

В. В. КОВАЛЕНКО, С. В. КОВАЛЕНКО (ЧП «ЛОГИЯ»),  
А. И. ВОВК (ОАО «ПОЛИПЛАСТ», РОССИЯ), Ю. Л. ЗАЯЦ (ДИИТ)

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК ДЛЯ БЕТОНОВ И СТРОИТЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

В роботі проведено аналіз структури і властивостей мінеральних добавок для бетонів та будівельних розчинів.

*Ключові слова:* мінеральні добавки, будівельний розчин, бетон, структура

В работе проведен анализ структуры и свойств минеральных добавок для бетонов и строительных растворов.

*Ключевые слова:* минеральные добавки, строительный раствор, бетон, структура

The paper analyzes the structure and properties of mineral additives for concrete and mortar.

*Keywords:* mineral additives, mortar, concrete, structure

Интенсификация развития строительной индустрии обуславливает необходимость получения высокопрочных бетонов для массовой высотной застройки городов и обеспечения эксплуатационной стойкости гидротехнических сооружений.

При высоком качестве строительного материала необходимо обеспечить его экономическую конкурентоспособность и тем самым повысить рентабельность строительства. Известно, что высокопрочные бетоны изготавливают с использованием комплексных добавок, в состав которых входит в качестве минеральной составляющей микрокремнезём.

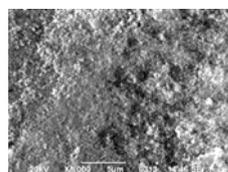
Целью данной работы является сравнение качественных характеристик минеральных добавок, используемых в Украине и России, и их влияния на механические характеристики бетонов и долговечность железобетонных конструкций.

Объектом исследования служили образцы украинских добавок для бетонов и строительных растворов ПЛКП в которых в качестве составной части используются минеральные добавки металлургического производства и российские минеральные добавки производства Липецкого и Новокузнецкого металлургических комбинатов, а также микрокремнезём, произведенный специально под названием белая сажа или «аэросил».

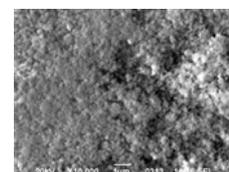
Морфология и гранулометрический состав добавок исследовали методами оптической (микроскоп MULTIZOOM AZ100M фирмы "Nikon", Япония) и растровой микроскопии. Химический состав определяли методом рентгеноструктурного анализа, а также микрорентгеноспектрального анализа с помощью растро-

вого электронного микроскопа JSM-6490LV фирмы JEOL (Япония) с энергодисперсионным X-лучевым спектрометром INCA-ENERGY-450 и ручного анализатора горных пород S1 TURBOSD фирмы "Bruker"(Германия). Влажность порошков определяли с помощью анализатора влажности KERN MRS 120-3 в температурном диапазоне 30...230 °С.

Морфология и фракционный состав специально синтезированного микрокремнезёма под названием белая сажа или аэросил изображены на рис. 1.



*a*×5000



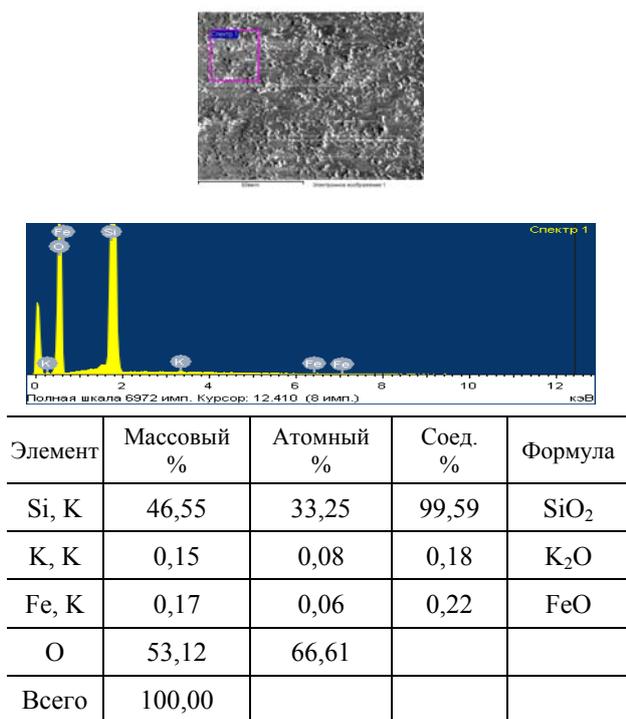
*б*×10000

Рис. 1. Морфология и фракционный состав специально синтезированного микрокремнезёма под названием белая сажа или «аэросил»

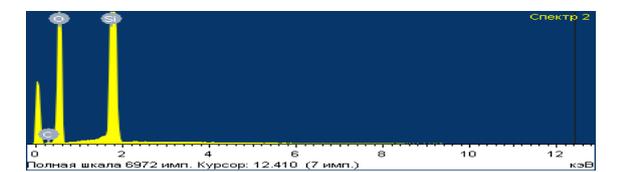
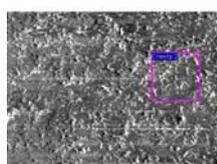
Исследования химического состава белой сажи показали наличие в ней от 90,93 до 99,59 % оксида кремния с небольшими добавками калия или углерода (рис. 2, *a*, *б*).

Приведенная минеральная добавка значительно повышает физико-механические характеристики бетонов, однако её высокая стоимость не способствует широкому внедрению в массовое высотное строительство.

Для снижения себестоимости строительных работ в России и Украине в качестве минеральных добавок используют отходы металлургической промышленности.



a)



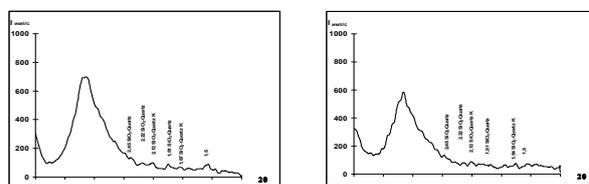
б)

Рис. 2. Химический состав специально синтезированного микрокремнезёма – белая сажа или «аэросил»

Добавки имеют серый цвет и различный оттенок, обусловленный различным фракционным и химическим составом. Так, например, российская добавка Липецкого микрокремнезема имеет более темный оттенок, что как показывают дальнейшие исследования, объясняется гранулированным составом. Гранулы могут содержать пластифицирующие добавки,

регуляторы твердения, воздухововлекающие и противоморозные добавки [1].

Рентгеноструктурные исследования российской добавки Липецкого металлургического комбината и украинской добавки металлургического происхождения представлены на рис. 3.



a)

б)

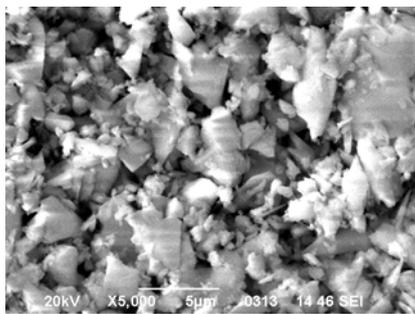
Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма в Cu-Kα излучении образцов минеральной добавки российского производства Новолипецкого металлургического комбината (a) и украинской добавки металлургического происхождения (б)

Как видно из рис. 3 обе минеральные добавки имеют аморфное строение со слабо выраженными пиками характеризующими двуокись кремния.

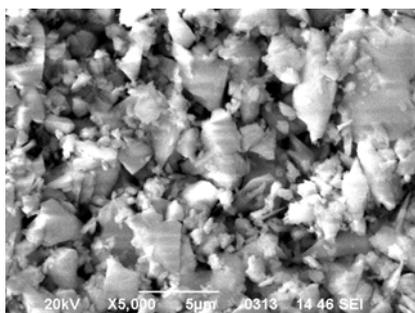
Морфология и фракционный состав порошков минеральных добавок представлен на рис. 4.

Анализ структуры исследуемых порошков показал, что средний размер частиц минеральной добавки украинского производства на два порядка меньше, чем гранул Липецкого микрокремнезема (см. рис. 4). Морфология частиц украинской добавки ПЛКП представляет собой остроугольные осколки длиной до 5 мкм, не склонные к сегрегациям. Крупные сферические органоминеральные гранулы российской добавки производства Новолипецкого металлургического комбината диаметрами до 500 мкм в соответствии с [1] могут дополнительно содержать суперпластификатор (СП-1) марки С-3, нитрилотимефосфоновую кислоту, нитрит натрия, смолу нейтрализованную воздухововлекающую (СНВ), формальдегид, соли лигносульфоновой кислоты, комплексные соли нитрилотимефосфоновой кислоты, оксиэтилендифосфоновую кислоту и динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты. Морфология частиц микрокремнезема Новокузнецкого металлургического комбината (см. рис. 4, з) существенно отличается от предварительно рассмотренных минеральных добавок (см. рис. 4, а, б, в).

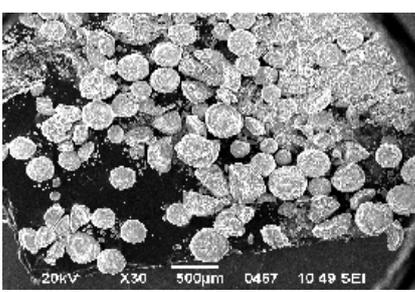
В отличие от минеральной добавки ПЛКП, частицы микрокремнезема Новокузнецкого МК округлой формы имеют средний диаметр около 0,1 мкм.



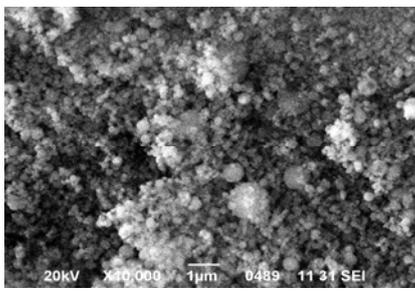
a)



б)



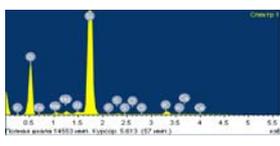
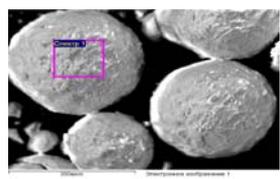
в)



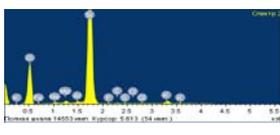
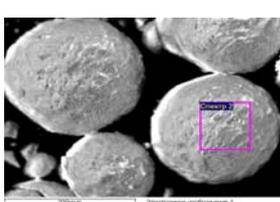
з)

Рис.4. Морфология и фракционный состав порошков минеральных добавок украинского (а, б – добавки ПЛКП) и российского (в – Липецкий микрокремнезем, з – Новокузнецкий микрокремнезем) производства

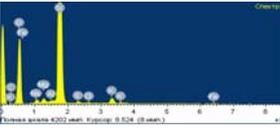
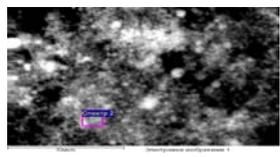
Микрорентгеноспектральный анализ минеральных добавок металлургического происхождения (рис. 5-6) показал значительные различия в их химическом составе. Так, например, в образце российской добавки Липецкого микрокремнезема при концентрации оксида кремния от 88,41 до 89,64 % количество оксида магния составляет до



a)



б)



в)

Элемент	Массовый%
O	53,43
Na, K	0,64
Mg, K	0,88
Al, K	0,28
Si, K	41,50
P, K	0,10
S, K	0,23
Cl, K	0,07
K, K	2,17
Ca, K	0,27
Fe, K	0,42
Всего	100,00

Элемент	Массовый %
O	52,81
Na, K	0,62
Mg, K	1,01
Al, K	0,25
Si, K	41,93
P, K	0,13
S, K	0,28
Cl, K	0,10
K, K	2,30
Fe, K	0,58
Всего	100,00

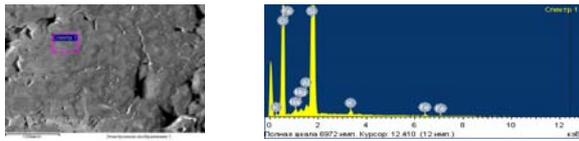
  

Элемент	Массовый %
Na, K	1,03
Mg, K	0,95
Al, K	0,10
Si, K	43,01
S, K	0,42
Cl, K	0,16
K, K	2,63
Fe, K	0,36
O	51,34
Всего	100,00

Рис. 5. Химический состав частиц российских добавок Липецкого микрокремнезема (спектр 1 (а), спектр 2 (б)) и Новокузнецкого микрокремнезема (спектр 2 (в))

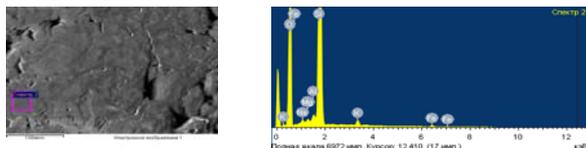
1,68 %, что более чем в три раза превосходит его количество в украинской добавке.

В отличие от украинской (рис. 6), российские добавки (см. рис. 5) содержат вредный элемент – хлор. Средняя массовая концентрация ионов хлора в этих добавках составляет около 0,11 %. Учитывая, что дозировка минеральных добавок в бетоны, относительно химических, на порядок больше, и указанная массовая доля увеличивается примерно в 10 раз, необходимо иметь в виду отрицательное влияние подобных хлорсодержащих добавок на коррозионную стойкость арматуры в железобетоне, особенно в предварительно напряженных конструкциях.



Элемент	Массовый %	Атомный, %	Соед. %	Формула
Na, K	0,52	0,46	0,71	Na <sub>2</sub> O
Mg, K	0,32	0,27	0,54	MgO
Al, K	0,32	0,24	0,61	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Si, K	44,96	32,32	96,19	SiO <sub>2</sub>
K, K	0,97	0,50	1,17	K <sub>2</sub> O
Fe, K	0,61	0,22	0,79	FeO
O	52,28	65,98		
Всего	100,00			

а)



Элемент	Массовый %	Атомный, %	Соед. %	Формула
Na, K	0,45	0,40	0,61	Na <sub>2</sub> O
Mg, K	0,33	0,28	0,55	MgO
Al, K	0,37	0,27	0,69	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Si, K	45,00	32,34	96,27	SiO <sub>2</sub>
K, K	1,01	0,52	1,22	K <sub>2</sub> O
Fe, K	0,51	0,19	0,66	FeO
O	52,32	66,01		
Всего	100,00			

б)

Рис. 6. Химический состав частиц микрокремнезема украинской добавки ПЛКП (спектр 1 (а), спектр 2 (б))

Анализ рис. 5, 6 показал, что украинская добавка содержит повышенное количество оксида кремния 96,19...96,27 %, что в среднем превышает его содержание в российской добавке Липецкого микрокремнезема более чем на 7 % или в 1,08 раза и благоприятно сказывается на механических характеристиках бетонов.

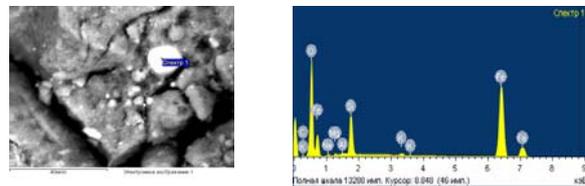
Исследования с помощью оптического микроскопа позволили обнаружить значительное количество мелких диаметром до 5...10 мкм корольков окисла железа. Так как с помощью растровой электронной микроскопии и микро-рентгеноспектрального анализа не возможно корректно определить их количество, использовался метод спектральной количественной оценки добавок геохимическим ручным анализатором горных пород. Результаты исследований представлены в табл. 1.

Таблица 1

### Количество железа в минеральных добавках

Добавка	Количество железа % (масс)
Российская, Липецкого микрокремнезема	0,5...1
Украинская ПЛКП	1,0...1,5

Химический состав железистых корольков размером до 15 мкм предствлен на рис.7.



Элемент	Массовый %	Атомный %
O	35,91	62,90
Na, K	0,42	0,51
Mg, K	0,42	0,48
Al, K	0,13	0,13
Si, K	8,44	8,42
K, K	0,53	0,38
Fe, K	54,16	27,18
Всего	100,00	

Рис. 7. Химический состав железистых корольков

Как следует из рис. 7, кроме небольшого количества натрия, магния, алюминия и калия, в указанных корольках содержится более восьми массовых процентов кремния. Повышенная концентрация корольков окислов железа в украин-

ской добавке способствует уплотнению структуры цементного камня и, как следствие, повышению физико-механических характеристик бетонов и строительных растворов.

Все выше приведенные добавки имеют одинаковые показатели влажности – около 1 %. После испытаний на влажность, частицы российской добавки Новолипецкого металлургического комбината при температуре 260 °С образовали прочные спечённые конгломераты. Частицы украинской минеральной добавки также сегрегировали, образовав непрочные, рассыпающиеся при прикосновении конгломераты диаметром до 50 мкм (рис. 8).

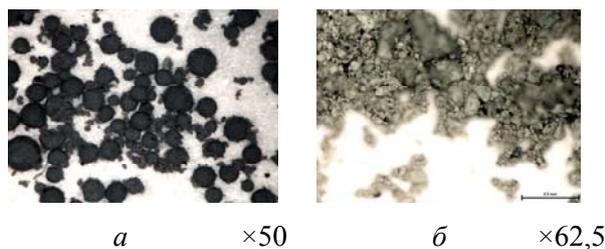


Рис. 8. Микроструктура минеральных добавок после испытаний на влажность:  
а – российской Липецкого микрокремнезема,  
б – украинской ПЛКП

Испытания на прочность при сжатии показали, что использование минеральной добавки металлургического происхождения в составе украинской добавки ПЛКП позволяет достичь наиболее высоких значений прочности на разных стадиях твердения бетона (рис. 9).

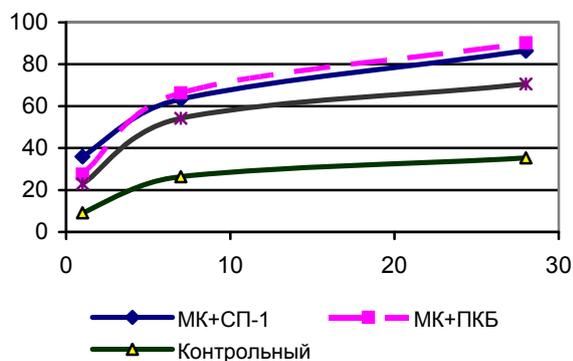


Рис. 9. Зависимость прочности на сжатие бетонов на основе российских вяжущих и заполнителей с украинской добавкой ПЛКП с основой из микрокремнезёма металлургического происхождения (МК) и добавлением суперпластификатора С-3 (СП-1 производства ОАО «Полипласт») и поликарбоксилатов (ПКБ) и российской добавки Липецкого микрокремнезема от продолжительности затвердевания

Прирост прочности по отношению к контрольному образцу бетонов с украинской добавкой ПЛКП после пропарки составил от 148

до 152 %, на ранних стадиях нормального твердения на первые сутки от 203 до 295 %, на седьмые 141...152 %, и на 28 сутки твердения 145...156 %. При этом российская добавка показала относительный прирост прочности значительно более низкий – 89 % после пропарки, 153 % на первые сутки нормального твердения, 206 % на седьмые и 100 % на 28 сутки нормального твердения.

Исследования прочности образцов бетона с украинской добавкой на 56 сутки показали, что интенсивный прирост прочности продолжается и абсолютные её показатели превосходят 115 МПа.

Средняя плотность бетонной смеси испытанных образцов – 2435 кг/м<sup>3</sup>, средняя осадка конуса в образцах с добавками составляла 22 см. Добавку вводили в количестве около 12 % от массы цемента. Температура пропарки составляла около 80 °С.

Исследование структуры и свойств минеральных добавок к бетонам и строительным растворам показало, что наилучшие механические характеристики бетонам обеспечивает украинская добавка ПЛКП состоящая из основы – микрокремнезёма металлургического происхождения и поликарбоксилатов. Указанная добавка способствует стабильному повышению прочности на 28 суток выше 90 МПа. Высокие механические характеристики обусловлены особенностями морфологии и химического состава микрокремнезёма. Наличие в российских добавках около 0,11 % (масс.) ионов хлора при концентрации их в бетоне более 7 % может вызвать коррозию арматуры и значительно снизить долговечность железобетонных конструкций.

Использование минеральных добавок ПЛКП позволяет повысить физико-механические характеристики бетонов их долговечность, и за счет активного аморфного микрокремнезема связать растворимые соединения кальция для предотвращения его вымывания в случае использования добавок в гидротехнических сооружениях.

## БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

1. Пат. 2096372 Российская Федерация, МПК<sup>6</sup> С 04 В 28/02, С 04 В 28/02, С 04 В 22:00, С 04 В 111:20. Способ приготовления комплексного модификатора бетона и комплексный модификатор бетона [Текст] / Каприелов С. С., Шейнфельд А. В., Жигулев Н. Ф.; заявитель и патентообладатель Предприятие Мастер бетон. – № 96111654/03; заявл. 13.06.96.; опубл. 20.11.97, Бюл. № 23 – 3 с.

Поступила в редколлегию 10.10.2011.  
Принята к печати 30.10.2011.