



УКРАЇНА

(19) UA (11) 71208 (13) A

(51) 7 C04B28/12

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту**(54) СУПЕРПЛАСТИФІКОВАНА ЦЕМЕНТНО-ВОДЯНА СУСПЕНЗІЯ СПЦВС ДЛЯ ЦЕМЕНТАЦІЇ ГІРСЬКИХ ПОРІД І БУДІВЕЛЬНИХ КОНСТРУКЦІЙ**

1

2

(21) 20031210920

(22) 02.12.2003

(24) 15.11.2004

(46) 15.11.2004, Бюл. №11, 2004р.

(72) Плугін Аркадій Миколайович, Плугін Артур Миколайович, Калінін Олег Анатолійович, Мірошніченко Сергій Валерійович, Плугін Андрій Аркадійович, Шумик Данило Володимирович, Плугін Дмитро Артурович, Никитинський Андрій Володимирович, Лютий Віталій Анатолійович, Костюк Михайло Дмитрович

(73) УКРАЇНСЬКА ДЕРЖАВНА АКАДЕМІЯ ЗАЛІЗНИЧНОГО ТРАНСПОРТУ

(57) 1. Суперпластифікована цементно-водяна суспензія для цементациі гірських порід і будівельних конструкцій, що складається з порландцементу, води, домішки - суперпластифікатора (СП), а також домішки хлористого натрію NaCl для зниження температур (5-10°C), яка відрізняється тим, що співвідношення компонентів вибирають таким, що склади здобувають властивості текучої суспензії при низькому водоцементному відношенні, рівному В/Ц=0,3-0,35, як домішку СП приймають домішку-суперпластифікатор типу SL (SL - торгова

марка), що є модифікованим лігносульфонатом технічним, кількість домішки SL у відсотках по сухій речовині від кількості цементу визначають у залежності від вмісту в ньому трикальцієвого алюмінату C_3A за виразом $СП=0,25+0,43(C_3A-5)/(11-5)$,

а NaCl - за виразом

 $NaCl=0,43C_3A$ 2. Суперпластифікована цементно-водяна суспензія для цементациі гірських порід і будівельних конструкцій за п. 1, у якій співвідношення компонентів вибирають по показниках їхньої в'язкості t , η і 1/РК (відповідно, умовна в'язкість, динамічна в'язкість і величина, зворотна розпливу конуса), водоцементне відношення вибирають по перелому на кривій залежності в'язкості t , η від В/Ц, кількість домішки СП вибирають по графічній залежності 1/РК від кількості СП у зоні переходу кривої ділянки в пряму з мінімальними значеннями 1/РК, а кількість NaCl вибирають по максимуму на кривій зміни міцності цементного каменю $R_{цк}$ від кількості NaCl.

Винахід відноситься до складів для тампонажу гірських порід, будівництва і ремонту ушкоджених інженерних споруд (мостів, труб, тунелів, укріплювальних споруд та ін).

Відомий склад для контрольного нагнітання за збірну залізобетонну обробку тунелів в обводненому ґрунті, що складається з цементу, глини чи золи, піску і води, у відношенні 1:0÷1:4 і водотвердим відношенням В/Т 0,8-5 [ВСН 132-92. Правила виробництва и приемки работ по нагнетанию растворов за тоннельную обделку. - М. 1993. - 46с. (стр.5)].

Недоліком цього складу є низька міцність цементного каменю (не менш 7,5МПа, а реально - не набагато вище) через високе В/Т (0,8÷5), незначна проникна здатність складу в тріщини (мала глибина проникнення і значна ширина тріщин - більш 0,2мм) через флокування цементних частинок.

Відомий склад для контрольного нагнітання за збірну залізобетонну обробку тунелів в обводненому ґрунті, що складається з цементу, глини чи золи, піску і води, у відношенні 1:0÷1:4, у який додають суперпластифікатор С-3 у кількості 0,2-1,2%, що коректується при підборі складу розчину [ВСН 132-92. Правила виробництва и приемки работ по нагнетанию растворов за тоннельную обделку. - М. 1993. - 46с., п.3.7; стр.26-27, табл.2].

Недоліком цього складу є уповільнення строків твердіння цементу і низька міцність цементного каменю при температурі заобробного простору до4°C через відсутність етрингіту й обумовленого цим зменшення кількості кристалогідратів серед продуктів гідратації цементу.

Найбільш близьким по технічній сутності є склад для цементациі кладки штучних споруд, що складається з цементу, добавок і води, початковий

(13) A

(11) 71208

(19) UA

склад якого призначають з $V/L=10$, потім консистенцію, а значить склад, змінюють у залежності від часу поглинання розчину свердловиною і тиску, переходячи до більш густої консистенції, якщо протягом 15-хвилинного нагнітання при початковій консистенції розчину тиск не піднімається, крім того, до складу вводять суперпластифікатор 10-03 чи аналогічний по дії С-3 у кількості 0,6-0,8% від маси цементу, а також протиморозну добавку хлористий натрій NaCl у кількості 0,5-2% від маси цементу у випадку ведення цементної у холодний час року чи при негативній температурі кладки [Технологические правила цементации кладки искусственных сооружений. М: Транспорт, 1989. - 38с; стр.10, п.5.2; стр.16, п.9.25; стр.9-10, п.4.4].

Недоліком цього складу є невисока проникаюча здатність складу (мінімально можлива ширина тріщин 0,2-0,5мм [Технологические правила цементации кладки искусственных сооружений. М: Транспорт, 1989. - 38с; стр.3, п.1.4]), занадто низька міцність цементного каменю з-за вкрай високого водоцементного відношення (початкове $V/L=10$) у складах без суперпластифікатора, відсутності етрингіту й обумовленого цим зменшення кількості кристалогідратів серед продуктів гідратації цементу в складах із суперпластифікатором, а також нестабільна міцність і щільність цементного каменю з-за зміни консистенції складу і його розшарування при нагнітанні.

В основу винаходу поставлена задача удосконалення складів для цементної гірських порід і будівельних конструкцій, у яких досягається збільшення їхньої міцності і водонепроникності, а також проникаючої здібності при нагнітанні і ін'єктуванні.

Поставлена задача вирішується таким чином, що в складі суперпластифікованої цементно-водної суспензії СПЦВС, призначеної для цементної гірських порід і будівельних конструкцій, що складається з портландцементу, води і суперпластифікуючої домішки СП, а також з домішки хлористого натрію NaCl для понижених температур (5-10°C), у якій співвідношення компонентів призначають таким, що склад здобуває властивості текучої суспензії при низькому водоцементному відношенні, рівному $V/L=0,3\pm 0,35$, як добавку СП приймають домішку-суперпластифікатор типу SL (SL - торгова марка), що є модифікованим ЛСТ, кількість домішок у відсотках по сухій речовині від кількості цементу визначають у залежності від змісту в ньому трьохгальцієвого алюмінату C_3A по вираженню

$$СП=0,25+0,43\cdot(C_3A-5)/(11-5), (1)$$

а NaCl - по вираженню

$$NaCl=0,43C_3A (2)$$

Крім того, у складі використовують будь-яку домішку-суперпластифікатор СП і різні цементні, співвідношення компонентів призначають по показниках їхньої в'язкості t , η і $1/PK$ (відповідно, умовна в'язкість, динамічна в'язкість і величина, зворотна розпливу конуса), водоцементне відношення призначають по перелому на кривій залежності в'язкості t , η від V/L , кількість домішки СП призначають по графічній залежності $1/PK$ від кількості СП у зоні переходу кривої ділянки в прямий з мінімальними значеннями $1/PK$, а кількість

NaCl призначають по максимуму на кривій зміні міцності цементного каменю $R_{цк}$ від кількості NaCl. Величина $V/L=0,3\pm 0,35$ чи інша в зоні перелому кривої залежності показників в'язкості t , η і $1/PK$ від V/L , відповідає переходу цементного тесту з пластичного стану в текуче, виключає вільну воду зі складу і забезпечує максимально можливу щільність і міцність цементного каменю.

Суперпластифікована цементно-водна суспензія СПЦВС для цементної гірських порід і будівельних конструкцій характеризується також тим, що її виготовлення здійснюється в значеному співвідношенні в такій послідовності - цемент змішують з частиною води до однорідної маси, після чого в неї вводять і перемішують також до однорідної маси заздалегідь приготовлені із залишкової кількості води розчини домішки-суперпластифікатора і хлористого натрію NaCl (в разі використання СПЦВС при понижених температурах).

Вибір кількості суперпластифікатора СП по формулі (1) або по графічній залежності $1/PK$ від кількості СП у зоні переходу кривої ділянки в прямий з мінімальними значеннями $1/PK$ виключає взаємодію, що притягає, між частками цементу, обумовлює цим високу текучість суміші, повну пептизацію цементних часток і за рахунок цього максимальну проникність суміші в тріщини товщиною 5-50мкм (по розмірах пептизованих частинок цементу).

Вибір кількості NaCl по вираженню (2) чи по максимуму на графічній залежності (кривої) зміні міцності цементного каменю $R_{цк}$ від змісту NaCl забезпечує повне зв'язування вільних хлор-іонів Cl^- , що виключає можливість корозії сталевих частин чи арматури в залізобетонних конструкціях, збільшує і стабілізує міцність цементного каменю при зниженій (до 4°C) температурі за рахунок утворення кристалічних гідрохлоралюмінатів кальцію $C_3A\cdot CaCl_2\cdot 10H_2O$ замість етрингіту, що зникає у присутності суперпластифікаторів. Крім того, вибір кількості добавок СП і NaCl по графічних залежностях $1/PK$ від кількості СП і $R_{цк}$ від кількості NaCl, відповідно, дозволяє також використовувати в СПЦВС в оптимальній кількості будь-яку домішку-суперпластифікатор і різні цементні, у тому числі при неточних даних про зміст у цементі трьохгальцієвого алюмінату C_3A або при відсутності цих даних.

Вказана у способі послідовність виготовлення суперпластифікованої цементно-водної суспензії СПЦВС для цементної гірських порід і будівельних конструкцій, дозволяє виконувати централізовану заготівлю сухих сумішей СПЦВС, що забезпечить точність співвідношення компонентів складу та якість цементної.

Сутність винаходу пояснюється наступними схемами і графіками:

Фіг.1. Залежність в'язкості η від об'ємної частки дисперсної фази ϕ для безструктурного золю (суспензії), крива I, і структурованого гелю, крива II [Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Учеб. для вузов. - 2-е изд., перераб. и доп. - Л.: Химия, 1984. - 368с.].

Фіг.2. Експериментальна залежність умовної в'язкості $t(c)$ від цементно-водяного відношення Ц/В для цементно-водяної системи ЦВС.

Фіг.3. Схема утворення електрогетерогенних контактів ЕГК між алюмінатними C_3A і силікатними C_3S ділянками поверхні цементних частинок і адсорбції домішки-суперпластифікатора СП на алюмінатних ділянках.

Фіг.4. Залежність умовної в'язкості $t(c)$ цементно-водяного складу (ЦВС) від водоцементного відношення В/Ц.

Фіг.5. Залежність умовної в'язкості $t(c)$ цементно-водяного складу (ЦВС) з В/Ц=0,32 від кількості суперпластифікатора СП.

Фіг.6. Вплив домішки NaCl на міцність цементного каменю з різних складів при температурі твердіння $+4^\circ C$ на 7-му добу. а - при стиску $R_{ст}$; б - при вигині $R_{вг}$. —◆— з цементно-водяної системи без добавок (ЦВС); —□— із суперпластифікованої цементно-водяної системи (СПЦВС) з суперпластифікатором Дофен Б (Дофен Б – торгова марка) і NaCl; —△— з СПЦВС із суперпластифікатором SL і NaCl.

Фіг.7. Електронно-мікроскопічний знімок ЕМЗ цементного каменю (В/Ц=0,3; $T=4^\circ C$; 7 діб). а - цементний камінь без домішок (ЦВС), зона етрингіту; б - цементний камінь із СПЦВС (SL=0,25%; NaCl=2% від маси цементу), зона гідрохлоралюмінату кальцію $\times 8400$.

Фіг.8. Зміна міцності цементного каменю в часі Т при температурі твердіння $+4^\circ C$. а - при стиску $R_{ст}$; б - при вигині $R_{вг}$. —◆— цементний камінь з ЦВС; —□— цементний камінь з СПЦВС із суперпластифікатором Дофен Б; —△— цементний камінь із СПЦВС із суперпластифікатором SL.

Фіг.9. Зміна міцності цементного каменю з ЦВС і СПЦВС із NaCl в часі. а - при стиску $R_{ст}$; б - при вигині $R_{вг}$. —◆— цементний камінь без домішок (ЦВС); —□— цементний камінь із СПЦВС з суперпластифікатором Дофен Б; —△— цементний камінь із СПЦВС з суперпластифікатором SL.

Фіг.1, де представлені залежності в'язкості η дисперсних систем від об'ємної частки дисперсної фази ϕ , дозволяє по виду реологічної кривої визначити вид дисперсної системи і характер взаємодії між частками дисперсної фази. При цьому крива I відбиває в'язкість безструктурної дисперсної системи, тобто в якій відсутня взаємодія між частками дисперсної фази (золь чи суспензія), а крива II - структурованої (із взаємодією, що притягає, між частками дисперсної фази). Горизонтальна крива відображає в'язкість ньютонівської рідини, у даному випадку води.

На Фіг.2 представлена залежність в'язкості η цементно-водяної дисперсної системи від цементно-водяного відношення, де Ц/В еквівалентно об'ємному змісту дисперсної фази ϕ . Подібність окремих ділянок кривої на Фіг.2 із кривими на Фіг.1 свідчить про те, що в міру збільшення Ц/В, чи зменшення В/Ц, ЦВС переходить поступово зі стану, характерного для структурованої дисперсної системи зі слабкою взаємодією (до перелому при Ц/В<3,2; В/Ц>0,31) до висококонцентрованої структурованої дисперсної системи із сильною взаємодією (Ц/В>3,2; В/Ц<0,31), що відповідає кривій

III на мал.1. В обох випадках цементно-водяні системи є гелями. При цьому в'язкість ЦВС і їх гелеві властивості обумовлені виникненням електрогетерогенних контактів, і відповідно притяганням, між протилежно зарядженими ділянками цементних часток (C_3A з позитивно і C_3S та C_2S - негативно зарядженими поверхнями), Фіг.3, а.

Метою введення суперпластифікатора СП є заміна взаємодії, що притягає, між частками цементу на відштовхування за рахунок адсорбції негативно заряджених часток СП на позитивно заряджених поверхнях цементних часток і перезарядження цих ділянок на негативний знак, Фіг.3, б. [Плугин А.Н. Электрогетерогенные взаимодействия при твердении цементных вяжущих. // Дисс. доктора химических наук - К.: ИК ХХВ, 1989. - 394с]. При цьому ЦВС придбає властивості неструктурованої дисперсної системи (суспензії) з високою текучістю, чи дуже низькою в'язкістю, що відповідає кривій II на Фіг.1.

Приклад 1

Об'ґрунтування кількості домішки-суперпластифікатора.

Наготовляють серію цементно-водяних складів (ЦВС) з портландцементу ПЦ 500 ОАО "Балцем" ($C_3A=5\%$) і води з різним В/Ц від 0,26 до 0,5. Для кожного складу вимірюють за допомогою віскозиметра ВЗ-4 умовну в'язкість $t(c)$ і будують залежність між t і В/Ц (Фіг.4). Величина В/Ц, що відповідає перелому на кривій, дорівнює В/Ц=0,32.

Потім наготовляють з того ж цементу з В/Ц=0,32 ЦВС із різною кількістю суперпластифікатора СП, зокрема типу С-3, (0%÷1%) від кількості цементу. Для кожного складу вимірюють розплив конуса РК (см) за допомогою конуса АзНІІ і будують залежність між показником в'язкості цих складів 1/РК і кількістю суперпластифікатора СП (Фіг.5). Кількість суперпластифікатора, що відповідає переходу криволінійної ділянки в лінійну з найменшими показниками в'язкості, дорівнює СП=0,6%. Лінійна нахилена ділянка свідчить про те, що при СП=0,6% і більш склад перетворився із структурованої дисперсної системи (гель із взаємодією між частками цементу) у неструктуровану дисперсну систему (суспензію без взаємодії між частками цементу), чи суперпластифіковану цементно-водяну суспензію СПЦВС.

Подальше збільшення кількості СП нераціонально, тому що не приводить до істотного зменшення показника в'язкості 1/РК і затримує початок тужавлення СПЦВС і структуроутворення каменю з нього.

Приклад 2

Об'ґрунтування оптимальної кількості домішки NaCl.

Наготовляють серію СПЦВС із того ж цементу ($C_3A=5\%$) з різною кількістю домішки хлориду натрію NaCl від 0 до 3%, у тому числі з NaCl=0,43×5≈2%. З приготовлених сумішей формують по 3 зразка-балочки розміром 4×4×16см і витримують їх при температурі $40^\circ C$ на протязі 3, 7 і 28 діб. Після закінчення зазначеного терміну зразки випробують на міцність при вигині, а їх половинки, що залишилися, - на стиск. Отримані

дані про міцність складів представлені у виді графічних залежностей $R_{ст}^{ук}$ і $R_{вг}^{ук}$ від кількості NaCl, Фіг.6, а, б.

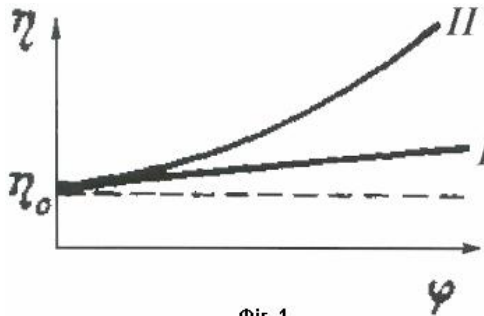
Як бачимо, максимальну міцність цементного каменю має СПЦВС при кількості NaCl=2%.

Електронно-мікроскопічні знімки ЕМЗ цементного каменю (Фіг.7, а) і каменю із (SL=0,25%; NaCl=2% від маси цементу), Фіг.7, б, свідчать про утворення гідрохлоралюмінату кальцію замість еtringіту, ознак утворення якого не спостерігалося на жодному з ЕМЗ даного складу СПЦВС.

Приклад 3

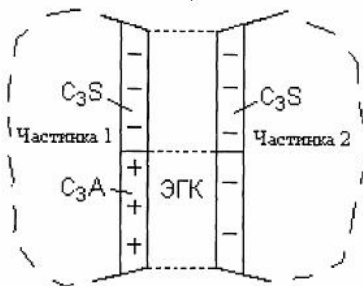
Оцінка міцності і швидкості твердіння цементного каменю із цементно-водяної системи без добавок (ЦВС) і цементного каменю із СПЦВС.

Наготовляють 3 серії по 9 зразків-балочок 4×4×16см з ЦВС, з цементно-водяного складу із домішкою-суперпластифікатором, зокрема "Дофен Б" у кількості (по сухій речовині) 0,8% від цементу і домішкою-суперпластифікатором SL у кількості 0,25%. Усі зразки витримують при температурі +4°C, потім через 7, 28 і 90 діб випробують по 3 балочки на вигин і по 6 половинок з них - на стиск. Отримані дані про міцність при стиску $R_{ст}^{ук}$ і вигині $R_{вг}^{ук}$ цементного каменю у залежності від тривалості твердіння T (діб) представлені на Фіг.8, а, б. Як видно, домішки-суперпластифікатори при оптимальній кількості затримують твердіння каменю із

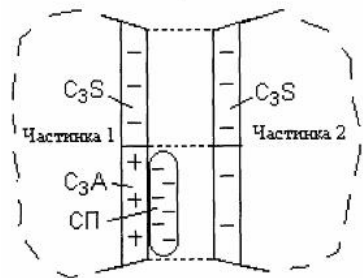


Фіг. 1

а)



б)



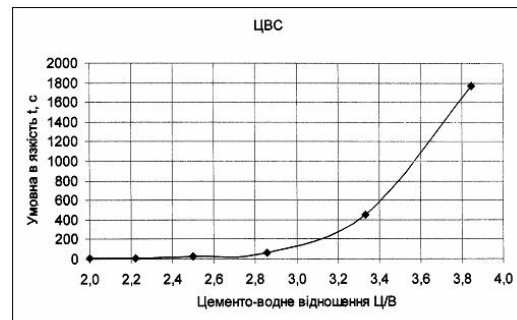
Фіг. 3

СПЦВС протягом 28 діб, у порівнянні з каменем із ЦВС при однаковому В/Ц. Однак до 90 діб твердіння відставання по $R_{ст}^{ук}$ каменю із СПЦВС зникає (а), а для $R_{вг}^{ук}$ значно випереджає відповідну міцність каменю з ЦВС (б).

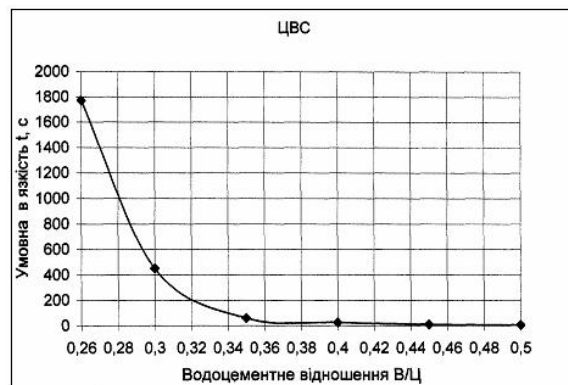
Приклад 4

Оцінка міцності і швидкості твердіння цементного каменю із цементно-водяної системи без добавок (ЦВС) і цементного каменю з домішками-суперпластифікаторами і добавкою хлористого натрію.

Наготовляють з того ж цементу 3 серії зразків-балочок 4×4×16см із ЦВС, із СПЦВС (добавка "Дофен Б") і домішки хлориду натрію NaCl, із СПЦВС (добавка SL) і домішки хлориду натрію NaCl, по 6 зразків кожна, при В/Ц=0,32. Усі зразки витримують при температурі +4°C, потім через 7 і 28 діб випробують по 3 балочки на вигин і по 6 половинок з них - на стиск. Отримані дані про міцність при стиску $R_{ст}^{ук}$ і вигині $R_{вг}^{ук}$ цементного каменю зазначених складів у залежності від тривалості твердіння T (діб) представлені на Фіг.9, а, б. Згідно з графіками, приріст міцності при стиску і вигині в семидобовому віці надалі практично не змінюється, що підтверджує значну прискорюючу та зміцнюючу дію добавки NaCl у кількості 2% і високу ефективність складу СПЦВС у цілому.



Фіг. 2

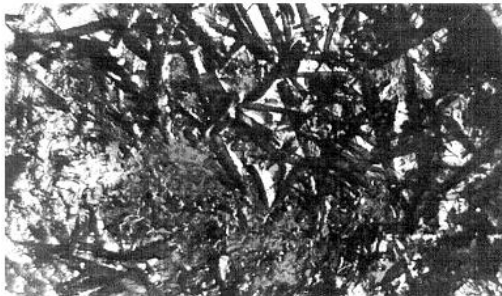


Фіг. 4

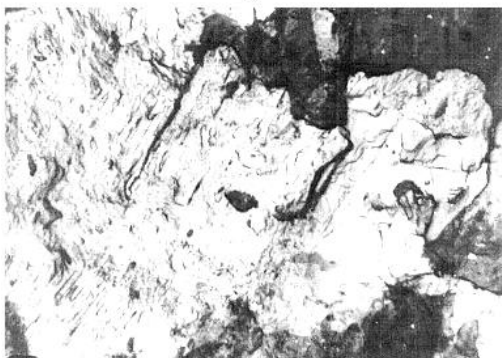


Фіг. 5

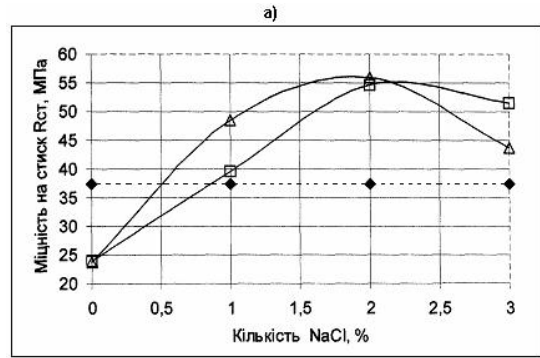
а)



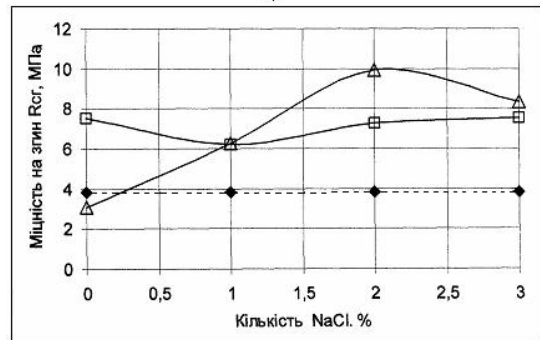
б)



Фіг. 7

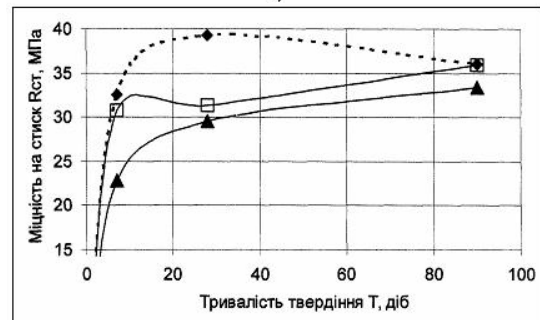


б)

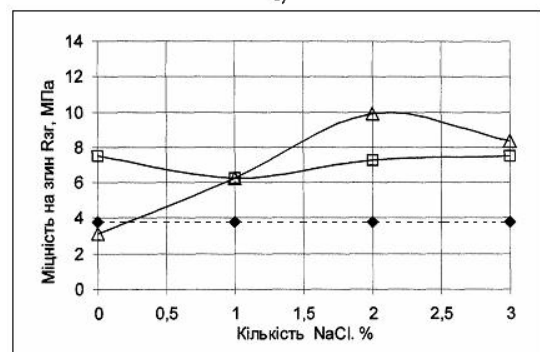


Фіг. 6

а)

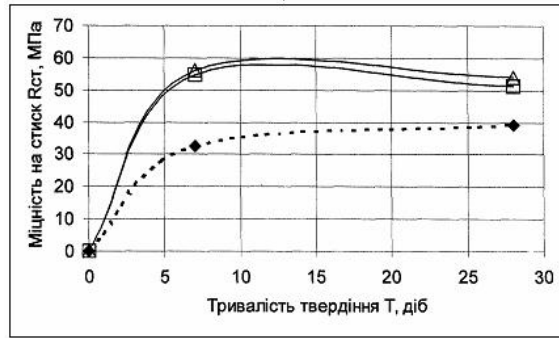


б)

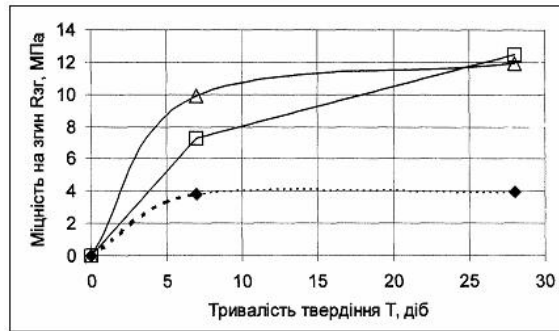


Фіг. 8

а)



б)



Фіг. 9