

## СРАВНИТЕЛНИ ИЗПИТВАНИЯ НА ТОРКРЕТБЕТОНИ, ПРЕДНАЗНАЧЕНИ ЗА РЕМОНТНО-ВЪЗСТАНОВИТЕЛНИ РАБОТИ ЧРЕЗ СУХО И МОКРО ПОЛАГАНЕ ЧАСТ II: СТРУКТУРА И ФАЗОВ СЪСТАВ

Валерий Найденов<sup>1</sup>, Иван Ростовски<sup>2</sup>

### COMPARATIVE TESTS OF SPRAYED CONCRETE, INTENDED FOR REPAIR AND RESTORATION WORKS BY DRY AND WET SPRAYING PART II: STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION

Valeriy Naidenov<sup>1</sup>, Ivan Rostovsky<sup>2</sup>

#### **Abstract:**

*The critical analysis is presented covering the results from purposefully conducted physical tests of two compositions of sprayed concrete - conventional for “dry” spraying and specially designed hybrid fiber-reinforced high-tech sprayed concrete for “wet” application method. The numerous additional components are included in the composition of the latter – high range water-reducing admixture based on polycarboxylate ether, polymeric modifier for enhancing of fresh mix compactness and rebound decreasing and also a new generation deep capillary-crystalline admixture.*

*The phase composition and the structure of the materials are studied by wide range physical methods – X-ray phase analysis (XRD), differential-thermal analysis (DTA) and thermal-gravimetric analysis (TGA), mercury porosimetry, low temperature gas adsorption (BET-method) and X-ray computer tomography.*

*The advantage of the suggested specially designed high-tech composition for wet spraying is obvious from the conducted complex assessment of the obtained physical-mechanical and structural characteristics. It can be successfully used for processing of repairing activities on damaged concrete structures – to restore the cross-section of the concrete and to protect the reinforcement from corrosion.*

#### **Keywords:**

*X-ray diffraction Analysis (XRD), Differential-thermal Analysis (DTA), Mercury Porosimetry, Low Temperature Gas Adsorption (BET Method), X-ray Computer Tomography.*

<sup>1</sup> Валерий Найденов, доц. д-р инж., направление „Физико-химична механика“, Институт по механика - БАН, 1113 София, ул. Акад. Г. Бончев, бл. 1; *e-mail*: valna53@mail.bg;

Valeriy Naidenov, Assoc. Prof., PhD, Eng., Physico-Chemical Mechanics, Institute of Mechanics – BAS, Acad. G. Bonchev st., bl. 1, 1113 Sofia, Bulgaria; *e-mail*: valna53@mail.bg.

<sup>2</sup> Иван Ростовски, доц. д-р инж., катедра „Строителни материали и изолации“, Строителен факултет, УАСГ, бул. „Хр. Смирненски“ № 1, 1046 София, *e-mail*: i\_rostovsky@abv.bg;

Ivan Rostovsky, Assoc. Prof., PhD, Eng., Department of Building Materials and Insulations, Faculty of Structural Engineering, UACEG, 1 H. Smirnenski Blvd., 1046 Sofia, Bulgaria; *e-mail*: i\_rostovsky@abv.bg.

## 1. ВЪВЕДЕНИЕ

Както вече бе посочено в част 1, използването на пръскан бетон (торкрет) е ефективен за възстановяване на бетонни и стоманобетонни конструкции.

Традиционните пръскани бетони съдържат значително количество цимент – 350 – 450 kg за  $m^3$ , при сухия метод на полагане (пръскане) и 400 – 500 kg – при мокрия. Допълнително, в състава на добавъчните материали, трябва да е налично повишено съдържание на фини частици, с което се осигурява кохезия на пресния бетон, повишаване на сцеплението с основата и намаляване на отскока (рикошета)[1].

Въпреки по-високия разход на цимент, при мокрия метод на полагане, са налице допълнителни възможности за модифициране на състава на пресния бетон, които в последствие дават отражение върху свойствата на втвърдения пръскан бетон. Традиционен компонент към състава на пръскания бетон са химичните добавки [2]. Пластифициращите и суперпластифициращите добавки позволяват да се увеличи значително подвижността на бетонната смес, без да е необходимо да се променя количеството на водата. Особено ефективни в това отношение са т. нар. поликарбоксилати, при които може да се постигне редукция на водното съдържание в бетона с повече от 30%. Поради специфичната структура на макромолекулите, при поликарбоксилатите се постига едновременно адсорбционно-диспергиращ, електростатичен и стеричен ефект [3,4]. При полагане по вертикални повърхности, по сводове и тавани, се използват мощни ускорители, при които свързването на цимента настъпва след 1 - 2 min.

В настоящото изследване, освен суперпластификатор на поликарбоксилатна основа, са използвани модифициращ полимер, влакна за армиране и капилярно-кристализационна химична добавка, с което се цели постигане на синергичен ефект. С помощта на полимера са подобрява реологичното поведение на пресния бетон и се намалява големината на отскока. Влакната допринасят за повишена пукнатинна устойчивост, ударна жилавост, способност за преместване на пукнатини и др. Капилярните кристализатори превръщат обикновения бетон, който е материал с капилярно-порьозна структура, във водонепропусклив такъв. Влиянието на този вид добавки се усилва след въздействие с вода под налягане, при което се инициира кристалообразуване в порите на втвърдения бетон, което ги прави непроницаеми за течности.

Фазовият състав и структурата на високо технологичен пръскан бетон (торкрет) WS, съдържащ цитираните по-горе компоненти и търговски продукт за сухо полагане DS са изследвани с широк набор от физични методи. Получените резултати показват ясно предимството на предложени нов състав за мокро полагане.

## 2. МЕТОДИ НА ИЗСЛЕДВАНЕ

Физичните методи за изследване позволяват чрез изследване на проби от материала, със сравнително не големи размери да се получи информация за фазов състав, количествено съдържание на отделни компоненти, параметри на порьозната структура и др.

### 2.1. Рентгено-фазов анализ

Рентгено-фазовият анализ (РФА) е основен пряк физичен метод за изследване на фазовия състав и фазовите изменения в кристалната решетка на втвърдили силикатни композити (циментови бетони и разтвори). Основана се на познатата особеност на различните кристали (дори и когато не са в характерната за всеки от тях подредена форма) строежът им да повтаря през определен промеждутък еднаквите елементи - йони и атоми. От друга страна рентгеновите лъчи са електромагнитни вълни с изключително малка дължина, сравнима с междуатомните разстояния в кристалната решетка на материалите.

На практика кристалната решетка играе роля на дифракционна такава по отношение на рентгеновите лъчи. Всеки химичен елемент и/или химично съединение дава уникална, характерна само за него дифракционна картина. Тази особеност се използва за идентификация на различни фази в състава на по-сложни материали. По интензивността на дифракционните пикове може да се даде оценка и за количественото съдържание за отделните компоненти. Методът е с информационна стойност за установяване полиморфни превръщания, фазови образувания и кристална декомпозиция в резултат на вътрешни и външни фактори. По същество методът осигурява проникване в особеностите на вътрешно-кристалния строеж на силикатните композити степента на хидратация.

## 2.2. Диференциално-термичен анализ

Повишаването на температурата на материалите води предизвиква различни по характер процеси – хидратация, дехидратация, окисляване, прекристализация, разлагане и пр., които са съпроводени от екзо- или ендотермични ефекти. С помощта на диференциални термодвойки тези ефекти се регистрират и се изобразяват в графичен вид. Диференциално-термичен анализ (ДТА) е метод, който се основава на характерната особеност на хидратните образувания в циментовия камък да се дехидратират или разлагат в точно определен температурен диапазон. Съответният процес се съпътства с характерен термичен ефект, който изменя топлинния баланс на системата. Проследяването на съответните ендо- и екзо-ефекти позволява да се съди за фазовите превръщания, идентифицирани с отделяне на химически свързана вода. Познавайки еталонните за отделните силикатни образувания температури на фазов преход, пряко може да се съди за наличието и ориентировъчното количество на съответното химично съединение.

С помощта на този директен метод може да се съди за фазовия състав на изследваните материали, а по изменението на масата на пробата по време на изпитването – за количественото участие на фазите.

## 2.3. Нискотемпературна газова адсорбция

Газовата адсорбция е съвременна техника за характеризиране на порести материали. При физическата газова адсорбция инертен газ (най-често азот), се адсорбира по повърхността на твърд материал. Физичната адсорбция е в резултат от електромагнитните сили на привличане между частиците на двете фази, които притежават различни заряди. Това се случва на повърхностния външен слой на телата и по повърхността на порите им (в случай на порести тела). Обратния процес се нарича десорбция. Процесът на адсорбция е съпроводен с увеличаване на масата на пробата и намаляване на налягането на газа. На основата на количеството адсорбиран газ и на отговарящото газово налягане се получава т.н. изотермална крива на адсорбция. Температурата, която се поддържа за протичане на процеса е 77 К, при която азота е в течна форма. Адсорбционно-десорбционните изотерми са измерени при 77,4 К и вариране на относителното налягане  $p/p_0$  от 0.01 до 1 като е използвана автоматизирана статично-обемна адсорбционна апаратура Quantachrome Instruments NOVA 1200e.

Методът Brunauer-Emmett-Teller (BET) има за цел да обясни физичната адсорбция на газовите молекули на твърда повърхност и служи като основа на важна техника за анализ за измерване на специфичната повърхност на материала. Специфичната повърхност на прахове се определя чрез физична адсорбция на газ върху повърхността на твърдото вещество и пресмятане на количеството на адсорбирания газ, съответстващ на мономолекулен слой върху повърхността на адсорбента. Изчисляването на специфичната повърхност се извършва с помощта на уравнението на Brunauer-Emmett-Teller (BET) [5]:

$$p[W(p_0 - p)] = \left( \frac{1}{W_m C} \right) + \left[ \frac{(C-1)}{W_m C} \right] \left( \frac{p}{p_0} \right) \quad (1)$$

където:

$W_m$  - теглото на газа, необходим за образуване на мономолекулен слой;

$p/p_0$  – относително налягане;

$W$  – теглото адсорбиран газ;

$C$  – енергетична константа.

Величината специфична повърхност  $S_{BET}$  се изчислява по формулата:

$$S_{BET} = w.W_m.N_A, \quad (2)$$

където:

$N_A$  – число на Авогадро,

$w$  – площта заета от една молекула адсорбат в пълен монослой (за азот  $w$  е 0,162 nm<sup>2</sup>).

## 2.4. Живачна порозиметрия

Задача на порометричните методи, като аналитично средство е да изследват количествено структурата на порести материали, давайки информация за обем и повърхност на порите, форма и размер на порите и тяхното разпределение по големина. Така се получава обективна информация за степента на тяхната проницаемост, респ. съпротивление срещу проникване и на агресивни агенти в дълбочината на сечението на конструкцията.

Живачната порометрия (порозиметрия) се основава на уравнението на Washburn (3) за капилярните явления, на което се подчинява проникването на течности в малки цилиндрични пори:

$$D = - \frac{4\sigma \cdot \cos \theta}{P} \quad (3)$$

където:

$D$  - диаметър на пората допускателна, че е цилиндрична;

$P$  - приложено външно налягане;

$\sigma$  - повърхностно напрежение на живака;

$\theta$  - контактен ъгъл на живака.

Порите на различните материали рядко са цилиндрични. Това уравнение дава специален модел, който не отразява най-точно структурата на порите в реалните материали, но неговото използване е прието, като практично средство за изясняване на един сложен проблем.

Живакът е течност, неомокряща повърхността на твърдо тяло и прониква в неговите пори само под въздействие на външно налягане. Обемът на течността запълваща порите се явява функция от външното налягане, което позволява да се получи информация за разпределението на порите по размер.

Предварително претеглената проба се дегазира, след което се запълва с живак. Директното измерване обема на проникналия в порите Hg, при приложено външно налягане, дава обема на порите и тяхното разпределение по размер. Порестост, обща повърхност на порите, среден размер на порите и плътност на материала, могат да се изчислят от обема на порите.

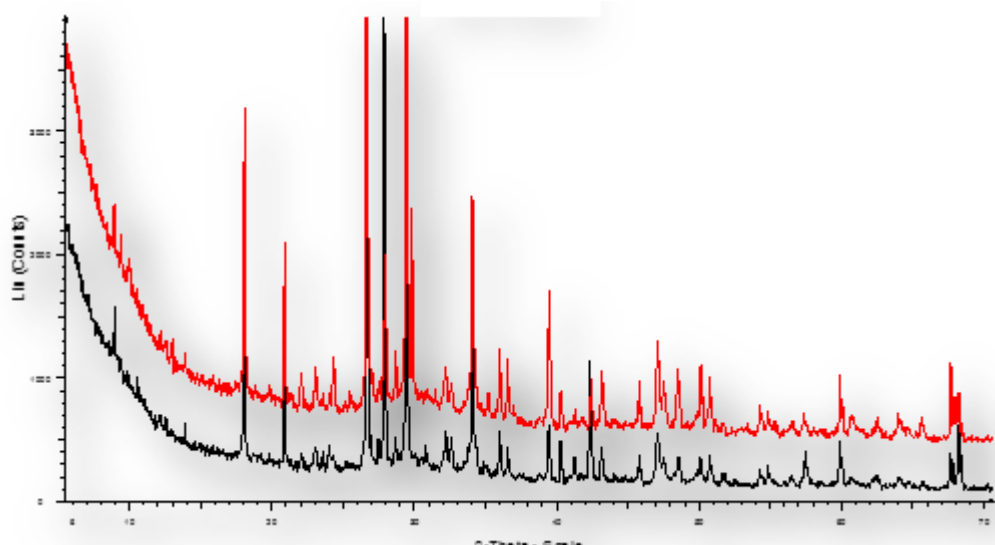
## 2.5. Рентгенова компютърна томография

Рентгеновата компютърна томография е нов безразрушителен метод с възможности за разширено приложение в материалознанието. Той позволява да се визуализира

вътрешното пространство на непрозрачни твърди тела, като по този начин се изследва вътрешната им структура на микроскопично ниво. Пробното тяло се сканира, като се създават множество двуизмерни разрезни изображения, отчитащи изменението в плътността и химичния състав на изследвания материал. Методът дава възможност за триизмерно изображение на изследвания обект чрез обединяване на двуизмерни изображения. Заснемането става чрез множество рентгенографии при различни позиции на пробното тяло по време на стъпаловидно ротационно движение около централна ос. След сканиране на 600 до 3600 сечения на пробното тяло, информацията се обработва и визуализира.

### 3. РЕЗУЛТАТИ

Рентгено-фазовият анализ е проведен с рентгенов апарат “Brucker” D8 Advanced, като получената дифрактограма за възраст 28 денонощия е представена на фиг. 1.



Фигура 1. Прахови дифрактограми на WS (горе, в червено) и DS (по-долу, в черно)

На изследваните възрасти се наблюдава отчетлива разлика във фазовите интензитети на основните хидратни новообразувания - носители на основните якостно-деформационни характеристики на изследваните състави. Количественото участие на портландита  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  като основен индикатор за интензитета на протичане на хидратационните процеси е представено в табл. 1.

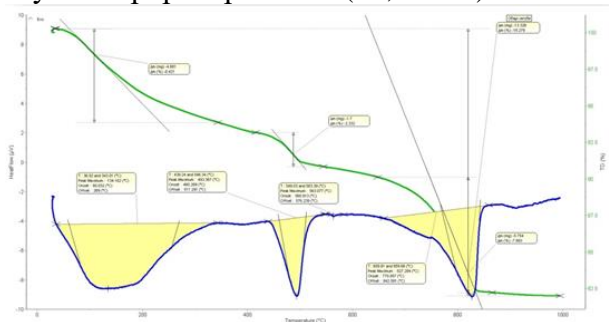
Таблица 1. Изменение на нивото на портландита  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Състав	Изменение на нивото на портландита (%), на възраст, дни	
	7 дни	28 дни
DS	7	10
WS	18	20

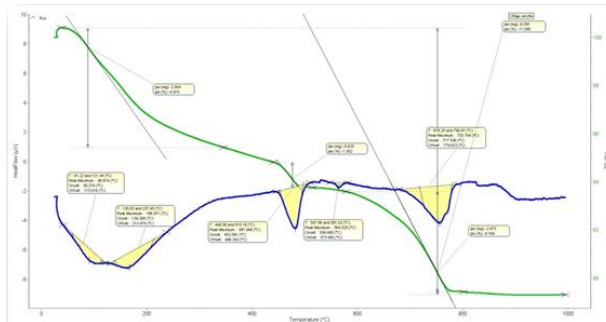
Диференциално-термичният анализ е проведен на апарат SETSYS Evolution TGA-DTA/DSC/MS up to 2400 K Setaram, като получените термограми са представени на фиг. 2а и 2б.

Общата маса на химически свързаната вода на 28-дневна възраст в целия температурен диапазон на проведените изследвания, разглеждана като интегралната характеристика на степента на вътрешно-структурната изграденост на съставите, показва

решително превъзходство на състав за "мокро" торкретиране WS (18,879 %) пред този за "сухо" торкретиране DS (11,025 %).



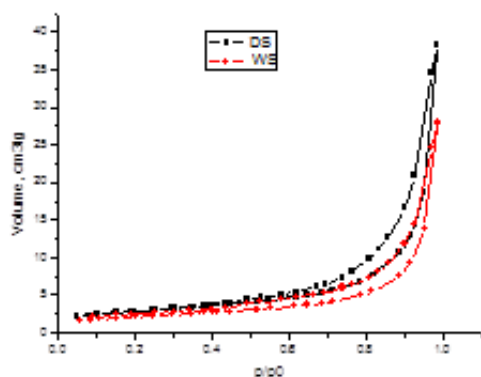
Фигура 2a Термограма на състава за мокро пръскане WS



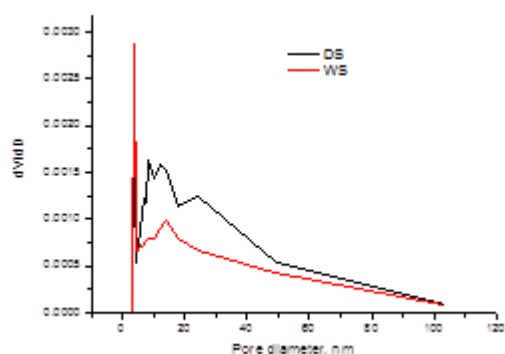
Фигура 2b Термограма на състава за сухо пръскане DS

Общият обем на порите ( $V_t$ ) е определен в съответствие с правилото на Гурвич [6, 7] при относително налягане  $p/p_0 \approx 0.99$ .

Оценени са разпределенията на порите по размер по метода на Barrett-Joyner-Halenda (BJH) [8] – фиг. 3 и 4.



Фигура 3 Обща порьозност – 28 дни



Фигура 4 Разпределение на порите по диаметър – 28 дни

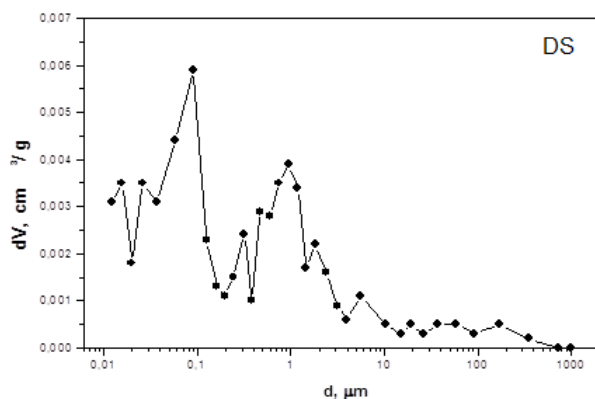
Получените резултати показват, че на двете изследвани възрасти съставът за "мокро" торкретиране WS формира по-фина и плътна структура с по-малък общ обем, специфична повърхност и среден диаметър пори, в сравнение със състава за "сухо" торкретиране DS. Последното предопределя значително по-висока степен на непроницаемост за агресивни агенти в експлоатационни условия на състав WS.

Живачната порозиметрия е проведена с апарат Auto Pore 9200, MICROMERITICS. Диференциалните криви на разпределение на порите по размери на двата състава са показани на фиг.5 и фиг.6, а интегралните криви – на фиг.7.

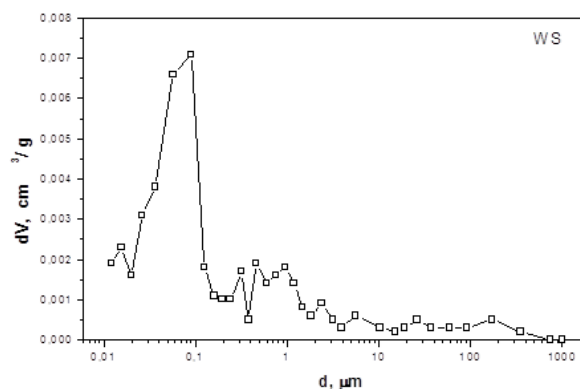
Видно е, че съставът за "мокро" торкретиране WS, сравнен с този за "сухо" торкретиране DS, притежава по-висока плътност, като формира по-ниска структурна порьозност - по-нисък общ обем на порите, като последните са по-фини и с по-малък диаметър. Последното също потвърждава получените с други методи якостно-деформационни характеристики и по-висока степен на непроницаемост за агресивни агенти в експлоатационни условия.

Рентгеновата компютърна томография позволява да се правят количествени измервания, да се определят форма, размери, съотношения, 3D-разпределение на частици, кристални образувания, празнини, пори, дисперсна армировка и пр. В случая методът

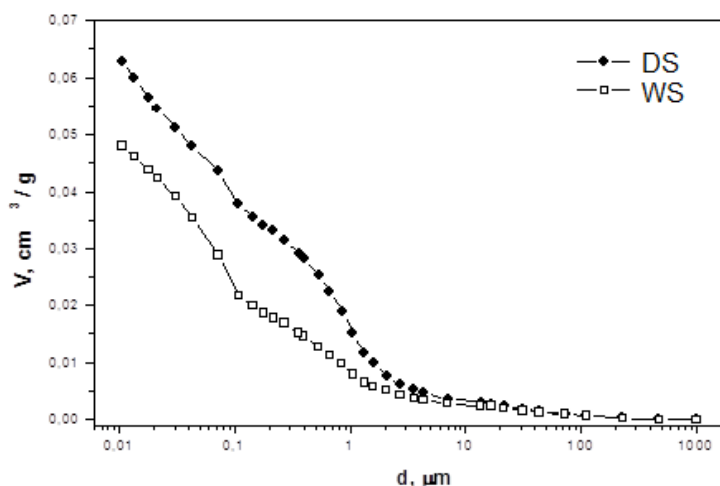
позволява изследване характеристиките на формираното порово пространство. Особено привлекателна е възможността за съпоставяне на получените по този метод структурни характеристики, с такива, придобити от използване на други структурни физико-химични инструментални методи - рентгено-структурен анализ, диференциално-термичен анализ, живачна порозиметрия, сканираща електронна микроскопия, ВЕТ-метод и пр.



Фигура 5 Диференциална крива на разпределение на порите по размери за състав за сухо пръскане DS

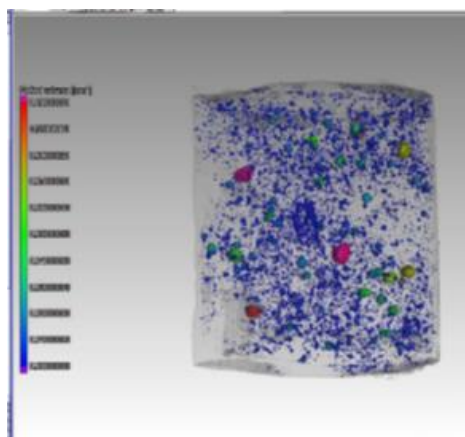


Фигура 6 Диференциална крива на разпределение на порите по размери за състав за мокро пръскане WS

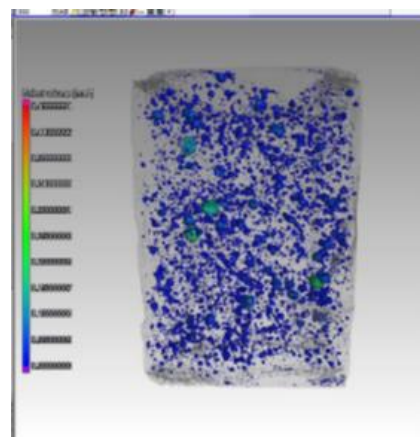


Фигура 7 Интегрални криви на разпределение на порите по размери за двата състава

Резултатите от проведените изследвания с рентгенова компютърна томография са визуализирани на фиг. 8 и фиг. 9.

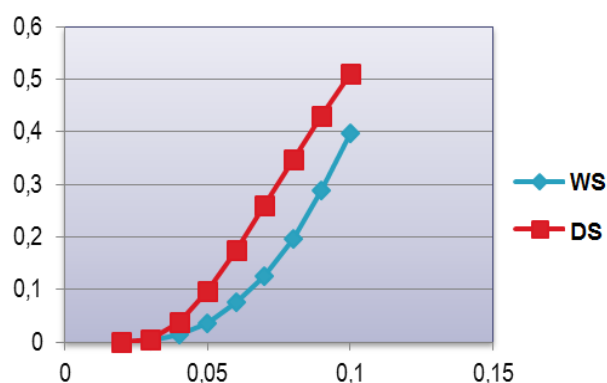


Фигура 8 Състав DS, 28-ден



Фигура 9 Състав WS, 28-ден

Diam., mm	WS	DS
0,02	0,00048563	0,00025248
0,03	0,00287209	0,00547215
0,04	0,0144175	0,03796469
0,05	0,03643477	0,09599506
0,06	0,07559635	0,17529432
0,07	0,12489633	0,26047344
0,08	0,19683492	0,34705549
0,09	0,28779444	0,43054151
0,1	0,39748104	0,50994593



Фигура 10 Разпределени на порите по размери на двата състава, на възраст 28 деноноция

На всички изследвани възрасти съставът за "мокро" пръскане WS формира порьозност с по-малък обем, в изследвания интервал на порен диаметър от 0,02 до 0,10 mm в сравнение със състав за "сухо" пръскане DS. Особено това е подчертано на 28-дневна възраст, което се дължи на ефективното действие на съдържащата се в състав WS вътрешно-кристализационна уплътняваща структурата химична добавка.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализът на експериментално определените физико-механични и структурни характеристики на изследваните състави на пръскан бетон (торкрет) дава основание да се направи следното напълно обосновано заключение:

Физико-механичните и структурни показатели на предложения ремонтно-възстановителен състав за "мокро" полагане (торкретиране) WS превъзхождат чувствително тези на използвания до момента за ремонт на силози за тежка сода състав за "сухо" полагане, който е търговски продукт, с означение DS.

Съставът за "мокро" пръскане WS по отношение на якостно-деформационните си и структурни характеристики демонстрира стойности, присъщи на високотехнологичните торкретбетони от най-ново поколение - високи якостни показатели, модул на еластични деформации, значителна мразоустойчивост и ниска проникваемост.

Казаното по-горе дава основание да се твърди, че предложеният състав е напълно приложим от технико-икономическа гледна точка за изпълнение на ремонтно-възстановителни работи.



**ЛИТЕРАТУРА**

- [1] European Specification For Sprayed Concrete – Guidelines for specifiers and contractors, EFNARC, 1999;
- [2] Thomas A., Sprayed concrete lined tunnels, ISBN 0-203-02899-6, Taylor & Francis, 2009;
- [3] Aïtcin P.-C. and Flatt R.J. (editors), Science and Technology of Concrete Admixtures, ISBN: 978-0-08-100696-2, Woodhead Publishing, 2016;
- [4] Rixom R. and Mailvaganam N., Chemical Admixtures for Concrete 3ed., ISBN 0-203-01724-2, Taylor & Francis e-Library, 2002;
- [5] S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 309;
- [6] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, Adsorption by Powders and Porous Solids, Academic Press, London, UK, 1999;
- [7] S. Lowell, J. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes, Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density, Springer, The Netherlands, 2004.
- [8] Barrett, E.P.; L.G. Joyner, P.P. Halenda (1951). "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms". J. Am. Chem. Soc. 73 (1): 373–380