

Wpływ wybranych składników mineralnych na właściwości technologiczne zaczynów uszczelniających

The influence of selected mineral ingredients on the technological properties of sealing slurries

Michał Wieczorek^{1*}, Paweł Pichniarczyk², Stanisław Stryczek², Albert Złotkowski²

¹Łukasiewicz Research Network – Institute of Ceramics and Building Materials, Kraków, Poland

²AGH University of Kraków, Kraków, Poland

*Corresponding author: M. Wieczorek, e-mail: michal.wieczorek@icimb.lukasiewicz.gov.pl

Streszczenie

Zaczyny uszczelniające stosowane do modyfikacji podłoża gruntowego powinny spełniać szereg wymagań, obejmujących m.in.: właściwości reologiczne, czas wiązania, odpowiednią wytrzymałość mechaniczną i trwałość. W pracy określono właściwości technologiczne zaczynów uszczelniających sporządzanych na podstawie cementu powszechnego użytku oraz spoiw mieszanych, zawierających odpowiednio dobrane dodatki mineralne. W badaniach zastosowano granulowany żużel wielkopieczowy, popiół lotny krzemionkowy oraz popiół uzyskany w procesie fluidalnego spalania węgla. Ocena właściwości technologicznych świeżych zaczynów obejmowała dobór odpowiedniego modelu reologicznego i ocenę właściwości reologicznych zaczynu uszczelniającego, takich jak: lepkość plastyczna, lepkość pozorna i granica płynięcia. W badaniach określono czynniki powodujące poprawę właściwości technologicznych świeżego zaczynu. Zastosowanie dodatków mineralnych, również w układach z domieszkami upłynniającymi, pozwoliło na znaczną modyfikację reologii badanych zaczynów uszczelniających. Uzyskane wyniki wskazują na ich korzystny wpływ na właściwości użytkowe zaczynów, umożliwiając ich stosowanie jako składników spoiwa, zastępujących cement portlandzki CEM I, przy jednoczesnym ograniczeniu lub nawet wyeliminowaniu dodatku superplastyfikatorów.

Słowa kluczowe: cement wieloskładnikowy, zaczyny uszczelniające, reologia

Summary

Sealing slurries used to modify the subsoil should meet a number of requirements, including: rheological properties, setting time, appropriate mechanical strength and durability. The study determined the technological properties of sealing slurries prepared with ordinary Portland cement and blended binders containing appropriately selected mineral additives. The tests used granulated blast furnace slag, silica fly ash and ash obtained in the fluidized bed combustion of coal. The assessment of the technological properties of fresh slurries included the selection of an appropriate rheological model and the assessment of the rheological properties of the sealing slurry, such as: plastic viscosity, apparent viscosity and yield point. The research determined the factors causing improvement of the technological properties of fresh slurry. The use of supplementary cementitious materials, also in systems with fluidizing admixtures, allowed for a significant modification of the rheology of the tested sealing slurries. The obtained results indicate their beneficial effect on the functional properties of slurries, enabling their use as binder components replacing Portland cement, while limiting or even eliminating the addition of superplasticizers.

Keywords: blended cements, sealing slurries, rheology

1. Wprowadzenie

Ze względu na dużą efektywność, obecnie coraz częściej stosowane są metody pozwalające na bezpośrednie zatłaczanie zaczynów uszczelniających o odpowiednio dobranych właściwościach,

1. Introduction

Due to its high efficiency, methods allowing direct injection of sealing slurries with appropriately selected properties using injection technology into the soil and rock substrate are increasingly used

z wykorzystaniem technologii iniekcji w podłoże gruntowo-skalne (1,2,3). Różnorodność technologii i ograniczenia stosowanych metod nie pozwalają na przyjmowanie jednolitej procedury projektowej i wykonawczej. Często istnieje konieczność zastosowanie indywidualnego rozwiązania w obrębie jednej metody lub różnych technologii wykonania uszczelnienia, z uwzględnieniem pracy całego układu, odkształcalność elementów wzmacniających oraz rodzaju i niejednorodność podłoża. Technologie wiertnicze z równoczesnym wykorzystaniem dobranych receptur zaczynów uszczelniających mają duże zastosowania w budownictwie ogólnym, inżynierskim, podziemnym, a także w inżynierii środowiska.

Zaczyny uszczelniające służące do modyfikacji podłoża gruntowego powinny spełniać szereg wymagań (1,4-9). Wymienić tu można m.in.:

- odpowiednie właściwości reologiczne,
- odpowiedni czas początku i końca wiązania,
- odpowiednią wytrzymałość mechaniczną po stwardnieniu zaczynu,
- wysoką odporność na korozję fizyczną, chemiczną i biologiczną,
- minimalną ekspansję,
- brak szkodliwego oddziaływania na środowisko naturalne.

Spełnienie powyższych wymagań ma duże znaczenie dla uzyskania pozytywnego efektu modyfikacji podłoża gruntowego metodami iniekcji otworowej. Z drugiej zaś strony należy zauważyć, że specyficzne warunki, panujące w uszczelnianym ośrodku wymagają niejednokrotnie udzielenia priorytetu niektórym z uprzednio wymienionych wymagań kosztem zmniejszenia lub nawet w skrajnych przypadkach pominięcia innych. Tym niemniej należy stwierdzić, że zaczyny uszczelniające, aplikowane do modyfikacji podłoża gruntowego metodami geoinżynierskimi, a zwłaszcza wykorzystujące iniekcję otworową, muszą spełniać równocześnie minimum trzy kryteria:

- zgodności pod względem fizyko-chemicznym z otoczeniem,
- przetłaczania zaczynu - realizowane przez odpowiedni dobór modelu reologicznego i parametrów reologicznych zaczynu uszczelniającego; Prawdłowo wyznaczone parametry reologiczne umożliwiają obliczenie oporów przepływu zaczynu w systemie cyrkulacyjnym, od agregatów zatłaczających do miejsca jego aplikacji,
- zapewnienie odpowiedniej wytrzymałości mechanicznej oraz trwałości stwardniałych zaczynów uszczelniających.

Można stwierdzić, że na dzień dzisiejszy nie ma takiego uniwersalnego spoiwa, z którego można by było sporządzić zaczyn uszczelniający, spełniający wszystkie wymagania technologiczne podczas wzmacniania lub/i uszczelniania podłoża gruntowego w pracach geoinżynierskich, a zwłaszcza przy wykorzystaniu iniekcji otworowej. Spowodowane to jest między innymi różnymi celami i specyficznym zakresem wykonywanych prac.

Na podstawie wieloletnich doświadczeń (7-10), niejednokrotnie zauważa się, że stosowanie zaczynów uszczelniających,

nowadays (1-3). The diversity of technologies and limitations of the methods used do not allow the adoption of a uniform design and implementation procedure. It is often necessary to use an individual solution within one method or different sealing technologies, taking into account the operation of the entire system, the deformability of the sealing slurry and the type and heterogeneity of the substrate. Drilling technologies with the simultaneous use of selected sealing slurry recipes have wide applications in general construction, civil engineering, underground construction, as well as in environmental engineering.

Sealing slurries used to modify the subsoil should meet a number of requirements (1,4-9). These include:

- appropriate rheological properties,
- appropriate initial and final setting time,
- adequate mechanical strength,
- high resistance to physical, chemical and biological corrosion,
- minimal expansion,
- no harmful impact on the natural environment.

Meeting the above requirements is important to obtain a positive effect of soil modification using borehole injection methods. On the other hand, it should be noted that the specific conditions prevailing in the sealed facility often require giving priority to some of the previously mentioned requirements at the expense of reducing or even, in extreme cases, omitting others. Nevertheless, it should be stated that sealing slurries applied to modify the subsoil using geoenvironmental methods, especially those using borehole injection, must simultaneously meet at least three criteria:

- physical and chemical compatibility with the environment,
- grout pumping - carried out by appropriate selection of the rheological model and rheological parameters of the sealing grout; Correctly determined rheological parameters enable calculation of the grout flow resistance in the circulation system, from the injection units to the place of its application,
- ensuring adequate mechanical strength and durability of hardened sealing slurries.

It can be stated that currently there is no universal binder from which a sealing slurry could be prepared that would meet all technological requirements when strengthening and/or sealing the subsoil in geoenvironmental works, especially when using borehole injection. This is due to, among other things, different goals and the specific scope of work performed.

Based on many years of experience (7-10), it is often noted that the use of sealing slurries prepared solely on the basis of Portland cement is unfavorable. This type of slurries pose many technological problems during borehole injection, including:

- inappropriate rheological properties,
- large shrinkage,
- poor adhesion to the ground [especially clay type],
- low corrosion resistance due to the influence of highly mineralized deposit waters,

sporządzanych wyłącznie na osnowie cementu portlandzkiego jest niekorzystne. Zaczyny tego typu stwarzają podczas iniekcji otworowej wiele problemów technologicznych do których można zaliczyć m. in.:

- nieodpowiednie właściwości reologiczne,
- duży skurcz,
- słabą przyczepność do podłoża gruntowego [zwłaszcza typu ilastego],
- niską odporność na korozję w wyniku oddziaływania silnie mineralizowanych wód złożowych,
- nieodpowiednia wytrzymałość stwardniałego zaczynu uszczelniającego.

Na podstawie literatury (11-14) niekorzystne właściwości technologiczne zaczynów uszczelniających, sporządzanych na osnowie cementów powszechnego użytku można w sposób istotny poprawić poprzez modyfikację ich receptur w wyniku wprowadzenia odpowiednio dobranych dodatków i domieszek mineralnych oraz organicznych. Stosowanie dodatków jest bardzo często warunkiem koniecznym uzyskania zaczynu uszczelniającego o wymaganych właściwościach. Klasyfikacja, sposób działania, zmiany właściwości świeżego i stwardniałego zaczynu pod wpływem różnego rodzaju dodatków są przedmiotem wielu opracowań (9,15,16).

W ostatnich latach prowadzone są badania nad stosowaniem popiołów fluidalnych, jako składników zaczynów uszczelniających, aplikowanych w pracach geoinżynierskich. Dotychczasowe wyniki (2,6,8-10,17) wskazują na korzystny wpływ popiołów fluidalnych na właściwości użytkowe zaczynów, umożliwiając ich stosowanie jako składnika spoiwa, będący alternatywą dla cementu, jak również jako dodatek zmniejszający gęstość zaczynów, ewentualnie modyfikujący reologię.

Celem stosowania domieszek redukujących wodę zarobową w zaczynie cementowym jest obniżenie wskaźnika wodno-cementowego przy zachowaniu pożądaných parametrów reologicznych albo alternatywnie, poprawienie właściwości reologicznych przy założonym wskaźniku wodno-cementowym.

2. Materiały

Realizowana praca jest kontynuacją badań (18,19,20) wpływu popiołu lotnego krzemionkowego i granulowanego żużla wielkopieczowego na właściwości cementu o małej zawartości klinkieru portlandzkiego.

Do badań zastosowano przemysłowy cement portlandzki CEM I, nie zawierający w swoim składzie składników drugorzędnych. Cement miał następujący skład fazowy: 51% C_3S , 18% C_2S , 10% C_3A i 9% C_4AF (19,20). Skład chemiczny cementu podano w tablicy 1, natomiast jego właściwości fizyczne i mechaniczne przedstawiono w tablicy 2. Cement portlandzki spełniał wymagania klasy wytrzymałości 52,5R wg. EN 197-1.

- inappropriate strength of the hardened sealing slurry.

Based on the literature (11-14), unfavorable technological properties of sealing slurries prepared on the basis of common cements can be significantly improve by modifying their composition by introducing appropriately selected mineral and organic additives and admixtures. The use of additives is often a necessary condition for obtaining a sealing slurry with the required properties. Classification, mode of action, changes in the properties of fresh and hardened grout under the influence of various types of additives are the subject of many studies (9,15,16).

In recent years, research has been carried out on the use of ashes from fluidized bed compustion of coal as components of sealing slurries used in geoengineering works. The results obtained so far (2,6,8-10,17) indicate a beneficial effect of fluidized ashes on the properties of slurries, enabling their use as a binder component, an alternative to cement, as well as an additive reducing the density of slurries, possibly modifying the rheology.

The purpose of using admixtures that reduce mixing water in cement slurry is to reduce the water-cement ratio while maintaining the desired rheological parameters or, alternatively, to improve the rheological properties at the assumed water-cement ratio.

2. Materials

Present work is a continuation of research (18,19,20) on the influence of silica fly ash and granulated blast furnace slag on the properties of cement with a low Portland clinker content.

Industrial ordinary Portland cement CEM I according to EN 197-1, containing no secondary compounds, was used for the tests. The cement had the following phase composition: 51% C_3S , 18% C_2S , 10% C_3A and 9% C_4AF (19,20). The chemical composition of the cement is given in Table 1, while its physical and mechanical properties are presented in Table 2. Portland cement met the requirements of the strength class 52.5R acc. EN 197-1.

A sample of siliceous fly ash taken from the third section of electrostatic precipitators, counting from the boiler, was used for the tests. For further research, the fly ash was additionally fractionated, using sieving, in order to obtain a fraction of 0-40 μm .

The crystalline phases in the fly ash used are quartz and mullite, as well as hematite and anhydrite [low-intensity reflections]. Magnetite was also identified - the intensity of reflections of this phase indicates trace amounts of it in the tested samples (19,20). In terms of physical properties, the specific surface area determined by the Blaine method was equal to 6200 cm^2/g . The remaining results are presented in Table 3. The chemical composition of ash V and ash F is given in Table 1.

Ground granulated blast furnace slag [vertical roller mill] was used for the tests. Its properties are presented in Table 4. The values of the basicity and activity indices qualify it to the group of basic materials with medium activity. Granulated blast furnace slag

Do badań wykorzystano próbkę popiołu lotnego krzemionkowego, pobraną z III sekcji odpylania elektrofiltrów, licząc od kotła. Do dalszych badań popiół lotny został dodatkowo rozfrakcjonowany, w procesie odsiania grubych frakcji powyżej 40 µm, w celu uzyskania frakcji 0-40 µm.

Fazy krystaliczne w zastosowanym popiele lotnym to kwarc i mullit, a także hematyt oraz anhydryt [refleksy o małej intensywności]. Zidentyfikowano także magnetyt - intensywność refleksów tej fazy wskazuje na śladowe jej ilości w badanych próbkach (19,20). W zakresie właściwości fizycznych uzyskano powierzchnię właściwą określona metodą Blaine'a równą 6200 cm²/g. Pozostałe wyniki przedstawiono w tabelicy 3. Skład chemiczny popiołu V oraz popiołu F podano w tabelicy 1.

Do badań zastosowano mielony granulowany żużel wielkopiecowy [młyn pionowy misowo-rolowy], którego właściwości przedstawiono w tabelicy 4. Wartości współczynników zasadowości i aktywności kwalifikują do grupy materiałów zasadowych o średniej aktywności. Granulowany żużel wielkopiecowy został rozfrakcjonowany w klasyfikatorze powietrznym na frakcje ziarnowe: 0–40 µm oraz powyżej 40 µm. Do badań wybrano, analogicznie jak w przypadku popiołu, frakcję 0–40 µm. Uzyskana frakcja posiadała dwumodalny rozkład wielkości ziaren z wartościami odpowiadającymi wielkości ziaren ok. 0,6 oraz 11 µm. Skład chemiczny żużla wielkopiecowego podano w tabelicy 1.

Tablica 4 / Table 4

WŁAŚCIWOŚCI GRANULOWANEGO ŻUŻLA WIELKOPIECOWEGO STOSOWANEGO DO BADAŃ

PROPERTIES OF GRANULATED BLAST FURNACE SLAG USED

Zawartość fazy szklistej / Glassy phase content, %	94
CaO+ MgO+ SiO ₂	90.1 %
(CaO+ MgO)/SiO ₂	1.3 [-]
(CaO+ MgO)/(SiO ₂ +Al ₂ O ₃)	1.07 [-]

3. Metody

Przeprowadzone badania laboratoryjne miały na celu wykazanie, że odpowiednio dobrane dodatki nieorganiczne oraz domieszki superplastyfikatorów do zaczynów sporządzanych na osnowie cementu portlandzkiego CEM I 52.5R, pozytywnie wpływają na parametry technologiczne świeżego zaczynu cementowego, prze-

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY MATERIAŁÓW STOSOWANYCH DO BADAŃ

CHEMICAL COMPOSITION OF RAW MATERIALS

Składnik / Compound	Zawartość, % masowy / Content, % by mass			
	Cement	Popiół krzemionkowy [V] Siliceous fly ash [V]	Popiół fluidalny [F] Fluidal fly ash [F]	Żużel [S] Slag [S]
SiO ₂	20.12 ±0.20*	51.75 ±0.20*	47.46 ±0.20*	39.48 ±0.20*
Fe ₂ O ₃	2.88 ±0.20*	6.60 ±0.20*	7.53 ±0.20*	0.57 ±0.20*
Al ₂ O ₃	5.49 ±0.21*	27.80 ±0.21*	23.39 ±0.21*	7.82 ±0.21*
CaO	63.91 ±0.30*	3.10 ±0.30*	12.22 ±0.30*	41.56 ±0.30*
MgO	1.42 ±0.20*	2.20 ±0.20*	3.10 ±0.20*	9.06 ±0.20*
SO ₃	3.26 ±0.14*	0.56 ±0.14*	6.58 ±0.14*	0.09±0.14*
Na ₂ O	0.19 ±0.02 *	1.25 ±0.02 *	1.40 ±0.02 *	0.40±0.02 *
K ₂ O	0.86 ±0.04*	3.26 ±0.04*	2.36 ±0.04*	0.43±0.04*
CaO _{wolne} / CaO _{uncombined}	1.50 ± 0.10*	0.00± 0.10*	-	-

*Niepewność na podstawie testów statystycznych laboratorium dla k = 2, p = 95% / Uncertainty based on laboratory statistical tests for k = 2, p = 95%

Tablica 3 / Table 3

WŁAŚCIWOŚCI POPIOŁÓW STOSOWANYCH DO BADAŃ

PROPERTIES OF FLY ASHES USED

	Popiół V Fly ash V	Popiół F Fly ash F
Gęstość / Density, g/cm ³	2.43	2.68
Wskaźnik aktywności pucolanowej po 28 dniach Pozzolanic activity index after 28 days	81	89
Wskaźnik aktywności pucolanowej po 90 dniach Pozzolanic activity index after 90 days	96	93

was fractionated in an air classifier into grain fractions: 0–40 µm and above 40 µm. The 0–40 µm fraction was selected for testing, similarly to the case of ash. The obtained fraction had a bimodal grain size distribution with values corresponding to grain sizes of approximately 0.6 and 11 µm. The chemical composition of blast furnace slag is given in Table 1.

3. Methods

The laboratory tests carried out were aimed at demonstrating that appropriately selected inorganic additives and superplasticizers introduced to slurries prepared from CEM I 52.5R ordinary Portland cement have a positive effect on the technological properties of fresh cement slurry intended for strengthening and sealing the subsoil when using the borehole injection technology.

Laboratory tests of rheological parameters of cement slurries were carried out based on the following standards:

- EN ISO 10426 – 1. Petroleum and natural gas industries. Cements and materials for well cementing. Part 1: Specification.2006
- EN ISO 10426 – 2. Petroleum and natural gas industries. Cements and materials for well cementing. Part 2: Testing of well cements 2006.

znaczono do wzmocnienia i uszczelniania podłoża gruntowego, podczas stosowania technologii iniekcji otworowej.

Badania laboratoryjne parametrów reologicznych zaczynów cementowych przeprowadzono w oparciu o normy:

- PN – EN ISO 10426 – 1. Przemysł naftowy i gazowniczy. Cementy i materiały do cementowania otworów. Część 1. Specyfikacja. 2006
- PN – EN ISO 10426 – 2. Przemysł naftowy i gazowniczy. Cementy i materiały do cementowania otworów. Część 2: Badania cementów wiertniczych. 2006.

Współczynnik wodno - spoiwowy [w/s] dla badanych zaczynów uszczelniających wynosił: 0,5; 0,6; 0,7. Zastosowano superplastifikator na bazie eteru polikarboksyłanowego BASF SKY 591. Dodatek upłynniacza wynosił: 0,2 i 0,4% masowo stosunku do masy suchego spoiwa [BWOS]. Temperatura zaczynów uszczelniających przeznaczonych do badania właściwości reologicznych wynosiła $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Badania laboratoryjne związane z określeniem właściwości reologicznych świeżych zaczynów cementowych obejmowały zakres:

- pomiar lepkości plastycznej, lepkości pozornej, granicy płynięcia za pomocą lepkościomierza obrotowego o dwunastu prędkościach obrotowych: 600, 300, 200, 100, 60, 30, 20, 10, 6, 3, 2, 1 obr./min, co odpowiada szybkościom ścinania: 1022,04; 511,02; 340,7; 170,4; 102,2; 51,1; 34,08; 17,04; 10,22; 5,11; 3,41; $1,70 \text{ s}^{-1}$;
- określenia modelu reologicznego – dobór najlepszego modelu reologicznego zaczynów uszczelniających polegał na określeniu krzywej reologicznej, umożliwiającej najlepsze opisanie wyników pomiarów w układzie współrzędnych: naprężenia styczne $[\tau]$ – szybkość ścinania $[\dot{\gamma}]$.

Analizie poddano następujące modele reologiczne (14) [1÷5]:

model Newtona

$$\tau = \eta \cdot \left(-\frac{dv}{dr} \right) \quad [1]$$

model Binghamama

$$\tau = \tau_y + \eta \cdot \left(-\frac{dv}{dr} \right) \quad [2]$$

model Ostwalda de Waele

$$\tau = k \cdot \left(-\frac{dv}{dr} \right)^n \quad [3]$$

model Cassona

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_y} + \sqrt{\eta} \cdot \sqrt{\left(-\frac{dv}{dr} \right)} \quad [4]$$

The water-binder ratio [w/s] for the tested sealing slurries was: 0.5; 0.6; 0.7. BASF SKY 591 polycarboxylate ether superplasticizer was used. The addition of the fluidizer was: 0.2 and 0.4% by mass of the dry binder [BWOS]. The temperature of the sealing slurries intended for testing rheological properties was $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Laboratory tests related to determining the rheological properties of fresh cement slurries included:

- measurement of plastic viscosity, apparent viscosity, yield point using a rotary viscometer with twelve rotational speeds: 600, 300, 200, 100, 60, 30, 20, 10, 6, 3, 2, 1 rpm, which corresponds to the speeds shear: 1022.04; 511.02; 340.7; 170.4; 102.2; 51.1; 34.08; 17.04; 10.22; 5.11; 3.41; 1.70 s^{-1} ;
- determining the rheological model - the selection of the best rheological model of sealing slurries consisted in determining the rheological curve, enabling the best description of the measurement results in the coordinate system: shear stress $[\tau]$ - shear rate $[\dot{\gamma}]$.

Following rheological models were taken into account (14) [1÷5]:

Newton

$$\tau = \eta \cdot \left(-\frac{dv}{dr} \right) \quad [1]$$

Binghamama

$$\tau = \tau_y + \eta \cdot \left(-\frac{dv}{dr} \right) \quad [2]$$

Ostwald de Waele

$$\tau = k \cdot \left(-\frac{dv}{dr} \right)^n \quad [3]$$

Casson

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_y} + \sqrt{\eta} \cdot \sqrt{\left(-\frac{dv}{dr} \right)} \quad [4]$$

Herschel – Bulkley

$$\tau = \tau_y + k \cdot \left(-\frac{dv}{dr} \right)^n \quad [5]$$

where:

n – power exponent, - ,

k – consistency coefficient, $\text{Pa} \cdot \text{s}^n$,

τ_y – yield point, Pa,

h – dynamic viscosity coefficient for Newton's model; plastic viscosity for the model Binghamama, lepkość plastyczna Cassona dla modelu Cassona, $\text{Pa} \cdot \text{s}$,

dv/dr – shear rate gradient – $\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$.

In order to facilitate calculations related to determining the best-fitting rheological models for the tested slurries, the numerical program "Rheo Solution" was used. This program is owned by the

$$\tau = \tau_y + k \cdot \left(-\frac{dv}{dr} \right)^n \quad [5]$$

gdzie:

n – wykładnik potęgowy [-],

k – współczynnik konsystencji [Pa · sn],

τ_y – granica płynięcia, [Pa],

η – dynamiczny współczynnik lepkości dla modelu Newtona; lepkość plastyczna dla modelu Binghama, lepkość plastyczna Cassona dla modelu Cassona [Pa · s],

dv/dr – gradient prędkości ścinania – $\dot{\gamma}$ – [s⁻¹].

Tablica 5 / Tablica 5

SKŁADY SPOIWA

COMPOSITION OF BINDERS

Oznaczenie spoiwa Binder denotation	Udział, % masowy / Content, % by mass			
	Cement CEM I	Popiół krzemionkowy [V] Siliceous fly ash [V]	Popiół fluidalny [F] Fluidal fly ash [F]	Żużel [S] Slag [S]
S I	30	20	-	50
S II	30	-	20	50

Celem ułatwienia obliczeń, związanych z ustaleniem najlepiej dopasowanych modeli reologicznych dla badanych zaczynów, skorzystano z programu numerycznego „Rheo Solution”. Program ten jest własnością Wydziału Wiertnictwa, Nafty i Gazu na Akademii Górniczo - Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie i jest wykorzystywany w pracach naukowo – badawczych (22,23).

Sporządzono 10 receptur, których składy podano w tablicach 5 i 6.

4. Wyniki badań laboratoryjnych

Sporządzone mieszaniny zaczynów poddano badaniu zależności naprężeń stycznych w funkcji szybkości ścinania [kąta wychylenia tarczy pomiarowej od prędkości obrotowej]. Pomiaru dokonowano zmniejszając, a następnie zwiększając prędkość obrotową lepkościomierza. Z uzyskanych wyników obliczono wartości średnie dla każdej prędkości obrotowej lepkościomierza. W oparciu o uzyskane wyniki obliczono

Faculty of Drilling, Oil and Gas at the AGH University of Kraków and is used in scientific and research work (22,23).

10 slurries were prepared, the compositions of which are given in Tables 5 and 6.

4. Results

The flow curves were collected for investigated slurries. The measurement was made by decreasing and then increasing the rotational speed of the viscometer. From the obtained results, average values were calculated for each rotational speed of the viscometer. Based on the obtained results, the values of plastic and apparent viscosities and yield points were calculated [Table. 7].

Rheological models equations were calculated from results obtained using the Rheosolution program. The resulting operation of the Rheosolution program is the drawing of rheological model curves, apparent viscosity curves and the assignment of mathematical parameters characterizing the course of individual curves. The data obtained are presented in Tables 8 and 9.

Tabela 6 / Table 6

SKŁADY RECEPTUR ZACZYNÓW CEMENTOWYCH

COMPOSITION OF CEMENT SLURRIES

Nr receptury Slurry denotation	Składnik / Components	Zawartość Content	Zawartość Content, g
R1	S I	100%	300.00
	Woda / Water	w/s=0.5	150.00
R2	S I	100%	300.00
	Woda / Water	w/s=0.6	180.00
R3	S I	100%	300.00
	Woda / Water	w/s=0.7	210.00
R4	S I	100%	300.00
	Woda / Water	w/s=0.5	150.00
	Superplastyfikator / Superplasticizer	0.2%	0.60
R5	S I	100%	300.00
	Woda / Water	w/s=0.5	150.00
	Superplastyfikator / Superplasticizer	0.4%	1.20
R6	S II	100%	300.00
	Woda / Water	w/s=0.5	150.00
R7	S II	100%	300.00
	Woda / Water	w/s=0.6	180.00
R8	S II	100%	300.00
	Woda / Water	w/s=0.7	210.00
R9	S II	100%	300.00
	Woda / Water	w/s=0.5	150.00
	Superplastyfikator / Superplasticizer	0.2%	0.60
R10	S II	100%	300.00
	Woda / Water	w/s=0.5	150.00
	Superplastyfikator / Superplasticizer	0.4%	1.20

Tablica 7 / Table 7

LEPKOŚCI PLASTYCZNE, LEPKOŚCI POZORNE I GRANICE PŁYNIĘCIA ZACZYNÓW USZCZELNIAJĄCYCH, ZMIERZONE W 20°C±2°C
 PLASTIC VISCOSITIES, APPARENT VISCOSITIES AND YIELD STRESSES OF SEALING SLURRIES, MEASURED AT 20°C±2°C

Zaczyn / Slurry	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10
Lepkość plastyczna / Plastic viscosity, mPas	58.90	28.40	16.35	64.40	47.30	nm'	53.10	23.70	nm'	130.60
Lepkość pozorna, Apparent viscosity, mPas	98.18	44.78	25.20	73.13	49.88	nm'	80.8	36.58	nm'	141.83
Granica płynięcia / Yield stress, Pa	37.61	15.68	8.47	8.36	2.47	nm'	55.40	25.75	nm'	10.75

poza zakresem pomiarowym / beyond the measurement range

Tablica 8 / Table 8

STAŁE MODELI REOLOGICZNYCH DLA POSZCZEGÓLNYCH RECEPTUR SPORZĄDZONYCH ZE SPOIWA I WRAZ ZE WSPÓŁCZYNNIKAMI KORELACJI, ZMIERZONE W 20°C [+/-2°C]

PARAMETERS OF RHEOLOGICAL MODELS FOR INDIVIDUAL RECIPES PREPARED FROM S I BINDER ALONG WITH CORRELATION COEFFICIENTS, MEASURED AT 20°C [+/-2°C]

		R1	R2	R3	R4	R5
Newton	Współczynnik korelacji / Correlation coefficient, -	0.8060	0.7380	0.8042	0.9891	0.9991
	Lepkość dynamiczna Newtona / Newtonian viscosity, Pa·s ⁿ	0.1173	0.0527	0.0293	0.0767	0.0509
Bingham	Współczynnik korelacji / Correlation coefficient, -	0.9561	0.9712	0.9817	0.9987	0.9995
	Lepkość plastyczna / Plastic viscosity, Pa·s	0.0909	0.0390	0.0224	0.0714	0.0501
	Granica płynięcia / Yield stress, Pa	17.0821	8.8521	4.4890	3.4537	0.5065
Ostwald de Waele	Współczynnik korelacji / Correlation coefficient, -	0.9988	0.9815	0.9656	0.9324	0.9733
	Wykładnik potęgowy / Index, -	0.4388	0.3443	0.3420	0.5409	0.8035
	Współczynnik konsystencji / Consistency coefficient, Pa·s ⁿ	4.6799	3.5251	1.8926	1.1840	0.1532
Casson	Współczynnik korelacji / Correlation coefficient, -	0.9795	0.9931	0.9977	0.9996	0.9998
	Lepkość Cassona / Casson's viscosity, Pa·s	0.0586	0.0209	0.0121	0.0541	0.0472
	Granica płynięcia / Yield stress, Pa	8.5475	5.4013	2.7317	1.3061	0.0519
Herschel-Bulkley	Współczynnik korelacji / Correlation coefficient, -	0.9989	0.9981	0.9990	0.9999	0.9999
	Granica płynięcia / Yield stress, Pa	1.6661	4.4692	2.7069	2.3495	0.0807
	Współczynnik konsystencji / Consistency coefficient, Pa·s ⁿ	3.8827	0.8380	0.2774	0.1470	0.0762
	Wykładnik potęgowy / Index, -	0.4644	0.5589	0.6366	0.8948	0.9388

wartości lepkości plastycznych, pozornych oraz granicy płynięcia [tab. 7].

Do uzyskanych wyników przy pomocy programu Rheosolution dobrano krzywe modeli reologicznych, opisane parametrami matematycznymi. Wynikowym działaniem programu Rheosolution jest wykreślenie krzywych modeli reologicznych, krzywych lepkości pozornych oraz przyporządkowanie matematycznych parametrów, charakteryzujących przebieg poszczególnych krzywych. Uzyskane dane przedstawiono w tablicy 8 i 9.

Analiza wyników badań [zaczyny R1 ÷ R3 oraz R6 ÷ R8] wskazała na zmniejszenie lepkości i konsystencji wraz ze wzrostem ilości wody zarobowej. Spadek zaobserwowano także w zaczynach, gdzie przy wskaźniku wodno-spoiwowym w/s = 0,5 zastosowano superplastyfikator [receptury R4 ÷ R5 oraz receptur R9 ÷ R10]. Widoczny jest również wyraźny trend spadkowy wartości

Analysis of the test results [slurries R1 ÷ R3 and R6 ÷ R8] indicated a decrease in viscosity and consistency with an increase in the amount of mixing water. A decrease was also observed in pastes where a superplasticizer was used at the water-binder ratio w/s = 0.5 [recipes R4 ÷ R5 and recipes R9 ÷ R10]. There is also a clear downward trend in the value of the consistency coefficient of the Hershel-Bulkley model, both when increasing the amount of mixing water and when using a superplasticizer. Analyzing the data presented in Tables 9 and 10, it was noticed that more fluid mixtures were obtained when binder I [silica fly ash] was used. Both types of slurries responded similarly to increasing the amount of mixing water and superplasticizer.

Analyzing the changes in the yield stress, a downward trend was noticed with an increase in the amount of mixing water [slurries R1 ÷ R3] and with an increase in the addition of fluidizer [slurries

Tablica 9 / Table 9

STAŁE MODELI REOLOGICZNYCH DLA POSZCZEGÓLNYCH RECEPTUR SPORZĄDZONYCH ZE SPOIWA II WRAZ ZE WSPÓŁCZYNNIKAMI KORELACJI, ZMIERZONE W 20°C [+/-2°C]

PARAMETERS OF RHEOLOGICAL MODELS FOR INDIVIDUAL RECIPES PREPARED FROM S II BINDER ALONG WITH CORRELATION COEFFICIENTS, MEASURED AT 20°C [+/-2°C]

Stałe modeli / Coefficients		Zaczyn / Slurry	R6	R7	R8	R9	R10
Newton	Współczynnik korelacji / Correlation coefficient, -		0.8664	0.8507	0.9180	0.9840	0.9977
	Lepkość dynamiczna Newtona / Newtonian viscosity, Pa·s ⁿ		0.2904	0.2849	0.1616	0.2049	0.1458
Bingham	Współczynnik korelacji / Correlation coefficient, -		0.9563	0.9630	0.9803	0.9989	0.9994
	Lepkość plastyczna / Plastic viscosity, Pa·s		0.2332	0.2245	0.1358	0.1863	0.1413
	Granica płynięcia / Yield stress, Pa		19.3092	20.3762	16.6499	6.2685	2.9136
Ostwald de Waele	Współczynnik korelacji / Correlation coefficient, -		0.9934	0.9993	0.9898	0.9621	0.9352
	Wykładnik potęgowy / Index, -		0.5482	0.4917	0.4813	0.5562	0.6550
	Współczynnik konsystencji / Consistency coefficient, Pa·s ⁿ		4.4821	5.8328	4.4824	2.3680	1.0430
Casson	Współczynnik korelacji / Correlation coefficient, -		0.9729	0.9793	0.9933	0.9995	0.9995
	Lepkość Cassona / Casson's viscosity, Pa·s		0.1692	0.1514	0.0947	0.1358	0.1205
	Granica płynięcia / Yield stress, Pa		7.6115	9.1438	7.3547	2.4860	0.7422
Herschel-Bulkley	Współczynnik korelacji / Correlation coefficient, -		0.9995	0.9997	0.9997	0.9997	0.9998
	Granica płynięcia / Yield stress, Pa		-7.1210	-2.8644	5.0734	4.7059	1.7611
	Współczynnik konsystencji / Consistency coefficient, Pa·s ⁿ		8.9389	7.4804	1.8679	0.3495	0.2116
	Wykładnik potęgowy / Index, -		0.4323	0.4525	0.6219	0.8988	0.9411

współczynnika konsystencji modelu Hershela-Bulkleya zarówno podczas zwiększania ilości wody zarobowej, jak i zastosowania superplastyfikatora. Analizując dane zestawione w tablicach 9 i 10 zauważono, że bardziej płynne mieszaniny uzyskano podczas zastosowania spoiwa I [popiołu lotnego krzemionkowego]. Obie receptury reagowały analogicznie na zwiększenie ilości wody zarobowej, jak i superplastyfikatora.

Analizując zmiany granicy płynięcia zauważono trend spadkowy wraz ze zwiększeniem ilości wody zarobowej [zaczyny R1 ÷ R3] oraz wraz ze zwiększeniem dodatku upłynniacza [zaczyny R4 ÷ R5]. Ponadto, w celu lepszego zobrazowania wpływu zastosowanych dodatków mineralnych na parametry reologiczne świeżego zaczynu cementowego przedstawiono przebieg krzywych płynięcia [rys. 1 i 2] oraz krzywe lepkości pozornych [rys. 3 i 4]. Dla wszystkich analizowanych receptur widoczny jest spadek wartości naprężeń ścinających, tak w przypadku zwiększenia ilości wody zarobowej jak zastosowaniu superplastyfikatora.

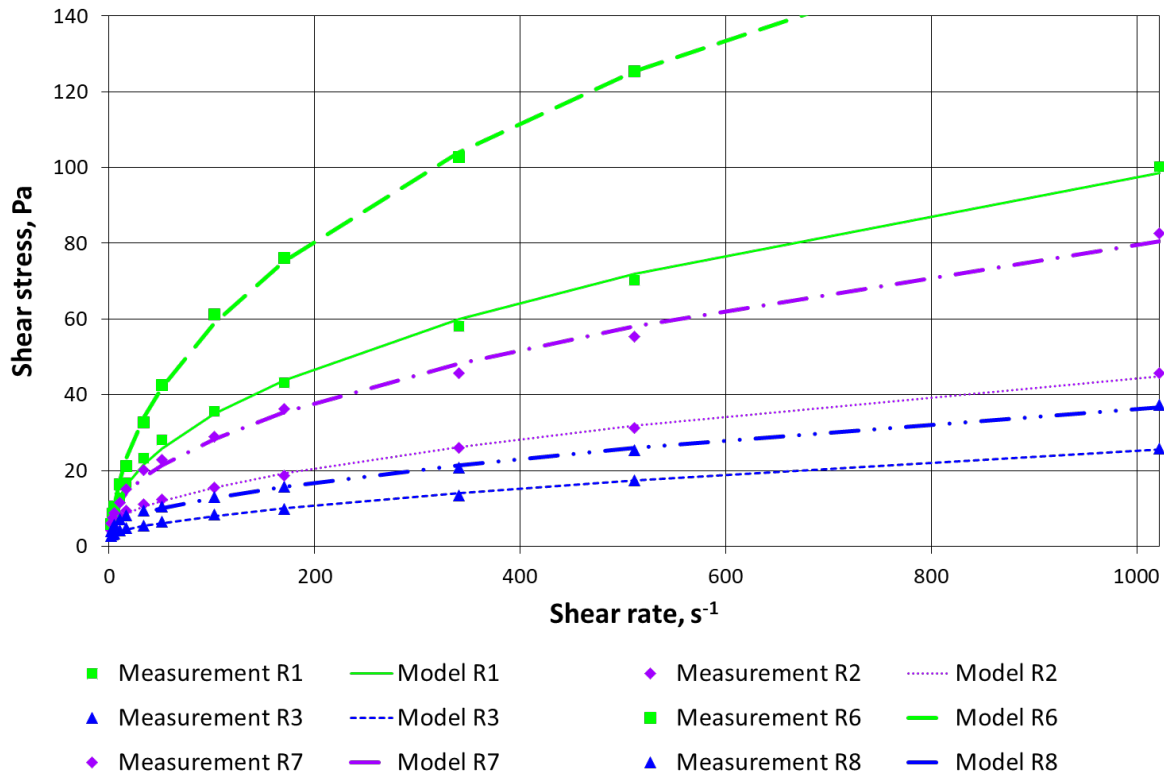
5. Wnioski

– Analiza otrzymanych wyników z przeprowadzonych badań laboratoryjnych, przedstawionych w postaci tabelarycznej i graficznej pozwala na stwierdzenie, że wyniki kwadratów współczynników korelacji w poszczególnych modelach reologicznych wskazują na wysoką precyzję dopasowania analizowanych modeli do wyników badań laboratoryjnych. Dobór właściwego

R4 ÷ R5]. Moreover, in order to better illustrate the impact of the mineral additives used on the rheological parameters of the fresh cement slurry, the flow curves were presented [Figs. 1 and 2] and apparent viscosity curves [Figs. 3 and 4]. For all the analyzed recipes, a decrease in the shear stress value is visible, both in the case of increasing the amount of mixing water and using a superplasticizer.

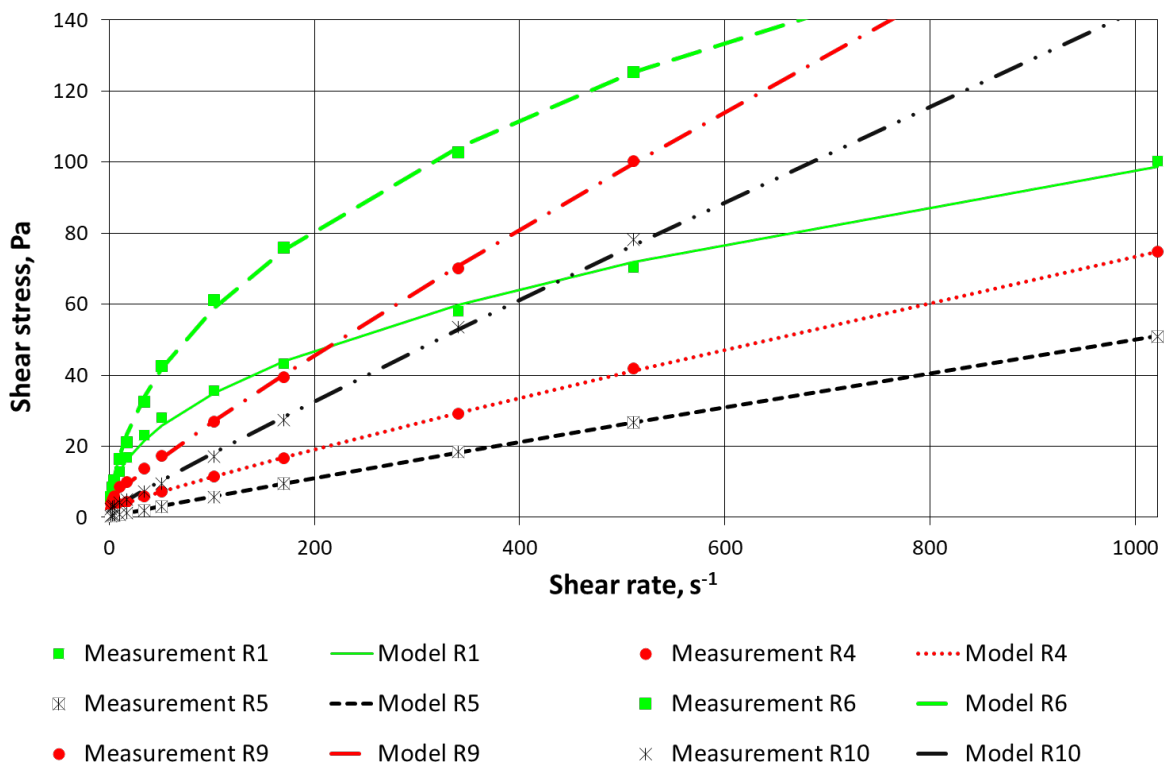
5. Wnioski

- Analysis of the results obtained from laboratory tests, allows the conclusion that the values of regression coefficients in individual rheological models indicate high precision of matching the analyzed models to the laboratory test results. The selection of the appropriate model and the determination of the rheological parameters of the sealing slurry enable the correct selection of the technique and technology of geoenvironmental works related to the modification of the subsoil using borehole injection.
- Among the known and commonly used rheological models, the Herschel-Bulkley model of plastic viscous fluid deserves special attention. This model should be considered one of the most accurate descriptions of the behavior of real fluids used in ground sealing works. It combines both the plastic and viscous properties of real liquids used in various geoenvironmental applications. For all tested slurries, it turned out that the best fitting applies to the Herschel-Bulkley model. These model



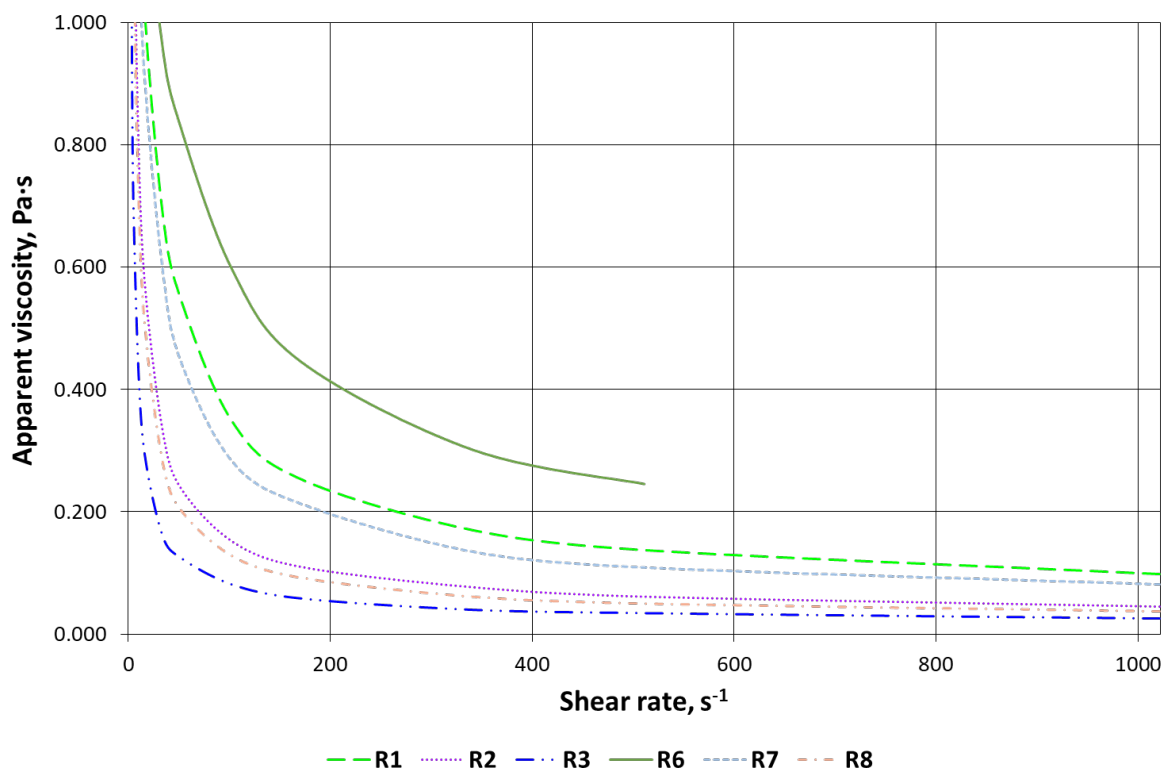
Rys. 1. Zmiana przebiegu krzywych płynięcia zaczynów cementowych w zależności od składu spoiwa i ilości wody zarobowej [zaczyny bez dodatku superplastyfikatora]

Fig. 1. Changes in the flow curves of cement slurries depending on the composition of the binder and the amount of mixing water [slurries without the addition of a superplasticizer]



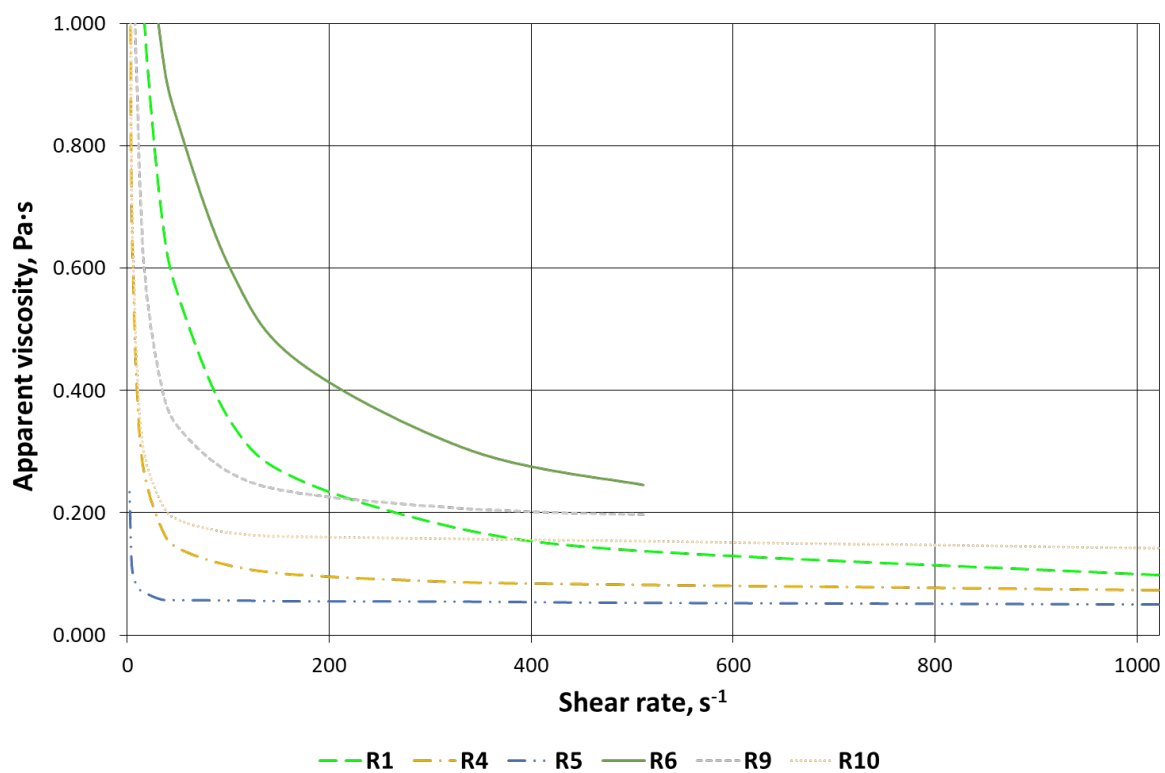
Rys. 2. Zmiana przebiegu krzywych płynięcia zaczynów cementowych w zależności od składu spoiwa i ilości superplastyfikatora [zaczyny z dodatkiem superplastyfikatora]

Fig. 2. Changes in the flow curves of cement slurries depending on the composition of the binder and the amount of superplasticizer [slurries with the addition of a superplasticizer]



Rys. 3. Krzywe lepkości pozornych zaczynów cementowych w zależności od składu spoiwa i ilości wody zarobowej [zaczyny bez dodatku superplastyfikatora]

Fig. 3. Apparent viscosity curves of cement slurries depending on the composition of the binder and the amount of mixing water [slurries without the addition of a superplasticizer]



Rys. 4. Krzywe lepkości pozornych zaczynów cementowych w zależności od składu spoiwa i ilości superplastyfikatora [zaczyny z dodatkiem superplastyfikatora]

Fig. 4. Apparent viscosity curves of cement slurries depending on the composition of the binder and the amount of superplasticizer [slurries with the addition of superplasticizer]

- modelu oraz ustalenie parametrów reologicznych zaczynu uszczelniającego umożliwia prawidłowy wybór techniki i technologii prac inżynierskich, związanych z modyfikacją podłoża gruntowego, z wykorzystaniem iniekcji otworowej.
- Spośród znanych i popularnie stosowanych modeli reologicznych, na szczególną uwagę zasługuje model cieczy plastyczno-lepkiej Herschela-Bulkleya. Model ten należy uznać za jeden z najdokładniej opisujących zachowanie rzeczywistych płynów, stosowanych w pracach uszczelniających podłoża gruntowe. Wiąże on bowiem ze sobą zarówno właściwości plastyczne jak lepkie, rzeczywistych cieczy stosowanych w różnych aplikacjach geoinżynierskich. Dla wszystkich badanych zaczynów okazało się, że najlepszy stopień dopasowania pod względem reologicznym dotyczy modelu Herschela-Bulkleya. Modele te odznaczały się stopniem dopasowania większym niż 0,99 [kwadrat współczynnika korelacji R^2].
 - Zastosowanie dodatków mineralnych oraz domieszek upłynniających pozwala na znaczną modyfikację parametrów reologicznych badanych receptur zaczynów uszczelniających. Zaczyny uszczelniające sporządzone na podstawie spoiwa I [zawierającego popiół lotny krzemionkowy], posiadają lepsze właściwości reologiczne w odniesieniu do analogicznych receptur zaczynów sporządzonych ze spoiwa II [zawierającego popiół fluidalny].
 - Zwiększenie wskaźnika w/s powoduje zwiększenie płynności sporządzonych zaczynów uszczelniających. Badania wykonano odpowiednio dla wskaźników w/s równych 0,5; 0,6 i 0,7. Pożądaną płynność zaczynu dla prac związanych z modyfikacją podłoża gruntowego uzyskano dla ilorazu w/s równego 0,7. Należy jednak zaznaczyć, że taka ilość zastosowanej wody zarobowej powoduje pogorszenie innych właściwości zarówno świeżego jak i stwardniałego zaczynu [odstój, filtracja, czas wiązania, mechaniczna wytrzymałość, przepuszczalność]. Niezależnie od wskaźnika w/s dodatek popiołu fluidalnego wpłynął na pogorszenie właściwości reologicznych świeżych zaczynów cementowych, w porównaniu ze spoiwem zawierającym popiół lotny krzemionkowy.
 - W celu zwiększenia płynności zaczynów w prowadzonych badaniach zastosowano upłynniacz, o koncentracji 0,2% oraz 0,4% BWOS [masowo względem masy suchego spoiwa]. Zastosowanie upłynniaczy, w każdym przypadku dało efekt pozytywny, polegający na polepszeniu właściwości reologicznych badanych zaczynów. Zastosowanie upłynniacza w ilości 0,2% BWOS, w sposób istotny polepszyło płynność zaczynu o współczynniku w/s=0,5. Najlepsze efekty uzyskano stosując 0,4% upłynniacza, uzyskując zmniejszenie lepkości pozornej o ok. 50% przy szybkości ścinania 1022 s^{-1} dla spoiwa I i o ok. 35% przy szybkości ścinania 511 s^{-1} dla spoiwa II. Lepkość pozorna dla wszystkich przebadanych receptur maleje wraz ze wzrostem szybkości ścinania. Zwiększenie współczynnika w/s jak i również zastosowanie badanych upłynniaczy powoduje w każdym przypadku spadek lepkości pozornej.
- had a degree of fit greater than 0.99 [square of the correlation coefficient R^2].
- The use of mineral additives and fluidizing admixtures allows for significant modification of the rheological parameters of the tested sealing slurries recipes. Sealing slurries prepared based on binder I [containing siliceous fly ash] have better rheological properties compared to analogous recipes of slurries prepared from binder II [containing fluidized ash].
 - Increasing the w/s ratio increases the fluidity of the prepared sealing slurries. The tests were performed for w/s ratios equal to 0.5; 0.6 and 0.7. The desired fluidity of the slurry for works related to the modification of the subsoil was obtained for a w/s ratio of 0.7. It should be noted, however, that such an amount of mixing water used causes deterioration of other properties of both fresh and hardened grout [settling, filtration, setting time, mechanical strength, permeability]. Regardless of the w/s ratio, the addition of fluidized ash resulted in a deterioration of the rheological properties of fresh cement slurries, compared to the binder containing silica fly ash.
 - In order to increase the fluidity of the slurries, a superplasticizer was used in the conducted research, with a concentration of 0.2% and 0.4% BWOS [mass relative to the weight of the dry binder]. The use of fluidizers in each case had a positive effect, consisting in improving the rheological properties of the tested slurries. The use of a fluidizer in the amount of 0.2% BWOS significantly improved the fluidity of the slurry with a coefficient of w/s = 0.5. The best results were obtained by using 0.4% of the fluidizer, reducing the apparent viscosity by approximately 50% at a shear rate of 1022 s^{-1} for binder I and by approximately 35% at a shear rate of 511 s^{-1} for binder II. The apparent viscosity for all tested formulations decreases with increasing shear rate. Increasing the w/s ratio as well as the use of the tested fluidizers causes a decrease in the apparent viscosity in each case.

Literatura / References

1. A. Gonet, S. Stryczek, Podstawy Geoinżynierii. Wydawnictwa AGH. Kraków 2020.
2. S. Pisarczyk, Geoinżynieria. Metody modyfikacji podłoża gruntowego. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej. Warszawa 2005.
3. S. Stryczek, A. Gonet, Geoinżynieria. Studia, Rozprawy, Monografie. Nr. 71. Polska Akademia Nauk. Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią, Kraków 2000.
4. A. Gonet, D. Knez, J. Macuda, S. Stryczek, Selected Issues of Wellbore Hydraulics and Cementing. AGH University of Science and Technology Press. Kraków 2017.
5. M. Kremieniewski, Poprawa stabilności sedymentacyjnej zaczynów cementowych. Prace Naukowe Instytutu Nafty i Gazu Państwowego Instytutu Badawczego. Kraków 2017.
6. W. Kurdowski, Chemistry of cement and concrete. Springer, 2013.
7. J. Małolepszy, Hydratacja i własności spoiwa żużlowo-alkalicznego. Zeszyty Naukowe AGH nr 53, Wydawnictwa AGH Kraków 1989.
8. A.M. Neville, Właściwości betonu. V edycja. Polski Cement. Kraków 2012.
9. S. Stryczek, J. Małolepszy, A. Gonet, R. Wiśniowski, Ł. Kotwica, Wpływ dodatków mineralnych na kształtowanie się właściwości technologicznych zaczynów uszczelniających stosowanych w wiertnictwie i geoinżynierii. Kraków 2011.
10. S. Stryczek, A. Gonet, M. Rzychniak, Technologia cieczy wiertniczych. Wydawnictwa AGH. Kraków 2018.
11. E. Kon, H. Józwiak, Klasyfikacje i wymagania dla domieszek do betonu, zaprawy i zaczynu. Cem. Wapno Beton **5**(2), 23-26 (2000).
12. L. Kucharska, Tradycyjne i współczesne domieszki do betonu zmniejszające ilość wody zarobowej. Cem. Wapno Beton **5**(2) 46-61 (2000).
13. P. Łukowski, Domieszki upłynniające - osiągnięcia, perspektywy, wyzwania. Budownictwo, Technologia, Architektura. 1(81) 2018.
14. S. Stryczek, R. Wiśniowski, A. Gonet, Wpływ plastyfikatorów na właściwości reologiczne zaczynów uszczelniających do prac geoinżynierskich. Wiertnictwo, Nafta, Gaz, **24** (2007).
15. M. Kremeniewski, Zmiana parametrów reologicznych zaczynu lateksowego pod wpływem dodatku mikrosfery, Nafta-Gaz 1/2020, 37-45 (2020). <https://doi.org/10.18668/NG.2020.01.05>
16. M. Formela, S. Stryczek, Popioły fluidalne ze spalania węgla brunatnego jako dodatek do zaczynów uszczelniających wykorzystywanych podczas prac wypełniania pustek w górotworze. Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk, **97**, 117-134 (2017).
17. P. Łukowski, Nowe osiągnięcia w dziedzinie domieszek do betonu. Nowoczesne Budownictwo Inżynierskie. Marzec - Kwiecień 2015.
18. M. Wieczorek, P. Pichniarczyk, Wpływ zmiennego stosunku popiołu lotnego krzemionkowego do granulowanego żużla wielkopiecowego na właściwości cementu, Konferencja Dni Betonu 2021, Wisła 2021, 683-696 (2021).
19. M. Wieczorek, P. Pichniarczyk, Properties of cement with the low Portland clinker and the different content of silica fly ash as well as granulated blast furnace slag. Cem. Wapno Beton **27**(4) 285-299 (2022). <https://doi.org/10.32047/cwb.2022.27.4.5>
20. M. Wieczorek, Wpływ efektu synergii uzdatnionego popiołu lotnego i granulowanego żużla wielkopiecowego na właściwości kompozytów cementowych, Praca doktorska AGH, 2023.