

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства»
(ПГУАС)

Н.А. Ерошкина, М.О. Коровкин

**МЕТОДЫ ОЦЕНКИ И ПОВЫШЕНИЯ
ДОЛГОВЕЧНОСТИ ГЕОПОЛИМЕРНЫХ
СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ**

Рекомендовано Редсоветом университета
в качестве учебного пособия для студентов,
обучающихся по направлению 08.04.01 «Строительство»

Пенза 2014

УДК 691.544 (075.8)
ББК 38.3 я 73
Е78

Рецензенты: заместитель директора по качеству ООО
«Строительные материалы» (г. Пенза),
кандидат технических наук, доцент
В.Ю. Нестеров;
кандидат технических наук, доцент кафедры
«Стандартизация, сертификация и аудит
качества», декан технологического
факультета Пензенского ГУАС Р.В. Тарасов

Ерошкина Н.А.

Е78 Методы оценки и повышения долговечности геополимерных
строительных материалов на основе промышленных отходов: учеб.
пособие / Н.А. Ерошкина, М.О. Коровкин. – Пенза: ПГУАС, 2014. –
115 с.

Изложены различные аспекты получения долговечных геополимерных материалов. Рассмотрены методы оценки долговечности материалов. Приведены различные направления повышения долговечности геополимерных материалов.

Учебное пособие подготовлено на кафедре «Технологии строительных материалов и деревообработки» и предназначено для студентов, обучающихся по направлению 08.04.01 «Строительство».

© Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства, 2014

© Ерошкина Н.А., Коровкин М.О., 2014

ПРЕДИСЛОВИЕ

Данное учебное пособие будет полезным при изучении теоретической части курса «Методы оценки и повышения долговечности строительных материалов». Оно также может использоваться на практических занятиях и при выполнении самостоятельной работы студентами, обучающимися по направлению 08.04.01 «Строительство» по программе «Архитектурно-строительное материаловедение». Учебное пособие охватывает не все темы рабочей программы курса, в нем подробно рассматриваются вопросы производства и эксплуатационного поведения инновационных геополимерных вяжущих на основе промышленных отходов.

В первом разделе особое внимание уделено сырью для производства геополимерных строительных материалов по энерго- и ресурсосберегающим технологиям с использованием шлака, зол, отходов горнодобывающей промышленности, химико-минералогическому составу отходов, которые могут быть использованы для производства таких вяжущих, и структурообразованию вяжущих. Приведены технологические схемы получения различных геополимерных вяжущих и бетонов на их основе.

Во втором разделе проанализированы факторы, определяющие долговечность геополимерных материалов: морозное разрушение и различные виды химической коррозии. Установлены параметры долговечности, по которым геополимерные строительные материалы превосходят портландцементные бетоны.

Третий раздел посвящен методам определения долговечности строительных материалов. Рассмотрены как стандартные, так и факультативные методики: методики определения морозостойкости, водопоглощения при различных условиях насыщения, водонепроницаемости, а также коррозионной стойкости в различных средах.

ВВЕДЕНИЕ

Производство строительных материалов относится к числу наиболее консервативных областей техники. Внедрение новой или принципиальная модернизация существующей технологии для строительной индустрии не частое явление. На протяжении всей истории развития строительной науки и техники было разработано значительное число новых материалов строительного назначения, однако лишь небольшая часть этих материалов производится промышленностью.

Успешно развивающаяся технология в промышленности строительных материалов – производство портландцемента, который является доминирующим вяжущим в современном строительстве и без использования которого невозможно получение главного строительного материала современности – бетона и железобетона. Развитие технологии портландцемента, который был изобретен в начале XIX века, имело долгий эволюционный путь. Цемент, который производился на начальных этапах развития его технологии, по современным представлениям, не являлся портландцементом. Постепенное совершенствование технологии портландцемента привело к значительному росту его характеристик и объемов производства.

Сегодня не существует строительных вяжущих, способных в ближайшем будущем заменить портландцемент и бетон на его основе. Такое положение сложилось благодаря значительным запасам сырья для производства – карбонатных пород и глин, месторождения которых равномерно распределены на всех континентах Земли. Сегодня в мире производится около 4 млрд. тонн портландцемента в год и объемы производства его постоянно растут.

На ранних этапах развития геополимеров – алюмосиликатных неорганических полимеров, получаемых в результате щелочной обработки природного и техногенного минерального сырья, – они разрабатывались в качестве замены органических полимеров для повышения их огнестойкости, а также для производства низкотемпературной керамики

различного назначения. На основе геополимеров были получены специальные ремонтно-строительные материалы, способные быстро набирать высокую прочность. Такие материалы имели высокую коррозионную и температурную стойкость. Однако эти материалы не получили широкого распространения из-за высокой стоимости.

Новый этап развития технологии геополимерных материалов начался тогда, когда в качестве сырья для их получения стали использовать золы ТЭС, доменные гранулированные шлаки, алюмосиликатные горные породы. Применение такого сырья позволило значительно снизить стоимость геополимерных вяжущих и получить на их основе недорогие строительные материалы, а также решить некоторые экологические проблемы. Производство геополимерных вяжущих осуществляется по малоэнергоемкой безобжиговой технологии.

Сегодня такие вяжущие рассматриваются в качестве альтернативы портландцементу, однако о полной замене цемента новым материалом на современном этапе развития технологии и науки о геополимерах пока говорить нельзя. Это связано, в частности, с невозможностью достоверно прогнозировать свойства новых строительных материалов, эксплуатирующихся в различных условиях.

В отличие от строительных материалов, производящихся на основе традиционного минерального сырья, имеющего стабильные состав и свойства, продукция, изготавливаемая на основе отходов, часто характеризуется непостоянными свойствами, что вызвано колебаниями состава промышленных отходов. Для получения строительного материала со стабильными характеристиками и хорошо прогнозируемыми сроками эксплуатации необходимо проведение системных исследований закономерностей влияния состава исходных компонентов и технологических режимов производства геополимерных строительных материалов на базе промышленных отходов на широкую номенклатуру показателей их качества. Для разработки технологии геополимерных материалов необходимо комплексное исследование конструктивных и деструктивных явлений, протекающих в материале в процессе производства и эксплуатации.

В настоящее время знаний о геополимерных материалах, которые находятся на начальном этапе развития технологии, еще недостаточно для широкого внедрения их в строительную практику. Непредсказуемый риск снижения работоспособности материалов и конструкций в процессе эксплуатации, а также отсутствие нормативной базы останавливают проектировщиков и строителей от использования геополимерных материалов, произведенных по ресурсосберегающим технологиям на основе промышленных отходов. Ресурсосберегающая эффективность производства и применения строительных материалов на основе промышленных отходов будет оправдана только в случаях достаточно высокой долговечности получаемых материалов. В связи с этим ключевой

проблемой при широком внедрении в строительную практику новых строительных материалов, полученных на основе геополимерных технологий, является решение вопросов, связанных с их долговечностью.

В процессе решения этих вопросов будут разработаны новые и усовершенствованы существующие методы оценки геополимерных материалов, учитывающие особенности их эксплуатационного поведения при различных неблагоприятных условиях. Однако на современных этапах развития науки о строительных материалах с успехом могут быть использованы методики, применяющиеся для оценки долговечности бетона и других традиционных строительных материалов. К таким методикам должны быть отнесены прежде всего определение морозостойкости, коррозионной стойкости, трещиностойкости.

Наука о геополимерах в настоящее время переживает бурное развитие. В технологии геополимерных строительных материалов еще остается много неисследованных областей. Однако, несмотря на то что уровень знаний не позволяет ответить на все вопросы, связанные с использованием геополимеров уже сегодня, по мнению авторов учебного пособия, студентам, обучающимся в магистратуре по направлению «Строительство», необходимо изучать технологию и возможные области применения этих материалов, в частности вопросы, связанные с прогнозированием и повышением долговечности геополимерных строительных материалов.

1. ТЕХНОЛОГИЯ И СТРУКТУРА ГЕОПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В качестве сырьевых материалов для различных видов геополимерных материалов используют природные и искусственные материалы алюмосиликатного состава, способные растворяться в концентрированных щелочных растворах, образуя пластичное тесто, которое затем набирает прочность в несколько десятков МПа.

1.1. Сырьевые материалы для получения геополимерных вяжущих

1.1.1. Сырьевые материалы для получения геополимеров на основе шлаков (шлакощелочных вяжущих)

Среди всего многообразия металлургических и других видов шлаков практическое значение для получения вяжущих имеет доменный шлак. Этот отход выплавки чугуна обладает сходным с портландцементом химическим составом, но в нем меньше содержится CaO и больше SiO₂. Минеральный состав шлаков зависит не только от валового содержания оксидов. На образование минералов значительное влияние оказывает скорость охлаждения шлака. При медленном охлаждении образуются так называемые отвалы шлаки, а при быстром – гранулированные.

Доменный шлак применяется для получения бесклинкерных вяжущих щелочной активации. Кроме того, он используется в качестве модифицирующей добавки в геополимерных вяжущих на основе золы ТЭЦ и минерально-щелочных вяжущих.

По ГОСТ 3476–74 в доменном гранулированном шлаке допускается не менее 7,5–8 % Al₂O₃, не более 15 % MgO, не более 4 % TiO₂, не более 2–4 % MnO при коэффициенте качества шлака K=1,2–1,65.

Гидравлическая активность доменных шлаков под воздействием щелочей возрастает с увеличением модуля основности и особенно модуля активности. В доменных медленноохлаждаемых закристаллизованных шлаках, как правило, CaO полностью связан с кремнеземом и глиноземом в соединениях меньшей основности, чем в цементном клинкере, с образованием преимущественно двухкальциевого силиката 2CaO·SiO₂, ранкинита 3CaO·2SiO₂, псевдоволластонита αCaO·SiO₂ и мелилита (твердые растворы геленита 2CaO·Al₂O₃·SiO₂ и окерманита 2CaO·MgO·2SiO₂). Если оксида кальция больше 44...46 %, то закристаллизованные шлаки приобретают склонность к силикатному распаду: куски и зерна шлака со временем самопроизвольно превращаются в порошок. Это явление обусловлено полиморфным превращением моноклинического двухкальциевого силиката β2CaO·SiO₂ в ромбический γ2CaO·SiO₂, проис-

ходящим при температуре ниже 525 °С и сопровождающимся уменьшением плотности.

Оксид магния в шлаках связывается преимущественно в устойчивые соединения (окерманит и др.) и поэтому не может вызывать неравномерных объемных изменений, что происходит иногда при твердении портландцемента из природного магнезиального сырья, содержащего, как правило, после обжига MgO в виде периклаза.

Оксид магния при обычном содержании его в шлаке (до 8...10 %) является в известной мере заменителем CaO и благоприятно влияет на гидравлическую активность шлаков. Ряд исследований свидетельствует о возможности использования доменных шлаков, содержащих до 15...20 % MgO, в производстве шлакопортландцемента, но с увеличением его содержания активность вяжущих снижается. Есть данные и о том, что с увеличением содержания MgO в шлаке уменьшается стойкость шлакопортландцементов по отношению к действию растворов MgSO₄; Al₂O₃ в шлаках связывается в соединения, обуславливающие их повышенную гидравлическую активность, особенно при одновременном значительном содержании CaO.

Кремнезема в шлаках всегда больше, чем в портландцементном клинкере. Шлаки с большим содержанием SiO₂ при охлаждении почти не кристаллизуются и застывают в виде стекла.

Расплавы кислых шлаков даже при медленном охлаждении из-за быстрого возрастания их вязкости кристаллизуются в незначительной мере и после отвердения представляют собой вещество со стекловидной структурой. При быстром охлаждении водой, водяным паром или воздухом расплавы основных шлаков кристаллизуются не полностью и имеют смешанную структуру.

В закристаллизованных доменных шлаках, содержащих до 4...6 % MgO и до 5...10 % Al₂O₃, обнаруживают обычно двухкальциевый силикат (βC₂S, γC₂S), раикинит и мелилит с преобладающим содержанием гелеитовой составляющей.

Главными фазами в шлаках, содержащих 6...8 % MgO и 15...20 % Al₂O₃ (шлаки уральских металлургических заводов), являются преимущественно мелилит с преобладанием окерманитовой составляющей, а также ларнит C₂S и анортит CaO·Al₂O₃·SiO₂. Кроме того, в шлаках встречаются псевдоволластонит αCaO·SiO₂, мервинит 3CaO·MgO·2SiO₂, монтичеллит CaO·MgO·SiO₂, CaS, MnS.

В основных шлаках преобладают более основные соединения - 2CaO·SiO₂, 2CaO·Al₂O₃·SiO₂ и др., а в кислых – менее основные, например псевдоволластонит αCaO·SiO₂, анортит и др.

В шлаках, богатых MgO, присутствуют также форстерит 2MgO·SiO₂ и магнезиальная шпинель MgO·Al₂O₃.

В высокоглиноземистых шлаках специальных сортов чугунов содержатся алюминаты $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ или $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$.

Стекло, в том числе и шлаковое, не является аморфным, полностью изотропным веществом, как полагали раньше, представляя его в виде затвердевшей бесструктурной жидкости. В действительности, как показывают исследования, стекло характеризуется микронеоднородностью.

В соответствии с ионной теорией, жидкий шлак – это микронеоднородный расплав, состоящий из простых катионов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Mn^{2+} и других катионов-модификаторов), анионов кислорода и серы, а также устойчивых комплексных анионов. Последние возникают при взаимодействии атомов кремния, алюминия, фосфора и других, так называемых стеклообразующих катионов с атомами кислорода, которые связываются с первыми ковалентными связями.

Комплексные анионы вида $(\text{SiO}_4)^{4-}$, $(\text{AlO}_4)^{3-}$ и т.д. представляют собой тетраэдр, в углах которого находятся центры атомов кислорода. В центре же тетраэдра между четырьмя атомами кислорода располагается атом кремния или алюминия. Своими свободными кислородными связями комплексные анионы могут взаимодействовать как друг с другом, так и с катионами-модификаторами. Например, тетраэдры $(\text{SiO}_4)^{4-}$ могут образовывать политетраэдрические цепи типа $[(\text{SiO}_3)^{2-}]_n$, $[(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}]_2$ и т.п. В них кремнекислородные тетраэдры могут замещаться тетраэдрами $(\text{AlO}_4)^{5+}$ и др. Катионы-модификаторы и комплексные силикатные анионы с общей формулой $(\text{Si}_x\text{O}_w)^{z-}$ образуют группировки, встречающиеся в расплавах. Эти сложные образования по своему строению приближаются к соответствующим кристаллическим веществам, например к Ca_2SiO_4 , CaSiO_3 и др.

Наибольшей активностью характеризуются группы, состоящие из простейших анионов $(\text{SiO}_4)^{4-}$, $(\text{AlO}_4)^{6-}$, разобщенных катионами кальция, как в структуре ортосиликата. Образованию ортосиликатной структуры способствует присутствие в расплаве магния. Наличие марганца, снижающее активность групп, нарушает эту структуру.

С повышением температуры расплава происходит разрыв связей, группировки ионов становятся более мелкими и менее упорядоченными по строению и вместе с тем более реакционноспособными вследствие термодинамической неустойчивости. Подобные микронеоднородные ионные группы в шлаковых расплавах при быстром охлаждении могут быть в той или иной степени зафиксированы в шлаковом стекле (гранулированные шлаки), а при достаточно медленном охлаждении из этих групп могут путем некоторой перегруппировки и агрегации образоваться кристаллические фазы затвердевшего шлака.

Шлаковые стекла, как и всякое стекло, не имеют определенной температуры плавления; при нагревании они постепенно размягчаются и

переходят в жидкое состояние. Находясь в термодинамически неустойчивом состоянии, они проявляют способность кристаллизоваться. Однако кристаллизация тормозится высокой вязкостью при обычных температурах и малой подвижностью крупных анионных радикалов; поэтому при обычной температуре шлаковые стекла сохраняются в термодинамически неустойчивом состоянии неопределенно долгое время.

Способность шлаков при затворении водой схватываться и твердеть зависит от их химического и фазового состава. При обычной температуре и без активизирующих добавок измельченные шлаки практически не обладают способностью твердеть, что объясняется отсутствием или низким содержанием в них в данных условиях достаточно активных фаз. Практически единственным кристаллическим компонентом шлаков, способным медленно твердеть при нормальной температуре, является двухкальциевый силикат. Другие минералы приобретают гидравлические свойства лишь в условиях повышенной температуры и давления, наличия водяного пара и присутствия активизаторов. Значительно интенсивнее, чем кристаллы минералов, с водой взаимодействуют шлаковые стекла вследствие их повышенной растворимости в щелочи и кристаллизации с образованием камнеподобного материала.

При обычных условиях гидратации шлака препятствуют пленки гидратированного кремнезема. Разрушению этих пленок и обнажению новых поверхностей шлаковых зерен способствует введение в водный раствор щелочных соединений Na_2O , K_2O и сульфатов, содержащих ионы Ca_2^+ , $(\text{OH})^-$ и $(\text{SO}_4)_2$, которые и обеспечивают твердение шлака. При щелочной активизации гидратированный кремнезем связывается в гидросиликаты и гидроалюмосиликаты кальция, при сульфатной – сульфат кальция непосредственно взаимодействует с глиноземом, гидроксидом кальция и водой с образованием гидросульфалюминатов.

Росту активности шлака способствует и повышение его основности, а также введение силикатов щелочных металлов.

Значительно увеличить гидравлическую активность шлаков позволяет их тонкое измельчение, в результате которого повышается реакционная активность зерен шлака. При этом особенно сильно действуют на проявление вяжущих свойств шлаков химическая активизация и тепловая обработка.

1.1.2. Сырьевые материалы для геополимерных материалов на основе зол-уноса ТЭС

Золы ТЭС представляют собой дисперсные частицы минеральной части угля или горючего сланца, прошедшей в процессе сжигания топлива кратковременную тепловую обработку при температуре 1200...1600 °С. При быстром охлаждении золы в ней образуется значительная доля

стекловидных фаз, что наряду с высокой удельной поверхностью этого материала – $200...600 \text{ м}^2/\text{кг}$ – является причиной проявления вяжущих свойств золы.

Золы обладают определенной гидравлической активностью, т.е. они способны при нормальной температуре связывать оксид кальция. Активность золы возрастает с увеличением содержания тонких фракций и с повышением содержания стекловидной фазы. Стекло в щелочной и сульфатной средах легче гидратируется при повышении содержания глинозема. Пониженной гидравлической активностью характеризуются кислые золы и шлаки. Активность зол, как и шлаков, резко увеличивается при гидротермальной обработке.

Зола на протяжении нескольких десятилетий использовалась в качестве минеральной добавки к цементу или компонента известково-зольного вяжущего автоклавного твердения. Применение золы в технологии геополимерного вяжущего позволяет значительно увеличить сырьевую базу производства таких вяжущих.

Важным показателем качества зол является содержание реакционноспособного оксида кальция. По этому показателю золы делятся на основные с содержанием реакционноспособного оксида кальция не менее 10 % и кремнистые (кислые) с содержанием оксида кальция менее 10 %. Золы должны содержать не менее 25 % реакционного SiO_2 .

В соответствии со стандартом ASTM золы-унос делятся на 2 класса – F и C, основные характеристики которых приведены в табл 1.1.

Т а б л и ц а 1.1

Требования к золе-уносу согласно ASTM C618 (2008)

Химические требования		Класс F	Класс C
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	min, %	70	50
SO_3	max, %	5	5
Содержание влаги	max, %	3	3
Потери при прокаливании	max, %	6	6
Дополнительные химические требования		Класс F	Класс C
Допустимая щелочь	max, %	1,5	1,5
Физические свойства		Класс F	Класс C
Тонкость (+325 Mesh)	max, %	34	34
Пуццолановая активность/цемент(7 дней)	min, %	75	75
Пуццолановая активность/цемент(28 дней)	min, %	75	75
Водопотребность	max, %	105	105
Расширение при запаривании в автоклаве	max, %	0,8	0,8
Требования к изменению плотности	max, %	5	5
Требования к изменению дисперсности	max, %	5	5
Дополнительные требования к физическим свойствам		Class F	Class C
Дисперсность		255	-
Увеличение усадки при высыхании	max, %	0,03	0,03
Требования к воздухововлекающей добавке	max, %	20	20
Цемент/реакция щелочь: расширение раствора (14 дней)	max, %	0.020	-

Высокая доля оксида кремния (SiO_2) или сумма кремнезема (SiO_2), оксида алюминия (Al_2O_3) и железа (Fe_2O_3) обеспечивают достаточно реакционную способность стекловидного компонента, который присутствует в золе-уносе. Когда зола-унос активируется в кислой или основной среде, высокая концентрации кальция, как правило, приводит к ускорению скорости реакции. Пуццолановая реакция между золой и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в цементном тесте в начале реакции может быть очень быстрой, смесь получается нетехнологичной, поэтому необходимо увеличить сроки схватывания. Таким образом, зола класса F предпочтительна в качестве сырья для получения геополимеров из-за высокого содержания алюмосиликатных аморфных фаз и большей технологичности.

Потери при прокаливании (LOI) являются одной из характеристик золы-уноса, которая влияет на свойства геополимеров за счет увеличения потребности в воде, дисперсности и пуццолановой активности. Максимальное значение величины потери при прокаливании в соответствии со стандартом ASTM C618 (2008) не должно превышать 6 %.

Высокий уровень SO_3 в бетоне может привести к изменению объема и, следовательно, потере прочности в связи с образованием этtringита; поэтому ASTM C618 (2008) регламентирует количество SO_3 не более 5 % в золе-уносе, которая будет использоваться в качестве сырья для получения вяжущего для бетона.

По данным Американского общества по испытанию материалов, низкокальциевая зола-унос класса F предпочтительна по сравнению с высококальциевой золой-уносом класса C. Установлено, что зола-унос с высоким содержанием оксида кальция затрудняет протекание реакций полимеризации, ухудшает удобоукладываемость смеси и микроструктурные характеристики.

Для производства геополимерного бетона обычно используется низкокальциевая зола-унос, содержащая до 80 % алюмосиликатных оксидов, при соотношении Si/Al, равном 2. В такой золе обычно содержится около 10-20 % оксида железа, менее 5 % оксида кальция. Содержание несгоревшего топлива, определяемое по потере при прокаливании, в золе-уносе составляет менее чем 2 %.

Хотя имеются экспериментальные данные, не подтверждающие сложившегося мнения о высокой активности вяжущего на основе низкокальциевой золы-уноса, установлено, что зола-унос с высоким содержанием CaO обладает высокой прочностью в ранние сроки твердения, потому что образовались гидроалюминаты кальция.

В ходе одного из исследований, проведенного на двух видах зол-уноса с высоким содержанием CaO было отмечено, что высокое содержание этого компонента позволило уменьшить микроструктурную пористость и увеличить прочность.

Содержание несгоревшего угольного остатка является важным фактором, влияющим на механические свойства геополимерных материалов. Однако требования к содержанию этого снижающего качество золы компонента при производстве геополимера менее жесткие, чем при использовании золы в качестве компонента композиционного вяжущего на основе портландцемента.

Европейские стандарты EN 206-1 и EN 206-2 ограничивают содержание в золе-уносе несгоревшего угольного остатка (потери при прокаливании) до 2-5 %. Результаты испытания золы, содержащей до 80 % аморфного алюмосиликата и 23 % несгоревшего угля, показали, что она не может быть использована в производстве армированного бетона. Однако эта зола была с успехом использована для синтеза геополимера.

В связи с тем что одни и те же минерально-сырьевые компоненты имеют непостоянный минеральный и химический состав, не всегда можно обеспечить получение прогнозируемых свойств вяжущих. Поэтому требования предъявляемые к исходному сырью, носят рекомендательный характер.

Эффективным приемом повышения активности вяжущего на основе золы является увеличение ее дисперсности. В наибольшей мере повышение удельной поверхности сказывается при использовании высококальциевых стекловидных зол и шлаков. Повышение удельной поверхности от 1800–2000 до 3100–3500 см²/г для вяжущих из такого сырья приводит к увеличению их прочности в два раза.

Для производства геополимерного вяжущего и бетона на его основе чаще всего применяют золу-унос, содержащую около 80 % частиц с размером менее 50 мкм.

Известно, что для изготовления вяжущих на основе золы могут применяться и сланцевые золы, характеризующиеся нестабильными качественными характеристиками, поэтому их целесообразно сепарировать на отдельные фракции. Для производства местных сланцезольных вяжущих применяют мелкие и мельчайшие фракции, размер зерен которых не превышает 30 мкм. Удельная поверхность мелких фракций достигает 250 см²/кг, а мельчайших – до 500 см²/кг. С повышением дисперсности в золе уменьшается содержание свободного оксида кальция, снижается водопотребность и растет гидравлическая активность.

Активность сланцевой золы зависит также от содержания и состава стекловидной фазы, образовавшейся из расплава при сжигании сланца. Активность выше у зол с большим содержанием глинозема и кремнезема в стекловидной фазе. При обычных температурах сланцезольные вяжущие твердеют медленно и соотношение 7-суточной прочности к 28-суточной у них составляет всего 0,15–0,3. Ускорить процесс твердения можно повышением температуры среды и введением добавки цементного клинкера. При значительном содержании в сланцевой золе свободного СаО по-

вышения активности и устранения неравномерности изменения объема можно достичь введением в золу до 20 % кислых гидравлических добавок.

Для производства геополимерного вяжущего на основе золы в качестве модифицирующего компонента используется доменный гранулированный шлак, доля которого в вяжущем может достигать 50 % и более. При таком высоком содержании этого компонента вяжущее следует считать гибридным. Шлак целесообразно вводить в состав вяжущего при использовании высококальциевой золы и активации твердения гидроксидом натрия. Применение добавки шлака позволяет повысить прочность вяжущего и темпы ее набора, а также снизить усадочные деформации.

Положительная роль шлака была установлена отечественными учеными при производстве золошлаковых вяжущих. По данным К.В. Гладких, совместный помол зол и шлаков с активизирующими добавками повышает активность вяжущих веществ и увеличивает прочность изделий. При использовании в качестве активатора извести шлакозольные вяжущие твердеют при нормальных условиях

Важную роль в процессе полимеризации играет вид щелочного активатора. В качестве щелочного активатора используются растворы, содержащие гидроксид натрия NaOH или гидроксид калия KOH, а также силикат натрия или силикат калия. Для активации твердения некоторых геополимеров с успехом применяли карбонат калия и лимонную кислоту. Скорость протекания геополимерных реакций выше, если щелочным активатором служит раствор гидроксида щелочного металла, силиката натрия или силиката калия, в сравнении со скоростью реакций при использовании только гидроксида щелочного металла.

1.1.3. Сырьевые материалы для получения геополимерных вяжущих на основе магматических горных пород

Основным компонентом геополимерных вяжущих на основе магматических горных пород (минерально-щелочного вяжущего) являются измельченные магматические горные породы алюмосиликатного состава, твердение которых активируется щелочными соединениями. В зависимости от реакционной активности магматических пород будет варьироваться активность вяжущего.

При работе предприятий современной горной промышленности образуется большое количество отходов в виде горных пород различного состава. Так, при добыче и переработке только нерудных полезных ископаемых в отвалы ежегодно складывается 12...15 млн м³ магматических горных пород различной дисперсности, имеющих большие перспективы по использованию в качестве сырья для производства минерально-щелочных вяжущих веществ. Еще большие объемы отходов образуются при сухом и мокром обогащении руд.

Наиболее подходящими по химическому составу для производства минерально-щелочных вяжущих являются изверженные горные породы, содержащие в своем составе соединения кремния и алюминия в необходимых соотношениях. В изверженных горных породах преобладают силикатные минералы с высоким содержанием кремниевой кислоты. По содержанию SiO_2 они делятся на кислые (>65 %), средние (55...65 %), основные (<55 %) и ультраосновные (<45 %) (рис. 1.1). Эти горные породы по происхождению подразделяются на глубинные (интрузивные), образование которых произошло при медленном остывании магмы и высоком давлении, и на излившиеся (эффузивные), образовавшиеся на поверхности земли при быстром извержении магмы.

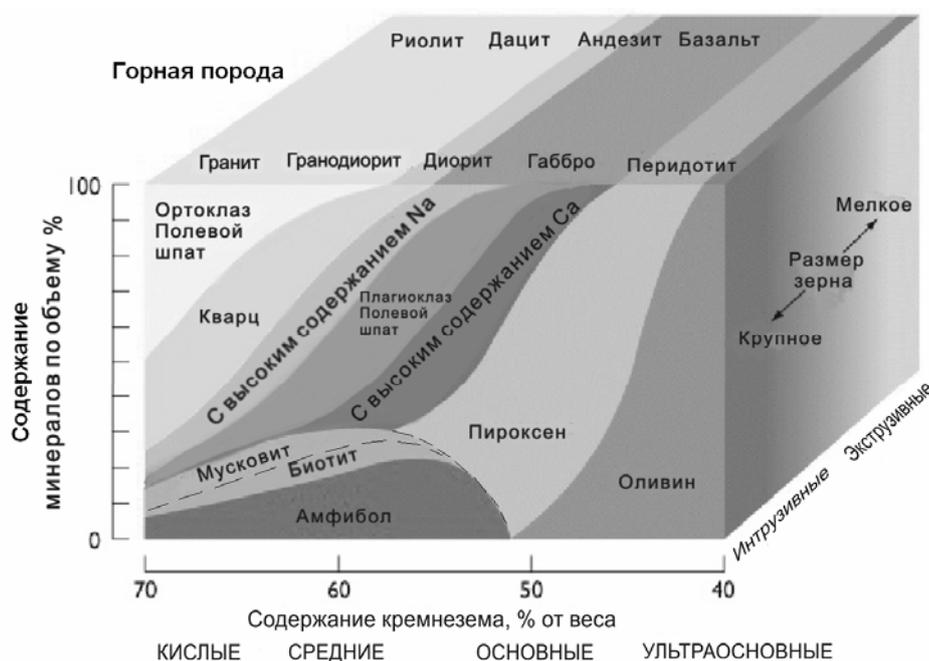


Рис. 1.1. Содержание в типичных глубинных и излившихся породах минералов и кремнезема

Глубинные интрузивные породы характеризуются поликристаллической гранитной структурой (рис. 1.2), в которой минералы соединены между собой без промежуточного цементирующего вещества. Эти породы отличаются высокой прочностью, большой поверхностной твердостью, химической стойкостью. Типичными представителями интрузивных пород являются граниты, сиениты, габбро, диориты.

В зависимости от скорости охлаждения лавы на поверхности или близко к поверхности земли может образовываться порфировая, афанитная, пирокластическая или стеклянная структура излившихся пород (см. рис. 1.2).

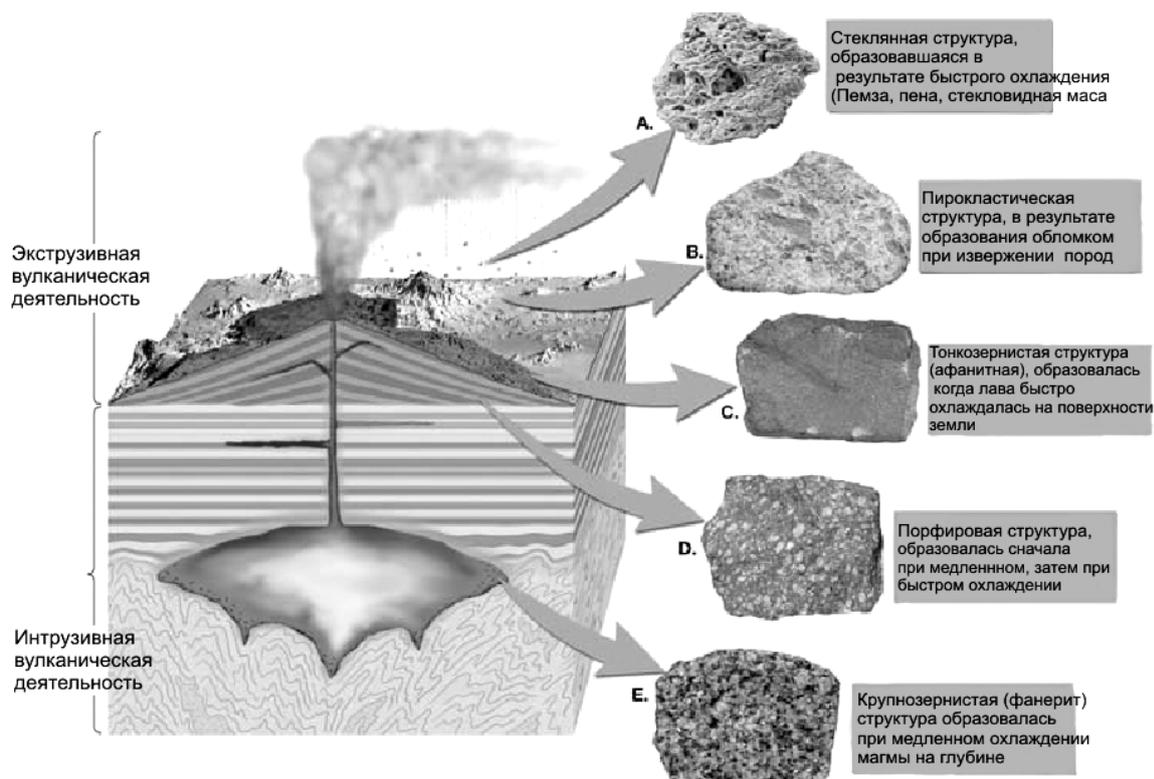


Рис. 1.2. Влияние условий образования на структуру экструзивных и интрузивных магматических горных

Минералы, входящие в состав магматических горных пород, характеризуются различной химической активностью по отношению к щелочам. С точки зрения взаимодействия со щелочным раствором эффузивные горные породы с аморфной структурой обладают большим потенциалом, чем их аналоги среди кристаллических интрузивных пород. В связи с более высокой химической активностью таких минералов можно предположить, что на основе излившихся пород можно получить вяжущее с более высокой активностью.

Исследования показали, что в качестве сырья для получения минерально-щелочных вяжущих подходят граниты различных месторождений (розовый гранит Павловского и Хребетского месторождений, гранит с роговой обманкой, гранит биотитовый, гранит плагиоклазовый), перидотит, базальт, габбро-диабаз и дацит. Для получения вяжущего магматические горные породы измельчаются до дисперсности не менее $350 \text{ м}^2/\text{кг}$, затем затворяются раствором щелочного активатора.

Согласно графикам, приведенным на рис. 1.3, с увеличением в горных породах содержания кварца, плагиоклаза повышается прочность вяжущих, ортоклаз, наоборот, снижает их прочность. Содержание в породах пироксена в количестве 20...40 % меньше всего отражается на изменении прочности вяжущего. Таким образом, уменьшение кислотности горных пород способствует повышению активности вяжущих.

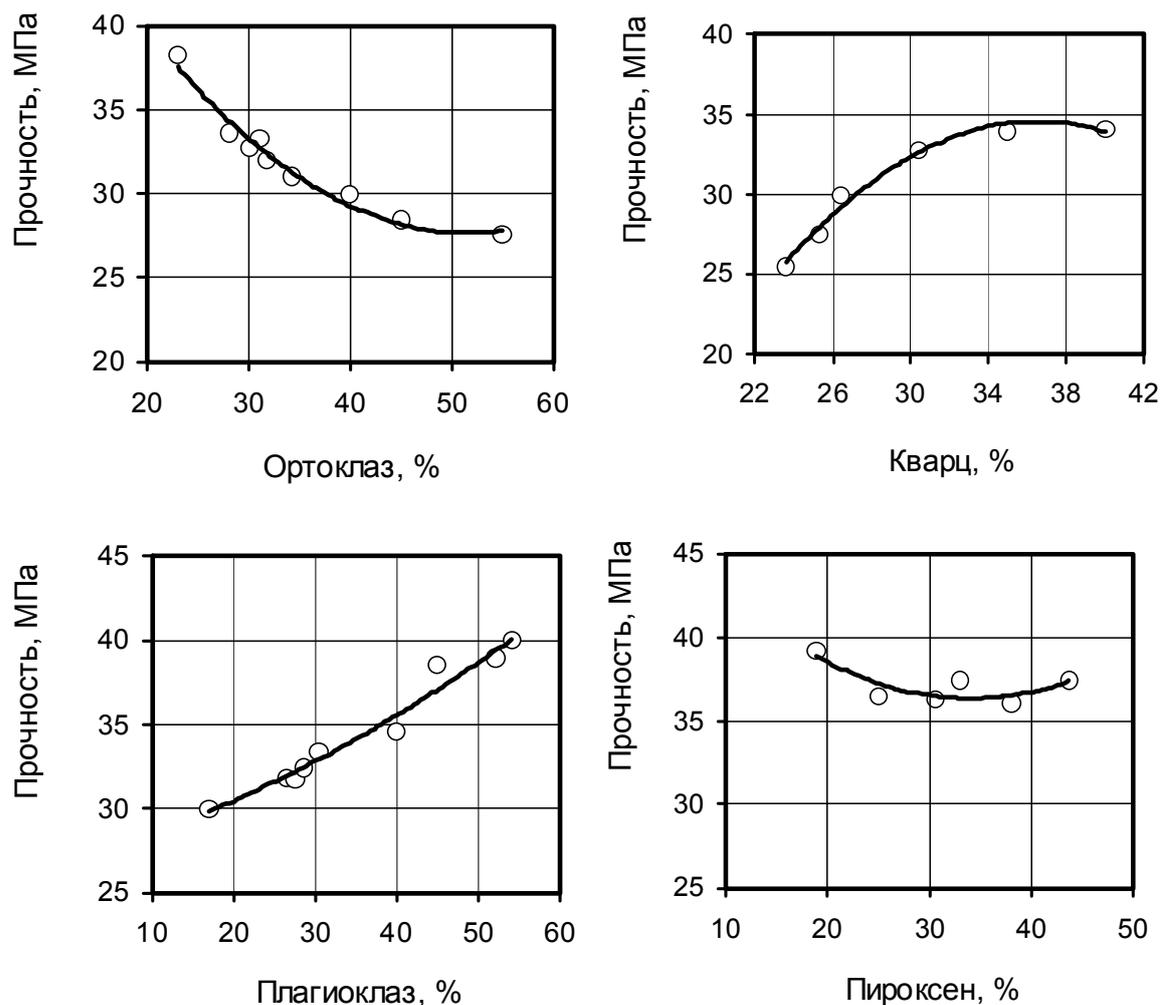


Рис. 1.3. Прочность вяжущего в зависимости от содержания основных породообразующих минералов

Свойства вяжущих на основе горных пород в значительной степени зависят от вида активатора. Глуховский разделил щелочные активаторы на 6 групп в зависимости от их химического состава: (1) едкие щелочи: MOH ; (2) несиликатные соли слабых кислот: M_2CO_3 , M_2SO_4 , M_3PO_4 , MF , и т.д.; (3) силикаты: $\text{M}_2\text{O}n\text{SiO}_2$; (4) Аллюминаты: $\text{M}_2\text{O}n\text{Al}_2\text{O}_3$; (5) алюмосиликаты $\text{M}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (2-6) SiO_2 ; (6) несиликатные соли сильных кислот: M_2SO_4 . Для основного шлака в зависимости от условий твердения используются щелочные активаторы из первых 3 групп. Для нейтрального и кислого шлака в нормальных условиях твердения может применяться активатор из первой и третьей групп. В сочетании с активаторами из 1-й или 3-й группы, активаторы из 2-й группы используются для нейтрального и кислого шлака. Несмотря на то что NaOH , Na_2CO_3 и NaSO_4 часто применяются в качестве эффективных активаторов твердения шлака, многими исследователями было установлено, что активация силикатом натрия или силикатом натрия совместно с раствором NaOH позволяет

получить более высокую прочность вяжущих (табл. 1.2). Поэтому во многих исследованиях в качестве активаторов применяется силикат натрия совместно с гидроксидом натрия.

Т а б л и ц а 1.2

Прочность шлакощелочных вяжущих (ШЩВ) и геополимерных вяжущих на основе золы-уноса (ААS), активированных различными активаторами

Авторы	Вяжущее	Активатор	Прочность, МПа (через 28 дней НУ)
Bakharev	Шлакощелочное тесто	NaCO ₃ (7 %Na)	26
		NaOH (7 %Na)	20,9
		Na ₃ PO ₄ (7 %Na)	12
		Силикат Na (6 %Na, Ms=1,25)	30
Wang, et al.	Шлакощелочной раствор	Na ₂ SO ₄ (2M)	20
		NaOH (4M)	22,9
		NaCO ₃ (2M)	35,5
		Силикат Na (2M, Ms=1)	85
Escalante-Garcia, Gorokhovsky, Mendoza, Fuentes	Шлакощелочной раствор	NaOH (6 %Na ₂ O)	29,8
		Силикат Na (6 %Na ₂ O)	46,1
Shi	Шлакощелочной раствор	NaOH (6 %Na ₂ O)	13
		Силикат Na (6 %Na ₂ O)	62
		NaCO ₃ (6 %Na ₂ O)	33
Fernandez-Jimenez, Puertas, Sobrados, Sanz	Шлакощелочной раствор	NaCO ₃	40
		Силикат Na	100
		NaOH	28
Bakharev	Геополимерное тесто	NaOH (8 %Na)	45
		Силикат Na (8 %Na)	52
Fernandez-Jimenez Palomo	Геополимерный раствор	NaOH (13.67 %Na ₂ O)	70,4
		NaOH + Силикат Na (14.09 % Na ₂ O)	91,6
		NaOH+Na ₂ CO ₃ (14,98.68 % Na ₂ O)	35,99

Согласно Križan и Zivanovic, шлакощелочные вяжущие, активированные силикатом натрия с модулем от 0,6 до 1,5, при соответствующей дозировке обладают более высокой прочностью, чем портландцемент. Аналогичные результаты были получены Wang с соавторами. Однако оптимальный силикатный модуль активатора варьировался в зависимости от вида шлака: 0,75-1,25 – для кислого шлака, 0,90-1,3 – для нейтрального шлака и 1,0-1,5 – для основного шлака.

Оптимальная дозировка Na_2O для шлакощелочного вяжущего, активированного раствором силиката натрия при нормальных условиях твердения, составляла 3–5 % в зависимости от прочности в раннем возрасте.

Несмотря на то, что концентрация активатора (в зависимости от молярности NaOH) для геополимерных вяжущих на основе золы-уноса является важным параметром, концентрация ионов Na^+ оказывает меньшее влияние на прочность щелочеактивированного вяжущего по сравнению с активатором на основе смеси силиката натрия и гидроксида натрия. Поэтому в качестве основного показателя концентрации Na в смеси часто применяется дозировка активатора в пересчете на Na_2O в растворе активатора по отношению к золе-уносу. Этот метод был использован для исследования влияния концентрации щелочи в смеси на свойства шлакощелочного и геополимерного вяжущего. Аналогичный подход применялся и другими исследователями при использовании дозировки активатора и ее пересчете на Na_2O в растворе активатора по отношению к золе-уносу для подбора оптимального силикатного модуля активатора SiO_2 к Na_2O (для получения технологичной смеси).

Дозировка и силикатный модуль активатора, который применялся некоторыми авторами приведены в табл. 1.3. Как видно из табл. 1.3, для геополимеров на основе золы-уноса дозировка активатора достаточно высокая (5,3–16 %), по сравнению с дозировкой активатора для шлакощелочного вяжущего (3–6 %). Согласно Davidovits, главным фактором геополимеризации является процесс полимеризации, который происходит в высокощелочных растворах при растворении ионов кремнезема и алюминия, содержащихся в золе-уносе, и зависит от молярного отношения Si к Al .

Т а б л и ц а 1.3

Дозировка и силикатный модуль силиката натрия,
используемого различными авторами

Авторы	Вид вяжущего	Дозировка Na_2O (%)	Силикатный модуль (M_c)
1	2	3	4
Wang и др.	Шлакощелочной раствор	3,0 – 5,5	0,7 – 1,25
Talling	Шлакощелочной раствор	3 – 5	NA
Fernandez-Jimenez, Puertas,	Шлакощелочной раствор	4	1,5
Krizan, Zivanovic,	Шлакощелочной раствор	3 – 4	0,6-1,5
J.I. Escalante-Garcia и др.	Шлакощелочной раствор	6	2
Palacios Puertas	Шлакощелочной раствор	4	0,83-1
Shi	Шлакощелочной раствор	6	1,5
Douglas, Bilodeau, Brandstetr и Malhotra	Шлакощелочной бетон	NA	1,36-1,47
Al-Otaibi	Шлакощелочной бетон	4-6	1-1,65
Bakharev и др.	Шлакощелочное тесто	4,8 – 12	0,87 – 1,30
Zivica	Шлакощелочной раствор	3 – 7	1,13

Окончание табл. 1.3

1	2	3	4
Puertas, Fernandez-Jimenez и Blanco-Varela	Шлакощелочное тесто	4	1,5
Douglas и др.	Шлакощелочной бетон	3,41 – 3,63	1,36 -1,47
Cincotto, Melo и Repette	Шлакощелочной раствор	2,5 – 4,5	1,7
Hardjito и Rangan	Геополимерный бетон	5,3 – 5,7	1,31 – 1,36
Wallah и Rangan	Геополимерный раствор	5,7	1,31
Sumajouw и Rangan	Геополимерный бетон	6,8	1,09
Yang, Song, Ashour и Lee	Геополимерный раствор	8,9 – 16,4	0,9
Škvára, Kopecký, Němeček и Bittnar	Геополимерный раствор	6-10	1-1,6
Fernandez-Jimenez и Palomo	Геополимерный раствор	5,55 – 14,9	0,037 – 1,23

Для активизации процессов твердения геополимерных вяжущих на основе магматических горных пород применяются гидроксид натрия технический, гидроксид калия, натриевое, калиевое, калий-натриевое жидкое стекло, кальцинированная сода.

В соответствии с ГОСТ 2263–79* едкий натр (гидроксид натрия) представляет собой твердые чашуированные или плавленые частицы либо раствор гидроксида натрия. При использовании гидроксида натрия в твердом состоянии в нем должно содержаться чистого гидроксида натрия 94–98,5 %. Содержание остальных веществ – углекислого натрия, хлористого натрия, Fe_2O_3 , окислов железа и алюминия, кремниевой кислоты, сульфата натрия и др., не более, %: 0,8–1; 0,05–3,5; 0,004–0,03; 0,02; 0,02; 0,03–0,4; 0,035–0,06. При использовании гидроксида натрия в виде раствора в нем должно содержаться не менее 42–46 % гидроксида натрия, 0,5–2,0 % углекислого натрия, 0,05–3,8 % хлористого натрия, 0,0015–0,2 % Fe_2O_3 , 0,02–0,05 % окислов железа и алюминия, 0,008–0,5 % кремниевой кислоты, 0,003 % сульфата натрия.

При использовании гидроксида калия необходимо, чтобы он удовлетворял требованиям ГОСТ 9285–78 и был в виде твердых чашуированных или оплавленных частиц с содержанием чистого гидроксида калия не менее 95 %, а также в виде раствора гидроксида с содержанием гидроксида калия не менее 54%. Количество остальных примесей в гидроксиде калия должно быть, не более, %: калия углекислого – 0,4-1,5, хлоридов – 0,7-0,8, натрия по NaOH – 1,5-2 и остальное – 0,1-0,3.

Для активации процесса твердения минерально-щелочных вяжущих применяется жидкое стекло на натриевой или калиевой основе, изготовленное путем обжига смеси при температуре 1300-1400°C, состоящей из кварцевого песка и соды или поташа. Полученное стекло после дробления

растворяют в воде запариванием в автоклавах при давлении 0,8-1,2 МПа и температуре 150-180°С.

При изучении геополимеров, полученных из различных горных пород, обнаружили, что при использовании щелочного активизатора NaOH горные породы обладают лучшей растворимостью, чем при применении активизатора КОН.

Жидкое стекло на натриевой основе, соответствующее требованиям ГОСТ 13078–81*, представляет собой густой раствор желтого или серого цвета без механических включений и имеет следующие характеристики: массовая доля оксида двуокиси кремния – 22,7–6,7 %; массовая доля оксида натрия – 7,9–13,8 %, массовая доля нерастворимого в воде остатка – не более 1,8 %; силикатный модуль – 2,3–3,6; плотность при 20°С – 1,45–1,5 г/см³.

Жидкое стекло на калиевой основе в соответствии с ГОСТ 18958–73 характеризуется следующими показателями: массовая доля оксида двуокиси кремния – 20–26 %; массовая доля оксида калия – 10,2–12,5 %, массовая доля нерастворимого в воде остатка – не более 1,8 %; силикатный модуль – 2,5–4,0; плотность при 20°С – 1,3–1,4 г/см³.

В связи с тем, что стоимость жидкого стекла на натриевой основ в 3-4 раза ниже стоимости калиевого жидкого стекла, то оно с экономической точки зрения предпочтительно.

Реализуемое промышленностью жидкое стекло имеет высокий силикатный модуль, а многочисленными исследованиями было установлено, что в вяжущих щелочной активации следует использовать низкомолекулярное жидкое стекло. В связи с этим более простым и недорогим способом снижения силикатного модуля жидкого стекла, без применения энергоемкого запаривания в автоклавах, является разбавление обычного жидкого стекла раствором щелочного гидроксида до требуемого силикатного модуля. В этом случае лучше всего использовать раствор гидроксида. Как правило, в технологии геополимеров и минерально-щелочных вяжущих силикатный модуль жидкого стекла составляет до $M_c=1,1-1,4$.

В качестве активатора вяжущего может использоваться кальцинированная сода в соответствии с ГОСТ 10689–75, которая в зависимости от сорта содержит не менее 87-96,5 % углекислого натрия при содержании остальных примесей, не превышающем 3,6-13,2%.

Роль добавок-модификаторов выполняют доменный шлак, каолин, метакаолин и гидроксид алюминия $Al(OH)_3$.

В производстве минерально-щелочных вяжущих, так же, как и для получения шлакощелочного вяжущего, необходимо применять быстроохлажденные гранулированные шлаки, а не медленноохлажденные отвальные. При быстром охлаждении шлаков преимущественно образуются стекловидные фазы и значительно меньше кристаллические фазы.

Гранулированные шлаки вследствие их аморфного состояния более реакционно-активны по отношению к щелочным затворителям.

1.2. Технологии производства вяжущих щелочной активации

Геополимерные вяжущие и материалы на их основе – активно развивающееся в последние годы направление в разработке ресурсо- и энерго-сберегающих технологий строительных материалов.

1.2.1. Производство шлакощелочных вяжущих и бетонов

В отличие от технологии получения портландцемента в производстве шлакощелочного вяжущего отсутствует наиболее энергоемкая операция традиционных вяжущих – обжиг, что является важным преимуществом. Благодаря исключению этого технологического передела снижаются не только производственные издержки. Обжиговые агрегаты – это крупные инженерные сооружения, эффективность которых повышается при увеличении их размеров. Поэтому исключение обжига из технологии позволяет значительно снизить капиталовложения при организации производства вяжущего. При этом технологические линии по производству шлакощелочного вяжущего могут иметь различную производительность – от нескольких десятков до миллиона тонн в год. Эта особенность технологии позволяет создавать конкурентоспособные предприятия различных размеров: малые инновационные предприятия, средние для снабжения строительства изделиями и конструкциями в отдельном городе или районе, а также крупные предприятия для обеспечения нескольких крупных строек или региона широкой номенклатурой продукции строительного назначения.

Шлакощелочные вяжущие и бетоны могут применяться при изготовлении армированных и неармированных конструкций. Использование этого материала имеет существенные преимущества в сравнении с портландцементным бетоном в производстве и при эксплуатации.

Во-первых, к заполнителям шлакощелочных бетонов предъявляются менее жесткие требования, что позволяет использовать в производстве некондиционный щебень, мелкий песок, супеси и легкие суглинки. Причина возможности использования заполнителей с повышенным содержанием глинистых частиц – реакционная активность глинистых минералов по отношению к продуктам взаимодействия щелочи и шлака. На использовании этого эффекта основано получение глиношлакового вяжущего с пониженным расходом щелочи. Однако значительное повышение содержания глины в этих вяжущих существенно снижает их водостойкость.

Во-вторых, прочность бетонов на основе шлакощелочных вяжущих в 2...3 раза выше прочности аналогичных по технологическим свойствам, но более дорогих портландцементных бетонов. Шлакощелочные вяжущие быстрее набирают прочность. Для их твердения на морозе не требуется противоморозных добавок. В условиях заводского производства повышение температуры до 80...85 °С положительно сказывается на прочности шлакощелочного бетона в отличие от портландцементного бетона.

В-третьих, шлакопортландцемент имеет большую жаростойкость и может быть использован для производства конструкций, эксплуатирующихся при повышенных температурах. Благодаря более надежному поведению в условиях пожара конструкции, изготовленные с применением шлакощелочного вяжущего, имеют большие перспективы при строительстве жилых и общественных зданий повышенной этажности.

В 1980-е годы были разработаны нормативные требования к сырьевым компонентам, составам и свойствам шлакощелочных вяжущих, бетонов, бетонных и железобетонных изделий, технологии их производства и применения. В соответствии с рекомендациями Госстроя СССР по выпуску шлакощелочных изделий и конструкций был определен перечень (№ИИ-4191-15 от 28 августа 1984г.) сборных железобетонных конструкций, в который вошла следующая номенклатура изделий:

- плиты: ленточных фундаментов железобетонные; парапетные для производственных зданий; железобетонные для сборных покрытий временных автомобильных дорог промышленных предприятий; дорожные и тротуарные (бетонные и железобетонные);

- панели: отапливаемых производственных зданий с шагом колонн 6 м; стеновые неотапливаемых производственных зданий с шагом колонн 6 м; стеновые железобетонные с эффективным утеплителем для зданий с отрицательными температурами; цокольные для сельскохозяйственных зданий; внутренних продольных и поперечных стен жилых зданий с шагом поперечных стен 2,4...3,6 м и высотой этажа 2,8...3 м;

- сваи: для строительства в вечномёрзлых грунтах; забивные железобетонные составные квадратного сечения; железобетонные квадратного сечения с круглой полостью; полые круглого сечения и сваи-оболочки цельные; полые круглого сечения и сваи-оболочки составные;

- свайные фундаменты: под отдельно стоящие опоры одноярусных эстакад, под технологические трубопроводы и опоры; под типовые колонны многоэтажных и одноэтажных производственных зданий;

- фундаменты: железобетонные сборные стаканного типа под колонны общественных зданий; под насосы с электродвигателями; под трехшарнирные железобетонные рамы для однопролетных сельскохозяйственных зданий, железобетонные под колонны сельскохозяйственных зданий;

– блоки: цокольные для наружных стен; бетонные для стен подвалов; для внутренних стен чердака; парапета для крупноблочных жилых зданий толщиной 40, 50, 60 см; вентиляционные жилых зданий; цокольные для крупноблочных жилых зданий толщиной 35, 40, 45 и 55 см;

– конструкции и изделия: бетонные и железобетонные для оросительных систем; для укрепления русел, конусов и откосов насыпей у малых и средних мостов;

– конструкции: для подземных помещений производственного назначения; временных автокрановых дорог и искусственных сооружений для строительства линий электропередач; типовые для железной дороги узкой колеи;

– изделия железобетонные для смотровых колодцев водопроводных и канализационных сетей;

– лотки открытого типа для лесохозяйственных автомобильных дорог; перегородки для одноэтажных и многоэтажных производственных зданий; сборные обвязочные балки и перемычки для производственных зданий; сборные подпорные стенки (межотраслевого применения);

– сборные междушпальные лотки на железнодорожных путях промышленных предприятий, снегозащитные сооружения стационарного типа; трубы бетонные и железобетонные безнапорные; ступени железобетонные и бетонные;

– лестничные марши и площадки жилых, общественных и промышленных зданий; перемычки, карнизы, парапеты и козырьки жилых и общественных зданий; железобетонные фундаментные балки для стен производственных зданий; шахты лифтов из объемных железобетонных блоков; санитарно-технические кабины полносборного заводского изготовления; объемные элементы мусоропроводов, камни бортовые бетонные и железобетонные;

– предварительно напряженные сборные железобетонные конструкции:

а) сборные железобетонные конструкции для покрытий производственных зданий с сильно агрессивной средой. Плиты покрытий размером 1,5×6 м;

б) сборные железобетонные плиты для покрытий производственных зданий размером 3×6 и 1,5×6 м со стержневой арматурой.

Монолитные бетонные и железобетонные конструкции:

а) железобетонные фундаменты под типовые колонны одноэтажных и многоэтажных производственных зданий;

б) полы одноэтажных и многоэтажных промышленных и сельскохозяйственных зданий;

в) железобетонные закрома высотой 3,6, 4,8 и 6 м с размерами ячеек в плане 6×6, 6×9 и 9×9 м для хранения сыпучих и металлических шихтовых материалов;

г) фундаменты железобетонные под типовые конструкции эстакад и отдельно стоящих опор технологических трубопроводов;

д) железобетонные плиты для крепления каналов, откосов плотин и берегоукрепительных сооружений.

При организации производства изделий и конструкций с использованием шлакощелочного и любого другого вяжущего необходимо учитывать не только преимущества, но и недостатки технологии и особенности применения этих материалов. Важным недостатком шлаков является их нестабильный состав, что может без должного входного контроля привести к выпуску брака. Кроме того, использование концентрированных щелочных растворов является источником повышенной опасности для рабочих, так как при попадании на кожу или в глаза они вызывают химический ожог. Эксплуатационные свойства шлакощелочного бетона также имеют ряд негативных особенностей, к числу которых относятся склонность к образованию усадочных трещин, пониженная трещиностойкость под действием нагрузок. Однако при правильной организации технологического процесса и проектирования шлакощелочных конструкций значение недостатков можно минимизировать.

Производство шлакощелочного вяжущего

Вяжущие на основе шлаков пока не производятся в виде товарных продуктов. Это связано с тем, что производители шлаков не могут гарантировать постоянство их характеристик, так как доменный процесс ориентирован на оптимизацию качества основного продукта – чугуна. Шлак в этом производстве является побочным продуктом, и его химико-минералогический состав может значительно варьироваться.

В связи с тем что шлак поставляется с металлургических предприятий в гранулированном виде, его помол осуществляют сами потребители. Поэтому процесс изготовления изделий и конструкций из шлакощелочного вяжущего состоит из двух основных этапов: получения шлакощелочного вяжущего и изготовления бетонных конструкций.

Организация производства изделий на шлакощелочных вяжущих возможна на предприятиях, занимающихся производством сборного железобетона на основе портландцемента и оснащенных отделением помола шлака.

Процесс изготовления вяжущего включает операции сушки шлака до остаточной влажности 0-1 % и совместный помол компонентов. Технологическая схема получения шлакощелочного вяжущего приведена на рис. 1.4.

Для изготовления шлакощелочного вяжущего шлак и активная минеральная добавка со склада 1 поступает в сушильный барабан 2. Добавка после сушки измельчается на вальцах 3. Подсушенные силикатные компоненты загружают в расходные бункера 4, 5. Щелочь является гигроскопичным материалом, поэтому ее вводят в бетонную смесь с водой затворения. Если в качестве активатора используется кальцинированная сода или содосодержащие отходы производства, то целесообразно их измельчить совместно со шлаком. В этом случае активатор со склада 10 поступает в сушильный барабан 9 и измельчается на вальцах 8, после чего загружается в бункер 6. Из расходных бункеров отдозированные компоненты через дозаторы 7 загружают в мельницу 11, где их измельчают до удельной поверхности 3000...3500 см²/г. Изготовленное вяжущее поступает на склад 12.

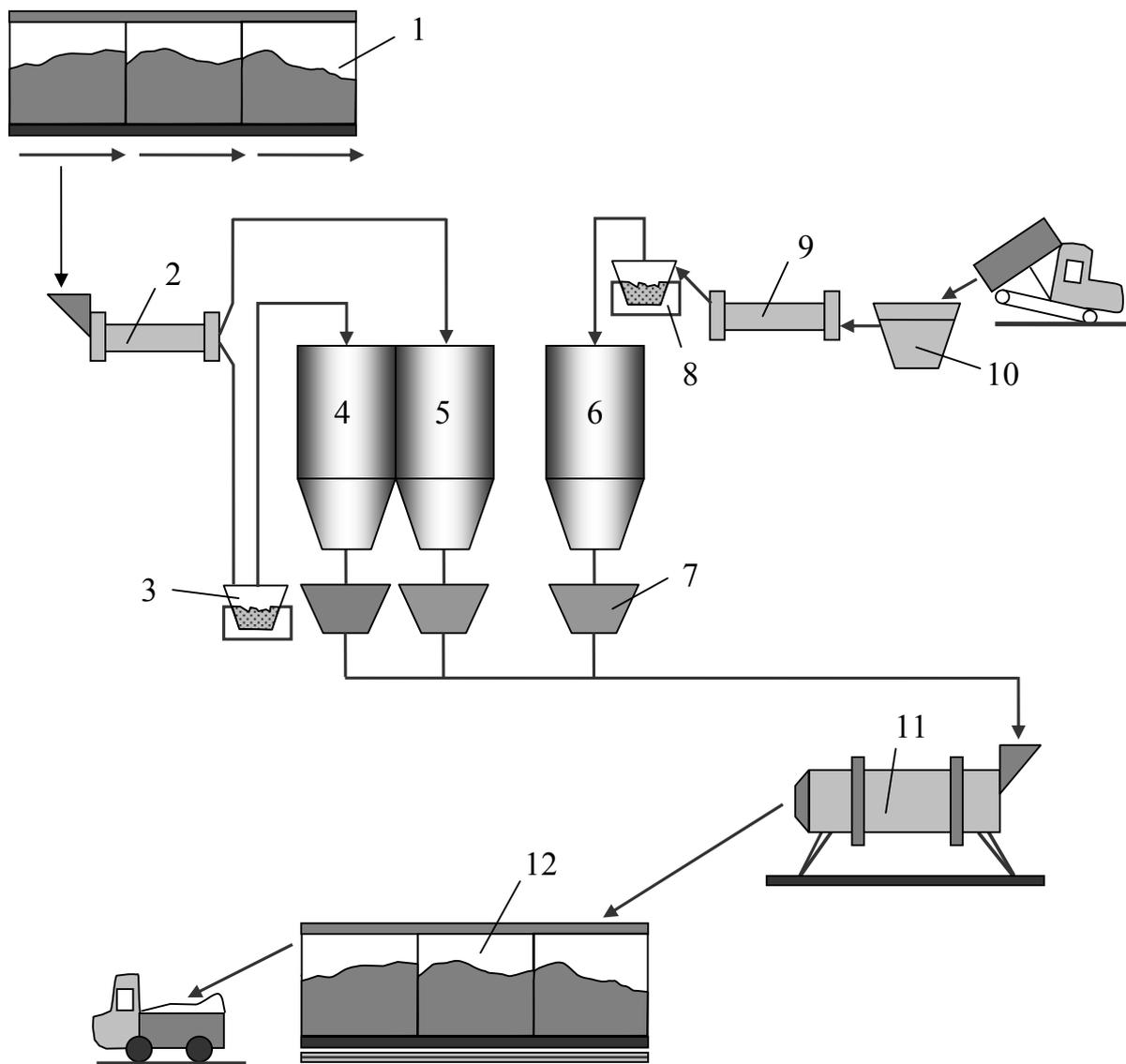


Рис.1.4. Технологическая схема получения шлакощелочного вяжущего

При использовании гигроскопичного щелочного компонента или растворимого стекла данные материалы вводятся с водой затворения непосредственно в бетономешалку при приготовлении бетонной смеси. Плотность раствора в зависимости от вида щелочного компонента находится в пределах $1,15 \dots 1,3 \text{ г/см}^3$. В данном случае помолу подвергается только шлак или шлак с алюмосиликатными добавками.

Изготовление конструкций из шлакощелочного бетона

Технология изготовления конструкций из шлакощелочных бетонов состоит из таких операций, как приготовление бетонной смеси, подготовка формы (чистка, смазка, армирование), формование изделия и тепловлажностная обработка (рис. 1.5).

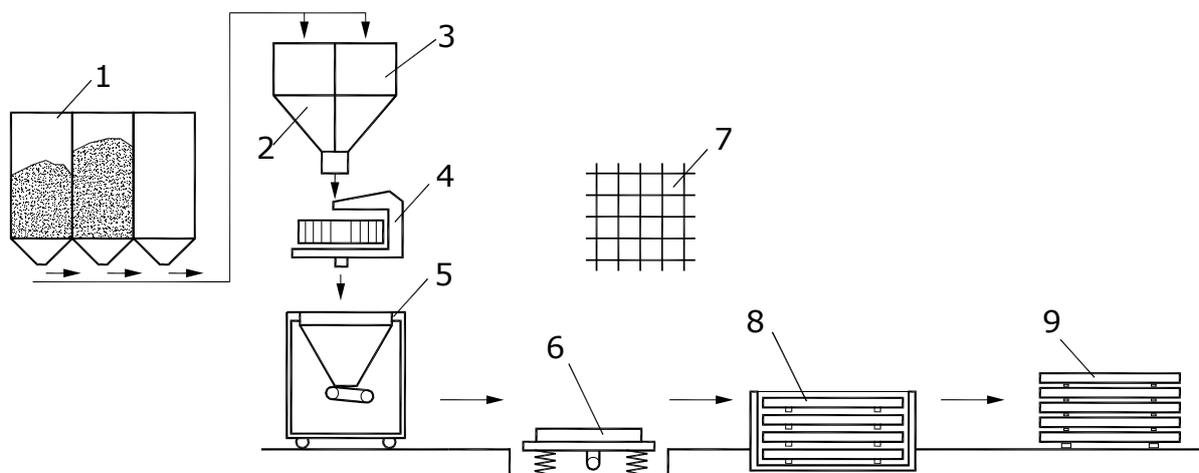


Рис. 1.5. Технологическая схема производства изделий и конструкций из шлакощелочных бетонов:

- 1 – склад заполнителя и шлакощелочного вяжущего,
 2, 3 – расходные бункера, 4 – бетоносмеситель, 5 – бетоноукладчик,
 6 – виброустановка, 7 – арматурный цех, 8 – термообработка,
 9 – склад изделий и конструкций

При использовании готового шлакощелочного цемента возможны два варианта приготовления бетонной смеси:

1) одноступенчатый, при котором все компоненты смеси загружают и перемешивают в смесителе;

2) двухступенчатый, при котором для улучшения условий растворения щелочного компонента шлакощелочной цемент предварительно затворяют в специальном смесителе горячей водой, перемешивают в течение 5 мин, затем подают в бетономешалку принудительного действия, где он перемешивается с заполнителем. При помолу шлака без щелочного компонента приготовление бетонной смеси также осуществляется двухступенчатым способом: щелочной компонент в специальном смесителе затворяют водой и перемешивают до полного растворения, затем раствор подают в бетономешалку и перемешивают с заполнителями.

Процессы подготовки опалубки и оснащение ее арматурой не отличаются от аналогичных операций при производстве армированных изделий на других вяжущих.

Бетонную смесь приготавливают в смесительных агрегатах 4, куда со склада 1 через расходные бункера 2, 3 подают сырьевые компоненты. Увлажненную и перемешанную смесь выгружают в бетоноукладчик 5, с помощью которого транспортируют к месту укладки.

При использовании дисперсных заполнителей для приготовления шлакощелочных бетонов перемешивание необходимо производить в бетоносмесителях, обеспечивающих высокую гомогенизацию бетонной смеси. В этих случаях целесообразно использовать двухстадийное перемешивание с последовательным введением компонентов в смесь. На первой стадии готовится вяжущее тесто: в воду затворения с растворенным в ней активатором твердения вводятся последовательно вяжущее, а затем дисперсный наполнитель. Для повышения производительности на этом этапе вяжущее и наполнитель могут вводиться совместно в виде заранее приготовленной смеси. Однако целесообразность такой процедуры перемешивания должна быть предварительно проверена с точки зрения возможного снижения прочностных характеристик бетона. На второй стадии полученное вяжущее тесто перемешивается с мелким и крупным наполнителем.

Бетонные смеси с высоким содержанием дисперсного наполнителя или минеральной добавки характеризуются низкой пластичностью. Такие смеси могут формоваться при интенсивном вибрационном уплотнении, а также виброуплотнении с пригрузом, а особо жесткие смеси – при вибропрессовании или прессовании.

В целом технология шлакощелочных бетонов сходна с традиционными технологиями цементного бетона. Это позволяет без значительных затрат на техническое перевооружение перевести технологию производства железобетонных конструкций и бетонных изделий на основе портландцемента на выпуск аналогичных изделий из шлакощелочного бетона или бетона на основе других видов вяжущих щелочной активации, а именно минерально-щелочных, геошлаковых, геосинтетических, геополимерных и др.

Расчеты затрат на производство шлакощелочных вяжущих марок 600...1200 и портландцемента марки 600 показали, что у шлакощелочных вяжущих ниже: себестоимость – в 1,7...1,9 раза, удельный расход топлива – в 3...5 раз и электроэнергии – в 2 раза, приведенные затраты – до 2...2,5 раза.

1.2.2. Технология производства минерально-шлаковых материалов

Технология получения минерально-шлаковых строительных материалов была предложена учеными Пензенского ГУАС под руководством В.И. Калашникова и В.Л. Хвастунова. Важным отличием данной техноло-

гии от технологии шлакощелочных вяжущих является снижение расхода щелочного активатора за счет уменьшения водовяжущего отношения и использования в составе до 40 % глинистого, карбонатного и другого сырья на основе осадочных горных пород (опоки, глауконитовые, песчаники, халцедоны и т.д.).

Производство минерально-шлаковых материалов осуществляется по технологической схеме (рис. 1.6), основные технологические переделы которой включают: доставку исходных компонентов, в некоторых случаях подсушку, дозировку, измельчение, перемешивание, дополнительную обработку, формование и твердение во влажных условиях при температуре 45...55 °С, складирование готовой продукции.

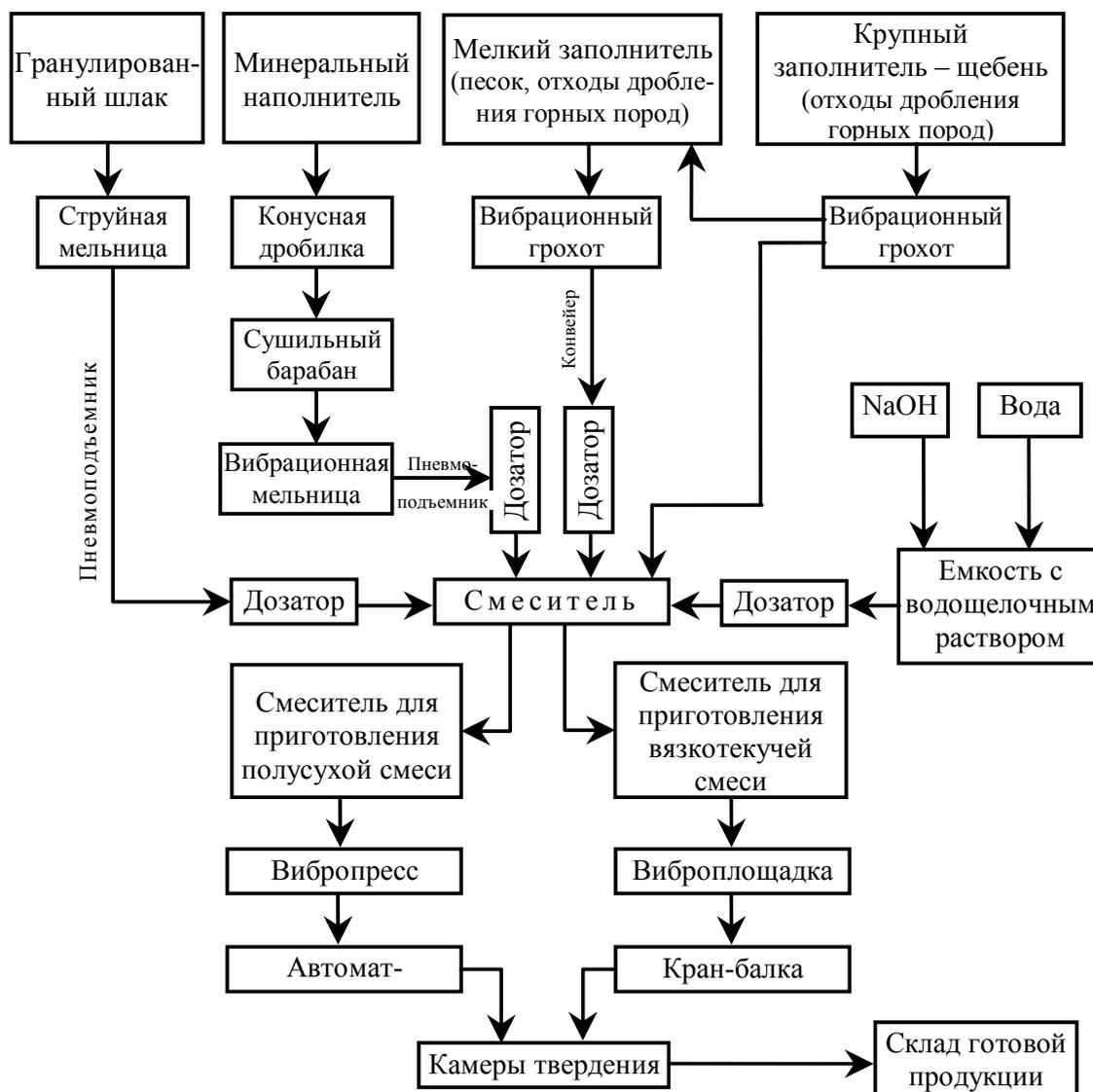


Рис. 1.6. Технологическая схема производства минерально-шлаковых строительных материалов

В качестве сырья для изготовления минерально-шлаковых изделий могут использоваться: гранулированные металлургические шлаки, отходы камнедробления горных пород (карбонатных, силицитовых), гравелиты (отсевы ПГС фракции 5...40 мм), мелкие наполнители – кварцевый песок, фракционированные отходы камнедробления горных пород, отвальные доменные шлаки и т.д., щелочные отходы или товарные щелочи. На рис. 1.7 представлена технологическая схема производства опочно- и карбонатно-шлаковых строительных материалов и изделий

На стадии обработки исходных материалов сырье (шлак, минеральные наполнители и заполнители, добавки) по системе конвейеров поступает в бункера-накопители, находящиеся в цехе. Гранулированный металлургический шлак из бункера-накопителя через дозатор-питатель подается по ленточному конвейеру в струйную мельницу, где происходит помол его до удельной поверхности $S_{уд}=300-350 \text{ м}^2/\text{кг}$. Кроме того, в струйной мельнице осуществляется процесс сушки материалов. После этого шлак с помощью пневматического подъемника по системе трубопроводов направляется через циклон в бункер, предназначенный для накопления и дальнейшей дозировки в смеситель.

Параллельно обрабатывается минеральный наполнитель, который из бункера-накопителя через дозатор поступает на первичную обработку, при которой происходит дробление, а затем в сушильный барабан, откуда по конвейеру – в вибрационную мельницу. После этого молотый наполнитель с удельной поверхностью $S_{уд}=300-350 \text{ м}^2/\text{кг}$ с помощью пневматического подъемника через циклон поступает в бункер, откуда он дозируется в смеситель.

Мелкозернистые наполнители из бункера-накопителя через дозатор подаются в смеситель, где происходит их предварительное перемешивание с другими компонентами смеси. В смесителе, куда поступают все материалы, происходит предварительное смешивание в сухом состоянии.

В технологической схеме предусмотрены два винтовых конвейера. Один конвейер подает смесь в смеситель для изготовления крупногабаритных изделий посредством виброуплотнения, другой конвейер – для изготовления мелкоштучных вибропрессованных изделий.

В смесителе происходит перемешивание сухих компонентов с водощелочным раствором. Последний дозируется из расходного бака по системе трубопроводов.

Приготовленная смесь через бункер и дозаторы поступает в формующие агрегаты, где происходит непосредственное формование изделий.

При изготовлении мелкоштучных изделий смесь подается в бункер и через дозаторы поступает в вибропрессующие агрегаты или прессы полусухого прессования. Удельное давление прессования находится в пределах 20...30 МПа. Готовые изделия автоматом-укладчиком укладываются на вагонетки.

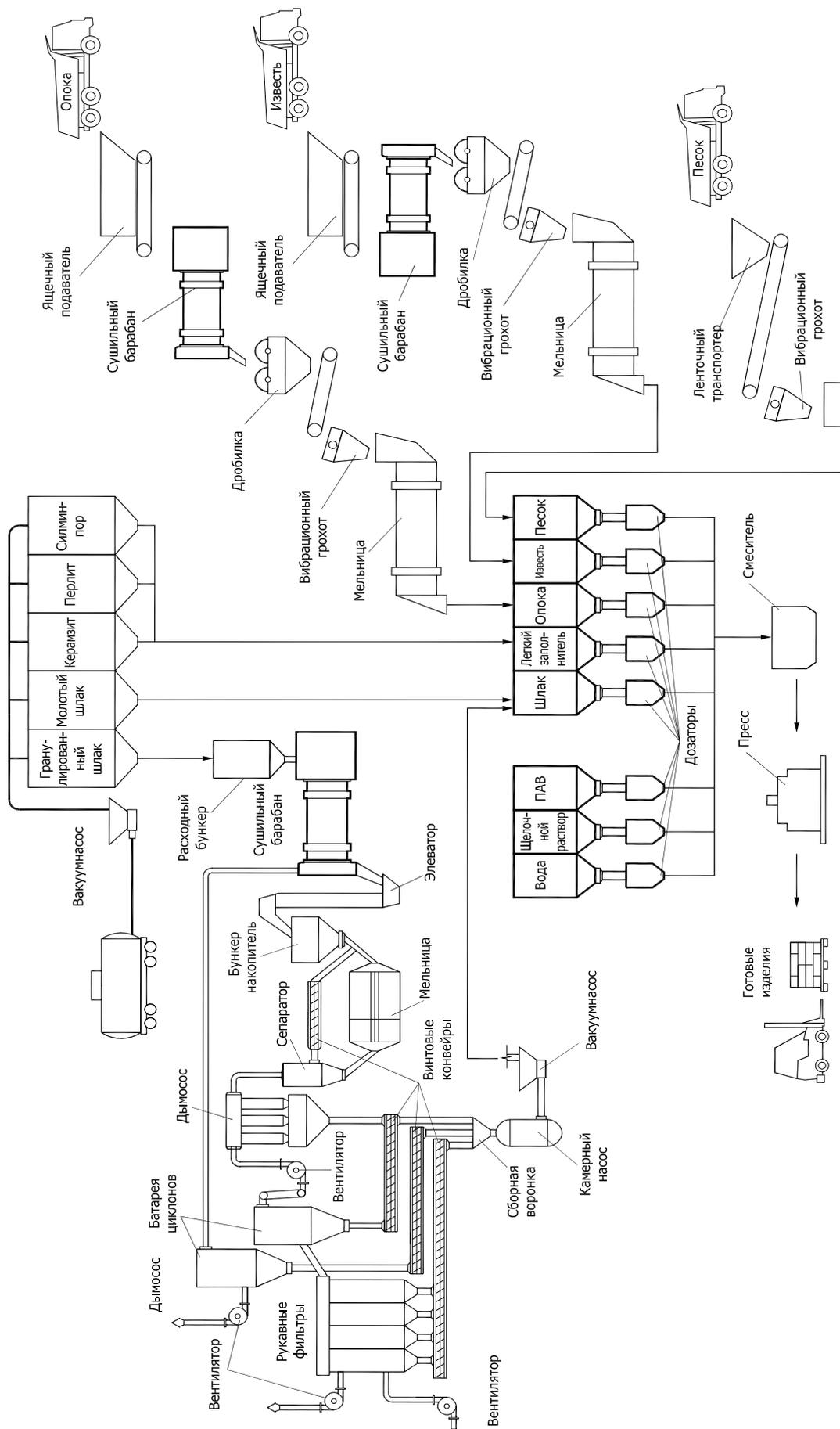


Рис. 1.7. Технологическая схема изготовления безбужговых опочно- и карбонатно-шлаковых строительных материалов и изделий

При производстве крупногабаритных изделий методом виброуплотнения предварительно подготовленная смесь подается в смеситель, куда также поступает щелочной активатор, и она тщательно перемешивается. Далее смесь укладывается в подготовленную форму, которая затем перемещается на виброплощадку.

Отформованные изделия подвергаются выдержке, а затем подаются в камеры твердения, в которых поддерживается температура 50...55°C. После 6 часов выдержки изделия выгружают из камеры и транспортируют автопогрузчиком на склад готовой продукции.

1.2.3. Технологии композиционных шлакощелочных вяжущих

В Казанском ГАСУ в 2007 году была разработана технология получения композиционных шлакощелочных вяжущих и бетонов. Существенным отличием данной технологии от технологии традиционных шлакощелочных вяжущих является замещение части шлака цеолитсодержащими минеральными добавками (до 30 %). Кроме того, предложены технология производства стекла из цеолитсодержащих пород и его применение в технологии композиционных шлакощелочных вяжущих.

Технологическая схема по производству композиционных шлакощелочных вяжущих с добавкой отработанной формовочной смеси представлена на рис. 1.8.

В технологической схеме получения композиционных шлакощелочных бетонов согласно ТУ-574440-001-46140373-2007 «Композиционные шлакощелочные вяжущие с цеолитсодержащими добавками-затворителями из водных растворов соды, сульфата натрия, жидкого стекла из силикат-глыбы, жидкого стекла из цеолитсодержащей породы. Технические условия» предусмотрены следующие стадии: подготовка компонентов смеси (дробление, измельчение сырья, дозирование), приготовление раствора активатора, смешивание активатора с компонентами бетонной смеси, тепловая обработка изделий.

В помольном отделении доменный шлак измельчается в шаровой мельнице до дисперсности 300 м²/кг, загружается в мешки или отправляется в бетоносмесительное отделение. Таким же способом измельчается до дисперсности 200...800 м²/кг цеолитсодержащая добавка. После измельчения минеральная добавка также упаковывается в мешки или подается в бетоносмесительное отделение. Технологией предусматривается также возможность совместного измельчения доменного гранулированного шлака и минеральной добавки.

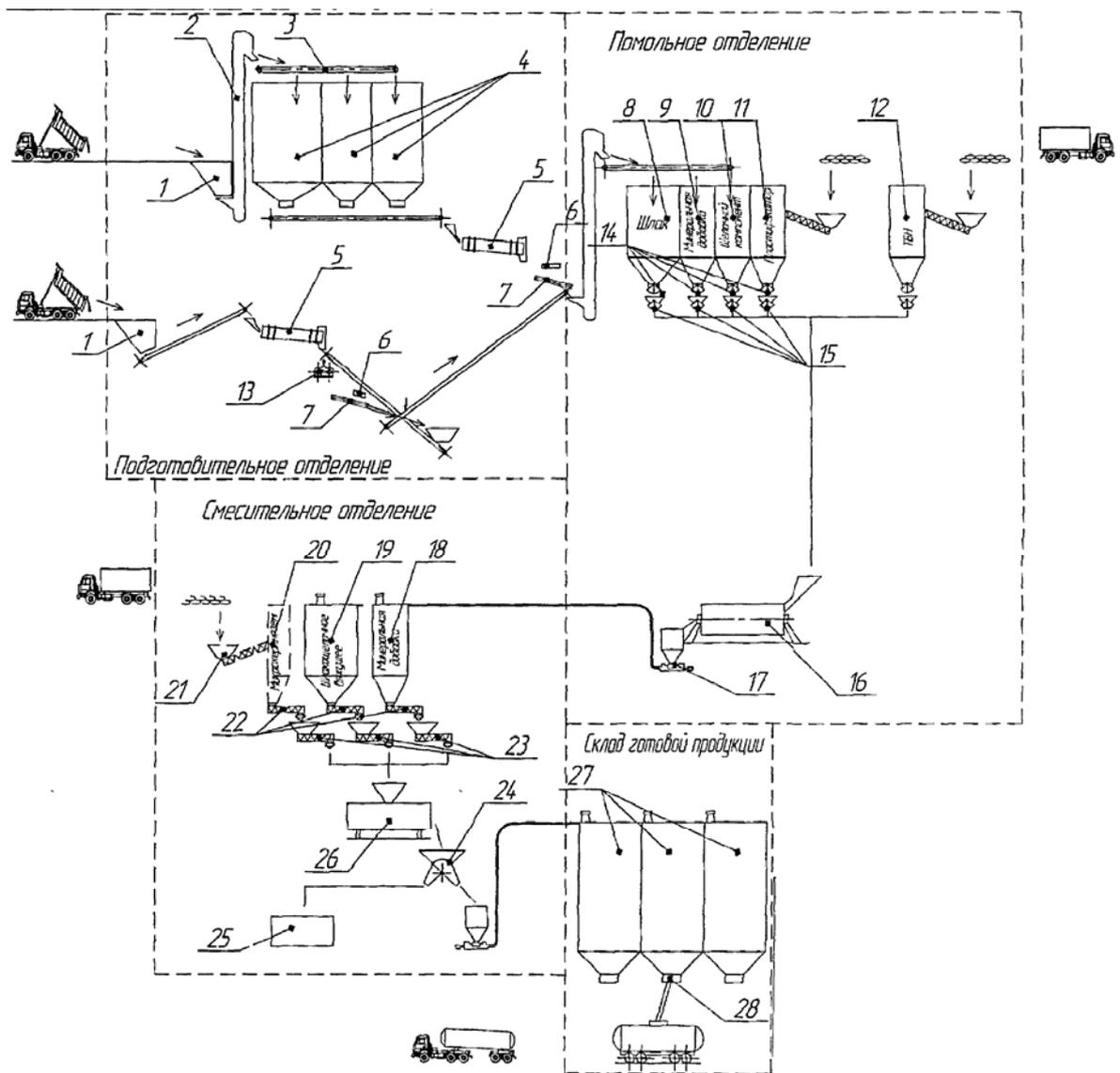


Рис. 1.8. Технологическая схема по производству композиционных шлакощелочных вяжущих с добавкой отработанной формовочной смеси:
 1 – приемный бункер сырья; 2 – элеватор; 3 – ленточный конвейер; 4 – склад сырья; 5 – сушильный барабан; 6 – магнитный сепаратор; 7 – сито-грохот;
 8 – расходный бункер шлака; 9 – расходный бункер минеральной добавки; 10 – расходный бункер щелочного компонента; 11 – расходный бункер пластификатора; 12 – расходный бункер регулятора схватывания; 13 – вальцы для измельчения; 14 – затворы; 15 – весовой дозатор; 16 – мельница;
 17 – пневмотранспорт; 18 – расходный бункер минеральной добавки; 19 – расходный бункер шлакощелочного вяжущего; 20 – расходный бункер микрокремнезема; 21 – приемное устройство; 22 – шнек; 23 – дозатор весовой и шнек; 24 – воронка поворотная; 25 – упаковочная машина; 26 – смеситель; 27 – склады силосного типа; 28 – пневморазгрузатель

На подготовительном этапе получают раствор щелочного активатора с концентрацией 10...20 % для соды кальцинированной и сульфата натрия и 10-30 % для жидкого стекла.

Для приготовления бетонной смеси в бетоносмесительный цех из расходных бункеров бетоносмесительного узла подаются щебень и песок, отвешенные на весовых автоматических дозаторах: АД-1600-2БЩ – для щебня и марки АД-800-2БП – для песка. В бетоносмесителе принудительного действия в течение 2 минут щебень и песок перемешиваются между собой. После чего из расходных бункеров в бетоносмеситель поступают отдозированные сухие компоненты вяжущего – шлак, регулятор схватывания (тетрборат натрия) и минеральная добавка, которые перешиваются совместно с мелким и крупным заполнителем в бетоносмесителе в течение 5 минут. Затем в бетоносмеситель из бункера с щелочным активатором заливается раствор щелочного активатора и смесь перемешивается в течение 3-5 минут.

Из бетоносмесителя смесь поступает в формовочное отделение для производства изделий. Заформованные изделия в формах подаются в пропарочную камеру для ускорения набора прочности, а после набора отпускной прочности – на склад готовой продукции.

1.2.4. Технология получения геополимерных материалов

Производство геополимерных материалов строительного назначения – одно из наиболее перспективных направлений развития энерго- и ресурсосберегающих технологий.

Изучив опыт различных исследователей, включая В.Д. Глуховского и его сотрудников, по созданию и использованию вяжущих, активированных щелочами, французский ученый Дж. Давидовиц разработал новую разновидность таких материалов, для которых он предложил использовать термин «геополимер». Обоснованность применения этого термина основана на том, что технология геополимерных вяжущих предусматривает синтез полимерной структуры таких материалов из мономерных силикатных и алюминатных групп. Эти группы способны образоваться при разрушении в щелочных растворах первичной структуры горных пород или промышленных отходов алюмосиликатного состава.

Дж. Давидовиц получил в 1972 г. геополимерные вяжущие на основе каолина, обработанного при температуре 750 °С. В дальнейшем были разработаны технологии нескольких разновидностей геополимеров на основе различных термически обработанных алюмосиликатов природного и промышленного происхождения – полевошпатовых горных пород, шлака, золы и др. Эти вяжущие способны твердеть и набирать прочность как при тепловлажностной обработке, так и в нормальных условиях.

В качестве сырья для получения геополимеров используются алюмосиликатные материалы, которые подвергались термической обработке при температуре 750...850 °С. Это позволяло в сравнении с портландцементом снизить на 70...90 % расход энергии и выбросы углекислого газа при

производстве вяжущего. Еще менее энергозатратны технологии геополимерных материалов на основе золы-уноса и доменного гранулированного шлака, так как эти промышленные отходы в процессе образования уже прошли термическую обработку.

На первых стадиях развития геополимеров для их получения на базе природного алюмосиликатного сырья предусматривались предварительное измельчение сырья до удельной поверхности $300...320 \text{ м}^2/\text{кг}$ и последующий обжиг при температуре $700...750 \text{ }^\circ\text{C}$. После этого осуществлять перемешивание полученного вяжущего с заранее полученным щелочным раствором, приготовление бетонной смеси и формование изделий. В качестве природного алюмосиликатного сырья используются каолины или полевошпатовые горные породы (рис.1.9).

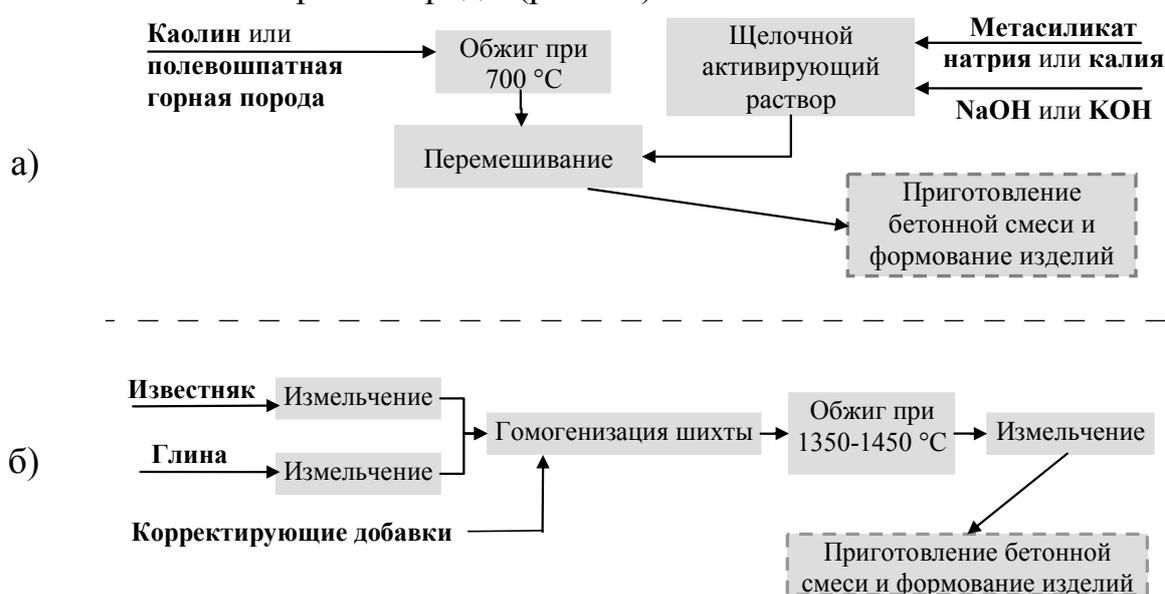


Рис.1.9. Схемы получения различных вяжущих: геополимерного на начальных этапах развития технологии (а) и портландцемента (б)

В связи с тем что геополимерные смеси на основе зол-уноса с добавкой или без добавки метакaoлина получаются очень жесткими и сухими, для их однородного перемешивания используются бетоносмесители принудительного действия, на процесс перемешивания которых затрачивается значительное время. В результате получается однородная равномерно разогретая смесь, которая отличается хорошей удобоукладываемостью и небольшой вязкостью. Для изготовления геополимерных вяжущих по способу, предложенному Cheng и Chiu, необходимо: сначала ввести в раствор гидроксида калия алюмосиликатное сырье и перемешивать смесь в течение 10 минут. После этого к полученной смеси добавить шлак и перемешать ее еще раз в течение 5 минут.

Из полученной формовочной смеси методом виброуплотнения изготавливаются образцы-изделия, которые в течение нескольких часов выдерживаются при комнатной температуре. После предварительной

выдержки они помещаются в пропарочную камеру для твердения. Твердение проходит при температуре изотермии 90 °С в течение 24 часов.

Общий вид схемы получения геополимерного вяжущего представлен на рис. 1.10.

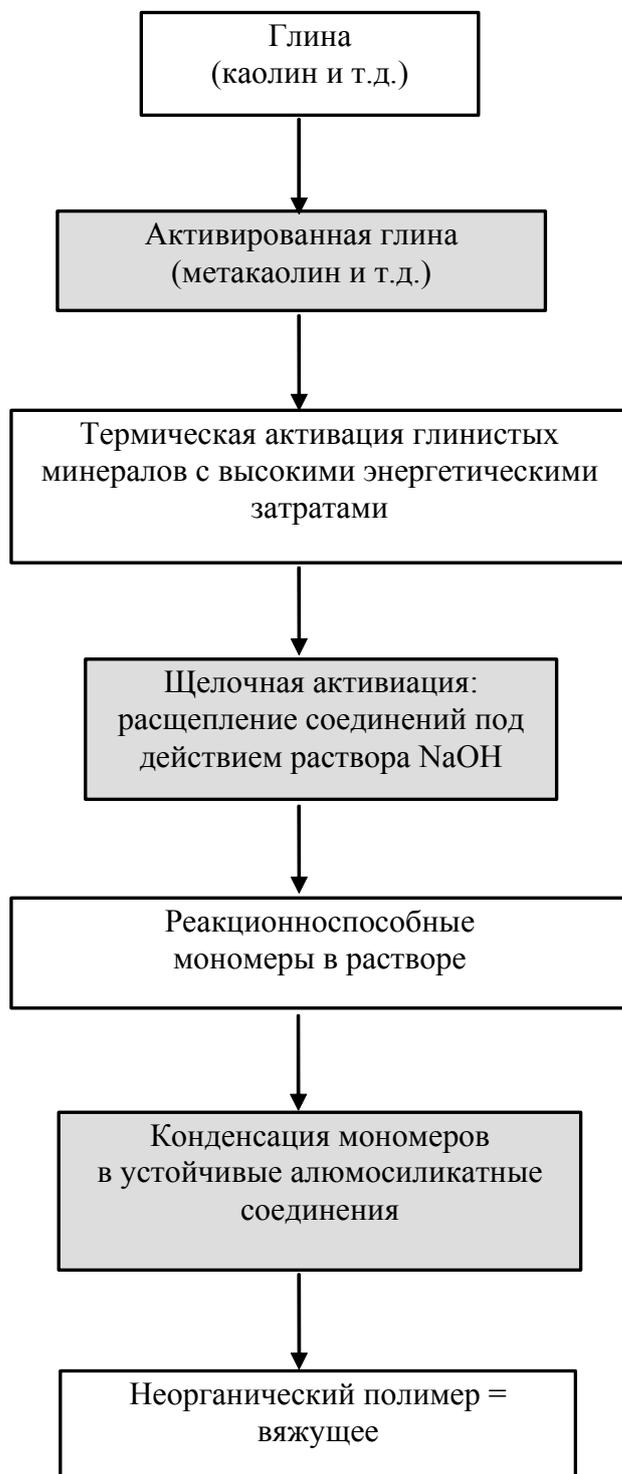


Рис. 1.10. Схема получения геополимерного вяжущего на основе алюмосиликатного сырья, предложенная Cheng и Chiu

Схемой получения геополимерного вяжущего (см. рис. 1.10) предусмотрены следующие стадии:

1. Тепловая активация – высокоэнергетический обжиг минералов глины с преобразованием фазового состава исходного сырья (в случае, если используется добавка метакаолин и т.д.).
2. Щелочная активизация алюмосиликатного сырья.
3. Расщепление алюмосиликатного сырья раствором NaOH.
4. Разрушение мономеров в растворе.
5. Уплотнение мономеров в устойчивые соединения.
6. Получение неорганического полимерного вяжущего.

Для геополимерных вяжущих на основе зол-уноса и метакаолина, активированных растворами щелочных силикатов, предпочтительно твердение при тепловой обработке. Эффективность тепловой обработки таких вяжущих повышается с увеличением температуры и продолжительности твердения. В различных источниках рекомендуется назначать продолжительность твердения около 7...48 часов, температурный интервал 20...80 °С.

При смешанных вяжущих на основе золы-уноса и шлака, активированных силикатом натрия, рекомендуются нормальные условия твердения, а также низкотемпературная тепловлажностная обработка (20...80 °С) при непродолжительном периоде времени. На этапе тепловой обработки важно не допускать сухого прогрева при 90 °С, который затрудняет процессы гидратации шлака и снижает прочность геополимерного вяжущего.

При использовании в качестве активаторов только щелочей для геополимерных вяжущих на основе золы-уноса или метакаолина рекомендуется применять только тепловую обработку, а при наличии в составе добавки шлака могут быть выбраны и нормальные условия твердения и тепловлажностная обработка.

Установлено, что прогрев при повышенной температуре в течение длительного времени может привести к разупрочнению твердеющего материала. Исследования геополимерного вяжущего на основе золы-уноса подтвердили, что температура твердения и продолжительность твердения значительно влияют на прочность при сжатии, хотя и не одинаково, в зависимости от вида алюмосиликата. При температуре 60 °С, поддерживаемой в течение 48 часов, прочность геополимерного бетона на основе золы-уноса значительно повышается. В большинстве случаев 70 % прочности бетон набирает в течение первых 4 часов. Это связано с тем, что процесс полимеризации происходит очень быстро – в течение 24 часов, а дальше бетон набирает прочность незначительно. В щелочных вяжущих на основе золы-уноса в зависимости от продолжительности твердения и температуры тепловой обработки уменьшается количество свободного Al, образуются различные продукты реакции, принимающие участие в формировании однородной алюмосиликатной матрицы; в результате

повышаются прочность и долговечность вяжущего. Сопоставление энергетических затрат показывает, что для получения геополимерных вяжущих требуется затратить в два раза меньше энергии (рис.1.11). Наибольшая доля энергетических затрат при производстве геополимеров приходится на получение активатора твердения, в состав которого входит метасиликат натрия или калия (растворимое стекло). Этот компонент вяжущего получают на специализированных предприятиях в процессе высокотемпературной варки. Получение метасиликата непосредственно не входит в технологию производства геополимерного вяжущего, но, в связи с тем что этот процесс является энергоемким, в расчетах энергозатраты на получение метасиликатов щелочных металлов были учтены.

Замещение портландцемента геополимерными вяжущими позволяет получить ресурсосберегающий эффект за счет замены карбонатного сырья, которое при обжиге теряет почти половину своей массы за счет выделения углекислого газа (рис. 1.11, б). С учетом этого ресурсозатраты на 1 тонну геополимерного вяжущего составляют примерно 1,1 тонны, что в 1,7 раза меньше, чем при производстве портландцемента.

Технология получения геополимерных материалов относится к зелёным технологиям. При производстве геополимерных вяжущих выбросы углекислого газа в атмосферу в 3-4,5 раза ниже, чем при производстве портландцемента (рис.1.11, в).

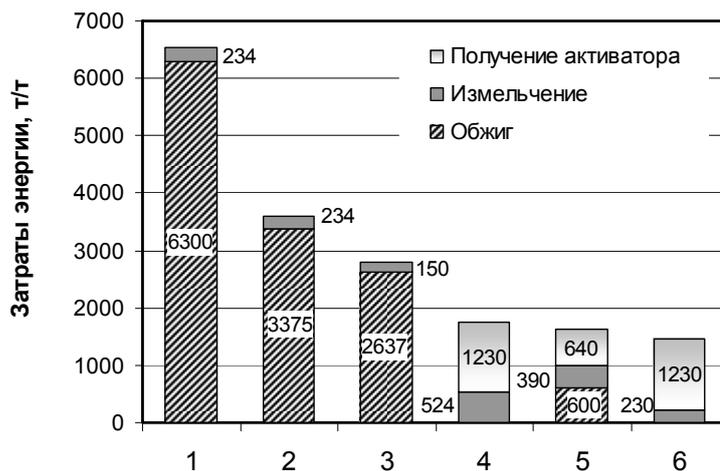
Геополимерные материалы по исходному сырью классифицируются на следующие виды:

- метакаолиновые;
- зольные;
- шлаковые;
- на основе горных пород.

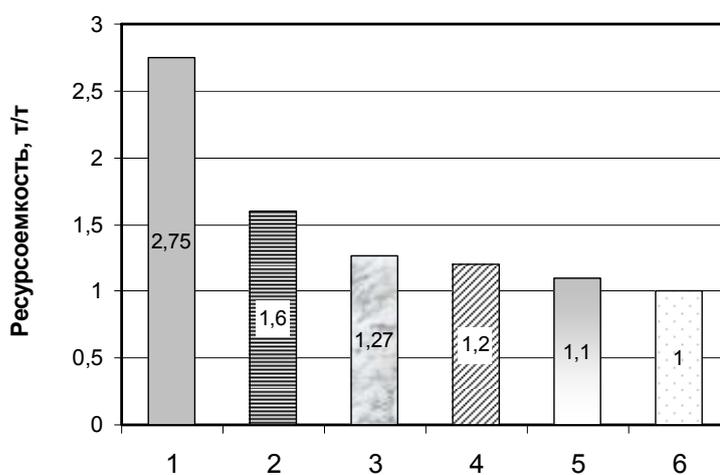
В нашей стране производство вяжущих на основе активированных шлаков и зол развивается уже несколько десятилетий. Наиболее часто эти материалы активируются добавками извести, гипса, портландцемента, а также щелочей и жидких стекол.

Результаты исследований магматических горных пород в качестве основного компонента вяжущего, выполненных в Пензенском ГУАС, позволили разработать основы их технологии. Для обозначения этих материалов используется термин «минерально-щелочное вяжущее». Зарубежными исследователями также ведутся исследования в этом направлении. В научно-технических публикациях за рубежом для таких вяжущих используется термин «геополимер» на основе горных пород (Rock Based Geopolymer).

а)



б)



в)

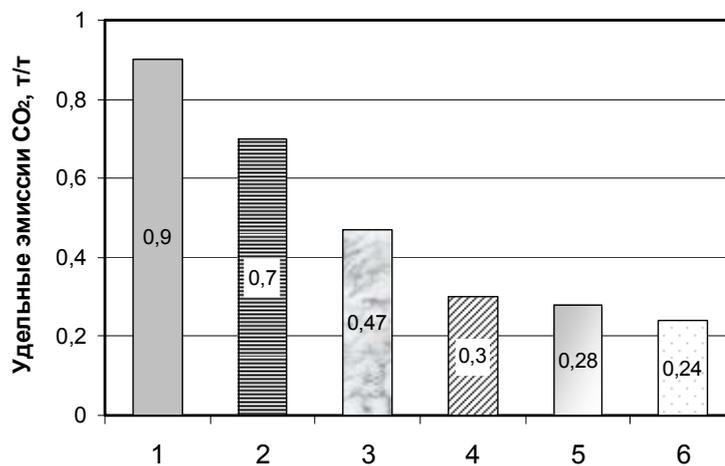


Рис. 1.11. Затраты энергии (а) и сырья (б), а также эмиссия углекислого газа (в) при получении различных видов строительных материалов:
 1 – портландцемент (мокрый способ); 2 – портландцемент (сухой способ);
 3 – кирпич; 4 – шлакощелочное вяжущее; 5 – геополимерное вяжущее по традиционной технологии; 6 – минерально-щелочное геополимерное вяжущее

1.2.5. Технология получения геополимерного вяжущего на базе магматических горных пород и бетона на их основе

Одной из разновидностей геополимерных вяжущих являются вяжущие на основе горных пород. В нашей стране для таких вяжущих используется термин «минерально-щелочное» или, реже, «щелочно-минеральное». В качестве сырья для производства таких вяжущих щелочной активации могут быть использованы измельченные магматические горные породы. Некоторые исследователи считают перспективными для получения вяжущих более активные при взаимодействии с щелочными активаторами излившиеся (вулканические) породы, однако на основе глубинных пород также были получены вяжущие с достаточно высокими характеристиками.

Измельченные горные породы твердеют при активации комплексным активатором, состоящим из жидкого стекла и щелочи. При введении в состав вяжущего добавки доменного гранулированного шлака оно твердеет как при тепловлажностной обработке, так и в нормальных условиях. Без добавки шлака твердение происходит только в результате прогрева при температуре 60 °С и выше. Существенным недостатком этих вяжущих без добавки шлака является их низкая водостойкость – при длительном насыщении водой их прочность снижается на 65-85%, что не позволит использовать такие вяжущие во влажных условиях.

Твердение геополимерных вяжущих на основе магматических горных пород с модифицирующей добавкой – доменным гранулированным шлаком – может происходить под действием комплексного активатора, включающего метасиликат и гидроксид натрия.

Существенным преимуществом минерально-щелочных вяжущих на основе магматических горных пород в сравнении с минерально-шлаковыми, геотшлаковыми и геосинтетическими вяжущими на основе осадочных пород является возможность приготовления жестких и малопластичных бетонных смесей, пригодных для формования с помощью виброуплотнения сборных железобетонных конструкций в условиях заводского производства. При этом такие бетоны являются водостойкими в отличие от изделий на основе геотшлаковых и геосинтетических вяжущих.

Технология производства бетонных изделий на минерально-щелочном вяжущем состоит из двух этапов: на первом этапе осуществляется измельчение компонентов минерально-сырьевой смеси, на втором – смешивание измельченных компонентов вяжущего с активирующим раствором и заполнителем. Технологическая схема производства бетона на основе такого вяжущего приведена на рис. 1.12.

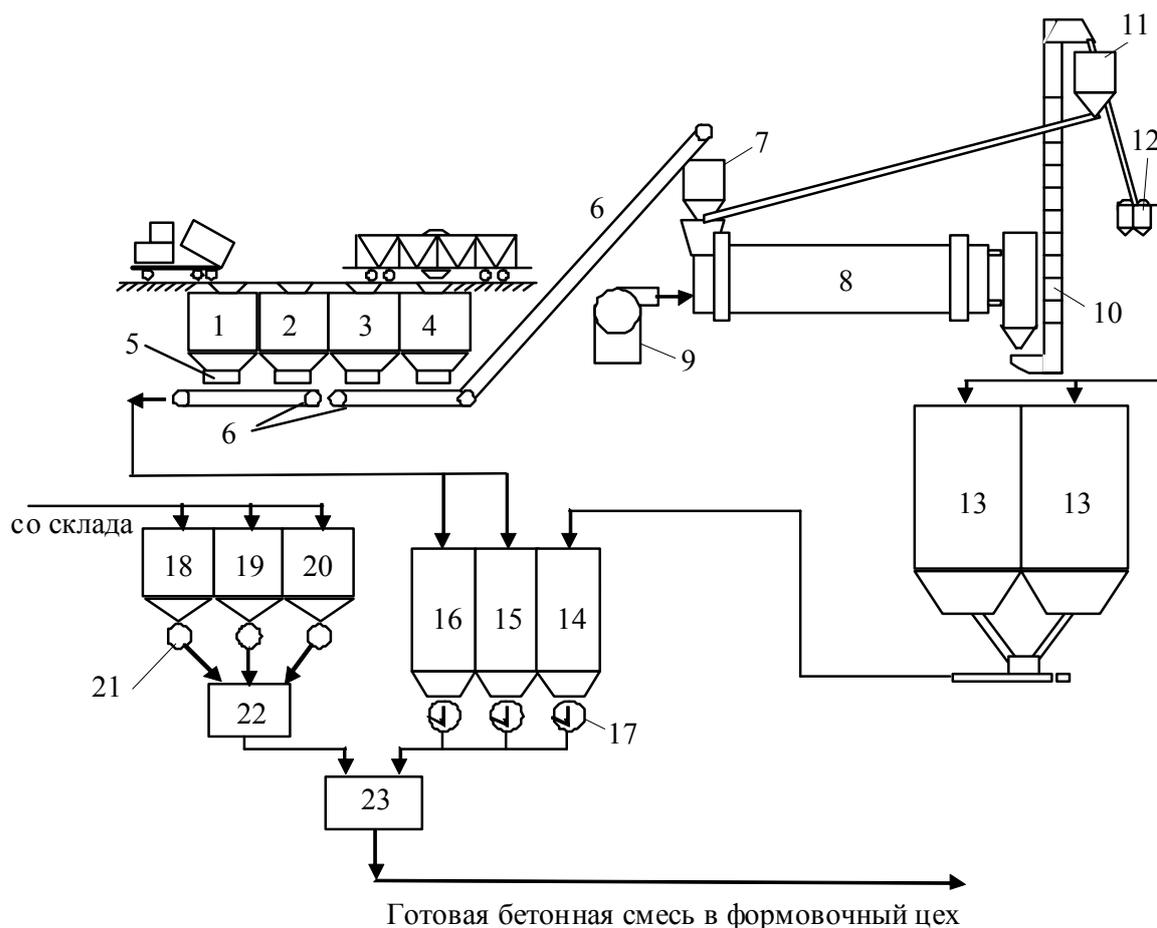


Рис. 1.12. Технологическая схема производства бетона на основе минерально-щелочного вяжущего

(геополимерного вяжущего на основе магматических горных пород):

- 1, 2, 3, 4 – приемные бункера гранитного щебня, отсеков камнедробления и шлака, соответственно; 5 – дозаторы, 6 – ленточный конвейер; 7 – расходный бункер над мельницей; 8 – шаровая мельница замкнутого цикла; 9 – топка; 10 – элеватор; 11 – центробежный сепаратор; 12 – пневмокамерный насос; 13 – силосы измельченного минерально-шлакового порошка; 14, 15, 16 – расходные бункера вяжущего, мелкого и крупного заполнителя; 17 – дозаторы сухих компонентов состава бетона; 18, 19, 20 – расходные бункера жидкого стекла, раствора щелочи и воды; 21 – дозаторы компонентов растворов и воды; 22 – смеситель компонентов активатора; 23 – бетоносмеситель

В качестве основного компонента минерально-щелочного вяжущего используются измельченные горные породы магматического происхождения, для снижения затрат на поиск, разведку и разработку которых необходимо использовать огромные запасы добычи и переработки этих пород. Только при дроблении щебня ежегодно образуется несколько миллионов тонн дисперсных отходов, которые практически не используются и накапливаются в отвалах. За многие годы добычи щебня вблизи карьеров скопились десятки миллионов тонн отходов дробления. Применение этих отходов в производстве минерально-щелочных вяжущих

не только обеспечит предприятия дешевым сырьем, но и позволит решить одну из экологических проблем, связанных с добычей полезных ископаемых.

Другим источником сырья для минерально-щелочного вяжущего являются отходы обогащения руд – хвосты. Эти материалы также находятся в измельченном состоянии, что позволяет значительно снизить расходы энергии на их помол. Объемы накопившихся хвостов составляют сотни миллионов тонн.

Кроме горных пород в состав безобжигового вяжущего входит доменный гранулированный шлак в количестве 10...25 % от массы вяжущего. Добавка шлака является важным компонентом вяжущего, так как она обеспечивает повышение прочности; кроме того, вяжущее без этой добавки твердеет только в условиях тепловой обработки. Но самое главное, введение шлаков позволяет получить водостойкое вяжущее. Без добавки шлака коэффициент размягчения находится в интервале от 0,1 до 0,5, в зависимости от горной породы, а при введении его в оптимальном количестве вяжущее после продолжительного насыщения водой не теряет прочности.

Для снижения транспортных затрат при выборе места размещения производства минерально-щелочного вяжущего необходимо учитывать расстояние до предприятий по добыче щебня или обогащения руды – металлургических комбинатов – поставщиков шлаков и потребителей вяжущих и бетонных изделий на их основе.

В качестве активатора твердения минерально-щелочного вяжущего используется натриевое жидкое стекло с силикатным модулем 1,3...1,6. Жидкое стекло с таким низким модулем получают из товарного стекла с модулем 2,2...3 путем введения в его состав необходимого количества NaOH. Расход активатора в пересчете на сухое вещество составляет 10...13 %.

Твердые компоненты вяжущего и бетона поступают на предприятие по производству минерально-щелочного вяжущего и бетона автомобильным (обычно это песок) и железнодорожным транспортом (крупный заполнитель; отсев камнедробления; шлак) и выгружаются в соответствующие приемные бункера 1-4 (см. рис. 1.12).

Гранулированный доменный шлак и отходы добычи гранита, находящиеся на складе в бункерах 3, 4, дозируются 5 и подаются ленточным конвейером 6 в расходный бункер 7 шаровой мельницы 8. После измельчения в шаровой мельнице одновременного помола и сушки топочными газами из подтопка 9 сырьевые компоненты поступают в элеватор 10, подающий порошок в центробежный сепаратор 11. Тонкие частицы транспортируются пневмокамерным насосом 12 в силосы 13, грубые частицы возвращаются на домол. Тонкоизмельченный минерально-шлаковый порошок из силосов транспортируется пневмовинтовым

насосом в расходный бункер 14 бетоносмесительного узла, в котором также размещаются расходные бункера песка 15 и щебня 16. Находящиеся в расходных бункерах 18, 19, 20 жидкое стекло, щелочь и вода дозируются дозатором 21, подаются в смеситель активатора 22, где они перемешиваются. Приготовленный активатор поступает в бетоносмеситель 23, в который сначала подается минерально-шлаковый порошок из расходного бункера 14, отвешенный дозатором 17, а затем из расходных бункеров 15, 16 поступает мелкий и крупный заполнитель. Готовая бетонная смесь направляется в бетоносмесительный цех или отгружается стороннему потребителю.

1.2.6. Технология получения геополимеров на основе бетонного лома

Разработана технология изготовления геополимерного бетона на основе бетонного лома, полученного в результате дробления бетонных конструкций, которые измельчаются в щековой дробилке. После такого измельчения бетонный лом рассеивался на мелкие и крупные фракции, как показано на рис.1.13. В качестве основного компонента геополимерного вяжущего использовалась зола-унос ТЭС, а также зола от сжигания бумаги. Минеральный состав последней обычно представлен СаО, геленитом (кальциевый алюмосиликат) и кварцем. На рис. 1.14 можно увидеть процесс получения золы от сжигания бумаги. В качестве активатора твердения геополимерного бетона использовался раствор, состоящий из жидкого стекла и 8 или 14 М раствора NaOH. Твердение бетона осуществлялось в нормальных условиях в течение 28 дней. Прочность бетонов, изготовленных с использованием в качестве мелкого и крупного заполнителя бетонного лома, а в качестве вяжущего золы от сжигания бумаги, варьировалась от 16 до 18 МПа. Большая прочность была получена в бетоне с использованием 16 М раствора NaOH.

Процесс производства геополимерного бетона с применением бетонного лома на золе ТЭЦ аналогичен процессу производства материала на основе золы бумаги. Состав и расход активатора зависит от химико-минералогического состава золы ТЭЦ, который может колебаться в широких пределах.



Рис. 1.13. Схема производства геополимерного бетона при использовании лома бетонных конструкций

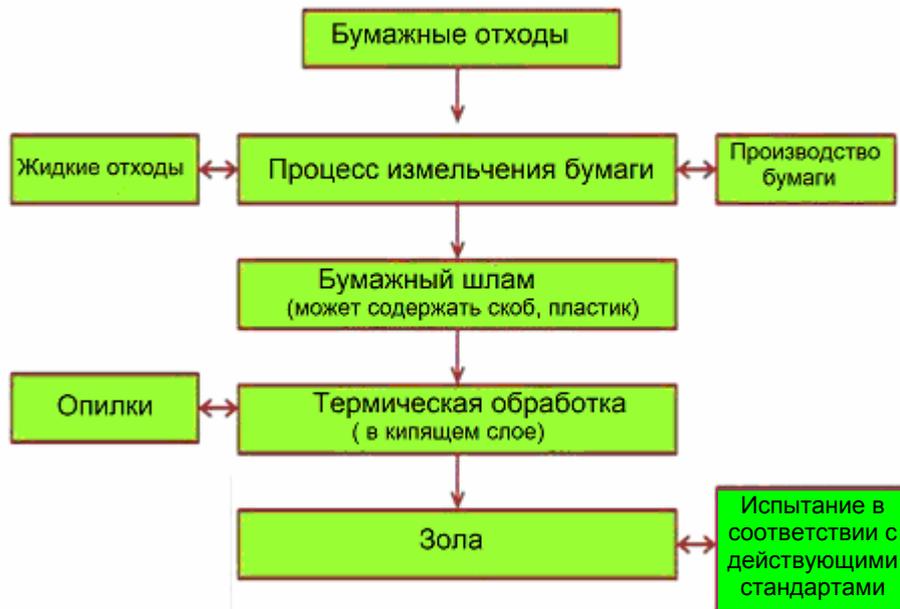


Рис. 1.14. Процесс получения золы из бумаги

1.3. Научно-теоретические и научно-практические основы структурообразования геополлимерных вяжущих

Несмотря на достаточно продолжительный период исследования бесклинкерных вяжущих щелочной активации, механизм их структурообразования исследован далеко не полно. Это утверждение будет справедливо, хотя и в намного меньшей степени, и для портландцемента, структурообразованию которого посвящены сотни научных исследований, однако механизм структурообразования портландцемента раскрыт не полностью.

Сложность исследования механизма твердения вяжущих щелочной активации заключается в следующем:

- для получения вяжущего используются отходы производства, такие, как шлаки, золы, состав и свойства которых очень непостоянны, так как они являются побочными, а не основными продуктами промышленности;
- шлаки и продукты их реакции со щелочами, а также все новообразования в геополлимерах – преимущественно аморфные вещества, состав и микроструктуру которых сложно исследовать методами рентгеновского дифракционного анализа.

Некоторые ученые отмечают схожесть состава различных вяжущих и некоторых механизмов твердения, в связи с чем трудно провести четкую границу между различными щелочными вяжущими (рис. 1.15).

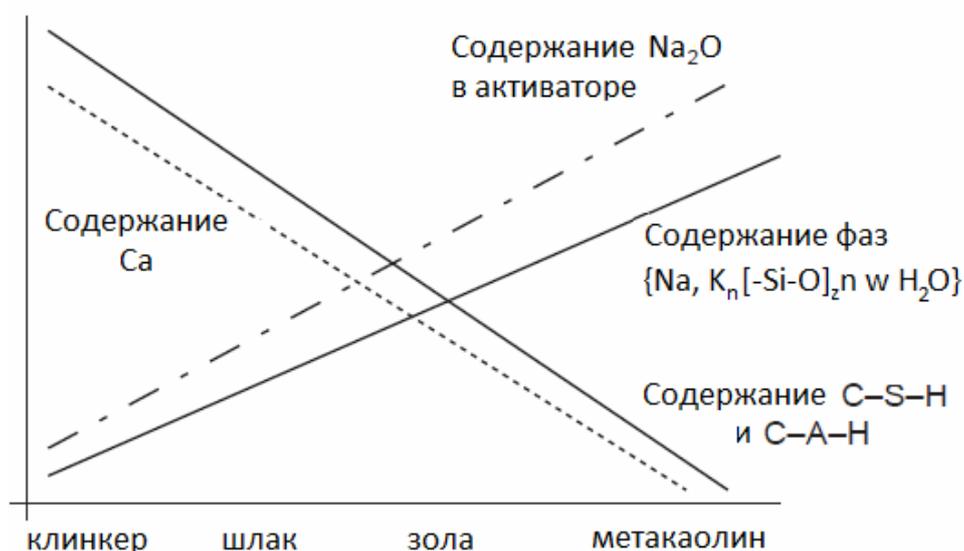


Рис. 1.15. Состав различных материалов, активированных щелочью

Наиболее изучено структурообразование шлакощелочного вяжущего на основе доменного гранулированного шлака. Отмечается, что в высококонцентрированном щелочном растворе соединения Si–O–Si и Al–O–Si

разрушаются, а затем переходят в коллоидное состояние. После возрастания количества коллоидных частиц происходит их уплотнение и упрочнение.

Продукты гидратации шлакощелочного вяжущего образуются в результате взаимодействия гидросиликатов кальция и гидроалюмосиликатов натрия; кроме того, при наличии в вяжущем глинистых минералов при их взаимодействии со щелочами синтезируются гидроалюмосиликаты (цеолиты).

Исследования показали, что продуктами гидратации шлакощелочного вяжущего являются гидросиликаты кальция и ксонолит. Применение методов рентгеноструктурного и дифференциально-термического анализа, растровой электронной микроскопии в сочетании с рентгеновским микроанализом подтвердило, что продуктом гидратации шлакощелочного вяжущего на основе доменного шлака является гель гидросиликата кальция при низком C/S-отношении. При использовании гидроксида натрия или жидкого стекла с гидроксидом натрия образуется также гидротальцит. В то же время в продуктах гидратации таких вяжущих не обнаружено гидратов цеолитовой группы.

Предполагается, что цеолитовые фазы (тоберморит, гидроксосодалит) и кристаллические соединения $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ образуются только при высоком водовязущем отношении.

Методом рентгенодифракционного анализа обнаружено, что при высокой скорости гидратации шлака образуется гель CSH ($n\text{CaO SiO}_2 m\text{H}_2\text{O}$), а на более поздних стадиях гидратации – гидротальцит. При применении этого же метода было показано, что в продуктах гидратации шлака, активированного щелочью, отсутствуют кристаллические продукты реакции, в то время как электронно-микроскопическим анализом через месяц после начала гидратации был обнаружен гидротальцит.

Установлено, что при активизации доменного шлака раствором гидроксида натрия образуются гидротальцит ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3 \cdot (\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), кальцит (CaCO_3) и гидросиликат кальция. При использовании в качестве активизатора гидроксида натрия по сравнению с активизатором на основе смеси жидкого стекла и гидроксида натрия образуются продукты гидратации с более высоким молярным отношением Al/Si. Это можно объяснить произошедшей заменой атомов кремния на атомы алюминия в силикатной цепи, образованной тетраэдрами.

Как уже отмечалось, первый материал, на основе которого был получен геополимер, – термически обработанный каолин, который под воздействием щелочи твердел. Дж. Давидовиц предложил схему процесса поликонденсации, который протекает при твердении геополимера (рис. 1.16).

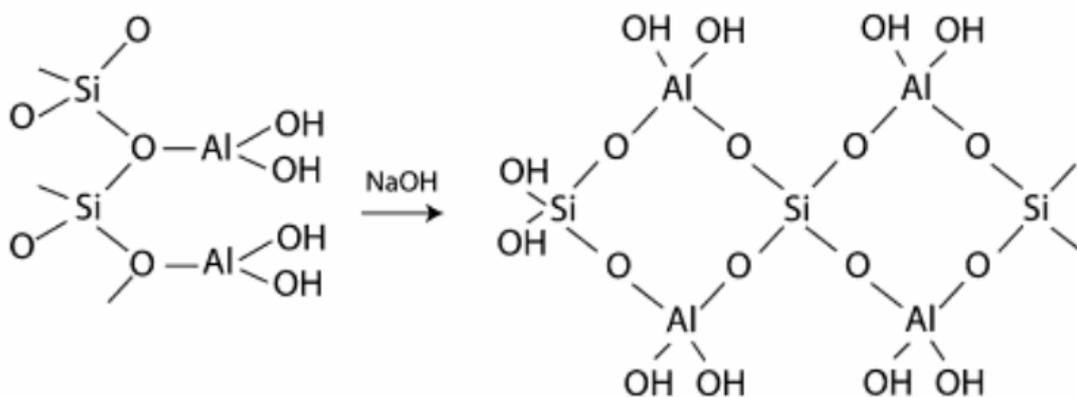


Рис. 1.16. Схема поликонденсации каолинита SiO_2 , $\text{Al}_2(\text{OH})_4$ в щелочной среде

В соответствии с этими представлениями, геополимеры – искусственно синтезированные полимерные материалы. Они имеют структуру с повторяющимися в цепях атомами кремния и алюминия. В зависимости от чередования атомов кремния и алюминия геополимеры подразделяются на полисилаты, полисилато-силоксаны, полисилато-силоксано-(дисилоксано) (рис. 1.17).

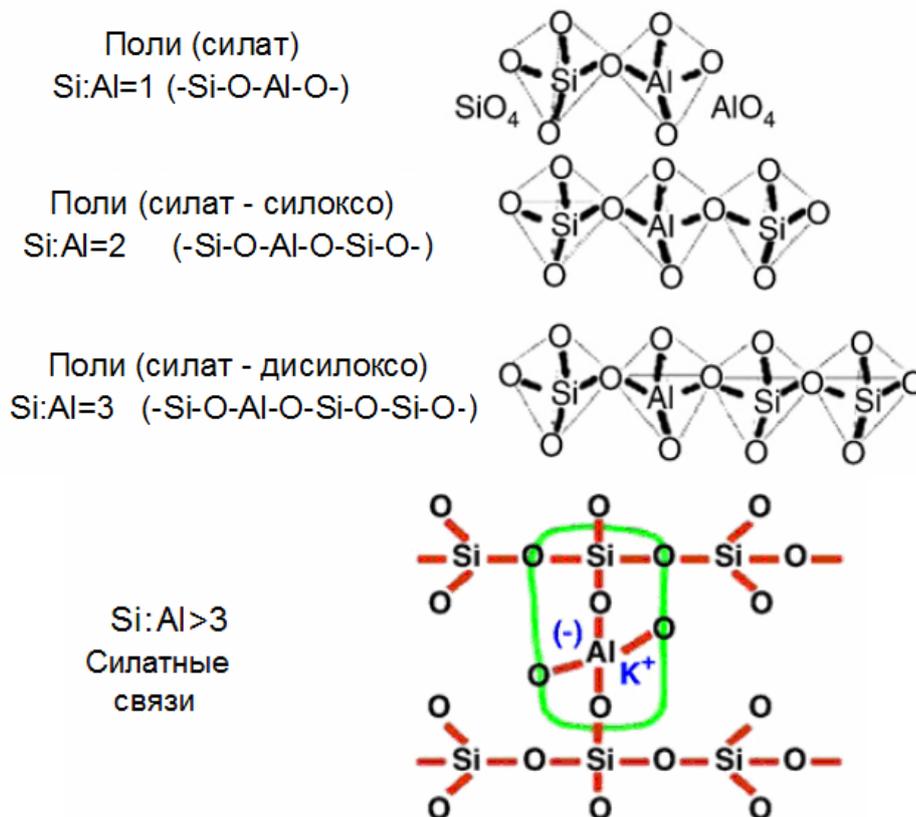


Рис. 1.17. Структурная схема геополимерных соединений

В твердеющих геополимерах постепенно образуются трехмерные алюмосиликатные структуры с эмпирической формулой



где M – это атомы или катионы K , Na или Ca ;

n – степень поликонденсации; z равно 1, 2, 3 или более.

Структуру материала образуют тетраэдры $[SiO_4]^{4-}$ и $[AlO_4]^{5-}$, связанные между собой кислородными мостиками. Соединения $Si-O-Al$ замыкаются в цепи и кольца (рис. 1.19). Положительные ионы (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) компенсируют отрицательно заряженным четырехкоординатным Al .

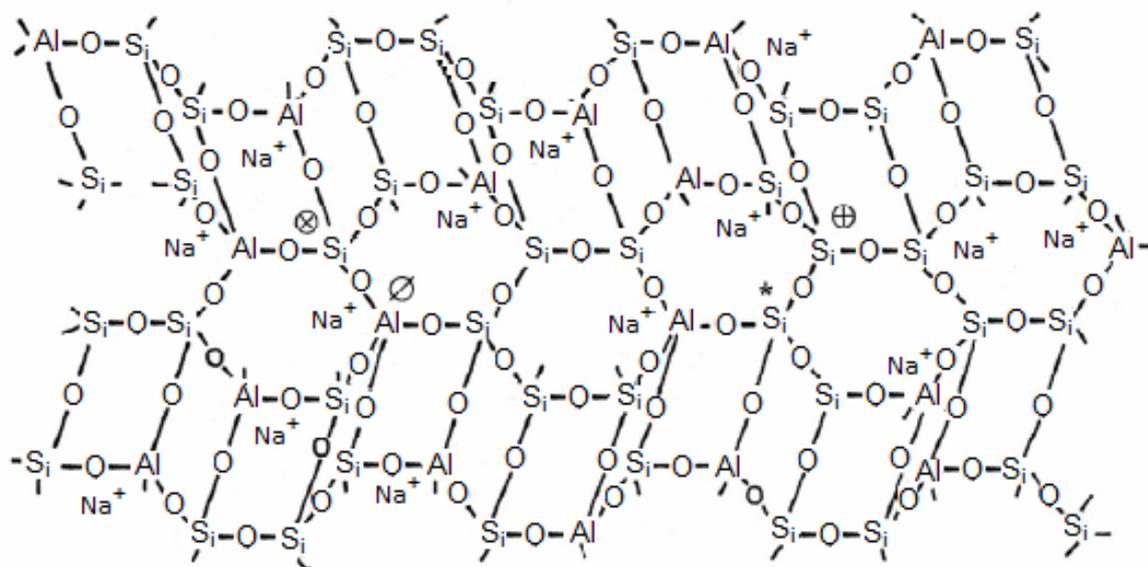


Рис. 1.19. Структура геополимеров, по данным Дж. Давидовица

Исследования геополимеров методами термического анализа, ядерного магнитного резонанса, ртутной порометрии и ВЕТ позволили В.Ф. Барбосу уточнить их структуру (рис.1.20).

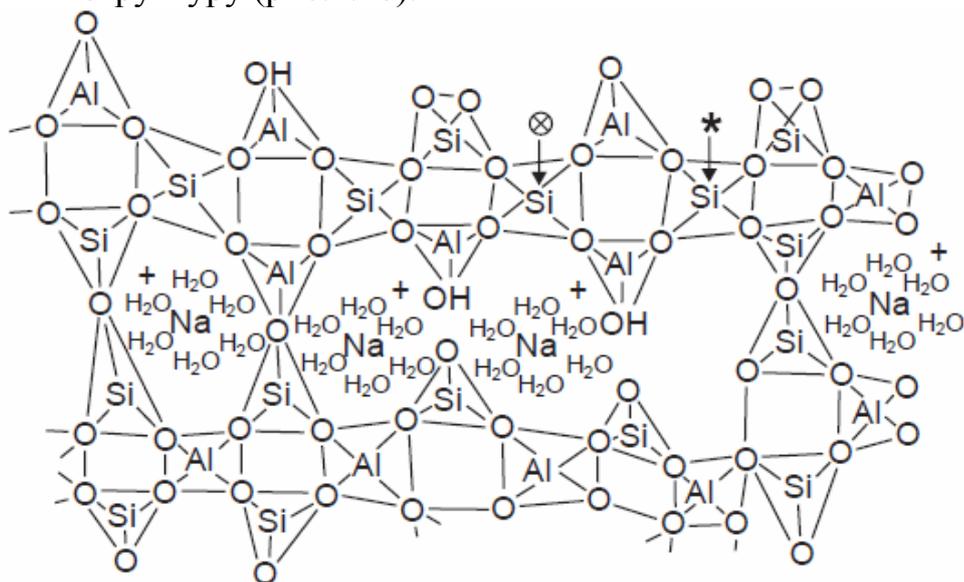


Рис.1.20. Модель структуры геополимеров, предложенная В.Ф. Барбосом

В порах геополимера содержатся вода и катионы натрия или калия, химически с ним не связанные. При высушивании они мигрируют на поверхность материала и подвергаются атмосферной карбонизации, что является причиной образования высолов на поверхности изделий.

Первый этап структурообразования геополимеров – растворение алюмосиликатного сырья. По данным П. Дуксона, растворение стекловидного алюмосиликата происходит следующим образом (рис. 1.21): вначале идет обмен ионов H^+ на Ca^{2+} и Na^+ (а), затем гидролиз алюмосиликатных соединений (б), разрушение деполимеризованной стекловидной структуры (в) и расщепление соединений Si и Al на мономерные структуры.

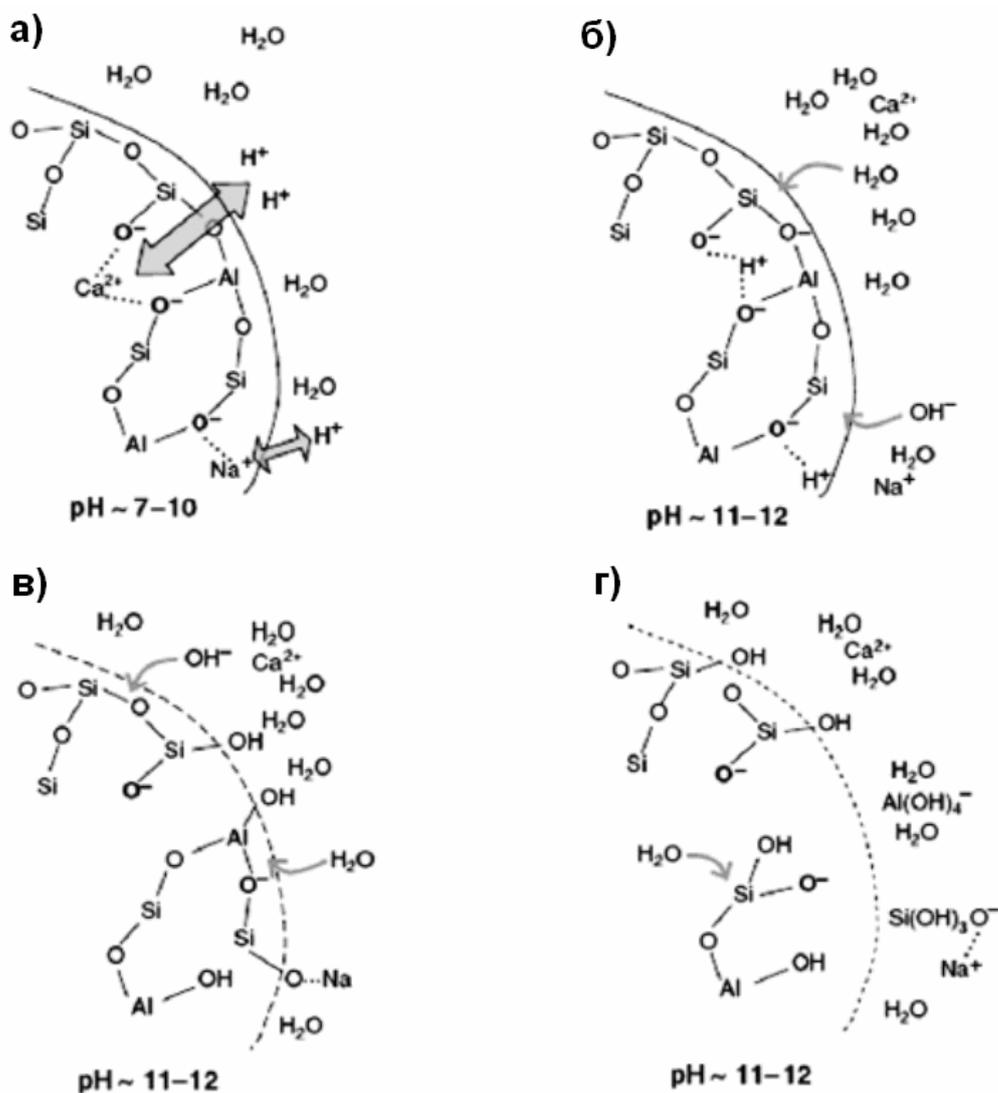


Рис. 1.21. Механизм растворения стекловидного алюмосиликата на ранней стадии реакции, согласно П. Дуксону и др. (жирным шрифтом обозначены заряженные частицы кислорода; изменения, происходящие в структурах «б» и «в»), и перемещение протонов по всей структуре.

Элементы Si и Al представлены тетраэдрами, соединенными между собой с помощью атомов кислорода)

Согласно упрощенной модели, предложенной П. Дуксоном (рис. 1.22), процесс геополимеризации начинается с растворения тонкоизмельченного, термически обработанного в щелочной среде алюмосиликатного сырья. При этом на степень растворения алюмосиликатного сырья влияют его дисперсность и реакционная способность алюминия в сырье. Растворение алюмосиликатного сырья путем щелочного гидролиза происходит при достаточном количестве воды и сопровождается разрушением соединений алюминия и кремния, которые переходят в раствор и накапливаются в виде отдельных частиц на поверхности (в мономерной форме). По мере накопления твердых частиц в растворе происходит его полимеризация, так называемая геополимеризация.

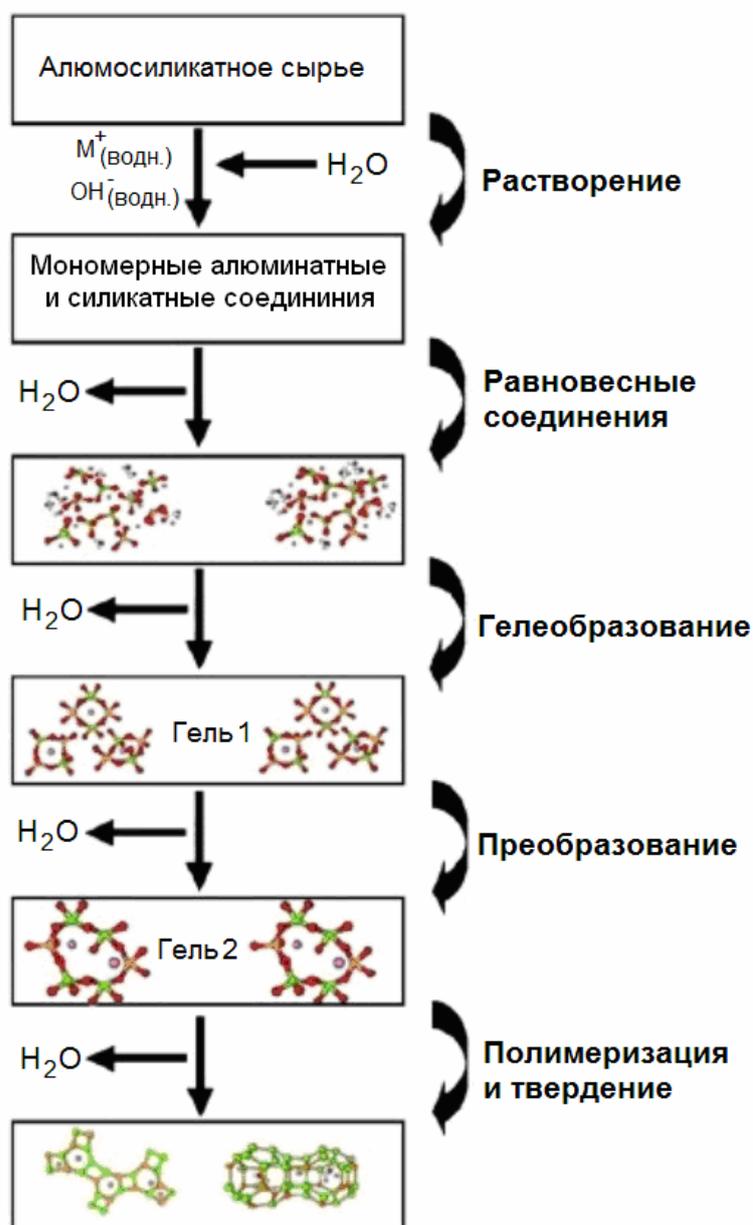


Рис. 1.22. Концептуальная модель щелочной активации алюмосиликатного сырья

Дж. Л. Провис и его сотрудники предлагают более сложную модель химических процессов твердения геополимера. Они считают, что после нескольких стадий превращений из силикатного и алюминатного мономеров образуются аморфный алюмосиликатный гель и цеолитная фаза (рис. 1.23). То есть при гидратации с увеличением растворимости алюминия (K/Al) в щелочном растворе происходит уменьшение отношения Si/Al.

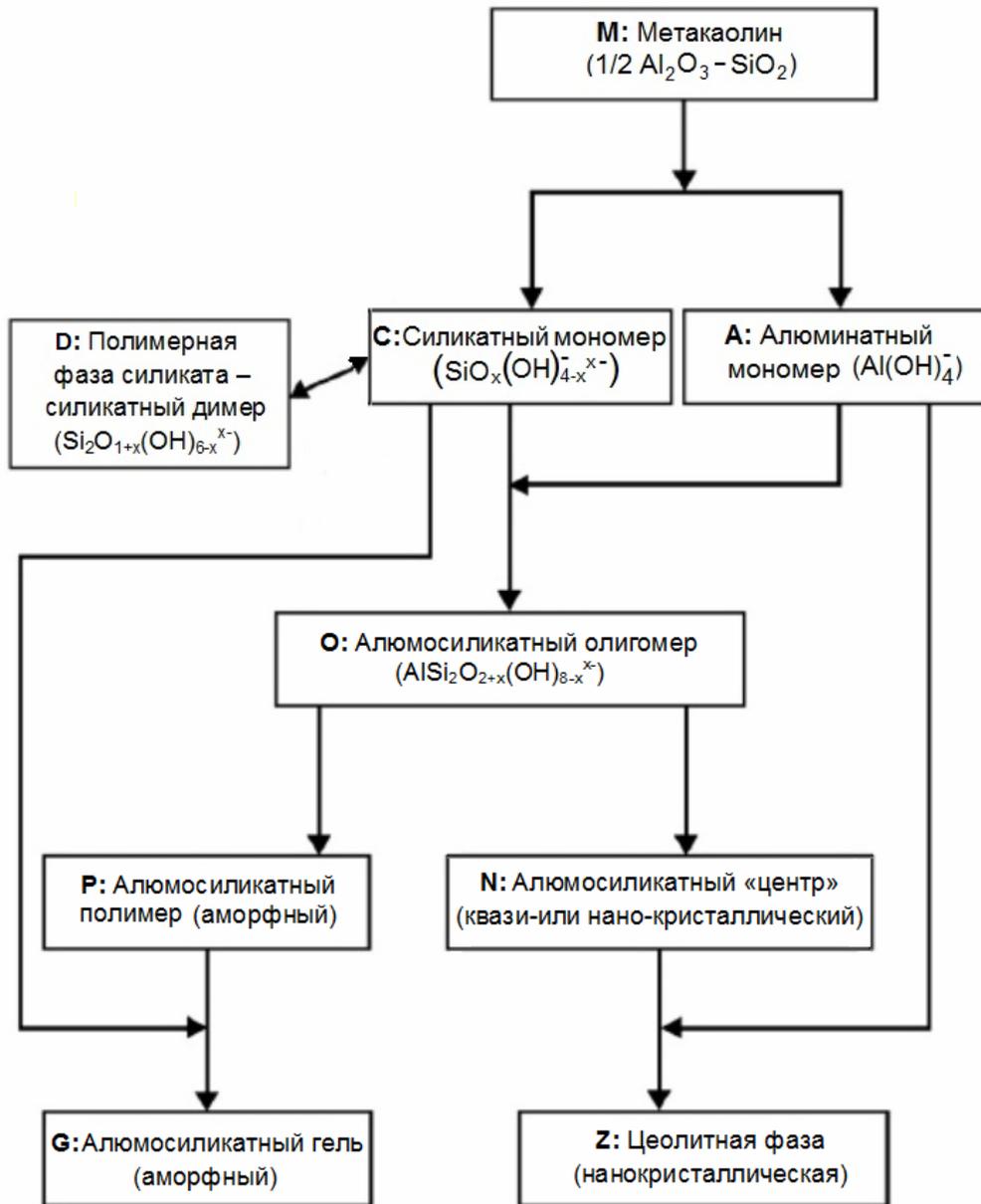


Рис. 1.23. Стадии процесса геополимеризации в соответствии с (Дж. Л. Провис и др.)

Синтез геополимеров на основе алюмосиликатного сырья с высоким содержанием наночастиц Al_2O_3 , активированного щелочным гидроксидом,

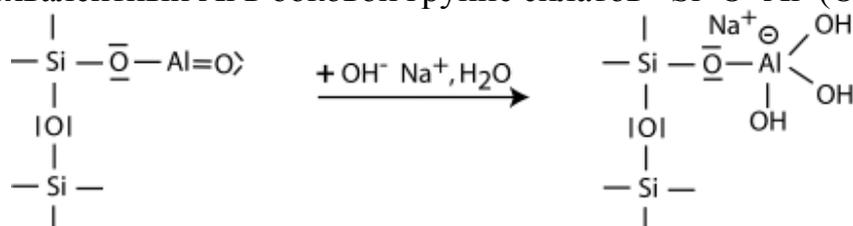
происходит через поверхностное разделения фаз без прохождения индукционного периода, присущего вяжущим с таким активатором. На начальной стадии реакции геополимерный гель преобладает над силикатным гелем. По мере затвердевания смеси образуется цеолитная фаза, которая содержит кристаллический фюзит, и структура Na-F геополимера становится типа эдингтонита.

Впоследствии такое объяснение механизма геополимеризации через щелочное растворение получило широкое распространение в научной литературе. При синтезе геополимеров процесс преобразования твердых частиц в гель происходит не в сильнощелочной среде, а в плохо сольватированных условиях.

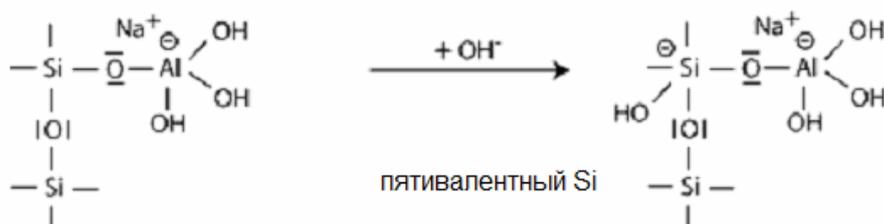
Если на первом этапе создания геополимеров к ним относили только материалы, полученные на основе метакаолина, то затем при исследовании щелочных вяжущих пришли к выводу, что сходные механизмы твердения характерны для аналогичных материалов на основе золы, шлака, термически обработанных полевошпатных горных пород, а также других горных пород и техногенных продуктов алюмосиликатного состава.

Проанализировав результаты исследований твердения геополимеров, Дж. Давидовиц предлагает описать механизм химических реакций, проходящих при их структурообразовании, через взаимодействие с NaOH или KOH в 7 стадий:

- На первой стадия при начальном взаимодействии со щелочью образуется четырехвалентный Al в боковой группе силатов $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}(\text{OH})_3-\text{Na}^+$



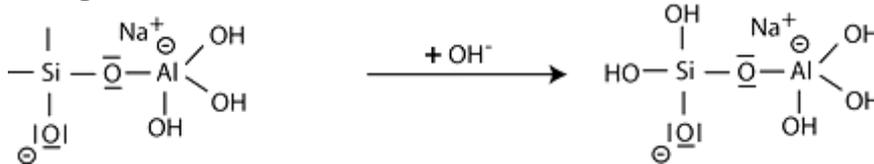
- На второй стадии начинается растворение щелочи с добавлением к атомам кремния гидроксильных групп OH^- , в результате чего увеличивается валентность электронов до пятиковалентного состояния



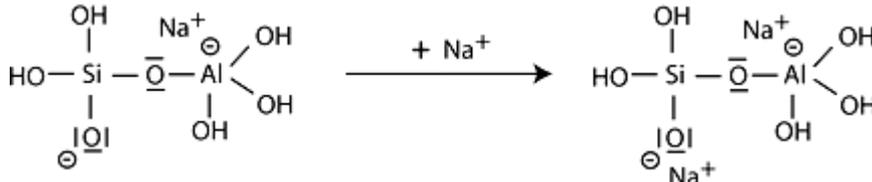
- На третьей стадии происходит отщепление кислорода, содержащегося в силоксане $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$, путем передачи электрона от Si к O с образованием промежуточных силановых групп $-\text{Si}-\text{OH}$ и основных силоксано-групп $\text{Si}-\text{O}-$



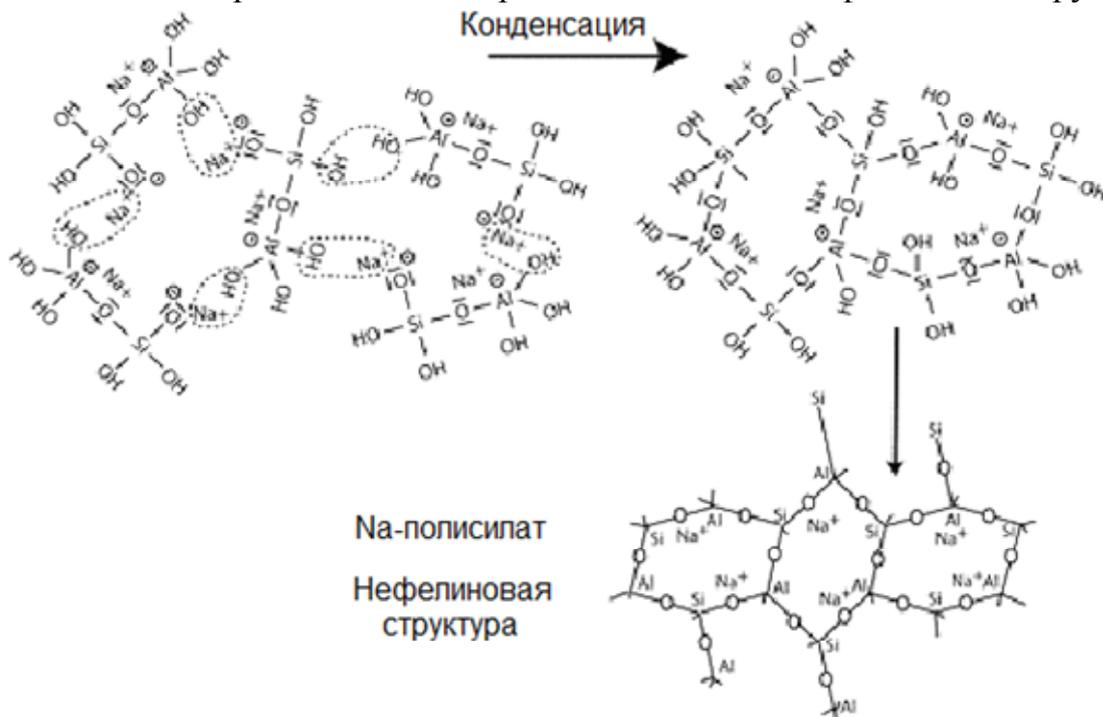
• На четвертой стадии продолжается образование силиановых групп Si–OH, образуются ортосилаты, которые являются первичными зародышами геополимеров.



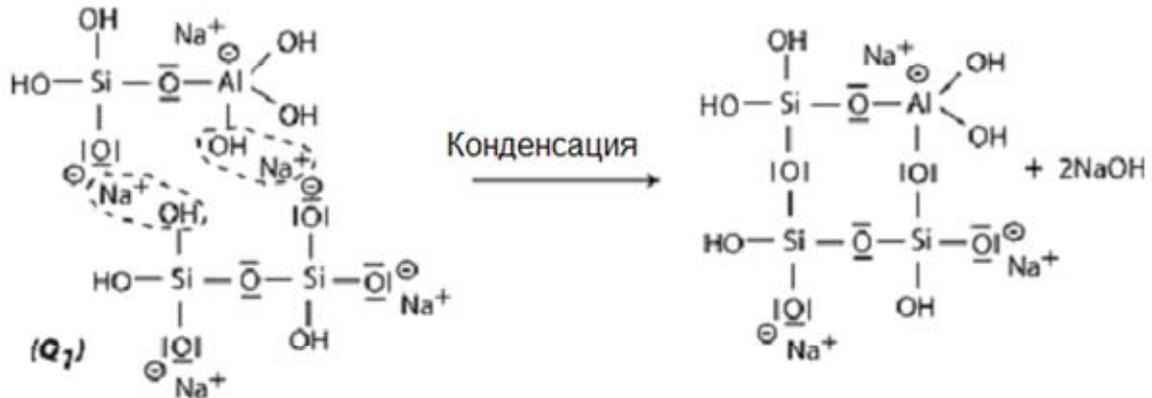
• На пятой стадии основные соединения Si–O– вступают во взаимодействие с катионами натрия Na⁺, в результате чего образуются простые (концевые) связи Si–O–Na



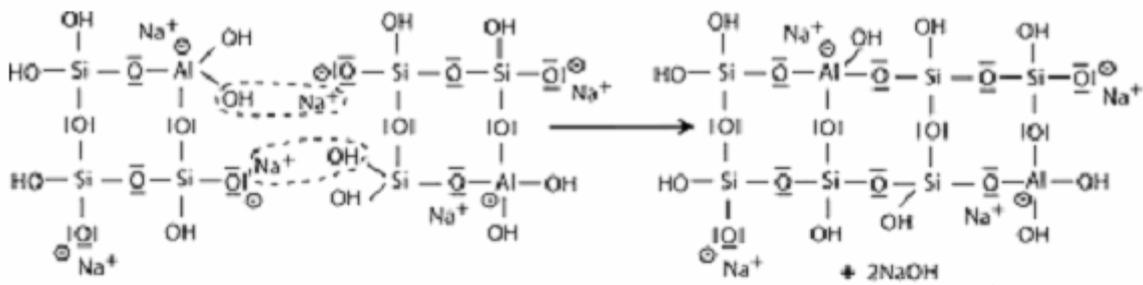
• При использовании в качестве активатора NaOH на шестой стадии происходит конденсация между ортосилатными молекулами, реакционно-активными группами Si–ONa и гидроксоалюминиевыми группами OH–Al с получением NaOH и образованием цикло-три-силатных структур, в результате чего щелочь NaOH высвобождается и снова вступает в реакцию поликонденсации с образованием в натрий-полисилатных нефелиновых структур



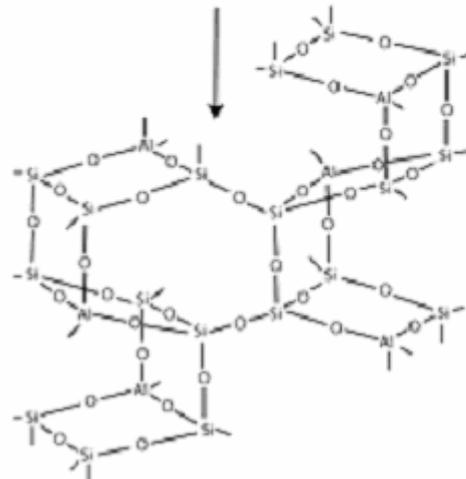
В присутствии жидкого стекла (растворимый Na-полисиликат) на шестой стадии при конденсации молекул дисиликата и ортосиликата, реакционно активных групп Si-ONa, Si-OH и гидроксоалюминатных групп OH-Al- образуется ортосилатно-дисилоксовая циклическая структура, где щелочь NaOH выделяется и реагирует снова



• На седьмой стадии продолжается поликонденсация альбитной структуры натриевого полисилата-дисилоксо с образованием типичных полевошпатных цепочных структур



Na-полисилат-дисилоксо
Альбит
Полевошпатная цепь



На рис. 1.24 представлена схема, иллюстрирующая физико-химические явления, происходящие при активации геополимеров гидроксидами щелочных металлов до начала схватывания смеси. Изначально в фазах с высоким содержанием алюминия его содержание снижается за счет переноса соединения алюминия щелочным раствором. При отсутствии

центров кристаллизации или высоком уровне растворенного силиката через некоторое время образуется гель. При гелеобразовании и реакциях конденсации вода не освобождается. Эта вода обеспечивает в дальнейшем растворение зола. Конгруэнтное растворение зола начинается после формирования новообразований – обедненных алюминием минералов зола. В результате образуется гель с более высоким содержанием Si в сравнении с первоначальным гелем. Этот новый гель с высоким содержанием Si медленно стабилизируется благодаря реакциям деполимеризации – реполимеризации, катализатором которых являются гидроксид-ионы OH^- . В результате этого процесса образуется основная геополлимерная фаза.

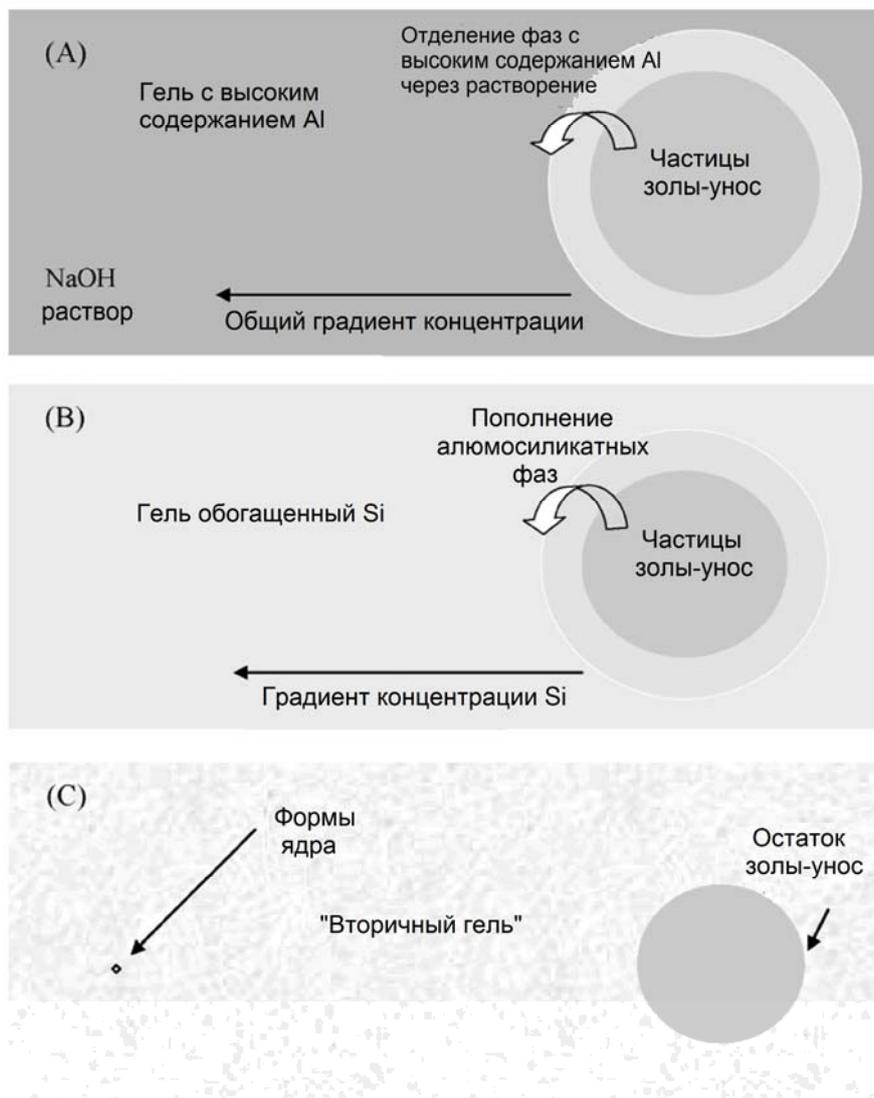


Рис. 1.24. Принципиальная схема синтеза геополлимеров до затвердевания смеси: (А) – вначале освобождается Al, и образуется гель с высоким содержанием алюминия; (Б) – растворение частиц Si с образованием высококремнеземистого геля до начала конгруэнтного растворения; (С) – гель с высоким содержанием Si переходит в псевдоравновесное состояние (в растворе находятся твердые частицы), и через некоторое время образуются зародыши

В системе, где отсутствуют центры кристаллизации, начальный гель характеризуется более высоким содержанием Al, чем Si [39]. Отношение Si/Al в геле стабилизируется, и конгруэнтное растворение происходит раньше, чем зародышеобразование, которое наблюдается при формировании вторичного геля, который находится в псевдоравновесном с водной фазой состоянии. Из-за длительного периода индукции состав водной фазы в значительной степени стабилизируется к тому времени, когда произойдет начальное зародышеобразование. Зародыши имеют такой же состав, как и гель, из которого они получены, и поэтому содержание этой фазы в структуре геополимера возрастает.

В отличие от рис. 1.24, на рис. 1.25 изображены все этапы формирования структуры геополимера при его твердении. Изначально (рис. 1.24А) частицы алюминия покидают золу-унос, образуя первичные фазы зародышей, при этом происходит рост зародышей. Добавление к растущим зародышам фаз с высоким содержанием алюминия приводит к растворению золы, предотвращению выделения алюминия в раствор активатора, тем самым ускоряется схватывание вяжущего на основе золы-уноса.

При выделении в раствор алюминия на поверхности частиц золы-уноса создается кремнистый слой, который частично деполимеризуется. Этот слой лучше растворяется, чем остальная зола-унос, из-за близости к поверхности и его частично деполимеризованной структуры. Как только этот слой растворяется, он откладывается на поверхности и размер ядра зародышей увеличивается, при этом присутствующий диффузионный гель ограничивает смешивание двух фаз, и в результате образуется высококремнеземистый гель.

Свойства геополимеров, структура и области их применения зависят от соотношения Si/Al:

- Si/Al = 1 – материалы для изготовления кирпича, керамики и других огнестойких изделий;
- Si/Al = 2 – материалы для получения вяжущих, бетона с низким выделением углекислого газа при производстве, а также материалы для капсулирования ядовитых и токсичных отходов;
- Si/Al = 3 – материалы для изготовления стекловолокна, для производства оборудования, применяемого в литейной промышленности;
- Si/Al > 3 – материалы для создания герметизирующих покрытий;
- $20 < \text{Si/Al} < 35$ – материалы для изготовления огнестойких и стойких к воздействию высоких температур фиброматериалов.

Несмотря на то что процессы структурообразования геополимерных и других вяжущих исследованы еще недостаточно хорошо, эти вяжущие рассматриваются как перспективная ресурсосберегающая альтернатива портландцементу. Существенными достоинствами геополимеров являются их высокая прочность, плотность, водостойкость, тепло- и термостойкость, коррозионная стойкость. Однако на сегодняшний день наиболее значимое

преимущество таких вяжущих заключается в возможности использования многотоннажных промышленных отходов, что является основой ресурсосбережения.

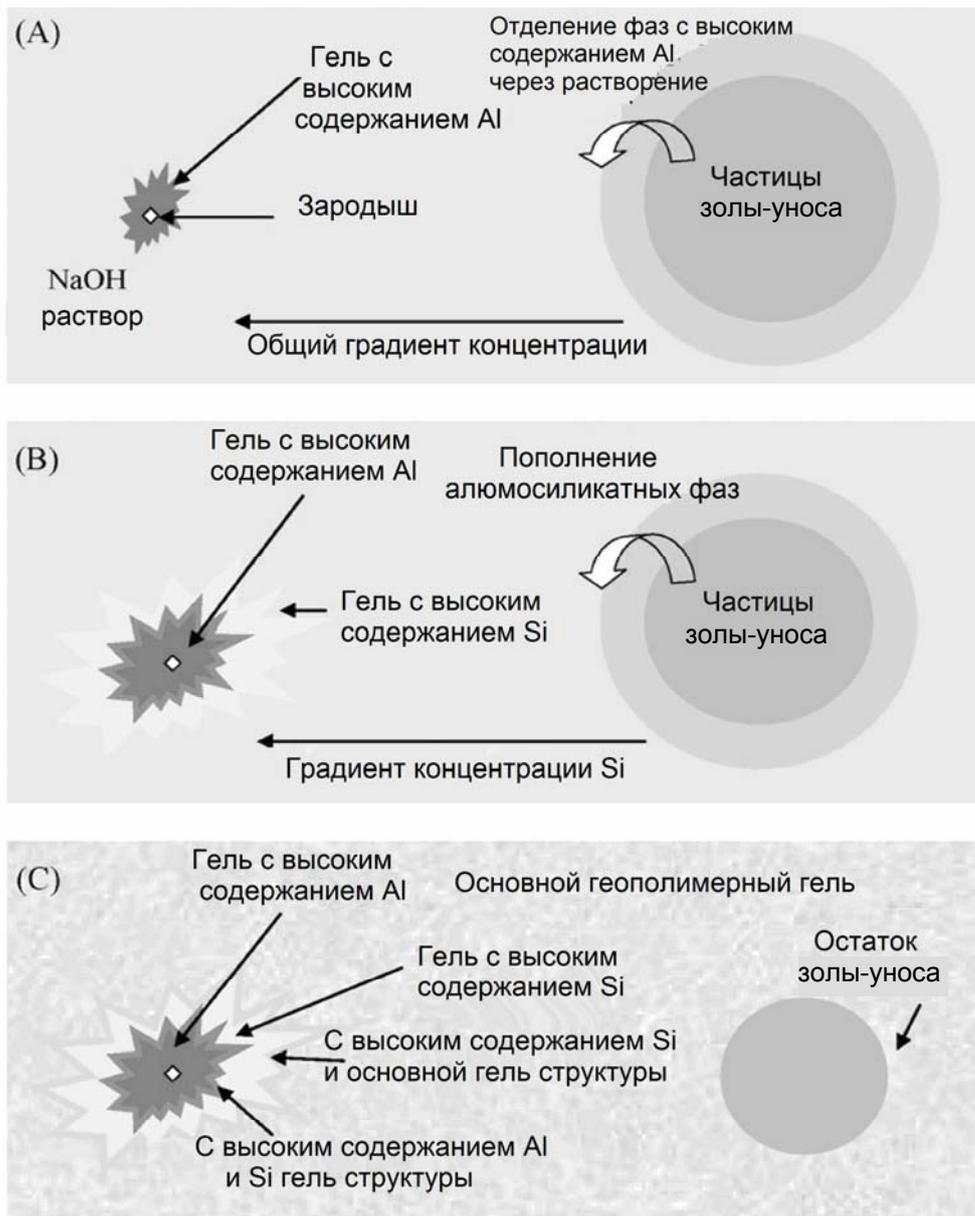


Рис. 1.25. Схематическая диаграмма синтеза геополимеров при их твердении: (A) – выделение Al в раствор активатора твердения; рост ядер геля с высоким содержанием алюминия; (B) – фазы с высоким содержанием Si растворяются из слоя с низким содержанием алюминия, при этом образуется кремнистый гель; (C) – формирование основного геля в процессе конгруэнтного растворения (относительные размеры частиц приведены без учета масштаба)

В табл. 1.4 представлены данные по сравнению портландцемента с 4 альтернативными видами вяжущих в зависимости от состава, энергетических затрат, выделения CO_2 и свойств. Между этими вяжущими

существуют как существенные, так и несущественные различия: одни характеризуются хорошей удобоукладываемостью, другие имеют высокую прочность и огнестойкость, что значительно расширяет области их использования. К основным причинам их незначительного применения относятся более высокая стоимость по сравнению со стоимостью цемента, а также специфические требования к вяжущему для изготовления бетона. В настоящее время активно разрабатываются требования к таким вяжущим, что может привести к возрастанию спроса на них. Наряду с увеличением объемов использования геополимерных вяжущих будут найдены способы управления кинетикой их структурообразования.

Кальций-алюминатные цементы (глиноземистые) характеризуются быстрым набором прочности и высокой долговечностью в сульфатных средах. Однако существенным их недостатком является потеря прочности, происходящая с течением времени из-за преобразования метастабильных продуктов гидратации в более плотные стабильные продукты гидратации с увеличением пористости. В результате недавно проведенных исследований комбинации кальций-алюминатного цемента и цементных добавок с химическими добавками были получены вяжущие с более низкой стоимостью, в которых не образуются метастабильные гидраты и исключается проблема перевода гидратов.

Сульфоалюминатные цементы имеют низкое выделение CO_2 и низкое потребление энергии. Существенными их преимуществами перед портландцементом являются быстрый набор прочности, а также возможность связывать тяжелые металлы. Недостатки этих материалов состоят в высокой стоимости бокситов, отсутствии ясных представлений о фазообразовании и развитии свойств материалов различного состава, а также данных об их долговечности. Эти проблемы в настоящее время решаются в ходе дальнейших исследований возможностей использования отходов в качестве сырья, термодинамического моделирования фазообразования и параметров долговечности цементов.

Вяжущие щелочной активации почти полностью изготавливаются из отходов. Тем не менее влияние состава сырьевых материалов на кинетику реакции и образование продуктов реакции до сих пор не изучено, что препятствует моделированию и прогнозированию развития фаз и свойств. Очень сложно охарактеризовать состав продуктов реакции таких вяжущих, потому что сырьевые материалы и продукты геля аморфны и практически не кристаллизуются. Несмотря на это, вяжущие имеют такие достоинства, как набор прочности при комнатной температуре и возможность изготовления из них крупномасштабных конструкций.

Таблица 1.4

Сравнение состава различных видов вяжущих, их преимуществ и недостатков

	Портландцемент	Глиноземистый цемент	Сульфоалюминатный цемент	Активированное щелочью вяжущее	Сульфатно-шлаковый цемент
Первичные фазы/материалы	C_3S	CA	$C_4A_3, \check{S}, C_2S, C\check{S}/C \check{S}H_2$	Алюмосиликат, щелочь	Шлак, $C\check{S}/C\check{S}H_2$
Вторичные фазы/материалы	$C_2S, C_3A, C_4AF, \check{S}H_2$	$C_{12}A_7, CA_2, C_2S, C_2AS, C_4AF$	C_4AF, CA, C_2AS		Щелочь/портландцемент
Гидраты	C-S-H, CH, AFt	$CAH_{10}(m^*), C_2AH_8(m), C_3AH_6, AH_3$	Aft, AH_3, AFm, C_2ASH_8	Гель (N-A-S) и /или C-(A)-S-H, цеолиты, гидротальцит	Aft, C-S-H, AFm, гидротальцит
Сырьевые материалы	$C_3S=0,578$	CA=0,279	$C_4A_3\check{S}=0,216$ $C_2S=0,511$	Активатор NS=0,361	0
CO_2 (г/г)					
Первичная фаза	$\sim 1450^\circ C$	$> 1450^\circ C$	$1250^\circ C$		N/A
Температура обжига	$\sim 1450^\circ C$	$> 1450^\circ C$		Зола-унос/шлак: N/A Метакаолин: $800^\circ C$	N/A
Затраты энергии на измельчение (кВт/т)	30	> 30	~ 20	Шлак: 50	Шлак: 50
Преимущества	- Долгая история - Стандартные составы	- Быстрый набор прочности - Сульфатостойкость - Отсутствие щелочекремнеземистых реакций - Износостойкость	- Низкое выделение CO_2 - Низкие затраты энергии - Быстрый набор прочности - Компенсированная усадка	- Низкотемпературная реакция - Жаро- и кислото-стойкость	- Низкая температура гидратации - Долговечность в агрессивных средах
Недостатки	- Высокие затраты энергии - Высокое выделение CO_2 - Ограничение по прочности в раннем возрасте - Низкая коррозионная стойкость	Потеря прочности при преобразованиях неустойчивых гидратов в устойчивые	- Малоисследованная долговечность - Иногда расширение	- Иногда медленный прирост прочности; - Активация едким раствором щелочи - Изменчивая реология - Малоисследованная долговечность	- Медленный набор прочности

Примечание: m* – метастабильный.

Сульфатошлаковые цементы обладают следующими преимуществами: почти полностью изготавливаются из отходов; низкотемпературное производство и высокая долговечность в агрессивных средах, таких, как морская вода. В настоящее время они вновь начинают активно применяться; так, Европейский Союз восстановил требования по их использованию и характеристики на них. Недостатком таких вяжущих является медленный набор прочности, но, как и портландцемент, сульфатошлаковый цемент через 28 дней имеет высокую прочность.

Контрольные вопросы

1. В чем состоит суть операции грануляции доменного шлака?
2. Почему для производства шлакощелочных и геополимерных вяжущих необходимо использовать гранулированные шлаки?
3. Что собой представляет зола-унос? В каких условиях образуется зола-унос?
4. Почему в золе-уносе большое содержание стеклофазы?
5. На какие классы и по содержанию какого оксида подразделяются золы-уносы?
6. Назовите основные области применения золы-уноса.
7. На какие группы делятся магматические горные породы?
8. Какие щелочные активаторы используются для получения шлакощелочных и геополимерных вяжущих?
9. Какие технологические операции включает в себя технология шлакощелочных и геополимерных строительных материалов?
10. Для каких изделий могут использоваться шлакощелочные и геополимерные растворы и бетоны?

2. ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ДОЛГОВЕЧНОСТЬ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Разрушение строительных материалов может происходить под влиянием различных эксплуатационных факторов, которые можно разделить на две группы:

- силовое воздействие, связанное с восприятием полезной нагрузки собственного веса материалов и конструкций;
- процессы разрушения материала под воздействием окружающей среды или внутренних процессов, развивающихся в материале.

Первая группа факторов учитывается при расчете конструкций на действие различных нагрузок и изучается в курсе «Строительные конструкции».

Вторая группа факторов включает в себя химическую коррозию строительных материалов, их разрушение под действием замораживания и оттаивания, насыщения и высушивания, а также внутренней коррозии в результате объемных изменений при взаимодействии некоторых компонентов материалов, например щелочей, содержащихся в вяжущем, с активным кремнеземом заполнителя.

На рис. 2.1 показаны три основные причины разрушения железобетонных конструкций: физический износ, коррозия бетона и арматуры.

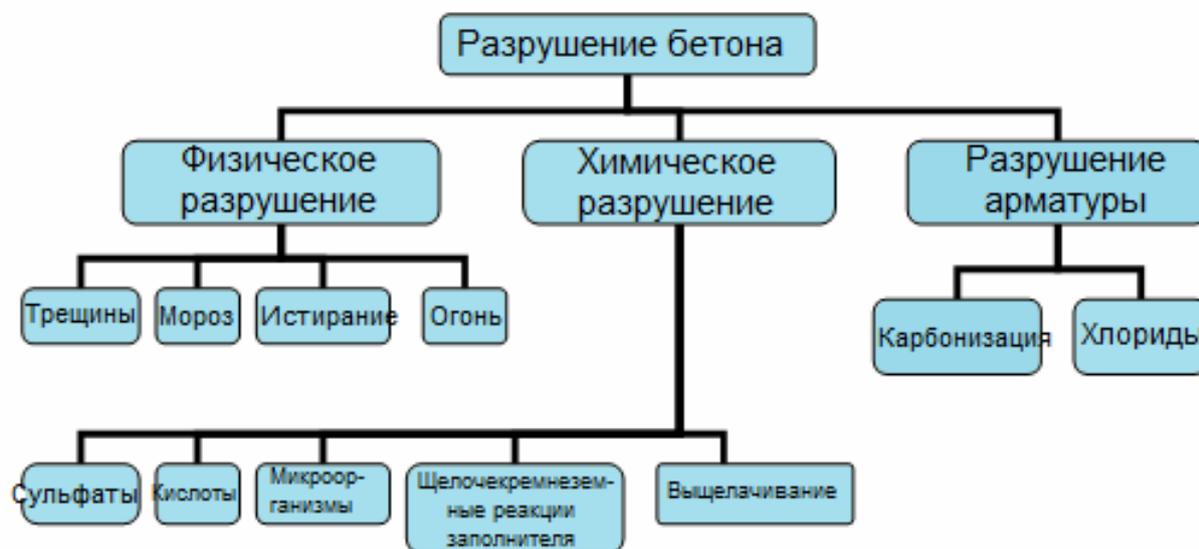


Рис. 2.1. Причины разрушения железобетонных конструкций

По некоторым данным, ведущей причиной разрушения железобетонных конструкций является разрушение под действием карбонизации и хлоридных ионов, вызывающих коррозию арматуры. Диоксид углерода и хлориды, напрямую не воздействуют на бетон, а способствуют коррозии

арматуры в бетоне. Атмосферный углекислый газ вступает в реакцию с гидроксидом кальция, вызывая уменьшение рН в поровом пространстве. В результате защитные свойства бетона по отношению к арматурной стали снижаются. Хлоридные ионы могут проникать в бетонную смесь через заполнитель, воду затворения или ускоряющие добавки. Однако на практике это редко происходит вследствие жестких ограничений по содержанию хлоридов в бетоне. Как правило, хлориды проникают в бетон снаружи, либо из морской воды или в результате применения антиобледенительных солей. Углекислый газ и соединения хлора, а также другие агрессивные вещества могут вызвать разрушение бетона только в присутствии воды.

Механизм проникновения хлоридов и диффузия CO_2 из окружающей среды вместе с процессом перемещения воды в бетоне играет важную роль в разрушении бетона. Эти явления являются ключевыми факторами, определяющими долговечность бетона на основе портландцемента и геополимерного бетона.

Долговечность и многие другие свойства геополимерных бетонов зависят от тех же факторов, которые являются определяющими для долговечности шлакощелочных вяжущих (рис.2.2).



Рис. 2.2. Система факторов, определяющих структуру и свойства композиционных шлакощелочных вяжущих, по данным Н.Р. Рахимовой

Определяющее влияние на долговечность материала, наряду с его химико-минералогическим составом, оказывает поровая структура, от которой зависит его проницаемость для жидкостей и газов, вызывающих физическую и химическую коррозию. Часто проницаемость бетона является свойством, определяющим долговечность материала.

Существуют различные условия проникновения жидкостей в материал, например капиллярный подсос, адсорбционное водопоглощение, инфильтрация жидкостей под давлением (в гидротехнических сооружениях и резервуарах). В зависимости от условий поступления в строительный материал воды или растворов коррозионно-активных веществ скорость деструктивных процессов будет различной.

Многочисленные исследования доказали, что долговечность строительных материалов зависит от размерных характеристик их открытой пористости. При оценке влияния структуры бетона на его коррозионную стойкость большое значение имеет распределение объема пор по размерам. Преобладание пор меньших размеров способствует повышению химической стойкости бетона; крупные поры влияют не только на его прочность, но и на проницаемость, которая, в свою очередь, оказывает воздействие на долговечность.

2.1. Морозостойкость строительных материалов и конструкций

Морозное разрушение строительных материалов может происходить на значительной территории нашей страны, Европы и Северной Америки. Для климатических районов с холодным климатом этот вид деструкции строительных материалов является основным. Для обеспечения долговечности материалов с точки зрения их морозостойкости в нормативных документах устанавливаются определенные требования, зависящие от климатической зоны, в которой эксплуатируется материал.

Морозостойкость – способность строительного материала в насыщенном водой состоянии выдерживать многократное попеременное замораживание и оттаивание. Причиной, вызывающей разрушение строительного материала при таком воздействии окружающей среды, является давление на стенки пор, которые возникли за счет снижения плотности образующегося льда, а также воды при снижении температуры ниже 4 °С (рис.2.3). При образовании льда происходит увеличение объема воды на 9,8 %. Образование льда в порах приводит к снижению проницаемости строительного материала и повышению гидростатического давления в порах, что наряду с давлением льда создает дополнительно напряжение в структуре материала. Вода в порах бетона замерзает при температуре ниже 0 °С. Чем меньше диаметр пор, тем ниже температура замерзания воды. В

связи с этим при испытании морозостойкости образцы, насыщенные водой, охлаждают до температуры $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$.

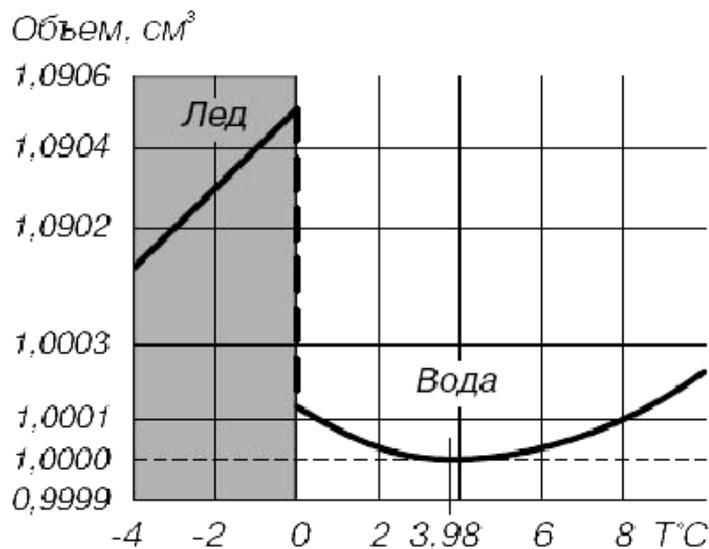


Рис. 2.3. Изменение объема воды при охлаждении и образовании льда

Циклическое замораживание и оттаивание приводит к накоплению усталостных дефектов структуры бетона и к его разрушению. На интенсивность разрушения влияет не только температура, но и скорость ее изменения. При быстром замораживании и оттаивании интенсивность деградации структуры материала повышается. В связи с этим сначала происходит разрушение поверхностей материала, а затем – деструкция во всем объеме материала.

При насыщении бетона противогололедными растворами, например раствором хлорида натрия, интенсивность морозного разрушения возрастает в несколько раз, причем деструкция ускоряется не только при использовании в качестве антифризов растворов хлоридов или сульфатов, которые вызывают химическую коррозию цементного камня. Морозное разрушение материала интенсифицируется даже при его насыщении растворами инертных по отношению к вяжущему веществ, например глицерина.

По поводу причин снижения морозостойкости при использовании противогололедных реагентов в настоящее время нет единого мнения. Наиболее вероятной причиной считается полное насыщение материала жидкостью при снижении температуры ее замерзания и, соответственно, увеличения суммарного давления льда.

Более интенсивное морозное разрушение строительных материалов при их насыщении раствором соли учитывается при определении морозостойкости. Для дорожных бетонов, которые в зимний период могут обрабатываться противогололедными реагентами, морозостойкость определяется после их насыщения 5 %-м раствором хлорида натрия. Обычные бетоны также могут испытывать с использованием солевого раствора. При

этом один цикл в таких условиях испытания соответствует нескольким циклам замораживания бетона, насыщенного водой.

Морозостойкость зависит в основном от структуры пор материала, которая определяет его водопоглощение и соответственно количество образовавшегося в порах льда. Характер пор оказывает большое влияние на морозостойкость материала.

Сферические поры, условно замкнутые поры, образовавшиеся за счет вовлечения воздуха при перемешивании сырьевой смеси, практически никогда не заполняются водой полностью, в них остаются воздушные «карманы», которые служат резервными объемами для расширяющегося льда в процессе замораживания воды. Вода в порах геля, имеющих наноразмерный уровень, практически никогда не замерзает.

Негативное влияние на морозостойкость оказывают капиллярные поры с размерами от нескольких сотых до 1 мм, которые образуются в результате введения в бетонные смеси дополнительного количества воды, обеспечивающей удобоукладываемость бетонной смеси или пластичность глиняного теста. Эта вода химически не связывается с вяжущим и остается в свободном виде в капиллярных порах. Замораживание материала приводит к образованию льда и морозному разрушению материала.

С учетом влияния различных видов пор на морозостойкость направленное изменение этой характеристики возможно за счет увеличения до оптимального объема сферических условно замкнутых пор и снижения содержания капиллярных пор. В бетонах на основе различных вяжущих, включая геополимерное, замкнутые поры могут образовываться в результате введения воздухововлекающих добавок, например СНВ, СДО, ЩСПК, или специально синтезированных полимеров.

Для снижения проницаемости и водопоглощения строительного материала в его состав могут вводиться гидрофобизирующие или кальматирующие добавки. Гидрофобизирующие добавки уменьшают смачиваемость стенок капиллярных пор, существенно снижая водопроницаемость материала. Гидрофобизирующие добавки могут использоваться также для частичной или полной пропитки материала после его изготовления, а также в процессе эксплуатации. Для этих целей применяются обычные кремнийорганические жидкости. Кальматирующие добавки обеспечивают «закупорку» пор водонерастворимыми продуктами и снижают проницаемость материала. В качестве таких добавок могут использоваться соли жирных кислот, например стеараты и олеаты натрия, кальция и магния.

При применении сильнощелочных активаторов воздухововлекающее действие некоторых добавок может снижаться или полностью отсутствовать. Поэтому при использовании в качестве активаторов щелочи или жидкого стекла необходимо опытным путем проверить эффективность этих добавок.

В структуре шлакощелочного и геополимерного камня присутствует достаточное количество замкнутых пор сферической формы. Такая структура геополимерного камня обуславливает высокую водонепроницаемость и морозостойкость бетона. Для шлакощелочных и геополимерных бетонов характерны марки по водонепроницаемости W4–W30, а по морозостойкости F200–F1000. Морозостойкость бетонов на шлакощелочных и геополимерных вяжущих значительно выше, чем морозостойкость портландцементных бетонов.

Экспериментально установлено, что геополимерный бетон (табл. 2.1) с расходом золы 230 кг /м³ и шлака 58 кг/м³ имеет низкую морозостойкость. Увеличение доли шлака в вяжущем в 2 с лишним раза позволяет существенно повысить морозостойкость геополимерного бетона, но при этом морозосолеустойкость бетона имеет низкие показатели, что не позволяет использовать его в дорожном строительстве. Дальнейшее повышение доли шлака и снижение доли золы, а также уменьшение расхода щелочного активатора обеспечивают значительное повышение морозо- и морозосолеустойкости бетона. Кроме того, такой бетон имеет высокую износостойкость, что также повышает его долговечность.

Т а б л и ц а 2.1

Составы бетонов, кг/м³

Сырьевые материалы	Геополимерный бетон				Бетон на основе портландцемента
	МІ-1	МІ-3	МІ-5	МІ-6	
Зола-унос	234	146	230	57	-
Реакционно-активные отходы	-	-	-	83	
Шлак, кг	58	146	57	230	-
Цемент СЕМ І 32,5 Б	-	-	-	-	340
Раствор силиката натрия	53	59	66	33	-
NaOH (твердый)	30	28	24	12	-
Вода	115	120	127	111	170
Заполнитель	1878	1878	1878	1878	1878
Плотность, кг/м ³	2368	2377	2382	2408	2388

2.2. Коррозионное разрушение

Химическая коррозия, наряду с морозным разрушением, является одной из ведущих причин потери строительными материалами работоспособности. На интенсивность коррозионного разрушения влияние оказывают три группы факторов:

1) проницаемость материала для жидкой или газообразной среды, содержащей в своем составе коррозионно-активные агенты; проницаемость оказывает большое влияние на скорость деструктивных процессов, так как суммарная площадь стенок пор материала намного выше площади наружной поверхности изделия или конструкции;

2) способность содержащихся в окружающей среде и поступающих в материал веществ реагировать с ним с образованием менее прочных, более растворимых или увеличивающихся в объеме продуктов реакции;

3) наличие достаточного количества коррозионно-активных веществ в окружающей материал среде.

Основные процессы перемещения агрессивных веществ через бетон можно классифицировать на три типа следующим образом:

1. Поглощение и движение жидкостей в порах цементного камня в результате капиллярного всасывания в условиях окружающей среды, когда бетон поглощает влагу за счет капиллярного всасывания из пор, заполненных жидкостью. Капиллярное всасывание происходит тогда, когда бетон находится в сухом или частично сухом состоянии, а в поровом пространстве на поверхности материала имеется влага. Этот тип проницаемости характерен для прибрежных сооружений, где хлоридные и сульфатные соли разносятся ветром и попадают на поверхность бетона. После выпадения осадков в виде дождя на поверхности образуются хлоридные и сульфатные ионы, которые затем проникают в бетон, разрушая его.

2. Перемещение жидкой фазы в бетоне под давлением. Скорость движения жидкости описывается законом Дарси для ламинарного течения жидкости через поры. Она зависит от градиента давления и размера взаимосвязанных пор в материале. Течение жидкости в бетоне проходит в насыщенных условиях с сообщающимися порами размером более 120 мкм. Для того чтобы оценить долговечность и надежность конструкций, таких, как дамбы, фундаменты и подземные сооружения, которые находятся в постоянном контакте с водой, необходимо определять проницаемость бетона.

3. Перемещение жидкой фазы, газа или ионов в порах материала, возникающее из-за градиента концентрации. Наряду с градиентом концентрации и размером капиллярных пор, скорость диффузии зависит от типа проникающего вещества и химических свойств бетона.

Диффузия газов в насыщенном жидкостью бетоне происходит очень медленно. Это явление более характерно для бетонов в наземных сооружениях, таких, как здания и мосты, где бетон находится в практически сухом состоянии. Для оценки долговечности сооружений, подвергающихся воздействию воды, необходимо определять диффузию хлоридных и сульфатных ионов.

Перемещение хлоридных ионов в порах бетона отличается от перемещения воды в бетоне, потому что бетон в данном случае сопротивляется еще и движению ионов. Диффузия включает в себя движение отдельных молекул или ионов из высококонцентрированных зон в менее концентрированные зоны. Диффузия происходит в условиях полного насыщения, а сорбция – при ненасыщенном состоянии.

Процесс диффузии может быть описан с помощью первого закона Фика:

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x},$$

где F – поток жидкости;

C – концентрация иона;

x – расстояние от поверхности;

D – коэффициент диффузии.

Это уравнение может быть применено лишь при стационарном потоке жидкости, где параметры потока – скорость, давление и плотность – постоянны в любой точке в любое время.

Для длительно продолжающейся диффузии, когда поток ионов неустойчив, можно применять второй закон Фика. В соответствии с этим законом изменение содержания ионов хлорида в единицу времени равно изменению потока на единицу длины:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 F}{\partial x^2}.$$

Определяющее влияние на коррозию оказывает химическая структура материала. Стойкость к коррозии геополимерного камня на основе активированной щелочью золы-уноса зависит от внутренней упорядоченности компонентов в алюмосиликатном геле. Геополимерные материалы, полученные щелочной активацией, в тех случаях, когда активатором выступает гидроксид натрия, имеют более кристаллическую структуру, чем геополимеры, полученные в результате активации силикатом натрия. При этом чем выше степень кристалличности, тем более коррозионностойки геополимеры в агрессивных средах, таких, как растворы серной и уксусной кислоты. Это явление при использовании активатора гидроксида натрия можно объяснить образованием более стабильной полимерной алюмосиликатной структуры с поперечными связями. В любом случае строительные растворы, полученные из геополимерного вяжущего на основе золы-уноса, обладают в кислых растворах более высокой коррозионной стойкостью, чем обычное портландцементное тесто.

Другой важной проблемой обеспечения долговечности геополимерных материалов является их чувствительность к щелочно-кремнезёмным реакциям из-за их высокой щелочности. Учитывая небольшое количество

СаО в этом виде материалов, по долговечности они могут отличаться от портландцемента. Исследования склонности геополимерных материалов к щёлочно-кремнезёмным реакциям показали, что геополимерные растворы, полученные на основе золы-уноса, активированной 8 М NaOH, характеризовались меньшим значением расширения по сравнению с портландцементными растворами. В связи с отсутствием данных по долговечности геополимерных вяжущих на основе золы-уноса были проведены исследования геополимерных растворов на основе активированной щелочью золы-уноса класса F, подвергшихся химическому воздействию агрессивных сред (морской воды, сульфатов, кислот) и их стойкости к расширению в связи с возможными щёлочно-кремнезёмными реакциями.

Долговечность геополимерного бетона при действии коррозионно-активных сред выше, чем долговечность портландцементного бетона, что объясняется различиями минералогического состава и микроструктуры материалов. Долговечность железобетонных конструкций на основе портландцемента определяется содержанием в его структуре силикатных и алюминатных фаз кальция, которые подвергаются разрушающему воздействию сульфатных ионов, содержащихся в почве, сточной или морской воде.

Повышенная коррозионная стойкость геополимерных материалов обусловлена тем, что в продуктах их твердения нет высокоосновных гидроалюминатов кальция, вызывающих сульфатную коррозию цементов, а также отсутствует свободная известь, выщелачивание которой приводит к разрушению цементного камня в мягких водах. Вследствие этого по стойкости в среде с низкой гидрокарбонатной жесткостью, в минерализованных сульфатных и магниезальных водах геополимерные бетоны превосходят бетоны не только на портландцементе, но и на сульфатостойком цементе. Кроме того, они являются стойкими к действию бензина и других нефтепродуктов, концентрированного аммиака, растворов сахара и слабых растворов органических кислот; отличаются также высокой биостойкостью.

В затвердевшем портландцементе C_3A взаимодействует с сульфат-ионами в присутствии $Ca(OH)_2$ с образованием этtringита и гипса, что приводит к разрушительному расширению бетона и разрушению несвязанных гранулированных частиц. Причиной снижения долговечности бетона также является коррозия арматуры, которая в основном вызвана карбонизацией $Ca(OH)_2$, что приводит к снижению pH цементирующей матрицы. Считается, что причины появления щёлочно-кремнезёмистых реакций – высокая влажность, присутствие щелочей и потенциально реакционных заполнителей. Следовательно, низкое содержание Са в щелочных вяжущих на основе золы-уноса является важным фактором, который необходимо учитывать при создании долговечных материалов. При использовании такой золы-уноса для создания геополимеров

основным продуктом реакции является щелочной алюмосиликатный гель с трехмерной структурой, который существенно отличается от C–S–H геля, образованного при гидратации портландцемента. При выдержке в течение 7-28 дней геополимерных растворных смесей на основе золы-уноса в сульфатном растворе и морской воде прочность образцов с увеличением продолжительности нахождения возрастала. Прирост прочности также отмечается и на образцах геополимеров на основе метаксаолина. При этом наибольшей прочностью обладали вяжущие, в которых в качестве активаторов использовались растворимые силикаты.

В составе и микроструктуре геополимеров при выдержке образцов в солевом растворе не наблюдается никаких изменений. Тем не менее в некоторых случаях было обнаружено присутствие фаз, таких, как сульфат натрия, что меньше связано с разрушением матрицы, чем с внутренней миграцией сульфатных ионов через пористую структуру. В связи с большим количеством Na в системе эти сульфатные ионы выпадают в осадок в зазорах или порах в геополимерной матрице в виде сульфата натрия.

В образцах, погруженных в морскую воду, ионы магния проникали в матрицу. В этом случае происходят обменные процессы между ионами магния и Na, что приводит к изменению морфологии и состава геля и незначительным изменениям прочности материала.

Различия в свойствах при испытании на долговечность геополимеров, активированных силикатами и гидроксидами щелочных металлов, вызваны структурными изменениями в образовавшемся щелочном алюмосиликатном геле, а также изменениями количества кристаллической фазы (цеолита) в матрице вследствие различного отношения Si/Al в системе.

Известно, что присутствие растворимых силикатов в активирующем растворе, как правило, снижает степень кристаллизации щелочалюмосиликатных вяжущих и задерживает кристаллизацию цеолита. Однако исследования показывают, что, когда содержание силикатных ионов, присутствующих в растворе щелочного активатора, достигает порогового значения, образуется гель и происходят цеолитные процессы. Более того, присутствие силикатных ионов приводит к образованию более компактных структур с гелем с высоким содержанием Si. Это объясняет более высокую прочность геополимерных растворов, активированных жидким стеклом, по сравнению с геополимерами, активированными раствором гидроксида щелочного металла.

При исследовании коррозионной стойкости геополимеров к воздействию кислот было установлено, что геополимерные образцы обладают стойкостью к воздействию децинормального раствора соляной кислоты.

Выдержка неорганического полимера в высококислом растворе оказывает влияние на процесс dealюминирования алюмосиликатной структуры. В результате воздействия кислоты разрушаются связи Si–O–Al,

увеличивается количество Si–ОН и Al–ОН связей, что, в свою очередь, увеличивает число ионов кремниевой кислоты и димеров в растворе. Этот процесс в конечном счете приводит к потере массы полимерных материалов: 2,5% в геополимерах, в которых активатором был щелочной гидроксид, и 4,2% в случае использования жидкого стекла.

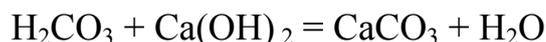
Матрицы на основе золы-уноса имеют высокое содержание щелочи, но очень низкое содержание кальция. По этой причине с потенциально нереакционноактивным заполнителем, какой используется в производстве портландцементного бетона, расширяющийся силикат-натрий-кальциевый гель не образуется. Величина расширения геополимерного вяжущего на основе золы-уноса была меньше по сравнению с портландцементом.

Строительные растворы на основе активированной щелочью золы-уноса, независимо от типа используемого активатора, как правило, более долговечны, чем растворы на основе портландцемента. Материалы на основе геополимерного вяжущего из активированной щелочью золы-уноса имеют стойкость к воздействию сульфатов и морской воды. Геополимерные вяжущие не выдерживают деалюминирование только в высококислых средах. Кислотостойкость геополимерных бетонов выше, чем кислотостойкость бетонов на основе портландцемента.

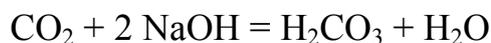
2.3. Карбонизация бетона

Содержащаяся в цементном камне гидролизная известь создает в поровом пространстве сильнощелочную среду, которая пассивирует арматурную сталь, предотвращая ее коррозию. В геополимерных бетонах эту роль выполняют гидроксиды щелочных металлов – NaOH и KOH.

Карбонизация портландцементного бетона приводит к снижению защитных свойств цементного камня по отношению к арматуре. При взаимодействии гидролизной извести и углекислого газа, содержащегося в атмосфере, в присутствии воды происходит процесс, который можно записать в виде двух последовательных реакций:

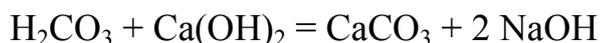


При высокой концентрации гидроксильных ионов растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ сильно уменьшается. При этих условиях растворенный углекислый газ вступает в реакцию с гидроксидом натрия с образованием карбоната натрия и выделением воды:



Карбонат натрия затем вступает в реакцию с гидроксидом кальция с образованием карбоната кальция и свободных гидроксидных ионов,

которые снова вступают в реакцию с диоксидом углерода в соответствии с уравнением



Реакция продолжается до тех пор, пока доступен гидроксид кальция.

Содержащаяся в порах геополимерного материала избыточная, не связанная в химической структуре щелочь мигрирует на поверхность материала и вступает в реакцию с углекислым газом



В результате на поверхности материала образуются белесые пятна – высолы.

Скорость карбонизации в значительной степени зависит от влажности бетона. Если содержание влаги в бетоне является низким, то CO_2 будет диффундировать быстрее в воздухе, чем в воде, однако растворяется только ограниченное количество CO_2 . С другой стороны, если поры полностью заполнены водой, то диффузия CO_2 будет очень низкой. Наиболее высокий уровень карбонизации происходит при относительной влажности от 50 до 70 %. Поэтому очень трудно измерить скорость карбонизации в наружной среде, где влажность изменяется. При постоянной влажности глубина карбонизации пропорциональна корню квадратному из времени

$$X = C \cdot t^{1/2},$$

где X – глубина карбонизации,

C – коэффициент карбонизации,

t – период экспозиции ускоренной карбонизации.

2.4. Щелочно-силикатные реакции

Заполнители, содержащие в своем составе диоксид кремния в аморфной и скрытокристаллической форме, способны вступать в химическую реакцию с щелочами вяжущего. При этом на поверхности заполнителя образуется силикатный гель, который поглощает воду, увеличивается в объеме (рис. 2.4) и может вызывать образование трещин в бетоне (рис. 2.5), а некоторых случаях – разрушение конструкции. Это явление иногда называют внутренней коррозией бетона.

Образующиеся в бетоне трещины увеличивают его проницаемость, что снижает морозостойкость и способствует ускорению химической коррозии.

Химическая реакция диоксида кремния со щелочами развивается во влажных условиях. Ее скорость зависит от вида минералов, структуры и размера зерен заполнителя, содержания щелочей в вяжущем. Повреждение

бетона может проявляться через несколько месяцев после его изготовления и развивается в течение нескольких лет.

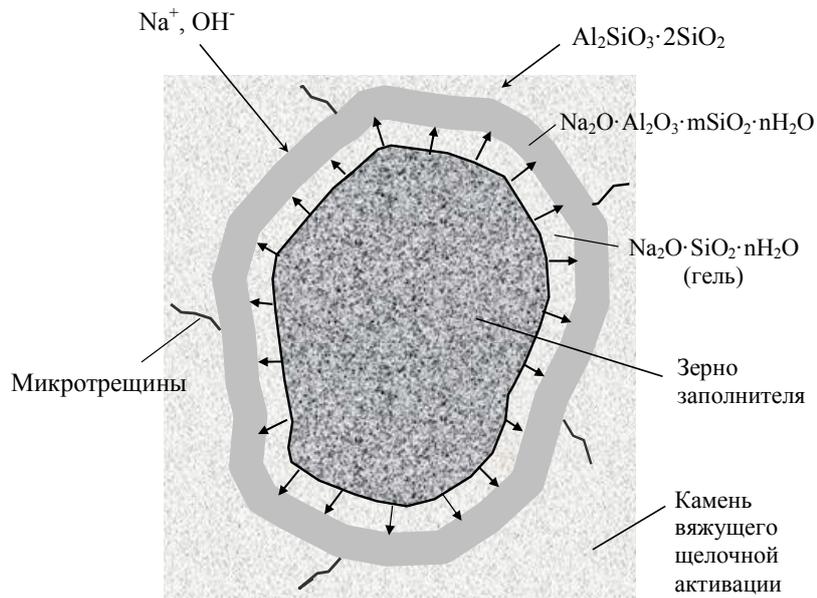
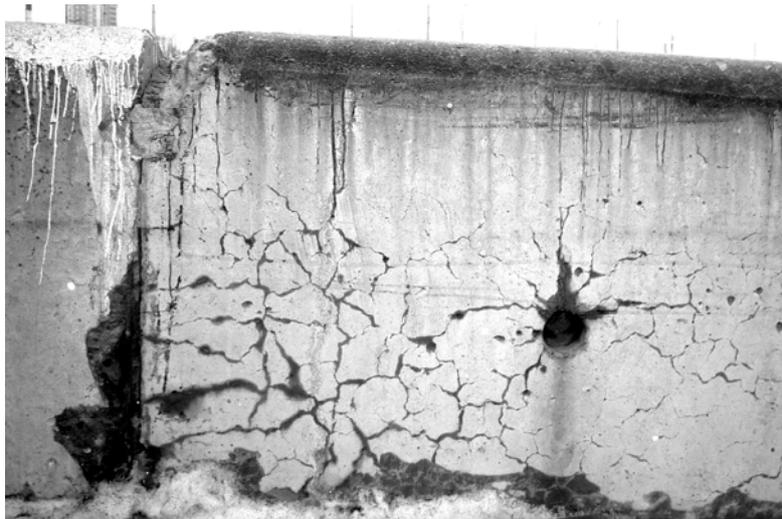


Рис. 2.4. Схема разрушения бетона при реакции щелочь – заполнитель

а



б

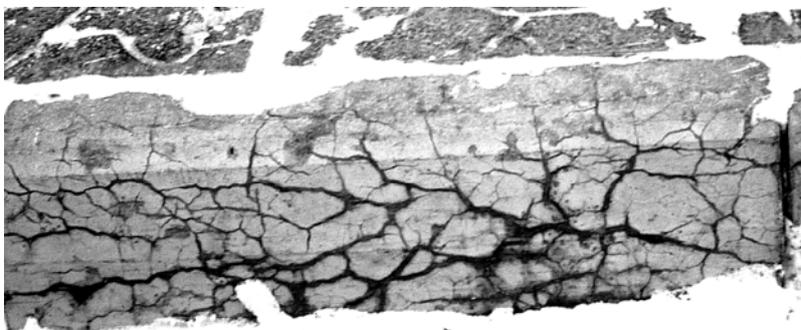


Рис. 2.5. Трещины в мостовой конструкции (а) и бортовом камне (б), возникшие в результате реакции диоксида кремния заполнителя со щелочами цемента

К реакционноспособным относят заполнители, в которые входят минералы, содержащие аморфный и скрытокристаллический кремнезем (опал, халцедон, тридимит, кристобалит, цеолиты, иллит), и некоторые другие, содержащие некристаллизованный диоксид кремния. Эти минералы слагают следующие горные породы: базальты, андезиты, андезитобазальты, сланцы кремнистые кристаллические, кремни халцедоновые и кварцевохалцедоновые, песчаники, кварциты, траппы – микродолериты и др. породах.

В последние годы участились случаи разрушения цементного бетона в результате реакции активного диоксида кремния заполнителя со щелочами цемента. Это связано с несколькими факторами, первым из которых является увеличение объемов использования для приготовления бетона более дешевых некондиционных песков, содержащих реакционноактивный кремнезем. Кроме того, широкое применение добавок суперпластификаторов позволяет получать бетоны с повышенной прочностью за счет снижения водоцементного отношения, что является фактором, увеличивающим риск растрескивания бетона, так как при этом снижается проницаемость цементного камня для геля, образующегося в контактной зоне заполнителя (см. рис. 2.4), что повышает давление на цементный камень, а сам камень при снижении водоцементного отношения становится более хрупким, несмотря на то что его прочность возрастает.

При изготовлении геополимерного бетона щелочной активации возникает опасность развития щелочных реакций с кремнеземом заполнителя, которые, так же, как и в обычном портландцементном бетоне, могут привести к образованию трещин в бетоне. В связи с этим при выборе заполнителя необходимо учитывать наряду с содержанием щелочного компонента в вяжущем количество реакционно-активного заполнителя, который при взаимодействии со щелочью на поверхности контакта заполнителя с цементным камнем образует гидратированные продукты,

По некоторым данным, предотвратить образование щелочных реакций с заполнителем помогает введение глинистого компонента ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), который образует над проницаемым слоем ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -гель) заполнителя защитную плотную прочную пленку на основе $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в виде цеолита, препятствующую миграции новообразований из заполнителя в структуру бетона.

Экспериментальные сравнительные исследования расширения и трещинообразования геополимерного и портландцементного растворов показали, что, несмотря на более высокое содержание щелочи в геополимерном вяжущем, оно при использовании заполнителя реакционно-активного опалового песка имело намного меньшее расширение. Это характеризует геополимерное вяжущее как более безопасное с точки зрения внутренней коррозии.

2.5. Трещинообразование материала в результате усадки и повышенной хрупкости

Усадка – это свойство материала уменьшаться в объеме с течением времени. Различают аутогенную (химическую) усадку и усадку высыхания. Усадка вяжущего, протекающая в стесненных условиях, под которыми понимается наличие в матрице цементного камня практически недеформируемых зерен заполнителя и арматуры, приводит к возникновению в цементном камне напряжений и трещин. Образование таких макродефектов структуры обуславливает снижение прочности материала и повышение его проницаемости для коррозионно-активных агентов. В связи с этим усадка является одним из важных критериев долговечности строительного материала.

Усадочные деформации происходят на начальных этапах жизненного цикла материала. На ранних стадиях структурообразования, до наступления схватывания бетонной смеси в ней может наблюдаться пластическая усадка. Причинами этого вида усадки являются высыхание смеси и химические реакции, которые обеспечивают образование микроструктуры и заканчиваются схватыванием смеси. Если смесь сохраняет пластичность, то есть способность деформироваться без нарушения сплошности и образования трещин, то этот вид усадки не приводит к образованию дефектов структуры. Однако, если усадка продолжается после схватывания смеси, это может привести к образованию трещин на поверхности материала. Риск этих явлений возрастает в смесях с повышением расхода вяжущего и воды. Для предотвращения образования трещин в материале на ранних этапах структурообразования необходимо снизить испарения воды с поверхности бетонной смеси за счет использования водонепроницаемых пленок или полимерных покрытий поверхности смеси.

Для некоторых геополлимерных материалов пластическая усадка аутогенного характера может быть велика. В частности, для вяжущих на основе магматических горных пород она составляет несколько десятых мм/м. Наиболее интенсивно эта усадка развивается в течение нескольких десятков минут и до момента схватывания значительно замедляется, но не прекращается. В неблагоприятных условиях, таких, как высыхание поверхности смеси, или при нерациональном составе вяжущего в процессе схватывания аутогенная усадка может привести к образованию трещин. В связи с этим вопросу снижения усадки геополлимерного вяжущего на основе горных пород на начальном этапе структурообразования следует уделять особое внимание. Установлено, что для снижения усадки необходимо минимизировать расход воды и использовать в качестве активатора твердения низкомолекулярное жидкое стекло с силикатным модулем в интервале от 1,4 до 1,5 (рис. 2.6). Такой параметр состава

позволяет минимизировать усадочные деформации вяжущего для различных сроков твердения.

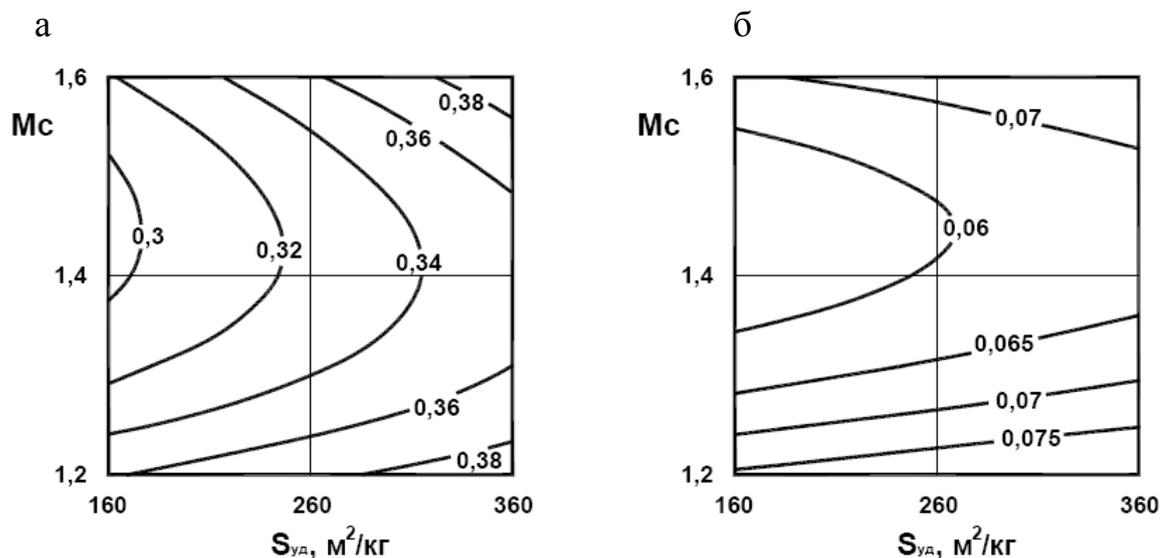


Рис. 2.6. Влияние силикатного модуля и удельной поверхности шлака на усадку, мм/м, в период с 1 по 28 сут (а) и с 28 сут до 1 года (б)

Повышение аутогенной усадки вяжущего на основе горных пород практически прекращается через 10-15 суток твердения в нормальных условиях. Затем значения этого вида усадки многократно снижаются и в течение 1 года увеличиваются не более чем на 0,08 мм/м.

Усадка высыхания обусловлена обезвоживанием пор геля и капиллярных пор вяжущего теста. Суммарные значения аутогенной усадки и усадки при высушивании бетона могут достигать 0,4...0,7 мм/м (рис. 2.7). Суммарная усадка возрастает при увеличении расхода воды и активатора твердения. Как видно из графиков (см. рис. 2.7), основной прирост усадочных деформаций происходит в течение первых 15-20 суток.

Как показывает практика, усадка геополимерных вяжущих может вызвать образование трещин в бетоне. Причина этих явлений – хрупкость вяжущего камня, который подвергается неоднородной усадке из-за неравномерности высыхания материала по толщине и влияния заполнителя. Для уменьшения вероятности возникновения этих негативных явлений необходимо контролировать условия твердения.

Усадка геополимерного бетона на основе золы-уноса, по различным данным, имеет очень низкие значения. Через год окончательная усадка таких бетонов независимо от состава и условий твердения и прочности бетона не превышает 0,1 мм/м. При высыхании геополимерного бетона на основе золы фиксируются небольшие колебания усадки. Это может быть связано с миграцией воды из окружающей среды в бетон или наоборот, что вызывает усадку или набухание бетона. Кроме того, имеются некоторые

различия в значениях усадки при высыхании бетонов, твердевших в сухих условиях и при пропарке.

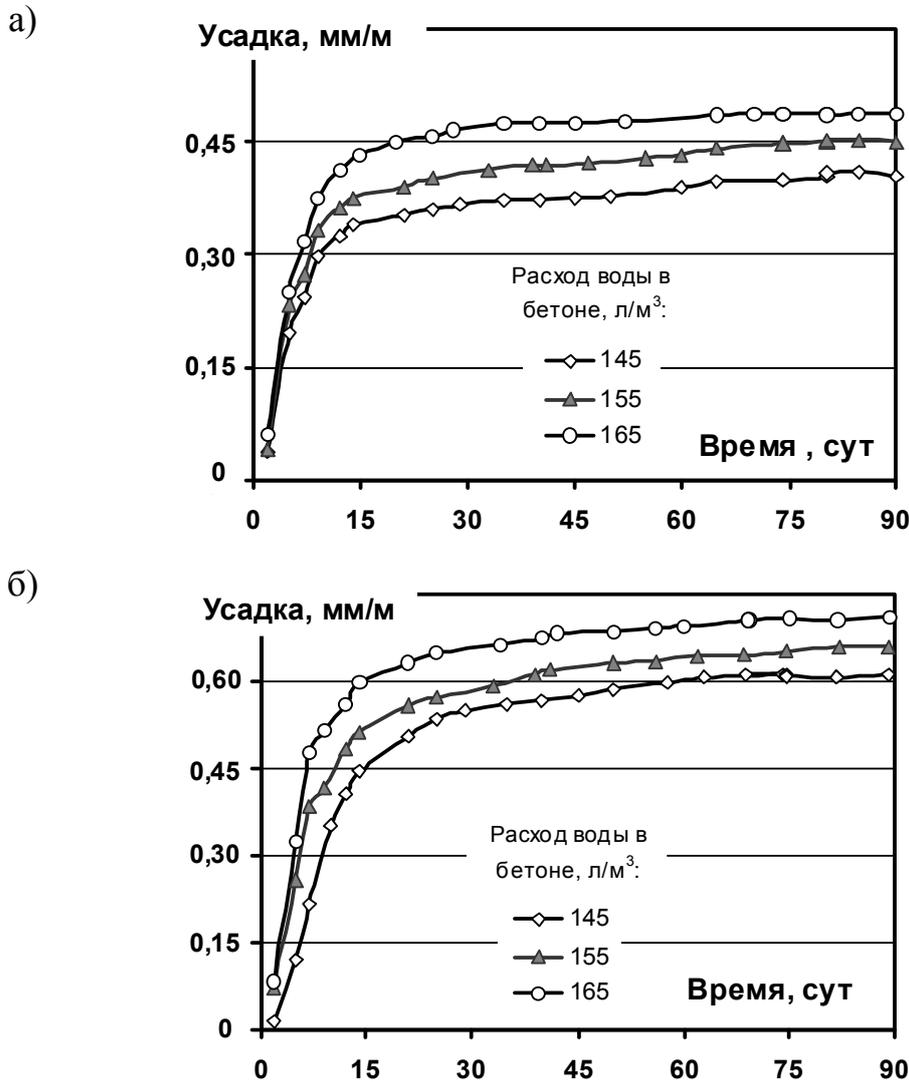


Рис. 2.7. Усадочные деформации бетона в зависимости от расхода воды при дозировке активатора:
а – 12,5%; б – 16,5 % от веса вяжущего

Усадка при высыхании геополимерного бетона на основе золы-уноса, твердеющего при тепловой обработке, существенно меньше усадки портландцементного бетона, твердеющего при аналогичных условиях. Прогнозирование усадки с помощью методик, разработанных для портландцементных бетонов, дает завышенные результаты. Это связано с тем, что в геополимерном бетоне на основе золы-уноса в процессе твердения большая часть воды вступает в химическую реакцию. Поскольку оставшейся воды в микропорах затвердевшего бетона очень мало, то и усадка высыхания также очень низкая.

На образование усадочных трещин в материале влияние оказывает не только величина усадки. Большое значение имеют прочность при растяжении, модуль упругости, а также ползучесть, развитие которой обеспечивает снижение напряжений, возникающих при стесненной усадке.

Экспериментальные исследования геополимерного бетона на основе низкокальциевой золы-уноса после твердения при 60 °С в течение 24 часов показали, что такие бетоны характеризуются усадкой менее 0,1 мм/м, которая в несколько раз меньше усадки портландцементного бетона.

Коэффициент ползучести геополимерного бетона, выраженный отношением «напряжение ползучести/упругие деформации» при прочности материала от 40 до 67 МПа, находится в интервале 0,7...0,4. Геополимерный бетон на основе золы-уноса обладает низкой ползучестью, которая значительно меньше ползучести бетона на основе портландцемента. На рис. 2.8 приведены зависимости ползучести геополимерного бетона от его прочности после 1 года нагружения.

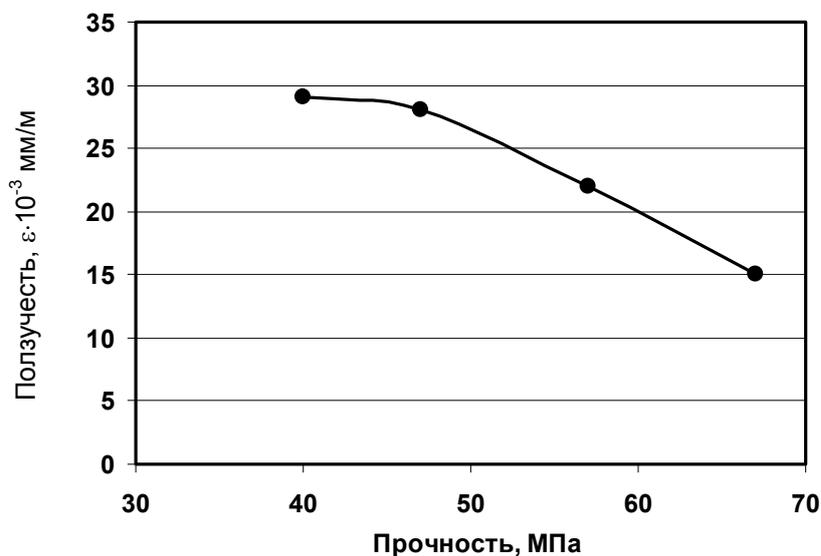


Рис. 2.8. Ползучесть термообработанного геополимерного бетона после 1 года нагружения

Усадка при высыхании геополимерного бетона, твердеющего в нормальных условиях, гораздо больше, чем усадка термообработанного геополимерного бетона, что связано с водой, испарившейся в результате реакции геополимеризации. Основной рост усадки при высыхании у образцов, твердеющих в нормальных условиях, и у термообработанных происходит в течение первых 2-х недель.

Более низкую усадку геополимерного вяжущего на основе золы-уноса, по сравнению с портландцементом, можно объяснить образованием в результате химических реакций цеолитной фазы в структуре геополимера. При синтезе цеолита не происходит испарения воды, а геополимерное

вяжущее, наоборот, впитывает ее из атмосферы. Этим объясняется отсутствие развития усадочных деформаций при длительном твердении.

Небольшая усадка при высыхании и низкая ползучесть геополимерного бетона подтверждают его высокую долговечность.

К о н т р о л ь н ы е в о п р о с ы

1. Перечислите эксплуатационные факторы, снижающие долговечность строительных материалов.

2. Что такое морозостойкость?

3. Какие факторы влияют на способность материала противостоять морозному разрушению?

4. За счет чего можно повысить морозостойкость строительных материалов?

5. Что такое химическая коррозия строительных материалов?

6. Какие вещества вызывают коррозию вяжущих?

7. Почему проницаемость строительного материала является важным фактором снижения его коррозионной стойкости?

8. Что такое щелочно-силикатная коррозия?

9. Какие Вы знаете способы снижения риска щелочно-силикатной коррозии?

10. В чем причина низкой трещиностойкости строительных материалов?

11. Почему трещиностойкость является важным фактором повышения долговечности строительных материалов?

3. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ГЕОПОЛИМЕРНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Для определения характеристик геополимерных строительных материалов пока не разработано специальных методик, учитывающих особенности их свойств. В связи с этим исследователи и инженеры используют методики, разработанные для традиционных строительных материалов.

3.1. Морозостойкость

Морозостойкость бетонов определяется в соответствии с ГОСТ 10060–2012. Этим стандартом предусмотрено 3 метода испытания. Методы определения морозостойкости подразделяются на:

– базовые методы при многократном замораживании и оттаивании:

а) первый – для всех видов бетонов, кроме бетонов дорожных и аэродромных покрытий и бетонов конструкций, эксплуатирующихся в условиях воздействия минерализованной воды;

б) второй – для бетонов дорожных и аэродромных покрытий и для бетонов конструкций, эксплуатирующихся в условиях воздействия минерализованной воды;

– ускоренные методы при многократном замораживании и оттаивании:

а) второй – для всех видов бетонов, кроме бетонов дорожных и аэродромных покрытий и бетонов конструкций, эксплуатирующихся в условиях воздействия минерализованной воды, легких бетонов марок по средней плотности менее D1500;

б) третий – для всех видов бетонов, кроме легких бетонов марок по средней плотности менее D1500. Допускается применение других методов определения марок бетонов по морозостойкости при условии обязательного определения коэффициента перехода в соответствии с приложением Б или тарифовки предлагаемого метода по отношению к базовым методам.

Условия испытаний для определения морозостойкости бетонов в зависимости от используемого метода и вида бетонов принимают по табл.3.1.

Для определения морозостойкости используются образцы кубической формы с размером ребра 100 или 150 мм. Для испытания изготавливают 6 контрольных образцов, прочность которых определяют после насыщения водой или солевым раствором, и 12 (для третьего метода – 6) образцов для определения прочности после заданного числа циклов замораживания и оттаивания. Образцы насыщают, в зависимости от вида испытаний, водой или раствором соли при температуре $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$. Для насыщения образцы погружают в жидкость на 1/3 их высоты на 24 ч, затем уровень жидкости

повышают до 2/3 высоты образца и выдерживают в таком состоянии еще 24 ч, после чего образцы полностью погружают в жидкость на 48 ч таким образом, чтобы уровень жидкости был выше верхней грани образцов не менее чем на 20 мм.

Т а б л и ц а 3.1

Условия испытаний при определении морозостойкости

Метод и марка бетона по морозостойкости	Условия испытания			Вид бетона
	Среда насыщения	Среда и температура замораживания	Среда и температура оттаивания	
Базовые методы				
Первый F ₁	Вода	Воздушная, минус (18±2) °С	Вода, (20±2) °С	Все виды бетонов, кроме бетонов дорожных и аэродромных покрытий и бетонов конструкций, эксплуатирующихся при действии минерализованной воды
Второй F ₂	5%-й водный раствор хлорида натрия	Воздушная, минус (18±2) °С	5%-й водный раствор хлорида натрия, (20±2) °С	Бетоны дорожных и аэродромных покрытий и бетоны конструкций, эксплуатирующихся при действии минерализованной воды
Ускоренные методы				
Второй	5%-й водный раствор хлорида натрия	Воздушная, минус (18±2) °С	5%-й водный раствор хлорида натрия, (20±2) °С	Все виды бетонов, кроме бетонов дорожных и аэродромных покрытий, бетонов конструкций, эксплуатирующихся при действии минерализованной воды, и легких бетонов марок по средней плотности менее D1500
Третий	5%-й водный раствор хлорида натрия	5%-й водный раствор хлорида натрия, минус (50±2) °С	5%-й водный раствор хлорида натрия, (20±2) °С	Все виды бетонов, кроме легких бетонов марок по средней плотности менее D1500

Контрольные и основные образцы извлекают из ванны, в которой проводилось насыщение. Контрольные образцы взвешивают и испытывают на сжатие через 2-4 ч после извлечения. Основные образцы погружают в морозильную камеру и подвергают попеременному замораживанию и оттаиванию в соответствии с режимом, установленным

для каждого метода испытаний. Началом замораживания считают момент установления в камере температуры $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Количество циклов испытаний устанавливают в соответствии с заданной проектной маркой по морозостойкости (см. приложение). Образцы размером 100 мм замораживают при температуре $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 2 ч, а оттаивают в воде с температурой $(20\pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение $(2\pm 0,5)$ ч. Для образцов размером 150 мм продолжительность замораживания и оттаивания увеличивают на 1 час.

Образцы выдержали испытание, если после заданного количества циклов замораживания-оттаивания соблюдается соотношение

$$X_{\min}^{\text{II}} \geq 0,9 X_{\min}^{\text{I}}, \quad (3.1)$$

где X_{\min}^{I} – нижняя граница доверительного интервала для контрольных образцов,

$$X_{\min}^{\text{I}} = X_{\text{cp}}^{\text{I}} - t_{\beta} \sigma_n^{\text{I}}; \quad (3.2)$$

X_{\min}^{II} – нижняя граница доверительного интервала для основных образцов после замораживания и оттаивания,

$$X_{\min}^{\text{II}} = X_{\text{cp}}^{\text{II}} - t_{\beta} \sigma_n^{\text{II}}; \quad (3.3)$$

здесь t_{β} – критерий Стьюдента при доверительной вероятности $p=0,95$, принимаемый по ГОСТ 10060-2012 (табл. 7) в зависимости от числа испытываемых образцов.

Марку бетона по морозостойкости принимают по таблице (см. приложение) с учетом числа циклов, при котором сохраняется соотношение (3.1), уменьшение массы не превышает 2 % и на образцах отсутствуют трещины, сколы, шелушение ребер. Для бетона, к поверхности которого предъявляют требования по декоративности, и для бетона покрытий автомобильных дорог и аэродромов не допускается шелушение поверхности образцов.

Ускоренные методы определения морозостойкости

Испытание по второму ускоренному методу проводят замораживанием на воздухе образцов, насыщенных хлоридом натрия, и последующим их оттаиванием в растворе хлорида натрия.

Ускоренные испытания по второму методу проводят в соответствии с приведенной выше методикой.

Третий метод

При испытаниях по третьему ускоренному методу для насыщения, замораживания и оттаивания образцов применяют водный раствор хлорида натрия.

Для замораживания используют морозильную камеру, в которой поддерживается температура воздуха минус (50 ± 2) °С. Замораживание образцов ведется в емкостях из коррозионно-стойкого материала для замораживания в растворе хлорида натрия каждого образца. Размер емкости должен обеспечивать зазор между гранями образца и стенками емкости не менее 10 мм.

В отличие от обычных методов испытаний, при ускоренных испытаниях по третьему методу основные образцы помещают в морозильную камеру в закрытых сверху емкостях, наполненных 5%-м водным раствором хлорида натрия, так, чтобы расстояние между стенками емкостей и стенками камеры было не менее 50 мм. Температуру в закрытой камере понижают до минус (50 ± 2) °С и поддерживают в течение не менее 2,5 ч. Затем температуру в камере повышают до температуры минус 10 °С в течение $(1,5\pm 0,5)$ ч, после чего образцы размерами $100\times 100\times 100$ мм оттаивают в 5%-м водном растворе хлорида натрия температурой (20 ± 2) °С в течение не менее 2,5 ч, образцы размерами $150\times 150\times 150$ мм – в течение не менее 3,5 ч.

После заданного числа циклов замораживания-оттаивания основные образцы осматривают. Материал, отделяющийся от образца, снимают жесткой капроновой щеткой. Образцы обтирают влажной тканью, взвешивают и испытывают на сжатие.

Метод определения морозостойкости бетона по изменению динамического модуля упругости, или скорости ультразвука, или деформаций

Данный метод предусматривает оценку морозостойкости по режиму первого, или второго, или третьего метода с оценкой состояния образцов в зависимости от изменения значения динамического модуля упругости, или значения скорости ультразвука, или значения деформаций.

При проведении испытаний применяется прибор для определения скорости ультразвука в бетоне. Диапазон измерения времени распространения ультразвуковых колебаний от 20 до 1000 мкс.

Испытания проводят на образцах-призмах размерами $100\times 100\times 400$ мм или на образцах кернов, выпиленных из конструкции, высотой 3-4 диаметра керна (диаметр керна от 60 до 150 мм). Количество образцов для испытаний должно быть не менее шести.

При использовании тонкостенных и мелкоштучных изделий и конструкций принимаются размеры образцов $100 \times (100-150)$ мм и толщина, равная толщине изделия или конструкции.

Замораживание и оттаивание образцов проводят по режиму первого, второго или третьего метода.

После заданного числа циклов замораживания и оттаивания определяют или длину образцов, или скорость ультразвука, или частоту собственных поперечных колебаний образцов. Число циклов принимают по таблице (см. приложение).

Испытания продолжают до уменьшения массы образцов на 2 %, или до увеличения длины образцов на 0,1 %, или до снижения скорости ультразвука при сквозном продольном прозвучивании на 15 %, или до уменьшения динамического модуля упругости на 25 % от исходного значения.

При измерении массы и длины образцов, скорости ультразвука и динамического модуля упругости образцы осматривают и отмечают дефекты. При появлении трещин, сколов и шелушения ребер образцы снимают с испытаний.

При перерывах в испытании образцы следует хранить в замороженном состоянии.

В ходе испытаний по формулам, указанным в ГОСТ 10060–2012, определяют динамический модуль упругости, снижение скорости ультразвука в образце, относительную деформацию образцов, изменение их массы.

Марку бетона по морозостойкости устанавливают по числу циклов замораживания и оттаивания, при которых снижение среднего для серии образцов значения скорости ультразвука не превышает 15 % исходного значения, или снижение среднего значения относительного динамического модуля упругости не превышает 25 %, или среднее значение деформаций образцов не превышает 0,1 %, при этом среднее значение уменьшения массы не превышает 2 %, на образцах отсутствуют трещины, сколы, шелушение ребер.

3.2. Определение водопоглощения

Водопоглощение является косвенным показателем долговечности, так как от этой характеристики зависит интенсивность проникновения в строительный материал и объем раствора коррозионно-активных веществ.

Испытание образцов проводят в состоянии естественной влажности или высушивают их до постоянной массы.

Образцы помещают в емкость, наполненную водой с таким расчетом, чтобы уровень воды в емкости был выше верхнего уровня уложенных образцов примерно на 50 мм. Образцы укладывают на прокладки так,

чтобы высота образца была минимальной (призмы и цилиндры укладываются набок). Температура воды в емкости (20 ± 2) °С.

Образцы взвешивают через каждые 24 ч на обычных или гидростатических весах с погрешностью не более 0,1 %. При взвешивании на обычных весах образцы, вынутые из воды, предварительно вытирают отжатой влажной тканью. Массу воды, вытекшую из пор образца на чашку весов, следует включать в массу насыщенного образца.

Испытание проводят до тех пор, пока результаты двух последовательных взвешиваний не будут различаться не более чем на 0,1 %. Образцы, испытываемые в состоянии естественной влажности, после окончания процесса водонасыщения высушивают до постоянной массы.

Водопоглощение образца бетона по массе в процентах определяют с погрешностью до 0,1 % по формуле

$$W_i = \frac{m_c - m_b}{m_c} \cdot 100,$$

где m_c – масса высушенного образца, г;

m_b – масса водонасыщенного образца, г.

По кинетике водопоглощения можно определить показатели открытой пористости – α и $\bar{\lambda}$. Кривые водопоглощения выражаются уравнением

$$W_t = W_i(1 - e^{-(\bar{\lambda}t)^\alpha}),$$

где W_t – водопоглощение образца за время t , % по массе;

W_i – водопоглощение образца, % по массе;

e – основание натурального логарифма, равное 2,718;

t – время водопоглощения, ч;

$\bar{\lambda}$ – показатель среднего размера открытых капиллярных пор, равный пределу отношений ускорения процесса водопоглощения к его скорости, определяемый по номограммам или вычисляемый методом наименьших квадратов;

α – показатель однородности размеров открытых капиллярных пор, определяемый по номограммам или вычисляемый методом наименьших квадратов.

Между показателями открытой пористости α и $\bar{\lambda}$, которые характеризуют кинетику водопоглощения, и некоторыми показателями долговечности, например морозостойкости, существуют корреляционные зависимости.

3.3. Определение водопоглощения при капиллярном подсосе

В условиях, когда строительный материал частично погружен в воду, она по сети капиллярных пор будет перемещаться в те части строительной конструкции или слоя отделочного материала, который имеет более низкую влажность. В нашей стране методика определения этого вида водопоглощения нормируется стандартом только для сухих строительных смесей, однако для проведения исследований эта методика может быть использована и для бетонов.

Водопоглощение при капиллярном подсосе $W_{\text{кп}}$ определяют по объему воды, поглощенной образцом, высушенным до постоянной массы, при атмосферном давлении за счет капиллярных или адсорбционных сил.

Для испытания изготавливают образцы-балочки размером $40 \times 40 \times 160$ мм. Число образцов должно быть не менее трех.

Образцы выдерживают не менее 28 сут при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ по следующему режиму: 2 сут – хранение образцов в форме; 5 сут – хранение образцов после распалубки при влажности окружающего воздуха $(95 \pm 5)\%$ и далее 21 сут – при влажности $(50 \pm 5)\%$. По истечении 28 сут торцевые грани образцов-балочек размером $40 \times 40 \times 160$ мм обрабатывают штукатурной теркой для получения шероховатой поверхности, затем высушивают до постоянной массы m_1 при температуре $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$. Время между двумя последовательными взвешиваниями составляет не менее 4 ч. После этого боковые грани образцов покрывают водонепроницаемым составом (расплавленный парафин, эпоксидная смола и др.), взвешивают с погрешностью $\pm 0,01$ г (масса m_1) и измеряют линейные размеры увлажняемой торцевой грани с помощью штангенциркуля с погрешностью $\pm 0,1$ мм.

Образцы помещают торцевой гранью в ванну на сетчатую подставку. Ванну заполняют водой температурой $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ так, чтобы торец был погружен в воду на 5-10 мм. Уровень воды в ванне поддерживается постоянным в течение всего времени испытания (см. рис.3.1).

Через 24 ч образцы извлекают из воды, протирают влажной тканью и взвешивают с погрешностью $\pm 2,01$ г (масса m_2).

Водопоглощение при капиллярном подсосе $W_{\text{кп}}$, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч}^{0,5})$, определяют по формуле

$$W_{\text{кп}} = K_w \frac{m_2 - m_1}{S},$$

где m_1 – масса сухого образца, кг;

m_2 – масса образца после насыщения водой, кг;

S – площадь увлажняемой грани образца, м^2 ;

K_w – коэффициент, учитывающий время насыщения образца и равный $1/24^{1/2}$, $\text{ч}^{-0,5}$.

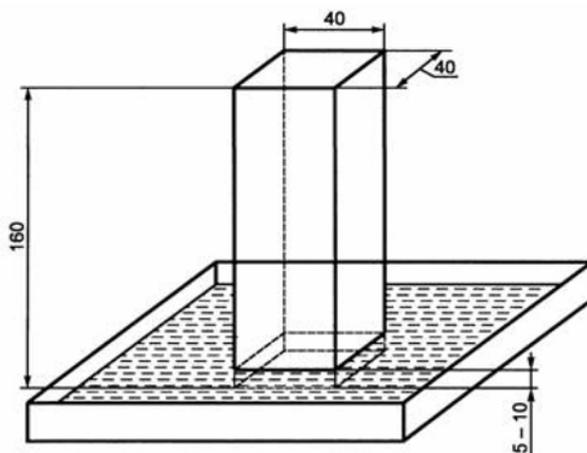


Рис. 3.1. Схема испытания по определению водопоглощения при капиллярном подсосе

3.4. Определение водонепроницаемости

Водонепроницаемость, как и водопоглощение, является косвенным показателем долговечности. Испытания по определению водонепроницаемости проводят в соответствии с ГОСТ 12730.5 «Бетоны. Методы определения водонепроницаемости».

Марку бетона по водонепроницаемости можно установить по максимальному давлению воды, которое выдерживают образцы (метод «мокрого пятна»), или по коэффициенту фильтрации.

Определение водонепроницаемости по методу «мокрого пятна»



Рис. 3.2. Установка для определения водонепроницаемости по методу «мокрого пятна»

Для испытания по этому методу используется установка, которая обеспечивает возможность подачи воды к нижней торцевой поверхности образцов при возрастающем ее давлении, а также возможность наблюдения за состоянием верхней торцевой поверхности цилиндрических образцов (рис. 3.2). Для испытания применяются образцы цилиндры диаметром 150 мм и высотой 150, 100, 50 и 30 мм.

Высоту контрольных образцов бетона в зависимости от наибольшей крупности зерен заполнителя допускается назначать в соответствии с табл. 3.2.

Т а б л и ц а 3.2

Высота контрольных образцов бетона в зависимости
от наибольшей крупности зерен заполнителя

Наибольшая крупность зерен заполнителя, мм	Наименьшая высота образца, мм
5	30
10	50
20	100

Изготовленные образцы хранят в камере нормального твердения при температуре (20 ± 2) °С и относительной влажности воздуха не менее 95 %, а перед испытанием образцы необходимо выдержать в лаборатории в течение суток.

Для проведения испытаний образцы в обойме устанавливают в гнезда установки для испытания и надежно закрепляют. Давление воды повышают ступенями по 0,2 МПа в течение 1-5 мин и выдерживают на каждой ступени в течение времени, указанного в табл. 3.3. Испытание проводят до тех пор, пока на верхней торцевой поверхности образца не появятся признаки фильтрации воды в виде капель или мокрого пятна.

Т а б л и ц а 3.3

Время выдерживания образцов

Высота образца, мм	150	100	50	30
Время выдерживания на каждой ступени, ч	16	12	6	4

Водонепроницаемость каждого образца оценивают по максимальному давлению воды, при котором еще не наблюдается ее просачивания через образец. Количество образцов в серии для испытаний составляет 6 штук. При этом на 4-х образцах не должно наблюдаться просачивания воды при ее подаче под давлением.

Марку бетона по водонепроницаемости принимают по табл. 3.4.

Т а б л и ц а 3.4

Марки бетона по водонепроницаемости

Водонепроницаемость серии образцов, МПа	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2
Марка бетона по водонепроницаемости	В2	В4	В6	В8	В10	В12

Определение водонепроницаемости по коэффициенту фильтрации

Для определения водонепроницаемости по этому методу используется установка для определения коэффициента фильтрации с максимальным испытательным давлением не менее 1,3 МПа (рис. 3.3).

Перед испытанием образцы бетона выдерживают в помещении лаборатории до тех пор, пока изменение массы образца за сутки не будет менее 0,1 %.

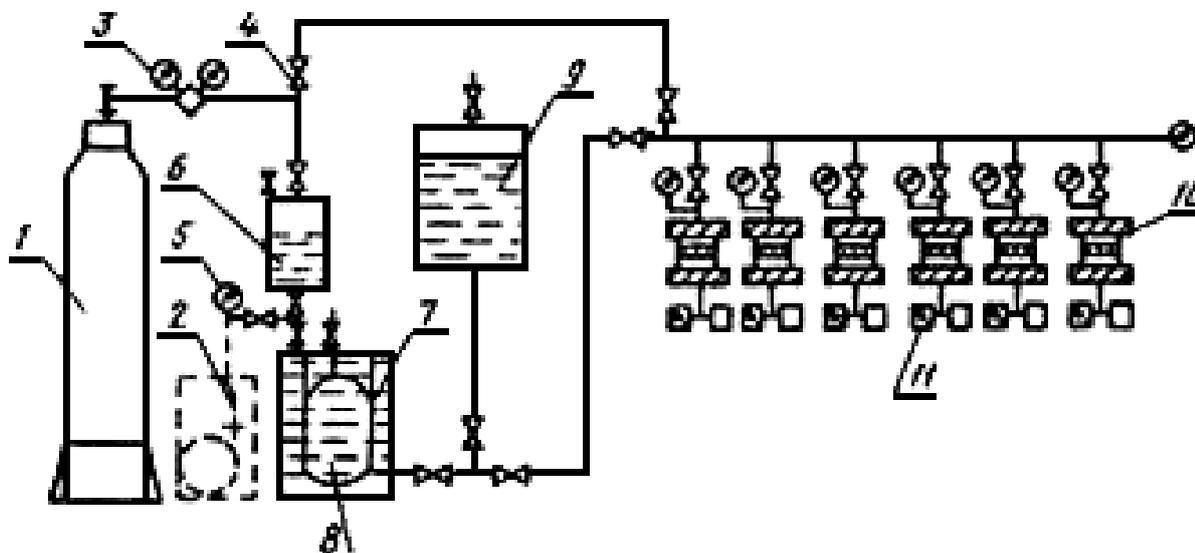


Рис. 3.3. Принципиальная схема установки для определения коэффициента фильтрации:

- 1 – баллон с газом; 2 – насос; 3 – редуктор; 4 – вентиль; 5 – манометр; 6 – передатчик давления; 7 – емкость с водой; 8 – эластичная емкость с деаэрированной водой; 9 – запасная емкость с деаэрированной водой; 10 – испытательное гнездо; 11 – измеритель веса фильтрата

Перед началом испытания образцы проверяют на герметизацию и дефектность путем оценки характера фильтрации инертного газа, подаваемого при избыточном давлении 0,1 – 0,3 МПа к нижнему торцу образца, на верхний торец которого налит слой воды. При удовлетворительной герметизации боковой поверхности образца в обойме и отсутствии в нем дефектов фильтрацию газа наблюдают в виде равномерно распределенных пузырьков, проходящих через слой воды. При неудовлетворительной герметизации боковой поверхности образцов в обойме или при наличии в образцах крупных дефектов фильтрацию газа наблюдают в виде обильного местного выделения в дефектных местах.

Вода, применяемая для испытаний, должна быть предварительно деаэрирована путем кипячения в течение не менее 1 ч. Температура воды в период испытаний (20 ± 5) °С.

В установке одновременно испытывают шесть образцов. Подъем давления деаэрированной воды производят ступенями по 0,2 МПа в течение 1...5 мин с выдержкой в течение 1 ч на каждой ступени до давления, при котором появляются признаки фильтрации в виде отдельных капель. Воду (фильтрат), прошедшую через образец, собирают в приемный сосуд. Измерение веса фильтрата производят через каждые 30 мин и не менее шести раз на каждом образце.

При отсутствии фильтра в виде капель в течение 96 ч количество влаги, проходящей через образец, измеряют путем поглощения ее силикагелем или другим сорбентом. Силикагель должен быть предварительно высушен и помещен в закрытый сосуд, который герметически присоединяют к патрубку для сбора фильтра в приемный сосуд.

Вес фильтра отдельного образца Q принимают как среднее арифметическое четырех наибольших значений.

Коэффициент фильтрации отдельного образца определяют по формуле

$$K_{\phi} = \frac{\eta \cdot Q \cdot d}{S \cdot \tau \cdot p}, \text{ см/с,}$$

где η – коэффициент, учитывающий вязкость воды при различной температуре (по табл. 3.5);

Q – вес фильтра, Н;

d – толщина образца, см;

S – площадь образца, см²;

τ – время испытания образца, в течение которого измеряют вес фильтра, с;

p – избыточное давление в установке, МПа.

Т а б л и ц а 3.5

Значение коэффициента η

Температура воды, °С	15	20	25
Коэффициент η	1,13	1,0	0,89

При испытании бетонных образцов диаметром менее 150 мм, выбуренных из конструкций, коэффициент фильтрации, полученный по расчетной формуле, умножают на поправочный коэффициент K_n , который принимают по табл. 3.6.

Т а б л и ц а 3.6

Поправочный коэффициент K_n

Диаметр образца, мм	150	130	120	100	80	50
Поправочный коэффициент K_n	1,0	1,1	1,4	1,8	2,8	5,5

Для определения коэффициента фильтрации серии образцов коэффициенты фильтрации отдельных образцов этой серии располагают в порядке увеличения их значений и используют среднее арифметическое значение коэффициентов фильтрации двух средних образцов (третьего и четвертого).

По полученному значению коэффициента фильтрации K_{ϕ} определяют марку бетона по водонепроницаемости в соответствии с табл. 3.7.

Таблица 3.7

Марки бетона по водонепроницаемости

Коэффициент фильтрации K_f , см/с	Марка бетона по водонепроницаемости
Св. 7×10^{-9} до 2×10^{-8}	B2
» 2×10^{-9} » 7×10^{-9}	B4
» 6×10^{-10} » 2×10^{-9}	B6
» 1×10^{-10} » 6×10^{-10}	B8
» 6×10^{-11} » 1×10^{-10}	B10
» 6×10^{-11} и менее	B12

3.5. Коррозионная стойкость

Для определения коррозионной стойкости бетонов разработано и используется несколько методов, которые учитывают специфику действий каждого коррозионно-активного вещества. В нашей стране для оценки коррозионной стойкости применяются методики, изложенные в ГОСТ Р 52804–2007 «Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии. Методы испытаний».

3.5.1. Методы определения сульфатостойкости бетона

Метод определения сульфатостойкости бетона состоит в определении времени достижения критических деформаций при выдерживании бетонных образцов в условиях полного погружения в сульфатную среду заданной концентрации и назначении группы сульфатостойкости.

Для исследования сульфатостойкости используется мелкозернистый бетон на монофракционном песке при соотношении цемент:песок, равном 1:2,75, с таким ВЦ, которое обеспечивает получение бетонной смеси с распылом на встряхивающем столике 106-115 мм по ГОСТ 310.4. Из бетона отформовываются 15 образцов размерами 25×25×254 мм с реперами. Образцы закрываются паронепроницаемой пленкой и помещаются в среду с относительной влажностью не менее 90% при температуре $(35 \pm 3)^\circ\text{C}$ на $(24 \pm 0,5)$ ч. Через указанное время образцы извлекают из форм и помещают на 27 суток в ванну с дистиллированной водой при температуре $(23 \pm 3)^\circ\text{C}$. В ванне образцы размещаются на подкладках на расстоянии 20 мм друг от друга, слой воды сверху также 20 мм.

По истечении срока хранения образцы вынимают из воды, обтирают влажной тканью, взвешивают и не позднее чем через 30 мин подвергают испытанию. Образцы, масса которых отличается на 5 % от среднего

значения массы, а также образцы, имеющие на поверхности раковины, трещины, сколы, отбраковывают. Испытывают 12 образцов: 6 образцов – в растворе сульфата натрия (основные образцы) и 6 образцов – в воде.

Для проведения испытания приготавливают 5%-й раствор сульфата натрия из расчета 50 г безводной соли сульфата натрия на 950 мл дистиллированной воды. После растворения соли объем раствора доводят до 1000 мл добавлением дистиллированной воды.

Выполняют измерение длины образцов без учёта длины реперов (начальная длина бетонных образцов). Измерение выполняют с точностью $\pm 0,1$ мм.

Перед началом испытаний устройство для измерения деформации регулируют по длине образцов. Первоначальный отсчет по индикатору фиксируют установкой контрольного стержня. Отклонения в отсчете по индикатору при испытании параллельных образцов не должны превышать $\pm 0,01$ мм.

Образец, подготовленный к испытаниям, устанавливают в устройство для измерения деформации, всегда в одинаковом положении (верх – низ), поворачивают вокруг оси на один оборот и снимают отсчет по индикатору. Измерение повторяют 3 раза, отмечая минимальное значение на приборе.

Проводят параллельные испытания образцов в 5%-м растворе сульфата натрия и в дистиллированной воде при температуре (20 ± 3) °С. Перед установкой образцов на штатив с индикатором тщательно очищают от загрязнения лунки реперов.

После снятий начального отсчета по индикатору шесть основных образцов погружают в раствор сульфата натрия, шесть контрольных образцов – в дистиллированную воду. Образцы помещают в ванны в горизонтальном положении на подкладки таким образом, чтобы расстояние между образцами, образцами и стенками, образцами и дном ванны и от образцов до поверхности раствора сульфата натрия (воды) было не менее 20 мм. Соотношение объема раствора (воды) в см^3 к 1 см^2 поверхности образцов должно быть не менее 5:1. Общая продолжительность испытаний образцов – до 12 месяцев. Раствор сульфата натрия и воду через 7, 14 и 28 суток и далее каждый месяц обновляют. Не допускается корректировать концентрацию раствора добавлением сульфата натрия в раствор.

Измерение деформаций следует выполнять через 7, 14, 28 суток и далее каждый месяц до 12 месяцев. При этом образцы извлекают из раствора (воды), обтирают влажной тканью, осматривают, фиксируя дефекты (трещины, изгиб образцов), и немедленно выполняют измерения, после чего образцы вновь погружают в раствор сульфата натрия и воду. Испытания прекращают при появлении трещин или деформаций образцов в растворе сульфата натрия, равных 0,1 %.

Обработка результатов испытаний

Относительные деформации для каждого образца и для каждого срока испытания рассчитывают по формулам:

$$\varepsilon_s = \frac{l_\tau^s - l_0}{l} \cdot 100,$$

$$\varepsilon_w = \frac{l_\tau^w - l_0}{l} \cdot 100,$$

- где ε_s – относительная деформация образца в сульфатном растворе, %;
 ε_w – относительная деформация образца в дистиллированной воде, %;
 l_0 – первый отсчет по индикатору, мм;
 l_τ^s – отсчет по индикатору после испытания в сульфатном растворе на момент испытания τ , мм;
 l_τ^w – отсчет по индикатору после испытания в дистиллированной воде на момент испытания τ , мм;
 l – начальная длина образца, мм.

При обработке результатов деформаций контрольных и основных образцов определяют среднее значение, среднее квадратическое отклонение, не учитывают подозрительные результаты. По оставшимся после исключения результатам вычисляют среднюю относительную деформацию образцов в сульфатном растворе и в дистиллированной воде.

Относительную деформацию образца, обусловленную увеличением образца от действия сульфатов, рассчитывают по формуле

$$\varepsilon_\tau = \overline{\varepsilon_s} - \overline{\varepsilon_w},$$

- где ε_τ – относительная деформация образца, обусловленная увеличением длины образца от действия сульфатного раствора на момент испытания τ , %;
 $\overline{\varepsilon_s}$ – среднее значение относительной деформации образца в сульфатном растворе, %;
 $\overline{\varepsilon_w}$ – среднее значение относительной деформации образца в воде, %.

Т а б л и ц а 3.8

Относительные деформации образцов и оценка сульфатостойкости бетона

Относительная деформация, %	Группа сульфатостойкости	Оценка
>0,10 за 6 мес.	I	Несульфатостойкий
≤0,10 за 6 мес.	II	Умеренно сульфатостойкий
≤0,10 за 12 мес.	III	Сульфатостойкий

3.5.2. Определение коррозионной стойкости бетона в растворах кислот

Данный метод основан на измерении скорости изменения химического состава раствора кислоты и цементного камня в бетоне, погруженном в раствор кислоты заданной концентрации при диффузионном переносе агрессивного вещества в бетоне.

Испытания образцов проводят в растворах кислоты с показателем рН, равным 2, 3, 4, с допуском $\pm 0,1$ при температуре (20 ± 3) °С.

Для исследований изготавливают 12 образцов по ГОСТ 10180 диаметром и высотой или 50, или 100 мм. Образцы диаметром и высотой 50 мм получают из бетонной смеси с размером зерен крупного заполнителя не более 10 мм. Образцы диаметром и высотой 100 мм формируют из бетонной смеси с размером зерен крупного заполнителя не более 20 мм.

После набора бетоном проектной прочности в условиях твердения, предусмотренных для испытываемого бетона, проводят отбраковку образцов по плотности с отклонениями от средних значений более ± 50 кг/м³, а также отбраковывают те образцы, которые имеют на поверхности раковины и трещины. Испытывают три образца. На боковые поверхности образцов наносят грунтовку, шпатлевку и покрытие из эпоксидного клея толщиной не менее 0,3 мм. После высушивания покрытия незащищенные торцевые (рабочие) поверхности образцов зачищают наждачной бумагой для удаления следов покрытия и пленки цементного камня. Образцы маркируют. Измеряют площадь рабочих поверхностей.

Проведение испытаний

Образцы хранят в растворе кислоты в эксикаторах, расстояние между которыми, а также до поверхности раствора не менее 2 см. Соотношение объема раствора в кубических сантиметрах к 1 см² рабочей поверхности образца должно быть не менее 50:1.

Перед испытаниями и периодически в процессе испытаний методами кислотно-основного титрования определяют концентрацию кислоты. Непосредственно перед отбором пробы раствор кислоты перемешивают. При уменьшении концентрации кислоты на $(5 \pm 0,1)$ % по сравнению с исходной концентрацией раствор кислоты заменяют новым.

Общая продолжительность испытаний образцов – 6 мес. В первые три недели испытаний пробы раствора кислоты отбирают и титруют ежедневно, затем – три раза в неделю, после 3 мес. испытаний – два раза в неделю.

Обработка результатов испытаний

При обработке результатов испытаний определяют количество кислоты, вступившей в химическую реакцию с бетоном, и рассчитывают количество ионов Ca^{2+} , вступивших в химическую реакцию с кислотой.

Количество ионов Ca^{2+} , вступивших в реакцию с кислотой, рассчитывают следующим образом. Устанавливают показатели:

– периоды между отдельными отборами проб $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_i$ и общее время от начала испытаний $\Sigma\tau$, сут;

– площадь рабочей поверхности образцов, взаимодействовавшей с кислотой S , см^2 ;

– объем раствора кислоты, участвовавшей во взаимодействии с бетоном в каждый период времени между отдельными испытаниями Q , см^3 ;

– объем стандартного раствора с известной концентрацией, пошедшего на титрование исходного раствора кислоты до испытаний q_1 , см^3 ;

– объем стандартного раствора с известной концентрацией химически активного вещества, пошедшего на титрование раствора после взаимодействия с бетоном q_2 , см^3 ;

– объем раствора кислоты, отобранного для титрования q_3 , см^3 .

Рассчитывают количество CaO , прореагировавшего с кислотой за период между отборами проб раствора P_{CaO} , г/см^2 . Определяют общее количество CaO , прореагировавшего с кислотой за весь период испытаний ΣP_{CaO} , г/см^2 .

Количество цементного камня (в пересчете на CaO), вошедшего в химическое взаимодействие с раствором кислоты за период между двумя отборами проб, вычисляют по формуле

$$P_{\text{CaO}} = \frac{(q_1 - q_2) M f_{\text{экв}(\text{CaO})} \cdot 0,05608 Q}{S q_3},$$

где M – молярность раствора;

$f_{\text{экв}(\text{CaO})} = 1/2$;

0,05608 – молярная масса CaO , соответствующая 1 см^3 раствора кислоты концентрации 1 моль/ дм^3 .

Общее количество вступившего в химическую реакцию CaO с кислотой ΣP_{CaO} определяют суммированием P_{CaO} за каждый период испытаний:

$$\Sigma P_{\text{CaO}} = P_{1\text{CaO}} + P_{2\text{CaO}} + P_{3\text{CaO}} + \dots + P_{n\text{CaO}}$$

Находят глубину разрушения бетона Γ_p :

$$\Gamma_p = \frac{\Sigma P_{\text{CaO}}}{\text{ЦВ}},$$

где Ц – количество цемента в 1 см^3 исследуемого образца, рассчитывают по фактическому составу бетона, г/см^3 ;

β – содержание CaO в цементе, определяемое по результатам химического анализа цемента до испытаний, %.

По результатам испытаний строят график в координатах $\sqrt{\tau}$ и Γ_p . По прямолинейному участку графика определяют константу коррозионного процесса K , см/сут^{1/2}, как тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс на графике.

Глубину коррозионного поражения бетона Γ_p в проектные сроки службы бетона τ рассчитывают по формуле

$$\Gamma_p = a + K\sqrt{\tau},$$

где a – постоянная, учитывающая влияние процессов, протекающих в диффузионно-кинетической области; определяют по графику зависимости $\sqrt{\tau}$ и Γ_p по точке пересечения прямой с осью ординат.

3.5.3. Метод определения диффузионной проницаемости бетона для углекислого газа

Для проведения испытаний используют установку с автоматическим поддержанием заданной концентрации углекислого газа (рис. 3.4).

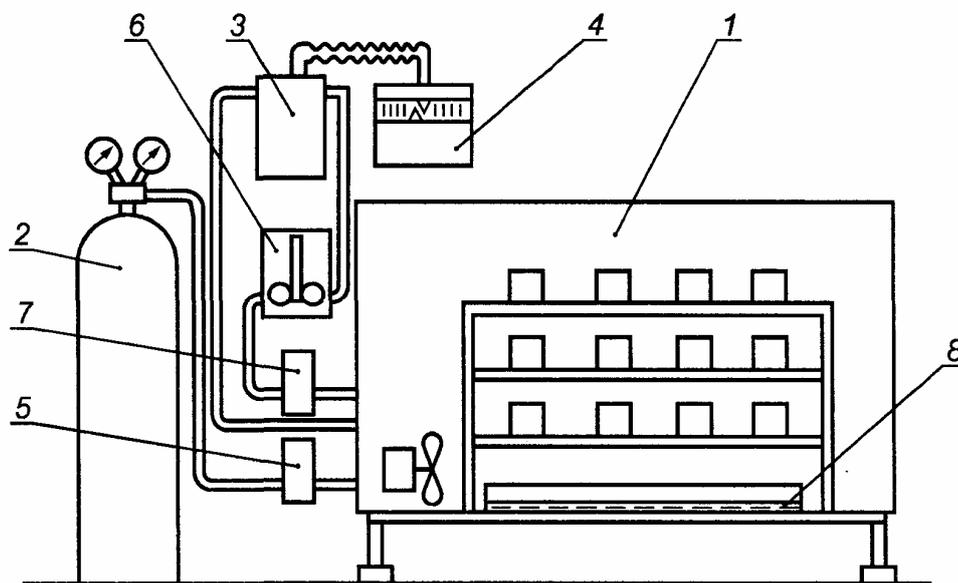


Рис. 3.4. Установка для испытаний бетона в среде углекислого газа:
1 – камера; 2 – баллон с CO₂; 3 – автоматический газоанализатор;
4 – показывающий командный прибор; 5 – электромагнитный клапан;
6 – блок регулирования; 7 – побудитель расхода газа;
8 – ванна с раствором хлорида натрия

Установка включает в себя следующее оборудование и приборы:

- герметичную камеру объемом 0,5-1,0 м³;
- автоматический газоанализатор углекислого газа с управляющим прибором по ГОСТ 13320 с диапазоном измерения концентрации углекислого газа 0 – 22 % и погрешностью не более ± 10 %;
- электромагнитный клапан;
- этажерку из коррозионно-стойкого материала для размещения образцов в камере;
- баллон с углекислым газом;
- ванну из коррозионно-стойкого материала с насыщенным раствором хлорида натрия;
- перемешивающее устройство – бытовой вентилятор по ГОСТ 7402.

В камере установки обеспечиваются следующие условия: концентрация углекислого газа ($10\pm 0,5$) % по объему, температура (20 ± 5) °С, относительная влажность (75 ± 3) %.

Приготовление образцов

Для испытаний готовят образцы из бетона в форме куба, призмы, цилиндра или пластины, минимальный размер рабочей грани которых должен быть не менее 7 см, а толщина – не менее 3 см. В качестве рабочей грани используют верхнюю или нижнюю сторону образца, в зависимости от того, на какую сторону проектируемой железобетонной конструкции воздействует агрессивная среда. В отсутствие указаний о проектируемой железобетонной конструкции рабочей гранью считается нижняя грань при формовке образцов. Образцы могут быть изготовлены в форме либо высверлены (выпилены) из бетона конструкции или изделия.

Число основных образцов должно быть не менее 6 шт. и дополнительных образцов – не менее 3 шт.

Бетонные образцы твердеют в условиях, предусмотренных для исследуемого бетона в конструкциях. Образцы испытывают после набора бетоном проектной прочности. Момент достижения бетоном проектной прочности устанавливают испытанием дополнительных образцов по ГОСТ 18105.

Проведение испытаний

В установленную в камере ванну заливают насыщенный раствор хлорида натрия и дополнительно насыпают кристаллический хлорид натрия, чтобы часть кристаллов находилась выше уровня раствора.

Образцы помещают на этажерку в камеру, закрывают камеру и включают вентилятор. Образцы выдерживают в камере при относительной влажности воздуха (75 ± 3) % и температуре (20 ± 5) °С до установления постоянной массы. Момент установления постоянной массы определяют периодическим взвешиванием (один раз в трое суток). Масса считается

постоянной, если между отдельными взвешиваниями она изменяется не более чем на 0,1 %.

Включают подачу углекислого газа в камеру и автоматический газоанализатор, устанавливают концентрацию углекислого газа в камере $(10 \pm 0,5)$ %.

Образцы выдерживают в камере не менее 7 сут и не более того периода, в течение которого образцы будут нейтрализованы на $\frac{1}{4}$ своей толщины. Для этого периодически извлекают из камеры по одному дополнительному образцу и определяют глубину нейтрализации бетона.

По истечении заданного срока образцы раскалывают в направлении к рабочей грани. Не более чем через $\frac{1}{2}$ ч на поверхность скола со стороны рабочей грани наносят 0,1 %-й раствор фенолфталеина в этиловом спирте.

Мерной линейкой с точностью до 0,1 см измеряют толщину X_i нейтрализованного слоя бетона, которая равна расстоянию от поверхности образца до слоя, окрашенного раствором фенолфталеина в малиновый цвет. Измерения проводят через 1 см по периметру образца.

Из внешнего нейтрализованного слоя и внутреннего, не подвергшегося нейтрализации, отбирают пробы бетона массой (50 ± 10) г. Число отобранных из каждого слоя проб должно быть не менее трех. Химическим анализом с использованием объемного метода по ГОСТ 22688 определяют количество связанного углекислого газа во всех пробах и результаты для каждого слоя усредняют.

Обработка результатов испытаний

1. Рассчитывают среднее значение толщины нейтрализованного слоя бетона X , см, по формуле

$$X = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n},$$

где n – число измерений.

При расчете среднего значения статистическим методом отбраковывают выпадающие результаты.

По результатам химического анализа бетона вычисляют реакционную емкость бетона m_0 в относительных величинах по формуле

$$m_0 = \frac{22,4}{44} \cdot \frac{(m_1 - m_2)}{100} \gamma,$$

где m_1 и m_2 – количество связанного углекислого газа в наружном и внутреннем слоях бетона, % массы бетона;

22,4 – объем 1 моль углекислого газа, $\text{дм}^3/\text{моль}$;

44 – молекулярная масса углекислого газа (44 г/моль);

γ – объемная масса бетона, $\text{г}/\text{дм}^3$.

2. Для приближенного расчета реакционную емкость определяют по формуле

$$m_0 = 0,4Цpf,$$

где Ц – содержание цемента, г в 1 см³ бетона;

p – количество основных оксидов в цементе в пересчете на СаО в относительных величинах по массе, принимают по данным химического анализа цемента (для приближенного расчета $p = 0,6$);

f – степень нейтрализации бетона, равная отношению количества основных оксидов, вступивших во взаимодействие с углекислым газом, к общему их количеству в цементе (в среднем $f = 0,6$).

3. Эффективный коэффициент диффузии углекислого газа в бетоне D' , см²/с, рассчитывают по формуле

$$D' = \frac{m_0 X^2}{2C\tau},$$

где C – концентрация углекислого газа в камере в относительных величинах;

τ – продолжительность воздействия углекислого газа на бетон, с.

4. Результаты испытаний оценивают по табл. 3.9.

Т а б л и ц а 3.9

Оценка проницаемости бетона для углекислого газа

Характеристика проницаемости бетона	Эффективный коэффициент диффузии углекислого газа $D \cdot 10^4$, см ² /с
Бетон нормальной проницаемости	Свыше 0,2 до 1,0
Бетон пониженной проницаемости	От 0,04 до 0,2
Бетон особо низкой проницаемости	Менее 0,04

3.5.4. Определение диффузионной проницаемости бетона для хлоридов

Метод основан на аналогии между диффузионным потоком вещества и электрическим током в теле бетона.

Измерения на образцах из бетона проводят с помощью установки, показанной на рис. 3.5. Измерения на вытяжке из бетона проводят на установке, показанной на рис. 3.6.

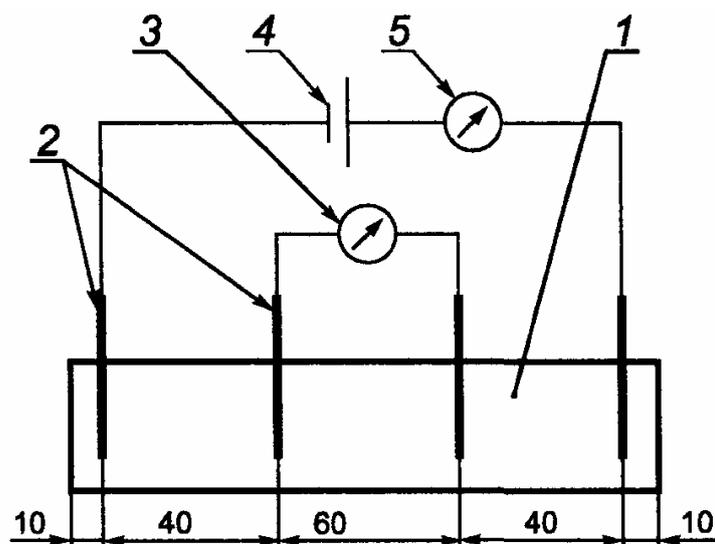


Рис. 3.5. Установка для измерения электрического сопротивления образцов из бетона:

- 1 – образец из бетона; 2 – электроды (стальные скобки);
3 – вольтметр; 4 – источник тока; 5 – микроамперметр

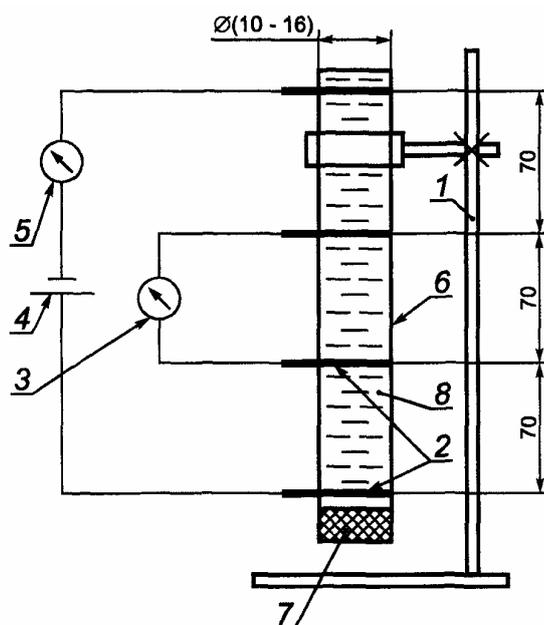


Рис. 3.6. Установка для измерения электрического сопротивления водной вытяжки из бетона:

- 1 – штатив; 2 – электроды; 3 – вольтметр; 4 – источник тока;
5 – микроамперметр; 6 – трубка из неэлектропроводного материала;
7 – пробка; 8 – водная вытяжка

Применяют устройство в виде трубки из электроизоляционного материала с электродами, как показано на рис. 3.6. Внутренний диаметр трубки должен быть 10-16 мм, длина трубки – (280 ± 10) мм.

Приготовление образцов

Изготавливают восемь образцов из бетона размерами 40×40×160 мм, в том числе шесть образцов с электродами и два образца без электродов.

Электроды изготавливают из отрезков гладкой арматурной проволоки диаметром 2 мм и длиной 120 мм. Проволоку очищают от ржавчины, окалины и загрязнений и обезжиривают ацетоном, затем сгибают в скобки, чтобы параллельные участки проволоки отстояли друг от друга на расстояние (30 ± 5) мм.

Образцы получают из бетонной смеси заданного состава. Если бетонная смесь содержит зерна заполнителя размером более 10 мм, то их отделяют из бетонной смеси на сите с размером ячеек 10 мм.

В каждый образец устанавливают по четыре стальных электрода. Два электрода размещают на расстоянии 10 мм от торцов образца и два электрода – на расстоянии 50 мм от торцов. Электроды погружают в бетонную смесь строго в вертикальном положении свободными концами на глубину (35 ± 2) мм так, чтобы плоскости скоб были параллельны друг другу.

Образцы твердеют в тех же условиях, что и исследуемый бетон. Испытания проводят после набора бетоном проектной прочности или в любом другом заданном возрасте, в зависимости от задачи исследования.

Образцы могут быть также выпилены из бетона конструкции. В этом случае в образцах на указанном расстоянии от торцов высверливают отверстия диаметром 3 мм, заполняют их цементным тестом нормальной густоты и вдавливают электроды.

Проведение испытаний

Образцы в течение 3 сут насыщают дистиллированной водой, повышая уровень воды на 1/3 высоты образца каждые сутки. На третьи сутки верх бетонного образца должен возвышаться над водой на 2-3 мм.

Образцы последовательно извлекают из воды, осушают поверхность бетона влажной тканью и немедленно устанавливают на подкладки из электроизоляционного материала (трубки из стекла или полимерного материала). Измеряют разность потенциалов ΔV_0 , В, между средними электродами в отсутствие тока. Подключают источник тока и последовательно соединенный с ним микроамперметр к крайним электродам. Регулируя значение тока источника, устанавливают разность потенциалов ΔV между средними электродами в пределах от 10 до 15 В и измеряют значение тока I в цепи.

С помощью штангенциркуля измеряют с точностью до 0,1 мм высоту h и ширину образца b , а также расстояние между средними электродами l .

Один из параллельных образцов, не имеющих электродов, высушивают до постоянной массы и дробят до полного прохождения через сито с размером ячеек 0,63 мм.

Из дробленого материала образца отбирают четыре пробы массой (100 ± 1) г каждая и засыпают в четыре стеклянные колбы. В колбы заливают дистиллированную воду в количестве 100, 250, 500 и 1000 см³ соответственно. Колбы герметично закрывают и оставляют на 72 ч, периодически взбалтывая.

Отстоявшуюся над осадком водную вытяжку, не взбалтывая, сливают через воронку с фильтром в установку (см. рис. 3.6). Включают ток и устанавливают между средними электродами разность потенциалов $\Delta V_{\text{ВВ}}$, равную $(5 \pm 0,5)$ В. Измеряют значение тока $I_{\text{ВВ}}$ в цепи.

Обработка результатов испытаний

По полученным результатам рассчитывают удельное электрическое сопротивление бетона ρ_6 , Ом·см, по формуле

$$\rho_6 = \frac{F(\Delta V - \Delta_0)}{I \cdot l},$$

где F – площадь поперечного сечения бетонного образца, см²;

ΔV – разность потенциалов между средними электродами после включения тока, В;

ΔV_0 – разность потенциалов в отсутствие тока, В;

I – ток в электрической цепи установки, А;

l – расстояние между средними электродами в образце, см.

Площадь поперечного сечения образца F , см², равна:

$$F = b \cdot h,$$

где b и h – ширина и высота поперечного сечения бетонного образца, см.

Удельное электрическое сопротивление $\rho_{\text{ВВ}}$ водной вытяжки рассчитывают по формуле

$$\rho_{\text{ВВ}} = K \frac{\Delta V_{\text{ВВ}}}{I_{\text{ВВ}}},$$

где K – постоянная прибора,

$$K = \frac{\pi D^2}{4l} \Pi;$$

здесь D – внутренний диаметр трубки в установке, см;

l – расстояние между средними электродами в трубке установки, см;

Π – поправка.

Поправку и постоянную прибора определяют по приложению Д ГОСТ Р 52804–2007.

По полученным результатам строят график в координатах «соотношение вода – бетон» – «электрическое сопротивление» и экстраполируют до

точки, где "соотношение вода – бетон" равно нулю. По этой точке определяют электрическое сопротивление жидкой фазы в бетоне (см. рис. 3.6).

Определяют эффективную сквозную пористость бетона $\Pi_{\text{эф}}$ по формуле

$$\Pi_{\text{эф}} = \rho_{\text{вв}} / \rho_{\text{б}},$$

где $\rho_{\text{вв}}$ – удельное электрическое сопротивление водной вытяжки, Ом·см;

$\rho_{\text{б}}$ – удельное электрическое сопротивление бетона, Ом·см.

Рассчитывают коэффициент диффузии хлоридов в бетоне $D_{\text{б}}$ по формуле

$$D_{\text{б}} = D_{\text{Cl}} \Pi_{\text{эф}},$$

где D_{Cl} – коэффициент диффузии хлоридов в воде; принимают равным $1,23 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.

Статистическую оценку результатов испытаний проводят по ГОСТ 8.207.



Рис. 3.7. Оценка электрического сопротивления водной вытяжки из бетона

3.6. Внутренняя коррозия бетона

Реакционную способность заполнителей определяют методами по ГОСТ 8269.0. Испытания выполняют в следующем порядке:

✓ петрографические исследования – при изыскательских работах на месторождении для выявления потенциально реакционноспособных пород и минералов, определения их содержания;

✓ химические исследования - определяют количество растворимого в щелочи диоксида кремния. Испытания являются необходимыми, но недостаточными. Требуется последующие испытания заполнителей в цементно-песчаном растворе и бетоне;

✓ ускоренные испытания образцов из цементно-песчаного раствора при температуре 80 °С в растворе гидроксида натрия NaOH концентрации 1 моль/л с измерением деформаций образцов;

✓ испытание бетонных образцов во влажной среде при температуре 38 °С в течение года с измерением деформаций. Результаты испытаний бетонных образцов являются окончательными.

Периодичность испытаний заполнителей на наличие реакционноспособного кремнезема:

✓ петрографические исследования – выполняются перед разработкой месторождения и отдельных его частей, различающихся составом горной породы;

✓ химические испытания – проводятся с периодичностью один раз в год и по запросу потребителя;

✓ ускоренные испытания образцов из цементно-песчаного раствора – осуществляются с периодичностью один раз в год и по запросу потребителя;

✓ испытания бетонных образцов – выполняются в случае, если в ускоренных испытаниях образцы показали наличие деформаций, превышающих критические значения.

3.7. Трещиностойкость бетона

Трещиностойкость бетона определяется по методикам, изложенным в ГОСТ 29167–91 «Бетоны. Методы определения характеристик трещиностойкости (вязкости разрушения) при статическом нагружении».

Для определения характеристик трещиностойкости испытывают образцы с начальным надрезом. При равновесных испытаниях записывают диаграмму «сила – деформация».

Для исследований трещиностойкости бетона может быть использован измерительно-вычислительный комплекс «АСИС-1» с оснасткой для испытания на изгиб (рис. 3.8).

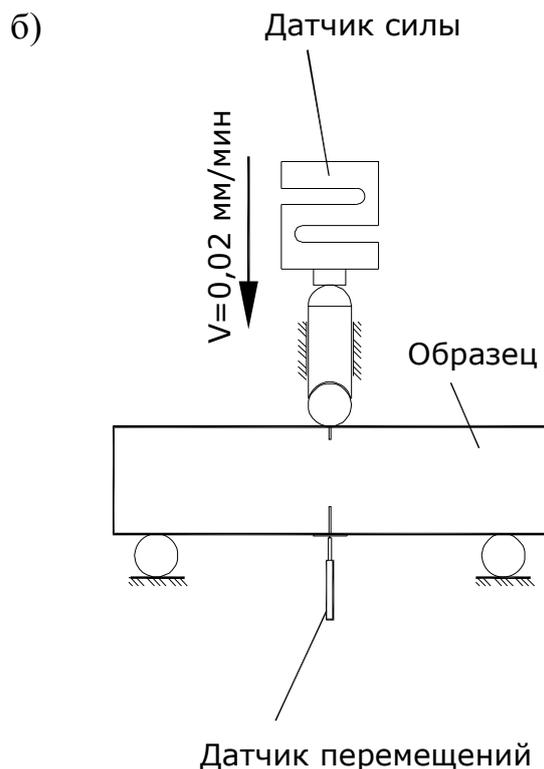


Рис. 3.8. Общий вид измерительно-вычислительного комплекса «АСИС-1» (а) и схема испытания (б)

Из каждого состава бетона изготавливают по 6 образцов-призм размером $40 \times 40 \times 160$ мм. Начальные надрезы в образцах можно получить при их формовании путем закладывания стальной пластины толщиной 0,5 мм. После изготовления образцы должны затвердеть в течение 28 суток в нормальных условиях, затем их необходимо высушить и подвергнуть испытаниям.

По результатам равновесных испытаний определяют следующие характеристики трещиностойкости: коэффициент интенсивности напряжений (K – вязкость разрушения), удельные энергозатраты (G) и J -интеграл в соответствии методикой ГОСТ 29167–91. После испытаний на трещиностойкость две половинки образца испытывают на прочность при сжатии ($R_{сж}$). Значение модуля упругости (E_6) рассчитывают исходя из величины прогиба (f), образуемого при действии на образец нагрузки (Fc), соответствующей началу движения магистральных трещин, по формуле

$$E_6 = \frac{Fc \cdot l_o^3}{48 \cdot I_k \cdot f},$$

где I_k – момент инерции, $I_k = \frac{b \cdot h^3}{12}$ (b, h – ширина и высота образца, м).

По результатам измерения силы, действующей на образец, и его прогиба строится диаграмма равновесных испытаний бетона (рис. 3.9).

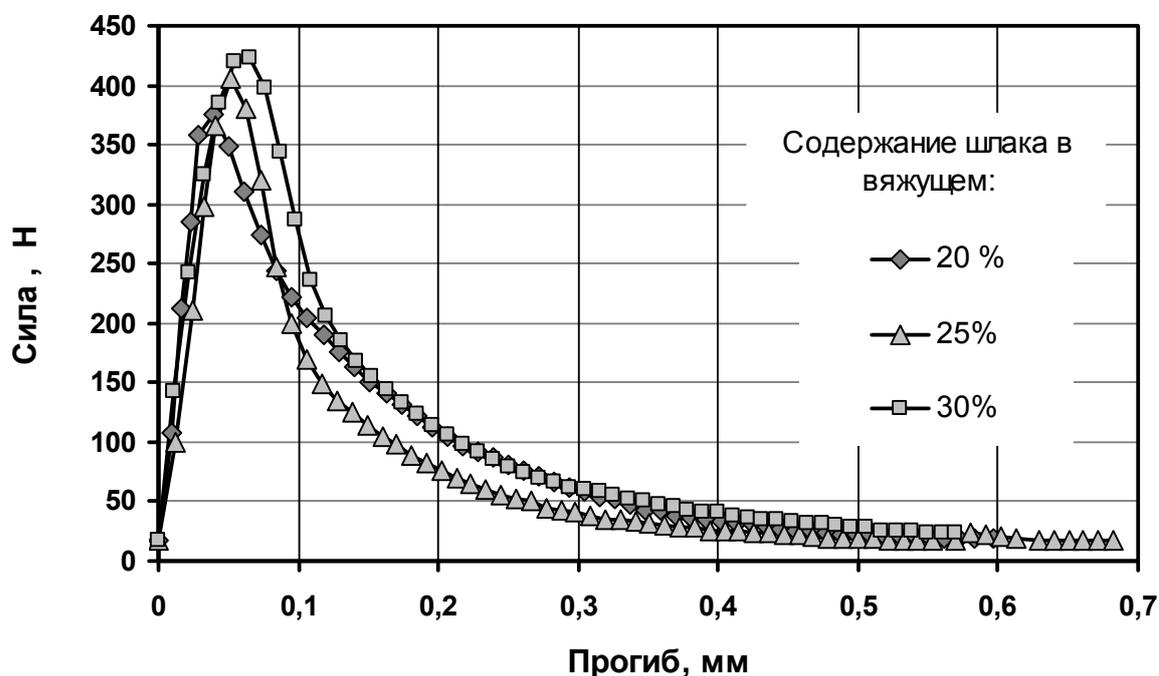


Рис. 3.9. Диаграмма состояния мелкозернистого бетона с различным содержанием шлака в вяжущем

Таким образом, по деформативно-прочностным характеристикам и трещиностойкости геополимерные бетоны из вяжущих на основе магматических горных пород сопоставимы со свойствами шлакощелочных и портландцементных бетонов.

3.8. Определение усадочных деформаций бетона

Для определения усадки применяются образцы-призмы размерами 40×40×160, 70×70×280, 100×100×400, 150×150×600, 200×200×800 мм. Размеры образцов выбирают с учетом наибольшей крупности заполнителя. Для испытаний используется не менее 3 образцов.

До начала испытаний образцы должны храниться во влажных условиях, исключающих возможность испарения влаги из бетона. Для определения деформаций усадки образцов с размерами поперечного сечения 40×40 мм применяют устройство, приведенное на рис.3.10, а при большем сечении – на рис.3.11.

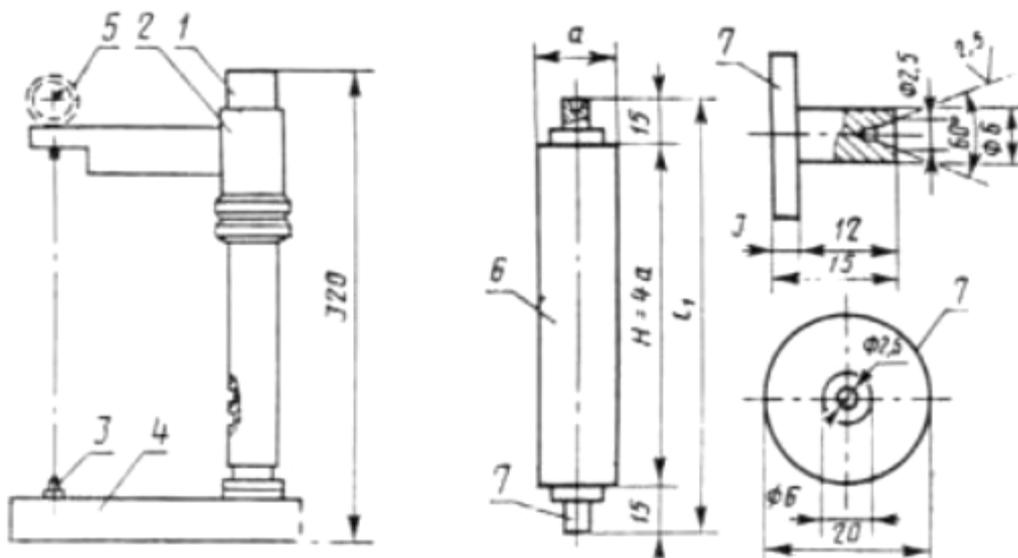


Рис. 3.10. Установка для определения усадки образцов $40 \times 40 \times 160$ мм:
 1 – стойка; 2 – кронштейн; 3 – конусообразный выступ; 4 – нижняя опора;
 5 – индикатор; 6 – образец; 7 – репер; а – размер стороны поперечного сечения
 образца; Н – высота образца; 11 – база измерений

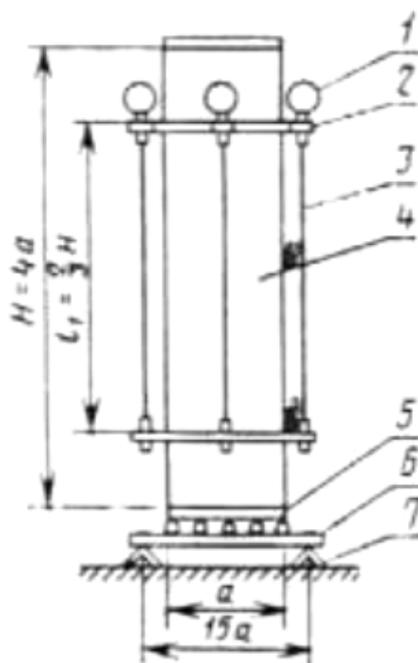


Рис.3.11. Устройство для определения усадки образцов
 с размерами поперечного сечения более 40×40 мм:
 1 – индикатор часового типа; 2 – рамка для крепления индикаторов;
 3 – качающаяся штанга; 4 – образец; 5 – металлические пластинки
 по торцам образца; 6 – плоская сварная сетка; 7 – опора

К торцевым поверхностям образцов, подвергаемых испытанию на усадку, приклеивают с помощью специального клея реперы в соответствии со схемой, показанной на рис. 3.10. Реперы изготавливают из инвара диаметром не более 20 мм и высотой не более 15 мм.

Испытания проводят в помещении или в климатической камере, где постоянно поддерживается температура (20 ± 2) °С и относительная влажность воздуха (60 ± 5) %.

Измерение деформаций необходимо выполнять не позже чем через 4 ч после распалубливания образцов. Для измерения деформаций усадки подготовленный образец следует установить в устройство для испытания и снять начальные отсчеты по показаниям приборов.

Отсчеты показаний рекомендуется производить через сутки, затем на 3-и, 7-е, 14-е сут и далее раз в 2 недели до конца испытаний. Одновременно с измерением деформаций усадки рекомендуется определять влагопотери путем периодического взвешивания образцов.

Продолжительность испытания по оценке усадочных деформаций должна быть не менее 120 сут. Испытания могут прекратиться раньше в том случае, когда три последовательных измерения показывают приращение деформаций, не превышающие погрешность измерительных приборов.

Усадочные деформации рассчитывают по формуле

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_1},$$

где l_1 – база измерения деформаций, мм;

Δl – изменение размеров образца, мм, $\Delta l = l - l_1$;

здесь l_1 – первоначальный размер образца;

l – размер образца после усадки.

За результат определения принимают среднее значение трех измерений.

Контрольные вопросы

1. На чем основана методика определения морозостойкости бетона?
2. В чем сущность ускоренных методик определения морозостойкости бетона?
3. В чем суть методик определения морозостойкости бетона по изменению динамического модуля упругости или скорости ультразвука?
4. Как определяется водопоглощение бетона?
5. Как определяется водопоглощение при капиллярном подсосе?
6. Опишите методики определения водонепроницаемости бетона.
7. Какие Вы знаете методики определения коррозионной стойкости бетона?
8. Как определяется диффузионная проницаемость бетона для углекислого газа?
9. Опишите методику определения диффузионной проницаемости бетона для хлоридных ионов.
10. Как определяется склонность бетона к внутренней коррозии?

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Долговечность строительных материалов и конструкций – одна из важнейших составляющих ресурсосбережения в строительстве. Сложность решения этой проблемы заключается в недостатке достоверных методов определения и прогнозирования срока службы бетона и других строительных материалов в различных эксплуатационных условиях. Эта проблема не решена еще до конца для портландцемента, история применения которого насчитывает более 190 лет. Несмотря на столь значительный период использования и накопленный опыт, и в наше время случается непрогнозируемое разрушение портландцементных бетонов.

Развитие геополимерных вяжущих насчитывает около 30 лет, причем основные сведения о поведении этих материалов были получены в исследовательских лабораториях. Несмотря на существенные преимущества этих вяжущих в сравнении с портландцементом, они пока не применяются в промышленных масштабах. Известны лишь единичные случаи использования геополимерных бетонов в строительстве. Одной из причин, сдерживающих внедрение в практику геополимеров, является отсутствие долгосрочных наблюдений за их эксплуатационным поведением. Однако объемы исследований этого вопроса ежегодно увеличиваются, и в ближайшем будущем будут получены сведения, необходимые для надежной эксплуатации геополимерных строительных материалов. Студенты, обучающиеся сегодня в магистратуре по направлению «Строительство», в процессе своей профессиональной деятельности столкнутся с производством и применением этих перспективных материалов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Баженов, Ю.М. Технология бетона [Текст]: учебник / Ю.М. Баженов. – М.: Изд-во АСВ, 2011. – 524 с.
2. ГОСТ 27677–88. Защита от коррозии в строительстве. Бетоны. Общие требования к проведению испытаний. – М., 1988.
3. ГОСТ 31383–2008. Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии. Методы испытаний. – М., 2008.
4. ГОСТ 31384–2008. Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии. Общие технические требования. – М., 2008.
5. ГОСТ 8269.0–97. Щебень и гравий из плотных горных пород и отходов промышленного производства для строительных работ. Методы физико-механических испытаний. – М., 1997.
6. ГОСТ Р 52804–2007. Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии. Методы испытаний. – М., 2007.
7. ГОСТ 10060–2012. Бетоны. Методы определения морозостойкости. – М., 2012.
8. ГОСТ 31356–2013. Смеси сухие строительные на цементном вяжущем. – М., 2013.
9. ГОСТ 12730.5–84. Бетоны. Методы определения водонепроницаемости. – М., 1984.
10. СТО 36554501-022–2010. Защита бетона от коррозии, вызванной реакцией диоксида кремния заполнителя со щелочами цемента. – М., 2010.
11. Дворкин, Л.И. Строительные материалы на основе отходов промышленности [Текст] / Л.И. Дворкин, О.Л. Дворкин. – Ростов н/Д: Феникс, 2007. – 368 с.
12. Кривенко, П.В. Цемент и бетоны на основе топливных зол и шлаков [Текст] / П.В. Кривенко, Е.К. Пушкарева, В.И. Гоц, Г.Ю. Ковальчук. – Киев: Киевский национальный ун-т архитектуры и строительства, 2012. – 258 с.
13. Ерошкина, Н.А. Ресурсо- и энергосберегающие технологии строительных материалов на основе минерально-щелочных и геополимерных вяжущих [Текст]: учеб. пособие / Н.А. Ерошкина, М.О. Коровкин. – Пенза: ПГУАС, 2013. – 156 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Отношение между числом циклов испытаний и маркой бетона по морозостойкости

Методы	Вид бетона	Марки бетона по морозостойкости или и число циклов, после которого проводят промежуточное испытание (над чертой) и число циклов, соответствующее марке бетона по морозостойкости (под чертой)													
		F ₁ 25	F ₁ 35	F ₁ 50	F ₁ 75	F ₁ 100	F ₁ 150	F ₁ 200	F ₁ 300	F ₁ 400	F ₁ 500	F ₁ 600	F ₁ 800	F ₁ 1000	
Газовый	Все виды бетонов, кроме дорожных и аэродромных бетонов конструкций, эксплуатирующихся в минерализованной воде	15*	25	35	50	75	100	150	200	300	400	500	600	800	
		25	35	50	75	100	150	200	300	400	500	600	800	1000	
Второй	Бетоны дорожных и аэродромных покрытий и бетоны конструкций, эксплуатирующихся в минерализованной воде	-	-	-	F ₂ 75	F ₂ 100	F ₂ 150	F ₂ 200	F ₂ 300	F ₂ 400	F ₂ 500	F ₂ 600	F ₂ 800	F ₂ 1000	
		-	-	-	50	75	100	150	200	300	400	500	600	800	1000
Второй	Все виды бетонов, кроме дорожных и аэродромных бетонов конструкций, эксплуатирующихся в минерализованной воде, и легких бетонов со средней плотностью менее D1500	-	-	F ₁ 50	F ₁ 75	F ₁ 100	F ₁ 150	F ₁ 200	F ₁ 300	F ₁ 400	F ₁ 500	F ₁ 600	F ₁ 800	F ₁ 1000	
		-	-	8	13	20	30	45	75	110	150	200	300	450	
Ускоренный	Все виды бетонов, кроме дорожных и аэродромных бетонов конструкций, эксплуатирующихся в минерализованной воде, и легких бетонов со средней плотностью менее D1500	-	-	-	F ₁ 75	F ₁ 100	F ₁ 150	F ₁ 200	F ₁ 300	F ₁ 400	F ₁ 500	F ₁ 600	F ₁ 800	F ₁ 1000	
		-	-	-	2	3	4	5	8	12	15	19	27	35	
Третий	Бетоны дорожных и аэродромных покрытий и бетоны конструкций, эксплуатирующихся в минерализованной воде	-	-	-	-	F ₂ 100	F ₂ 150	F ₂ 200	F ₂ 300	F ₂ 400	F ₂ 500	F ₂ 600	F ₂ 800	F ₂ 1000	
		-	-	-	-	5	10	20	37	55	80	105	155	205	

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ВВЕДЕНИЕ	4
1. ТЕХНОЛОГИЯ И СТРУКТУРА ГЕОПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ	7
1.1. Сырьевые материалы для получения геополимерных вяжущих	7
1.1.1. Сырьевые материалы для получения геополимеров на основе шлаков (шлакощелочных вяжущих)	7
1.1.2. Сырьевые материалы для геополимерных материалов на основе зол-уноса ТЭС	10
1.1.3. Сырьевые материалы для получения геополимерных вяжущих на основе магматических горных пород	14
1.2. Технологии производства вяжущих щелочной активации	22
1.2.1. Производство шлакощелочных вяжущих и бетонов	22
1.2.2. Технология производства минерально-шлаковых материалов	28
1.2.3. Технологии композиционных шлакощелочных вяжущих	32
1.2.4. Технология получения геополимерных материалов	34
1.2.5. Технология получения геополимерного вяжущего на базе магматических горных пород и бетона на их основе	40
1.2.6. Технология получения геополимеров на основе бетонного лома	43
1.3. Научно-теоретические и научно-практические основы структурообразования геополимерных вяжущих	45
2. ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ДОЛГОВЕЧНОСТЬ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ	62
2.1. Морозостойкость строительных материалов и конструкций	64
2.2. Коррозионное разрушение	67
2.3. Карбонизация бетона	72
2.4. Щелочно-силикатные реакции	73
2.5. Трещинообразование материала в результате усадки и повышенной хрупкости	76
3. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ГЕОПОЛИМЕРНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ	81
3.1. Морозостойкость	81
3.2. Определение водопоглощения	85
3.3. Определение водопоглощения при капиллярном подсосе	87
3.4. Определение водонепроницаемости	88

3.5. Коррозионная стойкость.....	92
3.5.1. Методы определения сульфатостойкости бетона	92
3.5.2. Определение коррозионной стойкости бетона в растворах кислот.....	95
3.5.3. Метод определения диффузионной проницаемости бетона для углекислого газа.....	97
3.5.4. Определение диффузионной проницаемости бетона для хлоридов	100
3.6. Внутренняя коррозия бетона.....	104
3.7. Трещиностойкость	105
3.8. Определение усадочных деформаций бетона	107
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	110
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	111
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	112

Учебное издание

Ерошкина Надежда Александровна
Коровкин Марк Олимпиевич

**МЕТОДЫ ОЦЕНКИ И ПОВЫШЕНИЯ ДОЛГОВЕЧНОСТИ
ГЕОПОЛИМЕРНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ**
Учебное пособие

Редактор М.А. Сухова
Верстка Н.В. Кучина

Подписано в печать 28.11.14. Формат 60×84/16.
Бумага офисная «Снегурочка». Печать на ризографе.
Усл.печ.л. 6,68. Уч.-изд.л. 7,19. Тираж 80 экз.
Заказ № 444.



Издательство ПГУАС.
440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, 28