Строительные материалы и изделия

DOI: <http://www.dx.doi.org/10.24866/2227-6858/2020-1-13>
УДК 691.32

Е.И. Шмитько, Ю.В. Макушина, Н.А. Белькова, И.В. Милохин

ШМИТЬКО ЕВГЕНИЙ ИВАНОВИЧ – д.т.н., профессор, SPIN: 3669-7239, AuthorID: 175619,
e-mail: verlnata@mail.ru

МАКУШИНА ЮЛИЯ ВАЛЕРЬЕВНА – аспирант, e-mail: makuschina2000@gmail.com

БЕЛЬКОВА НАТАЛЬЯ АНАТОЛЬЕВНА – к.т.н., доцент, AuthorID: 608015, SPIN: 6502-2935,
ORCID: 0000-0002-3005-5956, e-mail: verlnata@mail.ru

МИЛОХИН ИЛЬЯ ВИТАЛЬЕВИЧ – магистрант, e-mail: i.miloxin@yandex.ru

Кафедра технологии строительных материалов, изделий и конструкций

Воронежский государственный технический университет

20-летия Октября ул., 84, Воронеж, Россия, 394006

Влажностная усадка бетона: влияние состава и структуры применяемых пластифицирующих добавок

Аннотация: Влажностная усадка бетона негативно влияет на долговечность бетонных и железобетонных конструкций и поэтому входит в число нормируемых расчетных характеристик бетона, используемого для этих конструкций. Содержащиеся в строительных нормах показатели влажностной усадки получены для «чистых», бездобавочных бетонов. Однако в последние 2–3 десятилетия в строительстве начали исследовать и применять на практике бетоны с модифицирующими их структуру добавками. В состав таких добавок наряду с минеральными компонентами входят, как правило, супер- и гиперпластификаторы: они существенно увеличивают (по сравнению с бездобавочными бетонами) значение влажностной усадки. При этом положительно оцениваемый эффект от пластификатора может входить в противоречие с возрастающим значением влажностной усадки, которая, в свою очередь, зависит от химического состава и структуры добавки-пластификатора. В статье приведены результаты экспериментальных исследований с использованием двух групп пластификаторов: первая – на основе лигносульфонатов (Реопласт NSL) и поликарбоксилатных эфиров, вторая – на основе нафталинсульфонатов (ПМФ–НЛК) и меламинсульфонатов. Установлено, что пластификаторы выделенных групп по-разному влияют на показатели величины поверхностного натяжения на границе жидкость–газ и в дальнейшем – на величину капиллярного стягивающего давления и усадку, причем это влияние существенно и зависит от состава и структуры суперпластификатора. Сделан вывод о необходимости учета этого влияния при корректировке действующих и разработке новых нормативов «Рекомендация по учету ползучести и усадки бетона», международных и государственных стандартов, стандартов организаций.

Ключевые слова: влажностная усадка, добавка-пластификатор, цементный камень, водоцементное отношение, структура добавки-пластификатора, химический состав, нормативные показатели.

© Шмитько Е.И., Макушина Ю.В., Белькова Н.А., Милохин И.В., 2020

О статье: поступила 13.11.2019; финансирование: бюджет – Воронежский государственный технический университет.

Введение

Основные нормативные показатели влажностной усадки тяжелых бетонов отражены в двух документах: EN 1992-1-1 [14] и «Рекомендация по учету ползучести и усадки бетона» [7]. Их сущность сводится к тому, что при расчете несущей способности железобетонных конструкций кроме напряжений от полезных нагрузок учитываются дополнительные напряжения, связанные с влажностной усадкой и ползучестью бетона. При этом не все расчетные значения величины влажностной усадки имеют достаточные обоснования. Это касается прежде всего современных бетонов с суперпластификаторами. Результаты многочисленных исследований [1–9] указывают на необходимость уточнения нормативных показателей усадки. Так сопоставление экспериментально полученных [5] закономерностей изменения усадки тяжелого бездобавочного бетона в зависимости от его класса и влажности воздуха окружающей среды с нормируемыми значениями выявило как количественные, так и качественные различия.

Отрицательное влияние влажностной усадки бетона на эксплуатационные характеристики бетонных и железобетонных конструкций учитываются при их проектировании как нормативные показатели усадки.

Основными причинами влажностной усадки являются следующие факторы: действие капиллярных сил; испарение адсорбционно связанной воды из гелевой составляющей цементного камня; межмолекулярные взаимодействия вследствие удаления межкристаллитной воды; удаление межплоскостной воды из кристаллов гидросиликатов кальция [10].

Современные представления о физико-химической сущности усадки сводятся к следующим положениям [3, 11–15]. Влажностная усадка – это сокращение объема твердой фазы под действием внутренних напряжений. Выделяют три причины внутренних напряжений – удаление межкристаллитной воды, силовое взаимодействие между собой освобожденных от водных оболочек активных центров, расположенных на зернах цемента, нановключений и гидратных новообразований, отрицательное капиллярное давление в порах с размерами менее 100 нм, возрастающее по мере удаления воды из капилляров, так как кривизна менисков на границе жидкость–газ возрастает и, кроме того, возрастает сила поверхностного натяжения, вслед за отступающим мениском в связи с утоньшением поверхностной (на твердой фазе) пленки воды. Обозначенные составляющие объемных деформаций цементного камня напрямую связаны с его составом и структурой.

Эти факторы отражены в расчетной формуле зависимости величины капиллярного давления:

$$\sum P_k = - \frac{2\sigma_{ж-г} \cdot \cos \theta}{r_k},$$

где

$\sigma_{ж-г}$ – γ – поверхностное натяжение на границе жидкость–газ,

θ – угол смачивания,

r_k – радиус капилляров.

Развитие усадки начинается при относительной влажности воздуха 98–60%, когда в капиллярах диаметром 35–53 мкм образуются вогнутые мениски с отрицательным стягивающим давлением. Далее (по А.Е. Шейкину [11]) при влажности менее 60% начинает удаляться адсорбционно связанная вода и, наконец, при влажности менее 45% удаляется вода, находящаяся между слоями кристаллической структуры гидросиликатов кальция, что сопровождается значительной усадкой. Таким образом, величина усадки будет в значительной степени определяться параметрами поровой структуры цементного камня.

Ряд исследований [1, 4, 5, 9] показывает, что введение добавок-пластификаторов изменяет структуру цементного камня и бетона в сторону ее уплотнения. Так, по данным [4], пористость цементного камня с добавками снижается с 2,21 до 1,64%, при этом увеличивается количество тонкодисперсных капиллярных пор.

В работе [8] показано, что для высокопрочных бетонов с добавками-модификаторами характерно снижение объема и радиуса пор, в результате чего увеличивается сила связи воды со структурными элементами бетона. Поэтому даже незначительное снижение влажности приводит к возрастанию величины усадочных деформаций и напряжений.

Все сказанное указывает на то, что при появлении новых добавок необходима периодическая корректировка нормативных значений влажностной усадки. Поэтому целью данной статьи стало уточнение влияния на величину влажностной усадки бетона состава и структуры применяемых пластифицирующих добавок.

Прежде всего для формулировки предложений по введению в нормативы соответствующих дополнений нам необходимо определить влияние:

- 1) состава и расхода добавки на величину поверхностного натяжения;
- 2) вида и расхода добавки на величину капиллярного давления;
- 3) состава добавок на значения влажностной усадки цементного камня с различными В/Ц-отношениями.

Материалы и методы исследований

В период 2017–2019 гг. на базе лабораторий Воронежского государственного технического университета мы провели эксперимент с цементными системами с добавками-пластификаторами.

По химическому составу используемые пластификаторы условно делятся на следующие группы [2]: модифицированные лигносульфонаты, нафталинсульфонаты, меламинсульфонаты и поликарбоксилатные эфиры.

Каждый из этих пластификаторов имеет свою структуру:

- *модифицированные лигносульфонаты* состоят из отдельных молекулярных ячеек, включающих два бензольных кольца и активную группу O_3SH ;
- *нафталинсульфонаты* подобны лигносульфонату с активной группой O_3SNa ;
- *меламинсульфонаты* относятся к циклическим ароматическим соединениям с активной группой CH_2SO_3Na ;
- *поликарбоксилатные эфиры* – ациклическое соединение с разветвленной цепью углеродных атомов с предельным содержанием активных радикалов.

Все приведенные различия не могут не отразиться на процессах структурообразования цементных систем и, в дальнейшем, на процессе усадки.

В эксперименте использовались следующие сырьевые материалы: портландцемент марки ЦЕМ I 42,5Н и комплексные добавки выделенных групп по составу: Реопласт NSL 10 (группа лигносульфонатов), ПФМ-НЛК (группа нафталинсульфонатов), Зикамент ФФ (группа меламинсульфонатов), Криопласт П (группа поликарбоксилатных эфиров).

В соответствии с поставленными нами задачами исследования проводились в 3 этапа.

Этап 1. *Исследование влияния вида и расхода добавки на величину поверхностного натяжения.* Здесь для определения коэффициента поверхностного натяжения жидкости мы использовали сталагмометрический метод (метод счета капель).

Диапазон расхода добавок принят по рекомендациям производителей:

- Реопласт NSL 10 – от 0 до 1,5% массы цемента;
- Криопласт П – от 0 до 1,5% массы цемента;
- ПФМ-НЛК – от 0 до 0,8% массы цемента;
- Зикамент ФФ – от 0 до 1,2% массы цемента.

Этап 2. *Определение зависимости капиллярного давления от вида и расхода добавки* осуществлялось расчетом по приведенной выше формуле с использованием данных, полученных на первом этапе исследований.

Этап 3. *Для определения усадочных деформаций* использовали образцы-пластинки размером 4x16 см и толщиной 8–10 мм, которые помещали в среду с парциальным давлени-

ем водяного пара близким к нулю (над хлористым кальцием). Линейные деформации образцов определялись с помощью компаратора с применением индикатора часового типа (погрешность измерений $\pm 0,005$ мм) через 7 суток в течении 6 месяцев.

Границы факторного пространства представлены в таблице.

Параметры факторного пространства

Состав, №	Вид добавки	Расход добавки, % от массы цемента	В/Ц-отношение
1	Без добавки	–	0,25
2	Без добавки	–	0,4
3	Реопласт NSL	1,5	0,25
4	ПФМ-НЛК	0,6	0,25
5	Реопласт NSL	1,5	0,4
6	ПФМ-НЛК	0,6	0,4

Результаты исследований и их обсуждение

1. *Исследование влияние вида и расхода добавки на величину поверхностного натяжения.* Установлено, что две добавки (Реопласт NSL и Криопласт ПК) при повышении расхода снижают величину поверхностного натяжения на границе жидкость–газ, т.е. проявляют свойства классических поверхностно-активных веществ (изотермы поверхностного натяжения водных растворов с добавками представлены на рис. 1).

Две другие добавки (Зикамент ФФ и ПФМ-НЛК) при малых расходах, наоборот, повышают величину поверхностного натяжения, что объясняется действием других компонентов комплексной добавки.

При достижении максимальных расходов (по рекомендациям производителей) наблюдается снижение поверхностного натяжения примерно до значений, соответствующих поверхностному натяжению чистой воды. Исследования с большими расходами не проводились.

Таким образом, исследуемые добавки можно разбить на два блока: первый – добавки на основе лигносульфонатов и поликарбоксилатных эфиров; второй блок – добавки на основе нафталинсульфонатов и меламинасульфонатов. Для первого блока добавок изотермы поверхностного натяжения имеют вид, близкий к классическому: при повышении расхода добавки величина поверхностного натяжения на границе жидкость–газ снижается. Для второго блока повышение расхода добавки вначале приводит к росту величины поверхностного натяжения, и только при предельных (по рекомендациям производителей) расходах добавок наблюдается снижение поверхностного натяжения.

2. *Зависимость величины капиллярного давления от вида и расхода добавки* оценивалась с помощью расчетов, так как одной из причин усадки является действие капиллярных сил, величина которых зависит от радиуса капилляров и величины поверхностного натяжения на границе жидкость–газ (рис. 2).

Из приведенных данных следует, что для первого блока добавок-пластификаторов характерны минимальные значения капиллярного давления, для второго блока – максимальные. Можно предположить, что цементный камень и бетон с добавками первого блока будет иметь небольшие значения усадочных деформаций, а второго – гораздо больше, даже по сравнению с бездобавочной системой. Мы проверили это предположение в ходе последующих экспериментальных исследований.

3. *Влияние вида добавки-представителя из каждого блока на величину усадки для систем с В/Ц=0,25 и В/Ц=0,4.* Из представленных на рис. 3 данных следует, что при низких значениях водоцементного отношения добавка, относящаяся к первому типу (Реопласт NSL), практически не влияет на величину и ход усадки (кривая усадки практически совпадает с эталонной). Добавка, относящаяся ко второму блоку (ПФМ-НЛК), значительно (примерно на

50%) повышает величину усадочных деформаций. При повышении В/Ц-отношения до 0,4 введение добавки первого блока несколько снижает величину усадочных деформаций по сравнению с эталоном. Для системы с добавкой из второго блока опять характерно повышение величины усадки, хотя и меньше, чем для системы с В/Ц=0,25.

Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения раствора добавок.
Здесь и далее – рисунки авторов.

Рис. 2. Зависимость капиллярного стягивающего давления от вида и расхода добавки-пластификатора.

Полученные данные свидетельствуют, что при В/Ц=0,25 очевидна разница во влиянии на величину усадки добавок двух выделенных блоков. Для первого блока добавок (Реопласт NSL) конечные значения величины усадки несколько ниже, чем у эталона: 2,5 мм/м для цементного камня без добавок и 2,1 мм/м – с добавкой Реопласт NSL. Для второго блока добавок (ПФМ-НЛК–Зикамент ФФ) при данном В/Ц-отношении величина усадки выше, особенно для цементного камня с добавкой ПФМ-НЛК (конечная усадка почти в 1,5 раза выше, чем у эталона).

Для систем с В/Ц=0,4 прослеживаются закономерности, выявленные для цементного камня с В/Ц=0,25. Величина усадки для цементного камня с добавками первого блока и с добавкой Зикамент ФФ несколько ниже, чем у эталона: 4,5 мм/м – с добавкой Реопласт NSL и 4,8 мм/м – для эталона. У цементного камня с добавкой ПФМ-НЛК величина усадки примерно на 25% выше, чем у эталона. Также было установлено, что при повышении В/Ц-отношения с 0,25 до 0,4 величина усадки значительно увеличивается: с 2,5 до 4,8 мм/м – для эталона и с 2,2 до 4,2 мм/м – для систем с добавками первого блока. Для систем с добавками второго блока это рост еще больше: с 4 до 5,4 мм/м.

а

б

Рис. 3. Кривые усадки цементного камня: а – В/Ц = 0,25, б – В/Ц = 0,4.

Заключение

Приведенные результаты наших экспериментальных исследований указывают на то, что применяемые в строительстве суперпластификаторы различных марок существенно различаются по величине влажностной усадки бетона, что связано с их применением. Свойством суперпластификатора, определяющим этот показатель бетона, как и ожидалось, оказалась его способность влиять на величину поверхностного натяжения. По этому показателю мы разделили суперпластификаторы на две группы. Первая – суперпластификаторы на основе лигносульфонатов (Реопласт NSL) и поликарбоксилатных эфиров (Криопласт П), существенно снижающих величину поверхностного натяжения при незначительных их дозировках. Вторая группа – суперпластификаторы на основе нафталинсульфонатов (ПМФ-НЛК) и меламинсульфонатов (Зикамент ФФ): при относительно невысоких дозировках они практически не изменяют величину поверхностного натяжения.

Именно показатель поверхностного натяжения оказывается решающим относительно величины влажностной усадки: в бетонах с добавками второй группы эта усадка (при $W/C=0,28$) оказалась в 1,75 раз выше относительно эталона. Такой результат вступает в противоречие с повышением показателей прочности, морозостойкости, коррозионной стойкости и др. Поэтому для каждого типа сооружений при их проектировании должны обосновываться: вид применяемой добавки-пластификатора, допущенные пределы обезвоживания бетона, соответствующие конструктивные мероприятия по их защите и др. Все эти факторы, мы полагаем, должны также оцениваться в соответствующих нормативных документах путем введения поправочных коэффициентов.

Дальнейшее направление исследований – определение значений поправочных коэффициентов для расчета нормативных значений величины усадочных деформаций цементных бетонов с добавками-суперпластификаторами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Байджанов Д.О., Хан М.А., Садирбаева А.М., Икишева А.О., Дивак Л.А. Влияние комплексной добавки на сроки схватывания и структуру цементного камня // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2018. № 2. С. 17–22.
2. Барогель-Буни В., Мунанга П., Хелидж А., Лоукили А., Рафаи Н. Автогенные деформации цементных паст: Ч. II. W/C-эффекты, микро-макрокорреляции и пороговые значения // Cement and Concrete Research. 2006;36:123–136. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/journal/00088846> DOI: 10.1016 / j.cemconres. 2004.10.020 (дата обращения: 20.12.2019).
3. Комохов П.Г., Беленцов Ю.А. Усадка и ползучесть бетона. СПб.: ПГУПС, 2011. 53 с.
4. Котов Д.С. Деформации усадки бетона, модифицированного химическими и тонкодисперсными минеральными наполнителями // Инженерно-строительный журнал. 2009. № 7(9). С. 11–21.
5. Несветаев Г.В., Кардумян Г.С. О влиянии суперпластификаторов и минеральных добавок на пористость цементного камня // Новые технологии. 2012. № 4. С. 118–121.
6. Несветаев Г.В., Щербинина Т.А. К вопросу нормирования усадки цементных бетонов // Научное ведение. 2015. Т. 7, № 5. DOI: 10.15862/07TVN515
7. Рамачандрани В. Добавки в бетон. М.: Книга по Требованию, 2012. 572 с.
8. Рекомендации по учету ползучести и усадки бетона / НИИЖБ. М.: Стройиздат, 1988.
9. Славчева Г.С. Обезвоживание и усадка цементной пасты для 3d печатного бетона // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2019. С. 12–43.
10. Славчева Г.С. Структура высокотехнологичных бетонов и закономерности проявления их свойств при эксплуатационных влажностных воздействиях: автореф. ...д-ра. техн. наук. Воронеж, 2009. 43 с.
11. Шейкин А.Е., Бруссер М.И. Структура и свойства цементных бетонов. М.: Стройиздат, 1979. 343 с.
12. Шмитько Е.И., Верлина Н.А. Защита монолитных железобетонных конструкций производственных зданий от трещин усадочного характера // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2017. № 1(367). С. 213–218.

13. Шмитько Е.И., Верлина Н.А. Поверхностные силы на границе фаз и влажностная усадка бетона // Научный вестник Воронежского гос. архитектурно-строительного университета. Сер. Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2015. № 2(11). С. 73–79.
14. EN 1992-1-1 Еврокод 2. Проектирование железобетонных конструкций. Ч. 1-1. Общие правила и правила для зданий. 2010.
15. Pietro Lura, Ole Mejlhede Jensen, Klaas van Breugel. Autogenous shrinkage in high-performance cement paste: An evaluation of basic mechanisms. *Cement and Concrete Research*. 2003;33:223–232.

FEFU: SCHOOL of ENGINEERING BULLETIN. 2020. N 1/42
Building Materials and Products

www.dvfu.ru/en/vestnikis

DOI: <http://www.dx.doi.org/10.24866/2227-6858/2020-1-13>

Shmit'ko E., Makushina Yu., Bel'kova N., Milokhin I.

EVGENY SHMITKO, Doctor of Engineering Sciences, Professor, AuthorID: 175619,
 SPIN: 3669-7239, e-mail: verlnata@mail.ru

JULIA MAKUSHINA, Postgraduate, e-mail: makuschina2000@gmail.com

NATALIA BELKOVA, Associate Professor, SPIN: 6502-2935,

ORCID: 0000-0002-3005-5956, e-mail: verlnata@mail.ru

ILYA MILOKHIN, MS Student, e-mail: i.miloxin@yandex.ru

Department of Construction Materials, Products and Structures Technology

Voronezh State Technical University

84, 20th Anniversary of October, Voronezh, Russia, 394006

Moist shrinkage of concrete: influence of composition and structure of the applied plasticizing additives

Abstract: Moisture shrinkage of concrete has a negative impact on the durability of concrete and reinforced concrete structures and is therefore among the rated design characteristics of concrete used for these structures. The humidity shrinkage values contained in the building codes are used for *clean*, non-compounding concrete. However, concrete mixtures with structure-modifying additives were studied and applied in construction practice throughout the recent 2–3 decades. Such additives, along with mineral components typically include super- and hyper-plasticizers as they significantly increase the moisture shrinkage ratio (compared to non-thickening concretes). At the same time, the positive effect of plasticizer may conflict with the increasing ratio of humidity shrinkage, which in turn depends on the chemical composition and structure of the plasticizer additive. This article presents the results of experimental studies using two groups of plasticizers: the first based on lignosulfonates (Reoplast NSL) and polycarboxylate esters, the second based on naphthalene sulfonates (PMF – NLC) and melamine sulfonates. It was defined that the plasticizers of the selected groups have different effects on the surface tension at the liquid – gas interface and subsequently on the magnitude of capillary compressive pressure and shrinkage; this effect is significant and depends on composition and structure of the superplasticizer. Conclusion is that it is necessary to take this influence into account when adjusting the existing and developing new “Recommendations for consideration of creep and shrinkage of concrete”, international and state standards, and standards of particular organizations.

Keywords: moisture shrinkage, plasticizer additive, cement stone, water-cement ratio, plasticizer additive structure, chemical composition, normative parameters.

REFERENCES

1. Baijanov D.O., Khan M.A., Sadirbayeva A.M., Ikisheva A.O., Divak L.A. Influence of complex additive on time of setting and structure of cement stone. *International J. of Applied and Fundamental Research*. 2018(2):17–22.
2. Barogel-Buni V., Munanga P., Helidge A., Lokili A., Rafai N. Autogenous deformations of cement pastes: Part II. W/C effects, micro-macro correlations, and threshold values. *Cement and Concrete Research*. 2006(36):123–136. DOI: 10.1016/j.cemconres.2004.10.020 – 20.12.2019.
3. Komohov P.G., Belentsov Yu.A. Shrinkage and creep of concrete. St. Petersburg, PGUPS, 2011, 53 p.
4. Kotov D.S. Deformation of shrinkage of concrete modified with chemical and fine-character mineral fillers. *Engineering and Construction J*. 2009(9):11–21.
5. Nesvetayev G.V., Cardumyana G.S. On the Influence of Superplasticizers and Mineral Additives on the Porosity of Cement Stone. *New Technologies*. 2012(4):118–121.
6. Nesvetayev G.V., Scherbinina T.A. To the issue of rationing the shrinkage of cement concrete. *Internet-Journal Knowledge*. 2015(7);5. DOI: 10.15862/07TVN515
7. Ramachandrana V. Additives to Concrete. M., Book on Demand, 2012, 572 p.
8. Recommendations for accounting for creep and shrinkage of concrete. NIIB. M., Stroyizdat, 1988.
9. Slavcheva G.S. Drying and shrinkage of cement paste for 3d printable concrete. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019:12– 43.
10. Slavcheva G.S. Structure of high-tech concrete and patterns of their properties under operational humidity effects: autoref.... Dr. Technical Sciences. Voronezh, 2009, 43 p.
11. Shekin A.E., Broussier M.I. Structure and properties of cement concrete. M., Stroyizdat, 1979, 343 p.
12. Schmitko E.I., Verlina N.A. Protection of monolithic reinforced concrete structures of production buildings from cracks of shrinkage nature. *News of Higher Educational Institutions. Technology of the Textile Industry*. 2017(367):213–218.
13. Shmitko E.I., Verlina N.A. Surface forces on the boundary of phases and humidity shrinkage of concrete. *Scientific J. of the Voronezh State Architectural and Construction University. Series: Physical and Chemical Problems and High Technologies of Construction Materials Science*. 2015(11):73–79.
14. EN 1992-1-1 Eurocode 2. Design of reinforced concrete structures. Part 1-1. General rules and regulations for buildings. 2010.
15. Pietro Lura, Ole Mejlhede Jensen, Klaas van Breugel. Autogenous shrinkage in high-performance cement paste: An evaluation of basic mechanisms. *Cement and Concrete Research*. 2003(33):223–232.