

ВЛИЯНИЕ СУПЕРАДСОРБЕНТА НА ДЕФОРМАТИВНЫЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ

Артур Якубчак¹, Ибрагим Мохи Кадум², С.В.Коваль²

¹ Варминско-Мазурский университет, г.Ольштын, Польша

² Одесская государственная академия строительства и архитектуры, г. Одесса, Украина

Введение. Разработанные в последние года высокопрочные и особoproчные бетоны (НРС и УНРС) являются объектами интенсивных исследований из-за повышения их значимости в практике современного строительства. Помимо высокой прочности при сжатии, эта группа бетонов обладает и рядом дополнительных преимуществ, например, долговечностью, водо- и газонепроницаемостью и т.д., что оправдывает использование при их классификации термина «высокая функциональность» [1].

При обеспечении повышенной прочности и долговечности бетонов типа НРС за счет понижения $V/C < 0,4$ в присутствии «мощных» водоредуцирующих добавок в твердеющем бетоне возможны явления т.н. «самовысыхания» [2-5]. Они вызывает значительные объемные изменения, известные как «аутогенная усадка», которая приводит к развитию растягивающих внутренних напряжений, а также напряжений из-за внешних ограничений и, в итоге - к трещинообразованию в бетоне.

Наиболее благоприятным для проявления аутогенной усадки являются условия, когда количество воды в бетоне является недостаточным для полной гидратации цемента. Недостаток свободной воды приводит к снижению относительной влажности в системе пор. Рассматривают два механизма, отвечающие за развитие деформаций [2, 3]: а) снижение расклинивающего давления между частицами геля C-S-H и б) уменьшение радиусов менисков поровой жидкости, которая увеличивает давление на стенки пор.

Использование обычных способов внешнего ухода за твердеющим бетоном (увлажнение, покрытие пленками и др.) может лишь частично уменьшить объемные деформации, но не может устранить или существенно уменьшить аутогенную усадку [3]. В отличие от усадки высыхания, которая происходит из-за потери воды с поверхности бетонных конструкций, аутогенная усадка происходит по всему объему бетона конструкций. Поскольку даже в раннем возрасте образуется очень

плотная микроструктура бетонов HSC/HPC, это не позволяет (в случае внешнего ухода) проникать воде орошения вглубь бетонных конструкций, особенно в случае их значительной толщины.

Аутогенная усадка бетона, проявляющаяся в том, что без заметных изменений в его массы или температуры наблюдается снижение объема, была выявлена и описана более достаточно давно [3]. Однако, поскольку аутогенная усадка обычных бетонов значительно меньше, чем усадка самовысыхания, этому вопросу до начала применения высокофункциональных бетонов в строительстве внимание не уделялось.

В настоящее время формулы для прогнозирования аутогенной усадки включены в еврокоды проектирования железобетонных конструкций (EN1992-1-1 и др.).

Механизм действия суперадсорбентов как компенсаторов усадки. В последние годы показано, что эффективным является т.н. «внутренний» уход за твердеющим бетоном при введении в пространство бетонной конструкции небольших, хорошо распределенных «внутренних резервуаров», заполненных водой. Эти агенты вводятся в водонасыщенном или сухом состоянии. Введенные в сухом состоянии они сначала впитывают воду в свежей смеси, а впоследствии выпускают ее (что иллюстрирует схема на рис.1), когда относительная влажность воздуха в системе пор уменьшается из-за гидратации, что позволяет подпитывать влагой твердеющую систему.

К агентам – компенсаторам усадки относят пористые водоудерживающие пески – керамзитовый, пензовый и т.п., а также суперадсорбирующие полимеры (САП) [2-4, 8]. Суперадсорбирующий полимер (САП) - сшитый полиэлектролит, который начинает набухать при контакте с водой или водными растворами, что приводит к образованию гидрогеля. Эти полимеры обладают сверх поглощающей способностью - поглощают до 1500 г воды на грамм САП. Традиционно САП используются для сохранения влаги в почве.

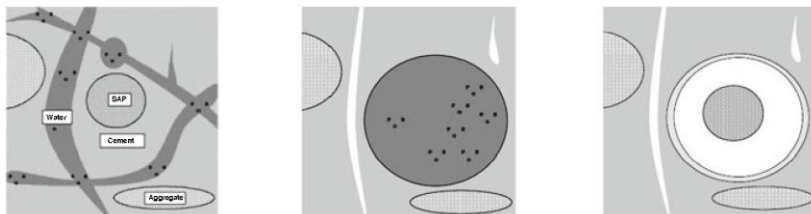


Рис.1. Схематическое изображение [3] эволюции во времени САП в цементном материале: а) начальное состояние - однородная дисперсия частиц цемента, воды и САП; б) САП достиг максимального водопоглощения; в) «захваченная» вода переходит в цементную матрицу – пора остается почти пустой

В материалах последних международных симпозиумов САП уже рассматриваются как добавки, наиболее эффективные для внутреннего ухода, при возможности выбора частиц с определенным размером частиц, емкостью поглощения воды и другими свойствами, а также создания в бетоне хорошо регулируемой системы мелких замкнутых пор для повышения морозостойкости бетона. Как показал анализ, только небольшое количество САП добавляется непосредственно в бетонную смесь при ее приготовлении вместе с некоторым дополнительным количеством воды.

Экспериментальное определение аутогенной усадки¹. Измерения аутогенной усадки выполнялись согласно методике, описанной в [2] с помощью закрепленной в металлическом каркасе гофрированной пластиковой трубы, подсоединенной по торцам к высокочувствительным датчикам перемещений. Этот метод позволяет вести в изотермических условиях измерение деформации материала, начиная сразу после заполнения им трубы. Начало отсчета определялось началом схватывания.

На рис.2а показано изменение измененной усадки в период первых 6-ти суток твердения композиций с САП и без добавки. Деформации ϵ рассчитывались с учетом начальной длины l_0 образцов в безразмерных величинах [8]:

$$\epsilon_a = l_t - l_{\tau=0} / l_0. \quad (1)$$

В качестве точки отсчета $l_{\tau=0}$ на графике взят период конца схватывания раствора. После начального периода расширения ($+\epsilon_a$), длившегося примерно от 10 часов до одних суток в зависимости от состава образцов, проявилась аутогенная усадка.

Цементная паста с добавкой САП (кривая 2) показала резкое снижение аутогенной усадки по сравнению с соответствующей пастой без САП (кривая 1). В отличие от этого смеси без внутреннего ухода показала непрерывный рост деформаций усадки. Удивительно, увеличение деформации усадки становится медленнее с конкретным возрастом для бетона без внутреннего лечения.

¹ Экспериментальные работы проведены при выполнении Договора о научно-техническом сотрудничестве между ОГАСА и Варминско-Мазурским Университетом в Ольштыне (Польша) на кафедре инженерии строительных материалов и процессов

Для получения информации о влиянии внутреннего ухода на общую деформацию усадки, образцы размером 160x40x40 мм хранились в нормальных лабораторных условиях и устанавливались в прибор Граф-Кауфмана после распалубки в возрасте 24 часа. Эти измерения характеризуют суммарную аутогенную усадку и усадку от высыхания. Из сравнения кривых в рис.2б можно сделать вывод, что усадка высыхания незначительно изменяется при использовании САП вследствие наличия дополнительной свободной воды. В целом полученные данные подтверждают [4] эффективность использования внутреннего ухода для предотвращения объемных изменений в начальный период твердения бетона типа НРС. С увеличением продолжительности воздействия это преимущество смеси с САП постепенно исчезает.

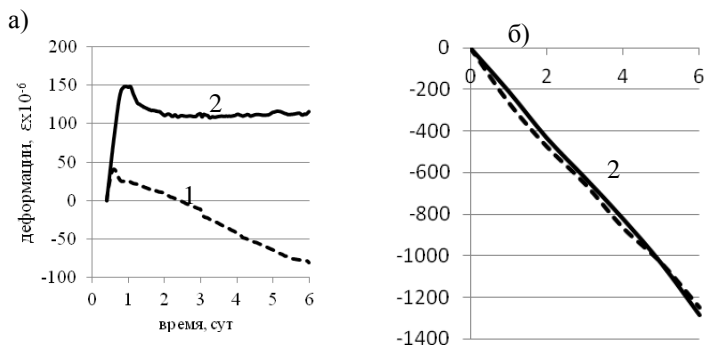


Рис.2. Деформации аутогенной (а) и общей усадки (б) в ранний период твердения цементной пасты: 1- без добавки, 2- с добавкой САП

Реология самоуплотняющегося бетона. В настоящее время внимание многих исследователей сосредоточено на создании бетонов, которые при малом значении В/Ц сочетают высокую прочность и способность к формованию без вибрации [7]. Самоуплотняющиеся бетонные смеси способны уплотняться под действием собственного веса, полностью заполняя пространство форм, обладающие повышенной плотностью и однородностью.

Реологические свойства бетонной смеси обычно описываются с помощью уравнения Бингама [5]:

$$\tau = \tau_0 + \eta \dot{\gamma}', \quad (2)$$

где τ –касательное напряжение в материале при сдвиге (Па); τ_0 – предельное напряжение сдвига (Па), η –пластическая вязкость (Па·с), $\gamma' = d\gamma/dt$ –градиент деформаций (c^{-1}).

Этими характеристиками определяются специфические характеристики самоуплотняющейся бетонной смеси. Предел текучести представляет собой минимальное усилие, которое требуется смеси для начала процесса текучести [6]. Вязкость (η), как и обратная ей величина – текучесть – характеризует подвижность жидкости под влиянием внешних воздействия. В большинстве своем исследователи трактуют механизм течения структурированных дисперсных систем как последовательный распад исходной структуры под действием возрастающей скорости сдвига.

Реологическое поведение SCC отличается от поведения обычного бетона (поскольку его предел текучести τ_0 стремится к нулю, в то время как вязкость увеличивается) и приближается к реологии жидкостей Ньютона [7].

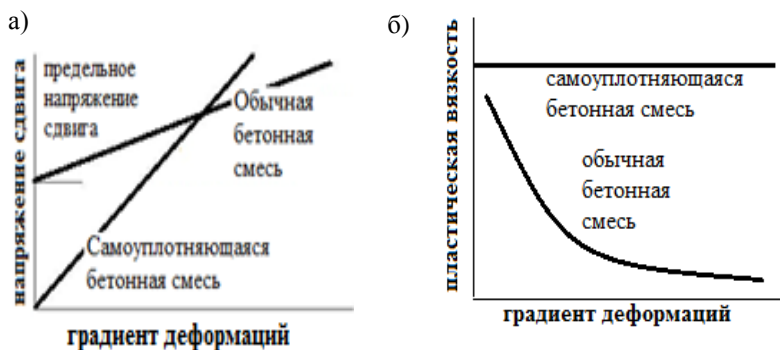


Рис.3. Отличие в предельном напряжении сдвига (а) и пластической вязкости (б) обычного и самоуплотняющегося бетона

Константы τ_0 и γ' обычно определяются в результате испытаний, проводимых с использованием реометров и вискозиметров, а сами эмпирические испытания проводятся для того, чтобы получить данные о специфических технологических свойствах (табл.1), которые связаны с реологическими константами, описанными выше.

Так, при тестировании самоуплотняющегося бетона (SCC), предельное напряжение сдвига коррелирует с диаметром расплыва конуса

бетонной смеси, в то время как время истечения из V-образной воронки - с показателем пластической вязкости.

Оценка влияния суперадсорбента на реологические показатели. Данные о константах модели Бингама получены в ходе реологических исследований с использованием ротационного реометра AR1500ex фирмы Instrument Control (рис.4а). Особенностью конструкции прибора является оптический кодер высокого разрешения, воздушный подшипник из пористого углерода с низким остаточным крутящим моментом и низкоинерционный безконтактный двигатель.

Таблица 1. Методы испытания и показатели качества смеси SCC [7]

Метод	Обозначение, ед. измерения	Границы показателей	
		Минимум	Максимум
Расплав конуса Абрамса	D, мм	650	800
Время расплава до 500 мм	T ₅₀ , секунды	2	5
Тест J-ring	D _J , мм	0	10
V-funnel	T _v ,	6	12
L-box	h ₂ /h ₁	0,8	1,0
U-box	T _U , (h ₂ -h ₁), мм	0	30
Сегрегация	SR, %	0	15

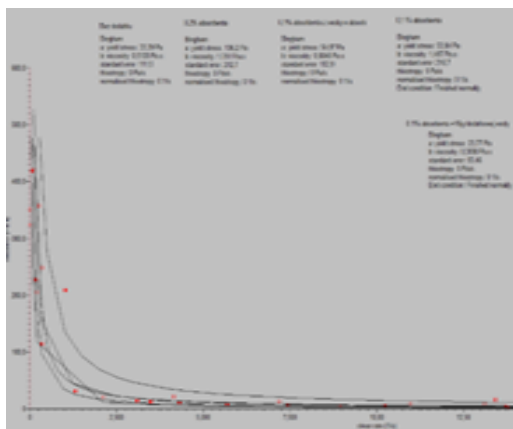


Рис.4. Внешний вид реометра (а) и кривые течения композиций (б)

В ходе экспериментов получены кривые течения цементных паст с добавкой САП при разном способе ее введения (рис.4б). Зависимости описаны моделью Бингами с реологическими коэффициентами (табл.2). О точности аппроксимации можно судить по значениям стандартной ошибкой регрессии. Чем меньше значение стандартной ошибки регрессии, тем выше точность описания экспериментальных оценок моделью. Дальнейшая оценка влияния добавки проведена на основании анализа реологических констант.

Введение сухого 0,1 % суперадсорбента в цементную пасту без изменения количество воды (состав 2), приводит к резкому повышению предельного напряжения сдвига и пластической вязкости по сравнению с цементной пастой без добавки (состав 1).

Если вводится водонасыщенный САП при уменьшенном количестве воды в матрице (состав 3), то коэффициент предельного напряжения сдвига остается на практически аналогичном уровне, однако значение константы пластической вязкости снижается двукратно по отношению к аналогичному показателю цементной пасты, в которую добавка введена в сухом состоянии, и приближается к значению коэффициента η для контрольной цементной пасты (состав 1).

Таблица 2. Константы реологической модели Бингами при изменении способа и количества добавки суперадсорбента

Обозначение состава	Дозировка САП, %	Количество воды, %			Реологические коэффициенты модели		Стандартная ошибка
		в матрице	В САП	Суммарное	Предельное напряжение сдвига, τ_0 Па	Эффективная вязкость η , Па·с	
1	0	100	0	100	33,39	0,5120	111,5
2	0,1	100	0	100	53,84	1,497	216,7
3	0,1	80	20	100	54,97	0,6047	153,9
4	0,1	120	0	120	23,77	0,3598	55,46
5	0,2	100	0	100	136,2	1,751	212,7

В то же время предварительное увеличение количества воды в матрице с учетом последующей адсорбции некоторого ее количества вводимым в сухом состоянии суперадсорбента (состав 4) приводит к существенному уменьшению значений реологических констант (что может свидетельствовать об избыточном насыщении водой матрицы).

Увеличение количества САП от 0,1 до 0,2 % в сухом состоянии резко привело к четырехкратному увеличению предельного напряжения сдвига и более чем в 3 раза увеличению пластической вязкости, что свидетельствует о важности точности дозирования добавки.

Выводы

Экспериментально подтверждена возможность снижения аутогенной усадки за счет введения в цементную матрицу высокопрочного бетона полимерных добавок суперадсорбента, выполняющих роль внутренних резервуаров для сохранения воды и последующей ее передачи в цементную матрицу при твердении бетона. На основе анализа коэффициентов реологической модели Бингами исследована эффективность способа введения добавки САП. С позиций самоуплотняющегося бетона и удобства в технологии целесообразно введение САП в сухом состоянии, однако, в этом случае, труднее контролировать его впитывающую способность, так как весь процесс происходит непосредственно в бетоне.

Summary

In the article experimentally proved possibility of reduction autogenous shrinkage and analyzed change of rheological properties in bingham model for cement paste as a result of the introduction of admixture in order to use SAP to create high strength self-compacting concrete.

Литература

1. Ultra High Performance Concrete (UHPS) //Proc. of the Second Int. Szmp. on Ultra High Performance Concrete. -Kassel: University of Kassel, Germany 2008. -902 s.
2. Internal Curing of Concrete, RILEM Report 41, Eds. K. Kovler and O.M. Jensen, RILEM Publications S.A.R.L.
3. Application of Superabsorbent Polymers (SAP) in Concrete Construction: State of the Art Report Prepared by Technical Committee 225-SAP

(Ed: V. Mechtcherine, H.-W. Reinhardt). -London, New York: Springer Dordrecht Heidelberg, 2012. -164 s.

4. Mechtcherine V., Dudziak L., Schulze J., Staehr H. Internal curing by super adsorbent polymers (SAP) – effects on materials properties of self-compacting fibre-reinforced high performance concrete //Int. RILEM Conf. on Volume Changes of Hardening Concrete: Testing and Mitigation, Tech. Univ. of Denmark, Lyngby, Denmark, 2006.

5. Kurdowski W. Chemia cementu i betonu. –Kraków: Wydawnictwo Polski Cement, 2010, –728 s.

6. Матвиенко В.М., Кирсанов Е.А. Вязкость и структура дисперсных систем // Вестник Московского Университета. Серия 2. Химия 2011, Т52. №4 243-276.

7. Okamura H., Ozawa K., Mix design for self-compacting concrete// Concrete Library of the JSCE 25 (1995). - S 107-120. 2007.

8. Koval S., Jakóbczak A., Abid N. Modyfikowanie kompozytów cementowych przez dodatki – kompensatory skurczu // Materiały, instalacje i technologie energooszczędne w budownictwie: Międz. konf. Biała Podlaska, 2012. 184-189.