МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
ТАШКЕНТСКИЙ АРХИТЕКТУРНО-СТРОИТЕЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

АЛИЕВ АЗАМАТ ТУРГУНОВИЧ

Тема: «Разработка и исследование геоцементных бетонов на основе алунитосодержащих и глиноземо-щелочесодержащих пород»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание академической степени магистра по специальности: 5А 580302 «Комплексная реставрация, реконструкция, эксплуатация зданий и городских территорий»

Работа рассмотрена и допускается к защите зав. кафедрой «Городское строительство и хозяйство»
_____к.т.н., доц. Касымова С.Т.
«____» _____ 2011г.

Научные руководители:
_____проф. Тулаганов А.А.
_____доц. Касымова С.Т.
Научный консультант:
_____

Ташкент-2011

СОДЕРЖАНИЕ

	Введение	3
Глава 1	Состояние вопроса и теоретические предпосылки исследований	9
1.1	Геоцементы один из разновидностей щелочных вяжущих	9
1.2	Структура и свойства геоцементных бетонов	28
1.3	Теоретические предпосылки и задачи исследований	35
Глава 2	Сырьевые материалы и методика исследований	38
2.1	Характеристика использованных сырьевых материалов	38
2.2	Методы проведения исследований	45
Глава 3	Разработка и исследование геоцемента	50
3.1	Вяжущие свойства алунитосодержащих и глиноземо-щелочосодержащих пород	50
3.2	Гидратация и процессы структурообразования геоцемента	57
3.3	Оптимизация состава геоцемента	71
3.4	Исследование свойств разработанного геоцемента	76
	Основные выводы	83
	Список литературы	85
	Приложения	95

ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных приоритетных направлений рыночных экономических реформ в Узбекистане является расширение производства экспортоориентированной и импортозамещающей продукции высокого качества, способной успешно конкурировать с зарубежными аналогами на мировом рынке. Известно, что экспортоориентированная продукция направлена на увеличение валютных поступлений, а импортозамещающая - на экономию валютных резервов государства. В этом плане наиболее перспективными и эффективными являются наукоёмкие и технологически насыщенные отрасли промышленности. В Узбекистане к числу таких, наиболее приоритетных отраслей, относится промышленность строительных материалов, имеющая мощный потенциал и огромное значение для развития строительного комплекса.

Уместно отметить, что повышение эффективности и качества строительства главным образом зависит от стоимости строительных материалов, которая составляет около 55-65% от общих затрат на капитальное строительство и их качества.

Известно, что наиболее приоритетным направлением в отрасли промышленности строительных материалов является производство минеральных вяжущих веществ и различных материалов на их основе.

Цементный бетон является наиболее широко используемым строительным материалом. В настоящее время ежегодно производится более 2 млрд. т цемента и примерно 3-4 млрд. $м^3$ бетона. Следует отметить, что средняя цена 1 кг цемента в мире составляет в среднем 40-60 центов, в то время как синтетические полимерные материалы стоят в 10-30 раз дороже.

А по прогнозным оценкам специалистов среднегодовой рост потребления цемента в мире с 2008 по 2012 год составит 5-6% /1/.

Вместе с тем, производство портландцемента связано с высоким потреблением природных минеральных сырьевых и энергетических ресурсов и сопровождается высокими объемами выбросов в окружающую среду, только диоксида углерода мировая цементная промышленность выбрасывает в окружающую среду более 7% от общего объема его выбросов всеми отраслями.

Принятие мировым сообществом концепции «устойчивого развития», ориентированной на ресурсо – энергосбережение и повышение экологической безопасности земной цивилизации, привело к пересмотру дальнейшей стратегии развития энерго и материалоемких отраслей промышленности, в том числе и производства цемента. Долгое время не вызывала сомнений целесообразность растущего

производства клинкерного цемента. Однако, в последние десятилетия, огромные выбросы CO_2, высокая материало- и энергоемкость конечного продукта, вызвали необходимость поиска путей снижения объемов применения клинкера при производстве цементов, один из которых – увеличение производства композиционных портландцементов с минеральными добавками, другой – разработка и внедрение мало- и бесклинкерных альтернативных видов вяжущих. Отдельную группу среди последних составляют, вяжущие, получаемые щелочной активацией тонкодисперсных алюмосиликатов природного и техногенного происхождения и образующие каменные материалы, состоящие из низкоосновных гидросиликатов кальция, кремниевой кислоты, щелочных и щелочно-щелочноземельных гидроалюмосиликатов, гидроалюминатов, гидроферритов.

Вяжущие, которые алюмосиликатный компонент состоит из техногенного происхождения, на пример из шлаков металлургии или зол ТЭС, известны как шлако или золощелочные вяжущие. Вяжущие из алюмосиликатов природного происхождения называются «геоцемент»ами.

Геосинтез позволяет преобразовывать более широкий, по сравнению с сырьем для портландцементов, круг минеральных веществ природного и техногенного происхождения в строительные материалы с высокими строительно-техническими и эксплуатационными свойствами, большим потенциалом применения в различных областях – обычные, высокопрочные и специальные растворы и бетоны, гибкую керамику, материалы высокой огне- и кислотостойкости, иммобилизации радиоактивных отходов и т.д. /2/.

Над изучением композиционных материалов на геополимерных связках, интенсивно работают в последнее время научные школы России, Украины, Чехии, Франции, Германии, Польши, Ирана, Австралии и других стран. Значительный вклад в исследования состава, структуры и свойств сырьевых ресурсов и разработку на их основе геоцементных строительных материалов внесли: Боженов П.И., Будников П.П., Волженский А.В., Гаркави М.С., Горлов Ю.П., Горшков В.С., Глуховский В.Д., Дворкин Л.И., Завадский В.Ф., Иващенко Ю.Г., Калашников В.И., Комохов П.Г., Кривенко П.В., Мчедлов-Петросян О.П., Рахимбаев М.М., Рунова Р.Ф., Ушеров-Маршак А.В., Цыремпилов А.Д., Brandstetr J, Davidovits J, Malolepshi J., Komplienovic M., Palomo A., Sato K., Shi S., Skwara F., Wang S.D. и др.

В Республике Узбекистан на протяжении многих лет проводятся научно-исследовательские работы, посвященные проблемам развития сырьевой базы, разработки новых видов строительных материалов

различного функционального назначения, изучения их структуры и свойств, а также модификации составов и получения различных материалов на основе новых энерго- и ресурсосберегающих вяжущих и др.

Вышеуказанных работах доказано возможность расширение сырьевую базу щелочных вяжущих приминая горных пород как алюмосиликатный компонент.

Поэтому, основной гипотезой этой работы является, предполагающая возможность создания геоцементов, представляющие собой взаимодействия между алунитосодержащих горных пород и электротермофосфорного шлака.

Актуальность темы является разработка и исследование ресурсо – и энергосберегающего вяжущего при производстве с использованием местных сырев, сократив расход электротермофосфорного шлака, привозного из Республики Казахстан и уменьшит загрязнения окружающей среды, в итоге удешевить стоимость строительства.

Целью исследований является разработка изучение вяжущих свойств алунитосодержащих и глиноземощелочесодержащих горных пород, процессов гидратации и твердения геоцементов и разработать оптимальных вяжущих веществ для разных видов бетона.

В соответствии с поставленной целью и выдвинутой гипотезой в работе поставлены следующие задачи теоритического и практического характера:

- Изучить вяжущих свойств алунита;
- Исследовать процессы гидратации, фазовый состав продуктов твердения и кинетика набора прочности геоцемента;
- Разработать и оптимизировать составы в направлении регулирования свойств обеспечивающих высокие прочности геоцементов;
- Исследовать физико-механические свойства геоцементов предназначенных для разного вида бетонов.

Научная новизна работы:

- доказано возможность получение геоцемента с использованием алунитосодержащих и глиноземощелочесодержащих горных пород – алунита и диабаз – пирексонита с активностью от 30 до 60 МПа;
- разработаны и оптимизированы составы геоцемента с помощью методики математического планирования эксперимента;
- Установлено, что на процесс гидратации и структурообразования влияет количества содержания горных пород в сырьевой смеси, а также вид и количество щелочного компонента.

ГЛАВА 1. Состояние вопроса и теоретические предпосылки исследований

1.1. Геоцементы – аналоги щелочных вяжущих

Научные основы синтеза щелочных вяжущих, разработанные В.Д. Глуховским и его школой /11,12,13,14,15/ нашли отражение в создании гидравлических вяжущих и бетонов на основе целой гаммы силикатных веществ и веществ щелочно-щелочноземельного состава. Принципиальным отличием таких вяжущих от известных является высокое содержание щелочного компонента, способствующего синтезу в продуктах гидратации низкоосновных фаз гидросиликатного и

щелочного алюмосиликатного состава, обладающих высокой связующей способностью, низкой растворимостью и высокой стойкостью.

Показано /18/, что щелочные вяжущие системы могут быть созданы на базе веществ как стекловидной, так и кристаллической структуры, при этом последние обладают более низкой активностью, чем первые, несмотря на то, что при затворении водой, по данным Г.Н. Сиверцева /51/, более высокой активностью обладают вяжущие на отвальных шлаках. В связи с этим наиболее широкое распространение в промышленности из щелочных вяжущих систем получили вяжущие на основе стеклоподобных веществ типа доменных и электротермофосфорных гранулированных шлаков, названных шлакощелочными вяжущими. На основе таких вяжущих разработаны легкие (γ=900-1800 кг/м^3, М 80-700) /52,53,54/ тяжелые и мелкозернистые шлакощелочные бетоны М 200-1400. /55,56,57,58,59,60/

Анализируя основные положения теории твердения ШЩВ Глуховского В.Д., Кривенко П.В. отмечает, что она не содержит данных о характере и скорости протекания процессов гидратации в зависимости от основности системы, химико-минералогического состава и физического состояния дисперсной фазы, природы щелочного компонента и условий твердения. Все это, по мнению Кривенко П.В., не позволяет управлять процессами гидратации, а также направленно прогнозировать состав новообразований и свойства цементного камня. Следует отметить, что в работе Ракши В.А. были предприняты попытки прогнозировать активность ШЩВ по таким характеристикам шлаков, как коэффициент качества, модуль основности или активности. Однако результаты его исследований позволили только ориентировочно судить о показателях активности вяжущих. Установленные им закономерности не всегда соблюдаются, например, в системах с использованием ЭТФ шлаков.

Пути решения задач направленного прогнозирования состава новообразований и свойств ШЩВ даны в работах Кривенко П.В. Он установил, что в качестве основных факторов, применяемых для прогнозной оценки выбора исходных компонентов ШЩВ и назначения состава продуктов твердения, можно использовать основность, соотношение стекловидной или гелевидной и кристаллической фаз и их стабильность, содержание амфотерного оксида, а также природу щелочного компонента. Физико-химические представления о процессах твердения и структурообразования ШЩВ развиты в работах многих ученых.

Исследования Азимова А.А. /62/, Тулаганова А.А. /63/, Сарсенбаева Б.Х. /64/, проведенные с использованием ЭТФ шлаков, показали особенности их твердения, связанные с пониженным содержанием в них алюминия.

В институте химии АН РУз и Алма-Атинском НИИСТРОМПРОЕКТЕ установлена возможность получения ШЩВ на основе ЭТФ шлака и соединений щелочных металлов. При этом прочность вяжущих составляла 30-100 МПа.

Ранее Глуховским В.Д. /11/ было показано, что свойства щелочного компонента в части формирования вяжущих свойств также зависят от его состава. Его влияние на свойства ШЩВ доминирующее, т.к. именно щелочной компонент определяет активность композиций. В связи с этим он разделил используемые щелочные компоненты на шесть групп:

1) едкие щелочи ROH;
2) несиликатные соли слабых кислот, например: R_2CO_3, R_2SO_3, R_2S, RF и т.д.;
3) силикатные соли типа $R_2O \cdot (0.5 \div 4.0) SiO_2$;
4) алюминатные соли типа $R_2O \cdot Al_2O_3$;
5) алюмосиликатные соли состава $R_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (2\text{-}6)\ SiO_2$;
6) несиликатные соли сильных кислот: RCl, R_2SO_4 и т.д.

Рассматривая эти щелочные компоненты, Глуховский В.Д. пришел к выводу, что соединения первых четырех групп могут служить активными компонентами ШЩВ, соединения пятой группы могут быть использованы в качестве добавок, а шестой группы, которые не дают щелочной реакции, как самостоятельные компоненты ШЩВ вообще использовать нельзя!

В то же время в 1959 г. им была высказана мысль о том, что при производстве ШЩВ с использованием не только едких щелочей, но и почти всех солей щелочных металлов, при соответствующих видах тепловой и тепловлажностной обработки, получаются бетоны, обладающие достаточной прочностью и водостойкостью. Основанием для этой мысли явилось предположение, что вследствие разложения солей под действием температурных и влажностных факторов и, в результате их химического взаимодействия с другими компонентами вяжущих, образуются едкие щелочи, вступающие в реакцию с силикатами с образованием соответствующих гидратов.

Синтез водостойких продуктов гидратации системы "шлак-щелочь" может выражаться следующими уравнениями :

$$Na_2O \cdot 2SiO_2 \cdot (n+1)H_2O + 2CaO \rightarrow 2CaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O + 2NaOH$$

$$2NaOH + Al_2O_3 + 4SiO_2 + nH_2O \rightarrow Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot (n+1)H_2O$$

$Na_2O\ 2SiO_2 + x\ Al_2O_3 + \lambda SiO_2 + 2CaO + mH_2O \rightarrow Na_2O \cdot x\ Al_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot nH_2O + 2CaO \cdot (\lambda - y + 2)SiO_2\ (m-n)\ H_2O$

Основные закономерности формирования фазового состава продуктов твердения, механизм процессов гидратации и твердения, основные факторы, предопределяющие интенсивность процессов структурообразования, установленные исследователями, позволили управлять процессами структурообразования БЩВ:

1. сроки схватывания регулируются путем выбора щелочного компонента с регулируемой скоростью гидратации, основностью дисперсной фазы и микрокапсулированием частиц этой фазы. Для этой цели предлагается модифицировать вяжущие, например, добавкой оксалата натрия или однозамещенных солей щелочных металлов или боратов натрия или применением комплексного щелочного компонента;
2. скорость набора прочности на ранних стадиях твердения регулируется введением в состав вяжущего минералов C_3S, □-C_2S, портландцементного клинкера, сталеплавильных шлаков, зол, являющихся затравками и инициирующих выкристаллизовывание первичных фаз - гидросиликатов кальция и гидрогранатов, а также введением в состав щелочного компонента алюмо- или кремнегеля, нестабильных продуктов деструкции дисперсной фазы, повышающих их концентрацию;
3. скорость набора прочности на поздних стадиях регулируется введением водных и безводных кристаллических затравок, инициирующих выделение вторичных фаз - щелочных и щелочно-щелочноземельных гидроалюмо - и железосиликатов, образующихся преимущественно в поровом пространстве цементного камня и модифицирующих первичные фазы;
4. управление деформативностью цементного камня БЩВ обеспечивается увеличением в системе молярного отношения Me_2O_3:Me_2O_4 (введение в состав вяжущего добавок C_3A, C_4AF, портландцементного клинкера и др.) или модификаций структуры гидросиликатов кальция (замещение Si^{4+} - Al^{3+}, Fe^{3+} и внедрение SO_4^{2-} за счет введения алюминатов, ферритов, сульфатов натрия) и других соединений или использования сырья с высоким содержанием Al_2O_3. Инициирование выделения в твердеющем камне соединений заданного состава осуществляется введением кристаллических затравок в виде быстро гидротирующихся высокоосновных минералов, морфологически однородных этим соединениям;
5. коррозионная стойкость камня БЩВ управляется подбором оптимального количества щелочного компонента, введением в состав вяжущего добавок глин, кристаллических затравок □-C_2S и CS,

природного волластонита, веществ, содержащих ионы коррозионной среды;

6. жаростойкость увеличивается с уменьшением молярного отношения $MeO:SiO_2$ и ростом $Me_2O_3:Me_2O$, она регулируется введением серпентинитовой породы - пиритных огарок, нефелиновых и глиноземистых шламов;

7. уменьшение свободной щелочи в составе цементного камня достигается регулированием основности дисперсной фазы, вида и концентрации щелочного компонента, введением выше отмеченных минералов, а также введением глинистых компонентов в естественном или обожженном состоянии (каолин, горелые породы).

Управлением процессов структурообразования вяжущих композиций на основе ЭТФ шлака и ССС ионно-обменными добавками, т.е. модификацией их составов возможно получение модифицированных БЩВ систем с заданными характеристиками. В качестве ионно-обменных добавок в полученных композициях могут быть использованы вещества, содержащие кальций или амфотерный металл как сами по себе, так и в сочетании со щелочными соединениями. К ним относятся: кальций содержащие – ПЦК, ПЦ, CaO, ЭСП шлак, обожжённый доломит, зола-унос, алюмосодержащие – глиежи, глауконит, гидрослюдистая глина, криолит; щелочесодержащие – силикаты натрия.

Разработаны также модифицированные вяжущие системы на основе ЭСП и ЭТФ шлаков и различных щелочных компонентов с прочностью 30-155 МПа, а при использовании в качестве алюмосиликатного компонента ЭСП шлака - до 65 МПа, кальций содержащей золы-уноса – до 90 МПа. Как известно, характерным классификационным признаком вяжущих веществ является в основном природа оснований минеральных веществ (рис. 1.1)

В НИИВМ имени В.Д. Глуховского КНУАС на основе соединений щелочных металлов получены щелочные и щелочно-щелочноземельные, моно- и полиминеральные, чистые и смешанные гидравлические вяжущие [12,13].

Развивая классификацию минеральных вяжущих веществ, разработанную Глуховским В.Д., нами в 1994 году предложен дополненный вариант классификации БЩВ (рис. 1.2).

В принятой классификации имеет место разделение щелочных вяжущих в зависимости от качественного и количественного состава оксидов. БЩВ представлены чистыми и смешанными щелочными вяжущими. Чистые щелочные цементы представлены системой оксидов Me_2O-Me_2O_3-SiO_2, а щелочно-щелочноземельные - Me_2O-MeO-Me_2O_3-

SiO_2, где Me_2O - щелочные оксиды - Li_2O, Na_2O, K_2O, Cs_2O, Rb_2O; MeO - щелочноземельные - MqO, CaO, SrO, BaO; Me_2O_3 - амфотерные - Al_2O_3, Fe_2O_3 и т.п.

К группе щелочно-щелочноземельных вяжущих отнесены шлакощелочные, золощелочные и комбинированные щелочные вяжущие. Наиболее распространенные и широко применяемые ШЩВ разбиты на две группы: по назначению и сырьевым материалам, где охвачены основные области их применения, а также применяемый диапазон алюмосиликатных и щелочных компонентов.

Исходя из установленных закономерностей по целенаправленному управлению кристаллической фазой продуктов новообразований к группе комбинированных щелочных вяжущих отнесены комплексы алюмосиликатных компонентов, например, шлак + зола, шлак + глинистый минерал (в т.ч. обоженная) и др.

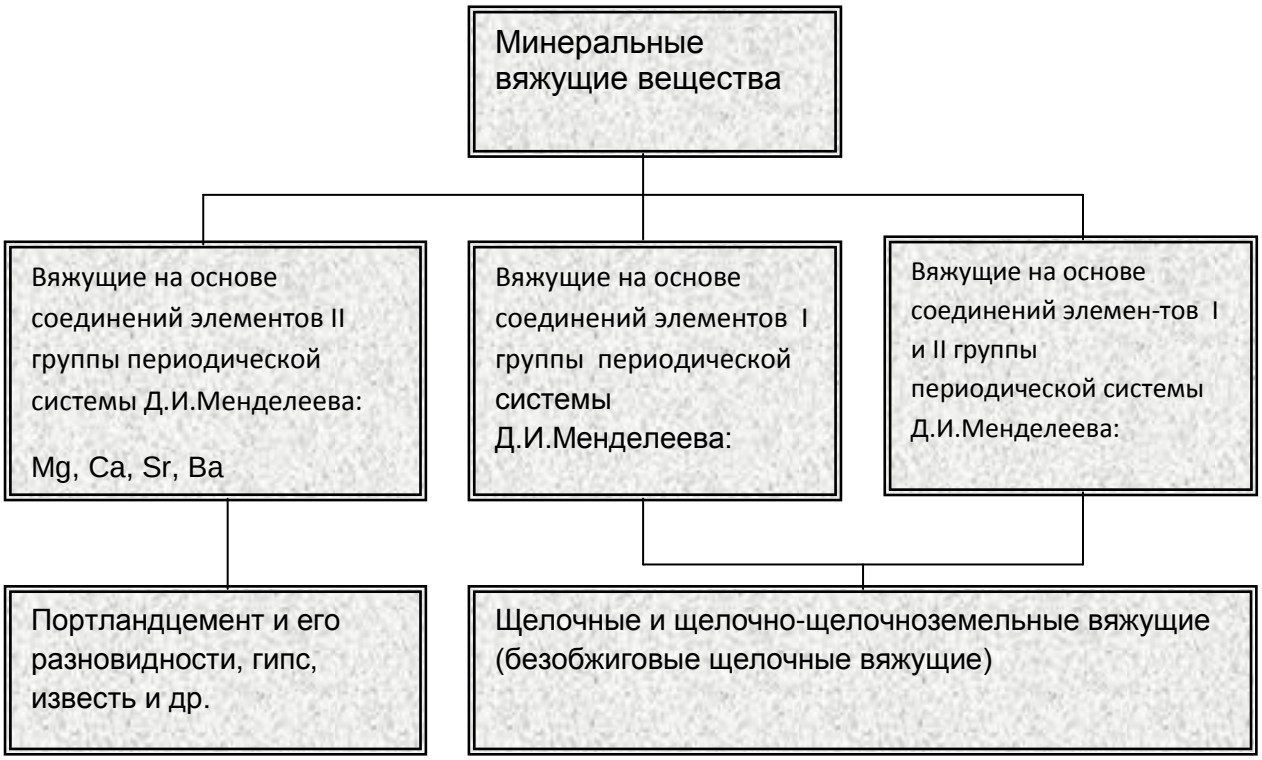


Рис. 1.1. Классификация минеральных вяжущих веществ по Глуховскому В.Д. [12], учитывающая природу минеральных веществ

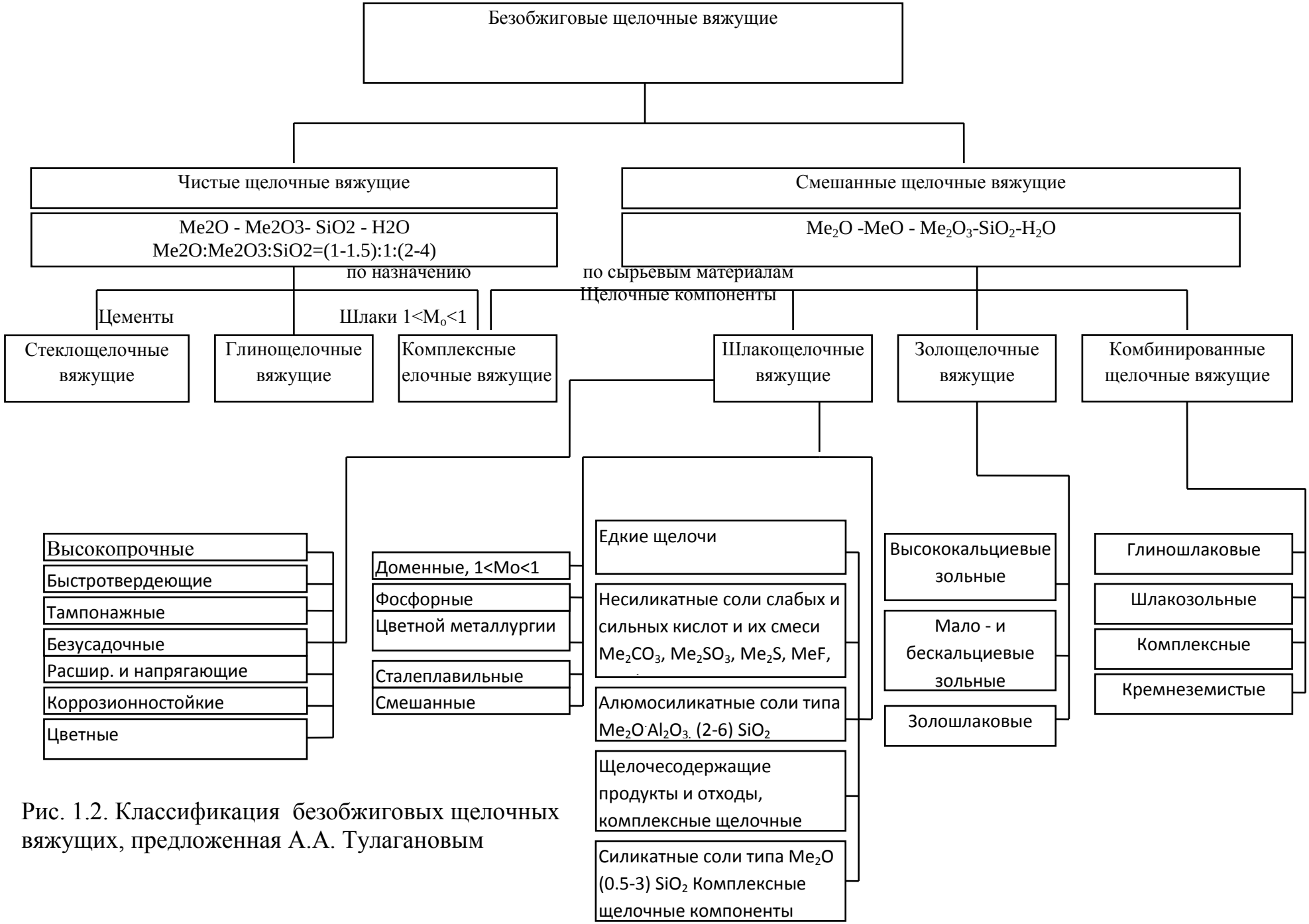


Рис. 1.2. Классификация безобжиговых щелочных вяжущих, предложенная А.А. Тулагановым

Из классификации БЩВ (рис. 1.2) видно, что они по сырьевому составу характеризуются высоким потенциальным вяжущим свойством, т.е. они имеют неисчерпаемые сырьевые ресурсы. Это и определяет ученым вести целенаправоенные исследования в области расширения сырьевой базы таких материалов.

В предложенной классификации БЩВ не учитывались щелочные вяжущие и керамические материалы, получаемые в температурном интервале синтеза 100-1000°С и так называемые термоцементы /65/, не нашедшие практического применения.

В особую группу щелочных вяжущих можно отнести щелочные клинкерные вяжущие, изучаемые в последнее время. К ним относятся: щелочные портланд-, пуцолановые-, глиноземистые-, шлакопортландцементы.

Возможность расширения сырьевой базы щелочных вяжущих за счет зол и шлаков ТЭС показано в работе В.В.Чирковой /66,67/. При этом установлено, что процессы гидратации и твердения такого рода вяжущих аналогичны вяжущим на основе стекловидных алюмосиликатов. Их активность определяется содержанием стеклофазы в сырье и видом щелочного компонента, и составляет 55-80 МПа. При этом наибольшую активность такие материалы приобретают в присутствии едких щелочей и низкомодульных жидких стекол.

В работе /66-69/ показана эффективность замены части алюмосиликатной составляющей вяжущих глинистыми материалами и эффузивными горными породами. При этом введение указанных соединений позволяет заменить до 50% шлака без снижения прочностных свойств вяжущих. Р.Ф. Рунова /70/ доказала возможность частичной замены шлака интрузивными горными породами без снижения активности вяжущего. Новообразование предложенного смешанного вяжущего идентичны новообразованиям при гидратации и твердении шлакощелочного вяжущего.

А.А.Султановым изучены и разработаны вяжущие и бетоны на основе шлаков цветной металлургии, обладающие высокими физико-механическими характеристиками и специальными свойствами /72/, а также установлено, что в процессе гидратации шлакощелочных вяжущих на основе шлаков цветной металлургии достигается кислотно-основное равновесие, способствующее интенсификации процессов перехода оксидов железо (II) в оксиды железа (III). Причем в системах с повышенным содержанием кремнеземистой составляющей (более 30%) оксид железа (III) проявляет кислотные, а при пониженном содержании кремнеземистой составляющей (до 30%) проявляет основные свойства. При этом в первом случае вяжущие обладают замедленной скоростью

гидратации в раннем возрасте, но приобретают высокие физико-механические характеристики в более отдаленные сроки, а во втором – повышенной скоростью гидратации на ранних стадиях твердения.

В работах В.В.Чирковой, П.В.Кривенко, Е.К.Пушкаревой /66,72-74/ по изучению кинетики набора прочности, процессов гидратации и твердения силикатов и алюминатов кальция, в том числе и представленных клинкерными минералами, в присутствии соединений щелочных металлов показано, что активность щелочных вяжущих повышается с понижением основности минеральных фаз и повышением содержания стеклофазы. Наибольшей активностью в щелочной среде, вследствие образования низкоосновных гидратных фаз щелочноземельного и щелочно-щелочноземельного состава, обладают низкоосновные силикатные и алюминатные соединения и смеси на основе низкоосновных силикатов, алюминатов и алюмосиликатного стекла. Высокоосновные силикаты и алюминаты кальция при затворении соединениями щелочных металлов характеризуются очень быстрым схватыванием. Это определяет низкую прочность вяжущей системы по сравнении с эталонным затворителем (водой), что обусловлено в первую очередь низкой степенью гидратации высокоосновных кристаллических кальциевых соединений в присутствии щелочей и нестабильностью образующихся гидратных фаз. Из этих работ следует, что создание эффективных вяжущих на основе высокоосновных минеральных систем и щелочей нецелесообразно.

В то же время В.Ю. Тимковичем /75/ показана, что введение сравнительно небольшого количества высокоосновных веществ (до 5%), например портландцементного клинкера, позволяет улучшить свойства шлакощелочных вяжущих и бетонов на их основе.

Развитие работ В.Д.Глуховкого и его школы в области направленного синтеза вяжущих систем позволили /12,13,57,58/ П.В.Кривенко сформулировать основные принципы управления фазовым составом новообразований шлакощелочных вяжущих систем и степенью их кристаллизации.

При определенном химико-минералогическом составе отходы дробления горных пород могут быть использованы для получения различных вяжущих материалов. Карбонатные и мергелистые отходы являются сырьем для производства воздушной и гидравлической извести, романцемента, композиционных вяжущих.

Установлено, что под влиянием некоторых водорастворимых добавок отходы обогащения магнетитовых руд затвердевают. В зависимости от вида и концентрации затворителя прочностные показатели материала достигают 0,1-3,5 МПа. Наибольшую активность

отходы проявляют при использовании растворов гидрооксида, хлорида и сульфата натрия, жидкого стекла.

Влияние солевых и щелочных затворителей на вяжущие свойства отходов обогащения магнетитовых руд существенно усиливается в присутствии минеральных компонентов, активно взаимодействующих с растворенными в воде добавками. При использовании щелочного затворителя такими минеральными активизаторами могут служить шлаки, техногенные стекла и др. Композиции из отходов обогащения руд, минерального активизатора и щелочного затворителя интенсивно твердеют при тепловой обработке (пропаривание, сушка). Прочность при сжатии пропаренных образцов достигает 40-70 МПа. Высокощелочная среда при тепловой обработке обеспечивает синтез низкоосновных щелочно-щелочноземельных водостойких образований с участием минералов, содержащихся в отходах обогащения.

Испытания опытных цементов показали, что они удовлетворяют требованиям на тампонажные цементы как для горячих, так и для холодных скважин. Для них характерны незначительные деформации усадки и набухания, стойкость к воздействию переменного увлажнения и высыхания

К вяжущим контактного твердения, для получения которых могут быть использованы отходы горнодобывающих отраслей промышленности, относятся вяжущие контактно-конденсационного твердения, петроцементы, геополимеры. Все эти вяжущие материалы пока не нашли широкого применения, но являются перспективными, поскольку их технология характеризуется невысокими энергетическими затратами, достаточно проста и предполагает способность твердеть и формировать искусственный камень широкого круга дисперсных минеральных материалов.

Вяжущие контактно-конденсационного твердения предложены В.Д. Глуховским и Р.Ф. Руновой /13,70/. Твердение их рассматривается с позиций теории конденсации, в основе которой лежит идея о том, что дисперсные вещества в силу своей энергетической нестабильности обладают конденсационной способностью, снижаемой по мере уменьшения свободной энергии этих веществ. Контактно-конденсационное твердение как явление перехода дисперсной системы в камнеподобное состояние характеризуется рядом особенностей. Оно реализуется только в тех случаях, когда структура вещества является нестабильной, и оно находится в аморфном или субмикрокристаллическом состоянии. Необходимым условием контактного твердения является достаточная степень сближения макрочастиц, что достигается прессованием. Характерным признаком контактов между дисперсными макрочастицами является их

водостойкость и восстанавливаемость после разрушения при повторном сближении. Контактное твердение происходит без воды затворения.

Способностью к контактно-конденсационному твердению обладает большая группа силикатных и алюмосиликатных веществ как природного, так и искусственного происхождения, продукты их гидратации и дегидратации, взаимодействия гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов с гранитом, базальтом, перлитом и др. Давление прессования при контактно-конденсационном твердении может изменяться в широких пределах — от 20 до 1000 МПа и больше.

Прочностные характеристики контактно-конденсационных вяжущих находятся в диапазоне 40-60 МПа, а при больших значениях давления прессования могут быть и более высокими.

Ряд тонкоизмельченных горных пород способен твердеть в особенности при введении добавок-активаторов (щелочи, шлак и др.). Такие композиции называют петроцементами или геоцементами.

В опытах В.Н. Юнга была показана возможность твердения предварительно увлажненных порошков таких горных пород, как серпентинит, магнетит, кварцит, роговая обманка и др. Породы измельчали практически до полного прохождения через сито 4900 отв./см^2. В возрасте 28 сут образцы имели прочность около 10 МПа, а при использовании добавок извести и гипса — до 15 МПа. Твердение дисперсных силикатных пород, в том числе и с добавками, В.Н. Юнг объяснял способностью их к образованию тонких поверхностных пленок геле-подобной гидратированной массы. На способность к твердению измельченных минеральных материалов положительно влияют процессы механоактивации, вызывающие увеличение значения поверхностной энергии за счет разрыва межатомных связей и образования новых поверхностей.

В НИИ вяжущих материалов Киевского университета строительства и архитектуры разработан ряд вяжущих (геоцементов) и композиционных материалов на основе глинистых пород и метакаолина с введением щелочных добавок. В Пензенском университете строительства и архитектуры разработаны низкощелочные (2-3% щелочи) смешанные глиношлаковые, карбонатно-шлаковые и опочно-шлаковые вяжущие. По сравнению со шлакощелочными они позволяют сократить расходы шлака в 1,5-2 раза и щелочных активаторов в 2-3 раза.

Молотые горные породы (кремнеземистые и глауконитовые песчаники, чистые кварцевые пески, халцедоны, опалы и др.), не твердеющие с щелочными добавками при дополнительном введении до 25% шлака, позволяют при нормальных условиях достичь прочности

при сжатии в прессованных образцах 25-50 МПа. При прогреве образцов при 200-250°С прочность их существенно возрастает.

Возможность контактно-конденсационного твердения диспергированного минерального сырья открывает перспективы получения новых строительных материалов по энергосберегающим технологиям.

1.2. Структура и свойства геоцементных бетонов.

Приведённые сведения о геоцементных бетонах на различных заполнителях дают основание рассматривать процессы их структурообразования с учётом общих правил формирования структуры портландцементных бетонов такого типа, общепринятых на современном этапе развития науки о строительных материалах. В результате анализа работ установлено, что при получении бетонных композиций процессы структурообразования следует рассматривать с учётом зависимостей «состав - технология - свойства». Такие зависимости предполагают оптимизацию структуры бетона на каждой стадии его получения. Следует отметить, что известные теоретические и практические воззрения о процессах структурообразования, в той или иной степени, раскрывают закономерные условия формирования различных типов структур, касающихся в основном цементных паст.

Как известно, свойства макроструктуры бетонов при совмещении вяжущих веществ и заполнителей определяются в основном их свойствами и их количественным соотношением, пористостью, а также состоянием контактной зоны /76,77/.

Наиболее важные данные в области исследования контактных зон между геоцементом и заполнителями (гранитный щебень, вспученный перлит, горелые породы, керамзит и др.) приведены в работах.

В работе показана, что адгезия геоцемента к зёрнам кварцевого заполнителя выше когезии вяжущего в отличие от портландцементных вяжущих систем, где характер зависимости обратный. Этот факт объясняется хорошим контактом вяжущего с заполнителями за счет уплотнения пасты вяжущего на поверхности частиц заполнителя. Отмечается также эффект повышения микротвёрдости и плотности контактного слоя геоцемента с кварцевым и гранитным заполнителями по сравнению с микротвердостью искусственного камня в межзерновом пространстве.

Румыной Г.В. /78/ установлено, что контактная зона в геоцементах на глинистых заполнителях имеет ширину 100-180мм, представляет переплетение веществ, входящих в состав растворной части и заполнителя, и характеризуется наличием отчетливо видимых новых фаз. Прочность контактной зоны со временем увеличивается, что объясняется физико-химическими процессами, происходящих в бетоне.

При этом показано, что помимо явлений адсорбции, диффузии имеет место химическое взаимодействие элементов, входящих в состав различных компонентов геоцемента. Это приводит к возникновению новообразований щелочного, щелочноземельного и щелочно-щелочноземельного алюмосиликатного состава.

Наличие новообразований такого типа в контактных зонах геоцементе и на заполнителе из горелой породы отмечено также в исследованиях В.Н. Старчука /79/. Им рассмотрены также особенности формирования контактной зоны при использовании в качестве заполнителей минеральных веществ, относящихся к следующим группам материалов: кристаллические силикаты (песчаник, кварцевый песок); пироактивизированные и частично остеклованные алюмосиликаты (горелые породы шахтных терриконов, основные разновидности которых - глинистые сланцы и аргиллиты, железистые алевролиты и аргиллиты, керамзит, аглопорит и отвальный шлак); стекловидные алюмосиликаты (доменные гранулированные шлаки).

Структура контактной зоны "камень геоцемента - железистые алевролиты и аргиллиты" плотная, с уменьшающейся от заполнителя к камню вяжущего микро- и субмикрокристаллической зернистостью в виде зародышей и сферолитов, а фазовый состав продуктов гидратации подобен фазовому составу контактной зоны на глинистых сланцах и аргиллитах. При применении заполнителей, содержащих кварц различных модификаций и полевые шпаты, гидратация и структурообразование в контакте заполнитель – геоцемент происходят по следующей схеме. В начальный период под воздействием щелочного компонента разрушается стекловидная фаза алюмосиликатного компонента, а затем поверхность зерна заполнителя. В поверхностном слое кварца создаются ультрамикрогетерогенные локальные комплексы, как в гидратирующейся системе «портландцемент – кварц».

На кристаллах кварца структурообразование вещества происходит ориентированно, что следует из структурно - геометрического соответствия между ними. Таким образом, песчаник и кварцевый песок в контакте с геоцементом способны образовывать твердые растворы гидросиликатов. Отмечается, что процессы гидратации и твердения на контакте «гранулированный шлак - камень геоцемента» можно сравнить с аналогичными для геоцемента. Исходная твердая фаза ускоряет возникновение только гелевидных агрегатов, однако, из-за их нестабильности, последние существенно не влияют на ускорение кристаллизации вещества контактной зоны.

В.Н.Старчуком /79/ установлено, что контактная зона камня БЩВ и таких заполнителей, как аглопорит, керамзит, отвальный и гранулированный шлаки формируется интенсивнее, чем для

заполнителей кристаллического строения, но кристаллизуется медленней.

Аналогичные закономерности установлены также В.Л.Герасимчуком, /80/ изучавшим структуру контактной зоны между камнем БЩВ и заполнителями - плотными (гранитный щебень, щебень из мрамора, кварцевый гравий) и пористыми (керамзит, вспученный перлит, известняк - ракушечник). Он, изучая распределение элементов Na, K, Ca, Al, Fe, Si в контактной зоне геоцемента на таких заполнителях, установил совпадение экстремумов распределения микротвёрдости и коэффициентом корреляции химических элементов по ширине контактной зоны. Исследования влияния прочности сцепления вяжущего с заполнителями различного минералогического состава на прочность б показали, что основной составляющей в общей величине прочности сцепления являются силы, обусловленные адгезионными и когезионными связями, создаваемыми за счет физико-химических процессов взаимодействия вяжущего с заполнителями в контактной зоне.

В общем случае, структура геоцементных бетонов, как и портландцементных, формируется при создании комплекса наиболее благоприятных показателей таких, как активность вяжущего, свойства заполнителя и сила сцепления его с растворной частью бетона, характеризующая наиболее опасное звено в структуре бетона - контактную зону. Но в отличие от портландцементных бетонов, прочность заполнителя в процессе структурообразования геоцементных композиций играет второстепенную роль.

Тулагановым А.А. /81/ установлено, что общая закономерность формирования структуры легких бетонов на БЩВ, заключаются в том, что заполнитель, армирующий непрерывную матрицу из БЩВ, как и в цементных бетонах, в значительной степени определяет конструктивные свойства материала, однако структурный критерий легких бетонов на БЩВ, представляющий собой отношение модулей упругости растворной части и пористого крупного заполнителя, близок к 1. При этом доминирующую роль играет реализация резерва прочности, накапливаемого в контактных зонах, по сути представляющих собой жесткий структурный каркас материала. Поэтому значения напряжений в этих бетонах практически одинаковы по всей ширине контактных зон, в заполнителе и в растворной части и, в отличие от ПЦ бетонов, не скапливаются в них. Это свидетельствует о том, что в легких бетонах на геоцементы и пористых заполнителях выполняется условие работы бетона как единой системы, позволяющей получать высокопрочный материал с повышенным коэффициентом конструктивного качества.

Поровая структура также оказывает значительное влияние на формирование микроструктуры цементного камня, а, следовательно, на его физико-механические свойства. Отличительные особенности процессов структурообразования геоцементи и характер возникающих новообразований обусловливают существенные различия их поровых структур от структуры портландцементного камня. При примерно одинаковой общей пористости капиллярная пористость геоцементного камня ниже, чем у портландцементного, а микропористость (пористость геля) выше.

Общая зависимость свойств геоцементы и бетонов от структурных факторов представлены обобщенными зависимостями 3.4 и 7.1, пригодными для получения оптимальной микро- и макроструктуры и оптимизации таких составов.

1.3. Теоритический предпосылки и задачи исследований.

Ряд исследователями показано/68,79/, что под влиянием некоторых водорастворимых добавок отходы обогащения магнетитовых руд затвердевают. В зависимости от вида и концентрации затворителя прочностные показатели материала достигают 0,1-3,5 МПа. Наибольшую активность отходы проявляют при использовании растворов гидрооксида, хлорида и сульфата натрия, жидкого стекла.

Влияние солевых и щелочных затворителей на вяжущие свойства отходов обогащения магнетитовых руд существенно усиливается в присутствии минеральных компонентов, активно взаимодействующих с растворенными в воде добавками. При использовании щелочного затворителя такими минеральными активизаторами могут служить шлаки, техногенные стекла и др. Композиции из отходов обогащения руд, минерального активизатора и щелочного затворителя интенсивно твердеют при тепловой обработке (пропаривание, сушка). Прочность при сжатии пропаренных образцов достигает 40-70 МПа.

Были предложены /70/ вяжущие контактно-конденсационного твердения с использованием горных пород как серпентинит, магнетит, кварцит, роговая обманка и др. Твердение их рассматривается с позиций теории конденсации, в основе которой лежит идея о том, что дисперсные вещества в силу своей энергетической нестабильности обладают конденсационной способностью, снижаемой по мере уменьшения свободной энергии этих веществ. Контактно-конденсационное твердение как явление перехода дисперсной системы в камнеподобное состояние характеризуется рядом особенностей. Оно реализуется только в тех случаях, когда структура вещества является нестабильной и оно находится в аморфном или субмикрокристаллическом состоянии. Необходимым условием

контактного твердения является достаточная степень сближения макрочастиц, что достигается прессованием. Характерным признаком контактов между дисперсными макрочастицами является их водостойкость и восстанавливаемость после разрушения при повторном сближении. Контактное твердение происходит без воды затворения.

Вышеуказанных работах доказано возможность расширение сырьевую базу щелочных вяжущих приминая горных пород как алюмосиликатный компонент. Основой этой работы является гипотеза, предполагающая возможность создания геоцементов, представляющие собой взаимодействия между алунитосодержащих горных пород и электротермофосфорного шлака.

Поэтому целью исследований является изучение вяжущих свойств алунитосодержащих горных пород, процессов гидратации и твердения геоцементов и разработать оптимальных вяжущих веществ для разных видов бетона.

В соответствии с поставленной целью и выдвинутой гипотезой в работе поставлены следующие задачи теоритического и практического характера:

1. Изучить вяжущих свойств алунита;
2. Исследовать процессы гидратации, фазовый состав продуктов твердения и кинетика набора прочности геоцемента;
3. Разработать и оптимизировать составы в направлении регулирования свойств обеспечивающих высокие прочности геоцементов;
4. Исследовать физико–механические свойства геоцементов предназначенных для разного вида бетонов.

ГЛАВА 3. Разработка и исследование геоцемента

3.1. Вяжущие свойства алунитосодержащих и глиноземо-щелочесодержащих пород

Изучение вяжущих свойств используемых свойства алунитосодержащего и глинозем и щелочесодержащих пород для разработки геоцемента дает возможность узнать насколько эффективен использование этих материалов в получении вяжущих веществ.

Вяжущая свойства материала представляет собой реакционный способность с том и другим компонентом, входящий в состав вяжущего и образовать искусственный камен.

При растворении молотого алюмосиликатного компонента в щелочных растворах происходить химическая реакция способствующий гидратацию веществ. Под растворимостью вяжущего вещества понимают максимально возможную концентрацию вещества в растворе, соответствующую равновесию с метастабильной твердой фазой при определенных условиях. При гидратации изменяется химический и минералогический состав продуктов и образуется искусственный камен с новым химическим и минералогическим составом. Этот процесс зависит от гидравлической активности веществ. /83/

Кинетика изменения концентрации вещества (в виде ионов) в воде при затвердевании вяжущих представляет большой теоретический и практический интерес, так как позволяет установить, какая стадия и в какой момент времени определяет процесс твердения. Ускоряя эту стадию, можно ускорить процесс твердения /84,85/.

С термодинамической точки зрения вяжущие вещества обладают избытком свободной энергии и в воде самопроизвольно переходят в гидратные новообразования с меньшим запасом энергии. Термодинамика учитывает начальное и конечное состояние системы независимо от пути реакции.

С целью исследования вяжущих свойств используемых горных пород для разработки геоцемента был изучен гидравлический активность тонко молотых горных пород – алунита и диабаз-пироксенита взадествии с Na_2CO_3 и дисиликата натрия. Образцы твердели на естественных условиях и подвергались к тепловлажностьной обработке (ТВО).

Полученные образцы не образовались в искусственный камен в присутствии Na_2CO_3 твердевшие и в естественных условиях и прошедшие ТВО. После твердения они не показали прочностные характеристики, и растворились в воде без механической воздействии в течение нескольких секунд. Образцы гидратированные в ДСН и твердевшие в естественных условиях не растворились в воде даже при

механической воздействии. Но их прочность ($R_{сж}$) очень низкие (табл.3.1.).

А в образцах прошедшие ТВО с использованием алунита и диабаз - пироксенита получены искусственные камни, в присутствии ДСН.

Таблица 3.1

Прочность вяжущих на основе алунита и диабаз-пироксенита

№	Вид горной породы	Вид щелочного компонента	Условия твердения	Прочность на сжатия (МПа)
1.	Алунит	Сода	Е/Т	0
2.	Диабаз-пироксенит	Сода	Е/Т	0
3.	Алунит	ДСН	ТВО	8
4.	Диабаз-пироксенит	ДСН	ТВО	13
5.	Алунит	Сода	ТВО	0
6.	Диабаз-пироксенит	Сода	ТВО	0
7.	Алунит	ДСН	Е/Т	5
8.	Диабаз-пироксенит	ДСН	Е/Т	9

Состав продуктов новообразования вяжущего с использованием алунита и раствора дисиликата натрия, присутствует, по данным рентгенофазового анализа (рис.3.1): β - кварц (d/n=0,425; 0,334; 0,245; 0,228; 0,223; 0,212; 0,197; 0,181; 0,166; 0,165), каолинит (d/n=0,712; 0,445; 0,434; 0,412; 0,356; 0,225; 0,237; 0,223) и алунит (d/n=0,490; 0,348; 0,299; 0,228; 0,189; 0,173; 0,165;). В области малых углов 2,0 – 4,0 присутствуют слабо выраженные рефлексы, которые могут являться дифракционными линиями гидросиликатных новообразований.

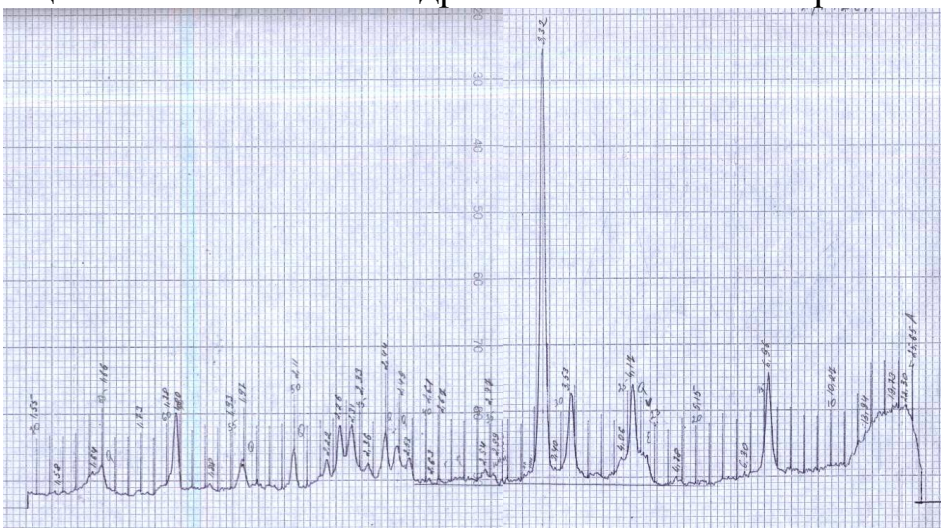


Рис. 3.1. Рентгенограмма алунита гидратированный на ДСН.

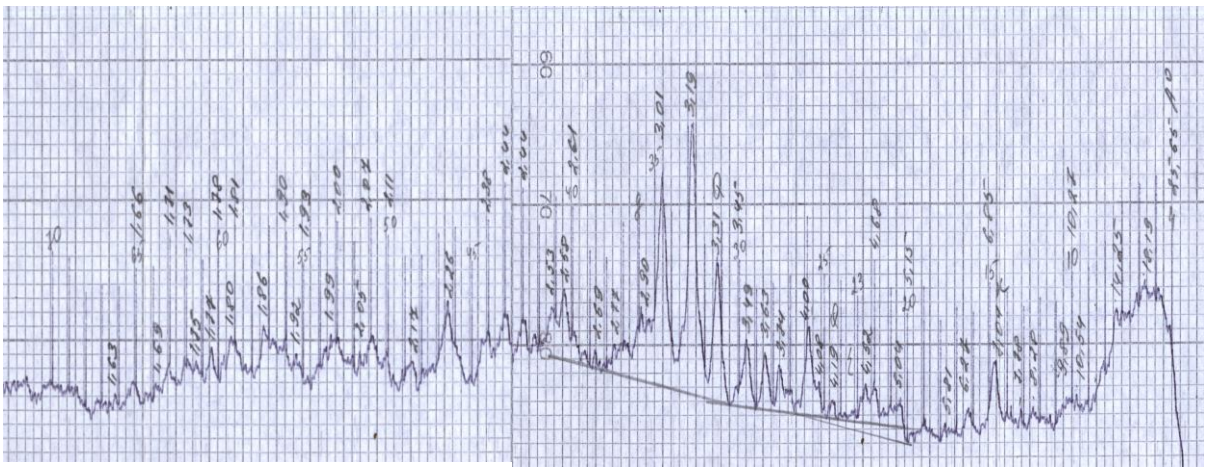


Рис. 3.2. Ренгенограмма диабаз-пироксенит на ДСН.

Продукт гидратации вяжущего с использованием диабаз-пироксенита и раствора дисиликата натрия (рис 3.2), по данным рентгенофазового анализа представлен теми же минералами, что и исходного диабаза (рис 2.2). Однако отличается существенной снижением интенсивности дифракционных линий минералов по сравнению с исходным диабаз – пироксенитом, что очевидно отражает процесс реакционного взаимодействия части минералов диабаз – пироксенита с ДСН в результате которого за счет разложения исходных минералов образуется гидратные новообразования.

На рентгенограмме пробы композиции диабаз–пироксенит+ДСН (рис 3.2) идентифицированы следущие минерали;

ортоклаз с d/n=0,830; 0,635; 0,425; 0,402; 0,375; 0,333; 0,318; 0,283нм

авгит с d/n=0,297; 0,253; 0,230; 0,212; 0,201нм

хлоритс d/n=1,383; 0,704; 0,469; 0,353; 0,283; 0,254нм

мусковит с d/n=1,004; 0,502; 0,385; 0,353; 0,333; 0,259нм

кальцит с d/n=0,302; 0,227; 0,209; 0,191; 0,185нм

Наряду с ними в области малых углов съемки наблюдаются рефлекс 1,840 и 2,132нм, которые очевидно следует идентифицировать как дифракционные линии новообразований – фаз гидросиликатов переменного состава определяющих формирование прочности вяжущих.

С целью эффективного использования изучаемых горных пород были проведены исследования направленный использованию алунита и диабаза-пироксенита как частичный заменитель электротермофосфорного (ЭТФ) шлака и получить смещенного вяжущего вещества – геоцемента.

При растворе ДСН состава в соотношении 1:1 (ЭТФ шлак: алунит), активность цементного камня снизилось на 62% от прочности чистого ЭТФ шлака гидратированного с ДСН, водопотребность уменьшается на 5% и прочность составляет 39,5 МПа (табл.3.3).

Использования диабаза-пироксенита в том же соотношении с ЭТФ шлаком, растворении с ДСН показал процность 70 МПа, что составляет 67% прочности чистого ЭТФ шлака гидратированного с ДСН (104 МПа).

При использовании Na_2CO_3, вяжущее содержащее 50% алунита, показало прочность составляющий 28% прочности чистого ЭТФ шлака гидратированного с Na_2CO_3, а прочность вяжущего содержащий 50% диабаз-пироксенита составляет 50% прочности чистого ЭТФ шлака гидратированного с Na_2CO_3 и составляет 44 МПа (табл.3.2).

Таблица 3.2

Прочность геоцементов на основе диабаз-пироксенита

№	ЭТФ %	Диабаз-пироксенит %	Вид щелочного компонента	Прочность на сжатия (МПа)
1	100	0	ДСН	104
2	80	20		97
3	70	30		93
4	60	40		78
5	50	50		70
6	100	0	СОДА	88
7	80	20		73
8	70	30		64
9	60	40		50
10	50	50		44

Таблица 3.3

Прочность геоцементов на основе алунита

№	ЭТФ %	Алунит %	Вид щелочного компонента	Прочность на сжатия (МПа)
1	100	0	ДСН	104
2	80	20		77
3	70	30		66
4	60	40		52
5	50	50		40
6	100	0	СОДА	88
7	80	20		65
8	70	30		50
9	60	40		38
10	50	50		25

При этом количества алунита для получения геоцемента на Na2CO3 находится в приделах от 10% до 35%, и на ДСН находится в приделах до 45%.

3.2. Процесс гидратации и структурообразования геоцемента

Процесс гидратационного твердения состоит из двух стадий: растворения исходных веществ и выделения соединений в форме гидратов. Процесс ускоряется, как и при растворении твердых веществ, с увеличением дисперсности материала, т.е. тонкости помола вяжущих, и с ростом температуры.

Многие вяжущие вещества малорастворимые и диссоциируются в растворе на ионы: Ca^{2+}, Al^{3+}, SiO_3^{2-}, SO_4^{2-}, AlO^{2-} и так далее, которые в воде гидратируются или одновременно с гидратацией гидролизуются (ионы Al^{3+}, SiO_3^{2}, AlO^{2-}) /86/.

Процесс твердения вяжущих веществ это одна из сложных проблем. В результате физико-химических процессов пластичное вяжущее тесто превращается в твердое камневидное тело. В процессе твердения различают два этапа: схватывание (потеря пластичности теста) и собственно твердение (набор прочности). Укладка и уплотнение бетонных смесей производится в тот момент, когда смесь еще не потеряла пластичности, поэтому следует учесть сроки начала и конца схватывания. Продолжительность схватывания характеризует структурообразование вяжущего теста. Постепенно материал твердеет и прочность его нарастает. Различают три вида твердения: гидратационное, карбонатное, гидросиликатное.

Механизм гидратационного твердения происходит при взаимодействии вяжущего вещества с водой. Так, одна из первых, кристаллизационная теория Ле-Шателье (1882г.) объясняет твердение как результат образования насыщенного раствора и выделения из него кристаллических продуктов гидратации.

Согласно коллоидной теории Михаэлиса (1892г.), молекулы воды постепенно проникают в кристаллическую решетку минералов исходного вяжущего вещества. При этом образовавшиеся гели затвердевают, так как обезвоживаются в результате связывания воды. А.А. Байков (1923г.) рассматривал процесс твердения по стадиям: насыщение (подготовительная), коллоидация и кристаллизация.

В стадии насыщения частицы вяжущего вещества, растворяясь на границе фаз вода/твердое тело, образуют насыщенный раствор и гидратируются. В стадии коллоидации гидратные новообразования, менее растворимые в воде, чем исходные соединения, образуют пересыщенный раствор. Из пересыщенного раствора, который можно считать пересыщенным гелем, медленно выделяется кристаллический

сросток. Одновременно гель обезвоживается, и освободившаяся вода гидратирует частицы исходного вяжущего.

В стадии кристаллизации происходит окончательное твердение и образование твердого камневидного тела. Все три стадии не следуют одна за другой, но накладываются одна на другую.

В настоящее время с появлением новых методов исследования, таких как рентгенография, электронная микроскопия и другие – процесс твердения представляется более сложным. Однако до сих пор единой теории твердения не существует. Наиболее значительными являются работы П.А. Ребиндера /88/ и его сотрудников, посвященные физико–химическим основам структурообразования.

При гидратационном твердении вяжущего вещества последовательно происходит растворение исходной фазы и кристаллизация из перенесенных растворов конечной фазы по следующей схеме: А→Б→В,

где :А – исходное вещество;

Б – ионы вещества, растворяющегося в воде;

В – гидратные новообразования.

Кинетические кривые изменения концентрации исков при затворении вяжущего вещества носят типичный характер независимо от рода вяжущего.

Пластичность это способность деформироваться под влиянием внешнего механического действия, без нарушения сплошности, и сохранять приданную форму при отсутствии внешнего воздействия.

Пластичность вяжущего теста, образованного при смешивании с жидкостью вяжущих веществ, обусловлена особыми свойствами поверхностных слоев жидкости. Свойства жидкости, непосредственно прилегающей к частицам вяжущего вещества, аналогичны ее свойствам в кристаллическом состоянии.

Вода в связанном состоянии, обладая толщиной слоя в несколько долей микрона, выдерживает давление в несколько граммов на 1 см^2. Полутвердые водные оболочки являются одновременно и связывающим веществом, и смазкой. Благодаря этому возможно скольжение твёрдых веществ и их деформация.

Для получения пластичных и хорошо формируемых смесей следует вводить больше воды, чем это требуется для затворения вяжущего материала. Однако, несвязанная вода, испаряясь, образует воздушные поры, которые снижают прочность и долговечность материала.

Решающее влияние на процессы гидратации и твердения рассматриваемых вяжущих систем оказывает химическая активность в их состав алюмосиликатных и щелочных компонентов. Активность

алюмосиликатной составляющей повышается с увеличением в структуре стекловидной фазы, характеризующейся более высокой реакционной способностью со щелочами, чем закристаллизованные фазы того же состава, что предопределяет повышенную скорость образования гидратных фаз у вяжущих на основе стекловидных фаз алюмосиликатного состава. Однако повышенная скорость образования гидратных фаз на начальных стадиях твердения вяжущих может оказывать и отрицательные последствия в синтезе прочности искусственного камня и других его характеристик, например, повышение пористости материала и развитие кристаллизационных структур с большим числом дефектов, что способствует не только снижению прочностных характеристик искусственного камня, но и ухудшению эксплуатационных свойств материала, например, водонепроницаемости, морозостойкости. /14,89/

В соответствии с вышеизложенным, а также согласно /74,90,91/ интенсификация набора прочности вяжущих на основе силикатных и алюмосиликатных систем различной основности и физического состояния и получение на их основе цементного камня с высокими физико-механическими свойствами в раннем возрасте и последующие сроки может быть осуществлено путем введения в вяжущую систему веществ как стекловидной, так и кристаллической структуры. Повышение скорости набора прочности в нормальных условиях вяжущих на основе стекловидных низкоосновных веществ, особенно на начальных стадиях твердения, может быть осуществлено, согласно /90,92,93/ введением в систему быстрогидратирующихся веществ повышенной основности, выполняющих функции катионообменных комплексов, способствующих переводу щелочных солей в едкие щелочи. Повышение активности вяжущих на основе кристаллических веществ может быть осуществлено введением в систему веществ стекловидной структуры.

Для исследования процессов гидратации и структурообразования изучали срок схватывания и пластическую прочность. К этим исследованиям дополнительно изучали прочность в ранних сроках и состав продуктов гидратации. Исследовано влияние изменения количество добавки, вид и плотность щелочного компонента и раствoро–шлаковая отношения на процесс гидратации и структурообразования геоцемента.

В качестве корректирующих веществ вяжущих затворяющие на Na_2CO_3 использовали портландцементный клинкер. Сроки схватывания вяжущих измеряли на приборе Вика. Получение данные исследований проведены на табл. 3.4.

Анализ полученных данных показали, что с уменьшением количества диабаз-пироксенита на составе вяжущего также сокращается срок схватывания. При этом срок схватывания вяжущего в соотношении 1:1 (ЭТФ:диабаз-пироксенит) присутствии соды в плотности 1100 кг/м^3, начинается при 1 час 09 минут после замешивания и кончается при 11 час 41минут после замешивания теста. Уменьшением количества диабаз-пироксенита на 10% начала срок схватывания сокращается до 57 минут, а конец схватывания до 8 часов 13 минут.

Таблица 3.4

Срок схватывания вяжущих

№	Диабаз-пироксенит %	ЭТФ %	Щелочной компонент		р/ш	Сроки схватывания час:минут		Прочность при сжатии (МПа)
			вид	плотность г/см^3		начало	конец	
1	50	50	Сода	1,15	26	0:04	00:07	44,1
2	50	50		1,1	26	1:09	11:41	44,7
3	40	60		1,1	26	0:57	8:13	61,2
4	40	60		1,1	24	0:09	3:05	60,8
5	50	50	ДСН	1,3	26	0:03	0:10	55,8
6	50	50		1,2	26	0:06	0:27	40,0
7	40	60		1,3	26	0:03	0:08	56,0
8	40	60		1,3	27	0:04	0:09	56,8
	Алунит %	ЭТФ %						
9	40	60	Сода	1,15	25	0:03	0:08	28,0
10	40	60		1,1	25	0:59	11:57	23,0
11	20	80		1,1	25	0:04	2:31	58,5
12	20	80		1,1	24	0:07	6:07	36,0
13	40	60	ДСН	1,3	26	0:05	0:08	31,2
14	40	60		1,2	26	0:05	0:59	15,0
15	20	80		1,2	26	0:03	0:06	22,5
16	20	80		1,2	27	0:02	0:12	25,0

При сравнении таких же составов в присутствии дисиликата натрия ($Na_2Si_2O_5$) в плотности 1300 кг/м^3, что уменьшения количества диабаз-пироксенита на 10% сокращает срок схватывания примерно на 20 минут.

Из вышеприведенных анализов видно что, даже вид щелочного компонента сильно влияет на процесс гидратации и структурообразованию геоцемента.

В приведенных данных эксперимента по исследованию срок схватывания видно что, на процесс гидратации структурообразования геоцемента значительно влияет и концентрация (плотность) используемого щелочного компонента.

При растворении вяжущего содержащий 50% диабаз-пироксенит на ДСН с плотностью 1300 кг/м^3 схватывания начинается спустя 3 минуты после замешивания и кончается 10 минут спустя с момента замешивания. При замешивании такого же состава вяжущего на пониженной концентрации ДСН (ρ=1200 кг/м^3) схватывания начинается после 4 минуты спустя и кончается спустя 27 минут после растворении.

При растворении вяжущего, содержащий 50% диабаз-пироксенит на соде с плотностью 1150 кг/м^3 схватывания начинается с 4-ой минуты гидратации и кончается спустя 7 минут после растворения. Растворения такого же состава вяжущего в присутствии соды с плотностью 1100 кг/м^3 удлиняет конец схватывания до 11 час 41 минут.

С уменьшением концентрации щелочного компонента срок схватывания удлиняется, но прочность вяжущего сильно падает (табл. 3.4).

Анализ данных полученных из вяжущих с использованием алунита дают такие же выводи как у вяжущих с использованием диабаз-пироксенита.

Исследования пластической прочности вяжущих проводились на те же составах, которые изучали на срок схватывания и на прочность. Пластическую прочность вяжущих определяли с помощью конического платометра Hoppler consistometer. Величина пластической прочности вычислялся с помощью формулы:

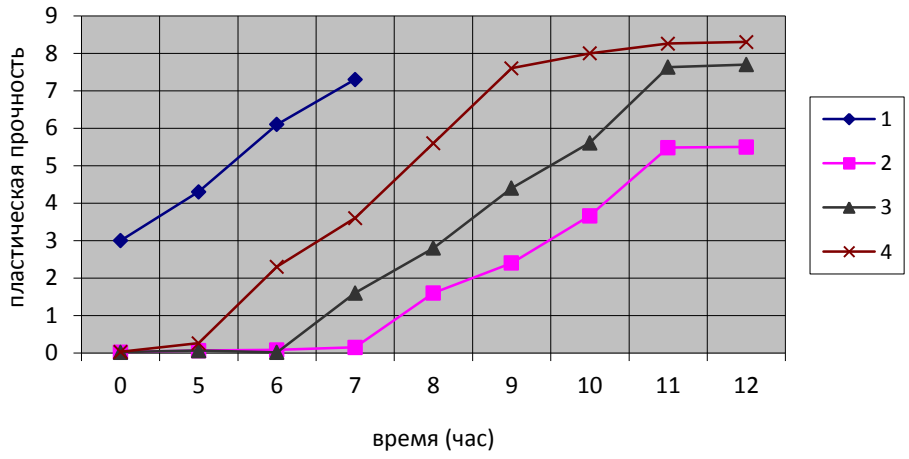
$$R = \frac{K \bullet P}{h}$$

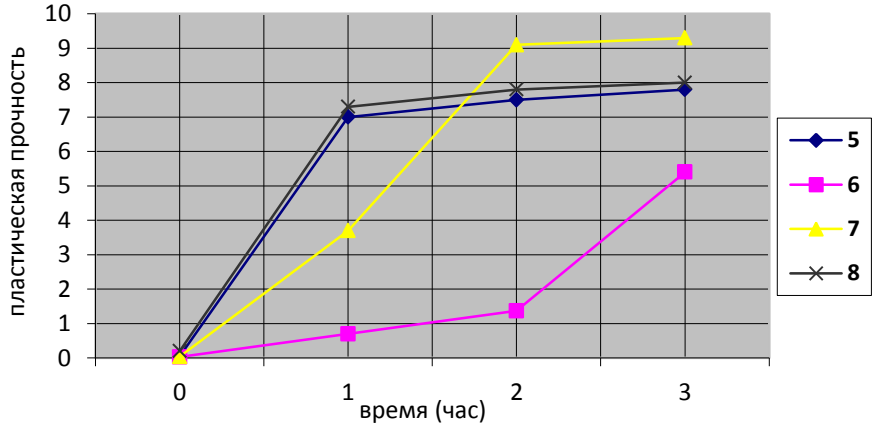
Получение данные исследований проведены на рис. 3.2.

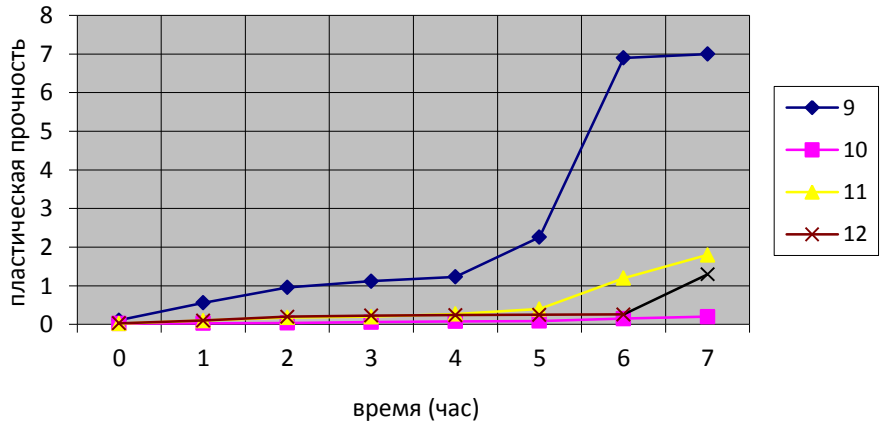
Исследованием установлено что, вяжущие в присутствии соды, пластическую прочность набирают медленнее, чем вяжущие в присутствии ДСН. Вяжущие гидратированные с содой плотностью 1150 кг/м^3 набирают прочность интенсивнее, чем гидратированные с содой плотностью 1100 кг/м^3 (рис. 3.3,а, в) и прочность подледного ниже, чем у первого.

По анализу полученных данных по исследовании пластической прочности вяжущих. выявлено что, уменьшением количество щелочного компонента до 24% на вяжущих с использованием диабаз-пироксенита в присутствии Na2CO3 ускоряет процесс структурообразования. На вяжущих с использованием алунита уменьшением количество щелочного компонента до 24% приводит к замедлению процесса структурообразования.

Повышения количество и алунита, и диабаз-пироксенита на составе геоцемента приводит к замедлению скорости гидратации и понижению прочности.


пластическая прочность
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
0
5
6
7
8
9
10
11
12
время (час)
1
2
3
4


пластическая прочность
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
0
1
2
3
время (час)
5
6
7
8


пластическая прочность
8
7
6
5
4
3
2
1
0
0
1
2
3
4
5
6
7
время (час)
9
10
11
12

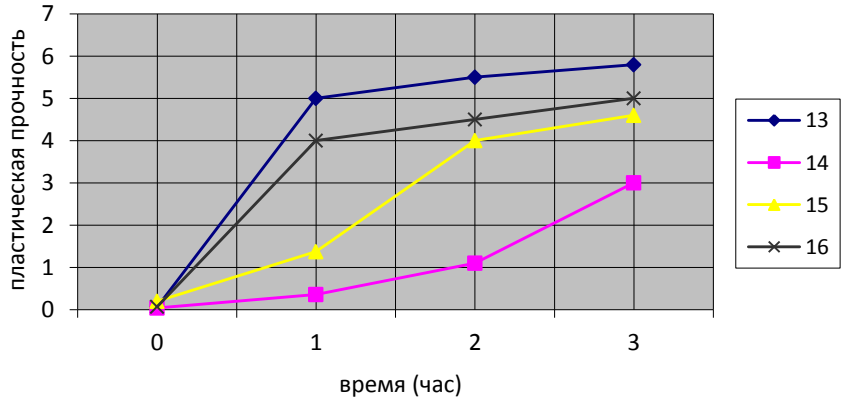

пластическая прочность
7
6
5
4
3
2
1
0
0
1
2
3
время (час)
13
14
15
16

Рис.3.3. Пластическая прочность вяжущих: а) составы с диабаз-пироксенитом гидратированные раствором соды; б) то же гидратированные с ДСН; в) составы с алунитом гидратированные раствором соды; г) то же гидратированные с ДСН.

Для дополнительного изучения процессов гидратации и структурообразования были изучены состав продуктов гидратации с помощью рентгенофазового анализа (рис. 3.4).

По данным рентгенограммы состав новообразования вяжущего содержанием 30% алунитосодержащего породы представлена: β-кварц (d/n=0,424; 0,334; 0,245; 0,228; 0,223; 0,212; 0,197; 0,181; 0,166; 0,165нм), волластонит β-CaSiO3 (метасиликат кальция) с d/n=0,770; 0,405; 0,383; 0,352; 0,299; 0,255; 0,249; 0,233; 0,218; 0,203; 0,183; 0,175нм, алунит (d/n=0,228;0,189нм) и каолинит (d/n=0,714; 0,357; 0,255; 0,249; 0,233; 0,197).

В сравнении с дифрактаграммой вяжущего с использованием алунита в присутствии ДСН, следует отметить резкое снижение интенсивностей дифракционных линий минеральных фаз алунита, что очевидно объясняется расходованием их на образование гидросиликатов. Присутствие довольно выраженных рефлексов в области малых углов – 17,64; 18,40; 20,46; 25,57нм очевидно связано с новообразованиями гидросиликатов, которые являются объяснением высокой прочности на сжатия (33,8 МПа).

Новообразование такого же состава вяжущего, по данным рентгенограммы, представлении: β-кварц (d/n=0,424; 0,334; 0,245; 0,228; 0,223; 0,212; 0,197; 0,181; 0,166; 0,164нм), волластонит (d/n=0,770; 0,383; 0,352; 0,299; 0,255; 0,249; 0,233; 0,218; 0,203; 0,183нм), алунит (0,490; 0,228; 0,164нм) и каолинит (0,712; 0,357; 0,255; 0,249; 0,237; 0,233; 0,197нм)

В сравнении с вяжущим, гидратированного в присутствии ДСН такого же состава, также наблюдается низкая интенсивность кристаллических фаз алунитовой породы, однако дифракционные рефлексы в области малых углов носят более выраженный характер в частности, дифракционные рефлексы 2,046нм и 2,368нм.

Кроме них, следует отметить дополнительные рефлексы в малоугловой области – 0,966; 1,070; 11,37; 14,62нм, что может быть связано образованием большей доли гидросиликатных новообразований. Данный факт с достижением весьма высокого значения прочности.

На рентгенограмме вяжущего с использованием 40% диабаз-пироксенита преобладают линии кальцита, причем их интенсивность как и интенсивность β-кварц существенно возросла.

Отмечается однозначно идентифицируемые хорошо разрешенные рефлексы минералов из состава диабаз-пироксенита. а именно, олигоклаза – 0,646; 0,404; 0,367; 0,320; 0,293; 0,284; 0,251; 0,238; 0,187нм, железитого пироксена – 0,454; 0,293; 0,284; 0,251; 0,213; 0,207; 0,165, хлорита – 1,473; 0,714; 0,357; 0,187.

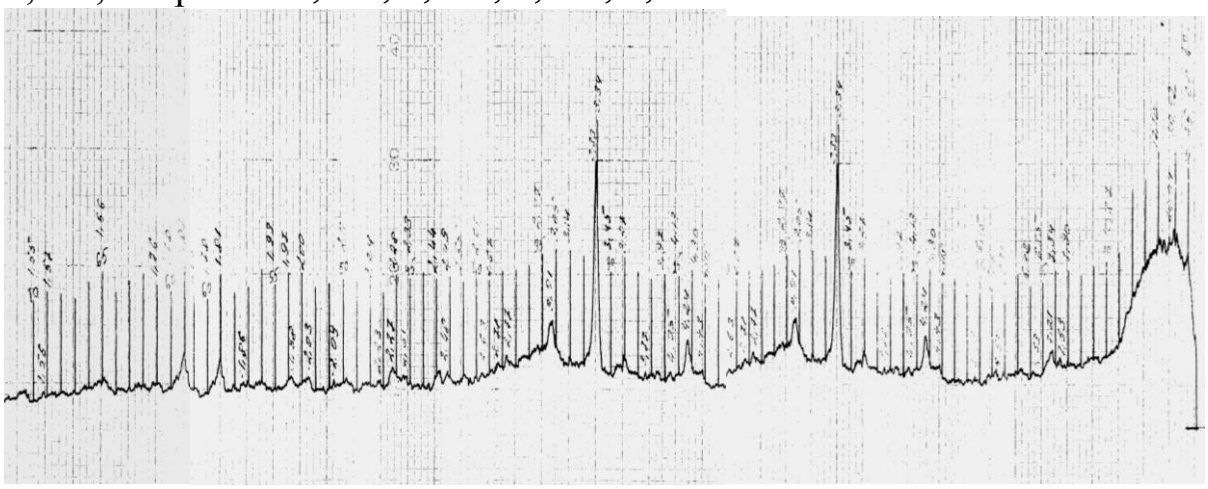


Рис. 3.4. Рентгенорамма состава Алунит+ЭТФ+ДСН.

В состав новообразования вяжущего с содержанием 30% диабаз-пироксенита представлены: β-кварц. олигоклаз, окерманит, хлорит, волластанит. по наличию рефлексов тоберморита, 1,1105; 0,566; 0,345; 0,307; 0,280; 0,209; 0,201; 0,166нм следует констатировать его присутствие в фазовом составе в качестве новообразованной гидросиликатной фазы.

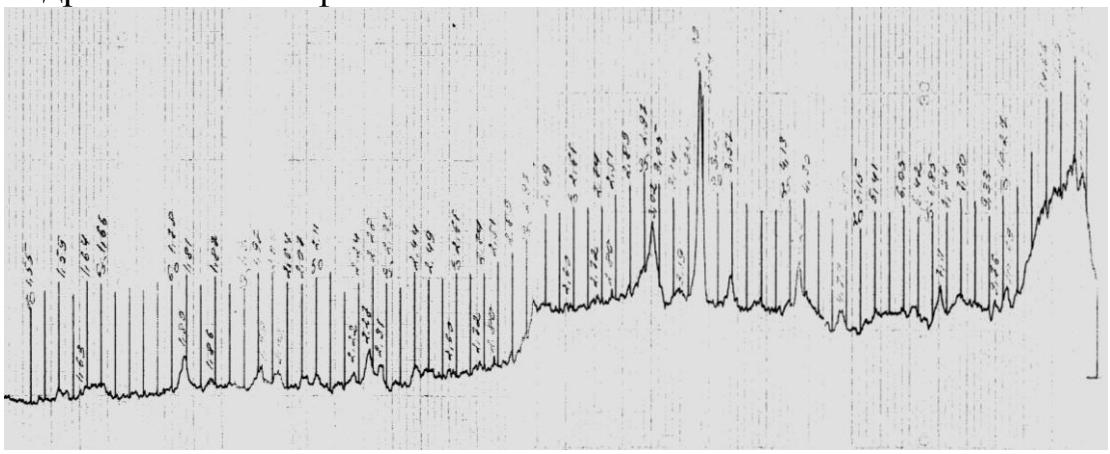


Рис. 3.5. Рентгенограмма состава Алунит+ЭТФ+Сода.

3.3. Оптимизация состава геоцемента

Результаты вышеприведенных исследований показали принципиальную возможность использования горных пород для получения композитных вяжущих материалов. При этом показана эффективность введения в алюмосиликатный состав вяжущего портландцементного клинкера при гидратировании содой для улучшения физико–химических характеристик и повышению физико–механических свойств, как на ранних, так и на поздних стадиях

твердения вяжущих. Однако активность полученных вяжущих материалов остается сравнительно невысокой, причем максимум прочность достигается только в условиях тепловлажностной обработки вяжущих, что значительно снижает эффективность использования исследуемых вяжущих по сравнению с известными портландцементами и шлакощелочных вяжущих, а перспективы развития строительного производства в направлении разработки высокопрочных и быстротвердеющих материалов, предопределяют необходимость оптимизации составов вяжущих и определения эффективных границ использования алунита и диабаз - пироксенита при получении геоцементов. С этой целью на основании исследований, приведенных в разделе 3.1 и 3.2, а также данных /94,95/ в направлении оптимизации структуры цементного камня геоцемента и создания на их основе эффективных материалов с заданными свойствами, были проведены работы по оптимизации составов вяжущих с использованием алунитосодержащих и глиноземо–щелочесодержащих пород и электротермофосфорного (ЭТФ) шлака.

Основными факторами для проведения экспериментов, были выбраны соотношение в вяжущем алунита и диабаз-пироксенита (X1), плотности раствора щелочного компонента (X2) и расход щелочного компонента (X3), оцениваемого по растворо–шлаковой отношении. Для учета условий твердения и скорости набора прочности, вяжущих образцы после изготовления подвергались пропариванию, после чего испытывались. Эксперименты проводились в малых образцах в кубиках 20х20х20мм. В качестве щелочных компонентов использованы сода и дисиликата натрия. Условия планирования эксперимента приведены в таблицах 3.5, 3.6, 3.7, 3.8.

Таблица 3.5

Условия планирования эксперимента для вяжущих с использованием диабаз-пирексонита и Na_2CO_3

Факторы		Уровни варьирования				
Натуральный вид	Кодированный вид	-1,63	-1	0	+1	+1,63
Содержание диабаз-пирексонита	X_1	23,7	30	40	50	56,3
Концентрация затворителя Na_2CO_3	X_2	1,02	1,05	1,1	1,15	1,18
Растворо-шлаковая отношения	X_3	22,37	23	24	25	25,63

Таблица 3.6

Условия планирования эксперимента для вяжущих с использованием алунита и Na_2CO_3

Факторы		Уровни варьирования				
Натуральный вид	Кодированный вид	-1,63	-1	0	+1	+1,63
Содержание алунита	X_1	13,7	20	30	40	46,3
Концентрация затворителя Na_2CO_3	X_2	1,02	1,05	1,1	1,15	1,18
Растворо-шлаковая отношения	X_3	23,37	24	25	26	26,63

Таблица 3.7

Условия планирования эксперимента для вяжущих с использованием диабаз-пирексонита и $Na_2Si_2O_5$

Факторы		Уровни варьирования				
Натуральный вид	Кодированный вид	-1,63	-1	0	+1	+1,63
Содержание диабаз-пирексонита	X_1	23,7	30	40	50	56,3
Концентрация затворителя $Na_2Si_2O_5$	X_2	1,1	1,138	1,2	1,262	1,3
Растворо-шлаковая отношения	X_3	23,37	24	25	26	26,63

Таблица 3.8

Условия планирования эксперимента для вяжущих с использованием алунита и $Na_2Si_2O_5$

Факторы		Уровни варьирования				
Натуральный вид	Кодированный вид	-1,63	-1	0	+1	+1,63
Содержание алунита	X_1	13,7	20	30	40	46,3
Концентрация затворителя Na_2CO_3	X_2	1,02	1,05	1,1	1,15	1,18
Растворо-шлаковая отношения	X_3	23,37	24	25	26	26,63

В результате проведенной работы и обработки результатов для каждой рассматриваемой вяжущей композиции получении следующие уравнения регрессии позволяющие оценит влияние выбранных факторов на физико–механические свойства геоцемента, и определить область оптимальных составов вяжущих:

- для вяжущих с использованием диабаз-пирексонита и Na_2CO_3:

$y=96.1+21.82x_1+7.9x_2-20,54x_1^2-0,44x_2^2-5,08x_1x_2$ (МПа);

- для вяжущих с использованием алунита и Na_2CO_3:

$y=63,62+11,25x_1+10,7x_2-12,31x_1^2-5,41x_2^2$ (МПа);

- для вяжущих с использованием диабаз-пирексонита и $Na_2Si_2O_5$:

$y=88,18+19,3x_1+11,82x_2-15,13x_1^2-243x_2^2-3,125x_1x_2$ (МПа);

- для вяжущих с использованием алунита и $Na_2Si_2O_5$:

$y=21,92-5,22x_1+2,47x_2-6,71x_1^2-1,66x_2^2$ (МПа).

На основе полученных зависимостей построены изопараметрические диаграммы. Из полученных изопараметрические диаграмм можно заключить что, активность вяжущих зависит от количество содержания исследуемых пород, концентрация и количества щелочного компонента при составе вяжущего 1:1 (диабаз-пироксенит : ЭТФ шлак) в присутсвии соды прочность образцов составляет почти 50% прочности аналогических образцов на основе чистого ЭТФ шлака. При введении диабаз-пироксенита в приделах 20-45% во вяжущее в присутствии Na_2CO_3 позволяет снизить количества ЭТФ шлака на 80-55%, и получить вяжущий прочностью 70-50 МПа.

При гидратации вяжущего в присутствии ДСН наблюдается та же зависимость, однако, активность вяжущего увеличивается на 4% и составляет 45,7 МПа.

На вяжущих с использованием алунита било установлено, что с понижением плотности щелочного компонента понижается и активность вяжущего.

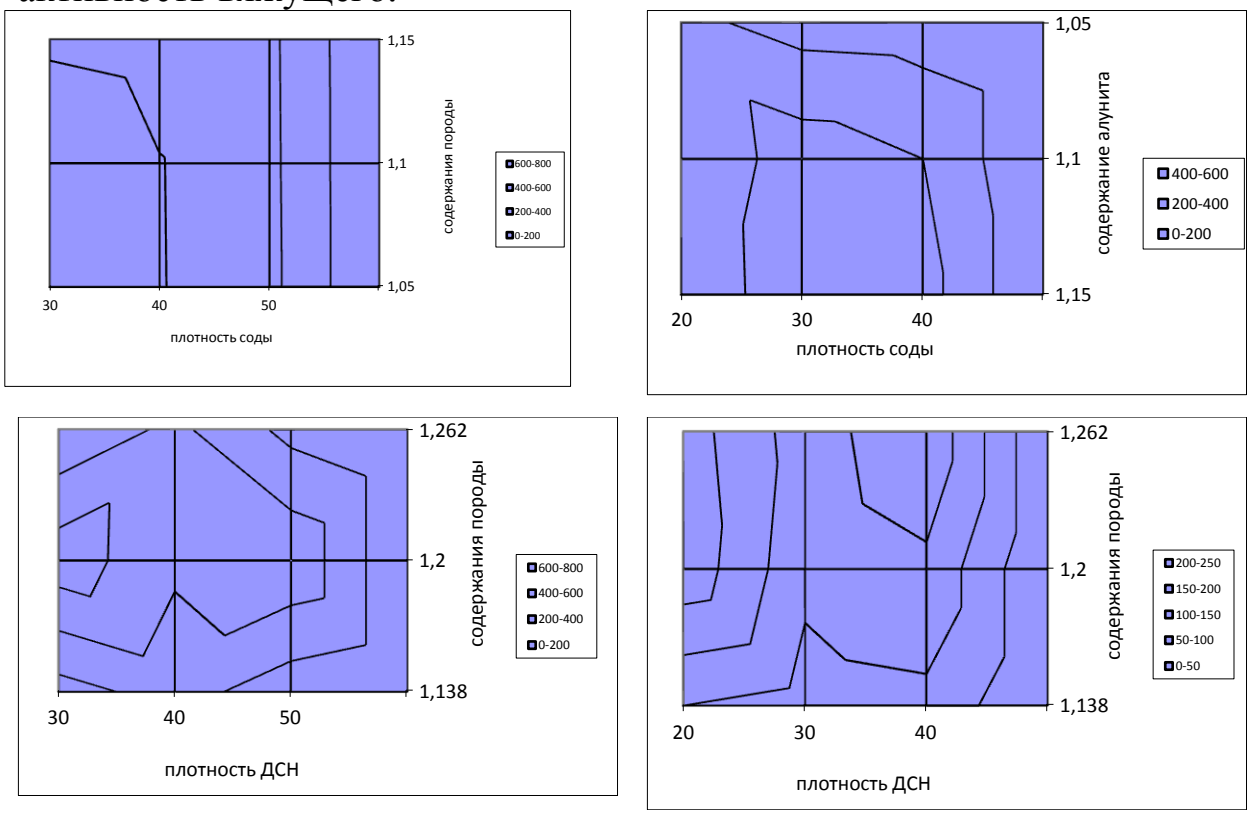


Рис. 3.6. Изопараметрические диаграммы прочности геомемента в зависимости от содержания используемых пород и плотности щелочного компонента: а) для вяжущих с использованием диабаз-пирексонита и Na_2CO_3; б) для вяжущих с использованием алунита и

Na_2CO_3; в) для вяжущих с использованием диабаз-пирексонита и $Na_2Si_2O_5$; г) для вяжущих с использованием алунита и $Na_2Si_2O_5$:

3.4. Исследование физико–механических свойств геоцементов

Нормальная густота и сроки схватывания

Согласно /96,97/ технологические свойства вяжущих (срок схватывания и нормальная густота) определяются физическим состоянием и природой гидратируемых дисперсий, а для геоцементов, как на шлакощелочных вяжущих, также природой щелочного компонента /90,98,99/.

Анализ полученных результатов (табл.3.9) показывает, что срок схватывания и водопотребность теста нормальной густоты зависят как от количества горных пород, входящих в состав геоцемента, так и от вида щелочного компонента. При этом с уменьшением количества горных пород и использовании в качестве щелочного компонента вяжущих дисиликата натрия водопотребность теста нормальной густоты увеличивается. Вяжущие с использованием диабаз-пироксенита отличаются от вяжущих на основе алунита более низкими показателями значений теста нормальной густоты. Тесто нормальной густоты вяжущих с использованием алунитасодержащих горных пород, характеризуется величинами, изменяющимися в пределах 25-28%, а тесто с использованием диабаз- пирексонита - в пределах 22-25%. При этом эти значения тем ниже, чем большее количество закристаллизованных шлаков вводится в состав геоцемента.

Сроки схватывания рассмотренных составов вяжущих также находятся в прямой зависимости от количества содержании горных пород и вида щелочного компонента. С повышением количества горных пород сроки схватывания удлиняются и для вяжущих с использованием диабаз-пирексонита начало схватывания начинается, при затворении раствором соды, через 57 минут, а для дисиликата натрия — 3 мин. Начало схватывания для вяжущих с использованием алунита наступает при использовании соды через 1часов 3 минут, а дисиликата натрия через 5 минут, то есть, схватывание почти мгновенное.

Таблица 3.9

Влияние составов вяжущих на срок схватывания и водопотребность (ТНГ)

№	ЭТФ %	Диабаз-пироксенит %	ТНГ		Сроки схватывания начало/конец		Прочность ($R_{сж}$) после ТВО (МПа)	
			Na_2CO_3	$Na_2Si_2O_5$	Na_2CO_3	$Na_2Si_2O_5$	Na_2CO_3	$Na_2Si_2O_5$
1	100	0	29	28	0:16 0:42	0:02 0:04	92.5	104.0
2	80	20	27	26	0:28 1:27	0:03 0:05	70.0	87.5
3	70	30	25	24	0:37 2:57	0:03 0:06	66.3	73.0
4	60	40	24	23	0:48 4:45	0:03 0:07	66.3	69.5
5	50	50	23	22	0:57 8:13	0:03 0:08	44.8	51.0
6	40	60	23	22	1:09 11:41	0:04 0:10	37.5	48.3
	ЭТФ %	Алунит %						
7	90	10	28	28	0:03 0:56	0:03 0:06	82.5	86.9
8	80	20	28	28	0:04 2:31	0:03 0:14	70.0	76.3
9	70	30	27	27	0:27 6:42	0:04 0:28	65.0	65.0
10	60	40	27	26	0:59 9:57	0:05 0:49	51.3	54.6
11	50	50	26	26	1:03 14:43	0:05 1:23	22.5	28.1
12	40	60	26	25	1:19 17:25	0:06 1:56	16.3	17.8

Физико-механические характеристики вяжущих в зависимости от условий и времени твердения

Результаты испытаний образцов после тепловлажностной обработки и образцов естественного твердения, хранившихся в течении 28 и 90 суток, приведены в таблицах 3.9, 3.10, 3.11, 3.12.

Анализ результатов свидетельствует, геоцементные вяжущие с использованием алунита и диабаз – пироксенита твердеют и стабильно набирают прочность во времени независимо от условий обработки и хранения образцов. Как правило, прочность образцов, подвергнутых тепловлажностной обработке, выше, чем прочность образцов после твердения в нормальных условиях. При использовании в качестве щелочного компонента соды прочность вяжущих во всех случаях ниже величин, которые могли бы представить практический интерес.

Использование в качестве щелочного компонента дисиликата натрия позволяет в 2-3 раза повысить прочностные свойства искусственного камня. Применение вяжущих с использованием диабаз – пироксенита при пропаривании позволяет получить высокопрочный искусственный камень, при этом прочность в присутствии соды после пропаривания составляет в приделах 41,2-81,2 МПа, а на дисиликата натрия – 43,4-96,5 МПа. Прочность образцов при твердении в нормальных условиях значительно ниже прочности образцов после тепловлажностной обработки, что особенно выражено при использовании в качестве щелочного компонента соды. Прочность камня на основе этих вяжущих на 28 сутки составляет 10-60% от прочности образцов после тепловлажностной обработки, в зависимости от вида щелочного компонента.

С уменьшением количества алунита прочность вяжущих значительно снижается. Особенно это выражено при использовании в качестве щелочного компонента соды.

Следует отметить, что активность вяжущего с использованием алунита ниже активности вяжущих с использованием диабаза – пирексонита, независимо от вида щелочного компонента. Прочностные свойства камня при использовании в качестве щелочного компонента дисиликата натрия в 1,6 раз превышает прочностные характеристики, вяжущего в присутствии соды.

Изучение изменения прочности образцов геоцементных вяжущих на основе алунита и диабаза пирексонита показывает, что прочность этих образцов вяжущих на всех этапах твердения превышает прочность камня. При этом при использовании в качестве щелочного компонента соды прочность камня повышается в 1,2-1,3 раза, с применении дисиликата 1,4-1,6 раза.

Изучение изменения прочности образцов в зависимости от времени и условии твердения показали что, разница показателей прочности вяжущих приближается друг к другу. При вяжущих добавлением диабаз – пироксенита в 10% и 20% разница прочностей составляет после ТВО - 105,7 МПа, после 28 сутки – 77 МПа, при 90 сутки – 60 МПа.

Таблица 3.10

Изменение прочности во времени пропаренных вяжущих с использованием диабаз-пироксенита

ЭТФ %	Диабаз-пироксенит %	Щелочной компонент	Предел прочности при сжатии (МПа)		
			После ТВО	28суток	90 суток
100	0	Na_2CO_3	85	97,5	101

		$Na_2Si_2O_5$	110	126,6	171
90	10	Na_2CO_3	81,3	90,6	94,7
		$Na_2Si_2O_5$	96,6	117	159,4
80	20	Na_2CO_3	71,3	89	93,3
		$Na_2Si_2O_5$	86	109,4	153,4
70	30	Na_2CO_3	61	75,5	70
		$Na_2Si_2O_5$	70	97,9	134
60	40	Na_2CO_3	50	66	69,6
		$Na_2Si_2O_5$	48,8	86,3	119
50	50	Na_2CO_3	41,3	55,3	58
		$Na_2Si_2O_5$	43,4	64,6	89

Таблица 3.10

Изменение прочности во времени вяжущих естественного твердения с использованием диабаз-пироксенита

ЭТФ %	Диабаз-пироксенит %	Щелочной компонент	Предел прочности при сжатии (МПа)		
			7 суток	28суток	90 суток
100	0	Na_2CO_3	63	78	95
		$Na_2Si_2O_5$	93	101	102
90	10	Na_2CO_3	59	71	87
		$Na_2Si_2O_5$	88	92	103
80	20	Na_2CO_3	51	59	78
		$Na_2Si_2O_5$	83	89	99
70	30	Na_2CO_3	47	54	61
		$Na_2Si_2O_5$	68	81	92
60	40	Na_2CO_3	40	43	49
		$Na_2Si_2O_5$	62	76	87
50	50	Na_2CO_3	36	38	43
		$Na_2Si_2O_5$	54	69	78

Таблица 3.11

Изменение прочности во времени вяжущих естественного твердения с использованием алунита

ЭТФ %	Алунит %	Щелочной компонент	Предел прочности при сжатии (МПа)		
			7 суток	28суток	90 суток
100	0	Na_2CO_3	79	84	87
		$Na_2Si_2O_5$	97	99	100
90	10	Na_2CO_3	67	77	79,6
		$Na_2Si_2O_5$	95	95	97,5
80	20	Na_2CO_3	63	73,5	77

		$Na_2Si_2O_5$	80	81	82,6
70	30	Na_2CO_3	48	50	54
		$Na_2Si_2O_5$	71	71,5	73
60	40	Na_2CO_3	20,2	22	24,8
		$Na_2Si_2O_5$	70	70,7	72
50	50	Na_2CO_3	14	15	20
		$Na_2Si_2O_5$	61	63,5	67,6

Таблица 3.12

Изменение прочности во времени пропаренных вяжущих с использованием алунита

ЭТФ %	Алунит %	Щелочной компонент	Предел прочности при сжатии (МПа)		
			После ТВО	28суток	90 суток
100	0	Na_2CO_3	82,5	93,7	99
		$Na_2Si_2O_5$	100	101	102
90	10	Na_2CO_3	70	80	86,6
		$Na_2Si_2O_5$	97,5	99	101
80	20	Na_2CO_3	65	75	81
		$Na_2Si_2O_5$	82,5	87	92,5
70	30	Na_2CO_3	51,3	59	64,7
		$Na_2Si_2O_5$	74	75	80
60	40	Na_2CO_3	22,5	27	31
		$Na_2Si_2O_5$	71	74	79,5
50	50	Na_2CO_3	16,3	19	22,2
		$Na_2Si_2O_5$	62,5	64	70,3

Основные выводы.

1. Изучением вяжущих свойств используемых горных пород на различных щелочных компонентах, было выявлено что, используемые горные породы – алунит и диабаз – пирексонит образуют искусственный камен только в присутствии дисиликата натрия, при этом прочность искусственный камен очень низкий
2. При использовании алунита и диабаз – пирексонита в виде частичного заменителя электротермофосфорного шлака, привозенного из Республики Казахстан, показали возможность получения модифицированного щелочного вяжущего - геоцемента в присутствии соды (Na_2CO_3) и дисиликата натрия ($Na_2Si_2O_5$). Выявлено что, взаимодействия электротермофосфорного шлака с изучаемыми горними породами эффективно влияет образованию гидрасиликатов, гидроальюмосиликатов других минералов обеспечивающие прочность геоцемента.
3. По данным исследование процессов гидратации и структурообразования было установлено что, на процесс гидратации и структурообразования влияет количества содержания горных пород в сырьевой смеси, а также вид, концентрация (плотность) и количества щелочного компонента.
4. С целью получения эффективного состава геоцемента был проведен оптимизация составов с помощью метода математического моделирования. В итоге было построены номограммы показывающий границы эффективного взаимодействия изучаемых факторов и получить оптимальные составы.
5. Проведены исследования над физико – механических свойствах геоцемента. Изучения нормальной густоты вяжущих показали что, вид и концентрация щелочного компонента влияет нормальную густоту и сроку схватывания геоцемента.
6. Также установлено что геоцементные вяжущие твердеют и стабильно набирают прочность во времени независимо от условий обработки. При этом прочность вяжущих прошедших тепловлажную обработку, выше чем прочность вяжущих твердевшие в естественных условиях.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. «Цементная промышленность и рынок». Материалы IX международной Центрально – Азиатской конференции. Ташкент, 2009г.

2. Рахимова Наиля Равилевна. Шлакощелочные вяжущие и бетоны силикатными алюмосиликатными минеральными добавками. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук. Казань, 2010г.

3. А.П. Зосин, Т.И. Приймак, Х.Б. Авсарагов, Л.Б. Кошкина, В.А. Маслобоев. Геоцементный камень на основе магнезиально-железистых шлаков цветной металлургии – устойчивый материал для иммобилизации радиоактивных отходов. Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН, 2010 г.

4. Тулаганов А.А. Основы безобжиговых щелочных вяжущих бетонов. Ташкент, 2008г.

5. Азимов А. Особенности твердения шлакощелочных песчаных бетонов и тампонажных растворов при повышенных температурах и давлениях: Автореф.дис. ...канд.техн.наук. Киев,1983.

6. Акчабаев А.А. Исследование влияния некоторых технологических факторов на интенсификацию твердения щелочного бетона. Автореф.дис... канд.тех.наук, - М.,ВЗИСИ,1977.

7. Алиев А.Г., Волянский А.А., Глуховский В.Д. и др. Шлакощелочные вяжущие и мелкозернистые бетоны на их основе. Ташкент: Узбекистан, 1981.

8. Аскаров Б., Байболов С., Касимов И. и др. Сырьевые ресурсы и материалы для строительства в Казахстане и Узбекистане. Алматы, Ташкент, 1995.

9. Баталин Б.С., Ржаницын Ю.П., Мокрушин А.Н. Критериальное уравнение прочности шлакощелочного бетона // Шлакощелочные цементы, бетоны и конструкции. Тезисы докладов 1 научной Всесоюзной конференции.- Киев, 1979.

10. Глуховский В.Д., Пашков И.А., Яворский Г.А. Новый строительный материал / Бюлл.техн.инф. Главкиевгорстроя, 1957.- N 2.

11. Глуховский В.Д. Грунтосиликаты. Киев, Госстройиздат, 1959.

12. Глуховский В.Д., Кривенко П.В. и др. Шлакощелочные бетоны на мелкозернистых заполнителях. Киев: Вища школа,1981.

13. Глуховский В.Д., Пахомов В.А. Шлакощелочные цементы и бетоны. Киев, Будивельник,1978.

14. Глуховский В.Д., Волянский А.В., Гончаров В.А.и др.Щелочные и щелочно-щелочноземельные гидравлические вяжущие и бетоны. Киев, Вища школа, 1979.

15. Глуховский В.Д., Румына Г.В., Тулаганов А.А. Высокопрочный легкий бетон на шлакощелочном вяжущем // Развитие производства и применения легких бетонов и конструкций из них,в том числе с использованием промышленных отходов. Тез.докл.111 Всесоюз. конф. по легким бетонам.(Ереван,1985).

16. Глуховский В.Д., Кривенко П.В., Скурчинская Ж.В. и др. Роль щелочей в повышении эффективности гидравлических вяжущих // 11.ibausil. 11 Innernationale Baustoff und Silikattagung 6.bis 10. Mai 1991 Weimar BRD. Tagunsbericht Band 1. S.12-15.

17. Глуховский В.Д., Тулаганов А.А., Румына Г.В.,Касимов И.К. Шлакощелочные легкие бетоны. Ташкент, Фан, 1992.

18. Глуховский В.Д. Грунтосиликаты, их свойства, технология изготовления и области применения, Автореф.дис... докт.тех.наук. Киев, 1965.

19. Румына Г.В. Исследование влияния глинистых минералов на свойства шлакощелочных бетонов. Автореф. дис. канд. техн. наук. Киев, 1974.

20. Гордон С.С. Структура и свойства тяжелых бетонов на различных заполнителях. М., Стройиздат, 1969.

21. Горчаков Г.И., Капкин М.И., Скрамтаев Б.Г. Повышение морозостойкости бетона в конструкциях промышленных и гидротехнических сооружений. М., Стройиздат, 1965.

22. Горчаков Г.И.,Орентлихер Л.П.,Савин В.И. и др. Состав, структура и свойства бетонов. М., Стройиздат, 1976.

23. Горчаков Г.И., Иванов И.А. О комплексной характеристике структуры бетона // Бетон и железобетон. 1980.

24. Горчаков Г.И. Бетоноведение - проблема ресурсосбережения и качества бетона. Бетон и железобетон, 1990.

25. Якубжанова З.Б., Хаджаев С.А., Искандарова М. «Состав и свойства цементных композиций с термоактивированной алунитсодержащей пород», материалы республиканской научно – технической конференции «Теория и практика композиционных строительных материалов. Ташкент, 2008.

26. Гиллер Я.Л. «Таблича межплоскостных расстояний». Том 1. Москва, «Недра», 1966

27. Powder diffraction file. Search manual. International Center for Diffraction Dana ASTM. 1977.

28. Горшков В.С., Тимашев В.В, Савельев В.Г. «Методы физико – химического анализа вяжущих вешеств». Москва, «Высшая школа», 1981.

29. Михаелов В.И. «Рентгенометрический определитель минералов». Москва, 1975.

30. Волженский, А. В. Минеральные вяжущие вещества : учебник для вузов /– 4-е изд., перераб. и доп. – М. : Высшая школа, 1986.

31. Гоц В.В. Влияние температурного фактора на процессы структурообразования и свойства шлакощелочных бетонов. Автореф. дис... канд.техн.наук. Киев, 1983.

32. Григорьев П.Н., Матвеев М.А. Растворимое стекло. М.: Гостройиздат, 1956.

33. Davidovits I. Geopolimer Technologies and ektractive metallurgy environmentally safe talling solidification and disposal // SME Annual Melting Phoenik, Arizona, Januaru 25-28.1988. Arizona.1988.

34. Davidovits I. Properties of Geonolymer Cements. // First International Conference. Kiew.Ukraine. 1994.

35. Davidovits I. Mineral Polymers and Methods of Making them, US Patent 4,349,386 (1982); Synthetic Mineral Polymer Compound of the Silicoaluminates Family and Prepavation Process, US Patent 4,509,985 (1985).

36. Davidovits G., High-Alkali Cements for 21 st Centry Concretes // Concrete technology Past, present, and future. Proceedings of V.M.Malhotra Sumposium. 1994.

37. Довжик В.Г., Дорф В.А., Петров В.П. Технология высокопрочного керамзитобетона. М., Стройиздат,1976.

38. Долговечность шлакощелочного бетона.// Кривенко П.В., Пушкарева Е.К. - Киев, Будивельник, 1993.

39. Дорофеев В.С., Выровой В.Н., Соломатов В.И. Пути снижения материалоемкости строительных материалов и конструкций. Киев, УМК ВО, 1989.

40. Дустов Р.Д. Улучшение строительно-технических свойств бетона добавкой ТашПИ-10. Автореф.дис... канд.техн.наук. Ташкент, 1993.

41. Ережепов У.С. Совершенствование технологии арболита на измельченных стеблях хлопчатника. Автореф.дис... канд.тех. наук. Алма-Ата, 1988.

42. Естемесов З.А., Жунисов С.И., Даулетов Н.Д. Бетоны на осфорношлаковых вяжущих, активизированных комплексными добавками. //Бетон и железобетон. 1980.

43. Естемесов З.А., Темиркулов Т.Т., Байдусенов Ш.С., Шинтемиров К.С Солешлаковые вяжущие на фосфорном шлаке //Комплексное использование минерального сырья.1979.

44. Jiang W., Michael R., Roy O.M.: Alkali activation reaction mechanism and influences on mikrostrukture of slad cement. Proc.10 ICCC, Getenburg, 1997.

45. Жилин А.И. Растворимое стекло, его свойства, получение и применение / ГОНТИ НКТП.Свердловск, М., 1939.

46. Иванов И.А. Технология легких бетонов на искусственных пористых заполнителях. М., Стройиздат, 1974.

47. Иванов И.А. Легкие бетоны с применением зол электростанций. М., Стройиздат, 1986.

48. Избранные труды. В.Д. Глуховский. Киев, Будивельник, 1992.

49. Икрамова С.А., Усманов Х.Л., Махкамова Д.А., Зуфаров Г.К. Усадочные деформации легкого бетона на основе шлакощелочных вяжущих. Архитектура и Строительство Узбекистана, N 5, 1989.

50. Инструкция по изготовлению и применению бетонных и железобетонных изделий и конструкций на основе шлакощелочных вяжущих.РСН 25-84. / Гулховский В.Д., Кривенко П.В., Румына Г. В., Тулаганов А.А., и др. Ташкент, 1985.

51. Сиверцев Г.Н. Пробужденный бетон из доменных шлаков. Москва-Ленинград: Гостстройиздат, 1939.

52. Багров Б.О. Автоклавный ячеистый бетон.: Автореф.- дис. канд. техн. наук. - М., 1978.

53. Соловьев Я.И. Исследование свойств шлакощелочных вяжущих и шлакопемзобетонов на основе кислых мелилитовых шлаков.: Автореф.дис. канд. техн.наук. - Киев, 1976. - 21 с.

54. Соловьев Я.И., Сорокина В.А. Легкие шлакопемзобетоны на шлакощелочных вяжущих. / Строительные материалы и конструкции. - Магнитогорск, 1974.

55. Глуховский В.Д. Свойства шлакощелочных беконов и опыт их внедрения в производство. / Технология и организация строительства гидромелиоративных систем.: Сб. научн. трудов. УкрНИИГ. Киев, 1963.

56. Глуховский В.Д. Декоративные бетоны. - Строительные материалы. 1976.
57. Глуховский В.Д., Соловьев Я.И. О щелочной активации кислых мелилитовых шлаков. / Строительные материалы и конструкции. Магнитогорск.: МГМИ, 1974.
58. Глуховский В.Д. Шлакощелочные цементы, бетоны и конструкции. /Шлакощелочные цементы, бетоны и конструкции.: Тезисы докладов П Всесоюзной научно-практической конференции, 16 октября 1984г. Киев, 1984.
59. Марченко А.С., Удовиков В.Н. Дорожные покрытия из грунтосиликатного бетона. - Автомобильные дороги, 1967.
60. Щипков И.А. Исследование грунтосиликатных бетонов на основе грунтов и соединений щелочных металлов: Автореф. дис. д-ра техн. наук. Киев, 1965.
61. Ракша В.А. Исследование влияния количества состава шлаков на свойства шлакощелочных вяжущих и бетонов.Автореф.дис...канд. техн.наук. Киев.
62. Азимов А. Особенности твердения шлакощелочных песчаных бетонов и тампонажных растворов при повышенных температурах и давлениях: Автореф.дис. ...канд.техн.наук. Киев.
63. Тулаганов А.А. Структурообразование, технология и свойства легких бетонов на модифицированных щелочных вяжущих. Автреф. дисс. ... д.т.н., Ташкент, 2000
64. Lu Changgao. The research of the reactive Products and Mineral Phase for FKJ Cementitious Material.// 9 th International Congress on the Chemistry of Cement New Delhi, India, 1992. Volume 3. 1992.
65. Шлакощелочные цементы, бетоны и конструкции. Тезисы докл.1 Всесоюзн.научно-практ.конф. Киев.

66. Ростовская Г.С. Исследование грунтосиликатных бетонов на основе вяжущих, содержащих глинистые компоненты.: Автореф. дие. канд. техн. наук. Киев, 1967.

67. Румына Г.В. Исследование влияния глинистых минералов на свойства шлакощелочных бетонов. Автореф. дис. канд. техн. наук. Киев, 1974.

68. Жукова Р.С. Синтез и исследование щелочных алюмосиликатов на основе глинистых минералов и гидроокиси калия.: Автореф.дис. канд. техн. наук. Киев, 1972.

69. Пляшечникова Т.В. Цементы на основе эффузивных горных пород. / Шлакощелочные цементы, бетоны и конструкции: Тезисы докладов научной Всесоюзной конференции. Киев, 1979.

70. Рунова Р.Ф. Исследование автоклавных щелочно-щелочноземельных алюмосиликатных материалов.: Автореф. дис. канд. техн. наук. Киев, 1972.

71. Султанов А.А. Шлакощелочные вяжущие бетоны на основе гранулированных шлаков цветной металлургии.: Автореф.дис. ... канд. техн-наук. Киев, 1985.

72. Кривенко П.В. Закономерности формирования структуры и свойств цементного камня шлакощелочных вяжущих. / Шлакощелочные цементы, бетоны и конструкции. Тезисы докладов П Всесоюзной научно-практической конференции. Киев., 1984.

73. Пужанов Т.Т. Высокопрочный строительный материал на основе доменного шлака и жидкого стекла.: Автореф.дис. канд. техн.наук. М., 1966.

74. Чиркова В.В. Щелочно-щелочноземельные алюмосиликатные цементы. /Шлакощелочные цементы, бетоны и конструкции: Тезисы докладов научной Всесоюзной конференции. Киев, 1979.

75. Тимкович В.Ю. Закономерности синтеза прочности шлакоблочного камня в зависимости от основности шлака и вид щелочного компонента. / Шлакощелочные вяжущие, бетоны и Конструкции: Тезисы докладов П Всесоюзной научно-практической конференции. Киев, 1984.

76. Рыбьев И.А. Строительные материалы на основе вяжущих веществ. М., Высшая школа, 1988.

77. Фосфорношлаковые вяжущие и бетоны. // З.А. Естемесов и др. Алматы, НИИСТРОМПРОЕКТ, 1997.

78. Румына Г.В. Влияние глинистых минералов на свойства шлакощелочного бетона. Автореф.дис. ... канд.техн.наук. Киев, 1974.

79. Степанова В.Ф., Ожгибесов Ю.П., Катаева Л.И., Фролова Т.И. Сохранность арматуры и керамзитобетона на шлакощелочном вяжущем // Исследования в области защиты бетона и железобетона от коррозии в агрессивных средах. М., Стройиздат, 1984.

80. Герасимчук В.Л. Влияние свойств заполнителей на структуру и прочность шлакощелочных бетонов, Автореф. дис... канд.техн. наук. Киев, 1962.

81. Тулаганов А.А. Структурообразование, технология и свойства легких бетонов на модифицированных щелочных вяжущих. Автреф. дисс. ... д.т.н., Ташкент, 2000.

82. Суюнов Г.Х. Технологические особенности использования изверженной горной породы (диабаз-пироксенита) при производстве клинкера на ОАО «Кызылкумцемент». Материалы IX Международной Централно-Азиатской конференции и выставки «Цементная промышленность и рынок». Ташкент 2009.

83. Будников П.П., Горшков B.G., Хмелевская Т.А. Оценка вяжущих свойств шлаков по их химико-минералогическому составу. Строительные материалы, I960.

84. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. - М.: Высшая школа, 1973.

85. Бутт Ю.М., Тимашев В.В., Сычев М.М. Химическая технология вяжущих материалов. - М.: Высшая школа, 1980

86. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. - М.: Госполиттехиздат, 1961.

87. Бойков А.А. Физико-химические основы повышения эффективности вяжущих систем.
88. Ребиндера П.А. Особенности процессов структурообразования шлакощелочных вяжущих на основе шлаков цветной металлургии. / Известия высших учебных заведений: Химия и химическая технология, Киев, 1985
89. Щипков И.А. Исследование грунтосиликатных бетонов на основе грунтов и соединений щелочных металлов: Автореф. дис. д-ра техн. наук. Киев, 1965.
90. Сычев М.А, Сватовская Л.Б., Сватовская М.Б. Активизация твердения цементов, содержащих топливные шлаки. Цемент, 1980.
91. Тимкович В.Ю. Закономерности синтеза прочности шлакоблочного камня в зависимости от основности шлака и вид щелочного компонента. / Шлакощелочные вяжущие, бетоны и Конструкции: Тезисы докладов П Всесоюзной научно-практической конференции. Киев, 1984.
92. Ракша В.А. Исследование влияния химического состава шлаков на свойства шлакощелочных вяжущих и бетонов на их основе.: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Киев, 1974.
93. Чиркова В.В. Материалы на основе стеклоподобных бескальциевых алюмосиликатов и соединений натрия.: Автореф,. дис. ..канд. техн. наук. Кшев, 1974.
94. Тимкович В.Ю. Закономерности синтеза прочности шлакоблочного камня в зависимости от основности шлака и вида щелочного компонента. / Шлакощелочные вяжущие, бетоны и Конструкции: Тезисы докладов П Всесоюзной научно-практической конференции. Киев, 1984.
95. Кривенко П.В., Пушкарева Е.К., Гелевера.А.Г. 0 некоторых принципах моделирования особобыстротвердеющих высокопрочных цементов. / Труды национальной научной конференции по строительным материалам. София, 1982.

96. Волженский А.В., Буров Ю.С., Колокольников В.С. Минеральные вяжущие вещества. - М.: Стройиздат, 1973.

97. Пащенко А.А., Сербии В.П., Старчевская Е.А. Вяжущие материалы. Киев: Вгаца школа, 1975.

98. Барсук П.А., Лясс А.М. Жидкие семотвердеющие смеси. М.: Машиностроение, 1979.

99. Бутт Ю.М. Технология вяжущих веществ. - М.: Стройиздат, 1965.

Физико-механические характеристики вяжущих в зависимости от условий и времени твердения

Результаты испытаний образцов после тепловлажностной обработки и образцов естественного твердения, хранившихся в течении 28 и 90 суток, приведены в таблицах 3.9, 3.10, 3.11, 3.12.

Анализ результатов свидетельствует, геоцементные вяжущие с использованием алунита и диабаз – пироксенита твердеют и стабильно набирают прочность во времени независимо от условий обработки и хранения образцов. Как правило, прочность образцов, подвергнутых тепловлажностной обработке, выше, чем прочность образцов после твердения в нормальных условиях. При использовании в качестве щелочного компонента соды прочность вяжущих во всех случаях ниже величин, которые могли бы представить практический интерес.

Использование в качестве щелочного компонента дисиликата натрия позволяет в 2-3 раза повысить прочностные свойства искусственного камня. Применение вяжущих с использованием диабаз – пироксенита при пропаривании позволяет получить высокопрочный искусственный камень, при этом прочность в присутствии соды после пропаривания составляет в приделах 412-812 МПа, а на дисиликата натрия – 434-965 МПа. Прочность образцов при твердении в нормальных условиях значительно ниже прочности образцов после тепловлажностной обработки, что особенно выражено при использовании в качестве щелочного компонента соды. Прочность

камня на основе этих вяжущих на 28 сутки составляет 10-60% от прочности образцов после тепловлажностной обработки, в зависимости от вида щелочного компонента.

С уменьшением количества алунита прочность вяжущих значительно снижается. Особенно это выражено при использовании в качестве щелочного компонента соды.

Следует отметить, что активность вяжущего с использованием алунита ниже активности вяжущих с использованием диабаза – пирексонита, независимо от вида щелочного компонента. Прочностные свойства камня при использовании в качестве щелочного компонента дисиликата натрия в 1,6 раз превышает прочностные характеристики, вяжущего в присутствии соды.

Изучение изменения прочности образцов геоцементных вяжущих на основе алунита и диабаза пирексонита показывает, что прочность этих образцов вяжущих на всех этапах твердения превышает прочность камня. При этом при использовании в качестве щелочного компонента соды прочность камня повышается в 1,2-1,3 раза, с применении дисиликата 1,4-1,6 раза.

Таблица 3.9.

Изменение прочности во времени пропаренных вяжущих с использованием диабаз-пироксенита

ЭТФ %	Диабаз-пироксенит %	Щелочной компонент	Предел прочности при сжатии (МПа)		
			После ТВО	28суток	90 суток
100	0	Na_2CO_3	85	97,5	101
		$Na_2Si_2O_5$	110	126,6	171
90	10	Na_2CO_3	81,3	90,6	94,7
		$Na_2Si_2O_5$	96,6	117	159,4
80	20	Na_2CO_3	71,3	89	93,3
		$Na_2Si_2O_5$	86	109,4	153,4
70	30	Na_2CO_3	61	75,5	70
		$Na_2Si_2O_5$	70	97,9	134
60	40	Na_2CO_3	50	66	69,6
		$Na_2Si_2O_5$	48,8	86,3	119
50	50	Na_2CO_3	41,3	55,3	58
		$Na_2Si_2O_5$	43,4	64,6	89

Таблица 3.10.

Изменение прочности во времени вяжущих естественного твердения с использованием диабаз-пироксенита

ЭТФ %	Диабаз-пироксенит %	Щелочной компонент	Предел прочности при сжатии (МПа)		
			7 суток	28суток	90 суток
100	0	Na_2CO_3	63	78	95
		$Na_2Si_2O_5$	93	101	102
90	10	Na_2CO_3	59	71	87
		$Na_2Si_2O_5$	88	92	103
80	20	Na_2CO_3	51	59	78
		$Na_2Si_2O_5$	83	89	99
70	30	Na_2CO_3	47	54	61
		$Na_2Si_2O_5$	68	81	92
60	40	Na_2CO_3	40	43	49
		$Na_2Si_2O_5$	62	76	87
50	50	Na_2CO_3	36	38	43
		$Na_2Si_2O_5$	54	69	78

Таблица 3.11. Изменение прочности во времени вяжущих естественного твердения с использованием алунита

ЭТФ	Алунит	Щелочной	Предел прочности при

%	%	компонент	сжатии (МПа)		
			7 суток	28суток	90 суток
100	0	Na_2CO_3	79	84	87
		$Na_2Si_2O_5$	97	99	100
90	10	Na_2CO_3	67	77	79,6
		$Na_2Si_2O_5$	95	95	97,5
80	20	Na_2CO_3	63	73,5	77
		$Na_2Si_2O_5$	80	81	82,6
70	30	Na_2CO_3	48	50	54
		$Na_2Si_2O_5$	71	71,5	73
60	40	Na_2CO_3	20,2	22	24,8
		$Na_2Si_2O_5$	70	70,7	72
50	50	Na_2CO_3	14	15	20
		$Na_2Si_2O_5$	61	63,5	67,6

Таблица 3.12. Изменение прочности во времени пропаренных вяжущих с использованием алунита

ЭТФ %	Алунит %	Щелочной компонент	Предел прочности при сжатии (МПа)		
			После ТВО	28суток	90 суток
100	0	Na_2CO_3	82,5	93,7	99
		$Na_2Si_2O_5$	100	101	102
90	10	Na_2CO_3	70	80	86,6
		$Na_2Si_2O_5$	97,5	99	101
80	20	Na_2CO_3	65	75	81
		$Na_2Si_2O_5$	82,5	87	92,5
70	30	Na_2CO_3	51,3	59	64,7
		$Na_2Si_2O_5$	74	75	80
60	40	Na_2CO_3	22,5	27	31

		$Na_2Si_2O_5$	71	74	79,5
50	50	Na_2CO_3	16,3	19	22,2
		$Na_2Si_2O_5$	62,5	64	70,3

Изучение изменения прочности образцов в зависимости от времени и условии твердения показали что, разница показателей прочности вяжущих приближается друг к другу. При вяжущих добавлением диабаз – пироксенита в 10% и 20% разница прочностей составляет после ТВО - 105,7 МПа, после 28 сутки – 77 МПа, при 90 сутки – 60 МПа.