь восстания

Мы нижеподписавшиеся,
мастер Кислый В. Ф.,
зав. каф. СМКС ХарГАЖТ Плугин А.Н.,
зав. ОНИЛ ХарГАЖТ Мирошниченко С.В.,
зав. ОНИЛ ХарГАЖТ Калинин О.А.,
н.с. каф. СМКС ХарГАЖТ Никитинский А.В.,
аспирант ХарГАЖТ Лютый В.А.,
н.с. каф. СМКС ХарГАЖТ Плугин Д.А.,
н.с. каф. СМКС ХарГАЖТ Шумик Д.В.

составили настоящий акт о том, что произведен ремонт сильно текущих швов обдел-

ки в сборном железобетоне на участке между станциями Метростроителей и Пло-

щадь восстания. Работы выполнялись в период с 19.02.01 по 3.03.01.

Течи возникли из-за дефектов при монтаже, не оптимальности чеканочных рас-

творов и, в связи с этим, нарушения гидроизоляции. В результате длительной филь-

рации воды через швы обделки на них образовались наросты, содержащие как про-

дукты внешней среды, так и продукты разрушения бетона и арматуры.

Герметизация швов проводилась цементно-водными суспензиями с добавками



ПОЛ. ИННЫМ ВЕО

Засвідуючий канцелярський
ХарГАЖТ
В. М. С. М. акеєв

Кислый В.Ф.

Жугин А.Н.

Мирошниченко С.В.

Калинин О.А.

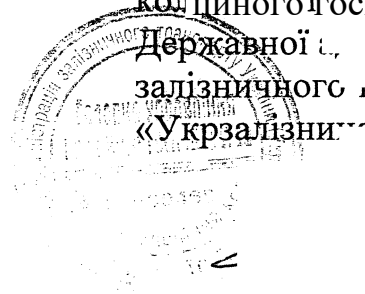
Никитинский А.В.

Дютый В.А.

Плугин Д.А.

Шумик Д.В.

Затверджую:

Начальник Головного управління
колійного господарстваДержавної
залізничної адміністрації
«Укрзалізниця»

М.Д. Костюк

АКТ

від 28.12.2000 р.

м. Харків

про впровадження нових матеріалів і технології відновлення
несучої здатності кам'яних мостових опор з силовими тріщинами

Складений комісією у складі:

- від Головного управління колійного господарства «Укрзалізниця»:
Начальник Технічного управління **Бабенко В.К.** (голова), начальник відділу інженерних споруд **Кислий Г.П.**;
- від колійної служби Південної залізниці -
заступник начальника служби з інженерних споруд **Тарасенко А.Є.**, начальник мостовипробувальної станції **Гондик О.С.**;
- від Харківської державної академії залізничного транспорту (ХарДАЗТ):
завідувач кафедри будівельних матеріалів, конструкцій та споруд д.х.н., проф. **Плугін А.М.**, завідувач ГНДЛ підрейкових основ та спецзалізобетону к.т.н. **Калінін О.А.**, завідувач ГНДЛ корозії та захисту від корозії **Мірошниченко С.В.**, старший науковий співробітник к.т.н., доц. **Плугін А.А.**, наукові співробітники **Шумик Д.В.**, **Никитинський А.В.**, **Рибко О.В.**, молодший науковий співробітник **Лютий В.А.**

в тому, що у листопаді 2000 р. було перевірено результати впровадження нових матеріалів і технології відновлення несучої здатності кам'яних мостових опор з силовими тріщинами, розроблених на кафедрі будівельних матеріалів, конструкцій і споруд ХарДАЗТ на замовлення Головного управління колійного господарства «Укрзалізниця». Перевірка виконувалась з виїздом безпосередньо на місце впровадження.

Дослідно-промислова перевірка та впровадження матеріалів і технології відновлення несучої здатності кам'яних мостових опор з силовими тріщинами виконувалась у серпні-жовтні 2000 р. на опорі №4 мосту через річку Сіверський Донець на 284 км ділянки Зміїв-Занки Південної залізниці, яка знаходилась в аварійному стані внаслідок наявності тріщин.

Міст двоколіїний, побудований у 1910 р. Опора №4 кам'яна, облицьована гранітними каменями. На опорі опираються прогонові споруди: берегові - залізобетонні довжиною 9,18 м, руслові - металеві довжиною 66,0 м.

Під час війн міст руйнувався вибухами, проте опора №4 збереглась у первинному вигляді. Вперше в опорі з'явилися тріщини незабаром після капітального відновлення мосту в 1947-48 рр. В процесі експлуатації облицювання опори ремонтували, але тріщини розкривались знов.

В Заключенні №2404 від 1998 р. мостовипробувальної станції Головного управління колійного господарства «Укрзалізниці» на стан опори №4 було звернуто особливу увагу і відзначено такі дефекти: вертикальні тріщини по тілу опори; тріщини, сколи, канавки і поглиблення на підферменних каменях; пошкоджені зливи.

У 1999 р. фахівцями ХарДАЗТ було встановлено, що тріщини в опорі №4 уявляли собою прогресуючу систему, в якій основними були вертикальні тріщини по швах облицювальних каменів з патьоками вилуговування цементного розчину з верхової сторони опори на всю її висоту. Розкриття тріщин з 1988 р., коли останній раз забивали шви (за 11 років), досягло: з верхової сторони - 1,5 мм, з річкової сторони - 1,2 мм, з низової сторони - 1 мм, з берегової сторони - 0,5 мм. Збільшення розкриття тріщин за 5 місяців 1999 р., визначене за допомогою встановлених «маяків» досягло: з верхової сторони - 0,7 мм, з річкової сторони - 1,2 мм, з низової сторони - 0,1 мм, з берегової сторони - 0,15 мм. При цьому максимальне збільшення розкриття тріщин в основному було відмічене у верхній частині опори, мінімальне - в нижній. Дослідженнями було встановлено, що тріщини розвивались внаслідок поперечного розширення тіла опори від повзучості бутобетону.

Таким чином, було констатовано, що к 2000 р. внаслідок розвитку із зростаючою швидкістю системи тріщин стан опори №4 став небезпечним, ступінь небезпеки її експлуатації зросла і опора вимагала негайного посилення.

Для дослідно-промислової перевірки розроблених матеріалів і технології було обрано верхову сторону опори, зокрема найбільш небезпечну вертикальну тріщину шириною розкриття за станом на 2000 р. до 1,75 мм, що розповсюджувалась по всій її висоті.

Виконано такий комплекс заходів з відновлення несучої здатності та забезпечення довговічності вказаного дослідного фрагмента опори:

- розшивання швів вздовж тріщини, а також швів, в яких розчин зазнав морозного руйнування та вилуговування водою, що проходить поверхнею та через тіло опори;
- випилювання в каменях мурування опори горизонтальних щілин, що перетинають вертикальну тріщину, глибиною 4(Н60 мм);
- клеювання в попередньо підготовлені пропили арматурних стержнів із високоміцного дроту ОЗВрП на епоксидній композиції;
- буріння в муруванні опори свердловин;
- встановлення в свердловини ін'єкторів і нагнітання через них в тіло опори суперпластифікованої цементно-водної суспензії з особливо низьким водоцементним відношенням;
- чеканення розшитих швів цементно-піщаним розчином;
- гідроізоляція швів мурування та підферменної площадки кам'яновугільно-епоксидними композиціями.

Загальний об'єм цементно-водної суспензії, що було витрачено для нагнітання у дослідний фрагмент опори, склав близько 0,2 м³.

Міцність на зсув клейового з'єднання сталевих арматур з гранітом за допомогою епоксидної композиції склала 9 МПа.

В результаті проведених робіт з гідроізоляції підферментної площадки та швів мурування було виключено проникнення води в тіло опори.

Протягом одного місяця у відремонтованому муруванні тріщин виявлено не було.

Таким чином розроблено технологію, що дозволяє виконувати роботи з відновлення несучої здатності опор з силовими тріщинами силами малих бригад, оснащених спеціальним легким інструментом.

Голова комісії -

Члени комісії:

Від Головного управління
колісного господарства
«Укрзалізниця»:

Т.П. Кислий

Від
Південної залізниці:

А.Є. Тарасенко

С. Гондик

Від ХарДАЗТ:



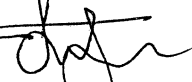
А.М. Плуґін



О.А. Калінін



С.В. Мірошніченко



колісної А.А. Ілюшін служби



Д.В. Шуш



А.В. Никитинський



О.В. Рибко

В.А. Лютий



С ПОДЛИННИМ ВЕО, НО:

Зондуючий. канцелярія

ХарДАЗТ

