

УКРАЇНСЬКА ДЕРЖАВНА АКАДЕМІЯ
ЗАЛІЗНИЧНОГО ТРАНСПОРТУ

Никитинський Андрій Володимирович

УДК 691.3: 699.8(043.3)



**НАПОВНЕНІ СУПЕРПЛАСТИФІКОВАНІ ЦЕМЕНТНО-ВОДНІ
СУСПЕНЗІЇ ДЛЯ ГЕРМЕТИЗАЦІЇ І ПІДСИЛЕННЯ ОБВОДНЕНИХ
ТУНЕЛІВ**

Спеціальність **05.23.05** – будівельні матеріали і вироби

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків- 2006

Дисертацією є рукопис.

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

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор

Плугін Аркадій Миколайович,

Українська державна академія залізничного транспорту, кафедра будівельних матеріалів, конструкцій і споруд, професор кафедри.

Офіційні опоненти:

- доктор технічних наук, професор **Кондращенко Олена Володимирівна,** Харківська національна академія міського господарства, кафедра технології будівельного виробництва і будівельних матеріалів, професор кафедри;
- кандидат технічних наук, доцент **Сопов Віктор Петрович,** Харківський державний технічний університет будівництва і архітектури, кафедра фізико-хімічної механіки і технології будівельних матеріалів та виробів, декан механіко-технологічного факультету.

Провідна установа:

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

Захист відбудеться 21 грудня 2006 року о ___ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.820.02 Української державної академії залізничного транспорту за адресою 61050, м. Харків, пл. Фейєрбаха 7.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Української державної академії залізничного транспорту.

Автореферат розісланий " _____ " _____ 2006 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради,

к.т.н., доцент

Г.Л.Ватуля

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. На залізницях одними з найбільш відповідальних споруд, дорогих як за вартістю будівництва, так і за вартістю експлуатації, є тунелі. Розрахунковий термін їх експлуатації – 300-400 років, однак із-за дії навколишнього середовища вони виходять із ладу набагато раніше. Найстаріші із залізничних тунелів України, що мають кам'яну обробку, експлуатуються близько 120 років. Тунелі, обробка яких виконана з бетону і залізобетону, набагато молодші – близько 50 років. Практично всі обводнені тунелі, а таких в Україні більшість, сильно пошкоджені, багато з них знаходиться в незадовільному і передаварійному стані із-за розгерметизації і небезпечно низької несучої здатності в окремих місцях.

За останні роки їх стан став ще різкіше погіршуватися через відсутність достатніх грошових коштів на дорогі капітальні ремонти і реконструкцію. Для забезпечення довговічності і безпечної експлуатації обводнених тунелів, що руйнуються, необхідні надійна ізоляція від проникнення води всередину споруди через шви, стики і тріщини в самій конструкції, а також герметизація і зміцнення оточуючих гірських порід із заповненням порожнеч і тріщин у них. У зв'язку з викладеним, тема дисертації, яка присвячена розвитку теоретичних основ і розробці нових вискоефективних складів наповненої суперпластифікованої цементно-водної суспензії (СПЦВСН) для герметизації, підсилення і продовження довговічності кам'яних, бетонних і залізобетонних тунелів, що руйнуються, і інших конструкцій, є актуальною.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертація виконана на кафедрі «Будівельні матеріали, конструкції і споруди» Української державної академії залізничного транспорту відповідно до планів науково-дослідних робіт, зокрема держбюджетних («Розвиток теоретичних основ довговічності штучних споруд на залізничному транспорті», 1997-1999 рр. №ДР0197U003549 (здобувач удосконалив рівняння міцності цементного каменя складовою, яка враховує відношення кристалогідратів до гелю КГ/Г та його вплив на міцність), що проводяться в рамках галузевих програм за науковими напрямами Міністерства транспорту і зв'язку України, госпдоговірних робіт за планами НДДКР Укрзалізниці, а також планів роботи V комісії Міжнародної організації співробітництва залізниць (ОСЗ) по темі: «Земляне полотно, штучні споруди, безбаластова колія, ресурсозберігаюча система ведення колійного господарства і технології».

Мета і задачі дослідження. Метою дослідження є розробка оптимальних складів наповнених суперпластифікованих цементно-водних суспензій СПЦВСН на основі уявлень колоїдної хімії і фізико-хімічної механіки дисперсних систем і матеріалів для герметизації, підсилення і підвищення довговічності кам'яних, бетонних і залізобетонних конструкцій.

Наукова гіпотеза отримання СПЦВСН полягає в забезпеченні її високої проникаючої здатності і підвищенні водонепроникності, тріщиностійкості і морозостійкості за рахунок створення оптимальної мікроструктури за допомогою сумісного введення добавки-суперпластифікатора СП і мікронаповнювача в оптимальних кількостях.

Для досягнення поставленої мети з урахуванням наукової гіпотези вирішували такі задачі:

- аналіз існуючих літературних даних про стан тунелів в скельних і нескельних ґрунтах, ефективність матеріалів і технологій, що застосовують при ремонті і експлуатації тунелів;
- аналіз існуючого досвіду і теоретичних уявлень про застосування мікронаповнювачів в цементних сумішах і бетонах і їх властивості;
- розвиток нових теоретичних уявлень про механізм впливу СП і мікронаповнювачів на властивості цементно-водних сумішей ЦВС, про структуру, міцність і в'язкість СПЦВСН;
- проведення експериментальних досліджень з метою перевірки теоретичних уявлень і розробки СПЦВСН;
- удосконалення технології герметизації і підсилення тунелів, що руйнуються, за допомогою розробленої СПЦВСН;
- експлуатаційно-виробничі випробування і впровадження СПЦВСН при ремонті аварійно-небезпечних гірських тунелів і інших споруд.

Об'єкт дослідження – цементно-водні суміші і наповнені суперпластифіковані цементно-водні суспензії.

Предмет дослідження – властивості, механізми і фізико-хімічні процеси і взаємодії в цементно-водних сумішах і наповнених цементно-водних суспензіях.

Методи дослідження. Дослідження реологічних властивостей СПЦВСН здійснювали з використанням віскозиметра ВЗ-1. Дослідження продуктів гідратації і структуроутворення в СПЦВСН – за допомогою рентгенофазового, інфрачервоного і диференціально-термічного методів. Мікро- і субмікроструктура цементного каменю вивчалися за допомогою електронної мікроскопії, а елементи надмолекулярного рівня – шляхом додаткового збільшення за допомогою сканера і ПЕОМ. Фізико-механічні властивості наповненого цементного каменю визначалися стандартними і спеціально розробленими методами.

Наукова новизна отриманих результатів:

– нові методики експериментальних випробувань: визначення $\lambda_{\text{опт}}^H$, розмірів часток цементу d^H і мікронаповнювача d^H , оптимального водо-твердого відношення для мікронаповнювача $(В/Н)_{\text{опт}}$; $(СП)_{\text{опт}}$;

– кількісні уявлення про механізми: впливу добавок СП на в'язкість СПЦВСН, взаємодії мікронаповнювача (кварцового пилу) з продуктами гідратації цементу; формування міцності і в'язкості СПЦВСН та відповідні фізико-математичні моделі;

– схеми об'ємних мікроконтактів і електрогетерогенних контактів в СПЦВСН, поняття про оптимальну мікроструктуру СПЦВСН з оптимальною кількістю добавки-суперпластифікатора $(СП)_{\text{опт}}$, мікронаповнювача $(Н/Ц)_{\text{опт}}$ і оптимальними структурними характеристиками $(В/Ц)_{\text{опт}}$ і коефіцієнтом розсунення частинок цементу $\lambda_{\text{опт}}^H$;

– результати комплексних фізико-механічних, реологічних і фізико-хімічних досліджень продуктів гідратації, субмікроструктури і властивостей СПЦВСН;

– способи визначення оптимального складу СПЦВСН (з кварцовим пилом) і складу із заданою міцністю.

Практичне значення отриманих результатів полягає у використанні розробленої СПЦВСН при ремонті аварійно-небезпечного обводненого тунелю, опор, що руйнуються, і прогонової споруди моста, що забезпечить їх надійну гідроізоляцію і несучу здатність. Розроблені методики дозволяють розраховувати оптимальні концентрації добавок СП і мікронаповнювачів у СПЦВСН, що може бути широко використано для створення бетонів з високими водонепроникністю, морозостійкістю і недеформованістю, залізобетонних конструкцій з високими тріщиностійкістю і довговічністю. Розроблено Рекомендації і пам'ятки для країн Міжнародної організації співробітництва залізниць ОСЗ і нормативні документи для Укрзалізниці.

Особистий внесок здобувача. Автором розроблені уявлення про взаємозв'язок мікроструктури СПЦВСН з її властивостями, проаналізовані результати фізико-хімічного аналізу СПЦВСН, зроблені висновки про переважний ріст гідроокису кальцію на поверхні кварцового мікронаповнювача, виконані фізико-механічні, кліматичні і фільтраційні дослідження СПЦВСН з аналізом і обробкою їх результатів, розроблені способи визначення оптимального співвідношення між кількістю мікронаповнювача і цементу у складі СПЦВСН.

У співавторстві виконані теоретичні і експериментальні дослідження, пов'язані з розробкою нових способів визначення складів СПЦВСН, фізико-механічні, фізико-хімічні дослідження, дослідження стану тунелю, що руйнується, на перегоні Явора-Турка, впровадження результатів досліджень.

Апробація результатів дисертації. Основні результати наукових досліджень за темою дисертації доповідалися на: нараді експертів V комісії ОСЗ з тематики «Земляне полотно, штучні споруди». – Україна, Львів, 5-9 жовтня 1998 р; нараді експертів V комісії ОСЗ з тематики «Земляне полотно, штучні споруди». – Варна, Болгарія, 28-30 вересня 1999 р; українському міжгалузевому науково-практичному семінарі «Сучасні проблеми проектування, будівництва та експлуатації споруд на шляхах сполучення», – Київ, 22-24 червня 2000 р; науково-технічній конференції «Математичні моделі процесів в будівництві» (залізобетонні конструкції і матеріали). – Луганськ, 9-11 червня 2004 р; VIII науково-технічній конференції «Actualne problemy naukovo-badawcze budownictwa», Ольштин, Польща, 2006 р; 62÷66 науково-технічних конференціях кафедр академії і фахівців залізничного транспорту в 2000÷2006 р.р.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 11 робіт, зокрема 8 у виданнях, рекомендованих ВАК України.

Структура і обсяг роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, 6 розділів, основних висновків, списку літератури із 161 найменування на 16 сторінках. Містить 130 сторінок основного тексту, 74 рисунка, 16 таблиць, 3 додатка.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обгрунтовано актуальність теми, сформульовано мета, задачі досліджень, наукова новизна і практичне значення отриманих результатів. Відображено основні наукові положення і результати досліджень, які виносяться

на захист. Приведено інформацію про структуру дисертації, публікації і апробацію роботи.

У першому розділі виконано аналітичний огляд існуючих літературних даних про стан залізничних тунелів в скельних і нескельних ґрунтах, в обводнених умовах, виявлено і узагальнено причини зниження їх надійності і довговічності, критично проаналізовано матеріали і технології, які використовуються для герметизації і підсилення тунелів. Виконано аналіз сучасних уявлень про структуру і міцність наповненого цементного каменю, про механізми впливу добавок-суперпластифікаторів і мікронаповнювачів на властивості цементного каменю і способи оптимізації вмісту цих добавок у цементно-водних системах.

Однією з основних причин незадовільного стану обводнених тунелів, які експлуатуються, є недосконалість цементно-водних сумішей і розчинів для нагнітання за обробку тунелів, що не забезпечують їх надійну гідроізоляцію і міцність.

Ефективною є розроблена в УкрДАЗТ суперпластифікована цементно-водна суспензія СПЦВС з низьким В/Ц (0,32) і високою проникністю. Однак висока витрата цементу в ній і тріщиноутворення на повітрі знижують ефективність СПЦВС. Ці недоліки можуть бути усунені в наповненій суперпластифікованій цементно-водній суспензії СПЦВСН, що розробляється, за рахунок введення до СПЦВС мікронаповнювачів.

Враховуючи роботи О.Г.Ольгінського, який досліджував широкий діапазон різних наповнювачів і мікронаповнювачів, у якості таких можуть бути використані пиловаті індивідуальні породоутворюючі мінерали, продукти подрібнення гірських порід і промислових відходів з різною питомою поверхнею і мінеральним складом. Як і багатьма іншими, ним обґрунтована необхідність введення мікронаповнювачів в оптимальній кількості, при якій досягається максимальні міцнісні і експлуатаційні характеристики. Максимальний ефект дії мікронаповнювачів досягається при їх питомій поверхні $s_1 = 2200 \text{ см}^2/\text{г}$. Оптимальна кількість мікронаповнювача складає 5-15 % від витрати цементу. При введенні пластифікатора (суперпластифікатора), що знижує водопотребу суміші, ця кількість може бути доведена до 10-30 % без погіршення характеристик міцності в порівнянні з ЦК без мікронаповнювача.

Із виконаного аналізу літературних даних нами зроблено висновок, що визначальним в появі позитивного впливу мікронаповнювача на міцність цементного каменя з мікронаповнювачем є середні розміри часток мікронаповнювача, які дозволяють йому заповнювати порожнечі між частками цементу найбільш представницької фракції – 50 мкм, і його активність.

З урахуванням викладеного найбільш відповідним мікронаповнювачем є кварцовий пил, що має середній розмір часток 37 мкм (ГОСТ 9077-82), а також легко доступний керамзитовий пил - відходи керамзитового виробництва.

У формуванні властивостей цементного каменя з мікронаповнювачем найважливішу роль відіграє контактна зона між продуктами гідратації цементу і мікронаповнювачем.

На основі теоретичних уявлень В.І. Бабушкіна, Г.І.Дістлера, Ф.Д.Овчаренка, О.Г.Ольгінського, А.Ф. Полака, М.М.Сичева і ін. можна дати якісний опис

механізму формування контактної зони. Вона формується під впливом неповністю компенсованих хімічних зв'язків, адсорбції іонів з розчину з подальшим утворенням зародків кристалогідратів на підложках мікронаповнювача, електростатичних сил дальності активних центрів, кристалізаційного тиску під дією осмотичних сил і обмежених умов.

Ґрунтуючись на уявленнях про електрогетерогенні взаємодії між елементами структури при твердінні портландцементу А.М.Плугіна, вважаємо, що всі ці фактори обумовлені існуванням електроповерхневих потенціалів ψ_0 мінералів цементу і продуктів їх гідратації. Ці уявлення і методика розрахунку ψ_0 за величинами стандартних електродних потенціалів, яка розроблена вказаним автором, використовуються нами для кількісної оцінки взаємодій мікронаповнювача з продуктами гідратації цементу і формування властивостей СПЦВСН.

У другому розділі наведено характеристики основних вихідних матеріалів, приведено використані стандартні, вдосконалені і нові методики.

У досліджуваних ЦВС використовували такі матеріали: портландцемент ВАТ «Балцем» марки ПЦ500; пісок дрібний кварцовий, модуль крупності $M_k = 1,2$; вода питна водопровідна. Додатки СП: Дофен, марка Б, Україна; Peramin FS, Бельгія; С-3, Росія. Мікронаповнювачі: керамзитовий пил з електрофільтрів виробництва керамзиту на ХДБК-1; мелений кварц пилоподібний (ГОСТ 9077-82) марки А.

У експериментальних дослідженнях використовувалися стандартні і розроблені в дисертації спеціальні методики вимірювань: визначення оптимальних величин $(\lambda^H)_{\text{опт}}$, $(B/H)_{\text{опт}}$, $(SP)_{\text{опт}}$, визначення $d_{\text{ц}}$ і $d_{\text{н}}$, безнапірної водопроникності W , м/с.

Крім того, в дослідженнях використовувалися методи фізико-хімічного аналізу: рентгенофазовий (дифрактометр ДРОН-3); інфрачервоної спектроскопії (спектрометр "Термониколет - 360"); диференціальний термічний аналіз (термограф ім. Курнакова); електронно-мікроскопічний методом платино-вугільних реплік.

У третьому розділі сформульовано теоретичні передумови і розвинені уявлення про мікроструктуру, структурні характеристики, міцність і реологічні властивості цементного каменю з мікронаповнювачами.

При цьому цементне тісто і цементний камінь характеризуються дворівневою структурою - мікроструктурою і субмікроструктурою.

Структуроутворюючими елементами мікроструктури цементного тіста і каменю є цементні частки чотирьох фракцій з середніми розмірами 50, 30, 10 і 5 мкм. Із них переважаючою за масою і об'ємом є фракція 50 мкм. Її частки є структуроутворюючими елементами мікроструктури цементного тіста. У мікроструктурі цементного каменю ЦК структуроутворюючими елементами є не повністю гідратовані частки фракцій 50, 30 і 10 мкм і продукти їх гідратації, які є типово колоїдними. Частки фракції 5 мкм повністю гідратовані.

Структурними елементами субмікроструктури ЦК є кристалогідратні частинки $Ca(OH)_2$ (портландит), еtringіт $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ($C_6A\hat{S}H_{32}$), гідромоносульфоалюмінат кальцію $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 19H_2O$ ($C_4A\hat{S}H_{19}$), гідроалюмінати

кальцію C_3AH_6 і C_4AH_{12} і гелеві частки високоосновних C_2SH і низькоосновних CSH гідросилікатів кальцію ГСК.

Субмікроструктурні і гелеві структурні елементи характеризуються рівноважними (при рН 12) геометричними розмірами і формою. Середні розміри часток портландиту – $\approx 0,25$ мкм, гідросульфоалюмінатних і гідроалюмінатних – $\approx 0,45$ мкм. Гелеві структуроутворюючі елементи представлені глобулами гелю – ≈ 50 нм і частинками гелю – ≈ 10 нм.

Цементні частки і продукти їх гідратації мають електроповерхневі властивості, які визначаються абсолютним і рівноважним (при рН 12) електроповерхневими потенціалами $\psi_p^{\text{оп}}$. Характерним при цьому є позитивний знак $\psi_p^{\text{оп}}$ алюмінатних поверхонь цементних і кристалогідратних часток і негативний – силікатних поверхонь часток гелю і кварцового мікронаповнювача. Інтегральний електроповерхневий потенціал цементних часток – негативний.

У зв'язку з відсутністю літературних даних величини абсолютного і рівноважного при рН 12 електроповерхневих потенціалів для керамзиту визначені нами розрахунковим шляхом: $\psi_{\text{КЕР}}^0 = -0,28$ В і $\psi_{\text{ПКЕР}}^0 = -0,99$ В. Добавки СП, які є аніонними поліелектролітами з активними групами SO_3^- , також є негативно зарядженими колоїдними частками.

Наявність в ЦВС протилежно заряджених структурних елементів обумовлює електрогетерогенні взаємодії між ними на всіх стадіях твердіння.

У мікроструктурі цементного тіста товщина прошарків визначається подвоєною товщиною шару води $\delta^{\text{в}}$ на поверхні цементних часток, яка визначається виразом:

$$\delta_b = \frac{B - V_{\text{ПВС}}^{\text{ИК}}}{S^{\text{ц}}} = 10000 \frac{\left[\frac{B}{\text{Ц}} - 0,23 \right] \frac{B}{\text{Ц}} \cdot \text{Ц}}{\text{Ц} s^{\text{ц}}} = 10000 \frac{\frac{B}{\text{Ц}} \left[\frac{\text{см}^3}{2} \right]}{s^{\text{ц}} \left[\frac{\text{см}^2}{2} \right]} \quad (1)$$

де $V_{\text{ПВС}}^{\text{ИК}}$ - об'єм пустот в цементі; $s^{\text{ц}}$ – питома поверхня цементу, $\text{см}^2/\text{г}$.

При $(B/\text{Ц})_{\text{опт}} = 0,23$ $\delta^{\text{в}}$ дорівнює 0,8 мкм, а при $B/\text{Ц} = 0,5$, що відповідає текучій цементно-водній суміші (суспензії), $\delta^{\text{в}} = 0,9$ мкм. При такій товщині прошарку між цементними частками фракції 50 мкм зможуть розміщуватися лише кристалогідратні частки еtringіту ($\approx 0,5$ мкм) і $Ca(OH)_2$ ($\approx 0,25$ мкм) з частками гелю між ними (рис. 1, а) з утворенням електрогетерогенних контактів між позитивно зарядженими кристалогідратами і негативно зарядженими частинками цементу, мікронаповнювача і гелю.

Мікроструктуру цементно-водних сумішей з мікронаповнювачем (ЦВСН) і СПЦВСН характеризують об'ємні контакти, що виникають між частками цементу і мікронаповнювача залежно від співвідношення кількості мікронаповнювача і цементу (рис. 2), а також коефіцієнт розсунення частинок цементу наповнювачем і водою $\lambda^{\text{ц}}$

$$\lambda^{\text{ц}} = \frac{V^{H+B}}{V_{\text{ПВС}}^{\text{ц}}} = \frac{H/\rho^H + B}{\frac{\text{Ц}}{\rho_{\text{НАС}}^{\text{ц}}} \Pi_{\text{ПВС}}^{\text{ц}}}, \quad (2)$$

де V^{H+B} – абсолютний об'єм мікронаповнювача і води; $V_{ПВС}^H$ - об'єм пустот в цементі при його максимальному ущільненні; ρ^H – істинна щільність мікронаповнювача; $\Pi_{ПВС}^H$ - пустотність цементу при його максимальному ущільненні; $\rho_{НАС}^H$ - умовно насипна щільність цементу (при його максимальному ущільненні).

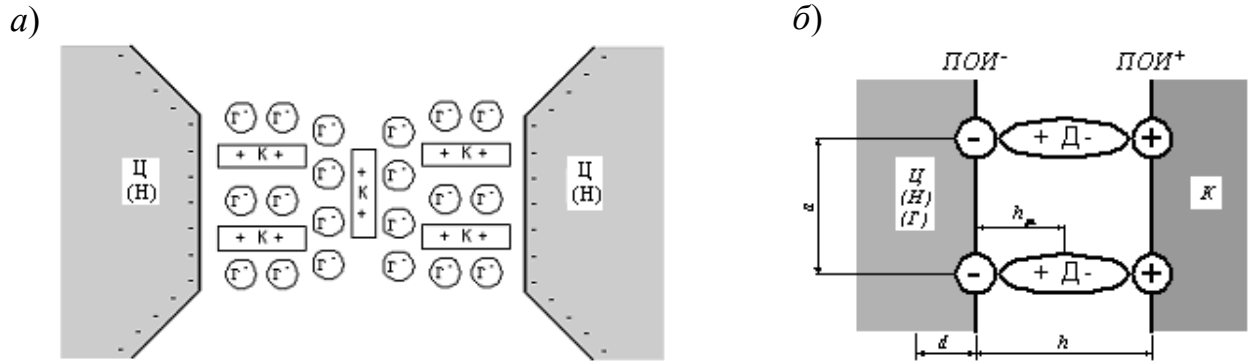


Рис. 1. Заповнення прошарку між частинками цементу продуктами гідратації з електрогетерогенними контактами ЕГК (а) і еквівалентна схема одиничних ЕГК (б)

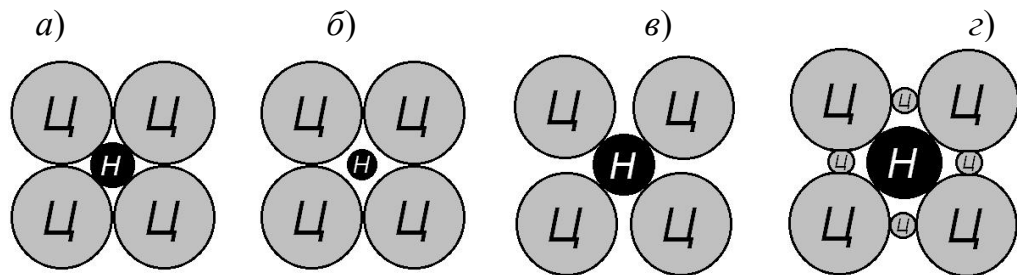


Рис. 2. Схеми сферичних контактів в структурі цементного каменю з мікронаповнювачем

При розсуванні структуроутворюючих часток цементу на відстань δ , яка дорівнює $d_{МИН}^H$, формується об'ємний контакт за схемою на рис. 2, з, при цьому мікроструктура ЦВСН і СПЦВСН і коефіцієнт розсування цементних часток є оптимальними

$$\lambda_{ОПТ}^H = 2,1 \left[1 + \frac{d_{МИН}^H}{d_{МАКС}^H} \right]^3 - 1,1 \quad (3)$$

При $d_{МИН}^H = 5 \text{ мкм}$ і $d_{МАКС}^H = 50 \text{ мкм}$ $\lambda_{ОПТ}^H = 1,69$.

Носіями міцності каменю з ЦВСН і СПЦВСН, як і в цементному камені, є одиничні електрогетерогенні контакти ЕГК (рис. 1, б). У зв'язку з цим міцність ЦВС з мікронаповнювачем і СПЦВСН визначиться добутком міцності одиничного ЕГК при розтягуванні $R_p^{ЕГК}$ на їх поверхневу концентрацію γ на частинках портландиту.

Рівняння для $R_p^{ЕГК}$ і γ мають вигляд

$$R_p^{EGK} = \frac{z^- e(\psi^0)^+}{16 \cdot \varepsilon_{\text{ПОІ}} \cdot \pi^2 dh_{\text{ПОІ}}^2} + \frac{z^- \mu_d(\psi^0)^+}{4.44 \varepsilon_{\mu} \pi^2 z^+ dh_{\mu}^3}, \quad (4)$$

$$\gamma = \gamma_{\text{ПОВ}}^{KG} \cdot \gamma_{\text{ПОВ}}^{\Gamma}, \quad (5)$$

де $z^- z^+$ - валентності потенціалвизначальних іонів; e - заряд електрона, Кл; h_{μ} - відстань між потенціалвизначальним іоном і адсорбованим диполем води; $\gamma_{\text{ПОВ}}^{KG}$, $\gamma_{\text{ПОВ}}^{\Gamma}$ - поверхневі долі кристалогідратів у поверхні розриву цементного каменю при його розтягуванні і гелевих частинок, адсорбованих на поверхні кристалогідратів.

Виражаючи $\gamma_{\text{ПОВ}}^{KG}$ і $\gamma_{\text{ПОВ}}^{\Gamma}$ через об'ємний вміст цементу в цементному тісті (камені) $\frac{V^{KG}}{V_{\text{ЦГ}}}$ і підставляючи відповідні величини, одержано рівняння міцності цементного каменю

$$R_p^{CK} = R_p^{EGK} \cdot \gamma = R_p^{EGK} \cdot 1,35 \alpha A B \frac{\left(\frac{C}{B}\right)^2}{\left(\frac{C}{B} + \rho^C\right) \left[1 - \frac{B_{XC}}{B} \frac{C}{C}\right]} \quad (6)$$

де α - степінь гідратації цементу; А і Б - масові долі кристалогідратних і гелевих продуктів гідратації в загальній кількості новоутворень, відповідно.

Розрахункові значення міцності цементного каменю при стиску $R_{CT}^{CK.P}$ залежно від водоцементного відношення, що змінюється в широкому інтервалі В/Ц від 0,1 до 1, при $\alpha = 0,5$; А = 0,57; Б = 0,65, і відповідні експериментальні дані І.А. Кирсенко, а також концентрації ЕГК γ наведені на рис. 3.

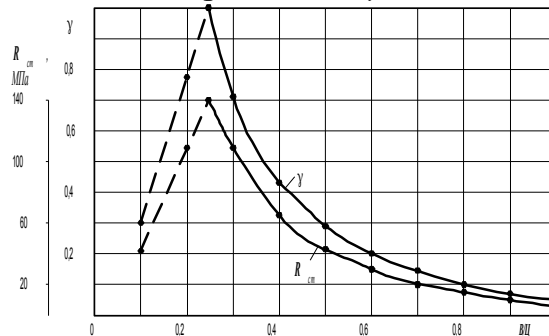


Рис. 3. Залежність розрахункових і експериментальних величин R_{ct} цементного каменю, а також γ від В/Ц

За (6), при $(B/C)_{\text{опт}} = 0,23$ розрахункова міцність цементного каменю при розтягуванні дорівнює $R_p^{CK.P} = 14$ МПа, а при стиску $R_{CT}^{CK.P} = 140$ МПа (приблизно в 10 разів більше, ніж при розтягуванні). Як впливає з рис. 3, розрахункова і експериментальна криві міцності цементного каменю мають однаковий характер зміни від В/Ц і близькі значення їх максимумів. При цьому максимальні значення міцності і γ мають місце при В/Ц = 0,23. Це свідчить про коректність рівняння (6) міцності для цементного каменю і дозволяє використовувати його для розробки рівняння міцності каменю із СПЦВСН.

Кількість кристалогідратів і гелю в продуктах гідратації цементу є величиною постійною, рівною $A+B = 0,57+0,65 = 1,22$. Отже, добуток AB можна виразити як $AB = A \cdot (1,22-A)$. Додаток СП і мікронаповнювач зменшують частку кристалогідратів в СПЦВСН до $A\gamma^{КГ}$. З урахуванням чого рівняння міцності каменю із СПЦВСН може бути подано рівнянням:

$$R_p^{ЦК} = R_p^{ЕГК} \cdot \gamma = R_p^{ЕГК} 1,35\alpha^2 A \cdot \gamma^{КГ} (1,22 - A\gamma^{КГ}) \frac{\left(\frac{Ц}{B}\right)^2}{\left(\frac{Ц}{B} + \rho^Ц\right) \left(1 - \frac{B_{ХС}}{B} \frac{Ц}{Ц}\right)} \quad (7)$$

При розробці рівнянь динамічної η і умовної t в'язкостей для СПЦВСН виходили з того, що цементно-водні суміші, у тому числі суперпластифіковані, і СПЦВСН є концентрованими дисперсними системами, в'язкість η яких підкоряється закону Ейнштейна:

$$\eta_{сум} = \eta_0 (1 + 2,5 \varphi). \quad (8)$$

де $\varphi = \frac{V^Ц}{V^Ц + B}$ - об'ємна концентрація цементу в цементному тісті.

На рис. 4 наведена одержана нами експериментальна залежність умовної в'язкості t цементно-водної суміші від φ . Як встановлено, у міру збільшення об'ємної концентрації φ цементу цементно-водна суміш переходить поступово із стану суспензії ($\varphi < 0,32$) до стану гелю із слабкою взаємодією між частками цементу ($0,32 < \varphi < 0,39$), а потім до структурованої дисперсної системи з сильною взаємодією ($0,39 < \varphi < 0,45$), яка обумовлена електрогетерогенним притяганням $\Pi_{ЦВС.ЕГК}$ між протилежно зарядженими ділянками цементних часток, розділених прошарком води завтовшки h , яке уявимо як добуток міцності одиничних контактів (рис. 1, б) $R_p^{ЕГК}$ на їх поверхневу концентрацію γ .

Величина $R_p^{ЕГК}$ і наступна $\Pi_{ЦВС.ЕГК}$ визначаються, виходячи з рівняння (4):

$$R_p^{ЕГК} = \frac{z^- e(\psi^0)^+}{16 \cdot \varepsilon_{Пол} \cdot \pi^2 d h_{Пол}^3} \quad (9)$$

$$\text{або} \quad R_p^{ЕГК} = A \frac{1}{h_{Пол}^3} \quad (10)$$

$$\Pi_{ЦВС.ЕГК} = 0,125 \cdot A \frac{1}{h^3} \gamma_{C_3S+C_2S} \cdot \gamma_{C_3A} \frac{\left(\frac{Ц}{B}\right)^2}{\left(\frac{Ц}{B} + \rho^Ц\right)} \quad (11)$$

де $\gamma_{C_3S+C_2S} \cdot \gamma_{C_3A}$ - вміст негативно (C_3S+C_2S) і позитивно (C_3A) заряджених

ділянок на поверхні цементної частки; $\left[\frac{C/B}{C/B + \rho^C} \right]^2$ - відображає імовірність

утворення контакту

між цементними частками в даному перерізі.

$$A = \frac{z \cdot e^{(\psi^0)^+}}{32 \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \pi^2} \quad (12)$$

$$h = 2 \cdot \frac{B/C}{S^C} \cdot \frac{CM^3/\rho}{CM^2/\rho} = CM \quad (13)$$

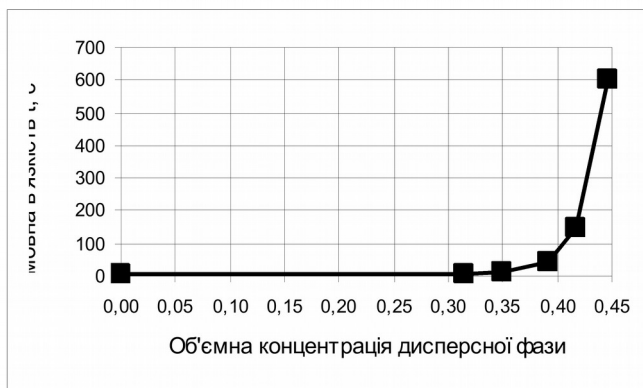


Рис. 4. Експериментальна залежність t, с цементно-водної суміші від об'ємної концентрації цементних часток в ній

Підставляючи експериментально встановлену залежність в вираз для віскозиметра ВЗ-1 $t_{ЦВС} = 49,3 \cdot \eta_{ЦВС}$ (за даними Д.В.Шуміка), а також перетворене рівняння Пуазейля $\eta_{ЦВС} = \Pi_{ЦВС} \delta / \nu$, одержимо остаточне рівняння для в'язкості цементно-водної суміші.

$$\eta_{ЦВС} = 0,125A \cdot (100 \cdot S^C)^3 \cdot \left[\frac{C/B}{C/B + \rho^C} \right]^3 \cdot \gamma_{C_3S+C_2S} \cdot \gamma_{C_3A} \cdot \left[\frac{C/B}{C/B + \rho^C} \right]^2 \cdot \frac{\delta}{\nu} = A \cdot C \cdot \left[\frac{C/B}{C/B + \rho^C} \right]^3 \cdot \left[\frac{C/B}{C/B + \rho^C} \right]^2 \cdot \frac{\delta}{\nu} \cdot \frac{H \cdot c}{M^2} \quad (14)$$

де: $C = 0,125 \cdot (100 \cdot S^C)^3 \cdot \gamma_{C_3S+C_2S} \cdot \gamma_{C_3A} \cdot \frac{\delta}{\nu}$; δ - товщина прошарку води між частками цементу в цементно-водній суміші, в якому швидкість потоку змінюється від 0 до максимального значення; ν - швидкість течії потоку у ВЗ-1, м/с.

Прошарок води при $B/C = 0,23$ є зв'язаним поверхнею часток цементу і стінками капіляра і в зв'язку з цим є нерухомим. Враховуючи $t_{B/C} = \frac{t_{ЦВС}}{B/C - 0,23}$,

$\nu = V/S \cdot t_{B/C}$ і величини

А і Б, одержимо остаточне рівняння умовної в'язкості

$$t_{\text{ЦВС}} = 0,49 \frac{1}{\left(\frac{B}{\text{Ц}} - 0,23\right)^4} \cdot \frac{1}{\left(\frac{B}{\text{Ц}} - 0,23\right)^2} \cdot \frac{1}{\left(\frac{\text{Ц}}{B} + \rho^{\text{Ц}}\right)^2} \quad (15)$$

Залежності розрахункової $t_{\text{ЦВС}}$ і експериментальної в'язкості t_E , побудованої за результатами власних експериментів, від В/Ц наведені на рис. 5. Добрий збіг цих кривих свідчить про коректність рівняння (15).

Отже, вплив добавки-суперпластифікатора на в'язкість виявляється в тому, що її молекули адсорбуються на позитивно заряджених ділянках цементу (C_3A) і перезаряджають їх на негативні. Тому в (9) електроповерхневий потенціал $(\psi^0)^+$ стає негативним $(\psi^0)^-$, а іон-іонна взаємодія замість притягальної стає відштовхувальною, у зв'язку з чим СПЦВС поводить як суспензія.

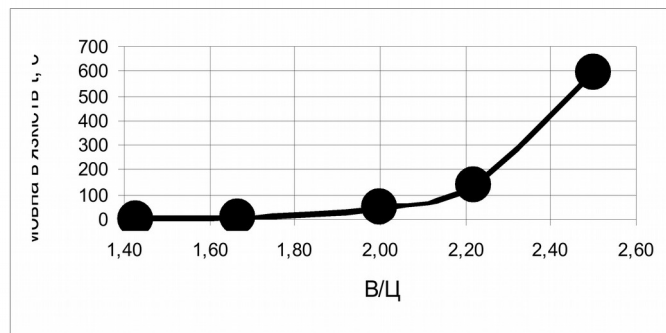


Рис. 5. Залежність умовної в'язкості цементно-водної суміші від В/Ц
●—розрахункова; □ – експериментальна

При $(\text{СП})_{\text{опт}}$ притягальна взаємодія зникає повністю, і крива залежності в'язкості від концентрації ϕ цементу в СПЦВС, або від Ц/В, наближається до лінійної (рис. 4). Добавка СП також приводить до перезарядки поверхні C_3A з позитивної на негативну і СПЦВСН також поводить як суспензія.

У четвертому розділі приведено експериментальні дослідження міцності, реологічних і фільтраційних характеристик СПЦВСН. Для проведення експериментальних досліджень розроблені нові методики випробувань: визначення оптимального коефіцієнта розсунення частинок цементу $\lambda_{\text{опт}}^{\text{Ц}}$, розмірів часток цементу і мікронаповнювача, пустотності і оптимального водотвердого відношення для мікронаповнювача $(\text{В/Н})_{\text{опт}}$; оптимального коефіцієнта розсунення зерен піску $\mu_{\text{опт}}$; оптимальної кількості добавки-суперпластифікатора $(\text{СП})_{\text{опт}}$.

Сутність методик визначення оптимальних величин коефіцієнтів розсунення зерен піску $\mu_{\text{опт}}$ і визначення розмірів часток цементу і мікронаповнювача полягає у визначенні експериментальних $\rho^{c_m}_e$ і розрахункових $\rho^{c_m}_p$ значень щільності цементно-піщаних сумішей з різними коефіцієнтами розсунення зерен піску μ , що задаються, і побудові кривих залежності $\rho^{c_m}_e$ і $\rho^{c_m}_p$ від μ , рис. 6 (приклад для дрібного піску, $M_{\text{кр}} = 1$).

За екстремальними точками першого ($\mu = 1,27$) і другого ($\mu_{\text{опт}} = 2,7$) максимумів визначають розміри мінімальної і найбільш представницької фракцій цементу за формулою

$$d^u = \left[\frac{\mu + 1,1}{2,1} \right]^{0,333} - 1 \cdot d^p \quad (16)$$

Відповідні значення $d_{Ц}$ дорівнюють 5 мкм і 50 мкм. Розміри часток кварцового і керамзитового пилю $d_{КВ} = 37$ мкм і $d_{КЕР} = 77$ мкм визначені за подібними кривими для суміші піску дрібного, мікронаповнювача і води П+Н+В.

Сутність методики визначення Π_{VC}^H і $(В/Н)_{\text{опт}}$ полягає в побудові кривих залежності ρ^{cm_e} і ρ^{cm_p} від $В/Н$ і визначення Π_{VC}^H і $(В/Н)_{\text{опт}}$ за величинами $В/Н$ в характерних точках на цій кривій.

Методики визначення оптимальних $(В/Ц)_{\text{опт}}$ і $(СП)_{\text{опт}}$ в СПЦВС оснований на визначенні умовної в'язкості t (с) суміші цемент-вода з різними $В/Ц$ - для визначення $(В/Ц)_{\text{опт}}$, а також сумішей при $В/Ц \approx 0,32$ з різним вмістом добавки СП - для визначення $(СП)_{\text{опт}}$. Вимірювання здійснюються за допомогою віскозиметра ВЗ-1. За результатами вимірювань будують графіки залежності t (с) від $Ц/В$ і t (с) від кількості СП в суміші (рис. 7, а, б). За відповідними переломами на графіках визначають $(В/Ц)_{\text{опт}}$ і $(СП)_{\text{опт}}$ (у даному випадку 0,3 і 0,3, відповідно).

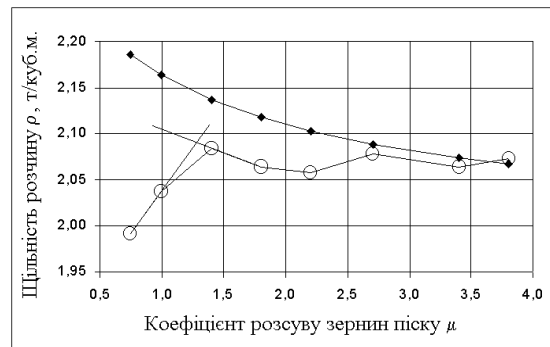


Рис. 6 Залежність щільності ρ цементно-піщаного розчину від коефіцієнта розсіву μ зерен піску (дрібний пісок з $M_{кр} = 1,0$)

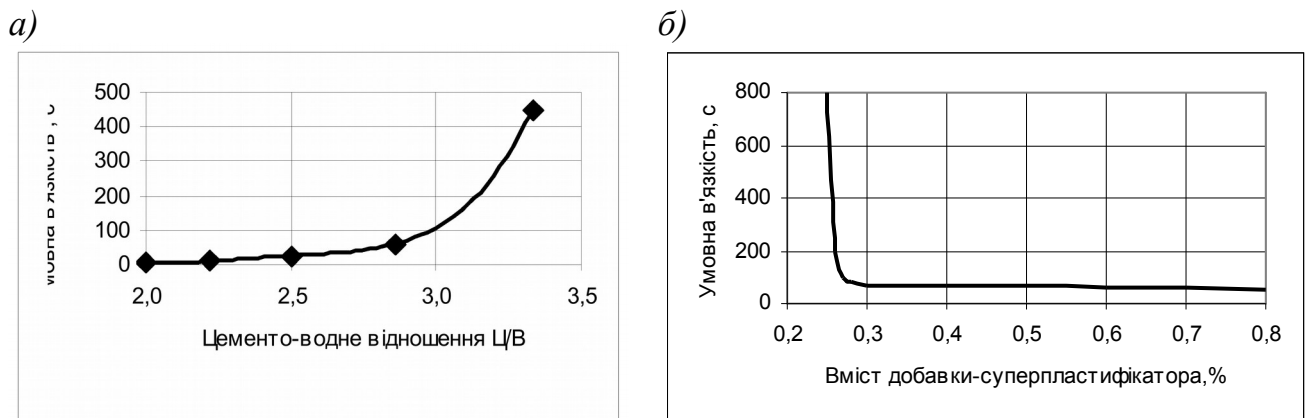


Рис. 7. Залежність умовної в'язкості цементно-водної суміші від $В/Ц$ (а) і від витрати добавки-суперпластифікатора (б)

За допомогою викладених методик досліджено вплив кількості різних добавок-

суперпластифікаторів СП на умовну в'язкість t (с) СПЦВС. Дослідженню підлягали добавки з найбільш високим і стабільним суперпластифікуючим ефектом: С-3, Перамін, Мельмент. Добавки С-3 і Перамін мають однакові і невисокі, в порівнянні з іншими відомими добавками СП, величини $(СП)_{опт} = 0,3 \%$ при відповідній умовній в'язкості $t = 60$ с. Добавка Мельмент має найбільший розріджуючий ефект - $t = 30$ с при $(СП)_{опт} = 0,15$. Однак СПЦВС з Мельментом розшаровується протягом декількох (3-5) хвилин, що не дозволить використовувати таку СПЦВС для нагнітання і ін'єктування в тунелях і інших спорудах.

У результаті цих досліджень показано, що $(СП)_{опт}$ визначається її адсорбцією в мінімально необхідній кількості на поверхні (C_3A) цементних часток. При цьому СПЦВС і СПЦВСН мають мінімальну в'язкість за відсутності в ній вільної води. Надлишки добавки, понад $(СП)_{опт}$, адсорбуються на поверхні позитивно заряджених продуктів гідратації цементу, зменшуючи кількість ЕГК і знижуючи міцність каменю.

Виконано експериментальні дослідження впливу вмісту мікронаповнювачів (керамзитового і кварцового пилу) на міцність при стиску і згині, а також на морозостійкість наповненого цементного каменю (ЦКН).

Дослідження показали, що введення як кварцового, так і керамзитового пилу, зменшує 28-добову міцність каменю при стиску $R_{ст}$, проте збільшує міцність при згині $R_{зг}$. Кварцовий пил, зокрема, в кількості до 20 % (цементу 80 %) збільшує $R_{зг}$ на 58%. При 45 % кварцового пилу $R_{зг}$ залишається на рівні вихідного цементного каменю, тоді як $R_{ст}$ зменшується, рис. 8. Для керамзитового пилу характер кривих аналогічний, однак характеристики міцності значно нижчі. Подібні експерименти повторювали тричі, тенденція підтвердилася.

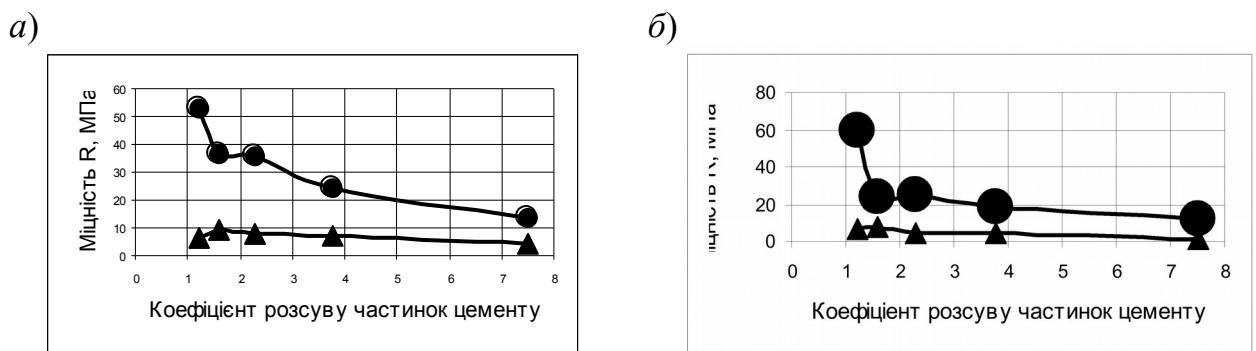


Рис. 8. Залежність міцності ЦКН від λ^{II} сумішшю мікронаповнювача і води Н+В.

Верхня крива – при стиску, нижня – при згині.

а - кварцовий пил; б - керамзитовий пил

Зменшення міцності при стиску при введенні мікронаповнювачів пояснюється збільшенням $V/C_{ст}$, а при згині - зменшенням деформацій умовно пружного стиску і швидконатікаючої повзучості в стислій зоні зразків-балок, що згинаються, зменшенням прогину, деформацій розтягу в розтягнутій зоні, а звідси і міцності при згині. Це виявляється і в залізобетонних конструкціях, що

згинаються, у зв'язку з чим забезпечення оптимального вмісту мікронаповнювача в бетоні повинно привести до підвищення тріщиностійкості конструкцій з нього, що згинаються.

Характерно, що максимум значного (58%) приросту міцності при згині для цементного каменю з кварцовим мікронаповнювачем ЦКН досягається при $\lambda^u \approx 1,6$ (рис. 8), що близько до його оптимальної величини ($\lambda_{opt}^u = 1,69$).

Згідно випробуванням на морозостійкість (за 3-ім способом – 50°C в розчині $NaCl$) зразки ЦК і ЦКН оптимального складу ($\lambda^u \approx 1,6$) витримали за зовнішнім виглядом 21 цикл випробувань, що відповідає 1000 циклам випробувань за 1-им способом ($T = -20^\circ C$ без $NaCl$). Вплив кількості кварцового пилу і коефіцієнта розсунення λ^u на міцність R_{CT} ЦКН після заморожування і відтавання наведений на рис. 9. Як показано, при $\lambda^u \approx 2,2$ (кварцового пилу - 30 %) зразки практично зберегли свою міцність - 36 МПа (до заморожування) і 32,5 МПа (після заморожування). У той же час R_{CT} зразків без мікронаповнювача знизилося майже вдвічі - з 52,5 МПа до 29 МПа (до і після заморожування).

Морозостійкість зразків з керамзитовим пилом набагато нижча, ніж з кварцовим – максимум 12 проти 21. Більша морозостійкість ЦКН з кварцовим пилом, у порівнянні з керамзитовим і цементним каменем без мікронаповнювача ЦК обумовлена формуванням в інтервалі $\lambda^u=1,6-2,2$ оптимальної мікроструктури і проявом ефекту, що структурує (рис. 2, з).

Для дослідження ефекту пептизації флокул з цементних часток виготовлені зразки цементно-водної суспензії з різною кількістю добавки С-3 – від 0,25% до 1% при Ц/В=0,1, які потім аналізували під оптичним мікроскопом. На рис. 10 представлені знімки цементно-водних сумішей без С-3 (склад 1) і складу 6 з С-3 = 0,6 %.

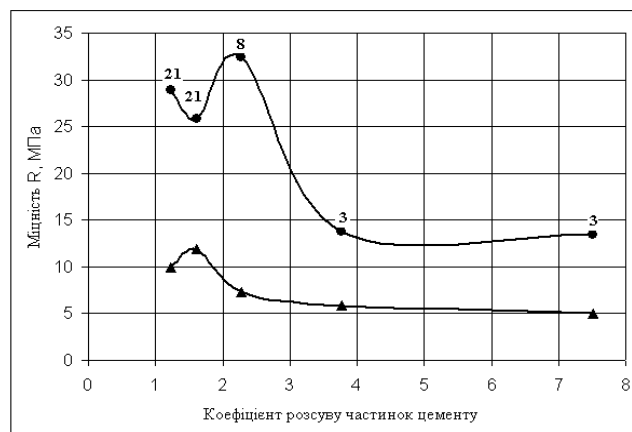


Рис. 9. Залежність R після пропарювання наповненого цементного каменю і кількість циклів заморожування і відтавання після випробувань на морозостійкість при різному коефіцієнті розсунення часток цементу. Верхня крива – при стиску, нижня – при згині

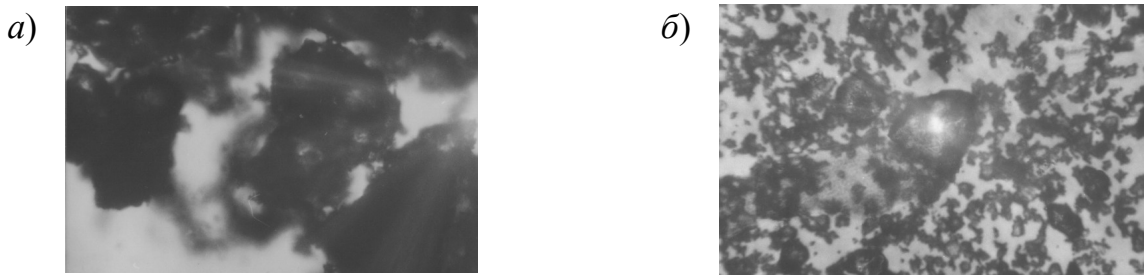


Рис. 10. Цементно-водні суміші, $\times 47$. *a* - склад 1 С-3 = 0%. $d_{CP, \PhiЛ} = 600$ мкм і більше; *б* - склад 6. С-3 = 0,6%. $d_{CP, \PhiЛ} = 100-200$ мкм, $d_{мин} = 50$ мкм і менше.

Оптична мікроскопія

За цими знімками в ЦВС без С-3 (склад 1) всі частки флокульовані, розмір флокул досягає 600 мкм і більше. Застосування СП дійсно викликає пептизацію часток в цементному тісті, в результаті якої із збільшенням кількості добавки С-3 поступово зменшується розмір і кількість флокул. У складі 6 при С-3 = 0,6% нефлокульовані частки цементу розмірами до 50 мкм переважають (рис. 10 б).

Для досліджень за допомогою рентгенографічного РГ, інфрачервоно-спектроскопічного ІЧС, і термографічного ДТА методів аналізу виготовлялися зразки цементного каменю без мікронаповнювача ЦК і ЦКН з кварцовим пилом, $V/(Ц+Н)=0,38$, з добавкою «Дофен» 0,25%, пропарювання при $T = 80^{\circ}C$ за стандартним режимом, витримування після пропарювання протягом 28 діб при $T = +20^{\circ}C$.

Виготовлено шість складів: EMC4 - 1:0; EMC1 - 0,86:0,14; EMC2 - 0,7:0,3; EMC3 - 0,56:0,44; EMC5 - 0,42:0,58; EMC6 - 0,29:0,71.

Співставлення електронно-мікроскопічних знімків усіх складів ЦКН з бездобавочним ЦК і між собою показує, що із збільшенням вмісту кварцового мікронаповнювача серед кристалічних продуктів гідратації зустрічається в основному гідромоносульфоалюмінат кальцію ГМСАК, зменшується за кількістю, а потім зникає крупнокристалічний портландит СН, збільшується кількість ГСК із збільшенням частинок волокнистих ГСК в них, зникає непокрита поверхня клінкеру і збільшується площа непокритої поверхні кварцового мікронаповнювача. Волокнисті гідросилікати кальцію С-S-Н на субмікрорівні утворюються з окремих сферичних частинок розміром приблизно $10 \div 15$ nm. Вони ж складають і основну масу суцільного гелю С-S-Н. Такі ж дискретні частинки покривають поверхню кристалів. Мінімальна відстань між такими частинками гелю складає близько $20 \div 30$ nm. Це свідчить про те, що частки гелю взаємодіють з активними центрами кристалів, зростаючи на них або прилипаючи після свого утворення за механізмом адагуляції.

При максимальній кількості кварцового пилу вміст волокнистих ГСК переважає, а в зразках 6-го складу серед гідросилікатів кальцію вже виявляється тоберморитовий гель (низькоосновний ГСК). При цьому волокна гелю мають явно напрямлений характер (рис. 11), що обумовлено орієнтуючим впливом поверхні кристалогідратів.

Виникнення тоберморитового гелю свідчить про зв'язування вапна поверхнею кварцового пилу, що впливає з характеру її поверхні, фрагмент 7, (рис. 12, *a*), де непокритих поверхонь кварцу не виявляється.

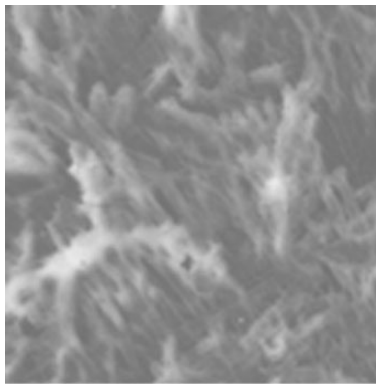


Рис. 11. Збільшений фрагмент зони волокнистих ГСК, $\times 31700$

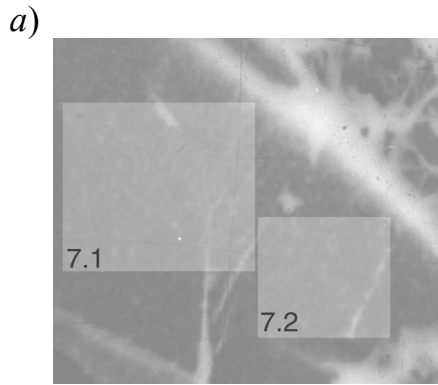
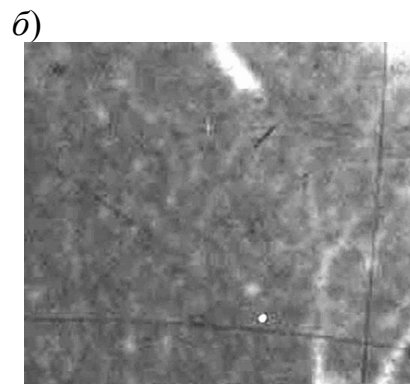


Рис. 12. Збільшений фрагмент 7 з EMC 6.4, $\times 24000$ (а) і вікно 7.1 в ньому, $\times 39000$ (б)



Така взаємодія створює додаткові електрогетерогенні контакти в структурі ЦКН і забезпечує збільшення міцності в порівнянні з бездобавочним ЦК при однакових значеннях В/Ц.

Вплив піщаного пилу на фазовий склад продуктів гідратації цементу також оцінювався за допомогою комплексу фізико-хімічних методів дослідження - ІЧС, РГ, ДТА.

Для підвищення достовірності даних застосованих методів фізико-хімічного аналізу були визначені величини інтенсивностей ліній $I_{РГ}$, смуг поглинання $I_{ІЧС}$ і термoeffектів $I_{ДТА}$ портландиту, ідентифікаційні ознаки якого не викликають сумніву. За цими даними визначені питомі (на одиницю маси цементу) інтенсивності $I_{РГ}/Ц$, $I_{ІЧС}/Ц$ і $I_{ДТА}/Ц$ портландиту залежно від вмісту мікронаповнювача (рис. 13).

Згідно кривих на цьому рисунку, кварцовий пил викликає збільшення кількості портландиту у складі продуктів гідратації цементу, причому залежність має екстремальний характер з максимумом при вмісті пилу 0,44 (ЦКН3). Це обумовлено, як відмічалось, активною поверхнею кварцового пилу, активні центри якого служать центрами зародкоутворення і зростання портландиту СН, що узгоджується з даними електронно-мікроскопічних знімків.

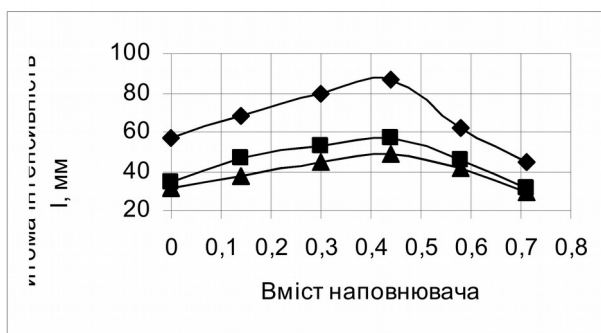


Рис. 13. Питомі інтенсивності ліній $I_{РГ}/Ц$, смуг поглинання $I_{ІЧС}/Ц$ і ендоефектів $I_{ДТА}/Ц$ портландиту залежно від вмісту кварцового пилу в ЦКН

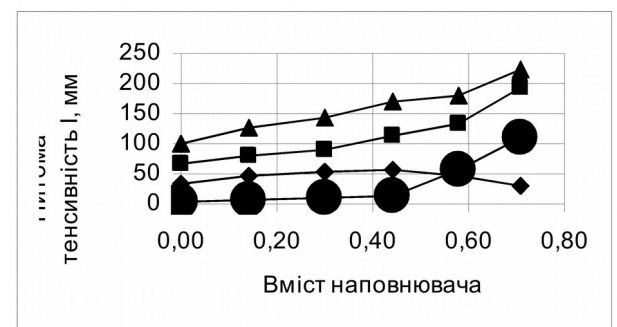


Рис. 14. Питомі інтенсивності смуг поглинання і ендоефектів $I_{СН}/Ц$, $I_{(СН+ГСК)}/Ц$, $I_{ГСК}/Ц$ - для CSH(1) і тоберморитового гелю $I_{ТТ}/Ц$ залежно від вмісту кварцового пилу в ЦКН

Еtringіт у складі продуктів гідратації всіх випробуваних зразків відсутній. Замість нього утворювався гідромоноссульфоалюмінат кальцію ГМСАК, що підтверджується набором характерних для нього ліній 0,45 nm, 0,4 nm и 0,287 nm.

Для оцінки впливу мікронаповнювача на утворення гідросилікатів кальцію визначені і проаналізовані їх абсолютні і питомі інтенсивності смуг поглинання $I_{КС}$ і термоефектів $I_{ДТА}$ залежно від вмісту мікронаповнювача, рис. 14. Дані графіків на ньому свідчать, що при збільшенні кількості мікронаповнювача до $H = 0,44$ кварцовий пил викликає незначне збільшення кількості тоберморитового гелю (ТГ), а при подальшому збільшенні аж до $H = 0,71$ - значне. При цьому зона різкого збільшення кількості тоберморитового гелю співпадає із зоною зниження темпів збільшення і навіть зменшення кількості портландиту (СН), значно знижується кристалічність продуктів гідратації, що видно з відношення СН до ГСК (рис. 15), а у складі гідросилікатної маси збільшується кількість найбільш низькоосновного гідросилікату – тоберморитового гелю $C_5S_6H_5$ (рис. 14, нижня крива).

У п'ятому розділі на основі проведених експериментальних досліджень розроблені нові способи визначення оптимальних складів СПЦВСН, а також технології герметизації обводненого тунелю.

Спочатку визначають експериментально характеристики матеріалів, а також $(B/H)_{opt}$ і $(СП)_{opt}$, потім виконують розрахунок за відповідними формулами.

Визначення оптимального складу СПЦВСН.

$$\lambda_{opt}^u = 2,1 \cdot \left[1 + \frac{d_{MIN}^u}{d_{MAX}^u} \right] - 1,1; \quad \left[\frac{H}{C} \right]_{opt} = \frac{\lambda_{opt}^u \cdot \frac{1}{\rho_{НАС}^u} \cdot \Pi_{УС}^u \cdot \left[\frac{B}{C} \right]_{opt}}{\frac{1}{\rho^u} + \left(\frac{B}{H} \right)_{opt}}$$

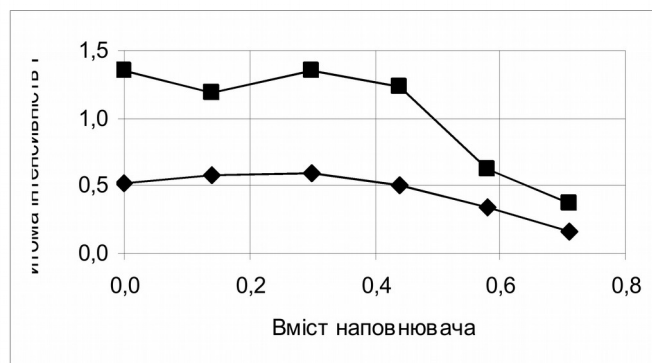
$$C = \frac{1000}{\frac{1}{\rho^u} + \left[\frac{B}{C} \right]_{opt} + \left[\frac{H}{C} \right]_{opt} \cdot \frac{1}{\rho^u} + \left(\frac{B}{H} \right)_{opt}}$$

$$H = C \cdot \left[\frac{H}{C} \right]_{opt}; \quad B = C \cdot \left[\frac{B}{C} \right]_{opt} + H \cdot \left(\frac{B}{H} \right)_{opt};$$

$$СП = C \cdot (СП)_{opt}$$

Одержаний в прикладі склад із СП «Дофен» (при $(СП)_{opt} = 1\%$, $(H/C)_{opt} = 0,28$):

$C = 1385 \text{ кг/м}^3$, $H = 388 \text{ кг/м}^3$, $B = 408 \text{ л/м}^3$, $СП = 3,5 \text{ кг/м}^3$.



—■— ДТА; —◆— ІЧС

Рис. 15. Залежність відношення інтенсивностей смуг поглинання ІЧС і ендоефектів ДТА портландита до гідросилікатів кальцію $I_{CH}/I_{ГСК}$ від вмісту мікронаповнювача

Визначення складу СПЦВСН заданої міцності.

$$R_{СТ.28}^{МАКС} = \frac{R_{СТ.ПШ}^{МАКС}}{0,7} = 1,43 \cdot R_{СТ.ПШ}^{МАКС}, \text{ МПа}$$

$$\gamma = \frac{R_{СТ.28}^{ЗАВД}}{R_{СТ.28}}; \text{ В/Ц - за графіком, як на}$$

рис. 3

$$\frac{H/Ц}{H/Ц_{ОПТ}} = \frac{1 + \left(\frac{B}{H}\right)_{ОПТ} \cdot \frac{1}{\frac{B}{Ц}_0} - \frac{B}{H}}{1 - \left(\frac{B}{H}\right)_{ОПТ} \cdot \frac{1}{\frac{B}{Ц}_0} - \frac{B}{H}}$$

Подальший розрахунок виконують за рівняннями для СПЦВСН оптимального складу, підставляючи в них замість $(B/Ц)_{ОПТ}$ потрібне $B/Ц$.

Розроблені способи, що захищені двома позитивними рішеннями на видачу патентів і одним декларативним патентом України, де до складу винаходів ввійшли методики і способи визначення характеристик і компонентів цементно-наповненої складової бетону

З урахуванням розробленої СПЦВСН нами вдосконалена нова технологія, що забезпечує повну гідроізоляцію і обезводнення обробки і порід у заобробному просторі на глибину, що виключає промерзання обводнених шарів.

При цьому передбачається також герметизація холодних швів за допомогою проникаючих складів за спеціальною технологією. Крім того, в дисертації розроблена схема нагнітання СПЦВСН в період руху потягів, що забезпечить значне зниження термінів і вартості ремонту за рахунок суттєвого зменшення кількості «вікон» і безупинного руху потягів в період ремонту.

У шостому розділі приведено дані експлуатаційних випробувань і впровадження результатів досліджень. Експлуатаційні випробування СПЦВС і СПЦВСН, а також вдосконаленої технології герметизації і зміцнення тунелю виконані на найбільш обводненій ділянці завдовжки 15 м залізничного тунелю на 128 км ділянки Самбор-Сянки (на перегоні Явора-Турка) Львівської залізниці. У результаті експлуатаційної перевірки протягом 8 років після нагнітання підтвердилася висока ефективність розроблених складів СПЦВСН, технології їх нагнітання, висока якість гідроізоляції тунелю.

Результати досліджень впроваджено: при корегуванні проекту, виконаного Львівським проектним інститутом Львівтранспроєкт, і здійсненні капітального ремонту тунелю на перегоні Явора-Турка Львівської залізниці; при підсиленні фундаменту кам'яної мостової опори залізничного мосту через р. Сів. Донець біля ст. Занки Південної залізниці, в комплексі ремонтних робіт попередньо напруженої залізобетонної прогонової споруди залізничного моста поблизу м. Суми Південної залізниці; при розробці нормативної документації - галузевої методики з приготування і нагнітання СПЦВС за обробку тунелю; Інструкції по нагнітання розчинів Мінтрансу України; при розробці пам'яток і рекомендацій Міжнародної організації співробітництва залізниць ОСЗ; при проведенні учбового процесу в УкрДАЗТ.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Суперпластифікована цементно-водна суспензія з мікронаповнювачем СПЦВСН, якій присвячена тема дисертації, дозволяє забезпечити надійну гідроізоляцію і підсилення обводнених тунелів, що руйнуються, багато з яких через недосконалість застосованих цементно-водних складів (ЦВС) і розчинів для нагнітання за обробку тунелів, знаходяться в передаварійному стані.

2. При створенні СПЦВСН розвинуто теоретичні уявлення: про мікроструктуру СПЦВСН, що формується за рахунок утворення об'ємних контактів між частками цементу і мікронаповнювача з електрогетерогенними контактами ЕГК між ними, і її мікроструктурну характеристику – коефіцієнт розсунення часток цементу мікронаповнювачем і водою λ^u ; про оптимальну мікроструктуру СПЦВСН з оптимальною кількістю добавки-суперпластифікатора $(СП)_{opt}$ і оптимальними структурними характеристиками $(В/Ц)_{opt}$, λ^u_{opt} і $(Н/Ц)_{opt}$, що забезпечують високі проникаючу здатність, міцність, водонепроникність і морозостійкість СПЦВСН; про механізм впливу добавок-суперпластифікаторів на в'язкість СПЦВСН; про міцність каменю із СПЦВСН з розробкою відповідних фізико-математичних моделей.

3. Розроблено нові методики експериментальних випробувань: визначення λ^u_{opt} , розмірів часток цементу і мікронаповнювача, оптимального водо-твердого відношення для мікронаповнювача $(В/Н)_{opt}$; $(СП)_{opt}$. Методики засновані на визначенні розрахункової і експериментальної щільності сумішей з піску, цементу, мікронаповнювача і води, на побудові графічних залежностей умовної в'язкості ЦВС і СПЦВС від $В/Ц$ і кількості добавки СП і знаходженні вказаних характеристик за характерними точками на графіках.

4. На основі виконаних експериментальних досліджень показано, що введення мікронаповнювача, як у вигляді кварцового, так і керамзитового пилу, зменшує міцність на стиск $R_{ст28}$ наповненого цементного каменю ЦКН, однак збільшує міцність при згині $R_{зг28}$ у порівнянні з міцністю ненаповненого цементного каменю ЦК. При цьому кварцовий пил за рахунок ефекту, що структурує, викликає значно більше збільшення міцності $R_{стзг}$, ніж керамзитовий. Зменшення міцності при стиску обумовлене збільшенням дійсного водоцементного відношення $(В/Ц)_{дст}$, а при згині - зменшенням деформацій (від умовно пружного стиску і швидконатікаючої повзучості) в стислій зоні зразків, що згинаються. Максимум приросту міцності при згині, а також водонепроникності і морозостійкості для ЦКН з кварцовим пилом досягається при оптимальному коефіцієнті розсунення часток цементу $\lambda^u_{opt} = 1,69$ ($Н/Ц \approx 0,3$) за рахунок його ефекту, що структурує. Це виявляється і в конструкціях, що згинаються, у зв'язку з чим забезпечення оптимального вмісту мікронаповнювача в бетоні повинно привести до підвищення тріщиностійкості конструкції з нього.

5. За даними комплексних досліджень з допомогою ЕМС, РГ, ІКС і ДТА встановлено, що із збільшенням вмісту кварцового пилу серед кристалічних продуктів гідратації в ЦКН зустрічаються в основному гексагональний гідромоносульфоалюмінат кальцію $C_4\hat{A}SH_{12}$, гідроалюмінат кальцію C_4AH_{13} або їх тверді розчини, відсутній еtringіт, зменшується за кількістю, а потім практично зникає крупнокристалічний портландит, збільшується кількість і

знижується основність гідросилікатів кальцію ГСК. Кварцовий мікронаповнювач в ЦКН взаємодіє з $\text{Ca}(\text{OH})_2$, аморфізовані частинки якого покривають поверхню кварцового пилу і створюють додаткові електрогетерогенні контакти в структурі ЦКН, забезпечуючи цим збільшення міцності у порівнянні з бездобавочним ЦК при однакових В/Ц.

6. Розроблено способи визначення оптимальних складів СПЦВСН (із кварцовим пилом), а також складу із заданною міцністю. Експериментальна перевірка показала, що СПЦВСН, склади яких визначені за цими способами, мають високу текучість, водонепроникність і морозостійкість при значному (до 30-90%) зменшенні витрати цементу.

7. Вдосконалено технологію проведення робіт з гідроізоляції і підсиленню обводнених тунелів з використанням СПЦВСН, розроблено технологічну схему нагнітання СПЦВС і СПЦВСН з використанням камер і ніш тунелю, що дозволяє проводити нагнітання без перерв у русі поїздів.

8. Результати досліджень впроваджено: при корегуванні проекту і виконанні капітального ремонту залізничного тунелю на Львівській залізниці; на Південній залізниці у бетоні при підсиленні фундаменту кам'яної опори і при капітальному ремонті попередньо напруженої залізобетонної прогонової споруди залізничних мостів; при розробці нормативної документації - галузевої методики з приготування і нагнітання СПЦВС за обробку тунелю; Інструкції по нагнітання розчинів Мінтрансу України; при розробці пам'яток і рекомендацій Міжнародної організації співробітництва залізниць ОСЗ; при проведенні учбового процесу в УкрДАЗТ.

Основні результати дисертації викладено в роботах:

1. Физико-математические модели долговременной ползучести и безнапорной водопроницаемости цементного камня и бетона / А.Н.Плугин, А.А.Плугин, О.А.Калинин, С.В.Мирошніченко, С.Н.Кудренко, А.В.Никитинський, В.А.Лютый // Зб. наук. праць. Серія «Технічні науки».- Луганськ: ЛНАУ, 2004.- №40(52). - С.145-154 (Особистий внесок здобувача – удосконалив схему прошарку новоутворень з гелю і кристалогідратів і пов'язав її з деформаціями довготривалої повзучості бетону).

2. Нова технологія ремонту кам'яних опор з силовими тріщинами / А.М. Плугін, С.В.Мірошніченко, О.А.Калінін, А.А.Плугін, В.К.Бабенко, А.В.Никитинський, В.А.Лютый // Питання підвищення надійності залізничної колії та інженерних споруд: Зб. наук. праць. - Харків: ХарДАЗТ, 2001. - Вип. 48. - С. 4-10. (Особистий внесок здобувача – виконав експериментальні дослідження, пов'язані з герметизацією опори і оптимальним складом СПЦВС визначеним за розробленою автором методикою).

3. Содержание и ремонт инженерных сооружений, работающих в сложных условиях / А.Н.Плугин, О.А.Калинин, Д.В.Шумик, А.В.Никитинський, В.К. Бабенко, А.Е.Тарасенко, А.А.Плугин // Залізничний транспорт України. – 2001. - №2(23).

С. 49-53 (Особистий внесок здобувача – узагальнив дані про стан тунелів і описав нову технологію гідроізоляції тунелю).

4. Механизм влияния добавок-суперпластификаторов на прочность цементного камня из СПЦВС / А.Н.Плугин, Д.В.Шумик, А.А.Плугин, О.А.Калинин, А.В.Никитинский // Науковий вісник будівництва. - Харків: ХДТУБА; ХОТВ АБУ, 2000. - Вип. 10. – С. 138-146 (Особистий внесок здобувача – удосконалив рівняння міцності з урахуванням КГ/Г).

5. Долговременная ползучесть бетона и напряженно-деформированное состояние железобетонных изделий и конструкций / А.Н.Плугин, А.А.Плугин, С.Н.Кудренко, О.А.Калинин, С.В.Мирошниченко, Л.В.Трикоз, А.В.Никитинский, В.А.Лютый // Зб. наук. праць. - Харків: ХарДАЗТ, 2004. - С. 5-47 (Особистий внесок здобувача – виконав експерименти і узагальнив їх результати із залежності деформацій повзучості від В/Ц).

6. Гидроизоляция обводненных тоннелей / А.Н.Плугин, Арт.Н.Плугин, С.В.Мирошниченко, Д.В.Шумик, А.В.Никитинский, А.А.Плугин, Г.П.Кислый // Сучасні проблеми проектування будівництва та експлуатації споруд на шляхах сполучення: Зб. наук. праць. - Київ: УТУ, 2000. - №59. – С. - 182-186 (Особистий внесок здобувача – виконав експерименти і узагальнив їх результати із впливу на СПЦВС добавок-суперпластифікаторів SL і Дофен).

7. Долговечность конструкций и сооружений из бетона эксплуатируемых в условиях обводненности / А.Н.Плугин, А.А.Плугин, О.А.Калинин, Д.А.Плугин, О.С. Борзяк, А.В.Никитинский, О.С. Герасименко // Сучасні проблеми проектування будівництва та експлуатації споруд на шляхах сполучення: Зб. наук. праць. – Київ: УТУ, 2006. - С. 248 – 252 (Особистий внесок здобувача – узагальнив свої дослідження по гідроізоляції тунелів і опор мостів в обводнених умовах).

8. Никитинский А.В. Влияние микронаполнителей на фазовый состав, структуру и свойства цементного камня // Зб. наук. праць. - Харків: УкрДАЗТ, 2006. – Вип. 77. - С. 71-82

9. Спосіб визначення складу важкого бетону з мінеральним наповнювачем. / А.М.Плугін, О.А.Калінін, С.В.Мірошніченко, А.А.Плугін, Арт.М.Плугін, С.М.Кудренко, І.В.Подтележнікова, О.С.Герасименко, В.А.Лютий, А.В.Никитинський - Патент UA 71122. - Опубл. 15.06.2006. - Бюл.№6 (Особистий внесок здобувача – розробив методики визначення розмірів частинок цементу, $(V/H)_{\text{опт}}$ і $(H/C)_{\text{опт}}$).

10. Суперпластифікована цементно-водяна суспензія СПЦВС для цементації гірських порід і будівельних конструкцій: Заявка №20031210920. Україна. МПК 7 C04B28/12 / А.М.Плугін, Арт.М.Плугін, О.А.Калінін, С.В.Мірошніченко, А.А.Плугін, Д.В.Шумик, Д.А.Плугін, А.В.Никитинський, В.А.Лютий, М.Д.Костюк - Опубл. 15.11.2004. - Бюл.№11 (Особистий внесок здобувача – розробив методики визначення $(V/C)_{\text{опт}}$ і $(СП)_{\text{опт}}$).

11. Спосіб визначення складу високоміцного, тріщиностійкого і водонепроникного бетону: / А.М. Плугін, О.А.Калінін, С.В.Мірошніченко, А.А.Плугін, С.М.Кудренко, В.А. Лютий, А.В.Никитинський, І.В.Подтележнікова, Г.О.Линник, М.Д.Костюк, В.О.Яковлев. - Патент UA 62613.

- Опубл. 15.12.2003. - Бюл.№12 (Особистий внесок здобувача – розробив частину, що стосується визначення складу СПЦВС в бетоні).

АНОТАЦІЯ

Никитинський А.В. Наповнені суперпластифіковані цементно-водні суспензії для герметизації і підсилення обводнених тунелів. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.23.05 – будівельні матеріали і виробы. – Українська державна академія залізничного транспорту, Харків, 2006.

Дисертація присвячена дослідженню і розвитку теоретичних уявлень про вплив мікронаповнювачів на структуру і властивості цементно-водних складів ЦВС і суперпластифікованих цементно-водних суспензій СПЦВС, а також розробці наповнених цементно-водних суспензій СПЦВСН для герметизації і посилення обводнених тунелів і інших споруд.

Розроблені теоретичні уявлення про мікроструктуру СПЦВСН. Як основна її структурна характеристика прийнятий коефіцієнт розсунення частинок цементу мікронаповнювачем і водою. Обґрунтована сутність оптимальної мікроструктури і її оптимальних структурних характеристик. Розроблені фізико-математичні моделі в'язкості і міцності СПЦВСН.

Виконані експериментальні дослідження, що дозволили встановити вплив домішок-суперпластифікаторів і мікронаповнювачів на в'язкість, міцність, водонепроникність і морозостійкість СПЦВСН, підтвердити коректність розроблених теоретичних уявлень.

Розроблені способи визначення оптимальних складів СПЦВСН і складів заданої міцності. Вдосконалена технологія виконання робіт з гідроізоляції і посилення обводнених тунелів.

Результати досліджень пройшли виробничо-експлуатаційну перевірку, упроваджені.

Ключові слова: Цемент, вода, мікронаповнювач, суперпластифікатор, в'язкість, міцність, теорія, гідроізоляція, тунель.

АННОТАЦИЯ

Никитинский А.В. Наполненные суперпластифицированные цементно-водные суспензии для герметизации и усиления обводненных тоннелей. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.23.05 – строительные материалы и изделия. – Украинская

государственная академия железнодорожного транспорта, Харьков, 2006.

Диссертация посвящена исследованию и развитию теоретических представлений о влиянии микронаполнителей на структуру и свойства цементно-водных составов ЦВС и суперпластифицированных цементно-водных суспензий СПЦВС и разработке наполненных цементно-водных суспензий СПЦВСН для герметизации и усиления обводненных тоннелей и других сооружений.

Разработаны теоретические представления о микроструктуре СПЦВСН, формирующейся за счет образования объемных контактов между частицами цемента (Ц) и микронаполнителя (Н) с электрогетерогенными контактами ЭГК между ними. В качестве основной микроструктурной характеристики СПЦВСН принят коэффициент раздвижки частиц цемента микронаполнителем и водой $\lambda^{\text{Ц}}$.

Наилучшие свойства СПЦВСН (максимальные прочность, морозостойкость, водонепроницаемость и морозостойкость) при высокой проникающей способности обеспечиваются за счет формирования оптимальной микроструктуры СПЦВСН с оптимальным количеством добавки-суперпластификатора $(\text{СП})_{\text{опт}}$ и оптимальными структурными характеристиками $(\text{В/Ц})_{\text{опт}}$, $\lambda^{\text{Ц}}_{\text{опт}}$ и $(\text{Н/Ц})_{\text{опт}}$.

Развиты представления о механизмах влияния СП и микронаполнителя на вязкость и прочность СПЦВСН и разработаны соответствующие физико-математические модели.

Разработаны новые методики экспериментальных испытаний, позволяющие определять размеры частиц цемента и микронаполнителя, а также оптимальные структурные характеристики СПЦВСН.

Выполнены экспериментальные исследования, которые показали, что введение микрона-полнителя, как в виде кварцевой, так и керамзитовой пыли, уменьшает прочность на сжатие $R_{\text{СЖ.28}}$ наполненного цементного камня ЦКН, однако увеличивает прочность при изгибе $R_{\text{изг.28}}$, по сравнению с прочностью ненаполненного цементного камня ЦК. При этом кварцевая пыль за счет структурирующего эффекта вызывает значительно большее увеличение прочности $R_{\text{СЖ.изг}}$, чем керамзитовая. Дано объяснение такого влияния.

Выполненные экспериментальные исследования подтвердили корректность разработанных теоретических представлений.

Комплексные физико-химические исследования позволили установить влияние кварцевой пыли на фазовый состав и микроструктуру СПЦВСН, раскрыть характер ее взаимодействия с продуктами гидратации цемента. Показано, что с увеличением содержания кварцевой пыли среди кристаллических продуктов гидратации в ЦКН встречаются в основном гексагональный гидромосульфалоюминат кальция и гидроалюминат кальция $\text{C}_4\text{АН}_{13}$, уменьшается по количеству, а затем практически исчезает крупнокристаллический портландит, увеличивается количество и понижается основность гидросиликатов кальция ГСК.

Кварцевый микронаполнитель взаимодействует с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, аморфизированные частицы которого покрывают поверхность кварцевой пыли и создают дополнительные электрогетерогенные контакты в структуре ЦКН, обеспечивая этим увеличение прочности, по сравнению с бездобавочным ЦК при одинаковых В/Ц.

На основе выполненных исследований разработаны способы определения оптимальных составов СПЦВСН (типа кварцевой пыли) и составов заданной прочности. Экспериментальная проверка показала, что СПЦВСН, составы которой определены по этим способам, имеют высокую текучесть, водонепроницаемость и морозостойкость при значительном (до 30-90%) уменьшении расходов цемента.

Результаты исследований прошли производственно-эксплуатационную проверку, внедрены.

Ключевые слова: Цемент, вода, микронаполнитель, суперпластификатор, вязкость, прочность, теория, гидроизоляция, тоннель.

ABSTRACT

Nikitinskiy A.V. Filled superplasticized cement-water suspension for sealing and strengthening of flooding tunnels. – Manuskript.

The dissertation on reception of a scientific degree of Cand. Tech. Sci. on a speciality 05.23.05 – building materials and products. – Ukrainian state academy of a railway transport, Kharkov, 2006.

Dissertation is devoted to research and development of theoretical notions of influence of mikrofillers on a structure and properties of cement-water systems CWS and superplasticized cement-water suspensions SPCWS, and also development of filled superplasticized cement-water suspensions SPCWSF for sealing and strengthening of flooding tunnels and other buildings.

The theoretical notions about microstructure of the SPCWSF are developed. As basic its structural characteristics a coefficient of moving apart of particles of cement by mikrofiller and water is accepted. Essence of optimum microstructure and its optimum structural characteristics is reasoned. The physico-mathematical models of viscosity and strength of the SPCWSF are developed.

Experimental researches, allowing to set influencing of additives-superplasticizers and mikrofillers on viscosity, strength, waterpenetrability and frost-resistance the SPCWSF, to confirm correctness of the developed theoretical notions, are executed.

The methods of determination of the optimum compositions SPCWSF and compositions of the preset strength are developed. Technology of implementation of works on sealing and strengthening of flooding tunnels is improved.

The results of researches passed production-ecsplotation verification, are introduced.

Keywords: Cement, water, mikrofiller, superplasticizer, viscosity, strength, theory, sealing, tunnel.

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

**НАПОВНЕНІ СУПЕРПЛАСТИФІКОВАНІ ЦЕМЕНТНО-ВОДНІ
СУСПЕНЗІЇ ДЛЯ ГЕРМЕТИЗАЦІЇ І ПІДСИЛЕННЯ ОБВОДНЕНИХ
ТУНЕЛІВ**

Никитинський Андрій Володимирович

Відповідальний за випуск
Беляєв В.О.

Підписано до друку _____ 2006 р.
Формат паперу 60x84. Папір писальний.
Умовн. - друк. арк. 1.0. Обл. - вид арк. 1.25.
Замовлення № _____. Тираж 100.

Видавництво УкрДАЗТу, свідоцтво ДК №112 від 06.07.2000 р.
Друкарня УкрДАЗТу,
61050, Харків – 50, пл. Фейербаха 7