

СТРОИТЕЛЬСТВО И АРХИТЕКТУРА

DOI: 10.12737/22455

*Попов Д.Ю., аспирант,
Лесовик В.С., д-р техн. наук, проф.
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова
Мещерин В.С., д-р техн. наук, проф.
Технический университет Дрездена, Германия*

ВЛИЯНИЕ СУПЕРАБСОРБИРУЮЩИХ ПОЛИМЕРОВ НА ПЛАСТИЧЕСКУЮ УСАДКУ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

popov.dmitry412@yandex.ru

В статье представлена информация о механизме возникновения пластической усадки в ранние сроки твердения, ее действия на цементный камень и способы ее сокращения. Установлено, что эффективным средством сокращения пластической усадки является использование суперабсорбирующих полимеров в качестве накопителей влаги с последующей ее отдачей. Определенно влияние суперабсорбирующих полимеров на технологические и физико-механические свойства цементного камня с учетом размера зерен исследуемых добавок. Размер зерен суперабсорбирующих добавок является важным параметром, оказывающим значительное влияние, как на физико-механические показатели, так и на пластическую усадку цементного камня.

Ключевые слова: *пластическая усадка, гидратация цемента, капиллярное давление, суперабсорбирующие полимеры.*

Введение. Разработанные методологические основы создания эффективных строительных композитов, сформулированных в рамках геоники (геомиметики) при реализации теоретических положений и системного подхода к решению проблем, а также, основываясь на основной стадии в эволюции строительных материалов – техногенный метасоматоз, характеризующийся приспособлением композита к изменяющимся условиям, при эксплуатации зданий и сооружений, позволяют проектировать композиты будущего обладающих высокой эксплуатационной способностью и долговечностью с учетом сформулированных задач [1].

Одним из направлений решения подобных задач является трещинообразования в результате усадочных деформаций, которые существенно уменьшают срок эксплуатации материалов. Особенно это значимо в постоянно изменяющихся условиях – кислотно-щелочные дожди, резкое изменение температурно-влажностного баланса, шумовое воздействие и т.д. [2].

Основная часть. До настоящего времени нет общепринятой точки зрения на причины усадочных деформаций, возникающих в цементном камне на ранней стадии твердения, а затем и в бетоне при его затвердевании и последующем высыхании.

Многие исследователи по-разному объясняют причины деформаций, но большинство склоняются к мнению, что усадочные деформа-

ции в первые часы после укладки, когда бетон еще пластичен, возникают под действием капиллярных сил, что приводит к объемному обжатию структурных элементов цементного камня. Такие деформации возникают впервые 4–6 часов после укладки бетонной смеси и называются пластическими деформациями или пластической усадкой [3–5].

Пластическая усадка является следствием быстрой потери воды с поверхности бетона, приводящей к образованию отрицательного капиллярного давления в микропорах, что вызывает сжатие системы, которое, в свою очередь, может привести к образованию трещин.

На рисунке 1 приведена принципиальная схема механизма пластической усадки [3]. В начальный период, когда система-бетон полностью затворена водой и на ее поверхности образована водная прослойка, разница давления между водой и окружающей средой отсутствует. Следовательно, капиллярное давление равно нулю (рис. 1 – А). Как только в результате испарения водная пленка с поверхности исчезает, начинают развиваться водные мениски. Капиллярное давление в микропорах бетона приобретает отрицательное значение за счет образования вогнутого мениска жидкости на разделе двух фаз – воды и воздуха (рис. 1 – Б). Образование таких менисков характерно для смачивающих жидкостей. Адгезионные силы и поверхностное натяжение способствуют развитию от-

рицательного капиллярного давления, которое начинает возрастать обратно пропорционально радиусам, образующих менисков. В результате чего происходит объемное сжатие, приводящее к усадочным деформациям бетона находящегося в еще пластической фазе (рис. 1 – В). Повышение отрицательного капиллярного давления также, приводит к миграции воды к верхним

слоям. В момент, когда скорость испарения влаги превышает скорость миграции воды к поверхности бетона, происходит локальное проникновение воздуха в систему пор. Давление, при котором это достигается, называется критическим или давлением прорыва [3]. После чего происходит резкое понижение капиллярного давления (рис. 1 – Г).

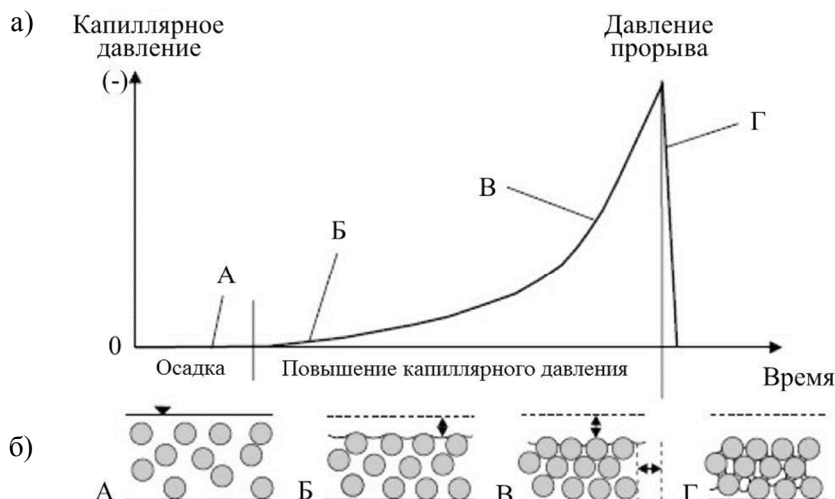


Рис. 1. Механизм образования пластической усадки:

а) схема развития отрицательного капиллярного давления в микропорах бетона, б) физическое действие отрицательного капиллярного давления и образование пластической усадки [3]

Снизить пластическую усадку можно путем созданию тепло-влажностного режима, при котором скорость испарения влаги с поверхности бетона будет ниже скорости, при которой вода мигрирует к поверхности по внутренним капиллярам; внешним уходом за открытой поверхностью, а именно обрызгиванием или укрытием защитной пленкой; а также внутренним уходом, путем использования различных водоудерживающих добавок природного или искусственного происхождения, обеспечив тем самым равномерное распределение влаги по всему объему бетона в начальный период твердения.

В качестве водоудерживающей добавки изучено влияние высокоэффективных впитывающих полимеров двух модификаций, а также влияние различных дисперсностей.

Высокоэффективные впитывающие полимеры SAP (superabsorbent polymers) – это суперабсорбирующие полимеры последнего поколения, действие которых основано на высокой способности к поглощению и удержанию воды с последующей отдачей [6].

Порошкообразные SAP добавляются в бетон во время смешивания компонентов бетонной смеси. Полимеры SAP начинают активно впитывать воду в 30 раз превышающую их собственную массу, которая в дальнейшем исполь-

зуется для гидратации (медленно освобождается). В результате внутреннего влагообмена, вода мигрирует от высокого потенциала влажности к низкому, таким образом, градиент потенциала миграции влаги уменьшается. Это заставляет внутреннюю влагу равномерно распределяться по всему объему бетона, предотвращая ее неравномерное распределение влаги, а также снижает действие отрицательного капиллярного давления.

По проведенным ранее исследованиям установлено, что наиболее действенным является применение суперабсорбирующих полимеров в качестве аккумулирующей среды в борьбе с аутогенной усадкой бетона, на этот счет имеется множество публикаций [7–14].

В продолжение изучения суперабсорбирующих добавок SAP, на базе Технического университета Дрездена совместной работой Института строительных материалов Дрездена и кафедрой Строительного материаловедения, изделий и конструкций БГТУ им. В.Г. Шухова были проведены исследования по установлению влияния добавок SAP на пластическую усадку цементного камня на ранней стадии твердения.

Исследования проводились на добавках, представленных в таблице 1.

Таблица 1

Исследуемые добавки

| Название | Модификация | Дисперсность, мкм | Обозначение |
|----------|-------------|-------------------|---------------------|
| FLOSET | B3 | менее 200 | SAP-I(<200 мкм) |
| | | от 200 до 500 | SAP-I(200–500 мкм) |
| | 129XB4N | менее 200 | SAP-II(<200 мкм) |
| | | от 200 до 500 | SAP-II(200–500 мкм) |

Добавки вводили в сухом состоянии в количестве 0,3 % от массы цемента, равномерно перемешивали с вяжущим, после чего смесь за-

творяли водой при водоцементном отношении равном 0,5. Испытания проводили в климатической камере при двух режимах работы (табл.2).

Таблица 2

Режимы работы климатической камеры

| | Температура воздуха T , °C | Влажность воздуха ω , % | Скорость ветра $v_{ветр}$, м/с |
|---------|------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| Режим 1 | 20 | 65 | 4 |
| Режим 2 | 35 | 40 | 5,5 |

Влияние добавок SAP на технологические и физико-механические свойства цементного камня представлены на рисунке 2. Установлено, что SAP-I при различных дисперсностях оказывает незначительное влияния на расплыв конуса це-

ментного теста (рис. 2, а). Добавка SAP-II(<200 мкм) уменьшает расплыв цементного теста на 24 %, а SAP-II (200–500 мкм) на 14 %. Это говорит о том, что с уменьшением размера зерен, увеличивается влагонасыщение добавки.

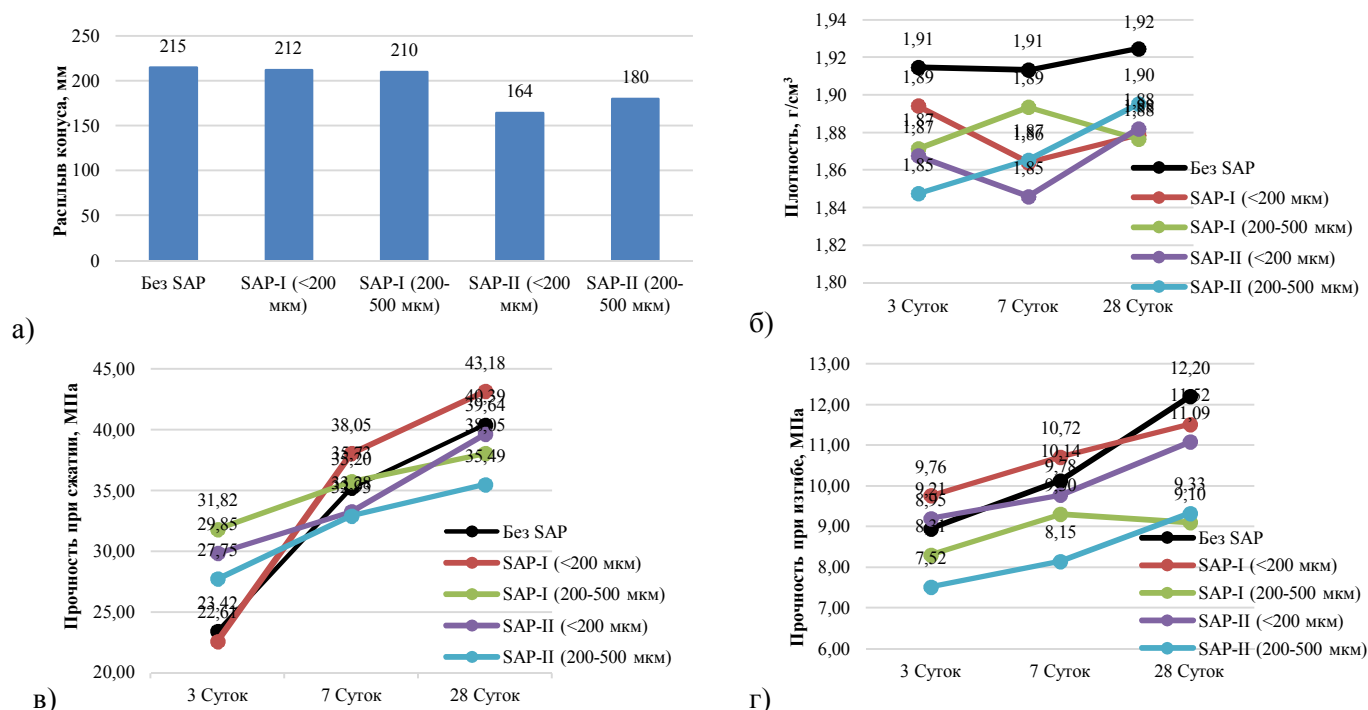


Рис. 2. Влияние добавок SAP на технологические и физико-механические свойства цементного камня: а) расплыв конуса, б) плотность, в) предел прочности при сжатии, г) предел прочности при изгибе

Для установления физико-механических свойств цементного камня исследовали пробы всех составов испытанных в климатической камере. Испытания проводили согласно европейским нормам контроля – DIN 169-1-2005 «Цемент. Методы испытания. Часть 1. Определение прочности».

Анализ результатов исследования плотности образцов с использованием различных добавок SAP (рис. 2, б) показал, что введение супе-

рабсорбирующих добавок приводит к значительному снижению плотности цементного камня на всех стадиях испытаний, что является следствием природы самих добавок.

Анализ кривых набора прочности при сжатии образцов (рис. 2, в) указывает на особенности влияния суперабсорбирующих полимеров на прочность цементного камня. Так, при испытании в возрасте 3 суток все вводимые добавки, за исключением SAP-I (<200 мкм), приводят к уве-

личению предела прочности при сжатии. Добавка SAP-II (200–500 мкм) увеличивает прочность на 17,2 %, добавка SAP-II (<200 мкм) на 27,4 % и добавка SAP-I (200–500 мкм) на 35,8 %. Введение добавки SAP-I (<200 мкм) приводит к снижению прочности на 3,5 % от значений контрольных бездобавочных образцов. Вероятно, в течение трех суток добавка адсорбирует на себя воду из цементного теста, а в последующие сроки твердения цементного камня отдает избыточную воду, препятствуя активному протеканию процессов гидратации в системе.

В дальнейшем, при испытании в возрасте 7 суток твердения значения предела прочности при сжатии образцов, содержащих добавки, ниже показателя прочности контрольных образцов. Так, добавки SAP-II размером зерен менее 200 мкм и от 200 до 500 мкм уменьшают прочность на 6,3 %, величина предела прочности образцов содержащих добавку SAP-I (200–500 мкм) практически соответствует величине бездобавочных образцов. Но при этом, введение добавки SAP-I (<200 мкм) приводит к увеличению предела прочности при сжатии на 8 %, что объясняется высвобождением адсорбированной воды, которая способствует активному образованию гидросиликатов кальция в этом возрасте.

В возрасте 28 суток установлено следующее влияние: добавки SAP-II (<200 мкм), SAP-I (200–500 мкм) и SAP-II (200–500 мкм) уменьшают предел прочности при сжатии на 2, 5,8 и 12,2 % соответственно, введение добавки SAP-I (<200 мкм) приводит к увеличению предела прочности при сжатии на 6,9 %. Полученные результаты свидетельствуют, что суперабсорбирующие полимеры целесообразно использовать в качестве водоудерживающих добавок.

На основании проведенных исследований четко прослеживаются следующие закономерности: добавки SAP с наименьшим размером зерен, менее 200 мкм, дают прирост прочности в первые 3 суток, в отличие от добавок размером зерен 200–500 мкм, в тоже время, добавки SAP с наибольшим размером зерен, 200–500 мкм, обеспечивают наибольшее значения пределов прочности при сжатии образцов при достижении 28 суток.

Анализ кривых предела прочности при изгибе (рис. 2, г) позволяет выявить несколько закономерностей. Добавки модификации SAP-I и SAP-II размером зерен менее 200 мкм в возрасте 3 суток дают прирост прочности на 9 и 2,9 % соответственно. При достижении возраста 28 суток все образцы, имеющие в своем составе суперабсорбирующие добавки, имеют значения предела прочности при изгибе меньше значений контрольных бездобавочных образцов. Таким

образом установлено, что использование суперабсорбирующих полимеров приводит к снижению предела прочности при изгибе в отдаленные сроки твердения.

Движущей силой пластической усадки в бетоне является возникновение и развитие отрицательного капиллярного давления в микропорах. Образовавшееся отрицательное капиллярное давление вызывает объемное сжатие, приводящее к значительной усадке свежееотформованного бетона. Чем выше отрицательное капиллярное давление, тем сильнее создается объемное сжатие, приводящее к пластической усадке свежееотформованного бетона.

Все экспериментальные образцы, имеющие в своем составе суперабсорбирующие полимеры SAP, показали отклонение отрицательного капиллярного давления от контрольных бездобавочных образцов в сторону уменьшения. Как видно на графике капиллярного давления климатического режима I (рис.3, а), давление прорыва во всех исследуемых образцах достигнуто к 5 часам. Добавка SAP-II (200–500 мкм) приводит к уменьшению отрицательного капиллярного давления на 44 %, добавки SAP-I (<200 мкм) и SAP-II (<200 мкм) приводят практически к равному эффекту, снижая давление на 65 %, а добавка SAP-I (200–500 мкм) – на 70 %. Явная тенденция влияния размера частиц суперабсорбирующих добавок не прослеживается.

Анализ графиков горизонтальной усадки (рис. 3, в) показал, что использование добавок SAP-I приводит к наибольшему уменьшению горизонтальных деформаций на ранней стадии и составляет 19–22 %. Введение добавок SAP-II также приводит к снижению горизонтальных деформаций, но установлено влияние размера частиц добавок. Так добавка SAP-II с размером зерен 200–500 мкм действует в 2,5 раза эффективней той же модификации, но с размером зерен менее 200 мкм.

Анализ кривых вертикальной усадки (рис. 3, д) свидетельствует, что использование суперабсорбирующих добавок приводит к увеличению величин вертикальных деформаций. Причем, наблюдаются значительные деформационные изменения на протяжении всего периода исследования. В первые часы после укладки этот эффект можно объяснить действием осадки цементного теста, в дальнейшем вертикальные деформации развиваются за счет действия отрицательного капиллярного давления до достижения давления прорыва, это значение соответствует 5 часам на графике. После чего происходят деформационные изменения с обратным знаком, то есть сжатие системы сменяется ее вытягиванием в вертикальном направлении, что

вызвано внутренними физико-механическими процессами и упругими деформациями цементного камня. До момента образования давления прорыва, добавки SAP-I (<200 мкм), SAP-I (200–500 мкм) и SAP-II (200–500 мкм) увеличивают вертикальную усадку примерно на 64–67 %, а

добавка SAP-I (<200 мкм) – на 26 %. Уменьшение размера зерен суперабсорбирующих полимеров позволяет снизить отрицательный эффект добавок на вертикальную усадку в климатическом режиме 1.

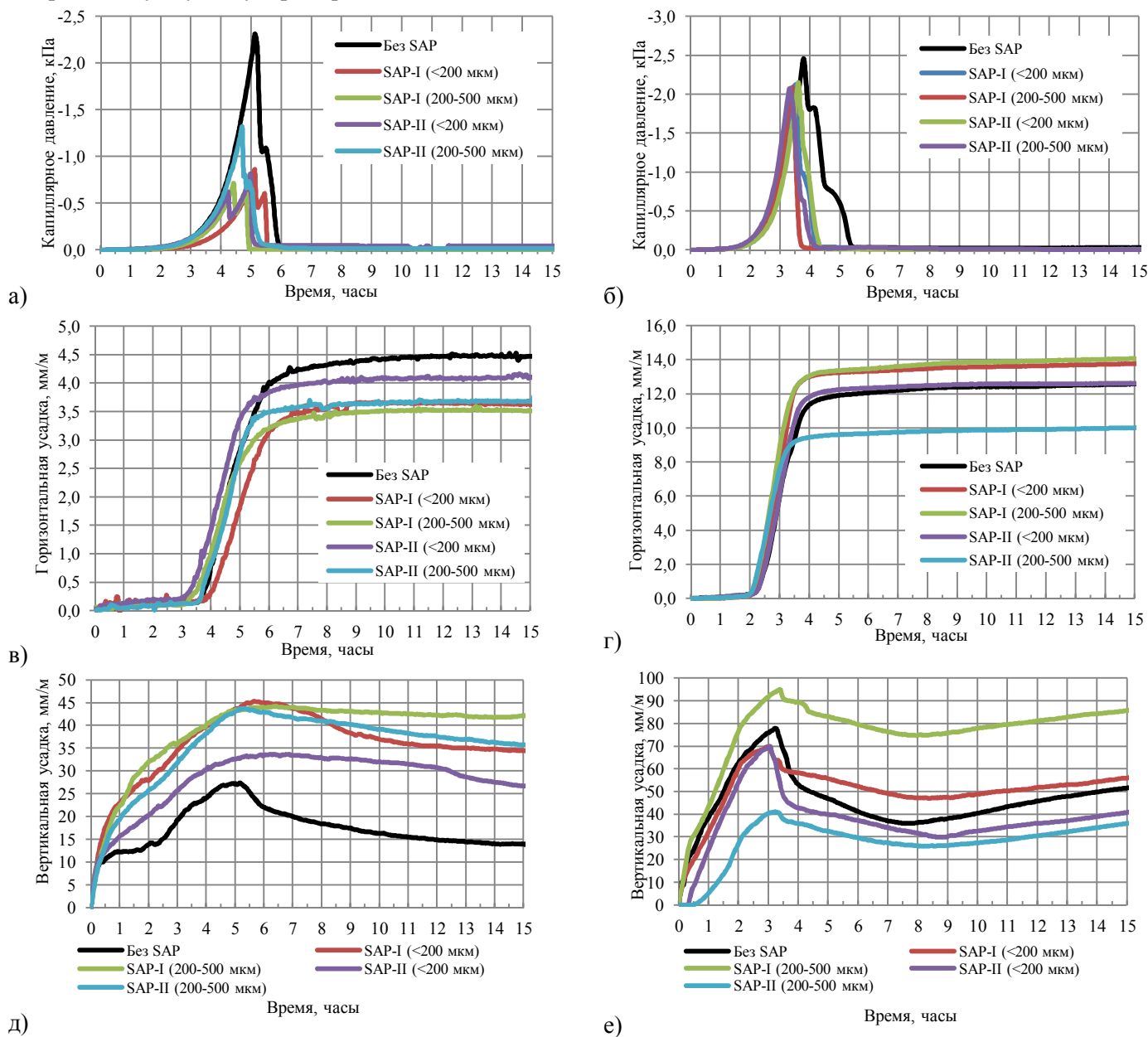


Рис. 3. Графики проведенных испытаний цементного камня: Климатический режим №1: а) капиллярное давление в микропорах, в) горизонтальная усадка, д) вертикальная усадка; Климатический режим №2: б) капиллярное давление в микропорах, г) горизонтальная усадка, д) вертикальная усадка.

Значения графиков климатического режима 2 имеют иной характер, и прослеживается явная тенденция, к более ранним деформационным изменениям, за счет более интенсивного испарения воды. Давление прорыва достигается к 3 ч 20 мин (рис. 3, б). Капиллярное давление образцов содержащих все виды добавок SAP имеет незначительные отклонения в сторону повышения и составляет 17–19 % от контрольного об-

разца, при этом добавки с наибольшим размером зерен являются эффективней соответствующих модификаций меньшего размера зерен.

Анализ графиков горизонтальной усадки режима 2 (рис. 3, г) демонстрирует отличный эффект влияния суперабсорбирующих добавок от режима 1. Добавки SAP-I (<200 мкм) и SAP-I (200–500 мкм) приводят к увеличению горизонтальной усадки образцов цементного камня на

12 %, добавка SAP-II (<200 мкм) практически не влияет на горизонтальные деформации и только лишь добавка SAP-II (200–500 мкм) снижает горизонтальную усадку цементного камня на 20 % (рис. 3, г). Явная тенденция влияния размера частиц не прослеживается.

Поведение графиков вертикальной усадки режима 2, также неоднозначен (рис. 3, е). Как и в климатическом режиме 1 (рис. 3, д), вертикальные деформации изменяются на протяжении всего времени исследования. До момента образования давления прорыва (3 часа 20 мин) добавка

SAP-I (200–500 мкм) приводит к увеличению вертикальной усадки цементного камня на 22 %, величины вертикальных усадок для добавок SAP-I (<200 мкм) и SAP-II (<200 мкм) равны и являются на 10 % ниже значения контрольного образца. Добавка SAP-II (200–500 мкм) приводит к снижению вертикальной усадки на 48 %. Явная тенденция влияния размера частиц не прослеживается. Но стоит отметить особое поведение добавок с разным размером зерен одной модификации. Так добавка модификации SAP-I размера частиц менее 200 мкм примерно на 30 % эффективнее добавки с размером зерен 200–500 мкм. Однако, при действии добавки модификации SAP-II наблюдается обратный эффект – влияние добавки с размером зерен 200–500 мкм эффективнее добавки размером зерен менее 200 мкм.

Анализ результатов проведенных испытаний цементного камня, исследованных при одинаковых климатических режимах, указывает на резкие изменения показателей горизонтальной и вертикальной усадок, происходящих одновременно со скачками капиллярного давления, а именно при достижении времени образования давления прорыва. Так, при испытании в режиме 1, резкие скачки капиллярного давления и изменения усадок в образцах, происходят в интервале времени 4 ч 20 мин и 5 ч 10 мин. При испытании в режиме 2, скачки капиллярного давления и изменения усадок наблюдаются в интервале времени 3 ч 20 мин и 3 ч 45 мин. Это свидетельствует, что при сильном испарении влаги с поверхности бетона, пластическая усадка развивается интенсивнее, что, в свою очередь, подвергает риску образования трещин.

В результате проведенных исследований установлено, что образовавшееся отрицательное капиллярное давление производит объемное сжатие, вызывая значительную усадку цементного камня. Все исследуемые суперабсорбирующие добавки оказывают значительное влияние на понижение капиллярного давления в микропорах цементного камня. Среди исследуемых

добавок добавка FLOSET 129XB4N размером зерен менее 200 мкм в климатическом режиме 1 оказывает наилучшее влияние по уменьшению пластической усадки в цементном камне. В более сухом климатическом режиме 2 наилучшими показателями обладает та же добавка FLOSET 129XB4N, но размером зерен 200–500 мкм.

Применение добавки FLOSET B3 размером зерен менее 200 мкм приводит к увеличению прочностных показателей цементного камня, что позволяет использовать суперабсорбирующий полимер в качестве водоудерживающей добавки способствующей развитию физико-механических характеристик.

Размер зерен суперабсорбирующих добавок является важным параметром, оказывающим значительное влияние, как на физико-механические показатели, так и на пластическую усадку цементного камня.

Полученные данные свидетельствуют о том, что добавки FLOSET обладающие высокой абсорбирующей способностью, играющие роль накопителей и применяемые в борьбе с аутогенной усадкой бетона, также эффективны в борьбе с пластической усадкой бетона на ранней стадии твердения.

Таким образом, установлено, что на стадии изучения влияния суперабсорбирующих добавок на цементный камень выявлена положительная тенденция сокращения пластической усадки, что предопределяет снижение рисков трещинообразования при создании цементных материалов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Лесовик В.С. Геоника (геомиметика). Примеры реализации в строительном материаловедении: монография. Белгород: Изд-во БГТУ. 2014. 196 с.
2. Лесовик В.С., Володченко А.А. К проблеме техногенного метасоматоза в строительном материаловедении // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2015. №4. С. 38–41.
3. Slowik V., Schmidt M., Fritsch R. Capillary pressure in fresh cement-based materials and identification of the air entry value // Cement and concrete composites. 2008. № 30. P. 557–565.
4. Wittmann F.H. On the action of capillary pressure in fresh concrete // Cement and concrete research. 1976. №6, P. 49–56.
5. Sivakumar A., Santhanam Manu. A quantitative study on the plastic shrinkage cracking in high strength hybrid fibre reinforced concrete // Cement and concrete composites. 2007. №7(29) P. 575–581.
6. Мещерин В.С. Высокопрочные и сверхпрочные бетоны: технологии производства и

сферы применения [Электронный ресурс] / Стройпрофиль. 2008. №8(70) – Режим доступа: <http://i-stp.ru/?nomer=8-08>.

7. Schröfl C., Mechtcherine V., Gorges M. Relation between the molecular structure and the efficiency of superabsorbent polymers (SAP) as concrete admixture to mitigate autogenous shrinkage // Cement and concrete research. 2012. № 42. P. 865–873.

8. Justs J., Wyrzykowski M., Bajareb D., Lura P. Internal curing by superabsorbent polymers in ultra-high performance concrete // Cement and concrete research. 2015. №76. P. 82–90.

9. Lura P., Durand F., Jensen O.M. Autogenous strain of cement pastes with superabsorbent polymers, International RILEM Conference on Volume Changes of Hardening Concrete: Testing and Mitigation, RILEM Publications SARL, 2006. 57–65 RILEM Publications SARL.

10. Lura P. Autogenous deformation and internal curing of concrete. PhD thesis, TU Delft, The Netherlands. 2003.

11. Lura P., Durand F., Jensen O.M. Autogenous strain of cement pastes with superabsorbent polymers. In: Jensen O.M., Lura P., Kovler K (eds) Proceedings of international RILEM conference on Volume Changes of Hardening Concrete: Testing and Mitigation, 20–23 August 2006. P. 57–66

12. Jensen O.M. Autogenous deformation and RH-change – self-desiccation and self-desiccation shrinkage, PhD thesis, Technical University of Denmark, Denmark. 1993.

13. Dudziak L. Mitigating autogenous shrinkage of high-performance concrete by using Super Absorbent Polymers. PhD thesis, TU Dresden, Germany (in preparation). 2011.

14. Dudziak L., Mechtcherine V.: Reducing the cracking potential of Ultra-High Performance Concrete by using Super Absorbent Polymers (SAP). In: Van Zijl GPAG, Boshoff WP (eds) Proceedings of the international conference on Advanced Concrete Materials, 17–19 November 2009. P. 11–19.

Popov D.Yu., Lesovik V.S., Mechtcherine V.S.

CHEMICAL SHRINKAGE OF CEMENT STONE IN EARLY HARDENING PHASE

This article provides information on the mechanism of plastic shrinkage in the early stages of hardening, its action on the cement stone and ways to reduce it. It is found that an effective way of reducing plastic shrinkage is the use of superabsorbent polymers as a moisture storage and its subsequent return. Definitely the impact of superabsorbent polymers on technological and physico-mechanical properties of the cement stone with the size of grains of the studied additives. The grain size of the superabsorbent supplements is an important parameter that has a significant impact, both on the physical and mechanical properties as well as on plastic shrinkage of cement stone.

Key words: *plastic shrinkage, hydration of cement, capillary pressure, superabsorbent polymers.*

Попов Дмитрий Юрьевич, аспирант кафедры строительного материаловедения, изделий и конструкций. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.
E-mail: popov.dmitry412@yandex.ru

Лесовик Валерий Станиславович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой строительного материаловедения, изделий и конструкций. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.
E-mail: naukavs@mail.ru

Мешерин Виктор Сергеевич, доктор технических наук, профессор, директор института строительных материалов. Технический университет Дрездена.
Адрес: Германия, 01187, Дрезден, Georg-Schuman-Str.7.
E-mail: mechtcherine@tu-dresden.de